

食品中亚硫酸盐的毒性和检测方法综述

张 静, 马占玲*, 汪 莹, 李宁宁, 陈 思, 励建荣*

(渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁省食品安全重点实验室, 锦州 121013)

摘 要: 亚硫酸盐作为一类食品添加剂, 具有漂白、防腐、抗氧化、抑制细菌生长等作用, 被广泛应用于食品加工中。然而摄入过量的亚硫酸盐会对人体造成全身性的危害。如何控制食品中亚硫酸盐含量成为食品安全面临的一大难题。为了深刻地认识亚硫酸盐对人体的危害, 解决食品中二氧化硫残留量超标问题, 本论文对食品中的亚硫酸盐进行综述, 介绍了食品中亚硫酸盐的存在形式、作用、限量标准及现状, 重点阐述了食品中亚硫酸盐对人体的毒害作用, 列举了目前国内外食品中亚硫酸盐检测方法, 为食品中亚硫酸盐控制提供一定的参考与借鉴。

关键词: 食品安全; 亚硫酸盐; 毒性; 检测方法

Review of toxicity and determination method of sulfite in food products

ZHANG Jing, MA Zhan-Ling*, WANG Ying, LI Ning-Ning, CHEN Si, LI Jian-Rong*

(Food Safety Key Lab of Liaoning Province, College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT: Sulfite has been widely used in food as a kind of food additive, with the functions of bleaching, azoiling, anti-oxidation, and bacterial growth inhibition. However, it can cause systemic damage to body when it is intaken too much. Controlling the quantity of sulfite in food had become a major problem in the food safety. In order to understand the harm of sulfite for human and resolve the issue of the excess sulfur dioxide residue in food products, this paper reviewed the effect of sulfite in food and introduced the sulfite existent forms, functions, limits of the standard in food and present situation, especially the toxic effects of sulfite to the human body. At the end, the detection methods of sulfite in food were listed. This review can provide reference for the study of sulfite in food.

KEY WORDS: food safety; sulfite; toxicity; detection method

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划(2012BAD29B06)、辽宁省食品安全重点实验室开放课题(LNSAKF2011024)

Fund: Supported by the National Key Technologies R&D Program of China During the 12th Five-Year Plan Period (2012BAD29B06) and the Food Safety Key Laboratory of Liaoning Province Research Fund (LNSAKF2011024)

*通讯作者: 马占玲, 教授, 主要研究方向为食品及精细化学品检验。E-mail: 13898355801@sina.com

励建荣, 教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工、食品安全。E-mail: lijr6491@163.com

*Corresponding author: MA Zhan-Ling, Professor, Food Science Research Institute of Bohai University, No.19, Keji Road, Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: 13898355801@sina.com

LI Jian-Rong, Professor, Food Science Research Institute of Bohai University, No.19, Keji Road, Songshan District, Jinzhou 121013, China. E-mail: lijr6491@163.com

1 引言

亚硫酸盐作为一类食品添加剂,具有漂白、防腐、抗氧化、抑制细菌生长、控制酶促反应等作用^[1,2],在食品工业得到了广泛的应用。在食品中比较常用的亚硫酸盐类主要有亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠、焦亚硫酸钠、SO₂和硫磺等^[3]。近年来,食品中亚硫酸盐的安全性引起了人们越来越多的关注^[4]。二氧化硫会对人体的呼吸系统和消化系统造成一定的危害,尤其是对于哮喘病患者所造成的危害更大,同时还会诱导机体突变,甚至有致癌作用^[4-6]。各国关于食品中亚硫酸盐的添加标准都有严格的限定,并且研究出了许多检测食品中亚硫酸盐含量的方法^[7,8]。本文对食品中的亚硫酸盐进行了综述,系统地阐述了亚硫酸盐的毒害作用和检测方法。

2 食品中亚硫酸盐的存在形态

食品中亚硫酸盐的存在形式为游离态、可逆结合态和不可逆结合态^[9]。在不同的酸度条件下,游离态的亚硫酸盐可在HSO₃⁻、SO₃²⁻和二氧化硫3种形态间转化。当pH值<2时,亚硫酸盐的主要存在形态为非解离络合物SO₂·H₂O或者H₂SO₃;pH值在3~7之间时,它主要以HSO₃⁻的形态存在;当pH值>7时,主要存在形态是SO₃²⁻^[10]。亚硫酸盐易与食品中的醛类、酮类、己醛糖如葡萄糖、己酮糖如果糖、单糖等形成不可逆结合的亚硫酸盐^[11,12]。由于不可逆结合的亚硫酸盐在生理环境下一般不会解离,对人类的健康不会造成危害,所以,目前对亚硫酸盐用量的限制主要是游离态和可逆结合态2部分^[9,10]。

3 食品中亚硫酸盐的作用

食品中亚硫酸盐具有防腐、漂白、抗氧化、保色、抑制细菌生长等作用^[13,14]。二氧化硫具有较强的还原性,可以与食品中的有色物质相结合,从而达到食品漂白的目的^[15]。亚硫酸盐会抑制酚氧化酶的活性,防止食品的酶促褐变;它能有效地抑制由氨基和羰基聚合而引起的非酶褐变^[12,16]。亚硫酸盐能消耗食品组织中的氧,抑制好氧微生物的活性,并抑制微生物活动所需酶的活性,从而达到食物防腐的目的^[16]。

4 亚硫酸盐的毒性

4.1 对呼吸系统的损伤

调查研究显示,二氧化硫的年平均污染值与呼吸系统疾病的死亡率有着十分显著的相关性^[17]。澳大利亚布里斯班关于大气污染与医院就诊率的研究发现,二氧化硫每增加一个单位,呼吸系统疾病就诊人次就会增加8%,而4岁以下的儿童将会增加22%^[18]。杜青平等^[19]研究表明二氧

化硫会引起大鼠肺组织和肺泡细胞的结构和功能的损伤。

4.2 对生殖系统的毒性

研究表明,亚硫酸盐对小鼠生殖细胞具有遗传毒性作用,对小鼠精子畸形、胎鼠身长和体重的影响很大,对胎鼠的存活率却没有明显的影响^[20]。亚硫酸盐会降低睾丸内谷胱甘肽含量和谷胱甘肽巯基转移酶的活性,造成睾丸细胞DNA受到损伤,浓度越大,DNA损伤越严重,说明二氧化硫具有生殖毒性^[21-23]。

4.3 对消化系统的影响

白剑英等^[24]通过HE染色观察被二氧化硫染毒一周后的小鼠肝脏变化,发现肝组织中有淋巴细胞、中性粒细胞、单核细胞润湿,并且均有明显的干细胞坏死;通过电镜观察发现SO₂会引起肝脏细胞脂肪变、嗜酸颗粒变和坏死。周艳华^[25]采用腹腔注射法,用亚硫酸盐对小鼠染毒,实验结果表明,小鼠食管的肌层和黏膜下层均明显地变厚,增加的厚度与亚硫酸盐的用量有明显的相关性,黏膜层的厚度和外膜均无明显变化。

4.4 对循环系统的毒性

刘晓莉等^[26]研究发现二氧化硫污染对运动大鼠心肌收缩功能产生明显负性变力性效应,Ang II及其受体AT1R表达水平上调,引起心肌RAS系统的功能紊乱,是导致大鼠心肌收缩功能降低的原因之一。二氧化硫及其衍生物会增大心肌细胞钠、钾、L-型钙电流,从而增大心肌细胞的传导性和兴奋性,导致心率失常等一系列心肌损伤^[27,28]。

4.5 对神经系统的损伤

二氧化硫及其衍生物会使DRG神经元TTX-S和TTX-R钠电流变大,导致钠内流增大,引起细胞内钠离子浓度升高,进而调节DRG神经元的生理功能或引起毒性作用;SMB抑制钠电流失活过程,会提高DRG神经元的兴奋性,从而引起机体的神经性疼痛^[29]。Küçükatay等^[30]研究了正常的和缺乏亚硫酸盐氧化酶的大鼠的脊髓反射,发现亚硫酸盐会提高脊髓反射的兴奋性,从而会造成某些神经系统疾病。

4.6 对免疫系统的毒性

吸入大剂量的二氧化硫将会引起小鼠脾脏超微结构损坏,在一定剂量和时间范围内还会引起脾细胞凋亡加速,进而对机体的免疫系统造成一定损伤^[31]。解静芳等^[32]研究发现二氧化硫及其衍生物会增加小鼠脾、胃蛋白质的羰基含量,致使小鼠脾、胃组织蛋白质产生氧化损伤。

5 食品中亚硫酸盐的限量标准

FAO和WHO联合食品添加剂专家委员会(JECFA)确定了人体每日允许摄入量(ADI)为0.7 mg/kg,若以成人平

均体重为 60 kg 计算, 人体每日摄入 SO_2 量不得超过 42 mg, 否则将会对人体带来危害。基于对亚硫酸盐毒性的认识, 各国结合本国实际情况, 均对食品中亚硫酸盐含量进行了严格的限定。美国 FDA 和欧盟同时规定, 亚硫酸盐使用量高于 10 mg/kg 的食品要有明确的标注, 日本限定了盐渍蔬菜、淀粉等食品中二氧化硫的含量不得高于 30 mg/kg, 德国要求大蒜制品中二氧化硫含量少于 50 mg/kg^[33], 国际食品法典委员会(CAC)规定了冷冻虾中亚硫酸盐含量, 生制品可食性部分 100 mg/kg, 熟产品的可食性部分 30 mg/kg。我国《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[34]中明确规定了各类食品中二氧化硫允许的最大残留量, 如腌渍的蔬菜中 SO_2 残留量 0.1 g/kg, 高出国外标准, 部分食品标准与国外一致。

6 国内食品中亚硫酸盐残留现状

近年来, 一些不法商贩为了牟取暴利, 常常向食品中加入过量的亚硫酸盐。江西公布 2013 年十大违法食品典型案例中, 毒米粉位列其中, 毒米粉主要是商贩非法添加焦亚硫酸钠进行漂白和防腐。2014 年 5 月, 北京市食药监局通报“翠花”牌酸菜和“舒馨悦”糖姜片全市停售, 主要原因均是亚硫酸盐含量超标。今年 2 月, 北京市出现 5 种食品不合格, 均是由于 SO_2 残留量超标, 其中浙江正龙食品有限公司生产的“百味林”深海烤鱼片, 被检出亚硫酸盐超标近一倍。今年 7 月, 据报道, 四川绵阳“蜀溢香”老坛泡笋尖亚硫酸盐含量超标。

7 亚硫酸盐的检测方法

7.1 分光光度法

较为常见的分光光度法是盐酸副玫瑰苯胺比色法^[35], 该法具有灵敏度高、准确、操作简单、重现性好等特点, 但是同时也存在一些不足。如: 四氯汞钠是剧毒试剂, 会对人体和环境造成一定的危害, 二氧化硫标准使用液的存放时间较短。为了减少四氯汞钠对人类和环境的危害, 近年来人们找出了一些代替四氯汞钠作为亚硫酸盐的吸收液。周晓琴^[36]利用三乙醇胺代替四氯汞钠检测食品中亚硫酸盐的含量。

王丽丽等^[37]利用亚硫酸盐能使孔雀石绿褪色反应, 建立了检测亚硫酸盐的新方法, 该方法最低检出限为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 该方法简便、快速、灵敏、准确、适用性较强, 具有一定的实用价值。曹凤梅等^[38]将流动注射与分光光度法相结合, 优化了孔雀石绿褪色法。提高了实验的准确度和回收率。

Hayati Filik 等^[2]利用分散液-液微萃取(DLLME)技术与分光光度法相结合, 测定了水样和果脯中的亚硫酸盐含量, 该方法检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$, 可以简单、快速地检测痕量

的亚硫酸盐, 准确性和重现性较好。

7.2 滴定法

国标法中^[35]的第二法采用蒸馏碘量法测定食品中亚硫酸盐的含量。该法是在密闭容器中对样品进行酸化并加热蒸馏, 利用乙酸铅溶液吸收释放出的 SO_2 , 浓酸酸化后, 用碘标准溶液滴定, 根据所消耗的碘标准溶液用量计算出样品中的亚硫酸盐含量, 该法检出浓度为 1 mg/kg。用蒸馏法对样品进行预处理, 可以有效避免样品本底的干扰, 但是比较费时, 不适合大批样品的快速检测^[39]。方志飞等^[40]对国标法进行改良, 利用 K-355 型凯氏定氮蒸馏仪进行蒸馏, 结果与国标法比较, 无显著差异, 而且该法精密度较好, 回收率较高, 结果更加准确。

7.3 荧光法

荧光法具有准确度高和线性范围宽等优点^[41]。近年来, 荧光探针因其具有选择性好、灵敏度高的优点而备受关注^[42]。Wang 等^[43]利用 4-胍基-1,8 萘酰亚胺作为荧光分子探针, 检测亚硫酸盐和亚硫酸氢盐, 检出限为 0.56 $\mu\text{mol}/\text{L}$, 该方法具有灵敏度高、选择性好和干扰少等特点。Li 等^[44]基于邻苯二甲醛-亚硫酸盐-铵盐在碱性溶液中反应生成荧光物质, 通过流动注射利用荧光法检测水样中亚硫酸盐的含量, 检出限分别为 0.006 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 和 0.018 $\mu\text{mol}/\text{L}$, 该方法灵敏度高, 检测快速, 结果与国标法无明显差异。Yang 等^[45]利用一个简单的醛官能化的香豆素选择性地检测水中的亚硫酸氢盐。该探针具有良好的选择性, 可以通过亚硫酸氢盐的亲核加成有效地排除其他阴离子(包括半胱氨酸)对亚硫酸氢盐检测的干扰。

7.4 色谱法

Zhong 等^[46]利用蒸馏法对样品进行处理, 离子色谱法进行检测, 该法的检出限为 0.013 mg/L, SO_2 线性范围从 0.051~32.1 mg/L, 回收率为 76.7%~104.8%, 相对标准偏差 0.7%~8.2%。与传统方法相比, 该方法具有快速、准确、无污染等优点。Liao 等^[47]将阴离子交换柱与电导检测器联用设计出一种可以简单有效地测定食品中亚硫酸盐含量的离子色谱法, 并已成功用于干果制品中二氧化硫的检测中。该方法不需要将亚硫酸盐转化为硫酸盐的氧化剂; 样品提取过程中不需要稳定剂, 如甲醛等, 不会对环境造成危害; 亚硫酸盐标准溶液可以在室温下稳定存在 10 多天, 方法检出限为 0.56 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。该方法操作简单、准确度高、环境友好。

7.5 电化学法

电化学法在亚硫酸盐检测中具有分析速度快、准确度高、灵敏度高等优点。芦晓芳等^[48]利用电导滴定法检测食品中 SO_2 残留量, 结果与传统碘量法比较, 更简单易行, 更快速、灵敏度较高, 而且还经济环保。Karimi-Maleh 等^[49]

以二茂铁和碳纳米管改良的碳糊电极作为在中性溶液中检测亚硫酸盐的工作电极,检出限为 $0.1 \mu\text{mol/L}$, 该法操作简单、重现性好、灵敏度高,可以用于不同样品的亚硫酸盐检测。Arbab-Zavar 等^[50]利用碱液吸收样品处理后所产生的硫化氢气体,再用商用硫化氢选择性电极对吸收液进行电位测定,方法检出限为 $0.7 \mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差为 1.2%, 回收率为 92.2%~96.2%。该方法比较简单,灵敏,已经有效地应用于饮料中亚硫酸盐的检测。

7.6 生物传感器法

Rawal 等^[51]开发了一种对亚硫酸盐非常敏感的生物传感器,他们将从海南蒲桃叶片中提取的亚硫酸盐氧化酶固定到处理后的电极表面,作为工作电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极。方法检出限为 $0.5 \mu\text{mol/L}$, 灵敏度较高。Bahmani 等^[52]将从鸡肝中提取的亚硫酸盐氧化酶固定在聚苯胺铝修饰电极,制成亚硫酸盐传感器,该传感器可以重复使用,简单快捷,检出限为 0.002 mmol/L , 对亚硫酸盐具有较高的灵敏度,可以成功应用于亚硫酸盐的检测。

7.7 快速检测法

吉琅等^[53]根据活泼金属单质锌在稀盐酸中可以还原亚硫酸或亚硫酸盐生成硫化氢,硫化氢可以使乙酸铅试纸变黑的原理,建立了一种适用于中药材中 SO_2 残留量快速检测的方法。并对中药材中 SO_2 残留量进行测定,与标准比色卡对比后,最终确定各批次药材中 SO_2 残留量范围。方法检出限为 $4 \times 10^{-4} \text{ g/L}$ 。该方法简单易行、快速,适用于药材中 SO_2 残留量的快速定性或半定量测定。陈建芳^[54]利用凯氏定氮仪和全玻璃蒸馏法工作原理的相似之处,将凯氏定氮仪用于葡萄酒中二氧化硫的测定,检测结果与全玻璃蒸馏法无明显差异,蒸馏时间为 8 min, 平均回收率为 $(102.4 \pm 3.26)\%$ 。该方法检测效率高,精密度好,准确度高,可用于食品中二氧化硫的批量检测。谢艳云等^[55]利用全自动凯氏定氮仪-自动电位滴定仪联用技术快速检测果脯中 SO_2 残留量,全过程只需 6 min, 与国标法测定结果无明显差异,相对偏差小于 0.94%, 加标回收率为 90.39%~103.40%, 最低检出限为 2.6 mg/kg , 该方法操作简单,检测快速,适合各种固、液体样品大批量的检测。方邢有等^[56]将试纸条与光反射传感器相结合,实现对食品中亚硫酸盐的现场定量检测,方法检出限为 $0.1 \mu\text{g/mL}$, 加标回收率为 92%~108%, 该方法操作简单、快速、方便携带、用于食品中亚硫酸盐的现场定量检测效果较好。张艳等^[57]利用便携式二氧化硫速测仪,对枸杞中 SO_2 残留量进行快速检测,方法检出限为 2 mg/kg , 测定的相对偏差为 10%。检测原理为亚硫酸盐与四氯汞钠反应生成稳定的化合物,再与甲醛剂盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫红色络合物,根据络合物对可见光有选择性的吸收,可以在仪器上测量出被测样液中 SO_2 的含量。目前市场上还出现了二氧化硫快速

检测试剂盒,其原理与二氧化硫速测仪一致。两者均具有操作简单、快速、便携带、样品用量少、污染小等优点。

7.8 其他方法

除上述介绍的方法外,还有化学发光法^[58]、动力学光度法^[59]等等。这些方法在对食品中亚硫酸盐进行定量测定中都取得了令人满意的结果。

8 结论

近年来食品中亚硫酸盐含量超标滥用情况频频出现,亚硫酸盐摄入过会对人体造成全身性的伤害,因此,加强对食品中亚硫酸盐的监控与检测将成为急需解决的问题。研究与应用食品中二氧化硫残留量的快速检测技术,是实现监督管理的首要措施,这就迫切的需要研究快速、简单、准确和适用于现场的检测技术。本文认为二氧化硫试剂盒和速测仪,因其方便携带、可现场使用、检测快速、操作简单和污染小等优点,将作为食品中亚硫酸盐检测的首选方法,具有广阔的发展前景,可以为食品质量安全监控提供有力的技术保障。

参考文献

- [1] Pundir CS. Determination of sulfite with emphasis on biosensing methods: a review [J]. *Anal & Bioanaly Chem*, 2013, 405(10): 3049–3062.
- [2] Filik H, Cetintas G. Determination of sulfite in water and dried fruit samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-Vis fiber optic linear array spectrophotometry [J]. *Food Anal Method*, 2012, 5(6): 1362–1367.
- [3] Molinero-Abad B, Alonso-Lomillo MA, Domínguez-Renedo O, *et al.* Amperometric determination of sulfite using screen-printed electrodes modified with metallic nanoparticles [J]. *Microchim Acta*, 2013, 180(13-14): 1351–1355.
- [4] Spricigo R, Richter C, Leimkühler S, *et al.* Sulfite biosensor based on osmium redox polymer wired sulfite oxidase [J]. *Colloid Surface A*, 2010, 354: 314–319.
- [5] Rawal R, Pundir C S. Development of electrochemical sulfite biosensor based on SOX/PBNPs/PPY modified Au electrode [J]. *Biochem Engineer J*, 2013, 71(4): 30–37.
- [6] Dadamos TRL, Teixeira MFS. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(19): 4552–4558.
- [7] Lim HS. Comparison of four different methods for the determination of sulfites in foods marketed in South Korea [J]. *Food Addit Contam A*, 2014, 31(2): 187–196.
- [8] Theisen S, H01nsch R, Kothe L, *et al.* A fast and sensitive HPLC method for sulfite analysis in food based on a plant sulfite oxidase biosensor [J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26(1):175–181.
- [9] Vol. N. Fluorometric determination of total and bound sulfite in wine by N-(9-acridinyl)maleimide [J]. *J Aoac Int*, 1993, 76(6): 1385–1388.
- [10] 黎永杰, 赵美萍, 常文保. 食品中亚硫酸盐的检测方法研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2004, 30(5): 99–105.

- Li YJ, Zhao MP, Chang WB. Research progress on detection method of sulfite in food [J]. Food Ferment Ind, 2004, 30(5): 99-105.
- [11] Liao BS, Sram JC, Files DJ. Determination of free sulfites (SO_3^{2-}) in dried fruits processed with sulfur dioxide by ion chromatography through anion exchange column and conductivity detection [J]. J Aoac Int, 2013, 96(5): 1103-1108.
- [12] 励建荣, 李学鹏, 周凯, 等. 我国虾类产品中亚硫酸盐的安全性评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2295-2301.
- Li JR, Li XP, Zhou K, *et al.* Safety evaluation of sulfite in Chinese domestic shrimp products [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2295-2301.
- [13] Alamo LST, Tangkuaram T, Satiaperakul S. Determination of sulfite by pervaporation-flow injection with amperometric detection using copper hexacyanoferrate-carbon nanotube modified carbon paste electrode [J]. Talanta, 2010, 81(4-5): 1793-1799.
- [14] Ensafi AA, Keyvanfard KMM. A new voltammetric sensor for the determination of sulfite in water and waste water using modified-multiwall carbon nanotubes paste electrode [J]. Int J Environ Anal Chem, 2011, 93(6): 650-660.
- [15] 朱春红. 亚硫酸盐在食品加工中的作用与危害[J]. 技术与市场, 2012, 19(3): 95-96.
- Zhu CH. The harm and the role of sulfite in food processing [J]. Technol Market, 2012, 19(3): 95-96.
- [16] 陈玉梅. 亚硫酸盐类在食品中的应用及残留控制[J]. 检验检疫学刊, 2010, 20(3): 22-24.
- Chen YM. The use and residue control of sulfite in food [J]. J Inspect Quarantine, 2010, 20(3): 22-24.
- [17] 安爱萍, 郭琳芳, 董蕙青, 等. 我国大气污染及气象因素对人体健康影响的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2005, 22(3): 279-282.
- An AP, Guo LF, Dong HQ, *et al.* The Effect of atmospheric environment upon human health [J]. J Environ Occup Med, 2005, 22(3): 279-282.
- [18] Petroschevsky A, Simpson RW, Thalib L, *et al.* Associations between outdoor air pollution and hospital admissions in Brisbane, Australia [J]. Arch Environ Health, 2001, 56(1): 37-52.
- [19] 杜青平, 孟紫强. 二氧化硫对大鼠肺泡细胞和肺泡灌洗液的生化效应[J]. 环境科学学报, 2003, 23(6): 828-830.
- Du QP, Meng ZQ. Cellular and biochemical response in BALF of rats exposed to different concentrations of SO_2 [J]. Acta Sci Circumstant, 2003, 23(6): 828-830.
- [20] 沈明浩, 任大勇, 权伍荣. 漂白剂亚硫酸钠对小鼠生殖毒性的影响[J]. 环境与职业医学, 2007, 24(2): 199-200, 214.
- Shen MH, Ren DY, Quan WR. Research on mice reproductive toxicity of sodium sulfite [J]. J Environ Occup Med, 2007, 24(2): 199-200, 214.
- [21] Lester MR. Sulfite sensitivity: significance in human health [J]. J Am Coll Nutr, 1995, 14(3): 229-232.
- [22] Meng Z, Zhang B. Oxidative damage of sulfur dioxide inhalation on brains and livers of mice [J]. Environ Toxicol & Pharm, 2003, 13(1): 1-8.
- [23] 党卫红, 任平国. 亚硫酸盐生殖毒性研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(4): 373-375.
- Dang WH, Ren PG. Study on reproduction toxicity of sulfite in food additive [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25(4): 373-375.
- [24] 白剑英, 孟紫强. 二氧化硫对肝脏组织学结构的影响[J]. 中华病理学杂志, 2004, 33(2): 155-157.
- Bai JY, Meng ZQ. Sulfur dioxide-induced liver pathology [J]. Chin J Pathol, 2004, 33(2): 155-157.
- [25] 周艳华. 二氧化硫衍生物对小鼠食道壁形态结构的影响[J]. 山西师范大学学报(自然科学版), 2007, 21(3): 67-70.
- Zhou YH. Effects of sulfur dioxide derivatives on the morphology and structure of esophageal wall in mice [J]. J Shanxi Norm Univ (Nat Sci Edit), 2007, 21(3): 67-70.
- [26] 刘晓莉, 胡琰茹, 陈平, 等. 二氧化硫污染对运动大鼠心肌收缩功能的影响及 Ang 、 AT1R 的调节作用[J]. 中国运动医学杂志, 2012, 31(8): 717-722, 752.
- Liu XL, Hu YR, Chen P, *et al.* Exercise in SO_2 polluted environment negatively affects the myocardial contractility of exercising rats [J]. Chin J Sport Med, 2012, 31(8): 717-722, 752.
- [27] Nie A, Meng Z. Sulfur dioxide derivatives modulate Na/Ca exchange currents and cytosolic $[\text{Ca}^{2+}]_i$ in rat myocytes [J]. Biochem & Biophys Res Commun, 2007, 358(3): 879-884.
- [28] Nie A. Modulation of L -type calcium current in rat cardiac myocytes by sulfur dioxide derivatives [J]. Food Chem Toxicol, 2006, 44(3): 355-363.
- [29] 魏彩玲, 孟紫强. 焦亚硫酸钠对大鼠背根节神经元钠电流的影响[J]. 生物物理学报, 2011, (7): 608-616.
- Wei CL, Meng ZQ. Effect of sodium metabisulfite on sodium current in rat dorsal root ganglion neurons [J]. Acta Biophys Sin, 2011, (7): 608-616.
- [30] Kūčūkatay V. Spinal reflexes in normal and sulfite oxidase deficient rats: effect of sulfite exposure [J]. Toxicol Ind Health, 2008, 24(3): 147-153.
- [31] 白剑英. 二氧化硫吸入对小鼠脾细胞凋亡的诱导作用[J]. 解剖学杂志, 2007, 30(3): 287-290.
- Bai JY. Induced effects of sulfur dioxide inhalation on apoptosis in mouse spleen [J]. Chin J Anatomy, 2007, 30(3): 287-290.
- [32] 解静芳, 孟紫强. SO_2 衍生物对小鼠脾、胃组织蛋白质的氧化损伤[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 595-598.
- Xie JF, Meng ZQ. Oxidative damage of SO_2 derivatives on the mice spleen and stomach tissues protein [J]. China Environ Sci, 2006, 26(5): 595-598.
- [33] 尹洁, 朱军莉, 励建荣. 食品中二氧化硫的来源与检测方法[J]. 食品科技, 2009, 34(11): 292-296.
- Yin J, Zhu JL, Li JR. Origin and determination method of sulfur dioxide in foods [J]. Food Sci Technol, 2009, 34(11): 292-296.
- [34] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S]. GB 2760-2014 Food safety standards for food additives [S].
- [35] GB/T 5009.34-2003 食品中亚硫酸盐含量的测定[S]. GB/T 5009.34-2003 Determination of sulfite in foods [S].
- [36] 周晓琴. 食品中亚硫酸盐测定方法的改进[J]. 凯里学院学报, 2010, 28(3): 58-59.
- Zhou XQ. Improved method for determination of sulfite in food [J]. J Kaili Univ, 2010, 28(3): 58-59.
- [37] 王丽丽, 纪淑娟, 李顺. 孔雀石绿分光光度法测定亚硫酸盐检测条件的研究[J]. 食品工业, 2007, (1): 53-54.
- Wang LL, Ji SJ, Li Shun. Research on spectrophotometric determination conditions of sulfite with malachite green [J]. Food Ind, 2007, 1: 53-54.
- [38] 曹凤梅, 张新申, 赵欢欢, 等. 流动注射褪色法测定食品中的亚硫酸盐[J]. 皮革科学与工程, 2011, 21(2): 56-59.
- Cao FM, Zhang XS, Zhao HH, *et al.* Determination of food sulfite by flow-injection analysis with color-fading spectrometric method [J]. Leather Sci Engineer, 2011, 21(2): 56-59.
- [39] 郭雪梅, 申明月. 食品中二氧化硫及亚硫酸盐的检测方法研究进展[J].

- 科技与生活, 2011, (6): 205.
- Guo XM, Shen MY. Research progress of detection method of sulfur dioxide and sulfate in food [J]. Technol Life, 2011, 6: 205.
- [40] 方志飞, 何莎莉, 王强, 等. K-355 型凯氏定氮蒸馏仪测定笋干中亚硫酸盐含量[J]. 农产品加工学刊, 2010, (2): 4-6.
- Fang ZF, He SL, Wang Q, *et al.* Determination of sulfites in bamboo shoots by Kieldahl distillation instrument [J]. Acad Period Farm Product Process, 2010, 2: 4-6.
- [41] 柏林洋, 宋金海. 食品中亚硫酸盐分析方法的研究进展[J]. 广州化工, 2008, 36(2): 52-54.
- Bai LY, Song JH. Research development of the determination of sulfite in food products [J]. Guangzhou Chem Ind, 2008, 36(2): 52-54.
- [42] Wu MY, He T, Li K, *et al.* A real-time colorimetric and ratiometric fluorescent probe for sulfite [J]. Analyst, 2013, 138(10): 3018-3025.
- [43] Wang C, Feng S, Wu L, *et al.* A new fluorescent turn-on probe for highly sensitive and selective detection of sulfite and bisulfate [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2014, 190(1): 792-799.
- [44] Li QY, Dong XY, Min Z. Determination of sulfite in water samples by flow injection analysis with fluorescence detection [J]. Chin Chem Letters, 2010, 21(12): 1457-1461.
- [45] Yang Y, Huo F, Zhang J, *et al.* A novel coumarin-based fluorescent probe for selective detection of bisulfite anions in water and sugar samples [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2012, s 166-167(6): 665-670.
- [46] Zhong Z, Li G, Zhu B, *et al.* A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods [J]. Food Chem, 2012, 131(3): 1044-1050.
- [47] Liao BS, Sram JC, Files DJ. Determination of free sulfites (SO_3^{2-}) in dried fruits processed with sulfur dioxide by ion chromatography through anion exchange column and conductivity detection [J]. J Aoac Int, 2013, 96(5): 1103-1108.
- [48] 芦晓芳, 王颖莉, 杜慧玲, 等. 电导滴定法测定食品中二氧化硫残留量[J]. 现代食品科技, 2010, 26(11): 1289-1292.
- Lu XF, Wang YL, Du HL, *et al.* Determination of sulfur dioxide residue in food by conductance titration [J]. Mod Food Sci Technol, 2010, 26(11): 1289-1292.
- [49] Karimi-Maleh H, Ensafi AA, Beitollahi H, *et al.* Electrocatalytic determination of sulfite using a modified carbon nanotubes paste electrode: application for determination of sulfite in real samples [J]. Ionics, 2012, 18(7): 687-694.
- [50] Arbab-Zavar MH, Rounaghi GH, Rajabzadeh S, *et al.* Development of vapor generation combined with potentiometric detection for determination of sulfite in beverages [J]. J Food Measure Character, 2013, 7(2): 75-80.
- [51] Rawal R, Chawla S, Dahiya T, *et al.* Development of an amperometric sulfite biosensor based on a gold nanoparticles/chitosan/multiwalled carbon nanotubes/polyaniline-modified gold electrode [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 401(8): 2599-2608.
- [52] Bahmani B, Moztaarazadeh F, Rabiee M, *et al.* Development of an electrochemical sulfite biosensor by immobilization of sulfite oxidase on conducting polyaniline film [J]. Synthetic Metals, 2010, 160(23): 2653-2657.
- [53] 吉琅, 廖晴, 吕维, 等. 中药材中二氧化硫残留量快速测定方法[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(10): 66-69.
- Ji L, Liao Q, Lv W, *et al.* Establishment of rapid determination method for residue of sulfur dioxide in traditional Chinese herbs [J]. Chin J Experi Trad Med Form, 2013, 19(10): 66-69.
- [54] 陈建芳. 利用凯氏定氮仪快速测定葡萄酒中二氧化硫[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (6): 2386-2390.
- Chen JF. Quick determination of sulfur dioxide in wine by Kjeldahl apparatus [J]. J Food Saf Qual, 2015, (6): 2386-2390.
- [55] 谢艳云, 张明明, 邓颖妍, 等. 凯氏定氮-电位滴定仪联合快速检测果脯中的二氧化硫[J]. 食品科学, 2010, (14): 225-228.
- Xie YY, Zhang MM, Deng YY, *et al.* Determination of sulfur dioxide in preserved fruits using auto-Kjeldahl's apparatus combined with automatic potentiometric titrator [J]. Food Sci, 2010, (14): 225-228.
- [56] 方那有, 高志贤, 房彦军. 试纸-光反射传感器快速检测食品中亚硫酸盐[J]. 现代预防医学, 2005, 32(11): 1532-1534.
- Fang XY, Gao ZX, Fang YJ. Using the paper strip and optical reflector sensor for the determination of sulfite in food [J]. Mod Prev Med, 2005, 32(11): 1532-1534.
- [57] 张艳, 姜瑞, 程淑华, 等. 枸杞中二氧化硫残留量快速测定方法的研究[J]. 宁夏农林科技, 2007, (5): 26, 50.
- Zhang Y, Jiang R, Cheng SH, *et al.* Rapid determination method of sulfur dioxide in Chinese wolfberry [J]. Ningxia J Agric Forest Sci Technol, 2007, (5): 26, 50.
- [58] Navarro MV, Payán MR, López MA, *et al.* Rapid flow injection method for the determination of sulfite in wine using the permanganate-luminol luminescence system [J]. Talanta, 2010, 82(5): 2003-2006.
- [59] Sarlak N, Anizadeh M. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of sulfide and sulfite ions by using an optode and the partial least squares (PLS) regression [J]. Sensor Actuat B Chem, 2011, 160(1): 644-649.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



张静, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量安全。

E-mail: zjing510@163.com



马占玲, 教授, 主要研究方向为食品及精细化学品检验。

E-mail: 13898355801@sina.com



励建荣, 教授, 主要研究方向为水产品贮藏加工、食品安全。

E-mail: lijr6491@163.com