

# 一种古蔡氏二氧化硫快速检测装置与 检测方法的研究

杨若朦<sup>1</sup>, 林芳<sup>2</sup>, 袁磊<sup>2\*</sup>, 张乾<sup>2</sup>, 王一欣<sup>2</sup>

(1. 西安文理学院艺术学院, 西安 710065; 2. 陕西省食品药品监督检验研究院, 西安 710065)

**摘要:** **目的** 设计一种古蔡氏法检测二氧化硫的快速检测装置, 并建立一种二氧化硫的快速检测方法。**方法** 设计的反应装置包括反应瓶、反应瓶盖与醋酸铅试纸。依托该装置建立了一种二氧化硫的快速检测方法。**结果** 本研究建立的方法检测时间 < 30 min, 假阳性率 < 6%, 假阴性率 0%, 特异性 > 94%, 灵敏度 100%, 检出限为 3 mg/kg。**结论** 该检测装置具有检测结果准确, 操作简单, 适用范围广和抗干扰能力强的优点, 可直接用于食品、中药材与中药饮片二氧化硫的快速检测。**关键词:** 古蔡氏; 二氧化硫; 快速检测装置; 食品; 中药材与中药饮片

## Study on a Gutzeit's test rapid detection device and method of sulfur dioxide

YANG Ruo-Meng<sup>1</sup>, LIN Fang<sup>2</sup>, YUAN Lei<sup>2\*</sup>, ZHANG Qian<sup>2</sup>, WANG Yi-Xin<sup>2</sup>

(1. School of Art, Xi'an University, Xi'an 710065, China; 2. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT: Objective** To design a Gutzeit's test rapid detection device of sulfur dioxide, and establish a rapid determination method for sulfur dioxide. **Methods** The reaction device was designed including a reaction bottle, a reaction cap and a lead acetate test paper. Relying on this device, the rapid detection method of sulfur dioxide was established. **Results** The detection time of the method established in this study was less than 30 min, the false positive rate was less than 6%, the false negative rate was 0%, the specificity was more than 94%, the sensitivity was 100%, and the limit of detection was 3 mg/kg. **Conclusion** This detection device has the advantages of accurate test results, simple operation, wide application range and strong anti-interference ability, which can be directly used for the rapid detection of sulfur dioxide in food, Chinese herbal medicine and Chinese herbal decoction tablets.

**KEY WORDS:** Gutzeit's test; sulfur dioxide; rapid detection device; food; Chinese herbal medicine and Chinese herbal decoction tablets

## 1 引言

二氧化硫是一种被较广泛应用于食品加工行业的食品添加剂。在加工过程中, 采用加入亚硫酸盐类物质(如焦

亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等)或熏硫方法对食品进行处理, 以保持产品鲜艳的色彩, 防止褐变, 同时产生的二氧化硫对细菌有一定的抑制作用, 能延长食品保质期, 特别是在酸性条件下对食品防腐效果较好<sup>[1,2]</sup>。

基金项目: 食品安全关键快检技术装备的开发及规范化研究

**Fund:** Supported by Research on Development and Standardization of Key Rapid Inspection Technologies and Equipment for Food Safety

\*通讯作者: 袁磊, 助理工程师, 主要研究为食品、保健食品检测与快速检测方法研究。E-mail: 529685582@qq.com

\*Corresponding author: YUAN Lei, Assistant Engineer, Shaanxi Institute for Food and Drug Control, NO.21, Kejiwu Road, Gaoxin District, Xi'an 710065, China. E-mail: 529685582@qq.com

但亚硫酸盐具有一定的毒性, 摄入过量会对人体的健康造成危害, 亚硫酸盐与蛋白质的巯基发生可逆反应, 刺激消化道黏膜, 出现恶心、呕吐、腹泻等症状, 进而导致免疫力下降, 同时对胃肠有损害, 造成呕吐、腹泻等<sup>[3,4]</sup>。亚硫酸盐的每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为 0~0.7 mg/kg(以 SO<sub>2</sub> 计)<sup>[5]</sup>。因此, 国家在 GB 2760-2014 与《中国药典》2015 版中对二氧化硫在食品与中药材中的使用作了明确规定。

对于二氧化硫的检测, 有蒸馏法<sup>[6,7]</sup>、盐酸副玫瑰苯胺法<sup>[8,9]</sup>、离子色谱法<sup>[10,11]</sup>, 由于这些方法操作复杂, 所用的设备与试剂较多, 所用的试剂有毒性, 仅适用于实验室对二氧化硫的检测, 对于二氧化硫的快速检测方法, 主要为盐酸副玫瑰苯胺比色法, 该方法对于检测还有天然色素与合成着色剂的食物与中药材的抗干扰能力差, 无法进行准确的定性与定量检测。本研究根据金属锌在稀盐酸中能还原亚硫酸或亚硫酸盐, 生成硫化氢, 而硫化氢能使湿润的乙酸铅试纸变黑的原理, 设计了一种古蔡氏法快速检测二氧化硫实验装置, 并建立了一种检测食品与中药材中二氧化硫的快速检测方法, 以期为企业与食药监管部门对食品与中药材中二氧化硫的快速检测与风险筛查提供参考。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

K-355 型二氧化硫蒸馏仪(瑞士 BUCHI 公司); XPE105 型电子分析天平(德国赛多利斯公司); SHZ-B 型恒温振荡器(上海博讯公司); 二氧化硫反应装置。

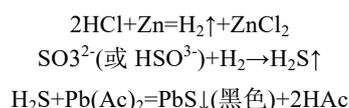
乙酸铅、盐酸、可溶性淀粉、氢氧化钠、无砷锌粒(分析纯, 国药集团试剂有限公司); 实验用水均为三级水。

标准品: 碘标准滴定液(浓度为 0.01 mol/L、0.001 mol/L, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司)。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 检测装置的设计

二氧化硫在食品中主要以亚硫酸盐的形式存在, 亚硫酸盐易溶于水。本方法采用碱性水溶液提取食品中的二氧化硫或亚硫酸盐, 其在酸性条件下与锌反应生成硫化氢气体, 硫化氢易被醋酸铅试纸吸附反应生成黑色沉淀, 醋酸铅试纸颜色的深浅与二氧化硫的含量成正相关, 通过目视比色或辅助仪器设备确定二氧化硫的含量。其化学反应方程式如下:



为保证检测结果的准确性, 本研究设计了一套快速检测二氧化硫的反应装置, 该装置主要由反应瓶盖、反应瓶与醋酸铅试纸组成, 详情见图 1 与图 2。其中反应瓶为

加厚硼硅玻璃, 体积为 20 mL, 瓶内表面光滑, 不易破碎, 清洗方便, 可重复使用。瓶盖为橡胶材质, 体积小, 不怕挤压, 与反应瓶无缝连接; 瓶盖主体与压片为一个整体, 无需组装; 醋酸铅试纸条放置在释放孔上, 通过压片即可将试纸条固定, 避免在反应过程中掉落的情况, 释放孔中间的分隔条也可以辅助固定试纸, 避免了反应过程中产生气体量过大而冲破试纸的情况; 环形凸起的密封圈减少了通过边缘泄露气体的可能。醋酸铅试纸可使用商品化的试纸或自制。

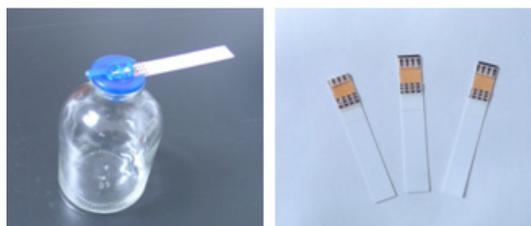
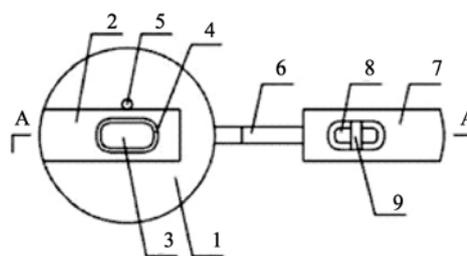


图 1 二氧化硫反应装置

Fig.1 The diagram of sulfur dioxide reactor



注: 1-瓶盖主体; 2-试纸凹槽; 3-检测孔; 4-密封圈; 5-微小虚孔; 6-橡胶条; 7-压片; 8-释放孔; 9-分隔条。

图 2 瓶盖示意图

Fig.2 The diagram of bottle cap

#### 2.2.2 二氧化硫快速检测方法主要内容

称取混合均匀的固体试样 0.2 g 或液体试样 0.2 mL 于样品于反应瓶中, 加入 0.1% 的氢氧化钠溶液 2 mL, 振荡使液体浸湿样品, 微波超声提取 3 min, 加 2 粒无砷锌粒至反应瓶中, 盖上瓶盖, 将醋酸铅试纸插入瓶盖的反应孔中, 用微量移液枪吸取 10 μL 0.5% 氢氧化钠润湿反应孔中的试纸, 用注射器吸取 2 mL 盐酸溶液(盐酸与水的体积比为 1:1)从微小虚孔注射至反应瓶中, 轻轻振荡至反应 10 min 后抽出试纸条观察内侧颜色。将试纸条的颜色与色阶卡的颜色进行比较, 判定检测结果。

#### 2.2.3 方法的适用范围

根据 2011 年 1 月全国食品安全整顿工作办公室发布的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第五批)》(整顿办函〔2011〕1 号)、GB 2760-2014<sup>[12]</sup>以及媒体报道的相关案例确定了方法基质的适用范围, 主要包括淀粉制品(粉丝、粉条等)、豆制品(豆皮、

腐竹、油皮等)、水果制品、干制蔬菜、糕点、食糖等,还可以对中草药与中药饮片二氧化硫的含量进行快速检测。

#### 2.2.4 二氧化硫质控样的制备

在方法研究的过程中发现采用标准溶液的测定结果与实际样品测定结果存在较大差异,为充分考虑二氧化硫与食品基质结合后对检测结果的影响,更科学的还原样品的真实状态,本方法研究用的质控样均为模拟加工的实际样品,部分为自制样品,部分为市售样品,均采用 GB 5009.34-2016<sup>[13]</sup>定值后,用于方法研究。

根据方法的基质范围,选取了粉丝、腐竹、橙汁、杏干、饼干、血竭饮片 6 个具有代表性的样品用于方法的研究,按照总局《食品快速检测方法评价技术规范》(以下简称“评价技术规范”)及其补充意见中质控样制备的要求,其浓度水平应涵盖参比方法的 1/2 检出限水平或以下、检出限水平及 10 倍检出限水平,即二氧化硫的含量为 < 3、3、30 mg/kg,另外,考虑到部分食品与中药材中二氧化硫的限量值,根据 GB 2760-2014 及《中国药典》2015 版<sup>[14]</sup>,设计的二氧化硫的质控点为 50、100、200、400 mg/kg,详情见表 1。浓度水平为 < 3、3、30、100 mg/kg 的样品直接选用市售食品,后续进行粉碎混匀;浓度水平为 200、400 mg/kg 的样品为自制成品。

#### 2.2.5 样品均匀性与稳定性研究

样品制备完成后,需作均匀性与稳定性考察。按照 CNAS-GL03: 2006《能力验证均匀性与稳定性评价指南》<sup>[15]</sup>

对样品进行均匀性与稳定性检查。样品制备完编号后随机抽取 10 个样品进行均匀性检验,检验方法为 GB 5009.34-2016,每个样品在重复条件下检测 2 次为一组,共 10 组数据,采用单因素方差分析方法对数据进行统计分析,当样的均匀性统计量  $F$  值小于  $F$  临界值时,表明样品均匀性符合要求,其中二氧化硫含量小于 3 mg/kg 的样品不做均匀性检验。

稳定性研究为在分装完后 0 个月、1 个月、2 个月、3 个月、4 个月、5 个月、6 个月,每个时间点随机抽取 3 个样品,每个样品平行测定 2 次,检测方法与均匀性研究检验方法一致,0 个月的结果为均匀性检验结果的平均值。采用  $t$  检验法对数据进行统计分析,当  $t$  值小于  $t$  临界值时,表明 2 个平均值之间无显著性差异,即制备的样品在考察期内是稳定的。

### 3 结果与分析

#### 3.1 样品的均匀性与稳定性研究

按照 GB 5009.34-2016 对抽取均匀性检验的样品中二氧化硫的含量进行检测,采用单因素方差分析方法对数据进行统计分析,查  $F$  检验临界值表,得其临界值为  $F_{0.05}(9,10)=3.02$ ,统计结果见表 2,由表可以看出,各统计量  $F$  值均小于临界值,表明样品间不存在显著性差异,所得的样品是均匀的。

表 1 质控样浓度水平设计表

Table 1 The design table of quality control sample concentration level

| 序号 | 样品名称 | 二氧化硫含量/(mg/kg) |   |     |     | 保存条件 |        |
|----|------|----------------|---|-----|-----|------|--------|
|    |      | < 3            | 3 | 100 | 200 |      |        |
| 1  | 粉丝   | < 3            | 3 | 100 | 200 | 400  | 常温、密封  |
| 2  | 腐竹   | < 3            | 3 | 100 | 200 | 400  | 常温、密封  |
| 3  | 橙汁   | < 3            | 3 | 30  | 50  | 100  | 2~8 °C |
| 4  | 杏干   | < 3            | 3 | 100 | 200 | 400  | 常温、密封  |
| 5  | 饼干   | < 3            | 3 | 50  | 100 | 200  | 常温、密封  |
| 6  | 血竭饮片 | < 3            | 3 | 100 | 200 | 400  | 常温、密封  |

表 2 样品均匀性检测结果

Table 2 Detection results of uniformity for samples

| 序号 | 样品名称 | 均匀性检测结果/(平均值/ $F$ 值) |          |          |          | $F_{0.05}(9,10)$ |
|----|------|----------------------|----------|----------|----------|------------------|
|    |      | 水平 1                 | 水平 2     | 水平 3     | 水平 4     |                  |
| 1  | 粉丝   | 3/2.86               | 110/2.55 | 208/2.33 | 390/2.99 | 3.02             |
| 2  | 腐竹   | 3/2.77               | 113/2.66 | 195/2.54 | 395/3.01 |                  |
| 3  | 橙汁   | 3/1.26               | 32/1.99  | 54/2.31  | 110/2.21 |                  |
| 4  | 杏干   | 3/2.54               | 111/2.74 | 193/2.07 | 410/2.57 |                  |
| 5  | 饼干   | 3/1.96               | 48/2.31  | 96/2.01  | 192/2.01 |                  |
| 6  | 血竭饮片 | 3/1.93               | 108/2.36 | 192/2.77 | 410/2.13 |                  |

注:表 2 中的“平均值”为均匀性检验中 10 个样品的总平均值,单位为 mg/kg。

样品稳定性考察采用  $t$  检验法对数据进行统计分析, 当  $t$  值小于临界值时则表明 2 个相邻时间抽取的样品中二氧化硫的含量无显著性差异。样品稳定性检测数据见表 3, 由表 3 可以看出, 橙汁样品在稳定性研究至 3 个月时, 统计的  $t$  值大于临界值, 表明该样品放置 2 个月后样品呈现不稳定状态, 在使用该样品时保存时间超过 2 个月时需停止使用, 其他样品 2 个相邻浓度水平的样品统计量  $t$  值均小于  $t$  临界值  $t_{0.05}(6)=2.45$ , 表明样品在 6 个月内稳定性良好。

### 3.2 方法的研究与技术指标的确定

#### 3.2.1 前处理方法研究

##### (1) 提取剂的选择

由于二氧化硫在食品与中药材中主要以亚硫酸盐的形式存在, 该类物质极易溶于水, 又考虑到部分食品用水提取后溶液呈酸性, 容易导致在提取过程中亚硫酸盐类物质在酸性条件下转化成二氧化硫从提取液中溢出, 因此本

方法采用弱碱性的氢氧化钠水溶液作为提取剂, 并对提取剂中氢氧化钠的浓度与加入量进行了优化, 最终选择的提取剂为 0.1% 的氢氧化钠溶液, 加入量为 2 mL。

##### (2) 提取方式的优化

本方法采用碱性溶液进行提取, 样品的提取效率直接影响检测结果的准确性, 因此比较了不同提取方法的提取率, 主要包括直接浸提法、振荡提取法、微波超声提取法, 具体方法为: 称取表 2 中水平 2 的粉丝、血竭饮片、橙汁样品, 每个样品称取 6 份, 每 2 份为一组, 加入提取液, 分别以上述 3 种方法提取 2 min, 按照 2.2.2 的方法进行检测, 比较在不同提取方法下试纸条颜色的深浅, 结果见表 4。由表 4 可以看出, 在相同的提取时间下, 橙汁样品在不同的提取条件下其结果无肉眼可见差异, 粉丝与血竭饮片采用微波超声的提取方法试纸条的颜色较深, 因此最终选择采用微波超声的方式对样品进行提取, 并对提取的时间进行了优化, 最终选择的时间为 3 min。

表 3 样品稳定性检测结果  
Table 3 Detection results of stability for samples

| 序号 | 样品名称 | 浓度水平 | 稳定性检测结果( $t$ 值) |      |      |      |      |      | $t_{0.05}(6)$ |
|----|------|------|-----------------|------|------|------|------|------|---------------|
|    |      |      | 1 个月            | 2 个月 | 3 个月 | 4 个月 | 5 个月 | 6 个月 |               |
| 1  | 粉丝   | 1    | 2.12            | 2.40 | 1.89 | 1.72 | 1.76 | 1.88 | 2.45          |
|    |      | 2    | 2.21            | 2.02 | 1.77 | 1.93 | 1.85 | 1.96 |               |
|    |      | 3    | 2.21            | 2.22 | 2.03 | 1.88 | 1.76 | 1.96 |               |
|    |      | 4    | 2.44            | 2.35 | 2.25 | 2.14 | 2.35 | 1.88 |               |
| 2  | 腐竹   | 1    | 1.96            | 1.75 | 2.33 | 1.88 | 1.73 | 1.65 |               |
|    |      | 2    | 1.88            | 1.75 | 1.66 | 2.03 | 2.05 | 1.93 |               |
|    |      | 3    | 1.75            | 1.63 | 1.23 | 1.83 | 1.77 | 1.76 |               |
|    |      | 4    | 1.89            | 1.77 | 1.54 | 1.63 | 1.58 | 1.86 |               |
| 3  | 橙汁   | 1    | 2.01            | 2.00 | 2.35 | 3.01 | 2.88 | 3.21 |               |
|    |      | 2    | 1.87            | 2.23 | 2.54 | 2.56 | 2.78 | 2.71 |               |
|    |      | 3    | 1.58            | 2.41 | 2.65 | 2.68 | 2.55 | 2.65 |               |
|    |      | 4    | 1.54            | 2.36 | 2.63 | 2.75 | 2.88 | 2.81 |               |
| 4  | 杏干   | 1    | 1.78            | 1.96 | 2.11 | 1.89 | 1.56 | 1.54 |               |
|    |      | 2    | 1.65            | 1.89 | 1.77 | 1.63 | 1.93 | 2.06 |               |
|    |      | 3    | 2.01            | 2.44 | 2.32 | 1.81 | 1.93 | 1.99 |               |
|    |      | 4    | 1.63            | 1.78 | 1.96 | 1.84 | 1.88 | 1.76 |               |
| 5  | 饼干   | 1    | 1.54            | 1.36 | 1.72 | 1.53 | 1.66 | 1.82 |               |
|    |      | 2    | 1.66            | 1.72 | 1.93 | 1.86 | 1.91 | 2.08 |               |
|    |      | 3    | 1.89            | 2.01 | 1.46 | 1.85 | 1.77 | 1.63 |               |
|    |      | 4    | 1.88            | 1.61 | 1.75 | 2.06 | 2.11 | 1.84 |               |
| 6  | 血竭饮片 | 1    | 2.02            | 1.96 | 1.74 | 1.66 | 1.89 | 2.06 |               |
|    |      | 2    | 1.77            | 1.63 | 1.82 | 1.96 | 2.11 | 2.25 |               |
|    |      | 3    | 2.03            | 2.24 | 1.89 | 1.96 | 1.77 | 1.98 |               |
|    |      | 4    | 1.65            | 1.54 | 1.69 | 1.88 | 1.93 | 1.95 |               |

表 4 提取方式的优化结果  
Table 4 Optimized results of extraction methods

| 序号 | 样品名称 | 样品含量/(mg/kg) | 不同提取方式的提取效率   |  |   |
|----|------|--------------|---|--|---|
|    |      |              | 直接浸提法   | 振荡提取法  | 微波超声提取法   |
| 1  | 粉丝   | 110          |  |  |  |
| 2  | 血竭饮片 | 113          |  |  |  |
| 3  | 橙汁   | 32           |  |  |  |

表 5 硫酸溶液加入量优化结果  
Table 5 Optimized results of adding amount of sulfuric acid solution

| 序号 | 样品名称 | 样品含量/(mg/kg) | 不同硫酸加入量的实验结果   |  |  |  |  |
|----|------|--------------|--|--|--|--|--|
|    |      |              | 0.5 mL   | 1 mL   | 2 mL   | 3 mL   | 4 mL   |
| 1  | 粉丝   | 390          |   |   |   |   |   |
| 2  | 血竭饮片 | 410          |   |   |   |   |   |
| 3  | 橙汁   | 110          |  |  |  |  |  |

表 6 反应时间的优化结果  
Table 6 Optimized results of reaction time

| 序号 | 样品名称 | 样品含量/(mg/kg) | 不同反应时间的实验结果   |   |   |   |   |   |
|----|------|--------------|---|---|---|---|---|---|
|    |      |              | 4 min   | 6 min   | 8 min   | 10 min  | 12 min  | 14min   |
| 1  | 粉丝   | 390          |  |  |  |  |  |  |
| 2  | 血竭饮片 | 410          |  |  |  |  |  |  |
| 3  | 橙汁   | 110          |  |  |  |  |  |  |

### (3) 硫酸溶液的加入量的优化

硫酸溶液与锌粒在检测过程中参与化学反应, 硫酸溶液的加入量过多会有较多的副反应, 硫酸加入量过少会导致反应不完全, 因此需考察其加入量对检测结果的影响, 并对加入量进行了优化, 具体方法为: 称取表 2 中二氧化硫含量最高的水平 4 的粉丝、血竭饮片、橙汁样品, 提取后向各组样品中分别加入硫酸溶液 0.5、1、2、3、4 mL, 其他步骤同 2.2.2, 比较检测结果, 实验结果见表 5。结果显示, 当硫酸溶液的加入量为 0.5~2 mL 时, 相同样品检测的试纸条颜色逐渐加深, 当硫酸溶液加入量大于 3 mL 时, 试纸条上的黑色斑点不再变化, 因此, 最终选择硫酸的加入量为 2 mL。

### (4) 反应时间的选择

本快检方法是通过化学反应的颜色深浅进行分析, 因此需考虑反应时间对结果的影响, 比较了表 2 中水平 4 的粉丝、血竭饮片、橙汁 3 个代表性样品在反应 4、6、8、10、12、14 min 时的检测结果, 实验结果见表 6。结果表明, 粉丝样品在反应 10 min 后试纸条颜色无肉眼可见差异, 其他样品在反应 8 min 后试纸条颜色无肉眼可见差异, 综合考察实验结果, 最终选择的反应时间为 10 min。

#### 3.2.2 方法检测限

GB 5009.34-2016 规定检出限为 3.0 mg/kg, 选用二氧化硫含量为 3 mg/kg 左右的样品, 采用本方法进行检测, 该浓度水平不同类型样品的检测结果与空白均可明显辨识,

因此规定本方法的检出限为 3.0 mg/kg。

### 3.2.3 比色卡的制作

本快检方法采用表 2 中的质控样制作色阶卡, 显色点的设计参考了 GB 2760-2014 中二氧化硫的限量值与《中国药典》2015 版中对中药及中药饮片二氧化硫的限量限, 即 30、50、100、200、400 mg/kg, 检出限为 3.0 mg/kg, 空白样品 0.0 mg/kg, 共计 7 个点, 不同量值的点呈现出明显颜色差异, 详情见图 3。



注: 从右至左依次为 0、3、30、50、100、200、400 mg/kg。

图 3 二氧化硫色阶卡

Fig.3 The color card of sulfur dioxide

### 3.3 重复性与重现性

为考察方法的重复性与重现性, 选择了 5 个不同人员, 用二氧化硫含量为 110 mg/kg 的粉丝样品, 按照本方法操作步骤, 每人分别进行 5 个样品的检验。结果显示, 相同人员 5 个样品的检测结果无显著差异, 表明方法的重复性良好; 5 个不同人员的结果无显著差异, 表明方法的重现性良好。

### 3.4 交叉反应

由于本法是通过两步反应的结果, 故干扰离子较少, 对本法有干扰的离子有硫代硫酸根, 但硫代硫酸根与锌和稀盐酸的反应会生成元素硫的沉淀, 对检测结果影响较小。另外, 如甲醛、次硫酸钠等易分解出亚硫酸和二氧化硫的物质, 都属于食品中二氧化硫残量的检验范围内的物质, 不属于干扰物质。

### 3.5 性能指标考察

按照《食品快速检测方法评价技术规范》的要求(食药监办科〔2017〕43号), 本研究建立的快速检测方法需考察其性能指标, 主要包括假阳性率、假阴性率、特异性、灵敏度与参考方法的一致性分析。考察方法为: 收集 50 份市售样品, 经参比方法检测为阴性样品(二氧化硫含量 < 3 mg/kg), 用本法检测, 根据检测结果计算假阳性率和特异性; 收集 100 份市售样品, 经参比方法检测二氧化硫含量在 3~10 mg/kg, 用本法检测, 根据检测结果计算假阴性率和灵敏度。根据上述 150 份样品的检测结果, 用卡方检验统计参比方法一致性, 其他性能指标的计算方法参考“评价技术规范”的附表, 检测与计算结果见表 7。由计算结果可以看出, 各性能指标均满足相关标准要求。

### 3.6 相对准确度考察

以色阶卡上 6 个控制点考察方法的相对准确度。本方法规定, 对于二氧化硫含量为  $\leq 3$  mg/kg 的样品, 检测结果

在  $\leq 3$  mg/kg 范围, 则在该点判读结果准确; 对于二氧化硫含量为 30 mg/kg 的样品, 检测结果在 25~35 mg/kg 范围, 则在该点判读结果准确; 对于二氧化硫含量为 50 mg/kg 的样品, 检测结果在 40~60 mg/kg 范围, 则在该点判读结果准确; 对于二氧化硫含量为 100 mg/kg 的样品, 检测结果在 80~120 mg/kg 时, 则在该点判读结果准确; 对于二氧化硫含量为 200 mg/kg 的样品, 检测结果在 170~230 mg/kg 时, 则在该点判读结果准确; 对于二氧化硫含量为 400 mg/kg 的样品, 检测结果在  $\geq 350$  mg/kg, 则在该点判读结果准确。本方法规定的相对准确度的计算方法见表 8。

表 7 性能指标计算结果表

Table 7 Results of performance indicators calculations

| 样品实际情况         | 检测结果                    |    | 总数  |
|----------------|-------------------------|----|-----|
|                | 阳性                      | 阴性 |     |
| 阳性             | 100                     | 0  | 100 |
| 阴性             | 0                       | 50 | 50  |
| 总数             | 100                     | 50 | 150 |
| 灵敏度            | $P^+ = 100/100 = 100\%$ |    |     |
| 特异性            | $P^- = 100/100 = 100\%$ |    |     |
| 假阴性率           | $P^f = 100/100 = 100\%$ |    |     |
| 假阳性率           | $p^{f+} = 0/50 = 0\%$   |    |     |
| 显著性差异 $\chi^2$ | 0                       |    |     |

注:  $\chi^2 < 3.84$  表示该快检方法与参比方法的阳性确证比率在 95% 的置信区间内没有显著性差异。

采用含量为 < 3、30、50、100、200、400 mg/kg 的实际样品各 50 份, 进行检测, 并对结果进行统计分析, 结果见表 9。由统计结果可以看出, 该方法的检测实际样品的相对准确能够达到。

### 3.7 快检方法的验证

根据方法验证要求, 委托了 3 家食品检测实验室对本方法进行验证。验证所使用的快速检测设备与样品由委托方提供, 样品基质选择了腐竹、粉丝、饼干、杏干 4 个典型基质, 浓度水平为 < 3 mg/kg(阴性样品)、表 2 中水平 1(阳性样品)与水平 2(阳性样品), 每个浓度水平各 50 个样品, 按照本研究建立的方法进行检测, 并计算性能指标与相对准确度(计算方法同 3.5 与 3.6)。从不同实验室验证的结果看, 本方法检测样品的假阳性率 < 6%、假阴性率 0%、灵敏度 100%、特异性 > 94%, 从相对准确度来看, 同本研究的情况基本相似, 本方法的相对准确度可达到 98%, 验证结果见表 10。

### 3.8 与国标方法一致性评价

对市场上抽取的 50 个样品(包括饮料、淀粉制品、豆制品、水果制品、干制蔬菜、糕点、食糖、中药材等)采用本快检方法与国标方法进行检测, 比较 2 个方法的检测结

果, 其中 45 个样品的快速检测为 0 mg/kg, 国标检测结果为 < 3 mg/kg, 其他 5 个样品检测结果见表 11, 由结果可以

看出, 本方法和国标参比方法的检测结果基本一致, 误差在可接受范围内, 准确度较高。

表 8 相对准确度计算表  
Table 8 Table of relative Accuracy calculation

| 样品浓度(mg/kg) <sup>a</sup> | 检测结果/(mg/kg) <sup>b</sup> |               | 总数          | 相对准确度   |
|--------------------------|---------------------------|---------------|-------------|---------|
| < 3                      | < 3                       | > 3           | N1.=N11+N12 | N11/N1. |
|                          | N11                       | N12           |             |         |
| 30                       | 25 ~ 35                   | < 25 或 > 35   | N2.=N21+N22 | N21/N2. |
|                          | N21                       | N22           |             |         |
| 50                       | 40 ~ 60                   | < 40 或 > 60   | N3.=N31+N32 | N31/N3. |
|                          | N31                       | N32           |             |         |
| 100                      | 80 ~ 120                  | < 80 或 > 120  | N4.=N41+N42 | N41/N4. |
|                          | N41                       | N42           |             |         |
| 200                      | 170 ~ 230                 | < 170 或 > 230 | N5.=N51+N52 | N51/N5. |
|                          | N51                       | N52           |             |         |
| 400                      | ≥350                      | < 350         | N6.=N61+N62 | N61/N6. |
|                          | N61                       | N62           |             |         |

注: N 指任何特定单元的结果数, 第一个下标指行, 第二个下标指列。a 由参比方法检验得到的结果; b 由本方法得到的检测结果。

表 9 相对准确度考察结果表  
Table 9 Table of relative accuracy survey result

| 样品浓度/(mg/kg) | 检测结果/(mg/kg) |               | 总数 | 相对准确度/% |
|--------------|--------------|---------------|----|---------|
| < 3          | < 3          | > 3           | 50 | 98      |
|              | 49           | 1             |    |         |
| 30           | 25~35        | < 25 或 > 35   | 50 | 98      |
|              | 49           | 1             |    |         |
| 50           | 40~60        | < 40 或 > 60   | 50 | 100     |
|              | 50           | 0             |    |         |
| 100          | 80~120       | < 80 或 > 120  | 50 | 100     |
|              | 50           | 0             |    |         |
| 200          | 170~230      | < 170 或 > 230 | 50 | 100     |
|              | 50           | 0             |    |         |
| 400          | ≥350         | < 350         | 50 | 100     |
|              | 50           | 0             |    |         |

表 10 快检方法验证结果表(%)  
Table 10 Verification result table of fast inspection method(%)

| 样品名称 | 实验室 1 |      |     |     |       | 实验室 2 |      |     |     |       | 实验室 3 |      |     |     |       |
|------|-------|------|-----|-----|-------|-------|------|-----|-----|-------|-------|------|-----|-----|-------|
|      | 假阳性率  | 假阴性率 | 特异性 | 灵敏度 | 相对准确度 | 假阳性率  | 假阴性率 | 特异性 | 灵敏度 | 相对准确度 | 假阳性率  | 假阴性率 | 特异性 | 灵敏度 | 相对准确度 |
| 粉丝   | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   | 4     | 0    | 96  | 100 | 98.7  | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   |
| 饼干   | 4     | 0    | 96  | 100 | 98.7  | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   |
| 杏干   | 2     | 0    | 98  | 100 | 99.3  | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   |
| 腐竹   | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   | 6     | 0    | 94  | 100 | 98    | 0     | 0    | 100 | 100 | 100   |

表 11 样品检测结果  
Table 11 Detection results of uniformity for samples

| 序号 | 样品名称 | 快检方法检测<br>结果/(mg/kg) | 国标方法检测<br>结果/(mg/kg) |
|----|------|----------------------|----------------------|
| 1  | 米线   | 30                   | 36                   |
| 2  | 食糖   | 3                    | 4                    |
| 3  | 杨梅干  | 26                   | 30                   |
| 4  | 银耳   | 50                   | 55                   |
| 5  | 腐竹   | 100                  | 90                   |

## 4 结 论

本研究设计了一种古蔡氏快速检测二氧化硫的反应装置, 依托该装置建立了一种快速检测食品、中药材与中药饮片二氧化硫的快速检测方法。该装置设计巧妙, 使用方便, 建立的快速检测方法检测结果准确、操作简单、适用范围广, 特别是能够检测盐酸副玫瑰苯胺快速检测方法不能够检测的含有色素(包括天然色素与合成着色剂)的食品、中药材与中药饮片。该装置的应用不仅在检测二氧化硫的快速检测上, 还可应用于甲醛等低挥发性物质的检测。该方法的检测结果不仅可以用目视法对结果进行判读, 也可以配套灰度仪对二氧化硫进行定量检测, 目前该技术还在研究中。

## 参考文献

- [1] 唐静, 阮若云, 刘晓飞, 等. 蜜饯食品中二氧化硫的检测分析与健康风险评估[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(8): 164-167.  
Tang J, Ruan RY, Liu XF, *et al.* Detection analysis and health risk assessment of sulfur dioxide residue in sweetmeat [J]. J Anhui Agric Sci, 2018, 46(8): 164-167.
- [2] 吴华庆, 杨华剑, 吴晓平, 等. 中药饮片二氧化硫残留量的快速检测方法[J]. 中国现代应用药学, 2016, 33(6): 775-777.  
Wu HQ, Yang HJ, Wu XP, *et al.* Rapid detection method of sulfur dioxide residue in Chinese herbal medicines [J]. J Anhui Agric Sci, 2016, 33(6): 775-777.
- [3] 高牡丹, 李静, 鲍连艳, 等. 香菇中二氧化硫残留量检测方法的改进[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(31): 179-181.  
Gao MD, Li J, Bao LY, *et al.* Improvement of detection method of sulfur dioxide residue in *Lentinus edode* [J]. J Anhui Agric Sci, 2018, 46(31): 179-181.
- [4] 张静, 马占玲, 汪莹, 等. 食品中亚硫酸盐的毒性和检测方法综述[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(8): 3211-3216.  
Zhang J, Ma ZL, Wang Y, *et al.* Review of toxicity and determination method of sulfite in food products [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(8): 3211-3216.
- [5] 温艳霞. 二氧化硫在食品加工中的使用和安全现状分析[J]. 农产品加工, 2018, 9(9): 73-78  
Wen YX. Analysis on the use and safety of sulphur dioxide in food processing [J]. Farm Prod Process, 2018, 9(9): 73-78.
- [6] 程昊辰. 全自动凯氏定氮仪快速测定中药材中的二氧化硫残留量[J]. 黑龙江医药, 2017, 30(4): 714-716.  
Cheng HC. Rapid detection of sulfur dioxide residues in Chinese

- medicinal herbs by Kjeltec auto analyzer [J]. Heilongjiang Med J, 2017, 30(4): 714-716.
- [7] 逢晓薇, 孙辉, 武锋, 等. 两种葡萄酒中二氧化硫检测方法研究[J]. 酿酒科技, 2018, 3(6): 91-99.  
Peng XW, Sun H, Wu F, *et al.* Comparison of the two determination methods of sulfur dioxide in grape wine [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2018, 3(6): 91-99.
- [8] 刘玲, 陶松, 刘立民, 等. 盐酸副玫瑰苯胺法测定当归药材中二氧化硫残留量的不确定度评定[J]. 江西医药, 2018, 53(10): 1073-1076.  
Liu L, Tao G, Liu LM, *et al.* Evaluation of uncertainty in detection of sulfur dioxide in Chinese angelica by parosyaniline hydrochloride [J]. Jiangxi Med J, 2018, 53(10): 1073-1076.
- [9] 谢卫祯. 食品中二氧化硫残留量检测的研究及分析[J]. 现代食品, 2017, 38(3): 115-117.  
Xie WZ. Detection and analysis of sulfur dioxide residues in food [J]. Mod Food, 2017, 38(3): 115-117.
- [10] 蒋越华, 甘志勇, 梁宏合, 等. 间接离子色谱法测定花茶中二氧化硫含量的研究[J]. 西南农业学报, 2018, 31(3): 1477-1480.  
Jiang YH, Gan ZY, Liang HH, *et al.* Determination of sulfur dioxide in herb tea by indirect ion chromatography [J]. Southwest China J Agric Sci, 2018, 31(3): 1477-1480.
- [11] 陈蓉, 陈伟, 顾炳仁. 离子色谱法测定不同产地芡实中二氧化硫残留量[J]. 安徽医药, 2018, 22(9): 1674-1677.  
Hen R, Chen W, Gu BR. Determination of residual sulfur dioxide in euryale semen from different areas by ion-chromatography method [J]. Anhui Med Pharm J, 2018, 22(9): 1674-1677.
- [12] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S].  
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for the use of food additives [S].
- [13] GB 5009.34-2016 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定[S].  
GB 5009.34-2016 National food safety standard-Determination of sulfur dioxide in food [S].
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.  
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Publishing House, 2015.
- [15] CNAS-GL03 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].  
CNAS-GL03 Guidance on evaluating the homogeneity and stability of samples used for proficiency testing [S].

(责任编辑: 武英华)

## 作者简介



杨若滕, 主要研究方向为工业设计的应用与媒介应用设计的研究。  
E-mail: 110518262@qq.com



袁磊, 助理工程师, 主要研究方向为食品、保健食品检测与快速检测方法研究。  
E-mail: 529685582@qq.com