

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240305005

# 自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫

陈晓鹏<sup>1\*</sup>, 黄高琳<sup>1</sup>, 吴瑞岩<sup>2</sup>

(1. 广东产品质量监督检验研究院, 佛山 528300; 2. 广东药科大学食品科学学院, 中山 528405)

**摘要:** **目的** 建立自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫残留量的分析方法。**方法** 称取 20 g(或 mL) 均质试样, 加入 350 mL 纯水后进行充氮酸化蒸馏, 以 50 mL 3% 过氧化氢溶液为吸收液, 加盐酸溶液(6 mol/L) 10 mL, 氮气流量 1.50 L/min, 蒸馏时间 90 min, 微沸功率 350 W, 用 0.01 mol/L 或 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液进行滴定。**结果** 增加纯水添加量使测定结果轻微下降。加标实验有基质选择性, 亚硫酸钠溶液的储存时间与加标回收率负相关。乙酸是阳性干扰物, 能使检测结果显著偏高。本方法的相对标准偏差为 0.5%~2.1%, 回收率范围为 86.0%~96.3%, 最低检出限和定量限为 0.5 mg/kg 和 5 mg/kg。对 9 类 98 批食品进行检测, 结果显示百合干和淮山干的检出率与超标率最高。**结论** 该方法稳定、操作简便, 测定结果准确度高、精密度好, 适用于食品(不含乙酸)中二氧化硫残留量的测定。

**关键词:** 二氧化硫; 酸碱滴定; 条件优化; 基质选择; 干扰

## Determination of sulfur dioxide in food by automatic nitrogen-filled distillation and acid-base titration

CHEN Xiao-Peng<sup>1\*</sup>, HUANG Gao-Lin<sup>1</sup>, WU Rui-Yan<sup>2</sup>

(1. Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China; 2. Guangdong Pharmaceutical University, School of Food Science, Zhongshan 528405, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an analytical method for the determination of sulfur dioxide residues in food by automatic nitrogen-filled distillation and acid-base titration. **Methods** The 20 g (or mL) homogeneous sample was weighed, 350 mL pure water was added, and then nitrogen acidified distillation was carried out. The 50 mL 3% hydrogen peroxide solution was used as absorption solution, 10 mL hydrochloric acid solution (6 mol/L) was added, nitrogen flow rate was 1.50 L/min, distillation time was 90 min, and micro-boiling power was 350 W. Titrate with 0.01 mol/L or 0.1 mol/L sodium hydroxide standard solution. **Results** Increasing the amount of pure water made the measurement result decrease slightly. The addition test had matrix selectivity, and the storage time of sodium sulfite solution was negatively correlated with the recovery rate. Acetic acid was a positive disruptor that could significantly increase the test results. The relative standard deviation of the method was 0.5%~2.1%, the recovery was 86.0%~96.3%, and the minimum limits of detection and quantitation were 0.5 mg/kg and 5 mg/kg respectively. Ninety-eight batches of 9 categories of food were tested, and the results showed that the detection rate and excess rate of dried lily bulb and dried dioscorea opposite were the highest. **Conclusion** The method is stable, easy to operate, has high accuracy and precision, and is suitable for the determination of sulfur dioxide residue in food (without acetic acid).

\*通信作者: 陈晓鹏, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全与检测。E-mail: peng609@126.com

\*Corresponding author: CHEN Xiao-Peng, Master, Senior Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, No.1, Desheng East Road, Daliang, Shunde, Foshan 528300, China. E-mail: peng609@126.com

**KEY WORDS:** sulfur dioxide; acid-base titration; condition optimization; matrix selection; interference

## 0 引言

二氧化硫(sulfur dioxide, SO<sub>2</sub>)又名亚硫酸酐,是一种具有严重刺激性气味的有毒气体,也是空气的污染物之一,化学性质不稳定,易溶于水且易被氧化。二氧化硫具有漂白、抗氧化、防腐、抑菌和护色等作用<sup>[1-3]</sup>,是我国允许使用的食品添加剂。在酱腌菜中添加焦亚硫酸钠、亚硫酸钠等,不仅可以保持食品良好色泽,还可以起到杀菌防腐防虫的作用。硫磺熏蒸的加工方法有利于药材干燥,防止药材的虫蛀,有利于药材的长期保存<sup>[4]</sup>。

在食品加工过程中,需严格控制亚硫酸盐等添加剂的使用量,或寻找可替代的处理技术<sup>[5]</sup>,过量使用亚硫酸盐可能产生一些毒副作用,值得警惕的是,亚硫酸盐氧化酶缺乏或远低于正常范围的人群可能更容易受到亚硫酸盐摄入产生的毒性影响<sup>[6]</sup>。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定了26个食品类别中二氧化硫、焦亚硫酸钾等食品添加剂的最大允许使用量,各类食品的限量范围为0.04~0.4 g/kg(以二氧化硫残留量计)。联合国粮食及农业组织与世界卫生组织的食品添加剂联合专家委员会依据动物实验结果,建议亚硫酸盐每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)为0~0.7 mg/(kg·bw)<sup>[7]</sup>。

二氧化硫残留量新型检测方法包括连续流动分析仪法<sup>[8]</sup>、气相色谱法<sup>[9-11]</sup>、液相色谱法<sup>[12-14]</sup>、电化学法<sup>[15]</sup>、光谱法<sup>[16-20]</sup>、离子色谱法<sup>[21-22]</sup>等。目前,GB 5009.34—2022《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》作为国家强制性标准检测方法,第二法(分光光度法)适用于白糖、淀粉及其制品等食品中二氧化硫的直接提取测定,但是环境温度对样品的显色影响较大<sup>[23]</sup>,需严格控制测定温度;第三法(离子色谱法)灵敏度高、精密度好,但由于蒸馏时间短,方法回收率不高<sup>[24]</sup>;酸碱滴定法(第一法)克服了以往蒸馏-碘量法的缺陷,具有适用范围广、回收率高、无馏液杂色干扰等优点,是目前最普遍使用的检测方法。由于酸碱滴定法未明确前处理条件,标准方法存在过载滴定和假阳性的缺陷,导致不同检测机构结果数据各异,可能误导监管机构实施错误的行政处罚,致使生产企业蒙受经济损失。为严守食品安全底线,保障民众健康,需对现有国家标准进行方法研究,进一步提升食品安全监管工作的科学性和严谨性。

本研究依托全自动二氧化硫测定装置,能够精确控制氮气流量,实现自动加酸、控温、定时功能,设备较传统串联蒸馏装置密封性和安全性好,使用、维护简便,测定结果准确性高、重复性好。本文对前处理条件进行优化选择,考察多个显著影响因素,以期GB 5009.34—2022的完善提供参考,亦能为目前的食品安全监督抽检、风险

监测及评估工作提供技术支持。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

食品基质(巴旦木、山楂片、佛手果、碗面、葡萄干、茶叶、白砂糖、大米、葡萄酒)源自广东省内受检样品。

氢氧化钠标准滴定溶液(0.1003 mol/L,上海安谱实验科技股份有限公司);碘(1/2 I<sub>2</sub>)标准滴定溶液(0.1008 mol/L,上海安谱瑞世标准技术服务有限公司);30%过氧化氢溶液(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);盐酸、可溶性淀粉(分析纯,广州化学试剂厂);甲基红、柠檬酸(分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);亚硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);冰乙酸(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);L-乳酸(分析纯,东京化成工业株式会社);DL-酒石酸(分析纯,西陇科学股份有限公司);抗坏血酸(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);磷酸(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司);脱氢乙酸钠(食品添加剂,深圳市星牧生物工程有限公司);实验室用水由Aquaplore3纯水机制备。

### 1.2 仪器与设备

ST109C 二氧化硫测定仪(济南盛泰电子科技有限公司);Titrette<sup>®</sup>数字瓶口滴定器 50 mL(德国 BRAND 公司);FINNPIPETTE<sup>®</sup>F3 移液器(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);NVC622E 电子天平(精度 0.01 g, 美国奥豪斯国际贸易有限公司);ML204 电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多公司);Aquaplore3 纯水机(美国艾科浦公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 氢氧化钠标准滴定溶液的制备

0.1003 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液可以直接取用。稀释时取母液 100 mL,用纯水稀释定容至 1000 mL,该标准滴定溶液浓度为 0.01003 mol/L,临用前配制。

#### 1.3.2 亚硫酸钠溶液的配制与标定

称取无水亚硫酸钠试剂 2.03 g,用质量分数为 0.02% 的乙二胺四乙酸二钠溶液溶解并定容至 1 L,溶液使用前应按下列方法重新标定。

标定方法:取 2.00 mL 0.1 mol/L 的碘(1/2 I<sub>2</sub>)标准滴定溶液于 250 mL 碘量瓶中,加入 50 mL 纯水,用待标定的亚硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加 0.5% 的淀粉溶液 2.00 mL,滴定至蓝色刚好褪去,记录滴定体积  $V$ 。按公式(1)计算亚硫酸钠溶液相当于二氧化硫含量的当量浓度:

$$X = \frac{C \times 2.00 \times 32 \times 1000}{V} \quad (1)$$

式中:  $X$ — $\text{SO}_2$  的当量浓度,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $C$ —碘( $1/2 \text{I}_2$ )标准滴定溶液的浓度,  $\text{mol}/\text{L}$ ;  $V$ —消耗亚硫酸钠溶液的体积,  $\text{mL}$ 。

### 1.3.3 前处理方法

取均质试样, 固体或半流体试样 20 g(液体取 20 mL)于 1 L 双口圆底烧瓶中, 加纯水 350 mL, 插入氮气玻璃导管, 在全自动二氧化硫测定仪中安装完毕, 打开回流冷凝装置(冷凝水温度 $<15^\circ\text{C}$ ), 馏出液玻璃管置于 100 mL 广口锥形瓶底部, 锥形瓶内加入 3%过氧化氢溶液 50 mL 作为吸收液。吸收液临用前加入 3 滴 2.5 g/L 甲基红乙醇溶液指示剂, 并用氢氧化钠标准溶液(0.01 mol/L)滴定至黄色即终点(如果超过终点, 则应舍弃该吸收液)。开通氮气, 调节气体流量至 1.50 L/min, 设置初始升温功率 450 W, 加热 10 min; 微沸功率 350 W, 加热 90 min。蒸馏结束后停止加热, 用纯水冲洗玻璃管, 吸收液放冷后摇匀, 用 0.01 mol/L 氢氧化钠标准溶液(当样品含量 $>400 \text{ mg}/\text{kg}$  或  $\text{mg}/\text{L}$  时, 使用浓度为 0.1 mol/L)滴定至黄色且 20 s 不褪, 并同时进行了空白实验。

### 1.4 数据处理

各实验重复测定 3 次, 实验结果以“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示。多批次食品重复测定 2 次, 结果以 2 次平行实验的平均值表示。所有实验数据采用 Excel 2021 进行统计学分析和图形绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 亚硫酸钠溶液稳定性

亚硫酸钠是一种白色结晶的无机化合物, 易溶于水, 亚硫酸钠水溶液在空气中可被氧化生成硫酸钠, 从而降低溶液中亚硫酸钠的有效浓度。以亚硫酸钠作为加标试剂, 通过标定同一溶液, 监测亚硫酸钠溶液在第 1、3、5、8、15 d 的二氧化硫当量浓度, 图 1 所示, 亚硫酸钠溶液不稳定, 随着溶液储存时间延长, 溶液在储存过程中因氧化、光照等因素导致有效浓度降低, 标定的二氧化硫当量浓度随即下降。因此, 在做二氧化硫加标实验前, 亚硫酸钠溶液应现用现标定。

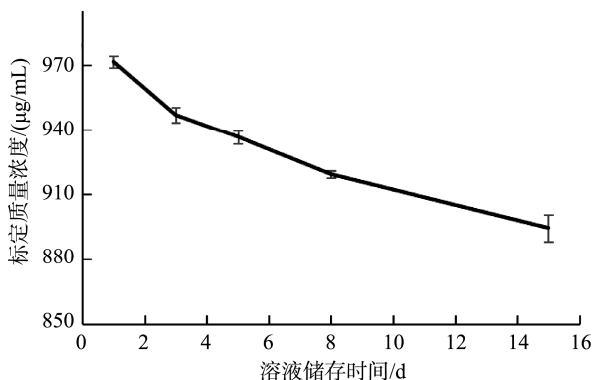


图 1 亚硫酸钠溶液储存期间的标定质量浓度( $n=3$ )

Fig.1 Calibration mass concentration of sodium sulfite solution during storage ( $n=3$ )

### 2.2 加标实验的基质选择

亚硫酸钠的硫原子呈现化合价中间价态+4 价, 同时具备氧化性和还原性, 能够与复杂食品基质中的不同化合物发生氧化还原反应。研究表明, 亚硫酸钠在酸性条件下可以与蛋白质的二硫键发生反应, 从而改变蛋白质的结构和功能<sup>[25-27]</sup>。如图 2 所示, 选择巴旦木、山楂片、佛手果、碗面、葡萄干、茶叶、白砂糖、大米、葡萄酒作为基质考察对象, 各基质的二氧化硫残留量均 $<10 \text{ mg}/\text{kg}$ 。以空白加标实验作为无基质参照, 分别在 10 种基质中添加 2.00 mL 亚硫酸钠溶液, 测定二氧化硫的回收率。结果显示, 白砂糖和葡萄酒的加标回收率均 $>95\%$ , 基质抑制效应最低; 碗面和茶叶回收率 $<10\%$ , 基质抑制效应最大。图 3 所示, 同一大米基质, 随着称样量增加, 基质抑制效应相应增加, 加标回收率由 78%下降至 44%。综上分析, 二氧化硫的加标实验对基质有选择要求, 白砂糖、葡萄酒的基质抑制效应最低, 作为二氧化硫加标实验的固体、液体基质, 可以保证加标实验结果准确可靠。

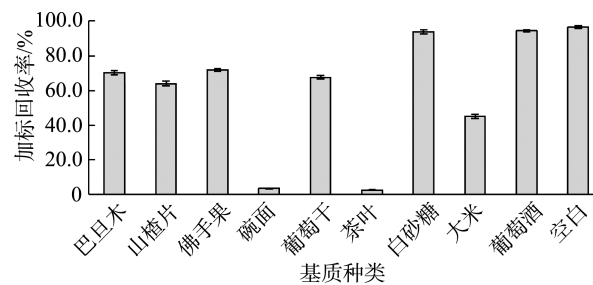


图 2 不同食品的基质效应( $n=3$ )

Fig.2 Matrix effects of different foods ( $n=3$ )

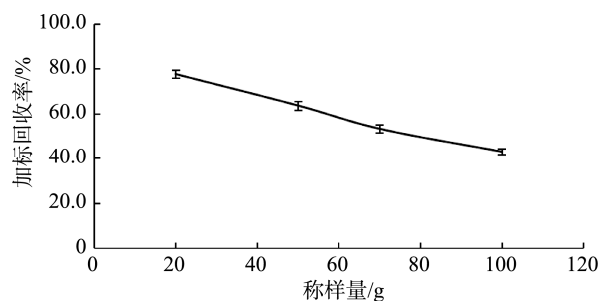


图 3 大米的基质效应( $n=3$ )

Fig.3 Matrix effects of rice ( $n=3$ )

### 2.3 前处理条件的优化与选择

在基质中加入等量亚硫酸钠溶液, 研究单因子变量: 称样量、纯水添加量、盐酸溶液(6 mol/L)添加量、高纯氮气流量、通氮蒸馏时间、微沸功率、标液浓度, 任一单因子变量研究需保持其他实验条件一致, 按前处理方法 1.3.3 测定二氧化硫含量。

### 2.3.1 称样量的选择

称取不同白砂糖的质量为 20~100 g,如图 4 所示,在基质均匀的前提下,二氧化硫的回收量与称样量无关。为提高检测效率,减少制样工作量,防止基质堆积分散不均匀,本研究选择最少称样量 20 g。

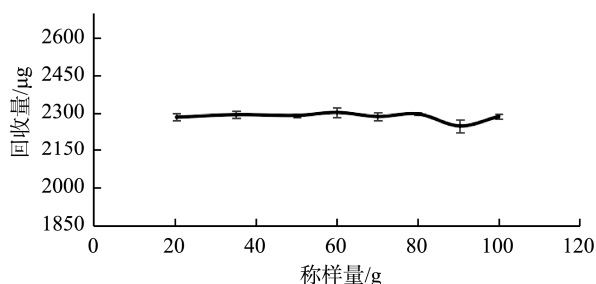


图 4 称样量对结果的影响(n=3)

Fig.4 Effects of sample weight on the results (n=3)

### 2.3.2 纯水的添加量

SO<sub>2</sub> 与水发生物理溶解吸热反应,生成亚硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>(SO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)。亚硫酸是不稳定酸,易挥发生成 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[28]</sup>。本研究加水量 200~500 mL,如图 5 所示,增加纯水的添加量,二氧化硫检测结果呈轻微下降趋势,其原因在于酸化蒸馏反应生成的二氧化硫气体,大部分被氮气反推出瓶外吸收,部分二氧化硫气体与水发生可逆反应,随着溶剂增加,以 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式出现的离子浓度相应增加,因此二氧化硫回收含量轻微下降。实际检测过程中发现,当样品加水量<300 mL 时,高温加热易使有机物碳化,瓶壁糊底难以清洗。本研究选择加水量为 350 mL,既能大幅度降低样品糊底概率,又能保证方法拥有良好的回收率。

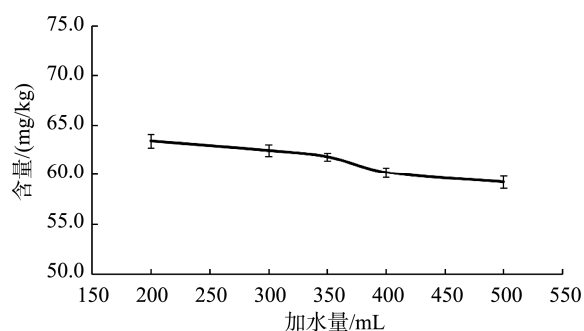


图 5 加水量对结果的影响(n=3)

Fig.5 Effects of water addition on the results (n=3)

### 2.3.3 盐酸溶液(6 mol/L)的添加量

加热蒸馏过程中盐酸与亚硫酸钠反应生产二氧化硫气体,过量的盐酸溶液能够保证反应完全。本次实验加酸量为 2~20 mL,如图 6 所示,二氧化硫的测定含量与盐酸溶液添加量无关。本研究选择盐酸溶液(6 mol/L)的添加量为 10 mL,在一般情况下能够满足大部分反应的盐酸需求量。

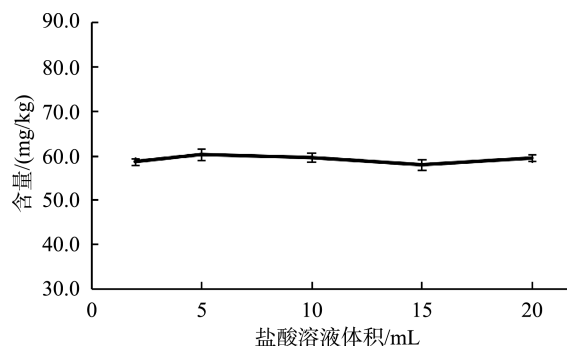


图 6 加酸量对结果的影响(n=3)

Fig.6 Effects of acid addition on the results (n=3)

### 2.3.4 高纯氮气流量的选择

氮气作为惰性保护气体,既能有效抑制亚硫酸盐的氧化反应,又可作为气体推动介质,将反应生成的二氧化硫气体持续反推至蒸馏瓶外被过氧化氢溶液吸收。如图 7 所示,当氮气含量为 0.20 L/min 时,二氧化硫回收率低;当氮气流量为 0.50~2.00 L/min,二氧化硫回收完全。氮气流量过小,产气不足,氮气持续推动力较弱;氮气流量过大,亦有可能导致二氧化硫气体逸出;氮气纯度不高可以加剧氧化反应,以上情况均有可能导致二氧化硫的总体回收率低下。本研究选择高纯氮气流量为 1.50 L/min,可满足实验用气量需求。

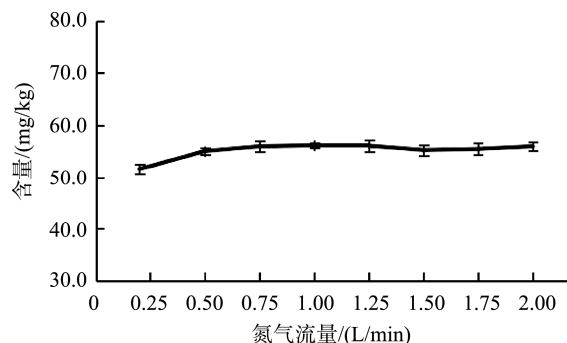


图 7 氮气流量对结果的影响(n=3)

Fig.7 Effects of nitrogen flow on results (n=3)

### 2.3.5 通氮蒸馏时间的选择

当样品含硫化合物含量较低时,通过延长通氮蒸馏时间,可以提高二氧化硫回收程度。图 8 所示,当通氮蒸馏时间低于 60 min,缩短反应时间将导致二氧化硫回收含量偏低;通氮蒸馏时间为 75~120 min,二氧化硫回收含量增加且保持稳定。本研究选择通氮蒸馏时间为 90 min,可保证二氧化硫回收完全。

### 2.3.6 微沸功率的选择

食品在蒸馏过程中应保持微沸状态,温度过高容易导致反应剧烈,温度过低溶液汽化效果差,不利于二氧化硫的回收。本研究选择微沸功率 200~400 W,如图 9 所示,当微沸功率从 200 W 升高至 300 W,二氧化硫回收含量逐

渐增加;当微沸功率高于 300 W, 二氧化硫回收含量最高。本研究选择微沸功率为 350 W, 回收效果较佳。

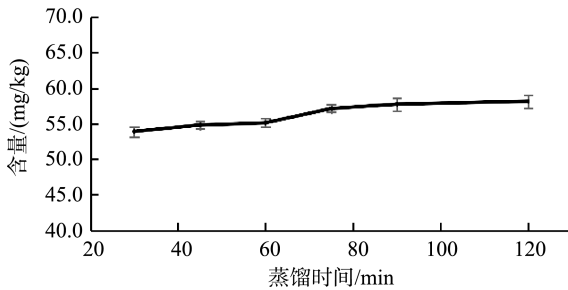


图 8 蒸馏时间对结果的影响( $n=3$ )

Fig.8 Effects of distillation time on the results ( $n=3$ )

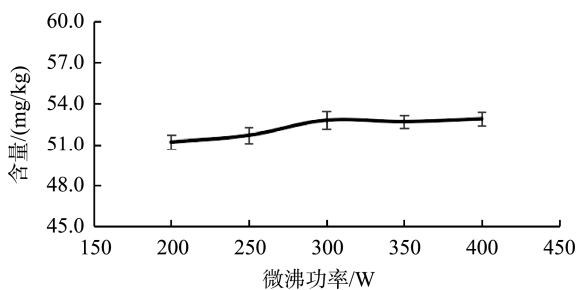


图 9 微沸功率对结果的影响( $n=3$ )

Fig.9 Effects of micro boiling power on the results ( $n=3$ )

### 2.3.7 氢氧化钠标准滴定溶液浓度的选择

GB 5009.34—2022 第一法规定氢氧化钠标准滴定溶液的使用浓度为 0.01 mol/L, 当食品二氧化硫残留量超出最大允许使用量, 标准溶液超量滴定可能导致锥形瓶和滴定装置过载, 通过续液亦会增大体积误差。如表 1 所示, 当样品二氧化硫含量大于 400 mg/kg(或 mg/L)时, 分别使用浓度为 0.01 mol/L、0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液进行滴定, 两种测定方法重复 8 次, 检测数据按  $t$  检验法进行分析, 在 95%的置信水平下,  $P$  为 0.89, 大于 0.05, 表明使用两种浓度的标准溶液进行滴定, 两者的检测结果没有显著性差异。

表 1 2 种标准滴定溶液的测定结果比对( $n=8$ )

Table 1 Comparison of measurement results between 2 kinds of standard titration solutions ( $n=8$ )

序号	二氧化硫含量/(mg/kg)	
	0.01 mol/L NaOH 标准溶液	0.1 mol/L NaOH 标准溶液
1	447	448
2	448	450
3	450	448
4	445	446
5	440	458
6	433	444
7	459	431
8	457	459
$P(t$ 检验, $\alpha=0.05$ )	0.89	

## 2.4 食品添加剂的影响

食品配料含有酸类添加剂, 自然发酵形成的各种有机酸, 或者含有挥发性物质与内源性物质较多的产品, 用酸碱滴定法较离子色谱法测定二氧化硫的结果有显著差异。宋金丽等<sup>[29]</sup>对酱腌菜产品开展单因子变量实验发现, 较高的冰乙酸等添加剂会影响酸碱滴定法测定的二氧化硫的含量。如图 10 所示, 在葡萄酒中添加 5%冰乙酸、1 g/kg 脱氢乙酸钠、5 g/kg 抗坏血酸、5%  $L$ -乳酸、10 g/kg  $DL$ -酒石酸、5%柠檬酸、0.5%磷酸, 添加有冰乙酸的样品二氧化硫测定结果显著增加, 其他的酸类添加剂对检测结果基本无影响。食品配料中含有乙酸, 加热蒸馏产生的高温蒸汽伴随乙酸汽化产生, 在氮气的作用下与二氧化硫气体一同馏出, 因此需要用过量的氢氧化钠溶液进行滴定, 导致检测结果偏高或呈假阳性, 可能会令检测工作者造成误判。因此, 按照 GB 5009.34—2022 第一法测定食品中二氧化硫含量, 需对食品适用范围进行限制, 当食品配料出现干扰性物质乙酸时, 可考虑选用离子色谱法测定, 以保证检测数据的准确性。

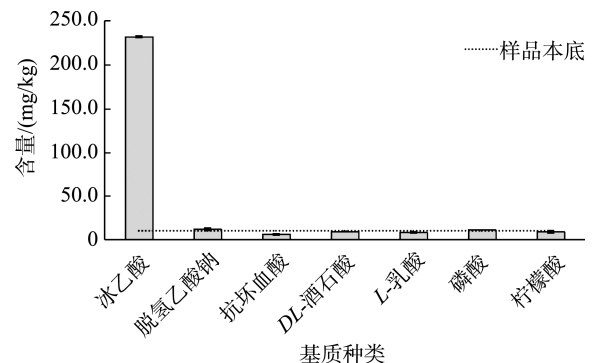


图 10 食品添加剂对结果的影响( $n=3$ )

Fig.10 Effects of food additives on results ( $n=3$ )

## 2.5 方法验证

### 2.5.1 精密度和加标回收实验

选择白砂糖和葡萄酒作为固、液体基质, 其本底含量分别为 1.28 mg/kg、2.05 mg/kg。本次亚硫酸钠溶液标定的当量浓度为 936.66  $\mu\text{g/mL}$ , 二氧化硫加标水平为 23.4 mg/kg、58.5 mg/kg、234 mg/kg, 分别进行 3 组 6 平行实验, 按前处理方法 1.3.3 进行测定, 实验结果见表 2。两种基质测定结果的相对标准偏差范围为 0.5%~2.1%, 小于 3.8%, 符合 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》对实验室内变异系数的要求; 固体的加标回收率范围为 87.5%~95.0%, 液体的加标回收率范围为 86.0%~96.3%。

### 2.5.2 检出限和定量限

称样量为 20 g, 氢氧化钠标准溶液浓度为 0.01 mol/L 时, 检出限以滴定管最小刻度体积 0.03 mL 计算, 检出限

为0.5 mg/kg,定量限以10倍检出限计算,定量限为5 mg/kg。相仿,当氢氧化钠标准溶液的使用浓度为0.1 mol/L时,检出限为5 mg/kg,定量限为50 mg/kg。

表2 精密度、加标回收实验结果( $n=6$ )  
Table 2 Precision and recovery test results ( $n=6$ )

加标水平 (mg/kg)	白砂糖			葡萄酒		
	23.4	58.5	234	23.4	58.5	234
1	21.8	52.8	224	22.1	57.5	227
2	22.3	52.5	224	22.5	57.5	228
3	22.5	53.4	222	22.8	57.9	229
4	21.7	53.8	221	21.8	58.3	228
5	22.1	51.0	225	22.1	57.0	227
6	22.8	51.4	226	21.7	56.5	226
相对标准 偏差/%	1.9	2.1	0.8	1.9	1.1	0.5
平均加标 回收率/%	89.4	87.5	95.0	86.0	94.7	96.3

## 2.6 实际样品分析结果

使用充氮蒸馏-酸碱滴定法测定9类98批次食品中二氧化硫残留量,如表3所示,二氧化硫的含量范围为未检出~1020 mg/kg,其中,59批次样品检出二氧化硫,检出阳性率为60.2%,总体结果的不合格率为4.1%。干制蔬菜全部抽取百合干、淮山干样品,二氧化硫含量最高,其中有2批次产品超过食品添加剂的国家标准限量要求。百合干和淮山干大多经过硫磺熏蒸<sup>[30]</sup>,葡萄酒中可添加亚硫酸盐作抗氧化处理,因此这两类食品的检出率最高;腌渍菜选择配料中未添加乙酸的样品作为监测对象,未发现二氧化硫超限量添加的现象。

表3 98批次食品二氧化硫测定结果( $n=2$ )  
Table 3 Determination results of sulfur dioxide in 98 batches of food ( $n=2$ )

食品名称	抽样 数量	二氧化硫含量 范围/(mg/kg)	检出率 /%	超标率 /%
蜜饯凉果	20	未检出~512	75.0	5.0
干制蔬菜	8	60.3~1020	100.0	25.0
腌渍菜	15	未检出~46.2	53.3	0
生湿面制品	10	未检出	0	0
白糖及白糖制品	10	未检出	0	0
葡萄酒	5	15~152	100.0	0
炒货食品及坚果 制品	18	未检出~20.2	5.6	5.6
腐竹类	6	未检出~19.6	33.3	0
食用农产品 (水产类)	6	未检出	0	0
总计	98	未检出~1020	60.2	4.1

## 3 讨论与结论

本研究在国家标准方法的基础上,针对最普遍使用的酸碱滴定法,通过前处理条件优化,确认了称样量、盐酸溶液添加量与检测结果无关,具体条件可根据实验室自身情况设定。纯水添加量、高纯氮气流量、蒸馏时间和煮沸功率均影响方法的回收率,分析条件经优化后可获得满意的测定结果。方法拓宽了标准溶液的使用浓度,经统计学差异性验证,解决了过载滴定的痛点。加标实验有基质选择性,明确白砂糖和葡萄酒无本底干扰,可作为后期方法研究对象。同时,亚硫酸钠因其自身化学不稳定性,使用时必须现标定现用。冰乙酸已明确为食品的阳性干扰物,不应选择酸碱滴定法对含干扰物的食品进行检测。最后,方法引入全自动二氧化硫测定仪,具有非集成检测装置无法比拟的回收率和精密度优势,适用于食品中二氧化硫项目的大批量检测。在实际样品检测中发现,干百合和淮山干的不合格发现率较高,污染超标问题较严重,建议有关部门进一步加强蔬菜干制品中二氧化硫残留量的风险监测工作,集中发现和排查风险隐患,进而指导企业开展食品原料验收,改进食品生产工艺,切实维护人民群众舌尖上的安全。

综上所述,本研究优化并建立自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫的分析方法,相比于GB 5009.34—2022第一法,本方法自动化程度高,前处理条件明确,准确性高、重复性好,特别提出过载滴定的解决方案,明确乙酸添加剂为阳性干扰物,限制了国家标准的适用范围,该方法能为食品安全监管工作提供准确、高效、科学的技术支持,可为国家标准的修订提供重要参考意见。

## 参考文献

- [1] 李宝庆,梁欣,韦婉琪,等.葡萄酒物流及贮藏保鲜包装技术研究现状与展望[J].包装工程,2023,44(23):94-102.  
LI BQ, LIANG X, WEI WQ, et al. Research status and prospect of grape logistics, storage and preservation packaging technology [J]. Packag Eng, 2023, 44(23): 94-102.
- [2] 姜丽巍,吴斌,魏佳,等.二氧化硫对采收葡萄果皮酚类物质合成及其抗氧化能力的调控作用[J].现代食品科技,2023,39(12):169-177.  
JIANG LW, WU B, WEI J, et al. Regulatory effect of sulfur dioxide on the synthesis of phenolic substances and antioxidant capacity of postharvest grape peel [J]. Mod Food Sci Technol, 2023, 39(12): 169-177.
- [3] 陈晓磊,邓高琼,王硕,等.二氧化硫残留量检测新方法研究进展[J].化学试剂,2021,43(12):1668-1676.  
CHEN XL, DENG GQ, WANG S, et al. Advances in new methods for detection of sulfur dioxide residues [J]. Chem Reagen, 2021, 43(12): 1668-1676.
- [4] 刘志荣,张明童,张平,等.高效液相色谱法同时测定白芷药材中的9种香豆素成分及其质量分析[J].化学试剂,2022,44(10):1513-1518.

- LIU ZR, ZHANG MT, ZHANG P, *et al.* Simultaneous determination and quality analysis of nine coumarins in angelica dahurica by high performance liquid chromatography [J]. *Chem Reagen*, 2022, 44(10): 1513–1518.
- [5] 胡爱军, 王威, 于作昌, 等. 超高压技术在果品加工中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2024, 45(2): 212–217.
- HU AIJ, WANG W, YU ZC, *et al.* Research progress on application of ultra-high pressure technology in fruit processing [J]. *Food Res Dev*, 2024, 45(2): 212–217.
- [6] 陈健敏, 冉梦楠, 王美霞. 亚硫酸盐在食品中的研究进展[J]. *核农学报*, 2021, 35(7): 1639–1647.
- CHEN JM, RAN MN, WANG MX. Research progress of sulfites in food [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2021, 35(7): 1639–1647.
- [7] MAGED Y, GABRIELE A, LAURENCE C, *et al.* Follow-up of the re-evaluation of sulfur dioxide (E 220), sodium sulfite (E 221), sodium bisulfite (E 222), sodium metabisulfite (E 223), potassium metabisulfite (E 224), calcium sulfite (E 226), calcium bisulfite (E 227) and potassium bisulfite (E 228) [J]. *EFSA J*, 2022, 20(11): 7594.
- [8] 曹烁, 曾鸿林, 周佳欣, 等. 碳点增敏的流动注射化学发光法测定食品中二氧化硫的含量[J]. *大学化学*, 2023, 38(2): 170–176.
- CAO S, ZENG HL, ZHOU JX, *et al.* Determination of SO<sub>2</sub> in food by flow injection chemiluminescence with carbon dots as sensitizer [J]. *Univ Chem*, 2023, 38(2): 170–176.
- [9] 高旭辉, 吉雪梅, 郭峰, 等. 热脱附气相色谱法测定氮中痕量二氧化硫[J]. *分析实验室*, 2022, 41(4): 436–439.
- GAO XH, JI XM, GUO F, *et al.* Determination of trace sulfur dioxide in nitrogen by thermal desorption gas chromatography [J]. *J Anal Lab*, 2022, 41(4): 436–439.
- [10] 黄丽, 孙琦, 蒙舒婷, 等. 顶空-气相色谱法快速测定米粉中的二氧化硫残留量[J]. *质量安全与检验检测*, 2022, 32(3): 49–52.
- HUANG L, SUN Q, MENG ST, *et al.* Rapid determination of sulfur dioxide residue in noodles by headspace gas chromatography [J]. *Qual Saf Inspect Test*, 2022, 32(3): 49–52.
- [11] 张志远, 宋辉, 朱昱. 顶空气相色谱-质谱联用法测定食品中的亚硫酸盐含量[J]. *山东化工*, 2022, 51(21): 142–146.
- ZHANG ZY, SONG H, ZHU Y. Determination of sulfite in food by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Shandong Chem Ind*, 2022, 51(21): 142–146.
- [12] 潘小恒. 菊花中二氧化硫的含量测定分析[J]. *现代食品*, 2023, 29(8): 195–198.
- PAN XH. Analysis on determination of sulfur dioxide content in chrysanthemums [J]. *Mod Food*, 2023, 29(8): 195–198.
- [13] MU L, LI G, KANG Q, *et al.* Determination of sulfur dioxide in food by liquid chromatography with pre-column derivatization [J]. *Food Control*, 2022, 132: 108500.
- [14] YANG LWX, HU GH, HUANG YL, *et al.* Simple and sensitive determination of sulfites in Chinese herbal teas by ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Anal Methods-UK*, 2022, 14(29): 2849–2856.
- [15] NUTNAREE F, THITAPORN S, NATTAPONG C, *et al.* Contactless conductivity sensor as detector for microfluidic paper-based analytical device with application to unique rapid method for quantifying sulfite preservative [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2021, 339: 129838.
- [16] YUAN GQ, ZHOU LY, YANG QM, *et al.* Rational development of a new reaction-based ratiometric fluorescent probe with a large stokes shift for selective detection of bisulfite in tap water, real food samples, onion tissues, and zebrafish [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(16): 4894–4902.
- [17] JING YJ, FENG CF, CUI RY, *et al.* A compact portable photoacoustic sensor for sub-ppm level SO<sub>2</sub> detection with a DUV-LED and a non-resonant photoacoustic cell [J]. *Front Phys-Lausanne*, 2023, 11: 1328256.
- [18] MI WX, SHEN TR, GUO XW, *et al.* Ratiometric quantification and visual detection of sulfur dioxide residues using a coumarin-derived fluorescent probe [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2023, 395: 134459.
- [19] WANG C, FU LF, YANG S, *et al.* Infrared spectroscopy of stepwise hydration motifs of sulfur dioxide [J]. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13(24): 5654–5659.
- [20] LI LY, ZHAO H, NI N, *et al.* Study on the origin of linear deviation with the Beer-Lambert law in absorption spectroscopy by measuring sulfur dioxide [J]. *Spectrochim Acta A*, 2022, 275: 121192.
- [21] 刘佩, 林秋凤, 刘丹丹, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(6): 2424–2428.
- LIU P, LIN QF, LIU DD, *et al.* Determination of residue of sulfur dioxide in food matrices by ion chromatography and redox titration [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(6): 2424–2428.
- [22] 赵金利, 林泽珊, 黎颖欣, 等. 全自动蒸馏-离子色谱法测定香辛料中二氧化硫残留量[J]. *食品科技*, 2022, 47(10): 293–298.
- ZHAO JL, LIN ZS, LI YX, *et al.* Determination of sulfur dioxide in spices by automatic distillation-ion chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 47(10): 293–298.
- [23] 张亚文, 陈卓. 甲醛法测定空气中二氧化硫影响因素分析[J]. *油气田环境保护*, 2021, 31(2): 48–50, 56.
- ZHANG YW, CHEN Z. Analysis of affecting factors for determination of SO<sub>2</sub> in ambient air by formaldehyde method [J]. *Oil Gas Field Environ Prot*, 2021, 31(2): 48–50, 56.
- [24] 谭春蓉, 罗长琴, 熊双. 充氮蒸馏-离子色谱法测定香菇中二氧化硫残留量[J]. *食品科技*, 2022, 47(2): 299–303.
- TAN CR, LUO CQ, XIONG S. Determination of sulfur dioxide residues in lentinus edodes by distillation of filling nitrogen and ion chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2022, 47(2): 299–303.
- [25] 圣志存, 常海洋, 赵安琪, 等. 蝇蛹制备壳聚糖/壳寡糖脱蛋白工艺、理化性质与抗菌活性研究[J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(9): 167–173.
- SHEGN ZC, CHANG HY, ZHAO ANQ, *et al.* Deproteinization process of chitosan/oligochitosan from fly pupae and their physicochemical properties and antibacterial activity [J]. *China Food Addit*, 2023, 34(9): 167–173.
- [26] SU XF, LI F, GONG YF, *et al.* Physical and chemical properties of soy protein isolates treated with sodium sulphite under low temperature extrusion [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2021, 56(9): 4559–4567.
- [27] 李翠翠, 周庆峰, 陆啟玉, 等. 面粉中二硫键变化对面条品质的影响研

- 究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(4): 76–80.
- LI CC, ZHOU QF, LU QY, *et al.* Effect of disulfide bond change in flour on noodle quality [J]. *Cere Oils*, 2022, 35(4): 76–80.
- [28] 韦联琦, 胡世卓. 基于洗涤塔设计的二氧化硫洗涤冷却工艺[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(8): 77–79, 83.
- WEI LQ, HU SZ. Design of sulfur dioxide washing and cooling process based on scrubber design [J]. *Technol Dev Chem Ind*, 2023, 52(8): 77–79, 83.
- [29] 宋金丽, 高全利, 冯亮, 等. 酱腌菜中二氧化硫残留量的检测方法探讨[J]. 现代食品, 2023, 29(6): 189–192.
- SONG JL, GAO QL, FENG L, *et al.* Discussion on the detection method of sulfur dioxide residue in pickled vegetables [J]. *Mod Food*, 2023, 29(6): 189–192.
- [30] 赵磊, 赵艳, 刘丽, 等. 药食同源品百合、银耳二氧化硫残留量测定及健康风险评估[J]. 特产研究, 2022, 44(2): 98–101, 120.

ZHAO L, ZHAO Y, LIU L, *et al.* Determination of the sulfur dioxide residues in *Lilii bulbos* and *Tremella fuciformis* and their health risk assessment [J]. *Spec Wild Economic Anim Plant Res*, 2022, 44(2): 98–101, 120.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

## 作者简介



陈晓鹏, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。  
E-mail: peng609@126.com