

离子色谱法及氧化还原滴定法测定食品中 二氧化硫残留量

刘佩*, 林秋凤, 刘丹丹, 刘嘉琼
(东莞市食品药品检验所, 东莞 523808)

摘要: **目的** 建立离子色谱法测定食品中二氧化硫残留量, 并与氧化还原滴定法比对。**方法** 样品在酸性条件下通过水蒸气蒸馏法提取, 二氧化硫经 3%过氧化氢溶液氧化吸收成硫酸根, 经阴离子分析柱分离, 电导检测器检测, 外标法定量。**结果** 离子色谱法与氧化还原滴定法测定结果一致。离子色谱法硫酸根在 0.1~10.0 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数 $r^2=0.999$, 回收率为 91.91%~95.64%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 6.40%。**结论** 氧化还原滴定法操作简便, 成本低, 检出限高, 但干扰因素多, 滴定终点受人为因素影响大; 离子色谱法灵敏度高、检出限低、专属性强、自动化程度高等优点, 两种方法均适合于食品中二氧化硫残留量的准确测定。

关键词: 离子色谱法; 氧化还原滴定法; 二氧化硫残留量; 水蒸气蒸馏法

Determination of residue of sulfur dioxide in food matrices by ion chromatography and redox titration

LIU Pei*, LIN Qiu-Feng, LIU Dan-Dan, LIU Jia-Qiong

(Dongguan Institute for Food and Drug Inspection, Dongguan 523808, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of residue of sulfur dioxide in food by ion chromatography, and compare with redox titration. **Methods** The sample were extracted by steam distillation under acidic conditions. Sulfur dioxide was oxidized and absorbed to form sulfate radical by 3% hydrogen peroxide solution, which separated by ion chromatograph with anion exchange column and determined by conductivity detector, then quantified by external standard method. **Results** The results of ion chromatography and redox titration were consistent. The linear range of sulfate was 0.10–10.0 mg/L ($r^2=0.999$). The recoveries were 91.91%–95.64%, the relative standard deviation (RSD) was 6.40%. **Conclusion** Redox titration has the advantages of simple operation, low cost and high in detection limit, but the titration end point is interfered by many factors. Ion chromatography method is sensitive, specific, and automatic, and the detection limit is low. Both methods are suitable for the accurate determination of sulfur dioxide residues in food.

KEY WORDS: ion chromatography; redox titration; residue of sulfur dioxide; steam distillation

基金项目: 东莞市社会科技发展项目(2019507101571)

Fund: Supported by Social Technology Development Project of Dongguan (2019507101571)

*通信作者: 刘佩, 硕士研究生, 主要研究方向为食品检验。E-mail: 465289218@qq.com

*Corresponding author: LIU Pei, Master, No. 7, Huangqi Street, Songshan Lake, Dongguan 523808, China. E-mail: 465289218@qq.com

0 引言

在食品加工生产中,为保持食品特有的色泽,通常加入漂白剂,依靠其氧化性或还原性抑制破坏食品的变色因子,使食品褪色或免于发生褐变。亚硫酸盐因其具有还原性,可阻断微生物氧化酶作用而影响其生理氧化过程,故可抑制微生物繁殖^[1-2]。为抑制食品中微生物繁殖,防止氧化酶对食品营养成分的破坏和颜色的改变,通常会在食品加工过程中添加含硫漂白剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、低亚硫酸钠等^[2-3],这类漂白剂具有防腐、脱色、抗氧化等效果,亚硫酸盐进入人体后有一定毒害作用,在胃酸的作用下与蛋白质的巯基进行可逆反应,刺激消化道黏膜,出现恶心、呕吐、腹泻等症状;此外摄入过量的亚硫酸盐,会影响钙的吸收,破坏B族维生素,长期摄入会引起胃肠道、肝脏等方面的疾病^[4-5]。

目前食品安全国家标准《食品中二氧化硫的测定》^[6]采用的是滴定法,样品加盐酸通过水蒸气蒸馏仪蒸出,用乙酸铅溶液吸收,用碘标准溶液对二氧化硫进行氧化还原滴定,根据消耗碘的用量计算食品中二氧化硫残留量。农业部行业标准《水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定》^[7]采用酸碱滴定法,样品酸化加热,通入氮气将释放出来的二氧化硫带出并通过中性的过氧化氢溶液,二氧化硫被过氧化氢溶液吸收并氧化生成硫酸,用氢氧化钠标准溶液滴定,根据消耗碱的用量来计算二氧化硫总量。此外,二氧化硫残留量测定方法还有盐酸副玫瑰苯胺比色法^[8-9]、液相色谱法^[10]、气相色谱法^[11]、离子色谱法^[12-13]、快速检测法^[14]、拉曼光谱法^[15]等。本研究拟对氧化还原滴定法和离子色谱法进行比对分析,以期为国家标准的修订提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与设备

湿河粉、干粉丝、糖果、饼干均购于东莞本地市场。

碘标准滴定液 $[C(1/2 I_2)=0.1 \text{ mol/L}]$,使用前按标准GB/T 601—2016中4.9方法二标定,深圳博林达科技有限公司;水中硫酸根标准溶液(1000 mg/L,环境保护部标准样品研究所);双氧水(30%)、盐酸(分析纯,广州试剂厂);乙酸铅、无水亚硫酸钠(纯度97.0%)、淀粉(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);纯水(电阻率大于18.0 MΩ·cm,自制)。

ICS-2100型离子色谱仪(美国戴安公司);KT 200型水蒸气蒸馏仪(丹麦福斯FOSS公司);XS205DU型电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化还原滴定法

称取5 g均匀样品,加入50 mL水和5 mL盐酸,迅速

装上水蒸气蒸馏仪中,冷凝管下端插入备有25 mL乙酸铅溶液(20 g/L)碘量瓶的液面下,立即加热蒸馏。当蒸馏液约200 mL时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏1 min,用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分。向取下的碘量瓶中依次加入10 mL盐酸、1 mL淀粉指示剂,摇匀后用碘标准滴定液 $[C(1/2 I_2)=0.01 \text{ mol/L}]$ 滴定至溶液颜色变蓝且在30 s内不褪色,即为滴定终点。同时做试剂空白。

1.2.2 离子色谱法

称取1.2.1中样品10.0 g,加入50 mL纯水,5 mL盐酸迅速装入水蒸气蒸馏仪中,用20 mL 3%双氧水溶液作吸收液,蒸馏至吸收液约95 mL停止蒸馏,用纯水清洗管路并定容至100 mL,用0.45 μm水系滤膜过滤待分析。

色谱条件:ASRS-300型电导检测器、色谱柱:AS19(250 mm×4 mm)、保护柱:AG19(50 mm×4 mm)、流速:1.0 mL/min,柱温:30 °C,检测池温度:35 °C,进样量:200 μL。

2 结果与分析

2.1 氧化还原滴定法与离子色谱法测定结果对比

每1 mL碘滴定液 $[C(1/2 I_2)=0.01 \text{ mol/L}]$ 相当于0.6406 mg二氧化硫。测定结果见表1。

表1 氧化还原滴定法及离子色谱法测定结果对比
Table 1 Comparison of determination results between redox titration and ion chromatography

样品	氧化还原滴定结果/(mg/kg)	离子色谱法结果/(mg/kg)
湿河粉	13.91	13.27
干粉丝	未检出(检出限: 3.0 mg/kg)	未检出(检出限: 0.476 mg/kg)
糖果	17.18	16.91
饼干	未检出(检出限: 3.0 mg/kg)	2.53 mg/kg

2.2 离子色谱法

2.2.1 样品酸化盐酸用量的选定

本研究分别测定不同用量盐酸(3、5、7、10 mL)酸化样品对实验结果的影响,结果显示,盐酸的用量越大,吸收液中Cl⁻峰面积越大,同时吸收液的酸度越大,都将严重缩短离子色谱柱的寿命;盐酸的用量过少,会导致消解不完全,无法将样品中的亚硫酸盐转化为二氧化硫,测得结果明显偏低,因此最终选定盐酸的用量为5 mL。

2.2.2 淋洗液浓度及流速的选定

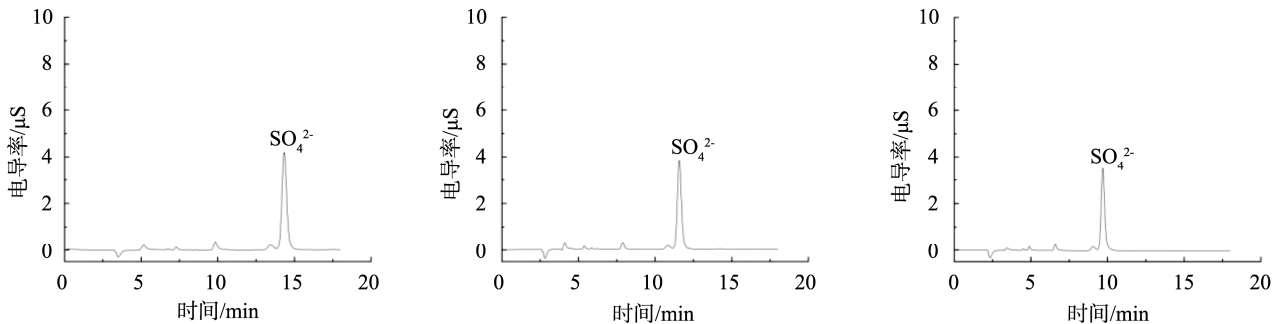
淋洗液浓度及流速对分离效果有着重要影响。OH⁻的亲水性很强,可进入树脂的亲水区置换与树脂亲合能力不同的阴离子。因抑制产物是水,产生的背景电导比较低,故选择不同浓度的KOH作为流动相。本研究预试了10、13、15 mmol/L KOH溶液。当淋洗液为15 mmol/L KOH时,硫酸根离子峰分离度差。10、13 mmol/L KOH溶液的分离效果较好,但考虑

到分析时间则选定 13 mmol/L KOH 溶液。以 0.8、1.0、1.2 mL/min 的流速进行比较实验, 结果见图 1, 流速增大, 保留时间缩短, 分离度降低, 故选定流速为 1.0 mL/min。

2.2.3 吸收液浓度的选定

本研究分别测定了 5 个不同浓度的双氧水溶液(1%、

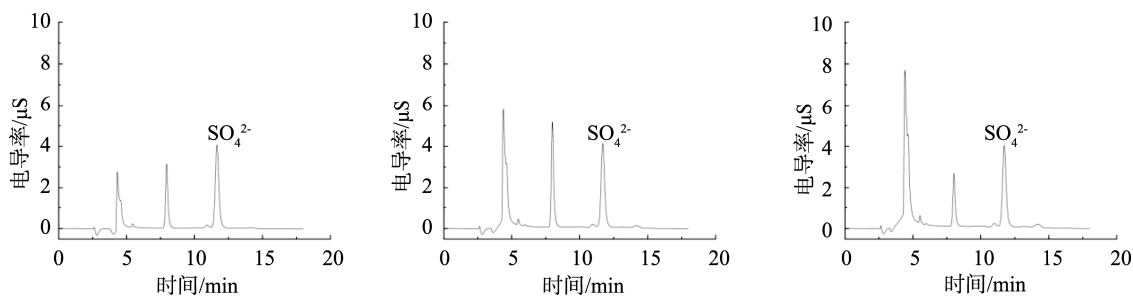
2%、3%、4%、5%)对二氧化硫的吸收情况。结果见图 2, 双氧水浓度越大, 杂质峰高越高, 硫酸根分离效果越差。杂质多不仅影响硫酸根分离而且会缩短色谱柱的使用寿命, 但双氧水浓度过低则影响二氧化硫的吸收效率, 综合考虑各因素, 最终选定 3%双氧水溶液作为合适的吸收液。



注: 从左至右分别为 0.8、1.0、1.2 mL/min。

图 1 不同流速下的硫酸根离子色谱图

Fig.1 Ion chromatogram of sulfate under different flow rates



注: 从左至右分别为 1%、3%、5%。

图 2 不同浓度吸收液的硫酸根离子色谱图

Fig.2 Ion chromatogram of sulfate under different concentrations of absorb liquid

2.2.4 线性范围和检出限

用纯水将硫酸根离子标准溶液稀释为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mg/L 的系列标准溶液, 按照上述色谱条件进行测定, 硫酸根的离子色谱图见图 3, 硫酸根的参考保留时间为 12.607 min, 以硫酸根的质量浓度 $C(\text{mg/L})$ 为横坐标, 硫酸根电导率峰面积 Y 为纵坐标进行线性回归。硫酸根在 0.1~10.0 mg/L 浓度范围内线性良好, 线性方程为 $Y=1.3416C-0.1140$, $r^2=0.9996$ 。以 3 倍信噪比确定本实验的最低检出浓度为 0.0238 mg/L, 本方法的最低检出限为 0.476 mg/kg。

2.2.5 回收率和精密度

采用标准加入法, 以河粉为基体样品(二氧化硫残留量含量 13.27 mg/kg, 以 SO_2 计), 称取 10.0 g 河粉, 分别加入 0.5、1.0、2.0 mL 亚硫酸钠溶液(浓度为 0.970 mg/mL), 其余步骤同 1.2.2, 方法的回收率分别为 95.64%、91.91%、93.23%, 加标回收率实验结果见表 2。取米粉样品, 按样品溶液制备方法平行制备 6 份, 按上法测定, 测得样品含量

分别为 7.97、8.05、7.38、8.91、7.86、8.38 mg/kg, 相对标准偏差 RSD 为 6.40%。

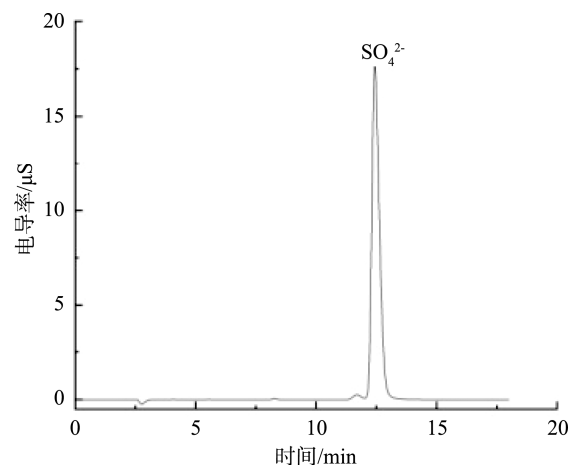


图 3 硫酸根离子色谱图

Fig.3 Ion chromatogram of sulfate

表2 加标回收率实验结果
Table 2 Results of recovery experiment

理论加标量/ μg	实测加标量/ μg	回收率/%	平均回收率/%
246.35	235.64	95.65	95.64
	235.56	95.62	
492.70	457.92	92.94	91.91
	447.78	90.88	
985.40	914.39	92.79	93.23
	922.96	93.66	

2.2.6 样品溶液的测定

按照上述 1.2.2 中色谱条件对不同种类食品进行测定, 样品溶液色谱图见图 4。结果显示两种方法的结果高度一致, 离子色谱法的检出限更低, 有望取代现行国家标准中的氧化还原滴定法。

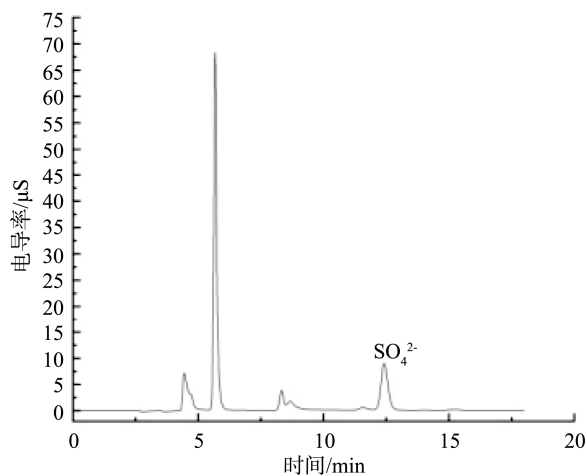


图4 样品离子色谱图

Fig.4 Ion chromatogram of Sample

3 结论

滴定法操作简单, 检验成本低, 但方法检出限高, 吸收液有颜色会干扰终点的判定, 终点的判定存在主观干扰, 此外容易受样品中易挥发的还原性物质影响; 离子色谱法测定灵敏度高、检出限低、专属性强, 但是检验成本高、检验时间长。因此针对不同的样品, 应该根据实际条件选用不同的方法进行二氧化硫残留量的检测。

参考文献

- [1] 方苗利, 江阳. 食品中残留二氧化硫含量的检测与分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(5): 1242-1243.
FANG ML, JIANG Y. Detection and analysis of sulfur dioxide resided in different kinds of foodstuff [J]. J Chin Health Lab Technol, 2011, 21(5): 1242-1243.
- [2] 郭忠, 蒋守芳, 张文德, 等. 食品中残留二氧化硫的分析调查[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(8): 970-971.
GUO Z, JIANG SF, ZHANG WD, et al. Analysis and investigation of sulfur dioxide residue in food [J]. J Chin Health Lab Technol, 2005, 15(8): 970-971.
- [3] 李英, 王成云. 食品中亚硫酸盐的检测[J]. 湘潭师范学院学报(自然科学版), 2001, 23(1): 16-23.
LI Y, WANG CY. Determination of sulfites in foods [J]. J Xiangtan Norm Univ (Nat Sci Ed), 2001, 23(1): 16-23.
- [4] 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.
- [5] 孟紫强, 刘玉香. 二氧化硫吸入对小鼠脑、心、肾、睾丸超微结构的影响[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 130-136.
MENG ZQ, LIU YX. Effects of sulfur dioxide inhalation on ultrastructures of brains, hearts, kidneys and testicles from mice [J]. Acta Sci Circum, 2006, 26(1): 130-136.
- [6] GB 5009.34—2016 食品中二氧化硫的测定[S].
GB 5009.34—2016 Determination of sulfur dioxide in food [S].
- [7] NY/T 1435—2007 水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定[S].
NY/T 1435—2007 Determination of total sulfur dioxide content—fruits, vegetables and derived products [S].
- [8] 黄丽, 陈思伊, 庞洁, 等. 食品中二氧化硫残留量检测研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(8): 123-128.
HUANG L, CHEN SY, PANG J, et al. A review of detection methods for sulfur dioxide residues in food [J]. China Food Addit, 2020, 31(8): 123-128.
- [9] 陈峰, 蔡秀丽, 杨娟, 等. 蒸馏-比色法测定新鲜竹笋中二氧化硫[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(1): 160-164.
CHEN F, CAI XL, YANG J, et al. Determination of sulfur dioxide in fresh bamboo shoots by distillation-colorimetric method [J]. China Food Addit, 2020, 31(1): 160-164.
- [10] 彭晓俊, 邓爱华, 庞晋山. 高效液相色谱柱后衍生测定脱水蔬菜中的亚硫酸盐[J]. 分析科学学报, 2012, 28(1): 83-86.
PENG XJ, DENG AH, PANG JS. Determination of sulfite in dehydrated vegetable by high performance liquid chromatography with post-column derivatization [J]. J Anal Sci, 2012, 28(1): 83-86.
- [11] ABERL A, COELHAN M. Determination of sulfur dioxide in wine using headspace gas chromatography and electron capture detection [J]. Food Addit Contam B, 2013, 30(2): 226-233.
- [12] 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.
- [13] SN/T 2918—2011 出口食品中亚硫酸盐的检测方法离子色谱法[S]

(责任编辑: 王 欣)

SN/T 2918—2011 Determination of sulfite in food for export—Ion chromatography method [S].

- [14] 陈裕华, 刘红河, 朱舟, 等. 食品中二氧化硫现场快速检测方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3230–3237.

CHEN YH, LIU HH, ZHU Z, *et al.* Field rapid detection method of sulfur dioxide in food matrices [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(10): 3230–3237.

- [15] DENG Z, CHEN XX, WANG YR, *et al.* Headspace thin-film microextraction coupled with surface-enhanced raman scattering as a facile method for reproducible and specific detection of sulfur dioxide in wine [J]. *Anal Chem*, 2015, 87(1): 633–640.

作者简介



刘 佩, 硕士研究生, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: 465289218@qq.com