

生姜中二氧化硫本底值的测定与分析

王琴¹, 武琴园¹, 张小龙², 卢高超³, 郑敏¹, 罗叶丽¹ (1. 渭南市食品药品检验所, 陕西渭南 714000; 2. 宝鸡市食品药品检验检测中心, 陕西宝鸡 721000; 3. 陕西西咸新区水务集团有限公司, 陕西西安 712000)

摘要 [目的]研究陕西渭南地域生姜中二氧化硫的天然本底情况, 以期以后检验工作中对生姜中二氧化硫残留量的判定提供一个参考限量。[方法]采用 GB 5009.34—2016 滴定法对不同县区的 50 批次生姜进行检测和分析。[结果]经验证采用该方法检验生姜中二氧化硫残留量, 重复性试验、稳定性试验的相对标准偏差分别为 1.26%、2.92%, 回收率为 89.0%~95.0%, 平均回收率达 92.6%; 渭南不同县区的生姜样品中二氧化硫残留量为 8.5~45.0 mg/kg, 平均残留量达 27.4 mg/kg。[结论]该方法测定生姜中二氧化硫准确可靠, 且不同县区生姜中均存在二氧化硫的天然本底。

关键词 生姜; 二氧化硫; 本底; 滴定法

中图分类号 TS 207.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2020)08-0189-02

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.08.046



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination and Analysis of Sulfur Dioxide Background Value in Ginger

WANG Qin¹, WU Qin-yuan¹, ZHANG Xiao-long² et al (1. Weinan Food and Drug Inspection Institute, Weinan, Shaanxi 714000; 2. Baoji Food and Drug Inspection and Testing Center, Baoji, Shaanxi 721000)

Abstract [Objective] The research aimed to study the natural background of sulfur dioxide in ginger in Weinan area of Shaanxi Province, with a view to providing a reference limit for the determination of sulfur dioxide residue in ginger in future inspection work. [Method] GB 5009.34-2016 titration method was used to detect and analyze 50 batches of ginger in different counties. [Result] This method was used to verify the residual amount of sulfur dioxide in ginger. The relative standard deviations of repeatability test and stability test were 1.26%, 2.92%. The recovery rate was 89.0%~95.0%, the average recovery rate reached 92.6%. The residual sulfur dioxide in the ginger samples from different counties in Weinan area ranged from 8.5 to 45.0 mg/kg, and the average residue reached 27.4 mg/kg. [Conclusion] This method is accurate and reliable for the determination of sulfur dioxide in ginger, and there are natural background of sulfur dioxide in ginger in different counties.

Key words Ginger; Sulfur dioxide; Background; Titration

生姜是姜科多年生草本植物姜的新鲜根茎^[1], 兼有药用和食用功效^[2]。生姜营养丰富, 含有辛辣和芳香成分, 且可除风邪寒热、去痰下气^[3-5]。我国是世界上最大的生姜生产国和出口国, 种植面积和产量占世界的 30%~40%, 而渭南又是陕西最优越的农业生态区。为了让生姜看起来表皮光鲜, 不法商家常用硫磺进行“化妆”, 导致二氧化硫残留值较高。二氧化硫以及焦亚硫酸钾、亚硫酸钠等添加剂对食品有漂白和防腐作用^[6], 是食品加工中常用的漂白剂和防腐剂, 使用后均产生二氧化硫的残留^[7-8]。二氧化硫溶于水生成亚硫酸, 亚硫酸对胃肠道有刺激作用; 还会破坏食品中维生素 B₁; 影响人体对钙的吸收^[9-10]。生姜中二氧化硫残留主要有 2 个来源, 一是由于生产过程中人为添加, 二是由其自身生长过程中产生^[11], 即为该试验要研究的天然本底。我国 GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[12]中及后续国家卫生计生委发布的添加剂扩大使用范围或使用量的公告中已经明确规定了允许使用二氧化硫的食品类别中的安全限量。对于干制蔬菜中二氧化硫的允许残留量是 0.2 g/kg, 但是未对新鲜蔬菜中二氧化硫残留量作出规定, 食品添加剂使用原则为未明确规定“允许使用”即为“不得使用”, 那么新鲜生姜中不得使用二氧化硫。目前由于缺乏生姜中二氧化硫本底值数据, 给生姜中二氧化硫检出后的判定带来很大困扰, 尤其是检出值较低时。

食品中二氧化硫的检测方法有滴定法、比色法、色谱法

和电化学法等^[13-14], 该研究采用国标方法 GB 5009.34—2016 滴定法(检出限 3 mg/kg)^[15]对生姜中二氧化硫进行测定分析, 该标准中的蒸馏操作有利于滤除生姜中的其他干扰物质, 提高测定的准确度。研究生姜中二氧化硫的本底值, 为判定生姜中二氧化硫是否因人为熏蒸所致提供依据, 也为日后生姜的风险监测提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 样品采购。主要在渭南辖区内的临渭区、大荔县、蒲城县、富平县、澄城县 5 个区县抽取了多个具有典型代表性的生姜种植户, 付费抽样共计 50 批次生姜。

1.1.2 仪器。MSA125P-ICE-DU 型电子天平, 德国赛多利斯(上海)公司; Smart D6 型全自动二氧化硫蒸馏仪, 济南阿尔瓦公司; Direct-Q 8UV-R 型超纯水仪, 美国密理博公司; B-400 型均质仪, 瑞士步琦公司。

1.1.3 试剂。二氧化硫标准溶液(100 mg/mL, 环境保护部标准样品研究所); 乙酸铅、盐酸、硫酸(分析纯, 国药集团); 实验室用水为去离子水, 符合 GB/T 6682 二级水的规定。二氧化硫标准使用液(1 mg/mL): 精密吸取二氧化硫标准溶液 1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。碘标准溶液 $c(1/2I_2) = 0.010 \text{ mol/L}$; 将碘标准溶液(0.100 0 mol/L)用水稀释 10 倍。

1.2 试验方法

1.2.1 试样处理。样品用均质仪粉碎成细末, 混匀, 称取约 5.00 g 均匀试样, 置于蒸馏烧瓶中。

作者简介 王琴(1987—), 女, 陕西米脂人, 工程师, 硕士, 从事食品安全质量检测研究。

收稿日期 2019-07-29; **修回日期** 2019-11-08

1.2.2 试样测定。

1.2.2.1 蒸馏。在称好试样的蒸馏烧瓶中加入 250 mL 水,装上冷凝装置,冷凝管下端插入碘量瓶中的 25 mL 乙酸铅(20 g/L)吸收液中,然后在蒸馏瓶中加入 10 mL 盐酸溶液,立即盖塞,加热蒸馏。当蒸馏液约 200 mL 时,使冷凝管下端离开液面,再蒸馏 1 min。用少量蒸馏水冲洗装置。同时做空白试验。

1.2.2.2 滴定。向取下碘量瓶中依次加入 10 mL 盐酸溶液,1 mL 淀粉指示液,摇匀后用碘标准溶液滴定至溶液颜色变蓝且 30 s 内不褪为止,记录消耗的碘标准溶液体积。

2 结果与分析

2.1 重复性试验 精密量取上述标准品溶液各 5 mL,共 6 份,分别置于圆底烧瓶中,按“1.2.2”方法进行蒸馏,将蒸馏液用碘标准滴定溶液(0.010 mol/L)滴定至溶液变蓝且在 30 s 内不褪色为止。同时做空白试验。结果显示(表 1),测定的相对标准偏差(RSD)在 1.26%,表明该试验的重复性较高。

表 1 重复性试验结果
Table 1 Results of repeatability test

序号 No.	空白滴 定体积 Blank titration volume//mL	标准样品 滴定体积 Standard sample titration volume//mL	平均滴 定体积 Average titration volume//mL	RSD %
1	0.24	3.00	2.97	1.26
2	0.24	2.96		
3	0.24	3.02		
4	0.24	2.94		
5	0.24	2.92		
6	0.24	2.96		

2.2 稳定性试验 精密量取上述标准品溶液各 5 mL,共 6 份,按照“1.2.2”方法试验,得到的蒸馏液盖紧瓶塞,放置,分别于 0、30、60、90、120、150 min 时进行滴定,结果显示测定的 RSD 在 2.92%(表 2),表明该试验的稳定性较好。

2.3 回收率试验 选取一批未检出二氧化硫的样品作为空白样品,精密称取 5g,精密加入标准品溶液各 2、5、10 mL,按照

“1.2.2”方法进行试验,结果发现(表 3),回收率为 89.0%~95.0%,平均回收率达 92.6%,表明该方法用于测定生姜中的二氧化硫结果良好,但应注意水蒸气蒸馏过程中应使样品酸化过程反应完全,避免样品泡沫溢出,并保证蒸馏吸收完全。

表 2 稳定性试验结果
Table 2 Results of stability test

序号 No.	放置时间 Storage period//min	滴定体积 Titration volume//mL	RSD %
1	0	3.00	2.92
2	30	2.86	
3	60	3.12	
4	90	2.95	
5	120	2.98	
6	150	3.04	

表 3 加样回收率试验结果
Table 3 Results of recovery test

序号 No.	加标浓度 Spiked concentration mg/mL	理论量 Theoretical amount mg	测得量 Measured amount g	回收率 Recovery rate//%	平均回收率 Average recovery rate//%
1	1	2.0	1.88	94.0	92.6
2	1	2.0	1.90	95.0	
3	1	2.0	1.84	92.0	
4	1	5.0	4.68	93.6	
5	1	5.0	4.48	89.6	
6	1	5.0	4.74	94.8	
7	1	10.0	9.12	91.2	
8	1	10.0	8.90	89.0	
9	1	10.0	9.44	94.4	

2.4 不同县区样品及质控样品测定结果分析 选取渭南市的 5 个县区,每个县区抽取 10 批样品,共 50 批样品,同时测定质控样品,按照“1.2.2”方法进行试验,质控样的标示值为 55.2 mg/kg,滴定法测得质控样的结果为 52.3 mg/kg,回收率达 94.7%,证明该方法准确可靠。50 批样品所得二氧化硫含量和 RSD 结果见表 4,从表 4 可以看出,不同县区的生姜样品均检出二氧化硫残留,残留量为 8.5~45.0 mg/kg,平均残

表 4 不同县区生姜中二氧化硫结果

Table 4 Results of sulfur dioxide in ginger in different areas

样品 Sample	临渭区 Linwei District		大荔县 Dali County		富平县 Fuping County		蒲城县 Pucheng County		澄城县 Chengcheng County	
	二氧化 硫含量 Sulfur dioxide mg/kg	RSD %								
1	45.0	2.6	20.7	2.5	26.9	2.2	40.5	2.1	18.2	3.3
2	42.2	2.8	14.9	4.6	32.9	3.5	36.3	2.8	15.8	3.8
3	36.7	3.5	23.2	5.0	27.3	0.8	35.6	0.7	13.6	2.9
4	39.3	4.8	18.7	4.8	28.0	1.0	32.6	0.4	15.4	3.7
5	40.4	2.1	25.5	2.5	25.5	0.2	36.7	2.9	11.3	1.7
6	31.3	4.6	23.4	3.6	30.8	4.8	34.3	3.2	8.5	0.3
7	36.2	1.0	19.3	3.7	26.4	2.7	41.2	4.3	16.9	0.8
8	39.7	0.5	18.5	2.9	25.8	3.0	38.0	3.3	16.8	0
9	40.6	0.6	16.3	2.1	31.8	1.6	32.9	0.5	14.3	2.5
10	35.4	1.1	12.2	1.4	30.0	0.5	34.0	1.8	14.5	0.6
均值 Mean value	38.7	2.4	19.3	3.3	28.5	2.0	36.2	2.2	14.5	2.0

究报道^[22-23],ProClin 不会对诊断试剂中的关键酶如辣根过氧化物酶(HRP)及碱性磷酸酶(AP)与底物的结合产生影响,研究人员在对比含DON的PBS溶液(添加ProClin 300至0.5%,对照组ProClin 300浓度0),过免疫亲和柱净化-液相测定后发现,相同浓度峰面积差异<5%,再次表明高浓度ProClin 300存在下对于抗DON抗体与抗原的结合反应没有影响。

该试验结果表明,添加≥0.02% ProClin 300的水提基质液可常温放置21 d,为阳性样本后续过免疫亲和柱净化,减少了繁琐的称量、提取、离心等前处理过程。添加了ProClin 300的样本提取液冷藏状态下存储时间更长,但氧化带来的风险仍需关注。另外,对于其他霉菌毒素的提取液(一定浓度的甲醇或乙腈溶液)是否有作用,还需进一步的探索。

参考文献

- [1] 史建荣,刘馨,仇剑波,等.小麦中镰刀菌毒素脱氧雪腐镰刀菌烯醇污染现状与防控研究进展[J].中国农业科学,2014,47(18):3641-3654.
- [2] 武传欣,程小丽,孙伟.粮食中呕吐毒素的研究进展[J].粮食加工,2016,41(4):48-51.
- [3] 常敬华,赵月菊,邢福国,等.脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)的毒性及其生物转化研究进展[J].食品与发酵工业,2014,40(4):101-107.
- [4] 关于印发《2016年江苏省小麦粉中脱氧雪腐镰刀菌烯醇专项监测方案》的通知[A/OL].(2016-08-10)[2016-08-10]http://wjw.zhenjiang.gov.cn/ywgl/swjd/gzdt/201608/t20160810_1760596.htm
- [5] 国家发展和改革委员会,国家粮食和物资储备局,财政部,等.关于印发全国政策性粮食库存数量和质量大清查实施方案的通知[A/OL].(2019-02-12)[2019-02-12].http://www.cofeed.com/soybean/19022614555.html.
- [6] 农业农村部办公厅关于2018年全国饲料质量安全监测结果的通报[A/OL].(2019-04-18)[2019-04-18].http://www.moa.gov.cn/govpublic/XMYS/201904/t20190424_6212564.htm.
- [7] 季一顺,胡斌,周红梅,等.液相色谱检测脱氧雪腐镰刀菌烯醇前处理过

- 程的优化[J].河南工业大学学报(自然科学版),2011,32(3):56-58.
- [8] PROCLIN系列防腐剂[J].生命科学仪器,2004(1):23-24.
- [9] MURAYAMA H, MATSUURA N, KAWAMURA T, et al. A sensitive radioimmunoassay of insulin autoantibody: Reduction of non-specific binding of [¹²⁵I]insulin[J]. Journal of autoimmunity, 2006, 26(2):127-132.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局.食品安全国家标准 食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇及其乙酰化衍生物的测定:GB 5009.111—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [11] 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 食品微生物学检验 霉菌和酵母计数:GB 4789.15—2016[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [12] 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.饲料中脱氧雪腐镰刀菌烯醇的测定 免疫亲和柱净化-高效液相色谱法:GB/T 30956—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [13] 熊家娟.药品中防腐剂的抗菌效力测定与评价[J].中国药事,2005,19(10):592-594.
- [14] 董白艳,戴颀,马仕洪,等.紫外-可见分光光度法快速确定细菌菌液的浓度[J].中国药品标准,2014,15(2):120-121.
- [15] 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.饲料卫生标准:GB 13078—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
- [16] 张怡,王珊珊,龚盛昭,等.几种复合防腐剂在化妆品中的防腐效果及评价[J].广东化工,2014,41(6):78-80.
- [17] 林竹.婴儿洗类产品防腐剂抑菌效果及评价[J].北京日化,2015(4):44-46.
- [18] 吴慧清,吴清平,石立三,等.壳聚糖复合生物防腐剂的抑菌效果研究[J].食品科学,2007,28(10):112-117.
- [19] 狄元冉,李博,董鹏,等.生物饲料添加剂中微生物污染情况调查分析[J].饲料工业,2019,40(18):20-24.
- [20] 高延玲,张发旺,班付国,等.饲料中致病性微生物监测结果分析[J].上海畜牧兽医通讯,2013(1):18-19.
- [21] 袁艺,陆廷瑾,沈腾腾,等.免疫亲和柱的制备及在真菌毒素检测中应用的研究进展[J].食品工业科技,2013,34(24):396-400.
- [22] 邹建文.BSA检测(ELISA)试剂盒的研制[D].咸宁:湖北科技学院,2019:22-29.
- [23] 黄倩云,吴思应,李慧,等.体外诊断试剂防腐剂的选择策略[J].生物技术通讯,2013,24(4):592-594.

(上接第190页)

留量为27.4mg/kg;利用SPSSV21.0软件进行统计分析,方差分析表明临渭区与蒲城县结果差异不显著,其他县区结果均差异显著,即二氧化硫本底值差异具有统计学意义。

3 结论与讨论

该研究表明,滴定法测定生姜中二氧化硫的重复性和回收率均相对较高,且操作相对简便,值得进行推广应用。选取的5个县区共50批次的生姜,排除人为硫磺熏蒸的前提下,均检出不同程度的二氧化硫残留,残留量为8.5~45.0 mg/kg,平均残留量达27.4 mg/kg,说明不同县区生姜中均存在二氧化硫的天然本底。经过对相关文献的查询,生姜中二氧化硫天然本底的存在主要来源于空气及土壤中的含硫物质,且因品种和栽培方式的差异同样会导致其累积二氧化硫的水平不同^[11]。所以以GB 2760—2014的限量值来判定新鲜生姜是否合格不一定适用。目前关于新鲜生姜中二氧化硫残留值鲜见报道,因采样、运输及储存等条件的限制,此次研究仅对渭南市5个县区的样品进行测定和分析,采样量、代表性和覆盖率均存在一定的局限性,对全省乃至全国的新鲜种植生姜中二氧化硫天然本底值有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 袁观富,樊亚鸣,何芝洲,等.干姜及其提取物中二氧化硫的研究现状及

- 展望[J].中国调味品,2014,39(8):119-124.
- [2] 王成芳,赵于芳,王颖莉,姜葵,粉葛,白芷中二氧化硫残留量的检测分析[J].食品工程,2018(4):60-62.
- [3] 李时珍.本草纲目[M].北京:人民卫生出版社,2010:385-386.
- [4] 李雪莲,杨丽,陈鸿平,等.食品中亚硫酸盐研究进展[J].亚太传统医药,2015,11(3):34-37.
- [5] 李莉峰,徐立伟.生姜综合利用研究进展及前景分析[J].农业科技与装备,2011(7):17-19.
- [6] 万素英,李琳,王慧君.食品防腐与食品防腐剂[M].北京:中国轻工业出版社,1998:84-109.
- [7] 张静,马占玲,汪莹,等.食品中亚硫酸盐的毒性和检测方法综述[J].食品安全质量检测学报,2015,6(8):3211-3216.
- [8] 张帆.蒸馏滴定法测定食品中二氧化硫的研究[J].世界最新医学信息文摘,2019,19(13):49-50.
- [9] 温艳霞.二氧化硫在食品加工中的使用和安全现状分析[J].农产品加工,2018(9):73-74,78.
- [10] 胡桂仙,赖爱萍,袁玉伟,等.消费者膳食中二氧化硫残留的累积性风险评估[J].中国农业科学,2017,50(7):1317-1325.
- [11] 张倩勉,邓玉秀,刘星,等.香菇中二氧化硫本底值的研究[J].食品安全质量检测学报,2019,10(5):1325-1329.
- [12] 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.
- [13] STONYS D B. Determination of sulfur dioxide in foods by modified Monier-Williams distillation and polarographic detection[J]. J Assoc Anal Chem, 1987, 70(1): 114-117.
- [14] HOLAK W. In determination of sulfite in foods by differential pulse polarography[J]. Dev Food Sci, 1986, 12:711-721.
- [15] 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.