

【化学工程与材料】

DOI: 10.14168/j.issn.1673-4939.2015.03.03

离子色谱法测定海产品中亚硫酸盐残留量

于凤娇^{1,2}, 张学梅^{1,2}, 刘思宁¹①

(1. 东港出入境检验检疫局, 辽宁 丹东 118300;

2. 国家农兽药残留及海洋生物毒素检测重点实验室, 辽宁 丹东 118300)

摘要: 建立蒸馏/离子色谱法测定海产品中亚硫酸盐残留的分析方法。粉碎后的样品在酸性条件下进行水蒸汽蒸馏, 用含1%甲醛的碱性溶液作为吸收液, 馏出液过0.22 μm滤膜后, 进离子色谱仪检测, 外标法定量。以H₂O/100 mmol/L NaOH为淋洗液, IonPac AS11-HC阴离子色谱柱分离, 电导检测器进行检测。实验结果表明, SO₃²⁻在0.5~50 mg/L范围内线性关系良好($r^2=0.9993$), 检出限(LOD)为1.0 mg/kg, 回收率为84.5%~101.3%。本方法具有快速、简便、精密度高及重现性好等优点, 适用于海产品中亚硫酸盐的测定。

关键词: 水蒸汽蒸馏; 离子色谱; 亚硫酸盐; 海产品

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4939(2015)03-0161-03

海产品中亚硫酸的使用主要是为了保鲜以及获得色泽的美感。但人体摄入过量的亚硫酸盐, 因无法全部转化成硫酸盐排泄出去, 而与蛋白质巯基进行可逆反应, 刺激消化道黏膜, 出现恶心、呕吐、腹泻等症状^[1]。因此, 各国纷纷出台各种法规和标准限制亚硫酸盐的使用。美国食品与药物管理局(FDA)和欧盟要求, 对亚硫酸盐使用量高于10 mg/kg的食品予以标明; 我国《食品添加剂使用卫生标准》也对各类食品中的亚硫酸盐的限量做了明确的规定^[2]。

目前中国亚硫酸盐检测方法主要有碘量法、盐酸副玫瑰苯胺比色法、酶光度分析法、柱后衍生-液相色谱法、离子色谱法^[3-6]等。食品中亚硫酸盐的国标检测方法为GB/T5009.34-2003《食品中亚硫酸盐的测定》, 分别为盐酸副玫瑰苯胺比色法和碘量法, 但这两种方法不仅不适用于有颜色的样品, 而且吸收液分别含汞和铅, 毒性较大且易造成实验室污染并影响操作者的身体健康。近年来, 离子色谱已经广泛应用在了食品分析领域, 黄凯等^[7]采用离子色谱法检测果脯中的亚硫酸盐。罗建民等^[8]利用离子色谱法测定葡萄干中二氧化硫

残留量。本方法旨在建立一套利用水蒸汽蒸馏/离子色谱法对海产品中的亚硫酸盐进行定性、定量分析方法, 该方法检出限低、干扰小、稳定性好, 操作简单、效率高。与其他技术相比, 离子色谱法可以避免使用毒性大的铅汞, 且精密度高、重现性好。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-5000离子色谱仪(美国Dionex公司), 配置电导检测器、ASRA_4 mm阴离子抑制器、Chromleon色谱工作站; 氮气保护(99.99%); Milli-Q纯水机(美国Millipore公司); 0.22 μm尼龙滤膜。

18.2 MΩ·cm去离子水(由Milli-Q纯水机制备); NaOH(Fisher, 50% w/w); 无水亚硫酸钠(SIGMA, 99.999%); 甲醛(分析纯); 磷酸(优级纯)。

1.2 样品前处理

称取粉碎均匀的样品5 g左右, 加入100 mL

① 收稿日期: 2015-04-22

作者简介: 于凤娇(1984—), 女(满族), 辽宁铁岭人, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品分析。

实验用水,待水蒸汽装置准备好后,接通 N_2 保护,快速加入10 mL磷酸(1+1),立即通入水蒸汽,吸收液为10 mL的10 mmol/L的氢氧化钠溶液和1 mL的甲醛,待馏出液达到100 mL附近时停止接收,接收液用超纯水定容至刻度,混匀后,过0.22 μm 尼龙滤膜,取样进行离子色谱仪测定。

1.3 色谱条件

IonPac AS11 - HC (4 mm \times 250 mm) 为分析柱; IonPac AG11 - HC (4 mm \times 50 mm) 为保护柱; 淋洗液 A (H_2O) 和淋洗液 B (100 mmol/L 氢氧化钠溶液); 流速 1.0 mL/min; 进样量 100 μL ; 检测池温度 35 $^\circ\text{C}$; 柱温 30 $^\circ\text{C}$; 抑制电流 174 mA。

1.4 标准储备液及工作液的配置

准确称取 0.100 g 无水 Na_2SO_3 , 用 1% 甲醛水溶液 (V/V) 定容至 100 mL 即得 1 000 mg/L 标准储备液, 于 4 $^\circ\text{C}$ 避光保存。吸取标准储备液 10 mL, 用 1% 甲醛水溶液定容至 100 mL 即得 100 mg/L 标准工作液, 分别吸取标准工作液 0.5、5、10、20 和 50 mL, 用 1% 甲醛水溶液定容至 100

mL, 配置成浓度为 0.5、5、10、20 和 50 mg/L 标准系列, 4 $^\circ\text{C}$ 避光保存, 有效期为 48 h。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

各阴离子的保留时间及分离效果受淋洗液的影响较大, 选择合适的淋洗液对方法的建立至关重要。海产品中含有大量无机阴离子, 要准确测定亚硫酸盐的含量, 必须将 SO_3^{2-} 与其他阴离子有效分离。离子色谱分析阴离子时最常用的淋洗液有 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 缓冲溶液和 NaOH 溶液。 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 缓冲溶液淋洗的强度比较大, 但对于固定相亲和能力相近的 SO_3^{2-} 离子和 SO_4^{2-} 离子分离的效果不好; NaOH 淋洗液的洗脱强度比 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 弱, 且抑制产物是水, 本底电导比较低, 因此选择 NaOH 作为淋洗液。实验表明, 以 NaOH 溶液作为淋洗液, 梯度洗脱, 能够使 SO_3^{2-} 离子和 SO_4^{2-} 离子有效分离, 且峰形良好。亚硫酸根与各阴离子的分离情况如图 1 所示。

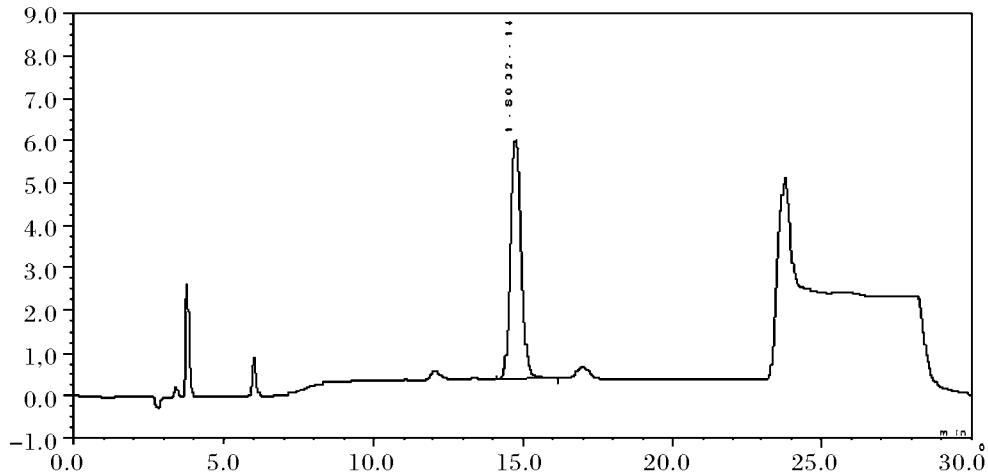


图1 亚硫酸根与各阴离子的分离色谱图

2.2 样品前处理的选择

海产品含有较多的蛋白质、脂肪等有机大分子, 这些大分子很容易堵塞色谱柱, 影响检测结果及色谱柱的使用寿命。超声萃取、加热浸出等方法很难将蛋白质与脂肪除去, 本实验尝试用水蒸汽蒸馏对样品进行前处理。亚硫酸盐在酸性条件下易分解, 释放出 SO_2 , 因此, 在蒸馏时加入磷酸 (1+1) 溶液。而二氧化硫又极不稳定, 在空气中很容易被氧化, 蒸馏过程中需要进行氮气保护。 SO_3^{2-}

离子在中性和碱性溶液中稳定, 因此吸收液选用 1% 的甲醛氢氧化钠溶液, 馏出液过滤后进离子色谱测定, 同时做回收率实验。实验结果表明, 完全除去了基质中的蛋白质和脂肪, 防止了大分子进入色谱柱, 且分离效果较好。

2.3 稳定剂的选择

SO_3^{2-} 很不稳定, 在溶液中极易被氧化成 SO_4^{2-} , 影响结果的准确度, 根据有关资料^[9,10], 三乙醇胺、甘露醇和甲醛等均可用作 SO_3^{2-} 稳定

剂, 且甲醛的稳定效果最好。本文选用甲醛作为 SO_3^{2-} 稳定剂, 加入甲醛的量为 1% (V/V), 分别于 12、24、48、72 h 测定标准工作溶液和样品中的亚硫酸盐含量, 测定结果表明, 在 48 h 内亚硫酸盐的含量较稳定。

2.4 线性范围与检出限

配制一系列的标准溶液, 在选定的色谱条件下进样分析, 以峰面积为纵坐标, 浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 结果表明, SO_3^{2-} 在 0.5 ~ 50 mg/L 浓度范

围内, 线性关系良好, 相关系数 r^2 为 0.999 3。以 3 倍信噪比 ($S/N > 3$) 计算得到 SO_3^{2-} 的检出限 (LOD) 为 1.0 mg/kg。

2.5 重复性、精密度与回收率

对相同浓度的 SO_3^{2-} 标准试样连续 6 次进样分析, 结果见表 1。相对标准偏差 (RSD) 为 2.66%, 说明本方法具有很好的稳定性和重复性。

表 1 精密度实验 ($n=6$)

项目	测量值/ (mg/L)						平均值	相对标准 偏差 RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
SO_3^{2-}	5.120 9	5.274 6	5.196 6	5.094 7	5.375 8	5.442 7	5.217 5	2.66

按照 1.2 前处理步骤操作, 对冻梭子蟹、紫石房蛤、干鳕鱼丝样品中添加不同浓度水平的 SO_3^{2-} 进行回收率测定, 结果见表 2。利用本方法得到 SO_3^{2-} 回收率为 84.5% ~ 101.3%, 回收率较好。

表 2 不同样品中 SO_3^{2-} 测定结果及回收率实验

样品名	样品含量	加标量	测定值	回收率
	/ (mg/kg)	/ (mg/kg)	/ (mg/kg)	/ %
冻梭子蟹	10.362	5.0	15.087	94.5
		10.0	19.391	90.3
		20.0	29.099	93.7
紫石房蛤	5.474	1.0	6.382	90.8
		5.0	9.698	84.5
		10.0	15.035	95.6
干鳕鱼丝	18.629	10.0	28.762	101.3
		20.0	37.917	96.4
		30.0	46.859	94.1

3 结论

采用水蒸汽蒸馏法对海产品进行前处理, 有效的去除了蛋白质、色素、脂肪等有机大分子。离子色谱法测定亚硫酸盐的残留量, 通过改变淋洗液的条件, 有效的消除了共存离子的干扰。离子色谱法不仅减少了国标方法中使用汞和铅等有毒试剂对操作者和环境的危害, 且操作简单、重复性好、灵敏度高。

参考文献:

- [1] 陈飞东, 戴志远. 食品中亚硫酸盐测定方法的研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2006, 127 (8): 139-142.
- [2] GB/T2760-2011, 食品添加剂使用卫生标准 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2011.
- [3] GB/T5009.34-2003, 食品中亚硫酸盐的测定 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2003.
- [4] 狄俊伟, 孟良荣, 高秀萍, 等. 酶光度分析法测定痕量亚硫酸盐 [J]. 苏州大学学报: 自然科学版, 2000, 16 (3): 68-71.
- [5] 彭晓俊, 邓爱华, 鹿晋山. 高效液相色谱柱后衍生测定脱水蔬菜中的亚硫酸盐 [J]. 分析科学学报, 2012, 28 (1): 83-86.
- [6] 章剑扬, 陈利燕, 马桂芬, 等. 加速溶剂萃取/离子色谱法测定菊花中的 SO_2 残留 [J]. 分析测试学报, 2014, 33 (5): 578-582.
- [7] 黄凯, 高俊永, 莫海涛, 等. 离子色谱法检测果脯中的亚硫酸盐 [J]. 食品研究与开发, 2009, 30 (9): 134-137.
- [8] 罗建民, 王爱霞, 陈俊宇. 离子色谱法测定葡萄干中二氧化硫残留量 [J]. 食品研究与开发, 2014, 35 (4): 90-92.
- [9] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 55-58.
- [10] 瞿国栋, 张金锐. 离子色谱法测定催化裂化再生烟气中的酸性成分 [C]. 第六届全国离子色谱学术报告论文集. 1997: 35-36.

(责任编辑: 鞠衍清)

(下转第 168 页)

Preparation of Acid Bright Electroplating Tin – cerium Alloy Additive

ZHAO Long, CHI Hong – xun, GONG Sheng – chen

(College of Chemical Engineering and Material, Eastern Liaoning University, Dandong 118003, China)

Abstract: An acid bright electroplating tin – cerium alloy additive composed of main brightener, dispersant and stabilizer was prepared. The main brightener was synthesized by the addition – elimination reaction between methoxy benzaldehyde and ethylenediamine. The performances of the electroplating ayer in Hull cell tests were investigated by the SEM spectra. The results indicated that the electroplating tin – cerium alloy layer with 0.5% cerium was bright and smooth. Besides, the solderability and inoxidizability of this alloy layer were more than that of the pure tin layer; consequently, the disadvantages of traditional acid bright electroplating tin – cerium alloy additive such as the narrow electroplate temperature, high concentration additive, muddy electroplating solution, inferior stability can be solved.

Key words: electroplating; cerium tin alloy; additive; the main brightener; stabilizer; dispersant; weldability; inoxidizability

(上接第 163 页)

Determination of Sulphite Residue in Seafood by Ion Chromatography

YU Feng – jiao^{1,2}, ZHANG Xue – mei^{1,2}, LIU Si – ning¹

(1. Donggang Entry – exit Inspection and Quarantine Bureau, Dandong 118300, China;

2. National Key Laboratory of Pesticide and Veterinary Drug Residue and Marine Biotxin Detection, Dandong 118300, China)

Abstract: A method to determine sulphite residue in seafood with ion chromatography and steam distillation were studied. The crushed sample was extracted by steam distillation under acidic conditions and absorbed by 1% formaldehyde alkaline solution. The distillate was filtered by a 0.22 μm membrane; then it was analyzed by ion chromatography with electrical conductivity detector and quantified by external standard method. $\text{H}_2\text{O}/100 \text{ mmol/L}$ NaOH was used as mobile phase, and IonPac AS11 – HC column was selected as the separation column. The signal was detected with electrical conductivity detector. The result showed that the standard curves of sulphite content were linear in the concentration ranged from 0.5 to 50 mg/L with correlation coefficients of 0.999 3. The limit of detection was 1.0 mg/kg and the recovery ranged from 84.4% to 101.4%. With rapid and simple operation, high precision and good repeatability, this method is suitable for determination of sulfite in seafood.

Key words: steam distillation; ion chromatography; sulphite; seafood