

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高職組 農業及生物科技科

佳作

091406

金“蒸”花的世界- 探討 SO₂ 的定量

學校名稱：國立員林高級農工職業學校

作者：	指導老師：
職二 黃鈺雯	林慧香
職二 江冠儀	蔡惠利
職二 鄧雅婷	
職二 許閔智	

關鍵詞：分光光度計、蒸餾還原比色法、通氣蒸餾
(Rankine) 法

摘要

金針乾製品以通氣蒸餾法檢測SO₂ 殘留量，但裝置複雜，操作步驟困難且費時。本研究目的以蒸餾『還原比色法』改良通氣蒸餾裝置，利用蒸氣直接冷凝代替通氮氣蒸餾，並以分光光度計定量，其原理利用還原型漂白劑與硫酸銅的呈色來定量。由實驗結果得知「紫試劑」可定性、做成pH1-14試紙，可檢測至0.02%~0.03%。蒸餾『還原比色法』檢測市面上金針乾製品二氧化硫殘留量結果發現，許多金針乾製品都遠超過限制殘留量(0.4g/Kg)，本實驗抽驗市面上六種乾製金針品，其不合格率佔83.3%。採用本實驗改良法設備檢測出的SO₂ 的殘留量顯示改良裝置確實可以快速檢測二氧化硫，其優點是定量裝置簡單，使蒸餾時間縮短、設備精簡、定量更準確，普通實驗室即可使用，雖然無法完全取代通氣蒸餾法，但仍可作為一般高中職學校在無氮氣裝置設備下，快速檢測金針乾製品二氧化硫殘留量用。

壹、研究動機

本省之乾製金針加工過程，常以亞硫酸鹽溶液浸泡，以增加鮮豔色澤，但會有二氧化硫(SO₂)殘留之害處，但是如何得知金針中所殘留SO₂過高呢，根據文獻，目前金針乾製品二氧化硫殘留量之檢測係採用通氣蒸餾法，但檢測裝置複雜，操作步驟繁雜且費時，等到檢驗結果出來，不知道已經危害多少人，所以我們嘗試研究出一種簡易方法來檢測金針中二氧化硫(SO₂)殘留，並判斷金針中是否有過量的二氧化硫(SO₂)殘留？

根據食品化學與實習-通氣蒸餾(Rankine)法，改良修正實驗設備，自製『還原比色法』，並經由數次實驗來修正改良蒸氣通路及設備管線、分別改變以紫高麗菜及伯特蘭(Bertrand)A液為接收液、改變加熱方式，以紫高麗菜液確定實驗可行性，再以伯特蘭(Bertrand)A液之硫酸銅與SO₂作用，利用SO₂的還原特性，將銅離子還原為紅棕色之亞銅離子，以分光光度計及標準檢量線，藉以檢驗出SO₂之殘留量，作成一個簡易、快速的方法，並與傳統測定方法做比較。

貳、研究目的

- 一、探討紫試劑簡易檢測法，由『紫試劑』初步判斷SO₂之殘留量。
- 二、改良通氣蒸餾(Rankine)法設備，自製『還原比色法』改良設備，以簡單之蒸餾裝置取代氮氣瓶及之通氣蒸餾裝備。
- 三、探討以改良之蒸餾『還原比色法』與分光光度計定量SO₂之殘留量。
- 四、檢測市面上的金針乾製品中SO₂的殘留量

叁、研究設備及器材

表一 儀器與器具

試管架 x 2	試管 x 32	錐形瓶 x 9
廣口瓶 x 3	燒杯 x 50	蒸發皿 x 26
定量瓶 x 7	刻度吸量管 x 9	吸球 x 7
pH計 x 2	吸管 x 10	分光光度計 x 2

表二 藥品

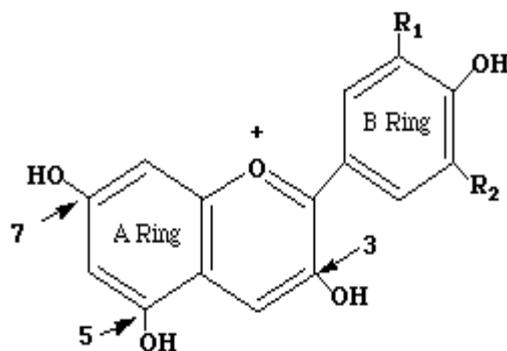
過氧化氫	高錳酸鉀	硫酸
磷酸	亞硫酸鈉	硫酸鈦
硫酸鈇	碘化鉀	酚酞
硫酸銅	溴酚藍指示劑	Bertrand(A液)
紫高麗菜	乾製金針	酒精

肆、研究原理與方法

一、研究原理

(一)花青素呈色原理

紫色高麗菜色素主要成分為花青素Anthocyanins)是水溶性色素，以配糖物(Glycoside)之結構存在植物細胞之液胞中，相當不穩定，易受氧化、抗壞血酸、pH溫度之影響而變色(林等，1990)。二氧化硫具有強還原力，可漂白花青素，且會改變其pH值。



圖一 花青素結構

(二)亞硫酸鹽殘留量之檢測分析原理

亞硫酸鹽其檢驗原理係於酸性下亞硫酸與對位玫瑰苯胺(p-rosanilin)、甲醛溶液反應生成紅色呈色物做為判斷是否有亞硫酸鹽(林，1990)。本研究以分光光度計來作定量改進滴定之終點判斷誤差，以簡單之蒸餾裝置取代實驗室缺乏之氮氣瓶，以紫高麗菜取代對位玫瑰苯胺等化學藥品。針農可以『紫試劑』初步先判斷是否含有二氧化硫殘留，若有超量之可疑再送檢，以改良之蒸餾『還原比色法』與分光光度計來作定量。

(三)伯特蘭(Bertrand)A液還原比色法檢測原理

藍色之硫酸銅(CuSO_4)溶液，食品成分中測定還原醣之A液，利用還原醣在鹼性條件下與重金屬鹽加熱時可將一定量重金屬還原，其中藍色之銅離子被還原為亞銅離子(林，1990)。

(四)通氣蒸餾法(蘭金氏法Rankine)檢測原理

目前金針乾製品二氧化硫殘留量檢測方法皆依據72年行政院衛生署食字第436953號公告之「食品中漂白劑之檢驗方法- 二氧化硫之檢驗暫行方法」，係採用通氣蒸餾法(行政院衛生署，1983)。其測定原理是試料經酸化及排除空氣後產生 SO_2 ，另外導入 N_2 或 CO_2 氣體，協助所產生之 SO_2 或 H_2SO_3 餾出，並排入於3%過氧化氫溶液中而形成亞硫酸(H_2SO_3)，在被氧化為硫酸(H_2SO_4)；最後以已知濃度之 NaOH 標準液測定所形成之 H_2SO_4 含量，再換算為 SO_2 含量(林，1990；馬，2007)。

通氣蒸餾法檢測裝置較複雜，操作步驟非常繁雜且費時，此外，檢測樣品之大小長度及採樣量、加熱時間、磷酸濃度皆會影響二氧化硫殘留量之檢測值(徐等，1994)，且通氣蒸餾法操作過程中檢測裝置接口處易洩露，造成檢測誤差，而使檢測值偏低，又檢測需要氮氣鋼瓶對於交通不便山區之金針產地造成些許不便(吳等，2001)。本實驗針對裝置設備之氣體接口處及供應氮氣二者缺失著手改良，並比造醋酸鉛法，經過多次實驗修正設備。

(五)醋酸鉛法檢測原理

試料經磷酸酸化後加以蒸餾，所產生之 SO_2 氣體以醋酸鉛溶液接收，將接受液以鹽酸酸化，並以澱粉為指示劑，使用0.2N碘標準溶液滴定亞硫酸之含量，換算成二氧化硫之含量(馬，2007)。

(六)金針乾製品二氧化硫殘留測定問題

新鮮金針不耐久藏，隔天即會腐敗，大多以加工乾製品供應全年所需。目前本省之乾製金針是以亞硫酸鹽溶液浸泡金針再以硫磺薰蒸而成以增加鮮豔色澤，但會有二氧化硫殘留之困擾。行政院衛生署抽檢結果顯示生鮮金針並未檢出二氧化硫殘留，但是乾製品部份計有84%檢測樣品之二氧化硫殘留量超過500 ppm (0.5 g/kg) 標準(吳，2001)，且大部份檢測樣品在2,000 ppm 以上，最高殘留量甚至達20,300 ppm。所以目前已將金針乾製品二氧化硫殘留量標準修訂為4,000 ppm (4.0g/kg)，並於八十八年五月十四日衛署食字第八八〇二七七二九號公告(吳，1998；吳，1999；吳，2001)。

二、研究過程或方法

實驗一 二氧化硫呈色檢定

(一)花青素呈色

- 1.配製0.01%~0.19%、0.1%~0.9%、1%~11%的 Na_2SO_3 溶液
- 2.紫高麗菜做成濾液供作檢液備用。
- 3.在亞硫酸鈉溶液(Na_2SO_3)中加入紫高麗菜(1：1)觀察呈色。

(二)紫試劑簡易檢測法

- 1.以pH計檢測pH 1 - 14時的呈色。
- 2.紫高麗菜+亞硫酸鈉0.3%在(5°C-55°C)溫度下的呈色、pH值。
- 3.亞硫酸鹽檢查(林，1990)：
 - (1)取檢液加試液A1ml及試液B4ml，混合30~35分鐘。
 - (2)空白試驗。
 - (3)取A、B試管分別注入檢液5~10ml，A試管加試液C1~2滴，B試管加試液D1~2滴。
- 4.自製的『紫』試劑 及簡易呈色檢測：
 - (1)濾紙浸紫高麗菜液，烘乾。
 - (2)配製金針溶液+0.01%-0.09% Na_2SO_3 。加入1：1的紫高麗菜汁觀察呈色變化。
- 5.對照實驗
 - (1)本實驗-金針溶液+ Na_2SO_3 (0.1%-0.09%)+紫試劑
 - (2)對照實驗：金針溶液+紫試劑(不含 Na_2SO_3)，以0.1N NaOH溶液或0.1N HCl溶液調整
 - (3)空白實驗：蒸餾水+紫試劑(不含 Na_2SO_3)，以0.1N NaOH溶液或0.1N HCl溶液調pH值
- 6.標準曲線及呈色樣本：
 - (1)測定最大波長。
 - (2)製作金針溶液+ Na_2SO_3 %(0.01%-0.3%)樣本及OD值標準曲線。
- 7.檢測金針乾製食品
 - (1)乾製金針泡水，加入紫試劑(1：1)，觀察呈色變化。
 - (2)檢測金針溶液之pH、OD值，三重複。

(三)伯特蘭(Bertrand)還原比色法

伯特蘭(Bertrand)A液 2ml，加入 Na_2SO_3 溶液(1：1)觀察呈色。

(四)其他

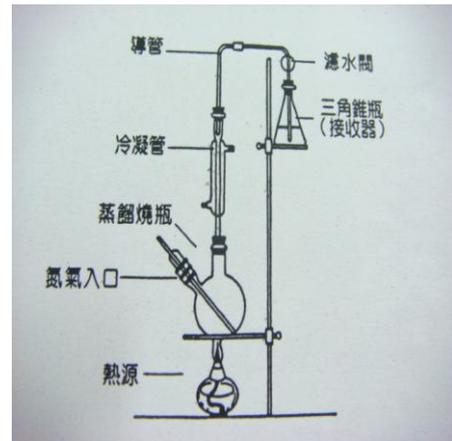
- 1.磷酸呈色法：加 25%磷酸溶液，觀察呈色。
- 2.孔雀綠：取 0.03%孔雀綠溶液 2mL 加入 0.01%~0.19%的 Na_2SO_3 溶液，觀察呈色。

實驗二 探討 SO_2 的殘留量

(一)傳統定量法的探討

1. 二氧化硫測定裝置法(林，1990；馬，2007)

- (1) 稱取試料 100 克加濃鹽酸 20ml 及 500mL 蒸餾水
- (2) 量取 50mL 3% H_2O_2 溶液，加入 2~3 滴溴酚藍指示劑，通入氬氣。
- (3) 加熱沸騰後緩慢加熱 30~60 分鐘
- (4) 蒸餾完成後，將殘留管內的二氧化硫用蒸餾水洗滌併入三角錐形瓶中
- (5) 使用 0.1N NaOH 標準液滴定至淡藍綠色為終點



圖二 二氧化硫測定裝置

2. 醋酸鉛法(馬，2007)(如圖三)

- (1) 稱取含漂白劑 20 克試料加水 100ml、25ml 25% 磷酸溶液。
- (2) 取 25ml 2% 醋酸鉛溶液置於接收器中。
- (3) 加熱至沸騰，30-60 分鐘。
- (4) 取下接收器，加入 6N HCl 溶液 20ml 及澱粉試液 1ml，以 0.02N 碘標準溶液滴定至藍色為終點。



圖三醋酸鉛改良法設備

(二) 自製蒸餾『還原比色法』設備之改良與探討

1. 蒸餾設備之改良

- (1) 改良『通氣蒸餾法』設備，採以簡便之一般蒸餾設備
- (2) 以醋酸鉛法蒸餾設備測試改良之可行性
- (3) 試料經磷酸酸化後加以蒸餾
- (4) 以伯特蘭(Bertrand)A液或紫高麗菜液接收
- (5) 接收液測OD值，算二氧化硫含量。

2. 檢測SO₂的殘留定量法實驗條件的探討

- (1) 接收液之變因：分別測試 4%、6%、8%、10%、12% 的 $CuSO_4$
- (2) 蒸餾條件之控制：15 分、20 分及 30 分鐘
- (3) 檢量線之製作

3. 改變其他的接收液：

- (1) 以改良法與傳統法設備比較孔雀綠
- (2) 以改良法設備比較孔雀綠、伯特蘭 A 液、蘭金試液
- (3) 以高錳酸鉀作為接受液

(三) 自製蒸餾『還原比色法』定量SO₂的殘留量

1. 製備伯特蘭(Bertrand)A液標準曲線：

- (1) 配製 0.01%-0.09%、0.1%-0.9%、1%-11% 的標準溶液
- (2) 製作標準曲線，測OD值

2. 檢測改良法的效率

- (1) 檢測0%、0.05%、0.4%之亞硫酸鈉(Na_2SO_3)標準溶液。
- (2) 求 SO_2 的殘留量。
- (3) 計算 SO_2 的殘留量與改良法作比較。

3. 抽測市面上金針乾製品之二氧化硫殘留量

根據文獻，檢體細切之長度以5mm~10mm為宜。添加之磷酸濃度及加熱時間分別以1%以上與5~10分鐘即可(徐等，1994)，參考實驗課本所提通氣蒸餾(蘭金法)(林，2002)

- (1) 採集市面6種乾製之金針花試料20克(乾製金針4g+水)
- (2) 以剪刀剪成小段(約1cm長)，加入25ml25%磷酸溶液
- (3) 取25ml伯特蘭(Bertrand)A液置於接受器中
- (4) 加熱至沸騰，並保持20分鐘
- (5) 以分光光度計測出OD值，並由標準曲線求 SO_2 殘留量。

伍、研究結果

實驗一 二氧化硫呈色檢定

一、花青素呈色



圖 1-1 紫高麗菜汁液的酸鹼色差

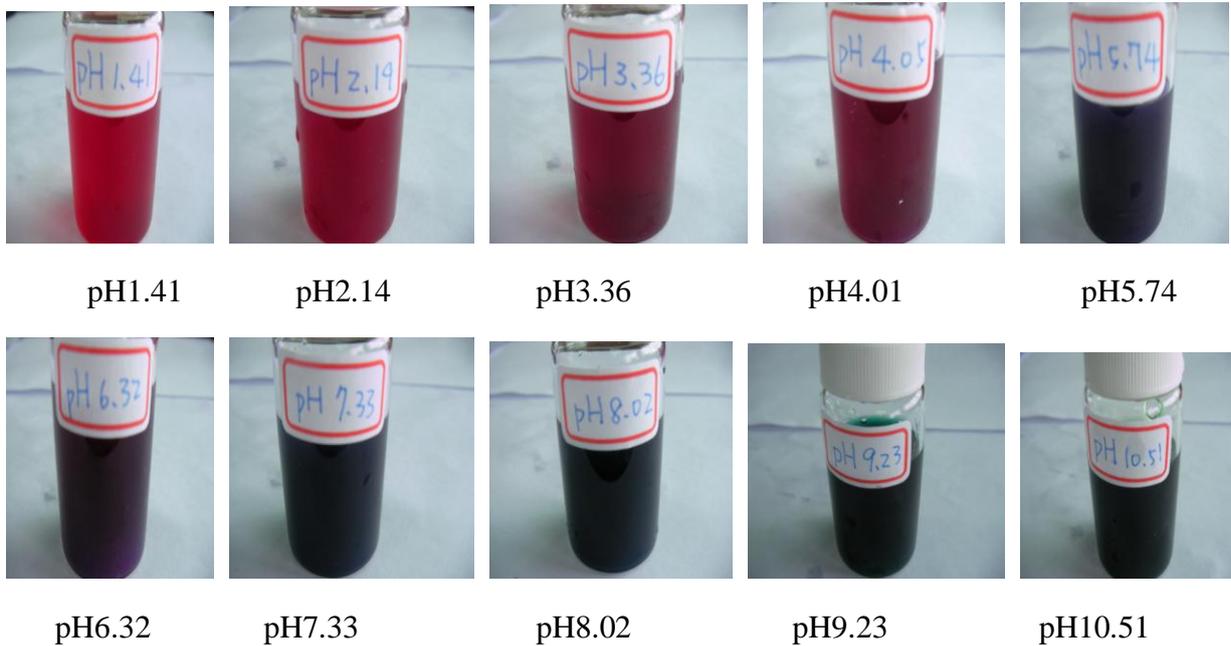
表三 紫高麗菜的酸鹼下的顏色變化

	PH	原汁	酸性顏色	鹼性顏色
紫高麗菜	6.10	紫藍色	桃紅	淺綠

二、紫試劑簡易檢測法之探討

(一)紫高麗菜之簡易檢測原理

1.紫高麗菜呈色反應





pH 11.41

pH 12.38

pH 13.11

pH 13.80

圖1-2 紫高麗菜在pH 1-14之呈色反應

2. 紫高麗菜+亞硫酸鈉0.3%在不同溫度下的pH現象

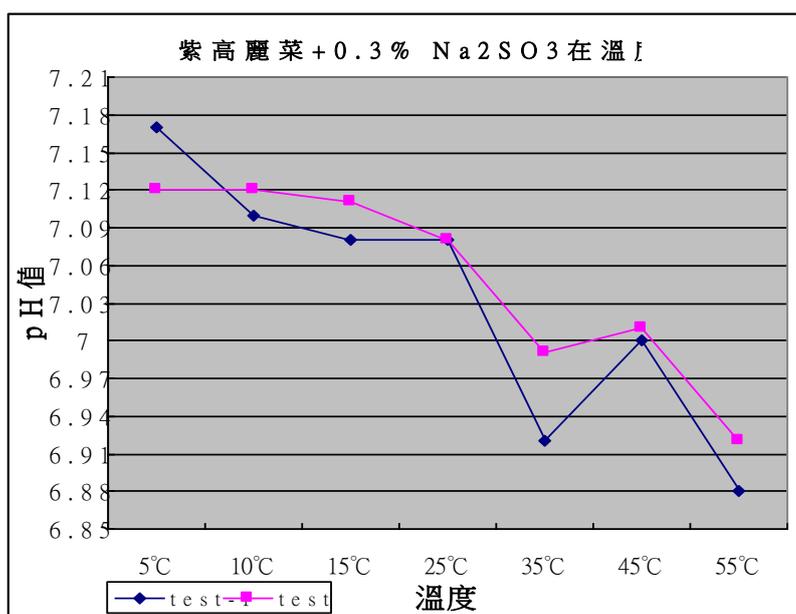


圖 1-3 紫高麗菜在 5-55°C 下之 pH 變化

3. 製備『紫』試紙及簡易呈色檢測

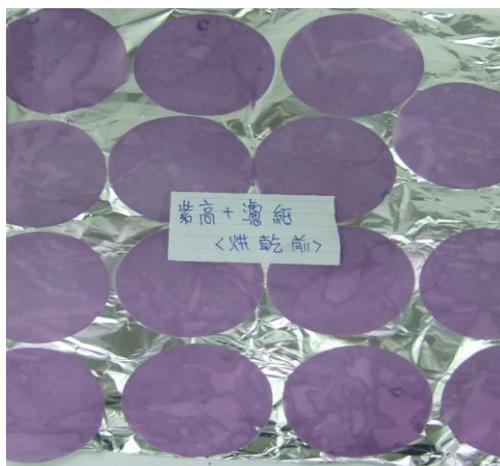


圖 1-4 『紫』試紙



圖 1-5 呈色檢驗

(二) 『紫』試液與金針之呈色

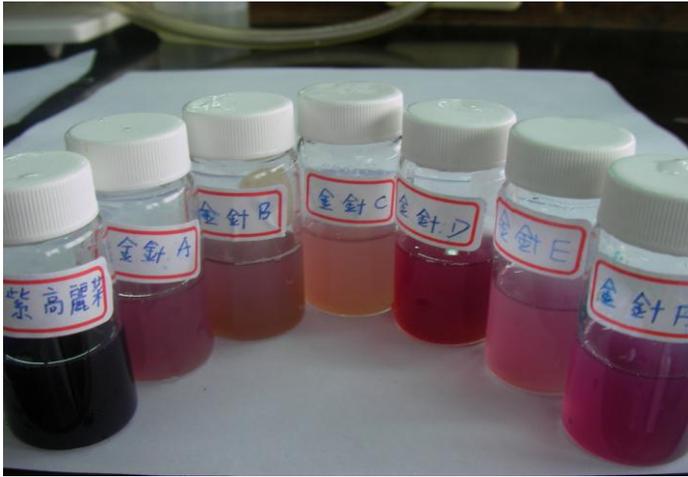


圖 1-6 紫高麗菜液與金針樣品之呈色

【結果分析討論】

金針因漂白劑(SO₂)漂白作用而造成顏色變淡；因此『紫』試液與金針之呈色可輕易判斷漂白劑(SO₂)之存在。

(三) 『紫』試液快速檢測 Na₂SO₃ / SO₂ 殘留量

1. 傳統亞硫酸鈉定性法：



圖 1-7 亞硫酸鈉定性法

【結果分析討論】

1. 所用藥品A(對位玫瑰苯胺-甲醛)、C(高錳酸鉀)、D試液(孔雀綠)不易在日常生活中取得。
2. 甲醛(俗稱吊白塊)毒性甚高使用勤慮。

2. 『紫』試液與金針之作用

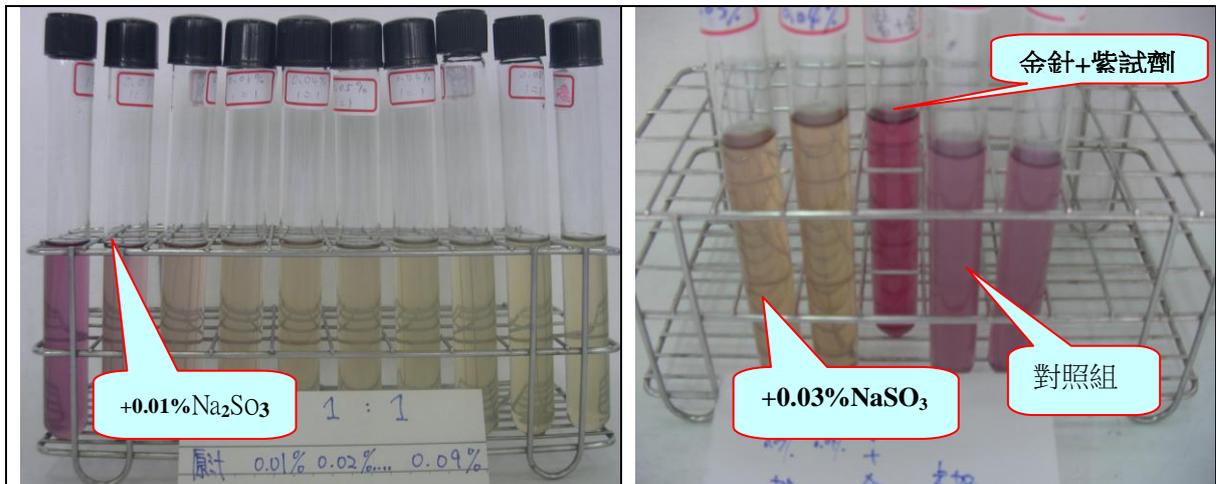


圖1-8 『紫』試劑與有漂白劑%的呈色檢測---快速檢測亞硫酸鹽添加物



圖1-9 由左至右分別為金針+紫試劑、金針、金針(紫試劑)+Na₂SO₃%(0.01%-0.3%)

【結果分析討論】

1. 『紫』試劑可利用與Na₂SO₃漂白劑的呈色現象，可判斷SO₂是否殘留。
2. 『紫』試劑可以檢測出金針食品是否有添加Na₂SO₃，有Na₂SO₃『紫』試劑將會由紫紅逐漸轉變為淡粉色甚至呈淡黃至透明色，可檢測至0.02%~0.03%。

3.應用『紫』試劑來檢驗金針乾製品中殘留的SO₂%

(1)比較金針本實驗、對照組實驗、空白組實驗

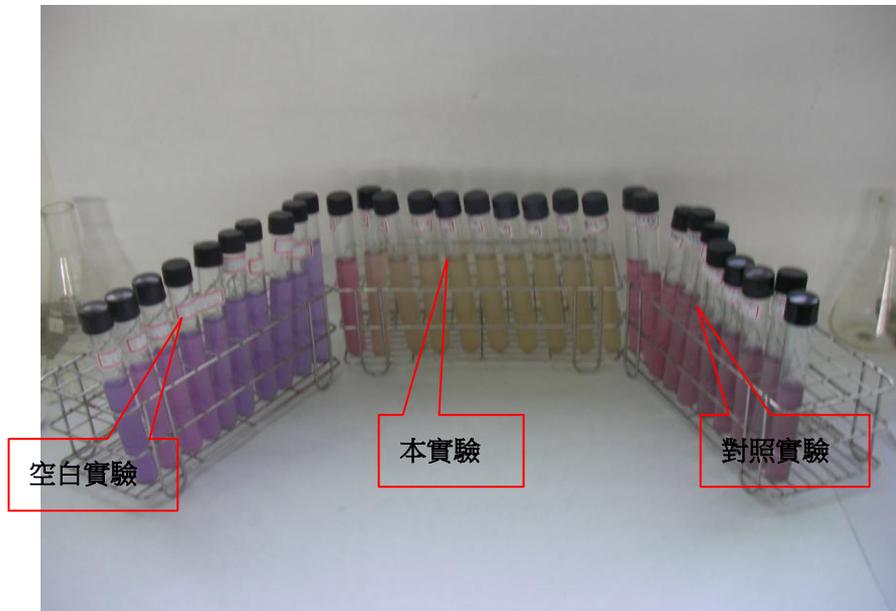


圖1-10 金針與紫高的空白、本實驗、對照實驗

(1) 測金針含不同Na₂SO₃(0.01-0.09%)之pH值

金針 + Na₂SO₃% 之 pH值

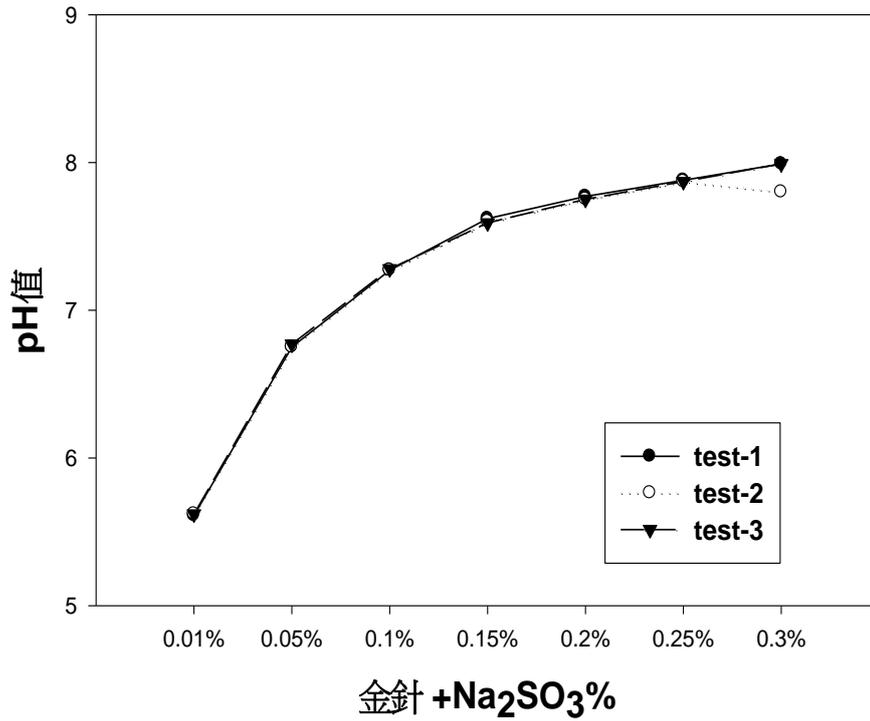


圖1-11 金針加Na₂SO₃%之pH值



圖1-12市面抽驗之七種金針乾製品

【結果分析討論】

檢測市面上的食品中 SO₂ 的殘留發現，SO₂ 的殘留偏高，由圖比較之下可確定，樣品-1、樣品-2、樣品-4、樣品-5、樣品-6、樣品-7 都有殘留漂白劑。

4.應用『紫』試劑檢測蜜餞之漂白劑

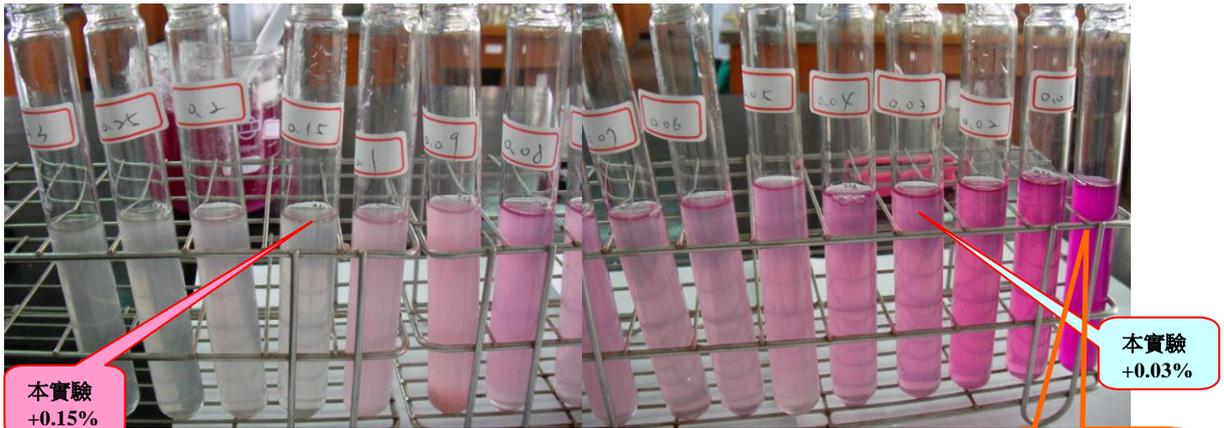


圖 1-13 由右至左分別為蜜餞+紫試劑+Na₂SO₃%(0.01%-0.3%)



圖1-14 紫高麗菜與蜜餞

三、紫試劑檢測之探討

本研究，以「分光光度計法」配合『紫』試劑法為更快速之簡易檢測法。

(一)OD值與標準曲線

(二)pH之曲線圖

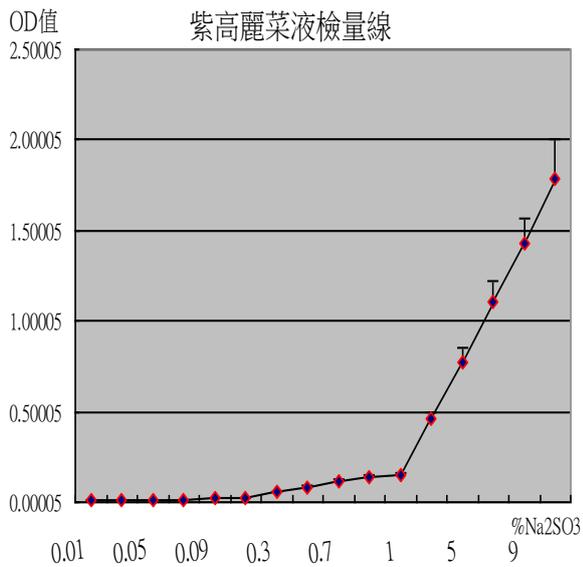


圖1-15 亞硫酸鈉(%)標準曲線

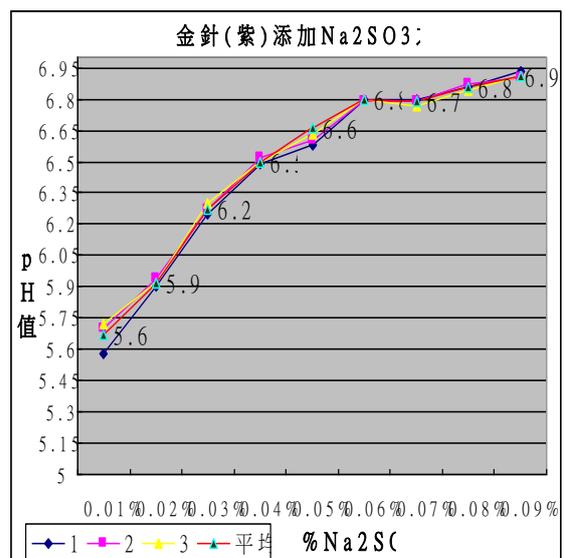


圖1-16金針(紫)+Na₂SO₃%(0.01%-0.3%)pH值

(三)檢測市面上金針乾製食品

1.紫試劑+金針(含 $\text{Na}_2\text{SO}_3\%$)

表四 各項檢測之OD值

	紫試劑	+金針	紫試劑+金針(含 $\text{Na}_2\text{SO}_3\%$)			
			0.01%	0.05%	0.09%	0.3%
pH 值	6.10	4.81	5.67	6.66	6.91	8.40
OD 值	1.485	0.886	0.418	0.0376	0.0357	0.0205

【結果分析討論】

本研究的實驗測出紫高麗菜汁的最大波長是555nm。

2.金針乾製食品($\text{SO}_2\%$ 殘留量)



圖1-17 金針產品與紫試劑

【結果分析討論】

1.檢測市面上的食品中 SO_2 的殘留發現， SO_2 的殘留偏高

2.由圖比較之下可確定，樣品-C、樣品-D 都有殘留漂白劑，且樣品-C > 樣品-D。

四、伯特蘭(Bertrand)A 液檢定法



圖 1-18 3%、1%的 Na_2SO_3



圖 1-19 1.1、1.11、1.12、1.13% Na_2SO_3



圖 1-20 +1.1%、1.15%、1.2%



圖 1-21 1.1%~1.2% 沉降現象



圖 1-22 + 1.15% CuSO_4 沉降現象

五、其他呈色法的測試

(一)孔雀綠(0.03%) 如圖 1-28

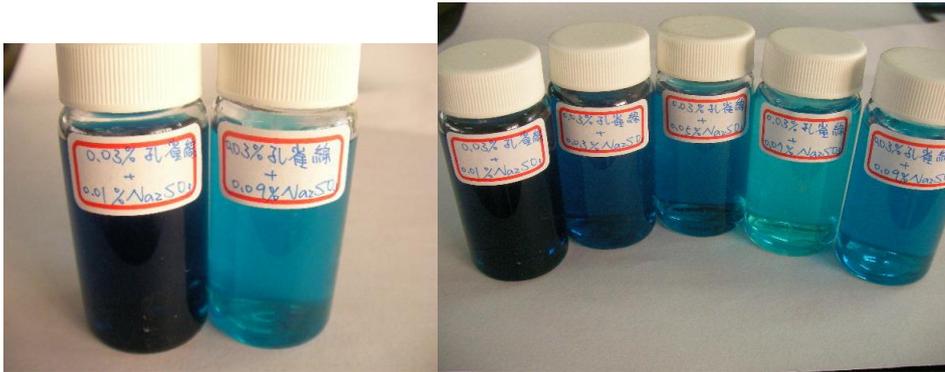


圖 1-23 孔雀綠(0.03%)與 0.01%~0.09% Na₂SO₃ 呈色

(二)高錳酸鉀定性法



圖 1-24 高錳酸鉀退色定性法

(三)磷酸與亞硫酸鈉：



圖 1-25 金針(含 SO₂)與磷酸



圖 1-26 亞硫酸鈉與磷酸

實驗二 探討二氧化硫的定量法

一、傳統定量法設備的探討

1. 通氣蒸餾(蘭金法)(林，2002)

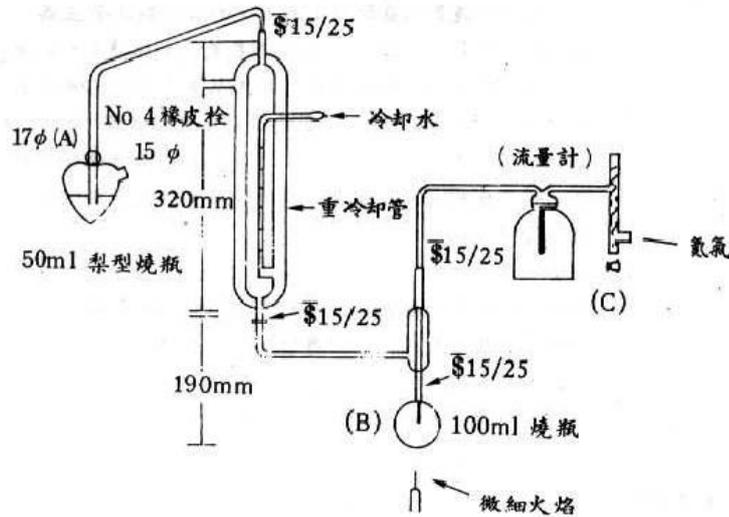


圖 2-1 金針乾製品二氧化硫殘留量檢驗通氣蒸餾裝置

2. 醋酸鉛改良法



圖 2-2 根據實習課本參考資料-醋酸鉛及改良(第一代設備)

二、自製蒸餾『還原比色法』設備的改良之探討

(一)設備及改良過程： 檢測裝備參考原理架構圖如下

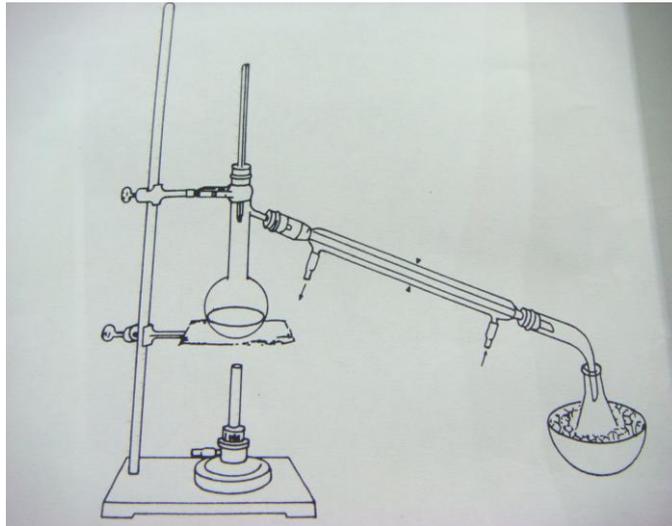


圖 2-3 參考架構圖(酯化反應圖 31-2 蒸餾裝置)

【結果分析討論】

根據文獻(吳，2001)直接碘滴定法樣品之顏色太深，滴定終點不易判斷，無法完全取代通氣蒸餾法，但仍可作為現場快速檢測參考用，且金針二氧化硫殘留量5,000ppm以下時，檢測值偏高。本實驗改變設備裝置，並以分光光度計檢測殘留量比滴定法更精確。

(二)實驗設備之改良

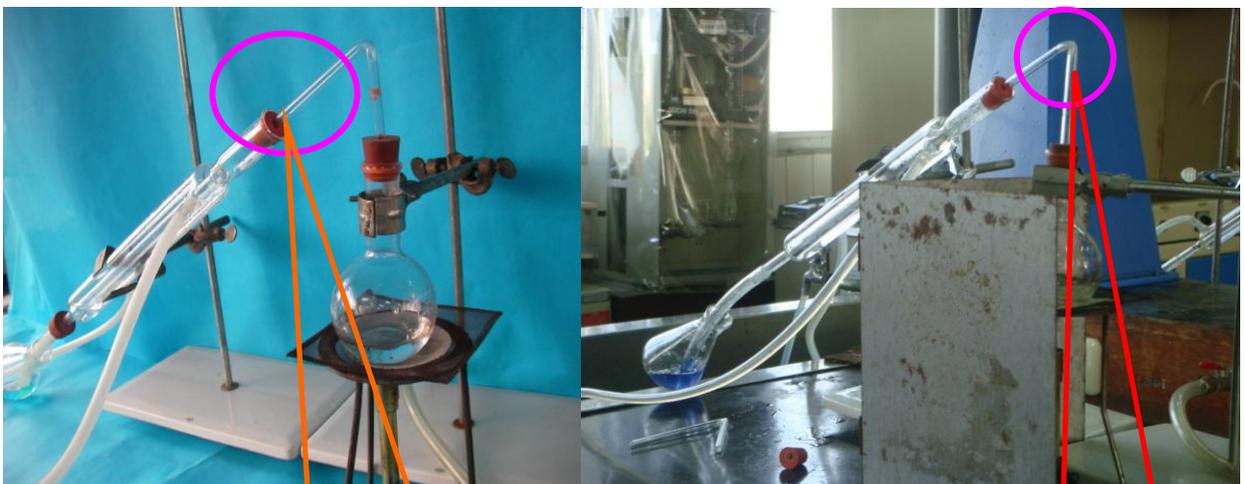


圖 2-4 『還原比色法』改良之實驗設備(一)

SO₂ 蒸氣流通路線不順易造成羈留

蒸氣蒸發瞬間溫度相當高
流通路線不順造成爆裂



圖2-5 第二代設備檢測金針

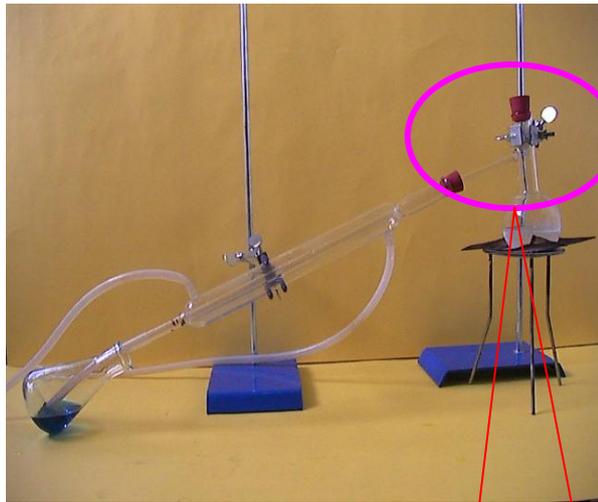


圖2-6 改良完成之蒸餾『還原比色法』設備
蒸氣通過出口的改良設計

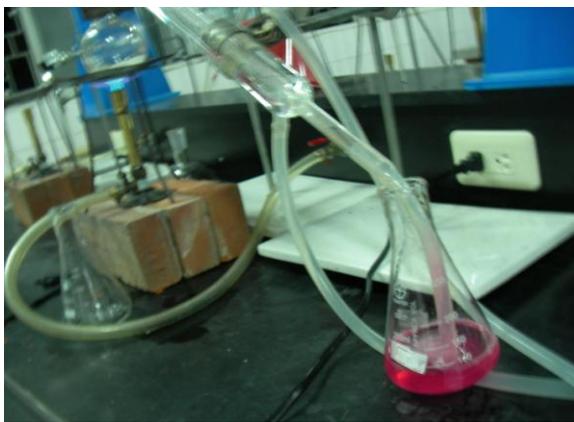


圖 2-7 『還原比色法』檢測金針(A 液)



圖 2-8 『還原比色法』檢測金針(紫高)

【結果分析討論】

本實驗以直接冷凝代替通氣蒸餾(如圖2-6)，並以分光光度計檢測殘留量。經數次實驗修正以改良蒸氣通路、接收液及管線、加熱方式等的改善，以紫高麗菜液先確定實驗可行性(圖2-7)，再以伯特蘭(Bertrand)A液之硫酸銅與SO₂作用，利用SO₂的還原特性，將藍色的銅離子還原為紅棕色沉澱之亞銅離子，藉以檢驗出SO₂之檢驗方法(如圖2-8)。

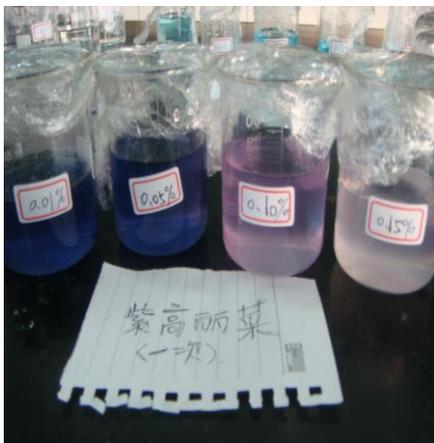


圖2-9 0.01%~0.15%



圖2-10 0.1%~0.9%



圖2-11 1%~9%



圖2-12-a紫高麗菜與+11%、0.4%、0.05%的SO₂

【結果分析討論】

- 1.由圖2-12-a可知，經改良法Na₂SO₃ 0.4%比0.05%與紫高麗菜作用產生SO₂多，因此呈色較淺。
- 2.由圖2-12-b可知，經改良法蒸餾後Na₂SO₃轉變為SO₂，因此蒸餾前後Na₂SO₃與SO₂呈色因酸鹼性而有不同的顏色變化現象。



圖2-12-b紫高麗菜與+11%、0.05%的Na₂SO₃ (未蒸餾) / SO₂(蒸餾)之呈色差異

(三)實驗條件的探討

- 1.接收液(Bertrand A 液)之變因：改變%CuSO₄ 為4%、6%、8%、10%、12%



圖 2-13 比較 12%和 2%；2%和 6%CuSO₄



圖 2-14 測試 30、20、15min

- 2.蒸餾條件之控制：

以 0.1%Na₂SO₃ 測試加熱時間分別為 15 分、20 分及 30 分鐘，其結果如圖 2-14 。

- 3.測試 0.01~0.09 之%Na₂SO₃：6%CuSO₄ 接收液，以改良法檢測 0.01~0.09 之%Na₂SO₃



圖 2-15 測試 0.01~0.09 之%Na₂SO₃

(四)比較蒸餾『還原比色法』改良法與通氣蒸餾(蘭金法)

1.以蘭金法裝置、改良法裝置二種設備做比較



圖2-16 蘭金法裝置

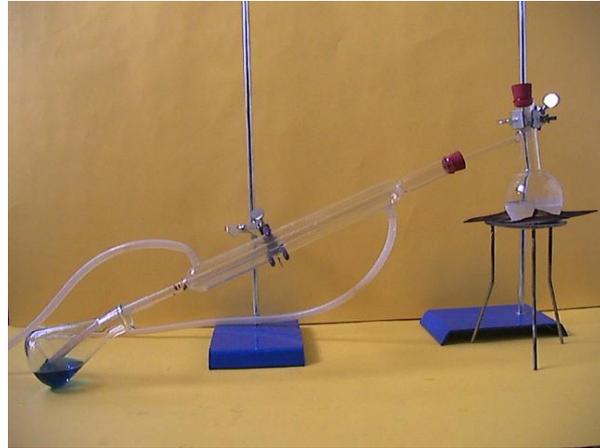


圖2-17 改良法裝置

2.以改良法設備

(1)採用蘭金法藥品



圖 2-18 蒸餾過程



圖 2-19 接收液變色



圖 2-20 滴定終點的顏色

【結果分析討論】

金針樣品 A 以蘭金藥品通氣蒸餾法設備測定之 SO₂ 殘留量遠超過 500ppm。

(2).採用醋酸鉛法藥品

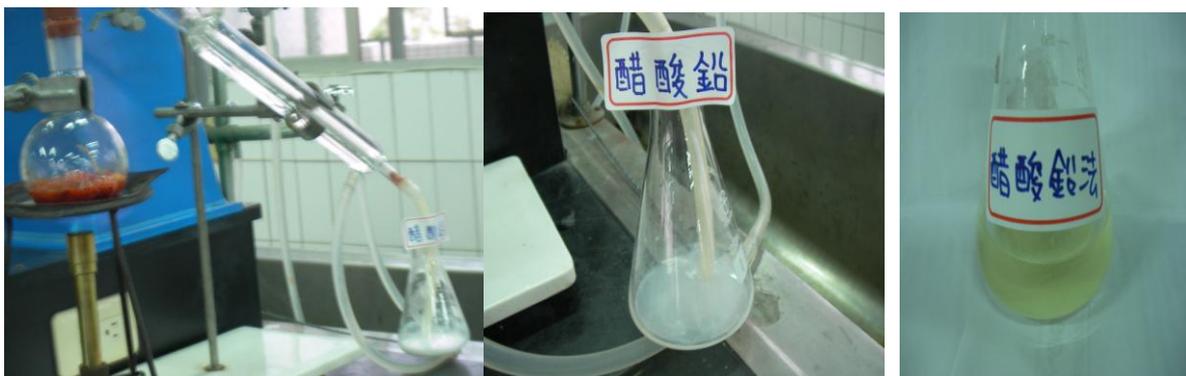


圖 2-21 蒸餾過程(瓶內是金針+磷酸) 圖 2-22 接收液變色 圖 2-23 滴定終點

【結果分析討論】

金針樣品 A 以醋酸鉛藥品用改良法設備測定之 SO_2 殘留量遠超過 500ppm。

(四)改用其他接收液

1. 以孔雀綠(0.03%)為接收液

(1)蘭金法



圖 2-24 以蘭金法收集 0.01~0.07%、0.1~0.7% Na_2SO_3

(2)改良法

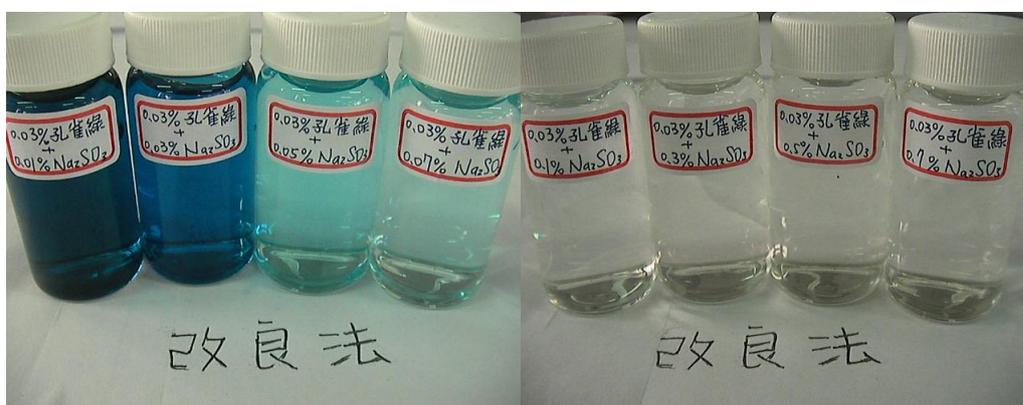


圖 2-25 以改良法收集 0.01~0.07%、0.1~0.7% Na_2SO_3

2.以蘭金試劑為接收液



圖 2-26 蘭金試劑 0.01%~0.09%Na₂SO₃

3.以高錳酸鉀為接收液

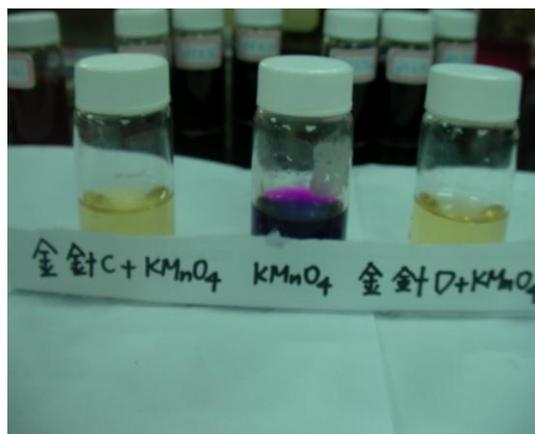


圖 2-27 高錳酸鉀與含 SO₂ 之金針作用

三、自製蒸餾『還原比色法』定量 SO₂ 殘留量

(一)標準曲線

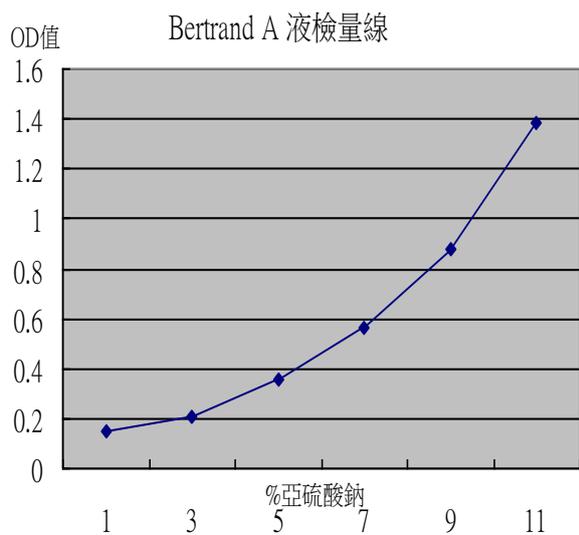


圖 2-29 標準曲線

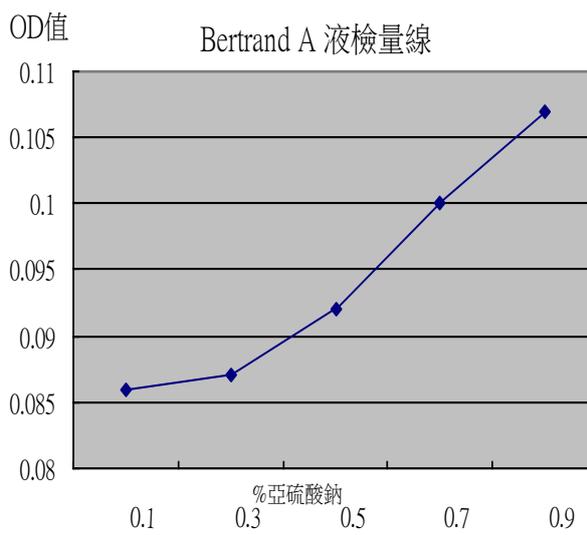


圖 2-30 標準曲線

(二)以改良法檢測市面上金針乾製品二氧化硫殘留量和蘭金法做比較

採樣進行分析，以『蒸餾還原比色法』檢測市面上的金針乾製品 SO₂ 的殘留



圖 2-32 第三次所採樣的金針試料

表五 標準曲線(改良法)

%Na ₂ SO ₃	test-1	test-2	Average	s
0.01	0.032	0.031	0.0315	0.000707
0.03	0.038	0.036	0.0370	0.001414
0.05	0.047	0.048	0.0475	0.000707
0.07	0.053	0.055	0.0540	0.001414
0.09	0.068	0.072	0.0700	0.002828
0.11	0.08	0.082	0.0810	0.001414
0.13	0.089	0.095	0.0920	0.004243
0.15	0.106	0.113	0.1095	0.004950
0.17	0.133	0.128	0.1305	0.003536
0.19	0.141	0.140	0.1405	0.000707

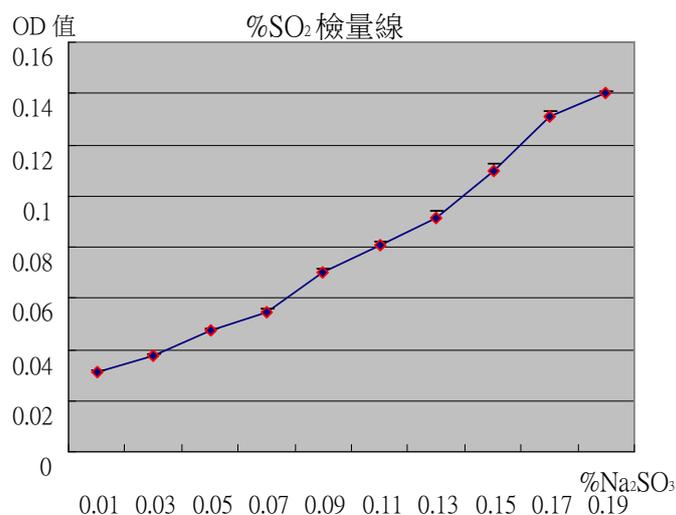


圖 2-31 標準曲線(改良法)

(1) 分別用改良法與蘭金法檢測金針乾製品 SO₂ 的殘留，每個樣品五到八重複，以降低誤差，去除偏差太大樣品數



圖 2-33 金針樣品接收液(改良法)



圖 2-34 金針樣品接收液(蘭金法)

(2) 由蘭金法公式與標準曲線(以內插法圖 2-29)求樣品之 SO₂ 的殘留(ppm)做比較

表六 檢測市面上的食品中 SO₂ 的殘留

	SO ₂ 的殘留(改良法)		SO ₂ 的殘留(蘭金法)
	OD 值	平均值(ppm)	平均值(ppm)
金針 A	0.2069	2808	2773.6
金針 B	0.017	54.38	30.07
金針 C	0.0498	518.8	847.2
金針 D	0.079	1072.8	892.8
金針 E	0.0483	506.6	227.2
金針 F	0.0855	1161.1	774.0
金針 G	0.0505	642.7	417.6

(三)測試改良法--自製蒸餾『還原比色法』

根據文獻(陳等，2004)，亞硫酸鹽浸漬液濃度和浸漬時間、漂水量和漂水時間及熱風乾燥對金針乾製品之二氧化硫之殘留量和色澤會造成影響。

表七 以改良法測試 0.05%、0.4%的 SO₂ 殘留量

亞硫酸鈉溶液 (%)	OD 值(平均值)	標準曲線 (內插法)%	SO ₂ 殘留量 (ppm)
0.4%	0.1350	0.2490	2490.9
0.05%	0.0699	0.0279	279.3

【結果分析討論】

另根據文獻(吳等，1998)，1%濃度之偏重亞硫酸鈉若完全游離，僅能測得 6737ppm 之二氧化硫。實驗結果顯示 SO₂ 殘留量僅佔添加量之六成左右。

(四)檢測金針乾製品 SO₂ 的殘留



圖 2-35 金針 A、金針 B、金針 C、金針 D、金針 E、金針 F

1.簡易『紫試劑』檢測 SO₂ 殘留

根據文獻乾製金針菜則有 59 件檢出殘留量超出衛生署限量標準 0.5 g/Kg，佔乾製金針菜 84.3%(徐等，1998)；另抽測與規定不符者，八十八年產製者有 93.5%、八十九年產製者有 84.4%(徐等，2001)。本實驗由表九得知其不合格率佔 83.3%。



圖2-36紫試劑檢測金針乾製品的SO₂殘留呈色

表八 標準曲線數值

	OD-1	OD-2	平均值
0%	0.037	0.048	0.0425
0.01%	0.059	0.056	0.0575
0.03%	0.073	0.070	0.0715
0.05%	0.081	0.087	0.0840
0.07%	0.092	0.090	0.0910
0.09%	0.086	0.112	0.0990
0.10%	0.097	0.117	0.1070
0.20%	0.125	0.123	0.1240
0.30%	0.149	0.135	0.1420
0.40%	0.152	0.163	0.1575
0.50%	0.187	0.175	0.1810
0.60%	0.208	0.206	0.2070

2.改良法--自製蒸餾『還原比色法』檢測

(1)製作標準曲線

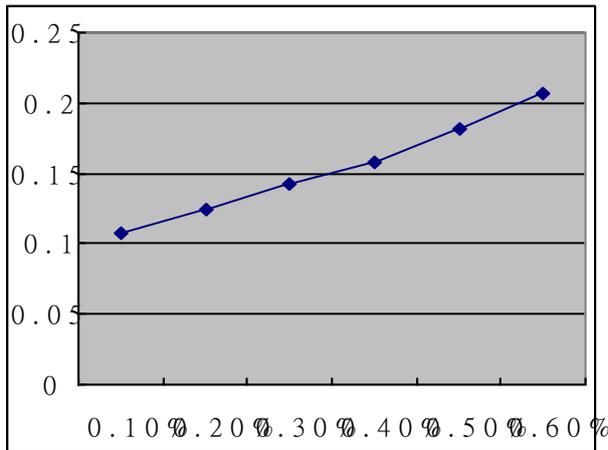


圖 2-37 標準曲線(0.1%~0.6%)

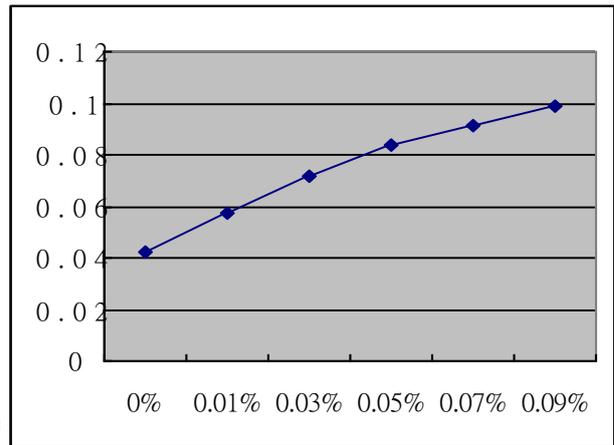


圖 2-38 標準曲線(0%~0.09%)

表九 改良法檢測金針乾製品 SO₂ 的殘留

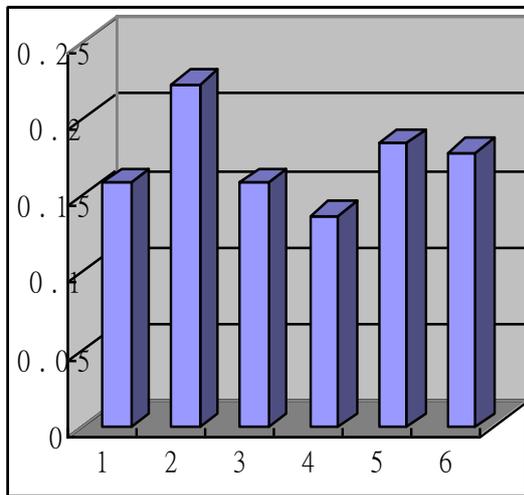


圖 2-39 改良法檢測金針乾製品的 OD 值

金針	OD-1	OD-2	OD-3	OD-4	平均值	內插法 (ppm)
A	0.147	0.154	0.170	0.162	0.1583	4034
B	0.212	0.195	0.205	0.277	0.2223	6443
C	0.172	0.129	0.163	0.169	0.1583	4034
D	0.151	0.124	0.116	0.157	0.1370	2722
E	0.156	0.225	0.180	0.173	0.1835	5096
F	0.176	0.182	0.175	0.178	0.1777	4829

【結果分析討論】

- 1.金針乾製品 SO₂ 的殘留檢測，為降低誤差及偏差太大，樣品數每個樣品五到八重複。
- 2.在 SO₂ 的殘留較低時，改良法與蘭金法可定量，且比紫高麗菜的『紫試劑』可更準確定量，但是在 SO₂ 的殘留較高時，簡便之『紫試劑』(如圖 1-8、1-9、1-17)、BertrandA 液(如圖 1-18、1-19)即可由顏色判斷出。

陸、結論

- 一、紫高麗菜在 pH1-14 可清楚區分作判斷呈色變化，是『紫』試劑。
- 二、『紫』試劑利用與 Na_2SO_3 漂白劑的呈色現象，判斷 SO_2 是否殘留，可檢測至200~300 ppm，當樣品中殘留 $>100\text{ppm}$ ，反應顏色差異非常明顯，快速且易判斷，透過本研究以「分光光度計法」配合『紫』試劑法為更快速之簡易檢測法，且不會造成環境的汙染問題。
- 三、當二氧化硫殘留量超過 11100ppm 時，即呈現土黃至紅褐色沉澱，可辨識金針乾製品 SO_2 殘留過量。
- 四、本研究的實驗測出紫高麗菜汁的最大波長是555nm，由表四可知，金針加入紫試劑後之OD值會隨著 Na_2SO_3 濃度增加而下降為0.886，但是pH值會因加入金針及 Na_2SO_3 先下降再上升。
- 五、蒸餾『還原比色法』利用直接冷凝代替通氣蒸餾，硫酸銅與亞硫酸鈉的氧化還原反應原理，並以分光光度計檢測殘流量使實驗時間縮短到 20 分鐘完成，OD 值的判讀比滴定法更精確。
- 六、檢測市面上金針乾製品二氧化硫殘留量發現，許多產品都遠超過限制殘留量(0.3g/Kg~0.5g/Kg)，本實驗抽驗市面上六種乾製金針品，其不合格率佔 83.3%。
- 七、樣品檢測時先以紫試紙(液)或伯特蘭 A 液做簡易定性，再以改良設備法和分光光度計做準確之定量。
- 八、自製『還原比色法』可改善設備繁雜、操作不易且費時之缺點，達到設備及操作方法簡單、快速又準確之目的，可解決交通不便之針農其金針送驗不易之問題。
- 九、本研究以分光光度計作定量改進滴定之終點判斷誤差，以簡單蒸餾裝置取代一般高中職學校實驗室缺乏氮氣瓶及裝置複雜之困擾。

柒、參考文獻

- 1.王澄霞、陳朝棟。1988。基礎化學實習(第一、二冊)。初版。東大圖書公司。
- 2.林清騫。1990。食品化學實習(第一、二冊)。雲林。文昌。
- 3.林清騫、黃文哲、廖添旺。1990。食品化學(第二冊)。台中。精華。
- 4.林清騫。2002。食品化學與分析實習。雲林。文昌。
- 5.林頌生、李玫琳。2002。食品化學與分析。台南。復文。
- 6.馬宗能。2007。食品化學與分析實習(第二冊)。台南。復文。
- 7.吳柏青。1998。金針產銷與加工流程。農業推廣手冊(1)。國立宜蘭技術學院農業推廣委員會。
- 8.吳柏青。2001。金針乾製品加工及二氧化硫殘留量自主檢驗標準流程。宜蘭技術學報。
- 9.徐錦豐、洪達朗、廖俊亨。1998。市售金針菜中亞硫酸鹽殘留量之調查。藥物食品檢驗局調查研究年報 16:182-185。

【評語】 091406

- 1.應用紫高麗菜液之紫試劑檢測 SO₂ 殘留之發想具有創意，惟未達定量之效果。
- 2.作品說明時每位成員都能充分參與表達。