

## 调查研究

## 广西省八角二氧化硫残留量检测结果分析与卫生标准的探讨

廖艳华,刘展华,陈琨,陈雅洁,周劲桓

(广西壮族自治区疾病预防控制中心,广西南宁 530028)

**摘要:**目的 了解广西省八角二氧化硫残留情况以及烹饪对八角二氧化硫残留量的影响。方法 按照随机抽样原则在广西省大型超市、批发市场(包括个体零售点)、八角产地,随机抽取八角生果和干果样品共计185份,按照NY/T 1435—2007《水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定》测定其二氧化硫残留量,按照GB/T 7652—2006《食品添加剂使用标准》规定八角二氧化硫残留量 $<30\text{ mg/kg}$ 进行评价,并测定其二氧化硫残留量随存放时间的变化,测定高残留量的二氧化硫八角经过烹饪后其二氧化硫残留量的变化。结果 监测的134份干八角二氧化硫残留量检出率为42.5%,超标率为36.6%,干八角二氧化硫残留量范围在 $1.5\sim 660.6\text{ mg/kg}$ 之间,中位值为 $106.6\text{ mg/kg}$ 。其中来源于大型超市、批发市场(包括个体零售点)的八角二氧化硫超标率分别是27.1%和41.9%;八角(二氧化硫残留量为 $660\text{ mg/kg}$ )经水煮后,其二氧化硫残留量降为 $19.2\text{ mg/kg}$ 。结论 广西省流通领域八角存在硫熏现象,但烹饪过后,其汤样(水样)与八角中的二氧化硫残留量都大大降低,有关部门应加强监管监测。

**关键词:**八角;二氧化硫;食品添加剂;残留量;检测;烹饪;卫生标准

中图分类号:R155;R155.5;TS264 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)05-0486-03

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.05.020

### Analysis of sulfur dioxide residues in star anise in Guangxi and discussion on hygienic standard

LIAO Yan-hua, LIU Zhan-hua, CHEN Kun, CHEN Ya-jie, ZHOU Shao-Huan

(Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Guangxi Nanning 530028, China)

**Abstract:** **Objective** To monitor the sulfur dioxide residue in star anise in Guangxi, and understand the changes of the residues by cooking. **Methods** A total of 180 star anise samples were randomly collected from supermarkets, whole sale markets (including individual retail point) in Guangxi. The sulfur dioxide residues were detected according to the NY/T 1435-2007 and evaluated by GB/T 7652-2006. The changes of sulfur dioxide residue by storage time and cooking were detected. **Results** The detection rate of sulfur dioxide residue was 42.5% in 134 samples, and the violation rate was 36.6%. The sulfur dioxide residues were in the range of  $1.5\sim 660.6\text{ mg/kg}$  and the median was  $106.6\text{ mg/kg}$ . The violation rates were 27.1% and 41.9% from supermarkets and whole sale markets respectively. Sulfur dioxide residue in star anise reduced from 660 to  $19.2\text{ mg/kg}$  after cooking. **Conclusion** Star anise was fumigated by sulfur in Guangxi, which indicated that the relevant departments should strengthen supervision and monitoring. The results showed that the sulfur dioxide residue in soap and star anise was greatly decreased after cooking.

**Key words:** Star anise; sulfur dioxide; food additives; residues; test; cooking; hygienic standard

八角,又称茴香、八角茴香、大料和大茴香,是中国菜和东南亚地区烹饪的调味料之一,又属于药品,备受广大人们的喜爱。广西省作为全国八角主要产区,近年来却发现部分八角经销商及相当一部分农户,采用硫磺熏蒸的方式以达到防腐、防霉的作用,而硫磺熏蒸产生的二氧化硫( $\text{SO}_2$ )过量残留在八角中,可能会改变八角中的化学成分和药效<sup>[1]</sup>,且 $\text{SO}_2$ 本身对人体健康也有危害,经常食用含 $\text{SO}_2$ 的食品会危害到消化系统,

导致呕吐、腹泻、恶心等症状,严重的甚至会危害人的肝、肾脏<sup>[2]</sup>。故许多国家均出台相应法规、限量来规范使用<sup>[3-4]</sup>,我国GB/T 7652—2006《八角》<sup>[5]</sup>规定八角中 $\text{SO}_2$ 残留量应 $<30\text{ mg/kg}$ 。为监测广西省八角 $\text{SO}_2$ 残留情况,为食品安全监管提供科学依据,本文对广西省185份八角样品进行 $\text{SO}_2$ 残留量的监测,并按食用习惯,用八角烹饪后,分别取其汤样(水样)和八角进行 $\text{SO}_2$ 残留量的检测分析。

收稿日期:2014-03-26

基金项目:广西医疗卫生适宜技术与开发项目(S201310-02)

作者简介:廖艳华 女 主管技师 研究方向为食品理化检验

E-mail:liuliaoyanhua@sina.com

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源

按照随机抽样原则在广西省八角主要生产地、

大型超市、批发市场及个体零售点随机抽取八角样品 185 份,其中干八角 134 份,生八角 51 份,生八角经自然晾晒后得无硫干八角,用于八角 SO<sub>2</sub> 本底值的测定和阴性对照,134 份干八角中定型包装 22 份,散装样品 112 份。

## 1.2 方法

### 1.2.1 二氧化硫的测定

由于八角中的固有成分能与 GB/T 5009.34—2003《食品中亚硝酸盐的测定》<sup>[6]</sup> 中比色法的反应试剂生成蓝紫色物质,强力干扰 SO<sub>2</sub> 与反应试剂生成的紫红色络合物对 550 nm 光波的吸收值,如按 GB/T 5009.34—2003 中蒸馏法操作,八角中的固有成分经蒸馏气化冷凝后的吸收液可以与碘标准溶液反应,对 SO<sub>2</sub> 的检测结果有干扰;药典 2010 增补版<sup>[7]</sup> 中虽然有 SO<sub>2</sub> 的检测方法,方法中用水作为吸收液,淀粉为指示剂,以碘标准滴定液滴定至吸收液蓝紫色 20 s 不褪色为终点,可实际操作过程中发

现 20 s 内淀粉蓝紫色不褪,但在 1 min 内褪色了,以至终点不好判断,基于以上因素,本文采用 NY/T 1435—2007《水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定》<sup>[8]</sup> 对八角 SO<sub>2</sub> 进行检测。同时根据人们的食用习惯,用八角和食物作烹饪试验,检测烹饪后八角 SO<sub>2</sub> 残留量。依照 GB/T 7652—2006 规定的八角 SO<sub>2</sub> 残留量 <30 mg/kg 进行结果判定。

### 1.2.2 统计学分析

应用 SPSS 软件包对检测结果进行统计分析,样品与超标率比较用  $\chi^2$  检验。

## 2 结果

### 2.1 不同采样市(县)八角检出率的比较

在广西省天等、梧州藤县、防城、宁明等八角产地及梧州香料批发市场及南宁市的部分菜市、超市、香料物流中心进行采样分析,不同采样市(县)的八角样品中 SO<sub>2</sub> 残留量的检测结果见表 1。

表 1 不同市(县)的八角样品中 SO<sub>2</sub> 残留量的结果

Table 1 Sulfur dioxide residue of star anise from different city

采样地点	样品数 /份	残留量范围 / (mg/kg)	中位值 / (mg/kg)	检出数 /份	检出率 /%	超标数 /份	超标率 /%
天等	30	68.6 ~ 362.1	278.5	11	36.7	11	36.7
藤县	20	23.7 ~ 314.7	108.3	14	70.0	12	60.0
防城	15	205.1 ~ 441.3	365.3	8	53.3	8	53.3
宁明	17	14.4 ~ 397.8	87.9	7	41.2	6	35.3
梧州香料批发市场	15	11.1 ~ 241.2	75.2	4	26.7	3	20.0
南宁(包括香料物流中心)	37	1.5 ~ 660.6	31.2	13	35.1	9	24.3
合计	134	1.5 ~ 660.6	106.6	57	42.5	49	36.6

注:超标率以 30 mg/kg 为标准

由表 1 可知,广西省主要八角生产地、批发市场、物流中心八角 SO<sub>2</sub> 残留量超标问题普遍存在,SO<sub>2</sub> 残留量中位值为 106.6 mg/kg,最高残留量超过标准值的 22 倍。不同采样市(县)的干八角样品中 SO<sub>2</sub> 残留量检出率经  $\chi^2$  检验 ( $\chi^2 = 9.70, P > 0.05$ ),各采样市(县)超标率比较差异无统计学意义。

### 2.2 不同采样地点八角中 SO<sub>2</sub> 超标率比较

分别在超市或批发市场及零售店等对正在出售的干八角样品进行检测,结果见表 2。不同采样地点的八角样品中 SO<sub>2</sub> 残留量超标率经  $\chi^2$  检验 ( $\chi^2 = 2.90, P > 0.05$ ),在超市或批发市场及零售店等进行采样,对八角 SO<sub>2</sub> 残留各组超标率无统计学意义。

### 2.3 八角存放时间 SO<sub>2</sub> 残留量的变化

分别取生八角晒干样品(SO<sub>2</sub> 未检出)、八角 SO<sub>2</sub> 低含量样品(43.4 mg/kg)、八角 SO<sub>2</sub> 中含量样品(101.9 mg/kg)、八角 SO<sub>2</sub> 高含量(379 mg/kg)按常温下保存 0、1、3、5、7 个月测定其 SO<sub>2</sub> 残留量,结果见图 1。八角样品中 SO<sub>2</sub> 的残留量随时间的变化逐

表 2 不同采样地点干八角 SO<sub>2</sub> 残留量的比较

Table 2 Sulfur dioxide residue of star anise from different location

采样地点	干八角数/份	超标数/份	超标率/%
超市	48	13	27.1
批发市场及个体零售店	86	36	41.9

注:超标率以 30 mg/kg 为标准

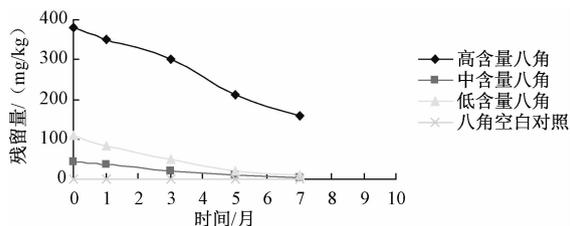


图 1 八角中 SO<sub>2</sub> 残留量随时间的变化

Figure 1 Changes of sulfur dioxide residue as the storage time

渐降低,中、低含量的样品在放置 5 个月后,SO<sub>2</sub> 残留量均可下降 50% 以上,由此可见,通过长时间保存、摊晒等方式可挥发 SO<sub>2</sub>,可有效减少 SO<sub>2</sub> 的残留。

### 2.4 八角按食用方法处理后的 SO<sub>2</sub> 残留量的变化

从人们食用八角方法出发,选择 SO<sub>2</sub> 最高残留

量(660 mg/kg)的八角作烹饪试验。八角、食物和水按比例(10 g 八角 + 50 g 食物 + 200 ml 水, 1:5:20, V/V)加料, 盖上盖子文火熬制 1 h 放冷后, 将八角、食物和水一同转移入圆底烧瓶中, 按 1.2.1 方法操作, 测定八角 SO<sub>2</sub> 残留量, 结果见表 3。八角和猪蹄、骨头经水煮后, 其 SO<sub>2</sub> 残留量明显降低。

表 3 八角烹饪后的 SO<sub>2</sub> 残留量检测结果

Table 3 Sulfur dioxide residue of star anise after cooking

食用方法	双氧水吸收液	SO <sub>2</sub> 残留量 / (mg/kg)
水 + 八角熬制 1 h	双氧水吸收液微变色	18.3
猪蹄 + 水 + 八角熬制 1 h	双氧水吸收液微变色	2.6
骨头 + 水 + 八角熬制 1 h	双氧水吸收液微变色	2.8

取 10 g 八角 (SO<sub>2</sub> 残留量为 660 mg/kg) + 200 ml 水于圆底烧瓶中, 不加酸, 按 1.2.1 蒸馏 1 h 发现吸收液中的双氧水不变色, 说明在八角水煮的过程中无 SO<sub>2</sub> 挥发。分别取经过水煮后的八角和水样(汤样)依法测定其 SO<sub>2</sub> 残留量, 汤汁(水样)的 SO<sub>2</sub> 残留量为未检出, 八角的 SO<sub>2</sub> 残留量由 660.6 mg/kg 降至 19.2 mg/kg, 见表 4。

表 4 八角烹饪后分取汤样与八角样 SO<sub>2</sub> 残留的检测

Table 4 Sulfur dioxide residue of soap and star anise after cooking

烹饪方法	SO <sub>2</sub> 残留量 / (mg/kg)	
	汤样(水样)	八角
水 + 八角煮 1 h	—	19.2
猪蹄 + 水 + 八角煮 1 h	—	3.2
骨头 + 水 + 八角煮 1 h	—	2.9

注: —表示未检出; 检出限为 0.3 mg/kg

### 3 讨论

51 份生八角经过自然晾晒后检测其 SO<sub>2</sub> 残留量均低于方法检出限, 说明并无 SO<sub>2</sub> 本底值干扰, 而广西干八角存在一定程度的硫磺熏蒸现象, 硫磺熏蒸过的八角 SO<sub>2</sub> 残留量在 1.5 ~ 660 mg/kg 不等, 所采的 134 份干八角中 SO<sub>2</sub> 检出率为 42.5%, 超标率为 36.6%, 说明农户用硫磺熏蒸八角时, 加工随意, 无规范要求, 应引起相关部门的重视。对于同一采样地点的干八角样品, 其 SO<sub>2</sub> 残留量也存在较大的差别。

高含量 SO<sub>2</sub> (660 mg/kg) 的八角按食用方法经过煎煮后, 汤汁(水样)、八角中 SO<sub>2</sub> 残留量都大大降低, 说明八角和水一起煮的过程中, 如不加酸, 则 SO<sub>2</sub> 蒸不出来, 如在一开始煮的时候加酸, 八角中的 SO<sub>2</sub> 才被蒸出来, 说明八角经水煮后, SO<sub>2</sub> 大多转化为其他形式, 不是被转化在汤样(水样)中就是被转

化在八角中不会被酸化后的水蒸出来, 但更有可能的是在水煮的过程八角中的 SO<sub>2</sub> 与八角中的醛类成分反应生成其他物质, 以致于加酸蒸馏后 SO<sub>2</sub> 也不被蒸出, 文新等<sup>[9]</sup>也做过 SO<sub>2</sub> 与八角中的成分反应生成某种固有成分而不被蒸馏出来的研究。而这种 SO<sub>2</sub> 存在形式的改变或产生新的化学成分使得八角毒性增大或减小, 还有待进一步的成分分析和相关药理试验加以研究。

目前国内外对八角 SO<sub>2</sub> 的限量都制定了相应的限量标准, 韩国、美国、日本、东盟等国家大多将八角中 SO<sub>2</sub> 限量定为 30 mg/kg。在我国, GB/T 7652—2006 规定八角 SO<sub>2</sub> 残留量 < 30 mg/kg; 中国药典 2010 第二增补本中规定中药材及饮片(矿物来源的中药材除外, 下同)中亚硫酸盐残留量(以 SO<sub>2</sub> 计)不得超过 150 mg/kg, 而八角作为一种中药收载在药典中, 这两个不同的限量标准不一致可能是由于八角的用途不一样。

虽然硫磺熏蒸是一种传统的加工方法, 但过度用硫磺熏蒸会造成 SO<sub>2</sub> 超标, 生产单位应慎用这中硫磺熏蒸方法, 严格控制加工后 SO<sub>2</sub> 的残留量, 努力寻求更科学的八角防腐、防霉等加工手段。确保八角质量安全有效、符合实际生产加工现实条件, 保障产业健康发展。

### 参考文献

- [1] 梁颖, 陶勇, 张晓红, 等. 八角茴香及其硫磺干燥挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 今日药学, 2010, 20(8): 23-24.
- [2] 郭平, 陈惠琴, 杜恣闲, 等. 龙岩市城区 6 类食品使用漂白剂情况调查[J]. 预防医学论坛, 2005, 11(1): 21-22.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [4] Food labeling; declaration sulfating agents[S]. Federal Register, 1986, 51: 25012-25020.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 7652—2006 八角[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.34—2003 食品中亚硝酸盐的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [7] 国家药典委员会. 中国药典[M]. 2010 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
- [8] 中华人民共和国农业部. NY/T 1435—2007 水果、蔬菜及其制品中二氧化硫总量的测定[S]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [9] 文新, 孔淑仪, 黄永林. 八角茴香中的 SO<sub>2</sub> 检测干扰及消除方法[J]. 检验检疫科学, 2006, 3(6): 25-29.