

建宁莲子中二氧化硫检测及污染情况分析

张云^{1*}, 林真², 吴丽琳¹, 尤文萍¹

(1. 三明海关综合技术服务中心, 三明 365000; 2. 福建生物工程职业技术学院, 福州 350004)

摘要: **目的** 检测建宁及其周边地区出产的 52 批莲子中二氧化硫残留量, 以了解莲子加工过程中二氧化硫污染情况。**方法** 采用半自动凯氏定氮仪建立莲子中二氧化硫残留量的检测方法。莲子样品经凯氏定氮仪酸化、蒸馏, 蒸馏物用乙酸铅溶液吸收, 吸收后的溶液用盐酸酸化, 碘标准溶液滴定, 根据所消耗的碘标准溶液量计算出样品中的二氧化硫含量。**结果** 经统计学方法验证, 该方法与 GB 5009.34-2016 中的玻璃蒸馏法测定的结果无显著性差异($P>0.05$); 对于 0.254、0.507、1.014 g/kg 水平添加回收率范围在 71.9%~93.5%之间; 相对标准偏差范围在 4.4%~7.8%。应用该方法对建宁及其周边地区出产的 52 批莲子进行二氧化硫污染检测分析, 有 7 批样品不同程度检出二氧化硫, 最高的 83 mg/kg, 超过了 50 mg/kg 的标准限量, 最低的 19 mg/kg。**结论** 建宁莲子中二氧化硫总体污染水平不高, 但仍存在个别超标现象。

关键词: 建宁莲子; 二氧化硫; 污染; 凯氏定氮蒸馏法; 检测

Detection and pollution analysis of sulphur dioxide in Jianning lotus seed

ZHANG Yun^{1*}, LIN Zhen², WU Li-Lin¹, YOU Wen-Ping¹

(1. *Comprehensive Technology Service Center of Sanming Customs, Sanming 365000, China;*
2. *Fujian Bioengineering Vocational and Technical College, Fuzhou 350004, China*)

ABSTRACT: Objective To understand the sulfur dioxide pollution level during the processing of lotus seeds by detecting sulfur dioxide residues in 52 batches of lotus seeds produced in Jianning and surrounding areas. **Methods** Method for determination of sulphur dioxide residues in lotus seeds was established by means of a semi-automatic Kaiselding instrument. The lotus seed sample was acidified and distilled by the Kaiselding instrument. The distillation was absorbed by lead acetate solution. The absorbed solution was acidified with hydrochloric acid and the iodine standard solution titrated. The sulfur dioxide content in the sample was calculated based on the amount of iodine standard solution consumed. **Results** The statistical method proved that there was no significant difference between this method and the results of the glass distillation method in GB 5009.34-2016 ($P>0.05$). For 0.254、0.507、1.014 g/kg levels, the added recovery rate ranged from 71.9% to 93.5%. The relative standard deviation ranged from 4.4% to 7.8%. This method was used to detect sulfur dioxide pollution in 52 batches of lotus seeds produced in Jianning and its surrounding areas. Sulfur dioxide was detected in 7 batches of samples to different degrees, with the highest level 83 mg/kg, exceeding the standard limit of 50 mg/kg and the lowest level 19 mg/kg. **Conclusion** The overall level of sulfur dioxide pollution in Jianning lotus seeds is not high, but there are still individual excessive phenomena.

基金项目: 福州海关科技计划项目(FK2017-002)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Fuzhou Customs (FK2017-002)

*通讯作者: 张云, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 48965461@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Yun, Senior Engineer, Comprehensive Technical Service Center of Sanming Customs, No.30 of Qianlong New Village, Meili District, Sanming 365000, China. E-mail: 48965461@qq.com

KEY WORDS: Jianning lotus seed; sulfur dioxide; pollution; kaiser's nitrogen distillation method; detection

1 引言

食品工业中经常使用浸硫或熏硫的方法对传统特色产品进行漂白、脱水、抗氧化和防腐^[1]。莲子为药食两用品种,是我国重要的优质特产^[2-4]。建莲,作为我国三大名莲之一,种植历史悠久,品种优良^[5],年采收期为 1 次,一般在 7~8 月份,为延长干莲子的保存期限,降低贮存过程中的病虫害影响,确保不发生虫蛀发霉变质等情况,一些不法厂商或个体农户在将硫磺熏蒸做为处理手段之一。另外,部分企业在莲子加工过程中使用二氧化硫进行漂白,以提高莲子的成色,改善外观。但长期食用过量二氧化硫处理过的食品会引起食用者咽喉疼痛、胃肠不适等不良反应,严重损害人体的消化系统,甚至可能对人体的肝、肾脏等造成严重损伤^[6]。

现行国家标准 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准食品中二氧化硫的测定》^[7]中采用玻璃蒸馏仪对二氧化硫进行测定,每蒸馏一份二氧化硫样品需要一个多小时,检测效率较低,不适合大批量样品的检测。利用快速检测技术检测二氧化硫残留量已在食品安全日常监管中得到广泛应用^[8-12],相关文献还报道了中药材中二氧化硫的检测^[13],但检测使用样品较为笼统,目前对莲子中二氧化硫的检测报道较少。本研究参考 GB 5009.34-2016^[7]方法,进行适当优化,采用凯氏定氮蒸馏法建立莲子中二氧化硫残留量的快速检测方法,同时为了能全面了解建宁莲子二氧化硫污染状况,特选取建宁县及其周边莲子种植产地采收的 52 批莲子,采用本研究建立的检测方法进行二氧化硫含量监测。以期了解建宁莲子加工过程中二氧化硫污染情况,为建立莲子中二氧化硫污染质量控制提供依据。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

0.1 mol/L 碘滴定溶液(厦门海标科技有限公司); 0.1 mol/L 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)滴定溶液标准物质(CFAA-GBW(E)082920,上海安谱实验科技股份有限公司);重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)PT 工作基准,(纯度 $\geq 99.9\%$,西陇化工股份有限公司);盐酸、硫酸(优级纯,西陇科学股份有限公司);氢氧化钠、碳酸钠、乙酸铅、碘化钾、可溶性淀粉(分析纯,汕头市西陇化工厂)。

2.2 仪器与设备

Milli-Q 超纯水制备系统(美国 Millipore 公司); AE240 电子天平(瑞士 Precisa 公司); K9840 自动凯氏定氮仪(山东海能科学仪器有限公司); FW100 剪切式粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品的制备

以福建省三明市建宁县出产的莲子为主要调查对象,将莲子样品经高速粉碎机粉碎均匀,制备好的试样均分成 2 份,装入洁净的盛样容器内,密封并标明标记。将试样于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻保存。在采集和制备过程中应注意不使试样收到污染。

2.3.2 溶液的配制

盐酸溶液:量取 50 mL 盐酸,缓缓倾入 50 mL 水中,边加边搅拌;乙酸铅吸收液(20 g/L):称取 2 g 乙酸铅,溶于少量水中并稀释至 100 mL;淀粉指示液(10 g/L):称取 1 g 可溶性淀粉,用少许水调成糊状,缓缓倾入 100 mL 沸水中,边加边搅拌,煮沸 2 min,放冷备用,临用现配。

2.3.3 实验前准备

自动凯氏定氮仪的 H_2O 桶内装满三级水(实验过程中要确保该桶内的水充足),其他 2 个桶(NaOH 、 H_3BO_3)不需要装溶液。

2.3.4 流路清洗

凯氏定氮消化管加入 2/3 管量的三级水,接入蒸汽接收管,关上防护门,接收液导管放入烧杯中,设置参数:蒸馏时间 4 min,淋洗水量 10 mL,按“确认”键后开始进行清洗。每次使用前清洗 2 次。

2.3.5 样品蒸馏

称取莲子样品 5 g(精确至 0.0001 g)于 50 mL 凯氏定氮消化管中,加入 20 mL 三级水,漩涡混匀 1 min 后加入 10 mL 2.3.2 中的盐酸溶液,打开自动凯氏定氮仪防护门,将蒸汽接收管插入蒸馏管中,关上防护门,然后将接收液导管下端插入预先备有 25 mL 乙酸铅吸收液的碘量瓶液面下,设置蒸馏时间 9 min,淋洗水量 10 mL,开始蒸馏,蒸馏结束后,取下碘量瓶,待滴定。

每蒸馏一个样品按照 2.3.4 进行一次流路清洗,再用少量三级水冲洗插入乙酸铅吸收液的装置部分。

2.4 空白试验

用高纯水代替试样,采用与 2.3 相同的试剂和步骤,制备全程序空白溶液。

2.5 滴定

向取下的碘量瓶中依次加入 10 mL 盐酸、1 mL 淀粉指示液,摇匀后用碘标准溶液滴定至溶液颜色变蓝且 30 s 内不褪色为止,记录消耗的碘标准滴定溶液体积。

3 结果与分析

3.1 蒸馏时间的优化

由于凯氏定氮仪蒸馏时,接收一定量的蒸馏液,不同

蒸汽量, 所需要的时间不同(如 BUCHIK350 型号, 蒸汽量 80%, 约 7 min 可接收 200 mL 的流出液)。因此, 必须优化参数, 设定有效的蒸馏时间, 否则会导致回收率不高, 或过度蒸馏降低检测效率, 而且可能引入不必要的污染。为确定最佳的样品收集时间, 本研究称取 10 个平行样品进行测试, 从 3 min 起, 以 1 min 为步长, 到 12 min, 分别收集, 并及时进行滴定。结果表明, 蒸馏时间为 9 min 时, 二氧化硫检测值为最大值, 且随着时间延长结果未见明显增大, 检测结果见图 1。因此, 本文确定收集时间为 9 min。

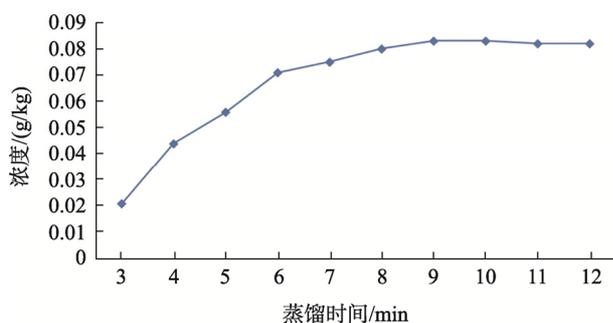


图 1 不同蒸馏时间条件下二氧化硫检出结果
Fig.1 Results of sulfur dioxide detection under different distillation time

3.2 方法的检测限和定量限

按照本方法记录 20 个空白样品滴定所用的碘标准溶液体积, 计算空白样品的标准偏差, 以 3 倍标准偏差为检测限(limit of detection, LOD), 10 倍标准偏差为定量限(limit of quantitation, LOQ)计算方法的最低检测限。计算结果如表 1 所示:

根据结果显示, 该方法的最低检测限为 0.00297 g/kg, 方法定量限可达到 0.01 g/kg。

3.3 与国标方法的比较

取已知含有二氧化硫的莲子阳性样品, 按照本文方法和国标方法分别进行连续 6 次平行试验, 计算检测结果, 见表 2。经 *t* 检验, $P>0.05$, 说明 2 种方法之间无显著性差异, 表明该方法可靠。

3.4 方法的准确度和精密度

准确称取不含二氧化硫的莲子空白样品 18 份, 按每千克样品加入分别添加 0.5、1.0 及 2.0 g 亚硫酸钠(一组 6 份)进行加标回收测试(相当于加入二氧化硫量为 0.254、0.507、1.014 g)^[14], 按照 2.3 所述实验方法进行回收率实验, 计算平均回收率和相对标准偏差。结果见表 3。

表 1 二氧化硫的方法最低检测限和定量限
Table 1 LOD and LOQ of sulphur dioxide method

空白样品滴定用标液体积/mL					标准偏差	3 倍标准偏差	10 倍标准偏差	LOD/(g/kg)	LOQ/(g/kg)
0.45	0.46	0.46	0.48	0.45	0.0155	0.0465	0.155	0.00297	0.01
0.46	0.46	0.43	0.45	0.45					
0.47	0.46	0.43	0.42	0.45					
0.45	0.45	0.47	0.46	0.43					

表 2 本文方法和国标方法对比实验($n=6$)
Table 2 Comparison between the method in this paper and the standard method ($n=6$)

方法	测定值/(g/kg)						<i>P</i> 值
本文方法	0.0833	0.0822	0.0843	0.0812	0.0842	0.0862	0.207
国标方法	0.0821	0.0812	0.0802	0.0853	0.0823	0.0822	

表 3 莲子中二氧化硫的回收率和精密度($n=6$)
Table 3 Recoveries and precisions of sulfur dioxide in lotus seeds ($n=6$)

添加量/(g/kg)	回收率/%						平均回收率/%	相对标准偏差/%
0.254	88.7	85.3	80.0	71.9	88.0	79.2	82.2	7.8
0.507	81.5	93.5	87.1	84.6	79.0	91.1	86.1	6.5
1.014	90.5	86.8	83.0	80.4	85.9	89.3	86.0	4.4

结果显示, 对于 0.254、0.507、1.014 g/kg 3 个水平添加回收, 回收率范围在 71.9%~93.5%之间; 相对标准偏差范围在 4.4%~7.8%之间。表明该方法灵敏度高、精密度较好。

3.5 实际样品分析

应用本研究开发的莲子中二氧化硫检测方法对建宁县及其周边产地采收的 52 批莲子进行检测。调查莲子中二氧化硫的污染状况。结果见表 4。

检测结果显示, 7 批莲子不同程度检出二氧化硫。对照限量要求, 其中 1 批样品二氧化硫超出了 NY/T 1504-2007《莲子》^[15]中规定莲子中亚硫酸盐限量 (50 mg/kg), 但小于 GB/T 22739-2008《地理标志产品建莲》^[16]中规定的二氧化硫限量为 (0.1 g/kg), 其他均在限量范围内。表明二氧化硫总体污染水平不高, 但仍存在个别超标现象, 需要相关监管部门加强监督管理, 以免危害消费者安全^[17]。

表 4 52 批次莲子二氧化硫检测结果(g/kg)
Table 4 Detection results of sulfur dioxide in 52 batches of lotus seeds (g/kg)

序号	批号	检测结果	序号	批号	检测结果
1	210601201600113	<0.01	27	210601201700823	<0.01
2	210601201600166	0.023	28	210601201700824	<0.01
3	210601201600257	<0.01	29	210601201700825	<0.01
4	210601201600304	<0.01	30	210601201700864	<0.01
5	210601201600422	<0.01	31	210601201700896	<0.01
6	210601201600546	<0.01	32	210601201701005	<0.01
7	210601201600547	<0.01	33	210601201701134	<0.01
8	210601201600581	<0.01	34	210601201800012	<0.01
9	210601201600625	<0.01	35	210601201800061	<0.01
10	210601201600634	0.019	36	210601201800175	<0.01
11	210601201600675	<0.01	37	210601201800250	<0.01
12	210601201600714	<0.01	38	210601201800312	<0.01
13	210601201700185	0.033	39	210601201800313	<0.01
14	210601201700215	<0.01	40	210601201800477	0.039
15	210601201700217	<0.01	41	210601201800696	<0.01
16	210601201700227	<0.01	42	210601201800742	<0.01
17	210601201700311	<0.01	43	210601201800790	<0.01
18	210601201700389	0.024	44	210601201800835	<0.01
19	210601201700418	<0.01	45	210601201800949	<0.01
20	210601201700488	<0.01	46	210601201800993	<0.01
21	210601201700489	<0.01	47	210601201801290	<0.01

续表4

序号	批号	检测结果	序号	批号	检测结果
22	210601201700493	<0.01	48	210601201801571	0.083
23	210601201700542	<0.01	49	210601201801977	<0.01
24	210601201700602	<0.01	50	210601201801997	0.044
25	210601201700617	<0.01	51	210601201802335	<0.01
26	210601201700810	<0.01	52	210601201802400	<0.01

4 结论

本研究建立了凯氏定氮蒸馏法快速测定莲子中二氧化硫的残留量,该方法准确、快速、简便、灵敏度高,可用于莲子中二氧化硫含量的测定。应用该方法建宁县及其周边产地采收的52批莲子中二氧化硫残留情况进行检测。检测结果显示,87%样品未检出二氧化硫,7批样品不同程度检出二氧化硫,最高的83 mg/kg,超过了50 mg/kg的标准限量,最低的19 mg/kg。而二氧化硫含量偏高的莲子其成色比未检出的更鲜白一些。可见,在购买莲子时,如果发现颜色过于鲜艳,且有刺鼻酸味的,需警惕二氧化硫残留超标。

参考文献

- [1] 郝利平,夏延斌,陈永泉. 食品添加剂[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002, 130.
- [2] Hao LP, Xia YB, Chen YQ. Food additives [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2002, 130.
- [3] 易骏,梁康迺,林文雄. 规范化种植因素对建莲产量与质量的影响[J]. 福建中医药大学学报, 2013, 4(23): 35-38.
- [4] Yi J, Liang KJ, Lin WX. Effects of standardized planting factors on Yield and quality of Jianlian seeds [J]. J Fujian Univ Tradit Chin Med, 2013, 4(23): 35-38.
- [5] 王宝庆,高文远,闰娟娟,等. 莲子肉质量标准研究[J]. 中国林副特产, 2008, 92(1): 28-29.
- [6] Wang BQ, Gao WY, Ruan JJ, et al. Study on the quality standard of lotus seed meat [J]. Forest By-Product Special China, 2008, 92(1): 28-29.
- [7] 杜艳芳,曾绍校,郭泽镜,等. 莲子热加工及其贮藏过程中硬度变化规律的研究[J]. 热带作物学报, 2012, 33(12): 2288-2292.
- [8] Du YF, Zeng SX, Guo ZB, et al. Study on the hardness change of lotus seeds during hot processing and storage [J]. J Trop Crops, 2012, 33(12): 2288-2292.
- [9] 陈泽宇,张云,程立军,等. 建莲产业品牌建设探析. 海峡科技与产业, 2017, 19(7): 51-52.
- [10] Chen ZY, Zhang Y, Cheng LJ, et al. An analysis of the brand building of Jianlian industry [J]. Sci Technol Ind Strait, 2017, 19(7): 51-52.
- [11] Ruiz CC, Jimenez CF. Application of flow injection analysis for determining sulphites in food and beverages: a review [J]. Food Chem, 2009, 112(2): 487-493.
- [12] 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].
- [13] 吴卫平,张磊,李洁,等. 食品中二氧化硫残留快速检测方法的研究[J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18(9): 480-481.
- [14] Wu WP, Zhang L, Li J, et al. Study on the rapid determination of sulfur dioxide residues in food [J]. Shanghai J Prev Med, 2006, 18(9): 480-481.
- [15] 马隽,王兴华,李宝华,等. 一种用于食品中二氧化硫快速测定的样品前处理方法[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 39-42.
- [16] Ma J, Wang XH, Li BH, et al. A sample pretreatment method for rapid determination of sulfur dioxide in food [J]. J Chem Coll Univ, 2006, 27(1): 39-42.
- [17] 张文德,郭忠,孙仕萍. 食品中亚硫酸盐测定方法的改进[J]. 实验技术与方法, 2004, 16(6): 504-508.
- [18] Zhang WD, Guo Z, Sun SP. Improvement of the determination method of sulfite in food [J]. Exp Tec Methods, 2004, 16(6): 504-508.
- [19] Adam SJB. Food additive—additive interactions involving sulphur dioxide and ascorbic and nitrous acids: a review [J]. Food Chem, 2007, 59(3): 401-409.
- [20] 刘明. 食品中二氧化硫残留量检测方法的改进[J]. 生命科学仪器, 2008, 12(6): 42-43.
- [21] Liu M. Improvement of the method for determination of sulfur dioxide residues in food [J]. Life Sci Instrum, 2008, 12(6): 42-43.
- [22] 吴华庆,杨华剑,吴晓平. 中药材中二氧化硫残留量快检方法的探讨[J]. 临床合理用药, 2016, 9(7A): 73-74.
- [23] Wu HQ, Yang HJ, Wu XP. Study on the rapid determination method of sulfur dioxide residues in traditional Chinese medicines [J]. Chin J Clin Ration Drug Use, 2016, 9(7A): 73-74.
- [24] 刘明. 食品中二氧化硫残留量检测方法的改进[J]. 生命科学仪器, 2008, 12(6): 42-43.
- [25] Liu M. Improvement of detection method of sulfur dioxide residue in food [J]. Life Sci Instrum, 2008, 12(6): 42-43.
- [26] NY/T 1504-2007 莲子[S]. NY/T 1504-2007 Lotus seed [S].
- [27] GB/T 22739-2008 地理标志产品 建莲[S]. GB/T 22739-2008 Geographic indication product—Jianlian [S].

- [17] 吕水源, 张云, 唐庆强, 等. LC-MS/MS 测定塑料食品接触材料中荧光增白剂[J]. 食品工业, 2014, 35(10): 251-255.
Lv SY, Zhang Y, Tang QQ, et al. LC-MS/MS determination of fluorescent brightener in plastic food contact materials [J]. Food Ind, 2014, 35(10): 251-255.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



张 云, 硕士研究生, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 48965461@qq.com

“食物过敏与食品致敏原”专题征稿函

随着科技进步和经济发展, 食品安全性受到越来越多人们重视, 食物过敏这一食源性疾病已引起广大食品消费者、生产者和研究者普遍关注。食物过敏在相当程度上影响着过敏人群健康, 食物过敏性疾病的发病率明显上升, 已成为影响人类健康最常见的全球性疾病之一。

鉴于此, 本刊特别策划了“食物过敏与食品致敏原”专题, 由中国农业大学食品科学与营养工程学院车会莲老师担任专题主编, 主要围绕食物过敏的免疫学机制、致敏原的结构与致敏性、致敏原的分析检测与确证、致敏原的致敏性评价以及致敏原的风险评估与风险管理等领域展开讨论, 计划在 2019 年 5 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编吴永宁研究员和专题主编车会莲老师特邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述、实验报告、研究论文均可, 请在 2019 年 3 月 23 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 谢谢您的参与和支持!

投稿方式(注明专题):

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部