

食鹽中亞鐵氰化鹽之檢驗

曾惠君 方俊仁 許哲綸 蔡佳芬 高雅敏 王德原 陳惠芳

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

依據「食品添加物使用範圍及限量暨規格標準」附表一之規定，亞鐵氰化鈉(sodium ferrocyanide)、亞鐵氰化鉀(potassium ferrocyanide)及亞鐵氰化鈣(calcium ferrocyanide)均為准用之品質改良用、釀造用及食品製造用劑，可使用於食鹽，用量以無水亞鐵氰化鈉(anhydrous sodium ferrocyanide)計為13 mg/kg以下，限於食品製造或加工必須時使用，用作抗結塊劑。本研究完成食鹽中亞鐵氰化鹽之檢驗方法確效，將食鹽檢體以去離子水溶解，其中亞鐵氰化鹽在水中解離產生之亞鐵氰酸根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 可與硫酸亞鐵溶液反應呈色，利用分光光度計測定720 nm之吸光值。本檢驗方法之定量極限為1.0 mg/kg(含量以無水亞鐵氰化鈉計)。以氯化鈉作為空白樣品，分別添加2.5及5.0 mg/kg之亞鐵氰酸根，回收率分別為99.9%及99.0%，同日間變異係數分別為1.35及2.24%，異日間變異係數分別為6.37及2.08%。為驗證本檢驗方法之適用性，本研究自行抽驗市售食鹽產品共計15件，其中3件產品標示有食品添加物亞鐵氰化鉀，檢驗結果顯示15件市售產品中，共計5件檢出含有亞鐵氰化鹽，含量以無水亞鐵氰化鈉計為2.2 - 5.1 mg/kg，雖均符合限量標準，但有2件於外包裝未標示含有亞鐵氰化鹽。檢驗結果均已進行後續相關處辦。

關鍵詞：食鹽、亞鐵氰化鈉、亞鐵氰化鉀、亞鐵氰化鈣

前言

亞鐵氰化鈉(sodium ferrocyanide)、亞鐵氰化鉀(potassium ferrocyanide)及亞鐵氰化鈣(calcium ferrocyanide)等3項化合物均為我國准用之食品添加物，正面表列於「食品添加物使用範圍及限量暨規格標準」附表一中，列屬品質改良用、釀造用及食品製造用劑，其使用食品範圍及限量為「本品可使用於食鹽；用量以Anhydrous Sodium Ferrocyanide計為13 mg/kg以下」，使用限制則為「限於食品製造或加工必須時使用」⁽¹⁾。由於上述三種亞鐵氰化鹽具有抗結塊之特性，添加於食鹽產品中可避免因長

期存放而發生結塊、成團之現象^(2,3)。

根據「食品安全衛生管理法」第38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

表一、於空白樣品添加亞鐵氰酸根之添加回收情形

Spiked level ^a (mg/kg)	Recovery (%)		CV (%)
	Range	Mean ± SD	
1.0	99.4 - 107.7	104.7 ± 3.2	3.07
2.5	98.9 - 102.6	99.9 ± 1.3	1.35
5.0	96.6 - 102.3	99.0 ± 2.2	2.24

a. n=7

議，由中央主管機關定之；未定檢驗方法者，得依國際間認可之方法為之。為提供食品業者、民間代施檢驗業者及地方衛生局等執行相關檢驗之依循，以落實食品衛生與安全之管理，針對食鹽中亞鐵氰化鈉、亞鐵氰化鉀及亞鐵氰化鈣之含量測定本研究特建立相應之檢驗方法。

參考亞鐵氰化鹽檢驗相關文獻資料，根據所使用的分析技術主要可分為分光光度計法(spectrophotometer)⁽³⁻⁵⁾與離子交換層析法(ion-exchange chromatography)^(6,7)兩大類。分光光度計法主要利用亞鐵氰化鹽在水中解離產生之亞鐵氰酸根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，在酸性條件下，如果存在有亞鐵離子(Fe^{2+})或鐵離子(Fe^{3+})就會產生藍色之亞鐵氰化鐵錯合物 $\{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\}$ ，亦即一般所謂之普魯士藍(Prussian blue)，藉由分光光度計測定700 nm左右之吸光值，進而測得樣品中亞鐵氰化鹽之含量。離子交換層析法主要是將亞鐵氰化鹽於氫氧化鈉溶液解離，再藉由陰離子交換管柱進行層析分離，以含有氰化鈉(NaCN)之氫氧化鈉溶液作為移動相，利用紫外光檢測器測定215 nm之吸光值，藉以定量。

比較前述兩類方法，雖然使用離子交換層析法可測得之方法定量極限較低且可避免呈色干擾物影響吸光值的測定，但由於本研究分析之檢體為食鹽，本身即為離子性化合物，在水溶液中會解離產生大量之鈉離子(Na^+)與氯離子(Cl^-)，對於離子層析儀而言，該等高濃度之陰、陽離子除可能影響離子交換的作用外，亦可能造成儀器本身的損害及相關耗材的加速耗損；另一方面，為了測定食鹽中所含之微量亞鐵氰化鹽，可能需搭配線上濃縮設備或是提高樣品取樣量等，除需添購額外設備，亦可能因高量之鈉離子與氯離子而加速儀器或耗材之損害；更重要地，該離子交換層析法大多使用到以氰化鈉(NaCN)所配製而成之移動相進行離子交換層析，由於氰化鉀含有劇毒，所有使用

過並接觸到氰化鉀之耗材及廢液均須集中收集並經特殊處理後始能銷毀，且含氰化鉀之廢液亦須避免接觸到酸液以防止有毒氣體氰化氫(HCN)之生成。

綜上，考慮到檢驗方法之執行便利性、普遍接受性及操作安全性等因素，本研究參考日本厚生勞動省行政情報(平成14年8月1日食彙第0801001号)⁽⁴⁾中所載食鹽中亞鐵氰化鹽之試驗法進行檢驗方法確效，並研擬成相應之檢驗方法草案。該方法內容主要為將食鹽檢體以去離子水溶解後過濾，濾液加入硫酸亞鐵溶液後靜置，檢體中亞鐵氰化鹽所解離出亞鐵氰酸根即可與亞鐵離子反應產生藍色之亞鐵氰化鐵錯合物，利用分光光度計測定波長720 nm吸光值，藉由比對檢量線即可求得檢體中亞鐵氰酸根含量，經換算可得各亞鐵氰化鹽含量，並依據「食品添加物之使用食品範圍及限量」中所載限量標準，檢驗結果以無水亞鐵氰化鈉表示之。

材料與方法

一、檢體來源

於105年5月自台北市之量販超市購得食鹽產品共計15件，於室溫儲放備用，其中3件產品於外包裝標示有食品添加物亞鐵氰化鉀。

二、試藥

- (一)硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，試藥級，購自德國Merck公司。
- (二)氯化鈉(NaCl)，試藥級，購自美國Sigma-Aldrich公司。
- (三)硫酸(H_2SO_4)，試藥級，購自德國Merck公司。
- (四)去離子水(比電阻於25°C可達18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上)。
- (五)亞鐵氰化鈉 $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 對照用標

準品，購自德國Merck公司。

三、器具材料

(一)容量瓶(50 mL及100 mL)、離心管(50 mL, PP材質)、針筒(50 mL, PP材質, 無針)。

(二)針筒式濾頭(syringe filter)：濾膜孔徑0.45 μm , Nylon材質, 德國Merck公司。

四、儀器設備

(一)去離子水製造機(Milli-Q[®]Integral 3, Merck, Germany)

(二)分光光度計(CARY 300 UV-Visible Spectrometer, Varian, USA)

五、硫酸亞鐵溶液之調製

稱取硫酸亞鐵3 g, 以去離子水80 mL溶解, 加硫酸1 mL, 再加去離子水使成100 mL, 臨用時調製。

六、標準溶液之配製

取亞鐵氰化鈉對照用標準品約229 mg, 精確稱定, 以去離子水溶解並定容至100 mL, 作為標準原液, 冷藏避光貯存。臨用時取標準原液5 mL, 以去離子水定容至100 mL, 作為標準溶液, 其亞鐵氰酸根 $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ 濃度相當於50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

七、檢量線之製作

取氯化鈉各10 g, 以去離子水40 mL溶解, 分別加入標準溶液0.2 - 5 mL, 供作檢量線溶液, 加入硫酸亞鐵溶液2.5 mL, 以去離子水定容至50 mL, 混勻後, 靜置30分鐘, 以分光光度計於波長720 nm測定其吸光值, 就所得之吸光值與對應之標準溶液添加量, 製作0.2 - 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 檢量線。

八、檢液之調製

取檢體約10 g, 精確稱定, 置於離心管中, 以去離子水40 mL溶解, 經濾膜過濾, 收集濾液, 再以去離子水5 mL潤洗離心管, 洗液經濾膜過濾, 合併濾液, 供作檢液。

九、含量測定方法

將檢液加入硫酸亞鐵溶液2.5 mL, 以去離子水定容至50 mL, 混勻後, 靜置30分鐘, 於波長720 nm測定吸光值, 並依下列計算式求出檢體中亞鐵氰化鈉之含量(mg/kg)：

檢體中無水亞鐵氰化鈉之含量(mg/kg) =

$$\frac{C \times V \times F}{M}$$

C：由檢量線求得檢液中亞鐵氰酸根之濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)

V：檢體最後定容之體積(50 mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

F：轉換因子1.43

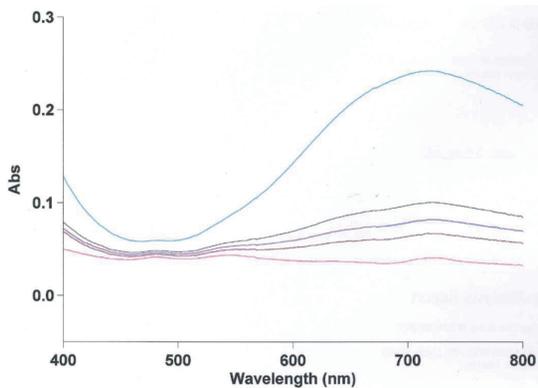
結果與討論

一、亞鐵氰酸根與硫酸亞鐵反應呈色之最佳(大)吸收波長測試

以亞鐵氰酸根濃度為10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之檢量線溶液進行測試, 亞鐵氰酸根與硫酸亞鐵反應呈色之最佳(大)吸收波長介於718 - 724 nm。再以亞鐵氰酸根濃度0.6 - 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之檢量線溶液進行測試, 反應呈色之最佳(大)吸收波長, 除0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 外其餘濃度之檢量線溶液皆為718 nm (圖一)。

二、專一性

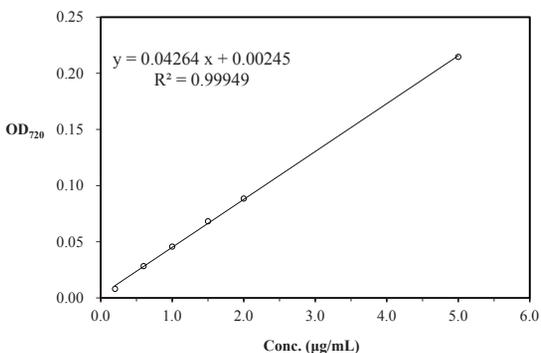
以氯化鈉作為空白樣品, 依檢液之調製方法進行空白樣品試驗, 並依含量測定方法進行分析, 於波長720 nm測定吸光值, 幾無吸光, 顯示無干擾待測物現象。



圖一、最佳(大)吸收波長測試

三、檢量線線性

依檢量線之製作方法，分別取氯化鈉10 g，以去離子水40 mL溶解，再加入標準溶液0.2、0.6、1、2及5 mL，供作檢量線溶液，加入硫酸亞鐵溶液2.5 mL，以去離子水定容至50 mL，混勻後，靜置30分鐘，以分光光度計於波長720 nm測定其吸光值，就所得之吸光值與對應之標準溶液添加量，製作0.2 - 5 µg/mL檢量線，以吸光值(y)與檢量線溶液濃度(x)進行線性迴歸分析，所得檢量線數學方程式為 $y = 0.04264x + 0.00245$ ，線性迴歸方程式之相關係數(r)及判定係數(r^2)分別為0.99975及0.99949 (圖二)，顯示檢量線於0.2 - 5.0 µg/mL之濃度範圍內線性關係良好。



圖二、檢量線之線性迴歸

四、定量極限

以氯化鈉作為空白樣品，取氯化鈉各10 g，分別添加標準溶液0.2 mL，依檢液之調製方法及含量測定方法進行7重複試驗，計算回收率及重複性之變異係數(CV)分別為104.7及3.07% (表一)，顯示當定量極限訂為1.0 mg/kg時，其回收率及重複性皆能符合「食品化學檢驗方法之確效規範」⁽⁸⁾。

五、準確度

以氯化鈉作為空白樣品，取氯化鈉各10 g，分別添加標準溶液0.5及1 mL，依檢液之調製方法及含量測定方法進行7重複試驗，計算回收率分別為99.9及99.0% (表一)，顯示當空白樣品分別添加2.5及5.0 mg/kg之亞鐵氰酸根時，其回收率皆能符合「食品化學檢驗方法之確效規範」，具有良好之準確度。

六、精密度

(一)重複性

以氯化鈉作為空白樣品，取氯化鈉各10 g，分別添加標準溶液0.5及1 mL，依檢液之調製方法及含量測定方法進行7重複試驗，計算變異係數(CV)分別為1.35及2.24% (表一)，顯示當空白樣品分別添加2.5及5.0 mg/kg之亞鐵氰酸根時，其重複性皆符合「食品化學檢驗方法之確效規範」之規範，具有良好之重複性。

(二)中間精密度

以氯化鈉作為空白樣品，於不同分析日期取氯化鈉各10 g，分別添加標準溶液0.5及1 mL，依檢液之調製方法及含量測定方法進行3重複試驗，計算異日間之變異係數(CV)分別為6.37及2.08% (表二)，顯示當空白樣品分別添加2.5及5.0 mg/kg之亞鐵氰酸根時，其異日間之中間精密度皆符合「食品化學檢驗方法之確效規範」之規

範，具有良好之中間精密度。

表二、異日間空白樣品添加亞鐵氰酸根之分析結果

添加濃度 ^a (mg/kg)	檢體含量(mg/kg) Mean ± SD (CV, %)	回收率(%) Mean ± SD (CV, %)
2.5	2.62 ± 0.17 (6.37)	105.0 ± 6.7 (6.37)
5.0	5.14 ± 0.11 (2.08)	102.9 ± 2.1 (2.08)

a. n=3

七、小型市售產品調查

為驗證本檢驗方法之適用性，本研究於105年5月自台北市之量販超市購入市售食鹽產品共計15件，於室溫儲放備用，其中3件產品於外標示中標示有食品添加物亞鐵氰化鉀。檢驗結果顯示15件市售產品中，共計5件檢出含有亞鐵氰化鹽(含量以無水亞鐵氰化鈉計)，分別為紅布朗岩鹽(4.0 mg/kg)、紐西蘭細精鹽(5.1 mg/kg)、輕の岩鹽(2.6 mg/kg)、高級岩鹽(2.2 mg/kg)及岩鹽(3.3 mg/kg)，雖均符合限量標準，但紅布朗岩鹽及紐西蘭細精鹽於外包裝未標示含有亞鐵氰化鹽。

結 論

本檢驗方法先將檢體以去離子水溶解並過濾後，加入硫酸亞鐵溶液進行呈色反應，再以分光光度計進行分析，前處理步驟簡短，使用之儀器設備也較簡單，實驗執行難度亦低，已於106年4月20日衛授食字第1061900738號公告之，未來可提供食品業者、民間代施檢驗業者及地方衛生局等執行相關檢驗之參考，以落實食品衛生與安全之管理。

自行抽驗市售食鹽產品15件，其中3件產品標示有食品添加物亞鐵氰化鉀，檢驗結果顯示15件市售產品中，共計5件檢出含有亞鐵氰化鈉，含量為2.2 - 5.1 mg/kg，雖均符合限量標準，但有2件於外包裝未標示含有亞鐵氰化鹽。檢驗結果已進行後續相關處辦。

參考文獻

1. 衛生福利部。食品添加物使用範圍及限量暨規格標準。105.06.29部授食字第1051301024號令修正。
2. Sarig, S., Glasner, A. and Epstein, J. A. 1975. Crystal habit modifiers: I. The relationship between the structure of the additive and the crystal lattice. *J. Cryst. Growth* 28: 295-299.
3. Roberts, R. F. and Wilson, R. H. 1968. The determination of ferrocyanide and related compounds in commercial sodium chloride. *Analyst* 93: 237-243.
4. 厚生労働省。2002。食品衛生法施行規則の一部を改正する省令及び食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について。厚生労働省行政情報(平成14年8月1日食発第0801001号)。東京，日本。
5. European Salt Producers' Association. 2015. Water-soluble hexacyanoferrate (II) - Prussian blue photometric method. *EuSalt AS004-2015*.
6. ASTM International. 2015. Standard test method for determination of metal cyanide complexes in wastewater, surface water, groundwater and drinking water using anion exchange chromatography with UV detection. *ASTM D6994-15*.
7. Thomas, D. and Rohrer, J. 2015. Determination of metal cyanide complexes by ion chromatography with on-line sample pre concentration and UV absorbance detection. *Thermo Fisher Scientific Application Note161*.
8. 食品藥物管理署。2013。食品化學檢驗方法之確效規範。[<http://www.fda.gov.tw/tc/includes/GetFile.ashx?mID=133&id=18202>]。

Determination of Ferrocyanide in Salt

HUI-CHUN TSENG, CHUN-JEN FANG, CHE-LUN HSU, CHIA-FEN TSAIA,
YA-MIN KAO, DER-YUAN WANG AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

Sodium ferrocyanide, potassium ferrocyanide and calcium ferrocyanide are legal food additives. They are added to food grade salt as an anticaking agent. An analytical method for the determination of salts of ferrocyanide in food grade salt by colorimetric method was developed. The coordination complex of ferrocyanide $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ is yellow, but converts into a deep blue color when it combines with iron. The absorbance at 720 nm was measured using a spectrophotometer for the quantitation of ferrocyanide. The limit of quantitation (LOQ) of ferrocyanide was 1.0 mg/kg. The recoveries of ferrocyanide were between 99.0 and 99.9% at 2.5 mg/kg and 5.0 mg/kg. The coefficient of variation (CV) of intraday and interday recovery studies were 1.35-2.24% and 2.08-6.37%. A survey on the content of ferrocyanide in 15 commercial products was conducted. The results showed 5 samples were found positive for ferrocyanide.

Key words: salt, sodium ferrocyanide, potassium ferrocyanide, calcium ferrocyanide