

## 调查研究

## 滴定法测定三种香辛料中二氧化硫本底值

郭旭光,尹玉云,任梦柯

(河南省口岸食品检验检测所,河南 郑州 450003)

**摘要:**目的 了解花椒、胡椒、八角三种香辛料中二氧化硫的本底值,为香辛料质量安全监测提供判定依据。方法 从不同产地采摘新鲜、随后自然晾干的香辛料 106 份,分为经粉碎和未经粉碎两组,分别采用滴定法和离子色谱分析法测定,对测定结果进行统计分析,评估二氧化硫的本底含量,分析比较粉碎和未粉碎两种处理方法之间及滴定法和离子色谱分析法两种测定方法之间的差异。结果 106 份花椒、胡椒、八角中二氧化硫本底值平均分别为 0.141、0.079、0.202 g/kg,含量范围分别为 0.03~0.30、0.01~0.16、0.04~0.41 g/kg,95%置信区间分别为 0.131~0.152、0.073~0.085、0.189~0.215 g/kg。采用不同处理方法和不同测定方法测定后的结果差异均无统计学意义( $t=0.768, P>0.05$ ;  $t=0.692, P>0.05$ )。结论 三种香辛料均存在二氧化硫本底值,建议可将 95%置信区间最大值分别作为三种香辛料的本底参考值。

**关键词:**香辛料;二氧化硫;本底值

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)03-0246-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.03.011

## Determination of sulfur dioxide baseline in three spices by titration

GUO Xuguang, YIN Yuyun, REN Mengke

(Food Inspection and Testing Institute of Henan Province, Henan Zhengzhou 450003, China)

**Abstract: Objective** To understand the baseline of spices (Chinese prickly ash, pepper, star anise) and to provide the basis for quality and safety inspection of spices. **Methods** 106 batches of spices were freshly picked from different origins and then dried naturally. They were preprocessed into two groups: grinded and ungrinded group, which were determined by titration and ion chromatography respectively. SPSS 20.0 software was used for statistical analysis to evaluate the baseline of sulfur dioxide. Statistical differences were analyzed between grinded and ungrinded group and between titration and ion chromatography methods. **Results** The mean baseline of sulfur dioxide in 106 batches of Chinese prickly ash, pepper and star anise were 0.141, 0.079, 0.202 g/kg, the content range in 0.03-0.30, 0.01-0.16 and 0.04-0.41 g/kg. The confidence intervals under the 95% confidence probability were 0.131-0.152, 0.073-0.085 and 0.189-0.215 g/kg. There were no statistical differences between the two determination result of grinded and ungrinded group ( $t=0.768, P>0.05$ ). There were no statistical differences between the two detection method of titration and ion chromatography either ( $t=0.692, P>0.05$ ). **Conclusion** The three kinds of spices all have the baseline of sulfur dioxide. The maximums of confidence intervals under 95% probability were used as the baseline of sulfur dioxide content of the three spices.

**Key words:** Spices; sulfur dioxide; baseline

香辛料在前期干制过程中,存在违规使用硫磺熏蒸的情况。少量二氧化硫进入机体是安全的,但超量则会对人体造成伤害<sup>[1-2]</sup>。香辛料生长过程中因土壤、空气环境污染导致存在硫化物。有研究<sup>[3]</sup>表明,植物体在生长过程中,大气中的二氧化硫会通过植物体的叶面气孔进入植物体内,土壤或水中结合态的二氧化硫也会通过植物的吸收作用进入到植物体内,进入植物体的二氧化硫容易与植物体

内的醛酮类化合物特别是糖类化合物等发生反应,生成结合态的亚硫酸盐,所以植物体内可能会有一定量游离态和结合态的二氧化硫。二氧化硫本底值的存在对判定是否违规使用二氧化硫造成困扰<sup>[4]</sup>。GB 5009.34—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》<sup>[5]</sup>适用于果脯、干菜等食品中总二氧化硫的测定,该标准中的蒸馏操作利于滤除香辛料中的植物色素,提高滴定法的准确度。本研究测定花椒、胡椒、八角三种香辛料中二氧化硫的本底值,为判定香辛料中二氧化硫是否因违规用硫磺熏蒸所致提供依据和参考,为国家食品安全监督

收稿日期:2019-04-13

作者简介:郭旭光 男 副主任药师 研究方向为食品药品检验

E-mail:gxg0371@126.com

抽检或风险监测提供香辛料中二氧化硫限值参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

2017年八月下旬深入我国花椒、胡椒、八角的九个主产区,在晴天上午统一采摘,随即自然晾晒干燥,三种香辛料各106份,各产地采样情况见表1。

表1 不同产地的香辛料样品数量

Table 1 Quantity of spice samples from different origins

产地	样品份数		
	花椒	胡椒	八角
四川省	25	0	18
广西壮族自治区	0	0	88
陕西省	19	0	0
山西省	12	0	0
山东省	18	0	0
河南省	11	0	0
海南省	0	106	0
甘肃省	11	0	0
重庆市	10	0	0

注:四川省、陕西省、山东省为我国花椒的主产地;海南省为我国胡椒的主产地;广西壮族自治区为我国八角的主产地

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

ICS-5000 戴安离子色谱仪(美国 Thermo-Fisher), ME204 电子天平, STEHDB-106-1RW 智能一体化蒸馏仪, Milli-Q IQ 7000 超纯水系统。

碘标准滴定液(0.101 1 mol/L, 批号: S8590100, 上海安谱实验科技股份有限公司), 盐酸为优级纯, 乙酸铅和其他试剂均为分析纯, 水为超纯水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 滴定法

按 GB 5009.34—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》<sup>[5]</sup>中的滴定法测定样品中二

氧化硫含量。

#### 1.2.2 离子色谱分析法<sup>[6-10]</sup>

标准曲线系列溶液的配制:精密称取无水硫酸钠 0.142 1 g, 置于 100 ml 量瓶中, 加去离子水溶解并定容至刻度, 再用去离子水逐级稀释成含硫酸根质量浓度分别为 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 μg/ml 的标准曲线系列溶液。

样品溶液的配制:取 5 g 样品, 精密称定, 置于锥形瓶中, 加超纯水 300 ml, 快速加入盐酸 10 ml 于锥形瓶中, 通入氮气, 蒸馏仪进行蒸馏, 用 30% 双氧水 20 ml 作为接收液, 将吸收液置于水浴上蒸干, 再用超纯水转移至 25 ml 量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 作为样品溶液。

色谱条件:色谱柱:戴安 AS11-HC 阴离子柱(150 mm×4.0 mm);淋洗液为 3.2 mmol/L 碳酸钠-1.0 mmol/L 碳酸氢钠, 等度淋洗;流速为 0.6 ml/min, 进样量为 20 μl。

取标准曲线系列溶液和样品溶液按色谱条件进样测定二氧化硫的含量, 同时以测定回收率作为质控试验。

### 1.3 统计学分析

利用 SPSS 20.0 统计分析软件进行正态分布检验, 利用独立样本 *t* 检验功能对两组不同数据进行统计学分析, 以 *P*<0.05 为差异有统计学意义。

## 2 结果

### 2.1 滴定法和离子色谱法

选择花椒、胡椒和八角样品各 7 份, 经粉碎并过 80 目筛后的细粉, 比较滴定法和离子色谱法的测定结果, 见表 2。经分析, 两种方法的测定结果差异无统计学意义(*t*=0.692, *P*>0.05)。滴定法操作相对简便, 精密度高, 但离子色谱法抗植物色素干扰能力更好, 灵敏度和准确度较高, 见图 1~2。

表2 滴定法和离子色谱法测定香辛料中二氧化硫本底值(g/kg)

Table 2 Determination of sulfur dioxide baseline in spices by titration and ion chromatography

方法	花椒	胡椒	八角
滴定法	0.11, 0.20, 0.10, 0.21, 0.18, 0.16, 0.23	0.02, 0.13, 0.09, 0.06, 0.08, 0.06, 0.01	0.20, 0.21, 0.10, 0.21, 0.21, 0.20, 0.20
离子色谱法	0.13, 0.19, 0.12, 0.22, 0.14, 0.13, 0.22	0.04, 0.09, 0.11, 0.05, 0.10, 0.06, 0.03	0.24, 0.17, 0.14, 0.15, 0.20, 0.21, 0.16

### 2.2 本底值测定

香辛料样品经粉碎后过 80 目筛, 取细粉用滴定法进行测定, 结果发现本研究采集的所有花椒、胡椒和八角样品均检出二氧化硫(见表 3), 平均值分别为 0.141、0.079、0.202 g/kg, 含量范围分别为 0.03~0.30、0.01~0.16、0.04~0.41 g/kg。花椒、胡椒和八角的二氧化硫本底值均呈正态分布, 95% 置信区间结果分别为 0.131~0.152、0.073~0.085、

0.189~0.215 g/kg(见表 4), 置信区间值最大值分别为 0.152、0.085、0.215 g/kg, 可分别作为花椒、胡椒和八角样品中二氧化硫的本底值<sup>[11-12]</sup>。

### 2.3 粉碎与未粉碎测定

取花椒、胡椒和八角样品各 24 份, 每份样品分为两组, 一组用均质机粉碎后过 80 目筛, 另一组为未粉碎的香辛料原体, 采用滴定法测定样品中二氧化硫本底值, 结果见表 5, 统计分析结果显示二者

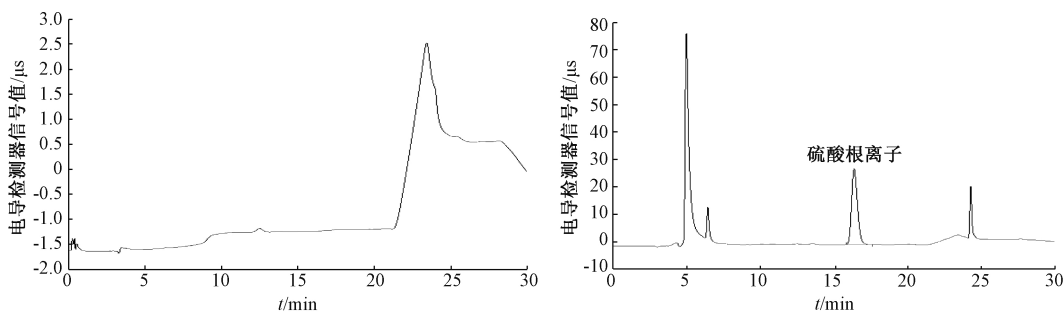


图1 空白样品(左)和硫酸根标准溶液(右)离子色谱图

Figure 1 Ion chromatogram of blank sample (left) and sulfate standard solution (right)

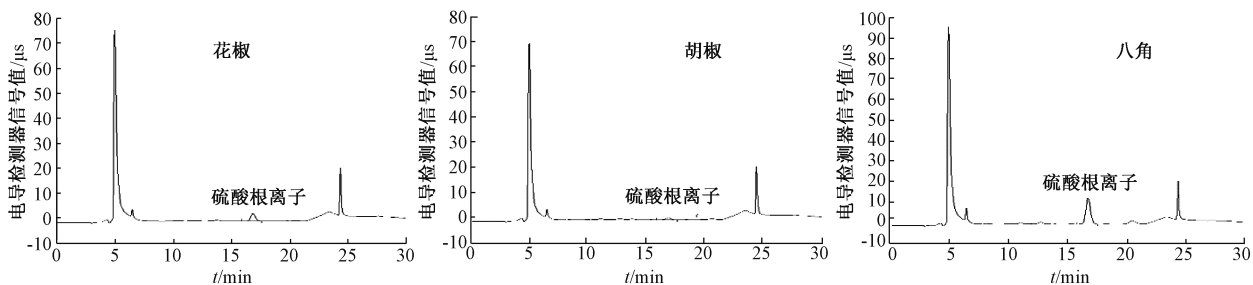


图2 花椒、胡椒和八角中二氧化硫的离子色谱图

Figure 2 Ion chromatogram of sulfur dioxide in Chinese prickly ash, pepper and star anise

表3 不同产地三种香辛料二氧化硫本底值检出情况

Table 3 Detection of sulfur dioxide baseline of three spices from different origins

香辛料	产地	样品份数	最小值/(g/kg)	最大值/(g/kg)	$\bar{x} \pm s$ /(g/kg)
花椒	四川省	25	0.07	0.30	0.158±0.054
	陕西省	19	0.04	0.23	0.128±0.054
	河南省	11	0.03	0.26	0.163±0.076
	山东省	18	0.05	0.18	0.117±0.042
	山西省	12	0.06	0.23	0.141±0.045
	甘肃省	11	0.08	0.25	0.141±0.047
	重庆市	10	0.10	0.27	0.146±0.054
胡椒	海南省	106	0.01	0.16	0.079±0.032
八角	四川省	18	0.05	0.41	0.228±0.095
	广西壮族自治区	88	0.04	0.36	0.196±0.058

表4 三种香辛料二氧化硫本底值统计分析(n=106)

Table 4 Statistical analysis of the baseline of sulfur dioxide from three kinds of spices

香辛料	含量范围/(g/kg)	95%置信区间/(g/kg)	$\bar{x} \pm s$ /(g/kg)	P95/(g/kg)	超标份数
花椒	0.03~0.30	0.131~0.152	0.141±0.054	0.09	34
胡椒	0.01~0.16	0.073~0.085	0.079±0.032	0.24	29
八角	0.04~0.41	0.189~0.215	0.202±0.066	0.19	34

注:超标份数以三种香辛料95%置信区间最大值作为本底值统计差异无统计学意义( $t=0.768, P>0.05$ )。

### 2.4 不同产地本底值比较

对本研究中不同产地之间的花椒和八角二氧化硫本底值进行统计分析,结果显示四川省和山东省的花椒二氧化硫本底值差异有统计学意义

表5 粉碎和未粉碎处理的香辛料中二氧化硫本底值(g/kg)

Table 5 Sulphur dioxide baseline in grinded and ungrinded spices

样品处理方式	花椒	胡椒	八角
粉碎	0.09, 0.10, 0.14, 0.11, 0.11, 0.16, 0.09, 0.07, 0.23, 0.12, 0.14, 0.09, 0.15, 0.17, 0.09, 0.18, 0.13, 0.19, 0.08, 0.24, 0.17, 0.26, 0.16, 0.05	0.10, 0.22, 0.14, 0.41, 0.24, 0.15, 0.10, 0.23, 0.24, 0.17, 0.26, 0.13, 0.15, 0.22, 0.18, 0.05, 0.15, 0.29, 0.30, 0.15, 0.27, 0.18, 0.19, 0.31	0.02, 0.05, 0.06, 0.05, 0.07, 0.03, 0.11, 0.03, 0.08, 0.08, 0.06, 0.10, 0.07, 0.06, 0.08, 0.05, 0.10, 0.09, 0.08, 0.06, 0.05, 0.14, 0.07, 0.08
未粉碎	0.07, 0.09, 0.09, 0.11, 0.12, 0.17, 0.06, 0.04, 0.24, 0.09, 0.12, 0.08, 0.15, 0.18, 0.09, 0.16, 0.09, 0.19, 0.09, 0.24, 0.18, 0.28, 0.15, 0.07	0.07, 0.25, 0.11, 0.30, 0.21, 0.10, 0.09, 0.20, 0.21, 0.18, 0.25, 0.15, 0.15, 0.20, 0.18, 0.06, 0.14, 0.26, 0.30, 0.13, 0.28, 0.20, 0.19, 0.29	0.03, 0.06, 0.05, 0.09, 0.08, 0.04, 0.09, 0.03, 0.09, 0.08, 0.07, 0.11, 0.06, 0.06, 0.07, 0.06, 0.10, 0.08, 0.07, 0.09, 0.06, 0.15, 0.08, 0.10

( $t=2.721, P<0.05$ ),其他产地的花椒二氧化硫本底值差异无统计学意义( $t=0.625, P>0.05$ );广西壮族自治区和四川省的八角二氧化硫本底值差异无统计学意义( $t=0.617, P>0.05$ )。

### 3 讨论

目前出口香辛料产品中已增加了二氧化硫残留量测定项<sup>[13]</sup>,但是GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》<sup>[14]</sup>中未对香辛料调

食品中二氧化硫残留量(本底限值)作出规定。食品添加剂使用原则为未明确规定“允许使用”即为“不得添加”,因此目前由于缺乏香辛料产品二氧化硫本底值数据,给香辛料二氧化硫检出后的判定(特别是检出含量较低时)带来很大困扰。本研究参考 GB 5009.34—2016<sup>[5]</sup>中的滴定法和相关文献的离子色谱分析法<sup>[6-10]</sup>,分别对花椒、胡椒和八角中的二氧化硫含量进行测定,对两种测定方法之间的结果差异进行分析,同时对不同使用方式(粉碎和未粉碎)、不同产地的三种香辛料二氧化硫含量差异进行统计分析,在为香辛料二氧化硫检测方法提供参考的同时,也为香辛料二氧化硫含量测定结果的判定提供依据和参考。

本研究对花椒、胡椒、八角中二氧化硫的测定结果显示,八角中二氧化硫本底值较高(0.215 g/kg)。目前国内外还缺乏香辛料中二氧化硫本底值系统性研究资料,二氧化硫作为自然界植物体中常见化合物,植物种属不同对二氧化硫的富集程度也有所不同,有资料<sup>[4]</sup>显示小麦粉中二氧化硫本底值可达 0.187 g/kg。关于香辛料二氧化硫检出后的判定,特别是含量接近本底值时,应根据香辛料的配方比例,结合香辛料中各成分的本底值累积计算后,客观正确地对二氧化硫指标进行判定,避免误判事件的发生。建议在国家食品安全监督抽检或风险监测工作中加入香辛料二氧化硫本底值作参考,以获得客观正确的判定结果。

## 参考文献

- [1] 李芳.食品中二氧化硫的危害及检测方法[J].职业与健康,2009,25(3):315-316.
- [2] 刘芸,李志全.香菇、干茵香、干花椒亚硫酸盐检测方法比较[J].中国卫生检验杂志,2018,28(4):510-512.
- [3] 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.
- [4] 杜业刚,李碧芳,邓武剑,等.食品中天然产生的化学污染物本底值分析[J].中国食品添加剂,2013(2):165-168.
- [5] 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,2016.
- [6] 李继,徐长根,孟新芳,等.离子色谱法测定天麻中二氧化硫残留量[J].西北药学杂志,2012,27(3):212-213.
- [7] 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.
- [8] 李堃,李建红,赵丹莹,等.离子色谱法测定葡萄酒中的二氧化硫[J].中国卫生检验杂志,2015,25(6):908-909,912.
- [9] 蔡刚,邢海龙,林永通.离子色谱法测定食品中二氧化硫的应用研究[J].中国食品卫生杂志,2012,24(4):338-341.
- [10] 冯雪雅,刘恭源,李蓉,等.离子色谱法测定竹木制品中二氧化硫的残留量[J].中国卫生检验杂志,2015,25(6):804-806.
- [11] 都薇,杨秀兰,陆美斌,等.小麦粉中甲醛本底值的测定[J].食品科学,2007,28(4):270-272.
- [12] 陆美斌,王步军,李静梅,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定小麦粉中硼元素本底值[J].食品科学,2013,34(18):203-205.
- [13] 陈仕荣,张卫明.香辛料中二氧化硫的测定[J].中国野生植物资源,2003,22(6):76,83.
- [14] 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,2014.

## · 公告 ·

# 市场监管总局关于发布《茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定》 食品补充检验方法的公告

(2019年第21号)

按照《食品补充检验方法工作规定》有关要求,《茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定》食品补充检验方法已经国家市场监督管理总局批准,现予发布。

特此公告。

附件:茶叶中美术绿(铅铬绿)的测定

市场监管总局

二〇一九年五月十三日

(相关链接:[http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/spcjs/201905/t20190513\\_293551.html](http://gkml.samr.gov.cn/nsjg/spcjs/201905/t20190513_293551.html))