

蔬菜中硝酸盐的危害及检测

刘宗林 贾建会 樊利青 北京食品研究所 100076

摘 要 食物中的硝酸盐在人体内酶和微生物的作用下会变成亚硝酸盐,在一定条件下在人体内与食物摄取的蛋白发生化学反应变成亚硝酸胺。动物实验已经证实亚硝酸胺是一种强烈的致癌物质,蔬菜中硝酸盐的含量测定现在都是采用国家标准方法——镉柱法,但镉柱法操作程序繁琐,检测时间过长,不能满足蔬菜快速流通的需要。我们采用硝酸根离子选择性电极法不仅简化了操作程序而且也缩短了检测时间。是蔬菜质量监督检验的理想方法。

关键词 硝酸根离子选择性电极 选择性系数 电极电势

Abstract Nitrate would turn into nitrite by enzyme and microbial action Within human body. Under certain conditions nitrite would react with protein and turn into nitrosamine, which was proved to be the most strong carcinogen by the animal tests. while the state standard assay method of finding the nitrate content in vegetables has been only the cadmium columnation method, but its operation would take a long time, and its test process was complex, so it could not meet the vegetable fast circulation requirement. Hence the Nitrate Radical Ion Selectivity Electrode Method would not only simplify the operation process but also shorten the test time, so it could be an ideal method.

Key words Nitrate radical ion selectivity electrode Selectivity coefficient Electrode force

1 蔬菜中硝酸盐的来源与危害

1.1 蔬菜中硝酸盐的来源

由于当前我国蔬菜的种植过程中化肥过量施用,而且有些蔬菜生产者采用工业废水和生活污水浇地,造成许多蔬菜中硝酸盐含量过高。

1.2 蔬菜中硝酸盐的危害

硝酸盐在人体内微生物的作用下会还原成亚硝酸盐,在一定条件下,亚硝酸盐与蛋白质可以形成强烈致癌物——亚硝基化合物。严重危害人体健康。过去我国对肉制品中的亚硝酸盐的检测较为重视,而蔬菜中的硝酸盐常被忽视,据统计人体通过蔬菜摄入的硝酸盐的含量占硝酸盐摄入总量的90%以上,随着生鲜蔬菜摄入量的增加,硝酸盐的危害已引起广泛的关注,控制蔬菜中硝酸盐的含量已势在必行。

1.3 硝酸盐的含量的测定

目前我国测定蔬菜中硝酸盐含量的方法为国家标准——镉柱法^[1],但镉柱法操作步骤繁琐,耗时长,很难满足蔬菜快速流通的需要,所以,需要有一种快速准确的检测方法。为此我们研究采用硝酸根离子选择性电极法对蔬菜中硝酸盐的含量进行了测定,并建立了一种蔬菜中硝酸盐的快速检测方法——硝酸根离子选择性电极法^[2]。经过多次实验验证,证明该方法不但硝酸根离子的回收率高,而且和国标——镉柱法相比,

所测结果也很接近,整个测定过程耗时短,半小时之内就可得出结果,可以说这是一种操作简单、快捷、检测成本低、准确度与镉柱法基本相同,是快速测定蔬菜中硝酸盐含量的理想方法。

2 硝酸根离子选择性电极法

2.1 原理

当硝酸根离子选择性电极和饱和甘汞电极组成电池后,可以通过测定其电势(E)计算出硝酸根离子的浓度。此外,还可以通过将亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子,对亚硝酸根离子进行检测。

其电池组成如下:

硝酸根离子电极 | 待测溶液 || 饱和甘汞电极^[3]

硝酸根电极电势($\Phi_{\text{NO}_3^-}$)为:

$$\Phi_{\text{NO}_3^-} = \Phi^0_{\text{膜}} + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{NO}_3^-} \quad (1)$$

$\Phi^0_{\text{膜}}$ 为膜电势与膜的组成和结构相关,组成和结构一定时, $\Phi^0_{\text{膜}}$ 为常数。

电池电势(E)为 $E = \Phi_{\text{甘汞}} - \Phi_{\text{NO}_3^-}$

$$E = \Phi_{\text{甘汞}} - \Phi^0_{\text{膜}} + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{NO}_3^-}$$

$$E = \Phi' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{NO}_3^-} \quad (2)$$

$\Phi' = \Phi_{\text{甘汞}} - \Phi^0_{\text{膜}}$

当电池的组成一定时 Φ' 为常数, <http://www.cnki.net>

即：

$$E = f(\text{Loga NO}_3^-) \quad (3)$$

2.2 仪器与试剂

2.2.1 PHS-3B PH计、(REX)

2.2.2 PNO_3^- —1型硝酸根离子选择性电极

2.2.3 0.1000M NaNO_3 标准溶液

2.3 电极工作参数的测定

2.3.1 PNO_3^- —1型电极的工作参数(商品指标)

a. 温度：室温

b. 检测浓度范围： $10^{-1} \sim 10^{-5}\text{M}$

c. PH范围：4~8

2.3.2 待测的工作参数

a. 测定其选择性参数

根据蔬菜中可能出现的干扰离子，我们选报了蔬菜中的主要干扰离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- ，分别测定其标准溶液的电势，其数据如下：

表1 干扰离子电势及选择性系数

	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	$K(A^-/\text{NO}_3^-)^*$
NO_3^-	325	-256	-193	-134	-80	
SO_4^{2-}	-362	-359	-352	-347	-341	忽略不计
Cl^-	-350	-350	-341	-324	-286	3.99×10^{-4}
NO_2^-	-356	-337	-307	-271	-232	8.9×10^{-3}

$K^*(A^-/\text{NO}_3^-)$ 为选择性系数，即在等电势条件下，干扰离子(A^-)与硝酸根离子(NO_3^-)浓度之比^[4]。

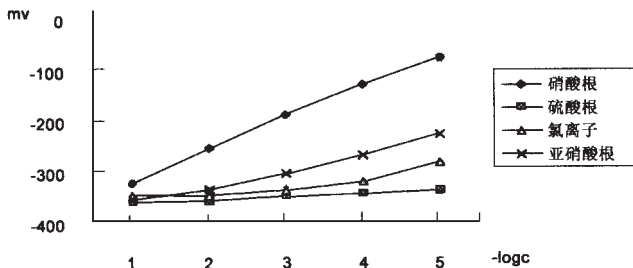


图1 干扰离子对硝酸根离子的影响

从表1和图1中可以看出， Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 离子对 NO_3^- 离子的干扰均较小，其中 SO_4^{2-} 离子的干扰可忽略不计，所以可以不考虑蔬菜溶液中离子对 NO_3^- 离子测定的影响。

b. 电极的工作曲线及回归方程

根据 NO_3^- 电极的技术数据，检出范围 $10^{-5} \sim 10^{-1}\text{M}$ ，配制 NaNO_3 系列标准溶液为 2×10^{-5} 、 10^{-4} 、 2×10^{-4} 、 10^{-3} 、 2×10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} 测定其电势分别如下：

表2 硝酸根标准系列的测定

浓度(mol/L)	2×10^{-5}	10^{-4}	2×10^{-4}	10^{-3}	2×10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
logC	-4.7	-4.0	-3.7	-3.0	-2.7	-2	-1
E(mv)	325	-256	-193	-134	-80		

其工作曲线如下：

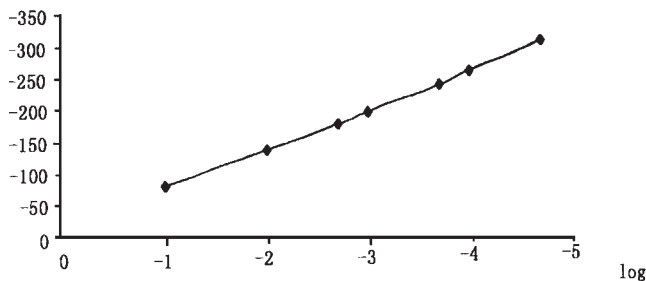


图2 硝酸根离子的工作曲线

$$\text{回归方程 } mv = 60.311 \log C - 12.21 + \Delta \quad (4)$$

(Δ 为零点漂移)

3 蔬菜样品的测定

3.1 样品的处理

将新鲜蔬菜洗净，晾干表面水分，用四分法取可食部分切碎，按比例加入一定量的去离子水，用组织捣碎机制成匀浆，准确称取 15~20g(精确到 0.001g)，然后定容至 100ml 混匀、放置数分钟。

3.2 校准零点漂移(Δ)

测定已知 NO_3^- 摩尔浓度的电热($E_{\text{已知}}$)

计算 Δ ：

将 $E_{\text{已知}}$ 代入(4)式计算出 Δ

$$\Delta = mV(\text{已知}) - 60.311 \log C(\text{已知}) + 12.21$$

3.3 样品含量的测定：

测定样液的电热($E_{\text{样品}}$)然后计算样液浓度

将 $E_{\text{样品}}$ 代入(4)式计算出样液浓度

$$\log C = \frac{mV + 12.21 - \Delta}{60.31} \quad (5)$$

$$C = \text{arclog} \frac{mV + 12.21 - \Delta}{60.31} \quad (6)$$

$$X = \frac{C}{W} \cdot \frac{V}{K} \cdot \frac{62 \times 100}{1000} \quad (7)$$

X： NO_3^- 离子的百分含量

C： 样液浓度(mol/L)

V： 样液体积(ml)

W： 样液质量(g)

K： 样品占总质量的比例

62： NO_3^- 摩尔质量

3.4 回收率试验

依据上述方法，选取 3 份胡萝卜和 4 份菜花试样分别做回收试验，详见表 3

表 3 回收率试验

样品	本底值	加入值	实测值	回收率(%)
胡萝卜 1	2.27	2.71	5.07	103.3
胡萝卜 2	0.81	6.46	7.43	99.69
胡萝卜 3	0.92	1.34	2.22	97
菜花 1	11.83	17.18	29.58	92.5
菜花 2	10.73	5.68	16.27	98.7
菜花 3	11.21	6.89	17.83	97.59
菜花 4	12.03	7.14	19.05	99.00

由表 3 可以看出，电极法的回收率很高，故该法检测结果是可靠的。

3.5 硝酸根离子电极法与镉柱法测定结果比较

将同一样品分别采用电极法和镉柱进行测定，其结果如下(表 4)

表 4 不同方法的硝酸盐测定值(mg/kg)

蔬菜品种	镉柱法	电极法	相对误差(%)
甘蓝	557.6	541.8	-2.83
甘蓝	757	774	2.25
胡萝卜	246.8	256.3	3.85
菜花	100.87	104.2	3.27
菜花	181.6	191.8	5.63

*注 相对误差是以镉柱法为真实值所得的误差
即：
$$\text{相对误差} = \frac{(\text{电极法结果} - \text{镉柱法结果})}{\text{镉柱法}} \times 100\%$$

由表 4 可以看出电极法与镉柱法测定结果相符，故电极法数值是可靠的。

(1) 几种蔬菜的硝酸盐含量

我们从新发地、大钟寺两个蔬菜批发市场抽取几种常见的蔬菜，测定其硝酸盐含量如下：

4 结论

通过对蔬菜中硝酸盐含量的分析可以看出由于

表 5 部分蔬菜的硝酸盐含量(mg/kg)

蔬菜品种	大钟寺	新发地
油菜	2304	5347
芹菜	2955	1045
胡萝卜	334.4	298.7
甘蓝	1012	2382
菜花	273	538
茄子	355.6	246.5

所食部位不同其含量也不相同，叶类蔬菜远高于根茎蔬菜。利用硝酸根离子电极测定蔬菜中硝酸盐含量的方法其特征如下：

4.1 利用硝酸根离子电极测定蔬菜中硝酸盐含量的方法，结果表明本其方法简单、快速、准确度高，所测结查与镉柱法相比也非常接近。

4.2 本实验的适宜范围为硝酸盐的浓度在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ md/L 之间，而测定蔬菜中硝酸盐的含量一般为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mg/L 之间，所以本方法适合蔬菜中硝酸盐含量的检测。

4.3 本实验中电极的选择性以选择性常数来表示，蔬菜中的主要干扰离子为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 离子，结果表明这几种离子对 NO_3^- 离子的干扰很小，可以忽略不计。

4.4 回收率实验证明硝酸根离子电极检测 NO_3^- 离子的回收率在 92 ~ 104% 之间，说明回收率是很高的。

参考文献

1 食品卫生国家标准汇编(1)中国预防医学科学院标准处编 GB. 5009.15-85 377-380.
2 刘宗林 P. V. C. 钙离子选择性电极的研制. 食品科学 1995, Vol. 16No. 2, 49-53.
3 分析化学 南京药学院主编 256-258.
4 R. A. 得斯特主编. 离子选择性电极(高小霞 译)153-159.

高效液相色谱法测定红曲米中洛伐他汀的含量

张艳红 湖南宏生堂中药现代化研究所 长沙 410014
侯团章 张胜 湖南宏生堂制药有限公司 410014

摘 要 目的 建立红曲米中洛伐他汀的 HPLC 含量测定主.方法 以乙酸乙酯- PH_3 .0 磷酸水溶液(1:1)为溶剂,避光,置于摇床中,50℃,150r.p.m 速度振摇 2 小时.结果 洛伐他汀浓度在 5 ~ 100 $\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系(0.9999),加样平均回收率为 95.28% (RSD = 2.82).结论 该方法简便、灵敏、易操作,为红曲米的质量评价提供了一个新的实用方法。
关键词 红曲米,洛伐他汀,高效液相色谱法

© 1994-2011 China Academic Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net