

离子色谱法和分光光度法测定卤肉制品中亚硝酸盐的比较研究

李 营^{1*}, 胡运梅²

(1. 吉林省地质科学研究所, 长春 130000; 2. 长春师范大学学报编辑部, 长春 130032)

摘要: **目的** 分析和比较离子色谱法和分光光度法测定卤肉制品中亚硝酸盐的异同。**方法** 对市售的10种卤肉制品,建立了离子色谱法和分光光度法测定卤肉制品中亚硝酸盐的分析方法。根据GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》进行评价。**结果** 离子色谱法测得的亚硝酸盐浓度在0.00~2.50 mg/L、分光光度法测得的亚硝酸盐浓度在0.00~0.30 mg/L范围内线性关系良好,相关系数 r^2 均大于0.999。离子色谱法测得的亚硝酸盐的加标回收率为95.6%~99.5%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为1.3%~2.2%;分光光度法测得的亚硝酸盐的加标回收率为93.8%~98.9%,RSD为2.4%~3.6%。**结论** 市售的卤肉制品中亚硝酸盐含量均低于国家污染物限量标准,符合食品安全国家标准。离子色谱法与分光光度法对亚硝酸盐含量测定结果比较无明显差异,2种方法均可用于卤肉制品中亚硝酸盐的测定。

关键词: 离子色谱法; 分光光度法; 卤肉制品; 亚硝酸盐; 比较

Comparative study on determination of nitrite in marinated meat products by ion chromatography and spectrophotometry

LI Ying^{1*}, HU Yun-Mei²

(1. Jilin Institute of Geological Sciences, Changchun 130000, China;
2. Journal Editorial Department, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

ABSTRACT: Objective To analyze and compare the similarities and differences of ion chromatography and spectrophotometry for determining nitrite in stewed meat products. **Methods** For 10 kinds of stewed meat products on the market, an analytical method for the simultaneous determination of nitrite in stewed meat products by ion chromatography and spectrophotometry had been developed. The evaluation was conducted according to GB 2760—2014 *National food safety standard-Standard for the use of food additives*. **Results** The concentration of nitrite measured by ion chromatography was in the range of 0.00–2.50 mg/L, and the concentration of nitrite measured by spectrophotometry was in the range of 0.00–0.30 mg/L. The correlation coefficients (r^2) were greater than 0.999. The recovery of nitrite by ion chromatography was 95.6%–99.5% and RSD was 1.3%–2.2%. The recovery of nitrite by spectrophotometry was 93.8%–98.9% and RSD was 2.4%–3.6%. **Conclusion** The nitrite content in stewed meat products on the market is lower than the national pollutant limit standard, and meet national standard for food safety. There is no significant difference between the determination results of nitrite by ion chromatography and spectrophotometry, two kinds of methods can be used for the determination of nitrite in the meat products.

*通信作者: 李营, 助理工程师, 主要研究方向为分析检测。E-mail: 1761083261@qq.com

*Corresponding author: LI Ying, Assistant Engineer, Jilin Institute of Geological Sciences, Changchun 130000, China. E-mail: 1761083261@qq.com

KEY WORDS: ion chromatography; spectrophotometry; stewed meat products; nitrite; comparative

0 引 言

在食品领域中,亚硝酸盐常用于卤肉制品加工中,起到发色、抑菌、抗氧化和提高风味的作用^[1],但是亚硝酸盐与仲胺类作用会形成亚硝胺类化合物,N-亚硝胺是致癌物^[2-6],会对人类健康带来潜在危害。因此,亚硝酸盐已成为食品质量安全检测的项目之一。目前,亚硝酸盐的主要检测方法有离子色谱法^[7-12]和分光光度法^[13-15]。利用这 2 种方法同时测定卤肉制品中亚硝酸盐的报道很少,因此本研究对这 2 种方法的测定结果进行比较分析,以期对卤肉制品质量安全评价提供数据支持。

1 材料与方 法

1.1 仪器、试剂与材料

ICS-1100 离子色谱仪(美国赛默飞世尔分析仪器股份公司); TU-1810DSPC 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); TG20KR-D 高速大容量冷冻离心机(长沙东旺实验仪器有限公司); KM-500DE 超声波清洗器(昆山美美超声仪器有限公司)。

亚硝酸盐标准溶液(100 μg/mL,北京百灵威科技公司); 硼砂、亚铁氰化钾、乙酸锌、对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺(优级纯,北京化工厂)。

卤肉制品:市售。

1.2 样品前处理

1.2.1 离子色谱法

称取匀浆的卤肉样品 5 g(精确至 0.001 g),准确加入 80 mL 水于 150 mL 锥形瓶中,超声 30 min。于 75 mL 水浴中放置 5 min,取出放置至室温,定量转移至 100 mL 容量瓶中。溶液经中速 15 cm 滤纸过滤后,取部分溶液于 10000 r/min 离心 15 min。取上清液依次通过 0.22 μm 通过水性滤膜针头过滤器、C₁₈ 柱、Ag 柱和 Na 柱,弃去前面 7 mL,收集后面洗脱液。

1.2.2 分光光度法

称取卤肉样品匀浆 5 g(精确至 0.001 g),加入 12.5 mL 50 g/L 饱和硼砂溶液于 250 mL 锥形瓶中,再加入 150 mL 70 °C 左右的于沸水浴中加热 15 min,取出放置至室温。定量转移至 200 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 106 g/L 亚铁氰化钾溶液和 5 mL 220 g/L 乙酸锌溶液,定容至刻度,放置 30 min,上清液用滤纸过滤,30 mL 初滤液弃去。

1.3 实验方法

1.3.1 离子色谱法

准确移取亚硝酸盐标准液,加水逐级稀释于 100 mL 容量瓶,配制亚硝酸根离子浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、2 mg/L。以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。根据标准曲线得到待测液中亚硝酸根离子的浓度。

1.3.2 分光光度法

准确移取亚硝酸盐标准液,分别加入 5.0 mg/L 亚硝酸盐标准使用液 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 置于 50 mL 比色管中,于标准管与样品管中分别加入 2 mL 4 g/L 对氨基苯磺酸溶液,静置 3 min 后各加入 1 mL 2 g/L 盐酸萘乙二胺溶液,于波长 538 nm 处测吸光度,以浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

1.4 计算公式

1.4.1 离子色谱法

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f \times 1000}{m \times 1000} \quad (1)$$

式(1)中: X 为样品中亚硝酸根离子的含量, mg/kg; ρ 为测定用样品溶液中的亚硝酸根离子浓度, mg/L; ρ_0 为试剂空白液中亚硝酸根离子浓度, mg/L; V 为样品溶液体积, mL; f 为样品溶液稀释倍数; 1000 稀换算系数; m 为样品取样量, g。样品中测得的亚硝酸根离子含量乘以换算系数 1.5, 即得亚硝酸盐(按亚硝酸钠计)含量。

1.4.2 分光光度法

$$X = \frac{m_2 \times 1000}{m_3 \times \frac{V_1}{V_0} \times 1000} \quad (2)$$

式(2)中: X 为试样中亚硝酸盐的含量, mg/kg; m_2 为测定用样液中亚硝酸盐的质量, μg; 1000 为转换系数; m_3 为试样质量, g; V_1 为测定用样液体积, mL; V_0 为试样处理液总体积, mL。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

2.1.1 离子色谱法

以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,离子色谱法测定亚硝酸根的标准曲线如图 1 所示。由图 1 可见,线性方程为 $Y=0.2996X-0.0022$, $r^2=1$,表明浓度在 0.00~2.50 mg/L 范围内与峰面积呈现良好的线性关系。

2.1.2 分光光度法

以浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,分光光度法测定亚硝酸根的标准曲线如图 2。由图 2 可见,线性方程为 $Y=1.0988X+0.0015$, $r^2=0.999$,表明浓度在 0.00~0.30 mg/L 范围内与吸光度呈现良好的线性关系。

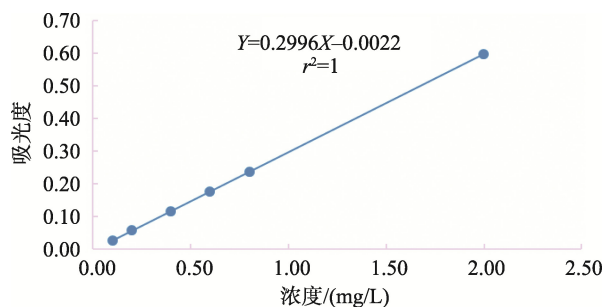


图 1 离子色谱法测定亚硝酸根的标准曲线

Fig.1 Nitrite standard curve of ion chromatography

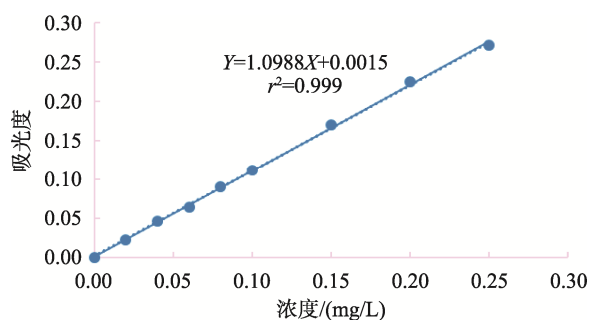


图 2 分光光度法测定亚硝酸根的标准曲线

Fig.2 Nitrite standard curve of spectrophotometry

2.2 回收实验与精密度

选择一份本底较低的卤肉样品中分别采用离子色谱法和分光光度法添加 3 个不同水平的亚硝酸盐标准溶液(离子色谱法: 0.50、1.00、1.50; 分光光度法: 0.05、0.15、0.20 mg/L)。测定每个浓度平行测定 3 次, 计算加标回收率, 计算出相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。离子色谱法测得的亚硝酸盐的加标回收率为 95.6%~99.5%, RSD 为 1.3%~2.2%; 分光光度法测得的亚硝酸盐的加标回收率为 93.8%~98.9%, RSD 为 2.4%~3.6%。本方法的准确性和精密度均符合实际的检测要求。

2.3 实际样品测定

将从本地区购买的卤肉制品经过 1.2 处理后, 分别采用离子色谱法和分光光度法测定 10 种卤肉制品中亚硝酸盐含量, 每份样品测定 2 次, 结果见表 1~2。从表 1 和表 2 中可知, 样品含量平均值分别在 0.4814~11.80 mg/kg 和 0.5033~11.62 mg/kg 之间, 表明 10 个测定结果亚硝酸盐的含量均低于国家标准 GB 2760—2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》中限量卫生标准(以亚硝酸钠计为 30 mg/kg)。

表 1 离子色谱法测定亚硝酸盐含量结果

Table 1 Determination of nitrite by ion chromatography

样品编号	样品质量/g	含量/(mg/kg)	含量平均值/(mg/kg)	样品编号	样品质量/g	含量/(mg/kg)	含量平均值/(mg/kg)
1-1	5.0005	2.901	2.982	6-1	5.0006	0.4890	0.4814
1-2	5.0012	3.062		6-2	5.0008	0.4739	
2-1	5.0045	8.407	8.686	7-1	5.0011	6.023	6.058
2-2	5.0064	8.966		7-2	5.0023	6.093	
3-1	5.0006	4.742	4.619	8-1	5.0026	11.98	11.80
3-2	5.0009	4.496		8-2	5.0019	11.61	
4-1	5.0012	1.176	1.204	9-1	5.0046	11.20	11.06
4-2	5.0019	1.233		9-2	5.0025	10.93	
5-1	5.0002	0.7740	0.8085	10-1	5.0013	8.860	8.792
5-2	5.0001	0.8430		10-2	5.0008	8.723	

表 2 分光光度法测定亚硝酸盐含量结果

Table 2 Determination of nitrite by spectrophotometry

样品编号	样品质量/g	含量/(mg/kg)	含量平均值/(mg/kg)	样品编号	样品质量/g	含量/(mg/kg)	含量平均值/(mg/kg)
1-1	5.0012	3.053	3.063	6-1	5.0032	0.5257	0.5033
1-2	5.0031	3.073		6-2	5.0011	0.4809	
2-1	5.0083	8.741	8.525	7-1	5.0016	6.780	6.713
2-2	5.0023	8.309		7-2	5.0004	6.646	
3-1	5.0084	4.923	4.912	8-1	5.0041	11.87	11.62
3-2	5.0005	4.902		8-2	5.0022	11.38	
4-1	5.0012	1.396	1.385	9-1	5.0025	10.41	10.64
4-2	5.0026	1.374		9-2	5.0053	10.86	
5-1	5.0085	0.7497	0.7725	10-1	5.0029	8.803	8.669
5-2	5.0042	0.7953		10-2	5.0018	8.535	

3 结论与讨论

本次研究中分别采用离子色谱法和分光光度法测定卤肉制品中亚硝酸盐含量, 2种方法测得的亚硝酸盐浓度分别在 0.00~2.50、0.00~0.30 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 均大于 0.999。加标回收率分别为 95.6%~99.5%、93.8%~98.9%, 相对标准偏差分别为 1.3%~2.2%、2.4%~3.6%。方法的回收率和精密度均达到分析工作要求且测定结果无显著性差异, 两者均符合相应的技术要求。离子色谱法和分光光度法都可以进行亚硝酸盐的测定, 离子色谱法更适合批量样品检测, 可同时检测多种阴离子, 值得关注并推广使用。

参考文献

- [1] 方素珍, 陈春祝, 苏晓鹏. 离子色谱法测定肉制品中的硝酸盐及亚硝酸盐[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(3): 762-771.
FANG SZ, CHEN CZ, SU XP. Determination of nitrate and nitrite in meat products by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2011, 21(3): 762-771.
- [2] 姜莉莉, 李柚. 离子色谱法测定火腿中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(6): 18-20.
JIANG LL, LI Y. Determination of nitrate and nitrite in ham by ion chromatography [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2018, 8(6): 18-20.
- [3] 莫紫梅, 杨黎, 郑娟梅, 等. 离子色谱法测定 FAPAS 比对肉粉样品中亚硝酸盐、硝酸盐含量[J]. 肉类研究, 2018, 32(3): 46-50.
MO ZM, YANG L, ZHENG JM, *et al.* Determination of nitrite and nitrate in meat powder samples from food analysis performance assessment scheme using ion chromatography with suppressed conductivity detection [J]. Meat Res, 2018, 32(3): 46-50.
- [4] 刘姝韵, 谷大海, 王桂瑛, 等. 肉制品中亚硝酸盐替代物的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4582-4587.
LIU SY, GU DH, WANG GY, *et al.* Research progress on nitrite substitute in meat products [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4582-4587.
- [5] 孙迪, 张志国. 低硝肉制品研究进展[J]. 中国调味品, 2016, 41(6): 156-160.
SUN D, ZHANG ZG. Research progress of meat product with low nitrite [J]. Chin Condim, 2016, 41(6): 156-160.
- [6] 徐森, 张倩男, 杨辉, 等. 亚硝胺及前体化合物的致癌效应及其食用安全性研究进展[J]. 癌变·畸变·突变, 2018, 30(1): 76-79.
XU M, ZHANG QN, YANG H, *et al.* Research progress on carcinogenic effect and edible safety of nitrosamines and their precursor compounds [J]. Carcino Genesis·Terato Genesis & Muta genesis, 2018, 30(1): 76-79.
- [7] 郑雯, 李世杰, 彭玉. 奶粉中亚硝酸根和硝酸根的离子色谱测定方法[J]. 河南预防医学杂志, 2017, 28(6): 428-431.
ZHENG W, LI SJ, PENG Y. Determination of nitrite and nitrate in milk powder by suppressed conductivity ion chromatography [J]. Henan J Prev Med, 2017, 28(6): 428-431.
- [8] GB 5009.33—2016 食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
GB 5009.33—2016 National food safety standard-Determination of nitrite and nitrate in food [S].
- [9] 于海英, 李启艳, 王小兵, 等. 离子色谱法测定熟肉制品中溴酸根、亚硝酸根、硝酸盐含量[J]. 药学研究, 2015, 34(4): 206-208.
YU HY, LI QY, WANG XB, *et al.* An ion chromatography method to analyze the contents of BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^- in cooked meat products [J]. J Pharm Res, 2015, 34(4): 206-208.
- [10] 程慰先. 离子色谱法改进后检测肉制品中亚硝酸盐含量[J]. 河南预防医学杂志, 2016, 27(8): 592-593.
CHENG WX. The content of nitrite in meat products was determined by improved ion chromatograph [J]. Henan J Prev Med, 2016, 27(8): 592-593.
- [11] 史乃捷, 巢静波. 离子色谱法测量硝酸根和亚硝酸根国际比对研究[J]. 分析试验室, 2014, 33(8): 967-971.
SHI NJ, CHAO JB. Study on measurement of nitrate and nitrite by ion chromatography in international comparison [J]. Chin J Anal Lab, 2014, 33(8): 967-971.
- [12] 沈银梅, 白婕. 离子色谱法测定卤肉制品中亚硝酸盐和硝酸盐[J]. 肉类工业, 2016, (12): 41-43.
SHEN YM, BAI J. Ion chromatography method determination of nitrite and nitrate in stewed meat products [J]. Meat Ind, 2016, (12): 41-43.
- [13] 刘辉, 巫永华, 秦杰, 等. 超声微波协同萃取-双波长分光光度法测定食品中亚硝酸盐含量[J]. 中国调味品, 2016, 41(9): 126-130.
LIU H, WU YH, QIN J, *et al.* Determination of nitrite content in food by dual wavelength spectrophotometry after ultrasonic and microwave assisted extraction [J]. China Cond, 2016, 41(9): 126-130.
- [14] 卞玲娟, 何浩. 改进分光光度法测定食品中的亚硝酸盐含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1490-1493.
BIAN LJ, HE H. Determination of nitrite in food by an improved spectrophotometry method [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1490-1493.
- [15] 陈霞, 李存英, 范雯婷, 等. 分光光度法测定火腿肠中亚硝酸盐含量的研究[J]. 现代食品, 2017, (17): 100-102.
CHEN X, LI CY, FAN WT, *et al.* Improvement of determination of nitrite in ham sausage [J]. Mod Food, 2017, (17): 100-102.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



李 营, 助理工程师, 主要研究方向为分析检测。
E-mail: 1761083261@qq.com