

利用凯氏定氮仪快速测定葡萄酒中二氧化硫

陈建芳^{1,2*}

(1. 广州周一检食品药品安全研究所, 广州 510530; 2. 广东中检达元检测科技有限公司, 广州 510530)

摘要: **目的** 建立使用凯氏定氮仪快速检测葡萄酒中二氧化硫的方法。**方法** 利用凯氏定氮仪和全玻璃蒸馏法工作原理的相似之处, 将凯氏定氮仪用于葡萄酒中二氧化硫的测定。对比了凯氏定氮仪蒸馏和全玻璃蒸馏法的空白实验, 确定了使用凯氏定氮仪快速检测葡萄酒中二氧化硫合适的样品量、滴定碘溶液浓度、蒸馏时间, 并进行了精密度实验、回收率实验。最后, 以8种市售葡萄酒为实验材料对比了凯氏定氮仪法与全玻璃蒸馏法对二氧化硫含量的检测结果。**结果** 凯氏定氮仪蒸馏和全玻璃蒸馏法的空白实验结果基本无差异。使用凯氏定氮仪进行葡萄酒中二氧化硫检测, 其合适样品量为40 mL, 滴定碘溶液浓度为0.1 mol/L或0.05 mol/L, 蒸馏时间大大缩短, 为8 min, RSD为1.36%, 平均回收率为(102.40±3.26)%, 且对8种市售葡萄酒样品的检测结果与全玻璃蒸馏法相比无显著性差异($P > 0.05$)。**结论** 凯氏定氮仪法测定葡萄酒中的二氧化硫, 检测效率高, 精密度好, 准确度高, 可作为葡萄酒中二氧化硫的批量检测方法。

关键词: 凯氏定氮仪; 葡萄酒; 二氧化硫

Quick determination of sulfur dioxide in wine by Kjeldahl apparatus

CHEN Jian-Fang^{1,2*}

(1. *1w1t Research Institute of Food and Drug Safety, Guangzhou 510530, China*; 2. *Zhongjian Dayuan Inspection Technology Co., Ltd., Guangzhou 510530, China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for quick determination of sulfur dioxide in wine using Kjeldahl apparatus. **Method** Kjeldahl apparatus was applied to the quick determination of sulfur dioxide in wine due to its similar operating principle with glass distiller. Blank test results were compared between the 2 methods. Optimized sample volume, iodine solution concentration and distilling time of the Kjeldahl apparatus method were determined. The precision experiment and recovery experiment were conducted. Sulfur dioxide in 8 kinds of wines was detected by Kjeldahl apparatus and glass distiller respectively. **Results** No significant differences were found between Kjeldahl apparatus result of blank test and that of glass distiller; The optimized conditions of sulfur dioxide determination in wine by Kjeldahl apparatus were as follows: sample amount was 40 mL, iodine solution concentration was 0.1 mol/L or 0.05 mol/L and distilling time was 8 min. RSD was 1.36% and the average recovery was (102.40±3.26)%. No significant difference was found between the results of Kjeldahl apparatus and glass distiller on the detection of 8 market samples ($P > 0.05$). **Conclusion** The Kjeldahl apparatus method had a high efficiency, a good precision and accuracy on the determination of sulfur dioxide in wines. It can be applied as a batch testing method for sulfur dioxide determination in wine.

KEY WORDS: Kjeldahl apparatus; wine; sulfur dioxide

*通讯作者: 陈建芳, 硕士, 主要研究方向为天然产物分离纯化、食品检测。E-mail: 123417939@qq.com

*Corresponding author: CHEN Jian-Fang, 1w1t Research Institute of Food and Drug Safety and Zhongjian Dayuan Inspection Technology Co., Ltd., No.11, Kaiyuan Road, Luogang District, Guangzhou 510530, China. E-mail: 123417939@qq.com

1 引言

在葡萄酒的酿造工艺中, 二氧化硫因具有抑菌、抗氧化、改善口味和增酸等作用^[1,2], 而被作为添加剂广泛应用。但它也会给人的健康带来一定的危害。摄入过量二氧化硫, 容易产生恶心、呕吐等胃肠道反应, 可影响钙的吸收、促进钙的流失^[3-5], 产生不同程度的过敏反应, 引起气喘或呼吸困难^[6-7], 甚至可能产生生殖毒性^[8]。因此, 葡萄酒中二氧化硫残留指标是我们国家严格控制的指标之一。目前葡萄酒中二氧化硫的测定主要有直接碘量法^[9]、盐酸副玫瑰苯胺法^[10]和蒸馏碘量法^[10]、蒸馏—盐酸副玫瑰苯胺法^[7,11]等。测定红葡萄酒时, 直接碘量法测定快速简易, 但误差大。盐酸副玫瑰苯胺操作繁杂, 显色体系不稳定、重现性差, 测定结果值偏低。蒸馏碘量法终点易判定, 操作相对简易, 是目前国家标准中测定果酒中二氧化硫含量较准确快速的测定方法, 但国标蒸馏碘量法蒸馏样品较为费时, 全玻璃蒸馏仪器不能满足大批量样品的蒸馏^[12,13]。本文利用凯氏定氮仪与蒸馏法的原理相似之处, 将凯氏定氮仪应用于葡萄酒中二氧化硫的测定, 使蒸馏时间大大缩短(<10 min), 取得了很好的实验效果。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

葡萄酒(购于广州市场), 碘滴定溶液标准物质(0.1030 mol/L, 上海市计量测试技术研究院), 盐酸(优级纯, 广州化学试剂厂), 乙酸铅(分析纯, 广州化学试剂厂), 亚硫酸氢钠(分析纯, 广州化学试剂厂), 可溶性淀粉(分析纯, 广州化学试剂厂)。

自动凯氏定氮仪 K9840(山东海能科技有限公司), 全玻璃蒸馏器, 酸式滴定管, 碘量瓶。

2.2 方法

2.2.1 空白实验比较

用全玻璃蒸馏器和凯氏定氮仪各进行5次空白试验, 记录消耗的碘标液的体积。全玻璃蒸馏器方法参照 GB/T 5009.34《食品中亚硫酸盐的测定》^[10]进行。

凯氏定氮法空白: 取90 mL 蒸馏水于蒸馏管中, 将蒸馏管安装在凯氏定氮仪上, 转动使其密封, 加盐酸溶液(1:1, V:V)10 mL(自动加), 开启蒸馏开关, 进行加热蒸馏。用装有25 mL 乙酸铅溶液(20 g/L)的碘

量瓶接收, 蒸馏8 min后, 将接收管离开液面, 再蒸馏1 min, 用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液中的接收管。其他同全玻璃蒸馏器法。

2.2.2 样品量的确定

在蒸馏管中分别加入2.5、5.0、10.0、20.0、40.0、80.0 mL 长城至醇干红葡萄酒, 用蒸馏水定容至90 mL, 参照2.2.1中凯氏定氮空白方法蒸馏, 用0.01 mol/L 碘液滴定蒸馏液。

2.2.3 滴定碘溶液浓度的确定

根据2.2.2中所得结果, 取适量长城至醇干红葡萄酒, 参照2.2.1凯氏定氮空白方法蒸馏, 用0.01 mol/L 碘液滴定。将葡萄酒体积减半, 蒸馏, 用0.005 mol/L 碘液滴定。以此类推, 将葡萄酒体积再减半, 蒸馏, 用0.0025 mol/L 碘液滴定。

2.2.4 蒸馏时间的确定

根据2.2.2中结果, 取适量长城至醇干红葡萄酒, 用蒸馏水定容至90 mL, 分别蒸馏4、5、6、7、8 min后, 使接收管离开液面, 再蒸馏1 min, 根据2.2.3中结果, 用合适的浓度的碘液滴定。

2.2.5 精密度实验

取适量长城至醇干红葡萄酒, 蒸馏合适时间后, 用合适浓度的碘溶液滴定, 重复测试6次。

2.2.6 回收率实验

二氧化硫标准溶液的配制与滴定: 取0.100 g 亚硫酸氢钠, 溶于少量蒸馏水, 定容至100 mL。取4 mL 二氧化硫标准溶液于碘量瓶中, 加200 mL 纯水、10 mL 浓盐酸和1 mL 10 g/L 淀粉溶液, 用0.01 mol/L 碘标准液直接标定。

根据2.2.2中合适取样量的一半体积的长城至醇干红葡萄酒, 分别加入80%、100%、120%样品浓度相应的标液, 蒸馏, 滴定。

2.2.7 对比实验

取8份不同葡萄酒样品, 分别用玻璃蒸馏仪和凯氏定氮仪对二氧化硫的含量进行测定。

3 结果与分析

3.1 空白实验比较

全玻璃蒸馏器空白实验消耗碘标准溶液(浓度为0.01 mol/L)体积为 0.58 ± 0.07 mL ($n=5$), 凯氏定氮仪法空白实验消耗碘标准溶液(浓度为0.01 mol/L)体积为 0.60 ± 0.04 mL ($n=5$), 这表明各试剂在凯氏定氮仪系统中反应稳定, 且空白结果与全玻璃蒸馏器的

基本无差异,因此凯氏定氮仪可用于葡萄酒中二氧化硫的测定。

3.2 样品量的确定

结果如表 1 所示。从表 1 可看出当取样量在 2.5~20 mL 时,由于滴定体积小,由滴定误差造成测定结果偏差较大。一般当滴定体积在 10~15 mL 比较合适,因此合适的取样量为 40 mL。

表 1 取样量对检测结果的影响

Table 1 Effect of sample volume on the determination results

取样量(mL)	消耗 0.01mol/L 碘液体积(mL)(不扣除空白)	二氧化硫含量(mg/L)
2.5	1.15	72.51
5.0	1.50	59.33
10.0	2.70	69.22
20.0	5.00	72.51
40.0	10.15	78.69
80.0	19.70	78.69

3.3 滴定碘溶液浓度的确定

结果如表 2 所示。使用 0.0025 mol/L 碘液滴定时,颜色变化不明显,终点不易判断,造成结果偏大。碘液浓度为 0.05 或 0.10 mol/L,滴定结果相差不大,因此,为保证结果准确,当葡萄酒中二氧化硫含量较低时,可使用 0.05 mol/L 碘液进行标定。

表 2 碘溶液浓度对检测结果的影响

Table 2 Effect of iodine solution concentration on the determination results

取样量(mL)	滴定碘溶液浓度(mol/L)	消耗碘液体积(mL)(扣除空白)	二氧化硫含量(mg/L)
10.0	0.0025	13.60	112.06
20.0	0.05	9.40	77.46
40.0	0.10	9.55	78.69

3.4 蒸馏时间的确定

结果如表 3 所示。从结果我们可看出,随着蒸馏时间延长,二氧化硫检测结果增大,蒸馏时间为 7 min 比较合适。

表 3 蒸馏时间对检测结果的影响

Table 3 Effect of distilling time on the determination

蒸馏时间(min)	滴定碘液浓度(mol/L)	消耗碘液体积(mL)(扣除空白)	二氧化硫含量(mg/L)
4.0	0.10	8.60	70.86
5.0	0.10	9.45	77.87
6.0	0.10	9.55	78.69
7.0	0.10	9.65	79.52
8.0	0.10	9.60	79.10

3.5 精密度实验

重复测定长城至醇干红葡萄酒二氧化硫 6 次,结果分别为 81.58、81.58、79.10、79.93、81.58 和 79.93 mg/L, RSD 为 1.36%,表明检测方法可靠,稳定性好。

3.6 回收率实验

结果如表 4 所示。平均回收率为(102.40±3.26)%, RSD 为 3.18%。结果表明,该方法回收率高,可用于葡萄酒二氧化硫的测定。

表 4 回收率试验结果(n=3)

Table 4 Result of recovery (n=3)

添加浓度(mg/mL)	回收率(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
55.44	99.15±3.190		
73.92	100.89±4.23	102.40±3.26	3.18
92.40	105.67±1.36		

3.7 对比实验

结果如表 5 所示。根据 *t* 检验, $P=0.687 > 0.05$, 差异不显著。因此,凯氏定氮仪蒸馏法与全玻璃蒸馏法没有显著差异,凯氏定氮仪蒸馏法是能比较准确地测定葡萄酒中的二氧化硫含量。根据 GB 2760-2014^[14],葡萄酒中二氧化硫含量应 < 250 mg/L。文中检测的葡萄酒二氧化硫含量 16.48~122.36 mg/kg,均符合国家标准。2 款白葡萄酒二氧化硫含量明显高于其他 6 款红葡萄酒含量。

4 讨论

凯氏定氮仪蒸馏碘量法测定葡萄酒中的二氧化硫,克服了直接碘量法误差大、盐酸副玫瑰苯胺操作繁杂、结果不稳定、测定结果值偏低、全玻璃蒸馏碘

表5 全玻璃蒸馏法和凯氏定氮仪法比对结果
Table 5 Comparison of determination results between Kjeldahl apparatus and glass distiller

样品	全玻璃蒸馏法(mg/L)	凯氏定氮仪(mg/L)
长城至醇干红葡萄酒	83.84	80.62
贝乐颂·干白葡萄酒	108.36	116.60
美悦城堡干红葡萄酒	51.29	49.03
Aber River 依恋森林红标赤霞珠葡萄酒	30.49	29.25
经典珍藏赤霞珠干红葡萄酒	16.48	19.36
王朝 1998 干白葡萄酒	122.36	131.43
王朝 1999 干红葡萄酒	52.12	46.97
张裕干红葡萄酒	45.32	43.36

量法蒸馏样品费时(蒸馏时间 40~50 min)等缺点, 具有测定检测速度快(蒸馏时间<10 min, 整个检测时间约 15 min)、结果准确、稳定性好等优点, 可满足大批量样品的准确测定。因此, 它可应用于葡萄酒中二氧化硫的批量测定, 并可考虑将其扩大应用于其他样品中二氧化硫的测定以及其他同样应用蒸馏法的测定项目中, 如张恩慧等将凯氏定氮仪应用于明胶中二氧化硫的测定^[15], 黄文水等将凯氏定氮仪运用于鹅肠中甲醛的测定^[16]。

参考文献

- [1] 朱宝镛.葡萄酒工业手册 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1995: 170-172.
Zhu BY. Handbook of wine industry [M]. Beijing: China Light-industry Press, 1995: 170-172.
- [2] 方强, 籍保平, 乔勇进, 等. 果酒中二氧化硫及其控制技术的研究进展[J]. 农业工程技术(农产品加工业), 2008, (8): 12-17.
Fang Q, Ji BP, Qiao YJ, *et al.* Research advances in sulfur dioxide and its control technologies of fruit wine [J]. Agric Eng Tech, 2008, (8): 12-17.
- [3] 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.
- [4] 薛文, 薛健, 孙晖, 等. 中药材二氧化硫残留的危害及检测研究[J]. 辽宁中医杂志, 2011, 38(12): 2431-2433.
Xue W, Xue J, Sun H, *et al.* Harmfulness and research of the sulfur dioxide residue in chinese herbal medicine[J]. Liaoning J Tradit Chin Med, 2011, 38(12): 2431-2433.
- [5] 周伶, 张利明, 卫一其. 淀粉糖中二氧化硫残留量调查分析[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(5): 32-32.
Zhou L, Zhang LM, Wei YQ. Investigation and analysis of sulfur dioxide residues in starch sugar [J]. Stud Trace Elem Health, 2011, 28(5):32-32.
- [6] 何龙凉, 何宇玫. 不同方法测定进口葡萄酒中二氧化硫残留量的比较 [J]. 大众科技, 2011, (11): 98-99.
He LL, He YM. Comparison of different determination methods for Sulfur dioxide residue in imported wine [J]. Pop Sci Tech, 2011, (11): 98-99.
- [7] 金晓蕾, 罗洁, 靳保辉, 等. 连续流动分析法测定葡萄酒中总二氧化硫[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3495-3500.
Jin XL, Luo J, Zhan BH, *et al.* Determination of total sulfur dioxide in wine by continuous flow analyzer [J]. J Food Safety Quality, 2014, 5(11):3495-3500.
- [8] 党卫红, 任国平. 亚硫酸盐生殖毒性研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(4): 373-375.
Dang WH, Ren GP. Study on reproduction toxicity of sulfite in food additive [J]. Mod Food Sci Tech, 2009, 25(4):373-375.
- [9] GB/T 15038-2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
GB/T 15038-2006 Analytical methods of wine and fruit wine [S].
- [10] GB/T 5009.34-2003 食品中亚硫酸盐的测定[S].
GB/T 5009.34-2003 Determination of sulfite in foods [S].
- [11] 黄锋, 陈岚. 蒸馏-还原光度法测定葡萄酒中二氧化硫残留量的研究[J]. 饮料工业, 2010, 13(3): 31-33.
Huang F, Chen L. Research on determination of sulfur dioxide residue in wine by distillation-reduction photometry [J]. Beverage Ind, 2010, 13(3): 31-33.
- [12] 尚云青, 唐若莹, 俞捷, 等. 干红葡萄酒中二氧化硫测定方法的比较研究 [J]. 食品工程, 2013, (1): 41-44.
Shang YQ, Tang RY, Yu J, *et al.* A comparative study of the determination of sulfur dioxide in dry red wine [J]. Food Eng, 2013, (1): 41-44.

- [13] 柳滢春, 王锐银, 巫敏玲, 等. 红葡萄酒中二氧化硫残留量测定方法的改进研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(12): 7407-7409.
Liu YC, Wang RY, Wu ML, *et al.* Study on the improved determination method of sulfur dioxide in red wine [J]. J Anhui Agric Sci, 2012, 40(12):7407-7409.
- [14] 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 standards- Standards of food additives [S]
- [15] 张恩慧, 张莉莉, 林晓燕. 应用凯氏定氮仪快速测定明胶中二氧化硫的含量 [J]. 广东化工, 2012, 39(11): 192, 203.
Zhang EH, Zhang LL, Lin XY. Quick determination of sulfur dioxide in gelatine by using Kjeldahl's apparatus [J]. Guangdong Chem Ind, 2012, 39(11): 192, 203.
- [16] 黄文水, 余晓麒, 吴丽苹, 等. 凯氏定氮仪-分光光度法测定鹅肠中甲醛 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2607-2609.
Huang WS, She XQ, Wu LP, *et al.* Determination of formaldehyde in goose sausage by Keldahl nitrogen with spectrophotometry [J]. Chin J Spectr Lab, 2012, 29(4): 2607-2609.

(责任编辑: 卢 忆)

作者简介



陈建芳, 硕士, 主要研究方向为天然产物分离纯化、食品检测。
E-mail: 123417939@qq.com