

產地乾製金針菜中二氧化硫殘留之檢驗 及其去除試驗之研究

徐錦豐 *陳文菁 洪達朗 *陳宜冠

行政院衛生署藥物食品檢驗局 *臺東縣衛生局

摘 要

本研究依行政院衛生署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,同時參照日本衛生試驗法注解食品中漂白料之檢驗方法與日本食品中の食品添加物分析法,對產地金針菜中二氧化硫殘留檢驗方法加以探討。結果顯示金針菜中二氧化硫殘留可以以通氣蒸餾法檢驗,惟檢體細切之長度以5 mm~10 mm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。以不含二氧化硫之5 g新鮮金針菜中添加0.5~30.0 ml NaHSO₃(以SO₂計:1 mg/ml),10%磷酸10 ml,加熱時間10分鐘,其二氧化硫之回收率可達93%以上,變異係數介於0.5~1.7%之間。將產地加工廠洽購之乾製金針菜分別浸於25 °C冷水中60分鐘或45 °C溫水中20分鐘,其二氧化硫殘留去除率可達70%左右,是為一理想之去除二氧化硫方法。

前 言

金針菜(Day Lily),學名:*Homero Callis* SP.,俗稱黃花菜、萱草,是一種多年生宿根作物,為我國特產之花菜,金針菜的品質優劣,除受土壤之影響外,溫度及日曬是重要的影響因素,適合它的生長高度,是在海拔400~1000公尺以上,臺東縣太麻里是本省金針菜的主要產區之一⁽¹⁾,金針菜可說是臺東縣的一項特產。

金針菜採收後,除以生煮外,多半將其加工為乾製品,以利儲藏及運輸。消費者對金針菜乾製品之選擇,有取色澤愈黃愈佳之錯誤觀念,業者為迎合消費者之需求,有可能於加工時使用過量之漂白劑,甚或以硫磺薰蒸,致使產品中二氧化硫殘留量,超過衛生署規定之安全容許量標準(0.5 g/Kg)⁽²⁾,而危害消費者之健康。

目前我國對金針菜中二氧化硫殘留之檢驗方法,係依據行政院衛生署於民國七十二年公告——食品中漂白劑之檢驗方法——二氧化硫之檢驗暫

行方法⁽³⁾檢體,此檢驗方法一般應用於水果、蜜餞、蝦類……等等⁽⁴⁻¹¹⁾之檢驗,對特產品金針菜中二氧化硫殘留量之檢驗是否適當則屬有必要加以探討,因此本實驗研究即針對金針菜中二氧化硫殘留之檢驗方法作探討,同時亦將產地金針菜中二氧化硫殘留情形及如何降低產品中二氧化硫殘留加以研究。

材料與方法

一、檢體來源

本實驗研究所須之檢體,係於82年10月至臺東縣太麻里三家生產金針菜之加工廠洽購。洽購後之檢體攜回實驗室以6 °C冰箱冷藏。經檢驗結果新鮮金針菜均不含二氧化硫殘留。乾製金針菜則含二氧化硫殘留。

二、檢驗方法

(一)標準溶液之調製

稱取適量之亞硫酸氫鈉(約1.7 g),溶於水定容至1 l,依AOAC法⁽¹²⁾標定標準溶液成1 ml=1 mg SO₂。

(二)檢液之調製

依行政院衛生署公告——食品中漂白劑之檢驗方法——二氧化硫之檢驗暫行方法⁽³⁾,同時參照日本衛生試驗法註解食品中漂白料之檢驗方法⁽⁴⁾與日本食品中の食品添加物分析法⁽¹³⁾。

取細切(5~10 mm)後之金針檢體,精稱1~5克,加水20 ml,置於100 ml圓底燒瓶(B)(圖一)內,加乙醇2 ml,硅酮油(Silicon oil)二滴及10%磷酸溶液10 ml。另一燒瓶(A)加0.3%過氧化氫溶液10 ml,外加混合指示劑三滴(溶液變成紫色),再加入0.01 N氫氧化鈉溶液1~2滴,使溶液顏色呈橄欖綠色,接上裝置。調整(C)部分氮氣流速0.5~0.6 l/min,微細火焰之高度調整為4~5 cm,將燒瓶(B)加熱10分鐘後,卸下燒瓶(A),玻璃管先端以少量水洗入燒瓶(A)中,供作檢液。

(三)含量測定

將所得之檢液,以0.01 N氫氧化鈉溶液滴定至溶液呈橄欖綠色為止,同時作一空白對照試驗,以測定出檢體中二氧化硫之含量。

0.01 N氫氧化鈉溶液1 ml=0.32 mg SO₂。

三、回收試驗

(一)檢體採樣量

取經細切呈5~10 mm之新鮮金針,分別精稱

1,3,5,7,10,20,25克各三份,各別添加1 mg/ml之SO₂之標準溶液2.5 ml,再加水20 ml於100 ml圓底燒瓶(B)內,依步驟二.2所述檢液之調製處理之。

(二)加熱時間

精稱5克經細切呈5~10 mm之新鮮金針七份,各別添加1 mg/ml之SO₂標準溶液2.5 ml後,依步驟二.2所述檢液之調製處理之。惟加熱時間依1,3,5,10,15,20,25分鐘處理。依步驟二.3定量。如此操作三重覆。

(三)磷酸濃度

精稱5克經細切呈5~10 mm之新鮮金針九份,各別添加1 mg/ml之SO₂標準溶液2.5 ml後,再添加0,1,5,10,15,20,25,30,50%不同濃度之磷酸10 ml於100 ml圓底燒瓶(B)內,依步驟二.2所述檢液之調整處理之。依步驟二.3定量。如此操作三重覆。

(四)添加回收試驗

精稱5克經細切呈5~10 mm之新鮮金針七份,各別添加1 mg/ml之SO₂標準溶液0.5,1.0,2.5,5.0,10.0,20.0與30.0 ml於100 ml圓底燒瓶(B)內,各加水至30 ml,依步驟二.2所述檢液之調製處理之。依步驟二.3定量。如此操作三重覆。同時作空白試驗。

四、二氧化硫去除試驗

各取100 g產地金針,浸於500 ml之20,45,100 °C水中,經20,40,60,90,120分鐘後,取出相當於乾製品1~5克之金針供作檢體,依步驟二.2所述檢液之調整處理之。依步驟二.3定量。另取100 g產地乾製金針作對照組,設定其殘留率為100%。

殘留率之計算:

$$R = \frac{A}{B} \times 100\%$$

R:殘留率

A:未經浸水處理之SO₂殘留量

B:經浸水處理後之SO₂殘留量

結果與討論

一、通氣蒸餾法檢驗方法之探討

目前分析食品中亞硫酸鹽的方法很多,諸如通氣蒸餾法^(3,4,13)、氧化法、碘滴定法、微量擴散法、蒸餾比色法⁽¹⁴⁾以及較新之離子層析法⁽¹⁵⁾等等。我國對食品中二氧化硫殘留之公告檢驗方法,係採通氣蒸餾法檢驗,與鄰近之國家日本相同^(4,13),因此本研究亦採通氣蒸餾法,針對東部之特產品金針中二氧化硫殘留之檢驗加以探討。

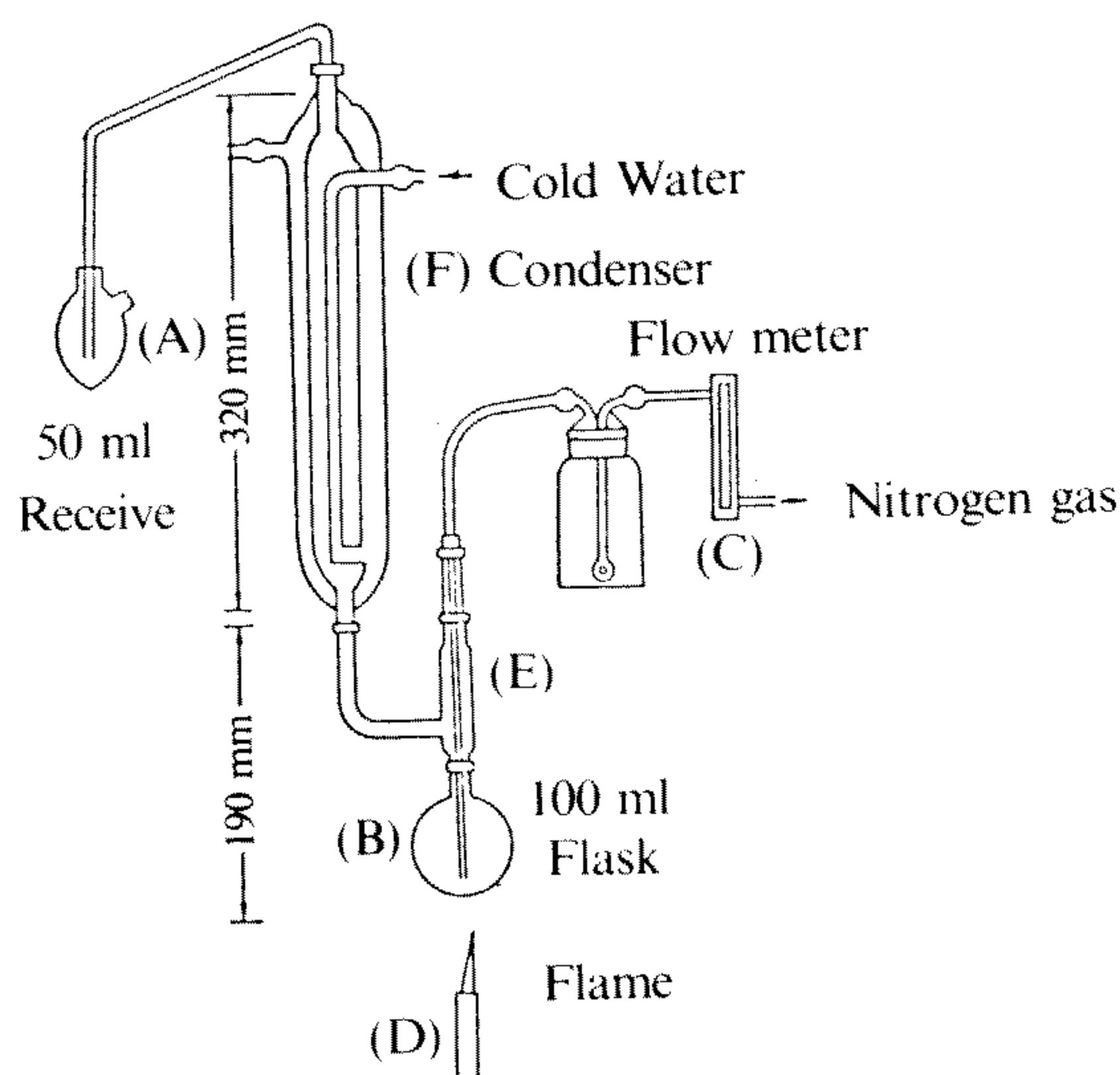


Figure 1. Distillation with N₂ Gas Apparatus.

(一)檢體細切長度與採樣量

金針檢體依公告之方法細切1~5 mm長度時,檢體會因加熱煮沸呈半糊狀,而容易沾黏於燒瓶(B)之瓶壁上不易清洗,如改細切長度5~10 mm時,不但檢測值沒有影響,且可克服清洗上之困難。日本衛生試驗法注解食品中漂白料之檢驗方法⁽⁴⁾,亦註明檢體會因研磨而使部分二氧化硫氧化成硫酸或生成二氧化硫氣體,而降低二氧化硫殘留的檢出率。因此金針檢體在檢測時,不宜過於細切,長度以5~10 mm為宜。

金針菜中二氧化硫殘留之檢測值,會受檢體之採樣克數影響(圖二):1~10克時,回收率達96%以上,20~25克時,回收率下降至86~90%之間。推其原因可能是採樣克數過多時,圓底燒瓶(B)內之檢體因蛋白質⁽⁴⁾或纖維質加熱而膨潤及產生氣體⁽⁴⁾之故,使二氧化硫的回收率下降,此種情形亦發生在蘿蔔乾、蒟蒻、干貝、味噌及冷凍蝦^(4,13)中二氧化硫殘留之檢測。本實驗經調查三家加工廠之金針及市售乾製金針,在檢測二氧化硫殘留時,採樣克數以1~5克較為恰當。

(二)加熱時間

以通氣蒸餾法檢測金針菜中二氧化硫殘留時,其加熱時間必須超過5分鐘以上(圖三);1~3分鐘時,回收率僅至20~80 %之間;5~25分鐘,回收率可達95~99 %。本實驗建議加熱時間採10分鐘。

(三)磷酸濃度

磷酸添加之目的在使檢體呈酸性,加熱時可使

殘留之二氧化硫產生二氧化硫氣體,經氮氣之吹送為燒瓶(A)內之過氧化氫所吸收氧化而產生硫酸,以0.01 N NaOH滴定而定出二氧化硫之殘留量,因此磷酸的添加,對乾製金針中二氧化硫之釋放有絕對之影響,如圖四所示:僅以水代替磷酸時,加熱時不見燒瓶(A)內顏色之改變,仍呈橄欖綠色回收率為零,而添加1%磷酸10 ml於檢體時,加熱瞬間變成紫色,10分鐘後回收率達95%。此乃以水代替磷酸時,圓底燒瓶(B)內之檢液pH值為7.43呈微鹼性,加熱無法釋放二氧化硫氣體,而添加1%磷酸10 ml於圓底燒瓶(B)內之檢液pH值為2.54呈強酸性,加熱立即釋放二氧化硫氣體之故。檢液添加5~50%磷酸10 ml,回收率介於95~98%之間,為有效釋放乾製金針中之二氧化硫,本實驗建議磷酸濃度之添加以10% 10ml為宜。

(四)添加回收試驗

將新鮮金針檢體長度細切呈5~10 mm後各取5克,分別添加1 mg/ml之SO₂標準溶液0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0與30.0 ml於100 ml圓底燒瓶(B)內,每一添加量作三重覆,同時作空白試驗,依本檢驗方法進行回收試驗,其結果如圖五所示。平均回收率為93.2~99.2%,變異係數介於0.5~1.7%之間,迴歸係數 $r=0.9999$,線性關係良好,顯示金針菜中之二氧化硫之殘留量在0.1 mg/g~6 mg/g之間,依本檢驗方法檢驗,其再現性及精確性很高。

二、乾製金針中二氧化硫殘留去除試驗之探討

將三家加工廠所製之乾製金針,分別浸於25

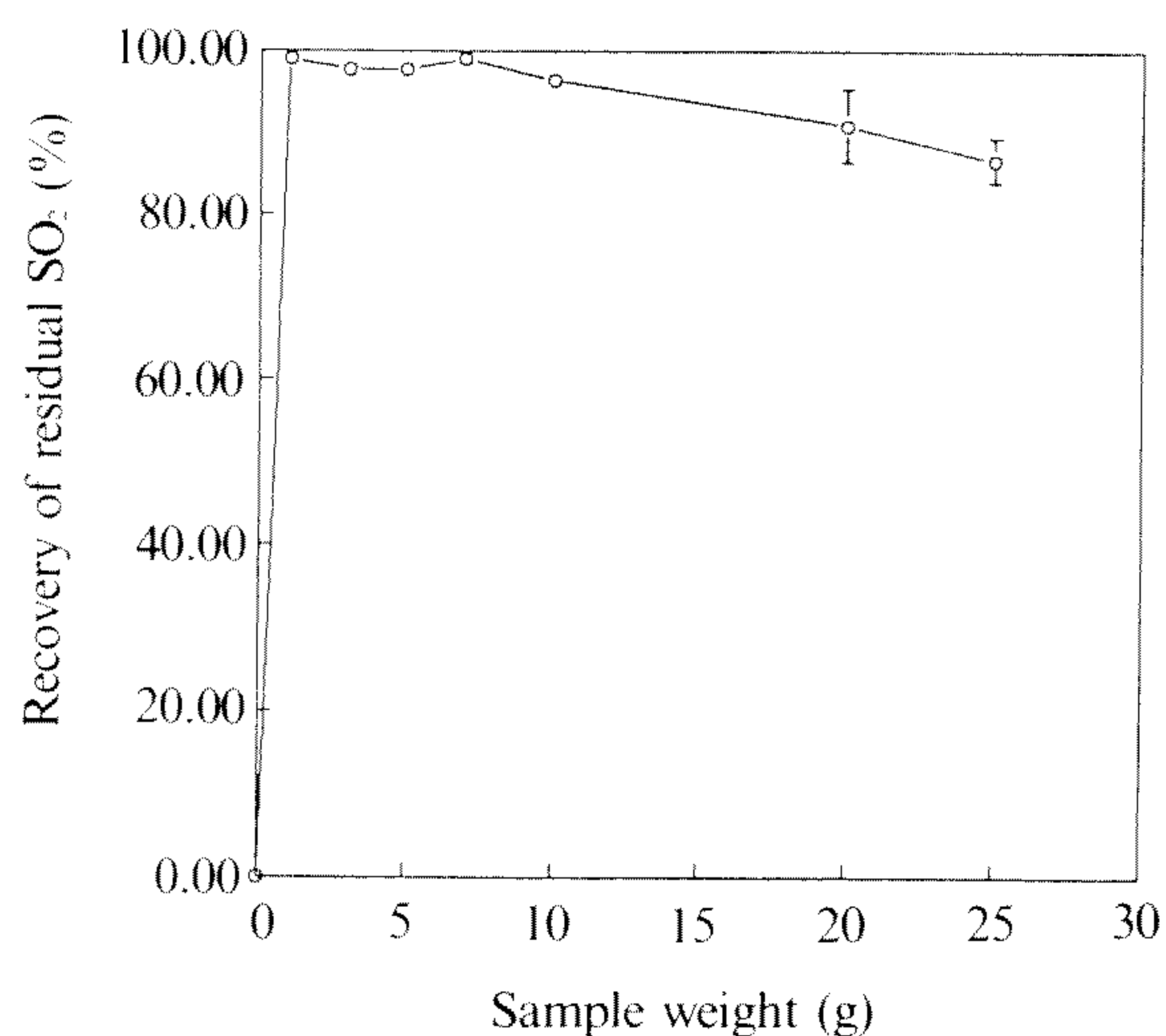


Figure 2. Relationship of sample weight and recovery of residual SO₂.

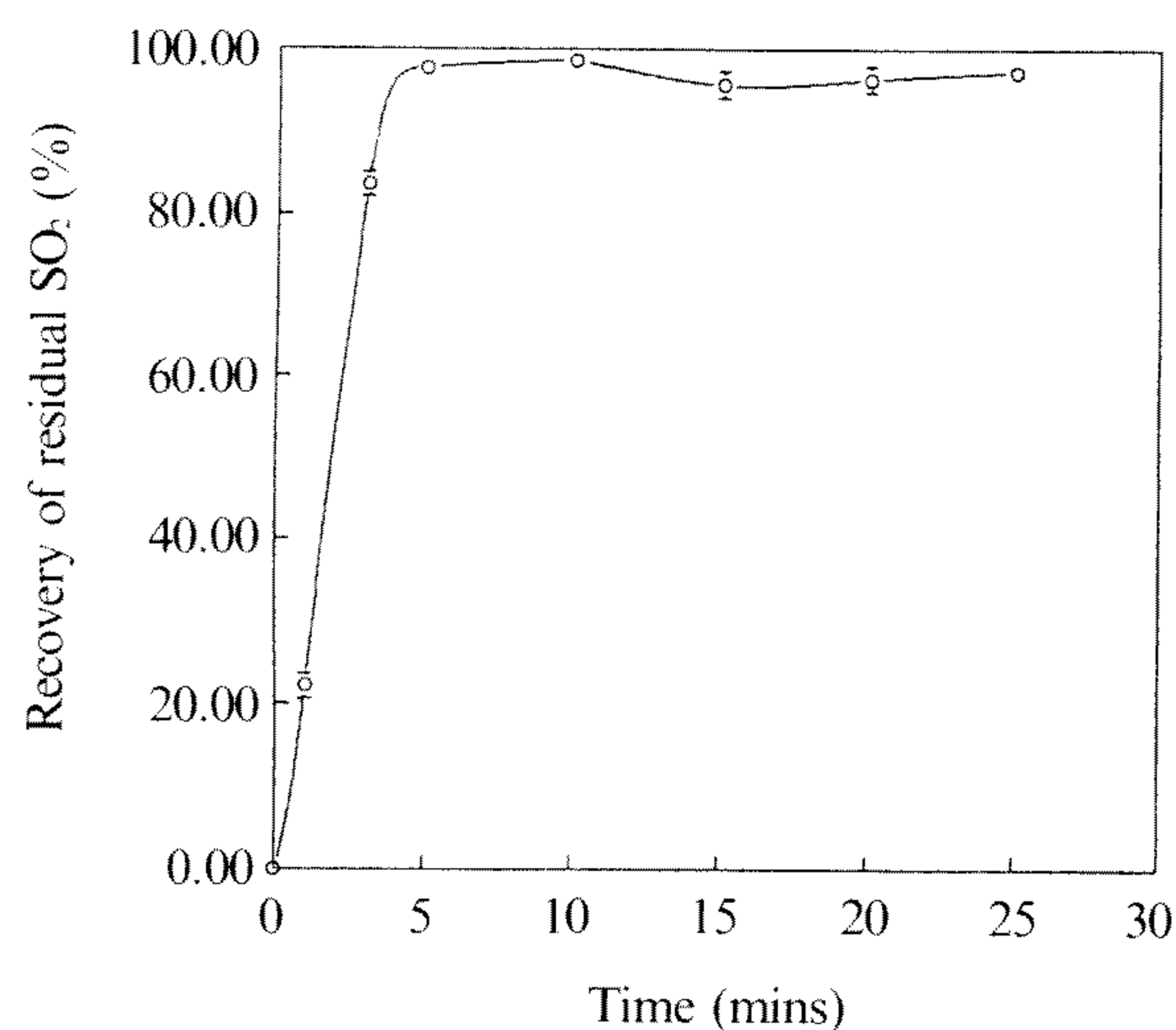


Figure 3. Relationship of heating time and recovery of residual SO₂.

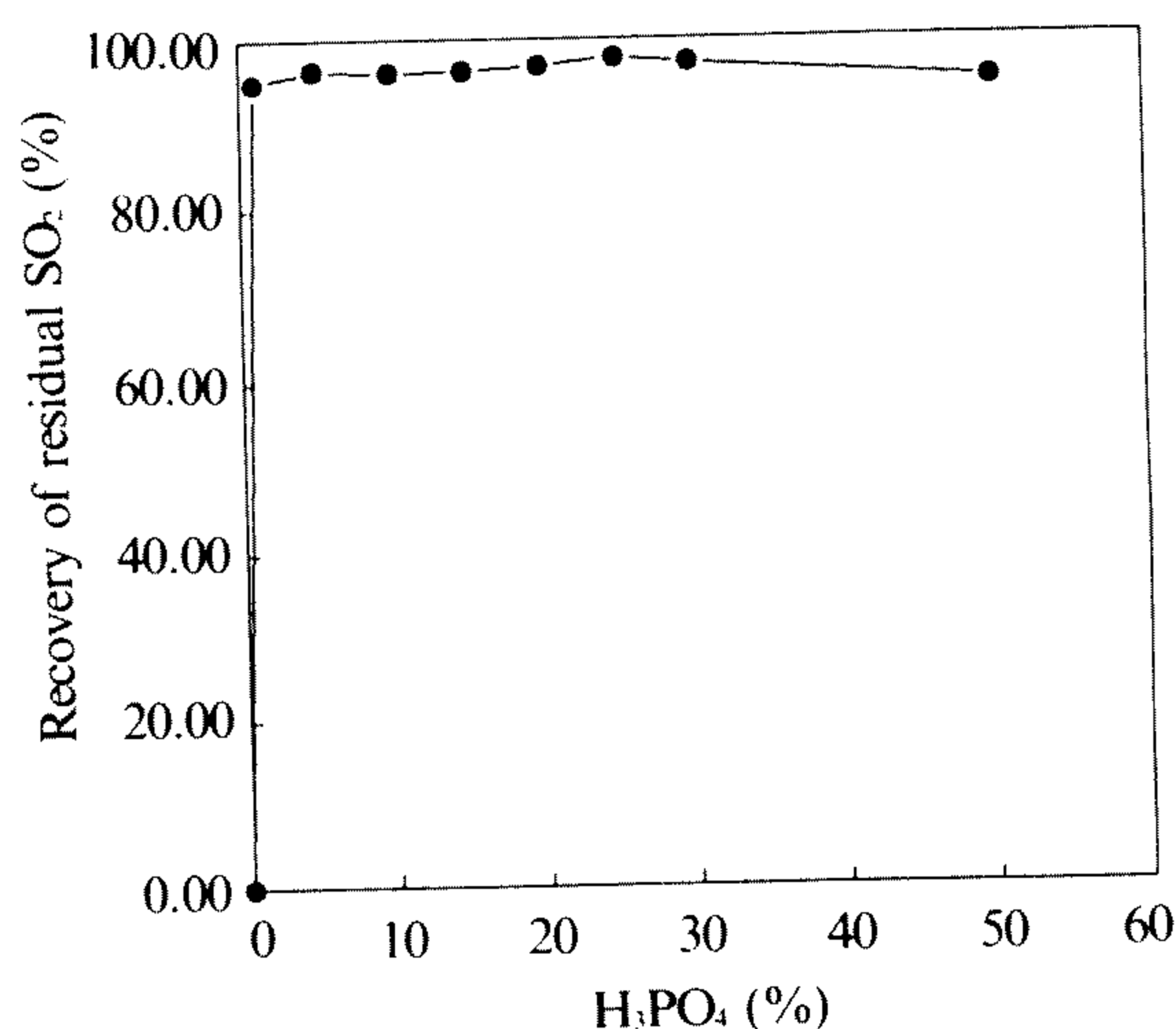


Figure 4. Relationship of concentration of H₃PO₄ added and recovery of residual SO₂.

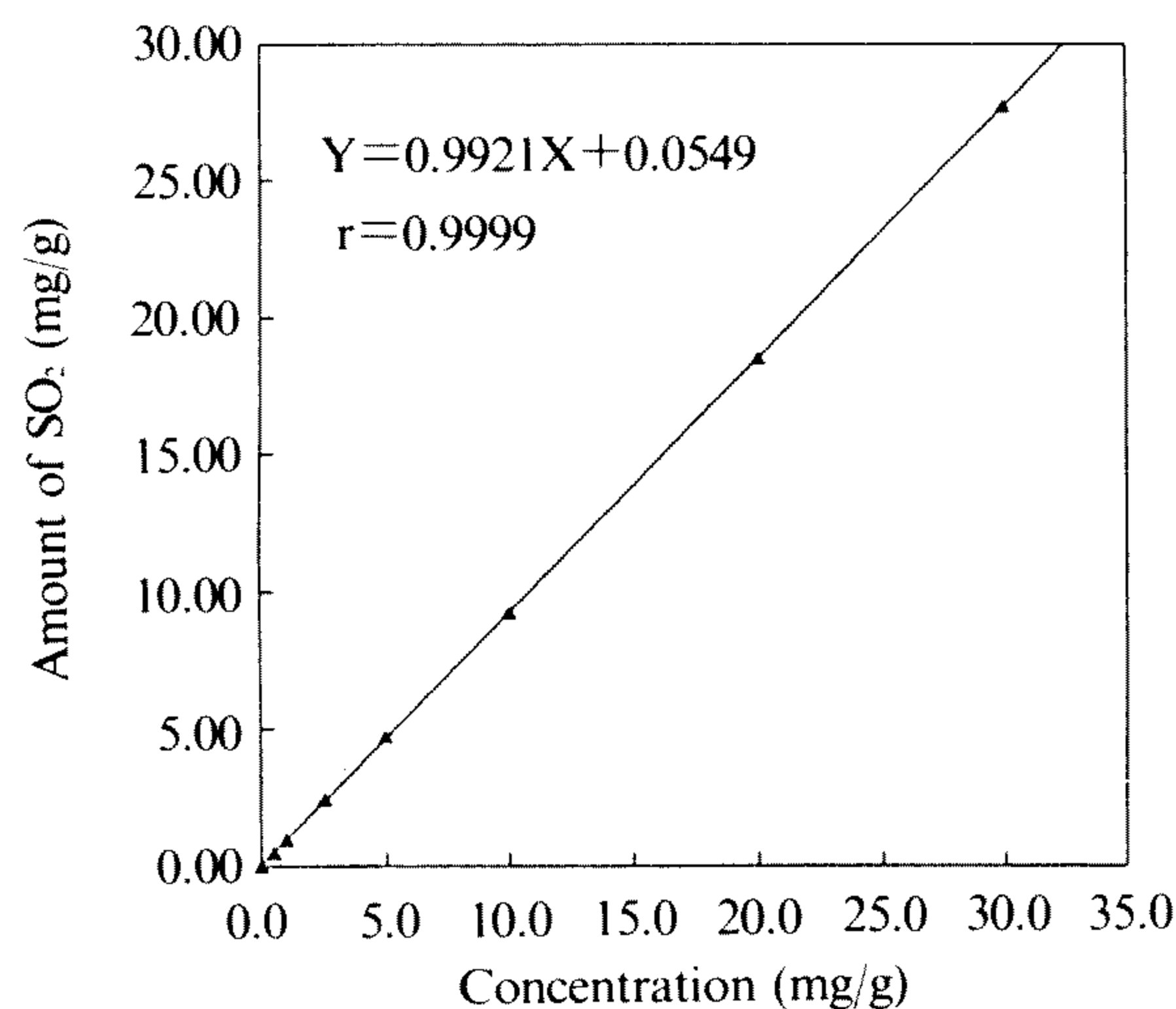


Figure 5. Recovery curve of sulfur dioxide.

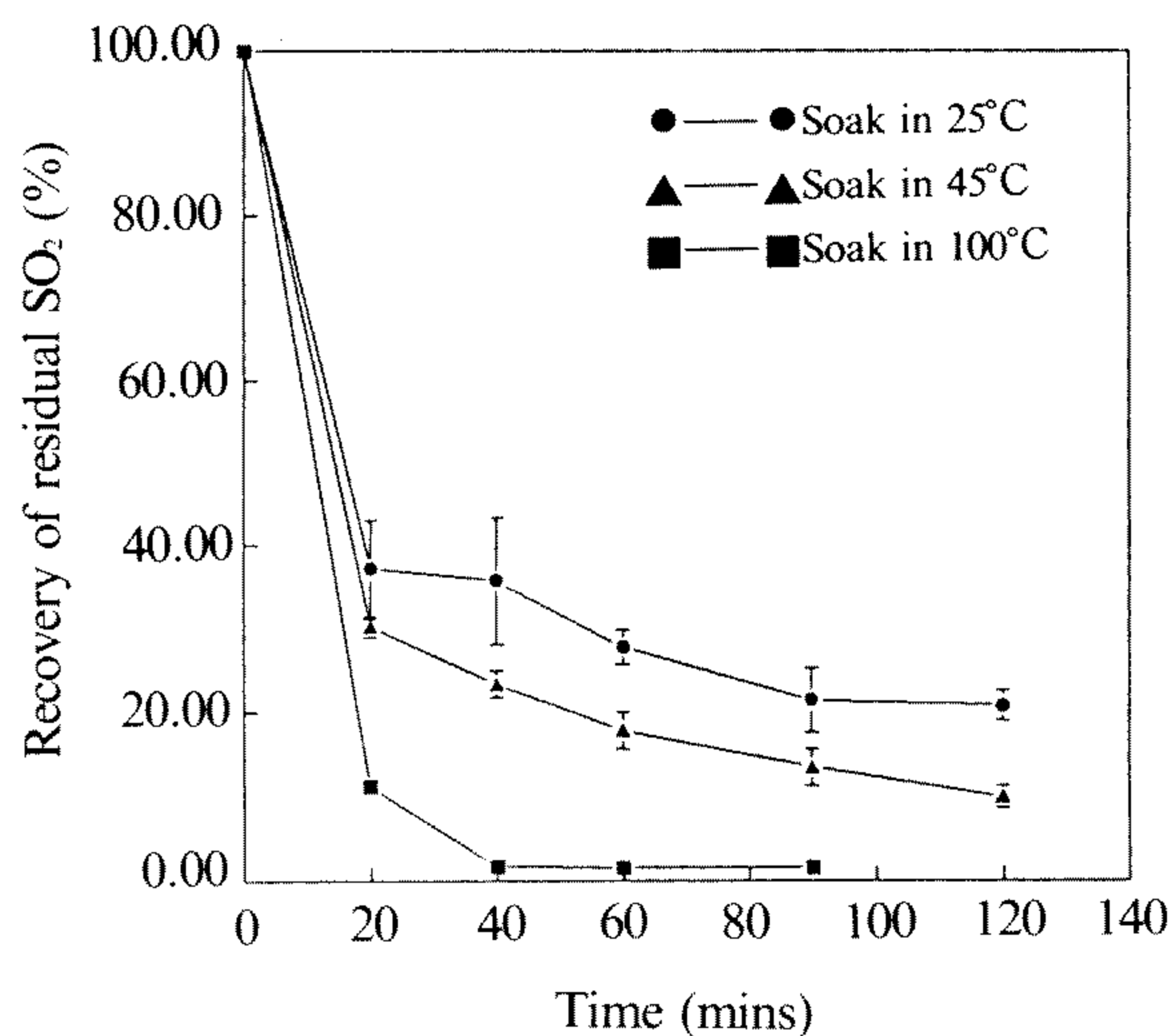


Figure 6. Relationship of the percentage of residual SO₂ and soaking time and temperature.

°C及45 °C水中20,40,60,90,120分鐘與100 °C水中20,40,60,90分鐘,其二氧化硫殘留率如圖六所示。由結果顯示有良好之去除效果,其中100 °C的殘留率僅1.6~11.7%,45 °C為9.0~31.1%,25 °C為18.7~41.3%,隨浸水溫度的上升,去除率愈高,相對地殘留率亦愈低,以去除率的觀點言,理應以100 °C之處理為最佳,但經實驗結果發現,乾製金針浸於100 °C熱水中20分鐘,金針已被煮熟且其金針之質地及風味已部分失去,不適合一般家庭之料理,如改以溫水45 °C或冷水25 °C處理,則金針仍

呈新鮮狀且質地及風味均能保持。

另就處理之時間而言,無論25°,45°或100 °C之冷熱水浸漬20分鐘,其二氧化硫殘留去除率58.9~89.2%均較20~120分鐘9.2~22.1%處理者高,顯示前20分鐘之浸水處理,對乾製金針二氧化硫殘留之去除有重要之影響。由於乾製金針在100 °C熱水中浸漬20分鐘,金針已被煮熟,失去其料理之前處理,改以45 °C溫水及25 °C冷水浸漬20分鐘,二氧化硫殘留之去除率分別為69.8%與62.9%,以溫水浸漬其去除率接近七成,較冷水浸漬佳,與25 °C 60分鐘相比(72.2%),則相去不遠且產品之品質、風味及質地亦能保持,因此本實驗建議將乾製金針浸於45 °C溫水中至少20分鐘或25 °C冷水中至少60分鐘,是一理想之去除二氧化硫殘留之方法。

以上研究結果,僅供消費者在不得已時引用此方法,以減低乾製金針菜中二氧化硫殘留量。對於產地或市面上販售顏色較為鮮豔之乾製金針,發現有部份殘留過量之二氧化硫,建議由衛生署專案委請學術單位研究有效之加工方法,予以改善。

誌 謝

本實驗研究期間,承蒙衛生署食品衛生處陳副處長陸宏及藥物食品檢驗局周組長薰修提供寶貴意見,特此誌謝。實驗研究期間蒙陳局長宜冠之經費支援與鼓勵、蔣課長中山之全力配合及六課實驗室同人之協助,使本報告得以順利完成,亦一併誌

謝。

參考文獻

1. 施仁興. 1988. 花蓮特產品食品(名產篇、金針篇). 英文社印刷廠有限公司. 花蓮市。
2. 食品衛生法規彙編. 1992. 食品添加物使用範圍及用量標準. 行政院衛生署編. 18-4-1.
3. 行政院衛生署. 1983. 食品中漂白劑之檢驗方法——二氧化硫之檢驗暫行方法. 衛署食字第436953號公告.
4. 衛生試驗法注解. 1990. 日本藥學會編. pp.500-547. 金原出版株式會社. 東京.
5. 何錫昌, 楊福麟. 1987. 新鮮番石榴漂白劑亞硫酸鹽使用情形之調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 5 : 245.
6. 呂文寶, 林阿洋, 李阿獅, 徐錦豐, 曾盡琴, 王素蘭, 蔡玉雲, 吳克慧, 沈孜徽. 1988. 糖漬、鹽漬水果(非蜜餞)中人工甘味劑、著色劑、防腐劑、漂白劑使用情形之調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 6 : 202-205.
7. 陳炳宗, 楊仕喜, 張碧秋, 周薰修. 1989. 新鮮蝦類使用亞硫酸及其鹽類之調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 7 : 225-226.
8. 廖梅英, 楊仕喜, 張碧秋, 周薰修. 1989. 果汁飲料及罐頭水果中亞硫酸及其鹽類之調查使用情形之調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 7 : 237.
9. 李蕙芳, 吳克慧, 李樹其. 1990. 天然果汁及水果酒類使用漂白劑(二氧化硫)殘留量調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 8 : 145-147.
10. 施如佳, 張碧秋, 周薰修. 1990. 市售蜜餞中亞硫酸鹽含量調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 8 : 184-187.
11. 陳石松, 陳炳宗, 李樹其, 周薰修, 蔡易達, 曾盡琴, 蔡玉雲, 呂文寶, 林阿洋. 1993. 大陸農產品中人工甘味劑、漂白劑、著色劑及甲醇含量之調查. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 11 : 280-281.
12. AOAC. 1984. Chapt. 10. Beverages : Malt Beverages and Brewing Materials. In "AOAC Official Methods of Analysis". p.201. Williams, S. (ed). Assoc. Off. Anal. Chem. Washington. D.C., U.S.A.
13. 日本食品中の食品添加物分析法. 1984. 厚生省環境衛生局食品化學課編. p. 74-84. 講談社株式會社. 東京.
14. 李瑞燕. 1984. 食品中亞硫酸鹽的測定. 食品工業. 16(12) : 15-31.
15. 詹彩璽. 1988. 利用離子層析儀分析食品中之亞硫酸鹽. 食品工業. 20 (12) : 21-31.

Study on Residual SO₂ Assay of Dehydrated Day Lily and Its Reduction from Producing Farm

JIIN-FUNG SHYU, *WEN-JING CHERN, JASON D. HONG AND *YI-GUAN CHERN

*National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan
161-2, Kuei Yang Street, Nan Kang, Taipei, Taiwan, R.O.C.*

**Taitung County Health Bureau
336 Po-Ai Road, Taitung, Taiwan, R.O.C*

ABSTRACT

According to the testing method for bleaching agents in food-a sulfur dioxide test published by Department of Health, Executive Yuan, R.O.C. 1983, and Referred to Standard methods of bleaching agents analysis for Hygienic Chemists by Pharmaceutical Society of Japan, Methods of bleaching agents analysis for food additives by Bureau of Environmentary Sanitation, Health Department, Japan. Methods of analysis of residual SO₂ in dehydrated Day Lily from production farm were discussed. The assay of residual SO₂ could be achieved by distillation with N₂ gas. However, the length of sample should be cut in 5~10 mm long. The concentra-

tion of phosphoric acid and heating time should be 1% or over and 5~10 minutes, respectively. 5 g of Day Lily were added with 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 ml NaHSO₃ (SO₂:1 mg/ml) respectively and under conditions of 10% phosphoric acid 10 ml, heating time 10 minutes. The recovery of SO₂ could reach over 93%, with a coefficient of variation was 0.5~1.7%. Soaking of dehydrated Day Lily in 25 °C cold water for 60 minutes or 45 °C warm water for 20 minutes was able to reduce the residual SO₂ about 70%. This may be a proper method for SO₂ reduction of dehydrated Day Lily.

Key words : Day Lily, Sulfur dioxide, Distillation.