

## 紫外检测离子色谱法测定酱腌菜中的亚硝酸盐与硝酸盐

徐霞, 应兴华, 段彬伍

(中国水稻研究所农业部稻米及制品质量监督检验测试中心, 浙江杭州, 310006)

**摘要** 建立了紫外检测离子色谱法测定酱腌菜中的亚硝酸盐与硝酸盐的分析方法。样品经超声提取后, 以  $1.8 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mmol/L NaHCO}_3$  为流动相, 经 Metrosep A Supp 4 - 250 阴离子交换色谱柱分离, 于  $210 \text{ nm}$  处紫外检测。结果表明: 此法  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的检出限分别为  $1.0 \text{ mg/kg}$  和  $2.0 \text{ mg/kg}$ , 实际样品的加标回收率分别为  $80.4\% \sim 82.1\%$  和  $93.1\% \sim 96.5\%$ , 相对标准偏差  $10\%$ 。

**关键词** 离子色谱, 紫外检测, 酱腌菜, 亚硝酸盐, 硝酸盐

我国生产酱腌菜的历史大约有 2000a 左右, 酱腌菜是人民群众喜爱的一种佐餐食品, 不仅畅销国内, 还远销国外。硝酸盐和亚硝酸盐作为常用食品添加剂中的发色剂和防腐剂, 广泛存在于此类食品中。而且, 在酱腌菜的生产过程中, 也会引起某些营养成分的变化<sup>[1]</sup>。亚硝酸盐可与次级胺(仲胺、叔胺、酰胺及氨基酸)结合, 形成亚硝胺, 会诱发消化系统癌变<sup>[2]</sup>, 同时硝酸盐在细菌的作用下也可还原成亚硝酸盐, 使血液的载氧能力下降, 从而导致高铁血红蛋白症。因此, 亚硝酸盐和硝酸盐已成为食品安全中重要的检测指标之一。我国的国家标准中明确规定了酱腌菜中亚硝酸盐(以  $\text{NaNO}_2$  计)含量不得超过  $20 \text{ mg/kg}$ <sup>[3]</sup>。

目前, 有关采用抑制电导检测离子色谱法测定新鲜蔬菜、水果中亚硝酸盐和硝酸盐的文献已有报道<sup>[4-6]</sup>, 但由于酱腌菜中往往有较高含量的氯化物, 采用抑制电导检测时, 高含量的氯化物会严重干扰亚硝酸根离子的测定<sup>[7]</sup>, 甚至完全掩盖亚硝酸根离子的出峰, 因此, 本文研究了紫外检测离子色谱法测定腌制食品中的亚硝酸盐与硝酸盐, 并采用本方法和国标比色法<sup>[8]</sup>分别对部分市售酱腌菜中亚硝酸盐和硝酸盐的含量进行比对测定, 结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

瑞士万通(Metrohm)离子色谱仪由 838 自动进样器、818 高压输液泵、Metrosep A Supp 4-250 分析柱、Metrosep A Supp 4/5 保护柱和 Lambda 1010 紫外可见检测器构成, 色谱工作站为 IC Net 2.3, Milli-

Q 纯水器(美国 Millipore), T-25 型高速组织捣碎机(德国 IKA), KQ-800 TDE 型超声波清洗器。

$\text{NO}_2^-$  标准溶液 GSB05-1142-2000 购自国家环境保护总局标准样品研究所,  $\text{NO}_3^-$  标准溶液 GBW (E)080264 购自国家标准物质研究中心, 其余试剂均为分析纯。所有测定用样品购自当地超市, 分析和测定用水均为电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的去离子水。

### 1.2 样品前处理

以四分法取样, 按比例加入一定量水(称取试样时应扣除加水量), 用高速组织捣碎机制成匀浆样品。称取  $5 \text{ g}$ (精确到  $0.001 \text{ g}$ ) 匀浆试样于  $150 \text{ mL}$  锥形瓶中, 加入  $70 \sim 80$  水  $50 \text{ mL}$ , 超声提取  $15 \text{ min}$ , 待溶液冷却后转移至  $100 \text{ mL}$  容量瓶, 定容, 静置(若样品浑浊需离心分离), 弃去脂肪层, 取  $5 \text{ mL}$  上清液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 滤液以低于  $2 \text{ mL/min}$  的流速过石墨化碳黑固相萃取小柱, 弃去前  $2 \text{ mL}$  流出液, 收集其后的流出液, 待测。

### 1.3 色谱条件

色谱柱: Metrosep A Supp 4 - 250 阴离子交换色谱柱 ( $250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , i. d.  $5 \mu\text{m}$ ); 保护柱: Metrosep A Supp 4/5; 淋洗液:  $1.8 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 1.7 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ , 流速:  $0.7 \text{ mL/min}$ ; 检测波长:  $210 \text{ nm}$ ; 进样量:  $20 \mu\text{L}$ ; 柱温: 室温。

### 1.4 样品分析

#### 1.4.1 定性分析

采用 2 种方法对样品中的  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  定性。在相同的色谱条件下, 将样品的色谱图与标准溶液的色谱图对照, 根据色谱峰的保留时间确定; 在样品中加入  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的标准溶液, 根据峰高的突增进一步验证色谱峰的归属。

#### 1.4.2 定量分析

本实验采用峰面积外标法定量。

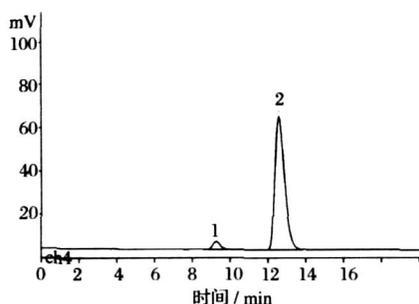
第一作者: 硕士, 助理研究员。

收稿日期: 2006 - 12 - 12, 改回日期: 2007 - 03 - 01

## 2 结果与讨论

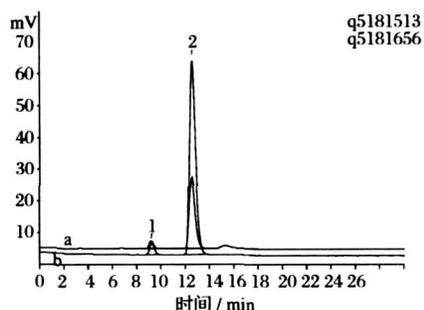
### 2.1 分离条件的优化

为了获取最佳的分离效果,对淋洗液的浓度进行了选择。在兼顾样品分析时间和检测灵敏度的要求下,找到较好分离条件(见 1.3),图 1 和图 2 分别为  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  的标准溶液、样品色谱图和样品标准叠加色谱图。



1.  $\text{NO}_2^-$  (0.2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 2.  $\text{NO}_3^-$  (10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

图 1 标准溶液色谱图



a. 样品溶液, b. 标准溶液; 1.  $\text{NO}_2^-$ , 2.  $\text{NO}_3^-$

图 2 标准溶液和样品溶液叠加色谱图

### 2.2 标准曲线、检出限和重现性

在“1.3”色谱条件下,  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的回归方程(以峰面积  $Y$  对浓度  $x$  进行线性回归)、相关系数和线性范围等检测参数见表 1。以 3 倍信噪比计算,  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的最小检出浓度分别为 0.05  $\text{mg}/\text{L}$  和 0.10  $\text{mg}/\text{L}$ 。以 5.0 g 称样量计算,  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的方法最低检出限分别为 1.0  $\text{mg}/\text{kg}$  和 2.0  $\text{mg}/\text{kg}$ 。

表 1  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的检测参数

阴离子	线性回归方程	相关系数	线性范围 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	检出限
$\text{NO}_2^-$	$Y = 207.77x - 5.2754$	0.999 8	0.05 ~ 20	1.0
$\text{NO}_3^-$	$Y = 259.35x - 13.939$	0.999 9	0.1 ~ 50	2.0

### 2.3 方法的精密度和回收率

采用标准加入法进行回收率试验,结果见表 2。

表 2 样品中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的回收率( $n=6$ )

阴离子	本底值 $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	加入量 $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	测定值 $/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 $/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
$\text{NO}_2^-$	1.32	5	5.34	80.4	7.9
	10.56	10	18.77	82.1	6.5
$\text{NO}_3^-$	224	200	417	96.5	4.1
	1 120	1 000	2 051	93.1	3.6

### 2.4 与国标法的测定结果比较

分别采用离子色谱法和国标比色法<sup>[8]</sup>对不同类型的市售酱腌菜中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的含量进行测定,测定结果见表 3。将上述测定结果通过  $t$  检验法对其进行显著性检验,计算得  $t$  值为 1.054, 小于  $t_{0.05,7}$ 。从统计结果可以看出,本分析方法和国标法测定结果的差别无显著性,2 种方法的测定结果是一致的。表明本方法具有较好的准确度,分析测试过程中无明显的系统误差,样品中亚硝酸盐与硝酸盐的分析结果是可靠的。

表 3 离子色谱法和国标法的测定结果  $\text{mg}/\text{kg}$

样品	$\text{NO}_2^-$ 测定值		$\text{NO}_3^-$ 测定值	
	IC	国标法	IC	国标法
2	2.21	2.50	481	495
18	9.91	17.68	1 250	1 285
5	10	4.92	674	688
11	24	12.08	2 516	2 499

### 2.5 实际样品的测定

采用离子色谱法对部分市售酱腌菜中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  进行检测,测定结果见表 4。结果表明,除样品 3 的亚硝酸盐含量超标外,其余样品的亚硝酸盐含量均未超标<sup>[3]</sup>。

表 4 实际样品中  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的含量  $\text{mg}/\text{kg}$

阴离子	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
$\text{NO}_2^-$	2.1	3.2	15.2	2.2	ND	ND	3.6
$\text{NO}_3^-$	1 003	256	80.1	481	268	364	3 850

1) ND: 低于方法检出限。

## 3 结论

本研究建立了紫外检测离子色谱法测定腌制食品中亚硝酸盐与硝酸盐含量的分析方法,方法精密度和回收率符合分析的要求,方法的重现性好,且操作简便。该方法对于腌制食品中亚硝酸盐与硝酸盐的批量测定具有良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

- 2 Corre W J, Breimer T, Nitrate and Nitrite in Vegetable [M], Wageningen: Center for Agricultural Publishing and documentation, 1979. 85 ~ 86
- 3 GB 2714—2003. 酱腌菜卫生标准[S]
- 4 周梅素, 郭东龙. 离子色谱法测定蔬菜中硝酸盐含量[J]. 分析化学, 2000, 28(8): 1 056
- 5 徐霞, 应兴华, 陈能, 等. 离子色谱法同时测定蔬菜中亚硝酸盐与硝酸盐[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 733 ~ 734
- 6 蒋蓉, 金玉娥, 汪国权. 离子色谱法测定蔬菜、水果中的亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 分析仪器, 2003, 4: 29 ~ 31
- 7 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 8 GB/T 5009. 33—2003. 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S]

## Determination of Nitrite and Nitrate in Pickled Vegetables by Ion Chromatography with Ultraviolet Detection

Xu Xia, Ying Xinghua, Duan Binwu

(China National Rice Research Institute, Rice Product Quality Supervision and Inspection Center, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310006, China)

**ABSTRACT** A simple and accurate method for determination of nitrite and nitrate in pickled vegetables by ion chromatography with ultraviolet detection was established. The anions were extracted from the pickled vegetables by mixing and diluting the samples with water under ultrasonication at moderate temperature. An anion-exchange column Metrosep A Supp 4 - 250 and ultraviolet detector were employed. Considering a sample of 5.0 g, the minimum detection limits of nitrite and nitrate in this method were 1.0 mg/kg and 2.0 mg/kg (S/N = 3). The recovery of nitrite and nitrate were 80.4% ~ 82.1% and 93.1% ~ 96.5%, respectively, and the relative standard deviation of the method was less than 10%. These results demonstrated that the proposed method was simple, sensitive and reliable for the determination of nitrite and nitrate in pickled vegetables.

**Key words** ion chromatography, ultraviolet detection, pickled vegetables, nitrite, nitrate

市场  
动态

### 美国碳酸饮料市场趋减

在美国, 可乐、苏打等碳酸饮料的市场逐渐缩小, 销售量已连续 2 年呈下降趋势。据美国业内刊物《饮料文摘》(Beverage Digest) 的调查数据显示, 矿泉水需求正不断上升, 这主要是由于国民肥胖问题逐渐严重和其生活习惯有所改变。

其中, 2006 年碳酸饮料销量为 1 015 780 万箱 (5.7L/箱), 和前一年相比降 0.6%。随着人口增加, 人均消费量开始大幅度减少。消费者对饮料的需求已由碳酸饮料慢慢转移到运动饮料和矿泉水, 为了防止小孩出现过度肥胖, 动员学校停止销售碳酸饮料的活动也越来越多。

信息  
窗

### 日本进口食品将实施新的监控检查项目

据日本方面透露, 目前对鳗鱼命令检查的项目仍然是孔雀石绿、恩诺沙星和硝基咪唑类药物, 监控检查主要项目是抗生素、合成抗菌素 KT、聚山梨醇 (ポリソルベート)、残留农药 AZ、残留农药 BB、E. ccll、七氯 (ベクメタゾン)、DDT 等, 但随时都可能增加新的项目。

七氯在土壤中具有长达 2 年的半衰期, DDT 在土壤环境中约需 10 年才能消失, 建议养鳗业者对鱼塘特别是新建鱼塘周围环境的农药残留情况进行检测。日本在 2007 年 2 月份对鳗鱼的监控检查中, 检出一批中国大陆蒲烧鳗的隐性孔雀石绿超标 (0.002mg/kg), 一批台湾活鳗的 AOZ 超标 (0.001mg/kg)。2007 年 2 月 23 日, 日本食品安全委员会动物用医药品专门调查会召开第 68 次会议, 主题是硝基咪唑类药物对食品健康影响的评价。