

# 离子色谱法测定肉类中总硫的含量

李丽<sup>1</sup>, 周洪斌<sup>2\*</sup>, 王苏华<sup>3</sup>, 糜玉婷<sup>2</sup>

(1. 江苏联合职业技术学院镇江分院镇江高等职业技术学校机电工程系, 镇江 212000;  
2. 镇江海关综合技术中心, 镇江 212008; 3. 江苏大学医学院卫生检验教研室, 镇江 212000)

**摘要:** **目的** 建立肉类中总硫含量的离子色谱(ion chromatography, IC)检测方法。**方法** 肉类经过粉碎、混合均匀后,于70℃真空烘干3 h。取50 mg烘干的样品与100 mg褐煤混合燃烧,产生的二氧化硫、三氧化硫用艾士卡试剂(Eschka)吸收转化成硫酸盐。用10.0 mL去离子水溶解艾氏卡试剂,取稀释后的上清液过水相膜进样。经阴离子交换柱分离,用离子色谱法对硫酸根离子进行检测,采取外标法定量。**结果** 硫酸根离子在0.0781~10.0 mg/L范围内线性关系良好,相关系数大于0.999。方法检出限、定量限分别为4.00和10.0 mg/kg;相对标准偏差为9.15%~14.7%。**结论** 该方法简便、基质干扰小;其准确度、检出限等参数均能满足相关的技术规范的要求,适用于市售肉类中总硫的检测。

**关键词:** 离子色谱法; 总硫; 褐煤; 燃烧; 肉

## Determination of total sulfur in meats by ion chromatography

LI Li<sup>1</sup>, ZHOU Hong-Bin<sup>2\*</sup>, WANG Su-Hua<sup>3</sup>, MI Yu-Ting<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Union Technical Institute, Mechatronics Engineering Faculty of Zhenjiang Vocational Technical College Zhenjiang Branch, Zhenjiang 212000, China; 2. Comprehensive Technology Center of Zhenjiang Customs, Zhenjiang 212008, China; 3. Department of Health Technology, School of Medicine, Jiangsu University, Zhenjiang 212000, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To establish a method for determination of total sulfur in meats by ion chromatography(IC). **Methods** The meat sample was crushed and mixed evenly, then dried in vacuum at 70 °C for 3 h. Then 50 mg dried sample were mixed with 100 mg lignite for burning, and the sulfur dioxide and sulfur trioxide originated from burning were absorbed by Eschka agent and converted into sulfates. The Eschka agent was dissolved with 10.0 mL deionized water and then the diluted supernatant was taken and injected through aqueous phase membrane. Sulfate radical was analyzed by IC after anion exchange column isolation, and then quantified by external standard method. **Results** The calibration curve of sulfate ion appeared good linearity in the range of 0.0781–10.0 mg/L, with a correlation coefficient greater than 0.999 ( $r^2>0.999$ ). The the limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) was 4.00 and 10.0 mg/kg, respectively. Relative standard deviations (RSDs) were 9.15%–14.7%. **Conclusion** The method is simple, the matrix interference is small, its accuracy, detection limit and other parameters can meet the requirements of relevant technical specifications, which is suitable for the detection of total sulfur in commercial meat.

**基金项目:** 镇江市重点研发计划-社会发展项目(SH2019022)、江苏省青蓝工程(苏教师 2019[3])

**Fund:** Supported by Critical Research and Development Plan of Zhenjiang City-Social Development(SH2019022), and “To Be More Excellent Project of Jiangsu Province”(苏教师 2019[3])

\***通讯作者:** 周洪斌, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1303490434@qq.com

\***Corresponding author:** ZHOU Hong-Bin, Associate Professor, Comprehensive Technology Center of Zhenjiang Customs, No.84, Dongwu Road, Jinkou District, Zhenjiang 212008, China. E-mail: 1303490434@qq.com

**KEY WORDS:** ion chromatography; total sulfur; lignite; burning; meats

## 1 引言

硫是人体中不可缺少的化学元素之一,是构成细胞蛋白、组织液、各种辅酶的重要成分,也是人体所必需的氨基酸(蛋氨酸)、维生素(维生素 B<sub>1</sub>)等物质中重要的组成元素<sup>[1,2]</sup>。硫作为组成人体的第 7 大元素,其主要来源是食物。偏食或者含硫食物摄入量的不足,会打破人体内“氮平衡”规则,导致消瘦、肥胖等疾病的发生;过多蛋氨酸或者含硫食品的摄入会引起血浆中同型半胱氨酸的增加,增加心血管病、肝病发生的风险<sup>[3-5]</sup>;对溃疡性结肠炎的治疗也不利<sup>[6]</sup>。肉类是硫元素重要的来源,了解不同肉类中硫的含量,可以为膳食均衡提供参考,有利于饮食的合理和健康。

肉类中含硫化物种类较多,包括含硫氨基酸、含硫维生素、粘多糖、含硫蛋白质、牛磺酸等<sup>[7,8]</sup>。测定这些硫化物需要不同的方法、不同的仪器设备才能完成,难度较大。通过测定总硫含量对肉类中的含硫化物进行评估,不失为一种有效的方式。目前测定硫化物的国家标准包括:GB 8862-1988《脱水大蒜中挥发性有机硫化物的测定方法》<sup>[9]</sup>、GB/T 6366-2012《表面活性剂 无机硫酸盐含量的测定》<sup>[10]</sup>、GB/T 16489-1996《水质 硫化物的测定》<sup>[11]</sup>、GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》<sup>[12]</sup>等。这些标准只是对某一类硫化物进行了检测,无法满足肉类中含硫总量的检测需求。近年来,电感耦合等离子体原子发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)在测定石油产品中总硫含量时,得到了一定的应用,但仍然存在光谱或者基质干扰的问题,有待进一步的改进<sup>[13]</sup>。

本研究参考了煤炭中总硫含量测定的原理<sup>[14]</sup>,对肉类中总硫含量进行测定。采用褐煤助燃的方式将样品中的硫化物转化为硫酸盐,用离子色谱法对硫酸根离子进行检测,从而得出肉中总硫的含量,以期为硫元素的膳食均衡提供参考依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

Dionex ICS-3000 离子色谱仪:配 Dionex AERS 500 型抑制器、Dionex AS 自动进样器(美国戴安公司); XPE205 电子天平(感量 0.01 mg, 瑞士梅特勒公司); RYROXL 微波灰化系统(意大利麦尔斯通公司); DS-1 组织捣碎机(上海右一仪器有限公司); VACUTHERM 真空烘箱(美国热电公司); Milli-Q 去离子水仪(美国 Millipore 公司)。

牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)(德国 Sigma 公司); L-蛋氨酸(L-Met, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 硫酸根标准溶液(1000 mg/L, 国家标准物质中心); 氢氧化钠、氧化镁、碳酸钠分析纯, 上海国药集团); 0.22 μm 亲水膜(上海安谱公司); 褐煤(本实验室样品, 粒度小于 0.2 mm); 自制的定量环(200 μL, 长约 22 cm 的 peak 管); 实验用水为 Milli-Q 去离子水

鸡肉、鸭肉、牛肉、猪肉、羊肉、鹅肉, 均从当地市场采购。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 标准溶液的配制

硫酸根标准使用液: 吸取 1.00 mL 硫酸根标准溶液(1000 mg/L)于 100.0 mL 容量瓶中,用去离子水稀释定容至刻度(10.0 mg/L)。用去离子水倍比稀释硫酸根标准溶液(10.0 mg/L), 共计 8 个点: 0.0781、0.156、0.312、0.625、1.25、2.50、5.00、10.0 mg/L, 生成标准曲线。

#### 2.2.2 Eschka 试剂的配制

按照质量比, 取 2 份氧化镁、1 份碳酸钠充分混合均匀, 过直径 2 mm 筛子, 取筛下物再次混合均匀备用。

#### 2.2.3 20 mL 瓷坩埚的预处理

将瓷坩埚浸泡在 1000 mL 的盛有 20%(V/V)的盐酸的烧杯中煮沸 10 min, 倒掉盐酸, 加入去离子水 1000 mL, 再煮沸 5 min。用去离子水冲洗瓷坩埚的内外壁冲洗干净, 于 105 °C 烘干备用。

#### 2.2.4 样品的前处理

称取经粉碎、搅拌均匀的样品 3 g 于 20 mL 瓷坩埚中, 放入 70 °C 真空烘箱中烘干 3 h 去除水分(真空度 200 mbar)。将去除水分的样品用研钵磨细过 100 目筛, 取筛下物 0.050 g(±1.0 mg)于另外一只瓷坩埚中, 加入 100 mg(±1.0 mg)褐煤轻轻敲打坩埚壁, 混合均匀, 再加入 200 mg(±1.0 mg)Eschka 试剂搅拌均匀。称取 1.600 g(±1.0 mg)Eschka 试剂均匀覆盖在上面, 置于微波灰化炉中(坩埚不加盖子), 按照表 1 的程序进行灰化。灰化结束冷却至室温后, 加入 10.0 mL 去离子水溶解坩埚的内容物并在电炉上煮沸 1 min。用去离子水分数次, 将坩埚的内容物清洗、转移至 200 mL 容量瓶中, 加水至刻度后混合均匀。取大约 1 mL 溶液过水相膜, 供离子色谱检测。同时做试剂的空白实验。

表 1 微波灰化程序  
Table 1 Procedure of microwave ashing

时间/min	微波功率/W	温度/°C	保温时间/min
0~50	1200	820	/
50.1~110	1200	820	30

### 2.2.5 仪器条件

Dionex IonPac™ AG11-HC 保护柱; Dionex IonPac™ AS11-HC 分离柱(4 mm×250 mm)。流动相: A 相: 去离子水、B 相: 氢氧化钠(100 mmol/L), 梯度洗脱(表 2), 流速 1.0 mL/min; 进样量, 200 μL; 柱温 30 °C。抑制器电流 179 mA。

表 2 色谱梯度洗脱条件  
Table 2 Condition of gradient elution

保留时间/min	流速/(mL/min)	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	1.0	95	5
5.0	1.0	95	5
7.0	1.0	92	8
9.0	1.0	92	8
28.0	1.0	80	20
31.0	1.0	80	20
32.0	1.0	30	70
35.0	1.0	30	70
36.0	1.0	95	5
43.0	1.0	95	5

### 2.2.6 计算公式

$$\text{计算公式: } C_0 = \frac{(C_S - C_B) \times 0.2 \times (1 - C_{\text{water}})}{3 \times \frac{m}{10^6}}$$

$C_0$ : 样品中总硫的含量(以鲜样计), mg/kg;

$C_S$ : 样品溶液的测定值, mg/L;

$C_B$ : 空白样品溶液的测定值 mg/L;

0.2: 测定溶液的稀释因子;

3:  $\text{SO}_4^{2-}$ 与 S 的换算系数;

$10^6$ : mg 换算至 kg 的系数;

$1 - C_{\text{water}}$ : 烘干样品与鲜样的换算系数 ;

$C_{\text{water}}$ : 样品的水分含量;

$m$ : 样品的质量, mg。

## 3 结果与分析

### 3.1 测定方法正确度的评估

由于缺乏肉类中总硫(S)含量测定的标准参考物质, 本研究采用了牛血清白蛋白和蛋氨酸标准品进行方法正确度的评价。BSA 中含硫氨基酸包括: 蛋氨酸(0.81 g/100 g 蛋白, 占总含硫氨基酸的 11.0%)、胱氨酸(1.15 g/100 g 蛋白, 占总含硫氨基酸的 15.7%)、半胱氨酸(5.37 g/100 g 蛋白, 占总含硫氨基酸的 73.3%), 这 3 项总和占 BSA 含硫蛋白的 99%以上, 其总硫含量为 1.9 g/100 g N(氮), 即 100 g 蛋白中含有 1.90 g 的 S<sup>[15]</sup>。称取 15.000 mg(±0.1 mg)BSA

按照 2.2.4 节进行处理, S 含量 6 次测定的均值为 0.283 mg, 转化率为 99.2%(相对标准偏差 5.25%); 称取 5.000 mg (±0.1 mg)L-Met 按照 2.2.4 节进行处理, S 含量 6 次测定的均值为 1.03 mg(相对标准偏差 4.12%), 与蛋氨酸中 S 含量的理论值(1.07 mg)相符, 蛋氨酸中 S 的转化率达到 96.3%。

### 3.2 样品前处理条件的优化

ICP-OES 和 ICP-MS 测定燃油中的总硫时, 均采用了硝酸\双氧水的消解方式。但是在前期的条件实验中发现, 蛋氨酸属于硫醚类的化合物, 经过硝酸\双氧水体系消解其最终产物是甲基磺酸而非硫酸盐, 因此含有蛋氨酸的 BSA 经硝酸\双氧水体系消解, 其转化成硫酸根的量与理论值有差距, 而采用直接燃烧法可以避免转化率的损失。本研究试验结果显示, 用新鲜的样品进行燃烧效果不佳, 块状的肉类无法与褐煤的粉末充分混合均匀、充分燃烧, 平行性差、精密度超过了 50%。

煤炭中总硫含量的测定, 是利用了煤炭在加热条件下能够自燃的特点, 产生二氧化硫和三氧化硫被氧化镁、碳酸钠吸收生成硫酸盐。但是肉类不具备这样的低自燃点, 需要低自燃点的物质辅助燃烧将肉类中的硫化物转化成二氧化硫和三氧化硫。研究考察了植物油脂、松香、褐煤、烟煤等低燃点的物质助燃效果, 其中褐煤的助燃效果最佳。褐煤的使用量在 60~120 mg 之间, 可以将肉类中的硫化物转化成硫酸盐, 但是 Eschka 试剂与样品的混合数量和铺厚度对检测结果也有直接的影响<sup>[16]</sup>, 因此本研究以 BSA 的转化率为判定标准, 对 Eschka 试剂和褐煤的使用量进行了二因素三水平的正交实验(表 3)。实验结果显示褐煤和 Eschka 试剂的用量分别为 100 mg、1.8 g 可以取得良好的结果。

表 3 正交实验数据表  
Table 3 Data sheet of orthogonal test

因素	褐煤用量/mg	Eschka 试剂用量/g	BSA 的转化率/%
试验 1	60	0.1 <sup>a</sup> +0.9 <sup>b</sup>	19.3
试验 2	60	0.2+1.6	21.5
试验 3	60	0.3+2.7	19.8
试验 4	100	0.1+0.9	71.2
试验 5	100	0.2+1.6	99.2
试验 6	100	0.3+2.7	34.2
试验 7	120	0.1+0.9	71.2
试验 8	120	0.2+1.6	95.7
试验 9	120	0.3+2.7	36.9
均值 1	20.2	53.9	—
均值 2	68.2	72.1	—
均值 3	67.9	30.3	—

注: a: 与褐煤、样品进行混合的 Eschka 试剂的用量; b: Eschka 试剂的覆盖量。

### 3.3 方法的标准曲线、精密度、检出限和定量限

在 0.0781~10.0 mg/L 范围内工作曲线有良好的线性 ( $Y=1.37X+0.805$ ), 相关系数  $r^2$  大于 0.999。硫酸根标准溶液色谱图见图 1。以信噪比( $S/N$ ) > 3.0 作为检出限; 以信噪比( $S/N$ ) > 10.0 作为定量限<sup>[17,18]</sup>。检出限、定量限分别为 4.00 和 10.0 mg/kg。6 次平行试验的结果显示, 相对标准偏差为 9.15 %~14.7%。方法的性能指标, 能够满足实际检测的需要。

### 3.4 样品的测定结果

选择了日常食用的鸡肉、鸭肉、牛肉、猪肉、羊肉、鹅肉进行检测, 含量见表 4。鸡肉样品的色谱图见图 2, 样品空白的色谱图见图 3。实际样品的峰高达到了空白本底

值的 10 倍, 因此褐煤的本底值对结果没有影响。

表 4 样品检测结果( $n=6$ )  
Table 4 Analytical results of samples( $n=6$ )

品名	测定结果/(mg/kg)	水分含量/%	折算成鲜肉的含量/(mg/kg)
牛肉	$2.74 \times 10^3$	73.9	$0.716 \times 10^3$
鸡肉	$4.17 \times 10^3$	72.9	$1.13 \times 10^3$
猪肉	$4.35 \times 10^3$	75.6	$1.06 \times 10^3$
鸭肉	$4.92 \times 10^3$	78.7	$1.05 \times 10^3$
羊肉	$4.32 \times 10^3$	76.0	$1.04 \times 10^3$
鹅肉	$3.90 \times 10^3$	76.7	$0.926 \times 10^3$

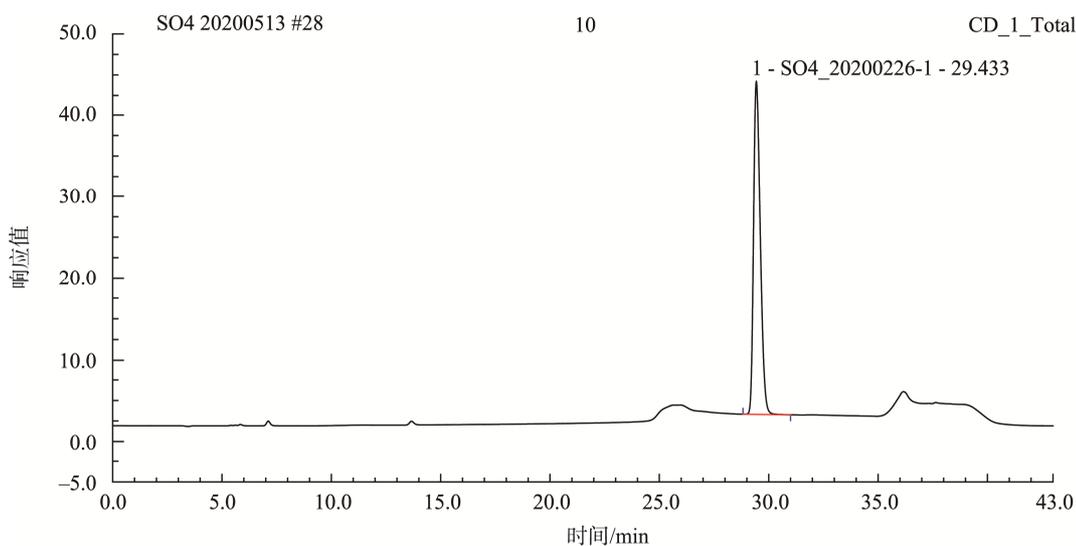


图 1 硫酸根离子的色谱图(10.0 mg/L)  
Fig.1 Chromatogram of sulfate radical ion(10.0 mg/L)

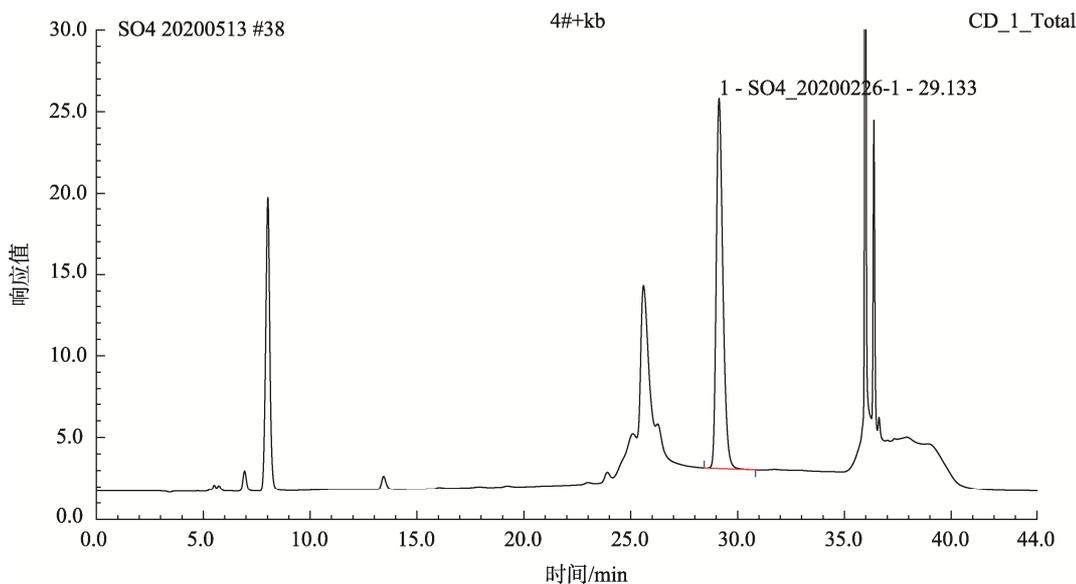


图 2 鸡肉样品的色谱图  
Fig.2 Chromatogram of chicken

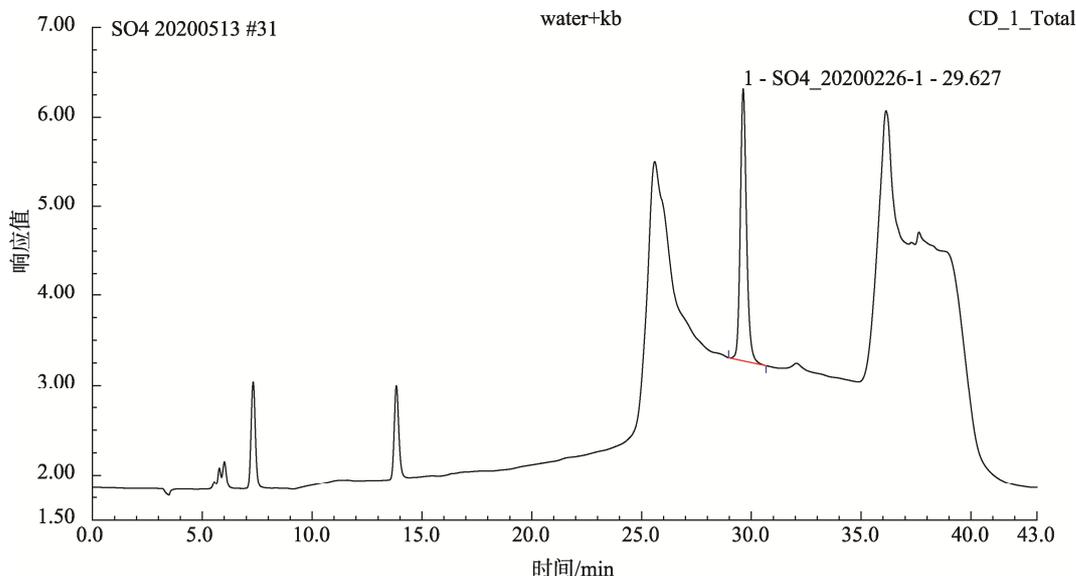


图 3 空白样品的色谱图  
Fig.3 Chromatogram of blank sample

## 4 结 论

本研究建立了离子色谱法测定肉类中总硫的含量。肉类样品经过真空脱水后,采用褐煤助燃的方式将样品中的硫化物转化为硫酸盐,利用 IC 测定硫酸盐总量,最终计算出肉类中总硫含量的方法,并应用于市售 6 个品种肉类的检测。方法简便、基质干扰小;其准确度、检出限等参数均能满足相关的技术规范的要求。该方法的建立为测定各类食品中总硫含量的分布提供了参考,有利于饮食的合理和健康。

### 参考文献

- [1] 吴茂江. 硫与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(2): 67-68.  
Wu MJ. Sulfur and human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2011, 28(2): 67-68.
- [2] Derrick L. Thiamin [J]. Adv Food Nutr Res, 2017, (83): 1-56.
- [3] Yves I, Hideo K. Nutritional essentiality of sulfur in health and disease [J]. Nutr Rev, 2013, 71(7): 413-432.
- [4] Yves I. The nutritional relationship linking sulfur to nitrogen in living organisms [EB/OL]. [2020-05-11]. <https://academic.oup.com/jn/article/136/6/1641S/4664442>.
- [5] Zhen D, Raghu S, John PRJ. Disease prevention and delayed aging by dietary sulfur amino acid restriction: Translation implications [J]. Ann New York Acad Sci, 2018, (1418): 44-55.
- [6] Raffi K, Robert B. The role of mesalamine in the treatment of ulcerative colitis [J]. Therap Clin Risk Manag, 2007, 3(5): 893-903.
- [7] 世界卫生组织关于人体营养所需的蛋白质和氨基酸的报告: WHO 系列技术报告 935, 2007[R].  
Protein and amino acid requirements in human nutrition: WHO Technical report series935, 2007 [R].
- [8] Evelyne L, Volker MS. Sulphur-containing in food plants: kinetics, biological activity, and mechanisms of action [J]. Environ Mol Mutagen, 2009, (50): 163.
- [9] GB 8862-1988 脱水大蒜中挥发性有机硫化物的测定方法[S].  
GB 8862-1988 Dehydrated garlic-Determination method of volatile organic sulphur compounds [S].
- [10] GB/T 6366-2012 表面活性剂 无机硫酸盐含量的测定 滴定法[S].  
GB/T 6366-2012 Surface active agents-Determination of mineral sulfate content-Titrimetric method [S].
- [11] GB/T 16489-1996 水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法[S].  
GB/T 16489-1996 Water quality-Determination of sulfide-Methylene blue spectrophotometric method [S].
- [12] 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].
- [13] Renata SA, Joaquim AN, George LD. Sulfur determination in fuels by ICP-OES and ICP-MS to meet increasingly stricter legislation requirements [EB/OL]. [2020-05-11]. [https://www.researchgate.net/publication/272164643\\_Sulfur\\_Determination\\_in\\_Fuels\\_by\\_ICP-OES\\_and\\_ICP-MS\\_to\\_Meet\\_Increasingly\\_Stricter\\_Legislation\\_Requirements](https://www.researchgate.net/publication/272164643_Sulfur_Determination_in_Fuels_by_ICP-OES_and_ICP-MS_to_Meet_Increasingly_Stricter_Legislation_Requirements).
- [14] HJ769-2015 中华人民共和国国家环境保护标准 煤中全硫的测定方法 艾士卡-离子色谱法[S].  
HJ769-2015 Standards of Ministry of Ecology and Environment of The People's Republic of China-Determination of total sulfur in coal-Eschka-ion chromatography method [S].
- [15] Danuta P, Grabarek Z, Maria R. Quantitative determination of the content of available methionine and cysteine in food proteins [J]. Nutr Metabol, 1975, (18): 16-22.
- [16] BS 1016-106.4.1: 1993 British Standard Methods for analysis and testing

of coal and coke [S].

[17] Zahra M, Homeira E, Ali AA. Synthesis and characterization of a poly(p-phenylenediamine)-based electrospun nanofiber for the micro-solid-phase extraction of organophosphorus pesticides from drinking water and lemon and juice samples [J]. J Sep Sci, 2018, 41(17): 3477-3485.

[18] Somayeh KM, Hmid RN, Brhrouz AA. Silica-based magnetic hybrid nanocomposite for the extraction and preconcentration of some organophosphorus pesticides before gas chromatography [J]. J Sep Sci, 2018, 41(14): 2934-2941.

(责任编辑: 李磅礴)

### 作者简介



李 丽, 硕士, 讲师, 主要研究方向为化学分析。  
E-mail: 25338276@qq.com



周洪斌, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: 1303490434@qq.com



## “食品分析样品前处理方法研究”专题征稿函

食品安全检测是每个人都重视的问题, 其中食品分析的样品前处理是影响检测结果的重要步骤。前处理是样品的制备和对样品中待测组分进行提取、净化和浓缩的过程。在整个食品检测分析中, 前处理常常需要整个检测时间的 70%~80%, 而且实验中的误差很多时候来自样品的前处理过程。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品分析样品前处理方法研究”专题, 主要围绕食品检测中样品制备方法、样品中待测组分提取、净化、浓缩等方面或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 综述及研究论文均可。鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 学报主编吴永宁研究员特邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。本专题计划在 2020 年 11~12 月出版, 请在 2020 年 10 月 10 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, 再次感谢您的关怀与支持!

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://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: 食品分析样品前处理方法研究”)

E-mail: [jfoodsq@126.com](mailto:jfoodsq@126.com)(投稿请备注“2020 年专题: 食品分析样品前处理方法研究”)

《食品安全质量检测学报》编辑部