

液相色谱法检测馅料和米面食品中二氧化硫脒

梅秀明, 吴肖肖, 蒋迪尧, 乔玲, 刘鹏远, 张驰

(南京市产品质量监督检验院, 江苏南京 210019)

摘要: 本文建立了超声萃取结合液相色谱测定馅料和米面食品中二氧化硫脒的方法。用光谱扫描的方式, 确定了二氧化硫脒的检测波长为 274 nm; 用 HILIC-Z 的柱子和 0.2% (V/V) 乙酸水溶液、乙腈为流动相, 梯度洗脱可实现对目标物的较好分离; 优化确定样品中二氧化硫脒的提取条件: 0.1% (V/V) 的乙酸水溶液为提取液, 采用冰水浴的条件超声 30 min。二氧化硫脒在 0~250 mg/L 的浓度范围内, 线性关系良好, 相关系数 $R^2=0.9999$, 检出限 0.2 mg/L, 定量限 0.5 mg/L, 空白样品在三个水平 (0.5 mg/kg、1 mg/kg、5 mg/kg) 的加标回收实验中, 回收率 95.67%~100.37%, 相对标准偏差 (RSD) 0.53%~4.45%, 回收率和 RSD 均符合方法学要求。样品检测中, 紫薯馅料和绿豆馅料中都检出了二氧化硫脒, 含量分别是 8.30 mg/kg、236.36 mg/kg。本方法具有操作简便, 重现性好和准确度高的优点, 可用于检测分析食品中二氧化硫脒。

关键词: 二氧化硫脒; 液相色谱; 超声萃取; 检测

文章编号: 1673-9078(2020)10-324-330

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.0352

Determination of Thiourea Dioxide in Fillings and Rice Flour Food by Liquid Chromatography

MEI Xiu-ming, WU Xiao-xiao, JIANG Di-yao, QIAO Ling, LIU Peng-yuan, ZHANG Chi

(Nanjing Product Quality Supervision and Inspection Institute, Nanjing 210019, China)

Abstract: The method for the determination of thiourea dioxide in fillings and rice flour food by ultrasonic extraction and liquid chromatography was established in this work. The detection wave length of thiourea dioxide was 274 nm by means of spectral scanning. The target was separated well by gradient elution with HILIC-Z column and 0.2% (V/V) acetic acid aqueous solution and acetonitrile as the mobile phase. The extraction condition of thiourea dioxide in samples was 0.1% (V/V) acetic acid aqueous solution as extraction solution and 30 min ultrasound in ice water bath. The linear relationship of thiourea dioxide in the concentration range of 0~250 mg/L was good and the correlation coefficient was $R^2=0.9999$. The detection limit and quantitative limit were 0.2 mg/L and 0.5 mg/L, respectively. The average recovery was 95.67%~100.37% for the spiked blank sample at three levels (0.5 mg/kg, 1 mg/kg and 5 mg/kg). The relative standard deviation (RSD) was 0.53%~4.45%. The recovery and RSD could meet the requirements of the methodology. Thiourea dioxide was detected in purple potato filling and mungbean filling and the content was 8.30 mg/kg and 236.36 mg/kg, respectively. The method had the advantages of simple operation, good reproducibility and high accuracy and could be used for the determination of thiourea dioxide in food.

Key words: thiourea dioxide; liquid chromatography; ultrasound extraction; detection

引文格式:

梅秀明, 吴肖肖, 蒋迪尧, 等. 液相色谱法检测馅料和米面食品中二氧化硫脒[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 324-330

MEI Xiu-ming, WU Xiao-xiao, JIANG Di-yao, et al. Determination of thiourea dioxide in fillings and rice flour food by liquid chromatography [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 324-330

收稿日期: 2020-04-18

基金项目: 国家市场监管总局技术专项项目 (2019YJ046); 江苏省市场监督管理局科技项目 (KJ196034); 南京市市场监督管理局重点科技项目 (Kj2019015); 南京市市场监督管理局重点科技项目 (Kj2019013)

作者简介: 梅秀明 (1983-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品安全与检测。

通讯作者: 张驰 (1978-), 男, 博士, 研究员级高级工程师, 研究方向: 质量管理、食品安全等。

二氧化硫脲 (thiourea dioxide), 又称为甲醚亚磺酸, 分子式为 $\text{NH}_2\text{NHC(SO)}_2\text{H}$, 二氧化硫脲在加热后会分解生成二氧化硫、氮化合物、氨等物质, 具有漂白的功能^[1-4], 在工业中作为漂白剂使用, 被广泛应用于纺织、造纸、印染以及有机合成等化工工艺中^[5-8]。二氧化硫脲对人体健康和环境都有一定的危害性, 人体长期接触二氧化硫脲后, 会引起肺水肿、窒息、昏迷甚至死亡。动物实验显示, 给大鼠腹腔注射 LD_{50} 为 0.42 mg/kg , 且有明显积蓄作用, 其毒性作用与硫脲相似, 但较硫脲更强^[9,10]。

为了追逐经济利益, 不法商贩们用廉价的二氧化硫脲作为漂白剂用于食品原料的漂白, 从而改善食品的外观。如在品质较差或者品相不佳的馅料或者米面食品中加入二氧化硫脲进行漂白, 增加产品的卖相。2010年3月22日国家卫生和计划生育委员会(原卫生部)发布的《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第四批)》明确将二氧化硫脲列为非食用物质。二氧化硫脲被列入食品生产企业安全检查中的风险项目^[11,12]。

目前国内尚没有关于食品中二氧化硫脲检测方法的相关标准, 二氧化硫脲的工业品一般通过碘量法、高锰酸钾法、红外光谱和紫外分光光度法等经典的检测方法检测其纯度和含量^[13-18]。这些经典的分析方法虽然具有一定的使用价值, 但是存在重现性不好、实验操作复杂、灵敏度不能达到微量检测的要求等问题。因此, 建立简单、高效、准确和稳定的食品中二氧化硫脲的检测方法是保障食品安全的迫切要求。国内食品中二氧化硫脲的检测方法相对偏少, 有研究者用液相色谱法检测莲蓉馅料中的二氧化硫脲, 也有用离子对液相色谱法测定食品馅料中的二氧化硫脲, 还有研究者用液质联用仪探索食品中二氧化硫脲的检测方法^[19-22], 但是液质联用仪设备价格相对较高, 对样品的前处理要求较高, 用于打击非法添加的检测成本较高。根据上述资料及文献可知, 二氧化硫脲一般添加在馅料和米面食品中, 这两类食品是我国国民每天必需的食品, 食品安全监管非常重要。本文研究了超声萃取结合液相色谱法检测食品中二氧化硫脲的方法, 对馅料和米面食品两类食品基质中的提取效率进行了优化和确认, 比较了超声温度对于提取效率的影响, 优化了提取二氧化硫脲乙酸水溶液的酸度和超声时间, 并对此方法进行了技术验证, 证明此检测方法具有准确、稳定和可靠性, 而且前处理过程简单、易操作, 易于推广和普及。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与材料

仪器: 1260 Infinity II 四元泵液相色谱仪, 美国安捷伦公司; R200D 电子天平, 德国赛多利斯科学仪器有限公司; QQ10-250A 超声仪, 上海启前电子科技有限公司; 3-18KS 高速离心机, 美国 Sigma 公司; 实验室用水为 Milli-Q 超纯水设备制备, 德国默克公司。

标准品及试剂: 二氧化硫脲(标准物质, 纯度大于 99%), 加拿大 TRC 公司; 乙腈(色谱级, 纯度大于 99.9%), 上海安谱实验科技股份有限公司; 乙酸(色谱级, 纯度大于 99.9%), 阿拉丁公司; $0.22 \mu\text{m}$ 水相滤膜, 上海安谱实验科技股份有限公司。

检测样品: 在市场上采购了 8 种馅料和 8 种米面食品样品, 馅料有: 红豆馅料、芝士南瓜馅料、黑芝麻馅料、奶黄芝士馅料、白莲蓉馅料、芋泥馅料、紫薯馅料、绿豆馅料, 米面食品有: 糯米粉、玉米粉、面粉、米粉、马铃薯生粉、凉皮、米线和馒头。

1.2 标准溶液配制

称取 0.10 g (精确到 0.0001 g) 二氧化硫脲标准品, 用 0.5% (V/V) 乙酸水溶液定容至 100 mL 容量瓶中, 标准溶液的浓度为 1.0 mg/mL 。然后分别用 0.5% (V/V) 乙酸水溶液配置成 1.0 、 2.5 、 5.0 、 10.0 、 25.0 、 50.0 、 100 和 250 mg/L 的二氧化硫脲标准溶液, 待测备用。

1.3 样品前处理^[19-24]

称取 3.00 g (精确至 0.001 g) 的经粉碎或者搅拌均匀的样品至 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 0.1% (V/V) 乙酸水溶液至离心管, 旋涡振荡 1 min , 放入冰水浴中超声提取 30 min , 再用离心机 6000 r/min 离心 10 min , 取出上清液, 定容至 10 mL , 过 $0.22 \mu\text{m}$ 水相滤膜后移入进样瓶中, 待测。

1.4 仪器色谱条件

表 1 色谱梯度洗脱表

Table 1 Chromatographic gradient elution table

时间/min	A/%	B/%
0	20	80
2	30	70
4	60	40
7	60	40
8	20	80

色谱柱: Agilent Poroshell 120 HILIC-Z ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $2.7 \mu\text{m}$) 色谱柱; 流动相: 水相 (A) 是 0.2% 乙酸水溶液, 有机相 (B) 是乙腈; 进样量:

10 μL ; 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 测定波长: 274 nm; 后运行时间: 2 min; 梯度洗脱条件如表 1。

1.5 方法验证

建立二氧化硫脲的标准曲线, 通过标准曲线的解析方程、线性相关性系数验证检测方法的可靠、稳定性; 根据系列低浓度标准溶液的信噪比确定方法的检出限和定量限, 由此确定所建方法的最低检测浓度和灵敏度; 空白样品的三水平加标实验, 通过加标回收率和平均标准偏差 (RSD%) 验证新建方法的准确性和精密度。

2 结果与分析

2.1 二氧化硫脲最大吸收检测波长的确定

对空白溶液和二氧化硫脲的标准溶液分别进行测定, 通过色谱图进行峰型的比较, 从而确定二氧化硫脲的色谱峰, 对二氧化硫脲的色谱峰进行光谱扫描, 确定二氧化硫脲的最大吸收波长。如图 1 所示, 确定 274 nm 为二氧化硫脲的检测波长。

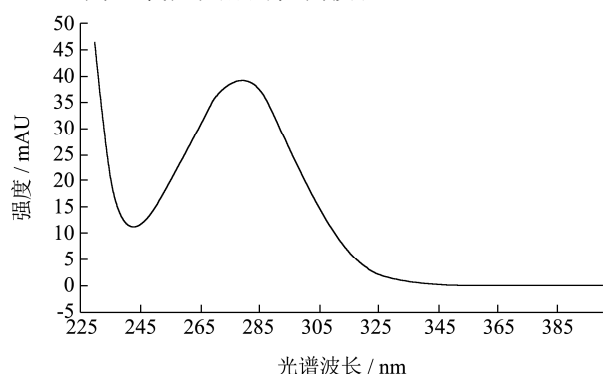


图 1 二氧化硫脲光谱图

Fig.1 Spectra of thiourea dioxide

2.2 色谱条件的优化

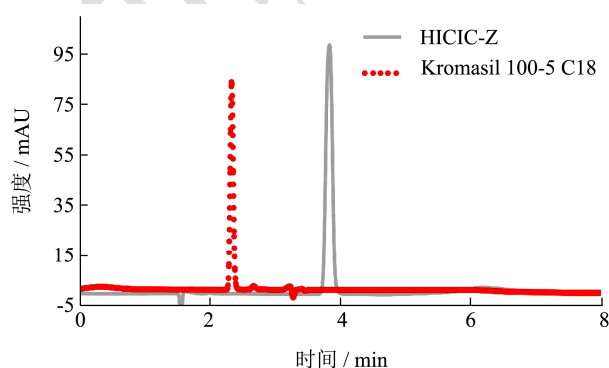


图 2 二氧化硫脲在不同色谱柱中的色谱图

Fig.2 Chromatogram of thiourea dioxide in different columns

考察了 Kromasil 100-5 C₁₈ (250 mm×4.6 mm) 和

Agilent HILIC-Z (150 mm×4.6 mm, 2.7 μm) 两种不同的色谱柱对二氧化硫脲的分离效果。从图 2 中可以看出, 用 Kromasil 100-5 C₁₈ 色谱柱时, 二氧化硫脲出峰时间比较快, 考虑到样品基质中成分较复杂, 杂质出峰时间和二氧化硫脲的出峰时间会冲突, 所以确定用 HILIC-Z 柱子分析目标物。如图 2 实线所示, 是用 HILIC-Z 柱子, 0.2% 乙酸水溶液和乙腈为流动相梯度洗脱时二氧化硫脲的液相色谱图, 由图可知, 二氧化硫脲的出峰时间在 3.83 min。

2.3 样品提取过程中的优化

2.3.1 超声提取过程中的温度控制比较

超声波在媒质中传播时, 由于传播介质存在着内摩擦, 部分的声波能量会被介质吸收转变为热能从而使媒质温度升高, 这种使媒质温度升高的效应称之为超声的热作用。在超声提取的过程中, 由于超声的热作用, 水浴温度会升高, 水浴中样品提取液的温度亦会升高。二氧化硫脲在较高温度和湿度条件下易分解, 通过实验比较了冰水浴和不控制温度对提取二氧化硫脲效率的影响, 分别考察了紫薯馅料、绿豆馅料和糯米粉三种样品在两种不同情况下超声 30 min 的目标物的提取情况, 由于糯米粉中的二氧化硫脲未检出, 为了考察超声时温度对米面食品基质中二氧化硫脲的提取效率的影响, 在糯米粉称样后加标, 加标含量为 100 mg/L, 加入提取试剂后超声提取, 结果见图 3。

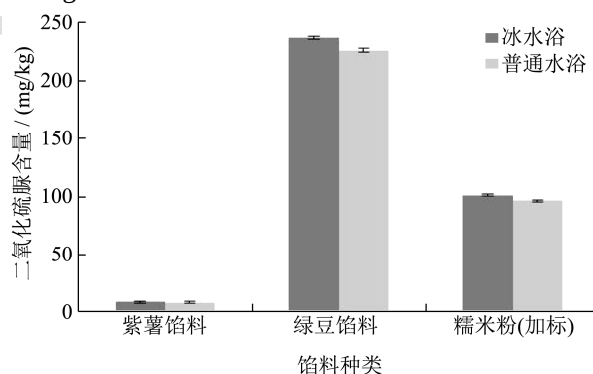


图 3 超声温度控制对提取二氧化硫脲的影响

Fig.3 Effect of ultrasonic temperature control on extraction of thiourea dioxide (n=3)

从检测结果看, 三个样品在冰水浴条件下超声提取效率较高, 分别上升了 4.24%、4.66% 和 5.00%。所以冰水浴条件下超声可以提高二氧化硫脲的提取效率, 确定冰水浴条件下超声提取二氧化硫脲。

王莉^[22]等人在超声提取二氧化硫脲的时候发现, 随着超声时间的延长, 提取效率下降, 判断是因为超声时间过长引起了二氧化硫脲的分解。而二氧化硫脲在常温条件下是不分解的, 因为超声的时候引起了提

取溶液温度的升高,从而引起了样品中二氧化硫脒的分解。刘卿^[23]等人在提取烘焙食品馅料中的二氧化硫脒时在超声的水浴中加入了冰块,防止二氧化硫脒的分解。这些二氧化硫脒的提取研究结论与本文的实验结果具有一致性。

2.3.2 超声提取时间的优化

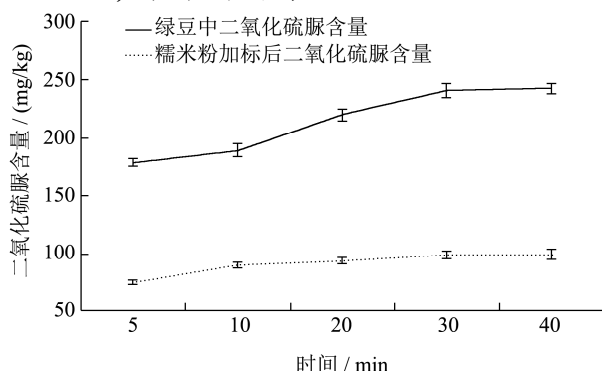


图4 超声提取时间对样品提取的影响

Fig.4 The influence of ultrasonic extraction time on sample extraction (n=3)

绿豆馅料和糯米粉作为提取时间条件优化的实验样品,代表两种食品基质,在糯米粉中加标 100 mg/kg。分别考察了超声 5、10、20、30、40 min 对样品中二氧化硫脒提取效率的影响。从实验结果可知,超声时间对于样品中目标物的提取具有重要的影响,超声 5 min,二氧化硫脒的含量只有 179.19 mg/kg、75.57 mg/kg,随着超声时间的延长,样品中的二氧化硫脒含量一直呈现上升的趋势,超声 30 min 时,样品中的二氧化硫脒含量分别为 240.48 mg/kg、99.58 mg/kg,比超声 5 min 的含量上升了 34.20%、31.77%,超声 30 min 到 40 min,样品中的二氧化硫脒含量上升平缓,仅仅提高了 1.63 mg/kg、0.35 mg/kg,上升率为 0.68%、0.35%,从节省提取时间方面考虑,确定超声 30 min。

2.3.3 不同乙酸浓度对提取效果的影响

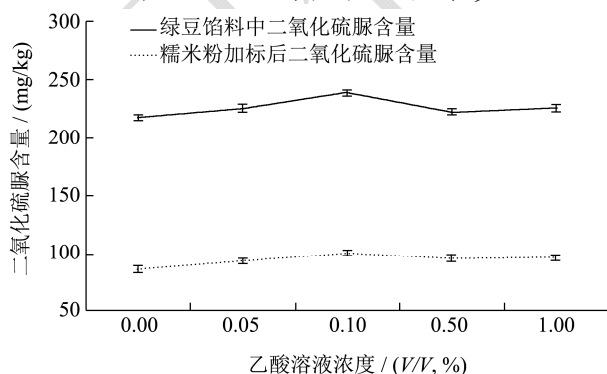


图5 不同乙酸溶液浓度对提取样品的影响

Fig.5 The influence of acetic acid solution concentration on extraction sample (n=3)

二氧化硫脒在酸性条件下较稳定,在碱性条件下

易分解,生成还原性很强的亚磺酸。用乙酸的水溶液提取样品中的二氧化硫脒,考察不同浓度的乙酸溶液对提取二氧化硫脒效率的影响。实验中选择了纯水、0.05%乙酸、0.1%乙酸、0.5%乙酸、1%乙酸水溶液作为提取溶液,分别对绿豆馅料和加标糯米粉(100 mg/kg)中的二氧化硫脒进行提取,冰水浴超声提取 30 min,具体结果见图 5。由实验结果可知,当乙酸浓度在 0.1%时,样品中的二氧化硫脒的含量是最高的,为 239.13 mg/kg、99.88 mg/kg。彭明军^[24]等人在提取二氧化硫脒时发现用乙酸溶液提取比纯水提取的效果要好,这与本文的研究结果具有一定的相似性。

2.4 检测方法的验证

2.4.1 标准曲线、线性相关性及方法的检出限

配置二氧化硫脒系列标准溶液,采用液相色谱检测,根据信噪比(S/N)大于 3 的标准确定检出限(LOD),信噪比(S/N)大于 10 的标准确定定量限(LOQ)。二氧化硫脒检出限是 0.2 mg/L,定量限是 0.5 mg/L,在 0~250 mg/L 浓度范围内,线性关系良好,相关系数 $R^2=0.9999$,标准曲线见图 6。

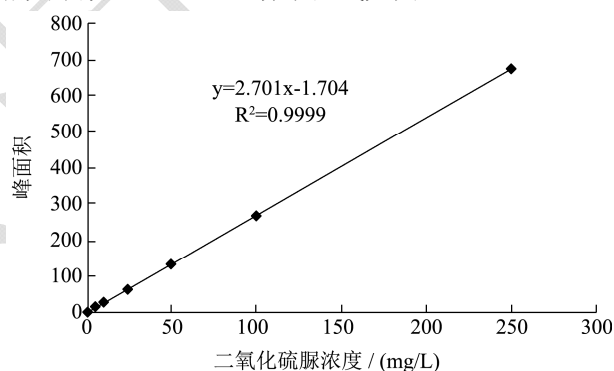


图6 二氧化硫脒标准曲线

Fig.6 Standard curve of thiourea dioxide

2.4.1 检测方法的技术验证

选择芋泥馅料和马铃薯生粉样品验证检测方法的稳定性和可靠性,这两种样品分别代表两类样品的基质。加标回收实验部分,分别加标 0.5 mg/kg, 1 mg/kg, 5 mg/kg,在称取样品后,分别加入标准溶液,然后进行提取和检测,具体的检测结果如表 2 所示。由检测结果可知,芋泥馅料样品中的加标回收率在 96.83%~100.37%,RSD 为 2.03%~4.35%,马铃薯生粉空白样品的加标回收率在 95.67%~98.83%,RSD 在 0.53%~4.45%。两种食品基质中加标回收率和精密度的实验结果都符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》^[25]的要求,验证了此检测方法具有准确、稳定和可靠性。

表 2 二氧化硫脲检测方法的相对标准偏差和回收率

Table 2 Relative standard deviation and recovery of thiourea dioxide detection						
实验序号	芋泥馅料			生粉		
	加标浓度 0.5 mg/kg	加标浓度 1 mg/kg	加标浓度 5 mg/kg	加标浓度 0.5 mg/kg	加标浓度 1 mg/kg	加标浓度 5 mg/kg
1	0.49	1.02	5.02	0.45	1.05	4.89
2	0.48	0.99	5.1	0.48	1.01	4.88
3	0.51	0.95	5.11	0.47	1.01	4.95
4	0.5	0.96	5.09	0.48	0.95	4.92
5	0.53	0.94	4.92	0.51	0.98	4.93
6	0.47	0.95	4.87	0.48	0.93	4.92
相对标准偏差 RSD/%	4.35	3.16	2.03	4.06	4.45	0.53
回收率/%	99.33	96.83	100.37	95.67	98.83	98.30

2.4.2 样品的检测

表 3 样品中二氧化硫脲的检测结果

Table 3 The detection results of thiourea dioxide in samples

样品种类	含量/(mg/kg)			平均值
	1	2	3	
红豆馅料	ND	ND	ND	ND
芝士南瓜馅料	ND	ND	ND	ND
黑芝麻馅料	ND	ND	ND	ND
奶黄芝士馅料	ND	ND	ND	ND
白莲蓉馅料	ND	ND	ND	ND
芋泥馅料	ND	ND	ND	ND
紫薯馅料	8.08	8.96	7.87	8.30
绿豆馅料	240.72	230.89	237.48	236.36
糯米粉	ND	ND	ND	ND
玉米粉	ND	ND	ND	ND
小麦粉	ND	ND	ND	ND
大米粉	ND	ND	ND	ND
马铃薯生粉	ND	ND	ND	ND
凉皮	ND	ND	ND	ND
米线	ND	ND	ND	ND
馒头	ND	ND	ND	ND

注：ND 为低于检出限，视为未检出。

用本方法对采购的样品进行样品提取与检测，具体检测结果见表 3。在紫薯馅料和绿豆馅料样品中检出了二氧化硫脲，含量分别是 8.30 mg/kg 和 236.36 mg/kg，其他 14 种样品都未检出二氧化硫脲。绿豆中含有多酚类物质，易氧化，氧化会变色；绿豆皮中的类黄酮物质和金属离子作用后，也会形成颜色较深的复合物；紫薯中含有花青素，在遇到酸碱或者其他条件变化时容易变色，在生产过程中添加二氧化硫脲可以防止颜色的变化，美化产品的外观。

为了鉴别检出样品的真伪，比较了阳性样品和标准品的色谱图和光谱图，见图 7。从色谱图看，阳性样品中目标物二氧化硫脲的出峰时间和标准溶液中二氧化硫脲的出峰时间是高度重合的；从光谱图分析，阳性样品中目标物二氧化硫脲的最大吸收波长和标准溶液中二氧化硫脲的最大吸收波长也是一致的，最大吸收波长在 274 nm。

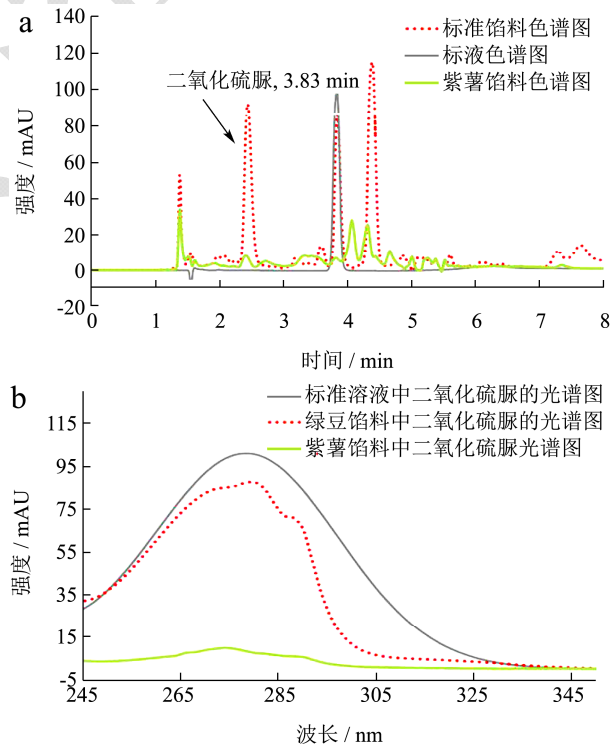


图 7 二氧化硫脲的色谱图和光谱图

Fig.7 Chromatogram and spectrogram of thiourea dioxide

注：a：二氧化硫脲色谱图；b：二氧化硫脲光谱图。

3 结论

本文建立了超声萃取结合液相色谱测定馅料和米

面食品中二氧化硫脲的方法,用光谱扫描的方式,确定了二氧化硫脲的检测波长为 274 nm;优化了色谱分离条件,选择了 HILIC-Z 的柱子,乙酸水溶液和乙腈作为流动相,梯度洗脱条件下可以实现目标物的较好分离;确定提取二氧化硫脲的方法为:0.1% (V/V) 的乙酸水溶液为提取液,冰水浴超声 30 min;色谱检测时,二氧化硫脲在 0~250 mg/L 的浓度范围内,线性相关性良好, $R^2=0.9999$,两种食品基质中的空白样品加标回收率在 95.67%~100.37%,相对标准偏差在 0.53%~4.45%,检出限在 0.2 mg/kg,定量限在 0.5 mg/kg。紫薯馅料和绿豆馅料中检出了二氧化硫脲,含量分别是 8.30 mg/kg 和 236.36 mg/kg。市场监管部门需要加强对二氧化硫脲的监管和检测,加快食品中二氧化硫脲标准检测方法的制修订。本文研究的二氧化硫脲的检测方法具有准确、稳定和可靠性,而且提取方法简单、方便、易于操作,便于推广使用。

参考文献

- [1] Hüseyin AE. After clearing by ozonation: a novel approach for disperse dyeing of polyester [J]. *Coloration Technol*, 2006, 122(6): 329-333
- [2] 林会亮,吕心刚,范爱香.二氧化硫脲 OCC 浆料轻度漂白中的应用研究[J].*造纸化学品*,2009,21(4):22-24
LIN Hui-liang, LYU Xin-gang, FAN Ai-xiang. Research on application of thiourea dioxide in slight bleaching of OCC pulp [J]. *Paper Chem*, 2009, 21(4): 22-24
- [3] Wojciech C. The use of thiourea dioxide as reducing agent in the application of sulphur dyes [J]. *Dyes Pigments*, 1994, 26(2): 77-81
- [4] 孙洁,贺江平,郭蓉如.牦牛绒氧化-还原法脱色工艺[J].*毛纺科技*,2012,40(2):40-43
SUN Jie, HE Jiang-ping, GUO Rong-ru. Decolorization of yak with oxidization-reduction [J]. *Wool Textile J*, 2012, 40(2): 40-43
- [5] 郭成林,邹春萍.二氧化硫脲的生产与用途[J].*山东化工*, 2014,43:110-111
GUO Cheng-lin, ZOU Chun-ping. Production and use of thiourea dioxide [J]. *Shandong Chem Ind*, 2014, 4(3): 110-111
- [6] 黄敏,夏光华,曹文.二氧化硫脲对高岭土漂白机理的研究[J].*中国陶瓷*,2017,53(8):47-52
HUANG Min, XIA Guang-hua, CAO Wen. Study on mechanism of thiourea dioxide bleaching Kaolin [J]. *Chin Ceram*, 2017, 53(8): 47-52
- [7] 何华英,王海毅.二氧化硫脲漂白废纸脱墨浆的工艺优化[J].*纸和造纸*,2010,29(1):8-10
HE Hua-ying, WANG Hai-yi. Process optimization of DIP FAS bleaching [J]. *Paper and Paper Making*, 2010, 29(1): 8-10
- [8] 李国春,沈勇,朱若英,等.二氧化硫脲还原靛蓝染色工艺研究[J].*印染助剂*,2013,30(10):31-34
LI Guo-chun, SHEN Yong, ZHU Ruo-ying, et al. Study on thiourea dioxide reduced indigo dyeing [J]. *Textile Auxiliaries*, 2013, 30(10): 31-34
- [9] 吴保意,郭璐,张金梅,等.二氧化硫脲自热危险性的研究[J].*中国安全生产科学技术*,2013,9(9):19-23
WU Bao-yi, GUO Lu, ZHANG Jin-mei, et al. Study on self-heating hazard of thiourea dioxide [J]. *J Safe Sci Technol*, 2013, 9(9): 19-23
- [10] 冯真真,于晓.二氧化硫脲危害性分析与应急处理研究[J].*科学论坛*,2008,24:96-97
FENG Zhen-zhen, YU Xiao. The research on emergency analysis and the treatment of harm with thiourea dioxide [J]. *Sci Forum*, 2008, 24: 96-97
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品中可能违法添加的非食用物质和盼滥用的食品添加剂名单 [EB/OL].2011-04-22
The national health and family planning commission of the People's Republic of China. List of non edible substances and food additives that may be illegally added to food [EB/OL]. 2011-04-22
- [12] 国家卫生计生委办公厅.关于征求《食品中可能违法添加的非食用物质名单》(征求意见稿)意见的函[EB/OL]. 2014-09-29
Office of the national health planning commission. Letter on soliciting opinions on the list of non edible substances that may be illegally added to food (Draft) [EB/OL]. 2014-09-29
- [13] 甄超.二氧化硫脲还原靛蓝染料还原电位分析[J].*轻纺工业与技术*,2016,5:30-32
ZHEN Chao. Reduction potential of thiourea dioxide for indigo dye [J]. *Light Textile Ind Technol*, 2016, 5: 30-32
- [14] 吴国旭,翟立红,毕富春,等.94 种化合物高效液相色谱分析中紫外吸收波长的选择[J].*农药*,2010,49(9):581
WU Guo-xu, ZHAI Li-hong, BI Fu-chun, et al. Selection of UV absorption wavelength in the analysis of 94 compounds by HPLC [J]. *Agrochemicals*, 2010, 49(9): 581
- [15] 毕富春,吴国旭,翟立红,等.不同流动相对化合物最大吸收波长的影响[J].*农药科学与管理*,2012,33(1):42-45
BI Fu-chun, WU Guo-xu, ZHAI Li-hong, et al. Effects of different flows on the maximum absorption wavelength of the compound [J]. *Pest Sci Admin*, 2012, 33(1): 42-45

- [16] 沈丽斯.微量二氧化硫脲测定方法的研究[D].广州:广东工业大学,2013
SHEN Li-si. Study on determination of trace thiourea dioxide [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2013
- [17] 李玉林,夏式均.二氧化硫脲含量及其水溶液稳定性的分光光度法研究[J].杭州大学学报,1997,24(1):60-63
LI Yu-lin, XIA Shi-jun. Study of determination of concentration and stability of thiourea dioxide in water solution by ultraviolet spectro-photometry [J]. J Hangzhou Univ, 1997, 24(1): 60-63
- [18] 潘志信.KIO₃-I₂氧化法同时测定 TU,TD 和 TT[J].分析实验室,2007,26(9):84-87
PAN Zhi-xin. Simultaneous determination of TU, TD and TT by KIO₃-I₂ oxidation method [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 26 (9): 84-87
- [19] 汪辉,曾习文.固相萃取液相色谱串联质谱法测定莲蓉馅料中的二氧化硫脲[J].色谱,2014,32(1):21-25
WANG Hui, ZENG Xi-wen. Determination of thiourea dioxide in lotus seed paste fillings by solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(1): 21-25
- [20] 李易安.离子对液相色谱法测定食品馅料中二氧化硫脲[J].中国科技论文,2013,12(8):1307-1309
LI Yi-an. Determination of thiourea dioxide in food stuffing by ion-pair liquid chromatography [J]. China Sci Paper, 2013, 12(8): 1307-1309
- [21] 张烁,苗虹,赵云峰,等.分散固相萃取-离子排斥色谱法测定食品馅料中的二氧化硫脲[J].中国食品添加剂,2015,4:91-94
ZHANG Shuo, MIAO Hong, ZHAO Yun-feng, et al. Determination of thiourea dioxide in food fillings by dispersive solid phase extraction clean-up and ion-exclusion chromatography [J]. Chin Food Addit, 2015, 4: 91-94
- [22] 王莉,吴玉鑫,陈立伟,等.超高效液相色谱法测定米粉中的二氧化硫脲[J].食品安全质量检测学报,2014,5(5):1507-1511
WANG Li, WU Yu-luan, CHEN Li-wei, et al. Determination of thiourea dioxide in rice flour by ultra-high-performance liquid chromatography [J]. Food Saf Qual, 2014, 5(5): 1507-1511
- [23] 刘卿,宋书锋,杨杰,等.超高效液相色谱法检测焙烤食品馅料中的二氧化硫脲[J].食品安全质量检测学报,2014,5(10):3215-3218
LIU Qing, SONG Shu-feng, YANG Jie, et al. Determination of thiourea dioxide in fillings of bakery food by ultra-performance liquid chromatography [J]. Food Saf Qual, 2014, 5(10): 3215-3218
- [24] 彭明军,宋安华,刘冬豪,等.亲水性色谱柱高效液相色谱法测定米面及制品中的二氧化硫脲[J].食品安全质量检测学报,2018,9(13):3434-3439
PENG Ming-jun, SONG An-hua, LIU Dong-hao, et al. Determination of thiourea dioxide in rice, flour and their products by hydrophilic chromatographic column high performance liquid chromatography [J]. Food Saf Qual, 2018, 9(13): 3434-3439
- [25] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范食品理化检测[S]
GB/T 27404-2008 Laboratory quality control standard for food physical and chemical testing [S]

(上接第 146 页)

- [26] 王喜芳,李保国,朱珩.草莓液氮速冻特性及营养品质的研究[J].包装工程,2018,39(23):62-6
WANG Xi-fang, LI Bao-guo, ZHU Heng. Research on the characteristics and nutrient quality of strawberry liquid nitrogen quick-freezing [J]. Packaging Engineering, 2018, 39(23): 62-68
- [27] ZHU Zhi-wei, WU Xin-wei, GENG Yi, et al. Effects of modified atmosphere vacuum cooling (MAVC) on the quality of three different leafy cabbages [J]. LWT - Food Science and Technology, 2018, 94, 190-197
- [28] Cano M P, Ancos B D, Lobo G. Peroxidase and polyphenoloxidase activities in papaya during postharvest ripening and after freezing/thawing [J]. Journal of Food Science, 1995, 60(4): 815-817
- [29] Holzwarth, Korhummel S, Carler R, et al. Evaluation of the effects of different freezing and thawing methods on color, polyphenol and ascorbic acid retention in strawberries (*Fragaria ananassa* Duch.) [J]. Food Research International, 2012, 48(1): 241-248