

食品添加物規格檢驗方法—鹿角菜膠修正草案總說明

為加強食品添加物規格之管理，依據食品安全衛生管理法第三十八條規定：「各級主管機關執行食品、食品添加物、食品器具、食品容器或包裝及食品用洗潔劑之檢驗，其檢驗方法，經食品檢驗方法諮議會諮議，由中央主管機關定之」，並配合衛生福利部一百零九年九月二十九日衛授食字第一〇九一三〇二〇〇六號令修正「食品添加物使用範圍及限量暨規格標準」第四條及第二條附表一、第三條附表二中鹿角菜膠之規格標準，爰擬具「食品添加物規格檢驗方法—鹿角菜膠」修正草案，其修正要點如下：

- 一、修正「外觀」、「鑑別」、「砷」及「乾燥減重」。
- 二、增列「pH」、「硫酸鹽」、「黏度」、「總灰分」、「酸不溶性灰分」、「酸不溶物」、「溶劑殘留」、「微生物規範」、「鉛」、「鎘」、「汞」及「參考文獻」。
- 三、刪除「溶狀及液狀」、「重金屬」、「熾灼殘渣」及「硫酸根」。
- 四、增修訂部分文字。

食品添加物規格檢驗方法—鹿角菜膠修正草案對照表

修正規定	現行規定	說明
<p>§12012 1.外觀：本品為白～淡褐色之精細至粗粒粉末，幾乎無臭。 2.鑑別： (1)溶解度：本品不溶於乙醇；可溶於80°C熱水，形成黏稠類白色混濁流動液體；若先以乙醇、甘油、飽和葡萄糖液或飽和蔗糖液潤濕，更易分散於水中。 (2)硫酸鹽：取本品100 mg溶於水20 mL中(必要時加熱)，加入1 N氯化鉬試液3 mL及稀鹽酸(10%) 5 mL，若形成沉澱物則過濾之。將溶液或濾液煮沸5分鐘，則產生白色結晶沉澱。 (3)半乳糖及脫水半乳糖：取本品200 mg，加稀硫酸(10%)混勻後，加熱煮沸3小時，冷卻後加過量之碳酸鉬，以磁石攪拌至溶液pH值為7.0後過濾，將濾液於30-50°C水浴中減壓濃縮至產生結晶(或漿狀)，以40%甲醇溶液10 mL溶解，供作檢品溶液。另取半乳糖(galactose)、鼠李糖(rhamnose)、半乳糖醛酸(galacturonic acid)、3,6-脫水半乳糖(3,6-anhydrogalactose)、甘露糖(mannose)、阿拉伯糖(arabinose)及木糖(xylose)標準品分別溶於40%甲醇溶液10 mL，供作標準溶液。分別取檢品溶液1-5 μL及標準溶液1-10 μL，點於矽膠(silica gel G)薄層層析板上，分別以甲酸：丁酮(methyl ethyl ketone)：三級丁醇(<i>tert</i>-butanol)：水(15:30:40:15, v/v/v/v)溶液及冰醋酸：氯仿：水(74:65:11, v/v/v)溶液為展開液，進行薄層層析。展開後取出層析板，風乾後噴以呈色液[取對甲氧苯胺(<i>p</i>-anisidine) 1.23 g及鄰苯二甲酸</p>	<p>§12012 1.外觀：本品為白～淡褐色粉末或粉末塊，略具特異臭。 2.鑑別： (1)本品4 g加水200 mL，於攪拌下置於約80°C之水浴中加熱至溶，補充蒸發減失之水分，冷卻至室溫時，應生成均質粘稠溶液或膠體狀物。 (2)取(1)所得粘稠溶液2 mL或膠體狀物2 g於試管中，沿管壁徐徐加入蔥酮試液1 mL層積時，相界面應呈藍～綠色。 (3)將(1)所得粘稠溶液5 mL或膠體狀物5 g加溫溶解，滴加甲基藍溶液(1→100) 1滴，輕輕振搖混合時，應生成紫青色纖維狀沈澱。 (4)本品0.1 g加水40 mL，再加氯化鉬試液3 mL及稀鹽酸(1→5) 5 mL，充分混合，必要時離心分離，上澄液加熱5分鐘，放冷時應生成白色沈澱。 4.溶狀及液狀：本品1 g加水100 mL，於攪拌下加熱至80°C使溶，則生成類白色混濁液(但不得含較大塊狀物及明顯異物)，其pH值應為7.5～9.5。 5.砷：取本品0.33 g，按照砷檢查第II-2法(附錄A-8)檢查之，其所含砷(以As計)應在3 ppm以下。 6.重金屬：取本品0.5 g，按照重金屬檢查第II法(附錄A-7)檢查之，其所含重金屬(以Pb計)應在40 ppm以下。 7.乾燥減重：本品於105°C乾燥5小時，其減失重量不得超過12%(附錄A-3)。 8.熾灼殘渣：本品按照熾灼殘渣檢查法(附錄A-4)檢查之，其遺留殘渣不得超過37%。</p>	<p>一、修正「外觀」、「鑑別」、「砷」及「乾燥減重」。 二、增列「pH」、「硫酸鹽」、「黏度」、「總灰分」、「酸不溶性灰分」、「酸不溶物」、「溶劑殘留」、「微生物規範」、「鉛」、「鎘」、「汞」及「參考文獻」。 三、刪除「溶狀及液狀」、「重金屬」、「熾灼殘渣」及「硫酸根」。 四、增修訂部分文字。</p>

(phthalic acid) 1.66 g, 溶於乙醇100 mL, 於100°C加熱10分鐘, 就檢品溶液在層析板上所得主要斑點之位置、顏色^(註)及大小, 與標準溶液比較鑑別之, 半乳糖及3,6-脫水半乳糖應存在。

註: 己糖會產生黃綠色斑點, 戊糖會產生紅色斑點, 糖醛酸則產生棕色斑點。

(4) 含水膠體與主要共聚物: 取本品4 g, 加水200 mL, 於80°C熱水浴中持續攪拌至溶解, 並補充蒸發減失之水分, 冷卻至室溫, 溶液應變黏稠並可能生成凝膠。取該溶液或凝膠50 mL, 加氯化鉀200 mg, 再加熱混勻後冷卻。短紋理(脆性)膠體主要屬於kappa-鹿角菜膠, 順紋理(彈性)膠體主要屬iota-鹿角菜膠, 如溶液未形成凝膠, 則主要屬lambda-鹿角菜膠。

(5) 紅外線吸收: 取本品2 g, 分散於2.5%氯化鉀溶液200 mL中, 攪拌1小時後靜置至隔夜, 再攪拌1小時後移至離心管中(若分散液太粘而無法轉移, 以2.5%氯化鉀溶液最多200 mL稀釋), 以1000×g離心15分鐘, 收集上清液, 殘留物以2.5%氯化鉀溶液200 mL再次形成懸浮液後離心, 合併上清液(註: 沉澱物保留備用), 並加入2倍體積之85%乙醇或異丙醇使之凝結, 回收凝結物並以乙醇250 mL清洗, 擠乾凝結物中過量之液體, 於60°C加熱2小時, 即得非凝膠成分(lambda-鹿角菜膠)。將上述保留之沉澱物分散於冷水250 mL中, 於90°C加熱10分鐘, 冷卻至60°C, 同上述步驟凝結、回收、清洗及乾燥凝結物, 即得凝膠成分(kappa-鹿角菜膠及iota-鹿角菜膠)。將每個成分調製成0.2%水溶液, 按照紅外線吸收光譜測定法(附錄A-29)測定時, 鹿角菜膠於波數1000-1100 cm⁻¹應有強且寬之吸收帶, 對

9. 硫酸根: 取預經105°C乾燥5小時之本品約500 mg, 精確稱定, 移入100 mL凱氏分解燒瓶中, 加硝酸10 mL, 徐徐加熱30分鐘, 必要時再加硝酸以防止蒸發乾涸, 繼續加熱至約3 mL後停止加熱, 放冷至室溫, 加甲醛試液以分解過量之硝酸, 必要時加熱, 直至棕色煙不再發生, 再繼續加熱至約5 mL, 放冷, 分解物用水移入400 mL燒杯中, 加水稀釋至約100 mL, 必要時過濾, 再以水稀釋至約200 mL, 加鹽酸1 mL, 並加熱至沸, 在持續攪拌下徐徐加入熱氯化鉍試液約6 mL, 於水浴上加熱1小時, 冷後以定量用濾紙過濾, 收集硫酸鉍沈澱, 濾紙上之殘渣用熱水洗滌至洗液不再呈氯化物反應為止。殘渣連同濾紙一併乾燥後, 再熾灼至恒量, 依所得硫酸鉍重量按下式計算硫酸根之含量時, 其量應為18~40%。

硫酸根(SO₄)之含量 =

$$\frac{\text{硫酸鉍之含量(g)} \times 0.4116}{\text{檢品之採取量(g)}} \times 100(\%)$$

於凝膠及非凝膠成分則分別於波數1065及1020 cm^{-1} 具最大吸收值，其他特徵吸收帶及其相對於1050 cm^{-1} 處之吸收強度如下：

波數 (cm^{-1})	分子 標定	相對於1050 cm^{-1} 處 之吸收強度		
		Kappa	Iota	Lambda
1220- 1260	硫酸酯	0.3-1.4	1.2-1.7	1.4-2.0
928- 933	3,6-脫水 半乳糖	0.2-0.7	0.2-0.4	0-0.2
840- 850	半乳糖- 4-硫酸鹽	0.2-0.5	0.2-0.4	=
825- 830	半乳糖- 2-硫酸鹽	=	=	0.2-0.4
810- 820	半乳糖- 6-硫酸鹽	=	=	0.1-0.3
800- 805	3,6-脫水 半乳糖- 2-硫酸鹽	0-0.2	0.2-0.4	=

3. 乾燥減重：本品按照乾燥減重檢查法(附錄A-3)，於105°C乾燥至恆重，其減失重量不得超過12%。

4. pH：本品水分散液(1%)之pH值應為8~11。

5. 硫酸鹽：取本品15 g，精確稱定，於室溫下分散於60% (w/w)異丙醇溶液500 mL，徐徐攪拌4小時，以無灰分濾紙過濾，捨棄濾液，濾紙上之殘留物以60% (w/w)異丙醇溶液15 mL洗滌兩次，於105°C乾燥至恆重。取乾燥物約1 g (W_1) (剩餘部分應保留供總灰分、酸不溶物及黏度試驗用)，精確稱定，移入長頸圓底燒瓶中，加0.2 N鹽酸溶液50 mL，連接冷凝管，迴流1小時後，加10% (v/v)過氧化氫溶液25 mL，再繼續迴流約5小時或直至溶液完全澄清。將溶液移入600 mL燒杯中，加熱至沸騰，逐滴加入10%氯化鉍溶液10 mL，於沸騰水浴中加熱反應2小時，以無灰緩慢過濾型濾紙過濾，以沸騰之蒸餾水洗滌濾紙上之殘渣至洗液不再呈氯化物反應為止。殘渣連同濾紙一併於烘箱內乾燥後，置古氏或石英坩堝中，以800°C徐徐

加熱灰化至白色，於乾燥器放冷並稱至恆重，就所得灰分(硫酸鋇)之重量(W_2)，依下式計算式求出檢品中硫酸鹽(SO_4^{2-})之含量，其含量應為15~40% (以乾基計)。

檢品中硫酸鹽之含量(%) =

$$\frac{W_2}{W_1} \times 0.4116 \times 100$$

6.黏度：取5.「硫酸鹽」項所得之乾燥物7.5 g，置於600 mL高型燒杯中，加去離水450 mL，攪拌10~20分鐘使之分散，再加入去離子水使最終重量為500 g，置水浴中加熱並持續攪拌20~30分鐘至溫度達80°C，補充蒸發減失之水分，降溫至76~77°C，再於75°C水浴中加熱。於約75°C水中預熱Brookfield黏度計(型號：LVF或LVT)之轉子(bob)與保護架(guard)，乾燥後安裝至黏度計，該黏度計應配置1號轉軸(直徑19 mm、長度約65 mm)，且轉速可達30 rpm，調整轉子於檢品溶液之高度，啟動黏度計於30 rpm旋轉。於黏度計完整旋轉六圈後，在0~100刻度範圍下讀其值。若黏度非常低，可使用Brookfield超低黏度接頭(ultra low, UL)或同級品以提高精密度^(註)。將所讀之刻度乘上Brookfoeld製造商所定的係數即得本品之黏度，以cp表示，其黏度應在5 cp以上。

註：某些鹿角菜膠樣品使用1號轉軸時，因黏度太高無法讀其黏度，此類樣品即通過此規格，若需要測量其黏度，可使用2號轉軸於0~100或0~500刻度範圍下讀其黏度。

7.總灰分：取5.「硫酸鹽」項所得之乾燥物約2 g (W_1)，精確稱定，置於已知重量石英製或白金製坩堝中，於加熱板加熱，並逐漸提高溫度直至完全焦化，再持續加熱30分鐘，移入灰化爐，以550°C熾灼至完全灰化，於乾燥器中放冷

並稱至恆重(W₂)。若無法灰化至無碳，以硝酸銨溶液(1→10)潤濕焦化部分，並於加熱板乾燥後再進行熾灼。依下式計算式求出檢品中總灰分之含量，其含量應為15~40% (以乾基計)(註：灰分保留供作酸不溶性灰分試驗用)。

檢品中總灰分之含量(%) =

$$\frac{W_2}{W_1} \times 100$$

8.酸不溶性灰分：取7.「總灰分」項所得之殘渣加稀鹽酸試液25 mL，煮沸5分鐘，以古氏坩堝或無灰濾紙過濾，以熱水洗滌後於800 ± 25°C熾灼，冷卻後稱重，其重量應在1%以下。

9.酸不溶物：取5.「硫酸鹽」項所得之乾燥物約2 g，精確稱定，置於250 mL燒杯內，加水150 mL及硫酸試液1.5 mL，蓋上錶玻璃，於沸水浴上加熱6小時，以橡皮尖頭之攪拌棒時時向下磨刮燒杯內壁並補充蒸發之水份。稱取適合之預經酸洗過且於105°C乾燥之助濾劑500 mg，精確稱定，加至樣品溶液中，以已知重量之內墊石棉墊古氏坩堝過濾，並以熱水洗滌石棉墊上之殘留物數次，將坩堝及內容物以105°C乾燥3小時，於乾燥器放冷後稱重。酸不溶物之重量由總重量扣除助濾劑、坩堝及石棉墊之重量求得，其重量應在2%以下。

10.溶劑殘留：利用頂空氣相層析法測定檢品中乙醇、異丙醇及甲醇之含量，其所含乙醇、異丙醇及甲醇之殘留量，單獨或合計應在0.1%以下。

(1)內部標準溶液之配製：

取水50 mL，置於50 mL頂空分析瓶中密封，精確量取3-甲基-2-戊酮(3-methyl-2-pentanone) 15 µL，通過隔墊注入，混合均勻，供作內部標準溶液。

(2)空白溶液之配製：

取空白檢品約0.2 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，加入水5 mL及內部標準溶液1 mL，於60°C加熱10分鐘，並劇烈振盪10秒，供作空白檢液。

(3)檢品溶液之調製：

取適合之消泡劑(如Dow-Corning G-10，或同級品)1 mL，置於內含水200 mL之1000 mL圓底燒瓶中，精確加入檢品約5 g，精確稱定，於往復式振盪器振盪1小時。將燒瓶接上冷凝管，蒸餾至約100 mL，調整熱度避免泡沫進入冷凝管，將蒸餾液移入200 mL容量瓶內，加水至刻度，混合均勻，取該溶液8 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，加入內部標準溶液1 mL，於60°C加熱10分鐘，並劇烈振盪10秒，供作檢品溶液。

(4)校準溶液之配製：

取空白檢品約0.2 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，加入水5 mL及內部標準溶液1 mL並稱重。精確量取已知量之標準品，通過隔墊注入，並精確稱定至0.01 mg以內(前後重量相減求得標準品之稱重量)，於60°C加熱10分鐘，並劇烈振盪10秒，供作校準溶液。

(5)測定法：

將檢品溶液、空白檢液及校準溶液檢體之頂空分析瓶置於頂空進樣器上，依下列條件進行分析，就檢品溶液與校準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式分別求出檢品中乙醇、異丙醇或甲醇之含量(%)：

檢品中乙醇、異丙醇或甲醇之含

$$\text{量}(\%) = \frac{R_s \times W_{st} \times 200}{(R_{st} - R_b) \times W_s \times 8} \times 0.1$$

R_s ：檢品溶液中乙醇、異丙醇或甲醇與內部標準品之相對波峰面積

R_{st} ：校準溶液中乙醇、異丙醇或甲醇與內部標準品之相對波峰面積

R_b ：空白檢液中乙醇、異丙醇或甲醇與內部標準品之相對波峰面積

W_{st}：乙醇、異丙醇或甲醇標準品之稱重量(mg)

W_s：檢品之採取量(g)

頂空進樣條件^(註)：

樣品加熱溫度：60°C。

樣品加熱時間：10 min。

頂空進樣針溫度：70°C。

轉移溫度：80°C。

注入量：1.0 mL。

注入模式：分流。

氣相層析條件^(註)：

檢出器：火焰離子檢出器。

層析管：DB-wax毛細管(膜厚1 μm，內徑0.53 mm×0.8 m)串聯

DB-1毛細管(膜厚5 μm，內徑0.53 mm×30 m)，或同級品。

層析管溫度：初溫：35°C，5 min；

升溫速率：5°C/min；

終溫：90°C，6 min。

注入器溫度：140°C。

檢出器溫度：300°C。

移動相氣體流速：氮氣，5 mL/min。

註：上述條件分析不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

11.微生物規範：

(1)總生菌數：

稱取本品50 g，置於已滅菌之Butterfield's磷酸鹽緩衝溶液450 mL中，用高速攪拌均質器攪拌混合均勻，供作10倍稀釋檢品溶液，按照衛生福利部公告「食品微生物之檢驗方法—生菌數之檢驗」培養並計算菌落數，其所含總生菌數應在5000 CFU/g以下。

(2)沙門氏桿菌：

稱取本品25 g，置於已滅菌之乳糖培養液225 mL中，用高速攪拌均質器攪拌混合均勻，蓋上瓶蓋，於室溫下靜置60分鐘，調整pH為6.8±0.2，將瓶蓋鬆開約1/4圈，在35°C下培養24±2小時，供作檢品溶液，按照衛生福利部公告「食品微

生物之檢驗方法－沙門氏桿菌之檢驗」培養並鑑別判定之，應為陰性。

(3)大腸桿菌：

稱取本品50 g，置於已滅菌之稀釋液450 mL中，用高速攪拌均質器攪拌混合均勻，供作檢品溶液，按照衛生福利部公告「食品微生物之檢驗方法－大腸桿菌之檢驗」培養並鑑別判定之，應為陰性。

12.砷：取本品0.5 g，按照衛生福利部公告「重金屬檢驗方法總則」進行分析，其所含砷(As)應在3 mg/kg以下。

13.鉛：取本品0.5 g，按照衛生福利部公告「重金屬檢驗方法總則」進行分析，其所含鉛(Pb)應在5 mg/kg以下。

14.鎘：取本品0.5 g，按照衛生福利部公告「重金屬檢驗方法總則」進行分析，其所含鎘(Cd)應在2 mg/kg以下。

15.汞：取本品0.5 g，按照衛生福利部公告「重金屬檢驗方法總則」進行分析，其所含汞(Hg)應在1 mg/kg以下。

參考文獻：

FAO. 2014. Carrageenan monograph 16. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.

[http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/jecfa_additives/docs/monograph16/additive-117-m16.pdf]