

青海省枸杞中二氧化硫残留量状况分析

马 燕^{1,2}, 何海宁^{1,2*}, 张彦军^{1,2}, 袁彩霞^{1,2}, 王 璐^{1,2}, 王 杰^{1,2}, 钱滢文^{1,2}, 洪 霞^{1,2}

(1. 甘肃省商业科技研究所有限公司, 兰州 730010; 2. 甘肃中商食品质量检验检测有限公司, 兰州 730010)

摘 要: **目的** 评价青海省枸杞中二氧化硫残留量。**方法** 依据 GB 5009.34-2016 采用凯氏定氮仪蒸馏法, 对 2019 年青海省柴达木盆地的都兰、德令哈和格尔木的枸杞进行二氧化硫含量测定。**结果** 403 份枸杞样品中二氧化硫残留检出率为 29.77%, 不合格率为 4.71%。86 份黑枸杞未检出二氧化硫残留, 317 份红枸杞中检出二氧化硫残留 120 份, 19 份红枸杞超出二氧化硫残留限量值。检出二氧化硫残留红枸杞样品中, 都兰检出率为 9.57%, 不合格率为 0.87%, 德令哈检出率为 54.17%, 不合格率为 5.21%, 格尔木检出率为 53.77%, 不合格率为 12.26%。**结论** 青海省枸杞中二氧化硫残留合格率为 95.29%, 处在一个相对安全水平, 但仍然有 4.71% 样品二氧化硫残留超标, 其中德令哈和格尔木的红枸杞存在较为严重的二氧化硫残留问题。

关键词: 青海省; 枸杞; 二氧化硫残留量; 检测分析

Analysis of sulfur dioxide residues in *Lycium ruthenicum* in Qinghai province

MA Yan^{1,2}, HE Hai-Ning^{1,2*}, ZHANG Yan-Jun^{1,2}, YUAN Cai-Xia^{1,2}, WANG Lu^{1,2}, WANG Jie^{1,2}, QIAN Ying-Wen^{1,2}, HONG Xia^{1,2}

(1. Gansu Institute of Business and Technology Co., Ltd., Lanzhou 730010, China; 2. Gansu Zhongshang Food Quality Test and Detection Co., Ltd., Lanzhou 730010, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the residue of sulfur dioxide in *Lycium ruthenicum* in Qinghai province. **Methods** According to GB 5009.34-2016, the sulfur dioxide content of *Lycium ruthenicum* from Dulan, Delingha and Golmud in Qaidam Basin of Qinghai province in 2019 was determined by Kjeldahl distillation method. **Results** The detection rate of sulfur dioxide residue in 403 *Lycium ruthenicum* samples was 29.77%, and the unqualified rate was 4.71%. No sulfur dioxide residue was found in 86 samples of *Lycium ruthenicum* Murr. In 317 *Lycium ruthenicum* samples, 120 samples of sulfur dioxide residue were detected, and 19 samples exceeded the limit of national standard. The detection rate of samples of Dulan, Delingha and Golmud were 9.57%, 54.17% and 53.77%, respectively. Furthermore, 0.87%, 5.21%, 12.66% samples of Dulan, Delingha and Golmud exceeded the limit of national standard. **Conclusion** The qualified rate of sulfur dioxide residue in *Lycium ruthenicum* in Qinghai province was 95.29%, which is a relatively safe level. Notably, there were still 4.71% samples with sulfur dioxide

基金项目: 甘肃省科技计划资助(17YF1WA166)、对发展中国家科技援助项目(KY201801003)、甘肃省科技重大专项计划(17ZD2WA003)、甘肃省重点实验室专项项目(1606RTSA337)

Fund: Supported by Science and Technology Plan of Gansu Province (17YF1WA166), Scientific and Technological Assistance Projects to Developing Countries (KY201801003), Major Projects Science and Technology of Gansu Provincial (17ZD2WA003) and Special Project of Key Laboratory of Gansu Province (1606RTSA337)

***通讯作者:** 何海宁, 工程师, 主要研究方向为生物化学与分子生物学。E-mail: hehaining.2008@163.com

***Corresponding author:** HE Hai-Ning, Engineer, The Main Research Direction is Biochemistry and Molecular Biology, E-mail: hehaining.2008@163.com

residue exceeded the limit of national standard. Besides, *Lycium barbarum* in Delingha and Golmud has a relatively serious problem of sulfur dioxide residue.

KEY WORDS: Qinghai province; *Lycium ruthenicum*; sulfur dioxide residue; detection and analysis

1 引 言

枸杞(*Lycium chinense* Mill)为茄科枸杞属多分枝灌木,主要分布于我国东北、河北、山西、陕西、甘肃以及西南、华中、华南和华东各省区^[1],截至 2019 年,仅青海省枸杞种植规模由 2005 年的不足 3.77 万亩迅速发展超过 74 万亩,产值从 2000 万元提高到近 30 亿元^[2]。作为药食同源植物,枸杞果实含有多糖、氨基酸、维生素、微量元素、甜菜碱、黄酮类化合物及类胡萝卜素等功能营养物质^[3-5],不仅具有滋补明目、清肺补肾、抗氧化、抗肿瘤、延缓衰老、增强免疫力、软化血管、降低血脂等功效,而且还有预防保健的特殊功效^[6-8]。我国以枸杞为原料的国产保健食品有 1661 款,进口保健食品有 18 款。其中,名字中带有“枸杞”字样的产品有 121 款,包括枸杞汁、枸杞酒、枸杞胶囊、枸杞口服液、枸杞含片等^[9]。已广泛应用于医药、食品、保健、养生、美容等领域^[10]。

青海省枸杞资源丰富,市场需求量大,具有广阔的开发前景,种植区主要分布在柴达木盆地的格尔木、德令哈、都兰和乌兰等地^[11]。目前,越来越多的研究人员从事枸杞产品的加工研究,通过对枸杞进行深加工,对改善产品质量、活跃市场经济、满足不同消费群体具有重要意义。然而,在枸杞的种植和生产过程中仍存在农药残留^[12]、重金属污染^[13]、二氧化硫污染^[14]等质量问题,导致出口美国、欧洲等地的枸杞产品面临被退回困境,直接影响枸杞产业的可持续性发展。

二氧化硫、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠以及硫磺(仅限于熏蒸)广泛地用于食品加工中,起到漂白、防腐、脱色和抗氧化的作用^[15]。二氧化硫作为添加剂具有一定毒性,人体过多摄入二氧化硫会刺激呼吸道、消化道^[15,16],严重时还会引发急性肺损伤、脑组织损伤、哮喘等^[16-20]。目前市场上,针对枸杞含糖量高、易吸潮、色质不稳定、容易变色的问题,在枸杞烘干过程中有些不法商贩非法添加二氧化硫,达到快速干燥、杀虫、防腐、防霉、增色、护色的目的,在枸杞中违规使用二氧化硫及其盐类,或者直接用硫磺熏制食品,会对人体健康造成危害。二氧化硫残留超标近几年都登上中国十大食品安全问题榜首,甚至已经成为影响农产品安全的“最大杀手”,导致食品监管中多次发现枸杞中发生二氧化硫残留超标情况^[21]。因此,本文针对我国层出不穷的枸杞中二氧化硫残留超标情况,就青海省枸杞二氧化硫残

留量状况做研究分析。采样柴达木地区 407 份枸杞样品(黑枸杞 86 份,红枸杞 317 份)按照 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》^[22]进行二氧化硫残留分析检测,以期对青海省枸杞中二氧化硫风险监测提供参考,达到规范枸杞生产和严格控制枸杞质量的目的。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

SKD-200 型自动凯氏定氮仪(上海沛欧分析仪器有限公司); JA2603B 万分之一电子天平(上海天美科学仪器有限公司)。

碘和碘化钾(上海中泰化学试剂有限公司); 乙酸铅、可溶性淀粉(天津凯信化学工业有限公司); 浓盐酸(分析纯,西陇科学股份有限公司); 碘标准滴定溶液 [$C(1/2I_2)=0.1029 \text{ mol/L}$](临用前稀释 10 倍待用), 自配自标; 超纯水(实验室自制)。

2.2 实验材料

本研究中用到的 403 份枸杞样品材料均购自于柴达木盆地的都兰、德令哈、格尔木等地的市场或超市。其中都兰红枸杞 115 份、黑枸杞 27 份,德令哈红枸杞 96 份、黑枸杞 27 份,格尔木红枸杞 106 份、黑枸杞 32 份。

2.3 实验方法

2.3.1 蒸 馏

枸杞粉碎均匀,称取 5.000 g 样品(由于枸杞糖分含量高,造成样品结块,样品现制现测),置于自动凯氏定氮仪蒸馏管中,加入 50 mL 水,10 mL 1:1(V:V)盐酸溶液。接受管下端插入预先备有 25 mL 乙酸铅(20 g/L)吸收液的液面下,加热蒸馏 8 min(蒸馏液约 200 mL),使接受管下端离开液面。用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分。同时做空白实验。

2.3.2 滴 定

向取下的蒸馏液中依次加入 10 mL 盐酸、2 mL 淀粉指示液(0.5 g/L),摇匀之后用碘标准溶液滴定至溶液颜色变蓝且 30 s 内不褪色为止,记录消耗的碘标准滴定溶液体积。

2.3.3 原 理

在酸性加热条件下含二氧化硫的枸杞样品,蒸出的二氧化硫和乙酸铅反应生成暂时稳定的亚硫酸铅,亚硫酸铅在酸性条件下释放出二氧化硫,最终释放出的二氧化硫

与碘液发生定量反应。反应方程式如下(图 1):

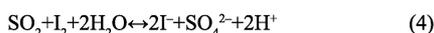
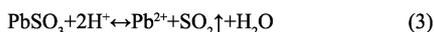
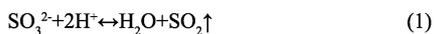


图 1 二氧化硫反应方程
Fig.1 Reaction equation of sulfur dioxide

2.3.4 计算公式

由反应原理可知,碘与二氧化硫的反应为 1:1 反应,因此枸杞样品中二氧化硫含量按下式计算:

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

式中

X: 二氧化硫残留量(以 SO_2 计), g/kg;

V: 样品消耗碘滴定液的体积, mL;

V_0 : 空白消耗碘滴定液的体积, mL;

0.032: 1 mL 碘标准溶液($c(1/2 \text{I}_2)=1.0 \text{ mol/L}$]相当于二氧化硫的质量), g;

c: 碘滴定液浓度, mol/L;

m: 试样质量, g。

3 结果与分析

3.1 青海省枸杞中二氧化硫含量现状

本研究共检测 403 枸杞样品,检出 120 份,检出率为 29.77%, 检出最高值为 0.608 g/kg, 均值为 0.099 g/kg。根据 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[15]规定的水果干类中二氧化硫限量标准 $\leq 0.1 \text{ g/kg}$ 评价,不合格 19 份,不合格率为 4.71%。由检出 120 份样品

数据(见表 1)可知,二氧化硫残留 $\leq 0.1 \text{ g/kg}$ 占比 84.17%,商家在枸杞样品脱水过程中,对于二氧化硫使用基本符合残留限量的要求。从整体水平上看,青海省枸杞中二氧化硫残留合格率为 95.29%, 处在一个相对安全水平,但仍然有 4.71%样品二氧化硫残留超标。

3.2 黑枸杞和红枸杞二氧化硫含量比较分析

检测 403 枸杞样品中,红枸杞 317 份黑枸杞 86 份,红枸杞检出 120 份,不合格 19 份(数据见表 1),检出率为 29.77%, 不合格率为 4.71%,合格率为 95.29%。黑枸杞未检出,检出率为 0%,合格率为 100%。由数据可知,红枸杞在脱水过程中存在使用二氧化硫漂白防腐脱色的问题,黑枸杞不存在使用二氧化硫问题。

3.3 不同产地红枸杞中二氧化硫残留比较分析

由表 2 可知,青海省枸杞主产区柴达木盆地周围都兰、德令哈和格尔木的红枸杞都存在二氧化硫残留问题。其中,都兰的红枸杞二氧化硫残留检出率和不合格率低。德令哈和格尔木的红枸杞二氧化硫残留检出率超过 50%,且平均值在限量值附近,最大值是限量值的 4~6 倍,说明德令哈和格尔木的红枸杞存在较为严重的二氧化硫残留问题。

4 结论

本研究采用 GB 5009.34-2016 法对 2019 年青海省柴达木盆地产区都兰、德令哈和格尔木的枸杞二氧化硫残留量进行检测,403 份枸杞样品中二氧化硫残留检出样品 120 份,检出样品全为红枸杞,黑枸杞未检出,检出率为 29.77%,合格率为 95.29%,不合格率为 4.71%。其中,都兰红枸杞样品检出率和不合格率分别为 9.57%和 0.87%,德令哈和格尔木红枸杞样品检出率分别为 54.17%和 53.77%,不合格率分别为 5.21%和 12.26%。由此可知,青海省枸杞中德令哈和格尔木的红枸杞存在较为严重的二氧化硫残留问题。

表 1 青海省枸杞检出二氧化硫样品数据分布情况
Table 1 Data distribution of sulfur dioxide from *Lycium barbarum* in Qinghai province

0.01~0.050 g/kg		0.050~0.10 g/kg		>0.10 g/kg	
检出量/份	百分比/%	检出量/份	百分比/%	检出量/份	百分比/%
36	30.00	65	54.17	19	15.83

表 2 不同产地红枸杞二氧化硫残留情况
Table 2 Comparison of sulfur dioxide residue of *Lycium barbarum* in different producing areas

产地	样品量/份	检出量/份	检出率/%	不合格量/份	不合格率/%	均值/(g/kg)	最大值/(g/kg)
都兰	115	11	9.57	1	0.87	0.061	0.172
德令哈	96	52	54.17	5	5.21	0.099	0.608
格尔木	106	57	53.77	13	12.26	0.108	0.438

针对 2019 年青海省枸杞中二氧化硫残留现状, 有关部门应加大监管力度, 采取相应的监督和管理措施, 积极发展无亚硫酸盐添加枸杞脱水方法, 确保居民买到、吃到安全放心枸杞。具体应做好以下 4 方面工作: 一是鼓励枸杞产户使用自然晾干方法, 企业使用冷冻干燥的方法; 二是扩大二氧化硫危害常识科普宣传, 增强合理使用二氧化硫添加剂意识; 三是加强对枸杞二氧化硫残留的监管, 逐步提高市场准入标准; 四是完善枸杞干燥生产技术标准, 建立溯源体系。

参考文献

- [1] 曹丽萍, 马秀花, 肖明, 等. 青海地区枸杞子的综合开发与利用研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(23): 349-352.
CAO LP, Ma XH, Xiao M, *et al.* Research progress on comprehensive development and utilization of matrimony vine in Qinghai province [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(23): 349-352.
- [2] 仁青措. 青海枸杞产业扩大出口路径研究[J]. 中小企业管理与科技, 2019, 12: 46-47.
Ren QC. Research on the expanding export route of Qinghai barbarum industry [J]. *Manage Technol SME*, 2019, 12: 46-47.
- [3] 杨冬萍, 俞洋. 枸杞多糖提取工艺优化及药理作用研究进展[J]. 中国民族民间医药, 2016, 25(12): 19-21.
Yang DP, Yu Y. Research progress on extraction technology and pharmacological effects of *Lycium barbarum polysaccharides* [J]. *Chin J Ethnomed Ethnopharm*, 2016, 25(12): 19-21.
- [4] 如克亚·加帕尔, 孙玉敬, 钟烈洲, 等. 枸杞植物化学成分及其生物活性的研究进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 161-172.
Rukeya J, Sun YJ, Zhong LZ, *et al.* A review of phytochemical composition and bio-active of *Lycium barbarum* fruit (Goji) [J]. *J Chin Instit Food Sci Technol*, 2013, 13(8): 161-172.
- [5] Wang YJ, Liang XJ, Guo S J, *et al.* Evaluation of nutrients and related environmental factors for wolfberry (*Lycium barbarum*) fruits grown in the different areas of China [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2019, 86: 103916.
- [6] Zhang R, Kyoung AK, Piao MJ, *et al.* Cytoprotective effect of the fruits of lycium chinense miller against oxidative stress-induced hepatotoxicity [J]. *J Ethnopharmacol*, 2010, 130(2): 0-3.
- [7] Masci A, Carradori S, Casadei MA, *et al.* *Lycium barbarum* polysaccharides: extraction, purification, structural characterisation and evidence about hypoglycaemic and hypolipidaemic effects-A review [J]. *Food Chem*, 2018, 25(15): 377-389.
- [8] 张芳, 郭盛, 钱大玮, 等. 枸杞多糖的提取纯化与分子结构研究进展及产业化开发现状与前景分析[J]. 中草药, 2017, 48(3): 424-432.
Zhang F, Guo S, Qian DW, *et al.* Research progress on extraction, purification, and molecular structural elucidation of active polysaccharide from *Lycii Fructus* and analysis on its industrial development status and prospect [J]. *Chin Tradit Herb Drug*, 2017, 48(3): 424-432.
- [9] 钱丹, 赵振宇, 马帅, 等. 我国枸杞的国际贸易情况及问题分析[J]. 中国中药杂志, 2019, (13): 2880-2885.
Qian D, Zhao ZY, Ma S, *et al.* Analysis of characteristics and problems of international trade of wolfberry in China [J]. *Chin J Chin Mater Med*, 2019, (13): 2880-2885.
- [10] Potterat O. Goji (*Lycium barbarum* L.): Phytochemistry, pharmacology and safety in the perspective of traditional uses and recent popularity [J]. *Planta Med*, 2009, 76(1): 7-19.
- [11] 罗旭鹏. 青海省枸杞产业发展现状与优势分析[J]. 青海农林科技, 2019, 4: 42-45.
Luo XP. Advancement, current status and advantages of wolfberry industry in Qinghai province [J]. *Sci Technol Qinghai Agric For*, 2019, 4: 42-45.
- [12] 王芳焕, 任翠娟, 马辉, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定枸杞中农药残留[J]. 色谱, 2019, 37(10): 1042-1047.
Wang FH, Ren CJ, Ma H, *et al.* Determination of pesticide residues in wolfberry using QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(10): 1042-1047.
- [13] 左甜甜, 李耀磊, 陈沛, 等. 西洋参、山楂、枸杞子中重金属及有害元素残留量测定及初步风险评估[J]. 药物分析杂志, 2016, 11: 2016-2021.
Zuo TT, Li YL, Chen P, *et al.* Determination and preliminary risk assessment of heavy metals and harmful elements in American ginseng, the fruit of Chinese wolfberry and hawthorn [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2016, 11: 2016-2021.
- [14] 刘海燕, 白冰, 时文兴, 等. 枸杞中二氧化硫含量的测定[J]. 现代农业科技, 2019, 3: 221-227.
Liu HY, Bai B, Shi WX, *et al.* Determination of sulfur dioxide in *Lycium barbarum* [J]. *Mod Agric Sci Technol*, 2019, 3: 221-227.
- [15] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2762-2014 National food safety standard-Standards of using food additives [S].
- [16] Xu WJ, Li JX, Zhang WH, *et al.* Emission of sulfur dioxide from polyurethane foam and respiratory health effects [J]. *Environ Pollut*, 2018, 6: 1-3.
- [17] Chai RN, Xie H, Zhang JL, *et al.* Sulfur dioxide exposure reduces the quantity of CD19 + cells and causes nasal epithelial injury in rats [J]. *J Occup Med and Toxicol*, 2018, 13: 22-27.
- [18] Wang C, Liang C, Ma JJ, *et al.* Co-exposure to fluoride and sulfur dioxide on histological alteration and DNA damage in rat brain [J]. *J Biochem Mole Toxicol*, 2018, 32(2): 1-5.
- [19] Li XJ, Huang LQ, Wang N, *et al.* Sulfur dioxide exposure enhances Th2 inflammatory responses via activating STAT6 pathway in asthmatic mice [J]. *Toxicol Lett*, 2018, 285: 43-50.
- [20] Elisabeth W, Liada E, Lina, *et al.* Anti-inflammatory and anti-fibrotic treatment in a rodent model of acute lung injury induced by sulfur dioxide [J]. *Clin Toxicol*, 2018, 6: 1-11.
- [21] 杨春霞, 张艳, 赵子丹, 等. 简述枸杞中二氧化硫残留现状及检测分析方法[J]. 宁夏农林科技, 2018, 59(12): 108-109.
Yang CX, Zhang Y, Zhao ZD, *et al.* Description of sulfur dioxide residues in wolfberry [J]. *Ningxia J Agric For Sci Technol*, 2018, 59(12): 108-109.
- [22] 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].

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



马 燕, 助理工程师, 主要研究方向
食品安全检测与控制。
E-mail: 835535165@qq.com



何海宁, 工程师, 主要研究研究方向
生物化学与分子生物学。
E-mail: hehaining.2008@163.com

“大豆食品安全与工艺”专题征稿函

中国是大豆的故乡, 至今已有 4000 多年的种植历史, 我国大豆无论生产量和出口量长期居世界前列。大豆具有很高的食品开发价值, 从传统的豆浆、豆腐、大豆油、豆瓣酱, 到蛋白肉、植物基酸奶这些新概念食品, 可以说种类丰富, 形态各异。此外, 大豆的营养功效也不应被人们忽视, 大豆含有大量的优质蛋白质、不饱和脂肪酸、钙、B 族维生素以及类黄酮, 所含营养物质丰富且全面。

鉴于此, 本刊特别策划了“大豆食品安全与工艺”专题, 由中国农业大学食品科学与营养工程学院郭顺堂教授担任专题主编围绕: (1)大豆原料品质、标准; (2)大豆成分的检测方法; (3)大豆产品生产工艺微生物控制技术; (4)大豆产品工厂设计与卫生管理; (5)大豆食品安全应急管理; (6)大豆产品的工艺与营养。内容不仅只局限于上述 6 个部分, 若您有其他关于大豆的内容, 也可发表到这个专题中本专题计划在 2020 年 9 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员、专题主编郭顺堂教授及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2020 年 7 月 20 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题**大豆食品安全与工艺**):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: **大豆食品安全与工艺**”)

邮箱投稿: E-mail: jfoods@126.com(备注: **大豆食品安全与工艺**专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部