

# 蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐检测技术研究进展

冷桃花<sup>1</sup>, 万丽佳<sup>2</sup>, 翁史昱<sup>1</sup>, 葛宇<sup>1\*</sup>

(1. 上海市质量监督检验技术研究院/国家食品质量监督检验中心, 上海 200233;  
2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 硝酸盐和亚硝酸盐广泛存在于人们的生活中, 人体外源性硝酸盐的摄入大多来自蔬菜。硝酸盐对人体没有直接危害, 但它可以在人体内的酶和微生物的作用下转化为有毒的亚硝酸盐, 使血液的输氧能力下降, 导致高铁血红蛋白症。蔬菜在人们的日常膳食中占据重要的地位, 检测蔬菜中的硝酸盐含量具有重要的现实意义。本研究对蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的检测技术进展进行了概述和比较, 以期对蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的检测及快速检测技术的发展提供基础参考。

**关键词:** 蔬菜; 硝酸盐; 亚硝酸盐; 检测技术

## Research progress in the detection technology of nitrite and nitrate in vegetables

LENG Tao-Hua<sup>1</sup>, WAN Li-Jia<sup>2</sup>, WENG Shi-Yu<sup>1</sup>, GE Yu<sup>1\*</sup>

(1. Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science Technology, Shanghai 200237, China)

**ABSTRACT:** Nitrate and nitrite widely exist in people's life and most of the exogenous nitrate intake comes from vegetables. Nitrate has no direct harm to human body, but it can be transformed into noxious nitrite under the action of enzyme and microorganism in human body, which can reduce the oxygen delivery capacity of blood and lead to high iron blood red and high protein disease. Vegetables play an important role in people's daily diet. It is of great practical significance to detect the nitrate content in vegetables. This paper summarized and compared the development of the detection technology of nitrate and nitrite in vegetables, in order to provide a basic reference for the detection of nitrate and nitrite in vegetables and the development of rapid detection technology.

**KEY WORDS:** vegetable; nitrate; nitrite; determination technology

## 1 引言

硝酸盐和亚硝酸盐与人类生活密切相关, 硝酸盐会

在人体内酶和微生物的作用下转化为亚硝酸盐。我国国家标准 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[1]</sup>中把硝酸钠和亚硝酸钠作为提色剂和防腐剂。亚

**基金项目:** 上海市科技兴农项目(2019-02-08-00-02-F01153)、上海市科学技术委员会科研计划项目(19DZ2202300)、国家重点研发计划课题项目(2019YFF0217603)

**Fund:** Supported by Shanghai Science and Technology Agriculture Project (2019-02-08-00-02-F01153), Scientific Research Projects of Shanghai Science and Technology Commission (19DZ2202300), and National Key R&D Projects (2019YFF0217603)

\***通讯作者:** 葛宇, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品化妆品分析。E-mail: geyu@sqi.org.cn

\***Corresponding author:** GE Yu, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China. E-mail: geyu@sqi.org.cn

硝酸盐用作食品添加剂,可使蔬菜保持新鲜<sup>[2]</sup>,且具有一定的抗菌抗炎抗氧化作用,可以保护人体的心血管健康<sup>[3]</sup>。但若是亚硝酸盐食用过多,也会对人体健康造成许多不利影响。亚硝酸盐对人体的危害主要有 2 方面,一是亚硝酸盐本身的毒性,它能够把血液中携带氧气的低价铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,使血液失去携带氧气的功能,从而使人出现缺氧中毒症状,严重时还会因呼吸衰竭而危及生命<sup>[4]</sup>;二是它的致癌、致畸作用<sup>[5,6]</sup>。

人体外源性硝酸盐的摄入主要来源于蔬菜。蔬菜是一种易于富集硝酸盐的植物性食品,过量施用氮肥、氮肥配比、长期贮藏、腌渍及不适宜的烹饪方式<sup>[7-12]</sup>均会导致蔬菜内硝酸盐的积累。鉴于蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐对人体健康有着重大的影响,准确测定蔬菜及其制品中硝酸盐和亚硝酸盐的含量具有非常重要的意义。目前,国内外测定硝酸盐和亚硝酸盐的方法很多,主要有光谱法、色谱法和电化学法,本研究对各种检测技术进展进行了概述和比较,以期对蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的检测及快速检测技术的发展提供基础参考。

## 2 光谱法

### 2.1 分光光度法

分光光度法是目前应用较为广泛的检测硝酸盐和亚硝酸盐的方法,其用于测定硝酸盐和亚硝酸盐主要基于与一些检测试剂的反应,按反应原理可分为 Griess 分光光度法、亚硝化分光光度法和催化分光光度法<sup>[13]</sup>。我国国家标准 GB 5009.33-2016《食品安全国家标准 食品中硝酸盐和亚硝酸盐的测定》<sup>[14]</sup>中第二法即为 Griess 分光光度法,其原理是在弱酸条件下,亚硝酸盐与对氨基苯磺酸重氮化,再与盐酸萘乙二胺偶合形成紫红色偶氮化合物,在 538 nm 有特征吸收波长,该方法先检测亚硝酸盐的含量,然后再利用镉柱还原硝酸盐,测定总亚硝酸盐的含量,间接得到硝酸盐含量<sup>[15,16]</sup>。一个多世纪以来,Griess 分光光度法在亚硝酸盐的测定中发挥了重要的作用,虽然该方法成本较低,但灵敏度较差,易受到离子干扰,耦合反应所需时间较长,且蔬菜色素处理不好容易引起检测结果的偏高,存在较大的缺陷。为了克服这些局限,多种改进的 Griess 分光光度法被研究建立。如将 Griess 光度法耦合到流动注射分析系统中,建立流动注射分光光度法测定食品中硝酸盐和亚硝酸盐的检测技术<sup>[17-19]</sup>。Miao 等<sup>[20]</sup>对国标方法进行改良,将对氨基苯磺酸和萘基乙二胺分别修饰在纳米金颗粒上,通过与亚硝酸盐的化学反应使金纳米颗粒发生聚集的方法来测定海带丝中的亚硝酸含量,该方法与传统方法相比,具有专一性、高灵敏度和低检出限等优点,但该方法存在检测线性范围窄的缺点。

亚硝化反应也可用于硝酸盐和亚硝酸盐的检测。通过

指示剂与亚硝酸盐反应生成有色产物,基于此原理建立了亚硝化分光光度法测定蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的方法。苯酚在强酸催化下与亚硝酸盐发生硝化反应,生成黄色有机物,可于 360 nm 处直接测定<sup>[21]</sup>,在此基础上,设计了苯酚分光光度法。叶瑞洪等<sup>[22]</sup>采用苯酚分光光度法测定菠菜、春菜和木耳中的硝酸盐与亚硝酸盐含量,测定结果显示,硝酸盐和亚硝酸盐的检出限分别为 0.25、0.61  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,精密度为 0.424% 和 0.341%,加标回收率为 91.6%~104%,说明该方法具有准确、稳定性高等优点。此外,亚硝酸盐与 6-氨基-1-萘酚-3-磺酸及  $\beta$ -萘酚在强碱性介质中的亚硝化反应<sup>[23]</sup>、亚硝酸盐与 3,3',5,5'-四甲基联苯胺-盐酸氨基葡萄糖体系的亚硝化反应<sup>[24]</sup>均可用于硝酸盐和亚硝酸盐的检测。

基于亚硝酸盐对指示剂或染料氧化还原反应的催化作用的催化分光光度法已被广泛应用于食物、水样中硝酸盐和亚硝酸盐含量的检测<sup>[25-27]</sup>。催化光度法易受阴离子的干扰,且反应条件如反应温度、酸度、反应时间对该方法影响很大。流动注射分析也被广泛应用于催化光度法中,Siavash 等<sup>[28]</sup>基于亚硝酸盐对磺氮 III 与溴酸钾在酸性介质中的氧化还原反应的催化作用,设计了流动注射分析催化分光光度法,通过测量磺胺嘧啶 III 在 570 nm 处吸光度的变化来测定食品中的亚硝酸盐含量。研究表明,亚硝酸盐线性范围为 0.008~3  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 0.35~1.80  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,检出限为 0.006  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,相对标准偏差为 0.88%~1.25%,方法用于实际样品中,结果符合要求。

### 2.2 荧光法

荧光光谱法是基于荧光探针与亚硝酸盐反应时荧光强度的增强或淬灭来检测亚硝酸盐的浓度,常用的检测原理是基于荧光探针与亚硝酸盐的亚硝化反应和重氮偶合反应<sup>[29-31]</sup>。史永强<sup>[32]</sup>以二硫化钼为探针检测了腌菜中亚硝酸盐含量,检测范围为 0.5~40 mg/L,检测限为 0.67 nmol/L,回收率为 92.5%~102.5%,该方法可用于腌渍白菜中亚硝酸盐的实际检测。王琳琳等<sup>[33]</sup>在应用叶绿素荧光光谱技术测定生菜叶片硝酸盐含量的无损检测中,建立了 650~715 nm 波段的叶绿素荧光光谱特征参数与生菜叶片硝酸盐含量的回归模型,决定系数为 0.816,标准误差为 0.147,该方法检测过程不使用化学试剂,无毒、无污染,可以快速无损检测生菜叶片硝酸盐含量。

### 2.3 化学发光法

化学发光法是基于 2 种物质通过化学反应产生电磁辐射的现象而设计的检测方法。化学发光法可分为液相化学发光法和气相化学发光法。液相化学发光法检测亚硝酸盐常见的体系是鲁米诺试剂法,主要根据鲁米诺与其他物质发生氧化还原反应产生化学发光,亚硝酸盐能增强或减弱化学发光强度的原理实现检测。He 等<sup>[34]</sup>运用该原理测

定蔬菜中亚硝酸盐含量,检测范围 0~100  $\mu\text{g/L}$ ,检出限 4  $\mu\text{g/L}$ 。气相化学发光法将硝酸盐和亚硝酸盐还原为氮氧化物与臭氧反应来检测亚硝酸盐含量<sup>[35,36]</sup>,与流动注射分析相结合,分离效率高,检出限低,但较为繁琐,且需要较高燃烧温度。亚硝酸盐可抑制双周期酸-叶酸-铜纳米簇系统在酸性介质中的化学发光信号, Han 等<sup>[37]</sup>据此原理,采用流动注射法成功的测定了腌制蔬菜中的亚硝酸盐含量,检测结果表明,亚硝酸盐线性范围为 1~80  $\mu\text{mol/L}$ ,检出限为 0.0954  $\mu\text{mol/L}$ ,相对标准偏差为 2.34%,方法精确度高。

## 2.4 比色法

比色法目前多应用于硝酸盐、亚硝酸盐的现场快速检测方法,常用的方法是试纸法,将指示剂沉积于试纸上,亚硝酸盐与指示剂发生显色反应,显色程度与亚硝酸盐浓度成正比,观察颜色与标准比色卡比较从而对亚硝酸盐进行定性或半定量分析<sup>[38]</sup>。近几年来,人们将试纸法研究的创新放于对载体材料的改良,同时有望借助于图像软件来解读试纸的显色。Siriwan 等<sup>[39]</sup>用聚乳酸作为一种新的疏水材料一步制备微流控纸基分析装置,用图像软件测量颜色强度,从而得出亚硝酸盐和硝酸盐浓度,检测结果表明,微流控纸基分析装置可在 2 min 内制备,具有较高的重现性和稳定性,硝酸盐和亚硝酸盐的线性范围分别为 10~50、2~10  $\text{mg/L}$ ,检出限分别为 3.6、1.2  $\text{mg/L}$ ,检测时间均在 12 min 内,可用于硝酸盐和亚硝酸盐的快速检测。Xu 等<sup>[40]</sup>基于亚硝酸根与混合显色试剂在纸基微流控装置上的显色反应,测定了腌制蔬菜中亚硝酸盐的含量,该方法制备方便、成本低,在家庭使用食品安全测试中具有潜在的应用前景。也可用检测盒检测亚硝酸盐含量,与试纸法设备有所差异,但原理相同。

光谱法测定硝酸盐和亚硝酸盐优缺点比较如表 1 所示。不同的光谱法测定蔬菜中的硝酸盐和亚硝酸盐具有不同的优缺点,在实际操作过程中要根据不同的要求与条件来选择合适的方法。

## 3 色谱法

### 3.1 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)的分离原理是利用不同物质在流动相和固定相分配系数的不同将各组分分离开来,具有操作简便、抗干扰能力强、线性范围宽、检出限低等优点。Beatrice 等<sup>[41]</sup>提出了一种新的同位素稀释气相色谱法测定蔬菜中硝酸盐的方法,将分析物与  $^{15}\text{N}$  同位素富集的硝酸盐内标混合,三乙氧四氟硼酸盐作为衍生剂,采用气质联用法测定新鲜蔬菜中的硝酸盐含量,检测结果表明,硝酸盐的线性范围为 0.01~10  $\text{mg/g}$ ,检出限为 0.002  $\text{mg/g}$ ,采用同位素稀释量定量,获得了高精度的可追踪结果。何浩等<sup>[42]</sup>采用顶空气相色谱法测定烟笋、外婆菜中亚硝酸含量,向烟笋、外婆菜样品处理液中先后加入环己基氨基磺酸钠溶液和硫酸溶液,在顶空瓶中发生重氮化反应,以衍生产物环己烯作为目标产物,定量分析,亚硝酸盐检测范围 0.001~0.200  $\text{mg/L}$ ,回收率 90.7%~91.9%,该方法检出限低,线性范围宽,但回收率偏低。

### 3.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)在食品检测中的应用十分广泛,具有进样量小、准确度高、灵敏度高、操作简便等特点<sup>[43]</sup>。Diegodos 等<sup>[44]</sup>采用荧光检测的反相高效液相色谱法对美国和巴西不同地区的甜菜根中硝酸盐和亚硝酸盐含量进行了定量,荧光波长激发波长 375 nm,发射波长 415 nm,检测结果表明,硝酸盐和亚硝酸盐的线性范围为 0.125~4  $\mu\text{mol/L}$ ,相关系数分别为 0.9999、0.9997,比 Griess 分光光度法灵敏。张会亮等<sup>[45]</sup>使用对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺进行衍生化,将液相色谱和质谱联用法用于咸菜中亚硝酸盐的测定,结果表明,亚硝酸盐检测范围为 2~200  $\mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差 <5%,回收率为 85.0%~101.3%,该方法快速、准确、灵敏,满足实际检测的要求。

表 1 光谱法测定硝酸盐和亚硝酸盐优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages between nitrate and nitrite by spectroscopic method

方法名称	优点	缺点
紫外分光光度法	操作简单、检出限低	干扰大、准确度不高
Griess 分光光度法	选择性高、操作简单、检出限低	易受干扰、灵敏度低、试剂有毒
亚硝化分光光度法	准确,稳定性高,简单	易受干扰
催化分光光度法	操作简便,精密度高,选择性高	耗时,易受离子干扰,需要严格控制反应条件
比色法	体积小、便于携带、检测方便、成本低廉	灵敏度较低
荧光光谱法	灵敏度高,选择性高,操作简便	荧光不稳定,容易自猝灭
化学发光法	设备简单,灵敏度高,检测限低,可在线分析	易受其他离子的干扰,所用试剂也具有一定的危险性

### 3.3 离子色谱法

离子色谱法(ion chromatography, IC)具有操作简单、准确、快速灵敏、干扰少、无污染、分离度高、省时省力等优点, 适合蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的批量检测。张文婷等<sup>[46]</sup>采用离子色谱-电导检测法测定了蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量, 并对色谱条件进行了优化, 选用 45 °C 柱温和 5 mmol/L NaOH 溶液做淋洗液, 结果表明, 硝酸盐和亚硝酸盐检出限分别为 4.0、0.4 mg/kg, 灵敏度高, 回收率好, 适合蔬菜样品检测。Aneta 等<sup>[47]</sup>应用离子交换色谱-电导检测法测定了甜菜浆中硝酸盐和亚硝酸盐含量, 硝酸盐和亚硝酸盐的线性范围分别为 0.1~50、0.05~15 mg/L, 相关系数分别为 0.9998、0.9999, 检出限分别为 0.046、0.015 mg/L, 方法灵敏度高。

### 3.4 毛细管电泳法

毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)是利用高压电场, 以电渗流为驱动力, 毛细管为分离通道, 依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的电泳分离分析方法。李秀明等<sup>[48]</sup>采用高效毛细管电泳-直接紫外法在 214 nm 处测定了果蔬中的硝酸盐和亚硝酸盐含量。结果表明硝酸盐和亚硝酸盐在 6 min 内可以达到良好的分离, 线性范围较宽, 检出限分别为 0.69 和 0.50 μg/mL, 相关系数均在 0.99 以上, 与国标法测定结果相一致。Della 等<sup>[49]</sup>以硫氰酸酯为内标, 以水和四硼酸钠萃取待测物, 使用毛细管电泳法测定食品中的硝酸盐和亚硝酸盐含量, 检测结果表明, 硝酸盐分析可在 30 s 内完成, 分析性好。

综上所述, 采用色谱法测定蔬菜中硝酸盐与亚硝酸盐具有简便、快速、精确度高等优点, 不同的方法具有不同的特点(表 2), 使得蔬菜中硝酸盐与亚硝酸盐含量的测定方法有了更多的选择。

## 4 电化学法

电化学检测方法因其仪器简单廉价, 重现性好且可以重复利用引起广泛关注。铂、金、铜、金刚石、玻碳和过渡金属氧化物均可作为电极检测硝酸盐和亚硝酸盐含量, 但裸露电极表面易与环境发生反应, 从而降低灵敏度和准确性, 需对电极进行修饰。纳米粒子具有较大的比表面积从而具有更高的催化效率和灵敏度, 将电极修饰至纳米级别对硝酸盐进行测量受到广泛关注, 近些年研究出的修饰电极有金属和金属氧化物纳米粒子和纳米团簇、碳纳米管、壳聚糖、有机和无机电聚合膜、溶胶-凝胶以及这些材料的修饰和组合<sup>[50]</sup>。其中, 碳纳米管和金属纳米粒子是应用较为广泛的 2 种修饰材料, 碳纳米管具有独特的吸附能力、良好的导电性和较高的化学稳定性, 可用于开发敏感的亚硝酸盐传感器<sup>[51]</sup>, 金属纳米粒子, 如金、铜、镍和银纳米粒子, 由于其表面积比大, 具有更高的催化效率, 可用来增加电化学活性, 使电极表现出良好的性能, 如高有效比表面积和良好的生物相容性。Hasan 等<sup>[52]</sup>将铜金属纳米粒子修饰在多壁碳纳米管还原石墨烯氧化物纳米片上, 制备一种新型电化学传感器, 结果表明硝酸盐和亚硝酸盐的线性范围为 0.1~75 μmol/L, 检出限分别为 20 和 30 nmol/L, 相关系数为 0.999, 相对标准偏差分别为 2.1%、2.0%, 重复性好, 可用于食品中硝酸盐和亚硝酸盐的测定。Zhe 等<sup>[53]</sup>在碳布上负载亚铁硒化物纳米棒, 从而得到一种用于检测亚硝酸盐的自支撑电极, 该电极灵敏度高, 亚硝酸盐的检出限为 0.07 μmol/L, 线性范围为 0.625~6775.5 μmol/L, 可用来检测蔬菜中亚硝酸盐含量, 具有良好的重现性和稳定性。尽管修饰电极在亚硝酸盐测定中应用广泛, 但也易受到复杂样本的干扰, 仍需进一步改进。

表 2 色谱法测定硝酸盐和亚硝酸盐优缺点比较

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of determination of nitrate and nitrite by chromatography

方法名称	优点	缺点
气相色谱法	操作简便、抗干扰能力强、线性范围宽	衍生试剂昂贵
高效液相色谱法	进样量小、准确度高、灵敏度高、操作简便	易受干扰、试剂有毒
离子色谱法	操作简单、准确、快速灵敏、干扰少、无污染	仪器昂贵、前处理复杂
毛细管电泳法	分离效率高、运行时间短、注入体积小、样品量低、同时分析多种阴离子	容量受限、毛细管直径小、毛细管壁易吸附蛋白质

## 5 结论与讨论

本研究对光谱法、色谱法和电化学法检测蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的研究进展进行了综述。目前,应用最为广泛的 Griess 分光光度法因选择性和重现性好、操作简单,试验器材较为普遍。而基于比色的快速检测法操作简单、方便,但却不能消除杂质的干扰和屏蔽作用。色谱法快速、准确、灵敏度和精密度高,需要相应的仪器设备。随着科学技术的发展,电化学与纳米材料相结合的方法也逐渐发展起来。将光谱法、色谱法和电化学法的技术加入到快速检测法中,使大型仪器微型化将成为未来研究的热点,具有较大的发展空间。硝酸盐和亚硝酸盐含量的测定无论是对于人体代谢产物的临床分析评价,或是对于果蔬营养品质的鉴定都具有重要的实际意义。随着分析新方法和新技术的不断出现和发展,蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的检测方法也会更加多元化。可以预见,现代仪器自动化和测试技术的发展、普及和完善,必将使蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐的分析研究更加完善。

## 参考文献

- [1] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for use of food additives [S].
- [2] 李婷. 正确认识食物中的亚硝酸盐[J]. 现代食品, 2019, (14): 96-99.  
Li T. Correct understanding of nitrite in food [J]. Mod Food, 2019, (14): 96-99.
- [3] Bahadoran Z, Ghasemi A, Mirmiran P, et al. Beneficial effects of inorganic nitrate/nitrite in type 2 diabetes and its complications [J]. Nutr Metab, 2015, (12): 16.
- [4] Kroupova H, Machova J, Svobodova Z. Nitrite influence on fish: A review [J]. Vet Med, 2005, 50(11): 461-471.
- [5] Ivankovic S. Teratogenic and carcinogenic effects of some chemicals during perinatal life in rats, Syrian golden hamsters, and minipigs [J]. Nat Cancer Inst Monogr, 1979, (51): 103.
- [6] Luo S, Wu B, Xiong X, et al. Short-term toxicity of ammonia, nitrite, and nitrate to early life stages of the rare minnow (*Gobocypris rarus*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2016, 35(6): 1422-1427.
- [7] 程晓彬, 王金苗, 于江莲. 氮肥减量施用对小白菜生长的影响[J]. 现代园艺, 2019, (21): 5-6.  
Cheng XB, Wang JM, Yu JL. Effects of nitrogen reduction on the growth of pakchoi [J]. Mod Hortic, 2019, (21): 5-6.
- [8] 刘思思, 李静, 赵芸. 蔬菜中亚硝酸盐及硝酸盐含量变化情况研究[J]. 现代食品, 2019, (16): 154-157.  
Liu SS, Li J, Zhao Y. Changes of nitrite and nitrate in vegetables [J]. Mod Food, 2019, (16): 154-157.
- [9] 朱文娟, 翁嘉, 陈文财, 等. 惠州梅菜中亚硝酸盐含量的研究[J]. 中国农学通报, 2020, (4): 151-155.  
Zhu WJ, Weng J, Chen WC, et al. Study on the nitrate content of plum vegetable in Huizhou [J]. China Agric Bull, 2020, (4): 151-155.
- [10] Hachiya T, Sakakibara H. Interactions between nitrate and ammonium in their uptake, allocation, assimilation, and signaling in plants [J]. J Exp Bot, 2017, 68(10): 2501-2512.
- [11] 吴兴雨, 雷蕾, 曹阔, 等. 烹调方法和贮藏方式对香椿和圆生菜中亚硝酸盐含量的影响[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2019, 35(11): 40-45.  
Wu XY, Lei L, Cao K, et al. Effects of cooking method and storage mode on nitrite content in *Toona sinensis* and round vegetable [J]. J North Hebei Univ (Nat Sci Ed), 2019, 35(11): 40-45.
- [12] Hamzeh S, Afshin M, Reza R, et al. The nitrate content of fresh and cooked vegetables and their health-related risks [J]. PLoS One, 2020, 15(1): e0227551.
- [13] Wang QH, Yu LJ, Li Y, et al. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review [J]. Talanta, 2017, (165): 709-720.
- [14] 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].
- [15] Ferreira IM, Silva S. Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse: Phase high performance liquid chromatography/diode array detector [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1598-1602.
- [16] Zahra B, Parvin M, Sajad J, et al. Nitrate and nitrite content of vegetables, fruits, grains, legumes, dairy products, meats and processed meats [J]. J Food Compos Anal, 2016, (51): 93-105.
- [17] Wang S, Lin KN, Chen NW, et al. Automated determination of nitrate plus nitrite in aqueous samples with flow injection analysis using vanadium (III) chloride as reductant [J]. Talanta, 2016, (146): 744-748.
- [18] 任乃林, 李红. 流动注射法测定蔬菜中的硝酸盐和亚硝酸盐含量[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 272-273.  
Ren NL, Li H. Determination of nitrate and nitrite in vegetables by flow injection [J]. Food Sci, 2009, 30(16): 272-273.
- [19] Adrian AC, Surendra P. Flow injection analysis of nitrate and nitrite in commercial baby foods [J]. Food Chem, 2016, (197): 503-508.
- [20] Miao PD, Liu ZD, Guo J, et al. A novel ultrasensitive surface plasmon resonancebased nanosensor for nitrite detection [J]. RSC Adv, 2019, (9): 17698.
- [21] 周仁公. 1,3-二羟基苯酚分光光度法测定微量亚硝酸离子[J]. 分析化学, 1992, 20(10): 12-29.  
Zhou RG. 1,3-Determination of trace nitrite ion by dihydroxyphenol spectrophotometry [J]. Chin J Anal Chem, 1992, 20(10): 12-29.
- [22] 叶瑞洪, 林谦. 苯酚分光光度法测定食品中硝酸盐与亚硝酸盐[J]. 闽江学院学报, 2010, 31(2): 111-114.  
Ye RH, Lin Q. Determination of nitrate and nitrite in food by phenol

- spectrophotometry [J]. *J Minjiang Univ*, 2010, 31(2): 111–114.
- [23] Deb MK, Thakur M, Khande P. Determination of nitrite, nitrate and total nitrogen in vegetable samples [J]. *Bull Chem Soc Ethiopia*, 2007, 21(3): 445–450.
- [24] Chen YY, Zhao CX, Yue GZ, *et al.* A highly selective chromogenic probe for the detection of nitrite in food samples [J]. *Food Chem*, 2020, 31(7): 126361.
- [25] Zhang ZQ, Gao LJ, Zhan HY, *et al.* Catalytic simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate with a flow injection system [J]. *Anal Chim Acta*, 1998, 370(1): 59–63.
- [26] Ghasemi J, Jabbari A, Amini A, *et al.* Kinetic spectrophotometric determination of nitrite based on its catalytic effect on the oxidation of methyl red by bromate [J]. *Anal Lett*, 2004, (37): 2205–2214.
- [27] Tomiyasu Y, Konagayoshi K, Anazawa H, *et al.* A kinetic method for the determination of nitrite by its catalytic effect on the oxidation of chlorpromazine with nitric acid [J]. *Anal Sci*, 2001, (17): 1437–1440.
- [28] Siavash N, Razieh M. Flow injection kinetic spectrophotometric method for the determination of trace amounts of nitrite [J]. *Talanta*, 2009, (79): 1149–1153.
- [29] 史如意. 基于等离子体光催化反应的亚硝酸盐表面增强拉曼光谱快速检测[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Shi RY. Rapid detection of nitrite surface-enhanced Raman spectroscopy based on plasma ret photocatalytic reaction [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [30] Lin HT, Ding LY, Zhang BY, *et al.* Detection of nitrite based on fluorescent carbon dots by the hydrothermal method with folic acid [J]. *Royal Soc Open Sci*, 2018, (5): 172419.
- [31] Zang MH, Rao L, Huang HM, *et al.* A strong green fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of nitrite ions based on phosphorus and nitrogen co-doped carbon quantum dots [J]. *Sensors Actuat B*, 2018, 26(2): 555–561.
- [32] 史永强. 二硫化钼荧光探针快速检测腌渍蔬菜中亚硝酸盐含量研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- Shi YQ. Rapid detection of nitrite content in pickled vegetables by molybdenum disulfide fluorescent probe [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [33] 王琳琳, 于海业, 张蕾, 等. 基于叶绿素荧光光谱的生菜硝酸盐含量检测[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(14): 279–283.
- Wang LL, Yu HY, Zhang L, *et al.* Detection of nitrate content in lettuce based on chlorophyll fluorescence spectrum [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2016, 32(14): 279–283.
- [34] He D, Zhang Z, Huang Y, *et al.* Chemiluminescence microflow injection analysis system on a chip for the determination of nitrite in food [J]. *Food Chem*, 2007, 101(2): 667–672.
- [35] Amini MK, Pourhossein M, Talebi M. A chemiluminescence flow injection system for nitrite ion determination [J]. *J Iran Chem Soc*, 2005, 2(4): 305–314.
- [36] Alyssa G, Joanna Z, Mark E. Comparison of electrochemical nitric oxide detection methods with chemiluminescence for measuring nitrite concentration in food samples [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, (1077): 167–173.
- [37] Han SQ, Chen XX. Copper nanoclusters-enhanced chemiluminescence for folic acid and nitrite detection [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2019, (210): 315–320.
- [38] 郭娟. 试纸法在蔬菜亚硝酸盐检测中的应用研究进展[J]. *食品安全导刊*, 2019, (6): 96.
- Guo J. Research progress in the application of test paper method in the detection of nitrite in vegetables [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (6): 96.
- [39] Siriwan T, Supattra A, Pitchayatida C. One-step polylactic acid for simultaneous detection of nitrite and nitrate in food samples [J]. *Chemosensors*, 2019, 7(44): 7030044.
- [40] Xu CX, Zhong MH, Wu YY, *et al.* Paper-based microfluidic device for determination of nitrite in pickled vegetables [J]. *Asian J Chem*, 2014, 26(14): 4330–4334.
- [41] Beatrice C, Massimo O, Enea P. Rapid determination of nitrate in vegetables by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2017, (980): 33–40.
- [42] 何浩, 陈幸莺, 孙映球, 等. 顶空-气相色谱法测定食品中亚硝酸盐[J]. *食品与机械*, 2017, 33(1): 55–58.
- He H, Chen XY, Sun YQ, *et al.* Determination of nitrite in food by headspace gas chromatography [J]. *Food Mach*, 2017, 33(1): 55–58.
- [43] 潘永桐. 浅谈高效液相色谱在食品检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2019, (3): 116.
- Pan YT. Application of high performance liquid chromatography in food detection [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (3): 116.
- [44] Diegodos SB, Carlos AC, Vânia M, *et al.* Quantitative and comparative contents of nitrate and nitrite in *Beta vulgaris* L. by reversed-phase high-performance liquid chromatography-fluorescence [J]. *Food Anal Methods*, 2016, (9): 1002–1008.
- [45] 张会亮, 苗贝贝, 黄传峰, 等. 液相色谱-串联质谱法测定火腿肠和咸菜中亚硝酸盐含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(20): 5313–5318.
- Zhang HL, Miao BB, Huang CF, *et al.* Determination of nitrite in ham and salted cabbage by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(20): 5313–5318.
- [46] 张文婷, 陆秋艳. 总膳食中硝酸盐和亚硝酸盐的测定[J]. *海峡药学*, 2018, 30(4): 57–60.
- Zhang WT, Lu QY. Determination of nitrite and nitrate in total dietary [J]. *Strait Pharm J*, 2018, 30(4): 57–60.
- [47] Aneta AC, Paulina B, Maciej W. The use of ionic chromatography in determining the contamination of sugar by-products by nitrite and nitrate [J]. *Food Chem*, 2018, (240): 648–654.

- [48] 李秀明, 马丽珍. HPCE 法同时检测果蔬及肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐含量[J]. 食品科学, 2018, 39(12): 301-307.  
Li XM, Ma LZ. HPCE method for simultaneous detection of nitrate and nitrite in fruits, vegetables and meat products [J]. Food Sci, 2018, 39(12): 301-307.
- [49] Della BF, Pereira LM, Siqueira MA, *et al.* A sub-minute CZE method to determine nitrate and nitrite in meat products: An alternative for routine analysis [J]. Meat Sci, 2016, (119): 62-68.
- [50] Li DL, Wang T, Li Zhen, *et al.* Application of graphene-based materials for detection of nitrate and nitrite in water-A review [J]. Sensors, 2020, 20(54): s20010054.
- [51] Li XJ, Ping JF, Ying YB. Recent developments in carbon nanomaterial-enabled electrochemical sensors for nitrite detection [J]. Trend Anal Chem, 2019, (113): 1-12.
- [52] Hasan B, Ali H, Mosayeb R, *et al.* Composite of Cu metal nanoparticles-multiwall carbon nanotubes-reduced graphene oxide as a novel and high performance platform of the electrochemical sensor for simultaneous determination of nitrite and nitrate [J]. J Hazard Mater, 2017, (324): 762-772.
- [53] Zhe T, Li R, Wang Q, *et al.* In situ preparation of FeSe nano rods-functionalized carbon cloth for efficient and stable electrochemical detection of nitrite [J]. Sens Actuat B Chem, 2020, (321): 128452.

(责任编辑: 李磅礴)

### 作者简介



冷桃花, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全与检测。  
E-mail: length@sqi.org.cn



葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品化妆品分析。  
E-mail: geyu@sqi.org.cn