

應用直接碘滴定法在金針乾製品二氧化硫殘留量快速檢測

吳柏青¹、郭曉怡²

1. 國立宜蘭技術學院農業機械工程系教授

2. 國立宜蘭技術學院農業機械工程系研究助理

摘要

金針乾製品二氧化硫殘留量之法定標準檢測方法為通氣蒸餾法，但其檢測裝置較複雜，操作步驟亦非常繁雜且費時。直接碘滴定法曾廣泛應用於蔬果之二氧化硫殘留量檢測，雖然易受其他還原物質干擾，而影響其檢測準確度，但直接碘滴定法具有檢測裝置簡單、檢測時間較短、操作步驟容易等優點。雖然直接碘滴定法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。比較直接碘滴定法與通氣蒸餾法之試驗結果顯示：操作員及檢測方法明顯影響二氧化硫檢測值，且兩種檢測方法可明顯區別六種二氧化硫殘留量不同之樣品。樣品之二氧化硫殘留量檢測值因操作員或檢測方法而異，而操作員之訓練與熟悉度明顯影響二氧化硫殘留量檢測值，顯示存在有方法誤差及人為誤差。金針乾製品可能含有干擾氧化之還原物質，因此造成直接碘滴定法之檢測偏差，尤其在低二氧化硫殘留量時。由於萃取時間較短，以致低含水率、高二氧化硫殘留量之樣品之二氧化硫殘留量檢測值偏低。藉由直接碘滴定檢測值修正曲線，可以簡易、快速之直接碘滴定法代替繁瑣費時之通氣蒸餾法。直接碘滴定法亦可應用在金針乾製品加工作業流程中浸泡後金針及浸泡液樣品之二氧化硫殘留量檢測，僅需改變樣品前處理過程。

關鍵詞：金針、二氧化硫、碘滴定、通氣蒸餾法

Isolation of Yeasts Used for Plum Wine Fermentation

Shih-Bin Lin¹ Li-Chen Chen² Chung-I Huang³ Tzuey-Jieh
Ding⁴

Department of Food Science, National Ilan Institute of
Technology

1. Assistant Professor, Department of Food Science, National Ilan Institute of
Technology

2. Lecturer, Department of Food Science, National Ilan Institute of Technology

3. Associate Professor, Department of Food Science, National Ilan Institute of
Technology

4. College Student Department of Food Science, National Ilan Institute of Technology

ABSTRACT

In this study, plum wine made by brewing with several different strains of yeast was attempted. In addition to two yeast strains isolated out from commercial koji, a commercial baker's yeast and the yeast strain labeled CCRC21812 were also tried in brewing plum wine. Besides, plum wine brewed with wild yeast was done and served as a control group. Two yeast strains, Y01 and B02, obtained in this study were remarkably different in their colony type, color, individual size and shape. The alcohol production rate of Y01, B02, and CCRC21812 were apparently higher than the others. However, all strains made no difference in their wine products for titerable acid amount, sugar residual and pH change. Taste panel of plum wine made remarkably demonstrated Y01 had the best quality over the others. Therefore, Y01 had better potential in making plum wine.

Keywords: yeast, plum wine, isolation, *Saccharomyces cerevisiae*

應用直接碘滴定法在金針乾製品二氧化硫殘留量快速檢測

吳柏青¹、郭曉怡²

1. 國立宜蘭技術學院農業機械工程系教授

2. 國立宜蘭技術學院農業機械工程系研究助理

摘要

金針乾製品二氧化硫殘留量之法定標準檢測方法為通氣蒸餾法，但其檢測裝置較複雜，操作步驟亦非常繁雜且費時。直接碘滴定法曾廣泛應用於蔬果之二氧化硫殘留量檢測，雖然易受其他還原物質干擾，而影響其檢測準確度，但直接碘滴定法具有檢測裝置簡單、檢測時間較短、操作步驟容易等優點。雖然直接碘滴定法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。比較直接碘滴定法與通氣蒸餾法之試驗結果顯示：操作員及檢測方法明顯影響二氧化硫檢測值，且兩種檢測方法可明顯區別六種二氧化硫殘留量不同之樣品。樣品之二氧化硫殘留量檢測值因操作員或檢測方法而異，而操作員之訓練與熟悉度明顯影響二氧化硫殘留量檢測值，顯示存在有方法誤差及人為誤差。金針乾製品可能含有干擾氧化之還原物質，因此造成直接碘滴定法之檢測偏差，尤其在低二氧化硫殘留量時。由於萃取時間較短，以致低含水率、高二氧化硫殘留量之樣品之二氧化硫殘留量檢測值偏低。藉由直接碘滴定檢測值修正曲線，可以簡易、快速之直接碘滴定法代替繁瑣費時之通氣蒸餾法。直接碘滴定法亦可應用在金針乾製品加工作業流程中浸泡後金針及浸泡液樣品之二氧化硫殘留量檢測，僅需改變樣品前處理過程。

關鍵詞：金針、二氧化硫、碘滴定、通氣蒸餾法

Utilization of Iodine Direct Titration Method on Determination of Sulfur Dioxide Residue for Dried Daylily Products

Poching Wu¹ and Sheau-Yi Kuo²

1. Department of Agricultural Machinery Engineering, National Ilan Institute of Technology. Professor

2. Department of Agricultural Machinery Engineering, National Ilan Institute of Technology. Research Assistant

Abstract

Rankine method is the standard testing procedure to determine the sulfur dioxide residue of dried daylily products. This method is time-consuming and requires sophisticated testing apparatus and procedure. However, iodine direct titration

method was well adapted to determine the sulfur dioxide residue of fruit and vegetable products. Although the reducing substances may affect the accuracy of measurement on sulfur dioxide residue, iodine direct titration method is a simple, fast method and requires a minimum of testing equipment. Even though iodine direct titration method can not substitute Rankine method completely, the testing results determined by iodine direct titration method could be used as quick reference. Based on the comparisons of experimental results from these two methods, operators and methods significantly affect the values of sulfur dioxide residue. These two methods can distinguish the difference of these six samples. The values of sulfur dioxide residue varied with various operators and methods. It seems that method and personal errors may exist. Based on the experimental results, dried daylily products may contain reducing substances that will disturb the oxidation reaction and affect the accuracy of direct iodine titration method, especially for samples with low sulfur dioxide residue. However, the testing value of sulfur dioxide residue for samples with low moisture content and high sulfur dioxide residue was lower due to short leaching time. By using the correction line, direct iodine titration method is a simple and fast way to determine sulfur dioxide residue of dried daylily products. Besides, with some modification of sample preparation process, direct iodine titration method can be used to determine the sulfur dioxide residue of soaked daylily and soaking solution samples.

Keywords: Daylily, Sulfur dioxide, Direct iodine titration, Rankine method

前 言

亞硫酸鹽 (Sulfites 或 Sulfiting agents) 為使用多年之合法食品添加物，不僅是非常有效的酵素抑制劑、漂白劑、抗氧化劑、還原劑及防腐劑，且價格便宜。亞硫酸鹽最早被使用之紀錄是在羅馬帝國時代，當時是被用於葡萄酒容器之消毒殺菌。此外，許多食品均含有天然存在之亞硫酸鹽，尤其是在各種醱酵食品中。亞硫酸鹽具有殺菌功效及強還原力，可將食品的著色物還原漂白，並可抑制氧化作用，防止酵素與非酵素褐變反應。依據行政院衛生署頒之“食品添加物使用範圍及用量標準”，合法添加於食品之亞硫酸鹽包括：亞硫酸鈉 (Sodium sulfite, Na_2SO_3)、亞硫酸鉀 (Potassium sulfite, K_2SO_3)、亞硫酸氫鈉 (Sodium bisulfite, NaHSO_3)、亞硫酸氫鉀 (Potassium bisulfite, KHSO_3)、偏重亞硫酸氫鈉 (Sodium metabisulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、偏重亞硫酸鉀 (Potassium metabisulfite, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、低亞硫酸鈉 (Sodium hydrosulfite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) [1]。亞硫酸鹽廣泛使用於脫水蔬菜、脫水水果、動物膠、糖蜜、糖飴、糖漬果實、蝦類、貝類、水果酒、澱粉等產品中，常見市售添加亞硫酸鹽的產品則包括：金棗、鳳梨乾、脫水香蕉、葡萄乾、杏乾、

柿餅、脫水金針、洋菇、筍乾、榨菜、綠豆芽、枸杞..等〔2〕。

由於亞硫酸是一較不安定之化合物，所以食品中亞硫酸鹽之分析較其他添加物分析困難。目前分析食品中亞硫酸鹽殘留量檢測方法計有十數種之多，例如：試紙法、選擇性電極法、通氣蒸餾法 (Rankine method)、氧化法 (Modified Monier-Williams method)、亞硫酸氧化酵素法、直接碘滴定法 (Direct titration method)、微量擴散法、蒸餾呈色法、直接比色法、自動注射分析法 (Flow injection analysis)、離子交換層析法 (IC)、高效能液相層析法 (HPLC)、氣相層析法 (GC-FPD) 及微分脈動極譜法 (Differential pulse polarographic method) 等〔3, 4〕。亞硫酸鹽殘留量之檢測分析基本上是將亞硫酸根以二氧化硫之形態逐出而定量之，而目前 AOAC 所列之標準分析法為氧化法，其他檢測方法皆以此法為比較之基準〔3, 5〕。氧化法之檢測裝置複雜，操作步驟繁雜且費時，但再現性較高〔3〕。然而，檢測時間過長是其最大缺點，每件樣品檢測 (三重複) 約需花費 2 小時〔4〕。

目前金針乾製品二氧化硫殘留量之檢測方法皆依據民國 72 年行政院衛生署衛署食字第 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〔6〕。通氣蒸餾法檢測裝置較複雜，操作步驟亦非常繁雜且費時。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〔7〕。通氣蒸餾法操作過程中應注意二氧化硫氣體由檢測裝置接口處洩露，以免造成檢測誤差，而使檢測值偏低。由於通氣蒸餾法檢測需要氮氣鋼瓶以供應氮氣，對位於交通不便山區之金針產地確實造成些許不便。

直接碘滴定法廣泛使用於定性、快速二氧化硫檢測，其優點是定量裝置簡單，檢測所需時間較短，且普通實驗室即可使用，但再現性較氧化法差〔4〕。Eckhoff and Okos 曾採用直接碘滴定法檢測玉米在濕磨過程 (Corn wet milling process) 中其水溶性二氧化硫殘留量〔8〕。吳柏青則採用直接碘滴定法檢測金柑蜜餞之二氧化硫殘留量〔9〕。直接碘滴定法亦曾被利用於脫水蔬果及新鮮豬肉香腸二氧化硫殘留量檢測；肥料中有害成分檢驗法 - 亞硫酸之測定、空氣污染排氣中之總氧化硫及二氧化硫檢驗法；芳香烴內硫化氫及二氧化硫含量之定性檢測法〔10, 11, 12, 13, 14, 15, 16〕。雖然直接碘滴定法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。

碘溶液為弱氧化劑，常用於測定強還原劑，而碘的還原半反應為：〔17〕

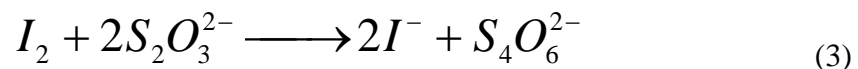


碘的最大優點是其靈敏度高，且有可逆的指示劑可資利用。然而，碘在水中之溶解度不高 (約 0.001 N)，但有碘離子存在時會形成可溶性三碘錯離子，而大大提高溶解度，其反應式為：〔17〕

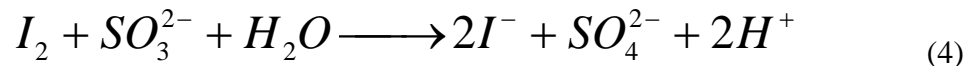


碘定量分析法常用的指示劑是懸浮的澱粉指示劑 (0.5~1% 澱粉水溶液), 僅需少量的 I_3^- 就會使溶液呈深藍色。由於懸浮的澱粉水溶液在幾天內就會因細菌作用而分解, 故一般須當天製備新鮮指示劑。但亦可添加氯化鈉使成飽和溶液, 儲存於冰箱中可保存數週。在高濃度的碘溶液中, 澱粉指示劑會被分解而產生不完全可逆的指示劑, 因此在滴定初期碘溶液中先不加入指示劑, 直到溶液呈淡黃色時, 表示溶液中之碘濃度已大量減少, 此時再加入澱粉指示劑而使溶液呈藍色, 滴定至藍色消失時即為滴定終點。

由於碘本身無法作為一級標準劑, 因為碘很難得到純固態結晶。此外, 固體碘也具有相當大之蒸氣壓, 因此非常容易昇華飛逸散失, 不容易精確的稱量。故碘溶液通常先配製成接近之濃度後, 再以一級標準試劑標定之。碘液標定可用硫代硫酸鉍單水化合物 ($BaS_2O_3 \cdot H_2O$)、硫代硫酸鈉五水化合物 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 或 As_2O_3 來標定。其反應式為: [17]



而碘滴定過程中, 碘與亞硫酸根離子之反應式為: [17]



採用通氣蒸餾法時, 由於煮沸過程中可有效將樣品組織分解破壞, 所以可採用較大之樣品而不致影響檢測結果。但採用直接碘滴定法時, 其未加熱之萃取過程是否完全明顯影響檢測結果, 因此在檢測前樣品應妥善加以細碎 [10]。此外, 若樣品之顏色太深, 則滴定終點不易判斷 [3]。

由於碘易受其他還原性物質 (Reducing substances) 干擾, 所以此法較易受食品中之甲醛及過氧化氫含量之影響, 而降低檢測值之準確度。蘿蔔與紅蘿蔔內含干擾物質較多, 因此較不適用此法。此外, 樣品若含有太多還原物質, 則會導致分析數值偏高 [3]。甘藍、洋蔥及許多蔬菜皆含有揮發性硫 (Volatile-sulfur Content), 且在許多未添加亞硫酸鹽之對照樣品抽出物中發現異常高之亞硫酸鹽被碘所吸收 [10]。因此可採用二次滴定技術 (Double titration technique), 一樣品先添加鹼液 (Alkali solution - NaOH) 使結合態二氧化硫 (Bound sulfur dioxide) 游離, 再滴定其總還原物質 (Total reducing substances); 另一樣品則添加結合劑 (Binding agents) - 丙酮 (Acetone) 使形成丙酮-二氧化硫錯合物 (Acetone-sulfur dioxide complex), 再以滴定定量分析除去二氧化硫之外的還原物質, 甲醛 (Formaldehyde) 亦可作為結合劑 [10, 11]。除添加結合劑外, 亦可添加過氧化氫 (Hydrogen peroxide) 將亞硫酸鹽 (Sulfite) 氧化成硫酸鹽 (Sulfate) [12]。雖

然二次滴定技術可有效去除干擾物質之影響，增加二氧化硫檢測之準確度，但同時增加檢測之複雜度及操作時間，因此在快速檢測之原則下將不考慮採用此法。

為瞭解直接直接碘滴定法應用在金針二氧化硫殘留量快速檢測技術之可行性，除評估檢測之精確度及準確度外，並分析操作人員對兩種檢測方法之影響。藉此測試比較，以建立一修正公式或檢量線以直接碘滴定法作為金針二氧化硫殘留量快速檢測方法。

試驗材料與方法

試驗材料

試驗用樣品由花蓮縣玉里赤崙山金針產銷班提供六種金針乾製品（二氧化硫殘留量在 200~22,000 ppm 之間），試驗樣品經塑膠袋密封後置於 4 °C 冰箱中冷藏待測。

試驗方法

為測試直接碘滴定法之準確性及穩定性，由兩位具丙級食品檢驗分析技術士證照之操作員分別以通氣蒸餾法與直接碘滴定法測試取六種金針乾製品各十重複，並計算其平均值與標準差。此外，以 ANOVA 變異數分析統計方法分析人員、樣品二氧化硫殘留量及檢測方法等因素對二氧化硫殘留量檢測值之影響，並以線性迴歸修正分析直接碘滴定法之檢測值。因通氣蒸餾法為行政院衛生署所規定之標準二氧化硫殘留量檢測法，所以將直接碘滴定法之檢測結果與通氣蒸餾法比較分析，以評估其檢測之精確度及準確度。

此外，由於金針乾製品之差異性大，且二氧化硫殘留量檢測試驗之採樣量（約 1~2 g）較少，因此二氧化硫殘留量檢測值之變異數（Variance）較大，應增加檢測重複數（Replicates）至三次以上，以增加檢測之準確度與精確度。

二氧化硫殘留量通氣蒸餾法檢測

以衛生署公告之食品中漂白劑之檢驗方法 - 通氣蒸餾法〔6〕檢測金針樣品之二氧化硫殘留量，試驗為十重覆，取平均值為其二氧化硫殘留量。

直接碘滴定法檢測

金針二氧化硫殘留量檢測試方法是參考 Eckhoff and Okos 及吳柏青所採用之直接碘滴定法〔7, 8〕，其修正後之檢測步驟如下：

試藥製備

1. 0.05 N 碘標準溶液：

秤量 20 g KI 與 6.35 g I₂ 置於 1,000 ml 燒杯中，再加入 100 ml 之蒸餾水攪拌數分鐘使其溶解，倒入 1,000 ml 定量瓶後，加蒸餾水至標準線，須置於棕色瓶

貯存在陰暗處。勿將未溶解之 I_2 固體移入貯瓶中 (固體部份須倒掉), 而碘溶液因溶質 (碘) 是揮發性物質, 故必須隔幾天再重新標定。

2. 澱粉指示劑: [18]

混合可溶性澱粉 0.5 g 於少量冷水中 (約 15 ml), 倒入 100 ml 熱水中, 並沸騰 1~2 分鐘, 再加入足量之氯化鈉使成飽和溶液後, 儲存於冰箱中保存以備滴定試驗所需。

3. 0.05 N 碘標準溶液標定:

稱量 0.4~0.5 g 的硫代硫酸鈉 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 放入 250 ml 錐形瓶中, 再加入 100 ml 之蒸餾水及 2 ml 之澱粉指示劑, 以碘溶液滴定至開始出現淡藍色且維持 30 秒。碘當量濃度 (N_I) 計算如下: [5]

$$N_I = \frac{w}{m \cdot V} \times 1,000 \quad (5)$$

V : 碘滴定量, ml

w : $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 重量, g

m : $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 之分子量 (248.19 g/mole)

樣品處理及滴定

取 5 g 金針乾製品以剪刀剪成小段 (約 1 cm 長) 後, 加 245 g 蒸餾水以攪拌機 (果汁機或調理機) 攪碎 5 分鐘。攪碎之金針乾製品先以刮杓將樣品攪拌均勻, 並分裝於 8 支 15 g 容量之離心玻璃試管中, 再置於離心機 (HsiangTai, Model CN-8) 以轉速 3,600 rpm 進行 5 分鐘離心分離。將離心玻璃試管內之上層懸浮液以吸管吸出置於 250 ml 燒杯集中混合, 再以球形吸管吸取混合液樣品 25 g 至 250 ml 錐形瓶中。

於混合液樣品錐形瓶中加入蒸餾水 100 ml 及 2 ml 澱粉指示劑, 此時錐形瓶中液體為無色, 再直接以 0.05 N 碘溶液滴定至維持淡藍紫色約 30 秒, 即達到滴定終點。[17]

碘滴定操作過程中必須進行空白檢測 (Blank determinations)。空白檢測為一偵測恆誤差類型之方法, 而在空白檢測中, 所有分析步驟皆在樣品不存在之下操作。空白溶液含有溶劑 (蒸餾水) 和所有分析中採用之試劑, 但無樣品存在其中。因此, 空白檢測顯示之誤差來自分析所採用之試劑及容器中的干擾污染物。空白檢測法亦允許操作者測得因滴定終點時為使指示劑顏色改變所需的試劑量, 藉以修正滴定數據。

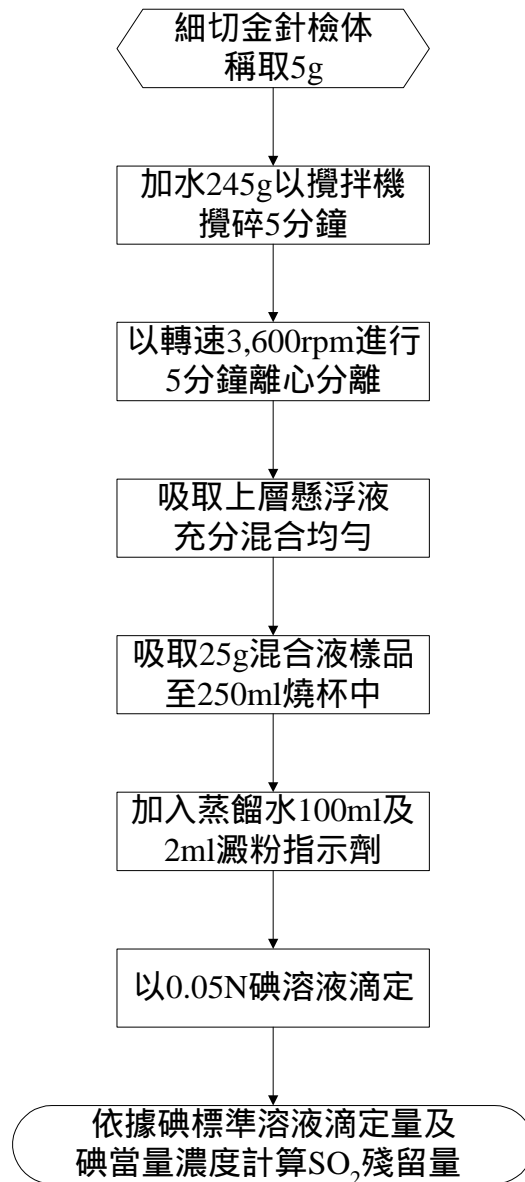


圖 1 金針樣品處理及碘滴定流程

Figure 1 Procedure for daylily sample preparation and direct iodine titration.

金針乾製品二氧化硫殘留量 (S , ppm) 計算如下：

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{V_I \times N_I \times 3.2 \times 250 / 25}{W} \times 10^4 \\
 &= \frac{V_I \times N_I \times 3.2 \times 10^5}{W}
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

V_I ：碘標準溶液滴定量， ml (為實際滴定量扣除空白檢測之滴定量)

W ：金針乾製品重， g

結果與討論

二氧化硫殘留量之檢測

一般以通氣蒸餾法檢測金針乾製品二氧化硫殘留量 (含樣品準備及三重覆測試) 約需一小時，而直接碘滴定法因試驗步驟簡單，可有效縮短二氧化硫檢測所需時間 (僅需 30~45 分鐘)。此外，直接碘滴定法所需準備之試藥較少，若與通氣蒸餾法比較，則每件樣品之測試成本較低。分別比較兩種二氧化硫殘留量檢測方法所需之藥品及設備費用 (附錄一、二)，估計直接碘滴定法費用約僅佔通氣蒸餾法 70% 之經費。

將直接碘滴定法之測試結果與通氣蒸餾法比較之，表 1 為操作員及檢測方法對金針乾製品二氧化硫殘留量檢測結果之影響。由直接碘滴定法檢測金針乾製品二氧化硫殘留量之檢測結果顯示，直接碘滴定法檢測仍具相當之穩定性，但除了 3,000 ppm 二氧化硫殘留量樣品外，其檢測值與通氣蒸餾法有顯著之差異。當測試金針乾製品之二氧化硫殘留量在 6,000 ppm 以下時，直接碘滴定法檢測值皆較通氣蒸餾法檢測值高約 500~1,000 ppm ；而當二氧化硫殘留量在 6,000 ppm 以上時，直接碘滴定法檢測值則反較通氣蒸餾法檢測值低。

表 1 操作員及檢測方法對金針乾製品二氧化硫殘留量檢測結果之影響

Table 1 The effects of Operator and method on the testing results of sulfur dioxide residue (ppm) for dried daylily products.

Sample No.	Operator #1		Operator #2	
	Rankine Method	Direct Titration Method	Rankine Method	Direct Titration Method
#1	21,194±475	16,763±227	20,597±731	16,551±684
#2	17,425±965	14,410±249	20,731±776	14,448±820
#3	6,915±379	5,182±248	6,722±171	5,745±419
#4	3,652±156	3,072±104	2,883±158	3,421±1,103
#5	1,962±206	4,463±135	2,278±164	3,234±602
#6	344±36	2,469±152	246±27	2,620±293

檢測標準差隨檢測平均值增加而逐漸升高，若以檢測標準差作為精確度之參考指標，則檢測精確度隨檢體二氧化硫殘留量增加而降低。以操作員#1 為例：直接碘滴定法檢測之標準差皆較通氣蒸餾法為低，顯示直接碘滴定法之精確度較高。由於直接碘滴定法是將檢測樣品混合攪碎後萃取，再取三重複滴定、計算其二氧化硫殘留量，因此其檢測標準差較通氣蒸餾法低。試驗數據顯示在二氧化硫

殘留量較高之樣品檢測時，操作員#2 之檢測結果標準差皆偏高，檢測之精確度因人而異。

表 2 為二氧化硫檢測結果之變異係數分析表 (ANOVA)，統計分析結果顯示在 99% 信賴度下操作員及檢測方法明顯影響二氧化硫檢測值，且兩種檢測方法可明顯區別六種二氧化硫殘留量不同之樣品。樣品之二氧化硫殘留量檢測值因操作員或檢測方法而異，而操作員之訓練與熟悉度明顯影響二氧化硫殘留量檢測值，顯示存在有方法誤差及人為誤差 [19]。由於直接碘滴定法在樣品離心後之上層懸浮液顏色為淡橘黃色，會影響操作人員在滴定終點之判斷，因此有必要提高操作人員之訓練，藉由心細及自律來降低人為誤差。在交互作用 (Interaction) 方面，操作員、樣品二氧化硫殘留量、檢測方法三者之間的交互作用皆非常顯著 ($P < 0.01$)。

表 2 樣品別、操作員及檢測方法對金針乾製品二氧化硫殘留量變異數分析

Table 2 Analysis of variation on the effect of samples, operators and methods.

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	23	12,009,842,391	522,167,060	2,702.48	0.0001
Sample	5	11,443,260,578	2,288,652,116	11,844.94	0.0001
Operator	1	1,577,882	1,577,882	8.17	0.0047
Method	1	62,542,376	62,542,376	3,23.69	0.0001
Sample×Operator	5	30,460,368	6,092,074	31.53	0.0001
Sample×Method	5	432,238,693	86,447,739	447.41	0.0001
Operator×Method	1	1,645,733	1,645,733	8.52	0.0039
Sample×Operator×Method	5	38,116,761	7,623,353	39.45	0.0001
Error	216	41,735,030	193,218		
Total	239	2,051,577,421			

直接碘滴定檢測值修正曲線建立

圖 1 為金針乾製品二氧化硫殘留量直接碘滴定法與通氣蒸餾法檢測結果之比較，以標準檢量線 (Standard Line) 為準判斷直接碘滴定法檢測值之準確度。結果顯示：金針二氧化硫殘留量 5,000 ppm 以下時，直接碘滴定法之檢測值偏高；而在 5,000 ppm 以上時，直接碘滴定法之檢測值則偏低。金針乾製品可能含有干擾氧化之還原物質，因此造成直接碘滴定法之檢測偏差，尤其在低二氧化硫殘留量時。由於直接碘滴定法是將樣品直接攪碎，以水稀釋萃取二氧化硫，對於低含水率、高二氧化硫殘留量之樣品，無法在短時間內以蒸餾水萃取樣品中所有之二氧化硫，因而導致二氧化硫殘留量檢測值偏低。雖然加熱方式增加萃取速度，但加熱會使樣品中之二氧化硫散失，所以唯有增加萃取時間以確保萃取過程之完全。

若以通氣蒸餾法之檢測值 (SC_R) 為參考值，以下列之迴歸公式加以修正直

接碘滴定法之檢測值 (SC_T)，其決斷係數 (Coefficient of determination, r^2) 為 0.98。

$$SC_R = -2,383 + 1.441 \times SC_T \quad (7)$$

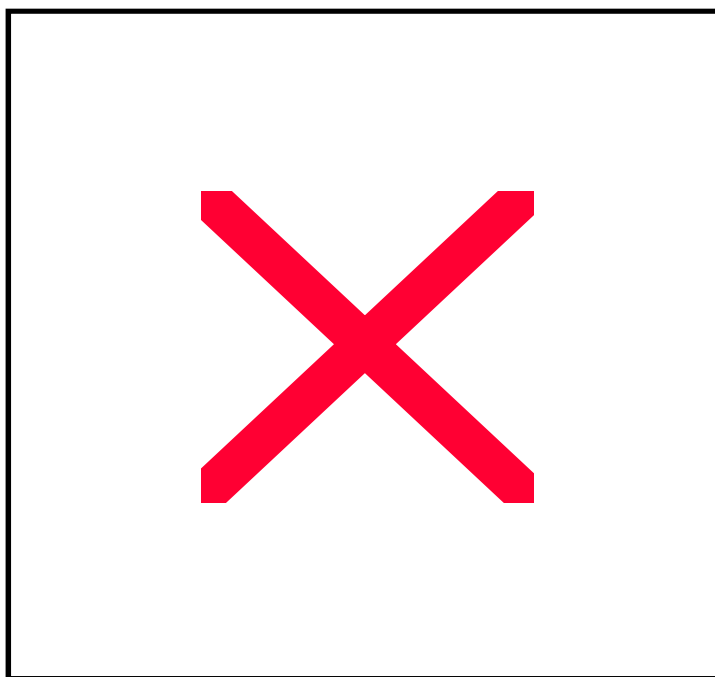


圖 2 以直接直接碘滴定法與通氣蒸餾法檢測金針乾製品二氧化硫殘留量結果比較。

Figure 2 Comparison of testing results on the sulfur dioxide residue of dried daylily products using direct titration method and Rankine method.

依據此迴歸式推算，當二氧化硫殘留量在 5,400 ppm 左右時，其直接碘滴定法之檢測值與標準通氣蒸餾法之檢測值相近，而此範圍亦接近金針乾製品之二氧化硫殘留量標準 (4,000 ppm)。因此藉由直接碘滴定檢測值修正曲線，可以簡易、快速之直接碘滴定法代替繁瑣費時之通氣蒸餾法檢測金針乾製品之二氧化硫殘留量仍具有其可靠性及實用價值。

高含水率金針樣品前處理過程及二氧化硫殘留量計算

直接碘滴定法亦可應用在金針乾製品加工作業流程中浸泡後金針及浸泡液樣品之二氧化硫殘留量檢測。由於乾燥作業前之高含水率金針樣品不若金針乾製品樣品會吸收大量水份，因此其樣品前處理過程稍有不同。一般浸泡後金針樣品之含水率約在 80% 以上，須增加取樣重量。取 20 g 金針樣品以剪刀剪成小段 (約 1 cm 長) 後，加 230 ml 蒸餾水以攪拌機 (果汁機或調理機) 攪碎 5 分鐘，再經離心分離、碘滴定，其二氧化硫殘留量 (S , ppm) 計算如下：

$$S = \frac{V \times I \times 3.2 \times 250 / 25}{W} \times 10^4$$

$$= \frac{V \times I \times 3.2 \times 10^5}{W}$$
(8)

V ：碘標準溶液滴定量， ml

I ：碘當量濃度

W ：金針樣品重， g

亞硫酸鹽浸泡液之二氧化硫殘留量檢測則是以球形吸管吸取 2 g 樣品至 250 ml 燒杯中，加入 2 ml 澱粉指示劑後，再以 0.05 N 碘溶液滴定之，其二氧化硫殘留量 (S , ppm) 計算如下：

$$S = \frac{V \times I \times 3.2}{W} \times 10^4$$
(9)

V ：碘標準溶液滴定量， ml

I ：碘當量濃度

W ：亞硫酸鹽浸泡液樣品重， g

一般食品在二氧化硫殘留量檢測時並未考量樣品之含水率，殊不知樣品含水率之高低明顯影響實際二氧化硫殘留量。金針乾製品加工過程中其含水率及二氧化硫殘留量變化極大，金針鮮蕾之含水率約為 87~92%，而金針乾製品之含水率約為 8~20%。針農在金針乾製品加工作業時，經常質疑為何以亞硫酸鹽浸泡後之金針二氧化硫殘留量僅 1,000~2,000 ppm ，但經乾燥後其二氧化硫殘留量卻急遽升高。雖然部份游離態二氧化硫 (Free sulfur dioxide) 會在金針乾燥過程散失，且乾燥溫度越高，其散失量越多，但是乾燥過程中水份蒸散流失速度反較二氧化硫快。假設在金針乾燥過程中二氧化硫未流失，而浸泡亞硫酸鹽後之金針二氧化硫殘留量為 1,000 ppm 、含水率為 90%，經乾燥後其含水率降至 20%，依據質量平衡估算其二氧化硫殘留量將增加至 8,000 ppm ；若乾燥至 10% 含水率，則金針乾製品之二氧化硫殘留量則增加至 9,000 ppm 。如此可見，雖然二氧化硫總重量一樣，但因樣品含水率不同而造成二氧化硫殘留量之差異。因此合理之二氧化硫殘留量表示應以乾基 (Dry basis)，而非以濕基 (Wet basis) 表示之。

誌 謝

本研究承玉里赤崙山金針產銷班陳錦竹班長提供寶貴建議；楊江益老師提供統計分析之協助；張貝憶同學協助樣品檢測及試驗，謹此致謝。

參考文獻

1. 行政院衛生署 (1996), 「食品添加物使用範圍及用量標準」, 食品衛生管理手冊 (二)。
2. 郭美琴 (1986), 「食品添加物亞硫酸鹽之介紹」, 食品工業, 第十八卷, 第九期, 第 36-42 頁。
3. 段盛秀 (1988), 「亞硫酸鹽之安全性及其檢驗上的問題」, 食品工業, 第二十卷, 第八期, 第 17-22 頁。
4. 李瑞燕 (1984), 「食品中亞硫酸鹽的測定」, 食品工業, 第十六卷, 第十二期, 第 25-31 頁。
5. AOAC (1984), Official Methods of Analysis 20.123. Official Methods of the Association of Official Analytical Chemists, Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., U.S.A..
6. 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。
7. 徐錦豐、陳文菁、洪達朗、陳宜冠 (1994), 「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」, 藥物食品分析, 第二卷, 第三期, 第 249-254 頁。
8. Eckhoff, R.S. and M.R. Okos (1983), "A Direct Titrimetric Method for the Rapid Estimation of Water-extractable Sulfur Dioxide in Corn Grain", J. Agric. Food Chem., Vol.31, No.4, pp.826-829.
9. 吳柏青 (1997), 「醃漬金柑漂水過程之研究與改良」, 農業機械學刊, 第六卷, 第四期, 第 13-27 頁。。
10. Prater, A.N., C.M. Johnson, M.F. Pool, and G. McKinney (1944), "Determination of Sulfur Dioxide in Dehydrated Foods", Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn., Vol.16, pp153.
11. Potter, E.F., and C.E. Hendel (1951), "Determination of Sulfite in Dehydrated White Potatoes by Direct Titration", Food Technology, Vol.5, pp.473-475.
12. Potter, E.F. (1954), "A Modification of the Iodine Titration Method of the Determination of Sulfur Dioxide in Dehydrated Cabbage", Food Technology, Vol.8, No.5, pp.269-270.
13. Pearson, D. and T.S.A. Wong (1971), "A Direct Titrimetric Method for the Rapid Estimation of Sulfur Dioxide in Fresh Pork Sausage", Journal of Food Technology, Vol.6, pp.179-185.

14. 經濟部中央標準局 (1993), 「肥料中有害成分檢驗法 (亞硫酸之測定)」, 中國國家標準, CNS 13280。
15. 經濟部中央標準局 (1967), 「空氣污染排氣中之總氧化硫及二氧化硫檢驗法」, 中國國家標準, CNS 3796。
16. 經濟部中央標準局 (1967), 「芳香烴內硫化氫及二氧化硫含量之定性測定法」, 中國國家標準, CNS 2759。
17. 駱錫能、陳翠瑤 (1998), 分析化學實驗, 文京圖書有限公司, 台北。
18. 李秀、賴滋漢 (1992), 食品分析與檢驗, 精華出版社, 台中。
19. 闕山仲、方嘉德、徐照程、陳秀珍 (1990), 分析化學, 藝軒圖書公司, 台北。

金針樣品二氧化硫殘留量直接碘滴定法測定藥品及設備需求表

編號	藥品及設備名稱	規 格	數量	預估金額
1	碘 (I ₂)	試藥壹級 500-g	1 瓶	\$960
2	碘化鉀 (KI)	試藥壹級 500-g	1 瓶	\$950
3	可溶性澱粉	試藥壹級 500-g	1 瓶	\$100
4	硫代硫酸鈉	試藥壹級 500-g	1 瓶	\$65
5	稱藥紙	10-cm×10-cm, 500 張/盒	1 盒	\$60
6	藥匙	(S.T) 3 支/組	1 組	\$90
7	漏斗	(PE) 120-mm	1 個	\$100
8	剪刀	(S.T)	1 支	\$38
9	滴定管	50-cc (德製)	2 支	\$3,200
10	滴定管架含蝴蝶架	195-mm×300-mm (附不鏽鋼棒 9.5-mm×75-cm)	1 組	\$500
11	玻璃小漏斗	(玻璃) 60-mm	2 個	\$50
12	離心玻璃試管	15-ml	32 支	\$224
13	小刷子	7-cm×3.5-cm×20-cm	2 支	\$25
14	試管架	(S.T) 20-mm×50 孔	1 個	\$220
15	燒杯	250-ml (台製)	12 個	\$384
16	燒杯	500-ml (台製)	6 個	\$288
17	燒杯	1,000-ml (台製)	6 個	\$498
18	錐形瓶	250-ml、磨砂口、有栓	1 個	\$150
19	定量瓶	1,000-ml, Pyrex (美製)	2 個	\$1,180
20	細口棕色瓶	2-liter (台製)	2 個	\$390
21	塑膠滴管	(PE, 3-ml 刻度) 250 支/包	1 包	\$250
22	蒸餾水桶	25-liter, PE 下口瓶 275×540 (義大利製)	1 個	\$1,540
23	攪拌子	直棒型, Teflon, 40-mm×8-mm	6 個	\$468
24	磁石吸取棒	Teflon, 35-cm×7-mm	1 支	\$690
25	電磁攪拌器	Fargo, MS-90	1 台	\$2,100
26	離心機	HSIANGTAI, Centrifuge CN-810	1 台	\$8,600
27	電子秤	Mettler, PB1502, 秤重範圍:1510-g 精密度:10-mg	1 台	\$24,700
28	分析天平	Mettler, AB54, 秤重範圍:51-g 精密度:0.1-mg	1 台	\$34,400
29	果汁機	健康食品調理機 (容量:600-ml)	1 組	\$1,890
30	計時器	Electronic Timer Clock	1 個	\$450
31	試管刷	30-cm	2 支	\$50
	總 計			\$84,610

規格、數量及預估金額 (未稅) 僅供參考, 可採用等級之代用品。

附錄二

金針樣品二氧化硫殘留量通氣蒸餾法測定藥品及設備需求表

編號	藥品及設備名稱	規 格	數量	預估金額
1	過氧化氫	試藥壹級 500 g	1 瓶	\$85
2	磷酸	試藥壹級 500 g	1 瓶	\$140
3	甲基紅	試藥壹級 25 g	1 瓶	\$550
4	亞甲藍	試藥壹級 25 g	1 瓶	\$500
5	乙醇	試藥壹級 500 ml	1 瓶	\$200
6	氫氧化鈉	試藥壹級 500 g	1 瓶	\$140
5	稱藥紙	10 cm×10 cm、500 張/盒	1 盒	\$60
6	藥匙	S.T. 製、3 支/組	1 組	\$90
7	漏斗	PE 製、120 mm	1 個	\$100
8	剪刀	Stainless 製	1 支	\$38
9	燒杯	250 ml (台製)	12 個	\$384
10	燒杯	500 ml (台製)	6 個	\$288
11	燒杯	1,000 ml (台製)	6 個	\$498
12	錐形瓶	1,000-ml、PE 製、有栓	1 個	\$150
13	電熱包	Fargo, MN-500 (250C.C., 硬殼式, 450 , 英國帶)	1 台	\$3,200
14	二口燒瓶	#281、250C.C.、磨口 24/40	6 支	\$2,280
15	蛇形冷凝管	Ts203.30 cm、雙磨口	1 支	\$550
16	聯接管	297#170、磨口 24/40	6 支	\$2,100
17	聯接管	#295、磨口 24/40	6 支	\$1,440
18	塑膠滴管	(PE) 3 ml 刻度、250 支/包	1 包	\$250
19	蒸餾水桶	25-liter、PE 下口瓶、275×540 (義大利製)	1 個	\$1,540
20	攪拌子	直棒型、Teflon 製、40 mm×8 mm	6 個	\$468
21	磁石吸取棒	Teflon 製、35 cm×7 mm	1 支	\$690
22	電磁攪拌器	Fargo, MS-90	1 台	\$2,100
23	梨形瓶	50C.C.、磨口	6 個	\$2,100
24	滴定管	50ml、TF 閥 WG	2 支	\$2,100
25	滴定管夾	鋅合金製	1 個	\$310
26	磁滴定管台	195-mm×300-mm (附不鏽鋼棒 9.5-mm×75-cm)	1 台	\$650
27	氣體洗滌瓶	#256、500C.C.	1 個	\$1,700
28	通氣管	磨口 24/40	1 支	\$350
29	電熱包溫度控制器	Fargo, TC-2	1 台	\$1,520
30	可調式定量分注器	0~30ml/1ml (含棕色瓶)	1 組	\$8,300
31	矽膠管	7×10 m/m	20 呎	\$1,600

32	磨砂玻璃夾	綠色、24/40	12 個	\$1,440
----	-------	----------	------	---------

編號	藥品及設備名稱	規 格	數量	預估金額
33	實驗組合架	120 cm×12.7 m/m、ST 圓條	3 支	\$3,400
		90 cm×12.7 m/m、ST 圓條	5 支	
		60 cm×12.7 m/m、ST 圓條	2 支	
		45 cm×12.7 m/m、ST 圓條	4 支	
		鉤型固定夾	23 個	\$1,840
		銅座	4 個	\$480
		三叉附活動頭	1 支	\$350
34	分析天平	Mettler, AB54S (秤重範圍：51 g ±0.1 mg)	1 台	\$34,400
35	精密電子天平	Mettler, Model PB-602s	1 台	\$22,000
36	計時器	Electronic Timer Clock	1 個	\$450
37	氮氣鋼瓶	含調節閥及氮氣	1 組	\$7,000
38	浮子流量計	RMA 型 2~25 L/min	1 件	\$2,300
39	可調式微量吸管	R880/G (10 ml)	2 支	\$10,000
40	洗滌瓶	PE 製、500 ml	2 個	\$400
41	乳膠管	6×8 m/m	20 呎	\$400
42	定量瓶	1,000 ml (Pyrex)	2 個	\$1,680
43	錐形瓶	玻璃製、1,000 ml	2 個	\$480
44	橡皮塞	#12	2 個	\$24
45	棕色滴管瓶	250 ml 指示劑用	2 個	\$360
46	試管刷	30 cm	2 支	\$50
47	蒸餾水	20 liter/桶	4 桶	\$1,000
48	HDPE 管	5×8 mm (氮氣瓶聯接管路用，含束帶)	呎	\$300
	總 計			\$124,375

規格、數量及預估金額 (未稅) 僅供參考，可採用等級之代用品。