

凯氏蒸馏-滴定法测定蔬菜干制品中的 二氧化硫残留量

李鹏玲^{1*}, 朱金美², 左国涛¹, 刘泽红¹, 黄晓涛¹, 李蓉¹

(1. 大理州食品检验检测院, 大理 671000; 2. 大理大学公共卫生学院, 大理 671000)

摘要: 目的 建立凯氏蒸馏-滴定法测定蔬菜干制品中二氧化硫残留量的方法。**方法** 选取银耳、松茸、黄花菜、百合干 4 种蔬菜干制品, 采用凯氏蒸馏与普通全玻璃蒸馏两种方法对二氧化硫残留量进行测定。进一步研究凯氏蒸馏-滴定法的检出限、精密度和加标回收率。并用 SPSS 数据统计软件对结果进行分析。

结果 2 种蒸馏方法测定结果无显著性差异, 凯氏蒸馏法的检出限为 0.0012 g/kg, 相对标准偏差为 0.38%~0.72%, 加标回收率为 93.0%~94.5%。**结论** 凯氏蒸馏法滴定法操作简单, 耗时短, 检出限低, 精密度好, 安全性高, 可用于蔬菜干制品中二氧化硫残留的批量检验。

关键词: 蔬菜干制品; 二氧化硫残留; 凯氏蒸馏; 普通全玻璃蒸馏

Determination of sulfur dioxide residue in dried vegetable products by Kjeldahl distillation-titration method

LI Peng-Ling^{1*}, ZHU Jin-Mei², ZUO Guo-Tao¹, LIU Ze-Hong¹, HUANG Xiao-Tao¹, LI Rong¹

(1. Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China; 2. College of Public Health, Dali University, Dali 671000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of sulfur dioxide residue in dried vegetables by Kjeldahl distillation-titration. **Methods** The sulfur dioxide residue in 4 kinds of dried vegetables including tremella, matsutake, daylily and dried lily were determined by 2 methods of kjeldahl distillation and conventional all-glass distillation. The limit of detection, precision and recovery rates of Kjeldahl distillation-titration were further investigated. And the results were analyzed by SPSS software. **Results** The results of 2 methods had no significant difference. The limit of detection of Kjeldahl distillation-titration was 0.0012 g/kg, with the relative standard deviations of 0.38%~0.72% and recovery of 93.0%~94.5%, respectively. **Conclusion** The Kjeldahl distillation-titration is simple in operation, low in detection limit, high in precision and security, which is suitable for detecting the sulfur dioxide residue in dried vegetables.

KEY WORDS: dried vegetables; sulfur dioxide residue; Kjeldahl distillation; conventional distillation

1 引言

蔬菜干制是指在自然或人工控制的条件下促使新鲜蔬菜脱去大部分水分, 将可溶性固形物的含量提高, 同时

抑制了微生物的孳生, 降低了酶的活性, 且在食用前浸水便会复原^[1,2]。但在流通和储藏环节中容易吸湿而出现褐变、霉变和生虫的现象, 故在干制时或干制后常用硫磺熏蒸。硫磺在农产品中使用广泛, 可作为漂白剂和防腐保鲜

*通讯作者: 李鹏玲, 硕士, 工程师。主要研究方向为食品安全质量检测、食品理化分析。E-mail: 996416703@qq.com

*Corresponding author: LI Peng-Ling, Master, Engineer, Dali Institute for Food Control, Dali 671000, China. E-mail: 996416703@qq.com

剂等, 硫磺熏蒸产品, 破坏表面细胞, 促进表面干燥, 抑制氧化酶的活性, 防止褐变, 二氧化硫消耗食品中的氧, 达到抑制微生物的生长^[3-5]。

经二氧化硫处理过的干制品会生成焦亚硫酸盐、亚硫酸盐、低亚硫酸盐等。这些盐类有漂白、抗氧化的作用^[6,7]。亚硫酸盐有一定的毒性, 可与蛋白质的巯基发生可逆反应, 刺激消化道黏膜, 人体少量摄取(1 g/d)亚硫酸盐, 在体内会迅速氧化成硫酸盐, 不会对人体产生太大的伤害。但如果长期摄入, 过量食用, 会引起强烈的胃肠障碍, 就会出现呕吐、恶心、腹泻等急症^[8,9]。摄入过量的亚硫酸盐还会破坏 B 族维生素, 影响人体对钙的吸收; 影响生长发育, 易患多发性神经炎, 出现骨骼萎缩等症状, 长期摄入则对肝脏造成损害^[10-12]。GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》^[13]明确规定了二氧化硫的最大使用量(以二氧化硫残留量计)。目前, 常见的二氧化硫的测定方法主要有: 盐酸副玫瑰苯胺比色法、蒸馏法、比色法等。盐酸副玫瑰苯胺法由于使用了四氯汞钠吸收液, 难以回收处理, 对环境造成污染并对实验者的身体造成伤害。GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》已经对此方法进行了删除; 普通全玻璃蒸馏法, 耗时长, 不适用于实验室中二氧化硫的批量检验; 比色法为一种快速的检测方法, 不适用于二氧化硫的定量研究^[14,15]。

本研究选用银耳、松茸、黄花菜、百合干 4 种蔬菜干制品, 采用凯氏蒸馏和普通全玻璃蒸馏两种方法对其中的二氧化硫残留量进行测定, 并对 2 种方法测定的结果进行分析比较, 旨在建立一种操作简单、高效准确、安全的凯氏蒸馏-滴定的方法, 以期在实验室食品中二氧化硫的测定及质量控制提供技术参考。

2 材料与方 法

2.1 材 料

黄花菜、松茸、百合干、银耳、腐竹、话梅、干山楂片、白砂糖均购买于超市。将样品用粉碎机粉碎, 混匀, 收集备用。

2.2 仪器与试剂

K-355 凯氏蒸馏仪(瑞士 BUCHI 公司); ML204T/02 天平(瑞士梅特勒-托利多公司); KDM-500 调温电热套(金坛杰瑞尔电器有限公司); 粉碎机(北京市永光明医疗仪器有限公司)。

盐酸、硫酸、可溶性淀粉、乙酸铅(分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 氢氧化钠、碳酸钠、碘(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 碘化钾(分析纯, 四川西陇化工有限公司); 硫代硫酸钠标准溶液(0.1002 mol/L, 厦门海标科技有限公司); 二氧化硫标准溶液(100 mg/L, 厦门海标科技有限公司); 试验用水为蒸馏水。

2.3 碘标准溶液的配制与标定

按照 GB/T 601-2016《化学试剂 标准滴定溶液的制备》^[16]方法配制并标定碘标准储备溶液 $[C(1/2I_2)=0.1077 \text{ mol/L}]$ 。碘标准溶液 $[C(1/2I_2)=0.01077 \text{ mol/L}]$, 将 0.1077 mol/L 碘标准溶液用水稀释 10 倍。

2.4 实验方法

凯氏蒸馏法: 称取 5 g 混匀样品(精确至 0.001 g)于凯氏蒸馏管中, 加入 250 mL 蒸馏水和 10 mL 盐酸(按体积比 1:1 稀释), 开启冷凝水, 放上蒸馏管和接收瓶, 接收管下端应插入碘量瓶中的 25 mL 乙酸铅(20 g/L)吸收液中, 打开电源开关, 调节仪器参数, 蒸馏到设定时间后, 仪器自动停止蒸馏, 此时接收瓶中的溶液为约 200 mL, 使接收管下端离开液面, 再继续蒸馏 1 min, 用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分, 同时做空白试验。向取下的碘量瓶中依次加入 10 mL 盐酸(按体积比 1:1 稀释)、淀粉(10 g/L)指示剂 1 mL。摇匀之后用碘标准溶液滴定至变蓝且在 30 s 内不褪色为止, 记录滴定所消耗碘的体积。

全玻璃蒸馏法: 按照 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》^[17]的方法进行样品的测定。

2.5 计 算

2 种方法测定结果计算方法同 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》^[17]。

3 结果与分析

3.1 过程分析

与普通全玻璃蒸馏方法相比较, 凯氏蒸馏法检测时间短、人工操作少, 无需人员监控, 且安全性高。如表 1 所示。

表 1 关键技术点在两种方法中的对比
Table 1 Comparison of key technical points between the 2 methods

项目	普通全玻璃蒸馏	凯氏蒸馏
所需设备	全玻璃蒸馏器, 微量滴定管, 控温电热套	凯氏蒸馏仪, 微量滴定管
检测时间	约 50 min	约 10 min
蒸馏过程	需人员监控	无需人员监控
安全性	低	高

3.2 检出限

3 倍空白值的标准偏差($n \geq 20$)相对应的浓度称为检出限。采用凯氏蒸馏法测定二氧化硫残留, 空白值的平均值为 0.20 mL, 误差来源主要为试剂以及由操作者肉眼观察颜色变化来判断滴定终点所带来的误差。当样品质量为

5.0 g时,利用3倍空白值的标准差计算相对应的二氧化硫残留量的浓度,得到二氧化硫残留量的检出限为0.0012 g/kg。结果见表2。

表2 二氧化硫残留量的检出限($n=30$)
Table 2 Limit of detection of sulfur dioxide residue ($n=30$)

项目	30个空白体积					
空白值/mL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.215	0.20
	0.20	0.20	0.20	0.20	0.215	0.20
	0.215	0.20	0.20	0.20	0.20	0.215
平均值/mL	0.20	0.20	0.215	0.20	0.20	0.20
标准偏差/mL	0.0056					
检出限/(g/kg)	0.0012					

3.3 样品含量测定结果分析

按照2.4操作步骤的2种不同方法分别测定银耳、松茸、黄花菜、百合干4种蔬菜干制品的二氧化硫残留量,结果见表3。由表3知,所选4种蔬菜干制品中的二氧化硫残留量均符合GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》^[13]的要求。

精密度可以用相对标准偏差来表示,由表3可以看出,凯氏蒸馏法的RSD在0.38%~0.72%之间,普通全玻璃蒸馏

法的RSD在0.46%~0.80%之间。说明凯氏蒸馏法的精密程度好。

采用SPSS数据统计软件对4种样品的两种检测方法进行 t 检验, $P>0.05$,表明2种方法无显著性差异。

3.4 加标回收率

用黄花菜、百合干作为凯氏蒸馏法加标回收率试验样品。称取已知含量的样品5 g(精确至0.001 g),分别加入一定量的100 mg/L的SO₂标准溶液。平行制备3份样品,相同仪器条件下测定,结果取平均值计算,如表4所示。测得黄花菜的回收率为94.5%,百合干的回收率为93.0%。说明该方法达到检测二氧化硫残留的水平。

3.5 方法应用扩展

采用凯氏蒸馏—滴定法对腐竹、话梅、干山楂片、白砂糖中二氧化硫残留进行测定,结果见表5。采用SPSS数据统计软件对两种检测方法进行 t 检验, $P>0.05$,表明2种方法无显著性差异。因此凯氏蒸馏法可用于食品中二氧化硫残留的检测。

4 结论与讨论

采用普通全玻璃蒸馏和凯氏蒸馏测定二氧化硫残留,结果无显著性差异。但是在普通全玻璃蒸馏过程中,对银耳和松茸进行测定时,由于样品本身性质,随着温度的升高会产生难以消融的泡沫,泡沫随冷凝管进入吸收液,导致试验的失败,从而增长了试验的时间,降低了试验的效

表3 二氧化硫残留量结果分析($n=6$)
Table 3 Analysis of sulfur dioxide residue ($n=6$)

结果	黄花菜		松茸		百合干		银耳	
	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%
凯氏蒸馏	0.0205	0.72	0.0116	0.38	0.0123	0.40	未检出	/
普通全玻璃蒸馏	0.0203	0.80	0.0116	0.46	0.0122	0.46	未检出	/

表4 加标回收率试验结果($n=3$)
Table 4 Results of standard recovery rates ($n=3$)

名称	本底值/(g/kg)	加标量/(g/kg)	实测值/(g/kg)	回收率/%	RSD/%
黄花菜	0.0205	0.020	0.0394	94.5	3.9
百合干	0.0123	0.010	0.0216	93.0	4.8

表5 二氧化硫残留量结果分析($n=6$)
Table 5 Analysis of sulfur dioxide residue ($n=6$)

结果	腐竹		话梅		干山楂片		白砂糖	
	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%	平均值/(g/kg)	RSD/%
凯氏蒸馏	0.0323	0.59	0.0201	1.46	未检出	/	0.0220	1.22
普通全玻璃蒸馏	0.0325	0.68	0.0202	2.28	未检出	/	0.0225	1.74

率, 还可能对试验结果产生误差。此外, 普通全玻璃蒸馏与凯氏蒸馏比较: (1) 效率方面: 普通全玻璃蒸馏检测一个样品约 50 min, 而凯氏蒸馏只需要约 10 min; (2) 蒸馏过程方面: 普通全玻璃蒸馏需要人员监控, 而凯氏蒸馏无需人员监控; (3) 安全性方面: 凯氏蒸馏的安全性比普通全玻璃蒸馏的高; (4) 凯氏蒸馏法的检出限为 0.0012 g/kg, RSD 在 0.38%~0.72%之间, 加标回收率为 93.0%~94.5%。相对标准偏差和加标回收率均满足试验要求。

综上, 在进行蔬菜干制品中二氧化硫测定时, 可用凯氏蒸馏法代替普通全玻璃蒸馏法, 大大提高工作效率, 适用于批量检验。

参考文献

- [1] 侯瑞明, 吕利贞. 脱水蔬菜的干制方法及其控制分析[J]. 农产品加工, 2017, (24): 59-61.
Hou RM, LV LZ. Dried method of dehydrated vegetables and its control analysis [J]. Farm Prod Proc, 2017, (24): 59-61.
- [2] 马超. 果蔬干制技术概况及展望[J]. 中国果菜, 2013, (12): 38-40.
Ma C. Overview and prospect of fruit and vegetable drying technology [J]. Fruit Veget China, 2013, (12): 38-40.
- [3] 方志飞. 笋制品中二氧化硫的风险评估[D]. 海口: 海南大学, 2010.
Fang ZF. Study on risk assessment of sulfur dioxide in bamboo shoots [D]. Haikou: Hainan University, 2010.
- [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] 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 Quarant, 2010, 20(3): 22-24.
- [6] 傅志宇, 汪秋宽, 何云海. 食品添加剂亚硫酸盐摄入量的评估研究进展[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(12): 5445-5447, 5452.
Fu ZY, Wang QK, He YH. Research progress on sulfite intake assessment [J]. J Anhui Agric Sci, 2013, 41(12): 5445-5447, 5452.
- [7] 郑平, 陈开灯, 陈功轩, 等. 干菜中二氧化硫残留量快速测定方法探究[J]. 广州化工, 2013, 41(12): 135-137.
Zheng P, Chen KD, Chen GX, et al. Fast determination method of sulfur dioxide residues in dried vegetables [J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(12): 135-137.
- [8] 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.
- [9] 毛琰, 王娣, 张兰天, 等. 凯氏蒸馏-电子滴定器碘滴定法测定食品中的二氧化硫[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(5): 605-609.
Mao L, Wang D, Zhang LT, et al. Detection and analysis of the residue of sulphur dioxide in food [J]. Chin J Food Hygi, 2016, 28(5): 605-609.
- [10] 黄国平. 食品中二氧化硫脱除方法研究进展[J]. 食品科技, 2007, (12): 19-22.
Huang GP. Advances in the study of removing sulfur dioxide from food [J]. Food Sci Technol, 2007, (12): 19-22.
- [11] 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.
- [12] 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, (3): 115-117.
Xe WZ. Detection and analysis of sulfur dioxide residues in food [J]. Mod Food, 2017, (3): 115-117.
- [13] 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-Standards for the use of food additives [S].
- [14] 李芳. 食品中二氧化硫的危害及检测方法[J]. 职业与健康, 2009, 25(3): 315-316.
Li F. Hazard and detection method of sulfur dioxide in food [J]. Occup Health, 2009, 25(3): 315-316.
- [15] 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.
- [16] GB/T 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S].
GB/T 601-2016 Chemical reagent-Preparations of reference titration solutions [S].
- [17] 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 foods [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



李鹏玲, 硕士, 工程师。主要研究方向为食品安全质量检测、食品理化分析。
E-mail: 996416703@qq.com