

食品中亚硝酸盐测定方法的研究进展

汪菊,付大友,徐晨曦

(四川理工学院材料与化学工程学院,四川自贡643000)

摘要:综述了检测食品中亚硝酸盐方法的研究进展,同时分析比较各方法的优劣及应用前景,对检测食品中亚硝酸盐具有参考意义,检测时可根据不同场合选择适合的方法。

关键词:亚硝酸盐;检测方法;研究进展

中图分类号:TQ014

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0168-03

Research progress of detection methods for nitrite in food

WANG Ju, FU Da-you, XU Chen-xi

(Study of Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zi Gong 643000, China)

Abstract: Nitrite is applied in food processing as food additive for a long time. With frequent accidents of food safety, the issues about the range of nitrite contents in food which is safe for eating receives are much concerned. Research progress in detection methods of nitrite is discussed in this study. At the same time, the advantages and disadvantages of each method are compared. The application prospect is also proposed. It provides a reference for the researchers to detect nitrite in food.

Key words: nitrite; detection methods; research progress

亚硝酸钠是最常见的亚硝酸盐,是一种形状很像食盐的白色晶体。亚硝酸盐作为防腐剂及发色剂广泛存在于各类食品中,如蔬菜、肉类及鱼类等。如果人体内的亚硝酸盐量过多,会对人身体造成一定危害,其表现为以下两方面:一方面,亚硝酸盐能够和血红蛋白相结合,产生高铁血红蛋白,使红细胞失去携带氧的功能,身体上一般会出现青紫的症状,严重的可能会造成生命危险;另一方面,亚硝酸盐能够在人体胃内形成亚硝胺,这种物质是强致癌因子^[1]。因此,分析食品中亚硝酸含量越来越重要,食品科学委员会和欧洲食品安全局得出此结论:每千克肉类产品中含50~100 mg亚硝酸盐是安全的^[2]。

随着人们安全意识提高,分析化学新方法与新技术不断出现和发展,使得对食品中亚硝酸盐检测方法更加多元化,到目前为止,主要有以下几种方法:光谱法(紫外分光光度法、可见分光光度法及催化光度法等);色谱检测法(高效液相色谱法、气相色谱法等);电化学分析方法(示波极谱法、导数伏安法等);试纸法等。

1 光谱法

光度法检测食品中亚硝酸盐是比较重要且普遍的方法,其主要方法有紫外分光光度法、可见分光光

度法、催化光度法、流动注射光度法、傅里叶红外光度法及荧光光度法。

1.1 紫外分光光度法

王丹^[3]采用紫外分光光度法测定肉制品中亚硝酸盐含量。以邻苯二胺作为显色剂,与亚硝酸盐在酸性介质中形成苯并三氮唑化合物,此化合物在紫外区280 nm处有较强的吸收峰,此方法操作简单、快速,适用于大批量样品检测。但检测范围较窄,亚硝酸盐质量浓度在5~250 μg/mL才服从比尔定律。

1.2 可见分光光度法

国标常采用的检测方法是格里斯试剂比色法,其实质是一种可见分光光度法。在酸性条件下,亚硝酸盐与对氨基苯磺酸氨重氮化,与盐酸萘乙二胺偶合,通过外标法测得亚硝酸盐的总含量。但此方法不仅存在样品自身色素的影响,而且Cu²⁺、Fe³⁺等离子也会对测定有干扰,给测定带来不便。

肖琴等^[4]通过对显色剂用量、显色时间以及样品的pH等条件的优化,在优化的条件下测定纯牛奶中亚硝酸盐的含量。此方法有较好的线性关系和灵敏度,但其一般只适用于纯牛奶的检测,对其他食品检测是否实用,有待于研究。聂峰等^[5]利用亚硝酸盐在酸性条件下具有氧化KI生成I₂的特性,然后I₂与淀粉作用产生蓝色络合物,建立一种新的光

度法来检测食品中的亚硝酸盐。此新方法具有选择性高、简单、准确和灵敏的优点。在实验操作过程中,该方法对KI的要求严格,因KI在放置过程中易被空气氧化产生 I_2 ,从而影响测定结果。Aydin等^[6]用分光光度法测定水中亚硝酸盐含量,在酸性条件下,亚硝酸盐与巴比妥酸结合生成亚硝基衍生物,在波长310 nm条件下可测定的亚硝酸盐范围为0.00~3.22 $\mu\text{g/g}$ 。

1.3 催化光度法

催化光度法是一种动力学光度分析方法,仪器设备较简单,灵敏度较高,在早期应用广泛和发展很快。但此方法至今都没有根本上的突破点,多数都是采用在酸性介质中使溶解氧、双氧水、氯酸钾等氧化剂氧化有机染料,从而根据有机染料脱色快慢来测定亚硝酸盐。匡春等^[7]在室温及强酸介质中,将 NO_2^- 与 KIO_3 及甲基橙混在一起,发现甲基橙被迅速氧化褪色,并在一定浓度范围内催化反应的速度与 NO_2^- 的浓度成线性关系。

曲慧^[8]通过溴酸钾-甲基红催化光度法检测水中亚硝酸盐,采用单因素实验和正交实验考查了实验的最佳条件,其中反应时间影响最大,反应温度与磷酸的影响较显著。此方法的精确度、准确度较差。黎碧坚^[9]采用催化分光光度法间接测定食品与水中微量亚硝酸盐,检测结果与国标相比无明显差异。

1.4 傅里叶红外光度法

周令国等^[10]采用傅里叶近红外光谱法(NIR)快速检测了腊肉中亚硝酸盐,实验结果表明,NIR所检测的结果与化学法检测结果无明显差异,并且用此方法检测出腊肉中亚硝酸盐含量与国标检测结果差异较小。傅里叶近红外光谱法在食品安全检测中的应用时间虽不长,但此法具有分析速度快、方便、环保、高效等优势。因此此法在食品检测方面具有非常好的发展前景。

1.5 荧光光度法

荧光光度法多在酸性介质中进行,通过 NO_2^- 与荧光试剂发生反应或催化荧光试剂,使得荧光增强或淬灭,然后进行检测。黄克靖等^[11]采用荧光光度法结合固相萃取的方式测定食品中亚硝酸盐,结果显示该方法快速、灵敏、简便,样品本身颜色和浑浊对其测定无影响等优点,但此方法操作繁琐,干扰因素多,对环境因素敏感难以严格控制实验条件。因而此方法所应用范围狭窄。

2 色谱法

色谱法都是采用柱层析前处理分离技术来得到

较纯的亚硝酸根离子,然后根据各自离子强度(或吸光强度)与电导值(或吸光值)成正比关系,再把所测物质与各离子标准物进行对比,最后计算出未知物含量。

2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法具有简单、快速、灵敏度高等优势。蔡志斌等^[12]用此法测定了乳粉中亚硝酸盐。结果表明:亚硝酸盐的加标回收率为88.3%~100.6%。此法比较准确可靠。并且乳粉中很多阴离子对其测定干扰甚小,可忽略不计。

2.2 气相色谱法

气相色谱的相关原理是根据不同物质具有不同分配系数的特点将其各组分分离开。张爱霞等^[13]采用顶空法进样技术检测食品中亚硝酸盐含量,线性方程为 $y = 0.123x + 1.15$,相关系数 $r = 0.9997$,此方法具有操作简单,抗干扰性较强,线性范围宽,检测限低等优点,因此是一种较为理想的方法,但精确度不高。

2.3 离子色谱法

离子色谱属于液相色谱的一种,离子色谱的相关原理是将样品中蛋白质沉淀出,除去脂肪,然后进行提取、净化。采用离子交换原理对多种阳离子进行定量与定性分析。施家威等^[14]利用离子色谱快速检测了食品中的亚硝酸盐,在此实验中无须任何试剂,只需用去离子水作为介质提取食品中亚硝酸盐,此方法的回收率为89.4%~104.3%,符合国标中对回收率的要求。此方法结果可靠、灵敏度高,在测定食品中亚硝酸盐方面具有较广泛的适应性。李莹莹等^[15]对食品中亚硝酸盐的检测方法进行研究,实验主要是优化国标GB 5009.33—2010(如改进色谱条件,改变样品的预处理方法等),从而提高实验效率和节约资源。

3 试纸

目前,试纸法检验食品中亚硝酸盐的研究变得越来越成熟,该方法具有携带方便,有利于现场检测等优点,是一种值得推广的研究方法。试纸法的相关原理是在弱酸条件下,亚硝酸盐与苯磺酸重氮化,然后与萘乙二胺偶合,生成紫红色螯合物,最后根据颜色深浅与亚硝酸盐含量成正比关系计算出亚硝酸盐含量。

吴敏等^[16]用试纸法检测牛乳中亚硝酸盐含量,对试纸浸泡时间、浸泡试剂浓度和试纸灵敏度进行研究,最后研制出亚硝酸盐检测试纸,可达到半定量

分析。

张洁等^[17]对亚硝酸盐试纸进行开发性尝试,分别对其试纸纸型、显色物质浓度、试纸保质期等进行讨论,初步确定慢速定性滤纸是最佳的试纸纸型,并且试纸在4℃避光条件下,一个月内灵敏度都未降低。亚硝酸盐试纸检测方法具有方便、快捷等优点,而且适合现场检测,因而具有广泛的应用价值与市场前景。

4 其他检测方法

4.1 离子选择性电极

离子选择性电极属于一种间接方法。主要是通过硝酸根离子选择性电极、碘离子选择性电极等达到测定的目的。硝酸根离子选择性电极是采用氧化剂将亚硝酸根离子转化成硝酸根离子,然后进行测定。碘离子选择性电极则采用亚硝酸根对 KBrO_4 氧化碘离子的强催化作用,由碘离子选择性电极追踪碘离子,根据动力学方法测定其亚硝酸根离子。

4.2 示波极谱法

示波极谱法是在弱酸条件下亚硝酸盐与对氨基苯磺酸重氮化,在弱碱条件下与8-羟基喹啉形成橙色染料,使此染料在汞电极上还原产生电流,亚硝酸盐与电流成正比关系,从而得到其亚硝酸盐的含量。李琼等^[18]通过单扫描示波极谱法测定香肠中亚硝酸盐,讨论了电化学特性,此法测定的结果与分光光度测定的值基本一致。

4.3 毛细管电泳法

毛细管电泳法在食品等领域应用比较广泛。具有分离效率高、分析速度快、成本低等特点。Merusi等^[19]建立毛细管电泳法测定亚硝酸根、硝酸根、草酸根的新方法,采用熔融石英毛细管柱作为分离通道,用磷酸盐作为缓冲液,使用外标法进行检测,实验发现各物质的相关系数都 >0.999 ,此方法适用于蔬菜中亚硝酸盐等测定。

5 结论与展望

目前,对于食品中亚硝酸盐测定的方法很多,他们都具有各自的优缺点,比如:色谱法和光谱法都是采用仪器进行测定,具有灵敏度高,可进行定量分析,有的仪器还可以同时测定多种组分等优点,但这些方法都不适合现场和大批样品的检测。试纸法携带方便,操作简单快速,市场上也有相关的试纸盒出售,但此法只能进行半定量检测。

食品中亚硝酸盐对身体健康具有巨大的危

害,因而探究与改进亚硝酸盐的测定方法将会引起越来越多人重视。新方法和新技术的不断出现,对其亚硝酸盐极低含量的研究成为现在必然的一种发展趋势,因此联用技术的应用会变得越来越广泛。因而分析化学工作者应增强各相关原理的研究,建立出一种测定食品中亚硝酸盐的新方法。

参考文献

- [1] 李恩如. 食品中亚硝酸盐检测的研究探析[J]. 广东化工, 2012, 39(16): 96.
- [2] Yildiz G, Nevin O, Ayca O, et al. Voltammetric determination of nitrite in meat products using polyvinylimidazole modified carbon paste electrode[J]. Food Chemistry, 152(2014): 245 - 250.
- [3] 王丹. 紫外分光光度法对肉制品中亚硝酸盐化合物的测定[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(8): 2213 - 2214.
- [4] 肖琴, 麦淑文, 巫慧妮, 等. 分光光度法测定纯牛奶中亚硝酸盐含量的研究[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(5): 81 - 83.
- [5] 聂峰, 吴迎春, 陈德径, 等. 一种新的食品中亚硝酸盐含量测定方法研究[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 221 - 223.
- [6] Aydin A, Ozgen E, Sulin T. A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water [J]. Talanta, 2005, 66: 1181 - 1186.
- [7] 匡春, 路志城. 加速氧化比色法测定肉制品中亚硝酸盐[J]. 肉类工业, 2013(7): 44 - 46.
- [8] 曲慧. 溴酸钾-甲基红催化分光光度法测定水体中亚硝酸盐的研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2008, 23(1): 105 - 107.
- [9] 黎碧坚. 新催化分光光度法测定食品和水中微量亚硝酸盐的探讨[J]. 安徽预防医学杂志, 2005, 11(5): 292 - 294.
- [10] 周令国, 祝义伟, 肖琳, 等. 傅里叶近红外光谱法快速测定腊肉中亚硝酸盐[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(17): 89 - 91.
- [11] 黄克靖, 孙俊勇, 吴莹莹. 荧光光度法结合固相萃取测定亚硝酸盐[J]. 信阳师范学院学报, 2012, 25(1): 99 - 102.
- [12] 蔡志斌, 张英, 刘丽. 高效液相色谱法快速测定乳粉中硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(3): 584 - 599.
- [13] 张爱霞, 刘楠, 武和平. 气相色谱法测定食品中亚硝酸盐[J]. 河南预防医学杂志, 2009, 20(3): 177 - 178.
- [14] 施家威, 颜金良. 离子色谱法快速测定食品中的硝酸盐、亚硝酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 728 - 729.
- [15] 李莹莹, 赵靖, 程杨. 食品中亚硝酸盐和硝酸盐检测方法研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(16): 82 - 84.
- [16] 吴敏, 张月天, 曾凡骏. 牛乳中亚硝酸盐快速检测试纸的研制[J]. 食品科技, 2008(4): 207 - 210.
- [17] 张洁, 陈晓敏, 徐桂花, 等. 亚硝酸盐快速检测试纸的研制[J]. 食品科技, 2010, 35(8): 344 - 349.
- [18] 李琼, 奚旦立, 陆光汉, 等. 单扫描示波极谱法测定香肠中的亚硝酸盐[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(2): 106 - 107.
- [19] Merusi C, Corradini C, Cavazza A, et al. Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH dependent electroosmotic flow reversal[J]. Food Chem, 2010, 120(2): 615 - 620. ■