

不同方法测定香菇中二氧化硫含量

盘正华¹, 黄海霞¹, 黄妍², 张倩勉^{3*}

(1. 广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 广西南宁 530021; 2. 右江民族医学院, 广西百色 533000; 3. 南宁学院, 广西南宁 530021)

摘要 [目的]比较不同方法对香菇中二氧化硫含量的测定。[方法]通过碘量法、酸碱滴定法和离子色谱法3种方法对广西不同地区共30批香菇中的二氧化硫残留量进行检测和分析。[结果]30批样品中均检出二氧化硫含量,同时对3种方法测得结果进行比较发现,碘量法回收率为63.58%~81.50%,均值为68.87%,相对标准偏差为9.7%;酸碱滴定法回收率为62.85%~82.66%,均值为72.28%,相对标准偏差为9.2%;离子色谱法回收率为77.87%~82.48%,均值为79.65%,相对标准偏差为2.4%。[结论]离子色谱法蒸馏时间短,结果重现性较好,适合大批量香菇中二氧化硫含量的测定。

关键词 香菇;二氧化硫含量;不同检测方法

中图分类号 TS207.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)23-0210-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.23.061



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Sulfur Dioxide in Mushrooms by Different MethodsPAN Zheng-hua¹, HUANG Hai-xia¹, HUANG Yan² et al (1. Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, Nanning, Guangxi 530021; 2. Youjiang Medical University for Nationalities, Baise, Guangxi 533000)

Abstract [Objective] The research aimed to compare different methods for determination of sulfur dioxide in mushrooms. [Method] The residual amounts of sulfur dioxide in 30 batches of shitake mushrooms in different regions of Guangxi were detected and analyzed by iodometric method, acid-base titration and ion chromatography. [Result] Sulfur dioxide was detected in 30 batches of samples, at the same time, the results of three methods were compared; the recovery rate of iodometry was 63.58%–81.50%, the average value was 68.87%, the relative standard deviation was 9.7%; the recovery rate of acid-base titration was 62.85%–82.66%, the average value was 72.28%, the relative standard deviation was 9.2%; the recovery rate of ion chromatography was 77.87%–82.48%, the average value was 79.65%, and the relative standard deviation was 2.4%. [Conclusion] Ion chromatography has a short distillation time and good reproducibility. It is suitable for the determination of sulfur dioxide in large quantities of mushrooms.

Key words Mushroom; Sulfur dioxide content; Different detection methods

具有漂白、防腐和护色作用的亚硫酸盐,是一种食品添加剂,被广泛应用于食品行业。香菇是一种含高蛋白、低脂肪、多糖、多种氨基酸和多种维生素的菌类食物^[1],有研究发现,香菇中含有增强人体抗癌能力的物质,但因其干制品需防蛀防腐,所以在其加工过程中会添加亚硫酸盐或采用熏硫的方式对其进行抗氧化和防腐处理,同时,亚硫酸盐存在一定的毒性,长期摄入会对人体健康造成不良的影响^[2-3]。所以GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》中对食用菌中二氧化硫残留量作了规定:干制的食用菌和藻类以及蘑菇罐头类食品中亚硫酸盐的最大使用量为0.05 g/kg(以二氧化硫残留量计),而对新鲜香菇则未作规定,即为不得检出^[4]。

根据国标法GB 5009.34—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》规定,食品中二氧化硫残留量的测定方法为碘量法^[5],主要是采用玻璃蒸馏装置,在电炉上加热,冷凝回流,用乙酸铅接收液接收,蒸馏时间长,不合适大批量样品的检测^[6]。同时,由于香菇中成分复杂,通过传统水蒸气蒸馏法蒸馏后,淀粉指示剂作为显色剂,用碘液滴定时,终点蓝色变化不明显,结果不稳定,重现性不佳。该试

验主要利用BUCHI K-355型凯氏蒸馏仪蒸馏-离子色谱测定法、酸碱滴定法与碘量法进行对比,对新鲜香菇中的二氧化硫含量测定,对快速、准确测定香菇中二氧化硫含量有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品采购 广西区内多个地区购买的原生态新鲜香菇,选择30批(每批约2.5 kg)进行低温烘至水分含量约15%,粉碎。

1.2 仪器和试剂 MS306TS电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;STEHD-107-1/2智能一体化二氧化硫残留量测定仪,盛泰科技;K-355凯氏蒸馏仪,瑞士步琦有限公司;ICS-5000+离子色谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;Milli-Q去离子水发生器,美国Millipore公司;ZABN2000氮气发生器,上海析维医疗科技有限公司。亚硫酸盐标液(1 000 μg/mL),天津市光复精细化工研究所;硫酸根标准溶液(9.994 mg/mL)、氢氧化钠,分析纯,广东光华科技股份有限公司;过氧化氢,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三水乙酸铅,分析纯,广东光华科技股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 碘量法。根据国标法GB 5009.34—2016《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》蒸馏方法,用乙酸铅吸收液接收,蒸馏液约200 mL,用1%淀粉作为指示剂,碘标准滴定液滴定。

1.3.2 酸碱滴定法。按照《中国药典》2015年版第四部的通则2331二氧化硫残留量测定法第一法(酸碱滴定法)测

基金项目 广西食品药品监督管理局直属单位食品药品安全科学技术研究项目[桂食药科2018-10(直属)];食品安全地方标准制定(修订)项目(桂地标食2017003号)。

作者简介 盘正华(1982—),女,广西南宁人,主管药师,从事食品药品安全检测研究。*通信作者,高级工程师,硕士,从事食品安全检测研究。

收稿日期 2019-07-09;修回日期 2019-08-13

定^[7]。取经处理样品约 10 g,精密称定,置两颈圆底烧瓶中,加水 300 mL。打开回流冷凝管开关给水,将冷凝管的上端口处连接一橡胶导气管置于 100 mL 锥形瓶底部。锥形瓶内加入 3%过氧化氢溶液 50 mL 作为吸收液(橡胶导气管的末端应在吸收液液面以下)。使用前,在吸收液中加入 3 滴甲基红乙醇溶液指示剂(2.5 mg/mL),并用 0.01 mol/L 氢氧化钠滴定液滴定至黄色。开通氮气,使用流量计调节气体流量至约 0.2 L/min;打开分液漏斗的活塞,使盐酸溶液(6 mol/L) 10 mL 流入蒸馏瓶,立即加热两颈烧瓶内的溶液至沸,并保持微沸;烧瓶内的水沸腾 1.5 h 后,停止加热。吸收液放冷后,置于磁力搅拌器上不断搅拌,用氢氧化钠滴定液(0.01 mol/L)滴定,至黄色持续时间 20 s 不褪,并将滴定的结果用空白试验校正^[8-10]。

1.3.3 离子色谱法。

1.3.3.1 色谱条件。分离柱: IonPacAS11-HC (4 mm×250 mm);保护柱 AG11-HC 4×50;自动再生抑制器,抑制电流 50 mA,电导检测器;淋洗液 KOH,淋洗液浓度 0 min, 10.0 mmol/L, 5~12 min, 25 mmol/L, 12.1~15.0 min, 10 mmol/L;流速 1.0 mL/min,柱温 30℃;进样量 100 μL。

1.3.3.2 标准曲线溶液的配制。精密量取 1.0 mL 硫酸根标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀,作为中间液。分别量取 0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL 中间液分别置于 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度并摇匀,得到标准曲线 L1~L7,浓度分别为 0.199 9、0.499 7、0.999 4、1.998 8、3.997 6、7.995 2、9.994 0 μg/mL。

1.3.3.3 样品前处理。准确称取粉碎的样品 1.500 g,置于凯氏定氮管中,加 100 mL 纯水,连接到凯氏定氮仪上,设置参数,加 10 mL 1+1 盐酸,蒸汽量 70%,蒸馏时间 6 min,用装有 25 mL 3%过氧化氢的 100 mL 容量瓶接收,蒸馏完后,用去离子水定容,过 0.45 μm 滤膜,同时做空白试验。

1.3.3.4 测定。将标准曲线及待测样品注入离子色谱仪进行分析。

1.3.4 加样回收试验。分别采用 3 种方法进行加标回收试验,计算回收率。

1.3.5 结果计算公式。滴定法结果计算公式为:供试品中二氧化硫残留量(mg/kg) = $(A-B) \times c \times 0.032 \times 10^6 / W$,式中, A 为供试品溶液消耗氢氧化钠滴定液或碘标准滴定液的体积(mL); B 为空白消耗氢氧化钠滴定液或碘标准滴定液的体积(mL); c 为氢氧化钠滴定液或碘标准滴定液摩尔浓度(mol/L);0.032 为 1 mL 氢氧化钠滴定液或碘标准滴定液(1 mol/L)相当的二氧化硫的质量(g); W 为供试品的重量(g)。

离子色谱法结果计算公式:供试品中二氧化硫残留量(mg/kg) = $(Y-B) / A \times V \times 0.666 9 / W$,式中, Y 为待测样品峰面积; B 为标准曲线所得方差方程的截距; A 为标准曲线所得方差方程的斜率; V 为稀释倍数;0.666 9 为硫酸根转化成二氧化硫的转换系数; W 为供试品的重量(g)。

回收率计算公式:回收率 = $(\text{测得含量} - \text{样品原有含量}) \times \text{取样量} \times 100\% / \text{对照品加入量}$ 。

2 结果与分析

2.1 离子色谱法

2.1.1 色谱条件。将含有硫酸根的对照品注入离子色谱仪,对柱温、淋洗液浓度等进行试验,得出对目标峰干扰较小的分析条件,结果显示,柱温 30℃,淋洗液梯度洗脱时,出峰时间及峰型等均较理想,梯度淋洗程序:0~5 min, 10~25 mmol/L KOH;5~12 min, 25 mmol/L KOH;12.1~15.0 min, 10 mmol/L KOH;硫酸根图谱见图 1。

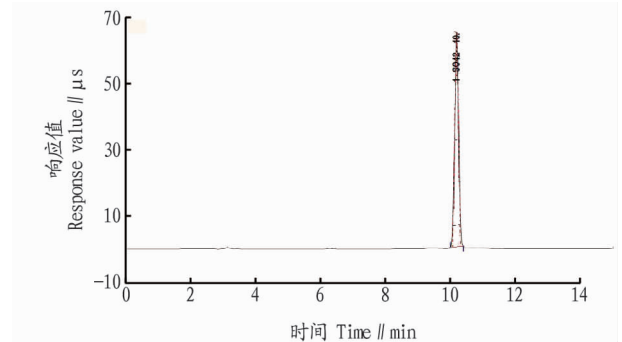


图1 硫酸根离子色谱图

Fig.1 Sulfate ion chromatography

2.1.2 线性关系。把标准品曲线注入离子色谱仪,以峰面积为纵坐标、相对质量浓度为横坐标建立标准曲线,并求出回归方程,结果见图 2。结果显示,该方法的线性范围为 0.199 88~9.994 00 μg/mL,标准曲线线性良好,其回归方程为 $y = 0.912 1x + 0.101 2$ ($R^2 = 0.999 8$)。

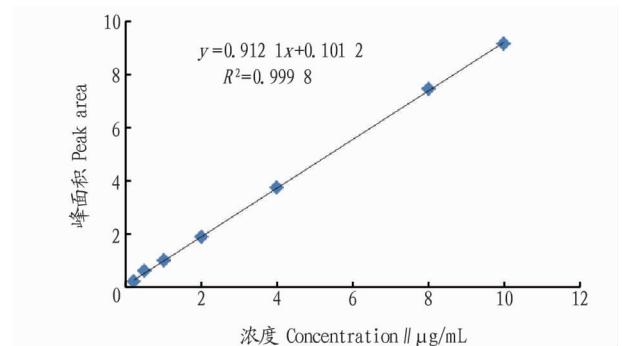


图2 硫酸标准曲线

Fig.2 Sulfate standard curve

2.2 样品中二氧化硫含量测定 按照 3 种处理方法分别对样品进行前处理,然后进样分析。30 批样品中二氧化硫含量均检出,结果见图 3。从图 3 可看出,3 种方法处理后,酸碱滴定法和离子色谱法测得的结果差别不大,而碘量法所得二氧化硫结果大部分比其他 2 种方法的结果高,而且在试验过程中发现,碘量法终点变色不明显,结果重现性不佳。

2.3 回收率及精密度试验 根据 3 种不同的方法,分别取样品进行回收率试验,同时做精密度测试,结果见表 1。从表 1 可看出,碘量法回收率为 63.58%~81.50%,均值为 68.87%,相对标准偏差为 9.7%;酸碱滴定法回收率为 62.85%~82.66%,均值为 72.28%,相对标准偏差为 9.2%;离子色谱法回收率为 77.87%~82.48%,均值为 79.65%,相对标准偏差为 2.4%。

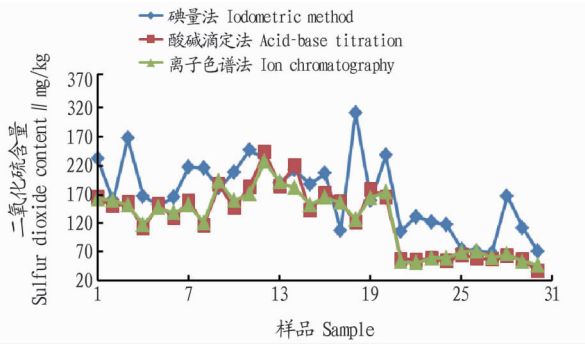


图3 3种方法检测结果对比(n=3)

Fig. 3 Comparison of the results of three methods (n=3)

3 结论与讨论

目前我国对食品中二氧化硫检测的国家强制标准是 GB 5009.34—2016《食品安全国家标准食品中二氧化硫的测定》

中的碘量法^[5],由于香菇产品中成分复杂、挥发性芳香物质多,部分物质可能存在一定的还原性,与滴定液中的碘发生氧化还原反应,从而造成结果偏高。该试验结果显示,碘量法结果比其他2种方法的结果偏高。同时,碘量法试验过程中发现,产地不同、品种不同,香菇中的各成分含量可能会存在差异,导致馏出液经乙酸铅吸收后颜色不一,滴定终点颜色变化不明显,结果不稳定。酸碱滴定法即为《中国药典》2015年版第四部的通则2331二氧化硫残留量测定法第一法,该法在蒸馏过程中,通过充氮气,同时用强氧化剂双氧水溶液作为吸收液,大大减少了溶于水蒸气中的物质所带来的干扰,而且该法滴定终点变色明显,容易判断。凯氏蒸馏仪蒸馏-离子色谱法,该法通过凯氏蒸馏仪蒸馏,蒸馏时间短,同时淋洗液采用梯度淋洗,使目标峰能更好地与其他杂质峰分离。

表1 精密度和回收率试验(n=6)

Table 1 The results of precision and recovery

方法 Method	本底值 Background value/mg/kg	加入量 Added amount/ μg	测得量 Measured amount/ μg	回收率 Recovery rate/%	平均回收率 Average recovery rate/%	标准偏差 Standard deviation/%	相对标准偏差 Relative standard deviation/%
碘量法 Iodometric method	116	508	994.0	81.50	68.87	6.7	9.7
			921.2	67.17			
			920.3	66.99			
			903.1	63.60			
			937.5	70.37			
			903.0	63.58			
酸碱滴定法 Acid-base titration	58.01	305	771.8	62.85	72.28	6.6	9.2
			801.2	72.49			
			789.9	68.79			
			810.1	75.41			
			798.1	71.48			
			832.2	82.66			
离子色谱法 Ion chromatography	32.85	35.55	69.03	78.87	79.65	1.9	2.4
			71.98	78.55			
			73.67	82.48			
			75.22	77.87			
			74.97	81.69			
			68.34	78.47			

此次研究的对象为广西区内不同地区未经二氧化硫或硫磺处理的新鲜采摘的香菇样品,通过采用不同的方法对其二氧化硫含量进行测定。结果表明,采用酸碱滴定法和离子色谱法对香菇中的二氧化硫含量进行测定时,干扰较少,2种方法所测得的二氧化硫结果差别不大,而碘量法干扰较大,结果重现性较差。同时,碘量法及酸碱法蒸馏时间均较长,不适用于大批量检品的检测;离子色谱法,采用凯氏蒸馏仪蒸馏,双氧水吸收液吸收把二氧化硫氧化成硫酸根,该法蒸馏时间短,吸收液目标成分稳定,结果重现性较好,适合于大批量香菇中二氧化硫含量的检测。

参考文献

[1] 胡华英. 香菇中二氧化硫的快速测定方法[J]. 科技资讯, 2012(26): 5-6.

- [2] 陆阳. 利用凯氏蒸馏-自动电位滴定仪快速测定食用菌中二氧化硫含量[J]. 食品安全导刊, 2017(28): 70-71.
- [3] 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, 5452.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 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.
- [6] 尹洁, 朱军莉, 励建荣. 食品中二氧化硫的来源与检测方法[J]. 食品科技, 2009, 34(11): 292-296.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2015年版四部)[S]. 北京: 中国药典出版社, 2015: 208-209.
- [8] 葛媛. 白芍配方颗粒的质量标准研究[D]. 合肥: 安徽中医药大学, 2018.
- [9] 陈建茹, 董伟伟, 焦晓林, 等. 种子类药材中二氧化硫残留量的滴定法检测对比[J]. 中国现代中药, 2018, 20(12): 1533-1537.
- [10] 马灵珍, 马亚利, 刘耀武. 白芍不同炮制工艺优选[J]. 辽宁中医药大学学报, 2019, 21(2): 71-75.