

# 食品中二氧化硫快速检测结果的定量验证及结果分析

伍 聪, 江培淳, 申红桃, 林长虹\*

(深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518131)

**摘要:** **目的** 为验证二氧化硫快速检测结果与定量结果的符合性。**方法** 对快检任务中 598 批次食品样品进行蒸馏—碘滴定法检测, 分析其快检结果的准确率。**结果** 本次二氧化硫快检项目的总体准确率为 93%, 阳性准确率为 94%, 阴性准确率为 96%。准确率受快检人员因素的影响变化较小, 92%~94%; 食品品种因素的波动范围为 75%~100%; 快检产品因素的波动范围为 83%~100%。快检结果与实验室结果具有中等的一致性程度, Kappa 值为 0.465, 样品中二氧化硫含量越高快检结果越明显, 快检结果准确性越高。持续加强快检产品管理, 选择合适的食品品种, 抽检有代表性的样品, 能够进一步提高结果准确率。**结论** 本次验证结果数据证明该快检方法结果准确率高, 能够满足现场风险筛查的要求, 切实防范食品安全风险。

**关键词:** 二氧化硫; 快速检测; 结果验证; 准确率

## Verification and analysis of rapid detection results of sulfur dioxide in food

WU Cong, JIANG Pei-Chun, SHEN Hong-Tao, LIN Chang-Hong\*

(Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Shenzhen 518131, China)

**ABSTRACT: Objective** To verify the accuracy of rapid detection results for sulfur dioxide. **Methods** Distillation iodine titration method was used to detect 598 batches of food samples in the rapid detection project, and the accuracy of the rapid detection results was analyzed. **Results** The overall accuracy of the sulfur dioxide rapid detection project was 93%, with a positive accuracy of 94% and a negative accuracy of 96%. The accuracy is less affected by the factors of rapid detection personnel, ranging from 92% to 94%; The fluctuation range of food variety factors is 75% to 100%; The fluctuation range of fast inspection product factors is 83% to 100%. The quick test results have a moderate degree of consistency with the laboratory results, with a Kappa value of 0.465. The higher the sulfur dioxide content in the sample, the more obvious the quick test results are, and the higher the accuracy of the quick test results. Continuously strengthening the management of rapid inspection products, selecting suitable food varieties, and sampling representative samples can further improve the accuracy of results. **Conclusion** The data from this validation proves that the fast detection method has high accuracy and can meet the requirements of on-site risk screening, effectively preventing food safety risks.

**KEY WORDS:** sulfur dioxide; rapid detection; result verification; accuracy

## 0 引言

二氧化硫是一种食品添加剂, 经常在腌制菜、腐竹、蔬菜

防腐和抗氧化的作用<sup>[1]</sup>。二氧化硫通常以亚硫酸盐的形式存在于食品中, 其残留浓度低于 GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》规定的最大残留限量(以二氧化硫残留

\* 通信作者: 林长虹, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全控制与标准化。E-mail: 249562473@qq.com

\*Corresponding author: LIN Chang-Hong, Master, Senior Engineer, Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Rapid Food Testing and Examination Division, No.114, Minkang Road, Minzhi District, Shenzhen 518131, China. E-mail: 249562473@qq.com

量计)<sup>[2]</sup>, 不会对人体健康造成危害。而长期超过量接触可能会引发呼吸困难、腹泻、呕吐等症状, 导致人体呼吸系统疾病和多组织损伤。市场上关于食品或食品管理中超限量使用二氧化硫的报道屡见不鲜<sup>[3-5]</sup>, 基层监管机构在食品监管工作中普遍使用快速检测方法进行初步筛查。

快速检测方法快速、简便、灵敏, 大大降低检测成本、节约监管资源、震慑违法行为, 但也存在准确度不高, 重复性差, 快检产品质量参差不齐的不足。2023 年 1 月国家市场监督管理总局<sup>[6]</sup>首次提出将结果验证工作作为提升快检质量水平的手段之一。刘海虹等<sup>[7]</sup>验证了真实食品 5 种高风险兽药残留项目 1367 项次, 平均符合率为 96.6%。张秀花等<sup>[8]</sup>分析了 470 批次农药残留快速检测呈阳性结果的蔬菜实验室定量结果, 发现农残检出占总体阳性 92% 以上。而二氧化硫检测研究多集中于实验室方法的比较, 曹杨等<sup>[9]</sup>对比了辣椒及其干制品中碘滴定法等 3 种实验室方法的优劣; 宋金丽等<sup>[10]</sup>探讨了酱腌菜中酸碱滴定法和离子色谱法的结果区别; 陈晓鹏等<sup>[11]</sup>建立了自动充氮蒸馏-酸碱滴定法。杨一帆等<sup>[12]</sup>对比了滴定法和快速检测试剂盒检测中药材中的二氧化硫, 发现快速检测试剂盒在中药材适用比例较低, 尤其是地黄药材的结果偏差大。目前暂未发现食品中二氧化硫快速检测验证相关文献。

本文结合国市监食检规〔2023〕1 号文《食品快速检测结果验证规范》的要求, 拟对部门开展的二氧化硫快检项目进行验证, 对不同小组的结果准确率进行排名作为内部质量控制手段之一, 同时通过分析对比快检人员、快检产品、对结果质量的影响, 验证二氧化硫快检方法在实际应用中是否有效可行, 结果是否准确可靠。以期快检结果的验证工作提供实践参考, 为快检方法提供数据支撑, 并为食品的安全监管提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

智能自动水蒸气蒸馏仪(维普得 VAP 200, 德国格哈特), 电子天平(JA 1203B, 上海越平科学仪器有限公司), 碘化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 碘(高纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司); 三水合乙酸铅(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司); 盐酸(分析纯, 东莞市东江化学试剂有限公司); 硫代硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 可溶性淀粉(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 二氧化硫快速检测试剂盒(快检产品生产企业 A、生产企业 B)。

### 1.2 验证对象

同一时期内三个快检小组, 组内所有快检人员均经过二氧化硫项目培训且考核合格。

### 1.3 验证样品

二氧化硫快检任务中的抽检样品, 以快检阳性结果的样品为主, 主要包括白糖、腐竹、黄辣椒干、红辣椒干、山药片、酸菜、酸豆角、酸笋、咸菜、银耳干。

### 1.4 验证方法

#### 1.4.1 快检方法

选取市场上常用的 A、B 两个快检产品生产企业, 检测原

理均为盐酸副玫瑰苯胺法, 利用亚硫酸盐与四氯汞生成稳定的化合物, 再与甲醛及盐酸玫瑰苯胺作用生成紫红色化合物, 根据紫红色颜色深浅判断二氧化硫的残留量。快检产品的检测范围为 10.0~400 mg/kg, 按照产品说明书对样品进行检测。

#### 1.4.2 实验室方法

实验室方法为蒸馏-碘滴定法, 原理为在密闭容器中对样品进行酸化、蒸馏, 蒸馏物用乙酸铅溶液吸收。吸收后的溶液用盐酸酸化, 碘标准溶液滴定, 根据所消耗的碘标准溶液量计算出样品中的二氧化硫含量, 具体步骤见 GB 5009.34-2016<sup>[13]</sup>。

## 1.5 检测结果

### 1.5.1 快检结果

当样品显色深于或相当于比色卡中该样品国家标准规定最大使用量的色卡点时, 判为“阳性”; 否则判为“阴性”。快检结果为阳性时, 需要重新制备样品检测, 复检结果为阳性即可判定为“阳性”, 复检结果为阴性时判定结果为初检阳性复检阴性(以下简称“复检阴性”)。

### 1.5.2 实验室方法结果

实验室方法结果的定量限为 0.01 g/kg。当结果高于检出限时, 实验室结果报实测值; 低于检出限则结果报未检出。

## 1.6 评价标准

快检结果验证的判定标准为快检结果呈阳性时, 其对应项目的实验室结果大于或等于最大残留限量的最大负偏离(不超过 20%)时<sup>[7]</sup>, 则判定为符合; 当快检结果呈阴性时, 其实验室结果小于快检检出限水平, 则判定为验证符合, 反之不符合。

准确率(%) = 快检结果中符合实验室结果数 / 快检结果数 × 100%

## 1.7 Kappa 检验

Kappa 检验可准确地评价快速检测方法与参比方法的一致性<sup>[14-15]</sup>。复检阴性以复检结果为最终结果, 快检结果分为阴性、阳性, 实验室结果分为合格、不合格。使用 SPSSAU 统计分析软件对结果进行一致性分析。

结果 Kappa 值的判读规则: 0~0.20 为一致性极低, 0.21~0.40 为一致性一般, 0.41~0.60 为一致性中等, 0.61~0.80 为高度一致, 0.81~1.00 为完全一致。

## 2 结果与分析

### 2.1 总体情况

本次研究共验证 598 批次样品, 根据表 1 可知, 无论从总体结果, 还是从阴性、阳性结果来分析, 准确率都比较高, 而复检结果准确率较低。

表 1 总体快检结果表

Table 1 Table of overall rapid detection results

快检结果	实验室结果			准确率
	不符合	符合	总计	
阳性	36	530	566	94%
阴性	1	23	24	96%
复检阴性	4	4	8	50%
总计	41	557	598	93%

### 2.2 验证结果分析

#### 2.2.1 快检小组

从表2数据看，三个快检小组的准确率从高到低排名依次是三组、一组、二组，分布范围小(92%~94%)。该快检产品步骤简单、操作容易，快检人员能够完全掌握该检测方法，从准确率分析，人员操作对快检结果影响不明显。

表2 各快检小组结果表

Table 2 Table of results for each rapid inspection team

组别	实验室结果			准确率
	不符合	符合	总计	
一组	10	134	144	93%
二组	17	206	223	92%
三组	14	217	231	94%

#### 2.2.2 快检产品

对比图1的数据，发现不同品牌快检产品的准确率有差别，A品牌的总体准确率为90%，并且每批次准确率均在95%处上下波动。B品牌快检产品有九批次准确率比较稳定，且稳定在

95%~100%范围内；其余三批次的准确率较低，均低于90%。

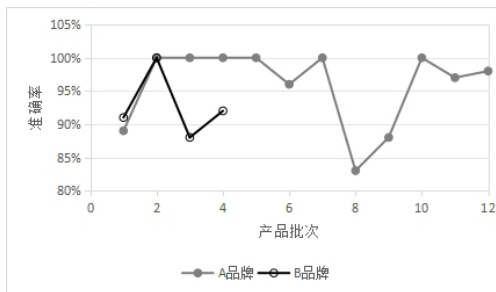


图1 各产品批次结果准确率图

Fig.1 Chart of accuracy results for each product batch

#### 2.2.3 食品种类

按品种分类，调味品类、干制食用菌准确率为100%，可能是因为二氧化硫限量值较低，样品中二氧化硫的含量很容易超过限量值，因此快检结果准确率高。根据表3可以看出，腌渍蔬菜的平均准确率约为93%。这说明腌渍蔬菜的快检结果与实验室结果有较高一致性。

表3 各食品类别结果表

Table 3 Results table for each food category

样品名称	品种分类	限量值(g/kg)	不符合	符合	总计	结果准确率
白糖	白糖	0.1	3	9	12	75%
腐竹	腐竹类	0.2	1	12	13	92%
黄辣椒干	调味品类	不得检出	0	20	20	100%
红辣椒干	调味品类	不得检出	0	36	36	100%
山药片	蔬菜制品	0.2	3	26	29	90%
酸菜	腌渍蔬菜	0.1	24	348	372	94%
酸豆角	腌渍蔬菜	0.1	5	47	52	90%
酸笋	腌渍蔬菜	0.1	4	23	27	85%
咸菜	腌渍蔬菜	0.1	1	22	23	96%
银耳干	干制食用菌	0.05	0	14	14	100%

#### 2.2.4 实验室结果含量

为规避不同限量值对快检结果判定的影响，选取同一限量值为0.1的486批次样品进行实验室结果含量对比。见表4，残留浓度从低到高时快检结果中阳性占比依次是11.8%、93.2%、98.5%、99.5%、100.0%，可见样品中的残留浓度越高，快检结果为阳性的概率越高。

小于1倍检出限的样品中93%(41/44)快检结果被判断为阳性，产生了假阳性结果，说明残留浓度在限量值附近时的结果判定是该快检方法的难点，比色卡中从淡红到紫色的显色反应中并不存在理想的限量值临界点，加之本次使用快检产品的都是肉眼比色判读法，精确判读存在一定难度。

复检阴性的样品全部检出二氧化硫残留，可能原因是二氧化硫在酸菜、山药片等固体样品中分布不均匀，快检样品量小或未充分均匀制备样品容易导致抽样代表性不足，出现初检与复检不一致的情况。

表4 实验室结果分布表

Table 4 Distribution table of laboratory results

实验室结果(g/kg)	快检结果			合计
	阳性	阴性	复检阴性	
0	2	15	0	17
<0.1	41	1	2	44
0.1-0.3	200	1	2	203
0.3-1	200	0	1	201
≥1	21	0	0	21

### 2.3 Kappa 检验结果

P值小于0.01说明实验室结果对于快检结果呈现出显著性差异，Kappa值为0.465，说明具有中等的一致性程度。本次阴性结果(5%，32/598)占比过低可能是Kappa值不理想的原因。

表 5 Kappa 系数结果表  
Table 5 Results table of Kappa coefficient

名称	Kappa 值	标准误(假定原假设)	z 值	P 值	标准误	95% CI
快检结果 & 实验室结果	0.465	0.037	12.471	0.000**	0.062	0.344 ~ 0.586

注: \*\*  $P < 0.01$

### 3 讨论与结论

本研究为验证二氧化硫快速检测结果的准确性, 采用蒸馏-碘滴定法验证快检任务中 598 批次样品二氧化硫的快检结果。结果显示总体结果准确率为 93%, 阳性准确率为 94%, 阴性准确率为 96%。影响准确率高低的因素主要包括快检人员、快检产品质量、食品品种三方面。针对上述因素, 经本研究分析得出, 快检人员对结果的准确率影响不大, 而快检产品质量和食品种类是主要影响因素。

在快检人员方面, 三个小组的准确率较高且比较集中 (92%~94%); 除此之外, 快检方法简单易懂、容易操作, 快检人员能够全面准确地掌握该检测方法, 因此人员操作对快检结果的影响不明显。

在快检产品质量方面, 厂家品牌及产品批次对结果准确率的影响较大。产品涉及 A (4 批次)、B (12 批次) 品牌, 两个品牌的准确率有所差别, 同一品牌不同批次之间的结果准确率波动范围大, 最低准确率仅 83%。因此在快检工作中, 我们需要结合实验室结果来验证快检结果, 筛选出质量优质的快检产品, 从而来确保我们的快检数据更加真实可靠。

在食品种类方面, 准确率从高到低的依次是辣椒干、银耳干、咸菜、酸菜、腐竹、山药片、酸豆角、酸笋、白糖, 需要注意的是食品取样的代表性, 对于不均匀的固体样品, 应分别采样, 尽量覆盖多个个体, 均质混匀后作为检测样品。其次实验室结果与快检结果的一致性程度为中等, Kappa 值为 0.465, 随着样品中二氧化硫含量的增加, 快检结果的颜色越来越深。当含量超过限量值时, 准确率就接近 100%; 反之则容易出现假阳性结果。

本次验证结果证明二氧化硫快检方法能够快速筛查风险样品, 结果准确率较高, 结合一定的监管手段, 能够低成本、高效率地防范食品安全风险, 同时反映了不同品牌、批次快检产品、不同样品、不同含量对准确率的影响。根据〔2023〕1 号文不断完善快检结果验证工作方案, 从实际应用结果出发, 调研市场应用需求, 对准确率进行动态管理, 将促进快检行业新一次的质量提升, 对于加强食品安全监管有重大意义。

### 参考文献

- [1] 陈晓磊, 邓高琼, 王硕, 等. 二氧化硫残留量检测新方法研究进展 [J]. 化学试剂, 2021, 43(12): 1668-1676.
- [2] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 2014.
- [3] 戴春阳, 栾晶华, 杨芳, 等. 某市常见食品中二氧化硫残留现状调查 [J]. 食品安全导刊, 2024, (04): 26-29.

- [4] 张丽, 汪霞丽, 张继红. 湖南省部分食品中二氧化硫残留量风险情况分析 [J]. 现代食品, 2023, 29(14): 203-206.
- [5] 宋雪, 杨兵, 阚建全. 硫磺熏蒸对干辣椒二氧化硫残留及其品质的影响 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(02): 107-112, 118.
- [6] 市场监管总局. 市场监管总局关于规范食品快速检测使用的意见 [EB/OL]. [2023-01-18] [https://www.gov.cn/gongbao/content/2023/content\\_5750635.htm](https://www.gov.cn/gongbao/content/2023/content_5750635.htm) [2024-06-19].
- [7] 刘海虹, 刘耀慧, 雷毅. 基于真实食品的兽药残留快检结果准确性验证及应用探索 [J]. 食品安全导刊, 2023, (33): 63-67.
- [8] 张秀花, 苑婷婷, 李季, 等. 蔬菜中农药残留快速检测与定量检测结果符合性分析 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(04): 1281-1287.
- [9] 曹扬, 赵琨, 孙颖宜, 等. 辣椒及其干制品中二氧化硫残留量的调查分析和快速准确检测方法的探究 [J]. 包装与食品机械, 2021, 39(01): 38-43.
- [10] 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(06): 189-192.
- [11] 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(09): 232-239.
- [12] 杨一帆, 李孟璇, 刘文君, 等. 中药材二氧化硫残留量快速检测方法及其适用性比较 [J]. 海峡药学, 2024, 36(03): 33-38.
- [13] GB 5009.34-2016 食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定 [S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局, 2016.
- [14] 何丽媛, 倪树标, 张冠文, 等. 食品安全快速检测方法与其对比方法一致性的评价方法探讨 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8857-8861.
- [15] 华琳, 阎岩, 张建. 关于对诊断一致性 Kappa 系统的探讨 [J]. 数理医药学杂志, 2006, (05): 518-520.

### 作者简介



伍聪, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。



林长虹, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全控制与标准化。