

金針中二氧化硫快篩、建議與公告檢驗方法之評估

許哲綸 許哲甄 尤心正 黃子凌 林雅姿 高雅敏 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

食品中二氧化硫之檢驗方法種類繁多，但相對於公告檢驗方法之間的差異研究甚少。為能快速檢驗金針乾製品中二氧化硫殘留量，許多快篩方法因應而生，因此本研究將探討高山及平地之金針中二氧化硫殘留量，同時比較建議檢驗方法「食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)」與兩種快篩方法分別為「Merck 亞硫酸鹽測試組(Sulfite Test)」及「模組式通氣蒸餾晶片法」與公告檢驗方法於檢驗結果之差異。結果發現，除「Merck亞硫酸鹽測試組」檢驗方法在高山金針中二氧化硫檢驗結果與公告檢驗方法之相關係數(r值)為0.2133，無明顯相關外，其餘檢驗方法間均具有顯著相關性，相關係數介於0.8469-0.9812之間。另比較上述兩種快篩法對於平地與高山金針檢驗結果之差異，其相關係數分別為0.9269與0.5354。

關鍵詞：金針、二氧化硫、快篩方法

前言

金針(Daylily)為多年生宿根草本植物，學名*Hemerocallis lilioasphodelus L.*，其花瓣較花筒長，有雄蕊六枚，花絲細長如金針，因而得名，古名曰萱草。原產於中國大陸、西伯利亞、日本及東南亞等地區，1661年自華南引進栽培迄今，在臺灣主要種植於平地與高山地區，平地金針主要產期為4-6月間，產地為花蓮赤柯山附近地區及台東太麻里等地，其為1990年由台東區農業改良場培育出可在平地種植之金針花，稱為台東六號花形較矮胖顏色偏黃綠色。高山金針之產期則為8-10月間，花型細長，顏色偏紅綠色，主要產地為花蓮六十石山與赤柯山及台東太麻里金針山。金針需在花朵綻開前1日採收，可生鮮食用，惟其鮮蕾不耐長期貯存，僅能加工製成乾製品販售。為

抑制其酵素性褐變，其加工方式有以亞硫酸鹽浸泡及青燻法兩種，由於使用亞硫酸鹽浸泡不僅加工步驟繁瑣，常因浸泡過程中均勻度控制不當導致二氧化硫殘留量超過使用限量。青燻法主要將金針以細網包覆，堆於密閉石室中，於下方放置硫磺燻之，由於無須日曬簡化加工流程，目前普遍使用此種方法。對於高山金針農民亦使用青燻法，同時控制適當的燻硫溫度與時間，發展出符合法規標準之安全金針；此外農民也開發出無硫金針，僅以特殊烘乾手法，掌控溫度與時間達成烘乾金針，亦不易褐變之加工方法；另外在台東太麻里地區亦有以水蒸方式加工產製無硫金針，因其以水蒸方式殺菁，所生產之無硫金針較一般市售金針顏色深(圖一)⁽¹⁻⁴⁾。

亞硫酸鹽為廣泛使用之食品添加物，因具有漂白、抗氧化、防腐、保色及殺菌等功能，



圖一、不同品種與加工方式之金針
 (a)平地金針；(b)高山金針；(c)無硫金針；(d)無硫水蒸金針

且能抑制酵素性褐變及非酵素性褐變，廣泛應用於金針乾製品、脫水蔬果、葡萄酒等，金針使用二氧化硫燻製法已行之有年，為保存農產品的重要方法，不僅可防腐防蟲更能防止金針貯存過程中變黑之情形，依據我國現行「食品添加物使用範圍及限量暨規格標準」，可使用於金針乾製品，用量以 SO_2 殘留量計為 4.0 g/kg 以下⁽⁵⁾。

食品中二氧化硫之檢驗方法種類繁多，但相對於公告檢驗方法是否有差異研究甚少，為能快速檢驗金針乾製品中二氧化硫殘留量，許多快篩方法因應而生，因此本研究將探討高山及平地之金針中二氧化硫殘留量，同時比較建議檢驗方法「食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法)」與兩種快篩方法分別為「Merck 亞硫酸鹽測試組(Sulfite Test)」及「模

組式通氣蒸餾晶片法」與公告檢驗方法之差異。

材料與方法

一、檢體來源

於108年6月與9月赴花蓮赤柯山及六十石山與台東太麻里金針山之金針花產地採樣，分別取得平地與高山金針各17件，共計34件。

二、檢驗方法

(一)依據102年9月6日部授食字第1021950329號公告之檢驗方法「食品中二氧化硫之檢驗方法(MOHWA0013.02)」。

(二)依據106年11月14日食品藥物管理署公開之建議檢驗方法「食品中二氧化硫之檢驗方法(氣相層析質譜法) (TFDAA 0063.00)」。

(三)模組式通氣蒸餾系統(Modular aeration distillation system)

檢測方法係依據公告檢驗方法「食品中二氧化硫之檢驗方法」衍生而成，將金針樣品經通氣蒸餾後，以鹼滴定之分析方法執行之，該產品主要分成通氣蒸餾機台與檢測晶片兩部分，機台係依據通氣蒸餾裝置改良而成，檢測晶片則是利用耐熱高分子聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(poly methyl 2-methylpropenoate, PMMA)、聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PMDS)及導熱層(鋁)組合而成；晶片主要分成樣品加熱區、冷凝區及收集區。檢體均質後精確稱取0.05 g，注入晶片樣品區，加入矽油0.1 mL、去離子水1 mL及25%磷酸0.4 mL密封，加入0.3%過氧化氫0.5 mL後，將晶片上機分析，設定氮氣流量為每分鐘20 mL，110°C加熱20分鐘，取一半收集液，以0.01N NaOH滴定，依據公告檢驗方法之計算公式計算⁽⁶⁾。

(四)Merck亞硫酸鹽測試組(Spectroquant® Sulfite Test)

金針檢體均勻剪碎，取適量精確稱重，以10倍量去離子水萃取，供作檢液，利用在中性溶液中，亞硫酸根離子與2,2'-二硝基-5,5'-二硫代二苯甲酸(2,2'-dinitro-5,5'-dithiodibenzoic acid, Ellman試劑)反應形成有機硫代硫酸鹽以分光光度計測定硫醇(thiol)的釋放含量原理，將檢液與試紙條反應產生紅色化合物，利用試紙顏色變化檢測，所得之檢驗結果在10-200 mg/L SO_3^{2-} 之間，將數值乘上0.8後即為 SO_2 之含量，若超出範圍則須經適當稀釋後再重新分析。

結果與討論

一、金針中二氧化硫檢驗結果

本研究第一階段檢體係採自花蓮赤柯山所生產之平地金針17件之檢驗結果，以公告檢驗方法檢測金針中二氧化硫之結果在0.1-3.3 g/kg之間，建議檢驗方法之結果在0.1-4.4 g/kg之間，晶片蒸餾檢驗方法之結果在0.1-3.6 g/kg之間，Merck亞硫酸鹽測試組在0.6-2.7 g/kg之間，兩種快篩檢驗方法為現場取樣直接檢測，因此僅有1次之檢驗結果(表一)。第二階段檢體係採樣自花蓮六十石山及台東太麻里金針山之高山金針17件，其中5件為無硫金針，4種檢測方法均未檢出二氧化硫，其他12件金針以公告檢驗方法檢測二氧化硫之結果在0.4-3.5 g/kg之間，建議檢驗方法之結果在0.3-3.7 g/kg之間，晶片蒸餾檢驗方法之結果在0.1-3.0 g/kg之間，Merck亞硫酸鹽測試組在0.5-2.9 g/kg之間(表二)。

二、不同檢驗方法之相關性比較

比較公告檢驗方法與建議檢驗方法檢驗金針中二氧化硫之相關性，結果發現平地金

表一、4種不同檢驗方法之平地金針中二氧化硫檢驗結果

檢體編號	檢體名稱	檢驗方法(g/kg)				檢體編號	檢體名稱	檢驗方法(g/kg)			
		公告方法	建議方法	晶片蒸餾	Merck快篩			公告方法	建議方法	晶片蒸餾	Merck快篩
108-001	金針	1.2 ^a	1.4 ^b	1.4 ^c	1.3 ^d	108-010	金針	0.8	1.2	0.8	1.5
108-002	金針	2.6	2.6	3.1	2.7	108-011	金針	1.2	1.9	1.4	1.8
108-003	金針	1.7	2.1	1.7	1.4	108-012	金針	1.4	1.7	1.1	1.5
108-004	金針	2.3	2.9	3.0	2.7	108-013	金針	3.3	4.4	3.6	2.4
108-005	金針	0.1	0.1	0.1	0.6	108-014	金針	0.8	1.1	0.9	1.0
108-006	金針	0.3	0.1	0.3	1.0	108-015	金針	2.2	2.6	2.0	2.0
108-007	金針	1.1	1.1	1.1	1.2	108-016	金針	1.5	1.9	1.5	1.6
108-008	金針	0.9	1.0	0.8	1.0	108-017	金針	1.8	2.4	1.9	2.2
108-009	金針	1.3	1.6	1.5	1.4						

^a公告檢驗方法，n=2^b建議檢驗方法，n=2^c晶片蒸餾法，n=1^dMerck亞硫酸鹽測試組，n=1

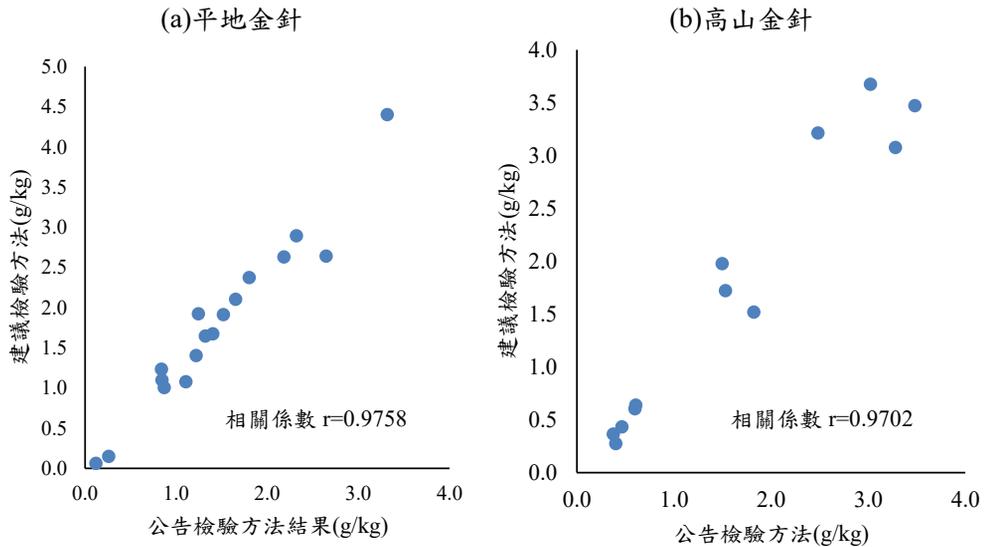
表二、4種不同檢驗方法之高山金針中二氧化硫檢驗結果

檢體編號	檢體名稱	檢驗方法(g/kg)			
		公告方法	建議方法	晶片蒸餾	Merck快篩
108-18	安全金針	1.5 ^a	2.0 ^b	2.1 ^c	2.9 ^d
108-19	安全金針	1.5	1.7	1.1	2.3
108-20	安全金針	2.5	3.2	1.7	1.1
108-21	無硫金針	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
108-22	安全金針	3.0	3.7	2.3	2.7
108-23	無硫金針	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
108-24	無硫金針	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
108-25	安全金針	1.8	1.5	1.2	0.5
108-26	無硫金針	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出
108-27	安全金針	0.4	0.4	0.1	0.8
108-28	安全金針	0.6	0.6	0.2	0.8
108-29	安全金針	0.5	0.4	0.5	0.6
108-30	安全金針	0.6	0.6	1.2	2.4
108-31	安全金針	0.4	0.3	1.4	1.9
108-32	安全金針	3.3	3.1	2.1	1.6
108-33	安全金針	3.5	3.5	3.0	1.6
108-34	無硫金針	未檢出	未檢出	未檢出	未檢出

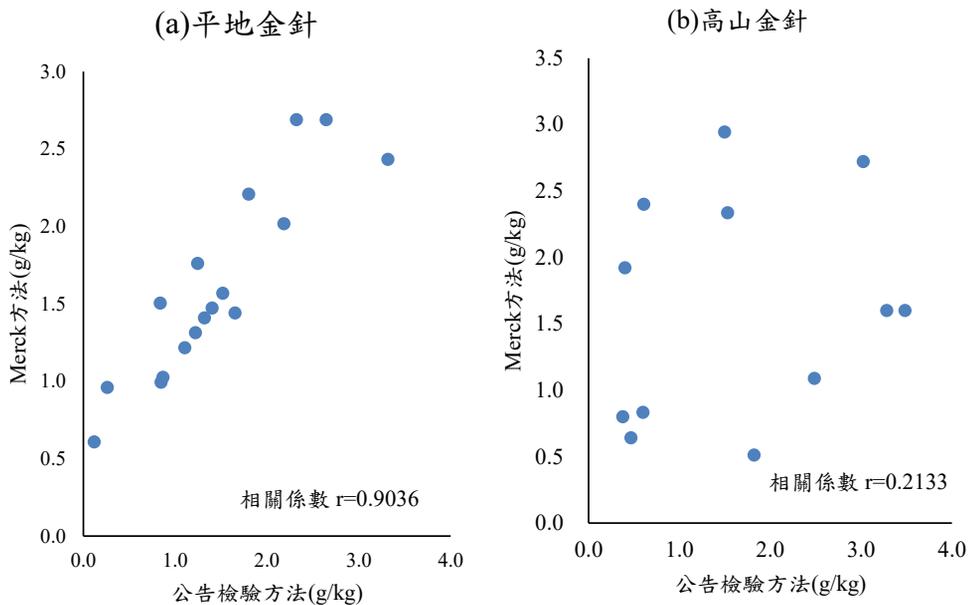
^a公告檢驗方法，n=2，定量極限以SO₂計為0.01 g/kg^b建議檢驗方法，n=2，定量極限以SO₂計為0.01 g/kg^c晶片蒸餾法，n=1，定量極限以SO₂計為0.015 g/kg^dMerck亞硫酸鹽測試組，n=1，定量極限以SO₃²⁻計為0.2 mg/L

針與高山金針之相關係數(r 值)分別為0.9758與0.9702，顯示兩者之間具有顯著性相關，不同品種之金針與加工方式對檢驗結果則無影響，因此當樣品量少或有基質干擾之情形時可以使用建議檢驗方法(圖二)。在快篩檢驗方法方

面，比較公告檢驗方法與Merck亞硫酸鹽測試組，結果發現平地金針之相關係數為0.9036，顯示兩者間具有顯著性相關，高山金針之相關係數為0.2133，顯示兩者不相關(圖三)；比較公告檢驗方法與晶片蒸餾法檢驗金針中二氧化



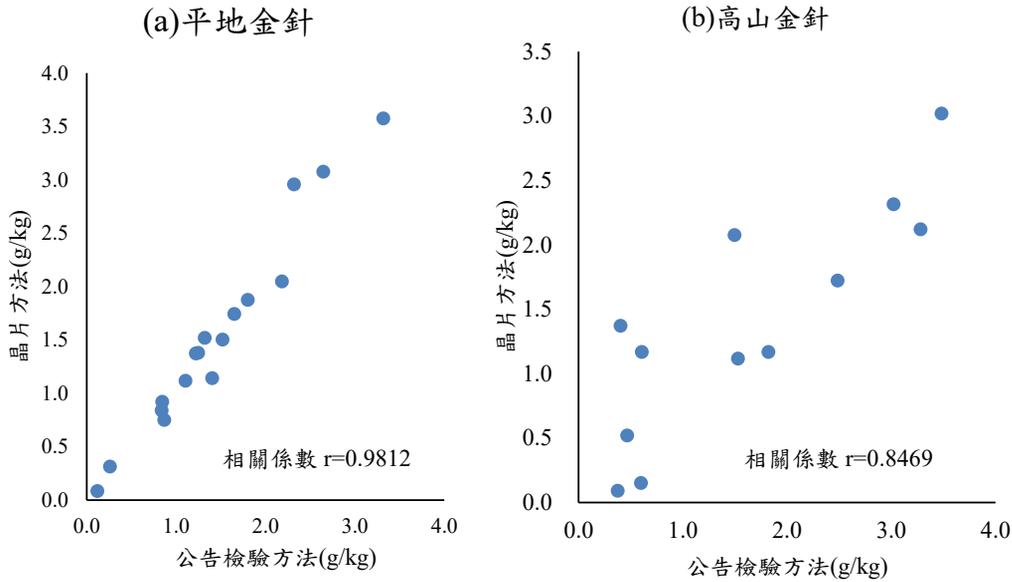
圖二、公告檢驗方法與建議檢驗方法之二氧化硫檢測結果相關性



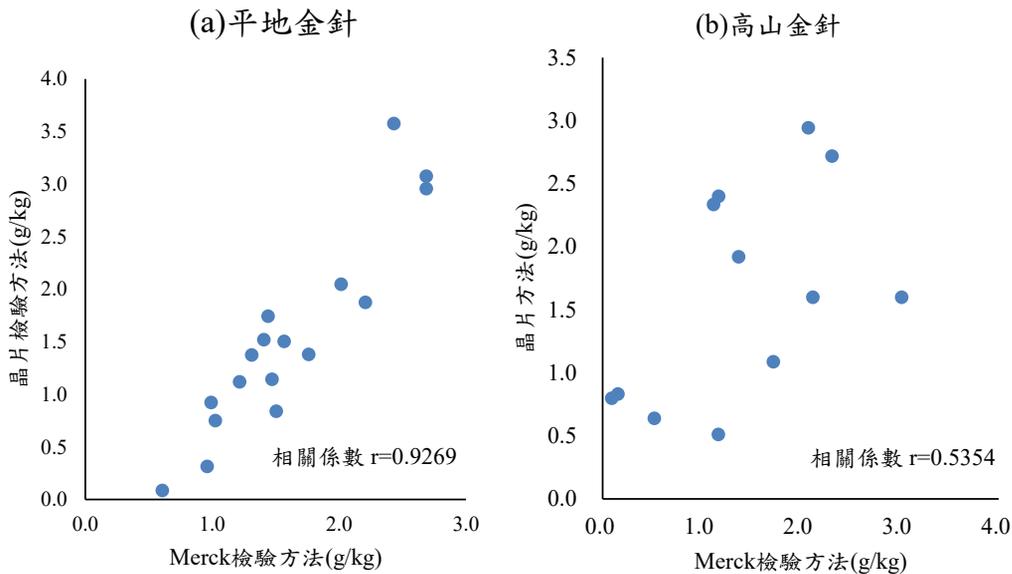
圖三、公告檢驗方法與Merck亞硫酸鹽測試組之二氧化硫檢測結果相關性

硫之相關性，結果發現平地金針與高山金針之相關係數分別為0.9812與0.8469，顯示兩者之間具有顯著性相關，不同品種之金針對檢驗結果無影響(圖四)。比較晶片蒸餾法與Merck亞

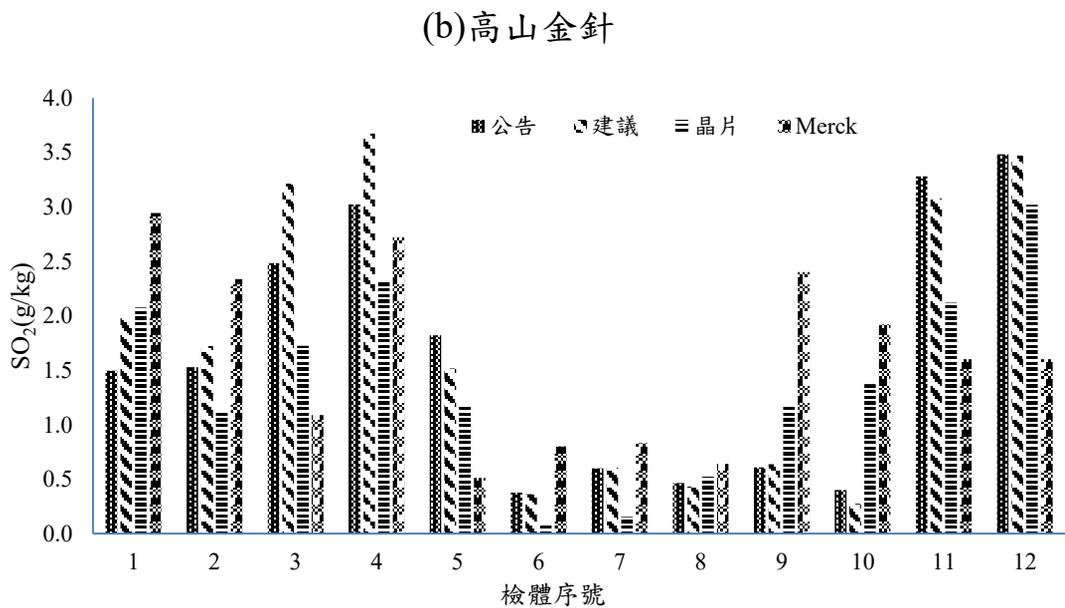
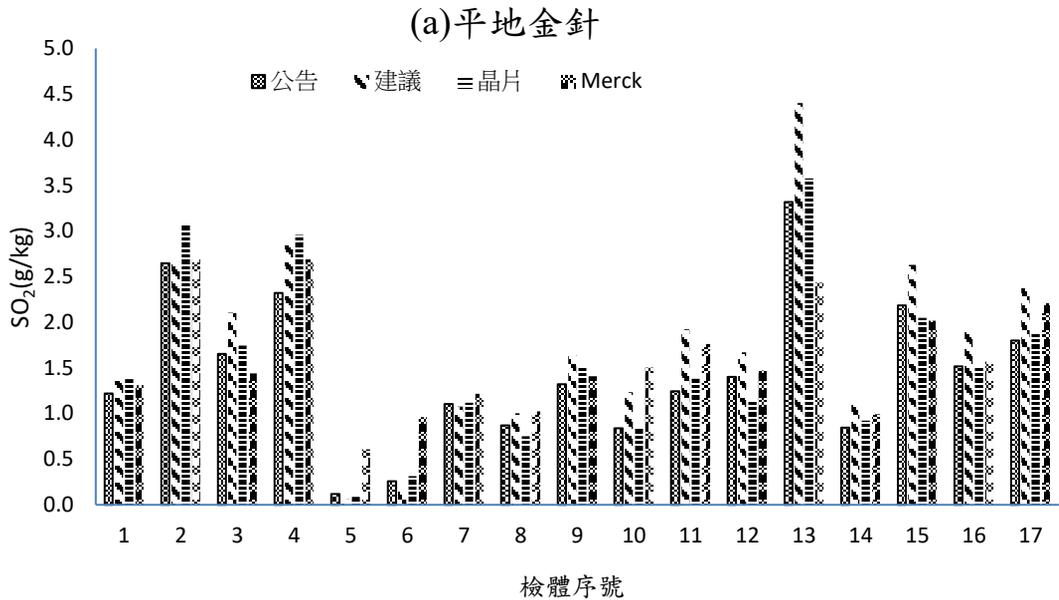
硫酸鹽測試組檢驗金針中二氧化硫之相關性，結果發現平地金針與高山金針之相關係數分別為0.9269與0.5354，顯示平地針無影響，但高山金針之檢驗結果有差異(圖五)。綜整4種不



圖四、公告檢驗方法與晶片蒸餾法之二氧化硫檢測結果相關性



圖五、Merck亞硫酸鹽測試組與晶片蒸餾之二氧化硫檢測結果相關性



圖六、不同檢驗方法檢測金針中二氧化硫殘留量結果比較

同檢驗方法檢驗金針中二氧化硫之結果，當金針中二氧化硫在1.0 g/kg以下時，Merck亞硫酸鹽測試組易受基質顏色干擾，部分結果有高估

之情形(圖六)。

結 論

表三、4種不同檢驗方法之適用性比較

檢驗方法	主要儀器設備	耗材	操作地點	分析時間
公告方法	通氣蒸餾設備	相關試藥	實驗室	25分鐘
建議方法	頂空進樣氣相層析質譜儀	頂空瓶	儀器室	50分鐘
晶片蒸餾	通氣蒸餾系統	專用晶片	現場	10分鐘
Merck快篩	分光光度計	專用試紙	現場	30分鐘

由34件金針中二氧化硫殘留量之檢驗結果，可了解到不同檢驗方法間會有差異與其限制，每種檢驗方法均有其適用性與特色(表三)，Merck亞硫酸鹽測試組不僅能在金針加工場所直接取樣現場檢測，每件檢體之分析時間約10分鐘，對於加工場所之品管與執法人員有極佳之效益，雖然在高山金針有其限制，但可應用檢驗結果執行產品管控，執法人員亦可在現場取樣與分析，對於有超出法規標準之檢體可帶回實驗室以公告方法進行確認。建議檢驗方法雖較其他方法複雜且所費時間較多，但其利用頂空進樣氣相層析質譜儀分析，對於基質干擾與特殊檢體有極高之分辨率。模組式通氣蒸餾系統每件分析時間約30分鐘，使用之器具均為拋棄式，無須清洗，可節省準備時間，亦可將相關儀器與器具帶至現場執行檢驗，機動性極佳。

誌 謝

本研究使用之Merck亞硫酸鹽測試組之數

據係由食品藥物管理署北區管理中心第二科同仁提供，晶片蒸餾檢驗數據係由懷瑟格股份有限公司戴宏憲助理與朱偉中博士提供，感謝各位撥冗參與貢獻，謹致謝忱。

參考文獻

1. 吳柏青。2000。復水金針加工條件對產品品質影響。農業機械學刊，9(1): 45-58。
2. 劉騏嘉、段有慧、吳柏青。2015。品種、產地、加工方式及二氧化硫殘留量對金針乾製品品質之影響。宜蘭大學生物資源學刊，11: 55-73。
3. 陳盈芳。2016。金針菜新寵兒-陽光金針臺東7號。[<https://kmweb.coa.gov.tw/subject/ct.asp?xItem=1263933&ctNode=3989&mp=276&kpi=0&hashid=>]。
4. 食品藥物管理署。2018。亞硫酸鹽食品添加物停看聽。藥物食品安全週報，659: 2-3。[<http://www.fda.gov.tw/tc/publishotherepaper-Content.aspx?id=1192&tid=2314>]。
5. 衛生福利部。2020。食品添加物使用範圍及限量暨規格標準。109.04.14衛授食字第1091300402號公告修正。
6. Dayao, A. N., Liu, C. C., Hsu, S. Y. and *et al.* 2019. Multifunctional microchip-based distillation apparatus II - Aerated distillation for sulfur dioxide detection. Anal. Chim. Acta. 1071: 44-52.

Evaluation on the Quick Screening Methods, Recommended and Official Methods, in Sulfur Dioxide analysis of Dried Daylily

CHE-LUN HSU, JHE-JHEN SYU, HSIN-CHENG YOU, ZIH-LING HUANG,
YA-TZE LIN, YA-MIN KAO, SU-HSIANG TSENG AND DE-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

There are many methods for testing sulfur dioxide in food, nonetheless, not many studies have been done on the comparison with published test methods. Many screening methods have been produced in order to quickly test sulfur dioxide residues in dehydrated daylily products. The purpose of this study was to examine residual amount of sulfur dioxide in daylily from different origin, comparing and contrasting them with the recommended and published test methods; which were the “method of test for sulfur dioxide in foods (GC/MS method)” and two quick screening methods, namely; “Merck sulfite test” and “modular aeration distillation system”. The correlation coefficient (r value) of the test results of the Merck sulfite test method in the high mountain daylily and the published test method, indicated low correlation. The other test methods were all significantly correlated, and the correlation coefficients were between 0.8469 - 0.9812. In addition, the correlation coefficients of the comparison of the difference between the above two quick screening methods for plain ground and high mountain daylily test results were 0.9269 and 0.5354, respectively. Although the quick screening inspection method has its limitations, it can still be used as a reference for independent management of processing sites and on-site inspection of law enforcement officials.

Key words: daylily, sulfur dioxide, quick screening method