

食品中二氧化硫现场快速检测方法

陈裕华*, 刘红河, 朱舟, 刘桂华

(深圳市疾病预防控制中心, 深圳 518055)

摘要: **目的** 针对目前食品添加剂亚硫酸盐的滥用现象, 寻找出可靠的现场快速测定方法, 应用于食品中二氧化硫的现场快速检测。 **方法** 从市售二氧化硫快速检测试剂盒中筛选出性能较好的两款产品, 分别进行线性、稳定性、检出限测试, 并选择易滥用亚硫酸盐的陈粮、米粉等 10 种食品基质进行加标测试, 从阳性对照、与国标方法比对、干扰实验等方面进行比较分析。 **结果** 两款试剂盒的线性、稳定性、检出限、加标测试结果良好; 在实测的 10 种食品基质中, 陈粮、米粉等 7 种基质的测定效果良好, 鱼糜、冻虾基质会出现阳性干扰; 但两款二氧化硫快速试剂盒均不适用于烤虾基质的测定, 其结果显示假阴性。 **结论** 两款试剂盒均能满足大部分食品中二氧化硫现场快速测定的需求。

关键词: 食品; 二氧化硫; 现场快速检测

Field rapid detection method of sulfur dioxide in food matrices

CHEN Yu-Hua*, LIU Hong-He, ZHU Zhou, LIU Gui-Hua

(Shenzhen Center for Disease Control & Prevention, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: Objective To find out reliable analytical methods for field rapid detection of sulfur dioxide (SO₂) in food matrices, aiming to administrate the abuse of sulfite as food additives. **Methods** Two products with relatively better performance were picked out from various commercially available SO₂ rapid detection kits. Their individual linearity, stability and detection limit were tested. Then recovery, positive control, comparison with national standardized method and interference test of those two kits were monitored by spiking into 10 different food matrices including old crop and rice noodle, in which sulfite was more frequently abused. **Results** It was found that both of the two selected kits showed a good linearity, stability, sensitivity and recovery in standard solutions. Among those 10 spiked food matrices, good performance results were obtained in 7 matrices including old crop and rice noodle, while false positive results induced by matrix interference occurred in minced fish and frozen shrimp. However, the two kits were found to be not suitable for rapid detection of roast shrimp since false negative results were obtained. **Conclusion** Both of the two kits can meet the requirements for field rapid detection of SO₂ in most food matrices.

KEY WORDS: food matrices; sulfur dioxide; field rapid detection

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局公益性行业科研专项(2012104003)

Fund: Supported by the Special Public Welfare Industry Research of the State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine (2012104003)

*通讯作者: 陈裕华, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品卫生理化检验。E-mail: 549391899@qq.com

*Corresponding author: CHEN Yu-Hua, Associate Professor, Shenzhen Center for Disease Control & Prevention, No.8 Longyuan Road, Nanshan District, Shenzhen 518055, China. E-mail: 549391899@qq.com

1 引言

目前食品安全最突出的问题是非法添加非食用物质和滥用食品添加剂^[1,2]。《中华人民共和国食品安全法》对食品添加剂有明确的定义: 指为改善食品品质和色、香、味以及为防腐、保鲜和加工工艺的需要而加入食品的人工合成或者天然物质^[3]。违法超量和超范围滥用食品添加剂可能给消费者带来伤害, 甚至导致化学性食物中毒, 使公众的生命财产受到损失^[4-6], 从而引发食品安全危机。

亚硫酸盐(检测结果以二氧化硫残留量计)作为食品添加剂的一种, 具有还原性, 起到漂白、脱色、防腐和抗氧化作用^[7-10]。亚硫酸盐有一定的毒性^[5,9], 一天摄入 1 g 亚硫酸盐时不会产生明显危害, 摄入 4~6 g 时可造成胃肠障碍, 引起剧烈腹泻, 慢性中毒, 还可引起头疼、肾脏障碍、红血球和血红蛋白减少等症状; 过量摄入亚硫酸盐还会影响人体对钙的吸收, 并破坏 B 族维生素; 长期摄入会对肝脏造成损害。我国《食品添加剂使用标准》对亚硫酸盐类的使用范围和使用量有严格的规定, 但是滥用和超标使用亚硫酸盐的现象还很严重^[6-10]。

亚硫酸钠、焦亚硫酸钠常用在陈粮、米粉、烤鱼片、鱿鱼丝、蟹肉、鱼糜、鱼干等食品。在检测技术上, 目前还是依赖实验室的比色^[7-12]、滴定^[13,14]、离子色谱^[15-18]等常规化学或仪器方法检测二氧化硫残留量, 缺乏可靠、快速的现场检测手段。实验室检测由于种种原因需时较长, 往往实验结果出来时, 该产品已经在市场大范围流通, 或者已被消费者摄入, 导致有问题的食品不能及时截停、预警, 对民众健康造成非常大的影响。因此, 建立有效的现场快速检测技术, 对打击非法添加及违法滥用食品添加剂有着非常重要的意义。

目前市场上的亚硫酸盐/二氧化硫快速检测试剂盒品种繁多, 方法、原理各异, 质量参差不齐。本研究在前期针对 11 款市场流通的二氧化硫快速测定试剂盒进行全面筛查, 在综合分析比较各参数及便捷性的基础上, 选出其中效果较好的 2 款产品, 分别是北京智云达二氧化硫快速检测试剂盒和厦门海荳兴二氧化硫快速检测试剂盒, 开展进一步分析、确证实验, 考察各自在食品安全质量监督现场快速检测中的适用性。

2 材料及方法

2.1 试剂与仪器

北京智云达二氧化硫快速检测试剂盒; 厦门海荳兴二氧化硫快速检测试剂盒; 亚硫酸氢钠试剂(分析纯), 依据 GB/T5009.34-2003 进行配制; 硫代硫酸钠基准试剂 0.1000 mol/L, 国家标准物质中心; 岛津 1750 型分光光度计。

2.2 样品制备

根据易滥用亚硫酸盐添加剂的食品类型, 选取 10 种不同基质的食品(见表 1)为原料。

表 1 10 种样品二氧化硫本底值及国标限量
Table 1 Background values and corresponding maximum residue levels of SO₂ in 10 tested matrices

序号	样品名称	二氧化硫本底值(mg/kg)	国标限量(mg/kg)
1	陈粮	<1.0	—
2	米粉	7	100
3	馒头	<1.0	—
4	鱼干	<1.0	—
5	烤鱼片	<1.0	30
6	鱿鱼丝	<1.0	30
7	蟹肉(蟹柳)	<1.0	—
8	冻虾	<1.0	100
9	鱼糜	<1.0	—
10	烤虾	<1.0	—

由于无法直接获得阳性样品, 因此本研究所用阳性样品需实验室制备: 在原料上加入少量(不定量)的亚硫酸氢钠试剂, 混匀, 然后再经过样品加工或粉碎等前处理过程, 最后, 放置一周等样品性状稳定后使用。

2.3 方法

分别对智云达、海荳兴 2 款二氧化硫试剂盒进行线性、稳定性、加标测试、阳性比对(与国标法比对)、干扰测试等实验, 再对实验结果进行分析。

2.3.1 北京智云达二氧化硫试剂盒

样品处理: 取 1 g 样品, 用蒸馏水溶解定容至 50 mL。在 1.5 mL 离心管中先滴加 2 滴 A 液, 1 滴 B 液, 上下摇匀; 加入 1 mL 样品提取液, 振摇均匀, 放置 5 min, 观察颜色变化, 与比色卡对照定量。

标准曲线: 根据快速试剂盒提供的色阶卡, 对应选取 0、50、100、200、400 mg/kg 五个点进行标准曲线验证, 见图 1。

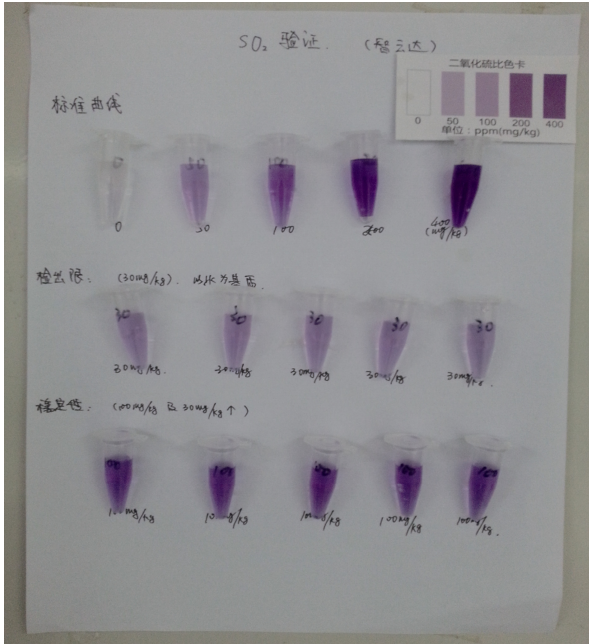


图 1 智云达试剂盒的线性、检出限、稳定性测试结果
Fig. 1 Linearity, limit of detection and stability of Zhiyunda kit

检出限: 半定量实验一般是以产品色阶卡最低点为检出限, 由于本产品色阶卡最低点较高(50 mg/kg), 考虑到部分样品国标限量值较低(30 mg/kg), 因此选用 30 mg/kg 作为方法检出限, 验证其显色是否满足半定量浓度判定要求及相关稳定性(见图 1)。基质为二级实验用水。

稳定性测试: 以国标常见的限量值 30、100 mg/kg 为稳定性的测试点, 平行测定 5 次, 验证该产品的稳定性, 结果见图 1。

样品加标: 对所选取的 10 种样品基质, 按样品检测步骤进行空白 0 mg/kg、低浓度 30 mg/kg(检出限)、中浓度 100 mg/kg(国标限量)、高浓度 200 mg/kg 四个浓度水平的样品加标实验, 结果与色阶卡比对, 观察其样品加标效果, 结果见图 2。

2.3.2 厦门海荳兴二氧化硫试剂盒

检测步骤: 取 1 g 样品, 用蒸馏水溶解定容至 10 mL。在 1.5 mL 离心管中先滴加 2 滴 A 液, 1 滴 B 液, 上下摇匀; 加入 0.5 mL 样品提取液, 振摇均匀, 放置 5 min, 观察颜色变化, 与比色卡对照定量。

标准曲线: 根据快速试剂盒提供的色阶卡, 对应选取 0、50、100、200、400 mg/kg 五个点进行标准曲线验证。(见图 3)

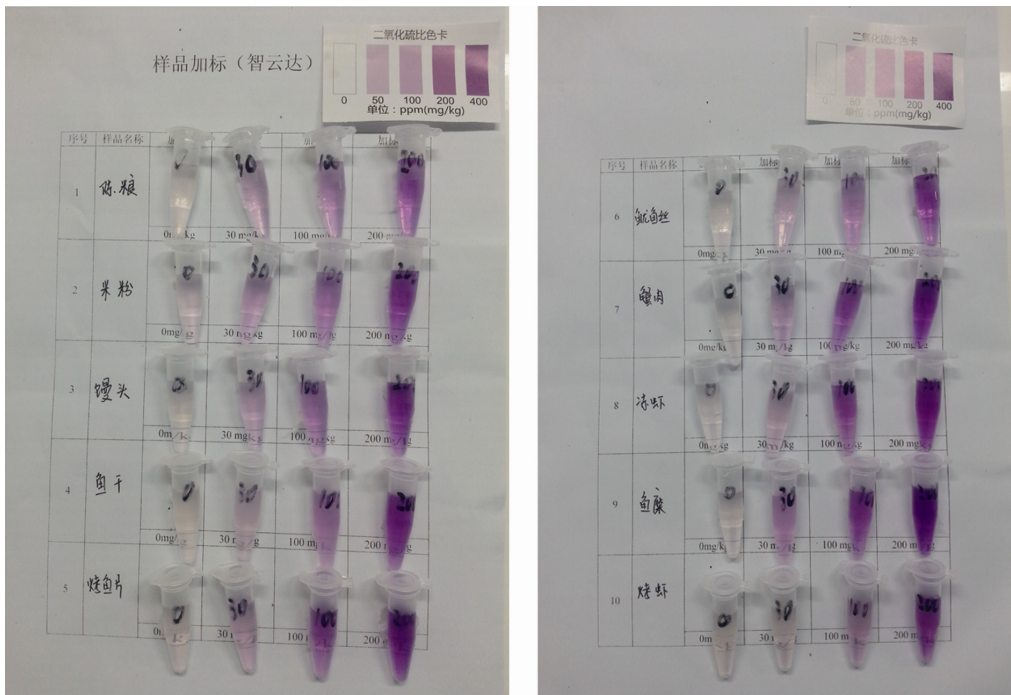


图 2 智云达试剂盒样品加标结果
Fig. 2 Matrix spiking results at 4 concentration levels using Zhiyunda kit

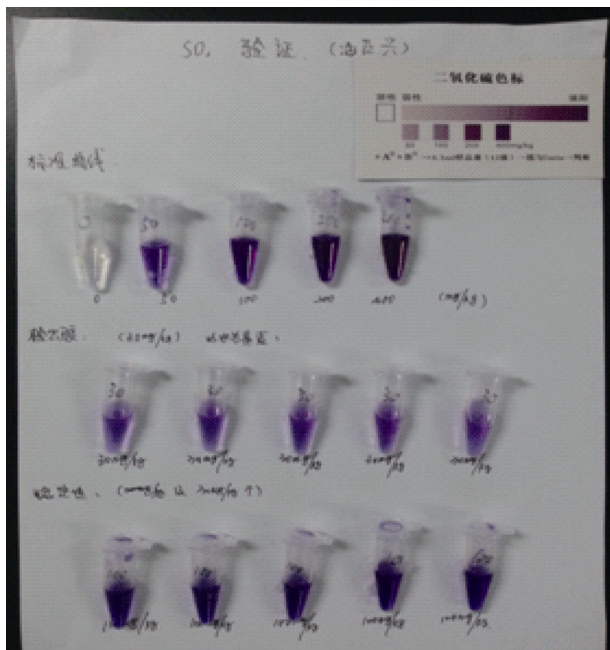


图 3 海荭兴试剂盒的线性、检出限、稳定性测试结果
Fig. 3 Linearity, limit of detection and stability of Haihongxing kit

检出限: 由于本产品色阶卡最低点较高(50 mg/kg), 考虑到部分样品国标限量值较低(30 mg/kg), 因此选用 30 mg/kg 作为方法检出限, 验证其显色是

否满足半定量浓度判定要求, 及相关稳定性(见图 3)。基质为二级实验用水。

稳定性: 以国标常见的限量值 30、100 mg/kg 为稳定性的测试点, 平行测定 5 次, 验证该产品的稳定性。(见图 3)

样品加标: 对所选取的 10 种样品基质, 按样品检测步骤进行空白 0 mg/kg、低浓度 30 mg/kg(检出限)、中浓度 100 mg/kg(国标限量)、高浓度 200 mg/kg 四个浓度水平的样品加标实验, 结果与色阶卡比对, 观察其样品加标效果。(见图 4)

2.4 阳性样品比对实验

用快速测试盒测定实验室自制阳性样品, 并同时用国标方法 GB/T 5009.34-2003^[5]对阳性样品进行测定, 比较两种方法的测定结果。(见图 5)

2.5 前处理提取效率

取米粉、鱿鱼丝、鱼糜 3 种基质的阳性样品, 按快速法前处理步骤用水提取后, 以国标 GB/T5009.34-2003 第一法步骤 5.2 进行比色定量。同时将样品按国标 GB/T5009.34-2003 第一法进行提取、定量。以严格按照国标方法进行提取和检测所得的结果作为基准, 计算快速法的提取效率, 结果见表 2。

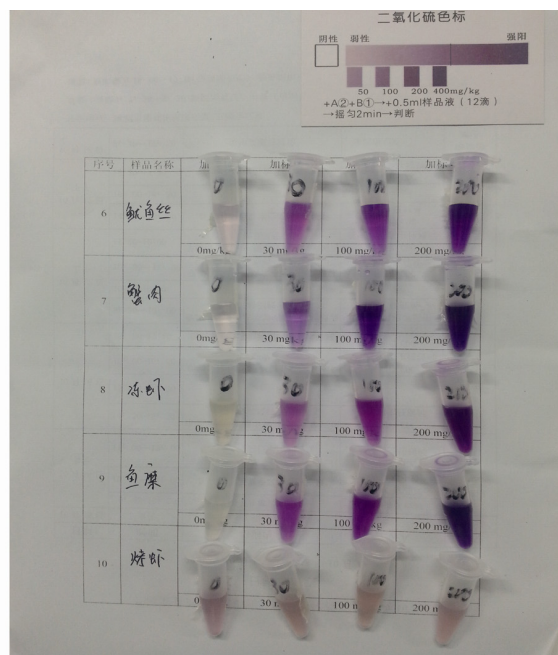
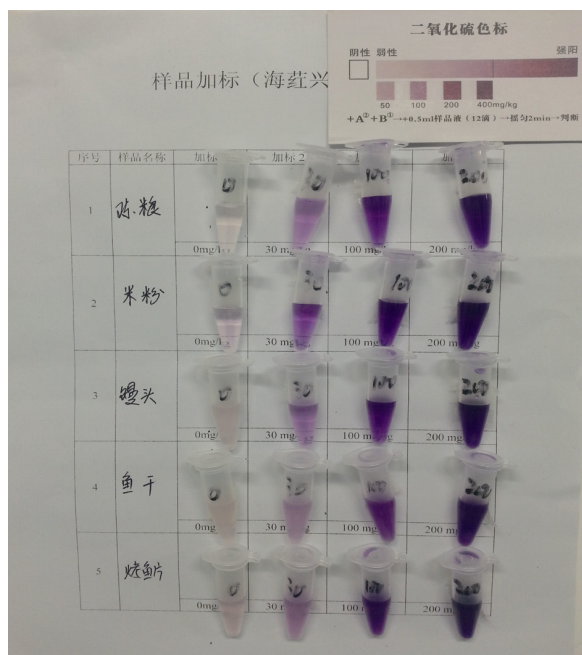


图 4 海荭兴试剂盒样品加标结果
Fig. 4 Matrix spiking results at 4 concentration levels using Haihongxing kit

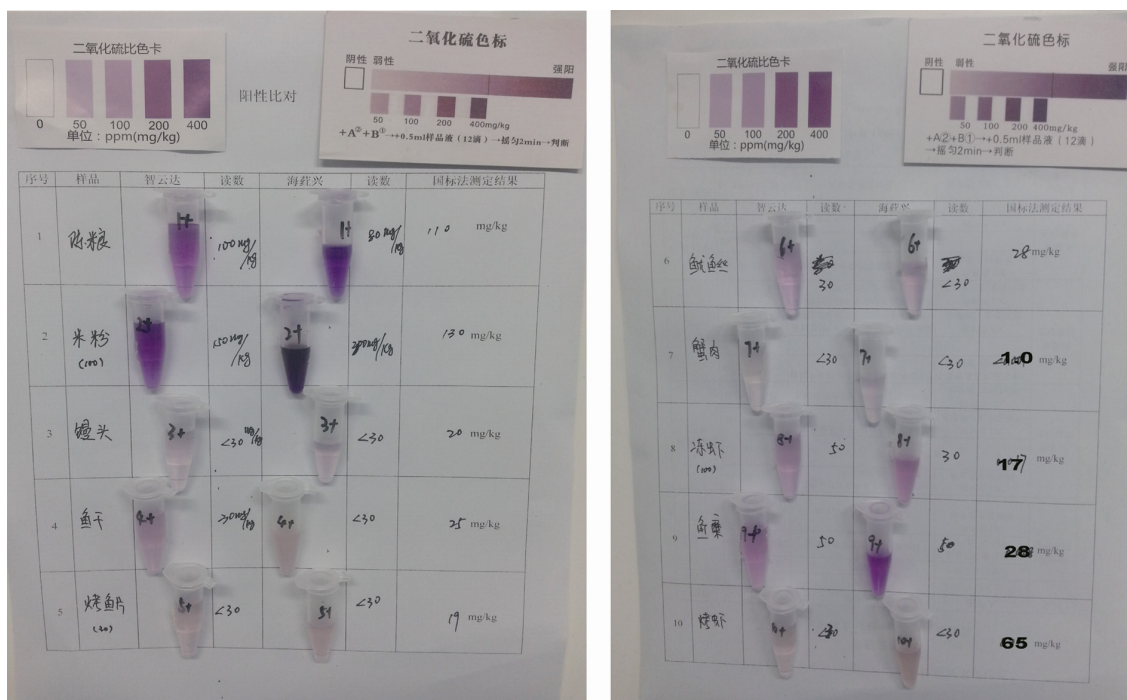


图5 阳性样品比对实验结果

Fig. 5 Comparison test results of positive samples between national standardized method and 2 selected rapid detection kits

表2 两种快速检测试剂盒的前处理提取效率

Table 2 Extraction efficiency of 2 selected rapid detection kits

样品	快速法	快速法结果(g/kg)	国标法结果(g/kg)	提取效率(%)
米粉	智云达	0.38	0.60	63.3
	海葑兴	0.32		53.3
鱿鱼丝	智云达	0.54	0.92	58.7
	海葑兴	0.45		48.9
鱼糜	智云达	0.32	0.48	66.7
	海葑兴	0.28		58.3

3 结果与讨论

3.1 北京智云达二氧化硫试剂盒测试结果

从实验结果来看,其标准曲线颜色与色阶卡吻合,阴阳分明、梯度明显;检测下限可达到30 mg/kg,显色清晰,易于辨认,满足半定量需求;低浓度及中浓度稳定性良好。检测需时约15 min,操作便捷,满足现场检测需求。

对陈粮、米粉、馒头、鱼干、烤鱼片、鱿鱼丝等10种样品基质分别进行4个浓度水平的加标实验,

结果发现除了9号样品鱼糜的低浓度加标颜色较深,10号烤虾基质对中、低浓度加标有干扰外,其余8种基质的加标实验情况都很好。总体情况满意。

3.2 厦门海葑兴二氧化硫试剂盒测试结果

从实验结果来看,其标准曲线颜色与色阶卡吻合,阴阳分明、梯度明显;检测下限可达到30 mg/kg,显色清晰,易于辨认,满足半定量需求;低浓度及中浓度稳定性良好。检测需时约15 min,操作便捷,满足现场检测需求。

对陈粮、米粉、馒头、鱼干、烤鱼片、鱿鱼丝等

10 种样品基质分别进行 4 个浓度水平的加标实验, 结果发现 10 号烤虾基质对检测结果存在干扰, 部分样品基质对低浓度(30 mg/kg)的加标有影响, 其余加标情况良好。总体情况基本满意。

3.3 阳性样品比对结果

从比对结果来看, 陈粮、馒头、鱿鱼丝等 7 种基质的阳性样品与国标方法比对结果吻合, 能满足分析要求。但 9 号样品鱼糜, 快速法比国标法实测值高, 提示有可能会出假阳性; 2 号样品米粉, 海荳兴产品测试值偏高许多; 10 号烤虾样品, 快速法出现假阴性, 比对结果差异较大, 两款快速测试产品均不适用。

主要原因有两方面, 首先, 亚硫酸氢钠标准会自动降解(每次实验都需对标准重新标定), 导致阳性样品中二氧化硫残留量递减。其次, 样品基质中氧化性物质会与标准直接反应, 长时间放置会消耗掉样品中的阳性物质(SO_2), 从而使二氧化硫残留量递减(见干扰实验 3.5)。以上两方面原因, 直接导致部分阳性样品的二氧化硫含量偏低, 但不影响结果的判定。

3.4 前处理提取效率

从表 2 的结果来看, 快速法的前处理提取效率是国标法的 48.9%~66.7%, 基本能满足现场快速筛查中定性及半定量的要求。其中, 智云达快速法的前处理提取效率略高于海荳兴快速法的前处理提取效率。但是, 由于提取效率低于国标方法, 因此, 在检测低浓度样品时可能会导致判定误差, 出现假阴性结果。

3.5 干扰分析

样品本底颜色干扰判断, 浓缩比越高干扰越明显, 如海荳兴(1 g 样品+10 mL 水); 生料中冻虾、鱼糜基质, 含有其他类型的游离态还原性硫化物会导致干扰从而出现假阳性; 低价态的硫化物, 如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 会造成干扰出现假阳性(如图 6); 在一定量(1 mL)的标准溶液中, 加入不定量的 10 号烤虾样品, 混匀后, 采用国标方法^[5]检测其二氧化硫残留量, 可以发现烤虾样品基质中氧化性物质会对加标实验结果造成干扰(见表 3); 阳性样品中二氧化硫残留量会随放置时间递减, 原因有两方面, 一方面 SO_2 自身会发生降解; 另一方面, 随着样品放置时间的延长, 样品基质会发生氧化反应, 消耗掉样品中的 SO_2 , 从而导致其残留量的减少(见表 4), 影响 SO_2 测定值的重现性。

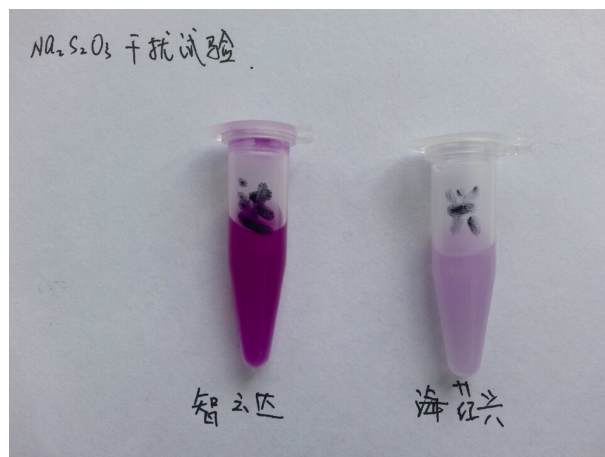


图 6 硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的干扰
Fig. 6 Interference induced by $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

表 3 烤虾样品基质干扰实验结果

Table 3 Matrix interference test results of roast shrimp samples

序号	标准物质(mL)	样品添加量(g)	SO_2 残留量(mg/L)
1	1	0	204
2	1	1	180
3	1	2	150
4	1	4	97

表 4 不同放置时间后烤虾阳性样品中 SO_2 残留量

Table 4 SO_2 residue levels in positive roast shrimp sample at different storage period

样品名称	制作第二天 SO_2 残留量	放置两周后 SO_2 残留量
烤虾(阳性)	145 mg/kg	65 mg/kg

4 结 论

在食品中非法添加、过量使用亚硫酸盐的现象非常普遍, 亚硫酸盐的还原性能与基质中强氧化性物质反应、含量随时间递减, 给分析检测带来了一定的困难。本研究通过对智云达及海荳兴两种品牌快速检测试剂盒的线性、检出限、稳定性、加标测试、前处理提取效率、阳性比对等指标的测试, 证明两种产品能满足大部分基质(烤虾基质除外)中 SO_2 现场快速测试的需求, 效果良好, 结果基本满意。然而, 由于两种快速检测试剂盒的提取效率均低于国标方法, 在应用于低浓度样品的检测时可能会导致判定误差, 出现假阴性结果, 因此, 在测定低浓度样品时应更仔细辨别。此外, 由于食品样品基质异常复杂, 其干扰

因素难以逐一排查,因此应用这两种快速试剂盒所得到的疑似阳性结果,不能作为最终判定结果,建议尽快送往实验室,通过国标检测方法进行最终确证。

参考文献

- [1] 徐少芬, 朱梓明. 非法添加和滥用食品添加剂刑事案件分析[J]. 上海政法学院学报(法治论丛), 2014, 29(3): 124-128.
Xu SF, Zhu ZM. Issues of criminal cases on food safety hazard for illegal adding and additives abuse [J]. J Shanghai Univ Politic Sci Law (Rule Law Forum), 2014, 29(3): 124-128.
- [2] 叶兴乾, 张献忠, 刘东红. 食品中非法添加物检测及分析技术进展[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(6): 19-23.
Ye XQ, Zhang XZ, Liu DH. Review of detection technologies of illegal chemical additives in food [J]. J Beijing Technol Bus Univ (Nat Sci Ed), 2012, 30(6): 19-23.
- [3] 中华人民共和国主席令第9号, 中华人民共和国食品安全法[S]. 北京: 人民出版社, 2009.
Order of the President of the People's Republic of China (No.9). Food safety law of the People's Republic of China [S]. Beijing: People's Publishing House, 2009.
- [4] 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.
- [5] 孟紫强, 刘玉香. 二氧化硫吸入对小鼠脑、心、肾、睾丸超微结构的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1):130-136.
Meng ZQ, Liu YX. Effects of sulfur dioxide inhalation on ultra-structures of brains, hearts, kidneys and testicles from mice [J]. Acta Sci Circum, 2006, 26(1): 130-136.
- [6] 李莉, 董菇, 崔生辉, 等. 我国餐饮食品中滥用食品添加剂的检测技术与方法综述[J]. 中国药事, 2012, 26(4): 404-407.
Li L, Dong G, Cui SH, *et al.* Reviews of detection techniques and methods of food additives abused in restaurant food of China [J]. Chin Pharm Aff, 2012, 26(4): 404-407.
- [7] 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.
- [8] 李长青. 食品中残留二氧化硫检测结果分析[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(2): 37-38.
Li CQ. Analysis for detection results of residual sulfur dioxide in foods [J]. Stud Trace Elem Health, 2008, 25(2): 37-38.
- [9] 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.
- [10] 欧志东. 食品中残留二氧化硫的检测[J]. 广东化工, 2014, 41(2): 120-121.
Ou ZD. Residual Sulphur Dioxide Examination in Food [J]. Guangdong Chem Ind, 2014, 41 (2):120-121.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5009.34-2003 食品中亚硫酸盐的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 5009.34-2003 Determination of sulphite in foods [S]. Beijing: China Standards Press, 2003.
- [12] 周石洋, 陈玲. 回流法测定食品中二氧化硫残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(5): 235-238.
Zhou SY, Chen L. Reflux method determination of sulfur dioxide residues in foods [J]. J Food Saf Qual, 2011, 2 (5): 235-238.
- [13] 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.
- [14] 王欣美, 夏晶, 王柯, 等. 碱性溶液提取-离子色谱法测定中药中二氧化硫残留量[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2656-2659.
Wang XM, Xia J, Wang K, *et al.* Determination of sulfur dioxide residue in traditional Chinese medicine by alkaline solution extraction and ion chromatography [J]. China J Chin Mater Med, 2011, 36 (19): 2656-2659.
- [15] 蔡刚, 邢海龙, 林永通. 离子色谱法测定食品中二氧化硫的应用研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(4): 338-341.
Cai G, Xing HL, Lin YT. Ion chromatography in the detection of sulfur dioxide in foods [J]. Chin J Food Hyg, 2012, 24 (4): 338-341.
- [16] 雒丽丽, 王海波, 刘汉霞, 等. 离子色谱法测定食品中的二氧化硫[J]. 食品科技, 2011, 36(8): 297-299.
Luo LL, Wang HB, Liu HX, *et al.* Determination of sulfur dioxide in food by ion chromatography [J]. Food Sci Technol, 2011, 36 (8):297-299.
- [17] 潘丙珍, 奚星林, 邹志飞, 等. 离子色谱法同时测定食品中8种食品添加剂和2种非法添加物[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(12):1680-1682.
Pan BZ, Xi XL, Zou ZF, *et al.* Determination of food additives and illegal additives in foods by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24 (12):1680-1682.

[18] 陈秀杰, 谭倩, 余涛. 离子色谱法测定食品中二氧化硫与传统化学法的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(1):38-40.

Chen XJ, Tan Q, Yu T. Comparison of ion chromatography and traditional chemical method in determination of sulfur dioxide in foods [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24 (1):38-40.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



陈裕华, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品卫生理化检验。
E-mail: 549391899@qq.com

“食品的化学安全”专题征稿

食品原料本身含有或食品加工过程中会伴生一些对人体有毒的或具有潜在健康风险物质。随着全球对食品安全问题的关注, 食品的化学安全问题已成为同行关注的热点领域。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品的化学安全”专题, 由中国农业大学陈芳教授担任专题主编, 围绕食品中存在的有毒有害物质的检测方法、产生途径、形成机理、控制方法、及毒性干预等或您认为本领域有意义的问题展开讨论, 计划在 2014 年 11 月出版。

本刊编辑部及陈芳教授特邀请各位专家为本专题撰写稿件, 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, 请通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: tougao@chinafoodj.com

《食品安全质量检测学报》编辑部