

在线蒸馏-流动注射法测定食糖中的二氧化硫

王莹*, 褚佳玥

(上海市质量监督检验技术研究院, 国家食品质量监督检验中心, 上海 200233)

摘要: **目的** 建立在线蒸馏-流动注射法测定食糖中二氧化硫含量的分析方法。**方法** 采用全自动流动注射分析仪测定食糖中的二氧化硫, 对硫酸溶液浓度和反应温度进行优化, 并与国家标准测定方法进行比较。**结果** 在最佳条件下, 方法在 0.5~10 mg/L 的质量浓度范围内具有良好线性($r=0.9994$), 方法的检出限为 5.0 mg/kg, 精密度实验的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.43%~2.01%, 平均回收率为 93.2%~102.6%。结果证明该方法比国标蒸馏法灵敏度更高。**结论** 该方法具有灵敏度高、重复性好等优点, 以自动的在线蒸馏代替了较为繁琐的传统蒸馏方式, 检测过程易操作, 实现自动化, 提高了检测效率, 适用于食糖中二氧化硫的测定。

关键词: 在线蒸馏-流动注射法; 二氧化硫; 食糖

Determination of sulfur dioxide in sugar by online distillation-flow injection analysis

WANG Ying*, CHU Jia-Yue

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, National Food Quality Supervision and Inspection Center, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of sulfur dioxide in sugar by online distillation-flow injection analysis. **Method** The content of sulfur dioxide in sugar was determined by automatic flow injection analyzer. The sulfuric acid concentration and reaction temperature were optimized and compared with the national standard method. **Results** Under the optimum conditions, the method had a good linearity ($r=0.9994$) in the concentration range of 0.5-10 mg/L and the limit of detection was 5.0 mg/kg. The precision test relative standard deviation (RSD) was 1.43%-2.01% and the average recovery rate was 93.2%-102.6%. The result showed that the sensitivity of this method was better than the national standard distillation. **Conclusion** This method has good sensitivity and repeatability. In addition, the online distillation-flow injection analysis takes place of tedious traditional distillation method and the detection process is easy to operate with automation, which can improve the detection efficiency and is suitable for the detection of sulfur dioxide in sugar.

KEY WORDS: online distillation-flow injection analysis; sulfur dioxide; sugar

*通讯作者: 王莹, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: wangying@sqi.org.cn

*Corresponding author: WANG Ying, Assistant Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, No.381, Cangwu Road, Shanghai 200233, China. E-mail: wangying@sqi.org.cn

1 引言

中国是少数同时种植甘蔗和甜菜的国家之一,作为食糖生产、消费和贸易大国,在世界食糖产业中有着重要地位^[1]。国内大部分制糖企业采用甘蔗为原料,使用亚硫酸法澄清工艺进行食糖的生产^[2]。以甜菜为原料的糖厂虽然使用碳酸法,但也会进行硫漂工艺。所以,食糖中常常含有微量的二氧化硫。二氧化硫在制糖工艺中主要有抑制细菌增长、吸附杂质、脱色等作用^[3]。根据 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[4]中的规定,食糖中二氧化硫残留量不得高于 0.1 g/kg; GB/T 317-2006《白砂糖》^[5]、GB/T 1445-2000《绵白糖》^[6]、QB/T 1174-2002(2017)《多晶体冰糖》^[7]、QB/T 1173-2002(2017)《单晶体冰糖》^[8]、QB/T 2343.1-1997《赤砂糖》^[9]等食糖产品标准中对于二氧化硫残留量均有限量要求,其中精制白砂糖的残留量要求最高(≤ 6 mg/kg)。少量二氧化硫在进入人体后,最终可转化为硫酸盐排出体外,可认为对人体无害;然而,长期食用二氧化硫超标的食品,会产生恶心、呕吐等症状,对多种器官有毒副作用,同时会影响钙的吸收及蛋白质和碳水化合物的代谢^[10-12]。

食糖中二氧化硫含量的测定有盐酸副玫瑰苯胺法,但是该方法流程复杂,耗时长,干扰因素较多,易造成结果的偏差^[13]。目前,国标 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》^[14]中对于二氧化硫的检测方法为蒸馏法。但是传统的蒸馏法操作较繁琐、检测耗时较长、检出限较高,滴定过程中人为因素较大,并且难以应对大批量样品的检测^[15-17]。本研究使用全自动流动注射分析仪测定食糖中的二氧化硫,实现了全自动的在线蒸馏,代替了传统的单样品蒸馏方式,准确度高、重现性好、检测过程易操作,实现了自动化,提高了检测效率,适用于食糖中二氧化硫的测定。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

SAN⁺⁺全自动流动注射分析仪(荷兰 Skalar 公司); AL204 电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器公司)。

硫酸、氢氧化钠、甲醛溶液、盐酸副玫瑰苯胺、乙酸铅(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);焦亚硫酸钠(纯度 99%,上海普誉科贸有限公司);水为去离子水。

食糖制品:本地市场购买。

2.2 实验方法

2.2.1 溶液配制

二氧化硫(以 SO₂ 计)标准溶液(200 mg/L):称取 20 g 氢氧化钠和 0.2966 g 焦亚硫酸钠于烧杯中,加水全部溶解后,定容至 1 L。

二氧化硫(以 SO₂ 计)标准使用液:分别吸取 0.25、0.5、1.0、2.5、4.0、5.0 mL 二氧化硫标准溶液,用蒸馏水定容至 100 mL。

配制好的试剂均进行脱气处理 20 min,所有容器玻璃瓶需用盐酸(1:1, V:V)浸泡后使用。

2.2.2 在线蒸馏-流动注射法

流动注射分析仪所用试剂:10%硫酸(H₂SO₄)溶液;1%硫酸(H₂SO₄)溶液;1%甲醛(HCHO)溶液及盐酸副玫瑰苯胺溶液。

称取 5.0~10.0 g 食糖试样,加适量蒸馏水溶解,移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度。

通过二氧化硫标准使用溶液配制不同质量浓度梯度的标准溶液,质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 mg/L;将配制好的标准溶液及样品置于自动采样器上,样品中的亚硫酸盐与硫酸溶液混合后,加热至 95 °C,酸化条件下释放的二氧化硫气体通过气液分离膜分离后,与 1%硫酸溶液、甲醛溶液及盐酸副玫瑰苯胺溶液混合,在 45 °C 条件下反应生成紫红色络合物,在 560 nm 波长下测定吸光度,绘制标准曲线并进行食糖试样中二氧化硫的含量测定。

2.2.3 蒸馏碘量法^[14]

称取 5.0 g 食糖试样,加入 10 mL 盐酸水溶液(1:1, V:V),加热蒸馏,在碘量瓶中加入 25 mL 20 g/L 乙酸铅吸收液并接收蒸馏液至约 200 mL,在蒸馏液中加入 10 mL 浓盐酸及淀粉溶液,用碘标准溶液滴定至溶液颜色变蓝且 30 s 内不褪色为止,计算食糖试样中二氧化硫的含量:

$$X = \frac{(V - V_0) \times 0.032 \times c \times 1000}{m}$$

式中:

X——试样中的二氧化硫总含量(g/kg);

V——滴定样品所用的碘标准溶液体积(mL);

V₀——空白试验所用的碘标准溶液体积(mL);

c——碘标准溶液浓度(mol/L);

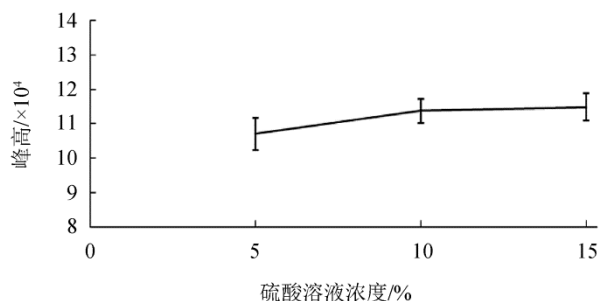
m——试样质量(g)。

3 结果与分析

3.1 仪器条件优化

3.1.1 酸化溶液浓度的选择

在流动注射分析过程中,作为二氧化硫的释放条件的酸化溶液浓度选择尤为关键,酸溶液的浓度选择不当,会造成酸化后释放不完全,测定结果偏低,给测定结果带来较大误差^[18]。通过使用不同浓度的硫酸酸化溶液,对二氧化硫标准溶液的探测峰高低进行比较实验,测定结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着酸化溶液的浓度增高,二氧化硫标准溶液的探测峰值略有升高,表明在浓度为 10%左右的硫酸,可以将亚硫酸盐完全酸化释放。因此,实验采用质量分数 10%的硫酸溶液作为酸化溶液。

图1 硫酸酸化溶液浓度对二氧化硫检测的影响($n=3$)Fig. 1 Effect of different sulfuric acid concentration on the determination of sulfur dioxide ($n=3$)

3.1.2 反应温度的选择

在注射分析过程中, 甲醛作为吸收液和二氧化硫气体与盐酸副玫瑰苯胺溶液混合进行显色反应, 反应温度对最终显色结果有着重要影响。而反应温度, 则通过不同的温度条件下, 对二氧化硫标准溶液探测峰的高低进行了比较实验, 测定结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在反应温度达到 45 °C 时样品的探测峰最高。因此, 实验采用 45 °C 作为最终的反应温度。

3.2 线性范围和检出限

按 2.2.2 中所述方法, 对空白试样进行连续 10 次测定, 以 3 倍的信噪比计算该方法的检出限为 5.0 mg/kg。配制标准溶液, 以二氧化硫浓度为横坐标, 仪器响应的峰高值为纵坐标绘制线性范围在 0.5~10.0 mg/L 下的标准曲线 $Y=6.1791X$, 相关系数达到 0.9994, 结果如图 3 所示。

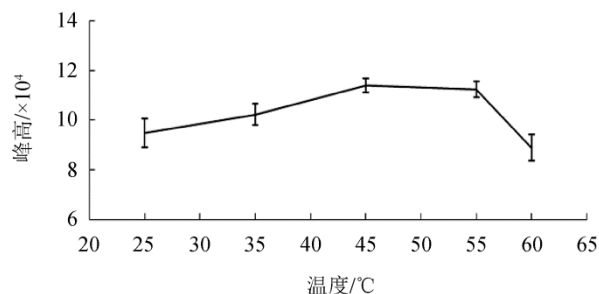
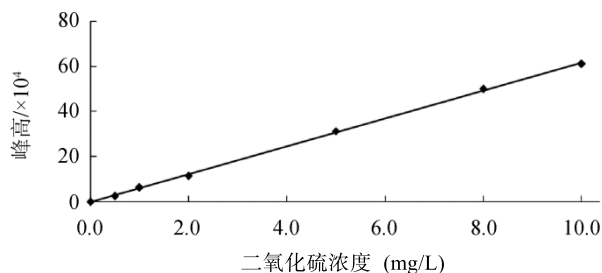
图2 反应温度对二氧化硫检测的影响 ($n=3$)Fig. 2 Effect of different reaction temperatures on the determination of sulfur dioxide ($n=3$)

图3 二氧化硫标准曲线

Fig. 3 Calibration curve of sulfur dioxide

3.3 精密度及回收率实验

取同一个食糖样品加入 200、50、10 mg/kg 3 种质量浓度二氧化硫的标准溶液, 每个添加水平按 2.3 中的方法重复测定 6 次, 表 1 显示在线蒸馏-流动注射法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.43%~2.01%, 平均回收率为 93.2%~102.6%; 蒸馏碘量法的 RSD 为 1.95%~3.78%, 平均回收率为 85.5%~92.2%。

3.4 实际样品测定

分别对 8 种不同类型食糖用在线蒸馏-流动注射法和蒸馏碘量法进行测定。2 种方法的测定结果表明, 在线蒸馏-流动注射法的检测结果与蒸馏法测定结果差异性不大。在部分样品中, 由于流动注射法的检出限较低, 能够测量出更多食糖样品(如白砂糖)中的二氧化硫含量。测定结果如表 2 所示。

表 1 方法的精密度及回收率($n=6$)
Table 1 Precision and recovery of the method ($n=6$)

方法	食糖本底 (mg/kg)	加标质量浓度 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
在线蒸馏-流动注射法	43.6	200	102.6	1.43
		50	96.6	1.59
		10	93.2	2.01
蒸馏碘量法	41.7	200	92.2	1.95
		50	89.3	2.56
		10	85.5	3.78

表 2 不同食糖 2 种检验方法对比实验
Table 2 Comparison of two methods for different sugars

食糖	二氧化硫含量(mg/kg)	
	在线蒸馏-流动注射法	蒸馏碘量法
赤砂糖 1	20.2	19.8
赤砂糖 2	32.6	33.4
赤砂糖 3	43.6	41.7
白砂糖 1	5.4	< 10
白砂糖 2	7.2	< 10
白砂糖 3	8.3	< 10
绵白糖	< 5	< 10
单晶冰糖	< 5	< 10

4 结论

本研究采用在线蒸馏-流动注射法对食糖中二氧化硫的含量进行测定, 实验结果与国标蒸馏法结果相符。该方

法采用自动在线蒸馏取代繁琐的传统蒸馏方式,采用精密温控系统对蒸馏温度及反应过程进行准确控制,优化了实验条件,操作简单,自动化程度高,减少了因人工滴定造成的误差。本方法最低检出限为 5 mg/kg,低于国标中的二氧化硫检出限 10 mg/kg,灵敏度高,精密度及准确度高,可作为食糖中二氧化硫检测的新方法,适用于大批量样品的检测,减少检测时间,提高实验效率。

参考文献

- [1] 马凯,朱亚伟,徐雪. 2017-2026 年中国食糖市场形势展望[J]. 世界农业, 2017, (8): 147-151.
Ma K, Zhu YW, Xu X. The prospect of the sugar market in China from 2017 to 2026 [J]. World Agric, 2017, (8): 147-151.
- [2] 谢彩锋,马英群,丁慧敏,等. 一种甘蔗混合汁无硫二步澄清工艺优化研究[J]. 食品工业, 2016, 37(7): 63-67.
Xie CF, Ma YQ, Ding HM, *et al.* Optimization of a two-step sulfur-free clarification process of sugarcane mixed juice [J]. Food Ind, 2016, 37(7): 63-67.
- [3] 霍汉镇. 白糖残留二氧化硫问题[J]. 广西蔗糖, 2004, (4): 31-33.
Huo HZ. The problem of sulfur dioxide residue in white sugar [J]. Guangxi Sugar Canes, 2004, (4): 31-33.
- [4] 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-Standard for the use of food additives [S].
- [5] GB/T 317-2006 白砂糖[S].
GB/T 317-2006 White granulated sugar [S].
- [6] GB/T 1445-2000 绵白糖[S].
GB/T 1445-2000 White soft sugar [S].
- [7] QB/T 1174-2002(2017) 多晶体冰糖[S].
QB/T 1174-2002(2017) Multicrystal rock sugar [S].
- [8] QB/T 1173-2002(2017) 单晶体冰糖[S].
QB/T 1173-2002(2017) Monocrystal rock sugar [S].
- [9] QB/T 2343.1-1997 赤砂糖[S].
QB/T 2343.1-1997 Brown granulated sugar [S].
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 杨丽. 食品中二氧化硫的来源、危害及国标中检测方法综述[J]. 中外食品工业月刊, 2014, (3): 42-43.
Yang L. Summary of the sources, hazards and the detection methods in national standard of sulfur dioxide in food [J]. Glob Food Ind, 2014, (3): 42-43.
- [13] 李翠萍. 食糖产品中二氧化硫残留量测定方法影响因素的探讨[J]. 广东化工, 2015, 42(14): 220-221.
Li CP. Discussion on factors affecting the determination of sulfur dioxide in sugar [J]. Guangdong Chem Ind, 2015, 42(14): 220-221.
- [14] 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].
- [15] 何吉子,潘丙珍,陈秀明,等. 连续流动分析法测定葡萄酒中的总二氧化硫[J]. 现代测量与实验室管理, 2015, (5): 10-12.
He JZ, Pan BZ, Chen XM, *et al.* Determination of total sulfur dioxide in wine by continuous flow analysis [J]. Adv Meas Lab Manage, 2015, (5): 10-12.
- [16] Silva KR, Jr RI, Gimenez IF, *et al.* Optical sensor for sulfur dioxide determination in wines [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(23): 8697-8701.
- [17] Mataix E, Luque DCMD. Determination of total and free sulfur dioxide in wine by pervaporation-flow injection [J]. Analyst, 1998, 123(7): 1547-1549.
- [18] 邢朝宏,曹扬,薛峰,等. 流动注射仪测定化妆品中无机亚硫酸盐类和亚硫酸氢盐类的方法研究[J]. 香料香精化妆品, 2017, (2): 40-43.
Xing CH, Cao Y, Xue F, *et al.* Research on determination of inorganic sulfites and bisulfites in cosmetics by flow injection analysis [J]. Flavour Frag Cosmet, 2017, (2): 40-43.

(责任编辑:陈雨薇)

作者简介



王莹, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: wangying@sqi.org.cn