柱后衍生-离子色谱-紫外检测法测定食品中 亚硝酸盐含量

冷桃花,施依文,杨晋青, 葛 宇*

(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)

摘 要:目的 建立柱后衍生-离子色谱-紫外检测法测定食品中亚硝酸盐含量的分析方法。**方法** 样品用水进 行超声提取,采用亚铁氰化钾-乙酸锌溶液沉淀后离心过滤,样品溶液中的亚硝酸盐经离子色谱分离后在酸性条 件下与对氨基苯磺酸及 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐偶合生成紫红色染料,紫外检测器在 538 nm 波长下检测,外 标法定量。结果 以 KOH 溶液为流动相,亚硝酸盐在 0.001~0.100 mg/L 质量浓度范围内线性良好,检出限低至 0.05 mg/kg,食品样品中亚硝酸盐的加标回收率在 90.4%~109.0%之间,6 次重复测量的相对标准偏差均小于 10%。结论 本方法具有灵敏度高、特异性强、前处理简便等优点,适合于各种类型样品中亚硝酸盐的检测。 关键词:亚硝酸盐;离子色谱;柱后衍生;紫外检测法

Determination of nitrite in food by post-column derivatization-ion chromatography-ultraviolet detection

LENG Tao-Hua, SHI Yi-Wen, YANG Jin-Qing, GE Yu*

[Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research/National Food Quality Supervision and Inspection Center (Shanghai), Shanghai 200233, China]

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of nitrite content in food by post-column derivatization-ion chromatography-ultraviolet detection. **Methods** The samples were extracted by ultrasonic with water, precipitated with potassium ferrocyanide-zinc acetate solution and filtered by centrifugation, the nitrite in the sample solution was separated by ion chromatography, and derivatizated with *p*-aminobenzene sulfonic acid and N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride under acidic conditions to form a purple dye, and then detected by ultraviolet detector at 538 nm, and quantified by external standard method. **Results** With KOH solution as the mobile phase, the linearity of nitrite was good in the mass concentration range of 0.001–0.100 mg/L, and the limits of detection were as low as 0.05 mg/kg, the spiked recoveries of nitrite in food samples were in the range of 90.4%–109.0%, and the relative standard deviations of the 6 repeated measurements were all less than 10%. **Conclusion** This method has the advantages of high sensitivity, high specificity and easy pretreatment, and is suitable for the detection of nitrite in various types of samples.

KEY WORDS: nitrite; ion chromatography; post-column derivatization; ultraviolet detection

基金项目: 上海市科技兴农项目(2019-02-08-00-02-F01153)

Fund: Supported by the Shanghai Agriculture Applied Technology Development Program (2019-02-08-00-02-F01153)

^{*}通信作者: 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

^{*}Corresponding author: GE Yu, Ph.D, Professor, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Xuhui District, Shanghai 200233, China. E-mail: geyu@sqi.org.cn

0 引 言

亚硝酸盐作为一种常见的食品添加剂,与人类生活 密切相关,我国 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品 添加剂使用标准》中把硝酸钠和亚硝酸钠作为提色剂和防 腐剂。亚硝酸盐用作食品添加剂,可使蔬菜保持新鲜^[1],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^[2-3],但若是亚硝酸盐食用过多,易出现中毒症状, 严重时可致死。亚硝酸盐对人体的危害主要有两方面,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^[4-5];二是其致癌、致畸作用^[6-7]。

鉴于亚硝酸盐的毒性,针对亚硝酸盐的检测研究也很 多^[8],主要有分光光度法^[9-11]、液相色谱法^[12-14]、离子色谱 法^[15-17]、电化学法^[18-20]等。我国 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》第一法离 子色谱法在检测过程中存在很多问题,包括样品前处理过 程中样品溶液浑浊、氯离子干扰等问题,导致样品前处理过 程比较烦琐、需要经 C18小柱、Ag 柱、钠柱净化,且因氯离 子的干扰导致对柱效要求较高。亚硝酸盐的重氮偶合反应是 目前应用研究最多最早的亚硝酸盐检测方法[21-24],人们对 重氮化及偶合反应试剂进行了系统的研究, 认为芳胺中对 硝基苯胺、对氨基苯磺酰胺、对氨基苯磺酸(sulfanilic acid, SA)优于其他重氮化芳胺试剂, N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐 [N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride, NEDD] 为 最佳偶合试剂[25-28],但目前这些重氮化及偶合反应多采用 光谱法检测,针对颜色较深或浑浊度较高的样品还是存在 较大的干扰, 且检出限较高。本研究利用离子色谱法先对样 品中的亚硝酸盐进行分离, 然后采用 GB 5009.33—2016 第 二法中试剂 SA 和 NEDD 为衍生试剂,建立柱后衍生-离子 色谱分离-紫外检测法测定食品中亚硝酸盐含量的新技术, 以期为相关研究提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

5000+型 ICS DC 离子色谱仪带紫外检测器和氢氧化 钾淋洗系统、Dionex Ionpac TM As11-HC (250 mm×4 mm, 4.6 µm)色谱柱(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); TB114 型万分位电子分析天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公 司]; SK8210LHC 型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限 公司); DIGTOR21 离心机(德国 WIGGENS 公司)。

亚硝酸盐溶液(以亚硝酸钠计, 200 mg/L)、乳粉(实物 标样)(国家标准物质中心); 超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm, 美国 Millipore 公司); 对氨基苯磺酸、磷酸、N-(1-萘基)- 乙二胺二盐酸盐、亚铁氰化钾、乙酸锌(优级纯,国药集团 化学试剂有限公司); 0.22 μm 水性滤膜针头滤器(迪马科技 有限公司)。

本实验所用的灭菌乳、酱油、奶酪、萝卜干等样品均 为市场随机采购。

1.2 仪器工作条件

色谱柱: Dionex IonpacTM As11-HC (250 mm×4 mm, 4.6 μm); 流动相: 氢氧化钾溶液; 梯度: 0~10 min, 30 mmol/L 氢氧化钾溶液; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 °C; 衍生液流速: 0.3 mL/min; 检测波长: 538 nm; 进样体积: 100 μL。

1.3 样品前处理方法

称取 1 g 左右样品(精确到 0.001 g), 置于 50 mL 离心 管中, 加水 40 mL, 涡旋混匀, 超声提取 30 min 后加入 106 g/L 亚铁氰化钾溶液和 220 g/L 乙酸锌溶液各 1 mL, 定 容, 涡旋混匀, 5000 r/min 离心 5 min, 取上清液经 0.22 μm 水性滤膜针头滤器过滤后上机分析。

2 结果与分析

2.1 样品前处理过程的优化

GB 5009.33—2016 第一法中,由于肉、蛋、鱼等脂肪 含量比较高,在提取过程中样品溶液比较浑浊,在样品处理 过程中很难过柱;而针对乳及乳制品,3%的乙酸溶液很难 让样品完全沉淀,导致样品溶液比较浑浊。而针对高盐样品 如酱腌菜类、腌腊肉、酱油等,由于氯离子过高,尽管采用 了银柱进行处理,还是会因为氯离子含量过高导致氯离子 和亚硝酸盐不能完全分离;这些情况都会对亚硝酸盐的测 定产生干扰。本研究采用 GB 5009.33—2016 第二法中的沉 淀剂亚铁氰化钾-乙酸锌溶液作为沉淀剂,各种类型的样品 沉淀效果均很好,样品溶液澄清。但如果采用 GB 5009.33—2016 第一法中的仪器条件进行分离, 沉淀剂会对 部分样品的亚硝酸盐产生干扰,甚至导致基线漂移。如图 1A 所示, 酱油样品采用亚铁氰化钾-乙酸锌溶液作为沉淀处 理,样品经 C₁₈小柱、Ag 柱、钠柱净化后采用离子色谱分离, 电导检测器检测,结果显示,亚硝酸盐的色谱图出现明显的 基线漂移, 且亚硝酸盐的峰出现严重拖尾, 而同样采用亚铁 氰化钾-乙酸锌溶液作为沉淀剂处理的样品无需经 C18小柱、 Ag 柱、钠柱净化, 直接采用柱后衍生方法检测, 亚硝酸盐色 谱峰具有专一性, 且峰型对称, 几乎没有干扰(图 1B)。本研 究采用亚铁氰化钾-乙酸锌溶液作为沉淀剂, 以柱后衍生技 术进行检测,将消除干扰,提高亚硝酸盐的特异性。

2.2 衍生试剂浓度的优化

GB 5009.33—2016 第二法中亚硝酸盐在酸性条件下 与 SA 重氮化后,再与 NEDD 耦合形成紫红色的染料,在

538 nm 有较好的吸收。本研究旨在提高食品中亚硝酸盐的 检测灵敏度、减少试剂的耗费,分别选取了质量浓度为 0.005、0.200、1.000 mg/L 的亚硝酸钠溶液,用于优化 SA、 NEDD 和酸的质量浓度。

2.2.1 NEDD 质量浓度的选择

在SA质量浓度为40g/L和磷酸质量浓度为100mL/L(体积比)的条件下,比较了NEDD质量浓度为0.10、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00g/L时亚硝酸盐的单位浓度响应值变化情况。结果显示,随着NEDD质量浓度的增加,亚硝酸盐的单位浓度响应值(峰面积/质量浓度,以下均称单位浓度响应值)逐渐增大,质量浓度为0.005和0.200mg/L的亚硝酸盐

溶液在 NEDD 质量浓度达到 1.50 g/L 时单位浓度响应值最 大,而 1.000 mg/L 的亚硝酸盐溶液在 NEDD 质量浓度达到 2.00 g/L 时单位浓度响应值最大(图 2A)。之后,随着 NEDD 质量浓度的继续增加,亚硝酸盐的单位浓度响应值略微下降, 最终趋于平稳,且随着 NEDD 含量的增加,亚硝酸盐的基 线也逐渐平稳(图 2B)。实验结果表明, NEDD 的最佳质量 浓度与样液中亚硝酸盐的含量相关,亚硝酸盐含量越高, 发生衍生反应所耗费的 NEDD 质量浓度越高。考虑到食品 中亚硝酸盐限量最大为不超过 30 mg/kg 及减少试剂的使 用等绿色生产需求,本研究选择 1.50 g/L NEDD 为作为亚 硝酸盐检测的耦合浓度。







图 2 NEDD 质量浓度对亚硝酸盐的单位浓度响应值的影响(A) (n=3)及基线噪音比较(B)(亚硝酸盐质量浓度 0.005 mg/L) Fig.2 Effects of NEDD mass concentrations on unit concentration response values of nitrite (A) (n=3) and baseline noise comparison (B) (nitrite mass concentration 0.005 mg/L)

2.2.2 SA质量浓度的选择

在 NEDD 质量浓度为 1.50 g/L 和磷酸质量浓度为 100 mL/L(体积比)的条件下,比较了质量浓度 1.0、5.0、 10.0、20.0、30.0、40.0、45.0、50.0、55.0 g/L 的 SA 溶液 对亚硝酸盐灵敏度的影响。由图 3A 可知, 随着 SA 质量浓 度的增加, 亚硝酸盐的单位浓度响应值逐渐增大, 至质量 浓度 45.0 g/L 左右时单位浓度响应值最大, 随后逐渐趋于平 稳。亚硝酸盐含量越低,单位浓度响应值增加越快,越容易 达到平衡。当 SA 质量浓度达到 40.0 g/L 以上后, 0.005 mg/L 的亚硝酸盐的单位浓度响应值开始保持在一定范围内,在 55.0 g/L 时有一个短暂下降, 其原因可能为亚硝酸盐含量过 低, 而 SA 质量浓度过高, 已生成的重氮盐与未反应的 SA 之间发生进一步的反应, 生成副产物重氮氨基化合物, 降低 了重氮盐的产率,从而影响了最终检测结果^[29-30]。另外、随 着 SA 质量浓度逐渐增高,其在酸性条件下溶解性逐渐降低, 谱图的基线噪音逐渐增大, SA 质量浓度低于 45.0 g/L 时, 其 基线噪音低于0.3 mAU, 而SA质量浓度达到50.0 g/L时, 其 基线噪音达到了 0.4 mAU(图 3B), 影响亚硝酸盐的峰积分。 综合亚硝酸盐的灵敏度和基线噪音,本研究选择衍生试剂 对氨基苯磺酸的质量浓度为45.0g/L。

2.2.3 磷酸质量浓度的选择

酸在重氮化反应中的作用是溶解 SA 和与亚硝酸钠作 用生成亚硝酸,且重氮化反应中生成的重氮盐在酸性水溶 液中也比较稳定。在 NEDD 质量浓度为 1.50 g/L 和 SA 为 45.0 g/L 的条件下,探索了盐酸、磷酸及醋酸等几种酸对 SA 的溶解性。实验结果表明, SA 在盐酸、醋酸中溶解性 比较低,难以达到实验的要求,而磷酸的加入能增加 SA 的溶解性。随后,本研究比较了磷酸质量浓度分别为 20、 30、40、50、60、80、100、120 mL/L(体积比)的磷酸对亚 硝酸盐灵敏度的影响。研究表明,随着磷酸质量浓度的增 加,亚硝酸盐的单位浓度响应值迅速增大,至质量浓度为 60 mL/L 左右时,单位浓度响应值达到最大,之后逐渐趋 于平稳(图 4A)。在亚硝酸盐质量浓度为 0.005 mg/L、磷酸 质量浓度为 60 mL/L 时响应达到最大,随后降低,可能是因 为酸度太大导致游离胺的质量浓度降低,重氮化反应速率降 低等。而在磷酸质量浓度低于 60 mL/L 时,亚硝酸盐的单位 浓度响应较低,可能是因为酸度不足导致生成的重氮盐与未 反应的芳香胺发生不可逆的自偶合反应或重氮盐在酸度较低 情况下容易分解等造成的。当衍生溶液中磷酸的质量浓度较 低时,亚硝酸盐检测的基线噪音较大,且随着磷酸质量浓度 的增加,基线噪音逐渐降低(图 4B),可能是由于酸度较低, SA 及重氮化产物的溶解性下降导致的。综合亚硝酸盐的灵敏 度和基线噪音,本研究选择磷酸的体积比为 60 mL/L。

2.3 衍生液流速的选择

由于衍生溶液采用三通引入,衍生溶液引入管的压力大 小也会影响基线噪音,而衍生液的流速直接决定了衍生液管路 的压力。本研究比较了衍生液流速分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、 0.5 mL/min 时亚硝酸盐的单位浓度响应值和基线噪音的变化。 研究表明,衍生溶液流速较低时,亚硝酸盐的单位浓度响应值 不高,尤其浓度比较高的亚硝酸盐溶液,造成响应较低的原因 可能是衍生反应不完全。而随着流速的增大,亚硝酸盐的单位 浓度响应逐渐增大,至 0.3 mL/min 时达到一个最佳状态(图 5A)。但是流速超过 0.3 mL/min 后,亚硝酸盐的基线噪音也逐 渐增大(图 5B)。因此,为了保证亚硝酸盐足够的灵敏度和衍生 反应的效率,本研究选择衍生液流速为 0.3 mL/min。

2.4 方法的线性范围、检出限与加标回收率

在最优化的实验条件下,配制质量浓度分别为 0.001、 0.005、0.010、0.020、0.040、0.080、0.100 mg/L 的亚硝酸钠 标准溶液,将各个浓度标准溶液分别注入仪器中,以亚硝酸 钠质量浓度为横坐标(*X*, mg/L),对应的峰面积为纵坐标(*Y*)绘 制标准曲线,得出亚硝酸盐在 0.001~0.100 mg/L 质量浓度范 围内线性方程是 *Y*=0.3123*X*,线性相关系数 *r*² 大于 0.995。



图 3 SA 质量浓度对亚硝酸盐的单位浓度响应值的影响(A) (n=3)及基线噪音比较(B)(亚硝酸盐质量浓度 0.005 mg/L) Fig.3 Effects of SA mass concentrations on unit concentration response values of nitrite (A) (n=3) and baseline noise comparison (B) (nitrite mass concentration 0.005 mg/L)



图 4 磷酸质量浓度对亚硝酸盐的单位浓度响应值的影响(A) (n=3)及基线噪音比较(B)(亚硝酸盐质量浓度 0.005 mg/L) Fig.4 Effects of phosphoric acid mass concentrations on unit concentration response values of nitrite (A) (n=3) and baseline noise comparison (B) (nitrite mass concentration 0.005 mg/L)



图 5 NEDD 质量浓度对 0.005、0.200、1.000 mg/L 的亚硝酸盐响应值的影响(A) (n=3)及基线噪音比较(B)(亚硝酸盐质量浓度 0.005 mg/L) Fig.5 Effects of different NEDD mass concentrations on nitrite response values of 0.005, 0.200 and 1.00 mg/L (A) (n=3) and baseline noise comparison (B) (nitrite mass concentration 0.005 mg/L)

在空白样品中加入 0.005 mg/L 亚硝酸盐标准溶液, 以 3 倍基线噪声测定亚硝酸盐的检出限, 在取样量为 1.00 g、定 容体积为 50 mL 的条件下亚硝酸盐检出限为 0.05 mg/kg。

分别向奶粉、酱油等样品中加入0.05、0.10、2.00 mg/kg 3 个不同水平的亚硝酸盐标准溶液,各平行处理 6 个样品, 经扣除样品空白后,亚硝酸盐回收率在 90.4%~109.0%之 间,相对标准偏差均在 10%以内,符合 GB/T 27404—2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求,可应用于 批量样品的检测。

2.5 实际样品检测

为进一步验证本方法,研究考察了几个奶粉实物标准物质中的亚硝酸盐的含量,结果亚硝酸盐的检测值均在中位值附近。另外,本实验还针对采用国家标准方法检测存在干扰的几类样品进行了加标回收实验,各类样品色谱图见图 6,结果见表 1。结果表明,几种样品的加标回收率均符合 GB/T 27404—2008 的要求。



图 6 不同基质实际样品的亚硝酸盐检测色谱图 Fig.6 Chromatograms of nitrite detection in actual samples with different substrates

表1 实际样品中亚硝酸盐的加标回收率(n=6)

| Table 1 Recoveries of nitrite in actual samples by standard addition (n=6) | | | | | |
|--|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 样品 | 理论加标量/(mg/kg) | 本底值 /(mg/kg) | 实测值 /(mg/kg) | 回收率/% | 相对标准 偏差/% |
| 奶酪 | 2.0 | 0.38 | 2.40 | 101.0 | 5.15 |
| 灭菌乳 | 2.0 | 0.058 | 2.03 | 98.6 | 3.28 |
| 萝卜干 | 2.0 | 3.14 | 5.32 | 109.0 | 3.76 |
| 酱油 | 2.0 | 1.77 | 3.81 | 102.0 | 4.91 |
| 乳粉(实物标样 1) | 质控范围: 9.48~20.88, 中位值 15.18 | / | 15.30 | 101(以中位值计算回收率) | 2.98 |
| 奶粉(实物标样) | 质控范围: 17.90~24.62, 中位值 21.26 | / | 20.15 | 94.8(以中位值计算回收率) | 3.36 |
| 乳粉(实物标样 2) | 质控范围: 1.9~3.3, 中位值 2.6 | / | 2.5 | 96.2(以中位值计算回收率) | 3.52 |

注:/代表无本底值说法。

3 结 论

本研究采用柱后衍生-离子色谱-紫外检测法测定食品 中亚硝酸盐含量,通过对衍生试剂的质量浓度优化,食品 中亚硝酸盐的线性范围在 0.001~0.100 mg/L 之间,线性相 关系数 r²大于 0.995,检出限低至 0.05 mg/kg,亚硝酸盐在 各类食品中回收率在 90.4%~109.0%之间,相对标准偏差 在 10%以内。相比于国家标准方法,本方法样品前处理简 便快速、无需多步过柱净化,线性范围宽、精密度高、重 现性好,能有效地检测各类食品中亚硝酸盐的含量,适合 食品的批量检测和日常分析检测。

参考文献

- 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.
- [2] IRENE CP, SUN JF, SCHECHTER AN, et al. Inhaled nebulized nitrite and nitrate therapy in a canine model of hypoxia-induced pulmonary hypertension [J]. Nitric Oxide, 2019, 91: 1–14.
- [3] KALAYCIOGLU Z, ERIM FB. Nitrate and nitrites in foods: Worldwide regional distribution in view of their risks and benefits [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(26): 7205–7222.
- [4] KIR M, SUNAR MC. Acute toxicity of ammonia and nitrite to sea bream, sparus aurata (Linnaeus, 1758), in relation to salinity [J]. J World Aquacul Soc, 2018, 49(3): 516–522.
- [5] MORTENSEN A, AGUILAR F, CREBELLI R, et al. Re-evaluation of potassium nitrite (E 249) and sodium nitrite (E 250) as food additives [J]. EFSA J, 2017, 15(6): 04786.
- [6] NIKLAS T, MAGNUS D, OLLE H, et al. Effects of age, sex and diet on salivary nitrate and nitrite in infants [J]. Nitric Oxide, 2020, 94: 73–78.
- [7] LUO S, WU B, XIONG X, et al. Short-term toxicity of ammonia, nitrite, and nitrate to early life stages of the rare minnow (*Gobiocypris rarus*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2016, 35(6): 1422–1427.
- [8] 冷桃花,万丽佳,翁史昱,等.蔬菜中亚硝酸盐和硝酸盐检测技术研究 进展[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(19):6970-6976.

LENG TH, WAN LJ, WENG SL, *et al.* Research progress of nitrite and nitrate detection technology in vegetables [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(19): 6970–6976.

- [9] 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.
- [10] MIAO PD, LIU ZD, GUO J, et al. A novel ultrasensitive surface plasmon resonance-based nanosensor for nitrite detection [J]. Rsc Adv, 2019, (9): 17698.
- [11] LI YS, ZHAO CL, LI BL, et al. Evaluating nitrite content changes in some Chinese home cooking with a newely-developed CDs diazotization spectrophotometry [J]. Food Chem, 2020, 330: 127151.
- [12] DIEGODOS SB, CARLOS AC, VANIA 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.
- [13] MICHALEWSKA MT, FLIEHER J, KAWKA J, et al. HPLC-DAD determination of nitrite and nitrate in human saliva utilizing a phosphatidylcholine column [J]. Molecules, 2019, 24(9): 1754.
- [14] 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.

- [15] 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.
- [16] 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 nitrate and nitrite in total diet [J].
 Strait Pharm, 2018, 30(4): 57–60.
- [17] MURRAY E, ROCHE P, HARRINGTON K, et al. Low cost 235 nm ultra-violet light-emitting diode-based absorbance detector for application in a portable ion chromatography system for nitrite and nitrate monitoring [J]. J Chromatogr A, 2019, 1603: 8–14.
- [18] HAN SQ, CHEN XX. Copper nanoclusters-enhanced chemiluminescence

for folic acid and nitrite detection [J]. Spectrochim Acta A, 2019, (210): 315–320.

- [19] SIRIWAN T, SUPATTRA A, PITCHAYATIDA C. One-step polylactic acid screen-printing microflfluidic paper-based analytical device: Application for simultaneous detection of nitrite and nitrate in food samples [J]. Chemosensors, 2019, 7(44): 7030044.
- [20] ZHE TT, LI RX, WANG QZ, et al. In situ preparation of FeSe nanorods-functionalized carbon cloth for effificient and stable electrochemical detection of nitrite [J]. Sens Actuators B Chem, 2020, 321: 128452.
- [21] ZHANG LJ, WU XX, YUAN ZQ, et al. π-Conjugated thiolate amplified spectrophotometry nitrite assay with improved sensitivity and accuracy [J]. Chem Commun, 2018, 54 (86): 12178–12181.
- [22] IBRAHIM MH, XUE ZH, SHINGER MI, et al. A simple yet sensitive colorimetric nitrite ions assay based on diazotization with pAminobenzoic and coupling with phloroglucinol in acidic medium [J]. Spectrochim Acta A, 2019, 210: 398–404.
- [23] XIAO XF, DENG YY. Determination of nitrite in environmental waters by flow injection catalytic spectrophotometry [J]. Int J Environ Anal Chem, 2018, 98(12): 1095–1105.
- [24] 熊善波,阳庆华,丁捷,等. 基于分光光度法检测酱腌菜中亚硝酸盐的条件优化[J]. 中国调味品, 2014, 39(9): 123–127.
 XIONG SB, YANG QH, DING J, *et al.* Optimization of determination conditions for nitrite in pickles by spectrophotometry [J]. China Cond, 2014, 39(9): 123–127.
- [25] MASOUD SR, IRANDOUST M, MOHAMMADI S. Spectrophotometric determination of nitrite in soil and water using cefixime and central composite design [J]. Spectrochimica Acta A, 2015, 149: 190–195.
- [26] 刘细祥,彭兰惠. 溴酸钾氧化铬天青 S 催化光度法测香肠中痕量亚硝酸盐[J]. 中国调味品, 2014, 39(2): 97–99, 105.
 LIU XX, PENG LH. Determination of trace nitrite in sausage by catalytic

spectrophotometry with chromazurol S-KBrO3 system [J]. China Cond,

2014, 39(2): 97-99, 105.

- [27] LI Z, LI M, WANG C, et al. Highly sensitive and selective method for detection of trace amounts of nitrite in aquaculture water by SERRS coupled with diazo reaction [J]. Sens Actuators B Chem, 2019, 297: 126757.
- [28] XIONG MT, LIANG X, GAO Z, et al. Synthesis of isoxazolines and oxazines by electrochemical intermolecular [2+1+n] annulation: Diazo compounds act as radical acceptors [J]. Org Lett, 2019, 21(23): 9300–9305.
- [29] WU W, SHI WW, HUANG Y, et al. Spectrophotometric determination of trace nitrite with a novel self-coupling diazotizing reagent: J-acid [J]. J Water Chem Technol, 2015, 37: 299–305.
- [30] ZHANG HD, LAI HS, LI GK, et al. 4-Aminothiophenol capped halloysite nanotubes/silver nanoparticles as surface-enhanced Raman scattering probe for in-situ derivatization and selective determination of nitrite ions in meat product [J]. Talanta, 2020, 220: 121366.

(责任编辑:张晓寒郑 丽)

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