

离子色谱法同时测定蔬菜中的亚硝酸盐与硝酸盐*

硝酸盐、亚硝酸盐广泛存在于人类环境中, 其对人体健康和生态环境的危害, 日益受到人们的普遍关注。硝酸盐在细菌的作用下可还原成亚硝酸盐, 使血液的载氧能力下降, 从而导致高铁血红蛋白症; 另一方面, 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, 从而诱发消化系统癌变。而人摄入的硝酸盐 81.2% 来自蔬菜。因此, 蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量的高低已成为衡量蔬菜安全与否的一项重要指标, 我国已对无公害蔬菜中的亚硝酸盐和硝酸盐含量提出明确的限量标准。

本文建立了离子色谱同时测定蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的分析方法。与现行国家标准方法(比色法)相比, 离子色谱法具有简便、快速、准确等优点, 能同时测定蔬菜中的亚硝酸盐和硝酸盐。

1 分析方法

将新鲜蔬菜样品用自来水洗净, 再用去离子水冲洗 2—3 次, 晾干表面水分。用四分法取可食部分, 切碎, 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—10g(精确到 0.001g)试样于 150ml 具塞磨口锥形瓶中, 加入去离子水 50ml, 超声萃取 30min 后, 静置 5min, 过滤后将溶液转移至 200ml 容量瓶中, 定容。进样前过 0.45μm 微孔滤膜, 若提取液颜色较深, 则可再经过固相萃取柱(盘)除去大分子有机物和色素等杂质。

ICS-2000 型离子色谱仪(Dionex)、配 EG40 电导检测器和 Chromelcon® 色谱工作站, Dionex IonPacAS18 (4 × 250mm) 分析柱, 亚硝酸盐(100mg · l⁻¹)和硝酸盐(1000mg · l⁻¹)标准溶液购自国家环境保护总局标准样品研究所。

EGC II-KOH 淋洗液发生器, 淋洗液浓度为 20mmol · l⁻¹, 等度洗脱; 流速 1.0ml · min⁻¹; 柱温和检测器温度均为 30℃; 抑制器为 ASRS-ULTRA II (4mm) 自动抑制循环模式, 工作电流 50mA; 进样量 25μl, 以保留时间定性、外标峰高法定量。

2 标准曲线和检出限

在上述色谱条件下, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的回归方程(以峰高对浓度进行线性回归)、相关系数和线性范围等检测参数见表 1。2 倍信噪比时, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的最小检出浓度分别为 0.01mg · l⁻¹ 和 0.02mg · l⁻¹。以 10.0g 称样量计算, NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的方法最低检出浓度分别为 0.2mg · kg⁻¹ 和 0.4mg · kg⁻¹, 能满足世界各国规定的限量要求。

表 1 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的检测参数 (n = 8)

阴离子	线性回归方程	相关系数	线性范围/mg · l ⁻¹	相对标准偏差/%
NO ₂ ⁻	$H = 0.8015C - 0.0066$	0.9999	0.02—20	2.85
NO ₃ ⁻	$H = 0.3995C - 0.0105$	0.9999	0.1—200	2.78

3 方法回收率

选择背景较低的蔬菜鲜样黄瓜为样品, 采用标准加入法进行回收率试验, 结果见表 2。

表 2 样品中 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的回收率 (n = 6)

阴离子	本底值/mg · kg ⁻¹	加入量/mg · kg ⁻¹	测定值/mg · kg ⁻¹	回收率/%	相对标准偏差/%
NO ₂ ⁻	UDL	4.0	3.67	90.8	2.9
	UDL	10.0	8.07	80.7	3.1
NO ₃ ⁻	242.3	50.0	284.5	84.4	4.3
	242.3	100.0	346.2	103.9	5.2

* UDL 表示未被检测到或低于本方法的检测限。

— 2005 年 11 月 10 日收到。* 基金项目: 国家环保总局科技计划项目“蔬菜中硝酸盐、亚硝酸盐的测定”(编号: 06101)。

4 对照实验

分别采用离子色谱法与国家标准比色法测定香椿鲜样中亚硝酸盐和硝酸盐的含量, 进行对照实验, 测定结果见表 3. 由表 3 可见, 两种分析方法的测定结果通过双侧 t 检验, $t < t_{0.05,10} = 2.228$, 无显著性差异.

表 3 样品中 NO_2^- 和 NO_3^- 测定结果

阴离子	测定方法	测定值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$						平均测定值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	t 值
NO_2^-	IC	326.5	327.4	326.2	327.1	320.5	318.6	324.4	0.921
	比色	319.1	316.2	325.7	323.5	327.1	322.2	322.3	
NO_3^-	IC	45.4	45.1	46.4	47.8	46.4	45.1	46.0	1.375
	比色	45.7	48.1	47.2	49.2	45.6	45.5	47.0	

5 实际样品分析

采用离子色谱法对部分市售新鲜蔬菜中的 NO_2^- 和 NO_3^- 进行检测, 测定结果见表 4. 结果表明, 各类新鲜蔬菜中, 除香椿的亚硝酸盐含量严重超标外, 其余新鲜蔬菜中的亚硝酸盐和硝酸盐含量均未超标.

表 4 蔬菜中 NO_2^- 和 NO_3^- 检测结果 ($n=6$)

蔬菜品种	NO_2^-		NO_3^-	
	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	相对标准偏差/%	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	相对标准偏差/%
菠菜	3.8	1.3	2263.6	5.1
白菜	13.1	—	294.2	2.6
小松菜	0.95	2.1	1320.2	4.5
黄瓜 (去皮)	UDL	—	242.3	3.3
萝卜 (去皮)	0.52	1.6	1312.21	4.8
番茄	UDL	—	8.3	1.7
芹菜 (茎)	UDL	—	1104.1	4.9
蘑菇	UDL	—	UDL	—
马铃薯	UDL	—	40.2	1.9
韭菜	UDL	—	130.4	2.2
香椿	365.9	2.7	45.7	1.3

* UDL 表示未被检测到或低于本方法的检测限.

综上所述, 离子色谱法测定新鲜蔬菜中的 NO_2^- 和 NO_3^- 含量具有简便、选择性好、灵敏度高、准确度高等优点, 该法无需添加任何化学试剂, 分析速度快, 一次进样能同时测定多种阴离子, 较适合蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的批量检测, 同时也能减少实验中的有毒有害试剂对环境的影响.

徐 霞 应兴华 陈 能 段彬伍 供稿

(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, 杭州, 310006)