

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240819001

不同检测方法测定食品中二氧化硫残留量的比较研究

林 妮¹, 林起辉¹, 张建莹^{1*}, 张诗华¹, 潘 清¹, 陈润梅¹, 杨丽丹¹, 黄景鸿¹

(深圳海关食品检验检疫技术中心, 深圳 518000)

摘 要: **目的** 比较不同检测方法测定食品中二氧化硫残留量的一致性和差异性。**方法** 本研究比较了碘量法、酸碱滴定法、离子色谱法、盐酸副玫瑰苯胺比色法和间断化学分析法 5 种检测方法测定食品中二氧化硫残留量的适用性、检出限、准确性, 并采用 5 种检测方法测定市售食品样品。**结果** 5 种检测方法的检出限、定量限均不高于 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中规定的限量要求, 且加标回收率和精密度均满足 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》要求。其中, 对于固体和半流体样品而言, 盐酸副玫瑰苯胺比色法、离子色谱法和间断化学分析法的定量限低于人工蒸馏滴定方法。5 种测定方法的准确度均能满足质控要求。但是离子色谱法和间断化学分析法的检测结果更接近质控样品的参考值。碘量法和酸碱滴定法不适用于八角等香辛料和香菇等食用菌中二氧化硫残留量的测定。配料中含有冰乙酸、乳酸、脱氢乙酸等有机酸添加剂的食品不适合采用酸碱滴定法测定其中的二氧化硫残留量。盐酸副玫瑰苯胺比色法自动程度低, 分析速度慢, 检测精度及准确度受人为因素影响大, 且所使用的浸提液四氯汞钠毒性较大, 对人体安全和环境影响较大, 建议尽量避免使用。间断化学分析法和离子色谱相比其他方法, 具有较高灵敏度, 且自动化水平高, 适用于大批量食品样品中二氧化硫残留量分析检测。**结论** 在实际检测中应根据样品类别及检测的实际情况选择合适的检测方法, 以减少方法差异引起判定错误。

关键词: 二氧化硫残留量; 碘量法; 酸碱滴定法; 离子色谱法; 盐酸副玫瑰苯胺比色法; 间断化学分析法; 方法比较研究

Comparative study on determination of sulfur dioxide residues in food by different detection methods

LIN Ni¹, LIN Qi-Hui¹, ZHANG Jian-Ying^{1*}, ZHANG Shi-Hua¹, PAN Qing¹,
CHEN Run-Mei¹, YANG Li-Dan¹, HUANG Jing-Hong¹

(Food Inspection and Quarantine Technology Center of Shenzhen Customs District, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To compare the consistency and difference of different detection methods for the determination of sulfur dioxide residue in food. **Methods** In this study, the applicability, detection limits and accuracy of 5 kinds of detection methods including iodimetry, acid-base titration, ion chromatography, pararosaniline hydrochloride colorimetry and intermittent chemical analysis were compared for the determination of sulfur dioxide residues in food, and 5 kinds of detection methods were used to determine food samples. **Results** The limits of

*通信作者: 张建莹, 研究员, 主要研究方向为食品检验。E-mail: zhangjianying1001@163.com

*Corresponding author: ZHANG Jian-Ying, Professor, Food Inspection and Quarantine Technology Center of Shenzhen Customs District, No.1011, Fuqiang Road, Futian District, Shenzhen 518000, China. E-mail: zhangjianying1001@163.com

detection and limits of quantitative of 5 kinds of detection methods were not higher than the limit requirements specified in GB 2760—2014 *National food safety standard-Food additive usage standard*, and the recovery rates and precisions of the standard were all in line with the requirements of GB 5009.295—2023 *National food safety standard-General rules for verification of chemical analysis methods*. For solid and semi-fluid samples, the limits of quantitation of pararosaniline hydrochloride colorimetry, ion chromatography and intermittent chemical analysis were lower than those of manual distillation titration. The accuracy of 5 kinds of methods could meet the quality control requirements. However, the detection results of ion chromatography and intermittent chemical analysis were closer to the reference value of the quality control sample. Iodimetry and acid-base titration were not suitable for the determination of sulfur dioxide residues in spices such as star anise and edible mushrooms such as mushrooms. Foods contained organic acid additives such as glacial acetic acid, lactic acid and dehydroacetic acid were not suitable for the determination of sulfur dioxide residue by acid-base titration. The colorimetric method of para-rosaniline hydrochloride was low in automaticity, slow in analysis speed, and the detection accuracy and accuracy were greatly affected by human factors. Moreover, the extraction solution used was highly toxic and has great impact on human safety and environment, so it was recommended to avoid using it as far as possible. Compared with other methods, intermittent chemical analysis and ion chromatography had higher sensitivity and high automation level, which was suitable for the analysis and detection of sulfur dioxide residues in large quantities of food samples.

Conclusion The appropriate detection method should be selected according to the sample type and the actual situation of detection in order to reduce the error of judgment caused by the difference of methods.

KEY WORDS: residual amount of sulfur dioxide; iodimetry; acid-base titration; ion chromatography; pararosaniline hydrochloride colorimetry; intermittent chemical analysis; comparative study of methods

0 引 言

二氧化硫类物质是食品工业中广泛使用的漂白剂、防腐剂和抗氧化剂^[1-3], 主要包括二氧化硫(SO_2)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、低亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)等^[4-5]。在食品加工过程中添加二氧化硫或使用硫磺熏蒸, 可以有效抑制微生物的生长, 起到防腐的作用^[6]。同时能抑制多酚氧化酶的活性, 常用于防止褐变、改善品质外观、延长保质期^[7-8]。

二氧化硫进入体内后生成亚硫酸盐, 并由组织细胞中亚硫酸氧化酶将其氧化为硫酸盐, 通过正常解毒后最终由尿排出体外, 对人体无害^[9]。摄入过量的二氧化硫会产生恶心、呕吐等胃肠道症状, 而且二氧化硫还会破坏人体酶的活力, 影响碳水化合物和蛋白质的代谢以及对钙的吸收^[10-12]。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》对食品中二氧化硫类物质的使用作出了具体规定, 包括其在不同食品中的使用范围、使用量和最大允许残留量, 限量为 0.01~0.9 g/kg。

目前国内现行的食品中二氧化硫残留量检测方法有碘量法^[13-14]、酸碱滴定法^[15-16]、离子色谱法^[17-18]和盐酸副玫瑰苯胺比色法^[19-20]等, 但在实际检测中却发现部分样品采用不同的检测方法得出的检测结果存在较大的差异, 这为结果判定带来了一定的困难, 可能存在误判。碘量法和酸碱滴定法分析速度慢, 检测精度及准确度受人为因素影

响大。盐酸副玫瑰苯胺比色法自动化程度低, 且使用的浸提液为四氯汞钠毒性较大, 整个过程均由人工完成, 对人体安全造成比较大的影响。离子色谱法、间断化学分析法测定二氧化硫残留量的仪器分析方法操作简单、灵敏度高, 线性范围广, 可以大大减少分析方法的测定结果与分析者个人的技术水平高低和工作态度的优劣所带来的人为误差。目前还没有碘量法、酸碱滴定法、盐酸副玫瑰苯胺比色法、离子色谱法和间断化学分析法检测食品中二氧化硫残留量的综合对比分析的研究报道, 这对于有效监控食品中二氧化硫测定结果的有效性和准确性带来了一定的困难。本研究采用 5 种检测方法对食糖、糖果、新鲜水果、水果干、蜜饯凉果、干制蔬菜、腌制蔬菜、食用菌、香辛料、饮料、食用淀粉以及酒中二氧化硫残留量进行检测, 并对检测结果进行综合对比分析, 比较几种方法的适用性、检出限、准确性、结果差异性, 进而对食品中二氧化硫残留量的检测提出建议, 以期为实验室在测定食品中二氧化硫的方法选择过程中提供数据参考和指导意见。

1 材料与方法

1.1 原 理

碘量法原理: 在密闭容器中对样品进行酸化、蒸馏, 蒸馏物用乙酸铅溶液吸收。吸收后的溶液用盐酸酸化, 碘标准溶液滴定。

酸碱滴定法原理: 采用充氮蒸馏法处理试样, 试样酸

化后在加热条件下亚硫酸盐等物质释放二氧化硫,用过氧化氢溶液吸收蒸馏物,二氧化硫溶于吸收液被氧化生成硫酸,采用氢氧化钠标准溶液滴定。

离子色谱法原理:试样中亚硫酸盐系列物质经酸处理转化为二氧化硫,通过充氮-水蒸气蒸馏随水蒸气馏出,经过氧化氢溶液吸收并被氧化生成硫酸,溶液中的硫酸根离子经离子色谱柱分离,电导检测器检测,外标法定量。

盐酸副玫瑰苯胺比色法原理:二氧化硫与四氯汞钠相互作用,形成一种稳定的络合物,然后该络合物与甲醛和盐酸副玫瑰苯胺反应,产生一种紫红色的络合物。这种紫红色的深浅程度与二氧化硫的浓度直接相关,并且可以在特定的波长下通过比色分析来测量。

间断化学分析法原理:经过甲醛缓冲溶液处理的样品会释放二氧化硫,该气体随后被甲醛溶液吸收并形成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。当向样品溶液中加入氢氧化钠时,该加成化合物会分解释放二氧化硫。二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺反应,形成蓝紫色的络合物。该络合物的吸光度与二氧化硫的浓度呈现正相关关系。在特定波长处经间断化学分析仪测定。

1.2 材料与试剂

杏干质控样品 T20212QC, 购于英国食品分析实验室能力验证组织 (Food Analysis Performance Assessment Scheme, FAPAS); 食糖、糖果、新鲜水果、水果干、蜜饯凉果、干制蔬菜、腌制蔬菜、食用菌、香辛料、饮料、食用淀粉、酒, 均购于深圳超市。

除非另有说明, 本研究所用的试剂均为分析纯, 水为符合 GB/T 6682 中规定的一级水。氯化高汞、氯化钠、氨基磺酸铵、淀粉、甲基红、盐酸、乙酸锌、氢氧化钠、硫酸、邻苯二甲酸氢钾、磷酸、冰乙酸(国药集团化学试剂有限公司); 甲醛(天津市大茂化学试剂厂); 乙二胺四乙酸二钠、亚铁氰化钾(福晨化学试剂有限公司); 盐酸副玫瑰苯胺(2 g/L)、乙酸铅(天津市科密欧化学试剂有限公司); 亚硫酸氢钠(优级纯, 天津市鼎盛鑫化工有限公司); 硫代硫酸钠标准溶液、碘标准溶液、氢氧化钠标准溶液(0.1 mol/L, 深圳市博林达科技有限公司); 过氧化氢(西陇化工股份有限公司); 无水乙醇(广东光华科技股份有限公司); 硫酸根离子标准溶液(1000 mg/L, 中国计量科学研究所); 活性炭(成都市联合试剂研究所); 二氧化硫标准溶液(100 mg/L, 生态环境部标准样品研究所)。

1.3 仪器

Cary 60 分光光度计(美国安捷伦科技有限公司); CIC-D500 离子色谱仪(青岛盛瀚色谱技术有限公司); Cleverchem 380 全自动间断化学分析仪(德国 De Chem-Tech 公司)。

1.4 实验方法

1.4.1 碘量法

称取 5 g 均匀样品, 置于蒸馏管中。加入 100 mL 水,

再加入 10 mL 盐酸溶液(1:1, V:V), 立即装上蒸馏装置, 冷凝管下端插入预先备有 25 mL 乙酸铅吸收液(20 g/L)的碘量瓶的液面下, 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。同时做空白实验。向取下的碘量瓶中依次加入 10 mL 盐酸、1 mL 淀粉指示液(10 g/L), 摇匀之后用碘标准滴定溶液(0.01 mol/L)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。

1.4.2 酸碱滴定法

GB 5009.34—2022《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》第一法酸碱滴定法。

1.4.3 离子色谱法

GB 5009.34—2022 第三法离子色谱法。

1.4.4 盐酸副玫瑰苯胺比色法

水溶性固体试样如白砂糖等称取约 10 g 均匀试样, 以少量水溶解, 置于 100 mL 容量瓶中, 加入 4 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L), 5 min 后加入 4 mL 硫酸(1:71, V:V), 然后加入 20 mL 四氯汞钠吸收液, 以水稀释至刻度。其他固体试样称取 10 g 均匀试样, 以少量水湿润并移入 100 mL 容量瓶中, 然后加入 20 mL 四氯汞钠吸收液, 浸泡 4 h 以上, 若上层溶液不澄清可加入亚铁氰化钾(106 g/L)及乙酸锌(220 g/L)溶液各 2.5 mL, 最后用水稀释至 100 mL 刻度, 过滤后备用。液体试样如葡萄酒等可直接吸取 10 mL 试样, 置于 100 mL 容量瓶中, 以少量水稀释, 加 20 mL 四氯汞钠吸收液, 摇匀, 最后加水至刻度, 混匀, 必要时过滤备用。

测定吸取 5 mL 上述试样处理液于 25 mL 带塞比色管中。另吸取 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 质量浓度为 2 $\mu\text{g/mL}$ 的二氧化硫标准使用液(相当于 0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00、3.00、4.00 μg 二氧化硫), 分别置于 25 mL 带塞比色管中。于试样及标准管中各加入四氯汞钠吸收液至 10 mL, 然后再加入 1 mL 氨基磺酸铵溶液(12 g/L)、1 mL 甲醛溶液(2 g/L)及 1 mL 盐酸副玫瑰苯胺溶液(0.2 g/L), 摇匀, 放置 20 min。用 1 cm 比色杯, 以零管调节零点, 于波长 550 nm 处测吸光度, 绘制标准曲线比较。

1.4.5 间断化学分析法

按照林妮等^[21]报道的全自动间断化学分析仪测定食品中的二氧化硫的方法进行分析测定。

1.5 数据处理

运用 SPSS 26 软件对数据进行列联分析。

2 结果与分析

2.1 方法检出限比较

按照标准及文献方法阐述, 5 种检测方法的检出限、定量限如表 1 所示。数据表明, 5 种检测方法的检出限、定

表 1 5 种检测方法的检出限和定量限
Table 1 Limits of detection and limits of quantitation of 5 kinds of test methods

		碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
检出限	固体、半流体 /(mg/kg)	3	1	2	1	2
	液体/(mg/L)	1.5	1	2	1	2
定量限	固体、半流体 /(mg/kg)	10	10	6	3	5
	液体/(mg/L)	5.0	6	6	3	5

量限均不高于 GB 2760—2014 中规定的各食品中二氧化硫残留量的限量要求。其中, 对于固体和半流体样品而言, 盐酸副玫瑰苯胺比色法、离子色谱法和间断化学分析法的定量限低于人工蒸馏滴定方法(酸碱滴定法)。

2.2 方法适用性比较

碘量法操作简单、重现性好、实验所用的化学试剂安全无污染, 适用于大部分食品中二氧化硫残留量的检测。但碘量法不适用于八角、桂皮等香辛料和香菇等食用菌中二氧化硫残留量的测定。这是由于上述样品中的含硫芳香类化合物经蒸馏后能与碘反应, 滴定终点难以判断, 干扰了二氧化硫的测定结果, 造成结果偏差较大^[22]。

酸碱滴定法终点容易判断, 不易褪色。取样量可从 1 g 至 100 g 灵活掌握, 检测范围宽, 重现性好, 可以避免样品中因二氧化硫类物质分布不均所致结果重复性差的问题。然而, 该技术要求配备一套特制、按特定规格设计的全玻璃蒸馏器, 这种装置易于破碎。在操作过程中, 必须使用去除气体的水, 并且注入的氮气必须达到高纯度标准。此外, 该蒸馏过程耗时较长, 通常蒸馏一个样品大约需要超过 1 h, 因此不适宜用于大规模样品的检测^[23-24]。其中, 香菇等食用菌的内源性亚硫酸根以及含硫芳香类化合物经蒸馏后可能会造成假阳性结果^[25]。八角、桂皮等香辛料中挥发性物质较多, 除了内源性物质外还有芳香性类化合物可能会干扰结果。对于含酸类添加剂或贮存不当导致自然发酵形成各类有机酸的产品(小米辣等), 由于酸碱滴定法的原理是试样酸化后在加热条件下亚硫酸盐等物质释放二氧化硫, 用过氧化氢溶液吸收蒸馏物形成硫酸, 用碱液滴定来计算样品中二氧化硫的残留量, 在该过程中样品中其他物质很可能通过氮气被吸收液吸收形成其他酸, 干扰吸收液的酸碱性, 造成数据偏高或者假阳性^[26]。

离子色谱法操作简单、灵敏度高, 线性范围广、适合大批量食品样品中二氧化硫残留量的检测。一方面硫酸根离子标准溶液容易配制, 甚至可以直接购买商品化标准溶液。同时, 使用硫酸根溶液作为标准进行对比, 具有较强的稳定性, 可以得到更高的测定精度。食品样品成分复杂, 含较多的蛋白质、油脂、色素、纤维素等有机大分子。蒸

馏操作可以简化测定试样中的成分, 避免受到食品样品中不明化学物质的干扰。但同样由于采取了蒸馏操作, 受到蒸馏时间和蒸馏装置的限制, 检测周期较长^[27-28]。

盐酸副玫瑰苯胺比色法操作较简便, 具有较高的灵敏度, 是应用较为广泛的传统方法。但是其自动程度低, 分析速度慢, 检测精度及准确度受人为因素影响大, 不同操作者可能会产生不同的分析结果, 而且所使用的浸提液四氯汞钠是一种有毒试剂, 在使用过程中容易对操作者健康造成影响, 测后的溶液如果处理不当, 也容易污染环境^[29-30]。

间断化学分析法测定二氧化硫参照传统比色法, 将有毒有害的浸提液四氯汞钠更换为甲醛缓冲溶液, 可实现多个样品同时测定, 测定过程由仪器软件控制和监控, 实现分析测试过程的自动化、智能化, 具有分析速度快, 消耗试剂量少, 自动化程度高的优点, 避免了标准分析方法的测定结果与分析者个人的技术水平高低和工作态度的优劣所带来的人为误差。不仅提高了检测速度和准确度, 满足了大批量分析检测的现实要求, 而且节省了大量的人力和物力。

2.3 方法准确性比较

2.3.1 精密度及回收率

选用市售未检出二氧化硫残留量的牛奶糖、鲜龙眼、葡萄干、木薯淀粉、苹果汁样品进行加标回收实验, 分别添加 0.5 倍最大允许残留限量(maximum residue limit, MRL)、1 倍 MRL、2 倍 MRL 3 个水平浓度, 每个水平进行 6 次平行测试, 5 种检测方法的回收率情况见表 2~6。结果显示, 碘量法的加标回收率为 90.2%~93.2%, RSDs 为 1.14%~5.11%, 酸碱滴定法的加标回收率为 90.3%~94.2%, RSDs 为 1.03%~5.77%, 离子色谱法的加标回收率为 90.1%~95.5%, RSDs 为 1.06%~5.33%, 盐酸副玫瑰苯胺比色法的加标回收率为 90.1%~93.7%, RSDs 为 1.35%~4.98%, 间断化学分析法的加标回收率为 90.5%~94.1%, RSDs 为 1.33%~5.29%。5 种检测方法的加标回收率和精密度均满足 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》对于加标回收率和重复性精密度的要求。

表 2 牛奶糖的加标回收实验结果
Table 2 Results of the spiked recovery test for milk sugar

方法	0.050 g/kg		0.100 g/kg		0.200 g/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
碘量法	90.4	2.33	90.8	3.05	93.1	1.14
酸碱滴定法	92.3	3.12	91.4	2.24	94.2	2.42
离子色谱法	91.4	1.88	92.3	1.27	95.5	1.80
盐酸副玫瑰苯胺比色法	92.7	2.15	91.2	2.52	93.7	2.34
间断化学分析法	93.4	1.45	92.1	1.33	93.5	1.99

注：相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。

表 3 鲜龙眼的加标回收实验结果
Table 3 Results of the spiked recovery test for fresh longan

方法	0.025 g/kg		0.050 g/kg		0.100 g/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
碘量法	93.2	3.22	90.5	1.37	92.6	3.03
酸碱滴定法	91.9	5.57	90.4	1.46	92.3	1.34
离子色谱法	93.6	5.33	94.2	3.51	93.5	2.71
盐酸副玫瑰苯胺比色法	90.7	3.02	90.5	4.98	93.0	2.44
间断化学分析法	92.1	2.16	91.4	2.42	94.1	1.90

表 4 葡萄干的加标回收实验结果
Table 4 Results of the spiked recovery test for raisin

方法	0.050 g/kg		0.100 g/kg		0.200 g/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
碘量法	91.6	2.78	92.6	3.38	90.8	1.25
酸碱滴定法	90.7	2.32	90.4	3.86	90.3	2.03
离子色谱法	91.4	3.65	94.6	4.50	90.1	3.74
盐酸副玫瑰苯胺比色法	91.9	4.67	90.9	3.13	92.8	1.40
间断化学分析法	91.6	1.56	93.6	5.29	90.5	3.48

表 5 木薯淀粉加标回收实验结果
Table 5 Results of the spiked recovery test for tapioca starch

方法	0.015 g/kg		0.030 g/kg		0.060 g/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
碘量法	92.2	1.14	90.2	4.72	91.0	1.98
酸碱滴定法	91.7	1.03	90.7	5.77	92.4	5.43
离子色谱法	90.8	3.73	93.6	3.43	90.5	4.07
盐酸副玫瑰苯胺比色法	91.4	3.25	90.1	3.81	93.0	1.35
间断化学分析法	90.7	1.50	93.4	1.36	91.8	3.49

表 6 苹果汁加标回收实验结果
Table 6 Results of the spiked recovery test for apple juice

方法	0.025 g/kg		0.050 g/kg		0.100 g/kg	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
碘量法	90.2	4.27	92.5	5.11	91.6	4.74
酸碱滴定法	90.9	1.94	90.5	5.12	91.0	1.35
离子色谱法	92.5	1.06	92.3	3.15	91.2	4.48
盐酸副玫瑰苯胺比色法	90.7	2.19	91.4	3.68	90.1	1.64
间断化学分析法	91.4	1.58	93.3	2.65	92.1	2.70

2.3.2 有证标物

用 5 种检测方法测定 Fapas 的杏干质控样品 T20212QC, 分别平行测定 6 次, 平均值结果如表 7 所示。结果显示, 5 种检测方法的测定值均在参考值范围内, 且 RSDs 均小于 5%。表明 5 种测定方法的准确度均能满足质控要求。但是离子色谱法和间断化学分析法的检测结果更接近质控样品的参考值。

2.4 检测结果分析

选用购于深圳超市的各品牌食糖、糖果、蜜饯凉果、水果干、新鲜水果、干制蔬菜、腌制蔬菜、食用菌、香辛料、饮料、酒、食用淀粉等样品共 45 份, 分别采用 5 种检测方法进行检测, 检测结果见表 8。从表 9、10 可以看出, 运用 5 种检测方法测量食糖、糖果、蜜饯凉果、水果干、新鲜水果、干制蔬菜、饮料、酒、食用淀粉共 32 个样品(编号 1~32)中的二氧化硫残留量, 其检测结果分别经过统计学分析, 其方差齐性检验的 P 均大于 0.05, 说

明 5 种检测方法两两之间的方差齐性, 同时 T 检验的 P 也均大于 0.05, 这表明对于上述样品类别 5 种检测方法的测定结果在统计学上没有明显差异。由表 8 的检测数据(编号 33~39)可以看出, 配料表不含冰乙酸、乳酸、脱氢乙酸等有机酸类添加剂的产品用 5 种检测方法测量二氧化硫残留量, 检测结果在统计学上没有明显差异。配料表中含有冰乙酸、乳酸、脱氢乙酸等有机酸类添加剂的产品, 用酸碱滴定法测定时其检测结果偏高, 而用除酸碱滴定法以外的其他 4 种检测方法测定, 其检测结果在统计学上没有显著差异。由表 8 的检测数据(编号 40~45)可以看出, 八角等香辛料和香菇等食用菌产品在用碘量法和酸碱滴定法测定时, 其中的内源性含硫物质及芳香类化合物会干扰滴定结果, 从而导致结果偏高。而用离子色谱法、盐酸副玫瑰苯胺比色法和间断化学分析法测定八角等香辛料和香菇等食用菌产品的二氧化硫残留量, 其检测结果在统计学上没有显著差异。

表 7 有证标物的重复性实验结果
Table 7 Results of repeatability test for certified reference materials

编号	名称	参考值 /(mg/kg)	量值范围 /(mg/kg)	结果/(mg/kg)				
				碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
T20212QC	杏干	2010	1805~2215	2058	2105	2015	2042	2018
	RSDs/%			2.03	3.48	1.56	1.87	1.65

表 8 5 种检测方法测定食品中二氧化硫残留量的检测结果
Table 8 Detection results of residual sulfur dioxide in food by using 5 kinds of detection methods

编号	样品	限量 /(mg/kg)	检测结果/(mg/kg)				
			碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
1	白砂糖	30	5.31	5.42	5.31	5.30	5.39
2	冰片糖		7.03	7.37	7.03	7.12	7.30
3	绵白糖		6.03	6.03	6.22	6.29	6.10
4	冰糖		5.39	5.04	5.09	5.19	5.33
5	牛奶糖	100	6.52	6.42	6.45	6.39	6.67
6	QQ 糖		5.42	5.32	5.44	5.49	5.38
7	薄荷糖		5.85	5.88	5.79	5.74	5.77
8	芒果干		33.3	34.4	32.4	33.1	32.1
9	桃脯	350	20.4	21.2	21.1	21.6	21.2
10	杏干		42.5	43.4	41.5	41.2	40.3
11	话梅		18.4	18.7	16.3	17.4	17.6
12	葡萄干		15.4	16.9	16.3	15.7	17.1
13	龙眼干	100	8.14	8.01	7.42	8.22	7.94
14	鲜龙眼		10.6	10.5	10.9	10.1	10.3
15	鲜苹果		6.63	6.97	6.32	6.77	6.58
16	鲜樱桃		6.84	6.45	6.86	6.66	6.66
17	鲜梨	50	6.11	6.21	6.24	6.28	6.19
18	鲜桃		6.05	6.97	6.78	6.31	6.37
19	干黄花菜 1	200	49.2	48.3	49.5	49.6	50.1

表 8(续)

编号	样品	限量 (mg/kg)	检测结果/(mg/kg)				
			碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
20	干黄花菜 2		49.4	49.1	49.8	49.4	49.9
21	梅菜干		29.6	29.3	28.6	30.1	28.6
22	萝卜干		19.1	18.7	19.9	18.2	19.5
23	白菜干		18.1	18.8	19.1	19.6	18.7
24	干豆角		19.4	18.8	18.5	18.6	19.5
25	干豇豆		39.2	38.6	39.3	38.4	38.4
26	椰子汁		6.88	6.72	6.81	6.95	6.91
27	苹果汁	50	5.74	5.78	5.88	5.67	5.71
28	橙汁		6.85	6.67	6.33	6.46	6.59
29	啤酒	10	5.65	5.58	5.61	5.48	5.44
30	木薯淀粉		7.26	7.25	7.19	7.48	7.25
31	红薯淀粉	30	7.58	7.42	7.15	7.40	7.05
32	葡萄酒	250	58.8	58.3	59.2	57.4	58.1
	泡菜						
33	(配料: 精选芥菜、食用盐、山泉水、白糖、南姜)		13.1	13.5	12.8	13.1	12.9
	酸菜						
34	(配料: 大白菜、饮用水、食用盐、低亚硫酸钠、甜蜜素、柠檬黄、谷氨酸钠、山梨酸钾、苯甲酸钠)		48.7	48.2	48.5	49.5	49.3
	腌黄瓜						
35	(配料: 黄瓜、水、小麦粉、脱脂大豆、食用盐、白砂糖、味精、苯甲酸钠)		10.8	10.9	10.9	10.2	10.3
	榨菜						
36	(配料: 榨菜、食用盐、辣椒、食用植物油、谷氨酸钠、甜蜜素、安赛蜜、乙二胺四乙酸二钠、抗坏血酸、辣椒红、柠檬酸钠、黄原胶、柠檬黄)	100	7.61	7.91	7.88	7.91	7.94
	腌黄瓜						
37	(配料: 黄瓜、水、食醋、果葡糖浆、香辛料、食盐、白砂糖、食用香料)		10.5	18.1	9.77	9.85	9.61
	酸豆角						
38	(配料: 豇豆、植物油、辣椒油、食盐、酵母提取物、谷氨酸钠、乳酸、辣椒红、黄原胶、卡拉胶、姜黄、三氯蔗糖、姜、大蒜、香辛料、食用香精)		14.8	28.9	15.1	15.1	14.9
	小米辣						
39	(配料: 辣椒、饮用水、食用盐、冰乙酸、抗坏血酸、脱氢乙酸、柠檬酸)		13.9	30.3	14.1	14.6	14.3
40	干香菇 1		35.4	30.7	18.3	17.4	17.8
41	干香菇 2	50	28.7	30.5	10.5	11.2	10.8
42	干香菇 3		33.7	35.2	11.2	11.7	10.9
43	八角 1		117	109	30.7	31.8	31.2
44	八角 2	150	87.4	85.7	20.4	21.6	19.8
45	八角 3		94.2	88.4	33.4	32.5	33.9

表 9 T 检验统计分析结果(样品 1~32)
Table 9 T-test statistical analysis results (sample 1~32)

P	碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
碘量法	—	0.500	0.505	0.480	0.549
酸碱滴定法	0.500	—	0.322	0.266	0.367
离子色谱法	0.505	0.322	—	0.982	0.983
盐酸副玫瑰苯胺比色法	0.480	0.266	0.982	—	0.963
间断化学分析法	0.549	0.367	0.983	0.963	—

注: —表示无此项, 下同。

表 10 F 检验统计分析结果(样品 1~32)
Table 10 F-test statistical analysis results (samples 1~32)

P	碘量法	酸碱滴定法	离子色谱法	盐酸副玫瑰苯胺比色法	间断化学分析法
碘量法	—	0.970	0.998	0.969	0.971
酸碱滴定法	0.970	—	0.972	1.000	0.999
离子色谱法	0.998	0.972	—	0.971	0.973
盐酸副玫瑰苯胺比色法	0.969	1.000	0.971	—	0.999
间断化学分析法	0.971	0.999	0.973	0.999	—

3 结论与讨论

通过对 5 种检测方法的检出限、适用性、准确性比较和市售样品检测结果分析比较, 结果表明, 5 种检测方法的检出限、定量限均能满足标准限量的要求。对于固体和半流体样品而言, 盐酸副玫瑰苯胺比色法、离子色谱法和间断化学分析法的定量限低于人工蒸馏滴定方法。碘量法操作简单便捷、重现性较好、实验所用化学试剂安全无污染, 适用于大部分食品中二氧化硫残留量的检测。碘量法和酸碱滴定法不适用于八角等香辛料和香菇等食用菌中二氧化硫残留量的测定。这是由于香辛料和食用菌样品中的内源性含硫物质和芳香类化合物会导致滴定终点难以判断, 干扰了二氧化硫的测定结果, 造成结果偏差较大, 容易造成误判。配料表中含有冰乙酸、乳酸、脱氢乙酸等酸类添加剂或贮存不当导致自然发酵形成各类有机酸的产品(腌制蔬菜等)不适合使用酸碱滴定法测定其中的二氧化硫残留量。因为样品中的有机酸类物质可能通过氮气被吸收液吸收形成其他酸, 干扰吸收液的酸碱性, 造成数据偏高或者假阳性。离子色谱法操作简单、灵敏度高、线性范围广, 适合大批量样品检测。盐酸副玫瑰苯胺比色法自动程度低, 分析速度慢, 检测精度及准确度受人为因素影响大, 且所使用的浸提液四氯汞钠毒性较大, 建议尽量避免使用。间断化学分析法自动化程度高、分析速度快、消耗试剂量少, 可大大节省人力物力, 适合大批量食品样品中二氧化硫残留量的定性定量测定。在实际检测中应根据样品类别及检测的实际情况选择合适的检测方法, 以减少方法差异引起判定错误。

参考文献

[1] 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.
[2] 姜丽巍, 吴斌, 魏佳, 等. 二氧化硫对采后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] 李宝庆, 梁欣, 韦婉琪, 等. 葡萄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.
[4] 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.
[5] 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.
[6] 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]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2024, 64(24): 8741–8765.
[7] 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 9 kinds of coumains in *Angelica dahurica* by high performance liquid chromatography [J]. Chem Reagen, 2022, 44(10): 1513–1518.
[8] 孙平, 吕晓玲, 张民, 等. 食品添加剂[M]. 第二版. 北京: 中国轻工业出版社, 2020.
SUN P, LV XL, ZHANG M, *et al.* Food additives [M]. Second Edition. Beijing: China Light Industry Press, 2020.
[9] KUMAR A, TRIQUIGNEAUX M, MADENSPACHER J, *et al.*

- Sulfite-induced protein radical formation in LPS aerosol-challenged mice: Implications for sulfite sensitivity in human lung disease[J]. *Redox Biol*, 2018, 15: 327–334.
- [10] 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.
- [11] Lester R M. Sulfite sensitivity: Significance in human health [J]. *J Am Coll Nutr*, 2013, 14(3): 229–232.
- [12] 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.
- [13] 王少伟, 孙伟, 陶飞, 等. 充氮蒸馏-碘量法测定食品中二氧化硫残留量[J]. *食品科技*, 2023, 48(9): 264–268.
- WANG SW, SUN W, TAO F, *et al.* Determination of sulfur dioxide residue in food by nitrogen-filled distillation and iodometry [J]. *Food Sci Technol*, 2023, 48(9): 264–268.
- [14] 丁云连, 王琴, 曹秋琴, 等. 蒸馏碘量法测定辣椒、胡椒、八角、孜然及花椒中二氧化硫残留量的探讨[J]. *中国调味品*, 2017, 42(1): 144–147.
- DING YL, WANG Q, CAO QQ, *et al.* Determination of sulfur dioxide residue in capsicum, pepper, star anise, cumin and zanthoxylum by distillation iodometry [J]. *Chin Season*, 2017, 42(1): 144–147.
- [15] 黄小兰, 谭春蓉, 朱德文, 等. 食药两用物质天麻、灵芝的外源性污染物分析[J]. *化学试剂*, 2024, 46(3): 73–80.
- HUANG XL, TAN CR, ZHU DW, *et al.* Analysis of exogenous pollutants in *Gastrodia* and *Ganoderma lucidum* [J]. *Chem Reag*, 2024, 46(3): 73–80.
- [16] 何金麟, 王仍瑞, 孙婷. 酸碱滴定法测定饼干中二氧化硫含量的不确定度评定[J]. *食品安全导刊*, 2023(27): 105–109.
- HE JL, WANG RR, SUN T, *et al.* Uncertainty evaluation for determination of sulfur dioxide content in biscuits by acid-base titration [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2023(27): 105–109.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 林妮, 林起辉, 张建莹, 等. 全自动间断化学分析仪测定食品中的二氧化硫[J]. *食品科技*, 2024, 49(6): 322–327.
- LIN N, LIN QH, ZHANG JY, *et al.* Determination of sulfur dioxide in food by automatic discontinuous chemical analyzer [J]. *Food Sci Technol*, 2024, 49(6): 322–327.
- [22] 冯雅勤. 香辛料二氧化硫检测方法的选用[J]. *大科技*, 2021(20): 295–296.
- FENG YQ. Selection of sulfur dioxide detection methods for spices [J]. *Super Sci*, 2021(20): 295–296.
- [23] 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.* Determination of sulfur dioxide residue in pickled vegetables [J]. *Mod Food*, 2023, 29(6): 189–192.
- [24] 黄忠华, 任桂凤. 香菇二氧化硫 3 种检测方法的对比研究[J]. *轻工科技*, 2019(11): 27–29.
- HUANG ZH, REN GF. Comparative study of 3 methods for detecting sulfur dioxide in mushroom [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2019(11): 27–29.
- [25] 金一获. 香菇二氧化硫 3 种检测方法的对比研究[J]. *食品安全导刊*, 2020(6): 112–113.
- JIN YD. Comparative study on three detection methods of sulfur dioxide in mushroom [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020(6): 112–113.
- [26] 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.* Inapplicability and reason analysis of titration method for determination of sulfur dioxide in food [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2023(25): 38–41.
- [27] 夏玮. 食品和药品中二氧化硫残留量的测定方法研究进展[J]. *食品安全导刊*, 2018(31): 75–77.
- XIA W. Research progress on methods for determination of sulfur dioxide residues in food and drugs [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2018(31): 75–77.
- [28] 唐清华, 王玉. 离子色谱法在食品二氧化硫检测中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2021(32): 99–101.
- TANG QH, WANG Y. Application of ion chromatography in the detection of sulfur dioxide in food [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2021(32): 99–101.
- [29] 谢嘉驰, 彭曦, 张凯强, 等. 中药材及饮片二氧化硫残留量危害及检测研究进展[C]. *中华中医药学会第十一届中药化学年会*, 2016.
- XIE JC, PENG X, ZHANG KQ, *et al.* Research progress on the harm and detection of sulfur dioxide residue in Chinese herbal medicine and decoction pieces [C]. *The 11th Annual Meeting of Chinese Medicine Chemistry, Chinese Association of Chinese Medicine*, 2016.
- [30] 柏林洋, 宋金海. 食品中亚硫酸盐分析方法的研究进展[J]. *广州化工*, 2008(2): 52–54.
- BO LY, SONG JH. Research progress of sulfite analysis methods in food [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2008(2): 52–54.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介

林妮, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验。
E-mail: 839548017@qq.com

张建莹, 研究员, 主要研究方向为食品检验。
E-mail: zhangjianying1001@163.com