

加工水果中二氧化硫测定方法研究比较

张乾¹, 王豆¹, 孙宁宁², 李涛^{1*}, 刘海静¹, 吕欧¹, 雷会宁¹

(1. 陕西省食品药品监督检验研究院, 西安 710065; 2. 西安碑林药业股份有限公司, 西安 710048)

摘要: 目的 根据加工水果的特点, 比较及建立一种适合实验室简便快速测定其二氧化硫残留量的方法。**方法** 分别用蒸馏滴定法与离子色谱法对样品中的二氧化硫残留量进行测定和比较。**结果** 全自动蛋白测定仪结合离子色谱法测定加工水果中的二氧化硫残留量的准确度、精密度、检出限均优于蒸馏滴定法。**结论** 建立的方法简便省时, 结果准确可靠, 污染少, 适合大批量的加工水果中二氧化硫残留量的测定。**关键词:** 二氧化硫; 离子色谱法; 全自动蛋白测定仪全蒸馏装置

Analysis and comparison of determination of sulfur dioxide in processed fruit products

ZHANG Qian¹, WANG Dou¹, SUN Ning-Ning², LI Tao^{1*}, LIU Hai-Jing¹, LV Ou¹, LEI Hui-Ning¹

(1. Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710065, China; 2. Xi'an Beilin Pharmaceutical Limited by Share Ltd., Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: Objective According to the characteristics of processed fruits, to establish a method for the rapid determination of sulfur dioxide residue in laboratory. **Methods** The residues of sulfur dioxide in the samples were determined and compared by distillation titration and ion chromatography. **Results** Ion chromatography showed better accuracy, precision and limit of detection in processed fruit products than distillation titration method. **Conclusion** This method is simple and time-saving, accurate and reliable, with less pollution, which is suitable for the determination of sulfur dioxide residue in large quantity of processed fruits.

KEY WORDS: sulfur dioxide; ion chromatography; full automatic protein analyzer's distillation unit

1 引言

亚硫酸盐(包括二氧化硫)对食品有漂白、增白、防褐变和防腐作用^[1,2]。我国《食品添加剂使用卫生标准》对亚硫酸盐类添加剂的适用范围、使用量及残留量等有着严格的规定, 每人每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为 0~0.7 mg/kg^[3]。若食用了二氧化硫超标的食品, 会对人体肠胃造成强烈刺激, 容易产生恶心、呕吐等肠道反应,

还会影响钙吸收, 严重时会出现喉头痉挛、喉头水肿、支气管痉挛等症状^[4]。中国国家食品药品监督管理总局 2016 年食品抽检信息公告数据显示, 2016 年我国 26 类食品共抽检 21744 批次, 不合格批次为 358 批次, 其中不合格率最高的是水果及其制品, 不合格率为 6.47%^[5]。GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[6]对二氧化硫的最大使用量作出了明确规定。蜜饯凉果类中二氧化硫及其硫酸盐的最大使用量(以二氧化硫残留量计)为 0.35 g/kg,

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程项目(2014FWPT-01)

Fund: Supported by the Shaanxi Science and Technology Co-ordination Innovation Project (2014FWPT-01)

*通讯作者: 李涛, 副主任药师, 主要研究方向为食品及保健食品检验、食品安全快速检测技术研究。E-mail: westyx@126.com

*Corresponding author: LI Tao, Associate Chief Pharmacist, Shaanxi Institute for Food and Drug Control, No.21, Kejiwu Road, Gaoxin District, Xi'an 710065, China. E-mail: westyx@126.com

水果干类的最大使用量(以二氧化硫残留量计)为 0.1 g/kg。日本食品添加剂法规定櫻桃蜜饯的二氧化硫残留量应小于 0.3 g/kg, 欧盟食品添加剂法规定苹果干的二氧化硫残留量应小于 0.6 g/kg^[7]。

目前食品中的二氧化硫检测方法为蒸馏滴定法(GB 5009.34-2016)^[8]。蒸馏滴定是在密闭容器中对样品进行酸化蒸馏, 蒸馏物被乙酸铅溶液吸收。吸收后的溶液用盐酸酸化, 碘标准溶液滴定, 根据所消耗的碘的标准溶液量计算出样品中的二氧化硫含量。蒸馏滴定方法时间短, 但吸收后的溶液用盐酸酸化后, 滴定速度对结果影响较大, 在重复性条件下获得的 2 次独立测试结果的绝对差值有时会超过算术平均值的 10%。本研究对 GB 5009.34-2003 第二法^[9]的蒸馏部分进行了改进, 简化蒸馏过程, 与标准方法全玻璃蒸馏法测定结果没有显著差别^[10]。本研究在简化蒸馏过程的基础上, 就使用离子色谱仪检测加工水果中二氧化硫残留量进行研究比较, 以期为今后推广使用全自动蛋白测定仪全蒸馏装置联用离子色谱仪检测加工水果中二氧化硫残留量提供佐证。

2 材料与方 法

2.1 实验仪器

DIONEX AQUION 离子色谱仪(美国 Thermo 公司); K-355 全自动蛋白测定仪全蒸馏装置(瑞士 Buchi 公司); 酸式滴定管(德国 Brand 公司)。

2.2 试剂与标准物质

离子色谱法: 盐酸、过氧化氢(分析纯, 国药集团试剂有限公司); 实验用去离子水(18.25 MΩ·cm)、硫酸根标准溶液 1000 μg/mL(中国计量科学研究院)。

蒸馏滴定法: 盐酸(分析纯, 国药集团试剂有限公司); 乙酸铅(批号: 10012418)、淀粉(批号: 10021318)(国药集团试剂有限公司); 碘标准溶液 0.1014 mol/L(国家标准物质研究中心)。

2.3 试样要求及试样处理

将水果干制品、蜜饯凉果类等样品粉碎、混匀, 称取 5 g 左右样品。蒸馏滴定法: 样品加 10 mL HCl 和实验用去离子水蒸馏(1:1, V:V), 用乙酸铅溶液吸收约至 200 mL; 离子色谱法^[11]: 样品加 5 mL HCl 和实验用去离子水蒸馏(1:1, V:V), 用 30% H₂O₂ 溶液吸收约至 95 mL, 用水洗涤尾接管并将其转移至吸收瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀, 放置 1 h, 经 0.45 μm 微孔滤膜过滤。

2.4 标准曲线的制作

吸取一定的硫酸根标准溶液, 配制成浓度为 0.1、0.5、1.0、5.0、20.0 μg/mL 的标准溶液, 进行仪器分析, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线, 峰高积分值与

进样液浓度呈良好线性关系: $Y=0.1088X-0.0112$, $r=0.9997$ 。

2.5 测 定

离子色谱法自动进样器注入系统, 色谱柱采用阴离子交换柱 AS 22(150 mm×4 mm, 4 μm), 保护柱使用相同填料的阴离子交换柱 AG 22(30 mm×4 mm, 4 μm), 洗脱液采用终浓度为 4.5 mmol/L 碳酸钠、1.4 mmol/L 碳酸氢钠的混合溶液, 流速为 1 mL/min, 柱温为 30 °C, 阴离子抑制器和电导检测器。记录峰面积和保留时间。蒸馏滴定法按照 GB 5009.34-2016 操作, 记录滴定样品及空白消耗体积。

3 结果与分析

3.1 方法适用范围

蒸馏滴定法不适用于本身存在挥发性芳香物的样品如: 大蒜、姜等, 不适用于深色样品如香菇、葡萄酒等^[12]; 离子色谱法则适用于任何加工水果。所以与蒸馏滴定法相比, 离子色谱法的适用范围更广。

3.2 样品前处理

蒸馏法和离子色谱法的样品前处理均较为简单, 但离子色谱法比蒸馏滴定法更快速。

3.3 方法的线性范围

离子色谱法的线性范围为 0.1~20 μg/mL, 蒸馏滴定的线性范围为 3.0~1600 μg/g。分别用 2 种方法测定已知二氧化硫残留量合格、不合格的加工水果样品, 测定结果显示, 对于二氧化硫含量超标的样品, 蒸馏滴定法必须进行多次的稀释, 方可测定出结果, 而离子色谱法中过氧化氢吸收液可氧化 1550 mg SO₂^[13], 对于二氧化硫含量超标的样品基本可直接测定。另外, 由于离子色谱法的线性范围小于蒸馏滴定法, 所以离子色谱法测定二氧化硫浓度低的样品的准确度明显优于蒸馏滴定法。

3.4 重复性实验

对同一批次阳性话梅样品二氧化硫进行连续 7 次的重复测量, 计算二氧化硫的重复性(以相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表示)。离子色谱法与蒸馏滴定检测方法测量重复性的测量结果见表 1。

3.5 加标回收率和精密度的比较

以市售未检测出二氧化硫残留的桂圆为空白基质, 分别加入 3 个梯度水平的硫酸盐标准溶液, 每个水平测定 5 次。上机检测计算回收率, 并将阳性样品的测定结果与优化后的国标方法测定结果进行比较, 测定结果见表 2。

由表 2 可见, 二氧化硫的加标回收率为 89.51%~97.01%, 相对标准偏差(RSD)为 0.8%~2.2 %, 表明本实验所建立的方法具有可靠的准确度和精密度。

表1 离子色谱法与蒸馏滴定法重复性测试结果
Table 1 Repeatability test results by ion chromatography and distillation titration

测定结果	离子色谱法/(g/kg)	蒸馏滴定法/(g/kg)
平行 1	1.088	1.100
平行 2	1.057	1.195
平行 3	1.069	1.198
平行 4	1.077	1.202
平行 5	1.067	1.226
平行 6	1.055	1.205
平行 7	1.068	1.152
平均值	1.07	1.18
RSD(%)	0.68	2.2

注: 蒸馏滴定法使用 GB 5009.34-2016。

表2 离子色谱法的回收率及相对标准偏差(n=5)
Table 2 The recoveries of standard addition and relative standard deviation by ion chromatography (n=5)

名称	0.1 g/kg		1.0 g/kg		20 g/kg	
	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%	回收率 /%	RSD /%
二氧化硫	89.51	2.2	96.35	1.0	97.01	0.8

3.6 方法检出限的比较

取实验用去离子水加入标准溶液的低量浓度, 平行测定 20 次, 所得标准偏差的 3 倍为检出限, 测得离子色谱法的检出限为 0.57 mg/kg; 蒸馏滴定法的检出限为 3.0 mg/kg。数据表明离子色谱法检出限远低于蒸馏滴定法的检出限, 灵敏度优于蒸馏滴定法。

3.7 测定结果比较

分别按离子色谱法和蒸馏滴定法分别对 5 批次阳性样品红枣糕中的二氧化硫进行测定, 每批次样品每种方法平行操作 5 次。分别选择高中低 5 类样品进行测试, 测定结果见表 3。

表3 离子色谱法与蒸馏滴定法测定 5 批果脯中二氧化硫残留
Table 3 Determination of sulfur dioxide residues in 5 batches of preserved fruits by ion chromatography and distillation titration

样品 编号	离子色谱法		蒸馏滴定法	
	测定值/(g/kg)	RSD/%	测定值/(g/kg)	RSD/%
红枣糕 1	0.760	1.4	0.801	2.6
红枣糕 2	0.699	1.2	0.752	2.6
红枣糕 3	0.555	1.1	0.651	2.7
红枣糕 4	0.486	1.0	0.506	2.0
红枣糕 5	0.412	0.9	0.440	2.2

备注: 蒸馏滴定法使用 GB 5009.34-2016。

结果如表 3 所示, 当样品中二氧化硫含量较高时, 2 种方法的测定值相差不大。但是当二氧化硫含量较低时, 由于红枣糕样品与乙酸铅吸收液反应后的颜色干扰, 影响了滴定终点的判读, 另外, 通过实验发现滴速也会影响结果的判读, 蒸馏滴定法结果明显偏高, 而离子色谱法则能较好地排除基质干扰与人为因素, 得到更加准确的结果。所以离子色谱法可以在样品中二氧化硫含量较低时得到较准确的测定结果。

3.8 测定时间

本次实验所用离子色谱仪进样器进样版为 50 孔版, 每个样的平均测定时间为 20 min, 蒸馏滴定法单样的测定时间就耗时 30 min, 可见按国标方法进行滴定耗时过长, 不利于大批量检测。

4 结 论

本实验证明用离子色谱法测定加工水果中的二氧化硫残留量, 适用范围广、样品前处理简单、检出限低、准确度和精密度都比蒸馏滴定法高。而且, 蒸馏滴定法的吸收液含有铅, 毒性较大, 易造成环境污染还有可能产生假阴性等问题^[14], 滴定法显色不同的人员操作结果误差大, 不确定因素多^[15], 而离子色谱法采用 30%过氧化氢溶液作为吸收液, 降低环境污染, 自动进样, 降低了人为操作误差, 且离子色谱检测灵敏度高, 稳定性好, 可完全满足加工水果中二氧化硫残留量的检测。而且现代实验室基本都具备离子色谱仪, 所以用离子色谱法测定加工水果中的二氧化硫残留量宜推广普及。

但是, 本实验也存在一些干扰因素, 比如离子色谱法不适用于加热起泡性很大的样品^[14]。此外, 也可以考虑将此方法应用到其他食品中, 当然这还需进一步的实验数据进行证实。

参考文献

- [1] 顾宇翔, 王丁林, 陈羽菲. 食品中天然存在的食品添加剂成分综述[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2312-2317.
Gu YX, Wang DL, Chen YF. Review on naturally contained food additives in food [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(6): 2312-2317.
- [2] 李蕴. 亚硫酸盐类在食品中的应用[J]. 科技创新与应用, 2017, (12): 287.
Li Y. Application of sulfite in food [J]. Technol Innov Appl, 2017, (12): 287.
- [3] 凌关庭. FAO/WHO 食品添加剂国际编号系统(INS NO)和截至 1994 年对 ADI 值的更新、汇总[J]. 中国食品添加剂, 1996, (1): 37-54.
Ling GT. FAO/WHO food additive international numbering system (INS NO) and updates and summaries of ADI values up to 1994 [J]. Chin Food Addit, 1996, (1): 37-54.
- [4] 胡桂仙, 赖爱萍, 袁玉伟, 等. 消费者膳食中二氧化硫残留的累积性风险评估[J]. 中国农业科学, 2017, 50(7): 1317-1325.

- Hu GX, Lai AP, Yuan YW, *et al.* Cumulative risk assessment of dietary sulfur dioxide residues of consumers [J]. *Sci Agric Sin*, 2017, 50(7): 1317–1325.
- [5] 谭索, 蒋英, 况豪杰, 等. 2016 年我国食品质量状况分析[J]. *农产品加工*, 2017, (12): 35–39.
- Tan S, Jiang Y, Kuang HJ, *et al.* Analysis of China's food quality in 2016 [J]. *Farm Prod Process*, 2017, (12): 35–39.
- [6] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂的使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for food additive [S].
- [7] 杨婉如, 杨婉媛, 陈家广. 广式凉果中二氧化硫脱除技术的研究现状 [J]. *轻工科技*, 2017, 33(4): 3–4.
- Yang WR, Yang WY, Chen JG. Research status of sulfur dioxide removal technology in the preserved fruits [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2017, 33(4): 3–4.
- [8] GB 5009.34-2016 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定[S].
GB/T 5009.34-2016 National food safety standard-Determination of sulfur dioxide in foods [S].
- [9] GB/T 5009.34-2003 食品安全国家标准 食品中亚硫酸盐的测定[S].
GB/T 5009.34-2003 National food safety standard-Determination of sulphite in foods [S].
- [10] 顾娉婷. 蜜饯果脯类食品中二氧化硫测定方法研究分析[J]. *安徽农业科学*, 2016, 44(14): 107–108.
- Gu PT. Study and analysis on determination of sulfur dioxide in preserved fruits [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2016, 44(14): 107–108.
- [11] 中国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社出版, 2015.
Chinese pharmacopoeia (IV) [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015.
- [12] 邱霞琴, 岳都盛, 周红霞. 昆山市干货食品中 SO₂ 残留分析调查及检测方法研究[J]. *吉林农业*, 2016, (4): 88–89.
- Qui XQ, Yue DS, Zhou HX. Study on analysis and detection of SO₂ residues in dry goods in Kunshan [J]. *Jilin Agric*, 2016, (4): 88–89.
- [13] 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, 43.
- 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, 43.
- [14] 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.
- [15] 曾秀珊, 曾石峭, 成莲, 等. 蒸馏法测定果脯中二氧化硫的不确定度评定[J]. *现代食品*, 2017, (6): 91–94.
- Zeng XS, Zeng SQ, Cheng L, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of sulfur dioxide in preserved fruit by distillation [J]. *Mod Food*, 2017, (6): 91–94.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



张 乾, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: qzhang51@163.com



李 涛, 副主任药师, 主要研究方向为食品及保健食品检验、食品安全快速检测技术研究。

E-mail: westyx@126.com