

麵粉及麵糰中溴酸鉀、過氧化二苯甲醯及偶氮二碳醯胺之調查

饒麥玲 蘇淑珠 詹芳霖 李樹其 周薰修

第四組

摘要

本計畫自民國83年12月至84年5月抽樣麵糰檢體25件，進口麵粉檢體13件及價購市售國產麵粉檢體12件，共計50件。麵糰檢體檢驗溴酸鉀，麵粉檢體檢驗溴酸鉀、過氧化二苯甲醯及偶氮二碳醯胺。溴酸鉀之檢驗方法係取檢體加水均質後離心，取上層液加丙酮，濾液濃縮後加水定容，經anion cartridge處理後，利用後置反應HPLC分析。過氧化二苯甲醯將檢體以乙腈萃取，過濾後進行高效液相層析。偶氮二碳醯胺將檢體加丙酮萃取，以濾紙過濾後，於40~45℃減壓濃縮，殘留物以0.5% K₂HPO₄溶解後，利用高效液相層析法定量。依上述方法檢測結果三種漂白劑均未檢出。

關鍵語：溴酸鉀，過氧化二苯甲醯，偶氮二碳醯胺，麵粉，高效液相層析法。

前言

行政院衛生署於69.4.15公告禁止麵粉中添加溴酸鉀(postassium bromate)、過氧化二苯甲醯(benzoyl peroxide, BP)及偶氮二碳醯胺(azodicarbonamide, ADA)、過硫酸銨、過氧化氫等漂白劑⁽¹⁾，其中溴酸鉀當作品質改良劑繼續准用。世界衛生組織於1992年發表確認溴酸鉀是一種致癌物⁽²⁾，世界各國基於安全上之考量皆先後禁止該品之使用，美國目前雖仍允許使用，但已有立法禁止之考慮⁽²⁾。衛生署於83.1.5公告禁止溴酸鉀之使用⁽³⁾。溴酸鉀之主要作用在於氧化麵筋蛋白之硫氫基為雙硫鍵，以形成較好之蛋白質網狀結構，改進麵糰中氣泡之保持性，使麵包體積大為提高⁽²⁾。本局曾於83年建立『麵粉中溴酸鉀之檢驗方法』⁽⁴⁾，同時對市售麵粉及吐司麵包進行分析檢驗，結果均未檢出溴酸鉀⁽⁴⁾。但由於麵粉中之溴酸鉀添加量在65 ppm以下時，經烘焙後在麵包中並不會殘留⁽⁴⁾，因此本計畫

針對麵糰再繼續進行抽驗工作。

至於BP及ADA，目前美國、英國及日本等國仍准許使用(日本只准用BP)於麵粉^(5,7,8,9)，為了促進麵包及麵製品之品質，剛磨好之麵粉必須長存達兩個月⁽⁵⁾，但此過程可藉由添加品質改良劑而改善。ADA於1962年被引用添加於麵粉中當作熟成劑，當時氣體之熟成劑(chlorine dioxide)普遍被使用，因ADA可以粉末形態添加於麵粉，又有chlorine dioxide之功能，因此很快的就取代了chlorine dioxide^(5,6,7)。英國The Bread and Flour Regulations⁽⁸⁾准許麵粉中添加ADA 45 mg/kg以下，一般麵粉廠之用量為5~10 mg/kg⁽⁵⁾，日本規定小麥粉准用稀釋之BP 0.3 g/kg以下⁽⁹⁾。

為配合政府即將加入WTO，屆時市場開放，該等國之麵粉可能輸入。日前衛生署建議將溴酸鉀、BP及ADA列為進口麵粉之優先檢驗項目，為了解國產及進口麵粉中該等漂白劑之含量情形，乃研擬本計畫進行分析檢驗，結果提供有關單位供行政管理之參

麵粉及麵糰中溴酸鉀、過氧化二苯甲醯及偶氮二碳醯胺之調查

Angle

考。

材料與方法

一、檢體來源

本計畫所使用之麵糰檢體係 83 年 12 月及 84 年 5 月會同台北市政府衛生局抽樣 25 件；國產麵粉檢體係 84 年 1 月間於台北市區依不同廠牌價購 12 件，進口檢體函請經濟部商品檢驗局協助抽樣，自 83 年 11 月至 84 年 3 月由高雄分局及基隆分局送樣來自日本及澳洲之檢體 13 件，共計 50 件。

二、試藥

溴酸鉀對照標準品（含量 99.8% 以上）購自 E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany。BP 對照標準品購自 Nippon Oil Fat Corporation, Japan。依據 FCC (10) 予以測定，含量 99.3%，ADA 對照標準品購自 Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan。依據 FCC⁽¹⁰⁾ 予以測定，含量 99.1%。PIC B6 (0.005 M hexane sulfonic acid) 購自 Millipore Corporation, Ma, USA。乙腈採用液相層析級 (Lab Scan Limited Co., Dublin, Ireland)。過氧酸（有害金屬測定用，60%）。丙酮採農藥殘留分析級。過氧酸鈉、碘化鉀、鉬酸鉍、甲醇、氯仿、正己烷、磷酸氫二鉀、鹽酸、氫氧化鈉及 N,N-dimethylformamide (DMF) 均採試藥特級。

三、儀器與設備

- (一) 高效液相層析儀：Shimadzu LC-6AD Liquid Chromatography, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan。
- (二) 檢出器：Shimadzu SPD-6AV UV-VIS Spectrophotometric Detector, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan。
- (三) 檢出器：Shimadzu SPD-M6A Photodiode Array UV-VIS Detector, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan。
- (五) 層析管：(1) Zorbax SAX, 5 μ m, 250 \times 4.6 mm i.d., Rockland Technologies, Inc., U.S.A.。(2) Cosmosil

packed column, 5 μ m, C18, 250 \times 4.6 mm i.d., Nacalai Tesque Inc., Kyoto, Japan。

(五) 後置反應裝置 (Post-Column)：

恆溫槽：可加熱至 99 $^{\circ}$ C, Shimadzu CTO-6A column oven, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan

反應線圈：內徑 0.2 mm，長度 6 m 之不銹鋼管。

(六) 冷凍離心機：Sorvall RC-58 refrigerated superspeed centrifuge, Du Pont, U.S.A.。

(七) 陰離子處理匣：LiChrolut SAX cartridge 容量 2.8 mL, 500 mg, E. Merck, Darmstadt, F. R. Germany。

四、標準溶液之調製

(一) 溴酸鉀

精確稱取溴酸鉀對照標準品約 100 mg 加水溶解並定容至 100 mL，供作標準原液，臨用時再以水稀釋成一系列各種不同濃度之標準溶液。

(二) BP

精確稱取 BP 對照標準品約 10 mg 加乙腈溶解並定容至 100 mL，供作標準原液，臨用時再以水稀釋成一系列各種不同濃度之標準溶液。

(三) ADA

精確稱取 ADA 對照標準品約 10 mg 加 DMF 溶解並定容至 100 mL，供作標準原液，臨用時再以水稀釋成一系列各種不同濃度之標準溶液。

五、檢液之調製

(一) 溴酸鉀

溴酸鉀之檢驗是依本局 83 年已建立「食品中溴酸鉀之檢驗方法」⁽⁴⁾。精確量取檢體 20 g 置於均質攪拌杯中，加入水 60 mL 及矽樹脂 1 滴，均質 5 分鐘後，置於 100 mL 容量瓶中並加水定容至 100 mL，於冷凍離心機 7000 rpm，遠心分離 20 分鐘，取上澄液 10 mL，加入丙酮 10 mL 放置 5 分鐘，以濾紙過濾入濃縮瓶，殘渣再以水與丙酮混合液 (1:1) 洗，合併濾液於

40 °C 水浴中減壓濃縮至約 5 mL，再加水清洗並定容至 10 mL，取 3 mL 注入陰離子處理匣，流出液拋棄，加水 10 mL 清洗陰離子處理匣，再以 0.06 M 過氯酸鈉溶液 (pH 3.5) 3 mL 沖提，並定容至 3 mL，供作檢液。

(二) BP

本計畫主要是參考 Gaddipati *et al.*

(11) 之方法加以修飾，精確稱取檢體 5 g 於 100 mL 之容量瓶中，加乙腈約 70 mL，充分振搖混合均勻，置於超音波振盪器振盪 5 分鐘，加乙腈定容至 100 mL，以 0.45 μm nylon 濾膜 (Sun Brokers, Inc., USA) 過濾，濾液供作檢液。

(三) ADA

本計畫主要是參考 De Stefanis⁽⁵⁾ 之方法加以修飾，精確稱取檢體 10 g 於 100 mL 之容量瓶中，加丙酮 70 mL，充分振搖混合均勻，置於振盪器振盪 15 分鐘，加丙酮定容至 100 mL，以 Whatman No.41 濾紙抽氣過濾，取濾液 25 mL 於 40 ~ 45 °C 減壓濃縮至約 1 mL，加 0.5% K₂HPO₄ 溶液超音波振盪溶解並定容至 10 mL，以 0.2 μm 濾膜 (Acrodisc LC PVDF, Gelman Sciences Inc., MI, USA) 濾膜過濾，濾液供作檢液。

六 定性及定量分析

(一) 高效液相層析條件

1. 溴酸鉀

分離管：Zorbax SAX, 5 μm。

檢出器：UV 355 nm。

移動相溶液：0.06 M 過氯酸鈉溶液以過氯酸調 pH 值至 3.5，以 0.45 μm 濾膜過濾並抽氣。

流速：0.8 mL/min。

感度 (attenuation)：5。

注入量：50 μL。

後置反應 (post-column) 條件：

反應試劑：1% 碘化鉀，0.02% 鉬酸鉍溶液以過氯酸調 pH 值至

2.0，以 0.45 μm 濾膜過濾並抽氣，臨時時再調製。

流速：1.2 mL/min。

反應溫度：80 °C

2. BP

分離管：Cosmosil Packed Column, 5 μm, C18。

檢出器：UV 238 nm。

移動相溶液：CH₃CN:H₂O(63:37)，以 0.45 μm 濾膜過濾並抽氣。

流速：1 mL/min。

感度 (attenuation)：3。

注入量：20 μL。

3. ADA

分離管：Cosmosil Packed Column, 5 μm, C18。

檢出器：UV 247 nm。

移動相溶液：0.005 M PIC B-6，以 0.45 μm 濾膜過濾並抽氣。

流速：0.5 mL/min。

感度 (attenuation)：3。

注入量：20 μL。

(二) 定量分析

1. 溴酸鉀

取溴酸鉀標準原液配製成 0.1、0.2、0.5、1 及 2 μg/mL 五種標準溶液，每一濃度作三重複，以平均波峰面積及標準溶液之濃度繪製標準曲線。就定量用檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並由檢液之波峰面積與標準曲線比較，求出溴酸鉀之含量。

2. BP 及 ADA

取 BP 及 ADA 標準原液分別配製成 0.05、0.1、0.2、0.4 及 0.25、0.5、1、2 μg/mL 四種標準溶液，每一濃度作三重複，以平均波峰面積及標準溶液之濃度繪製兩種標準曲線。就定量用檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及光電二極體陣列檢測結果比較鑑別之，並由檢液之波峰面積與標準曲線比較，求出 BP 及 ADA

之含量。

結果與討論

本計畫之麵糰檢體係 83 年 12 月及 84 年 5 月會同台北市政府衛生局抽樣，共 25 件；麵粉檢體包括國產 12 件及進口 13 件，國產檢體係 84 年 1 月間於台北市區依不同廠牌價購，進口檢體因取得不易，故函請經濟部商品檢驗局協助，自 83 年 11 月至 84 年 3 月由高雄分局及基隆分局送樣來自日本及澳洲之檢體，而其他國家之麵粉因無廠商申請進口而無法取得。溴酸鉀，BP 及 ADA 依上述三種檢驗方法檢測，結果發現 No.38 進口麵粉檢體之層析圖譜有一波峰與 ADA 之滯留時間相近，經以光電二極體陣列 (photodiode array) 偵測結果，該波峰之吸收光譜 (max 227 nm) 與 ADA (max 247 nm) 有異 (見圖一)，因此檢體均未檢出溴酸鉀，BP 及 ADA，檢出限量溴酸鉀為 0.1 ppm，BP 及

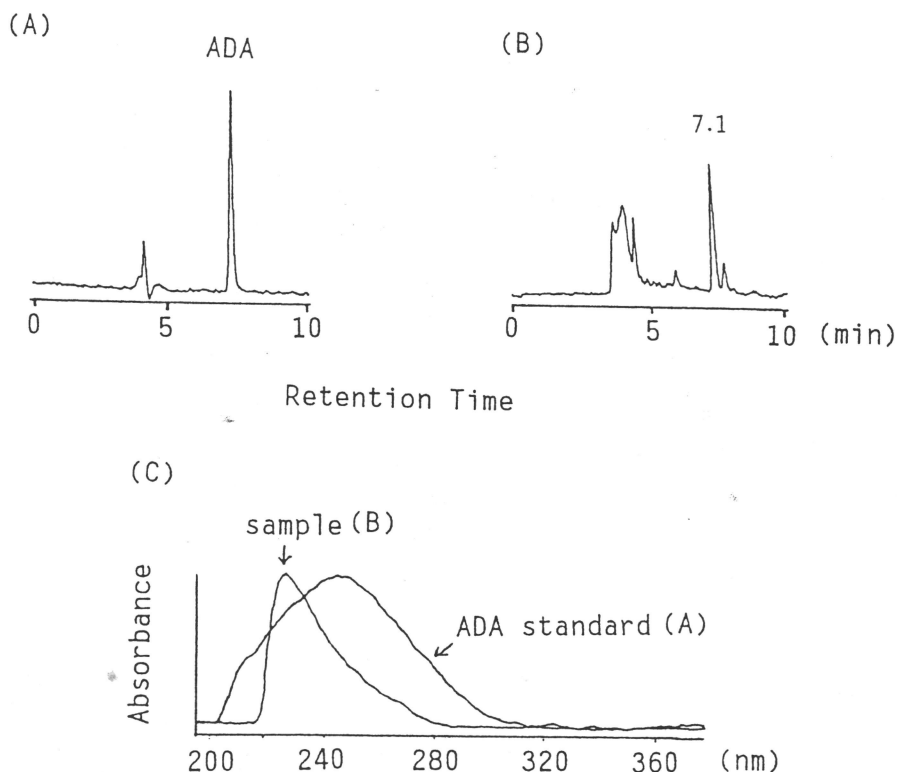
ADA 皆為 0.2 ppm。本次抽驗的結果相當程度反應出麵包與麵粉業者大都能遵守政府頒佈的法令，不過衛生單位仍須定期或不定期的抽驗以杜絕不肖業者非法使用溴酸鉀，BP 及 ADA，進而維護消費者之權益。

誌謝

本計畫承蒙行政院農業委員會經費支助，台北市政府衛生局協助抽樣及經濟部商品檢驗局提供進口麵粉檢體，謹致謝忱。

參考文獻

1. 行政院衛生署。1980。行政院衛生署 69.4.15 衛署藥字第 264770 號公告。台北市。
2. 薛復琴。1994。衛生報導，4 (6): 16-18。
3. 行政院衛生署。1994。行政院衛生署 83.1.5 衛署食字第 83003514 號公告。台北



圖一 進口麵粉 No.38 檢體及 ADA 之高效液相層析圖譜及光電二極體陣列吸收光譜圖

- 市。
4. 饒麥玲、詹芳霖、李樹其、周薰修。1994。食品中溴酸鉀檢驗方法之探討及其含量之調查。八十四年度食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，pp.251-265。
 5. Osborne, B.G. 1986. High-Performance Liquid Chromatography of Azodicarbonamide. *J. Chromatogr.* 368: 401-404.
 6. Weak, E.D., Hoseney, R.C. and Seib, P. A. 1976. Determination of Azodicarbonamide in Wheat Flour. *Cereal Chem.* 53(6):881-889.
 7. De Stefanis, V.A. 1988. Analysis of Azodicarbonamide in Wheat Flour by Liquid Chromatography. *Cereal Chem.* 65(1):52-55.
 8. The Bread and Flour Regulations 1984, S.I. 1984, No.1304, HMSO, London.
 9. 日本食品衛生學會。1996。食品・食品添加物規格基準(抄)。食品衛生學雜誌，37(1):J-61。
 10. National Research Council (U.S.). Food and Nutrition Board. Committee on Codex Specifications. 1981. *Food Chemicals Codex III*. National Academy Press. pp.31, 35.
 11. Gaddipati, N., Volpe, F. and Anthony, G. 1983. Quantitative Determination of Benzoyl Peroxide by High-Performance Liquid Chromatography and Comparison to the Idometric Method. *J. Pharm. Sci.* 72(12): 1398-1400.

麵粉及麵糰中溴酸鉀、過氧化二苯甲醯及偶氮二碳醯胺之調查



INVESTIGATION OF POTASSIUM BROMATE, BENZOYL PEROXIDE AND AZODICARBONAMID IN FLOUR AND DOUGH SPECIMENS

MAI-LING JAO, SHU-CHU SU, FUN-LIN CHAN
SHU-CHU LEE AND SHIN-SHOU CHOU

DIVISION OF FOOD CHEMISTRY

ABSTRACT

A total number of fifty dough and flour samples were obtained between December 1994 to May 1995. The samples included twenty five local specimens of dough, thirteen imported flour samples and twelve local flour samples. Potassium bromate was extracted with water from each sample. following centrifugation, the supernatant was mixed with acetone, then filtered. The filtrate was evaporated and cleaned by an anion cartridge. Bromate was determined by high

performance liquid chromatography (HPLC) with a postcolumn derivatization procedure. To determine BP, each sample was extracted with acetonitrile, sonicated and filtered. Final preparations were determined by HPLC. ADA was extracted with acetone, and an aliquot of each extract was evaporated. The residue was dissolved with 0.5% K_2HPO_4 , then determined by HPLC. No potassium bromate, BP and ADA were found in any of the samples analyzed.