

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定食品中的二氧化硫含量

孙亚南, 万旭刚, 游云, 孙小鹏, 林津, 周蕊, 耿雅雯, 周陶鸿*

(湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 国家市场监督管理总局重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 湖北时珍实验室, 湖北武汉 430075)

摘要: 为了解决复杂基质食品中二氧化硫含量测定基质干扰大, 难以精准测定的问题, 建立基于高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱串联(High Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, HPLC-ICP-MS/MS)的二氧化硫测定新方法, 通过实验确定最佳二氧化硫检测目标物、碰撞池气体流量等实验参数, 同时对甲醛吸收液质量浓度、进样体积、流动相 pH 值及其浓度、流动相流速等实验条件进行优化。结果表明, 在 0.0~20.0 mg·L⁻¹ 范围内, 待测物响应信号与二氧化硫浓度呈现良好线性关系($R^2=0.999\ 9$), 背景等效浓度(BEC)为 7.4 μg·L⁻¹, 检出限为 3 mg·kg⁻¹, 定量限为 9 mg·kg⁻¹。该法可实现对葡萄酒、酱腌菜和果脯类中的二氧化硫残留量的准确测定, 以酵母抽提物为基质的不同浓度样品加标回收率在 93.0%~105.9% 之间, 相对标准偏差(RSD)均低于 5%。该方法有效克服复杂基质干扰、缩短检验时长, 着重增强方法的适用性、准确性以及灵敏度, 实现食品中二氧化硫残留的精准测定, 为日常监管提供高效、便捷的技术支持, 助力构建更完善的食品安全保障体系。

关键词: 液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪; 二氧化硫; 香菇; 酵母抽提物

文章编号: 1673-9078(2026)7-256-262

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.7.0648

Determination of Sulfur Dioxide Content in Food using High-performance Liquid Chromatography-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SUN Yanan, WAN Xugang, YOU Yun, SUN Xiaopeng, LIN Jin, ZHOU Rui, GENG Yawen, ZHOU Taohong*

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food, State Administration for Market Regulation, Hubei Shizhen Laboratory, Wuhan 430075, China)

Abstract: A new method for sulfur dioxide determination based on high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS/MS) was established to solve the problems of significant matrix interference and difficulty in accurately measuring sulfur dioxide content in complex-matrix foods. Experimental parameters, such as the optimal target analyte for sulfur dioxide detection and gas flow rate in the collision cell, were determined through testing. Additionally, the experimental conditions, including the mass concentration of formaldehyde absorption solution, injection volume, mobile phase

引文格式:

孙亚南, 万旭刚, 游云, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定食品中的二氧化硫含量[J]. 现代食品科技, 2026, 42(7): 256-262.

SUN Yanan, WAN Xugang, YOU Yun, et al. Determination of sulfur dioxide content in food using high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(7): 256-262.

收稿日期: 2025-05-09; 修回日期: 2025-06-24; 接受日期: 2025-06-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1602005); 湖北省重点研发计划项目(2024BBA002)

作者简介: 孙亚南(1994-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: 1245569851@qq.com

通讯作者: 周陶鸿(1980-), 男, 高级工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: zthmail@163.com

pH value and concentration, and mobile phase flow rate, were optimized. The results showed a strong linear relationship between the analyte response signals and sulfur dioxide concentration over the range of 0.0–20.0 mg·L⁻¹ ($R^2 = 0.999\ 9$). The background equivalent concentration (BEC) was 7.4 μg·L⁻¹, detection limit was 3 mg·kg⁻¹, and quantification limit was 9 mg·kg⁻¹. This method can accurately determine the amount of residual sulfur dioxide in wine, pickled vegetables, and dried fruits. The recovery rates of spiked samples with different concentrations using yeast extract as the matrix ranged from 93.0% to 105.9%, with relative standard deviations (RSD) below 5%. This method can overcome complex-matrix interference and shorten the inspection time. Enhancing the applicability, accuracy, and sensitivity of this method can facilitate the precise determination of sulfur dioxide residues in food, thereby providing efficient and convenient technical support for routine supervision and helping to build a more comprehensive food safety assurance system.

Key words: high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry; sulfur dioxide; shiitake mushroom; yeast extract

二氧化硫(SO₂)及其衍生物(如亚硫酸盐)作为食品工业中重要的漂白剂、防腐剂和抗氧化剂,在干制果蔬、酒类及蜜饯加工中不可或缺^[1-4]。但其功能性与健康风险并存,过量摄入SO₂可诱发呼吸道损伤、过敏性休克及代谢紊乱,国际癌症研究机构(IARC)更将其列为3类致癌物^[5]。亚硫酸盐与食品基质中的醛类、糖类形成羟甲基磺酸盐等不可逆加合物,导致真实含量难以准确测定^[6]。现行国标方法(GB 5009.34-2022)虽采用酸蒸馏-滴定法和离子色谱法,但在复杂基质检测中仍存在显著局限^[7]:酸蒸馏法易诱导香菇等样品中还还原性较强的挥发性含硫化合物随二氧化硫一同馏出,出现结果虚高的现象^[8]。此外,现有方法缺乏系统化的质控标准,且样品需严格避光低温保存,进一步制约了方法的可靠性与适用性。

近年来,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)凭借其超高灵敏度、多元素同步分析能力,逐渐成为食品污染物检测的新兴技术^[9]。但其对硫元素的检测受限于硫的高第一电离能(10.36 eV)及多原子离子干扰,如¹⁶O₂⁺(m/z 32)、¹⁴N¹⁶O⁺(m/z 30)、¹²C¹⁶O⁺(m/z 28)等^[10]。因此,关于ICP-MS用于二氧化硫检测的方法鲜有报道。

液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-ICP-MS/MS)结合了LC的高分离能力和ICP-MS/MS的高灵敏度与多元素检测能力,广泛应用于复杂基质中痕量元素的定性与定量分析^[11-13]。碰撞/反应池技术(CRC)中的氧气模式在ICP-MS/MS中可消除会产生质谱干扰的多原子离子,特别是针对高电离能元素(如S、P、Si等)的分析,能显著降低待测元素的背景等效浓度(BEC)^[14]。在HPLC-ICP-MS/MS联用的氧气模式下,硫与氧气反应生成硫氧化物离子(S⁺→SO⁺),其质荷比(m/z 48)远离多原子离

子干扰区域,避免多原子离子干扰,有效提高检测的选择性。同时,由于SO⁺具有较高的生成效率和稳定性,且SO⁺的信号强度远高于S⁺,能够显著提高硫的检测灵敏度,获得较低的检出限。

本研究提出一种基于HPLC-ICP-MS/MS的二氧化硫测定新方法:以甲醛吸收液为提取剂,通过与亚硫酸盐结合形成羟甲基磺酸盐加合物,有效抑制亚硫酸盐的氧化,以稳定亚硫酸盐形态^[15];通过阴离子交换色谱柱使SO₂与干扰物分离;利用碰撞/反应池(CRC)氧气模式将硫离子(S⁺, m/z 32)转化为硫氧化物离子(SO⁺, m/z 48),有效规避多原子离子质谱干扰并提升灵敏度。本研究通过联用技术与反应路径优化,为复杂基质食品中微量SO₂的精准检测提供了高效、稳定的解决方案,亦为高电离能元素分析提供了普适性方法学参考。

1 材料与方法

1.1 主要设备与试剂

酵母抽提物,安琪酵母股份有限公司;香菇、酱腌菜、果脯和葡萄酒均在市场随机购买,并按照标识储存;无水亚硫酸氢钠(纯度≥99.9%),麦克林化学试剂有限公司;硝酸铵(纯度≥98.6%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇、乙腈(色谱纯),美国Fisher chemical公司;氨水、盐酸、甲醛(质量分数37%)、甲基红、质量分数30%过氧化氢,国药集团化学试剂有限公司;0.1 mol·L⁻¹氢氧化钠标准溶液,深圳市博林达科技有限公司。

1260/8900型液相色谱串联配有碰撞/反应池技术(CRC)的电感耦合等离子体质谱仪,美国Agilent公司;PURELAB Chorus1超纯水仪,英国ELGA公司;ST109C全自动二氧化硫分析蒸馏仪,济南盛泰电子科

技术有限公司; SB25-12DTS 双频超声波清洗机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; MultiVortex 多样品涡旋混合器-12 位涡旋仪, 广州得泰仪器科技有限公司; 827 pH Lab pH 计, Metrohm 瑞士万通; 5810R 高速离心机, 德国 eppendorf 公司。

1.2 样品前处理

对于水溶性的复杂基质固体样品, 准确称取 0.1 g (液体样品移取 1 mL) 于 50 mL 离心管中, 加入质量分数 0.4% 的甲醛吸收液并定容至 10 mL, 充分混匀后超声提取 20 min, 在 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 5 min, 取上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜, 待测。同时做空白实验。

对于非溶解性样品, 准确称取 1 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 质量分数 0.4% 的甲醛吸收液, 充分混匀后超声提取 20 min, 在 $8\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 5 min, 取上清液过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机滤膜, 待测。同时做空白实验。

在进行方法比对实验时, 依照 GB 5009.34-2022 食品安全国家标准《食品中二氧化硫的测定》中第一法(简称国标法)的实验步骤对样品进行充氮酸蒸馏 1.5 h 处理, 以质量分数 3% 过氧化氢作为吸收液, 最后用氢氧化钠标准溶液进行滴定计算得出二氧化硫的含量, 并与该方法测定结果进行比对。

1.3 标准溶液配制

标准储备溶液: 准确称取 0.162 4 g 无水亚硫酸氢钠于 100 mL 容量瓶中, 用质量分数 0.4% 甲醛溶液溶解并定容至刻度, 得到 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准储备溶液(以 SO_2 计), 用质量分数 0.4% 甲醛溶液分别稀释 10 倍和 100 倍得到质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准中间液 I 和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准中间液 II。系列标准溶液: 分别移取适量中间液 I 和中间液 II 配制亚硫酸盐系列标准溶液, 用于后续实验。

1.4 仪器检测条件

高效液相色谱条件: CNW Sep AX 阴离子交换型色谱柱 ($4.0\times 250\text{ mm}$, $10\text{ }\mu\text{m}$); 柱温 $30\text{ }^\circ\text{C}$; 流动相 A 为甲醇+乙腈 (6:4, 体积比)、B 为硝酸铵溶液 ($60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值 7.0), 等度洗脱 5% A+95% B, 流量为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样体积为 $50\text{ }\mu\text{L}$ 。由于香菇基质过于复杂, 持续会有杂质峰洗脱出来, 防止影响后续样品的测定, 设置香菇样品的采集时间为 20 min, 而其他样品在 8 min 内可以洗脱完全, 且与香菇目标

峰的保留时间保持一致。

ICP-MS/MS 条件: 选择氧气作为反应气体在碰撞/反应池 (CRC) 中与硫离子发生反应, 从而减少多原子离子的质谱干扰; 射频功率 $1\,550\text{ W}$, 雾化气流量 $0.75\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 雾化室温度 $2\text{ }^\circ\text{C}$, 等离子体气流量 $15.0\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 辅助气体流量 $0.9\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 第四种气体流量 (氧气) 60%; 目标监测元素为 SO^+ ($m/z\ 48$)。

1.5 数据处理

采用 MassHunter 4.5 软件进行数据采集; Origin 和 GraphPad Prism 软件进行图谱绘制; Excel 软件进行数据统计分析, 并对图表进行结果分析。

2 结果与讨论

2.1 测试条件和参数探究

在氧气模式下, 硫 (S) 与氧气反应可生成单氧化物离子 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ($m/z\ 48$)、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ($m/z\ 50$) 和双氧化物离子 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ ($m/z\ 64$)、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$ ($m/z\ 66$) 四种氧化物离子。利用亚硫酸盐标准溶液在相同质谱条件下对四种不同质荷比的硫氧化物离子进行质谱扫描, 结果如图 1, 无论是信号强度还是背景干扰消除方面, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ($m/z\ 48$) 均表现出优于另外三种质荷比的硫氧化物离子。这主要与 ^{32}S 的高天然丰度、 $m/z\ 48$ 区域的低干扰风险以及单氧化物离子 (SO^+) 的高生成效率有关, 使得 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ($m/z\ 48$) 的检测信号强度增强的同时多原子离子干扰减少, 从而能够有效提高二氧化硫的检测灵敏度和信噪比。故选择 SO^+ ($m/z\ 48$) 作为二氧化硫的检测目标物。

2.1.1 碰撞池气体流量优化

碰撞池气体流量对减少质谱干扰、提高信噪比 (S/N) 和检测灵敏度至关重要。使用 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚硫酸盐标准溶液对氧气模式下碰撞池气体流量进行系统优化, 结果如图 1a 所示, 随着碰撞池氧气流量的增加, 硫氧化物离子 SO^+ 的信号强度和背景等效浓度 (BEC) 均呈现先升高后趋于缓慢下降趋势, 这是由于氧气流量过高时, 硫离子与过量的氧气分子碰撞后能量损失增加, SO^+ 的产率降低^[16]。当氧气流量增至 60% 时, 在满足较高 SO^+ 信号强度的同时 BEC 显著降低, 有效减小仪器背景干扰。综合 SO^+ 检测信号强度与灵敏度和 BEC 的影响, 设定碰撞池气体流量为 60%, 可以满足酵母抽提物和香菇等复杂基质食品中二氧化硫的测定要求。

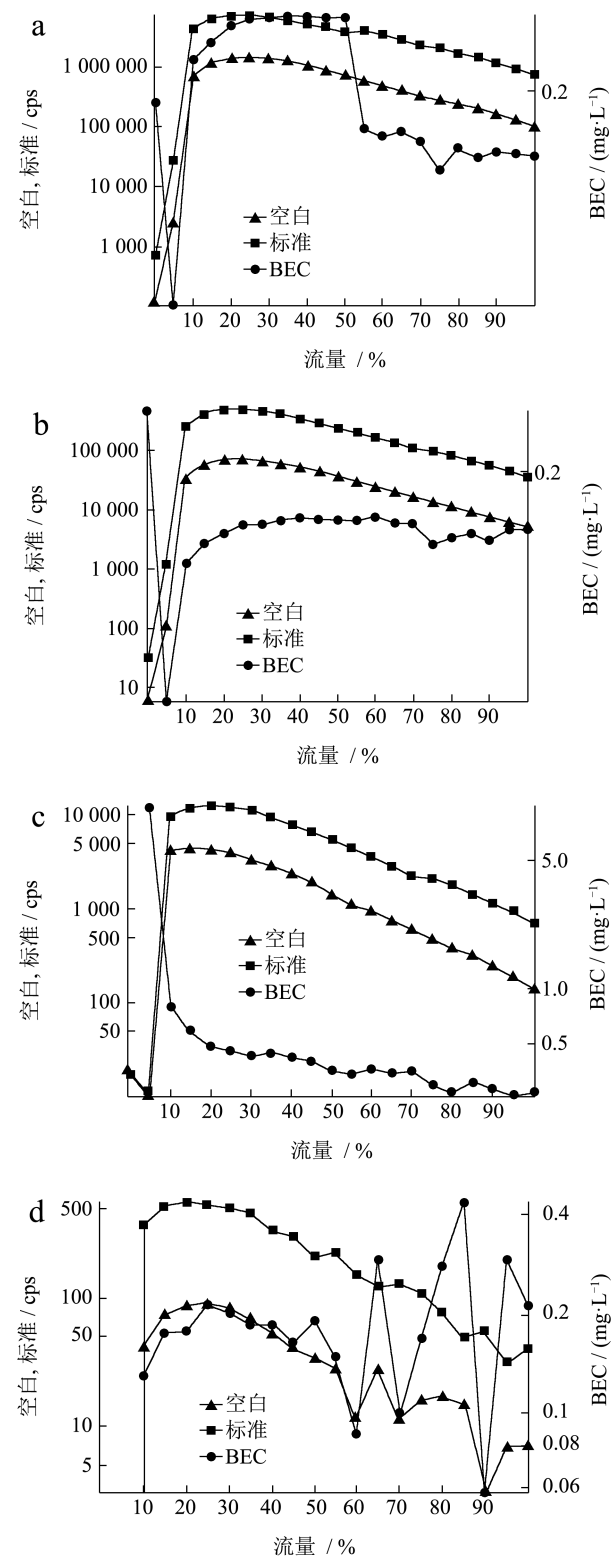


图 1 碰撞池气体流量优化图

Fig.1 Optimization diagram of gas flow rate in collision cell

注：硫氧化物离子质荷比 (a) 32->48；(b) 34->50；
(c) 32->64；(d) 34->66。

2.1.2 甲醛吸收液及其浓度的选择

研究表明甲醛溶液可有效吸收二氧化硫，并与其结合生成稳定的羟甲基磺酸加成物并保持其硫形态，从而起到固定二氧化硫的作用^[17]。为探究提取剂中甲醛质量浓度对实际样品中二氧化硫提取效率的影响，以亚硫酸盐标准溶液（2 μg·mL⁻¹，以 SO₂ 计）分别考察质量分数 0.05%、0.2%、0.4%、0.8%、1%、2% 的甲醛吸收液对二氧化硫测定结果的影响，每个质量分数平行测定 3 次，得到图 2 所示甲醛吸收液质量浓度与 SO⁺ 信号强度的关系图。图 2 表明，不同浓度的甲醛均能有效稳定二氧化硫防止其氧化，使 SO⁺ 呈现较好的响应信号，当甲醛吸收液质量分数达到 0.4% 时，对应的响应信号最强。虽然大部分数食品中存在内源性甲醛，但其本底值相较于 0.4% 基本可忽略不计^[18-20]。故而本文将质量分数 0.4% 确定为甲醛吸收液的最佳质量分数。

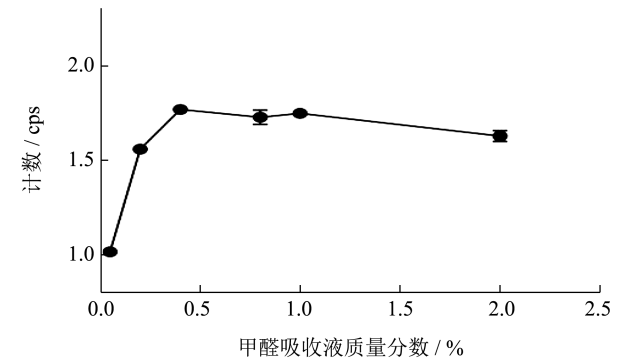


图 2 甲醛吸收液浓度与 SO⁺ 信号强度关系图

Fig.2 Relationship between formaldehyde absorption solution concentration and SO⁺ signal intensity

2.1.3 流动相的优化

流动相的浓度和 pH 值是确保二氧化硫能够高效分离和准确测定的关键因素^[21]。为获得最佳的色谱分离效果和质谱检测灵敏度，减少杂质干扰，对流动相的浓度和 pH 值进行优化。

针对流动相的 pH 值，实验分别考察了 pH 值为 5.0、7.0 和 9.0 时目标待测物的出峰情况，结果如图 3a 所示，流动相为酸性或碱性时均会导致 SO⁺ 的信号强度显著降低。当 pH 值为 7.0 时，SO⁺ 的信号达到最强且色谱峰形尖锐对称。因此，pH 值 7.0 被确定为最佳条件。此外，对 20 mmol·L⁻¹ 至 100 mmol·L⁻¹ 浓度范围内的硝酸铵溶液进行考察如图 3b，结果表明，随着硝酸铵浓度的增加，SO⁺ 的响应信号明显增强且保留时

间逐渐缩短, 色谱峰形更加尖锐。当硝酸铵浓度达到 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 目标峰在保持响应最强、峰型最佳的同时相较于高浓度具有更好的分离度, 从而有效避免与其他干扰物质的共洗脱现象。因此, 本实验选择 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为硝酸铵溶液最佳浓度, 以最大限度地提高质谱检测的灵敏度和准确性。

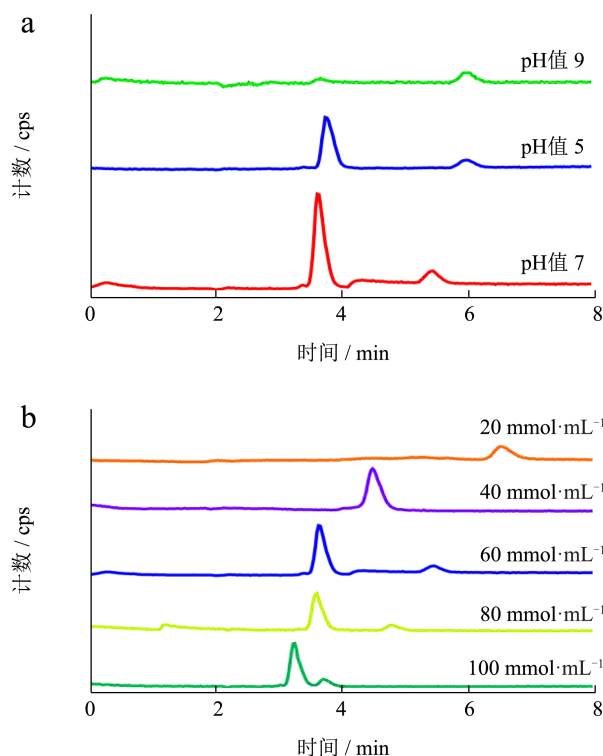


图3 不同浓度和 pH 色谱流动相的液相色谱图

Fig.3 Liquid chromatograms of mobile phases with different concentrations (b) and pH (a)

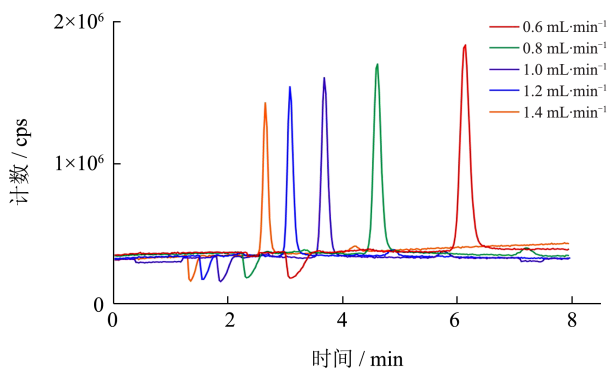


图4 不同流速对应的色谱图

Fig.4 Chromatograms formed at different flow rates

2.1.4 流速优化

基于对酵母抽提物等含硫物质较高的样品中存在多种硫形态和其他杂质可能会对目标峰的分离和定量产生一定干扰的考虑, 本文对液相色谱的流速进行考察, 比较流速 0.6 、 0.8 、 1.0 、 1.2 、 $1.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的分

离效果。结果如图4所示, 随着流速的增大, 二氧化硫对应检测目标 SO^+ 的色谱峰保留时间缩短, 色谱峰形更加尖锐, 分离效率显著提高。当流速低于 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 色谱峰形出现轻微展宽, 分析时间显著延长, 导致实验效率降低; 而当流速高于 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 虽然分析时间缩短, 但也伴随信号强度的减弱。综合平衡二氧化硫测定结果的准确性和灵敏度以及实验效率, 设定色谱端的流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.1.5 进样体积的选择

色谱分析过程中, 进样量过小可能导致目标物信号强度不足, 影响检测灵敏度; 进样量过大可能导致色谱峰展宽, 分离效果降低, 同时基质效应增加, 影响检测的准确性^[22]。为提高方法灵敏度和准确性, 对进样体积进行优化, 结果如图5所示, 随着进样体积的成倍增大, 色谱峰形更加尖锐对称, 且 SO^+ 的信号强度显著增强, 当进样体积达到 $100 \mu\text{L}$ 时, 短时间内流动相减少而标液基体占主体, 致使出峰时间发生轻微偏移。基于实际样品复杂基质的特性, 当大体积进样时, 产生的基质效应会严重影响检测结果, 同时也存在色谱柱过载的风险。为保证较高灵敏度和准确性的同时减小基质效应, 选择 $50 \mu\text{L}$ 为最佳进样体积。

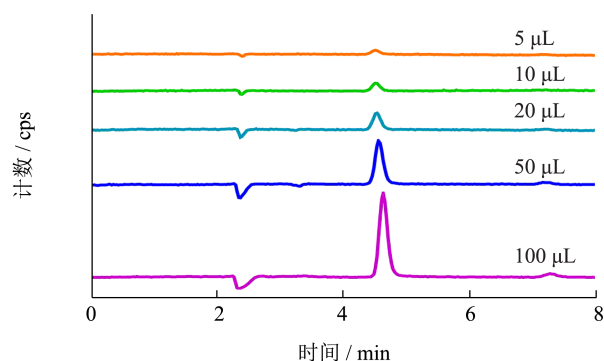


图5 不同进样体积的液相色谱图

Fig.5 Liquid chromatograms of different injection volumes

2.2 标准曲线和检出限

配制二氧化硫标准系列溶液进行标准曲线绘制, 结果表明二氧化硫在 $0\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内与 SO^+ 信号强度呈现良好的线性关系, 其线性方程为 $y=2\ 063.148\ 4x+15\ 322.643\ 0$, $R^2=0.999\ 9$, $\text{BEC}=0.007\ 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, x 对应二氧化硫浓度, y 表示 SO^+ 的响应值。分别以三倍信噪比 ($\text{S/N}=3$) 和十倍信噪比 ($\text{S/N}=10$) 计算方法检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 得到 $\text{LOD}=3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{LOQ}=9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。上述结果表明该方法在具有较高灵敏度和良好线性范围的同时具有较低的背景干扰, 适用于二氧化硫的痕量分析。

2.3 方法准确度和精密度试验

以不含二氧化硫的酵母抽提物样品作为空白基质，分别做 10 mg·kg⁻¹ 和 100 mg·kg⁻¹ 两个浓度的加标试验，按照 1.2 的实验过程进行样品处理，每个加标浓度平行测定 7 次，结果见表 1。通过计算得到 10 mg·kg⁻¹ 时的加标回收率范围为 93.0%~102.0% 之间，相对标准偏差（RSD）为 4.33%；100 mg·kg⁻¹ 加标的回收率在 94.8%~105.9% 范围内，RSD 为 3.78%。该方法的回收率和变异系数均符合 GB/T 27404-2008 中关于实验室检测方法确认的技术要求^[23]。

表 1 不同加标浓度的回收率及精密度
Table 1 Recovery rate and precision of different spiked concentrations

	添加量 10 mg·kg ⁻¹			添加量 100 mg·kg ⁻¹		
	实测值/ (mg·kg ⁻¹)	回收 率/%	RSD/%	实测值/ (mg·kg ⁻¹)	回收 率/%	RSD/%
1	9.33	93.30		102.10	102.10	
2	9.91	99.10		101.74	101.74	
3	10.19	101.90		99.25	99.25	
4	9.42	94.20	4.33	105.91	105.91	3.78
5	9.70	97.00		97.50	97.50	
6	10.14	101.40		94.81	94.81	
7	9.08	90.80		103.79	103.79	

2.4 方法比对

分别使用本方法与国标法对葡萄酒、酱腌菜、果脯和香菇四类实际样品进行测定结果比对，结果见表 2。由表可知，两种方法在葡萄酒、酱腌菜及果脯类样品的二氧化硫残留量测定中呈现高度趋近性（相对偏差≤5%），表明该方法对上述食品基质的二氧化硫检测具有普适性。对于香菇而言，两种方法的测定结果相差较为显著。有研究表明，香菇中含有多多种含硫氨基酸、含硫挥发性化合物以及醇类和醛类^[24-30]，在应用国标法进行测定时，蒸馏过程会促进香菇中含硫氨基酸向二氧化硫的转化，而含硫挥发性化合物和挥发性醛类、醇类在过氧化氢吸收液的作用下氧化成相应的酸性物质，以及蒸馏过程中酸性挥发物质，均会增加氢氧化钠滴定液的消耗，从而导致二氧化硫测定结果偏高^[31]，这是国标法测定香菇等食用菌中二氧化硫时一直存在的问题，也成为研究人员探索方法改进的方向^[32]。相较于国标方法中蒸馏步骤带来的耗时长且实际操作中难以实现大批量检测，本方法在大批量样品测定方面展现了独特优势，能够有效提高检测效率。

表 2 两种方法结果比较表

Table 2 Comparison of results between two methods

样品名称	国标法结果/(mg·kg ⁻¹)	本方法结果/(mg·kg ⁻¹)
葡萄酒 1 #	38.12	36.53
葡萄酒 2 #	26.60	27.04
葡萄酒 3 #	45.05	43.81
酱腌菜 1 #	ND	ND
酱腌菜 2 #	ND	ND
酱腌菜 3 #	13.87	14.72
果脯 1 #	28.71	28.36
果脯 2 #	ND	ND
果脯 3 #	21.74	20.24
香菇 1 #	27.52	19.52
香菇 2 #	39.44	12.34
香菇 3 #	51.63	33.82

注：ND 表示未检出，即测定结果低于定量限。

3 结论

本研究基于碰撞 / 反应池氧气反应模式下硫与氧气反应生成硫氧化物离子 SO⁺ (*m/z* 48)，建立了针对食品中二氧化硫含量的 HPLC-ICP MS/MS 高效检测方法。通过研究分析硫元素与氧气反应生成 SO⁺ (*m/z* 48) 的质谱行为，优化了色谱分离条件和质谱检测参数，实现了对二氧化硫的高选择性、高灵敏度检测，方法检出限达 3 mg·kg⁻¹，定量限为 9 mg·kg⁻¹，背景等效浓度低至 7.40 μg·L⁻¹。该方法虽与 GB 5009.34-2022 规定的检出限和定量限相当，但简单高效、准确性高，可有效避免复杂基质样品尤其是富含醇、醛、巯基、硫氨基酸等样品中其他干扰物质的影响，实现对样品中二氧化硫的高效分离和准确定量分析，最大限度减少由挥发性酸和含硫化合物导致的误判情况，显著提高检测准确性、灵敏度以及抗干扰能力。相较于传统方法，本方法在检测性能和检测效率上均表现出显著优势，不仅为食品中二氧化硫的检测提供了新的技术方案，也为其他含硫化合物的分析研究提供了新的思路和方法学参考，在食品安全监测领域具有重要的应用价值和发展潜力。值得注意的是，针对香菇等特殊基质的检测仍需进一步探究和优化。

参考文献

[1] 蔡洁,罗琳,刘栩晔,等.二氧化硫在食品中的应用情况及安全现状概述[J].食品工业,2025,46(1):199-204.

[2] CHEN Y, GUO Z, HUANG X, et al. Portable field detection device based on Por-COF-MF for the determination of SO₂ in wine [J]. Microchemical Journal, 2025, 214: 113961.

- [3] CARLOS K S, DE J L S. Determination of sulfite in food by liquid chromatography tandem mass spectrometry: collaborative study [J]. Journal of AOAC International, 2017, 100(6): 1785-1794.
- [4] ZHONG Z, LI G, ZHU B, et al. A rapid distillation method coupled with ion chromatography for the determination of total sulphur dioxide in foods [J]. Food Chemistry, 2012, 131(3): 1044-1050.
- [5] 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.
- [6] ESPINOSA M, LANCIKI A. A simplified method to determine total sulphite content in food and beverages via ion chromatography [J]. LCGC International, 2020, 16(2): 12-16.
- [7] 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.
- [8] 覃志高,张倩勉,李如栋,等.基于香菇中二氧化硫天然本底成因对其栽培技术与法定检测方法的建议[J].食品安全质量检测学报,2019,10(8):2356-2363.
- [9] 许萍,柴爽爽,陈铭学,等.电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS)混合模式同时测定土壤中7种重金属元素[J].中国无机分析化学,2023,13(6):543-548.
- [10] TAKAHASHI J,安捷伦科技.采用8800 ICP-MS/MS测定超纯半导体级硫酸中的难分析元素[Z].安捷伦ICP-MS应用简报,出版号5991-2819CHCN, 2013.
- [11] ÉRICA B, ANE C, GEVANY DE P, et al. Optimization of methodology for determination of inorganic chromium species in sewage sludge samples by HPLC-ICP-MS/MS [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2020, 31(12): 2491-2499.
- [12] 嘉昕,袁野.HPLC/ICP-MS在环境样品的痕量元素形态分析中的应用分析[J].环境与发展,2019,31(12):144,146.
- [13] 周闰,孟元华,曹修玉,等.高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定PM2.5中硒形态[J].环境监测管理和技术,2023,35(6):57-60.
- [14] W OLESIK J, R JONES D. Strategies to develop methods using ion-molecule reactions in a quadrupole reaction cell to overcome spectral overlaps in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006, 21(2): 141-159.
- [15] ROBBINS K S, SHAH R, MACMAHON S, et al. Development of a liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of sulfite in food [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(21): 5126-5132.
- [16] ZHU Y, KITAMAKI Y, KATO M, et al. Determination of sulfur in bio-samples by ICP-QMS/QMS with an ORC [J]. Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques, 2015, 58(6): 282.
- [17] 林妮,林起辉,张建莹,等.全自动间断化学分析仪测定食品中的二氧化硫[J].食品科技,2024,49(6):322-327.
- [18] BOKTHIER M R, MONAYEM H, PROBHA M K, et al. An update on formaldehyde adulteration in food: sources, detection, mechanisms, and risk assessment [J]. Food Chemistry, 2023, 427: 136761.
- [19] 陈果,汪敏,马雪丰,等.食品中甲醛本底值分析及含量检测[J].广州化工,2022,50(14):122-125.
- [20] ROSADOI V, LANGEVIN F, CROSSAN P G, et al. Formaldehyde catabolism is essential in cells deficient for the Fanconi anemia DNA-repair pathway [J]. Nature Structural & Molecular Biology, 2011, 18(12): 1432-1434.
- [21] YOSHIKAWA K, UEKUSA Y, SAKURAGAWA A. Determination of sulphite in wines using suppressed ion chromatography [J]. Food Chemistry, 2015, 174: 387-391.
- [22] REN D B, YANG Z H, LIANG Y Z, et al. Effects of injection volume on chromatographic features and resolution in the process of counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1277: 7-14.
- [23] GB/T 27404-2008,实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
- [24] 朱华玲,班立桐,戴建良,等.我国鲜香菇二氧化硫残留超标问题的现状、原因及建议[J].中国食用菌,2022,41(12):1-4.
- [25] 田义明,徐纯,杨桥,等.干燥方式对食用菌中二氧化硫含量的影响及内源性转化因素初探[J].食品工业科技,2025,46(5):248-254.
- [26] 连希希,孙佳宁,孙伶俐,等.不同方法提取香菇中挥发性成分的测定[J].中国酿造,2022,41(6):237-242.
- [27] 李文,杨焱,陈万超,等.不同干燥方式对香菇含硫风味化合物的影响[J].食用菌学报,2018,25(4):71-79.
- [28] BROSANAN J T, BROSANAN M E. The sulfur-containing amino acids: an overview [J]. The Journal of Nutrition, 2006, 136(6 Suppl): 1636S-1640S.
- [29] MELLIS A T, ALBERT L M, SITA A, et al. The role of glutamate oxaloacetate transaminases in sulfite biosynthesis and H₂S metabolism [J]. Redox Biology, 2021, 38: 101800.
- [30] WANG Y, ZHU X, BAO L, et al. Determination of exogenous sulfur dioxide in Shiitake mushroom based on gas liquid separation combined with ion chromatography [J]. Journal of Hygiene Research, 2025, 54(2): 286-290.
- [31] 安晶晶,王成涛,刘国荣,等.鲜香菇与干香菇挥发性风味成分的GC-MS分析[J].食品工业科技,2012,33(14):68-71.
- [32] SNEEDEN E Y, HARRIS H H, PICKERING I J, et al. The sulfur chemistry of shiitake mushroom [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(2): 458-459.