

- [ 2 ] Rohman A, Sismindari, Erwanto Y, et al. Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy[J]. Meat Science, 2011, 88(1):91-95.
- [ 3 ] Kesmen Z, Yetiman A E, Sahin F, et al. Detection of chicken and turkey meat in meat mixtures by using real-time PCR assays[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(2):167-173.
- [ 4 ] Karabasanavar N S, Singh S P, Kumar D, et al. Detection of pork adulteration by highly-specific PCR assay of mitochondrial D-loop [J]. Food Chemistry, 2014, 145(4):530-534.
- [ 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 26604—2011 肉制品分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [ 6 ] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 3730.1—2013 食品及饲料中常见畜类品种的鉴定方法 第1部分: 貂成分检测 实时荧光 PCR 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [ 7 ] 雒霞. 持续推进文明饲养和改善动物福利——中国毛皮动物福利进展情况新闻发布会在京举行[J]. 西部皮革, 2015(10):55.
- [ 8 ] 杨文慧. 貉的饲养管理与疾病防治[J]. 现代畜牧科技, 2015(4):29.
- [ 9 ] 刘志恒. 貉的饲养技术[J]. 农村养殖技术, 2006(1):27.
- [ 10 ] 河北省毛皮产业协会. 中国貂、狐、貉取皮数量权威发布引导毛皮养殖行业科学发展[J]. 特种经济动植物, 2015(9):15.
- [ 11 ] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 3730.3—2013 食品及饲料中常见畜类品种的鉴定方法 第3部分: 狐狸成分检测 实时荧光 PCR 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [ 12 ] 钱云开, 王海洋, 肖艳霞, 等. 多重 PCR-变性高效液相色谱快速检测单核细胞增生李斯特菌毒力基因方法的建立[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(2):141-145.

## 实验技术与方法

# 凯氏蒸馏-电子滴定器碘滴定法测定食品中的二氧化硫

毛琏, 王娣, 张兰天, 张雷雷, 张斌, 石伟杰

(河北省食品检验研究院 河北省食品安全重点实验室, 河北 石家庄 050091)

**摘要:**目的 利用凯氏蒸馏仪前处理和电子滴定器滴定检测样品中的二氧化硫残留量, 分析食品中二氧化硫残留量的含量水平。方法 对 29 类 1 125 份样品中的二氧化硫残留量进行蒸馏、滴定检测, 进一步研究该方法的检出限、精密度和加标回收率, 并对检测数据进行分析。结果 凯氏蒸馏-电子滴定器碘滴定法的检出限为 0.010 g/kg, RSD 为 2.4% ~ 5.1%, 加标回收率为 87.0% ~ 99.6%, 1 125 份样品中, 20.8% (234/1 125) 检出二氧化硫, 19.1% (215/1 125) 检出但未超二氧化硫最大允许使用量。结论 凯氏蒸馏-电子滴定器碘滴定法快速、准确, 适用于食品中二氧化硫残留量的检测; 个别样品如蜜饯、饼干、粉条、海米中的二氧化硫残留量数据异常, 高于我国最大允许使用量, 存在一定的食品安全隐患。

**关键词:** 二氧化硫; 残留量; 凯氏蒸馏仪; 电子滴定器; 食品; 食品添加剂; 检测

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)05-0605-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.05.010

## Detection and analysis of the residue of sulphur dioxide in food

MAO Lian, WANG Di, ZHANG Lan-tian, ZHANG Lei-lei, ZHANG Bin, SHI Wei-jie

(Hebei Food Safety Key Laboratory, Hebei Food Inspection and Research Institute, Hebei Shijiazhuang 050091, China)

**Abstract: Objective** Using Kjeldahl distiller pretreatment and electronic titrator titration to determine sulfur dioxide residue in samples, and analyze the content of sulphur dioxide in food. **Methods** According to the distillation and titration of sulfur dioxide residue from 1 125 samples of 29 kinds, detection limit, precision and standard recovery of this method were further studied and test data were analyzed. **Results** The detection limit of Kjeldahl distillation-electronic titration iodine titration method was 0.010 g/kg, with RSD of 2.4% -5.1% and standard recovery of 87.0% -99.6%.

收稿日期: 2016-03-09

基金项目: 河北省科技计划项目 (12275535); 河北省食品药品监督管理局科技计划项目 (PT2014004)

作者简介: 毛琏 女 工程师 研究方向为食品理化分析及食品安全风险监测 E-mail: maolian7104@126.com

通信作者: 王娣 女 工程师 研究方向为食品安全与卫生检验 E-mail: wangdixn@163.com

Among the total of 1 125 samples, 20.8% were detected with sulfur dioxide, and 19.1% were detected but did not exceed the limit of maximum residue. **Conclusion** Kjeldahl distillation-electronic titration iodine titration method is rapid, accurate, and suitable for sulphur dioxide detection in food. Among several samples such as candied fruit, biscuit, vermicelli and dried shrimp, the sulfur dioxide residues were exceptional and higher than the limit of maximum residue in China, which is a potential safety risk.

**Key words:** Sulfur dioxide; residue; Kjeldahl distillation; electronic titrator; food; food additive; detection

2015年5月24日,GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[1]</sup>正式实施,该标准对GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[2]</sup>版进行了修订,其中二氧化硫残留量在部分食品中的允许最大使用量有一定变化,如粉丝、粉条中不再允许添加二氧化硫等。亚硫酸盐是传统的食品添加剂,以二氧化硫、焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠等作为漂白剂、防腐剂、抗氧化剂广泛应用于蜜饯、食糖、腐竹、淀粉、饼干、葡萄酒等产品中;硫磺可采用熏蒸的方法添加到蜜饯、食糖等产品中。但亚硫酸盐具有一定的毒性,长期摄入、食用过量会对胃肠道、肝脏、呼吸道造成损害,出现头疼、恶心、呕吐、腹泻、哮喘等症状<sup>[3-6]</sup>。

目前,二氧化硫常用的检测方法有国标GB/T 5009.34—2003《食品中亚硫酸盐的测定》<sup>[7]</sup>,包括盐酸副玫瑰苯胺法、蒸馏-碘滴定法及非国标方法离子色谱法<sup>[8]</sup>。盐酸副玫瑰苯胺法采用四氯汞钠溶液浸泡,加入盐酸副玫瑰苯胺显色,利用分光光度计比色测定二氧化硫的含量。该方法影响数据准确性的因素较多,如浸泡时间、温度、显色剂的酸碱性、样品颜色深浅、是否添加沉淀剂、标准曲线等,且试验中大量使用汞盐会污染环境,危害实验人员健康<sup>[9-11]</sup>。传统的蒸馏-碘滴定法采用电炉加热、自来水冷凝的方法,蒸馏时间长,效率低,且该方法未

明确检出限,因此,蒸馏-碘滴定法的检测过程和检出限有待于进一步研究。

本文针对上述问题,采用凯氏蒸馏-电子滴定法检测食品中的二氧化硫。利用凯氏蒸馏仪FOSS 8100对采集的样品进行蒸馏,利用电子滴定器滴定蒸馏液,克服了传统蒸馏法的缺点,操作过程实现了标准化、自动化,检测结果的重复性好,平均6 min检测一个样品,检测效率大幅提高。而且本文通过大量空白试验研究确定了蒸馏-碘滴定法的检出限,解决了该方法的检出限问题。随着GB 2760—2014的实施,粉丝、粉条在生产过程中已经不允许添加二氧化硫,生产企业需要及时调整生产工艺及配方,使产品符合食品安全国家标准,降低食品安全风险。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品采集及分类

市场上随机采集了29类食品样品,共计1 125份。采集的样品依据GB 2760—2014进行分类,如表1所示。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

FOSS 8100型凯氏蒸馏仪(丹麦福斯)、电子天平(精度0.000 1 g)、25 ml数显电子滴定器(精度0.01 ml,德国BRAND)、粉碎机。

表1 样品类型分类

Table 1 Classification of samples

GB 2760 分类号	类型	样品数/份	GB 2760 分类号	类型	样品数/份
04.01.02.02	水果干制品	58	06.03	小麦粉制品	27
04.01.02.04	水果罐头	48	06.05.01	淀粉	45
04.01.02.05	果酱	10	06.05.02.01	粉丝、粉条	92
04.01.02.08	蜜饯	217	07.03	饼干	69
04.02.02.03	腌渍的蔬菜	29	09.0	水产制品	18
04.03.02.02	干制食用菌	28	11.01	食糖	26
04.03.02.04	食用菌罐头	4	11.02	淀粉糖	25
04.04.01.01	豆腐	14	12.09.01	香辛料及粉	12
04.04.01.02	豆干类	6	12.10.02	半固体复合调味料	12
04.04.01.04	腐竹	10	14.02.03	果蔬汁(肉)饮料	148
04.05.02.01	熟制坚果与籽类	28	15.03.01	葡萄酒	82
04.05.02.03	坚果与籽类罐头	11	15.03.05	啤酒	10
04.05.02.04	芝麻酱	13	15.03.03	果酒	10
05.0	糖果	36	16.01	果冻	31
06.02	大米制品	6	合计		1 125

1/2 I<sub>2</sub> 标准溶液(0.100 0 mol/L,上海市计量测试技术研究院)、SO<sub>2</sub> 标准溶液(100 mg/L,环境保护部标准样品研究所)、盐酸(优级纯)、乙酸铅(分析纯)、可溶性淀粉[分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司],实验室用水为三级水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品处理

样品制备:液体样品混匀,固体样品用粉碎机绞碎混匀。

样品蒸馏:称取制备好的样品 5.00 g。蒸馏 5.5 min,蒸汽量 90%。在凯氏蒸馏管内依次加入样品、250 ml 去离子水、10 ml 盐酸水溶液(1:1, V/V),放于仪器蒸馏位置。250 ml 三角瓶内加入 25 ml 乙酸铅溶液(20 g/L)作为吸收液放于仪器馏出液位置,打开蒸馏程序进行测定。空白试验不加入样品,其他步骤同上。当蒸馏至 4.5 min 时,使冷凝管下端离开液面,并用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的冷凝管部分,继续蒸馏至程序结束。最终馏出液约 250 ml。

#### 1.2.2 样品滴定

取下含有馏出液的三角瓶,依次加入 10 ml 浓盐酸、1 ml 淀粉指示液(10 g/L),摇匀后用数显电子滴定器将预先准确稀释 10 倍后的碘标准滴定溶液滴定馏出液,至变蓝且在 30 s 内不褪色。计算步骤同 GB/T 5009.34—2003<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.3 质量控制

样品采集后及时检测,并做试验方法检出限、平行样试验、加标回收率、精密度试验的测定,保证试验数据的准确性。

## 2 结果与分析

### 2.1 过程分析

表 2 显示,凯氏蒸馏-电子滴定与普通蒸馏-滴定法相比,具有检测时间短、人工操作少、滴定误差小以及安全性强等特点,能够提高工作效率,提高

表 2 关键技术点在两种方法中的对比

Table 2 Comparison of the Kjeldahl distillation and electronic iodine titration method with general distillation and titration method

项目	普通蒸馏-滴定法	凯氏蒸馏-电子滴定法
所需设备	全玻璃蒸馏器,酸式滴定管,可调电炉,循环冷水机	凯氏蒸馏仪,电子滴定器
每个样品的检测时间/min	30	6
滴定体积精度/ml	0.1	0.01
滴定体积读数/ml	目视	数显
蒸馏过程	需人员监控	无需人员监控
安全性	蒸馏需明火	蒸馏无需明火

结果准确性,保障实验室安全。

### 2.2 检出限

3 倍空白值的标准偏差(测量次数  $n \geq 20$ ) 相对应的浓度称为检出限<sup>[12]</sup>。在 1 125 份样品二氧化硫残留量检测过程中,每检测 20 份样品做 1 个空白试验,总计 56 个空白。空白值的平均值为 0.34 ml,误差来源主要为盐酸试剂、淀粉指示剂、乙酸铅溶液、以及由操作者肉眼观察颜色变化判断滴定终点所带来的误差。当样品质量为 5.00 g 时,利用 3 倍空白值的标准偏差计算相对应的二氧化硫残留量浓度,得到二氧化硫残留量的检出限 0.010 g/kg,如表 3 所示。

表 3 二氧化硫残留量的检出限( $n = 56$ )

Table 3 Detection limit of sulfur dioxide residue

项目	56 个空白体积									
空白值 $V_0$ /ml	0.35	0.39	0.38	0.31	0.25	0.38	0.34	0.42		
	0.35	0.42	0.40	0.35	0.41	0.36	0.31	0.40		
	0.35	0.42	0.28	0.31	0.42	0.32	0.28	0.31		
	0.33	0.33	0.38	0.38	0.38	0.38	0.35	0.39		
	0.28	0.30	0.30	0.22	0.35	0.28	0.42	0.35		
	0.35	0.28	0.25	0.29	0.35	0.25	0.42	0.39		
	0.35	0.38	0.41	0.35	0.28	0.35	0.36	0.29		
平均值 $\bar{V}_0$ /ml	0.34									
标准偏差 $\overset{SD}{V}_0$ /ml	0.052									
检出限/(g/kg)	0.010									

### 2.3 精密度试验

在检出二氧化硫的 14 类食品中,随机选取的 1~14 号共 14 份样品,分别检测 6 次,二氧化硫的均值在 0.017~1.630 g/kg 之间,RSD 值在 2.4%~5.1% 之间,如表 4 所示。

表 4 凯氏蒸馏-电子碘滴定法的精密度( $n = 6$ )

Table 4 Precision kjeldahl distillation and electronic iodine titration

样品编号	样品类型	二氧化硫均值/(g/kg)	RSD/%
1	葡萄酒	0.113	2.5
2	果酒	0.078	3.7
3	淀粉	0.024	4.2
4	干制食用菌	0.029	4.4
5	水果干制品	0.024	4.9
6	糖果	0.051	5.1
7	腌渍的蔬菜	0.084	3.5
8	腐竹	0.052	3.5
9	果蔬汁(肉)饮料	0.031	4.4
10	饼干	0.265	2.4
11	蜜饯	0.337	4.2
12	粉丝、粉条	0.017	5.1
13	水产制品	1.630	4.7
14	熟制坚果与籽类	0.081	4.5

2.4 加标回收试验

以 12、1、13 号样品分别为低含量、中含量、高含量样品,0 号为空白,分别加入 100 mg/L 的 SO<sub>2</sub> 标

准溶液 1、5、25 ml,按 5.00 g 样品量计,加标量分别为 0.020、0.100、0.500 g/kg。回收率在 87.0% ~ 99.6% 之间,如表 5 所示。

表 5 凯氏蒸馏-电子碘滴定法的加标回收试验

Table 5 Recovery rate by kjeldahl distillation and electronic iodine titration method

样品编号	本底值 /(g/kg)	加标 0.020 g/kg		加标 0.100 g/kg		加标 0.500 g/kg	
		检测值/(g/kg)	回收率/%	检测值/(g/kg)	回收率/%	检测值/(g/kg)	回收率/%
0	0	0.019	95.0	0.091	91.0	0.477	95.4
12	0.017	0.035	90.0	0.104	87.0	0.515	99.6
1	0.113	0.131	90.0	0.207	94.0	0.605	98.4
13	1.630	1.648	90.0	1.729	99.0	2.081	90.2

2.5 结果分析

29 类食品中,水果罐头、果酱、豆腐、豆干类、芝麻酱、大米制品、小麦粉制品、香辛料、果冻、啤酒、淀粉糖、食用菌罐头、坚果与籽类罐头(主要为甘栗仁罐头)、食糖、半固体复合调味料(主要为辣椒酱)共计 15 类食品的 255 份样品均低于检出限。除上述 15 类食品的样品未检出(<0.010 g/kg)外,其余的 14 类食品共计 234 份样品均有二氧化硫残留量检出,检出率为 20.8% (234/1 125),超标率为

1.7% (19/1 125),见表 6。葡萄酒和果酒中二氧化硫的检出率较高,但没有超过允许最大使用量的样品。其中葡萄酒中二氧化硫的检出率为 100%,残留量在 0.010 ~ 0.169 g/kg 之间;果酒中二氧化硫的检出率为 60.0%,残留量在 0 ~ 0.086 g/kg 之间。淀粉、干制食用菌、水果干制品、糖果、腌渍蔬菜、腐竹、果蔬汁饮料产品中均有样品检出二氧化硫,检出率分别为 44.4%、28.6%、22.4%、19.4%、10.3%、10.0%、0.7%,残留量均低于限量值。

表 6 样品中二氧化硫残留量\*

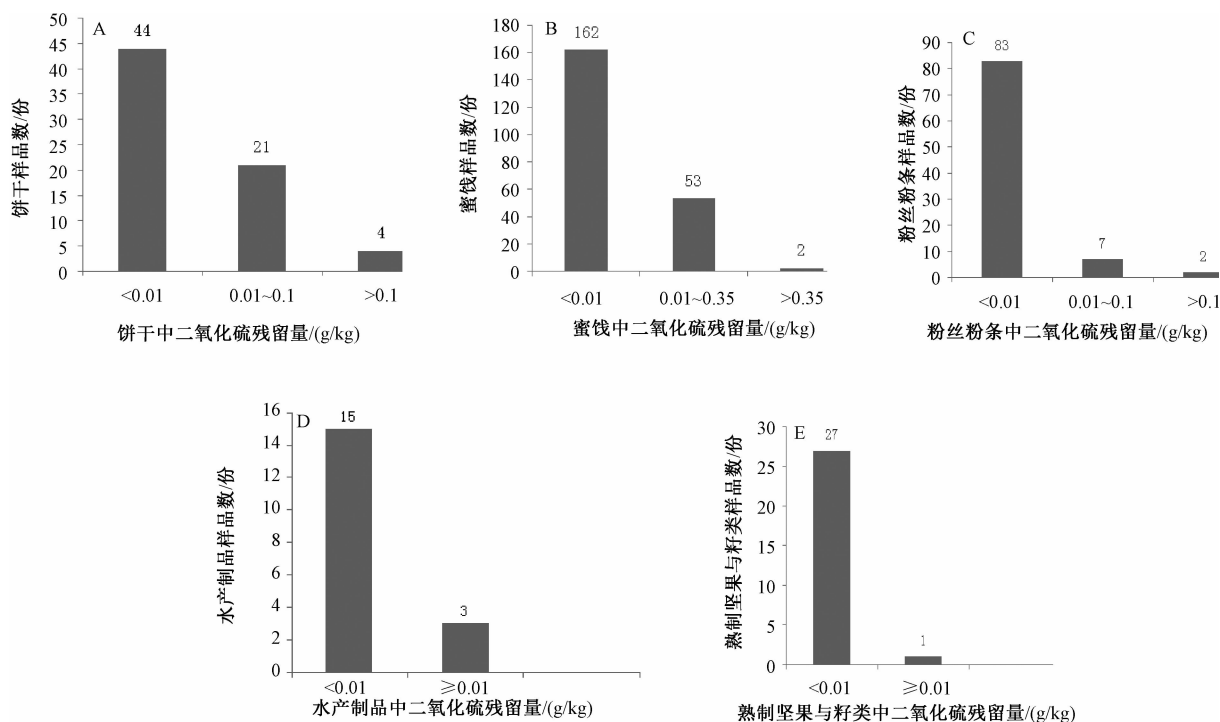
Table 6 Sulfur dioxide residues of samples

样品	检出率/%	超标率 <sup>b</sup> /%	样品检测值/(g/kg)	超标样品检测值/(g/kg)
葡萄酒	100.0(82/82)	0.0(0/82)	0.010 ~ 0.169	—
果酒	60.0(6/10)	0.0(0/10)	0 ~ 0.086	—
淀粉	44.4(20/45)	0.0(0/45)	0 ~ 0.970	—
干制食用菌	28.6(8/28)	0.0(0/28)	0 ~ 0.043	—
水果干制品	22.4(13/58)	0.0(0/58)	0 ~ 0.087	—
糖果	19.4(7/36)	0.0(0/36)	0 ~ 0.051	—
腌渍的蔬菜	10.3(3/29)	0.0(0/29)	0 ~ 0.084	—
腐竹	10.0(1/10)	0.0(0/10)	0 ~ 0.052	—
果蔬汁饮料	0.7(1/148)	0.0(0/148)	0 ~ 0.031	—
饼干	36.2(25/69)	5.8(4/69)	0 ~ 0.308	0.157、0.190、0.265、0.308
蜜饯	25.3(55/217)	0.9(2/217)	0 ~ 0.836	0.483、0.836
水产制品	16.7(3/18)	16.7(3/18)	0 ~ 1.630	0.013、0.739、1.630
粉丝、粉条	9.8(9/92)	9.8(9/92)	0 ~ 0.276	0.011、0.012、0.014、0.017、0.062、0.089、0.092、0.140、0.276
熟制坚果与籽类	3.6(1/28)	3.6(1/28)	0 ~ 0.081	0.081
其他食品	0.0(0/255)	0.0(0/255)	0	—
合计	20.8(234/1 125)	1.7(19/1 125)	0 ~ 1.630	—

注:—表示无超标样品;a 为了便于统计分析,酒类二氧化硫残留量的单位 g/L 等同于 g/kg;b 超标率参照 GB 2760—2014

表 6 和图 1 所示,饼干样品中二氧化硫残留量的检出率为 36.2%,25 份样品中的二氧化硫残留量高于检出限,其中 4 份二氧化硫残留量超过允许最大使用量 0.1 g/kg,分别为 0.157、0.190、0.265、0.308 g/kg。蜜饯样品中二氧化硫的检出率为 25.3%,有 55 份样品的二氧化硫残留量高于检出限,其中 2 份蜜枣样品的二氧化硫残留量超过限量值 0.35 g/kg,分别为 0.483 和 0.836 g/kg。粉丝、粉条样品中二氧化硫残留量的检出率为 9.8%,9 份样品中的二氧化硫残留量高于检出限,分别为

0.011、0.012、0.014、0.017、0.062、0.089、0.092、0.140、0.276 g/kg,其中 2 份样品高于二氧化硫残留量限量值 0.1 g/kg。GB 2760—2011 中粉丝、粉条中二氧化硫允许最大使用量为 0.1 g/kg;GB 2760—2014 中粉丝、粉条中不再允许添加二氧化硫。水产制品不允许添加二氧化硫,个别生产者为了达到防腐、增白的效果,可能违法添加二氧化硫。水产制品样品共计 18 份,3 份样品检出的二氧化硫残留量高于检出限,残留量分别为 0.013、0.739、1.630 g/kg。熟制的坚果与籽类产品不允许添加二



注: A. 饼干; B. 蜜饯; C. 粉丝及粉条; D. 水产制品; E. 熟制坚果及籽类

图1 检测样品中二氧化硫残留量

Figure 1 Sulfur dioxide residues in samples

氧化硫,28份样品中1份样品检出二氧化硫,残留量为0.081 g/kg。

### 3 小结

凯氏蒸馏-电子碘滴定法能够准确、快速检测食品中的二氧化硫残留量,具有较高的应用价值和意义。该方法的检出限为0.010 g/kg,较为合理;该方法的精密度和加标回收率均能满足试验需求。随着GB 2760—2014新标准的实施,食品中二氧化硫允许最大使用量有了一定的变化,如粉丝、粉条产品二氧化硫残留量由0.1 g/kg修订为不得添加,相关生产企业应加强该类产品生产过程的控制,监管部门也应提高该类产品的监管力度。

### 参考文献

[1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2760—2014 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,2014.

[2] 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.

[3] 马占玲,曾凌,励建荣,等. 四氯汞钠吸收-超声快速提取法测定食品中的亚硫酸盐[J]. 科学技术与工程,2013,13(3):786-789.

[4] 欧志东. 食品中残留二氧化硫的检测[J]. 广东化工,2014,41(2):120-121.

[5] 傅志宇,汪秋宽,何云海. 食品添加剂亚硫酸盐摄入量的评估研究进展[J]. 安徽农业科学,2013,41(12):5445-5447.

[6] 董亚茹,董满莉,万娟,等. 超声提取-EDTA-2Na吸收-盐酸副玫瑰苯胺法测定食用菌中的二氧化硫[J]. 食品科技,2015,40(3):319-323.

[7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.34—2003 食品中亚硫酸盐的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[8] 徐慧,沈文雯,王柯,等. 离子色谱法测定辣椒粉中的二氧化硫[J]. 中国食品卫生杂志,2015,27(4):413-416.

[9] 万凌燕,李付贤,罗燕,等. 食品中亚硫酸盐的作用与影响盐酸副玫瑰苯胺法检测的因素[J]. 计量与测试技术,2015,42(3):13-14.

[10] 方长云,段彬伍,孙成效,等. 充氮蒸馏-盐酸副玫瑰苯胺比色法测定蔬菜及其制品中的亚硫酸盐[J]. 食品科学,2013,44(22):213-217.

[11] 许玮仪,王琼,余江泳,等. 10种药材及饮片亚硫酸盐残留检测结果分析[J]. 中国药事,2014,28(7):735-740.

[12] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.1—2003 食品卫生检验方法 理化部分 总则[S]. 北京:中国标准出版社,2003.