

# 兰州百合干中的二氧化硫本底值研究

李瑞琴<sup>1,2,3</sup>, 于安芬<sup>1,2,3</sup>, 陶海霞<sup>1,2,3</sup>, 徐 瑞<sup>1,2,3</sup>

[1. 甘肃省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 甘肃 兰州 730070; 2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(兰州), 甘肃 兰州 730070; 3. 甘肃省农业科学院畜牧与绿色农业研究所, 甘肃 兰州 730070]

**摘要:** 对采集的百合干生产厂家的百合干产品及实验室采集的鲜兰州百合并模拟百合干生产加工过程制作百合干采用凯氏蒸馏-滴定法测定百合干样品中的二氧化硫含量并对其进行对比分析, 结果表明: 鲜兰州百合自制百合干和百合干生产企业生产的百合干中均含有一定量的二氧化硫, 即百合干中都含有二氧化硫本底值, 根据百合干中二氧化硫含量分布及频次, 认为百合干中二氧化硫含量的本底值范围为 2.22~6.50 mg/kg。

**关键词:** 兰州百合; 百合干; 二氧化硫; 本底值

**中图分类号:** S644.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1463(2021)02-0041-04

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-1463.2021.02.010

## Study on Background Value of Sulfur Dioxide in Dried Lily of Lanzhou

LI Ruiqin<sup>1,2,3</sup>, YU Anfen<sup>1,2,3</sup>, TAO Haixia<sup>1,2,3</sup>, XU Rui<sup>1,2,3</sup>

(1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China; 2. Animal Husbandry, Pasture and Green Agricultural Institute, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China 3. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products, Ministry of Agriculture, Lanzhou Gansu 730070, China)

**Abstract:** The content of sulfur dioxide in the sample was determined by kjeldahl distillation titration method through collecting dried lily products from lily manufacturers and collecting fresh lily in the laboratory and simulating the process of dried lily production. The results showed that there was a certain amount of sulfur dioxide in the dried lily made by fresh Lanzhou lily and the dried lily produced by the manufacturer, that is, the background value of sulfur dioxide in the dried lily. According to the distribution and frequency of sulfur dioxide content in lily stem, it is suggested that the background value of sulfur dioxide content in lily stem should range from 2.22 mg/kg to 6.5 mg/kg.

**Key words:** Lanzhou lily; Dried lily; Sulfur dioxide; Background value

兰州百合 [*Lilium davidii* Duch.var.unicolor (Hoog)Gotton] 是百合科百合属川百合的一个变种<sup>[1-9]</sup>, 是国家卫生部 2011 年公布的 87 种药食同源品(既是食品又是药品的物品)之一。兰州百合是甘肃省的名优特产, 色泽洁

白如玉、肉质肥厚香甜。我国著名植物分类学专家孔宪武教授评价:“兰州百合味极甜美、纤维很少、又毫无苦味, 不但闻名全国, 亦可称世界第一”<sup>[10-14]</sup>。但鲜兰州百合不易保存, 为此, 每年大量的鲜兰州百合需要加工成

**收稿日期:** 2020-11-20

**基金项目:** 国家农产品质量安全风险评估项目 (GJFP2019); 甘肃省科技重大专项(1102NKDJ031); 甘肃省科技支撑计划项目(1204FKCA129); 甘肃省农业科学院创新专项(2016GAAS59)。

**作者简介:** 李瑞琴(1969—), 女, 甘肃庆阳人, 副研究员, 主要从事农产品质量安全风险评估、农业标准制修订及农产品营养品质评价等工作。联系电话: (0931)7616650。Email: liruiqin@gsagr.ac.cn。

**通信作者:** 于安芬(1965—), 女, 甘肃静宁人, 研究员, 主要从事农产品质量安全风险评估、农业标准制修订及农产品营养品质评价等工作。Email: gsyuanfeng@126.com。

百合干<sup>[15-17]</sup>。近几年,随着食品安全意识的加强和消费市场的规范,超市、农贸市场抽查的百合干产品质量合格率都达到了 100%。

二氧化硫是自然界植物体中常见的化合物,植物种属不同对二氧化硫的富集程度也有所不同。我国《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》(GB2760—2014)明确规定:二氧化硫、焦亚硫酸钠等食品添加剂作为漂白剂、防腐剂、抗氧化剂,干制蔬菜最大使用量为 0.2 g/kg,最大使用量以二氧化硫残留量计;另外,硫磺作为漂白剂、防腐剂,在干制蔬菜上的最大使用量为 0.2 g/kg,只限于熏蒸,最大使用量以二氧化硫残留量计<sup>[18]</sup>,但被一些非法企业用于保鲜贮藏护色的情况时有发生。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,也给农产品及食品安全监管工作带来了困难。

我们通过对百合干生产厂家的兰州百合干产品及实验室模拟用兰州鲜百合生产加工过程制作的兰州百合干进行对比分析,在分析百合干中二氧化硫含量范围、分布频率的基础上,掌握了百合干中二氧化硫本底值范围,以期为其他干货产品中二氧化硫限量标准制定提供科学合理的依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试材料

供试兰州百合干样品 28 份,来自兰州市七里河区、西固区,临夏州永靖县,定西市临洮县等地的 4 家百合干加工企业。供试鲜兰州百合样品 37 份,为农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(兰州)购自兰州市七里河区、西固区,临夏州永靖县,定西市临洮县等地百合产地市场。

### 1.2 仪器与试剂

供试仪器有:K-355 凯氏蒸馏仪(瑞士 BUCHI 公司)、ML204T/02 天平(瑞士梅特勒-托利多公司)、KDM-500 调温电热套(金坛杰瑞尔电器有限公司)、粉碎机(北京市永光明医疗仪器有限公司)。供试试剂有盐

酸、硫酸、可溶性淀粉、乙酸铅(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司),氢氧化钠、碳酸钠、碘(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),碘化钾(分析纯,四川西陇化工有限公司),硫代硫酸钠标准溶液(0.100 2 mol/L,厦门海标科技有限公司),二氧化硫标准溶液(100 mg/L,厦门海标科技有限公司)。试验用水为摩尔超纯水。

### 1.3 方法

1.3.1 样品采集 选取甘肃省百合干生产地兰州市七里河区、西固区,临夏州永靖县,定西市临洮县为调研地,在了解各地百合加工企业百合干生产工艺的基础上,采集不同地区不同规模的 4 个加工企业的百合干样品 28 份。同时在兰州市七里河区、西固区,临夏州永靖县,定西市临洮县等百合生产地采集不同产区的新鲜兰州百合样品 37 份,用于百合干模拟生产加工,以确保鲜品和干品的对应。

1.3.2 百合干制备工艺 在充分调研的基础上,结合百合实际上加工方法进行实验室模拟生产。具体工艺流程为:鲜兰州百合鳞茎→选料→清洗→剥片护色→热汤灭酶→冷水漂洗→沥干表面水分→装托装车→热风循环干燥→挑选分级→包装→封口→入库→成品。该加工工艺全过程不添加任何化学品,生产出的成品百合干为呈现淡黄色的无硫百合干。

1.3.3 试样制备 将鲜兰州百合样品和百合干样品分别充分粉碎后混匀,分别装入自封袋中,恒温恒湿保存,备用。

1.3.4 碘标准溶液的配制与标定 按照 GB/T 601—2016《化学试剂 标准滴定溶液的制备》规定的方法配制并标定碘标准储备溶液 $[C(1/2I_2)=0.1077 \text{ mol/L}]^{[19]}$ 。将 0.107 7 mol/L 碘标准溶液 $[C(1/2I_2)=0.010 77 \text{ mol/L}]$ 用水稀释 10 倍。

1.3.5 样品中二氧化硫的测定 采用凯氏蒸馏—滴定法<sup>[20]</sup>。称取 5 g 混匀样品(精确至 0.001 g)于凯氏蒸馏管中,加入蒸馏水 250 mL 和盐酸 10 mL(按体积比 1:1 稀释),开

启冷凝水，放上蒸馏管和接收瓶，接收管下端应插入碘量瓶中的乙酸铅(20 g/L)25 mL 吸收液中，打开电源开关，调节仪器参数。蒸馏到设定时间后，仪器自动停止蒸馏，此时接收瓶中的溶液约为 200 mL，使接收管下端离开液面，再继续蒸馏 1 min，用少量蒸馏水冲洗插入乙酸铅溶液的装置部分，同时做空白试验。向取下的碘量瓶中依次加入盐酸 10 mL(按体积比 1:1 稀释)、淀粉(10 g/L)指示剂 1 mL，摇匀之后用碘标准溶液滴定至变蓝且在 30 s 内不褪色为止，记录滴定所消耗碘液的体积。

## 2 结果与分析

### 2.1 企业加工百合干中的二氧化硫检出情况

从表 1 可以看出，来源于 4 家百合干生产加工企业的 28 份百合干样品的二氧化硫检出率为 100%，二氧化硫含量变化范围为 1.06 ~ 5.63 mg/kg，平均含量为 4.25 mg/kg；标准偏差变化范围为 0.38 ~ 1.37 mg/kg，平均为 0.88 mg/kg；变异系数变化范围为 16% ~ 35%，平均为 24%。可见，百合干生产企业的百合干样品中的二氧化硫含量的变异不太大，各加工企业的百合干二氧化硫含量在一定范围内是稳定的。各加工企业在百合加工过程中均未添加任何化学物质，但在百合干样品中均检出二氧化硫，说明兰州百合生长过程中对二氧化硫富集的特性必然会导致百合干样品中存在一定程度的天然的二氧化硫本底。

表 1 不同百合干生产企业的百合干样品中的二氧化硫含量

生产企业	样品加工方式	平均值 /(mg/kg)	标准 偏差 /(mg/kg)	变异 系数 /%
A	蒸气-烘干一体机	1.06	0.38	35
B	传统制干	5.23	0.83	16
C	传统制干	5.63	0.93	17
D	传统制干	5.07	1.37	27

### 2.2 实验室自制百合干二氧化硫检出情况

从实验室的测定结果可以看出，实验室采用鲜兰州百合自制的 37 份百合干样品中的二氧化硫检出率也为 100%，二氧化硫检

出值范围为 0.99 ~ 5.28 mg/kg，平均为 2.57 mg/kg，标准偏差为 1.13 mg/kg，变异系数为 44%，表明不同产地鲜兰州百合自制百合干样品中的二氧化硫含量的变异不太大。但在实验室采用鲜兰州百合自制的 37 份百合干样品中均检出二氧化硫，说明兰州百合生长过程中对二氧化硫富集的特性必然会导致百合干样品中存在一定程度的天然二氧化硫本底。

### 2.3 自制百合干二氧化硫检出值分布频次

从图 1 看出，在实验室采用鲜兰州百合自制的 37 份百合干中二氧化硫含量在 5.00 mg/kg 以下的样品占总样品数的 97.3%，37 份样品仅有 1 份样品的二氧化硫含量在 5.00 mg/kg 以上，为 5.28 mg/kg。百合干二氧化硫含量大多分布在 0.99 ~ 4.04 mg/kg 区间，占 90.0% 以上。其中二氧化硫含量分布在 0.99 ~ 2.21 mg/kg 区间的频率为 48.64%，分布在 3.43 ~ 4.04 mg/kg 区间的频率为 24.32%。

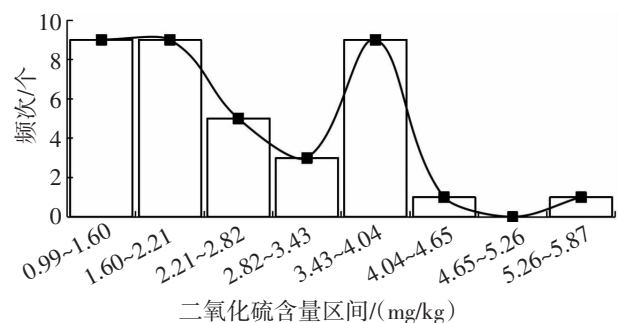


图 1 鲜兰州百合自制百合干中二氧化硫的分布频次

### 2.4 自制百合干中二氧化硫本底值范围

由以上结果可知，实验室采用鲜兰州百合自制的 37 份百合干样品的二氧化硫含量分布在高水平 3.43 ~ 4.04 mg/kg 区间的频率为 24.32%。按照检出值范围与标准差相加的计算方法 $[(0.99 \pm 1.13) \sim (5.28 \pm 1.13)]$  mg/kg 可以得出，百合干中二氧化硫本底值范围为 2.22 ~ 6.41 mg/kg。根据百合干中二氧化硫含量分布及频次，最终确定百合干中二氧化硫本底值范围为 2.22 ~ 6.50 mg/kg。

## 3 结论与讨论

通过对百合生产厂家的百合干产品及实

实验室采用鲜兰州百合模拟百合干生产加工过程制作百合干的对比分析,鲜兰州百合自制百合干和百合干生产企业生产的百合干中均含有一定量的二氧化硫。根据百合干中二氧化硫本底值模拟实验,得出百合干中二氧化硫本底值范围为 2.22 ~ 6.50 mg/kg。

二氧化硫是国内外允许使用的一种食品添加剂,不同国家和地区也都制定了相应的二氧化硫残留量限值标准。国家食品添加剂标准 GB2760—2014 中规定限量为 50 mg/kg<sup>[18]</sup>;《中华人民共和国药典》饮片和药材通则中除另有规定之外,限值为 150 mg/kg<sup>[21]</sup>;日本和美国药典中的限量值为 50 mg/kg;联合国粮食和农业组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)发布的限量值为 150 mg/kg<sup>[22-23]</sup>。建议我国安全监管部门在制定百合干等“药食同源”中二氧化硫含量限量时,应考虑将二氧化硫本底值带入,以期更好地为服务监管、指导生产、引导消费提供科学依据。

#### 参考文献:

- [1] 张占军,刘辉娟,胡相莉,等.采挖时期对兰州百合品质的影响[J].甘肃农业科技,2020(11):46-49.
- [2] 李瑞琴,白滨,于安芬,等.兰州百合产地土壤环境质量与肥力状况评价[J].甘肃农业科技,2019(11):7-11.
- [3] 裴怀弟,林玉红,李淑洁,等.兰州百合组培小鳞茎诱导技术研究[J].甘肃农业科技,2019(7):29-32.
- [4] 林玉红.兰州食用百合生长发育及氮磷钾养分吸收累积与分配规律研究[J].甘肃农业科技,2019(12):8-18.
- [5] 梁旭东.兰州百合产业发展存在的问题与对策[J].农业科技与信息,2011(21):17-18.
- [6] 李锦成.浅议食用兰州百合的高效优质发展思路[J].农业科技与信息,2011(11):22-23.
- [7] 陈艳华,史宝秀,谢玲,等.甘肃中部百合气候适应性及适生种植区划[J].中国农业气象,2003,24(3):51-53.
- [8] 余佳蔓.兰州百合产业现状与发展新思路[J].园艺与种苗,2012(5):42-45.
- [9] 王燕.我国百合产业现状及其发展对策[J].湖南农业科学,2007(5):150-152;156.
- [10] 夏金英,叶发宝.食用百合产业发展的思考与建议[J].内蒙古农业科技,2013(2):23.
- [11] 朱校奇,彭福元,周佳民,等.湖南省食用百合产业现状及其发展对策研究[J].农业科技通讯,2008(12):26-28.
- [12] 李锦成.浅议食用兰州百合的高效优质发展思路[J].农业科技与信息,2011,11:22-23.
- [13] 许信胜,赵惠强,王金元.自律·组织化·品牌战略—兰州百合业健康发展问题研究[J].开发研究,2004(4):13-15.
- [14] 李瑞琴,于安芬,白滨,等.兰州百合种植土壤重金属污染特征及潜在风险分析[J].环境与健康杂志,2015,32(11):991-994.
- [15] 王生林,王明霞.兰州百合产业发展的思考与对策[J].甘肃农业大学学报,2002,37(1):82-87;91.
- [16] 盛国成,张俊科,盛哲.推动兰州百合产业持续健康发展的思考[J].温室园艺,2009(9):59-60.
- [17] 李瑞琴,于安芬,白滨,等.食用百合—土壤体系中镉、铅和汞的潜在生态和健康风险[J].食品科学,2016,37(5):186-191.
- [18] 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.
- [19] 国家标准化管理委员会,国家质量监督检验检疫总局.化学试剂 标准滴定溶液的制备:GB/T 601—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
- [20] 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.
- [21] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[M].北京:中国医药科技出版社,2015:208-209.
- [22] 郭旭光,尹玉云,任梦柯.滴定法测定三种香辛料中二氧化硫本底值[J].中国食品卫生杂志,2019,31(3):246-249.
- [23] 龚德力.食品中内源性化学污染物的本底值研究初探[J].现代食品,2018(18):67-72.

(本文责编:郑立龙)