2024年【科學探究競賽-這樣教我就懂】

普高組 成果報告表單

題目名稱:「過」度美白小偵探:平「釩」人也可以對抗黑魔法

一、摘要

本探究作品自製過氧化氫檢測試紙以實際應用於食品檢測,並探討其偽陽性問題。衛福部公布的過氧化氫檢驗方法有三種,而本探究選擇使用五氧化二釩自製試紙,檢測食品中微量過氧化氫的殘留狀況。根據文獻,其原理是五價釩在較高濃度過氧化氫時,會因為勒沙特列原理平衡,向右形成黃色的雙過氧基氧釩錯合物。我們首先實測過氧化氫發現試紙偵測極限是 16ppm,但在後續發現其他氧化物也會使試紙反應(偽陽性),此問題能透過分析吸收光譜解決,建立完善、靈敏、快速的檢測方法。

二、探究題目與動機

最近的食安議題愈發嚴峻,蘇丹紅、米酵菌酸、紅麴製品等食物中毒現象層出不窮,因此我們想藉由科學探究,以了解生活中常見食品的潛在食安問題,並透過自製試紙測試食物中殘留的有毒物質。我們查找衛福部食安資訊,根據我國規定,過氧化氫可殺菌、漂白,作為食品添加物,但最終不得殘留,若食用殘留過氧化氫的食品,則可能導致噁心、嘔吐等腸胃道問題,甚至造成腸胃道潰瘍。而衛福部行政公報第 025 卷 第 187 期 20191004 農業環保篇提到滴定法草案,但滴定法很難處理極低濃度的過氧化氫。鑒於對食安的憂慮,我們決定自製試紙,檢測市售的金針菇、油麵、鱈魚香絲、魚丸等的過氧化氫殘留狀況,並克服滴定法無法檢驗微量濃度過氧化氫的限制。同時也發現我們採用的檢測方法,會因為食品中其他具氧化力的添加物,造成偽陽性的檢測結果,所以我們嘗試找出區分方法,分辨偽陽性樣本與真正殘留過氧化氫的樣本。

三、探究目的與假設

目的

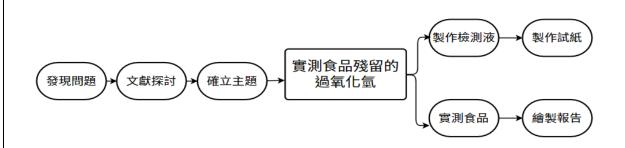
- (一)完成過氧化氫檢測試紙
- (二)確認常見食品是否殘留過氧化氫

假設

- (一)食品中的過氧化氫會氧化釩離子而使試紙變色
- (二)市售食品若檢測陽性,是因為其他氧化物所造成

四、探究方法與驗證步驟

- 一、研究設備與器材:
- (一)藥品:氫氧化鈉、硫酸、檸檬酸、五氧化二釩、過氧化氫
- (二)器材:燒杯、滴管、洗滌瓶、Sample 瓶、防風電子秤、超音波震盪器
- (三)樣品:市售魚丸、市售金針菇、市售油麵、市售鱈魚香絲
- 二、研究架構



圖(一)研究架構圖

三、實驗方法

(一)實驗一:探討不同硫酸酸度對五氧化二釩的溶解情形

1.目的:為了更高效率地製備檢測液,我們嘗試透過調整酸液 pH 值的方式使 V2O5 溶解加速。我們初步以六種 pH 值的硫酸溶解 V2O5,以肉眼觀察溶液是否混濁或以雷射筆照射的方式觀察溶液是否具有廷得耳效應(是否為膠體溶液),比較不同酸度的成效。

2.實驗步驟:

秤取 0.1 克 五氧化二釩至樣本瓶中

另外使用 pH 計將濃硫酸以蒸餾水稀釋調配成 pH=0、1、2、3、4、5的硫酸溶液 將配好的硫酸以 1 mL 的微量吸量管並吸取 10 次·共取 10 mL 酸液滴入樣本瓶中 最後把配好劑量的樣本瓶放入震盪器·並震盪 30 分鐘



3.實驗結果:實驗發現,pH 值越低,溶解情況及速度就越優秀。 酸鹼值比 pH=0 高的硫酸溶解效果不佳,但是即使是 pH=0 的酸液,也需要許多時間(約 30 分鐘)才能完全溶解,因此實驗為求配製迅速,我們著手製備比 pH 值更低的硫酸。最後,我們採用 pH=-0.5 的硫酸作為後續實驗的標準酸液,縮短了將 V2O5 溶解所需的時間(需 10 分鐘)。

(二)實驗二:配製更高濃度的釩離子溶液

1.目的: 我們想要提升檢測液的檢測能力·偵測更高濃度的 H2O2·因此欲在檢測液中溶解更高濃度的 V2O5。 實驗控制酸液的參數和總反應時間·改變五氧化二釩的劑量·期望提高溶液中 V2O5 的濃度。但五氧化二釩 有著溶解極限·超過則會形成膠體溶液·因此此實驗會記錄樣本是否有廷得耳效應。

2.實驗步驟:

在樣本瓶中分別秤取 0.1 克、0.2 克、0.3 克的五氧化二釩

另外使用 pH 計將濃硫酸以蒸餾水稀釋調配成 pH=-0.5

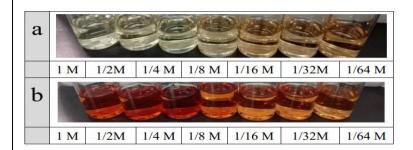
以 1 mL 的微量吸量管取 10 mL 酸液,分別加入三種克數的五氧化二釩樣本瓶中

最後把配好劑量的樣本瓶放入震盪器,並震盪至五氧化二釩全溶於強酸

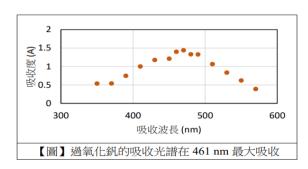
(0.1 克 40 分鐘; 0.2 克 90 分鐘; 0.3 克 無法全溶)

3.實驗結果:實驗發現相同體積的 pH=-0.5 硫酸·可以將 0.2 克 的 V2O5 溶解·但要花上 1 個多小時的震盪·才能勉強溶解·且溶液仍帶有廷得耳效應·因此往後實驗仍會以 0.1 克 配製的硫酸釩做為標準濃度。如上述提到的:五氧化二釩有著溶解極限·實測則發現此溶解極限約莫落在 0.1 克 與 0.2 克 之間·因此我們的自製檢測液對 H2O2 的偵測範圍也會受限。

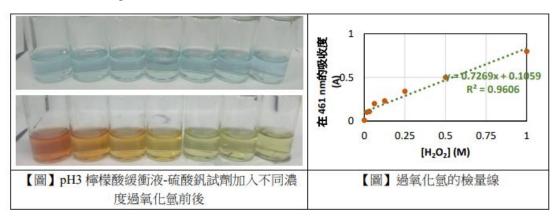
(三)探討釩離子遇不同濃度過氧化氫的變色情形



發現顏色順序與過氧化氫的濃度趨勢相反,實驗後來發現這是由於水中釩離子的量不足導致,如下圖。但事實上,這些濃度檢量系列不遵守比爾定律。實驗認為最可能導致此現象的原因是受到 pH 的變化。



因此我們認為釩離子的比色試劑也需要緩衝溶液來控制其有色物種存在的 pH 環境。實驗首先選用檸檬酸及其鹽的溶液來緩衝 pH 值,結果如下:



(四)實驗三:建立檸檬酸緩衝溶液保存硫酸釩

1.目的:將檢測液直接與 H2O2 反應時·發現顏色深淺及和測得的吸收光譜都不固定·我們認為可能是由於混合稀釋時酸鹼值變化所產生的影響·因此將五價釩標準液保存於緩衝液

2.實驗步驟:

秤取 16 克 氫氧化鈉置入定量瓶中

以定量瓶加水至 100 mL, 調配出 4 M 氫氧化鈉溶液

將檸檬酸粉末加入蒸餾水,以攪拌機攪拌直到飽和,調配出檸檬酸飽和溶液 將兩溶液混合,使用 pH 計調配成 pH1、pH2、pH3、pH4、pH5 緩衝溶液 以微量吸量管吸取 4.5 mL 緩衝溶液與 0.5 mL 硫酸釩於樣本瓶中混合



3.實驗結果:實驗中我們以飽和檸檬酸溶液製作緩衝溶液,卻導致檢測液出現沉澱情形。後來我們將其稀釋成 1/2 的飽和檸檬酸溶液,發現沉澱情況明顯改善,且不影響之後所有實驗數值。 實驗發現以檸檬酸為緩衝液 的條件下: 原本的黃色五價釩會在與檸檬酸緩衝液混合後變成藍(約經過 2~4 小時)、靛(約經過 16 小時)、紫 (約經過 20 小時),推測藍色應為四價釩的產生紫色為二價釩的產生。

(五)實驗四:建立硫酸釩試紙

1.目的:通過前面的實驗及比較,我們得出了製作檢測液最好的比例。可是在日常生活中,大多數人不可能將 其隨身攜帶,為了解決這個問題,我們將濾紙浸泡在檢測液中,製成快篩試紙。快篩試紙可以紙類存在,在 有需要時則可以直接進行簡單測試,如此過氧化氫的檢測道具便可實現便攜、快篩的目標。

2.實驗步驟:

製備出檸檬酸系統的硫酸釩

把濾紙裁切呈長條狀並浸泡在檢測液中約 5 分鐘

將浸泡過檢測液的濾紙放進烘箱烘乾

做好後,就可以將測試物以液狀形式滴入試紙中,檢測是否含有過氧化氫







(檸檬酸系統的硫酸釩)

(試紙浸泡檢測液)

(烘乾之試紙)

3.實驗結果:利用濾紙的吸附特性可以留住檸檬酸及鹽類·也可以留住含釩離子的化合物。四價釩試紙經過存放後仍為藍色·沒有檸檬酸成分的試紙放在空氣下很快就變黃色了·但是檸檬酸成分可以保護四價釩的存在· 使四價釩維持一周以上都保有藍色·並且使用的效果不變。

(六)將可能殘留過氧化氫的食品磨成泥並滴於試紙

我們將檢測試紙實際測試市面上的食材·為了了解什麼食材在製程中會添加漂白劑·我們查詢過往被檢測出 過氧化氫的案例·衛福部官方網站指出:「國內歷年來曾驗出過氧化氫殘留之違規食品有魚肉煉製品(如魚 九、魚板、魚捲及魷魚絲等)、魚翅乾品、麵製品(烏龍麵、濕麵條、油麵及米苔目等)、豆類製品(干絲、豆干及麵腸等)、新鮮蓮子及鹽水雞等。」

我們從中選擇在日常周遭店家容易取的鱈魚香絲(魚肉製品)、魚丸(魚肉製品)、油麵(麵製品)、金針 菇作為檢測對象。



(四種待測食材,分別為:魚丸、金針菇、鱈魚香絲、油麵)

我們將樣本磨成泥狀‧蒐集汁液滴到試紙上‧靜置 10 分鐘後觀察試紙變色情況‧檢測是否有過氧化氫殘留問題。



(七)文獻探討來解釋偽陽性的現象

1.概論:本研究開發的檢測試劑·機制釩離子與過氧化氫作用先被氧化成五價釩·接著五價釩再與過氧化氫配位形成有色錯合物。此機制是由氧化反應控制·並不僅限於與過氧化氫反應·我們認為若待測液中含有氧化劑,也可能使本研究開發的檢測液發生氧化現象·導致釩離子價數改變進而變色。

(以氧化劑:過氯酸、次氯酸對五價釩的影響舉例)

 $ClO^{-} + 2H + + e^{-} \rightleftharpoons 1/2 Cl2 + H2O E^{\circ} (V) = +1.611V$

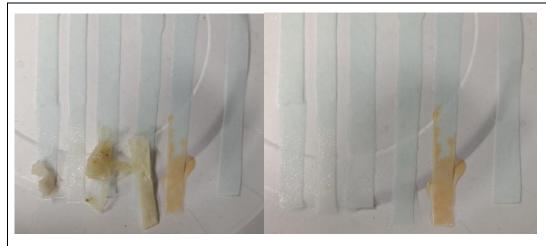
C104 $-+2H^++2e^- \rightleftharpoons C103 -+H_2 O E^\circ (V)=+1.20$

因此,若溶液從藍紫色變成黃色,不能排除樣本中含有非本研究目標的氧化劑存在。而在實務層面上,不只是過氧化氫,有許多作為漂白劑的食品添加物是利用氧化原理將食品美白,所以被檢測出陽性的食品也可能是由於其他漂白劑所導致的偽陽性。

2.分辨方法:若存在較強的氧化劑·則會使本研究自製的檢測液變黃色·與檢測液接觸到過氧化氫的顏色變化相似·以肉眼難以辨別兩者。於是我們想到·可以測試反應後液體的吸收光譜·透過檢驗其在 510 nm 附近是否具有吸光度·因為若單純只是被氧化成五價釩·則在 510 nm 不會有訊號·藉由確認溶液中釩離子的價數·我們就能推論出反應物是否為過氧化氫。

(八)統整檢測結果

本研究將四種樣本打成泥狀或取其汁液進行快篩測試(由左到右分別為:魚丸、油麵、金針菇、鱈魚香絲)·並以 0.2 mL 過氧化氫作為對照組(最右方)。



10 分鐘後移除泥狀物觀察試紙·結果發現市售食物組皆無變色·與對照組形成明顯差異·說明本研究所選用 之食材並無過氧化氫殘留被檢出·但不排除是因為食材殘留之過氧化氫濃度極低·在檢測試紙的偵測範圍之 外。衛福部寫到:「少量的過氧化氫殘留較無安全上的疑慮」·因此消費者可對上述產品稍稍放心。

五、結論與生活應用

(一)結論:

- 1.本研究找出最佳溶液比例製備標準過氧化氫檢測試劑,並將其製成快篩試紙
- 2.檢測液之原理為釩離子不同價數間顏色的改變。除了過氧化氫之外,氧化劑會使其產生偽陽性,透過分析溶液的吸收光譜可分辨是否為過氧化氫
- 3.本研究選用之食材並無檢測出過氧化氫殘留,針對此添加物消費者可稍微放心

(二)生活應用:

- 1. 釩離子可偵測微量過氧化氫,透過自製檢測液,可針對此類中毒事件加以防範。未來可透過持續改良,成為穩定、可量化、高靈敏性的過氧化氫檢驗法
- 2.研究嘗試將檢測液製成便攜的快篩試紙·便於大眾日常攜帶·並且快速檢測食品的安全性·有利於推廣此檢測方法·普及化檢測試紙·保障國人食品安全。

參考資料

- 1.行政公報第 025 卷 第 187 期 20191004 農業環保篇提到滴定法草案
- 2.102 年 9 月 6 日部授食字第 1021950329 號公告修正 食品中過氧化氫之檢驗方法
- 3.衛福部食品藥物管理署 過氧化氫 (Hydrogen peroxide) (2021 3月)
- 4. Vanadium Peroxide Complexes, Chem. Rev. 1994, 94, 625-638
- 5. A Coordination Chemistry Study of Hydrated and Solvated Cationic Vanadium Ions in Oxidation States +III, +IV, and +V in Solution and Solid State, Inorg. Chem. 2012, 51, 18, 9598–9609