

豆瓣酱加工过程中产生的危害物分析及控制措施研究

黄思瑜*, 刘方菁, 辜世伟, 陈世奇

(重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 401121)

摘要: 近年来, 随着我国食品行业的不断创新与发展, 豆瓣酱产业也随之呈现稳固上升的趋势, 然而开放式的豆瓣制作环境和复杂繁长的制作工序也使得豆瓣酱在生产加工过程中存在某些食品安全隐患。本文探讨了豆瓣酱用料、制曲、发酵和贮藏等环节可能产生的危害物, 如黄曲霉毒素 B₁、肉毒毒素、微生物、生物胺等, 以及减少和控制这些有害物质的措施, 为豆瓣酱生产过程中的安全控制提供有效借鉴。

关键词: 豆瓣酱; 危害物; 风险分析

Analysis and control measures of harmful substances in the process of bean paste processing

HUANG Si-Yu*, LIU Fang-Jing, GU Shi-Wei, CHEN Shi-Qi

(Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 401121, China)

ABSTRACT: In recent years, with the continuous innovation and development of China's food industry, the Douban sauce industry has also shown a steady upward trend. However, the open-ended bean paste production environment and complex and long production processes also make some food safety risks in the production and processing process. This paper discussed the possible harmful substances, such as aflatoxin B₁, botulinum toxin, microorganisms, biogenic amines, etc., which may be produced in the links of bean paste materials, koji making, fermentation and storage, the measures to reduce and control these harmful substances were also discussed, so as to provide an effective reference for the safety control in the production process of bean paste.

KEY WORDS: bean paste; hazards; risk analysis

1 引言

豆瓣酱是我国传统的发酵豆制品之一, 主要是蚕豆与面粉混合后, 接入米曲霉、黑曲霉、酵母菌、乳酸菌等微生物, 通过微生物发酵制成的保持豆瓣原形的红褐色或深褐色半流动状态的发酵食品^[1,2]。豆瓣酱的发酵过程中会分解原料中的蛋白质、淀粉等大分子物质, 产生醇、酸、酯

等呈味物质, 拥有独特的色泽、香气、滋味、形态, 营养丰富, 容易消化吸收^[3], 是人们十分喜爱的调味品。

豆瓣酱生产的原料有蚕豆、辣椒、面粉、食盐、曲种、植物油等, 根据豆瓣酱原料, 分为豆瓣酱和红油豆瓣酱 2 个种类。豆瓣生产工艺主要包括蚕豆去皮浸泡、接种制曲、加盐、发酵、后熟等, 具体制作程序见图 1。豆瓣酱发酵过程对温度有一定的要求, 发酵主要集中在春夏秋季, 传

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC1602000)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China(2017YFC1602000)

*通讯作者: 黄思瑜, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 260913681@qq.com

*Corresponding author: HUANG Si-Yu, Engineer, Chongqing Institute for Food and Drug Control, No.1, Chunlan 2nd Road, Yubei District, Chongqing 401121, China. E-mail: 260913681@qq.com

统工艺的豆瓣酱要发酵 6~8 月, 低盐固态发酵工艺的豆瓣酱大约只需发酵 7~8 d^[4]。由于豆瓣酱多采用作坊式、自然制曲发酵的生产模式, 导致豆瓣酱的生产过程面临许多问题: 如生产过程中的杂菌污染; 生产周期长; 发酵过程难以控制; 产品质量不稳定; 存在黄曲霉毒素 B₁(aflatoxin B₁, AFB₁) 超标等安全问题, 如果对原材料的质量把控不严, 还会造成重金属和农残超标^[5]。本文从豆瓣酱用料、制曲、发酵和贮藏等环节着手, 分析了可能产生的危害物以及减少和控制这些有害物质的措施, 以期为豆瓣酱生产过程中的安全控制提供有效措施。

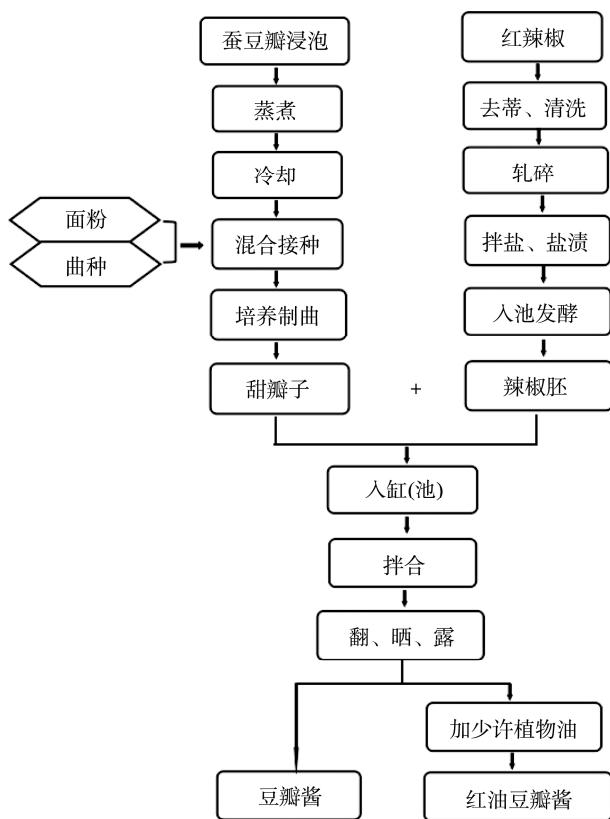


图 1 辣豆瓣酱工艺流程图^[6]

Fig.1 Process flow chart of hot bean paste^[6]

2 豆瓣酱加工过程中的危害物分析

通过分析豆瓣酱原料和加工工艺过程, 总结出豆瓣酱加工过程危害物来源有以下几个方面: 1 是原料蚕豆、辣椒、面粉、油脂带入的危害物, 如重金属、苯并芘、黄曲霉毒素、农药残留等; 2 是制曲时杂菌的污染; 3 是发酵和后熟过程中微生物污染; 4 是盐渍辣椒存放过程中产生亚硝酸盐; 5 是贮存不当导致油脂氧化酸败等。

2.1 从原料带入的危害物

2.1.1 鲜辣椒农药和重金属残留风险

我国因地理条件差异, 部分地区以小农种植为主。由于种植技术相对粗糙, 化肥、农药的过量使用很难得到有效管控, 农村土地受到一定程度的污染, 某些重工业地区由于环境污染严重, 土壤中的重金属可通过食物链进入人体, 危害人体健康^[7,8]。人们在菜市场买的辣椒, 不能实现源头控制, 可能存在农残和重金属污染风险。张建等^[8]和李富荣等^[9]的研究都表明辣椒对 Cd 的富集能力较其他重金属高。冯新忠^[10]研究指出, 新疆巴州地区干辣椒中 Pb 和 Cu 的含量较高; 罗书全等^[11]研究指出, 重庆市渝北区 2016 年 85 件市售鲜辣椒及辣椒制品中, 铅、镉、铬的含量检测结果最大值分别为 0.19、0.09、0.16 mg/kg, 部分样品中铅和镉的含量超过了 GB 2762 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[12]中对新鲜蔬菜的限量。此外, 辣椒中农药残留的风险也不可忽视, 于锐等^[13]的研究表明, 辣椒中存在有机磷农药超标的情况。一些研究指出, 辣椒中农药使用情况正由高毒性的有机磷农药向多种低毒性农药转换^[10,14], 以上研究表明, 作为豆瓣酱原料之一的辣椒, 可能会带入重金属和农药残留风险。

2.1.2 蚕豆的水分较高和储藏环境不当导致黄曲霉毒素污染

豆瓣酱生产的主要原料之一是蚕豆, 我国的蚕豆种植面积大, 产量约占世界中总产量的 2/3。蚕豆最大的安全隐患是在收获和储存过程中由于外界环境的影响而产生黄曲霉毒素^[15], 黄曲霉生长及产毒的最适宜条件是: 温度 25~28 °C, 水分在 20%~25% 以上, 相对湿度在 85% 以上, 种粒含水量低于 16% 不生长, 17% 时生长缓慢。刚收获的蚕豆如果含水量在 20%~28% 时, 而气温又在 20~30 °C 时会严重产生和污染黄曲霉, 并且在 48 h 内即产生毒性^[16]。如果蚕豆的水分较高或者储藏环境的温度与湿度控制不好, 豆类就会存在被黄曲霉毒素的安全隐患^[7]。

2.1.3 植物油中的有害生物毒素及其他污染物

家庭自制豆瓣酱往往喜欢使用作坊土榨菜籽油, 土榨菜籽油没有进行油脂的精炼和多级过滤, 可能含有黄曲霉毒素; 植物油中常见为 AFB₁、AFB₂、AFG₁、AFG₂, 在众多油料中特别容易污染花生和玉米, 因此花生油和玉米油中含有黄曲霉毒素的风险性较大。另外, 原料油脂可能带入多环芳烃致癌物苯并[a]芘, 同时在高温处理过程中也有可能产生苯并[a]芘^[17]; 有研究机构对江苏省植物油多环芳烃污染情况调查, 得出苯并[a]芘检出率为 37.2%, 检出最高值为 4.72 μg/kg^[18]。将近植物油中规定限值($\leq 10 \mu\text{g}/\text{kg}$) 的 5 倍。此外, 菜籽油塑料包装容器有可能产生塑化剂迁移至油脂中风险。塑化剂易溶于酒精和油脂, 因此含有塑化剂的塑料制品与植物油接触后易迁移到油中, 造成植物

油被污染。研究表明,塑桶装菜籽油中塑化剂检出率达100%,邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate,DBP)超标率可达51.5%^[19]。

2.1.4 制曲时杂菌的污染

霉豆瓣是豆瓣酱安全与风味形成的关键因素之一,蚕豆瓣制曲(发霉)过程,实质是创造米曲霉等有益微生物充分生长繁殖的环境,同时尽可能减少黄曲霉等有害菌繁殖。米曲霉具有很强的蛋白酶合成能力^[20-22],且能耐受较高温度^[23],稳定性好;含有丰富的糖苷水解酶,可利用淀粉或纤维素等廉价原料高效生产蛋白酶^[24-27]。在豆瓣酱发酵过程中起着关键作用^[28]。蚕豆敞露发霉,如果没有过程控制措施,不仅会污染一些杂菌,严重的还会导致黄曲霉毒素超标。在湖北省食品药品监督管理局发布的食品安全监督抽检信息公告(2017年第13期)中,某企业生产的豆瓣酱,检出黄曲霉毒素B₁ 85.66 μg/kg,超标10多倍(限量5.0 μg/kg)。黄曲霉毒素是一种毒性极强的剧毒物质,其危害性在于对人及动物肝脏组织有破坏作用,严重时可导致肝癌甚至死亡^[5]。有研究表明,在豆瓣酱制作过程中黄曲霉毒素B₁含量在甜瓣子发酵过程和豆瓣酱后期成熟阶段增加较为明显^[29]。甜瓣子发酵不同时期黄曲霉毒素B₁含量的变化见图2。

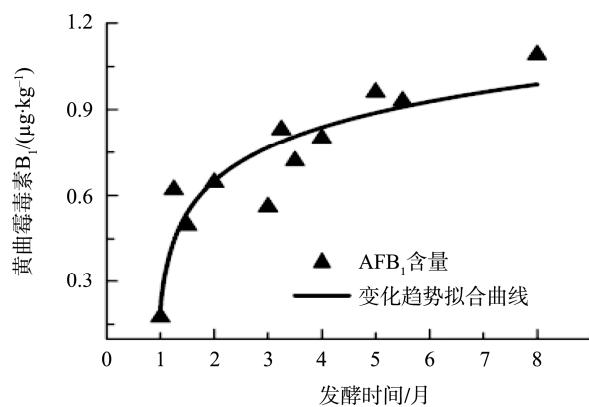


图2 甜瓣子发酵不同时期黄曲霉毒素B₁含量的变化^[30]

Fig.2 Change of aflatoxin B₁ content during different periods of sweet bean fermentation^[30]

2.2 发酵和后熟过程微生物污染

2.2.1 发酵过程无氧条件致使肉毒杆菌繁殖的潜在风险

在豆瓣酱制作过程中,由于掩盖时间过长或掩盖方式不当,在氧气稀少的环境下肉毒杆菌容易产生并繁殖,它在繁殖过程中能分泌剧毒的肉毒毒素,这种毒素是目前发现的毒性最强的生物毒素之一,人们食入和吸收这种毒素后,神经系统将遭到破坏,出现头晕、呼吸困难和肌肉乏力等症状^[31]。

2.2.2 发酵过程中产生生物胺的风险^[32]

生物胺产生的条件包括游离氨基酸、产胺微生物^[33]、发酵温度和环境pH。研究表明,豆瓣酱的发酵过程满足生

物胺产生的条件。豆瓣酱发酵体系为混菌发酵,潜在产胺微生物较多,加之氨基酸含量丰富,因此豆瓣酱的发酵过程为微生物产生生物胺提供了适宜的条件。朱天傲^[34],Byun等^[35]对市售的豆瓣酱检出组胺、腐胺和β-苯乙胺等物质。生物胺是一种由微生物、植物和动物代谢合成的脂肪族、芳香族或杂环结构的含氮低分子量有机碱。过量摄入生物胺将带来严重的健康问题。组胺、酪胺、β-苯乙胺均可引起人体不同程度的中毒反应,如头晕、恶心、呼吸困难、眼睑扩张、血压升高等症状。生物胺还被认为是致癌物的前体物质,可与亚硝酸盐反应形成致癌物亚硝胺。

2.2.3 后熟过程菌落总数超标的风

如果没有严格的控制加工环境,豆瓣酱的制作过程中将会接触很多细菌,期间需要加入大量食盐来抑制细菌继续繁殖,以防止豆瓣酱发酸、变质,但即便如此,菌落总数依然存在超标风险,甚至会被大肠菌群污染。

2.3 盐渍辣椒存放过程中产生亚硝酸盐

鲜辣椒等食材加入盐腌渍后会产生亚硝酸盐,亚硝酸盐是一类较强的致癌物,它能使血液中正常携氧的低铁血红蛋白被氧化成高铁血红蛋白,失去携氧能力而引起组织缺氧^[36],若人体摄入过高的亚硝酸盐,具有引发疾病、中毒和癌症等风险^[37-39]。

现有国内外学者研究表明,蔬菜发酵过程中亚硝酸盐的形成不可避免,且存在超标现象^[40,41]。大量研究证实,蔬菜腌渍过程中亚硝酸盐含量均呈先增加后减少的变化趋势,且都会出现NO₂⁻高峰即亚硝峰现象。研究发现,pH值为4左右时亚硝酸盐含量达到最大值,此后亚硝酸盐含量下降^[42-44]。由此可见,豆瓣酱因为有鲜辣椒和盐参与发酵,发酵时间较短的豆瓣酱中亚硝酸盐的含量(豆瓣酱中亚硝酸盐限量≤10 mg/kg^[45])可能存在超标风险。

2.4 贮存不当导致氧化酸败

红油豆瓣酱是在豆瓣酱中加入高温加热后冷却的植物油,由于一些植物油不饱和脂肪含量高,容易酸败、氧化变质,在存放时间较长,风味发生改变之前,酸价、过氧化值就已经超过了国家标准范围。刘志明等^[46]研究表明,大豆油的不饱和脂肪酸在其贮存过程中,受外界因素(氧气、温度、光照、水分、酶、金属离子等)影响易发生氧化酸败,产生的初、次级产物劣化风味,影响健康,乃至引发疾病。其氧化初期形成不稳定氢过氧化物,继而分解成次级产物,如醇、醛、酮、酸、环氧化物或生成聚合物等,产生的过氧化物与自由基,进入人体可引起衰老、癌症及其他有关疾病。

3 豆瓣酱加工过程中危害物控制措施

3.1 从原料上控制

企业生产豆瓣酱的原料如蚕豆、辣椒、花椒、植物油

等产地应可溯源, 采用无污染或污染较少产地生产的辣椒和合格的精炼油脂制作豆瓣酱可降低农残、重金属、黄曲霉毒素等风险因素。

蚕豆的水分活度和环境温湿度是影响霉菌生长与产毒的主要条件, 控制好蚕豆的水分, 维持一定的储存环境, 是预防蚕豆霉变产毒的主要措施^[47,48]。如将豆类水分降到11.5%以下储藏是安全的, 12.0%为大豆真菌生长临界水分, 同时在15 °C以下储藏, 低温对真菌生长有明显抑制作用^[49]。生产过程中应先筛选原料, 发现霉变的蚕豆及时剔除。

3.2 制曲过程的有害微生物控制

霉豆瓣(豆瓣制曲)是一个非常关键的过程, 如果制作过程污染杂菌, 不仅会影响豆瓣酱的质量安全, 还会破坏豆瓣酱的口感。家庭和作坊制作的豆瓣酱, 豆瓣制曲在敞开的露天发酵过程中容易污染空气中的杂菌。正规的豆瓣酱食品生产企业利用紫外灭菌、臭氧灭菌等方式可消灭生产环境中绝大部分的杂菌, 使豆瓣发酵过程较为纯粹, 减少杂菌污染。

豆瓣生产过程中常用的菌种有米曲霉、黑曲霉等, 其中有些菌株可能产生黄曲霉毒素, 并且因为这些菌种与黄曲霉的生长条件十分相似, 极易被黄曲霉污染。在GB/T 20560-2006《地理标志产品 郫县豆瓣》^[6]卫生指标中规定豆瓣中黄曲霉毒素B₁的含量不得大于5 μg/kg; 在豆瓣生产过程中如何有效地控制黄曲霉毒素的产生是一个关键的问题。除了应选用不产生毒素能力的优良菌种外, 还需要注意保藏, 防止菌种被污染、变异或退化, 经常检查所用的菌种是否产生了黄曲霉毒素, 及时进行菌种的纯化。在豆瓣生产过程中使用经过筛选后的有益菌群或纯种菌种, 如邓维琴等^[28]从自然发酵得到的霉豆瓣和郫县豆瓣酱为原料, 分离筛选出17株能分解酪蛋白的霉菌, 再通过比较产蛋白酶能力、甜豆瓣中氨基态氮和总酸含量、黄曲霉毒素含量和风味物质等方面, 筛选出PCSM001号和PCSM002号两种菌株适用于豆瓣酱生产的霉菌。

3.3 发酵和后熟过程有害微生物的控制措施

豆瓣酱的生产应在生产设备、工艺优化、区间布局, 关键控制点等方面满足良好作业规范(good manufacturing practice, GMP)的要求。发酵车间的设计与设施必须符合培养纯种微生物生长、繁殖、活动的工艺要求, 地面、墙壁应采用防渗材料, 便于清洗、消毒、灭菌^[50]。选择合适的灭菌方式也可控制有害微生物, 为保持豆瓣酱特有的香气滋味, 豆瓣酱一般采用巴氏杀菌、微波杀菌、辐照杀菌等方式。同时, 提高豆瓣酱生产过程中的卫生管理和控制也是降低生物胺的重要手段。

3.4 选择亚硝酸盐含量少的发酵成熟的豆瓣酱

研究表明, 腌制食品在最初腌制的半个月内亚硝酸盐

含量比较高, 之后亚硝酸盐呈逐渐降低趋势。自然发酵的豆瓣酱发酵周期长, 待产品成熟时亚硝酸盐可自然降解绝大部分。所以在购买时应尽量选择发酵成熟的豆瓣酱产品。

3.5 选择适宜的储藏环境

红油豆瓣酱中的植物油, 在见光、有氧和高温条件下容易酸败, 时间久了酸价和过氧化值可能超标。所以红油豆瓣成品应贮藏在低温隔氧处, 开盖的红油豆瓣如不能尽快食用完, 最好盖好盖子保存于冰箱冷藏室, 这样豆瓣酱的风味能持久得到保护。

4 结语

豆瓣酱虽然是我们日常生活中不可或缺的重要调味品, 但是也存在一定食品安全隐患。由于传统的发酵食品工业化程度不高, 豆瓣酱的生产大多凭借经验, 限制了标准化生产的发展, 有必要对豆瓣酱原料和生产工艺进行总结和探索。本文通过探讨豆瓣酱从原料到生产到成品贮藏各个环节可能出现潜在风险物质的分析和控制措施, 可以为豆瓣酱企业生产者在标准化安全生产上提供支撑, 为相关单位在豆瓣酱食品安全风险监测、监管和问题的预防上提供方向。后来者们可根据文中提到的风险隐患做后续的控制研究, 并根据豆瓣酱的特性制定相关指标的限量标准。

参考文献

- [1] 丁祖志. 原料预处理工艺对蚕豆酱品质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- Ding ZZ. Effect of pretreatment of raw materials on the quality of bean paste [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.
- [2] 余浪, 闵建全. 传统豆瓣的研究进展[J]. 中国调味品, 2008, 33(5): 26-31.
- Yu L, Min JQ. The research progress on traditional broad-bean sauce [J]. China Cond, 2008, 33(5): 26-31.
- [3] 赵建新. 传统豆酱发酵过程分析与控制发酵研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
- Zhao JX. Investigation of traditional soybean paste fermentation process and study on the inoculation fermentation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.
- [4] 李学贵. 蚕豆瓣酱的几种生产方法[J]. 江苏调味副食品, 2010, 27(6): 25-27.
- Li XG. The producing methods of broad bean sauce [J]. Jiangsu Condiment Subsidiary Food, 2010, 27(6): 25-27.
- [5] 刘永琪. 豆瓣酱发酵的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- Liu YQ. A dissertation submitted for the degree of master [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [6] GB/T 20560-2006 地理标志产品 郫县豆瓣[S].
- GB/T 20560-2006 Product of geographical indication-Pixian douban [S].
- [7] Hang Z, Yang WT, Xin Z, et al. Accumulation of heavy metals in vegetable species planted in contaminated soils and the health risk assessment [J]. Int J Environ Res Public Health, 2016, 13(3): 289.
- [8] 张建, 杨瑞东, 陈蓉, 等. 贵州喀斯特地区土壤-辣椒体系重金属元素

- 的生物迁移积累特征[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 175–181.
- Zhang J, Yang RD, Chen R, et al. Bioconcentration of heavy metals in soil–*Capsicum annuum* L. system in Karst areas of Guizhou province [J]. Food Sci, 2017, 38(21): 175–181.
- [9] 李富荣, 李敏, 杜应琼, 等. 茄果类蔬菜对其产地土壤重金属的吸收富集与安全阈值研究[J]. 农产品质量与安全, 2018, (1): 52–58.
- Li FR, Li M, Du YQ, et al. Study on absorption, enrichment and safety threshold of heavy metals in Solanaceous vegetables [J]. Qual Saf Agric Prod, 2018, (1): 52–58.
- [10] 冯新忠. 新疆巴州出口辣椒干农药残留和重金属监测分析[J]. 农产品加工, 2016, (4): 43–45.
- Feng XZ. Detection and analysis of export dried chili's pesticide residues and heavy metals from Bazhou, area [J]. Agric Prod Process, 2016, (4): 43–45.
- [11] 罗书全, 陈京蓉, 熊鹰. 辣椒及其制品中化学性与微生物性污染[J]. 公共卫生与预防医学, 2018, 29(6): 86–89.
- Luo SQ, Chen JR, Xiong Y. Chemical and microbial contamination in chili and chili products [J]. J Public Health Prev Med, 2018, 29(6): 86–89.
- [12] GB 2762–2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]. GB 2762–2017 National food safety standards-Limit of pollutants in food [S].
- [13] 于锐, 刘景双, 王其存, 等. 长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价[J]. 环境科学, 2015, 36(9): 3486–3492.
- Yu R, Liu JS, Wang QC, et al. Contamination of organophosphorus pesticides residue in fresh vegetables and related health risk assessment in Changchun, China [J]. Environ Sci, 2015, 36(9): 3486–3492.
- [14] Genualdi S, Macmahon S, Robbins K, et al. Method development and survey of Sudan I–IV in palm oil and chilli spices in the Washington, DC, area [J]. Food Addit Contam, 2016, 33(4): 583.
- [15] 王涛. 发酵豆制品中黄曲霉毒素的控制[D]. 成都: 西华大学, 2010.
- Wang T. Control of aflatoxin in fermentation soya beans [D]. Chengdu: Xihua University, 2010.
- [16] 马艳芳, 张鑫. 黄曲霉毒素的产生、危害及实用防治方法[J]. 饲料博览, 2007, 22: 25–26.
- Ma YF, Zhang X. Production, harm and practical control methods of aflatoxin [J]. Feed Expo, 2007, 22: 25–26.
- [17] 王公辉, 李秋玫, 孟祥永. 植物油常见风险因子及控制措施[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6349–6355.
- Wang GH, Li QM, Meng XY. Common risk factors and control measures of vegetable oil [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(18): 6349–6355.
- [18] 陈蓓, 阮丽萍, 李放, 等. 2015–2017 年江苏省食品中多环芳烃污染状况的调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(24): 6569–6575.
- Chen B, Ruan LP, Li F, et al. Investigation and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution level in food in Jiangsu province from 2015 to 2017 [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(24): 6569–6575.
- [19] 李永波, 邹柯婷, 秦国富, 等. 菜籽油及其塑料油桶中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量检测分析[J]. 粮食与油脂, 2016, (9): 60–63.
- Li YB, Zou KT, Qin GF, et al. Analysis of sixteen types of phthalate acid esters plasticizers in rapeseed oil on sale [J]. Cereals Oils, 2016, (9): 60–63.
- [20] 曾小波. 两株米曲霉蛋白酶及发酵特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- Zeng XB. A study on the proteinases and fermentation characteristics of two *Aspergillus oryzae* strains [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [21] Kum SJ, Yang SO, Lee SM, et al. Effects of *Aspergillus* species inoculation and their enzymatic activities on the formation of volatile components in fermented soybean paste (doenjang) [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(5): 1401–1418.
- [22] Mizuno S, Nishimura S, Matsuura K, et al. Release of short and proline-rich antihypertensive peptides from casein hydrolysate with an *Aspergillus oryzae* protease [J]. J Dairy Sci, 2004, 87(10): 3183–3188.
- [23] Hong SB, Kim DH, Samson RA, et al. *Aspergillus* associated with Meju, a fermented soybean starting material for traditional soy sauce and soybean paste in Korea [J]. Mycobiology, 2015, 43(3): 218–224.
- [24] Sahutoglu AS, Akgul C. Immobilisation of *Aspergillus oryzae*-amylase and *Aspergillus niger* glucoamylase enzymes as cross-linked enzyme aggregates [J]. Chem Papers, 2015, 69(3): 433–439.
- [25] Robbins JM, Bommarius AS, Gadda G. Mechanistic studies of formate oxidase from *Aspergillus oryzae*: A novel member of the glucose–methanol–choline oxidoreductase enzyme superfamily that oxidizes carbon acids [J]. Archives Biochem Biophys, 2018, 643: 24–31.
- [26] Suzuki K, Tanaka M, Konno Y, et al. Distinct mechanism of activation of two transcription factors, AmyR and MalR, involved in amylolytic enzyme production in *Aspergillus oryzae* [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2015, 99(4): 1805–1815.
- [27] 马俊阳, 诸葛斌, 方慧英, 等. 米曲霉蛋白酶的分离纯化及酶学性质研究[J]. 微生物学通报, 2014, 41(1): 83–89.
- Ma JY, Zhuge B, Fang HY, et al. Purification and characterization of proteases from *Aspergillus oryzae* [J]. Microbiol China, 2014, 41(1): 83–89.
- [28] 邓维琴, 陈功, 张其圣, 等. 传统郫县豆瓣酱中高产蛋白酶曲霉的筛选及应用[J]. 微生物学通报, 2019, 46(9): 2272–2281.
- Deng WQ, Chen G, Zhang QS, et al. Screening and application of high yield protease fungus from traditional fermented Pixian broad bean paste [J]. Microbiol Bull, 2019, 46(9): 2272–2281.
- [29] 靳学敏, 车振明. 浅谈豆瓣生产过程中的安全控制[J]. 中国食品工业, 2010, (1): 62–63.
- Jin XM, Chen ZM. Discussion on safety control in the production process of Douban [J]. China Food Ind, 2010, (1): 62–63.
- [30] 张帅, 马秀灵, 李恒, 等. 郫县豆瓣加工过程中黄曲霉毒素 B₁ 的变化及关键控制点研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(1): 108–111.
- Zhang S, Ma XL, Li H, et al. Changes and key control points of aflatoxin B₁ in processing of Pixian bean paste [J]. China Brew, 2018, 37(1): 108–111.
- [31] 中国食品网《家庭自制豆瓣酱安全性怎么样?很多人还不知其中的健康危害!》[EB/OL]. 2019. 9. 4. http://spzx.foods1.com/show_2745944.Html
- China Food Website, "How safe is homemade doubanjiang? Many people still don't know its health hazards!" [EB/OL]. 2019. 9. 4. http://spzx.foods1.com/show_2745944.Html
- [32] 李雄波, 邓维琴, 万萍, 等. 豆瓣酱中生物胺研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(3): 180–183.
- Li XB, Deng WQ, Wan P, et al. Research progress of biogenic amines in soybean paste [J]. Chin Cond, 2019, 44(3): 180–183.
- [33] Jeon AR, Lee JH, Math JH. Biogenic amine formation and bacterial

- contribution in Cheonggukjang, a Korean traditional fermented soybean food [J]. LWT, 2018, (92): 282–289.
- [34] 朱天傲. 酱制品中生物胺及产胺芽孢杆菌的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- Zhu TA. Biogenic amines and amines-forming *Bacillus* species in paste products [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [35] Byun BY, Bai X, Mah JH. Occurrence of biogenic amines in doubanjiang and tofu [J]. Food Sci Biotechnol, 2013, 22(1): 55–62.
- [36] Kenichi K, Mineji H, Satoshi G. Severe methemoglobinemia due to Sodium Nitrite Poisoning: [J]. Case Reports Emergency Med, 2016, 2016(1): 1–3.
- [37] Herrmann SS, Granby K, Duedahl-Olesen L. Formation and mitigation of N-nitrosamines in nitrite preserved cooked sausages [J]. Food Chem, 2015, 174: 516–526.
- [38] Bahadoran Z, Ghasemi A, Mirmiran P, et al. Nitrate–nitrite–nitrosamines exposure and the risk of type 1 diabetes: A review of current data [J]. World J Diabetes, 2016, 7(18): 433–440.
- [39] 杨建飞, 左勇, 马懿. 宜宾芽菜拌盐干腌过程中的主要成分变化及其与亚硝酸盐含量变化的相关性分析[Z]. Yang JF, Zuo Y, Ma Y. Changes of main components and their correlation with the changes of nitrite content in Yibin sprouts during the salt-adding fermentation [Z].
- Yang JF, Zuo Y, Ma Y. Changes of main components and their correlation with the changes of nitrite content in Yibin sprouts during the salt-adding fermentation [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(1): 25–30.
- Chi XM, Wang YX, Qiao H, et al. Study on the change of nitrate and nitrite in fermented vegetable and its correlation [J]. Food Ferment Ind, 2018, 44(1): 25–30.
- [41] Correia M, Barroso Á, Fátima-Barroso M, et al. Contribution of different vegetable types to exogenous nitrate and nitrite exposure [J]. Food Chem, 2010, 120(4): 960–966.
- [42] 郭晓红, 杨洁彬, 张建军. 甘蓝乳酸发酵过程中亚硝峰消长机制及抑制途径的研究[J]. 食品与发酵工业, 1989, (4): 26–34.
- Guo XH, Yang JB, Zhang JJ. Dynamics and inhibition of nitrite-Peak during the lactic acid fermentation of cabbage [J]. Food Ferment Ind, 1989, (4): 26–34.
- [43] 张庆芳, 迟乃玉, 郑燕, 等. 乳酸菌降解亚硝酸盐机理的研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, (8): 27–31.
- Zhang QF, Chi NY, Zhen Y, et al. The study on mechanism of nitrite degradation by lactic acid bacteria [J]. Food Ferment Ind, 2002, (8): 27–31.
- [44] 黄丽慧, 张雁, 陈于陇. 发酵蔬菜中亚硝酸盐消长规律及调控技术的研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 303–307.
- Huang LH, Zhang Y, Chen YL. Research advances in dynamic change and control technology of nitrite in fermented vegetables [J]. Food Sci, 2013, 34(5): 303–307.
- [45] T/GZSX 053–2019 豆瓣辣椒酱[S].
- T/GZSX 053–2019 Broad bean and chili sauce [S].
- [46] 刘志明, 类彦波, 孙清瑞. 大豆调和油氧化酸败后的组分变化[J]. 农产品加工, 2019, (6): 49–53.
- Liu ZM, Lei YB, Sun QR. Components change of blended soybean oil after oxidative rancidity [J]. Farm Prod Process, 2019, (6): 49–53.
- [47] 王涛, 车振明. 浅谈发酵调味品中黄曲霉毒素的污染[J]. 中国调味品, 2009, 6(34): 34–36.
- Wang T, Chen ZM. A tentative discussion on aflatoxins pollution in condiment fermenting [J]. Chin Cond, 2009, 6(34): 34–36.
- [48] 阚迎龙, 刘金锐. 豆粕储藏过程中的影响因素研究[J]. 现代畜牧科技, 2016, (7): 65.
- Kan YL, Liu JR. Research on influencing factors of soybean meal storage process [J]. Mod Anim Husb Technol, 2016, (7): 65.
- [49] 程树峰, 唐芳, 欧阳毅, 等. 大豆储藏真菌危害早期预测的研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(7): 77–80.
- Cheng SF, Tang F, Ouyang Y, et al. Research on early prediction of fungal damage in soybean storage [J]. J Chin Cereals oils Assoc, 2015, 30(7): 77–80.
- [50] 刘晓艳, 张妍. 食品安全管理体系在发酵调味品中的应用[J]. 中国调味品, 2009, 2(34): 52–54.
- Liu XY, Zhang Y. The application of the management system of food security in the fermented flavoring [J]. Chin Cond, 2009, 2(34): 52–54.

(责任编辑: 王欣)

作者简介



黄思瑜, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 260913681@qq.com