

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241204002

引用格式: 康茂约, 陈满玲, 朱海佩, 等. 蜜饯中二氧化硫检测准确度的影响因素及质量控制探究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(3): 276–282.

KANG MY, CHEN ML, ZHU HP, *et al.* Study on the influencing factors and quality control of accuracy of sulfur dioxide detection in preserved fruits [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(3): 276–282. (in Chinese with English abstract).

蜜饯中二氧化硫检测准确度的影响因素及 质量控制探究

康茂约¹, 陈满玲², 朱海佩¹, 时君¹, 谢林舜¹, 郑丽雅^{2*}

(1. 温州市食品药品检验科学研究院, 温州 325000; 2. 温州市质量技术监督科学研究院, 温州 325000)

摘要: **目的** 探究蜜饯中二氧化硫检测准确度的影响因素及质量控制。**方法** 采取空白实验、阴性基质测试、阴性基质加标、质控样测试、人员平行等内部质量控制和测量审核、能力验证外部质量控制对蜜饯食品开展二氧化硫检测, 以 Z 值验证实验效果, 深入讨论分析检测过程中遇到的问题及解决思路, 提出控制和消除实验偏离的技术要点。**结果** 实验室通过制定的系列质量控制措施通过测量审核、能力验证, 评价结果为合格满意。**结论** GB 5009.34—2022《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》酸碱滴定法检测食品中二氧化硫时容易产生结果偏离, 本研究提出各种质量控制措施、检测过程中遇到的问题及解决思路、控制和消除实验偏离的技术要点等可有助于二氧化硫检测准确性的提高, 也为其他检测机构在该项目的开展提供实验参考。

关键词: 蜜饯; 二氧化硫; 质量控制; 技术要点; 准确度

Study on the influencing factors and quality control of accuracy of sulfur dioxide detection in preserved fruits

KANG Mao-Yue¹, CHEN Man-Ling², ZHU Hai-Pei¹, SHI Jun¹, XIE Lin-Shun¹,
ZHENG Li-Ya^{2*}

(1. Wenzhou Institute for Food and Drug Control, Wenzhou 325000, China;
2. Wenzhou Technical Testing Research Institute for Quality, Wenzhou 325000, China)

ABSTRACT: Objective To explore the factors affecting the accuracy of sulfur dioxide detection in preserves and its quality control. **Methods** Adopt internal quality control measures such as blank experiments, negative matrix testing, negative matrix labeling, quality control sample testing, and personnel parallelism and external quality control to conduct sulfur dioxide testing on preserved fruits. Verified the experimental effect with Z value, in depth discussion and analysed of the problems encountered in the process of sulfur dioxide detection and their solutions. Propose technical points for

收稿日期: 2024-12-04

基金项目: 温州市基础性农业科技项目(N20240017); 温州市市场监督管理局科技计划项目(2023006)

第一作者: 康茂约(1985—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全分析。E-mail: 103957811@qq.com

*通信作者: 郑丽雅(1984—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全分析。E-mail: 180872620@qq.com

controlling and eliminating experimental deviations. **Results** The laboratory had passed measurement review and proficiency testing by the series of quality control measures formulated. **Conclusion** GB 5009.34—2022 *National standards for food safety-Determination of sulfur dioxide in food* acid-base titration method for detecting sulfur dioxide in food is prone to result deviation. This study proposes the development of various quality control measures, problems encountered during the detection process and their solutions, technical points for controlling and eliminating experimental deviation, which can help improve the accuracy of sulfur dioxide detection, and provide experimental references for other testing institutions to carry out this project.

KEY WORDS: preserved fruits; sulfur dioxide; quality control; technical points; accuracy

0 引言

蜜饯是一种以果蔬等为主要原料,添加(或不添加)食品添加剂和其他辅料,经糖、蜂蜜或食盐腌制(或不腌制)等工艺制成的制品^[1-2]。蜜饯在加工储存过程中容易生虫、发霉和变色,因此生产者多采用硫磺熏蒸进行加工和养护,以延长其保存期限^[2-3]。GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定蜜饯凉果的二氧化硫(包括焦亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠等)和硫磺熏蒸的最大使用量为 0.35 g/kg(以二氧化硫残留量计),其主要作用是漂白、防腐和抗氧化^[4-6]。而过量硫磺导致二氧化硫残留过量会对人体产生一定危害,使食用者出现呕吐、恶心等不适症状^[7-9],所以各地监管部门都会严控蜜饯食品中二氧化硫残留量的超标^[7]。因此准确高效地开展蜜饯食品中食品添加剂二氧化硫残留量的监测,确保蜜饯食品的质量稳定性具有重要的现实意义。

GB 5009.34—2022《食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》内含 3 个方法,其中第一法为酸碱滴定法,该法适用于所有食品,仪器装置简便,操作相对简单,是各检测机构和企业检测食品中二氧化硫最常用的方法,也是各实验拥有食品二氧化硫检测能力的必认方法^[10-11]。但是研究发现该法在实际检测过程中容易受不同因素的影响导致结果出现正向偏离或负向偏离,且有不同研究者先后发现该法在测定不同食品时出现一定程度的不适用性,并偶会出现假阳性现象,都会对检测结果的正确研判带来不少干扰^[10,12]。因此如何用酸碱滴定法准确地检测食品中二氧化硫的残留量成了实验室的一道难题^[13]。

质量控制分内部质量控制和外部质量控制^[14-15],内部质量控制是指实验室为保证检测结果的准确性和可靠性,采取一系列措施,对检测过程进行全方位监控和管理,以达到质量控制的目的^[14,16]。外部质量控制可以反向推动检测机构深入学习研究标准检测方法,促进检测机构与同行业其他机构对比,识别检测过程中存在的问题,促进检测机构提升检验能力水平,同时与内部质量控制手段一起配合开展,共同为检测机构的质量控制提供保障体系^[17]。本研究通过内部质量控制包括空白实验、阴性基质测试、

阴性基质加标、质控样测试、人员平行等与外部质量控制包括测量审核、能力验证等相结合^[15,18-19],对蜜饯食品中二氧化硫的残留量深入开展检测,以 Z 值验证执行情况 and 效果,同时深入剖析二氧化硫第一法酸碱滴定法检测蜜饯食品中二氧化硫准确性的影响因素,深入分析检测结果正向偏离、负向偏离产生的原因以及控制和消除实验偏离的技术要点,并提出了最终的解决方案。本研究的开展有助于蜜饯食品中二氧化硫检测准确性的提高,同时为其他食品二氧化硫检测准确性的提高提供了借鉴方案,也为其他检测机构进一步促进该项目检测能力的提升拓宽了思路。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

BSA223S 电子天平(精度 0.01 g, 德国赛多利斯公司); ST106-1RW 二氧化硫测定仪(由原 ST106-1RW 改造, 济南盛泰电子科技有限公司)。

36%~38%盐酸(分析纯, 浙江中星化工试剂有限公司); 30%过氧化氢(hydrogen peroxide, H₂O₂)(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 0.1002 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液 [GBW(E)082913, 上海安谱实验科技股份有限公司]; 亚硫酸根标准物质(1000 μg/L, 坛墨质检科技股份有限公司)。

1.2 实验材料

测量审核基质样品为菠萝蜜干、山楂干, 厂家均为大连中食国实检测技术有限公司。

盲样为陈皮基质, 用 GB 5009.34—2022 第一法 酸碱滴定法, 建议样品最小称样量为 20 g。

阴性样品为米粉基质, 超市购买。其他样品来自食品生产企业抽样、菜市场抽样等。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

取 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液 10 mL, 用无二氧化碳的水稀释至 100.0 mL, 配制成浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠标准滴定溶液。

1.3.2 吸收液配制

配制3%过氧化氢溶液50 mL作为吸收液,在吸收液中加入3滴2.5 g/L甲基红乙醇溶液指示剂,并用0.01 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色终点。

1.3.3 仪器设置

升温功率:500 W,升温时间:10 min,缓冲时间:3 min,保温功率:300 W,时间设定:120 min,循环冷却水温设置:10~15 °C,氮气流量1.2 L/min左右。

1.3.4 实验过程

取固体20 g以上(精确至0.01 g),将称取好的试样置于蒸馏瓶中,加水300 mL,置于二氧化硫测定仪,将玻璃导管插入1.3.2吸收液液面以下。打开循环水泵,打开氮气,打开分液漏斗,使提前加入的10 mL 6 mol/L盐酸溶液快速流入蒸馏瓶,立即开启仪器按1.3.3设置自动运行至结束。

取下吸收液接收瓶,将吸收液放冷后摇匀,用0.01 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至黄色且20 s不褪色。

同步开展空白试样检测。

1.3.5 质量控制措施

质量控制措施分内部质量控制措施和外部质量控制措施,为确保检测结果准确,根据GB 5009.34—2022特制定以下质量控制措施:(1)空白实验。清洗仪器6个孔位,分别进行空白测试,确保试剂无污染,仪器无污染、无残留;(2)阴性基质加标。挑选阴性样品,然后选择2个梯度水平进行加标回收;(3)质控样测试。通过开展测量审核对菠萝蜜干、山楂干质控样进行二氧化硫测试,根据检测结果计算Z值并分析检测过程和结果;(4)选择不同检测人员同时开展盲样比对测试,通过盲样测试结果验证质控效果,并对检测过程和结果进行深入探讨分析;(5)采用不同方法进行验证比对。

1.4 数据处理

各数据参照GB 5009.34—2022方法计算,结果以平均值表示。所有的统计数据表格采用WPS Office 2019进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 实验结果确定及验证

根据GB 5009.34—2022酸碱滴定法开展二氧化硫含量空白测试、阴性基质样品确定、加标回收、质控样测试、不同人员盲样比对测试,不同方法比对等系列质量控制措施,最终确定实验结果。

2.1.1 空白实验结果

对二氧化硫测定仪的6个孔位进行清洗后用纯水进行空白测试,6个孔位H₂O₂吸收液的氢氧化钠滴定量均在0.05 mL以下,说明仪器所有孔位已彻底清洗干净且未发现污染现象。

2.1.2 阴性基质样品实验结果

从日常检测过程中筛选出阴性样品基质,按照1.3进行6次阴性基质实验测试,检测结果发现阴性基质样品的本底平均值为8.90 mg/kg,按照GB 5009.34—2022酸碱滴定法结果表示为未检出[以定量限(limit of quantitation, LOQ)表示,LOQ为10 mg/kg],最终确定该样品可作为阴性基质进行加标测试。

2.1.3 阴性基质加标回收测试

选择2.1.2确定的阴性样品,选择2个梯度水平进行加标回收测试(详见表1)。加标回收发现梯度1的实测结果分别为265.2、282.7、259.6 mg/kg,加标1回收率分别为102.5%、103.9%、98.2%,平均回收值为101.5%。梯度2的实测结果分别为407.4、387.9、399.3 mg/kg,加标2回收率分别为100.8%、97.4%、98.0%,平均回收值为98.7%。阴性基质加标回收率的结果满足GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》标准要求。

2.1.4 测量审核实验结果

通过开展测量审核对菠萝蜜干、山楂干质控样进行同步测试,通过表2可发现质控样(菠萝蜜干)的检测结果分别为0.775、0.750、0.786 g/kg,根据《作业指导书》提供

表1 阴性基质加标回收测试
Table 1 Negative matrix spiked recovery test

SO ₃ ²⁻ 质量浓度/(μg/mL)	梯度	SO ₃ ²⁻ 添加量/mL	加标含量(以SO ₃ ²⁻ 计)/μg	加标含量换算为以二氧化硫计/μg	样品质量/g	加标理论值/(mg/kg)	本底值/(mg/kg)	加标实测值/(mg/kg)	回收率/%	平均回收值/%
1000	1	3.3	3300	2640	10.56	250.0	8.90	265.2	102.5	101.5
					10.02	263.5		282.7	103.9	
					10.34	255.3		259.6	98.2	
	2	5.0	5000	4000	10.12	395.3		407.4	100.8	98.7
					10.28	389.1		387.9	97.4	
					10.04	398.4		399.3	98.0	

表2 质控样测试
Table 2 Quality control sample testing

质控样 基质	指定值 $X/(g/kg)$	标准差 $\sigma/(g/kg)$	检测结果 $x/(g/kg)$	Z 值
菠萝蜜干	0.860	0.083	0.775	-1.02
			0.750	-1.33
			0.786	-0.89
山楂干	1.628	0.153	1.602	-0.17
			1.570	-0.38
			1.591	-0.24

注: Z 值计算公式为 $Z=(x-X)/\delta$ 。

的 Z 值计算公式得出, 其 Z 值分别为-1.02、-1.33、-0.89; 质控样(山楂干)的检测结果为分别为 1.602、1.570、1.591 g/kg, 其 Z 值分别为-0.17、-0.38、-0.24。测量审核质控样(菠萝蜜干、山楂干)的 Z 值绝对值均<2.0, 测量审核检测结果均为满意。

2.1.5 不同人员测试比对实验结果

根据表 3 中 2 位经验丰富的检测人员同时开展盲样比对测试发现, 人员 I 组、II 组检测结果的精密密度均符合 GB 5009.34—2022 标准中规定的两次独立测试结果的绝对差值不得超过算数平均值的 10% 要求, 但是 I 组人员较 II 组人员相比精密密度 1.0%<2.0%, 结合前期空白测试、阴性基质样品确定、加标回收、质控样测试等系列质量控制措施综合考虑, 选择最终选择 I 组数据 199 mg/kg 作为盲样考核结果。

表3 不同人员盲样检测情况
Table 3 Blind sample testing by different personnel

人员	平行测定 /(mg/kg)		平均值 $\bar{x}/(mg/kg)$	精密密度/%
	1	2		
I 组	198	200	199	1.0
II 组	199	203	201	2.0

2.1.6 能力验证实验结果

本研究的考核结果为 199 mg/kg, Z 值为 1.01, 评价结果为合格, 本组盲样具体检测结果见表 4。

该次盲样考核评价方式首先剔除粗大误差, 如抄写错误、样品数据报错、小数点错误等, 然后再对测试数据

结果进行直方图分析, 要求数据在符合近似正态分布的基础上再进行稳健分析, 最后按照 GB/T 28043—2019《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》要求, 采用稳健 (Rosubt) 技术处理测试结果和评价结果。最终以实验室间 Z 值作为判定检验机构能力的统计参数, 按照公式 $Z=(x-X)/\delta$ 进行计算 Z 值, 其中 x 为实验室的实测值, X 为组织方确认的样品指定值, δ 为能力评定标准差^[20]。然后对参加实验室的测试结果进行判定, 判定结果分为合格和不合格, 其中 $|Z|<2.0$ 为满意结果, 判定为合格; $2.0<|Z|<3.0$ 为有问题, 警戒信号, $Z\geq 3.0$ 为不满意结果(离群值), 措施信号, 2 者均被判定为不合格。Z 值“+、-”表明结果偏离方向, Z 值大小体现了实验室结果与中位值的偏离程度^[21-23]。

2.1.7 准确度影响因子实验结果

选取不同样品进行影响因子实验, 该些样品采用 GB 5009.34—2022 第一法酸碱滴定法严格按照上述质量控制措施进行检测并经 GB 5009.34—2022 第三法离子色谱对检测结果进行验证, 发现检测结果一致。对该些样品进一步进行准确度影响因子实验后发现, 不同影响因子的变化最终影响实验结果的准确度, 详见表 5。

2.2 影响实验偏离的可能性分析

从表 4 可发现陈皮中二氧化硫残留量的负偏差最低的为 110 mg/kg, 正偏差最高的值为 216 mg/kg, 严重偏离中位值, 实际检测过程也发现类似结果偏离。该实验包括空白测试、加热蒸馏、酸碱滴定等操作步骤, 本研究对出现正向偏离、负向偏离的可能性进行影响因子深入探究。

2.2.1 正向偏离的原因探讨

当检测结果偏离中位值或真值的方向为正时即为正向偏离, 该实验检测结果过高的可能原因有: 样品原因、仪器原因、操作原因等方面因素影响。样品原因具体为未按照标准、作业指导书要求进行制样、取样, 导致样品中二氧化硫存在一定不均匀且局部偏高情况, 其他仪器原因、操作原因等方面影响因素详见表 6。

2.2.2 负向偏离的原因探讨

当检测结果偏离中位值或真值的方向为负时即为负向偏离, 该实验检测结果过低的可能原因有: 样品原因、仪器原因、操作原因等方面因素影响。样品原因具体为未按照标准、作业指导书要求进行制样, 导致样品中二氧化硫存在一定不均匀且局部偏低情况, 其他诸如仪器原因、操作原因等方面影响因素详见表 7。

表4 本组盲样检测结果
Table 4 Results of blind sample testing in this group

实验室数量 /家	指定值 /(mg/kg)	能力评定标准差 /(mg/kg)	指定值的标准不确定度 /(mg/kg)	稳健变异系数/%	最小值 /(mg/kg)	最大值 /(mg/kg)	极差 /(mg/kg)
45	184	13	2.5	7.2	110	216	106

表 5 准确度影响因子实验

Table 5 Accuracy impact factor experiment

样品	严格按照质量控制措施检测		影响实验结果准确度的实验		备注
	酸碱滴定法结果 (mg/kg)	离子色谱法结果 (mg/kg)	影响因子	酸碱滴定法结果 (mg/kg)	
样 1	18.8	17.9	导管未深入吸收液液面底部导致吸收不充分	未检出	负向偏离
			冷却循环水温变高, 高达 30~40 °C 不等	40.1	正向偏离
样 2	未检出	未检出	管路未清洗干净	15.4	正向偏离
样 3	30.5	31.1	加热功率过大, 且沸腾后未处在微沸状态	40.2	正向偏离
			氮气量不足, 流速过低	27.1	负向偏离
样 4	25.2	24.5	忘加酸	未检出	负向偏离
样 5	208.0	224.0	H ₂ O ₂ 吸收液未现用现配	190.0	负向偏离
样 6	105.0	102.0	使用传统的玻璃搭建蒸馏装置, 连接处气密性不足导致不同程度漏气	80.2	负向偏离
样 7	454.0	466.0	氮纯度未达 99.9% 以上	445.0	负向偏离

注: 未检出的结果以 LOQ 表示(LOQ<10 mg/kg)。

表 6 正向偏离的可能性及解决方案

Table 6 Possibility and solution of positive deviation

项目	产生正向偏离的可能性	控制和消除正向偏离的技术要点
1	未做空白校正	做完样品后需及时清洗管路, 尤其是二氧化硫高含量, 需消除空白影响, 做好空白校正
2	加热过猛, 导致部分盐酸挥发出来	沸腾后, 控制好加热功率保持微沸状态
3	氮气流速过大, 导致部分盐酸挥发出来	氮气流速控制 1.2 L/min 左右(具体根据仪器特性作调整)
4	该实验加热时间较长, 冷却循环水温容易变高, 冷却效果变差导致部分酸性物质未被及时冷却而被氮气同步蒸馏出来, 影响滴定结果	实时关注冷却循环水温, 保持在 15 °C 以下
5	管路中高温部分使用硫化橡胶, 加热过程中硫化物被同步蒸出与 H ₂ O ₂ 反应生产硫酸影响滴定结果	更换蒸馏装置中易引入误差的硫化橡胶管等, 改用玻璃装置
6	部分食品尤其是此次考核盲样基质可能含酸性挥发物质或其他含硫化物干扰滴定结果 ^[10,22]	排除因挥发物引起的假阳性干扰
7	假阳性干扰 ^[10,23-24]	检测部分食品需排除假阳性干扰, 如带挥发性物质的香辛料 ^[26] , 添加乙酸、乳酸、柠檬酸的酱腌菜等 ^[25-26]

表 7 负向偏离的可能性及解决方案

Table 7 Possibility and solution of negative deviation

项目	产生负向偏离的可能性	控制和消除负向偏离的技术要点
1	吸收液按 1.3.2 处理时超过黄色终点, 未被舍弃	舍弃颜色校正过量的吸收液或者吸收液采取统一校正后再进行分装
2	使用传统的玻璃搭建蒸馏装置, 连接处气密性不足导致漏气	注意仪器装置的气密性, 实验前做好气密性测试
3	提取不充分, 导致结果偏低, 具体原因可能为: 提取时间不够、加热温度偏低、气流量偏低、样品量过多而加水量过少导致样品未充分被浸没提取、样品有结块等	合理调整称样量和水的比例, 对于蓬松的样品可减少取样量或加大水量以防浸提不充分
4	提取过程有损失, 导致结果偏低, 具体原因可能为: 氮气流量大甚至超过 2.0 L/min 导致吸收液来不及吸收产生的二氧化硫、吸收液接收器平底部过大导致液面高度不够、导管未深入液面底部导致吸收不充分等	尽量使用细长的接受容器, 使吸收液面尽量高; 吸收导管头部用使用尖头或在导管末端接液枪头, 使产生的气泡变小变密以便被吸收; 接受瓶中可增加低速搅拌转子使吸收更充分; 氮气流速控制 1.2 L/min 左右
5	酸性条件不够, 导致反应不完全, 具体原因可能为: 加酸速度过慢导致蒸馏设备打开后部分二氧化硫气体跑走, 延迟加酸或忘加酸、酸浓度不够、酸量过少等	根据样品特性添加酸量, 加酸及时、快速; 对于过碱的样品, 需增大加酸量或减少取样量, 以保证提取环境处于酸性
6	H ₂ O ₂ 吸收液未现用现配、开封过久等导致其氧化性不足	严格按照标准进行, 现用现配
7	未使用高纯氮, 氮气纯度不够, 未达 99.9% 以上, 亚硫酸盐与其他杂质反应, 导致产生的二氧化硫偏少, 影响最终结果	氮气纯度>99.9%

2.2.3 其他原因探讨

此外数据处理引入的误差,氮气流量计、氢氧化钠标准滴定溶液、滴定管的不确定度,空白与每个样品间滴定起点颜色和终点颜色未按统一标准判定等都会影响检测结果的准确性^[27]。

2.3 控制和消除实验偏离的技术要点

酸碱滴定作为二氧化硫检测现行有效的国标第一法,仪器简单、操作简便,是检测食品二氧化硫最常用的方法,在各级实验室被广泛应用,然而实验过程有许多细节措施、技术要点需要实验人员把控来提高实验结果准确性。

2.3.1 控制和消除正向偏离的技术要点

为防止结果正向偏离过大,在进行日常检测、测量审核和能力验证时需从样品角度、仪器角度、操作角度等方面进行逐一排查和监控,样品角度需做到均匀制样取样;仪器角度需做到控制氮气流速和冷却水温,蒸馏装置的硫化橡胶部分改用全玻璃,控制好加热功率等;操作角度需做好空白校正,排查假阳性干扰等,详见表6提及的控制和消除正向偏离的技术要点。

2.3.2 控制和消除负向偏离的技术要点

为防止结果负向偏离过大,在进行日常检测、测量审核和能力验证时需从样品角度、仪器角度、操作角度等方面进行逐一排查和监控,样品角度需做到均匀制样并捣碎防止结块等;仪器角度需做到防止蒸馏装置漏气,控制氮气纯度、流速和加热温度等;操作角度需控制好酸量、酸浓度、控制好吸收液的初始颜色和配制时间、样品提取时间等,详见表7提及的控制和消除负向偏离的技术要点。

2.3.3 其他技术要点

为避免引入更多额外的误差,在该项目进行日常检测、测量审核和能力验证时还需注意:(1)根据自身仪器设备的特点,按照GB/T 27417—2017做低、中、高至少3个浓度水平的加标回收,根据回收结果选择合适的加热速率、加热温度、氮气流量等,以防止加热温度、加热速度、氮气流量过高过快过大或过低过慢过小造成实验误差^[28];(2)按照GB/T 27417—2017做阴性样品加标回收、检出限、LOQ、测量范围、准确度、精密密度等;(3)用其他方法如离子色谱法进行结果比对和验证。部分食品由于基质特性,用酸碱滴定法测试可能存在不适性,可用离子色谱法验证并出具实验结果等^[10,12,24];(4)空白、每个样品间滴定起点颜色和终点颜色要按统一的判断标准等。

3 结论

酸碱滴定法作为食品中二氧化硫最常用且应用最广的方法,其检测结果的准确性对监管部门、生产销售商家等而言都尤为重要,因此提高食品中二氧化硫检测的准确度意义重大。本研究通过研究建立质量控制措施以防二氧

化硫检测的准确度产生偏离,并详细列出了影响二氧化硫检测准确度的可能因素,同时提出控制和消除实验偏离的技术要点。本研究建立的质量控制措施可靠,以Z值验证内部质量控制与外部质量控制的执行情况和效果良好,不同方法验证实验结果一致。本研究的开展有助于蜜饯食品中二氧化硫检测准确性的提高,也可将其应用在其他食品中二氧化硫残留量的检测上,建立规范的质量控制措施,排查影响结果准确性的可能性因素,在提高检测结果准确性、可靠性的同时,也提升了实验室自身的检测技术能力^[17,29-30],可为其他实验室参与该项目日常检测、测量审核、能力验证提供参考和思路。

参考文献

- [1] 甘国栋,刘晓松,罗兆飞,等.我国出口无蔗糖芒果蜜饯国内外食品安全标准限量分析[J].食品安全质量检测学报,2020,11(14):4867-4875. GAN GD, LIU XS, LUO ZF, *et al.* Analysis of domestic and foreign food safety standards limited for sugar-free mango preserves exports in China [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(14): 4867-4875.
- [2] 赵俊峰,洗士秀,温慧敏.蜜饯中合成着色剂含量的测定[J].山西化工,2022,42(6):45-46,56. ZHAO JF, XIAN SX, WEN HM. Determination of synthetic colorant content in candied fruit [J]. Shanxi Chemical Industry, 2022, 42(6): 45-46, 56.
- [3] 王芳,宋晟,戴璇,等.蜜饯食品质量与风险现状分析[J].食品工业,2023,44(12):325-330. WANG F, SONG S, DAI X, *et al.* Analysis of quality safety and food risk on preserved fruits [J]. Food Industry, 2023, 44(12): 325-330.
- [4] 吴东慧,林榛,许丹鹏.食品中二氧化硫残留现状和检测方法研究进展[J].现代食品,2024,30(13):188-191. WU DH, LIN Z, XU DP. Research progress of sulfur dioxide residue in food and its detection methods [J]. Mod Food, 2024, 30(13): 188-191.
- [5] 陈晓鹏,黄高琳,吴瑞岩.自动充氮蒸馏-酸碱滴定法测定食品中二氧化硫[J].食品安全质量检测学报,2024,15(9):232-239. CHEN XP, HUANG GL, WU RY. Determination of sulfur dioxide in food by automatic nitrogen-filled distillation and acid-base titration [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(9): 232-239.
- [6] 安铁鹏,张莉,屠锦娣,等.Z比分数评定法在大肠菌群能力验证评定中的应用[J].现代食品,2021(22):215-218,222. AN TP, ZHANG L, TU JT, *et al.* Application of Z-ratio score evaluation method in verification and evaluation of coliform group ability [J]. Mod Food, 2021(22): 215-218, 222.
- [7] 宋贤淑,董加宝,谢惠林,等.硫磺熏蒸陈皮药材的安全使用研究[J].山东化工,2019,48(17):13-14. SONG XS, DONG JB, XIE HL, *et al.* Study on the safe use of sulfur-fumigated dried tangerine peel [J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(17): 13-14.
- [8] WANG XZ, ZHAO WJ, LI LF, *et al.* Fast and sensitive determination of sulfur dioxide in herbal medicines by microchip-based field asymmetric-wave ion mobility spectrometry [J]. Analytical Methods, 2015, 3: 1036-1045.
- [9] 唐静,阮若云,刘晓飞,等.蜜饯食品中二氧化硫的检测分析与健康风险评估[J].安徽农业科学,2018,46(8):164-167. TANG J, RUAN RY, LIU XF, *et al.* Detection analysis and health risk assessment of sulfur dioxide residue in sweetmeat [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2018, 46(8): 164-167.

- [10] 康茂约, 隋玉洁, 倪赞, 等. 瓜子等不同食品中二氧化硫假阳性的快速验证及实际应用分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(15): 308–315.
KANG MY, SUI YJ, NI Z, *et al.* Rapid verification of sulfur dioxide false positives in different foods such as melon seeds and analysis of practical applications [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(15): 308–315.
- [11] 王志宏, 郭晓艳, 朱万燕, 等. 干辣椒中二氧化硫残留量的快速检测[J]. 食品与发酵科技, 2024, 60(3): 124–128.
WANG ZH, GUO XY, ZHU WY, *et al.* Rapid determination of sulfur dioxide residue in dried chillies [J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2024, 60(3): 124–128.
- [12] 冯亮, 高全利, 宋金丽, 等. 滴定法测定食品中二氧化硫的不适用性及原因分析[J]. 食品安全导刊, 2023(25): 38–41.
FENG L, GAO QL, SONG JL, *et al.* Analysis of the unavailability and reasons for the titration method for determining sulfur dioxide in food [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(25): 38–41.
- [13] 林妮, 林起辉, 张建莹, 等. 不同检测方法测定食品中二氧化硫残留量的比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(21): 64–72.
LIN N, LIN QH, ZHANG JY, *et al.* Comparative study on determination of sulfur dioxide residues in food by different detection methods [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(21): 64–72.
- [14] 周燕, 王蕾, 李文韬. 内部质量控制检测实验室的应用[J]. 中国卫生产业, 2018, 15(12): 141–142.
ZHOU Y, WANG L, LI WT. Application of internal quality control in the department of clinical laboratory [J]. *China Health Industry*, 2018, 15(12): 141–142.
- [15] 吴秀玲. 农产品质量安全检测实验室的质量管理[J]. 宁夏农林科技, 2024, 65(6): 65–68.
WU XL. Quality management of agricultural product quality and safety testing laboratory [J]. *Journal of Ningxia Agriculture and Forestry*, 2024, 65(6): 65–68.
- [16] 谢协敏, 桑涛. 浅谈食品检测实验室的内部质量控制[J]. 食品安全导刊, 2023(13): 34–36.
XIE XM, SANG T. Brief discussion on the internal quality control of food testing laboratory [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(13): 34–36.
- [17] 林丽娜. 食品质量安全检测中计量控制优化策略探讨[J]. 食品安全导刊, 2024(32): 35–37.
LIN LN. Exploration of optimization strategies for metrological control in food quality and safety testing [J]. *China Food Safety Magazine*, 2024(32): 35–37.
- [18] 李静静. 粮油检测机构质量控制现状及存在的问题与建议[J]. 实验室检测, 2024, 2(7): 122–125.
LI JJ. Current status of quality control in grain and oil testing institutions and existing problems and suggestions [J]. *Laboratory Testing*, 2024, 2(7): 122–125.
- [19] 罗发美, 周琴, 毛静春, 等. 茶叶中高氯酸盐内部质量控制方法应用及结果评价[J]. 实验室检测, 2023, 1(8): 13–19.
LUO FM, ZHOU Q, MAO JC, *et al.* Application and evaluation of results of internal quality control methods of perchlorate in tea [J]. *Laboratory Testing*, 2023, 1(8): 13–19.
- [20] 赵迪, 孟远夺, 蓝家田, 等. 大量元素水溶肥料中磷含量测定的能力验证研究[J]. 中国检验检测, 2023, 31(3): 92–96.
ZHAO D, MENG YD, LAN JT, *et al.* Study on proficiency testing of determination of phosphorus content in the water-soluble macro-nutrient fertilizer [J]. *China Inspection Body & Laboratory*, 2023, 31(3): 92–96.
- [21] 张方方, 邢银英, 张碧宇, 等. 乳粉中黄曲霉毒素 M₁ 的盲样考核结果分析[J]. 中国乳品工业, 2023, 51(9): 56–59.
ZHANG FF, XING YY, ZHANG BY, *et al.* Results and analysis of blind sample examination of determination of aflatoxin M₁ in milk powder [J]. *China Dairy Industry*, 2023, 51(9): 56–59.
- [22] 王于敏. 干百合中二氧化硫测定[J]. 食品安全导刊, 2023(36): 65–67.
WANG YM. Determination of sulfur dioxide in dried lilies [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023, 51(9): 56–59.
- [23] 冯云, 王丹丹, 张扬, 等. 通氮蒸馏-自动电位滴定法测定水果制品中二氧化硫残留量[J]. 食品安全导刊, 2023(32): 53–58.
FENG Y, WANG DD, ZHANG Y, *et al.* Determination of sulfur dioxide residue in fruit products by nitrogen distillation and automatic potentiometric titration [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(32): 53–58.
- [24] 冯杨, 单义琴, 杨晓勤, 等. 香辛料中二氧化硫的本底研究[J]. 食品安全导刊, 2023(15): 57–59.
FENG Y, SHAN YQ, YANG XQ, *et al.* Background study on sulfur dioxide in spices [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(15): 57–59.
- [25] 宋金丽, 高全利, 冯亮, 等. 酱腌菜中二氧化硫残留量的检测方法探讨[J]. 现代食品, 2023, 29(6): 189–192.
SONG JL, GAO QL, FENG L, *et al.* Discussion on the detection method of sulfur dioxide residue in pickled vegetables [J]. *Modern Food*, 2023, 29(6): 189–192.
- [26] 尹蓉, 蒙楠茜, 李爽, 等. 充氮蒸馏滴定法测定香菇中二氧化硫含量的不确定度评定[J]. 中国测试, 2023, 49(S1): 125–129.
YI R, MENG NX, LI S, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of sulfur dioxide content in lentinus edodes by nitrogen-filled distillation titration [J]. *China Measurement & Test*, 2023, 49(S1): 125–129.
- [27] 何金麟, 王仍瑞, 孙婷. 酸碱滴定法测定饼干中二氧化硫含量的不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2023(27): 105–109.
HE JL, WANG RR, SUN T. Evaluation of uncertainty in determination of sulfur dioxide content in biscuits by acid-base titration [J]. *China Food Safety Magazine*, 2023(27): 105–109.
- [28] 方芳. 酸碱滴定法测定食品中二氧化硫的条件优化[J]. 广东化工, 2023, 50(8): 195–197.
FANG F. Optimization of conditions for determination of sulfur dioxide in food by acid-base titration [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2023, 50(8): 195–197.
- [29] 高占科, 袁玲玲, 程绍华, 等. 2010—2020年我国实验室海水盐度能力验证结果[J]. 应用海洋学学报, 2023, 42(3): 507–513.
GAO ZK, YUAN LL, CHENG SH, *et al.* Results of proficiency testing of seawater salinity by labs of China from 2010 to 2020 [J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2023, 42(3): 507–513.
- [30] 包秘, 唐昭领, 赵大庆. 实验室的质量控制管理体系分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 981–987.
BAO M, TANG SL, ZHAO DQ. Review on quality control management system of laboratory [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(3): 981–987.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)