

# 蒜制品中二氧化硫4种检测方法的比较研究

张丽<sup>1\*</sup>, 刘琳<sup>2</sup>, 杨娟<sup>1</sup>, 董丽君<sup>1</sup>, 许美玲<sup>1</sup>, 韩井伟<sup>1</sup>, 杜震<sup>1</sup>

(1. 临沂出入境检验检疫局技术中心, 临沂 276034;

2. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266002)

**摘要:** **目的** 研究比较蒜制品中二氧化硫的检测方法。**方法** 通过应用碘量法、比色法、柱后衍生-高效液相色谱法以及离子色谱法检测蒜制品中二氧化硫的结果进行比较分析。**结果** 鲜蒜和脱水蒜制品的比色法检测结果差异较大。采用比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)检测鲜蒜和脱水蒜制品中二氧化硫的结果普遍较高, 蒜罐头类的检测结果与其他检测方法的值接近。采用滴定法、高效液相色谱法和离子色谱法的检测结果都较为接近。**结论** 4种方法都可用于蒜制品中二氧化硫的检测, 但比色法不适用于鲜大蒜及脱水蒜制品中二氧化硫的检测。**关键词:** 蒜制品; 二氧化硫; 检测方法

## Comparison research on 4 determination methods of sulfur dioxide in garlic products

ZHANG Li<sup>1\*</sup>, LIU Lin<sup>2</sup>, YANG Juan<sup>1</sup>, DONG Li-Jun<sup>1</sup>, XU Mei-Ling<sup>1</sup>,  
HAN Jing-Wei<sup>1</sup>, DU Zhen<sup>1</sup>

(1. Technology Center for Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China;

2. Technology Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China)

**ABSTRACT: Objective** To study on detection method of sulfur dioxide in garlic products. **Methods** The results of 4 determination methods (including iodine quantity method, colorimetric method, post column derivation-high performance liquid chromatography and ion chromatography) of sulfur dioxide in garlic products were compared. **Results** For fresh garlic and dehydrated garlic products, the detection results of colorimetric were higher than the others. The detection results of sulfur dioxide in fresh garlic and dehydrated garlic products by colorimetric method (pararosaniline hydrochloride method) were generally higher. The detection results of garlic canned were close to other detection methods. The results of testing by titration and high performance liquid chromatography and ion chromatography were close to each other. **Conclusion** The results indicated that 4 determination methods can be used in the detection of sulfur dioxide in garlic products, but the colorimetric method is not applicable to detect fresh garlic and dehydrated garlic products.

**KEY WORDS:** garlic products; sulfur dioxide; determination method

## 1 引言

食品中所含的二氧化硫通常来自二氧化硫及能

够产生二氧化硫的亚硫酸盐。在蒜制品生产过程中, 为使其保持鲜艳色泽和抑制微生物生长常使用亚硫酸盐。亚硫酸盐是食品工业广泛使用的漂白剂、防腐

\*通讯作者: 张丽, 工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: zhangl7757@163.com

\*Corresponding author: ZHANG Li, Engineer, Technology Center for Linyi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Linyi 276034, China. E-mail: zhangl7757@163.com

剂和抗氧化剂, 起到漂白、脱色、抗氧化和防腐作用, 其有效成分为二氧化硫<sup>[1]</sup>。目前, 许多国家允许亚硫酸盐作为食品添加剂使用, 亚硫酸盐类漂白剂的使用必然会造成二氧化硫的残留。但是亚硫酸盐本身并没有什么营养价值, 而且有一定的毒性。人体如摄入过多, 红细胞、血红蛋白减少, 胃肠、肝脏将受到损害<sup>[2]</sup>。

许多国家对食品中的亚硫酸盐含量规定了最大使用量和最大残留限量, 美国食品与药物管理局(FDA)要求对亚硫酸盐的使用量高于 10 mg/kg 的食品予以注明。日本对盐渍蔬菜、淀粉、蒜制品等食品中二氧化硫限量为 30 mg/kg。德国对大蒜制品中二氧化硫限量值为 50 mg/kg, 速冻蘑菇中为 10 mg/kg<sup>[3]</sup>。我国《食品添加剂使用卫生标准》<sup>[4]</sup>也对各类食品中亚硫酸盐的允许用量做了明确规定。

目前检测蒜制品中二氧化硫的方法最为常用的是碘量法<sup>[5]</sup>、盐酸副玫瑰苯胺比色法<sup>[6]</sup>、柱后衍生-高效液相色谱法<sup>[7]</sup>和离子色谱法<sup>[8]</sup>等。但是碘量法存在较大缺陷。主要是对于脱水蒜制品而言, 样品中存在挥发性芳香物。因此碘标准溶液滴定终点时蓝色极不稳定, 极易褪色, 不能“保持 30 s 不消失”、终点判定较难, 且重现性较差。比色法测定过程中操作步骤较繁琐, 涉及有毒试剂的使用和精制, 由于二氧化硫的显色反应受氮氧化物等的干扰, 可能产生假阳性结果。柱后衍生-高效液相色谱法灵敏度高, 但对仪器设备有一定要求。离子色谱法用甲醛缓冲液提取脱水蒜中的二氧化硫, 以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液为流动相进行离子色谱法测定, 依据保留时间定性, 外标法定量。该方法具有准确、灵敏、快速、简便等特点。

在日常检测中我们发现: 在用比色法检测脱水蒜制品中二氧化硫时, 样品的浸取液变色非常快, 且颜色很深, 所测结果值很高。通过进一步查阅文献<sup>[9,10]</sup>发现, 在用比色法检测脱水蒜制品中亚硫酸盐含量时所得值往往都比较高。为更好地了解上述各种方法检测蒜制品中二氧化硫的优缺点, 本文对上述四种方法进行了比较研究。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

微型滴定管; 722 光栅分光光度计(上海精密仪器公司); 美国 Agilent 1100 高效液相色谱仪; 紫外检测器(VWD); 多管真空固相萃取装置、LC-C18; SPE 小柱(150 mg, 3 mL)及玻璃柱管(美国 SUPELCO 公司);

双泵柱后衍生系统(Lab Alliance Inc.); BACKMAN 离心机; HH-4 数显恒温水浴锅, 旋涡混合器; 溶剂过滤器(天津津腾公司), 离子色谱仪 850(瑞士万通)。

$\text{SO}_2$  标准溶液(100.0 mg/mL, 中国计量科学研究院), 其他试剂均为分析纯, 水为去离子水。

### 2.2 分析方法

#### 2.2.1 滴定法

采用 SN/T 0230.2-1993 中的滴定法测定。称取 20 g 左右样品于 250 mL 量杯中加 7.5% 酒石酸溶液 5 mL, 以 20% 氯化钠溶液定容至刻度, 搅拌, 移入捣碎机中搅碎, 过滤。取 50 mL 滤液两份置于 250 mL 三角烧瓶中, 一份加入 1 mol/L NaOH 溶液 2 mL, 2 min 后加入 6 mol/L HCl 溶液 2 mL, 再加 1 mL 10 g/L 的淀粉指示剂, 用 0.01 mol/L 碘标准溶液滴定至蓝色 30 s 不消失。另一份作其他还原性物质的测定, 处理同上, 但加入 6 mol/L HCl 溶液后, 需加入 1 mL 37% 的甲醛溶液, 以下操作同前, 根据两次滴定消耗碘标准溶液体积的差值计算样品中二氧化硫的含量。

#### 2.2.2 比色法

采用 GB/T 5009.34-2003 中第一法盐酸副玫瑰苯胺法测定。称取 5~10 g 粉碎后的样品, 以少量水洗至 100 mL 容量瓶中, 加 0.05 mol/L 四氯汞钠吸收液 20 mL, 浸泡 4 h, 若溶液不澄清可加入 106 g/L 亚铁氰化钾溶液和 220 g/L 乙酸锌溶液各 2.5 mL, 用水稀释至刻度, 混匀, 必要时过滤。用分光光度计进行比色, 与标准曲线比较后定量, 对蒜制品中二氧化硫含量进行检测。

#### 2.2.3 柱后衍生-高效液相色谱法

将样品粉碎后称取 1 g 左右于 15 mL 离心管中, 先用 0.01 mol/L HCl 溶液和 0.01 mol/L 山梨醇混合溶液提取 2 min, 离心后转移出上清液, 再用 0.01 mol/L 乙酸钠和 0.01 mol/L 山梨醇混合液提取 2 min, 离心, 合并两次上清液并用 0.01 mol/L 乙酸钠和 0.01 mol/L 山梨醇混合溶液定容至 10 mL。取上述溶液加入甲醛溶液 1 mL, 于 50 °C 水浴反应 30 min, 提取的游离亚硫酸根与甲醛结合, 生成稳定的羟甲基磺酸盐, 冷却后过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜, 经柱后衍生系统进入检测器检测, 应用离子对反相高效液相色谱法测定样品中的二氧化硫含量。

#### 2.2.4 离子色谱法

称取 2 g 左右粉碎后的样品, 加入 0.5 mL 甲醛溶液及 0.5 mL 100 mmol/L 的 NaOH 溶液超声提取 40 min,

表1 不同蒜制品比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)的检测二氧化硫的结果

Table 1 Results of different dehydrated garlic products by pararosaniline hydrochloride

样品名称	称样质量(g)	检测结果(mg/kg)
鲜大蒜片	5.245	791
晾干的大蒜片	5.302	530
脱水蒜片	5.127	219
130 °C, 4 h 烘干大蒜片	5.077	< 1
盐渍蒜米罐头	5.139	< 1
复水蒜粒罐头	5.320	< 1

表2 4种不同检测方法检测结果比较

Table 2 Comparison of results of four different methods

样品名称	比色法检测结果(mg/kg)	滴定法检测结果(mg/kg)	高效液相色谱法检测结果(mg/kg)	离子色谱法检测结果(mg/kg)
鲜大蒜片	791	0	未检出	未检出
脱水蒜片	219	2	未检出	未检出
脱水蒜粒	287	3	未检出	未检出
脱水蒜粉	589	71	65.7	62.3
蒜罐头	< 1.0	1	未检出	未检出

静置 2 h, 提取液离心, 过 0.45 μm 微孔滤膜, 以 1.8 mmol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 1.7 mmol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液为淋洗液进行离子色谱法测定, 依据保留时间定性, 外标法定量, 检测样品中的二氧化硫含量。

### 3 结果

本研究对盐酸副玫瑰苯胺法检测蒜制品中二氧化硫含量做了进一步的研究和探讨, 结果见表 1。

本实验中新鲜的大蒜片、晾干的大蒜片以及脱水蒜片在比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)中显色较深, 所测结果较高。而 130 °C, 4 h 烘干大蒜片(呈深褐色)和盐渍蒜米及蒜粒罐头在比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)中基本不显色, 结果低于检测底线。

选用不同的蒜制品用不同检测方法对其二氧化硫的含量进行检测(结果均以 SO<sub>2</sub> 计), 结果见表 2。

通过研究发现, 同一样品, 选用方法不同, 所得结果中鲜蒜和脱水蒜制品的比色法检测结果差异较大。采用比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)检测鲜蒜和脱水蒜制品中二氧化硫结果普遍较高, 蒜罐头类的检测结果与其他检测方法的值接近。说明鲜大蒜本身存在某种物质干扰显色反应, 对检测结果造成一定的影响, 此物质经过高温或者化学处理可以去除。采用滴定法、高效液相色谱法和离子色谱法的检测结果都较

为接近, 这三种方法可广泛用于蒜制品中二氧化硫的检测。

### 4 结论

由于用比色法(盐酸副玫瑰苯胺法)检测脱水蒜制品中二氧化硫与其他检测方法比较检测结果较高, 且比色法在检测中不能很好地进行定性分析。本研究认为在鲜大蒜及其脱水蒜制品中可能存在某种物质干扰显色反应, 使得检测结果偏高。由于大蒜中的复杂成分, 有时会对检测结果产生干扰, 因此, 在蒜制品的二氧化硫的检测中, 要注意检测方法的选择, 针对不同的蒜制品选择不同的检测方法, 若方法选用不当会影响检验结果的准确性。本研究认为: 比色法不适用于鲜大蒜及其脱水蒜制品中二氧化硫的检测, 碘量法、柱后衍生-高效液相色谱、离子色谱法适用范围较广, 可广泛用于蒜制品中二氧化硫的检测。

### 参考文献

- [1] 党卫红, 徐启红. 亚硫酸盐在食品加工中的应用[J]. 食品工程, 2008, 3: 22-25.  
Dang WH, Xu QH. Application of sulfite in food processing [J]. Food Eng, 2008, 3: 22-25.
- [2] 高鹤娟. 食品卫生检验方法“理化部分”注解[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.

- Gao HJ. Methods for examination of food "chemical section" comments [M]. Beijing: China Light Industry, 1992.
- [3] 华茵倩, 俞旭锋. 食品中亚硫酸盐的测定方法[J]. 食品与机械, 2003, 6(4): 39-40.
- Hua HQ, Yu XF. The determination method for sulphite in foods [J]. Food Mach, 2003, 6(4): 39-40.
- [4] GB 2760-2007 食品添加剂使用卫生标准[S].  
GB 2760-2007 Standards for uses of food additive [S].
- [5] SN/T 0230.2-1993 出口脱水蒜制品检验规程[S].  
SN/T 0230.2-1993 Rules of inspection for export dehydrated garlic products [S].
- [6] GB/T 5009.34-2003 食品中亚硫酸盐检测[S].  
GB/T 5009.34-2003 Determination of sulphite in food [S].
- [7] 赵华梅, 牟志春, 徐琴, 等. 柱后衍生—离子对反相高效液相色谱法测定不同基质中亚硫酸盐[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(3): 330-336.
- Zhao HM, Mou ZC, Xu Q. Post-column derivation-ion-pair rp-hplc determination of sulfite in samples of different matrixes [J]. PTCA: Chem Anal, 2009, 45(3): 330-336.
- [8] 丁宇清. 离子色谱法测定脱水蒜中二氧化硫的含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(9): 2014-2015.
- Ding YQ. Determination of sulfur dioxide in dehydrated garlic by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(9): 2014-2015.
- [9] 纪叶武, 董建波, 徐雯佼. 盐酸副玫瑰苯胺法测定脱水蒜制品中二氧化硫的残留量[J]. 预防医学文献信息, 2000, 6(3): 260-261.
- Ji YW, Dong JB, Xu WJ. Determination of sulfur dioxide in dehydrated garlic by paraosanine hydrochloride spectrophotometry [J]. Lit Inf Prev Med, 2000, 6(3): 260-261.
- [10] 张启涛. 盐酸副玫瑰苯胺法测定蒜粉中二氧化硫样品前处理方法改进[J]. 安徽预防医学杂志, 2011, 17(2): 148.
- Zhang QT. The improve of pretreatment of determination of sulfur dioxide in garlic powder by paraosanine hydrochloride spectrophotometry [J]. Anhui J Prev Med, 2011, 17(2): 148.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



张 丽, 工程师, 主要研究方向为食品检测。

E-mail: zhangl7757@163.com