# 团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》（征求意见稿）编制说明

1. 项目来源

根据《关于下达2022年第二十六批团体标准制修订项目计划的通知》（桂标协﹝2022﹞71号）文件精神，由广西食品安全协会提出，品创科技有限公司、广西壮族自治区产品质量检验研究院、品创检测（广西）有限公司、广西食品安全协会、广西标准化协会共同起草制定团体标准共同起草的团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》。

1. 项目背景及目的意义

八角，又称茴香、八角茴香、大料和大茴香，是中国菜和东南亚地区烹饪的调味料之一，又属于药品，备受广大人们的喜爱。八角作为著名的调味香料，主产于广西壮族自治区（以下简称广西）西部和南部，是广西重要经济林产品，官方数据显示， 广西八角种植面积超过40万公顷， 总产量10万吨， 占全球85%左右。八角不但能调味还能入药，具有健胃、行气的功效，能刺激胃肠神经血管，促进消化液分泌，增加胃肠蠕动，有助于缓解痉挛、脘腹疼痛，还具有抑菌防腐作用。

广西作为全国八角主要产区，近年来却发现部分八角经销商及相当一部分农户，采用硫磺熏蒸的方式以达到防腐、防霉的作用，而硫黄熏蒸产生的二氧化硫( SO2 ) 过量残留在八角中，对人体健康有危害，经常食用含 SO2 的食品会危害到消化系统。

国家卫生健康委员会公布的《关于弯曲乳杆菌等24种“三新食品”的公告（2019年第2号）》（下称《公告》）其附件显示，香辛料及粉（仅限八角）被纳入硫磺的使用范围，且最大使用量为0.15g/kg。据报道，广西所产的八角竟然有超过八成是用硫磺熏制过的，硫磺在常温条件下为淡黄色固体，在熏蒸过程中能与空气中的氧反应生成二氧化硫，对食品起到脱色和漂白作用硫磺 、亚硫酸盐、低亚硫酸盐、焦亚硫酸盐等，越来越广泛地应用于食品添加与加工过程它们都可以生成二氧化硫，而二氧化硫是其真正的“有效成分”。

随着人们对食品安全问题越来越关注，检测方法也在持续更新，安全、快捷、 有效的方法越来越广泛的应用在二氧化硫的检测中。目前比较普及的还是传统的比色法和滴定法。对于一些检测要求高，传统检测方法不能检出的食品，色谱法应用比较普遍，此方法具有适用范围广、检测灵敏度高的优点。因此，制定标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》显得尤为重要。

正因如此，越来越多的企业和机构采购前需要对八角中的二氧化硫含量的检测，以保证其八角品质的要求。但长期以来，由于没有制定快捷简便的八角中二氧化硫含量的检测标准，二氧化硫含量检测的方法较为复杂。不利于八角质量安全检验监测体系的建设和完善。

因此，通过本标准的制定与实施，以标准为着力点，规范检测八角中二氧化硫含量的试剂和材料、仪器和设备、试样制备、分析步骤、结果计算等内容，以标准化与规范化更好地指导八角中二氧化硫含量测定工作，有助于完善我国食药品种二氧化硫含量检测体系。本标准使用超声波可以快速提取八角中二氧化硫，并且采用无汞试剂,对环境污染小,初步确定应可用于八角中二氧化硫的测定。对提高二氧化硫含量检测效率，实现二氧化硫含量测定的科学化、规范化、统一化，对促进当前八角产业发展具有积极意义。

1. 标准编制过程

### （一）成立标准编制工作组

团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》项目任务下达后，成立了标准编制工作组，制定了标准编写方案，明确任务职责，确定工作技术路线，开展标准研制工作，具体标准编制工作由广西壮族自治区产品质量检验研究院相关人员配合完成。

### （二）收集整理文献资料

标准编制工作组收集了国内与比色法测定二氧化硫含量的相关标准，具体列出如下：

GB 5009.34—2016食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定

### DB 13/T 5189.2—2020天然植物提取物中危害成分检测第2部分：二氧化硫的测定

### （三）研讨确定标准主体内容

标准编制工作组在对收集的资料进行整理研究之后，标准编制工作组召开了标准编制会议，对标准的整体框架结构进行了研究，并对标准的关键性内容进行了初步探讨。经过研究，标准的主体内容确定为术语和定义、原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、计算及结果表示、精密度。

### （四）调研、形成文本草案、征求意见稿

2022年2月，标准起草工作小组进行了广泛实地调研工作，查阅了大量的国内外文献资料，对八角中二氧化硫检测技术的前人研究成果进行系统总结。形成了标准的基本构架，对主要内容进行了讨论并对项目的工作进行了部署和安排。

2022年3月，在前期工作的基础之上，通过理清逻辑脉络，整合已有的参考资料中有关比色法测定八角中二氧化硫的技术要求，并结合广西八角市场实际要求的基础上，按照简化、统一等原则编制完成团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》（草案）。

2022年4月，标准起草工作组再次深入区内涉及八角生产加工的企业针对八角中二氧化硫检测情况进行分组实地调研学习。通过实地调研，掌握各地方关于比色法测定二氧化硫的具体技术要求。并实际征求意见，通过收集反馈了大量意见，标准编制工作组多次召开会议，对标准草案进行了反复修改和研究讨论。修改完成团体标准《鲜八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》（草案）。

2022年5月，标准编写小组通过对标准的试行检测，进一步讨论完善标准草案，形成团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》（征求意见稿）和（征求意见稿）编制说明。

1. 标准制定原则

### 1、实用性原则

本文件是在充分收集相关资料和文献，调研八角市场情况，分析八角中二氧化硫含量的快速测定技术当前现状，在现有国家、行业标准相关比色法测定二氧化硫技术要求的基础上，结合多年经验而总结起草的。符合当前八角中二氧化硫含量检测的要求，有利于行业的长远发展，对推动我区八角产业健康发展具有较强的实用性和可操作性。

### 2、协调性原则

本文件编写过程中注意了双波长比色法测定薯类支链直链淀粉含量的技术要求与相关法律法规的协调问题，在内容上与现行法律法规、标准协调一致。

### 3、规范性原则

本文件严格按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》的要求和规定编写本标准的内容，保证标准的编写质量。

### 4、前瞻性原则

本文件在兼顾当前区内各八角生产和加工技术现实情况的同时，还考虑到了广西八角市场健康快速发展的趋势和需要，在标准中体现了个别特色性、前瞻性和先进性条款，作为对八角中二氧化硫快速筛查技术发展的指导。

1. 标准主要章节内容及确定依据

广西壮族自治区产品质量检验研究院就不同产地的八角进行检测，期间进行了上百个样品的检测，数据量十分丰富，在不断的试验过程中试验方法得到不断完善，最终形成准确度高、可操作性强的八角中二氧化硫检测方法。

1. **测定方法**

（1）试样制备

将抽取的样品，混合均匀，用粉碎机粉碎，装入洁净容器内。密封作为试样，标明标记。在制样的操作过程中，应防止样品受到二氧化硫的污染。

（2） 蒸馏

称取试样5g（精确至0.01ｇ）（试样量视产品二氧化硫含量高低而定），置于250mL锥形瓶中，加入100毫升水，45℃水浴超声提取30min，过滤后，重复提取一次，合并两次提取溶液，加入25mL三乙醇胺吸收液 中，然后加入10mL盐酸溶液，用新煮沸放冷的水定容至250mL容量瓶中。在检测试样的同时做空白试验，空白试验的不加样品。

（3） 测定

吸取5.0mL上述试样处理液于25mL容量瓶中。另吸取0mL、30mμL、60mμL、90μL、150mμL、300mμL二氧化硫标准使用液（100μg/mL）（相当于０μｇ、3.0μｇ、6.0μｇ、9.0μｇ、15.0μｇ、30.0μｇ二氧化硫），分别置于25mL容量瓶中。向样液、空白和标液容量瓶中各加入1.0mL氨基磺酸溶液混匀，室温放置20min，再准确加入2.0mL甲醛溶液和1.0mL盐酸副玫瑰苯胺工作液，并用新煮沸放冷的水加至刻度，摇匀，放在室温反应 20min，用1cm 比色皿，以零管调节零点，于波长579nm 处测吸光度，绘制标准曲线。

1. **原理**

溶液中的二氧化硫能与三乙醇胺生成稳定的阴离子复合物,再与盐酸副玫瑰苯胺溶液和甲醛反应生成紫红色化合物,比色而定量。会产生不同的光学特性，从而表现出特定的吸收谱及吸收峰，通过标准物质建立标准曲线，与标准系列比较定量，而确定样品八角中二氧化硫的含量。

1. **试剂类型和用量确定**
2. 二氧化硫不稳定性研究确定

在八角中二氧化硫测定方法中，二氧化硫标准溶液的稳定性会直接影响到标准曲线的绘制，因此，二氧化硫的稳定性对实验结果准确与否至关重要。

二氧化硫被三乙醇胺吸收液吸收后，生成稳定的阴离子复合物。

在实际实验过程中，我们发现二氧化硫标准溶液的稳定性较差，主要是因为在溶液中亚硫酸根不稳定。

称取0.5g亚硫酸钠，溶于200mL三乙醇胺收液中，放置过夜，上清液用定量滤纸过滤，过滤后立即标定二氧化硫标准溶液，然后用三乙醇胺吸收液稀释成浓度为100μg/mL的二氧化硫标准使用溶液。

将100μg/mL的二氧化硫标准使用液置于不同的温度条件下，分别隔一定时间进行测定，结果见下表1

**表1 不同条件下S02浓度的变化**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度（μg/mL）  时间（h） | 室温 | | | 4℃ | | | |
| 0h | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 |
| 24h后 | 47.8 | 48.3 | 49.8 | | 99.4 | 98.7 | 99.3 |
| 48h后 | 27.5 | 27.3 | 28.6 | | 64.8 | 71.5 | 72.3 |

从表中可以看出，100μg/mL二氧化硫标准溶液在4℃条件下可以稳定24h左右。

1. 氨磺酸钠用量的确定

实验用氨磺酸钠是为了消除氮氧化物的干扰，取100μL二氧化硫标准溶液于比色管中，分别取0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0ml氨磺酸钠，分别测定不同体积的氨磺酸钠对吸光度的影响，结果见图1，结果显示，氨磺酸钠用量小于1ml时，吸光度较大，当氨磺酸钠用量大于1.0ml时，吸光度值逐渐变小。因此，氨磺酸钠的用量确定为1.0ml。

**图1 氨磺酸钠用量对吸光度影响**

1. **测定波长的确定**

取100μL二氧化硫标准工作溶液于比色管中，用甲醛吸收工作液定容至10ml，再加入1ml氨磺酸钠溶液、0.5ml氢氧化钠（2mol/L）和1ml盐酸副玫瑰苯胺溶液，充分混匀后，室温下静置20min,在450~600nm波长范围内测定吸光度A，绘制吸收光谱图，结果见图2，结果显示在波长579nm处有最大吸收峰，因此，确定579nm为测定波长。

**图2 吸光度图谱**

1. **显色时间的确定**

吸取100μL二氧化硫标准工作溶液于比色管中,根据实验室环境温度25~35℃为测定范围,在不同温度下测定其稳定时间（即吸光度最大值出现的时间,表示显色完全并稳定）,见表2

**表2 稳定时间与温度的关系**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 显色温度，℃ | 20 | 25 | 30 | 35 |
| 稳定时间，min | 30 | 20 | 10 | 7 |

在实际测定中,可以不用水浴控制温度,以减少操作的繁琐性。我们可以根据表中稳定时间与稳定的关系,选择与室温最为接近的显色温度以确定稳定时间。可选择为稳定时间为20min。

1. **标准曲线及检出限**

测定不同含量的二氧化硫标准溶液吸光度，测定数据见表3

**表3 二氧化硫含量及其吸光度**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 二氧化硫含量（μg） | 0 | 3 | 6 | 9 | 15 | 30 |
| 吸光度（Abs） | 0.0000 | 0.0786 | 0.1547 | 0.2345 | 0.3705 | 0.7571 |

以二氧化硫含量为X轴，吸光度Abs为Y轴，绘制标准曲线见图3，

**图3 二氧化硫标准曲线图**

结合标准曲线方程 吸光度A=0.0251C+0.0024 和标准方法计算后结果为X=10C，得出

X=10(A-0.0024)/0.0251

八角中二氧化硫浓度在0-300mg/kg范围内与吸光度呈现良好的线性关系，相关系数为R2=0.9997，当吸光度A=0.01时，所对应得出二氧化硫浓度计算检出限，八角样品中二氧化硫的检出限为3.0mg/kg。

1. 实验数据的准确度

选取不同产地的八角（3份）样品进行测定，每个样品称取3个平行样，每个样品分别加入0.5mL,1mL,2mL二氧化硫标准溶液（100μg/mL）,添加二氧化硫量分别为50、100、200μg，按实验方法进行处理。在同样的条件下对不同样品进行回收率实验测定结果见表4，二氧化硫回收率为90.0%-110.0%。

表4 样品准确度测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  名称 | 本底二氧化硫含量（μg) | 加标后二氧化硫含量（μg) | 添加二氧化硫量（μg) | 二氧化硫回收率(%) |
| 八角1-1 | 155 | 200 | 50 | 90.0 |
| 八角1-2 | 153 | 255 | 100 | 102.0 |
| 八角1-3 | 160 | 372 | 200 | 106.0 |
| 八角2-1 | 243 | 295 | 50 | 104.0 |
| 八角2-2 | 240 | 350 | 100 | 110.0 |
| 八角2-3 | 255 | 443 | 200 | 94.0 |
| 八角3-1 | 368 | 416 | 50 | 96.0 |
| 八角3-2 | 372 | 481 | 100 | 109.0 |
| 八角3-3 | 379 | 567 | 200 | 94.0 |

1. 实验数据的精密度

按实验方法对八角样品进行测定。从测定结果可以看出，见表5、6。广西壮族自治区产品质量检验研究院样品精密度测定结果相对标准偏差RSD在(1.0%-3.0%)之间；品创检测（广西）有限公司样品精密度测定结果相对标准偏差RSD在(1.3%-2.6%)之间，均小于5%，说明方法的精密度高。

表5广西壮族自治区产品质量检验研究院样品精密度测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 二氧化硫含量/mg/kg | 平均值/mg/kg | RSD/% |
| 八角1-1 | 150 | 155.0 | 3.0 |
| 八角1-2 | 156 |
| 八角1-3 | 159 |
| 八角2-1 | 241 | 244.7 | 1.4 |
| 八角2-2 | 245 |
| 八角2-3 | 248 |
| 八角3-1 | 364 | 368.3 | 1.0 |
| 八角3-2 | 371 |
| 八角3-3 | 370 |

表6广西合创检测技术有限公司精密度测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 二氧化硫含量/mg/kg | 平均值/mg/kg | RSD/% |
| 八角1-1 | 149 | 153.0 | 2.6 |
| 八角1-2 | 153 |
| 八角1-3 | 157 |
| 八角2-1 | 239 | 241.3 | 1.3 |
| 八角2-2 | 240 |
| 八角2-3 | 245 |
| 八角3-1 | 373 | 366.7 | 1.6 |
| 八角3-2 | 365 |

1. 国内外同类标准制修订情况及与法律法规、强制性标准关系

经查阅，与八角中二氧化硫含量的测定有关的国家标准、行业标准、地方标准和团体标准有《DB 13/T 5189.2—2020天然植物提取物中危害成分检测第2部分：二氧化硫的测定》、《GB5009.34—2016食品安全国家标准 食品中二氧化硫的测定》、《GB/T 7652-2016 八角》《DB45/T 1350-2016 地理标志产品 上林八角》综上。广西也未未制定有团体标准《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》。

本标准的内容与现行的法律、法规及强制性标准无冲突，标准的编写符合GB/T 1.1-2020的要求。

1. 重大分歧意见发处理经过和依据

本标准研制过程中无重大分歧意见。

1. 自我承诺

本标准内容与各项指标不低于国家强制性标准、推荐性国家标准和行业标准。

团体标准 《八角中二氧化硫残留量的快速筛查法 比色法》

标准编制小组

2022年5月30日