

葡萄酒中二氧化硫的几种检测方法对比

梁宏, 林燕奎, 王丙涛*, 王耀宇, 颜治, 王楼明, 申艳

(深圳出入境检验检疫局, 广东 深圳 518045)

摘要: 详细比较氧化法、蒸馏法、碘量法、盐酸副玫瑰苯胺法 4 种国标方法和流动注射法测定葡萄酒中二氧化硫残留量的影响因素和重复性, 并采用 5 种方法检测进口葡萄酒样品。结果显示: 不同方法的检测结果存在显著差异, 氧化法、蒸馏法和流动注射法的检测结果差异性较小($P > 0.05$), 碘量法和比色法的检测结果与其他几种方法的差异较大($P < 0.01$)。由于该 5 种方法存在检测和适用性的差异, 因此检测时应根据实际样品情况和检测要求选择合适的方法进行, 以减少因为方法不同引起的结果差异和评估错误。

关键词: 二氧化硫; 葡萄酒; 方法对比

Comparison of Several Determination Methods for Sulfur Dioxide in Wine

LIANG Hong, LIN Yan-kui, WANG Bing-tao*, WANG Yao-yu, YAN Zhi, WANG Lou-ming, SHEN Yan

(Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: To make a detailed comparison among the four national standard methods oxidation, distillation, iodine titration, hydrochloric pararosaniline and flow injection method, the factors the affect the determination of sulfur dioxide in imported wines by each of them and their repeatability were investigated. Significant differences existed among the results obtained using the different methods. The results obtained using the methods of oxidation, distillation and flow injection showed a small difference ($P > 0.05$), but differed greatly from those obtained using the other two methods ($P < 0.01$). Since the methods differ in suitability, the appropriate method should be carefully selected according to the specific details of samples and the requirements for the determination of sulfur dioxide to reduce determination errors.

Key words: sulfur dioxide; wine; comparison

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)04-0178-04

二氧化硫是国际上通用的葡萄酒添加剂, 具有防止葡萄酒氧化、防腐并保持葡萄酒香味的作用^[1]。但二氧化硫的残留量必须严格控制, 含量过高时会使葡萄酒产生如腐蛋般的难闻气味, 不仅影响葡萄酒的品质, 对人体的健康也会产生不良影响, 过量摄入时会对人体的胃肠有损伤, 长期饮用含过量二氧化硫的葡萄酒还会对肝脏造成损害, 使红细胞血红蛋白减少^[2]。因此, 葡萄酒中的二氧化硫含量属严格监控的检测项目。我国 GB 2758—2005《发酵酒卫生标准》^[3]及 GB 15037—2006《葡萄酒》^[4]均对葡萄酒中的总二氧化硫含量进行了规定, 即小于等于 250mg/L。

我国国家标准还详细规定了葡萄酒中二氧化硫残留量的检测方法, 有氧化法、直接碘量法、蒸馏法和盐

酸副玫瑰苯胺法(即比色法), 但在实际检测中却发现采用不同的检测方法得出的结果存在较大差异, 这就给结果判定带来一定困难, 可能存在误判现象。离子色谱法^[5-6]、流动注射法^[7]、高效液相色谱法^[8]、电位滴定法^[9]等测定二氧化硫含量的仪器分析方法精密度高、简单快捷, 可以大大减少化学方法带来的人为误差。但由于国标方法的不一致性, 目前仅见邹建宏等^[10]报道了蒸馏法、直接碘量法和盐酸副玫瑰苯胺法的区别, 还没有 4 种国标方法和仪器方法综合对比的研究报道, 这也给仪器方法的推广应用带来一定困难。本实验从 4 种国标方法对检测结果的影响因素进行探讨, 并与流动注射法进行综合对比分析, 讨论几种方法的干扰因素和适用性, 进而对葡萄酒中二氧化硫残留量的检测给出建议。

收稿日期: 2011-02-28

基金项目: 深圳出入境检验检疫局科技计划项目(SZ2008029)

作者简介: 梁宏(1969—), 男, 主管技师, 本科, 研究方向为食品理化检测。E-mail: 791460216@qq.com

* 通信作者: 王丙涛(1977—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为食品理化检测。E-mail: feedex168@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

各品牌白葡萄酒、红葡萄酒和起泡酒均采集自2010年深圳各口岸进口的葡萄酒。

CARY 300 紫外-可见分光光度计 美国 Varian 公司; Futura II 流动注射分析仪(配有120位三维自动进样器、24位数字化高分辨检测器和 Continuous Flow Manager v2 工作站) 法国 Alliance 公司。

1.2 方法

1.2.1 4种国标测定方法

GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》^[1]中的氧化法、直接碘量法; GB/T 5009.34—2003《食品中亚硫酸盐的测定》^[12]中的盐酸副玫瑰苯胺法、蒸馏法; GB/T 5009.49—2008《发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法》^[13]中的氧化法、直接碘量法、蒸馏法。

1.2.2 流动注射分析测定法

参照文献[14-15]的方法进行测定。样品在酸性条件下蒸馏,蒸馏液与甲醛及盐酸副品红反应生成红色络合物在560nm波长处检测。吸取样品并配制好相应的试剂后在流动注射仪上自动完成分析过程。

1.2.3 数据分析

对各种方法的检测结果进行统计,并采用 SPSS 13.0 统计分析软件进行批量实验数据的差异性分析。

2 结果与分析

2.1 方法的干扰因素

国标方法采用的均为常规化学方法,部分实验细节容易出现人为操作误差。如加入四氯汞钠后的放置时间、氧化法加热的温度、滴定终点的控制等,导致结果之间相差较大,方法的重复性也较差。为了更科学地体现不同方法的合理性和方法的差异,根据各种方法的操作步骤及其检测结果的重复性和稳定性,本实验对影响较大的几种因素进行讨论。

2.1.1 挥发酸和抽气量的影响

氧化法操作复杂,实验发现加热和抽气对氧化法的检测结果影响很大,其次是挥发酸的影响。国标方法规定氧化法抽气量为1.0~1.5L/min,抽气10min,两次测定结果的绝对值之差不得超过平均值的10%,但实际检测发现抽气量为1.5L/min时,得出的检测结果比抽气量为1.0L/min时显著升高,其绝对差值超过标准规定的10%误差范围。抽气时,葡萄酒中的挥发酸也一并抽取出来,这就导致二氧化硫的检测结果可能偏高。为此,先考察挥发酸带来的影响,以抵消因为抽气时间和抽气量增加带来的挥发酸干扰。实验检测的5个批次

的葡萄酒中,发现挥发酸对二氧化硫检测结果的影响在6~10mg/L之间,所占二氧化硫残留量的比例在2.2%~10.1%之间。

消除挥发酸对二氧化硫残留量测定的干扰后,分别将标准方法规定的抽气时间延长到20min,增加抽气量达到2.0L/min进行对比实验。结果发现抽气时间一定时,增加抽气量,检测结果显著升高,当设定抽气量相同时,增加抽气时间得到的检测结果也明显升高。采用 SPSS 统计软件进行分析也显示,抽气量和抽气时间对检测结果均有显著影响。但当抽气时间和抽气量达到一定程度时,检测结果趋于稳定,这说明在实际检测时,如果去除挥发酸的影响后,采用国标方法得到的结果有可能偏低。详细检测结果见表1。

表1 抽气时间和抽气量对二氧化硫检测的影响

Table 1 Effects of pump-down time and pumping speed on results of determination of sulfur dioxide

抽气量/(L/min)	抽气 10.0min			抽气 20.0min		
	1.0	1.5	2.0	1.0	1.5	2.0
检测结果/(mg/L)	84.0	97.0	107.0	99.0	109.0	110.0
	79.0	94.0	110.0	97.0	114.0	113.0
	82.0	102.0	109.0	98.0	106.0	105.0
	83.0	100.0	108.0	94.0	105.0	107.0
	85.0	98.0	113.0	101.0	108.0	109.0
	81.0	99.0	105.0	96.0	110.0	110.0
检测结果平均值/(mg/L)	82.3	98.3	108.7	97.5	108.7	109.0

2.1.2 VC的干扰

有些葡萄酒生产家在葡萄酒中添加VC以取代二氧化硫或者与二氧化硫同时使用防止香味物质氧化,保持葡萄酒的新鲜。由于与二氧化硫具有相似的还原性,因此在采用碘量法等氧化还原方法测定二氧化硫含量时,VC会产生一定程度的干扰。本实验向已知二氧化硫质量浓度为125mg/L的葡萄酒样品中加入不同浓度的VC基准物质来考察VC的存在对测定二氧化硫含量的影响,几种方法的实验结果(表2)显示,VC对直接碘量法的结果影响很大,VC质量浓度越高,干扰也越大。

表2 VC存在对二氧化硫检测的影响

Table 2 Effect of vitamin C on results of determination of sulfur dioxide

VC添加质量 浓度/(mg/L)	二氧化硫检测结果/(mg/L)				
	氧化法	碘量法	盐酸副玫瑰苯胺法	蒸馏法	流动注射法
0	120	128	118	123	122
50	120	136	119	123	125
100	121	145	120	124	121
200	122	168	121	125	126
300	121	182	119	125	124

2.2 检测效率比较

盐酸副玫瑰苯胺法在测定游离二氧化硫时取样后即可直接测定,但在测定总二氧化硫时,加入四氯汞钠后的放置时间要超过 72h,检测周期过长,不利于大批量样品的快速检测。氧化法装置复杂、操作繁琐、人为因素影响较大,实验发现不同人员检测结果差异较大。蒸馏法和直接碘量法快速简便,流动注射法采用仪器分析,取样后即可上机自动检测,自动配置标准曲线、自动稀释、自动清洗管路,大大节省人力物力,这 3 种方法均能做到快速检测。

2.3 差异性原因分析

葡萄酒中的 VC 及其他还原性物质消耗了部分用于滴定二氧化硫含量的碘标准溶液,从而使直接碘量法的最终检出结果偏高;在氧化法中,加热、抽气时间长短及抽气流量的大小都影响到检测结果,造成结果重现性不好,同时加热、抽气过程中把酒中的挥发酸一起抽进吸收瓶,增加了用于滴定的碱标准溶液消耗,使测得的结果重复性较差;在盐酸副玫瑰苯胺法中,浸泡的时间要达到 72h 以上,而二氧化硫被四氯汞钠吸收后生成的络合物在 24h 内比较稳定,实验也发现浸泡 72h 后再测得的结果比其他 3 种方法都偏低,这可能与生成的络合物稳定性有关,也可能与标准溶液的时效性有关;流动注射法操作简便,直接取样上机即可,所有试剂均由仪器控制自动添加,避免了人为误差,稳定性和重复性也比其他方法有优势。

2.4 实际样品检测

表 3 5 种方法测定葡萄酒中二氧化硫含量的检测结果

Table 3 Comparison of results obtained for the determination of sulfur dioxide in red and white wines using different methods

样 品 号	红葡萄酒/(mg/L)					白葡萄酒/(mg/L)				
	氧化 法	碘量 法	比色 法	蒸馏 法	流动 注射法	氧化 法	碘量 法	比色 法	蒸馏 法	流动 注射法
1 [#]	145	240	160	153	197	107	107	100	106	105
2 [#]	90	95	58	88	91	83	90	56	85	88
3 [#]	115	119	88	118	116	105	111	76	103	102
4 [#]	105	117	93	103	106	222	220	144	172	194
5 [#]	139	151	126	135	138	149	178	134	134	160
6 [#]	92	99	80	90	95	158	176	140	149	158
7 [#]	63	70	58	60	66	92	100	76	90	89
8 [#]	53	62	56	50	58	233	239	190	226	241
9 [#]	97	105	91	100	95	295	310	278	300	302
10 [#]	110	118	105	112	114	245	253	218	248	246
11 [#]	126	131	114	120	125	47	58	45	50	56
12 [#]	120	128	118	123	121	62	66	60	63	64
13 [#]	198	221	190	171	205	278	290	266	280	281
14 [#]	96	103	80	96	97	238	258	208	245	250
15 [#]	140	133	111	122	124	110	119	105	113	121
16 [#]	108	104	81	89	91	30	35	31	31	32
17 [#]	178	260	206	198	247	59	65	55	60	60
18 [#]	132	135	104	121	138	180	187	170	178	182
19 [#]	140	133	111	122	124	235	240	191	211	229
20 [#]	209	250	217	201	216	137	154	120	139	157

采集进口红葡萄酒、白葡萄酒等共 40 份样品(含起泡葡萄酒和冰酒),分别采用 4 种国标方法和流动注射法进行检测,结果见表 3。

从表 3 可以看出,采用直接碘量法的检测结果普遍偏高,有 37 份样品的检测结果是几种方法中最高的,占到总数的 92.5%,这也与实验探讨结果相符合;盐酸副玫瑰苯胺法检测结果普遍偏低,占总数 85.0% 的检测结果是这几种方法中最低的。为了进一步比较各种方法之间的差异性,采用 SPSS 统计软件进行差异性分析,表 4 显示,氧化法、蒸馏法和流动注射法的检测结果相似度比较高($P > 0.05$),而直接碘量法和比色法的检测结果与其他几种方法的结果差异性较大($P < 0.01$)。

表 4 差异性统计分析结果

Table 4 Statistical differences among determination results obtained using different methods

P 值	氧化法	碘量法	比色法	蒸馏法
碘量法	0.008			
比色法	0.009	0.000		
蒸馏法	0.093	0.001	0.008	
流动注射法	0.251	0.000	0.000	0.110

2.5 方法的适用性

现有的葡萄酒卫生标准已经取消了游离二氧化硫项目,直接采用总二氧化硫来代替。从上述实验也可以看到,盐酸副玫瑰苯胺法和氧化法适合于游离二氧化硫的测定,在总二氧化硫测定时由于时间较长或者影响因素较多,重复性和稳定性不佳,盐酸副玫瑰苯胺法不仅检测周期长,而且标准溶液不稳定,实验所用氯化汞毒性强,苯胺为致癌物,考虑到尽量采用环保低毒无污染的试剂和实验人员的人身安全,建议尽量避免使用。直接碘量法虽然结果可能偏高,但比较适合于大批量样品的快速筛检。实验还发现蒸馏法特别适合于葡萄酒中高浓度二氧化硫的定量分析。流动注射法快速简便,自动化程度高,人为因素影响很小,重复性和稳定性好,既适用于单个样品检测又适合于大批量样品的快速定量分析。

3 结 论

通过几种方法的详细比较和实际样品检测,可以看出氧化法装置复杂、操作繁琐、受抽气量和挥发酸等多种因素干扰,建议谨慎采用;盐酸副玫瑰苯胺法检测周期长、标准溶液不稳定、实验所用试剂为强毒性和致癌物,建议尽量避免使用;蒸馏法的操作简便、重现性好、实验所用化学试剂安全无污染,特别适合于对超过国家标准限量的葡萄酒中高浓度二氧化硫含量的检测;直接碘量法操作方便、快速,适用于大批量葡

萄酒的快速筛选;流动注射法简便快捷,所有检测步骤均由仪器自动完成,可大大节省人力物力,适合于大批量葡萄酒中二氧化硫残留量的快速定量分析。因此,在实际样品检测时应根据样品情况和检测要求选择合适的方法,以减少因为方法不同引起的结果差异和评估错误。

参考文献:

- [1] 柳琪,滕葭,王磊,等. 二氧化硫与绿色食品葡萄酒贮藏稳定性关系的探讨[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(1): 146-150.
- [2] 方强,籍保平,乔勇进,等. 果酒中二氧化硫及其控制技术的研究进展[J]. 农业工程技术:农产品加工, 2008(2): 12-17.
- [3] GB 2758—2005 发酵酒卫生标准[S].
- [4] GB 15037—2006 葡萄酒[S].
- [5] 陈梅兰,范云场,叶明立,等. 离子色谱柱后衍生光度法检测食品中含硫的阴离子化合物[J]. 中国科学: B 辑: 化学, 2009, 39(8): 819-824.
- [6] KOCH M, KÖPPEN R, SIEGEL D, et al. Determination of total sulfite in wine by ion chromatography after in-sample oxidation[J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(17): 9463-9467.
- [7] THANH N T K, DECNOP W L G, KOK W T. Determination of sulphite in wine by flow injection analysis with indirect electrochemical detection[J]. Fresenius J Anal Chem, 1994, 349: 469-472.
- [8] 卫峰,陈明生,于玲,等. 高效液相色谱-荧光检测法测定葡萄酒中总亚硫酸盐[J]. 色谱, 1999, 17(6): 583-585.
- [9] 林军,胡群,叶敏芳,等. 葡萄酒中 SO₂ 残留量电位滴定检测方法的探讨[J]. 食品科学, 2008, 29(3): 380-382.
- [10] 邹建宏,乙小娟,刘强,等. 进口葡萄酒二氧化硫残留量检测标准和方法的探讨[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2001, 24(1): 17-18.
- [11] GB/T 15038—2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [12] GB/T 5009.34—2003 食品中亚硫酸盐的测定[S].
- [13] GB/T 5009.49—2008 发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法[S].
- [14] ALBERTO N A, CRISTINA M C M C, JOSÉ F C L, et al. Determination of SO₂ in wines using a flow injection analysis system with potentiometric detection[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(1): 168-172.
- [15] NAVARRRO M V, PAYÁN M R, LÓPEZ M A, et al. Rapid flow injection method for the determination of sulfite in wine using the permanganate-luminol luminescence system[J]. Talanta, 2010, 82(5): 2003-2006.