

以分光光度計法測定免洗筷中 硫酸根離子殘留量研究

Determination of Sulfate Residues in Disposable Chopsticks by Spectrophotometer

駱詩富 ¹Shie-Fu Lush

元培科技大學通識教育中心

沈福銘 ^{*2}Fwu-Ming Shen

元培科技大學生物技術系

趙沛威 ²Pei-Wei Jhao

元培科技大學生物技術系

張志誠 ²Jhih-Cheng Jhang

元培科技大學生物技術系

鄧婉暄 ²Wan-Syuan Deng

元培科技大學生物技術系

陳能皇 ²Neng-Huang Chen

元培科技大學生物技術系

楊詠鈞 ²Yong-Jyun Yang

元培科技大學生物技術系

¹General Education Center, Yuanpei University

²Department of Biotechnology, Yuanpei University

(Received, February 23, 2010; Revised, March 30, 2010; Accepted, April 15, 2010)

摘要：在適當的酸性條件下，以分光光度計於波長 420 nm 測定硫酸根離子的含量。比較下較簡便不加懸浮試劑的測定方法及傳統加懸浮試劑測定的方法，不加懸浮試劑的簡易測定方法，硫酸根離子在 0~4000 µg/g 範圍內，檢量線線性甚佳，在 0.020~0.60 N HCl 酸度下不受干擾($R^2 = 0.998$)，其精密度與準確度均佳。分析過程不繁複(不需添加懸浮試劑)及減少環境污染的優點。硫酸根過去商業上常用於肥料的使用，也廣泛使用在免洗筷與地下水當作殺菌與殺真菌的藥劑。而台灣地區每年免洗筷的使用量超過 30 億雙，數量相當龐大。因此，

*Corresponding author



免洗筷中硫酸根離子殘留狀況探討是一項相當重要的議題。硫酸根主要的健康效應是會造成食用者消化系統的不適與病變，包括下痢與腸胃炎。本研究抽樣 20 種市售品牌與兩種型態的免洗筷(單生筷與雙生筷)，利用簡易標準曲線法(分光光度計)，進行偵測殘留的硫酸根離子濃度分布。結果顯示單生筷與雙生筷硫酸根的殘留濃度範圍分別為 **830-5873 $\mu\text{g/g}$** , **694-2058 $\mu\text{g/g}$** 。

關鍵詞：免洗筷、公共衛生、硫酸根、殘留量

Abstract: In appropriate acid condition, we use UV-Vis spectrophotometer to study the contents of standard sulfate ion at **420 nm**. Compare the simpler method (without any **suspension** reagent) and traditional method (add **suspension** reagent), there is no apparent difference when sulfate ion between 0~4000 **$\mu\text{g/g}$** . Its inference is very excellent. There is no interference at 0.020~0.60 N HCl (**$R^2=0.998$**). The results present good precision and accuracy. This method is simpler and no pollution to environment.

Taiwanese use over 30 billion pairs of disposable chopsticks every year. Sulfate in commercial uses are primarily in fertilizers, but it is also widely used in disposable chopsticks, gunpowder, insecticides and fungicides. Sulfate residues of disposable chopsticks are an important public health issue. The health effect observed following sulfate ingestion are laxative action, diarrhea and enterogastritis. In this study, we detect **20** commercial brands, and two types of disposable chopsticks (single pair and coupled sets). The distribution of sulfate residues are **830-5873 $\mu\text{g/g}$** , **694-2058 $\mu\text{g/g}$** for single pair, coupled sets, respective.

Keywords: Disposable chopsticks, Public health, Sulfate, Residues

壹、前 言

免洗筷(Disposable chopsticks)，是免洗餐具的一種，通常是指使用一次就拋棄的筷子。免洗筷材料通常是採用木頭或竹子製造而成。木材如白楊、山楊、白樺、松、檜、杉等等。而竹製的免洗筷因為會吸收外間的濕氣，以致發霉，免洗筷在製作過程中，為了保持較好的賣相，通常會經過硫磺燻蒸或是雙氧水漂白的工序，經過漂白過後的筷子，一支支會白的不像是竹子或是木頭。經過硫磺燻蒸或雙氧水淋浴的筷子，再鋪在地上曝曬乾燥，乾燥過後的筷子，就一捆一捆的綁起來，或裝在紙箱裡，裝在船上運到台灣來，所有的製程中，完全沒有消毒，就算是淋過雙氧水或燻過硫磺的筷子，也完全沒有用水洗過，所以製作時必須添加漂白劑、防腐劑、殺蟲劑、殺真菌劑等，使用免洗筷民眾會在食過過程食入殘留物質而引起健康危害¹。

免洗筷一般製程會使用二硫磺來「熏白」，部分廠家為了節省成本，會用工業硫磺、雙氧水或硫酸鈉浸泡。免洗筷中殘留化學物例如硫磺會對人的呼吸道和胃黏膜產生刺激作用，



會造成中毒。工業硫磺裡有重金屬如鉛、砷等，損害肝和腎。過去研究顯示免洗筷中重金屬殘留危險指數(Hazardous Index)是 1.3-1.6，會對使用民眾產生某種程度健康危害²。此外，大臺北地區免洗筷之衛生調查結果在部分樣品中發現有黴菌存在³。免洗筷中硫與硫酸根主要的健康效應是會造成食用者消化系統的不適與病變，包括下痢與腸胃炎^{4,5}。

免洗筷中硫酸根離子殘留狀況探討是公共衛生問題是一項重要的議題，通用硫酸鹽的測定方法大致可分為離子層析儀法、重量分析法與濁度分析法三類。離子層析儀法是比較新穎精密的方法，利用強鹼性陰離子交換樹脂分離水樣中之陰離子，使陰離子在酸性形態下以電導度偵測判別之^{6,7}，由於需使用價格高昂的儀器設備，在許多實驗室受到限制，而不若重量分析法及濁度分析法普遍⁸⁻¹¹。以測定範圍而言，離子層析儀法可低至 0.10 mg/L，而重量分析法適合硫酸鹽濃度大於 10 mg/L 之水樣，濁度分析法則適合於 1 mg/L~40 mg/L 之間。不論重量分析法或濁度分析法，其原理均為在酸性情況下，水樣中之 SO_4^{2-} ，與金屬鋇離子反應成硫酸鋇沉澱，如下式： $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ ($K_{sp}=1.3 \times 10^{-10}$)。由於硫酸鋇之溶解度積相當低，此反應相當容易完成。鋇離子的來源，一般使用 BaCl_2 ，為確保反應使 SO_4^{2-} 能完全沉澱出來，可加入過量的 BaCl_2 ，使其產生共同離子效應，使 BaSO_4 沉澱完全。而系統保持酸性，係避免 BaCO_3 沉澱的產生，消耗鋇離子造成誤差。濁度分析法利用懸浮試劑(含甘油之溶液)，使 BaSO_4 沉澱均勻分散在溶液中，此 BaSO_4 懸浮液以分光光度計測其吸光度，而與標準液所求得之檢量線比較，以確認試樣中硫酸鹽的濃度，本法測定迅速，且適合一般試樣之濃度範圍，故使用最為廣泛¹²。國內文獻中並無對酸度影響檢量線製備的報導，亦沒有比較對加與不加懸浮試劑對檢量線的影響的探討，有鑒於水樣中對硫酸鹽含量調查及相關研究有其重要性，本文主要針對利用濁度分析法的原理，探討在適當酸度下硫酸根離子檢量線的製備，以及比較加懸浮試劑與不加懸浮試劑，這兩種常用的水樣中硫酸根離子濃度含量分析技術，因此本研究團隊針對新竹區各餐廳使用之免洗筷，經加熱迴流後，溶液的酸鹼值及其硫酸鹽含量及釋出率進行研究探討。本研究抽樣 20 種市售品牌與兩種型態的免洗筷(單生筷與雙生筷)，利用簡易標準曲線法(分光光度計法)進行偵測殘留的硫酸根離子濃度分布情形¹³，並使用感應偶合電漿分析儀(ICP-OES)進行確效試驗。

貳、材料與方法

一、材料

(一)藥品

1. HCl (Merck)。
2. 氯化鋇($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)微細粉末(Merck)。
3. Glycerin($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$)試劑(Merck)：(甘油： H_2O (v/v)=1：1)。
4. NaCl 溶液(Merck)：稱取 240 克 NaCl 特級試藥溶解於水，加濃鹽酸 20 mL 加水稀釋至 1000 mL。
5. 硫酸鹽標準原液(Merck 標準液)：在 1000 mL 量瓶內，溶解 1.479 克無水硫酸鈉(Na_2SO_4)於蒸餾水中，稀釋至刻度：1.00 mL = 1000 $\mu\text{g SO}_4^{2-}$ 。



(二)試劑水

實驗室使用兩種等級純度之試劑水。第一級蒸餾水，係將自來水經纖維濾網及活性碳吸附後，進入陰陽離子交換樹脂；出來再經蒸餾所得之水，一般其比導電度在 $3 \mu\text{mho/cm}$ 以下；第二級去離子水，則係將第一級蒸餾水再經混合離子床、活性碳及 $0.2 \mu\text{m}$ 濾膜過濾所得之水。其 pH 值約 7.2，第一級蒸餾水用於清洗器皿，第二級去離子水則用於重金屬分析。

(三)儀器設備

1. 微電腦分光光度計 Thermo Spectroic GENESY™ 10 Series Spectrophotometers。
2. 電磁攪拌器 CORING PC-320。
3. 感應偶合電漿分析儀 PERKIN ELMER Optima 2100 ICP Emission Spectrometer (ICP-OES)。

二、實驗方法

(一)檢量線的製備

1. 精取硫酸鹽標準溶液，0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 於 50 mL 量瓶中。
2. 加入 1 mL 6 N HCl，加入 10.0 mL 的 Glycerin 溶液及 NaCl 溶液 5.0 mL，稀釋至 50 mL。
3. 加入 0.30 克 BaCl_2 ，於電磁攪拌器定速下攪拌 5 分鐘。
4. 用分光光度計在 420 nm 測定吸光度(須在 5 分鐘內測定完成)，繪製硫酸根含量(μg)—吸光度之檢量線。
5. 步驟 2 各分別改加入 1 mL 1 N HCl、1 mL 6 N HCl、2 mL 6 N HCl、3 mL 6 N HCl、5 mL 6 N HCl。
6. 重覆步驟 3 至 4。
7. 重覆 1~6 步驟，於步驟(2)不加懸浮劑，稀釋至 50 mL。製備檢量線。

(二)樣品檢測

1. 取免洗筷 1-2 克加去離子水 50 mL，加熱迴流 30 min，冷卻過濾稀釋至 50 mL。
2. 取萃取液 5 mL，加入 3 mL 6 N HCl，稀釋至 50 mL。
3. 加入 0.30 克 BaCl_2 ，於電磁攪拌器定速下攪拌 5 分鐘。
4. 用分光光度計在 420 nm 測定吸光度(須在 5 分鐘內測定完成)。

(三)確效試驗

硫酸根離子含量的測量是採目前最為廣泛使用、靈敏度佳、準確且快速之感應藕合電漿分析儀(PERKIN ELMER Optima 2100 ICP Emission Spectrometer)，分析測定其含量。為確保實驗室檢驗的品質，本研究採購 Merck 標準硫酸根離子液，做為實驗室品管標本，至少以五種不同濃度的標準溶液，建立檢量線，其迴歸係數均大於 0.997。檢量線之濃度範圍包括欲測樣品濃度，每次樣本皆分析三次，其變異係數(CV)值，均在 5% 以內。



參、結果與討論

(一)選擇檢量線製定的最佳條件

1. 比色法測定硫酸根離子，在 0.02 N~0.60 N 酸度時呈現穩定的吸光度，選擇在此酸度下製定標準檢量線。
2. 測定硫酸根離子時，反應時間不宜過長，易呈現不穩定狀態，因此宜在反應 5 分鐘後就測定，且在 5 分鐘內測定完成。
3. 本分析須使用純水，避免溶劑造成誤差。

(二)檢量線的製備

本研究採用五點檢量線法，分別為 500 μg 、1000 μg 、2000 μg 、3000 μg 及 4000 μg ，且分別使用加懸浮試劑及不加懸浮試劑等兩種分析方法，製定各檢量線。比較兩種分析方法之檢量線，結果如圖 1、2 所示。兩種方法檢量線線性均甚佳，線性相關係數(R^2)五次平均值為 0.9986，且每次之值皆大於 0.9978 以上，偏差甚低。

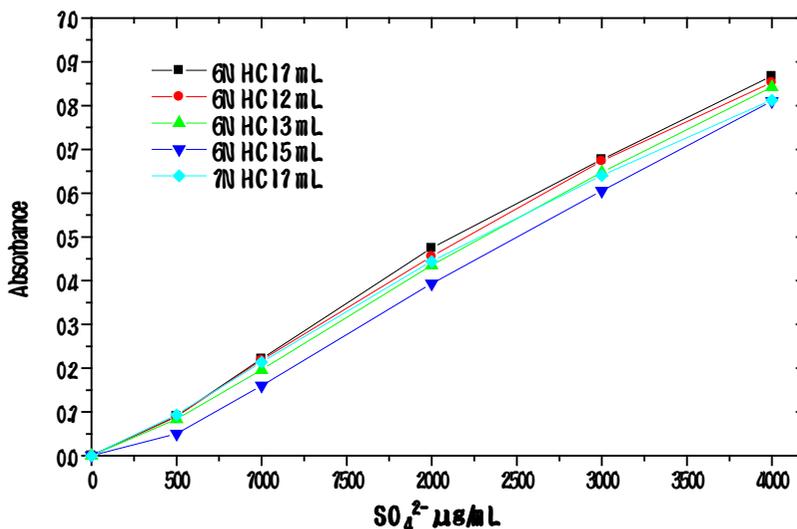


圖 1 使用懸浮試劑在不同酸度下，繪製檢量線



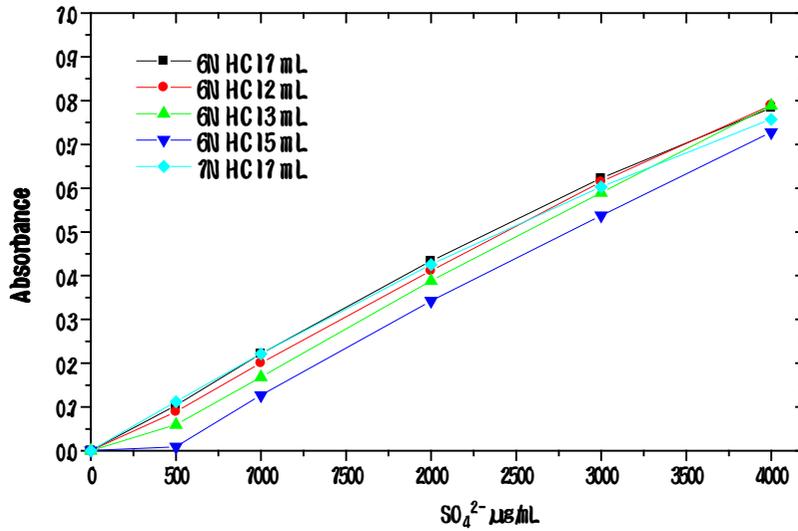


圖 2 不使用懸浮試劑在不同酸度下，繪製檢量線

(三)方法比較

兩種方法無論精密度與準確度均無顯著的差異性。本研究之分析方法不需添加懸浮試劑，分析過程較單純，以及減少環境污染等優點，因此，建議在適當的條件下，值得鼓勵各界採用不加懸浮試劑之分析方法。

(四)干擾試驗

針對免洗筷中的不純物對檢量線的干擾探討，採用免洗筷萃取液體積加入標準硫酸根溶液中進行干擾探討，檢量線相關係數均 ≈ 1.0 ，由此可知在 **6 N HCl** 酸度時免洗筷萃取液並未對硫酸根離子的測定產生干擾(圖 3)。



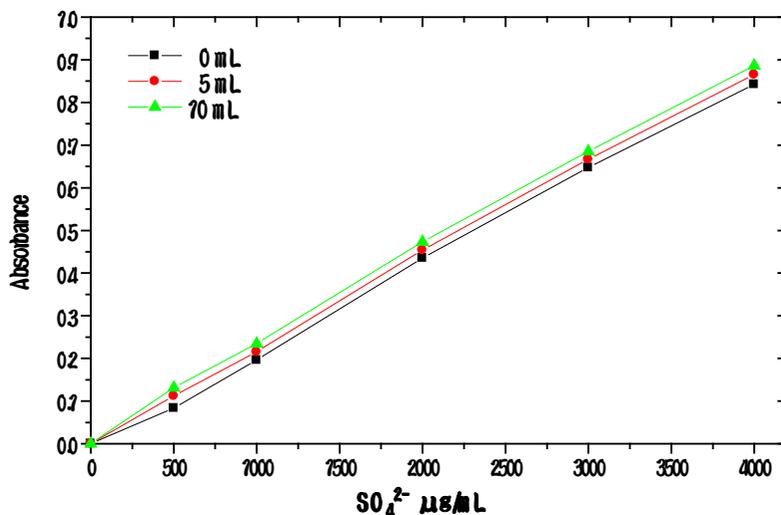


圖 3 不使用懸浮試劑在 6 N HCl(3 mL)酸度下，加入免洗筷萃取液，繪製檢量線

(五)結果

1. 研究隨機在新竹市超級市場與相關使用免洗筷商店，抽樣 20 種市售品牌與兩種型態的免洗筷(單生筷與雙生筷)，免洗筷的來源包括進口品牌與台灣品牌。樣品的前處理是使用去離子水萃取的方式，萃取完畢樣本，利用分光光度計進行硫酸根離子濃度的偵測。
2. 免洗筷(單生筷與雙生筷)測量結果顯示於表 1 與表 2 中。而且在單生筷與雙生筷均有一致性趨勢。單生筷硫酸根範圍 **830.9-5873.9 μg/g**。雙生筷硫酸根的濃度小於單生筷，分別為 **694.5-2058.2 μg/g**。單生筷與雙生筷在不同品牌間有高的標準差存在，而且有顯著性差異，顯示品牌的製程與來源與硫酸根的濃度有高度相關性。而單生筷與雙生筷萃取液的 pH 值範圍分別為 **3.91-5.09** 及 **3.62-5.48**。



表 1 雙生筷中硫酸根殘留量(mean ± SD)及 pH 值

Brand	雙生筷萃取液 pH 值	Sulfate concentration ($\mu\text{g/g}$) (N=3)
No.A1	4.93	830.9 ± 19.1
No.A2	5.34	1467.3 ± 52.8
No.A3	4.52	2058.2 ± 84.4
No.A4	3.62	830.9 ± 19.1
No.A5	4.19	1603.6 ± 52.9
No.A6	3.78	1149.1 ± 48.3
No.A7	5.48	921.8 ± 35.9
No.A8	4.72	1921.8 ± 71.0
No.A9	4.29	694.5 ± 18.1
No.A10	3.89	830.9 ± 28.2
No.A11	4.42	1421.8 ± 41.2
No.A12	5.33	830.9 ± 29.9
No.A13	5.06	830.9 ± 26.6
No.A14	5.02	1558.2 ± 35.8
No.A15	4.27	740.0 ± 24.4
No.A16	5.06	1194.5 ± 37.0
No.A17	4.81	1921.8 ± 86.5
No.A18	3.94	1194.5 ± 27.5
No.A19	5.03	1649.1 ± 42.8
No.A20	5.04	921.8 ± 18.4
Range	3.62-5.48	694.5-2058.2
Mean	4.64	1228.6
S.D.	0.56	200.4



表 2 單生筷中硫酸根殘留量(mean ± SD)及 pH 值

Brand	單生筷萃取液 pH 值	Sulfate concentration ($\mu\text{g/g}$) (N=3)
No.B1	5.09	2692.1 ± 80.7
No.B2	4.31	2419.4 ± 36.3
No.B3	4.66	2692.1 ± 86.1
No.B4	5.08	3510.3 ± 112.3
No.B5	4.03	5873.9 ± 199.7
No.B6	4.48	2722.4 ± 122.5
No.B7	4.66	2510.3 ± 72.8
No.B8	4.81	2661.8 ± 101.1
No.B9	5.04	982.4 ± 24.6
No.B10	4.35	1209.7 ± 41.1
No.B11	3.94	2588.5 ± 95.8
No.B12	4.40	1179.4 ± 46.0
No.B13	5.21	1012.7 ± 27.3
No.B14	4.70	830.9 ± 34.1
No.B15	4.40	1088.5 ± 29.4
No.B16	4.55	1482.4 ± 53.4
No.B17	3.91	1967.3 ± 62.9
No.B18	4.63	1830.9 ± 58.6
No.B19	4.57	1270.3 ± 48.3
No.B20	4.73	1694.5 ± 55.9
Range	3.91-5.09	830.9-5873.9
Mean	4.58	2111.0
S.D.	0.37	361.0

3. 取免洗筷(單生筷)B1、B5、B10、B15、B20 萃取液，用感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP-OES)測定硫酸根離子的含量，如表 3。並將結果與分光光度計的結果進行確效試驗(如圖 5)。結果顯示用分光光度計與感應耦合電漿原子放射光譜儀測定(圖 4)免洗筷中硫酸根含量誤差值 $<2\%$ ，結果顯示利用此種方法可以有效測定免洗筷中硫酸根離子含量。



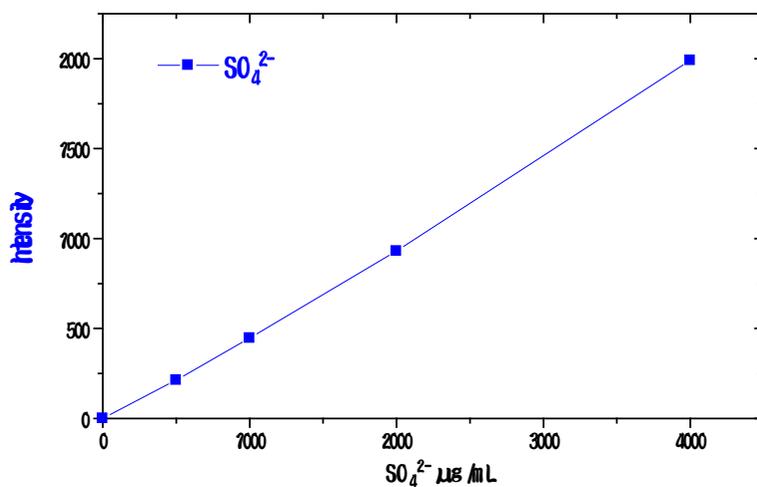


圖 4 感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP-OES)檢量線(R²=0.9993)

表 3 單生筷中硫酸根離子含量，分光光度計與感應耦合電漿原子放射光譜儀比較(μg / g)

Brand (單生筷)	感應耦合電漿原子 放射光譜儀	分光光度計
	Sulfate concentration (μg/g) (N=3)	Sulfate concentration (μg/g) (N=3)
No.B1	2641.8 ± 54.8	2692.1 ± 80.7
No.B5	5965.6 ± 137.1	5873.9 ± 199.7
No.B10	1189.7 ± 27.4	1209.7 ± 41.1
No.B15	1079.6 ± 22.7	1088.5 ± 29.4
No.B20	1719.8 ± 42.9	1694.5 ± 55.9



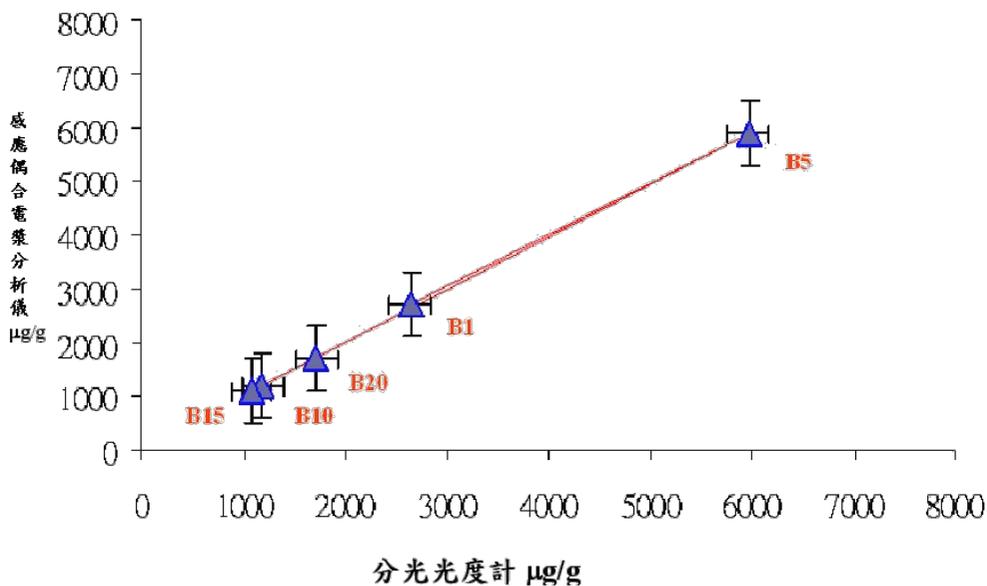


圖 5 單生筷中硫酸根離子含量確效試驗

4. 檢測結果顯示，不論單生筷或雙生筷中殘餘硫酸根離子含量均超過環保署製定衛生標準，因此建議國人出外飲食時避免使用免洗筷，自己隨身攜帶筷子，可保護國人的身體健康，亦可減少免洗筷所造成的環境污染。

肆、誌 謝

感謝元培科技大學對本研究的經費贊助，特此致謝。

參考文獻

1. Consumers' Foundation Taiwan, "Residue of Sulfur Di-oxide in Disposable Chopsticks," *Taiwan Consum. Rep.*, Vol. 232, 2000, pp. 29-34.
2. Shen, F. M., and Chuang, C. Y., "Possible Health Risks of Metal Residues in Disposable Chopsticks," *Fresen. Environ. Bull.*, Vol. 17, No. 9a, 2008, pp. 1328-1332.
3. Yeh, C. Y., "Investigation of Disposable Sanitary Chop-sticks in Taipei Area," *J. Deh-Yu College Nurs. Manage.*, Vol. 15, 1999, pp. 166-172.



4. Daniels, J. I., Ed., Evaluation of Military Field-Water Quality, Volume 4, Health Criteria and Recommendations for Standards, Part 1, Chemicals and Properties of Military Concern Associated with Natural and Anthropogenic Sources, AD UCRL-21008, Vol. 4, Part 1, 1988.
5. World Health Organization, "Guidelines for Drinking Water Quality," *Health Criteria and Other Supporting Information*, Vol. 2, 1984.
6. 行政院環境保護署，水中陰離子檢測方法－離子層析法，環署檢字第 0920061769 號公告，NIEA W415.51B，民國 92 年。
7. 陳葦君，利用分光光度計與離子層析儀檢測溫泉水質之比較研究－以大台北區溫泉露頭為例，碩士論文，國立台北護理學院旅遊健康研究所，民國 97 年。
8. 陳以瑛，台北陽明山區與嘉義鄉間酸沉降之化學特性探討，碩士論文，臺灣大學海洋研究所，民國 97 年。
9. 陳鑑禕，鴛鴦湖生態保護區內湖水與森林沈降水之化學與硫同位素特徵，碩士論文，臺灣大學海洋研究所，民國 97 年。
10. 行政院環境保護署，水中硫酸鹽檢測方法－濁度法，環署檢字第 75015 號公告，NIEA W430.51C，民國 89 年。
11. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 4110B, APHA, Washington, D. C., USA, pp. 4-2~4-6, 1998.
12. 沈福銘、楊玲娟，以簡易標準曲線法測定水樣中硫酸根離子的含量，元培學報，第 7 期，民國 89 年，9-18 頁。
13. 日本規格協會，JIS（日本工業規格）試藥，民國 83 年，452-453 頁。

