

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240607004

瓜子等不同食品中二氧化硫假阳性的快速验证及 实际应用分析

康茂约, 隋玉洁, 倪赞, 陈芳芳, 张崇生*

(温州市食品药品检验科学研究院, 温州 325000)

摘要: **目的** 探究快速验证瓜子等不同食品中二氧化硫假阳性及实际应用分析。**方法** 对快速验证法采取空白实验、检出限和定量限验证、加标回收、精密度实验、阳性样品不同方法比对等方式进行方法学验证, 以确保该方法的可行性。同时以瓜子等食品为研究对象, 用快速验证法对 GB 5009.34—2022《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》中酸碱滴定法检出的阳性样品进行验证, 并与 GB 5009.34—2022 离子色谱法的验证结果进行比对, 最后对上述假阳性的可疑性成因进行了初步探讨分析。**结果** 快速验证法能快速、有效地验证 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法的假阳性现象, 验证结果与 GB 5009.34—2022 离子色谱法一致。研究发现 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法检测瓜子、黑木耳干出现假阳性的概率较高, 部分辣椒、八角等香辛料、酱腌菜、黄花菜干等蔬菜干制品、代用茶、其他炒货类等也会出现假阳性现象。**结论** GB 5009.34—2022 酸碱滴定法检测瓜子等食品二氧化硫会出现不同程度的微量检出现象, 当结果不确定时, 可用本研究的快速验证法进行快速验证, 该法验证结果稳定可靠, 较 GB 5009.34—2022 其他验证方法验证效率更高、更快。

关键词: 二氧化硫; 假阳性; 快速验证; 酸碱滴定; 离子色谱法

Rapid verification of sulfur dioxide false positives in different foods such as melon seeds and analysis of practical applications

KANG Mao-Yue, SUI Yu-Jie, NI Zan, CHEN Fang-Fang, ZHANG Chong-Sheng*

(Wenzhou Institute for Food and Drug Control, Wenzhou 325000, China)

ABSTRACT: Objective To explore the rapid verification of sulfur dioxide false positive in different foods such as melon seeds and practical application analysis. **Methods** The method of rapid verification was validated by blank experiment, limit of detection and limit of quantification verification, label recovery, precision experiment and comparison of different methods of positive samples to ensure the feasibility of the method. At the same time, melon seeds and other foods were taken as objects, and the positive samples detected by acid-base titration in GB 5009.34—2022 *National standards for food safety-Determination of sulfur dioxide* were verified by rapid verification method, and compared with the verification results of GB 5009.34-2022 ion chromatography. Finally, the suspicious causes of the above

基金项目: 温州市重大科技创新攻关项目(ZN2021002)、温州市基础性农业科技项目(N20240017)

Fund: Supported by the Major Science and Technology Innovation Projects in Wenzhou City (ZN2021002), and the Wenzhou Basic Agricultural Science and Technology Project (N20240017)

*通信作者: 张崇生, 硕士, 主任药师, 主要研究方向为食品药品质量安全分析。E-mail: 1018763742@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Chong-Sheng, Master, Chief Pharmacist, Wenzhou Institute for Food and Drug Control, Nanyang Road, Yaoxi Street, Longwan District, Wenzhou 325000, China. E-mail: 1018763742@qq.com

false positives were discussed and analyzed. **Results** The rapid verification method could quickly and effectively verify the false positive phenomenon of acid-base titration by GB 5009.34—2022, and the verification results were consistent with that of ion chromatography by GB 5009.34—2022. The study found that GB 5009.34—2022 acid-base titration method had a higher probability of false positive in the detection of melon seeds and black dried fungus, and some spices such as chili pepper, star anise, dried vegetable products such as pickled vegetables, dried daylily, substitute tea, and other fried goods would also appear false positive phenomenon. **Conclusion** GB 5009.34—2022 acid-base titration method will detect sulfur dioxide in foods such as melon seeds to varying degrees. When the results are uncertain, the rapid verification method in this paper can be used for rapid verification. The verification results of this method are stable and reliable, and the verification efficiency is higher and faster than other verification methods in GB 5009.34—2022.

KEY WORDS: sulfur dioxide; false positive; rapid verification; acid-base titration; ion chromatography

0 引言

二氧化硫(sulfur dioxide, SO₂)作为一种食品添加剂被广泛地应用在食品加工中,其作用主要为漂白、抗氧化、防腐、抑菌和护色等^[1-2]。SO₂主要以亚硫酸盐形式添加于食品中(主要有焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠等)或采用硫磺熏蒸食品 2 种方式^[2]。长期摄入 SO₂ 超标的食品会引起恶心、呕吐等胃肠道反应,严重时极大地影响身体健康^[2-4]。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定 SO₂ 添加剂只限于食用菌干制品、水果干类、蜜饯凉果、腌制蔬菜、葡萄酒等 31 类产品;硫磺熏蒸只限于水果干类、蜜饯凉果、干制蔬菜、八角等 8 类产品。上述产品可在安全范围内正常添加使用,除此之外,其他食品不允许被检出 SO₂ 残留^[5]。

食品中 SO₂ 常见的检测方法有滴定法^[6]、比色法^[6]、离子色谱法^[7]、液相色谱法^[8-10]、气相色谱法^[11-12]、电化学法^[13]、光谱法^[14-17]等。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规定了食品中 SO₂ 的检测方法,第一法酸碱滴定法通常被默认为仲裁法,该法仪器简单、操作简便,被各级实验室优先考虑采用。本研究经过对不同食品 SO₂ 残留量进行长期跟踪检测,发现酸碱滴定法在测定不同食品中 SO₂ 残留量时出现一定程度的不适用性^[18],其原因是蒸馏时间较长导致样品中其他有机酸等挥发物也被同步蒸出,对后续滴定产生较大干扰,容易出现微量检出的假阳性现象,对检测结果的正确研判带来干扰,给食品安全监管增加难度。出现假阳性现象时需用不同的方法进行验证确认,常见方法是采用 GB 5009.34—2022 第三法离子色谱法进行复测,然而第三法离子色谱法采取水蒸气蒸馏提取,其前处理方式与酸碱滴定法不一致,需 2 套不同提取装置,故再用第三法进行假阳性验证费时费力^[19]。

为更快速、更方便地验证酸碱滴定法的检测结果,本研究提出用快速验证法进行验证确认,对该方法进行方法学验证^[20],同时以瓜子为例,用快速验证法对 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法检出的阳性样品进行验证,并与 GB 5009.34—2022 离子色谱法的验证结果进行比对,最后对造成瓜子假阳性的可疑性成因进行了初步探讨分析,最终将此方法应用在其他食品(其他炒货类、香辛料类、黑木耳干、酱腌菜、蜜饯、代用茶、蔬菜干制品、水产干制品、水果干制品、生湿面制品、饼干等)SO₂ 检测过程中,为酸碱滴定法测定不同食品 SO₂ 残留量的不适用性提供解决方案,为食品安全监管提供理论和数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

NIONEX ICS-2100 DIONEX AQUION 离子色谱仪、Dionex EGC III KOH 淋洗液[赛默飞世尔(上海)分析仪器有限公司]; Mill-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); BSA223S 电子天平(感量 0.01 g, 德国赛多利斯公司); ST106-1RW SO₂ 测定仪(由原 ST106-1RW 改造, 济南盛泰电子科技有限公司); ST109D 一体化水蒸气蒸馏仪(济南盛泰电子科技有限公司)。

盐酸(分析纯, 36%~38%, 浙江中星化工试剂有限公司); 30%过氧化氢(H₂O₂)(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 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); 硫酸根溶液标准物质(1000 μg/L, 中国计量科学研究院); 亚硫酸根标准物质(1000 μg/L, 坛墨质检科技股份有限公司)。

1.2 实验材料

各种类型瓜子、其他炒货类、香辛料(辣椒干、辣椒粉、八角、姜粉等)、黑木耳干、酱腌菜、黄花菜干等蔬菜

干制品、代用茶、水产干制品(烤虾、烤黄鱼等)、蜜饯、水果干制品、生湿面制品、饼干等样品来源于食品生产企业抽样、菜市场抽样、淘宝购买等。

1.3 实验方法

1.3.1 快速验证法实验

(1) 试样前处理

按照 GB 5009.34—2022 第一法酸碱滴定法进行试样前处理和试样测定, 取滴定吸收液, 用纯水定容至 100 mL, 过 1 mL CNW IC-Guard C₁₈ 净化小柱或者 Dionex OnGuard 1cc RP 离子小柱, 过 0.45 μm 或 0.22 μm 水系滤膜, 回收样品, 定容后待测。

(2) 仪器色谱条件

Thermo Dionex IonPac AS 11 阴离子交换分析柱 (250 mm×4 mm), Thermo Dionex IonPac AG 11 阴离子保护柱 (50 mm×4 mm), 柱温 30°C, 洗脱流速 1.0 mL/min, 20 mmol KOH 淋洗液等度洗脱 20 min, 抑制器电流 50mA, 进样量 100 μL。

(3) 标准曲线的制作

将硫酸根离子标准溶液(1000 μg/mL)稀释 10 倍, 再配成质量浓度依次为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0 μg/mL 的溶液, 按照 1.3.1(2) 色谱条件测定标准系列, 以测得峰面积对目标物质量浓度绘制标准曲线。

样品中 SO₂ 的含量结果计算见式(1):

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times f}{m} \times 0.6669 \quad (1)$$

公式中: X——样品中 SO₂ 的含量, mg/kg; C——测定用试样中硫酸根的质量浓度, mg/L; C₀——试剂空白中硫酸根的质量浓度, mg/L; V——试样定容体积, 为 100 mL; m——试样称样质量, g; f——稀释倍数。

1.3.2 空白实验

按照 1.3.1 对不同批次的 H₂O₂ 试剂(按照 GB 5009.34—2022 浓度配制为 3%)进行本底值测试以及空白实验, 比较差异性。

1.3.3 检出限与定量限的验证

以纯空白样品为本底基质, 测 10 次空白样品, 取空白平均值, 求得标准偏差(standard deviation, SD), 以样品空白平均值+3 倍的 SD 作为方法检出限(limit of detection, LOD), 以样品空白值平均值+10 倍的 SD 作为方法定量限(limit of quantitation, LOQ)。

1.3.4 加标回收实验

以纯空白样品为本底基质, 通过添加不同量的亚硫

酸根做加标回收实验, 着重考察 10~30 mg/kg 的加标回收率。

1.3.5 不同方法测定阳性样品

对不同阳性样品(蜜饯、瓜子、芋头、香辛料等)分别用本研究快速验证法、GB 5009.34—2022 酸碱滴定法和 GB 5009.34—2022 离子色谱法进行测定, 比较测定结果。

1.3.6 精密度测试

用快速验证法对不同的样品进行重复性实验, 并计算两次独立测试结果的绝对差值与算数平均值比值关系。

1.3.7 实际应用

对不同类型的生瓜子和不同风味的熟瓜子进行跟踪检测, 用快速验证法对 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法的假阳性瓜子进行验证, 并与 GB 5009.34—2022 离子色谱法进行结果比较。对各种风味的其他炒货类(各种口味花生、蚕豆)、香辛料(辣椒干、辣椒粉、八角、姜粉等)、黑木耳干、各种酱腌菜(榨菜丝、榨菜片等)等 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法易出现假阳性的食品进行跟踪检测, 用快速验证法对上述样品进行验证, 并与 GB 5009.34—2022 离子色谱法进行结果比较。

1.4 数据处理

各数据参照 GB 5009.34—2022 方法计算, 结果以平均值表示。所有的统计数据表格采用 WPS Office 2019 进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 快速验证法验证

2.1.1 空白实验结果

取不同批次配制的 3% H₂O₂ 溶液按照 1.3.1 直接上机进行本底值测试, 同时将本底值与空白样品的检测结果进行比较分析。通过表 1 结果发现不同批次配制的 3% H₂O₂ 溶液本底差异较小, 与空白样品检测结果基本一致, 可以得出空白实验中 SO₄²⁻ 的引入主要来源于 H₂O₂ 试剂本底。

2.1.2 LOD 与 LOQ 的验证

研究发现试样液中待测物质保留时间与标准工作溶液中 SO₄²⁻ 保留时间一致, 根据表 2 结果与 1.3.3 得出 LOD 为 1.50 mg/kg, LOQ 为 3.97 mg/kg。

2.1.3 加标回收率

从表 3 试样结果表明快速验证法和 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法加标回收率基本一致, 并且同

表 1 试剂本底和样品空白的 SO₄²⁻ 浓度
Table 1 SO₄²⁻ concentration of reagent background and sample blank

H ₂ O ₂ 试剂本底的 SO ₄ ²⁻ 质量浓度/(μg/mL)						空白实验的 SO ₄ ²⁻ 质量浓度/(μg/mL)
批次 1	批次 2	批次 3	批次 4	批次 5	批次 6	平均值
2.5552	2.0163	2.3986	2.4012	2.2949	2.4002	2.5707

表 2 LOD 与 LOQ (mg/kg)
Table 2 LOD and LOQ (mg/kg)

结果										SD	LOD	LOQ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
0.983	0.223	0.401	0.817	0.433	0.892	0.396	0.019	0.000	0.191	0.354	1.50	3.97

步。这是由于两个方法前处理一致, 前处理对回收率影响较大, GB 5009.34—2022 酸碱滴定法回收率低时则快速验证法相应回收率也偏低。

2.1.4 不同方法测定阳性样品结果比对

收集不同的阳性样品, 分别用 3 种方法进行检测, 表 4 结果表明在不同浓度的阳性样品中, 快速验证法与 GB 5009.34—2022 酸碱滴定法、GB 5009.34—2022 离子色谱法结果基本一致。

2.1.5 精密度实验

用快速验证法对不同的样品进行重复性实验, 表 4 结果表明该法在不同浓度的样品中精密度符合 GB

5009.34—2022 标准中规定的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10% 要求。

2.2 实际应用检测结果

2.2.1 不同类型瓜子的检测应用

用不同方法对各种风味的不同品牌瓜子进行 SO₂ 残留量分析检测, 表 5 研究结果表明酸碱滴定法检测结果在 13~30 mg/kg 之间(定量限为 10 mg/kg, 下同), 阳性检出率几乎为 100%。经快速验证法验证确认后, 发现结果均未检出, 与 GB 5009.34—2022 离子色谱法验证结果一致。

表 3 不同方法加标回收率
Table 3 Recovery rates of spiking with different methods

SO ₃ ²⁻ 质量浓度 /(μg/mL)	SO ₃ ²⁻ 添加量 /μL	加标含量(以 SO ₃ ²⁻ 计) /μg	加标含量换算 为以 SO ₂ 计/μg	加标回收率/%	
				GB 5009.34—2022 酸碱滴定法	快速验证法
1000	125	125	100	70.6~111.8	67.1~109.0
	250	250	200	84.2~110.2	79.3~105.1
	375	375	300	93.0~109.8	90.5~108.4
	625	625	500	90.2~108.5	93.7~97.5
	1250	1250	1000	92.1~99.8	91.0~98.4

表 4 不同方法阳性样品实测
Table 4 Actual measurement of positive samples using different methods

项目	GB 5009.34—2022 酸碱 滴定法结果/(mg/kg)	GB 5009.34—2022 离子色 谱法结果/(mg/kg)	快速验证法结果/(mg/kg)			
			平行 1	平行 2	平均值	精密度/%
蜜饯 1	18.8	17.9	17.8	18.1	18.0	1.67
瓜子	48.1	47.5	47.6	48.0	47.8	0.84
芋头	59.6	61.1	60.8	60.4	60.6	0.66
香辛料 1	104.0	100.0	102.0	105.0	104.0	2.90
蜜饯 2	208.0	224.0	218.0	217.0	217.5	0.46
香辛料 2	272.0	258.0	260.0	266.0	263.0	2.28
蜜饯 3	454.0	466.0	459.0	452.0	456.0	1.54

表 5 不同类型熟瓜子假阳性的验证应用
Table 5 Verification and application of false positives in different types of ripe melon seeds

类型	食品	酸碱滴定法检测结果	快速验证法验证结果	离子色谱法验证结果	配料
		/(mg/kg)	/(mg/kg)	/(mg/kg)	
原味瓜子	原味瓜子	13.1~25.8	未检出	未检出	葵花籽、食用盐
	五香味瓜子	13.5~24.0			
风味瓜子	核桃味瓜子	15.1~23.2			除了葵花籽、食用盐, 还外加白砂糖、各种香辛料和食品添加剂, 食用香精等
	打手瓜子	20.5~27.8	未检出	未检出	
	白葵花子	18.3~20.5			
	焦糖瓜子	19.2~20.3			
	不同口味南瓜子	15.0~20.7			

注: 未检出的结果以 LOQ 表示(如离子色谱法验证结果未检出, 其含义为按照 GB 5009.34—2022 检测结果为 <6 mg/kg), 下同。

本研究进一步对经过不同方式处理的生瓜子进行深入研究,表 6 结果表明酸碱滴定法在检测未经任何处理的纯生瓜子、经过简单自然晾晒干、机器简单烘焙但未炒制过的瓜子均存在低含量检出现象。经快速验证法验证确认后,发现结果均未检出,与 GB 5009.34—2022 离子色谱法验证结果一致。

由于酸碱滴定法是采用酸性条件微沸蒸馏、冷凝回流、用 H_2O_2 溶液吸收蒸馏物, SO_2 溶于吸收液被氧化生成硫酸,采用氢氧化钠标准溶液滴定 H^+ 离子,但该方法蒸馏时间较长导致样品中其他有机酸等可能被同步蒸出,对后续滴定产生较大干扰,容易出现假阳性。而离子色谱法反应体系中馏出液固定,仅 SO_4^{2-} 被检测,干扰较少。因此从表 5 可发现用酸碱滴定法检测瓜子存在一定的本底干扰,出现一定的不适性,需要用不同方法再次进行验证确认。

2.2.2 其他食品的检测应用

用不同方法对各种风味的其他炒货类(各种口味花生、蚕豆)、香辛料(辣椒干、辣椒粉、八角、姜粉等)、黑木耳干、各种酱腌菜(榨菜丝、榨菜片等)进行 SO_2 残留量分析检测,表 7 结果表明酸碱滴定法检测黑木耳干结果在 175.6~271.9 mg/kg 之间,阳性概率为 100%,该值并非属于低 SO_2 残留,但经本文快速验证法和离子色谱法验证确认后,发现结果均未检出,实验已排除因盐酸被同步蒸出造成值偏大的干扰。

酸碱滴定法检测其他炒货类(各种口味花生、蚕豆)的假阳性样本结果基本在 12.5~29.3 mg/kg 之间,假阳性率大致为 50%左右。辣椒干、辣椒粉、八角等香辛料的假阳性样本检测结果基本在 10.2~23.6 mg/kg 之间,假阳性率大致为 50%左右。榨菜丝、榨菜片等酱腌菜的假阳性样本检测结果基本在 13.4~22.5 mg/kg 之间,上述样品经快速验证法验证确认后,发现结果均未检出,与 GB 5009.34—2022 离

子色谱法验证结果一致。

除了上述食品外,本研究还对蜜饯、代用茶、蔬菜干制品(黄花菜干)、水产干制品(烤虾、烤黄鱼等)、水果干制品、生湿面制品、饼干等易添加 SO_2 添加剂或易被硫磺熏制的食品进行跟踪检测,发现部分代用茶、黄花菜干、烤虾等也都出现上述假阳性现象,经快速验证法验证确认后,发现结果均未检出,与 GB 5009.34—2022 离子色谱法验证结果一致。

2.3 出现假阳性的可疑性分析

2.3.1 瓜子中假阳性的可疑性成因分析

用酸碱滴定法对不同类型熟、生瓜子跟踪检测发现该法受瓜子的本底干扰较大,假阳性概率几乎为 100%。原因是瓜子本身含有挥发性芳香物质(如不饱和脂肪酸等酸类、烯烃类、酮醛类等)^[21],其油脂尤其是散装瓜子极易发生氧化酸败产生醛、酮、酸类等物质^[21-22],上述部分易挥发的物质在加热蒸馏过程中被同步蒸出,被 H_2O_2 氧化为酸性物质,干扰酸碱滴定结果,极易形成假阳性。

2.3.2 其他食品假阳性的可疑性成因分析

黑木耳干用酸碱滴定法检测时,本底干扰较大,阳性概率为 100%,且结果相对较高。有研究发现黑木耳干中含有除亚硫酸盐外的其他含硫成分^[23]或醛、酮、酚等芳香成分^[24],在高温酸性环境条件下易分解或生成中间产物被 H_2O_2 氧化吸收,然后与 NaOH 反应,干扰滴定结果。但是根据快速验证法和 GB 5009.34—2022 离子色谱法确认结果可推断其生成物中并未含 SO_4^{2-} 。

各种口味花生、蚕豆等坚果炒货添加了各种香辛料(如蒜香等)和食用香精等易挥发物,加之其易发生氧化酸败产生醛、酮、酸类等物质干扰滴定结果,易出现假阳性,但假阳性概率相对瓜子较低。

表 6 不同类型生瓜子假阳性的验证应用
Table 6 Verification and application of false positives in different types of raw melon seeds

厂家	生瓜子类型	处理方式	酸碱滴定法检测结果/(mg/kg)	快速验证法验证结果/(mg/kg)	离子色谱法验证结果/(mg/kg)
四川德阳**有限公司	纯生瓜子	未处理过、含水分的	20.7	未检出	未检出
	生脆瓜子	简单晒干脱水(无水分)	19.6	未检出	未检出
安徽滁州洽**食品有限公司	7分生瓜子	烘焙温度低	20.3	未检出	未检出
	2分生瓜子	烘焙温度高	23.7	未检出	未检出
内蒙古***农业发展有限公司	生瓜子	生瓜子,脱水晒干过	22.0	未检出	未检出
内蒙古五原县**农民专业合作社	大颗精品 363 生瓜子	生瓜子,自然晾晒,水分 9 个多点	27.9	未检出	未检出
	小颗精品 363 生瓜子	生瓜子,自然晾晒,水分 9 个多点	26.9	未检出	未检出
	生油葵瓜子		25.2	未检出	未检出
内蒙古**食品有限责任公司	生小瓜子		31.6	未检出	未检出
	大颗粒 363 生瓜子	生瓜子,简单自然晒到 8 成干左右	27.3	未检出	未检出
	生南瓜子		13.2	未检出	未检出
	生红瓜子		13.1	未检出	未检出

注: *为隐藏商家信息,下同。

表 7 其他食品假阳性的验证应用
Table 7 Verification application of false positives in other foods

类型	食品	酸碱滴定法检测结果/(mg/kg)	快速验证法验证结果/(mg/kg)	离子色谱法验证结果/(mg/kg)	配料
花生制品	各种口味花生	13.0~29.3	未检出	未检出	花生、食用盐, 外加各种香辛料、食品添加剂、香精香料等
烘炒蚕豆	各种口味兰花豆	12.5~17.5	未检出	未检出	蚕豆、食用盐、外加各种香辛料、食品添加剂、香精香料等等
香辛料	辣椒干、辣椒粉	10.2、12.5、13.1、11.5	未检出	未检出	
	八角	12.6、12.3、11.5、13.2	未检出	未检出	
	姜粉	23.6、21.2	未检出	未检出	
干制食用菌	黑木耳干 1	175.6	未检出	未检出	
	黑木耳干 2	212.7	未检出	未检出	
	黑木耳干 3	217.8	未检出	未检出	
	黑木耳干 4	194.3	未检出	未检出	
	黑木耳干 5	231.0	未检出	未检出	
	黑木耳干 6	232.0	未检出	未检出	
	黑木耳干 7	271.9	未检出	未检出	
	黑木耳干 8	237.7	未检出	未检出	
	黑木耳干 9	175.6	未检出	未检出	
	黑木耳干 10	200.4	未检出	未检出	
酱腌菜	榨菜丝	15.8、20.1	未检出	未检出	除本身物质(如榨菜、菜梗、笋等)、食用油、食用盐外, 还外加各种香辛料(如大蒜、辣椒、姜)、各种食品添加剂(如乳酸、乙酸、柠檬酸等)、食用香料等
	榨菜片	13.4、17.4	未检出	未检出	
	笋丝咸菜	15.8、18.2	未检出	未检出	
	**菜梗	22.5、17.8	未检出	未检出	
	**脆笋	18.9	未检出	未检出	
	**鱼头剁椒	21.6	未检出	未检出	

辣椒干、辣椒粉、八角等香辛料出现假阳性的原因为香辛料富含醛、酮、酚等芳香成分^[25], 该类物质具有低沸点、不稳定、易挥发等特点, 在加热蒸馏过程中易被同步蒸出, 并在酸碱滴定过程中产生干扰导致 SO₂ 残留检出。部分香辛料类植物在生长过程会产生内源性含硫物质, 导致天然本底 SO₂ 生成, 应谨慎予以区别^[18,26-27]。而大蒜类物质, 由于其主要成分大蒜素(二烯丙基硫代亚磺酸酯)为有机硫化物, 在加热蒸馏时易形成干扰物, 需综合分析并谨慎研判^[23,28-29]。

酱腌菜在生产过程中会加入柠檬酸、乙酸、乳酸等酸性物质, 尤其乙酸极具挥发性, 酸碱滴定法检测时, 酸类物质会被同步蒸出, 影响滴定结果^[21]。研究人员对酱腌菜开展单因子变量实验时发现甲酸、冰乙酸、丙酸钙、双乙酸钠有检出 SO₂ 残留量, 尤其在酱腌菜产品中添加较高含量的冰乙酸等挥发性添加剂会影响 SO₂ 残留, 使结果偏高, 因而造成假阳性^[30]。

除了上述食品外, 本研究还对蜜饯、代用茶、蔬菜干制品(黄花菜干)、水产干制品(烤虾、烤黄鱼等)、水果干制品、生湿面制品、饼干等易添加 SO₂ 添加剂或易被硫磺熏制的食品和部分药食同源如铁皮石斛、山药等进行跟踪检测, 发现部分代用茶、黄花菜干、烤虾等也都出现上述假阳性现象, 均可通过本研究快速验证法进行验证确认, 验证结果与 GB 5009.34—2022 离子色谱法一致。

2.3.3 其他可能造成酸碱滴定法假阳性干扰的原因

除了样品基质本身的影响外, 以下因素也会引起假阳性。1. 样品制备不均匀或者制备时被污染; 2. 加热蒸馏时冷凝水温度过高, 冷却效果变差导致部分酸挥发物未被及时冷却而被 N₂ 带出; 3. 加热过猛, 氮气流速过大, 导致部分盐酸挥发出来; 4. 管路中高温部分使用硫化橡胶; 5. 高含量样品测试后, 未彻底清洗管路而造成残留; 6. 实验过程未做空白矫正等。本研究开展实验研究时均已排除上述可能存在的问题, 通过空白实验和阴性样品判断仪器无

异常,同时排除酸碱滴定法定量限附近数据结果不稳定、不准确的情况以防止应检而未检出。

3 结 论

酸碱滴定作为 SO₂ 新 GB 5009.34—2022 第一法被广泛应用,但在部分食品检测过程中却存在不适用性,出现假阳性现象,尤其当检测结果处于定量限边缘值或不确定时需用不同方法做进一步确证。本研究已验证快速验证法可用于上述食品假阳性验证确认的可行性,且该法与酸碱滴定法在前处理上保持一致,消除因不同前处理操作引起的误差,省时省力,可以作为快速验证假阳性的方法。总之,检测不同食品 SO₂ 残留量时需结合样品特性、标签标识、生产工艺等综合考虑选择合适的检测方法并做综合判断,防止误判、错判、漏判。

参考文献

- [1] CHAGAS R, LAIA CA, FERREIRA RB, *et al.* Sulfur dioxide induced aggregation of wine thaumatin-like proteins: Role of disulfide bonds [J]. *Food Chem*, 2018, 259: 166–174.
- [2] LI ZB, HUANG J, WANG L, *et al.* Novel insight into the role of sulfur dioxide in fruits and vegetables: Chemical interactions, biological activity, metabolism, applications, and safety [J]. *Critical Rev Food Sci Nut*, 2023. DOI: 10.1080/10408398.2023.2203737
- [3] LI XB, ZHAO XY, LIU HY, *et al.* Dietary exposure assessment of sulfur dioxide residue in edible fungi by monte carlo simulation [J]. *Shipin Kexue/Food Sci*, 2020, 41(12): 298–304.
- [4] HE XH, WU RP, TAN MQ, *et al.* Enshi sulfur dioxide residues in food risk assessment [J]. *E3S Web Confer*, 2020, 189: 15.
- [5] SAGHA FI, MARYA M, SHARIATIFAR NABI, *et al.* Analysis and probabilistic health risk assessment of some trace elements contamination and sulphur dioxide residual in raisins [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2023, 103(19): 8401–8415.
- [6] 陈晓鹏, 黄高琳, 吴瑞岩. 自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(9): 232–239.
CHEN XP, HUANG GL, WU RY. Determination of sulfur dioxide in food by automatic nitrogen-filled distillation and acid-base titration [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(9): 232–239.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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]. *质量与安全检验检测*, 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.
- [12] 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.
- [13] 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]. *Sens Actuators B Chem*, 2021, 339: 129838.
- [14] JING YJ, FENG CF, CUI RY, *et al.* A compact portable photoacoustic sensor for sub-ppm level SO₂ detection with a DUV-LED and a non-resonant photoacoustic cell [J]. *Front Phys-Lausanne*, 2023, 11: 1328256.
- [15] MI WX, SHEN TR, GUO XW, *et al.* Ratiometric quantification and visual detection of sulfur dioxide residues using a coumarin-derived fluorescent probe [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2023, 395: 134459.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 冯亮, 高全利, 宋金丽, 等. 滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析[J]. *食品安全导刊*, 2023, (25): 38–41.
FENG L, GAO QL, SONG JL, *et al.* Analysis of the unavailability and reasons for the titration method for determining sulfur dioxide in food [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023, (25): 38–41.
- [19] 王于敏. 千百合中二氧化硫测定[J]. *食品安全导刊*, 2023, (36): 65–67.
WANG YM. Determination of sulfur dioxide in dried lilies [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023, (36): 65–67.
- [20] 宋金丽, 项怡. 离子色谱法测定食品中二氧化硫的方法学验证[J]. *中国食品工业*, 2023, (6): 79–81, 85.
SONG JL, XIANG Y. Methodological validation of ion chromatography for the determination of sulfur dioxide in food [J]. *China Food Ind*, 2023, (6): 79–81, 85.
- [21] 刘梅. 2017—2019 年太仓市坚果炒货类过氧化值和酸价的测定结果分析[J]. *现代食品*, 2021, (9): 165–167.
LIU M. Analysis and determination of peroxide value and acid value in roasted seeds and nuts in taicang from 2017 to 2019 [J]. *Mod Food*, 2021, (9): 165–167.
- [22] 赵华锋. 原香味葵花子贮存中的酸败机制及控制技术[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
ZHAO HF. Research on rancidity and control technology of original flavor sunflower seed during storage [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2007.
- [23] 罗晓, 郭晓艳, 张晓敏, 等. 食品中亚硫酸盐检测方法研究进展[J]. *食*

- 品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2611–2616.
- LUO X, GUO XY, ZHANG XM, *et al.* Research progress on the determination methods of sulfite in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(9): 2611–2616.
- [24] 李娜, 吕爽, 董建国, 等. 常见食用菌营养成分及风味物质分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(18): 441–448.
- LI N, LV S, DONG JG, *et al.* Analysis of nutritional components and volatile flavor compounds in common edible fungi [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2023, 44(18): 441–448.
- [25] 李芳, 李洪军, 李少博, 等. 天然香辛料的功能特性及其在肉与肉制品中的应用研究现状[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(20): 274–281.
- LI F, LI HJ, LI SB, *et al.* The functional properties of natural spices and their application in meat and meat products: A review [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(20): 274–281.
- [26] 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.
- [27] 冯杨, 单义琴, 杨晓勤, 等. 香辛料中二氧化硫的本底研究[J]. *食品安全导刊*, 2023, (15): 57–59.
- FENG Y, SHANG YQ, YANG XQ, *et al.* Background study on sulfur dioxide in spices [J]. *China Food Saf Magaz*, 2023, (15): 57–59.
- [28] 范波, 蔡隸, 王鹏, 等. 加热方式对大蒜挥发性物质的影响[J]. *中国调味品*, 2022, 47(3): 72–77.
- FANG B, CAI Y, WANG P, *et al.* Effects of heating methods on volatile compounds in garlic [J]. *China Cond*, 2022, 47(3): 72–77.
- [29] ROBBINS C, KATHERINE SJ, LOWRI S. Comparison of multiple methods for the determination of sulphite in *Allium* and *Brassica* vegetables, food additives and contaminants-part A chemistry, analysis, control, exposure and risk assessment [J]. *Food Addit Contam Part A*, 2016, 33(10): 1509–1517.
- [30] 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.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



康茂约, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全分析。

E-mail: 103957811@qq.com



张崇生, 硕士, 主任药师, 主要研究方向为食品药品质量安全分析。

E-mail: 1018763742@qq.com