

香菇中二氧化硫本底值的研究

张倩勉, 邓玉秀, 刘 星, 刘常凯, 陈锡琨, 覃志高*

(广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 南宁 530021)

摘要: 目的 了解广西区内香菇中二氧化硫的本底值含量情况。**方法** 采用《中国药典》2015年版四部通则 2331 二氧化硫残留量测定法第一法对广西不同地区共 50 批新鲜香菇中的二氧化硫残留量进行检测和分析。**结果** 广西不同地区香菇样品中二氧化硫的残留量范围为 20.36 ~ 176.5 mg/kg, 平均残留量达到 87.57 mg/kg, 大部分结果已经超过国家食品安全标准(GB 2760-2016)对干香菇的最大残留限量要求(0.05 g/kg)。其中桂林市所产的香菇二氧化硫的残留量明显高于其他地区, 平均值达到 176.5 mg/kg, 最大值为 243.2 mg/kg; 百色市香菇二氧化硫的残留量平均值为 20.36 mg/kg, 最小值为 13.62 mg/kg, 最大值为 27.58 mg/kg; 不同地区的香菇中二氧化硫的残留量差异有统计学意义($P < 0.05$)。**结论** 不同产地香菇中二氧化硫的本底值均有不同程度的存在。

关键词: 香菇; 二氧化硫残留量; 本底值

Background value of sulfur dioxide in *Lentinus edodes*

ZHANG Qian-Mian, DENG Yu-Xiu, LIU Xing, LIU Chang-Kai, CHEN Xi-Kun, QIN Zhi-Gao*

(Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: Objective To understand the background value of sulfur dioxide in *Lentinus edodes* in Guangxi. **Methods** The sulfur dioxide residue of 50 batches of fresh *Lentinus edodes* in different areas of Guangxi was detected and analyzed by the first method of sulfur dioxide residue determination in the four general principles 2331 of the 2015 edition of *Chinese Pharmacopoeia*. **Results** The residue range of sulfur dioxide in *Lentinus edodes* samples from different regions of Guangxi was 20.36-176.5 mg/kg, and the average residue was 87.57 mg/kg. Most of the results had exceeded the maximum residue limit required for dried mushrooms in the national food safety standard (GB 2760-2016) (0.05 g/kg). The sulfur dioxide residue of *Lentinus edodes* produced in Guilin was significantly higher than that in other regions, with an average value of 176.5 mg/kg and a maximum value of 243.2 mg/kg, the mean value of SO₂ residue of *Lentinus edodes* in Baise city was 20.36 mg/kg, the minimum value was 13.62 mg/kg, and the maximum value was 27.58 mg/kg, and the difference in residual sulfur dioxide in *Lentinus edodes* in different regions was statistically significant ($P < 0.05$). **Conclusion** The background value of sulfur dioxide in *Lentinus edodes* of different producing areas has different degrees of existence.

KEY WORDS: *Lentinus edodes*; sulfur dioxide; background value

基金项目: 广西食品药品监督管理局(桂食药科 2018-10(直属))

Fund: Supported by Guangxi Food and Drug Administration (Gui Food Division 2018-10 (directly under))

*通讯作者: 覃志高, 副主任药师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。E-mail: nnqzg@163.com

*Corresponding author: QIN Zhi-Gao, Deputy Director Pharmacist, Guangxi -Asean center For Food and Drug safety Control, Nanning 530021, China. E-mail: nnqzg@163.com

1 引言

我国是世界上第一香菇生产和出口大国,我国年产香菇 869 万 t(以鲜品计),食用菌已成为我国农业领域中的一个重要支柱产业,是种植业中仅次于粮、棉、油、果和菜的第 6 大农产品,年总产值超过 400 亿人民币^[1,2]。亚硫酸盐作为一种食品添加剂,主要是作为防腐剂、漂白剂和抗氧化剂等被广泛应用于食品中,一般来说,少量的亚硫酸盐通常被认为是一类安全性较高的食品添加剂,但如果是为了追求产品的外观色泽、延长保质期等目的而超量超范围使用亚硫酸盐类添加剂,就有可能对人体健康造成不良影响^[3,4]。GB 2760—2014 中规定了干制的食用菌和藻类以及蘑菇罐头类食品中亚硫酸盐的最大使用量为 0.05 g/kg(以二氧化硫残留量计),而对新鲜香菇则未作规定,即为不得检出^[5]。GB/T 19087-2008《地理标志产品 庆元香菇》规定二氧化硫的残留量 ≤ 0.2 g/kg^[6]。

2007年4月份以来,我国干香菇产品已连续因二氧化硫超标被日本厚生省通报^[7]。日本“肯定列表”制度对干香菇的二氧化硫最高限量标准为 30 mg/kg^[8]。

香菇中的二氧化硫残留主要有 2 个来源,一是内源性,由其自身生长过程中产生;二是外源性,为了达到杀菌、护色、保鲜等目的而人为添加(亚硫酸盐、焦亚硫酸盐等)。目前我国对二氧化硫检测的国家标准是 GB 5009.34-2016,检测方法为碘量法^[9],由于香菇样品中成分复杂、风味化合物中含硫化物^[10],而且挥发性芳香物质多,蒸馏液颜色不一,滴定前加盐酸后有时出现白色沉淀,严重影响滴定终点判定,且其不同的含量水平对测定结果造成不同程度的干扰,导致碘量法对二氧化硫检测的结果不稳定,重现性无法保证。胡华英^[11]证实了蒸馏-碘滴定法不适合香菇中二氧化硫残留量含量的测定。但目前关于国内市售鲜湿香菇二氧化硫的残留量研究较少。

为保障消费者的健康,保证行业的健康发展,建立一套以国标方法为基础,而且准确、可靠的香菇中二氧化硫残留量检测方法显得尤为重要,高牡丹等^[12]在国标的基础上,改进蒸馏滴定法,蒸馏液在冰浴条件下加盐酸

后过滤,再进行滴定,减少含硫化物的影响,提高了香菇中二氧化硫残留量分析结果的准确度。

本研究在针对目前国标方法中对香菇中二氧化硫含量测定方法存在的缺陷,结合香菇本身成分复杂等问题,采用《中国药典》2015年版第四版中的酸碱滴定法对新鲜香菇中的二氧化硫残留量进行检测^[13]。该法能排除香菇样品中其他复杂成分、挥发性芳香物质对结果的干扰,进而提高结果准确度,为日常香菇中二氧化硫的监测提供参考。

2 材料与方法

2.1 样品采购

主要在广西区内的柳州市、百色市、河池市、贺州市、桂林市 5 个城市选取了多个有代表性的香菇种植户,共购买了 50 批次新鲜采摘的香菇样品(每批约 2.5 kg)。

2.2 仪器和试剂

MS306TS 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); STEHDB-107-1/2 智能一体化二氧化硫残留量测定仪(盛泰科技有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); ZABN2000 氮气发生器(上海析维医疗科技有限公司)。

亚硫酸盐标液(1000 $\mu\text{g/mL}$, 天津市光复精细化工研究所); 氢氧化钠(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 过氧化氢(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 检测原理

该法原理为,样品中的亚硫酸盐系列物质加酸处理后转化为二氧化硫后,随氮气流带入到含有双氧水的吸收瓶中,双氧水将其氧化为硫酸根离子,采用酸碱滴定法测定,计算样品中的二氧化硫残留量。

2.3.2 样品前处理

根据前期实验数据的积累可知,低温烘干过程对香菇中的二氧化硫含量没有明显的影响,同时,市售干香菇的水分含量在 10%~20%之间。本研究中,新鲜样品经冷链运输后,采用无硫无烟的方式电热烘干至水分含量为 15%,备用。

2.3.3 检测方法

按照《中国药典》2015年版第四部的通则 2331 二氧化硫残留量测定法第一法(酸碱滴定法)测定^[13]。取经处理样品约 10 g,精密称定,置两颈圆底烧瓶中,加水 300 mL。打开回流冷凝管开关给水,将冷凝管的上端口处连接一橡胶导气管置于 100 mL 锥形瓶底部。锥形瓶内加入 3%过氧化氢溶液 50 mL 作为吸收液(橡胶导气管的末端应在吸收液液面以下)。使用前,在吸收液中加入 3 滴甲基红乙醇溶液指示剂(2.5 mg/mL),并用 0.01 mol/L 氢氧化钠滴定液滴定至黄色。开通氮气,使用流量计调节气体流量至约 0.2 L/min; 打开分液漏斗的活塞,使盐酸溶液(6 mol/L)10 mL 流入蒸馏瓶,立即加热两颈烧瓶内的溶液至沸,并保持微沸;烧瓶内的水沸腾 1.5 h 后,停止加热。吸收液放冷后,置于磁力搅拌器上不断搅拌,用氢氧化钠滴定液(0.01 mol/L) 滴定,至黄色持续时间 20 s 不褪,并将滴定的结果用空白实验校正。由下列公式计算:

供试品中二氧化硫残留量(mg/kg)=(A-B) $\times c \times 0.032 \times 10^6 / W$

式中: A 为供试品溶液消耗氢氧化钠滴定液的体积, mL;

B 为空白消耗氢氧化钠滴定液的体积, mL;

c 为氢氧化钠滴定液摩尔浓度, mol/L;

0.032 为 1 mL 氢氧化钠滴定液(1 mol/L)相当的二氧化硫的质量, g;

W 为供试品的重量, g。

回收率(%)=(测得含量-样品原有含量)×取样量×100/
对照品加入量

2.3.4 精密度及加样回收试验

选择 1 批供试样品, 精密称取 10 g, 取 6 份, 分别精密加入 0.6 mL 对照品溶液(1 mg/mL), 检测二氧化硫含量, 计算精密度及回收率。

2.3.5 结果判定依据

GB 2760—2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》规定, 干制食用菌和藻类及食用菌和藻类罐头(仅限蘑菇罐头)中二氧化硫的最大使用量为 50 mg/kg(以二氧化硫残留量计)^[5]。

2.3.6 结果分析方法

采用 Excel 2010 进行数据的基本处理, 采用 DPS 7.05 软件进行统计分析。

3 结果与分析

3.1 蒸馏时间对结果的影响

分别称取 10 g 样品, 按 2.3.3 进行样品处理和测定, 蒸馏时间分别为 60、80、90、100、120 min, 每个蒸馏时间分别做 3 个平行, 所得结果见表 1。从表 1 结果可看出, 蒸馏 60 min 测定结果相对其他的小, 蒸馏时间 90 min 以上, 结果没有较大改变, 所以接下来的实验选择 90 min 作为蒸馏时间。

3.2 精密度和回收率实验

称取 6 份样品, 每份 10 g, 按 2.3.3 进行样品处理和测定, 并作加标回收实验。所得相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 9.2%, 回收率为 62.85%~82.66%, 均值为 72.28%。见表 2, 从表中结果可看出, 相对标准偏差相对较大, 回收率相对降低, 主要原因可能为玻璃仪器蒸馏过程中气密性不好引起。

3.3 不同地区样品测定结果比较

5 个地区, 每个地区 10 个样, 一共 50 个样, 每个样品重复 3 次, 按 2.3.3 进行样品处理和测定, 所得二氧化硫含量及相对标准偏差见表 3, 从表 3 中数据可知, 不同地区样品, 均检出二氧化硫, 而且含量不同, 方差分析结果显示, 河池与贺州、贺州与百色地区结果差异不显著外, 其余地区结果差异显著($P < 0.05$), 结果见表 4。

4 结论与讨论

目前我国对二氧化硫检测的国家强制标准是 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》, 检测方法仅有一种方法--碘量法, 检测方法过于单一, 对不同基质食品中二氧化硫的检测存在很大局限性, 尽管该标准注明适用于食用菌中二氧化硫的检测, 但由于香菇样品中成分复杂、挥发性芳香物质多, 这些物质也具有一定的还原性, 可与碘起氧化还原反应, 造成香菇中二氧化硫测定值虚高, 结果偏大, 且其不同的含量水平对测定结果造成不同程度的干扰, 导致碘滴定法对二氧化硫检测的结果不稳定, 重现性无法保证。如果用《中国药典》2015 年版 第四部的通则 2331 二氧化硫残留量测定法第一法(酸碱滴定法)测定^[13], 则只要这些干扰物不能转化为亚硫

表 1 不同蒸馏时间结果比较

Table 1 Comparison of results of different distillation time

检品编号	蒸馏时间/min	结果/(mg/kg)			均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%
HC08	60	47.88	38.99	48.77	45.21	5.4
	80	45.88	59.68	56.79	54.12	7.3
	90	60.41	65.78	61.01	62.40	2.9
	100	62.55	61.58	64.79	62.97	1.6
	120	60.58	65.44	60.02	62.01	3.0

表 2 精密度和回收率($n=6$)

Table 2 Precision and recoveries ($n=6$)

样品编号	本底均值/(mg/kg)	对照品加入量/mg (以二氧化硫计)	6 次测得值/(mg/kg)			6 次回收率/%			相对标准偏差/%	回收率/%
HC03	58.01	0.305	77.18	80.12	78.99	62.85	72.49	68.79	9.2	72.28
		0.305	81.01	79.81	83.22	75.41	71.48	82.66		

表 3 不同地区香菇中二氧化硫结果
Table 3 Results of sulfur dioxide in *Lentinus edodes* in different areas

地区	样品中二氧化硫含量/(mg/kg)										均值 /(mg/kg)
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9	样品 10	
贺州	42.19	42.04	39.55	36.77	36.04	32.08	30.47	29.73	33.40	28.27	35.05
RSD/%	3.1	3.2	2.9	2.5	3.6	3.6	4.6	3.1	3.5	3.2	3.3
柳州	177.0	111.5	136.4	110.2	229.7	128.9	158.3	115.3	186.6	146.5	150.0
RSD/%	2.9	5.3	1.0	2.4	1.1	3.8	4.5	7.7	4.5	7.3	4.0
桂林	182.7	243.2	184.1	220.2	141.9	172.3	157.0	120.6	178.6	164.8	176.5
RSD/%	2.6	1.9	4.0	4.2	2.7	1.0	2.6	2.5	2.3	6.9	3.1
百色	13.95	13.62	21.75	27.58	16.04	20.44	23.62	20.77	24.39	21.42	20.36
RSD/%	3.6	3.7	3.0	4.8	9.3	6.4	7.7	5.5	3.6	4.6	5.2
河池	56.98	55.96	58.01	53.17	64.16	58.60	56.69	62.40	56.98	35.60	55.86
RSD/%	11.6	17.6	3.9	5.2	9.7	3.4	4.3	3.9	3.9	3.3	6.7

表 4 方差分析结果
Table 4 Results of variance analysis

处理	均值	5%显著水平
桂林	176.5	a
柳州	150.0	b
河池	55.86	c
贺州	35.05	cd
百色	20.36	d

注: 不同的字母代表差异性显著, 相同的字母代表差异性不显著。

酸盐, 应能排除干扰, 使结果更加真实、可靠, 故本次研究选用中国药典记载的酸碱滴定法进行二氧化硫残留量的检测。

本次研究结果表明, 来自广西壮族自治区 5 个市共 50 次新鲜采摘的香菇, 在已经排除人为添加亚硫酸盐的前提下, 均检出不同程度的二氧化硫, 说明香菇普遍存在二氧化硫的天然本底, 其中 3 个地区的二氧化硫残留量不合格, 说明香菇中二氧化硫的天然本底已经严重影响了香菇的品质评价。经查询相关文献, 认为香菇中二氧化硫天然本底主要有两个方面来源: 一是培养基带入, 王伟等^[14]研究证明, 根据香菇的栽培方式不同, 在香菇培养过程中, 为了调节培养基的酸碱度以及培养基的定型, 在香菇培养基中加入一定量的 CaSO_4 (石膏), 而在香菇的生长、代谢过程中, 在各种代谢酶的作用下, 硫酸根部分转化为亚硫酸根, 这是内源性二氧化硫主要来源; 二是空气本底带入, 由于煤炭、石油等含硫燃料的燃烧以及金属冶炼、石油加工等工业废气的排放, 造成种植环境空气中有二氧化硫的存在^[15], 其含量与空气被污染的程度有关。香菇在生长代谢过程中, 周围环境中的二氧化硫会以气态的形式通过香菇的呼吸作

用进入体内或者以酸雨的形态与土壤结合形成结合态的二氧化硫而被香菇的根部吸收到体内, 所以香菇中含有一定量的二氧化硫, 且其含量与环境二氧化硫的含量呈正相关。另外, 品种差异、栽培方式及生长环境不同而导致自身从环境中累积的亚硫酸盐水平不同。

本次检测的 50 个样品, 有 21 个样品符合 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中食用菌中亚硫酸盐的限量规定^[5], 合格率为 42%, 不合格率为 58%。

本次研究的对象为广西区内不同地区未经二氧化硫或硫磺处理的新鲜采摘的香菇样品二氧化硫残留量进行了检测分析, 已经排除人为添加的可能性, 研究结果表明, 广西壮族自治区的不同地区所种植的香菇, 都不同程度地存在二氧化硫, 所有检测结果均为天然本底值, 所以如果以目前的国家食品安全标准的限量值来判定香菇是否合格可能不一定适用。由于目前关于国内市售鲜湿香菇二氧化硫的残留量未见报道, 因运输与贮存的限制, 本次研究仅以广西境内 5 个市的样本进行研究, 其样本量与代表性及覆盖率均存在局限性, 对全国范围种植均适用的香菇的通用天然本底值有待进一步研究后确定。

参考文献

- [1] 王刚, 高山娇, 万成堂, 等. 盐酸副玫瑰苯胺法测量香菇中亚硫酸盐的不确定度分析[J]. 农业机械, 2013(05): 60-62.
Wang G, Gao SJ, Wan CT, et al. Uncertainty analysis of sulfites in *lentinus edodes* by pararosaniline hydrochloride method [J]. Agric Mach, 2013, (5): 60-62.
- [2] 王伟, 吴应森, 张玉, 等. 基于离子色谱法的香菇中总 SO_3^{2-} 的检测方法[J]. 浙江农业学报, 2010, 22(6): 790-794.
Wang W, Wu YM, Zhang Y, et al. Detection method of SO_3^{2-} in

- mushrooms based on ion chromatography [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2010, 22(6): 790–794.
- [3] 张方方. 食品中二氧化硫残留量的控制及检测[J]. *食品安全导刊*, 2017, (3): 122.
Zhang FF. Control and detection of sulphur dioxide residues in food [J]. *Chin Food Saf Mag*, 2017, (3): 110.
- [4] Lester MR. Sulfite sensitivity: Significance in human health [J]. *J Am Coll Nutr*, 2005, 14(3): 229–232.
- [5] 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].
- [6] GB/T 19087-2008 地理标志产品庆元香菇[S].
GB/T 19087-2008 Geographical indications product Qingyuan mushroom [S].
- [7] 王刚, 贺东霞, 王丹. 香菇中二氧化硫测定方法改进探索[J]. *农业机械*, 2012, (5c): 125–128.
Wang G, He DX, Wang D. Improvement of determination method of sulfur dioxide in mushrooms [J]. *Agric Mach*, 2012, (5c): 125–128.
- [8] 香菇出口标准化手册[S].
Mushroom export standardization manual [S].
- [9] 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].
- [10] 张书香, 谢建春, 靳林溪, 等. 同时蒸馏萃取/气-质联用分析黑龙江香菇香味成分[J]. *精细化工*, 2010, 27(5): 456–462.
Zhang SX, Xie JC, Jin LX, *et al.* Analysis of volatile flavors in heilongjiang *lentinus edodes* by simultaneous distillation and solvent extraction combining with GC-MS [J]. *Fine Chem Eng*, 2010, 27(5): 456–462.
- [11] 胡华英. 香菇中二氧化硫的快速测定方法[J]. *科技资讯*, 2012, (26): 5–6.
Hu HY. Rapid determination of sulfur dioxide in mushrooms [J]. *Sci Technol Inf*, 2012, (26): 5–6.
- [12] 高牡丹, 李静, 鲍连艳, 等. 香菇中二氧化硫残留量检测方法的改进[J]. *安徽农业科学*, 2018, 46(31): 179–187.
Gao MD, Li J, Bao LX, *et al.* Improvement of detection method of sulfur dioxide residue in *Lentinus edodes* [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2018, 46(31): 179–187.
- [13] 《中国药典》2015年版 第四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
The fourth edition of the 2015 edition of the Chinese pharmacopoeia [M]. Beijing: China Medical Science And Technology Press, 2015.
- [14] 王伟, 张玉, 吴应森, 等. BP神经网络模型在香菇中SO₂含量分析中的应用[J]. *浙江农业学报*, 2011, 23(5): 1012–1016.
Wang W, Zhang Y, Wu YM, *et al.* Application of sulfur dioxide content detection in mushrooms based on the back – propagation neural networks [J]. *Acta Agric Zhejiangensis*, 2011, 23(5): 1012–1016.
- [15] 董宇, 黄丽娜, 王晓黎. 离子色谱法测定中药类保健食品中二氧化硫残留量[J]. *西北药学杂志*, 2014, 29(5): 461–463.
Dong Y, Huang LN, Wang XL. Determination of sulfur dioxide in herbal health functional foods by ion chromatography [J]. *Northwest Pharm J*, 2014, 29(5): 461–463.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张倩勉, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: zqmhp@163.com



覃志高, 在职研究生, 副主任药师, 主要研究方向为食品安全检测与研究。
E-mail: nnqzg@163.com