

一种用于食品中二氧化硫快速测定的样品前处理方法

马 隽¹, 王兴华¹, 李宝华², 黄 峰¹, 谢 菲¹, 于爱民^{1,3}

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130023; 2. 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130023;
3. 长春吉大·小天鹅仪器有限公司, 长春 130012)

摘要 提出了一种采用半微量蒸馏-半导体制冷技术的食品中二氧化硫快速提取的新方法, 研制出了可在 15 min 内完成二氧化硫提取的食品检测快速蒸馏提取装置. 采用本装置, 无需冷凝水和含汞吸收剂即可实现对样品中二氧化硫的蒸馏提取. 考察了蒸馏液酸度、蒸馏液体积、馏分收集体积和蒸馏提取时间对二氧化硫提取效率的影响. 研究表明, 采用该方法在 30 min 内即可完成对食品中二氧化硫的快速定量测定.

关键词 二氧化硫; 快速提取; 食品检测

中图分类号 O657

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)01-0039-04

我国《食品添加剂使用卫生标准》对亚硫酸盐类添加剂的使用范围和使用量有着严格的规定^[1,2], 每人每日允许摄入量(ADI)为 0~0.7 mg/kg(摄入量/公斤体重). 食品中超量的二氧化硫可对人体肠胃造成强烈刺激, 还可与血液中的硫胺素结合, 导致脑、肝及脾等器官发生病变^[3]. 二氧化硫具有漂白、防腐和抗氧化等作用, 向干鲜食品中加入过量的亚硫酸盐类添加剂可以提高食品成色, 延长存放时间, 因此食品中含过量的二氧化硫会严重地威胁着广大消费者的身体健康. 有多种方法可以用于检测食品中的二氧化硫^[4~7], 我国的国家标准方法是以四氯汞钠为提取剂的盐酸副玫瑰苯胺比色法^[8], 但该方法不适用于有颜色的样品, 分析时间为 4 h 以上, 并且吸收液含汞量高, 难于回收处理, 容易造成环境污染, 并影响操作者的身体健康.

本文提出了一种采用半微量蒸馏-半导体制冷技术的食品中存在的二氧化硫快速提取新方法, 研制出可在 15 min 内提取出食品二氧化硫的快速蒸馏提取装置. 该装置采用半导体制冷器件, 无需冷凝水即可实现对样品中二氧化硫的蒸馏提取, 同时避免了样品颜色的干扰和汞污染, 可适用于各种样品, 配合使用食品二氧化硫快速测定仪, 可在 30 min 内(从取样到报出分析结果)实现对食品中二氧化硫含量的快速定量测定, 测定结果与国标方法^[8]所测结果基本一致. 目前该装置已装备在工商管理部門的流动式食品检测车上.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

快速蒸馏提取装置(自制), GDYQ-801S 食品中二氧化硫快速测定仪(长春吉大·小天鹅仪器有限公司), GDYQ-706S 食品检测·快速恒温加热仪(长春吉大·小天鹅仪器有限公司), GDYQ-704S 食品检测·快速粉碎机(长春吉大·小天鹅仪器有限公司), 便携式电子天平(深圳清华传感器公司).

体积分数 2% 的磷酸溶液和 0.2% 的甲醛溶液, 质量分数为 1.2% 的氨基磺酸铵溶液, 0.02% 盐酸副玫瑰苯胺溶液, 所用试剂均为分析纯, 按常规方法配置, 水为二次去离子水.

1.2 实验过程

用便携式电子天平准确称取粉碎后的样品 1.000 g 置于提取瓶中, 加入体积分数为 2% 的磷酸溶

收稿日期: 2005-03-29.

基金项目: 吉林省重大科技项目(批准号: 20040309)资助.

联系人简介: 于爱民(1954 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分析方法和仪器的研究. E-mail: jx69@mail.jl.cn

液 15.0 mL 后开始蒸馏, 用带刻度的比色瓶承接馏分. 当馏分液体积达到 9.0 mL 时, 停止蒸馏并取下比色瓶, 向比色瓶中加入显色剂(0.3 mL 体积分数为 0.2% 的甲醛溶液, 0.2 mL 质量分数为 1.2% 的氨基磺酸铵溶液, 0.5 mL 质量分数为 0.02% 盐酸副玫瑰苯胺溶液), 摇匀后放入已恒温的 35 °C 的快速恒温加热仪上显色 7 min, 将比色瓶插入二氧化硫快速测定仪比色池中, 按“读数”键, 仪器即可显示出食品中二氧化硫的含量.

1.3 半微量蒸馏-半导体制冷技术用于食品中二氧化硫的提取

半微量蒸馏-半导体制冷快速蒸馏提取系统主要由 100 mL 长颈特制蒸馏冷凝瓶、可升降支撑架、加热套、半导体制冷器和样品收集器构成(图 1). 该系统工作时, 首先需要从冷凝管上端防护口注入防冻液并旋紧防护盖, 将冷凝管的下端插入带刻度线的 10 mL 比色瓶中(比色瓶兼作样品收集器), 比色瓶与制冷器直接连接, 制冷器对比色瓶整体制冷以防止被蒸出的二氧化硫挥发损失. 制冷器可同时测量并显示制冷温度和环境温度, 可设定制冷时间, 并有自动停止制冷的功能. 使用本装置, 从样品开始蒸馏到收集馏分 9.0 mL 只需 15 min.

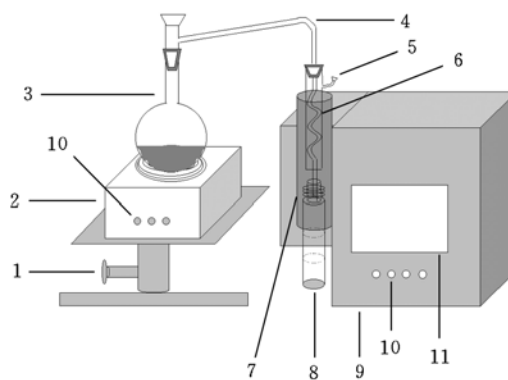


Fig. 1 Schemata diagram of fast distillation equipment

1. Adjustable shelf; 2. electric heater; 3. matrass; 4. steam pipe; 5. antifreeze inlet; 6. condensation pipe; 7. semiconducting refrigerator; 8. sample gatherer; 9. condensation controller; 10. control button; 11. LCD screen.

2 结果与讨论

2.1 磷酸浓度对二氧化硫提取的影响

酸度对二氧化硫提取影响很大, 中性和碱性介质中亚硫酸盐分解速度较慢, 不能快速形成二氧化硫气体随水蒸气蒸出, 酸性介质有利于二氧化硫的提取. 本文采用磷酸溶液作为酸性介质, 磷酸体积分数对蒸馏提取的影响见图 2, 由图 2 可知, 磷酸体积分数在 1.0% 以上时对二氧化硫的提取率基本无影响. 本实验选用体积分数为 2.0% 的磷酸溶液作为酸性介质.

2.2 样品蒸馏液体积、馏分收集体积和蒸馏提取时间的选择

实验中考察了样品蒸馏液体积、馏分收集液体积和蒸馏提取时间对二氧化硫提取回收率的影响, 结果如表 1 所示.

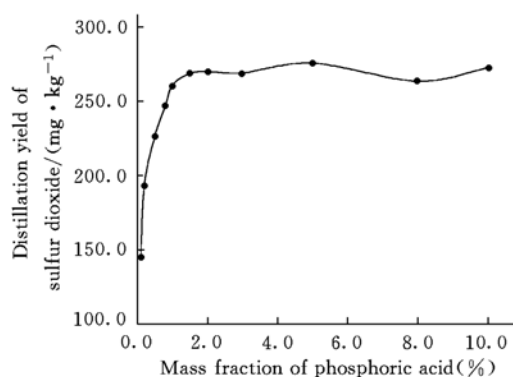


Fig. 2 Effect of acidity on distillation yield of sulfur dioxide

Table 1 Effect of solution volume on the distillation yield of sulfur dioxide*

Sample solution volume/mL	Distillation volume/mL	Distillation time/min	Sulfur dioxide recovery (%)	Sample solution volume/mL	Distillation volume/mL	Distillation time/min	Sulfur dioxide recovery (%)
30.0	20.0	33	98.6	15.0	6.0	10	96.7
20.0	12.0	22	98.8	10.0	5.0	7	93.6
15.0	9.0	15	98.5				

* The mass concentration of sulfur dioxide in all samples is 50.0 mg/kg.

由表 1 可见, 当样品蒸馏液体积和馏分收集液体积分别为 30.0, 20.0 及 15.0 mL 和 20.0, 12.0 及 9.0 mL 时, 回收率达到 98% 以上, 考虑到提取效率和快速提取的要求, 实验中选择蒸馏液体积和馏分

收集体积分别为 15.0 和 9.0 mL.

2.3 显色温度和显色时间的选择

显色温度与显色时间对显色的稳定性有较大的影响(见表 2). 由表 2 可见, 在显色温度较低时, 生成的配合物较稳定, 显色稳定时间长, 但显色速度慢, 不利于对二氧化硫进行快速测定; 提高显色温度后, 显色速度加快, 但显色稳定性下降, 特别是当显色温度超过 40 °C 时, 3 min 内溶液的吸光度值随时间的增加逐渐降低, 其原因是高温导致显色反应生成的配合物分解. 考虑到现场快速测定的要求, 本文选择显色温度为 35 °C, 显色时间为 7 min.

Table 2 Effects of temperature and time on chromogenic reaction*

Reaction temperature/°C	Reaction time/min	Stable time of color/min	Reaction temperature/°C	Reaction time/min	Stable time of color/min
15	37	45	30	13	15
20	23	30	35	7	6
25	18	19	40	3	Absorbance decreased continuously

* The mass concentration of sulfur dioxide in all solutions is 1.0 mg/L.

2.4 工作曲线

所采用的 GDYQ-801S 食品二氧化硫快速测定仪已内置设定好的二氧化硫工作曲线, 可直接显示出样品中二氧化硫的含量. 由于该仪器的光源采用超高亮发光二极管, 同时具有单色器功能, 检测器采用耐高温的集成光电传感器, 所以该仪器可以在 70 °C 左右的高温条件下测定样品溶液的吸光度值. 仪器所配圆柱形带塞比色瓶不仅可在高温下工作, 而且光程较长(2.0 cm). 仪器的测定下限为 1.0 mg/kg, 线性范围为 1.0 ~ 100.0 mg/kg, 线性相关系数大于 0.998.

3 实际样品分析

由于采用了半微量蒸馏-半导体制冷技术, 本方法中的二氧化硫蒸馏提取装置结构紧凑, 并且不需要含汞试剂和冷凝水, 配合专用的二氧化硫测定仪可适用于质量检测部门流动式食品安全质量检测车、超市、批发市场、商场和生产企业对食品中二氧化硫含量的现场快速测定. 我们对 20 余种食品中二氧化硫含量进行了定量测定, 并与国家标准方法进行了对比实验, 结果见表 3. 由表 3 可见, 本方法的测定结果与国家标准方法测定结果相比基本一致, 当样品中二氧化硫含量大于 10 mg/kg 时, 测量的相对误差不超过 ±5%, 已满足国家标准食品卫生检验方法对测量精度的要求^[8].

Table 3 Analytical results of sulfur dioxide in foodstuffs

Sample	SO ₂ content/(mg · kg ⁻¹)		Sample	SO ₂ content/(mg · kg ⁻¹)	
	Fast method	Standard method ^[8]		Fast method	Standard method ^[8]
Yuanzhi beancurd sheet	20.5	19.8	Bulk citron daylily	4345.0	4 395.0
Chengli beancurd sheet	210.0	205.5	Bulk trembling fungi	3150.0	3 200.0
Huanzhong beancurd sheet	480.2	486.3	Bulk sole fish	18.9	19.3
Amylum	18.9	18.1	Changsheng sleeve-fish fillet	1.8	1.9
Bulk peeled prawns	55.1	53.6	Haideyi beancurd sheet	118.0	120.6
Frozen whitebait	270.0	280.5	Feifa melon seed	3 314.0	3 337.0
Fillet	229.6	221.8	Bulk melon seed	3 866.0	3 813.0
Jinfa tiger lily bud	1 060.0	1 089.0	Green tea sunflower seed	1.6	1.6
Zhanwang tiger lily bud	NF	NF	Buttered melon seed	750.3	740.6
Shengjin fungus	365.0	357.2	Aming melon seed	5 66.2	557.3
Courgette	657.0	662.0	Xiangsu sunflower seed	4.9	4.7
Ouya citron daylily	1 517.0	1 512.0	Kaikou pine nut	206.1	198.8

参 考 文 献

- [1] YANG Yan(阳 艳), ZHU You-Hua(朱佑华), SU Hui(苏 辉). Chinese Journal of Health Inspection(中国卫生监督杂志)[J], 2002, 9(5): 263—265
- [2] WANG Bing-Dong(王秉栋). Manual of Food Hygiene Examination(食品卫生检验手册)[M], Shanghai: Science & Technology Press,

2003: 605—607

- [3] ZHENG Peng-Ran(郑鹏然), ZHOU Shu-Nan(周树南). Encyclopedia of Food Hygiene(食品卫生全书)[M], Beijing: Red Flag Press, 1996: 487—488
- [4] XU Han-Ying(许汉英), WANG Ke-Min(王柯敏), WANG Da-Yu(王大宇) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1998, **19**(9): 1401—1404
- [5] XIAN Yue-Zhong(鲜跃仲), XUE Jian(薛建), ZHANG Wen(张文) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(9): 1375—1376
- [6] YU Li-Juan(喻利娟), JIN Ming(金明), SHI Yu-Kun(史玉坤). Traffic Medicine(交通医学)[J], 2002, **16**(5): 482—483
- [7] HUANG Wei(黄伟), QU Hong-Yi(渠宏毅), SHU Gao-Ting(舒高亭) *et al.*. Literature and Information of Preventive Medicine(预防医学文献信息)[J], 2002, **8**(6): 693—694
- [8] Ministry of Health of People's Republic of China(中华人民共和国卫生部). GB/T5009.34-2003, Determination of Sulphite in Foods(食品中亚硫酸盐的测定)[M], Beijing: Chinese Standard Press, 2004: 1—4

A Novel Method of Fast Sample Preparation for Determination of Sulfur Dioxide in Foodstuffs

MA Jun¹, WANG Xing-Hua¹, LI Bao-Hua², HUANG Feng¹, XIE Fei¹, YU Ai-Min^{1,3*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Institute of Electronics Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

3. Changchun Jilin University-Little Swan Instruments Co. Ltd., Changchun 130012, China)

Abstract The semimicro fractional distillation and the semiconducting refrigeration techniques were applied to the fast determination of sulfur dioxide in foodstuffs. A novel distilling method which did not require mercuric absorbent and cooling water was proposed. A fast distillation equipment which, can complete the distillation of sulfur dioxide in foodstuffs in 15 min, was developed. The effects of acidity, volume of sample solution, volume of distillate and time of distillation on distillation yield of sulfur dioxide were studied. The calibration curve is linear at the mass SO₂ content of 1.0—100.0 mg/kg sample, the correlation coefficient is over 0.998, the lower limit of detection is 1.0 mg/kg. With the method and the equipment mentioned above, the interference of the sample color and the pollution of the mercuric absorbent can be avoided, and the analysis of each sample can be completed in 30 min including the sample preparation time. More than 20 kinds of practical samples were analyzed. The results are in good agreement with the results obtained by the standard method, and the relative errors of determined values are less than 5% when the sulfur SO₂ concentrations are more than 10 mg/kg.

Keywords Sulfur dioxide; Fast distillation; Food detection

(Ed.: A, G)