

# 离子色谱法测定食品中的二氧化氯及其副产物

赵峰<sup>1\*</sup>, 任恒植<sup>2</sup>, 胡炜<sup>3</sup>, 程刚<sup>1</sup>, 仇薇薇<sup>2</sup>, 崔淑华<sup>1</sup>,  
张雪琰<sup>1</sup>, 王宇<sup>1</sup>, 崔伟佳<sup>1</sup>

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266003; 2. 韩国化学融合试验研究院, 青岛 266003;  
3. 青岛出入境检验检疫局, 青岛 266003)

**摘要: 目的** 建立离子色谱法同步检测食品中消毒残留的二氧化氯及其副产物氯酸盐含量的分析方法。**方法** 用超声波处理浸泡的水中的样品并振荡提取, 经离心取上层液。采用离子色谱进行分析, 采用 AS-19 色谱柱分离, 20 mmol/L KOH 溶液以 1.0 mL/min 流速等度淋洗, 电导检测器检测, 外标法定量。**结果** 各化合物的质量浓度与其相应峰面积呈线性关系。检出限为 0.05 mg/L。测定值的相对标准偏差为 3.6%~8.9% ( $n=6$ ), 加标回收率在 81.6%~92.5% 之间 ( $n=6$ )。**结论** 利用离子色谱法检测食品中的二氧化氯及其副产物氯酸盐, 方法准确、可靠、实用性强。

**关键词:** 离子色谱法; 二氧化氯; 硫酸盐

## Determination of chlorine dioxide and its by-products in food by ion chromatography

ZHAO Feng<sup>1\*</sup>, YIM Hangsik<sup>2</sup>, HU Wei<sup>3</sup>, CHENG Gang<sup>1</sup>, ZHANG Wei-Wei<sup>2</sup>,  
CUI Shu-Hua<sup>1</sup>, ZHANG Xue-Yan<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, CUI Wei-Jia<sup>1</sup>

(1. Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266003, China; 2. Korea Testing & Research Institute, Qingdao 266003, China; 3. Qingdao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266003, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for simultaneous determination of chlorine dioxide and its by-products chlorine trioxide in food by ion chromatography. **Methods** The samples were soaked with ultrasonic wave and extracted by vibration, and then the upper liquid was centrifuged. The upper liquid was analyzed by ion chromatography with AS-19 column separation and 20 mmol/L KOH solution by 1.0 mL/min flow rate isocratic elution, detected by the conductivity detector and quantified by external standard method. **Results** The mass concentration of the compounds was linearly related to their corresponding peak area. The limit of detection was 0.05 mg/L. The relative standard deviation were 3.6%~8.9% ( $n=6$ ), and the recoveries were 81.6%~92.5% ( $n=6$ ), respectively. **Conclusion** The established method for determination of chlorine dioxide and chlorine trioxide in food is accurate, reliable and practical.

**KEY WORDS:** ion chromatography; chlorine dioxide; chlorine trioxide

\*通讯作者: 赵峰, 工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: ftalab@163.com

\*Corresponding author: ZHAO Feng, Engineer, Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266003, China. E-mail: ftalab@163.com

## 1 引言

二氧化氯应用于食品, 饮用水产品的消毒, 是被公认的一种广谱、高效、安全的消毒剂, 二氧化氯与水结合后产生亚氯酸盐和氯酸盐 2 种副产物, 这 2 种副产物也具有强杀菌能力<sup>[1]</sup>。氯酸盐是二氧化氯消毒剂的副产物。其杀菌机制是与细菌及其他微生物细胞中蛋白质发生氧化还原反应, 使其分解破坏, 进而控制微生物蛋白质合成, 导致细菌死亡。它们对细菌壁有较强的吸附和穿透能力且不易使细菌产生抗药性。但是二氧化氯消毒的无机反应产物氯酸盐及亚氯酸盐毒性很强, 对血红细胞有损害作用, 可以引起高铁血红蛋白症, 减少氧的运送, 并会干扰碘的吸收代谢, 对幼儿及儿童健康的发育也有影响。因此, 国内外对二氧化氯残留情况也开始重视。欧盟成员国将饮用水中二氧化氯及其消毒副产物作为欧盟法规必检项目之一, 美国规定了饮用水、新鲜水果蔬菜、禽肉胴体中最大残留限量为 0.8、3、3 mg/kg<sup>[2]</sup>。我国颁布的 GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》也明确规定, 出厂水中二氧化氯浓度不得高于 0.8 mg/L, 亚氯酸盐和氯酸盐的浓度不得高于 0.7 mg/L<sup>[3]</sup>。

目前, 食品中二氧化氯的检测主要依据 GB 5009.244-2016《食品中二氧化氯的测定》<sup>[4]</sup>, 该方法使用分光光度比色法, 干扰因素多, 样品前处理繁琐。还有碘量法<sup>[5]</sup>、电化学法<sup>[6]</sup>、分光光度法<sup>[7]</sup>、色谱法<sup>[8-14]</sup>等, 但大多都适应于饮用水中相关残留检测。因此, 急需建立一种合适的方法来检测食品中二氧化氯及其副产物氯酸盐残留, 为食品中二氧化氯的安全使用评价及监管提供方法支撑。本研究参考韩国标准<sup>[15]</sup>, 利用离子色谱法建立同步检测食品消毒产生的二氧化氯及其副产物氯酸盐的残留量。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验试剂

氢氧化钾、亚氯酸钠、氯酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 混合标准溶液储备液(1000 mg/L, 国药集团化学试剂有限公司); 水为二次 Milli-Q 超纯水。

### 2.2 仪器与设备

Thermo ICS-2100 离子色谱仪(Chromeleon 色谱工作站、电导检测器、EG50 淋洗液全自动发生器、DIONEX

AS19 4 mm×250 mm 及预柱, 美国 Thermo Fisher 公司); 3-16L 台式高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); KQ-100E 超声波处理器(昆山市超声仪器有限公司); 超纯水器(法国 Milli-Q 公司); BSA224S-CW 型电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 样品前处理

把切小的检验样品精确称取 5 g 放入离心管, 加入水溶液至 50 mL, 用超声波处理 30 min 摇晃均匀后在 5000 r/min 的转速下离心 10 min。取上层液再用 0.2 μm 的薄膜滤器过滤后作为试验溶液。

#### 2.3.2 标准溶液的制备

准确称取亚氯酸钠 1.341 g 及氯酸钠 1.2753 g 溶解到纯水中, 定容至 1000 mL。用制得的混合标准储备液逐级稀释, 配制二氧化氯及三氧化氯标准系列, 浓度为 0、0.01、0.05、5.0、10.0 μg/mL。

#### 2.3.3 样品测定

按照确定的离子色谱条件测定样品和标准工作液, 根据色谱峰的保留时间定性, 色谱峰面积按外标法定量, 样品溶液中待测物的响应值均应在仪器测定的线性范围内, 超出线性范围的可用稀释液稀释后进行测定。

#### 2.3.4 仪器条件

色谱柱: DIONEX AS19 4 mm×250 mm 及预柱; 流动相: 等度淋洗 20 mmol/L KOH; 检测器: 电导检测器; 抑制器: 电化学阴离子抑制器; 抑制电流 50 mA; 检测室温度: 35 °C; 进样量: 25 μL。

## 3 结果与分析

### 3.1 方法的检出限

测定质量浓度为 0.01~1.0 mg/L 的混合标准溶液的色谱图, 以各化合物的质量浓度为横坐标  $X$ , 对应的峰面积为纵坐标  $Y$  绘制标准曲线, 所得线性范围、线性回归方程式见表 1。

根据 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》<sup>[14]</sup>附录 F.4 规定的公式  $CL = \frac{3S_b}{b}$

(式中:  $S_b$ ——为空白值标准偏差, 一般平行测定 20 次得到;  $b$ ——为方法校准曲线的斜率)计算二氧化氯和三氧化氯的检出限, 结果见表 1。

表 1 线性方程与检出限  
Table 1 Linear equations and limits of detection

| 化合物  | 线性范围(mg/L) | 线性方程              | 相关系数   | 检出限(mg/L) |
|------|------------|-------------------|--------|-----------|
| 二氧化氯 | 0.01~10.0  | $Y=1.155X-0.0086$ | 0.9999 | 0.05      |
| 三氧化氯 | 0.01~10.0  | $Y=1.241X-0.0393$ | 0.9998 | 0.05      |

表 2 样品中残留量回收率和精密度实验结果( $n=6$ )  
Table 2 Experimental results of recovery and precision of residues in samples ( $n=6$ )

| 样品 | 化合物  | 添加量(mg/kg) | 平均回收率 (%) | RSD(%) |
|----|------|------------|-----------|--------|
| 果汁 | 二氧化氯 | 0.02       | 90.3      | 3.6    |
|    |      | 0.10       | 90.4      | 6.3    |
|    |      | 0.20       | 92.5      | 4.9    |
|    | 三氧化氯 | 0.02       | 83.7      | 8.2    |
|    |      | 0.10       | 91.4      | 6.1    |
|    |      | 0.20       | 88.4      | 5.3    |
| 罐头 | 二氧化氯 | 0.02       | 81.6      | 5.6    |
|    |      | 0.10       | 85.2      | 6.6    |
|    |      | 0.20       | 90.5      | 5.9    |
|    | 三氧化氯 | 0.02       | 90.5      | 8.9    |
|    |      | 0.10       | 92.3      | 7.6    |
|    |      | 0.20       | 91.9      | 6.2    |

### 3.2 回收率和精密度

对市售的果汁、罐头样品按照 2.3 小节进行处理, 进行检测, 以未检出 3 种杀虫剂的上述样品进行添加回收实验。在 5 g 粉碎样品中分别添加 0.02、0.10 和 0.20 mg/kg 3 个浓度水平的混合标准溶液, 进行含量测定, 结果见表 2。从表 2 可看出, 二氧化氯的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.6%~6.6%, 三氧化氯的相对标准偏差为 5.3%~8.9%, 可满足检测要求。

## 4 结 论

本研究建立了离子色谱法同步检测食品中的二氧化氯及其消毒副产物氯酸盐的分析方法。利用 20 mmol/L KOH 溶液以 1.0 mL/min 流速等度淋洗。该方法前处理简单, 方法选择性好、灵敏度高, 结果更加准确、可靠。

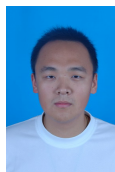
### 参考文献

- [1] 陈东宇, 汤晓艳, 孙京新, 等. 离子色谱法检测生鲜肉中二氧化氯及其副产物[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 148-151.  
Chen DY, Tang XY, Sun JX, *et al.* Determination of chlorine dioxide and its by-products in raw meat by ion chromatography [J]. Food Sci, 2013, 34(2): 148-151.
- [2] Lee HS. Chlorine dioxide produced by electrochemical generation for use as an antimicrobial agent in water contacting poultry, processed fruits and vegetables [R]. USA: Department of Health & Human Services, 2004.
- [3] GB 5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [4] GB 5009.244-2016 食品中二氧化氯的测定[S].  
GB 5009.244-2016 Determination of chlorine dioxide in food [S].
- [5] 李志富, 邵伟, 丁静, 等. 二氧化氯消毒剂检测方法的改进研究[J]. 中国消毒学杂志, 2008, (5): 472-475.  
Li ZF, Shao W, Ding J, *et al.* Improvement of detection method for chlorine dioxide disinfectant [J]. Chin J Disinfect, 2008, (5): 472-475.
- [6] Eaton AD, Greenberg AE, Clesceri LS, *et al.* Standard methods for the examination of water & wastewater [M]. American Public Health Association, 1976.
- [7] 梁爱惠, 蒋治良, 康彩艳. 罗丹明 S 光度法测定痕量二氧化氯[J]. 工业水处理, 2005, 25(2): 53-55.  
Liang AH, Jiang ZL, Kang CY. Determination of trace chlorine dioxide by Luodanming S spectrophotometry [J]. Ind Water Treat, 2005, 25(2): 53-55.
- [8] GB 5009.33-2010 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].  
GB 5009.33-2010 Determination of nitrite and nitrate in food [S].
- [9] 沈丽娜, 朱明新, 赵贤广, 等. 二氧化氯检测分析方法的进展[J]. 工业水处理, 2010, 30(1): 4-7.  
Shen LN, Zhu MX, Zhao XG, *et al.* Progress in chlorine dioxide detection and analysis methods [J]. Ind Water Treat, 2010, 30(1): 4-7.
- [10] 梁爱惠, 蒋治良. 吖啶橙分光光度法测定水中痕量二氧化氯[J]. 桂林理工大学学报, 2007, 27(1): 125-127.  
Liang AH, Jiang ZL. Acridine orange spectrophotometric determination of trace chlorine dioxide in water [J]. J Guilin Univ Technol, 2007, 27(1): 125-127.
- [11] SN/T 1954-2007 进出口冰鲜肉中二氧化氯残留量的检验方法-分光光度法[S].

- SN/T 1954-2007 Method for determination of chlorine dioxide residues in ice meat for import and export -Spectrophotometry [S].
- [12] 田芳, 谢家理. 用离子色谱法测定水中的二氧化氯、氯、亚氯酸盐、氯酸根[J]. 分析化学研究简报, 2004, 32(4): 522-524.
- Tian F, Xie JL. Determination of chlorine dioxide in water by ion chromatography, chlorine, chlorite and chlorate [J]. Chin J Anal Chem, 2004, 32 (4): 522-524.
- [13] 王红伟, 闫慧珍, 林少彬. 离子色谱法同时测定水中 5 种消毒副产物 [J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(3): 558-559.
- Wang HW, Yan HZ, Lin SB. Simultaneous determination of 5 disinfection by-products in water by ion chromatography [J]. Chin J Health Inspect, 2009, 19(3): 558-559.
- [14] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- GB/T 27404-2008 Laboratory quality control standard-Food physical and chemical testing [S].
- [15] Department of Food and Drug Safety of Korea. Analysis of food additives in foods [R]. 2014.

(责任编辑: 姜 珊)

### 作者简介



赵 峰, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: ftalab@163.com