

昆明市市售新鲜蔬菜中亚硝酸盐含量的测定

崔永春, 毕秀芳, 胡冬梅, 徐筱渊, 张 琴, 李小美
(昆明学院 化学科学与技术系, 云南 昆明 650214)

摘要:随着人们健康意识的不断提高,食品安全问题已成为公众关注的焦点.与此同时各种癌症发病率也在不断攀升,而诱发癌症发病的原因之一就是亚硝酸盐的摄入量增加.因此,采用国标方法测定昆明市19种市售新鲜蔬菜中的亚硝酸盐含量.结果表明,新鲜蔬菜在室温下存放时间超过3 d后,其中的亚硝酸盐含量将会大量增加.建议新鲜蔬菜在室温下放置时间一般不要超过2 d,最多不要超过3 d,应尽快食用.

关键词:新鲜蔬菜;亚硝酸盐;存放时间;温度

中图分类号:S63;X836 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2017)03-0099-04

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2017.03.023

The Nitrite Content Determination in Fresh Vegetables in Kunming City

CUI Yongchun, BI Xiufang, HU Dongmei, XU Xiaoyuan, ZHANG Qing, LI Xiaomei

(Department of Chemical Science and Technology, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214)

Abstract: With the consciousness for health increasing, food safety has become the public focus. But at the same time, the incidence rates of many kinds of cancer are increasing fast. One of the reasons for inducing cancer is the increasing intake of nitrite. So the nitrite content in 19 kinds of the fresh vegetables in Kunming were measured with the national standard method. The result showed that the nitrite content in fresh vegetable will increase a lot after the fresh vegetables are placed at room temperature for more than three days. Therefore it is suggested that fresh vegetables be eaten as soon as possible and the appropriate storage time at room temperature is generally not more than two days, and three-day is the longest.

Key words: fresh vegetables; nitrite; storage time; temperature

随着我国人民生活水平的不断提高,人们的膳食结构正在发生改变.蔬菜是一种绿色食品,是人们日常饮食中必不可少的食物之一,目前我国每年人均蔬菜占有量已达250 kg.有研究^[1]表明,人们摄入的亚硝酸盐有81.2%来源于蔬菜.而蔬菜是一种易于富集亚硝酸盐的植物,又是日常生活中摄入最多的食品之一,特别是叶类蔬菜,因此有必要对蔬菜中亚硝酸盐的含量进行探讨.

亚硝酸盐能够使血红蛋白中的亚铁血红蛋白转变成高铁血红蛋白而使人的血液失去运载氧气的功效,致使人体因组织缺氧而出现中毒现象^[2],血液中一旦有20%的亚铁血红蛋白转变为高铁血红蛋白,人体就会出现中毒现象.此外,亚硝酸盐还具有明确的致癌性和致畸性^[3].

本文采用国标方法^[4]测定了昆明市19种市售新鲜蔬菜中亚硝酸盐的含量,发现亚硝酸盐含量随储藏时间不同而发生变化的规律:新鲜蔬菜买回家在室温下放置时间超过3 d后,其中的亚硝酸盐含量将会大量增加,特别是菠菜和白菜中的亚硝酸盐含量增长最快.而抗氧化性较强的蔬菜,如葱、姜、蒜、西蓝花、西红柿、青椒、白花菜等,其亚硝酸盐含量增加较缓慢.因此,建议新鲜蔬菜买回家在室温下放置时间一般不要超过2 d,最多不要超过3 d,应尽快食用.

1 实验准备

1.1 仪器

可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司, VIS-723G);分析天平(北京赛多利斯仪器系统有

收稿日期:2017-03-12

基金项目:昆明学院应用型人才培养改革创新资助项目“化学化工类大学生创新实践基地建设”.

作者简介:崔永春(1963—),女,云南昆明人,教授,硕士,主要从事分析检测研究.

限公司,ALC-210.4);电热恒温水浴锅(江苏常熟医疗器械厂,HHS216)。

1.2 试剂

亚铁氰化钾;乙酸锌;硼砂;对氨基苯磺酸;N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐;亚硝酸钠;盐酸均为分析纯;活性炭粉。

1.3 溶液配制

1)亚铁氰化钾溶液(质量浓度为 106 g/L):用分析天平称量 10.6 g 亚铁氰化钾溶解在烧杯中再转移到 100 mL 的容量瓶中,定容备用。

2)饱和硼砂溶液(质量浓度为 125 g/L):称取 12.5 g 硼砂溶于 100 mL 热水中。

3)乙酸锌溶液(质量浓度为 220 g/L):称取 22.0 g 硫酸锌加 3 mL 冰醋酸溶解后转入 100 mL 容量瓶中,定容备用。

4)盐酸溶液(质量浓度为 200 g/L):在烧杯中加入 12 mol/L 的盐酸 68.5 mL 定溶于 150 mL 的容量瓶中备用。

5)对氨基苯磺酸溶液(质量浓度 4 g/L):用分析天平称量 0.4 g 对氨基苯磺酸溶解在 200 g/L 盐酸中,定容在 100 mL 容量瓶中,避光保存备用。

6)亚硝酸钠标准储备液(质量浓度 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$):用分析天平称取 0.2000 g 已经干燥 24 h 的亚硝酸钠,在溶解在烧杯中后加入氯化铵缓冲液以保持溶液为弱碱性,避免亚硝酸挥发,然后转入 500 mL 容量瓶中,再加入 1 mL 三氯甲烷后,定容,摇匀。溶液配好后,将其转入 500 mL 的棕色试剂瓶中,置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中密闭保存备用。

7)亚硝酸钠标准使用液(质量浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):使用之前准确移取之前配制的储备液 2.5 mL,用去离子水定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀后作为操作液。

8)N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐溶液(质量浓度为 2 g/L):准确称量 0.2 g 盐酸萘乙二胺,溶解在少量水中再转移到 100 mL 容量瓶中,混匀定容,最好现配现用,或者避光保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。

2 实验方法

2.1 亚硝酸盐的标准曲线制作

用吸量管精确量取亚硝酸盐标准溶液(质量浓度为 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL,分别放置于 50 mL 容量瓶中,然

后在各个容量瓶中加入去离子水 10 mL,再在各个容量瓶中加入 3.00 mL 对氨基苯磺酸溶液,混合均匀,静置 3~5 min 后,再向各容量瓶中加入 2.00 mL 盐酸萘乙二胺溶液,用去离子水定容,摇匀,静置 15 min 后,用 2 cm 的比色皿在波长为 538 nm 处测定吸光度值^[4],并绘制出标准曲线,数据见表 1。

表 1 亚硝酸盐标准曲线实验数据

编号	移取体积/mL	质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸光度
1	0.00	0.00	0.000
2	1.00	0.20	0.117
3	2.00	0.40	0.240
4	3.00	0.60	0.367
5	4.00	0.80	0.484
6	5.00	1.00	0.594

由表 1 可知,在 538 nm 处,不同质量浓度的亚硝酸盐(以亚硝酸钠计)的吸光度是呈线性的,线性方程为 $y = 0.5997x - 0.0005$, $R^2 = 0.9996$,满足测定要求,数据可用。

2.2 试样测定

2.2.1 样品前处理

采集样品去除黄叶及腐烂部分后,用自来水冲洗干净并用滤纸吸干其表面的水分,放置在阴凉通风处。取样后将其切碎捣烂成浆。于洁净的 100 mL 烧杯中用分析天平称取 20.00 g 的样品,加入 12.5 mL 饱和硼砂溶液用玻棒搅匀,用大约 15 mL 70 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水加入到装有样品的烧杯中,用水浴加热 45 min(保证试样温度为 70 $^{\circ}\text{C}$)。加热结束后,取出冷却到室温,用去离子水将样品冲洗入 100 mL 的容量瓶中,然后加入 5.0 mL 亚铁氰化钾溶液并摇匀,再加入 5.0 mL 的乙酸锌溶液(目的是沉淀蛋白质)。最后加入 1 g 活性炭,加水至刻度,定容并摇匀后静置 30 min 过滤,弃去开始收集的 5 mL 滤液后再收集其他滤液备用。

2.2.2 温度及加热时间对亚硝酸盐含量测定的影响

用分析天平称取 10.0 g 的菠菜,按照上述前处理方法处理后,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 15, 30, 45, 60 min,以及在 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 15, 30, 45, 60 min,测定亚硝酸盐的含量,得到下列实验数据(表 2)。

表2 温度及加热时间对亚硝酸盐含量测定的影响

编号	1	2	3	4	
水浴时间/min	15	30	45	60	
70 ℃	样品质量/g	10.072	10.075	10.073	10.077
	吸光度	0.159	0.249	0.314	0.271
	含量/(mg · kg ⁻¹)	1.330	2.070	2.610	2.250
100 ℃	样品质量/g	10.075	10.075	10.076	10.075
	吸光度	0.116	0.091	0.117	0.121
	含量/(mg · kg ⁻¹)	0.970	0.760	0.980	1.010

由表2可知,温度及水浴时间不同则溶液对亚硝酸盐的溶解量是不同的,综合考虑可得,在样品温度70 ℃时恒温45 min 亚硝酸盐提取效果最佳.因此,选择恒温水浴加热45 min 后显色15 min.

2.2.3 样品中亚硝酸盐含量的测定

将上述滤液用移液管吸取40.00 mL 注入到洁净的50 mL 容量瓶中,然后加入3.00 mL 对氨基苯磺酸溶液,摇匀,静置3~5 min,再往各容量瓶中加入2.00 mL 盐酸萘乙二胺溶液,摇匀并定容,放置15 min.用2 cm 的吸收池在最大吸收波长538 nm 处测量吸光度,用空白溶液作为参比,用回归方程计

算出相应的亚硝酸盐的质量浓度,进而计算出亚硝酸盐的含量.

3 数据记录及结果分析

3.1 蔬菜中亚硝酸盐的限量

根据世界卫生组织/联合国粮农组织(WHO/FAO)规定^[5]:亚硝酸盐限量指标为0.2 mg/kg 体质量(按NaNO₂计),成人每人每日容许摄入量(ADI)值为8 mg/60 kg 体质量^[4-5].

3.2 计算公式

蔬菜中亚硝酸盐含量的计算公式如下:

$$X = \frac{C \times d \times 1000}{m \times 1000},$$

式中X 代表试样中亚硝酸盐含量,单位:mg/kg;C 代表试样质量浓度,单位:μg/mL;d 代表稀释的倍数;m 表示样品的质量,单位:g.

3.3 实验数据

由上述2.2.3 项下样品中亚硝酸盐含量的测定方法中测出的实验数据如表3 所示.

表3 蔬菜中亚硝酸盐含量随储存时间的变化

样品编号		1	2	3	4	5
放置时间/d		1	2	3	4	5
菠菜	菠菜质量/g	20.004	20.004	20.002	20.004	20.005
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.590	1.180	2.470	3.620	4.230
芹菜杆	芹菜杆质量/g	20.007	20.008	20.000	20.004	20.008
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.980	1.250	1.860	2.270	3.390
韭菜	韭菜质量/g	20.003	20.007	20.000	20.005	20.005
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.420	0.680	1.250	1.660	2.890
白菜	白菜质量/g	20.008	20.008	20.002	20.004	20.003
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.520	1.050	1.890	2.680	3.880
青花菜	青花质量/g	20.005	20.006	20.002	20.001	20.005
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.050	0.100	0.150	0.260	0.480
花菜	花菜质量/g	20.002	20.007	20.002	20.003	20.002
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.100	0.160	0.330	0.700	1.080
莲花白	莲花白质量/g	20.007	20.002	20.002	20.005	20.007
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.330	0.420	0.800	1.180	1.700
白萝卜	白萝卜质量/g	20.005	20.004	20.008	20.003	20.004
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.240	0.350	0.720	1.220	1.820
番茄	番茄质量/g	20.003	20.007	20.004	20.004	20.002
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.230	0.290	0.410	0.540	1.300
薄荷	薄荷质量/g	20.004	20.006	20.008	20.009	20.004
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.170	0.250	0.470	0.870	1.370
香菜	香菜质量/g	20.004	20.005	20.005	20.003	20.008
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.220	0.390	0.670	1.530	2.420
葱	葱质量/g	20.008	20.005	20.005	20.008	20.006
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.080	0.180	0.270	0.420	0.560

续表 3

样品编号		1	2	3	4	5
蒜	蒜质量/g	20.010	20.005	20.008	20.007	20.006
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.200	0.230	0.270	0.290	0.310
姜	姜质量/g	20.000	20.001	20.005	20.002	20.002
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.810	0.830	0.860	0.870	0.870
生菜	生菜质量/g	20.007	20.003	20.002	20.005	20.005
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.440	0.590	1.290	1.790	2.670
青笋	青笋质量/g	20.002	20.003	20.001	20.003	20.002
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.300	0.580	1.130	1.580	2.570
洋葱	洋葱质量/g	9.947	10.053	10.093	10.035	10.000
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.060	0.080	0.090	0.100	0.160
鱼腥草	鱼腥草质量/g	10.002	10.562	10.026	10.088	10.063
	含量/(mg·kg ⁻¹)	3.820	3.870	4.380	4.820	4.930
青椒	青椒质量/g	10.086	10.019	10.088	10.018	10.038
	含量/(mg·kg ⁻¹)	0.230	0.340	0.330	0.380	0.440

4 结果与讨论

由表 3 可见,随着储存天数的增加,蔬菜中亚硝酸盐的含量均有所上升,尤其是叶类蔬菜(如:菠菜、白菜、韭菜、芹菜、香菜、生菜)亚硝酸盐含量的增加较快,且菠菜中亚硝酸盐含量变化趋势最大.根类蔬菜(如:鱼腥草)中亚硝酸的含量较高,这可能与根类蔬菜对土壤中的氮肥吸收较多,导致根类蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐含量较高^[6].此外,由于鱼腥草中的水分含量较小,使得亚硝酸盐的质量浓度相对较高,且高于普通的根类蔬菜(如:白萝卜).茄果类蔬菜(如:番茄、青椒)中的亚硝酸盐含量变化不大,仅略有上升,且上升趋势缓慢,可能因其维生素 C 含量较高的原因所致.相比较而言,葱、姜、蒜中的亚硝酸盐含量几乎不变,可能是由于它们含有大量抗坏血酸(VC),能抑制亚硝酸盐的生成^[7].因此,建议在烹饪新鲜蔬菜时适当添加一些葱、姜、蒜作为佐料,其既可以调味,又可以降低或抑制亚硝酸盐的生成.

实验数据显示,多数蔬菜在放置前 3 d 的亚硝酸盐含量变化不是太大,但是放置 3~4 d 后,蔬菜中亚硝酸盐含量开始大幅升高,特别是叶类蔬菜,其原因是因为叶类蔬菜是硝酸盐富集型蔬菜.而硝酸盐本身对人体无害,但随着存放时间的增加,蔬菜会逐渐腐烂,且细菌大量繁衍,在细菌中的硝酸还原酶作用下,蔬菜中的硝酸盐会被还原为亚硝酸盐,存放

时间越久滋生的细菌越多,生成的亚硝酸盐也就越多.根据国家食品卫生标准^[4],蔬菜中亚硝酸盐的含量应该在 4 mg/kg 范围以内.由上述实验数据可知,所检验的 19 种新鲜蔬菜中除第 5 d 的菠菜(亚硝酸盐含量为 4.230 mg/kg)和鱼腥草(第 3~5 d)外,其他蔬菜的亚硝酸含量都低于 4 mg/kg,符合国家标准.因此,建议新鲜蔬菜在常温下保存时间不要超过 3 d,最好当天买当天吃.并且在日常生活中,多吃葱、姜、蒜及富含维生素 C 的食物,有利于人们的身体健康.

[参考文献]

[1] 刘宗林,贾建会.蔬菜中硝酸盐的危害及检测[J].食品科学,2001,22(7):65-67.

[2] 冯晓群,雍东鹤.蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的来源及监控措施[J].甘肃科技,2011,27(4):144-145.

[3] 朱长清,孙永刚,翁玉蓉,等.80 例急性亚硝酸盐中毒的急救[J].山西医科大学学报,2000(2):142-144.

[4] 中华人民共和国卫生部.食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定:GB 5009.33—2010[S].北京:中国标准出版社,2010.

[5] 联合国环境规划署.硝酸盐、亚硝酸盐、N-亚硝基化合物[M].北京:中国环境科学出版社,1987.

[6] 杨斌,吕文娟,胡孝明.氮肥对小白菜硝酸盐含量的影响[J].湖北农业科学,2012,51(21):4767-4768.

[7] 韩永霞,马素娟,崔丽娟.酸菜中亚硝酸盐含量研究进展[J].农产品加工,2015(4):70-72.