

离子电极法快速测定榨菜中硝酸盐含量

孙钟雷, 许 艺, 李 宇*, 赵李玉
(长江师范学院生命科学与技术学院, 重庆 408100)

摘 要: 建立一种采用离子电极快速测定榨菜中硝酸盐含量的方法。首先组建由硝酸根离子选择电极、参比电极、离子计和计算机构成的测试仪器, 然后分析温度、离子强度调节剂及干扰离子对测试的影响, 并建立标准曲线和校准方程, 最后采用离子电极法测定榨菜成品液和榨菜脱盐液中的硝酸盐含量, 并与紫外分光光度法进行比较。结果表明: 温度、离子强度调节剂及干扰离子对榨菜中硝酸盐含量的测试影响较小; 离子电极法测定结果与紫外分光光度法测定结果的总体平均相对误差为4.247%, 相对标准偏差小于2.0%, 且 t 检验的显著性水平大于0.05, 2种方法测试结果无明显差异, 并且离子电极法测试时间小于15 s。本方法可代替紫外分光光度法作为榨菜中硝酸盐含量的快速测定方法。

关键词: 榨菜; 硝酸盐; 离子电极法; 快速检测

Rapid Determination of Nitrate Content in Pickled Mustard Tuber by Ion-Selective Electrode Method

SUN Zhonglei, XU Yi, LI Yu*, ZHAO Liyu
(Institute of Life Science and Technology, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: An ion-selective electrode (ISE) method was developed for the rapid determination of nitrate in pickled mustard tuber. Firstly, a test instrument consisting of nitrate ion-selective electrodes, reference electrode, ion meter, and computer was assembled. Then the calibration curve was developed and the influence of temperature, ionic strength and interfering ions on the ISE method was analyzed. Lastly, the nitrate content in pickled mustard tuber was determined by the ISE method, and the data obtained were compared with those from conventional ultraviolet spectrophotometry. The results showed that the temperature change did not affect the calibration curve. Addition of ionic strength regulator and the presence of interfering ions had less influence on the standard curve. The average error between the ion-selective electrode method and ultraviolet spectrophotometry was 4.247%, and their relative standard deviations were less than 2.0%. There were no significant differences between the two methods by t -test. The ion-selective electrode method can be an alternative to ultraviolet spectrophotometry for the rapid determination of nitrate content in pickled mustard tuber within 15 seconds.

Key words: pickled mustard tuber; nitrate; ion-selective electrode method; rapid detection

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614033

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 14-0184-05

引文格式:

孙钟雷, 许艺, 李宇, 等. 离子电极法快速测定榨菜中硝酸盐含量[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 184-188. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614033. <http://www.spkx.net.cn>

SUN Zhonglei, XU Yi, LI Yu, et al. Rapid determination of nitrate content in pickled mustard tuber by ion-selective electrode method[J]. Food Science, 2016, 37(14): 184-188. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614033. <http://www.spkx.net.cn>

榨菜是消费者十分喜爱的一种酱腌菜, 需要经过多次腌制、压榨、脱盐、脱水、调配而制成^[1-2]。榨菜在加工和存储过程中会产生硝酸盐和亚硝酸盐, 并且它们的

含量会发生动态的变化^[3-6]。众所周知, 硝酸盐和亚硝酸盐会对人体健康产生危害^[7-9], 亚硝酸盐在人体内积累过多, 会造成血液缺氧中毒, 产生高铁血红蛋白血症等,

收稿日期: 2015-10-21

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1401203); 长江师范学院校级科研项目 (2013XJZD001);

榨菜种植与深加工创新团队项目 (KJTD201322)

作者简介: 孙钟雷 (1979—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品智能检测与评价。E-mail: jlu.szl@163.com

*通信作者: 李宇 (1979—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: alley-125@163.com

甚至引发人体消化系统的癌变。因此,建立准确、快速的检测方法,对发展绿色、安全的榨菜产品和提高人民的生活质量与健康水平有着重要的意义。目前,榨菜中硝酸盐的测定方法主要有紫外分光光度法、原子吸收法、色谱法等^[10-16]。紫外分光光度法是最经典、最常用的检测方法,它具有结果准确、费用低等优点,但是测试时间较长,操作繁琐,在测定色素较多的样品时容易产生误差;原子吸收法所用仪器较为昂贵,检测成本较高;色谱法虽然测试准确,但是测定速度较慢,仪器昂贵。

离子电极法测定蔬菜中硝酸盐含量是硝酸盐分析方法的重要发展。离子电极法具有测试速度快,操作简单,不受颜色干扰等优点。目前,国内外关于离子电极法测定硝酸盐的研究主要集中在蔬菜、肉品、水环境等方面^[17-21]。姚建武等^[22]采用硝酸根电极测量了硝酸盐在蔬菜中的含量;张绍成等^[23]对植物体中硝态氮进行研究,并使用国产的硝酸根离子选择性电极对菠菜和小麦叶子浸提液中硝态氮进行了测定;郭亚力^[24]采用硝酸根离子电极测定肉类食物中的硝酸盐及亚硝酸盐;华秀等^[25]采用硝酸根离子选择性电极测定环境水样中的硝酸盐氮或亚硝酸盐。

本实验在榨菜中离子成分研究的基础上,分析温度、离子强度调节剂、干扰离子对离子电极法的影响,采用硝酸根离子选择性电极测试榨菜样品中的硝酸盐含量,拟建立一种可以快速、准确测定榨菜中硝酸盐含量的方法。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

3种方便包装榨菜丝(乌江榨菜、太极榨菜、辣妹子榨菜)、5种高盐成熟腌制的青菜头 市购。

硝酸钠、乙酸锌、硼砂、活性炭、氯化钠 成都市科龙化工试剂厂;磷酸二氢钠、亚铁氰化钾 重庆无机化学试剂厂;以上试剂均为分析纯。

硝酸根离子选择性电极 上海越磁电子科技有限公司;217-01型Ag/AgCl参比电极 上海仪电科学仪器有限公司;FE20型离子计 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;U-1800型紫外分光光度计 日本日立公司;HH-6恒温水浴锅 江苏荣华仪器制造有限公司;ZSD-1090全自动新型生化培养箱 上海智城分析仪器制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 榨菜样品处理

方便包装榨菜丝的处理:称取约200 g成品榨菜,用组织捣碎机捣碎,置于密闭的玻璃容器内,从中称取

约10 g试样,精确至0.001 g,于250 mL锥形瓶中,加入100 mL 70 ℃热水,振摇15 min后移至200 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,用滤纸过滤,弃去初滤液,得到榨菜成品处理液。

高盐腌制青菜头的处理:取高盐成熟腌制的青菜头用小刀去皮,剔除角质部分,切成5 mm×5 mm×40 mm的条状。称取修正切丝的榨菜条100 g,以料水比为1:4(g/g)加入蒸馏水,在26 ℃的恒温水浴中放置15 min,再用滤纸过滤,最后得到榨菜脱盐液。

1.2.2 离子电极法

首先,将硝酸根离子选择电极和参比电极连接在离子计上,并将数据接口与计算机相连接;接通电源,设置电位测量模式、温度补偿系数等,使整个仪器达到稳定的测试状态。然后,进行硝酸根离子浓度测定操作。先用蒸馏水洗涤离子电极和参比电极2~3次,再用待测液润洗2~3次,取50 mL待测液于烧杯中,把离子电极和参比电极置于待测液中等待约5 s,使用安装在计算机上的软件保存测试的电极电位数据,并进行处理分析。根据榨菜中硝酸根离子的浓度范围,配制一系列的硝酸钠的标准溶液,使用离子电极法对这一系列标准溶液进行测试,绘制电极电位值(mV)和硝酸根离子浓度的负对数值(-lgC)标准曲线图,并建立校准方程,使用该方程对榨菜样品进行硝酸根离子浓度的预测。

1.2.3 紫外分光光度法

紫外分光光度法是最经典、最常用的硝酸盐测定方法,是目前榨菜生产企业测试榨菜中硝酸盐的标准方法^[8]。本实验采用该方法主要用于验证、对比离子电极法。紫外分光校准方程光度法首先要建立标准曲线,然后再进行实际样品的测定。

标准曲线的建立:用移液管取0.1 mol/L硝酸钠标准溶液0、2、4、6、8、10 mL,分别加入6个100 mL容量瓶中,定容后于波长220 nm处测其吸光度,绘制标准曲线并得到校准方程。本实验得到的紫外分光光度法校准方程为 $y=0.0605x+0.0061$ 。

样品的测定:准确量取10 mL榨菜样品处理液,放入200 mL烧杯中,加入5 mL的饱和硼砂溶液以及50 mL的热蒸馏水(70~80 ℃),置于沸水浴中加热15 min,并不断振动。取出后冷却至室温,再加入10 mL的0.25 mol/L亚铁氰化钾溶液,10 mL的1 mol/L乙酸锌溶液,以及2 g活性炭粉,每次加入后都充分摇匀。转移至250 mL容量瓶中,加蒸馏水定容。过滤得到无色清亮的提取液,用移液管吸取10 mL提取液于100 mL容量瓶中,定容,于波长220 nm处测定吸光度。根据校准方程得到榨菜样品中的硝酸盐含量。每个样品重复测试3次。

1.3 数据处理

采用SPSS 17.0数据处理软件对数据进行差别显著性检验等。

2 结果与分析

2.1 离子电极法影响因素分析

2.1.1 温度对标准曲线的影响

按照1.2.2节离子电极法,在30℃条件下,用0.1 mol/L硝酸钠溶液,配制 10^{-2} 、 8×10^{-3} 、 6×10^{-3} 、 4×10^{-3} 、 2×10^{-3} 、 10^{-3} 、 8×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 4×10^{-4} mol/L的硝酸根离子标准系列溶液,获取电极电位后绘制“mV-(-lgC)”标准曲线,如图1所示。

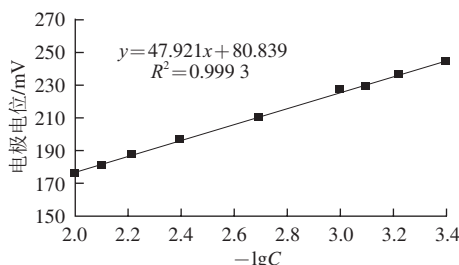


图1 离子电极法测试硝酸根离子的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of nitrate ion detected by ion-selective electrode

从图1可知,离子电极法校准方程为 $y=47.921x+80.839$,相关系数 R^2 为0.9996,由此可知,硝酸根浓度的负对数与电极电位具有较高的相关性,即使用硝酸根离子电极测定榨菜中的硝酸盐可行性很高。为考察温度对离子电极法测试的影响,在15、18、21、24、27、30、33℃条件下,依次对标准溶液进行测定,分别建立“mV-(-lgC)”的标准曲线,并获取校准方程相关系数,建立温度与相关系数的关系图,如图2所示。在不同温度条件下硝酸根离子标准曲线的相关系数在0.995~1.000范围内,具有较高的相关性。随着温度的不断升高,硝酸根离子标准曲线的相关系数变化不大,并且观察各温度条件下,相关系数均大于0.995,说明温度变化对标准曲线相关性影响不大,各温度条件下的标准曲线仍具有准确性。

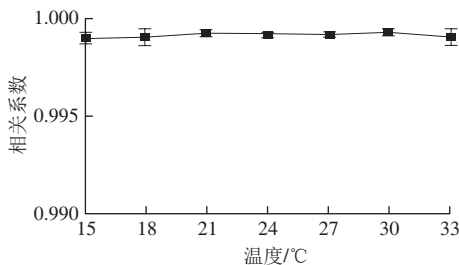


图2 温度对标准曲线的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the standard curve

2.1.2 离子强度调节剂对标准曲线的影响

离子强度调节剂是为了稳定待测离子的活度系数而使用的一种试剂。在温度15℃条件下,分别在硝酸根离子系列标准溶液中加入少量磷酸二氢钠粉末,按照1.2.2

节进行离子电极法测试,获取校准方程相关系数数据。并与未添加时作比较,分析离子强度调节剂对标准曲线的影响,如图3所示。在温度一定时,加入离子强度调节剂的硝酸根离子标准曲线相关系数为0.9993,未加离子强度调节剂的硝酸根离子标准曲线相关系数为0.9990,加入的比未加的略大些,但是两者相关性均很好,校准方程均具有很高的准确性,说明离子强度调节剂对硝酸根离子标准曲线影响不大,在进行无损检测时可不加入离子强度调节剂。

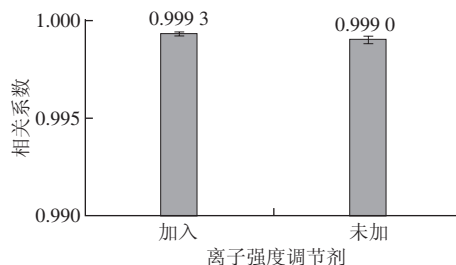


图3 离子强度调节剂对标准曲线的影响

Fig. 3 Effect of ionic strength regulator on the standard curve

2.1.3 干扰离子对离子电极测试的影响

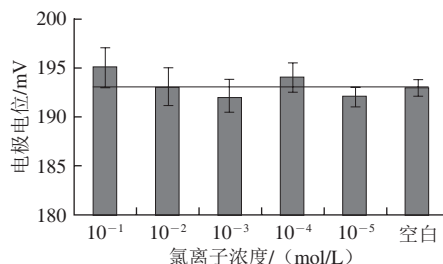


图4 干扰离子对离子电极测试的影响

Fig. 4 Effect of interfering ions on the ion-selective electrode method

对于硝酸根离子选择电极的测试干扰离子主要有氯离子、硼酸根离子、氰根离子等。通过对榨菜中离子成分的研究发现榨菜中硼酸根离子、氰根离子含量极少,不会对检测产生干扰,因此只考虑氯离子的影响。根据榨菜处理液中氯离子的浓度范围,用1 mol/L氯化钠标准储备液配制 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} mol/L的氯离子溶液,作为不同浓度的干扰离子,分别加入到 6×10^{-3} mol/L硝酸钠溶液中,再按照1.2.2节进行离子电极法测试,获取电极电位数据,并做空白对照组,如图4所示。氯离子作为干扰离子对离子电极测试有一定的影响,但是随着干扰离子浓度的变化,电极电位变化不大,而且没有规律性。与空白对照组比较,干扰离子对离子电极测试影响不很明显。

2.2 榨菜中硝酸盐含量的测定

2.2.1 离子电极法测定结果

按照1.2.1节中的榨菜样品处理方法将方便包装榨菜

丝和高盐腌制青菜头制成榨菜处理液,按照1.2.2节中离子电极法对榨菜处理液进行测试。测试温度为30℃,未添加离子强度调节剂,校准方程为 $y=47.921x+80.839$,相关性系数 R^2 为0.999 3,如表1、2所示。对于单个榨菜处理液,离子电极法测试时间小于15 s。

表1 榨菜成品液的离子电极法测定结果

Table 1 Nitrate contents of pickled mustard tuber detected by ion selective electrode

样品	1	2	3
硝酸盐质量分数/%	0.024 ± 0.000^a	0.024 ± 0.002^a	0.017 ± 0.000^a

注:数值以 $\bar{x} \pm s$ 表示,不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),表2~4同。

表2 榨菜脱盐液离子电极法测定结果

Table 2 Nitrate concentrations of desalted solution from pickled mustard tuber detected by ion selective electrode

样品	1	2	3	4	5
硝酸盐浓度/ (10^{-3} mol/L)	3.952 ± 0.000^a	4.285 ± 0.577^a	5.023 ± 0.000^b	5.357 ± 0.577^b	5.714 ± 0.577^b

2.2.2 紫外分光光度法测定结果

按照1.2.3节中的紫外分光光度法对榨菜成品液和榨菜脱盐液进行测定,如表3、4所示。

表3 榨菜成品液的紫外分光光度法测定结果

Table 3 Nitrate contents of pickled mustard tuber detected by ultraviolet spectrophotometry

样品	1	2	3
硝酸盐质量分数/%	0.023 ± 0.001^a	0.024 ± 0.002^a	0.018 ± 0.000^a

表4 榨菜脱盐液紫外分光光度法测定结果

Table 4 Nitrate concentrations of desalting solution pickled mustard tuber detected by ultraviolet spectrophotometry

样品	1	2	3	4	5
硝酸盐浓度/ (10^{-3} mol/L)	3.878 ± 0.008^a	4.076 ± 0.005^a	4.796 ± 0.004^a	5.091 ± 0.004^b	5.431 ± 0.004^b

2.2.3 2种测定方法的比较

将榨菜处理液的离子电极法测定结果与紫外分光光度法测定结果进行差别检验分析。选取榨菜成品液测试平均误差、榨菜脱盐液测试平均误差、总体平均相对误差、总体相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)和显著性检验值(t 检验)作为对比参数,如表5所示。

表5 2种方法的比较结果

Table 5 Comparison between the two methods

榨菜成品液测试 平均误差/%	榨菜脱盐液测试 平均误差/%	总体平均 相对误差/%	总体 RSD/%	t 检验显著 性水平
4.263	4.237	4.247	1.96	0.103

由表5可知,离子电极法与紫外分光光度法测定结果之间的总体平均相对误差为4.247%,总体RSD小于2.0%,且 t 检验的显著性水平大于0.05,2种方法测

试结果无明显差异。离子电极法检测硝酸盐含量的范围是0.000 05%~6.2%,紫外分光光度法的检测范围是0.000 1%~0.002%。比较结果表明可以使用离子电极法测定榨菜中的硝酸盐含量,离子电极法可代替紫外分光光度法作为榨菜中硝酸盐含量的快速测定方法。

3 结论

通过分析测试温度、离子强度调节剂、干扰离子对硝酸盐离子电极法的影响,结果表明温度对标准曲线相关性影响较小,各温度条件下的标准曲线仍具有准确性;离子强度调节剂对硝酸根离子标准曲线影响不大;氯离子对离子电极测试影响不明显。

通过对离子电极法测定结果与紫外分光光度法测定结果比较发现,两者的总体平均相对误差为4.247%,总体RSD小于2.0%,且 t 检验的显著性水平大于0.05,2种方法测试结果无明显差异。并且离子电极法测试时间小于15 s。离子电极法可代替紫外分光光度法作为榨菜中硝酸盐含量的快速测定方法。本实验研究的离子电极测定方法,操作简便、测试速度快、检测准确,可以用于榨菜中硝酸盐含量的测定。

参考文献:

- [1] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19858—2005 地理标志产品:涪陵榨菜[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [2] 刘璞,吴祖芳,翁佩芳. 榨菜腌制品风味研究进展[J]. 食品研究与开发,2006,27(1): 158-161. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2006.01.053.
- [3] 李敏. 榨菜加工中亚硝酸盐含量的动态研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版),2006,23(5): 13-15. DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2008.05.017.
- [4] 姚成强. 榨菜生产加工中亚硝酸盐含量的主要影响因素及其优化[J]. 安徽农业科学,2008,36(5): 2033-2034. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2008.05.142.
- [5] 张玉礼,何家林. 榨菜中亚硝酸盐与其他食物中亚硝酸盐含量的对比研究[J]. 食品与发酵科技,2011,47(6): 81-83. DOI:10.3969/j.issn.1674-506X.2011.06.021.
- [6] 吴亚丽,金宏,王志平,等. 榨菜丝中亚硝酸盐含量的测定[J]. 集宁师范学院学报,2014(4): 116-118. DOI:10.3969/j.issn.2095-3771.2014.04.025.
- [7] JONR K, JOHN M. Gastric cancer epidemiology and risk factors[J]. Journal of Clinical Epidemiology, 2003, 56(1): 1-9. DOI:10.1016/S0895-4356(02)00534-6.
- [8] 刘宝岩. 不同贮藏条件对野生山菜亚硝酸盐含量的影响[J]. 科技资讯,2009(36): 246-247. DOI:10.3969/j.issn.1672-3791.2009.36.212.
- [9] 徐坤,雷激. 芽菜腌制过程中理化指标的动态研究[J]. 中国酿造,2010,29(1): 29-32. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2010.01.011.
- [10] 刘青梅,杨性民. 腌渍蔬菜亚硝酸盐含量及降低措施研究[J]. 食品科学,2001,22(9): 44-46. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2001.09.011.
- [11] 龙梅,张相军,刘媛. 食品中亚硝酸盐含量的测定[J]. 现代仪器,2010(5): 59-62. DOI:10.3969/j.issn.1672-7916.2010.05.014.
- [12] 牟建平,章海平. 榨菜中亚硝酸盐测定的不确定度分析[J]. 职业与健康,2008,24(1): 28-30. DOI:10.3969/j.issn.1004-1257.2008.01.019.

- [13] 孙震, 钱和, 蒋将. 蔬菜中硝酸盐与亚硝酸盐检测方法的研究进展[J]. 食品与机械, 2006, 22(5): 123-125. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2006.05.037.
- [14] 石振兴, 胡永金, 朱仁俊. 腌制蔬菜的品质及亚硝酸盐问题研究进展[J]. 中国调味品, 2009, 34(5): 25-29. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2009.05.002.
- [15] 丁艳, 刘文龙. 几种腌制蔬菜中亚硝酸盐含量的测定与评价[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2015, 17(1): 97-99.
- [16] 高世阳, 孙志栋, 杜新勇, 等. 乳酸菌对低盐腌制榨菜理化性质及风味成分的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(11): 2663-2668. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2013.11.030.
- [17] 詹朝坤. 硝酸盐氮的离子电极测定法[J]. 四川环境, 1985, 4(3): 6-13.
- [18] 周心怡, 张添, 刘杰. 硝酸根电极法同时测定肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐含量[J]. 无锡轻工业学院学报, 1991, 10(2): 20-30.
- [19] 刘炳灶, 王领法, 王启涛, 等. 离子选择电极在线监测污水中氨氮和硝酸盐氮[J]. 中国给水排水, 2009, 25(10): 106-108. DOI:10.3321/j.issn:1000-4602.2009.10.029.
- [20] 罗玉芳. 地下水中硝酸盐速测方法[J]. 地下水, 1997, 19(4): 180-181.
- [21] 白文林. 应用离子选择电极测定水中硝酸盐[J]. 环境科学丛刊, 1980, 5(10): 54-56.
- [22] 姚建武, 艾绍英. 用硝酸根电极快速测定蔬菜中的硝酸盐含量[J]. 土壤肥料, 2006(1): 48-50. DOI:0.3969/j.issn.1673-6257.2006.01.012.
- [23] 张绍成, 丁文中. 离子选择性电极对植物体中硝态氮测定的研究[J]. 河北农业大学学报, 1983, 34(1): 145-148.
- [24] 郭亚力. 硝酸根离子选择性电极法测定食物中硝酸盐及亚硝酸盐[J]. 红河学院学报, 1998(2): 32-34. DOI:10.13963/j.cnki.hhxb.1988.02.015.
- [25] 华秀, 张金兰. 硝酸根离子选择性电极测定环境样品中的硝酸盐氮或氮氧化物[J]. 化学世界, 1981(10): 212-216.