

离子色谱法测定食品中二氧化硫残留量

黄志芬^{1,2,3}, 李循媛^{1,2,3}, 伦麒景^{1,2,3}

(1. 广东省食品工业研究所有限公司, 广东 广州 511442;

2. 广东省食品工业公共实验室, 广东 广州 511442;

3. 广东省食品质量监督检验站, 广东 广州 511442)

摘要:建立二氧化硫残留量测定仪-离子色谱法测定食品中二氧化硫的分析方法。样品加入10 mL 盐酸(1:1)后,使用二氧化硫残留测定仪进行蒸馏,蒸馏液中二氧化硫被20 mL 过氧化氢(2%)溶液吸收氧化为硫酸根,通过离子色谱仪对馏出液中硫酸根含量进行测定,以保留时间定性,峰面积定量,经计算转化为样品中二氧化硫的含量。结果表明:离子色谱KOH淋洗液洗脱梯度条件为10 mmol/L 18 min、40 mmol/L 5 min、10 mmol/L 5 min时,硫酸根标准溶液的浓度在0~5.0 mg/L范围内呈良好的线性关系($R^2 = 0.9996$),检出限($S/N = 3$)为0.012 mg/kg,样品加标回收率范围为97.6~102.3%。本方法操作简便快速,准确度、精密度好,适用于不同类型食品中二氧化硫的测定。

关键词:离子色谱法;酸化蒸馏;二氧化硫残留量

中图分类号:TS272

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2021)02-0166-06

Determination of Sulfur Dioxide in Food by Ion Chromatography

HUANG Zhifen^{1,2,3}, LI Xunyu^{1,2,3}, LUN Qijing^{1,2,3}

(1. Guangdong Food Industry Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 511442, China;

2. Guangdong Province Public Laboratory of Food Industry, Guangzhou 511442, China;

3. Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangzhou 511442, China)

Abstract: An analytical method for the determination of sulfur dioxide in food by sulfur dioxide residue analyzer - ion chromatography was established. After 10 mL of hydrochloric acid(1:1) joined into the sample, the solution was distilled with sulfur dioxide residue analyzer. The sulfur dioxide in the distilled liquid was oxidized to sulfate radical by 20 mL of hydrogen peroxide (2%) solution, and the content of sulfate radical in the distillate was determined by ion chromatography (qualitative analysis by retention time and quantitative analysis of sulfur dioxide content by peak area). It was shown that when elution gradients of ion chromatography eluent KOH were 10 mmol/L for 18 min, 40 mmol/L for 5 min and 10 mmol/L for 5 min, it had a good linear relationship ($R^2 = 0.9996$) in the sulfate standard concentration range of 0 ~ 5.0 mg/L, where the limit of detection and recovery rate were 0.012 mg/kg and 97.6 ~ 102.3%, respectively. Overall, the method is simple, rapid, accurate, and it could be widely used in the determination of sulfur dioxide in different types of food.

Keywords: ion chromatography; acidification distillation; sulfur dioxide residue

二氧化硫是食品加工中常用的漂白剂和防腐剂,主要用于改善产品色泽,延长存储时间。GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[1]对二氧化硫使用做出了明确要求,规定了不同种类食品中二氧化硫的最大允许使用量。食品中二氧化硫不符合标准的原因可能是个别生产者使用劣质原料以降低成本,其后为了提高产品色泽超量使用二氧化硫;也有可能是生产过程控制不严或使用硫磺熏过的原料带入二氧化硫残留。人体过量摄入二氧化硫,容易产生过敏,可能引发呼吸困难、腹泻、呕吐等症状^[2]。从食品

收稿日期:2021-03-31

第一作者:黄志芬(1989—),广东潮州人,工程师,研究方向为食品质量与安全。E-mail:339811158@qq.com

安全监督角度来看,建立一种快速、准确、应用范围广的测定食品中二氧化硫的方法显得很有必要。

目前对食品中二氧化硫检测的方法有蒸馏滴定法、分光光度法、离子色谱法等,其中蒸馏滴定法可能因为样品成分复杂,使得蒸馏液出现沉淀、颜色较深或者在滴定过程中会产生浑浊,严重影响滴定终点的判断;分光光度法使用到的试剂会对人体产生一定的危害,同时该方法受样品颜色影响干扰较大,如样品本底颜色较深或有些样品成分与反应剂生成蓝紫色的衍生物,干扰样品中二氧化硫反应颜色,会严重影响测定结果^[3];而现有吉林省地方标准 DB 22/T 1811-2013《食品中亚硫酸盐的测定离子色谱法》^[4]中,采用离子色谱仪对食品中二氧化硫(亚硫酸盐)进行测定,试样前处理制备及浸泡提取步骤繁琐、消耗时间长,且使用的耗材成本高,不适用于批量样品的检测。随着高灵敏度仪器的发展,离子色谱法以其分离效能高、分析效率高^[5]、灵敏度高、自动化程度高等优点,广泛应用于食品检测领域,是当前分析阴离子的首选方法^[6]。本研究针对目前食品中二氧化硫残留量测定方法中存在的缺陷,研究建立了二氧化硫残留量测定仪-离子色谱法测定食品中二氧化硫残留的方法,能够准确快速地测定不同食品中二氧化硫的含量,排除由于样品本底成分复杂、颜色深等因素导致的测定结果误差,该方法耗材试剂成本低,操作简单快速、灵敏、准确,适用于大批量不同种类食品中二氧化硫的检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

市售香菇、番薯干、九制橄榄、银耳、辣椒干等样品各 200 g。

1.1.2 试剂

KOH 淋洗液,美国赛默飞世尔科技公司;亚硫酸钠,分析纯,广州化学试剂厂;硫酸根标准溶液,1 000 mg/L,北京曼哈格生物科技有限公司;过氧化氢,分析纯,广州化学试剂厂;盐酸,分析纯,广州化学试剂厂;乙酸铅,优级纯,广州化学试剂厂;碘标准溶液,0.1 mol/L,上海安谱实验科技股份有限公司;可溶性淀粉,分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;实验室去离子水,Milli-Q Advantage A10,德国默克密理博公司。

1.1.3 仪器与设备

ICS-900 离子色谱仪(包括淋洗液发生器),美国赛默飞世尔科技公司;SOA100 二氧化硫残留量测定仪,济南海能仪器有限公司;ML204/02 电子天平,梅特勒-托利多;玻璃蒸馏装置等。

1.2 实验方法

1.2.1 蒸馏-滴定法

参照国家标准 GB 5009.34-2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》^[7]测定。

1.2.2 快速蒸馏-离子色谱法

1.2.2.1 色谱条件

色谱柱:Dionex IonPac™AS11-HC 阴离子分析柱(4 × 250 mm)、Dionex IonPac™AG11-HC 阴离子保护柱(4 × 50 mm)。淋洗液:KOH 淋洗液,浓度为 10 ~ 40 mmol/L;洗脱梯度为 10 mmol/L 18 min,40 mmol/L 5 min,10 mmol/L 5 min;进样体积:100 μL;流速:1 mL/min;柱温:30 ℃。

1.2.2.2 样品处理

粘稠性较大的样品(如果脯果干等)可先存放速冻后捣样再均匀取样。普通样品可直接捣样后均匀取样。

1.2.2.3 二氧化硫残留量测定仪蒸馏

称取 5 g(精确至 0.001 g)均匀样品于蒸馏管中,装上蒸馏仪中,冷凝管下端插入容量瓶,启动仪器,仪器自动往蒸馏管中加入 100 mL 去离子水和盐酸溶液,同时将定量的双氧水吸收液加入到接收容量瓶中,打开冷却水循环机,开始加热蒸馏,并保持沸腾,设定蒸馏时间,蒸馏完成后自动停止取出,用去离子水定容至 100 mL。

1.2.2.4 离子色谱仪对蒸馏液中硫酸盐的测定

将硫酸根标准溶液用去离子水稀释成浓度分别为0.25、0.50、1.0、2.0、5.0 mg/L(以 SO_4^{2-} 计)作为标准溶液,通过离子色谱进行测定,硫酸根保留时间在14.2 min左右,以各标准点峰面积和浓度绘制标准曲线如图1,计算回归方程。结果表明,标准溶液浓度在0~5.0 mg/L范围内线性关系良好, $R^2 = 0.9996$ 。将1.2.2.3馏出液经0.22 μm 微孔滤膜过滤,使用离子色谱仪进行检测,以保留时间定性,峰面积标准曲线外标法定量,测定滤液中硫酸盐含量。

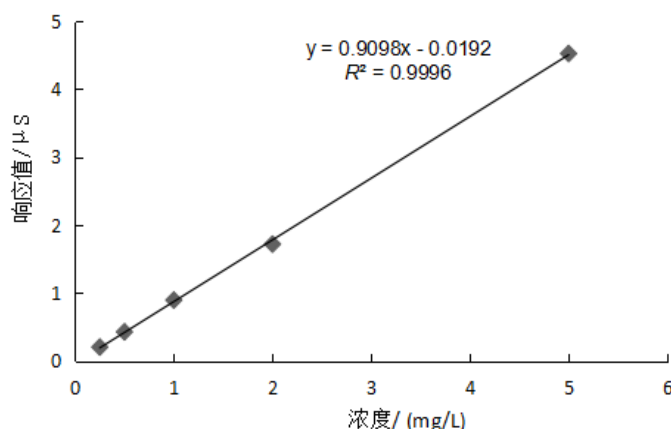


图1 硫酸根标准溶液线性范围

Figure 1 Linear range of sulfate standard solution

根据公式 $X = \frac{C \times 64 \times V}{m \times 96}$ 计算硫酸盐含量,式中: X —样品中二氧化硫的含量,mg/kg; C —硫酸根的质量浓度,mg/L; V —定容体积,mL; m —样品质量,g。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的选择

2.1.1 盐酸溶液浓度及使用量的选择

常用的酸溶液有硫酸、硝酸及盐酸,由于目标测定物质为硫酸根,应当避免使用硫酸作为吸收液影响实验结果。蒋越华等指出,通过对比盐酸及磷酸的离子色谱峰,发现使用磷酸为吸收液时,磷酸根保留时间上出现较大的色谱峰,组分浓度太高会使色谱柱超载,同时需要高浓度的淋洗液清洗,可能对固定相造成损害,故选择盐酸作为酸化溶液^[8]。本试验结合国标方法,分别选择5、10、20 mL不同盐酸(1:1)体积使用量,对不同样品进行二氧化硫测定试验。经统计学分析,确定蒸馏过程中最优酸环境为10 mL(1:1)盐酸。

2.1.2 吸收液的选择

马宇春等在研究不同种类样品中二氧化硫残留量方法的过程中,均选择过氧化氢作为蒸馏吸收液^[9-11]。过氧化氢做为氧化剂,可以将二氧化硫氧化为硫酸根,避免了二氧化硫的不稳定性,但是使用过量会对色谱柱或检测器造成损坏,使用量过少又可能会使检测结果偏低。本试验选择不同过氧化氢溶液的使用量试验对比,结果见表1。试验结果表明:20 mL浓度2%的过氧化氢溶液可完全吸收样品中二氧化硫,超过该使用量,二氧化硫结果无明显变化。

2.1.3 蒸馏时间的选择

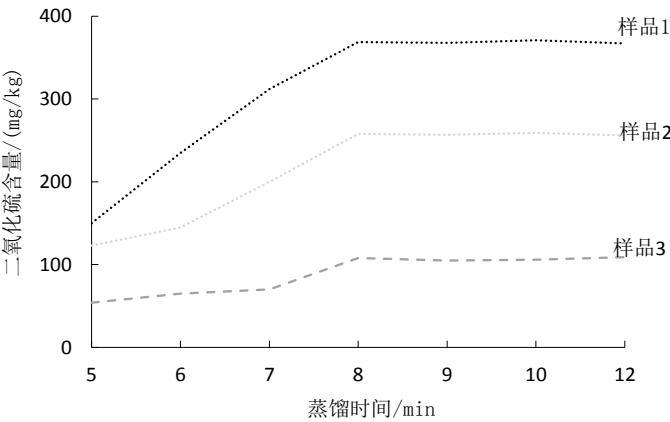
样品通过蒸馏酸化将二氧化硫析出,蒸馏时间的长短,对整个实验起着关键的作用,时间过短,导致二氧化硫析出不完全,时间过长影响了工作效率,因此,本实验取3个不同样品对蒸馏时间为5、6、7、8、9、10 min二氧化硫的含量进行对比分析,结果见图2。经试验表明,蒸馏时间在8 min之前,同一个样品测定结果随着蒸馏时间增长而变大,在8 min时达到峰值,当蒸馏时间超过8 min时,样品含量基本无明显变化,因此

表1 不同过氧化氢吸收液浓度对样品中二氧化硫残留测定结果的比较

Table 1 Comparison of determination results of sulfur dioxide residue in samples with different concentrations of hydrogen peroxide absorption solution

过氧化氢浓度/%		不同体积H ₂ O ₂ 吸收液浓度的二氧化硫残留测定值/(mg/kg)		
		10 mL	20 mL	30 mL
样品1(番薯干)	1	126	154	186
		121	152	184
		123	155	189
	2	155	256	256
		152	257	254
		152	260	259
	3	185	256	258
		188	255	260
		187	260	254
样品2(银耳)	1	39.3	42.6	46.5
		38.5	42.7	46.4
		39.0	43.0	46.8
	2	42.5	54.3	55.8
		42.9	55.2	55.9
		42.8	56.1	56.0
	3	46.8	55.4	54.6
		46.7	55.7	54.8
		46.7	54.9	55.0

确定蒸馏时间为8 min,此结论与余琼红等^[12]的研究结果一致。



样品1:番薯干,样品2:银耳,样品3:香菇
图2 蒸馏时间对二氧化硫测定结果的影响

Figure 2 Effect of distillation time on the determination of sulfur dioxide

2.2 淋洗液浓度的选择

由于某些食品(如香菇)具有挥发性成分,会随二氧化硫一同被过氧化氢吸收,根据硫酸盐在色谱柱上的保留特性^[13],采用淋洗液发生器产生的KOH溶液为流动相,通过梯度淋洗,增加样品中阴离子分离度,同时将试样中其他离子完全洗脱出来,从而延长柱子使用寿命及减少样品间测定结果的影响。参考文献[14]

对离子色谱洗脱条件进行优化实验,确定淋洗液洗脱梯度为10、40、10 mmol/L 5 min的淋洗液离子色谱条件下,各组分分离效果最佳且试验时间较短。

2.3 检出限的确定

将空白样品溶液连续进样11次,计算相对偏差,以产生的3倍相对偏差计算方法检出限,结果表明,本试验所建立的方法检出限($S/N=3$)为0.012 mg/kg。

2.4 方法准确性分析

使用国家标准法与本快速法对不同种类样品中二氧化硫残留量进行测定,测定得出的数据进行对比,结果如表2所示。经过试验,对于不同类型的样品,两个方法测定结果一致,不存在显著差异($P>0.05$),证明了本快速测定方法的可行性。

表2 快速法与国家标准方法测定不同样品中二氧化硫结果的比较
Table 2 Comparison of rapid method and national standard method for determination of sulfur dioxide in different samples

样品名称	滴定法测定结果/(mg/kg)	快速法测定结果/(mg/kg)	<i>P</i>
香菇	102	106	>0.05
	100	110	
	105	109	
番薯干	250	256	>0.05
	260	257	
	254	260	
九制橄榄	378	365	>0.05
	374	372	
	380	370	
银耳	56.0	54.3	>0.05
	54.5	55.2	
	56.3	56.1	
辣椒干	150	148	>0.05
	152	149	
	143	153	

2.5 质控样试验

为验证本试验所建方法的实际应用效果,采用本试验所建立的食品中二氧化硫快速高效检测方法,对有证标物无核话梅中二氧化硫质控样品进行平行测定,测定结果如表3所示,在有证标物证书满意值范围内,测定证明了本快速测定方法的准确性。

表3 快速法测定质控样二氧化硫结果
Table 3 Rapid determination result of sulfur dioxide in quality control samples

	浓度值/(mg/kg)	证书满意值范围/(mg/kg)	测定结果/(mg/kg)	测定结果判定
质控样	36.7	19.5~53.9	36.6	满意
			36.0	满意

2.6 精密度及回收率试验

选取不同种类市售样品,按本方法进行测定,平行检测3份,并按标准加入法对每个样品加入准确量的亚硫酸钠后对加标后的样品进行处理检测,计算各样品精密度及回收率,测定结果如表4所示。由表4可以看出:各样品测定结果相对标准偏差均小于2%,说明方法的精密度较高,符合分析要求;回收率为97.6%~102.3%,表明方法准确、可靠。

表4 快速法测定不同类型样品中二氧化硫残留量精密度及回收率

Table 4 Precision and recovery of rapid determination of sulfur dioxide residues in different types of samples

样品名称	快速法测定结果/(mg/kg)	本底平均结果/(mg/kg)	加标量/ μg	测定值/ μg	回收率/%	RSD/%
香菇	106	108	200.0	196.7	98.3	1.92
	110					
	109					
番薯干	256	258	200.0	195.1	97.6	0.81
	257					
	260					
九制橄榄	365	369	200.0	204.6	102.3	0.98
	372					
	370					
银耳	54.3	55.2	200.0	198.3	99.2	1.63
	55.2					
	56.1					
辣椒干	148	150	200.0	201.2	100.6	1.76
	149					
	153					

3 结论

采用二氧化硫残留量测定仪-离子色谱法对不同种类食品中二氧化硫残留量进行测定,对前处理蒸馏方法及色谱条件进行优化,确定了当取样量为5.0 g时,使用10 mL(1:1)盐酸对样品进行酸化蒸馏,用20 mL 2%过氧化氢溶液吸收后,通过在洗脱梯度为10 mmol/L 18 min、40 mmol/L 5 min、10 mmol/L 5 min的淋洗液离子色谱条件下进行分析,该方法回收率、准确度、精密度均符合要求。本方法具有快速、便捷、高效、使用范围广的特性,满足不同种类样品中二氧化硫残留量的检测,可用于大批量样品的检测。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准:GB 2760—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[2] 吴小丽. 凯式定氮-离子色谱法测定香菇中二氧化硫[J]. 山东化工,2019,48(4):83-84.

[3] 何吉子,邵仕萍,刘朝霞,等. 坚果中二氧化硫残留量测定的方法选用[J]. 中国检验检测,2017,2(4):53-55,31.

[4] 吉林省质量技术监督局. 食品中亚硫酸盐的测定 离子色谱法:DB22/T 1811—2013[S]. 吉林:吉林省食品药品监督管理局,2013.

[5] 王晓静,杨春霞,张艳,等. 酸蒸馏-离子色谱法测定枸杞中二氧化硫的残留量[J]. 理化检验-化学分册,2019,55(8):956-959.

[6] 蒋越华,甘志勇,梁宏合,等. 间接离子色谱法测定花茶中二氧化硫含量的研究[J]. 西南农业学报,2018,31(7):1477-1480.

[7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定:GB 5009.34—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[8] 蒋越华,秦玉燕,时鹏涛,等. 离子色谱法测定酱腌菜中的二氧化硫[J]. 化学分析计量,2019,28(3):9-12.

[9] 马宇春. 离子色谱法检测干笋中的二氧化硫[J]. 食品研究与开发,2017,38(15):181-184.

[10] 杨娜,张友青. 离子色谱法测定瓜子中的二氧化硫残留[J]. 分析仪器,2017(4):71-74.

[11] 罗建民,王爱霞,陈俊宇. 离子色谱法测定葡萄干中二氧化硫残留量[J]. 食品研究与开发,2014,35(4):90-92.

[12] 余琼虹,许广元,程静秋. 香菇中二氧化硫检测方法的探索与改进[J]. 广东化工,2020,47(10):138-139.

[13] 杜艳,王洋,郝艳君,等. 离子色谱法同时测定蛋白胨中氯离子、硫酸根离子、碘离子[J]. 化学分析计量,2019,28(4):22-25.

[14] 杨娜,张友青. 离子色谱法测定瓜子中的二氧化硫残留[J]. 分析仪器,2017(4):71-74.

责任编辑:刘 红