

# 以線上淨化高效離子層析法分析食品中溴酸鹽

蔡佳芬<sup>1</sup> 方銘志<sup>1</sup> 曾仁鴻<sup>2</sup> 潘志寬<sup>2</sup> 施養志<sup>3</sup><sup>1</sup>研究檢驗組 <sup>2</sup>北區管理中心 <sup>3</sup>科技中心

## 摘要

本研究建立以高效離子層析儀(HPIC)附導電度檢出器進行食品中溴酸鹽之檢驗方法。將檢體之水萃取液直接以2組串聯之IonPac AS9-HC (4 mm) + IonPac AG9-HC (4 mm)離子層析管柱進行線上淨化及分析，以9 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液為移動相，抑制型電導度(suppressed conductivity)檢出器進行檢測。本方法可減少樣品前處理之複雜程序，明顯增加回收率，並降低樣品基質之干擾。於麵粉、麵包及餅乾檢體中分別添加溴酸鹽，使其濃度為50及200 ppb，其回收率均可達90%以上。以本研究建立之方法對台北地區抽購之馬鈴薯片及餅乾檢體共計11件進行檢驗，結果均未檢出溴酸鹽(< 5 ppb)。

**關鍵詞：**溴酸鹽、高效離子層析儀、麵粉、麵包、餅乾

## 前言

溴酸鹽曾為我國准用於麵粉之食品添加物，可氧化麵糰麵筋的硫氫基，形成雙硫鍵，以促進麵糰的網狀結構，增加麵糰於發酵時之體積，為麵粉之品質改良劑。但世界衛生組織於1986年公布溴酸鉀有致癌的潛在危害，並於1993年將其自食品添加物列表中移除。我國行政院衛生署亦於民國83年公告禁用溴酸鉀為食品添加物。

文獻中有關食品中溴酸鹽之檢驗方法<sup>(1-5)</sup>，其檢驗步驟繁複，樣品經水萃取後，需先去除蛋白質、經過濃縮，再使用固相萃取匣淨化，衍生化後才能以HPLC分析，其回收率一般約為80%。為改進檢驗方法流程，本研究開發雙管柱分離之線上淨化高效離子層析檢驗法，其檢驗流程快速，檢出限量更低，且溶劑使用量更為節省，符合節能減碳之環保要求。

## 材料與方法

### 一、檢體來源

97年1至6月間於台北地區抽購馬鈴薯片(洋芋片)與餅乾等休閒食品檢體共計11件。

### 二、試藥

溴酸鉀對照用標準品；乙腈、丙酮均購自德國Merck公司，碳酸鈉購自美國Sigma Chem公司，均採用化學試藥特級。

### 三、器具及裝置

- (一)層析管(Analytical column): IonPac<sup>®</sup> AS9-HC，內徑4 mm × 25 cm。
- (二)保護管(Guard column): IonPac<sup>®</sup> AG9-HC，內徑4 mm × 5 cm。
- (三)濾膜：Nylon材質，孔徑0.22 μm，直徑13 mm，美國Titan公司。
- (四)振盪器：Forma Scientific Model 2564，美國LabX公司。
- (五)減壓濃縮裝置：Buchi 461，德國Brinkmann公司。
- (六)高效離子層析儀：含陰離子自我再生型抑制器(anion self-regenerating suppressor): ASRS

Ultra, 4 mm, Dionex DX600, 美國Dionex公司。

(七)高效液相層析串聯質譜儀：API 3200, 美國Applied Biosystem公司。

#### 四、高效離子層析檢驗方法

(一)標準溶液之配製：

稱取溴酸鉀約10 mg, 精確稱定, 置於100 mL容量瓶中, 以水溶解並定容, 供作標準原液, 臨用時再以水稀釋成0.01、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 µg/mL之溴酸標準溶液。

(二)檢液之製備：

檢體均質後取約2.5 g, 精確稱定, 加水25 mL混合均勻, 勿使底部結塊沉澱。振搖15分鐘後, 再以超音波震盪15分鐘。以10000 rpm離心10分鐘, 取上清液經0.22 µm濾膜過濾, 供作檢液。

(三)高效離子層析儀分析條件：

雙管柱分析模式(online IC)：

分析管：兩組IonPac AS9-HC層析管與IonPac AG9-HC保護管串接, 於溴酸鹽由第一支管柱溶離時的滯留時間, 經由分向閥(valve)進入第二支管柱(圖一)。

流洗液：9 mM碳酸鈉溶液。

流速：1 mL/min。

檢出器：抑制型導電度檢出器(suppressed conductivity detector)。

注入量：500 µL。

(四)標準曲線之製作：

取溴酸鉀標準溶液500 µL, 分別注入高效離子層析儀中, 以所得波峰面積對濃度(以溴酸根計)作圖, 經迴歸分析繪製標準曲線。

(五)鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各500 µL, 分別注入高效離子層析儀中, 參照上述條件進行分析, 就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑定之, 並依下列計算式求出檢體中溴酸根之含量(ppm)。

$$\text{檢體中溴酸根含量(ppm)} = \frac{C \times V}{W}$$

C：由標準曲線求得檢液中溴酸根濃度(µg/mL)

V：檢液定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

### 結果與討論

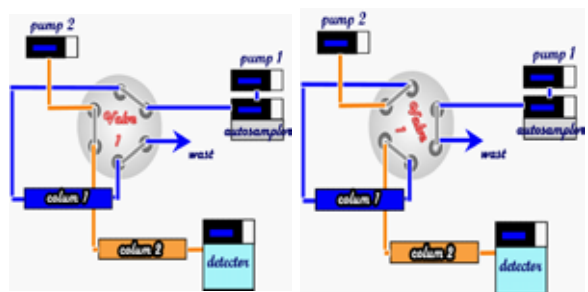
#### 一、檢驗方法探討

(一)雙管柱線上淨化離子層析法之分向閥轉換模式：

以標準溶液及檢液經多次測試並修正分向閥切換條件, 擬訂雙管柱分析模式之分向閥切換時間為第5分鐘(如圖一), 先將待測標的物(溴酸鹽)有效滯留於分析管1, 於第5-6分鐘由第2輸液系統將待測物自分析管1沖提至分析管2, 再次層析分離後, 於檢出器偵測之。於第6分鐘切換分向閥, 清潔管柱並去除基質干擾。惟於分析前應先確認其分向閥切換時間是否需要調整。

(二)高效離子層析法單管柱與雙管柱分析模式之比較：

將標準溶液及檢液分別依擬訂之分向閥切換模式及單管柱分析模式(IonPac AS9-HC與IonPac AG9-HC), 流洗液：9 mM碳酸鈉溶液, 流速：1 mL/min, 檢出器：抑制型電導

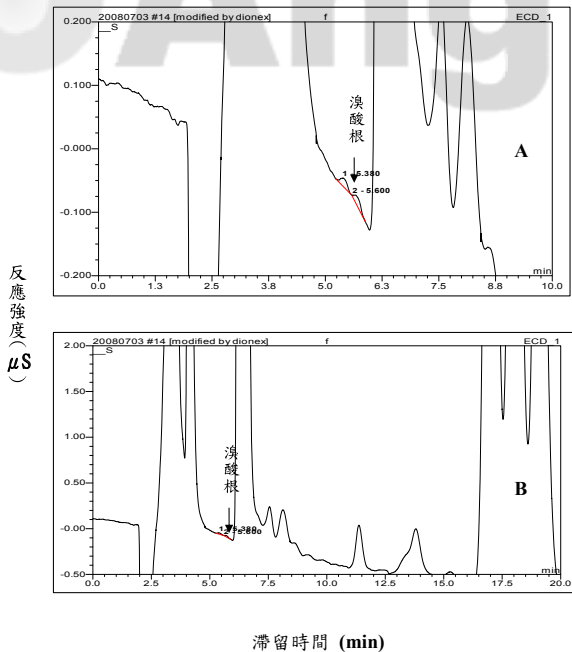


1-5 分鐘與 6 分鐘後之管路模式

5-6 分鐘時之管路模式

圖一、線上淨化雙管柱離子層析分向閥及流向示意圖

以線上淨化高效離子層析法分析食品中溴酸鹽



圖二、高效離子層析圖譜(餅乾)A: 單管柱, B: 雙管柱(線上淨化)

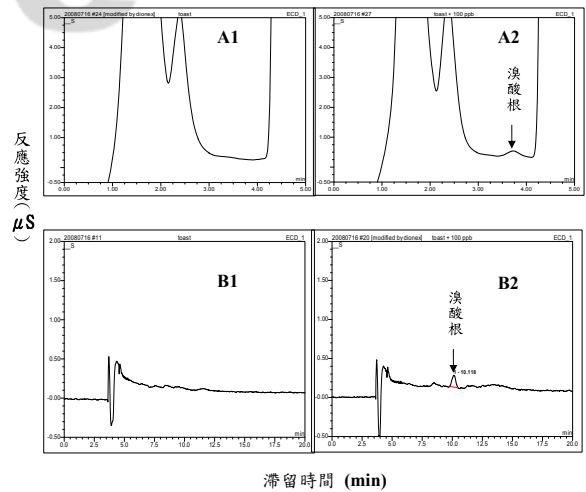
度檢出器，注入量：25  $\mu\text{L}$ ，進行高效離子層析，比對圖譜(圖二)得知雙管柱分析模式可有效降低基質干擾之情形，避免將雜訊誤判為待測物。此外，雙管柱分析模式所得之待測物波峰面積(圖三)，明顯高於單管柱模式，可降低檢出限量。

### (三)回收試驗：

以線上淨化高效離子層析法進行溴酸鹽之添加回收試驗，於餅乾中添加溴酸鹽使檢體濃度為200 ppb之回收率可達90%以上，變異係數為2.32%；於麵粉及土司檢體添加溴酸鹽使檢體濃度為50 ppb之回收率均可達90%以上，變異係數為5.24%。

## 二、市售產品調查結果

因應96年12月，中國大陸傳出美國寶橋家品與日本百邦株氏會社生產之桶裝洋芋片，以及97年大陸發布日本知名廠牌餅乾檢出過量溴酸鹽殘留之訊息，本研究於台北地區抽購11件馬鈴薯片(洋芋片)與餅乾等休閒食品檢體，以所建立之檢



圖三、高效離子層析圖譜(吐司)A1: 單管柱，空白試驗，A2: 單管柱，添加試驗(100 ppb)，B1: 雙管柱(線上淨化)，空白試驗，B2 雙管柱，添加試驗(100 ppb)

驗方法進行溴酸鹽之含量檢測，結果均未檢出。

## 結論

雙管柱模式之線上淨化高效離子層析法，可快速而方便地進行餅乾等休閒食品中溴酸鹽之分析，除可去除基質干擾，避免誤判外，檢體中添加50或200 ppb之回收率均大於90%。惟需要藉由2台幫浦之推動，且其第二幫浦與第二管柱所須承受推動兩支管柱之壓力較高，管柱壽命亦有減短之現象。然於每次實驗前針對儀器及分析管柱之狀況，先確認分流閥之分流時間後進行檢驗，確可明顯減少檢驗時程及溶劑試藥之使用量。

## 參考文獻

1. 饒麥玲、詹芳霖、李樹其、周薰修。1995。食品中溴酸鹽檢驗方法之探討及其含量調查。藥物食品檢驗局調查研究年報，13: 151-178。
2. 饒麥玲、蘇淑珠、詹芳霖、李樹其、周薰修。1996。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。藥物食品檢驗局調查研究年報，14: 298-303。

3. 行政院衛生署。2006。包裝飲用水及盛裝飲用水中溴酸鹽之檢驗方法。95.09.13署授食字第0951800026號公告。
4. Wagner, H. P., Pepich, B. V., Hautman, D. P. and Munch, D. J. 2000. Eliminating the chlorite interference in US Environmental Protection Agency method 317.0 permits analysis of trace bromate levels in all drinking water matrices. *Journal of Chromatography A* 882: 309-319.
5. Mikako, N., Takayuki, M., Katsuichi, H., Seio, H., and Yuji, Y. 2006. Effects of reducing agents and baking conditions on potassium bromate residues in bread. *Cereal Foods World* 51: 69-73.

## Determination of Bromate Amounts in Foods by High Performance Ion Chromatography Using On-line Solid Phase Extract

CHIA-FEN TSAI<sup>1</sup>, MING-CHIH FANG<sup>1</sup>, JEN-HUNG TSENG<sup>2</sup>, JYH-QUAN PAN<sup>2</sup>  
AND DANIEL YANG-CHIH SHIH<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Division of Research and Analysis <sup>2</sup>Northern Center for Regional Administration  
<sup>3</sup>Center for Science and Technology

### ABSTRACT

High performance ion chromatography (HPIC) with suppressed conductivity detector was developed for the analysis of bromate content in foods in this study. Bromate was extracted from foods using deionized water. Two sets of IonPac AS9-HC (4 mm) + IonPac AG9-HC (4 mm) columns were connected and used for the clean up and separation, while 9 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution was used as mobile phase in HPIC. It was a simple, quick and solvent-saving method for the analysis, the recoveries of bromate spiked in wheat flour and bread (50 ppb), cookies (200 ppb) were all above 90%. All of 11 various cookies and potato chips purchased in Taipei were not detected for bromate by this method.

Key words: bromate, high performance ion chromatography, wheat flour, bread, cookies