藥物食品檢驗局調查研究年報. 24 : 401-420 2006
Ann Rept. BFDA Taiwan R.O.C. 24 : 401-420 2006

台灣地區市售海洋魚類重金屬含量分析方法探討及資料之建立

施如佳　陳石松　張美華　邱雅琦　陳怡如　鄭秋真　周薰修

摘　要

台灣是海島國家，漁獲取得容易。為了解國民所攝食之魚肉是否遭受污染，本研究針對市售海洋魚類100件檢體，分析其中重金屬鎘(Cd)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、錫(Sn)、鋅(Zn)及汞(Hg)之含量。另外為同時分析多種元素，縮短分析時間並能精確檢測微量的重金屬含量，本研究建立濕式消化法之樣品前處理，並配合石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀同時檢測七種重金屬之含量；汞則以微波消化法配合汞原子螢光光譜儀分析。經取魚肉、魚肝及貽貝粉等標準參考物質(certified reference materials) 適量，以硝酸 5 mL濕式消化分解完全後，定容至10 mL分析定量；並另取適量標準參考物質以微波消化法分析汞元素，三重複結果都能符合標示值。將方法應用於各魚市、傳統市場及超級市場所抽購之100件魚類檢體，包括白帶魚，嘉臘，秋刀魚，白鯧，青衣，旗魚，鮪魚，鯊魚，鮭魚，鱈魚等10類魚種各7件，及其他魚類30件，結果鎘含量總平均值為0.007 μg/g (N.D. ~ 0.067 μg/g)、鉻含量總平均值為0.011 μg/g (N.D. ~ 0.082 μg/g)；銅含量總平均值為0.270 μg/g (N.D. ~ 1.954 μg/g)；鎳含量總平均值為0.022 μg/g (N.D. ~ 0.112 μg/g)；鉛含量總平均值為0.016 μg/g (N.D. ~ 0.087 μg/g)；錫含量總平均值為0.019 μg/g (N.D. ~ 0.330 μg/g)；鋅含量總平均值為2.909 μg/g (1.097 ~ 6.366 μg/g)；汞含量總平均值為0.188 μg/g (0.001 ~ 1.515 μg/g)。

關鍵詞：重金屬、石墨爐式原子吸收光譜儀、火燄式原子吸收光譜儀、汞原子螢光光譜儀、魚類

前　言

影響生態環境的污染物質，依其特性可以粗略區分為無機性污染物質、有機性污染物質及放射性物質等。重金屬即為無機性污染物，可能直接或間接對生物、家畜或人類造成危害[1]。魚類是水族生態食物鏈的頂端族群，可能經由攝食浮游生物、海藻海草及小型魚蝦而蓄積濃縮大量的重金屬，如鎘、鉻、鉛、汞…等。這些金屬可能蓄積在不同的器官[2]。魚肉是人類主要的食用部位，因此檢測魚肉的重金屬含量可了解魚體是否遭受污染，以及是否可上市供消費者食用。由於全球的工業發展與人文活動所產生的廢水廢棄物造成對河川及海域的污染，並影響水產生物之品質。為了確保海洋環境品質的改善及維護人類食用海洋食品之安全，國際間及各個國家均有成立相關組織並執行各項海洋污染監測計畫，用以了解當地的污染狀況並研擬因應對策[3]。

一般學者將『攝取微量時便顯出有害症狀的金屬』定義為『有害性金屬』[4]。鉛廣泛存在食物當中，海洋生物也不例外[5]；鉛於體內因可與酵素和核酸物質結合而造成中毒。無機鉛的慢性中毒為食慾不振、消化道障礙、腎臟、肝臟、腦受損等[6]。攝食大量鎘會引起急性中毒，症狀為流涎、腹痛、腹瀉、暈眩等。慢性中毒症狀為生長遲緩、無法恢復之腎臟損害、骨質軟化(osteomalacia)等[6]。鎳可刺激黏膜或皮膚，引起灼傷或發癢，以哺乳動物之試驗顯示，鎳之攝取量超過250 mg時，會有生長受抑制及貧血等症狀發生[7]。鉻在自然界主要以三價鉻存於礦物中[8]，生物體及食物中之鉻為三價鉻，而六價鉻具高毒性[8]，會引起皮膚發炎、潰瘍、黏膜潰爛，亦被證實可誘發人體之支氣管癌[9]。一次攝食大量錫的急性中毒症狀為嘔吐、腹痛、腹瀉、神志不清, 甚至昏迷而死亡[6]。銅雖為人體必須元素，但如大量食入銅化物則可能引發溶血及肝、腎傷害等症狀[10]。鋅及鋅化合物對人體之毒性極小，口服大量鋅可引起胃腸不適，症狀為嘔吐及下痢[5]。環境中汞污染來源主要來自工業和農業，汞的急性中毒會引起嘔吐、嚴重腹痛、血性腹痛和腎臟損害，有機汞則會造成大腦病變，影響中樞神經系統[11]。

本研究之目的係為調查市售海水魚類中重金屬之含量。台灣是海島國家，漁獲取得容易，因此台灣地區居民若攝食受污染的海鮮將是人體暴露到重金屬的一個重要途徑[12]。另本局以往重金屬之檢驗，均以乾式灰化法消化食品檢體，乾式灰化並不適用所有食品檢體的前處理，因為如果檢體基質組成複雜，將會延長有機物分解的時間；也因此容易增加欲分析物的揮發性逸散，而且更會有外界污染的風險存在[13,14]。本研究擬分析魚肉組織中可能蓄積並危害人體健康的重金屬，因種類眾多，故將使用更快速簡易的濕式消化法來消化檢體，再以石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀測定檢液中的重金屬含量等分析方法，並探討儀器分析條件、標準曲線、偵測極限，再以標準參考物質確認方法之可行性及穩定性；最後應用此方法抽驗超級市場、傳統魚市及路旁攤販販售之市售魚類檢體100件，分析重金屬鎘(Cd)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、錫(Sn)及鋅(Zn)等重金屬之含量，汞(Hg)則依據行政院衛生署公告方法[15]檢驗分析。本研究建立之方法能提供國內有關分析魚類類重金屬含量的另一種選擇，調查結果部份則提供行政管理及消費民眾參考。

材料與方法

一、檢體來源

本研究所使用之檢體係92年1月至92年10月間購自各傳統市場、超市、大賣場、魚市及攤販所購得之魚類檢體。

二、試藥

㈠標準品

鎘(Cadmium)、鉻(Chromium)、鎳(Nickel)、鉛(Lead)、錫(Tin)、銅(Copper)、汞(Mercury)之標準原液均為1000 μg/mL，採用ICP分析級；鋅(Zinc)標準原液(1000 μg/mL)，採用試藥特級，均購自德國Merck KGaA公司產品。

㈡溶劑與試藥：

1. 硝酸(nitric acid)、基質修飾劑(磷酸二氫銨10 mg/mL-硝酸鎂0.5 mg/mL溶液或鈀1.0 mg/mL-硝酸鎂0.6 mg/mL溶液)均採用重金屬超微量級；硝酸、鹽酸、硫酸均採用低汞級(Hg 0.005 ppm以下)，氯化亞錫(stannous chloride)採用低汞級(Hg 0.000001% 以下)，五氧化釩(Vanadium pentaoxide)及尿素均採

用試藥特級，購自德國Merck KGaA公司產品。試驗中所使用的水均經由Millipore 公司(Beford, MA, USA)之純水系統製成，電阻係數18 mΩ/cm以上之水。

2. 標準參考物質(standard reference material 或certified reference material)
   ⑴魚肉粉(dogfish muscle, DORM-2)、魚肝粉(dogfish liver, DOLT-2)、魚肝粉(dogfish liver, DOLT-3)，加拿大National Research Council Canada (NRCC)產品。
   ⑵貽貝粉(mussel tissue)：BCR477，歐盟(Commission of the European Communities)之Community Bureau of Reference (BCR)產品。

㈢器具：

1. 10 mL平底燒瓶、25 mL、50 mL及100 mL之容量瓶、漏斗、10 mL試管及5 L之燒杯(底部鑿有直徑2 mm，10個左右孔洞)均為派勒克斯(pyrex)材質，使用前均須以洗劑刷洗，經水洗淨後，浸於硝酸：水(1：1, v/v)溶液放置過夜，取出將附著之硝酸溶液以水清洗，再以去離子水潤洗後，乾燥備用。
2. 石墨管(THGA graphite tube)：Model B050-4033美國Perkin-Elmer公司產品。
3. 鉛、鎘、鉻、鎳及錫中空陰極射線管(Hollow cathode lamp)：美國Perkin-Elmer公司產品；銅、鋅中空陰極射線管為日本(Hitachi)公司產品。

三、儀器設備與裝置

㈠茲曼石墨爐式原子吸收光譜儀(Zeeman Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer)：Perkin Elmer 4110ZL，附自動注射器 AS-72，美國Perkin-Elmer公司產品。

㈡火燄式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer)：日本Hitach 公司產品。

㈢汞原子螢光光譜儀(Mercury Atomic Fluorescence Spectrometer，Hg-AFS)：附連續式冷蒸氣發生器，Merlin PSA 10.025, PS Analytical, U.K。

㈣加熱板：Schott SLK2，Germany。

㈤聚焦式微波消化器(Focused Microwave Digester)：Model Microdigest 3.6，最大微波輸出功率250 W，法國Prolabo 公司產品。

四、試驗方法

㈠石墨爐式原子吸收光譜儀最適操作條件

溫度操作條件之設定為以含鉛50 ng/mL、鎘2 ng/mL、鎳25 ng/mL、鉻10 ng/mL及錫100 ng/mL之標準溶液，取20 mL注入石墨爐式原子吸收光譜儀，保持乾燥及原子化溫度不變，改變裂解溫度，及保持裂解溫度不變，改變原子化溫度，求得最佳操作條件。

㈡標準曲線之製作

將含0.5、1.0、1.5、2.0 ng/mL鎘標準溶液，2、4、6、8、10 ng/mL鉻標準溶液， 10、20、30、40、50 ng/mL 之銅標準溶液，5、10、15、20、25 ng/mL之鎳標準溶液，10、20、30、40、50 ng/mL之鉛標準溶液，及20、40、60、80、100 ng/mL之錫標準溶液，以石墨爐式原子吸收光譜儀經乾燥灰化、原子化步驟，分別於鎘為228.8 nm，鉻為357.9 nm，銅為324.8 nm，鎳為232.0 nm，鉛為283.3 nm及錫為286.3 nm下檢測其吸收值，就所得波峰面積與標準溶液濃度繪製標準曲線；另將含0.25、0.50、0.75、1.00 mg/

mL之鋅標準溶液以火燄式原子吸收光譜儀於鋅為213.9 nm下檢測其吸收值，就所得波峰面積與標準溶液濃度繪製標準曲線。另以含250、500、750 ng/L之汞標準溶液以汞原子螢光光譜儀檢測其之螢光放射強度值，就所得波峰高度與標準溶液濃度繪製標準曲線。

五、檢液之製備

㈠濕式消化法

魚類檢體先以去離子水洗淨後均質，取約1 g，精確稱定，置於10 mL平底燒瓶中，加入硝酸 5 mL，靜置隔夜。於加熱板上先以 95 ~ 120℃反覆加熱至透明澄清為止。冷卻至室溫後，以去離子水定容至10 mL ，供作檢液。另取一空白平底燒瓶，依上述步驟操作，作為空白試驗。

㈡汞微波消化法

取均質後檢體約1 g，精確稱定，置於消化管中。緩緩加入五氧化釩硫酸溶液10 mL，充分混合，放置2小時，再緩緩加入硝酸10 mL。接上冷凝管放置4小時，移入微波消化器中，以微波功率30 W加熱10分鐘，再以微波功率80 W加熱35分鐘，反覆加熱操作至分解液呈淡黃色澄清，靜置1-2小時冷卻，緩緩加入10%尿素溶液20 mL。充分混合，待反應完全，移入50 mL容量瓶中，以去離子水洗滌冷凝管及消化瓶，洗液併入容量瓶中，加去離子水定容，供作檢液。另取一消化瓶，加入五氧化釩硫酸溶液10 mL，同樣操作，供作空白檢液。

㈢汞原子螢光光譜儀測定條件：

條件 / 步驟	時間(秒)	流速(mL/min)		
		氯化亞錫溶液	檢液	空白試液
遲滯	10	4.5		9.0
反應	15	4.5	9.0	
分析	50	4.5	9.0	
清除	60	4.5		9.0

㈣含量測定

1. 精確取上述檢液及標準溶液，分別注入石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀檢測重金屬鎘、鉻、銅、鎳、鉛、錫及 鋅等重金屬，就檢液與標準溶液所得波峰及吸光值鑑別之，並求得檢體中鎘、鉻、銅、鎳、鉛、錫和鋅之含量(ppm)。
2. 精確取上述檢液及標準溶液，分別注入汞原子螢光光譜儀中，參照下列條件進行分析。就檢液扣除空白檢液所得之螢光放射強度值與標準溶液所得之螢光放射強度值比較之，並求得檢體中汞之含量(ppm)。

六、儀器偵測極限(IDL)及方法偵測極限(MDL)[16]之檢測

㈠儀器偵測極限(IDL)

將含不同濃度之鉛、鎘、鎳、鉻及錫等標準溶液分別注入石墨爐式原子吸收光譜儀及銅、鋅標準溶液注入火燄式原子吸收光譜儀，汞標準溶液注入汞原子螢光光譜儀，由儀器所得之感應讀值相對應標準溶液濃度，計算求得標準曲線之公式，取空白試劑注入到儀器中，重覆分析十次，並計算測定值之標準偏差，以三倍標準偏差值導入標準曲線之公式求得濃度，即為儀器偵測極限。

㈡方法偵測極限(MDL)

樣品含待測物之濃度高於預估方法偵測極限，添加儀器偵測極限五倍之標準溶液於樣品檢液中，使其濃度為預估偵測極限之1 ~ 5倍，依據檢驗方法中待測物之分析步驟操作，重覆分析七件，並將測得之檢驗結果依檢驗方法，求得濃度

並計算七次測定值之標準偏差(Sa)，以三倍Sa為方法偵測極限。

結果與討論

一、石墨爐式原子吸收光譜儀最適操作條件之探討

石墨爐式原子吸收光譜儀係以電熱方式加熱少量之樣品(20 μL)，依乾燥、灰化之步驟除去樣品中可能影響讀值背景之基質成分，而在原子化的步驟進行測量[17]。為求得最佳的熱裂解溫度和原子化溫度，首先參考陳等學者[17]、Almeida 和 Lima[18]、Gawalko *et al*.[19]、Yaru *et al*.[20]、Vaidya 和Rantala[14]之石墨爐式原子吸收光譜儀溫度操作條件，分別設定石墨爐式原子吸收光譜儀分析鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫等的乾燥、熱裂解、原子化及清潔等溫度及儀器參數條件。將鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫之標準溶液及魚肉檢液注入石墨爐式原子吸收光譜儀，保持原子化溫度不變，改變熱裂解溫度，及保持熱裂解溫度不變，改變原子化溫度，可得最佳波峰形狀和最高吸光值。結果最佳熱裂解溫度鎘為500℃、鉻為1700℃、銅為1200℃、鎳為1300℃、鉛為850℃、錫為1200℃；最佳原子化溫度鎘為1200℃、鉻為2300℃、銅為2100℃、鎳為2400℃、鉛為1400℃、錫為2400℃。

二、標準曲線

以不同濃度之各種重金屬標準溶液(X)與吸光度檢測值(Y)，迴歸計算相關性後，八種重金屬標準曲線之線性迴歸方程式如表一所示，鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫之標準曲線相關係數(r)介於0.9994 ~ 0.9999之間，鋅之標準曲線相關係數(r)則為0.9993，汞之標準曲線相關係數(r)則為0.9998，顯示上述重金屬標準溶液之濃度與儀器檢測值的線性關係良好，如表一所示。

表一　以石墨爐式原子吸收光譜儀、火燄式原子吸收光譜儀及汞原子螢光光譜儀分析八種金屬元素之線性關係

Element	Slope	Intercept	r
GFAAS analyzer			
Pb	0.0215	0.0066	0.9999
Cd	0.0224	0.0016	0.9999
Ni	0.0227	0.0029	0.9997
Cr	0.0338	0.0109	0.9999
Sn	0.0162	0.0470	0.9995
Cu	0.0480	-0.0026	0.9994
FLAAS analyzer			
Zn	0.1521	0.0023	0.9993
Hg-AFS analyzer			
Hg	111.73	-14.352	0.9998

三、檢體前處理之探討

乾式灰化法因反復碳化灰化的前處理時間過於緩慢冗長，不符合經濟時效性；Chen等[13]學者及Vaidya 和Rantala[14]提到灰化時的高溫度(約450℃)可能會造成欲分析物的揮發性逸散，而且也會有外界污染的風險存在。因此改選用其他的前處理方式。

㈠濕式消化法

Vaidya 和Rantala[14]提到過氯酸易和有機物形成易爆炸物質，而且須在排煙櫃操作，以防止過氯酸產生大量煙霧，因此改用硝酸當消化劑。因此本計畫先以濃硝酸分解魚肉檢體，確定檢體可被完全消化。由於開放式的消化分解瓶容易因為大氣中的落塵污染檢液，因此將大型

玻璃燒杯(5000 mL)底部鑿十個左右直徑2 mm的小洞，當作玻璃鐘罩覆蓋住消化分解瓶上，一併放置於加熱板上徐徐加熱。此大型燒杯除了阻擋落塵，其小洞可排放消化時產生的含氮廢氣。

㈡標準參考物質(standard reference material)的確認

本研究檢驗方法的可行性和分析過程的品管監控是藉由標準參考物質的確定，因為魚肉的標準參考物質種類繁多，而各元素的含量不一，本研究檢體取樣僅1 g，微量的金屬含量無法分析。因此選用BCR477、DORM-2、DOLT-2及DOLT-3及等四種標準參考物質來加以確認。每元素的三重復分析都可符合標示值，變異係數小於10.0%。為確實品管的監控，每批次除分析檢體外，亦同時分析空白值及標準參考物質(如表二)。

㈢儀器偵測極限(IDL)及方法偵測極限(MDL)之評估

1. 儀器偵測極限

空白試劑以石墨爐式原子吸收光譜儀分析鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫等元素，以火燄式原子吸收光譜儀分析鋅及以汞原子螢光光譜儀分析汞，重復分析十次，並計算測定值之三倍標準偏差值，所得儀器偵測極限：鎘為0.0001 μg/mL、鉻為0.0002 μg/mL、銅為0.0003 μg/mL、鎳為0.0012 μg/mL、鉛為0.0006 μg/mL、錫為0.0014 μg/mL及鋅為0.002 μg/mL，汞則為0.00001 μg/mL，如表三所示。

2. 方法偵測極限

添加儀器偵測極限五倍之標準溶液於樣品檢液中，依據檢驗方法之分析步驟操作，重覆分析七次，結果方法偵測極限鎘為0.001 μg/g、鉻為0.004 μg/g、銅為0.003 μg/g、鎳為0.006 μg/g、鉛為0.005 μg/g、錫為0.01 μg/g、鋅為0.01 μg/g及汞為0.0005 μg/g，如表三所示。

四、市售魚類之含量調查

㈠魚類中重金屬含量之總平均值

本計畫自民國92年1月至92年10月間購自各傳統市場、超市、大賣場、魚市

表二、標準參考物質中之重金屬含量分析

Sample	Elements	Certified values (mg/kg)	Determined [a] values(mg/kg)	CV(%)
dogfish muscle	Cd	0.043±0.008[b]	0.048 ± 0.001	1.2
DORM-2	Cu	2.34 ±0.12	2.236 ± 0.017	0.8
	Ni	19.4 ±3.1	17.648 ± 1.063	6.0
	Zn	25.6 ±2.3	26.333 ± 0.243	0.9
dogfish liver DOLT-2	Cr	0.37 ±0.08	0.343 ± 0.014	4.1
dogfish liver	Pb	0.319±0.045	0.297 ± 0.009	3.1
DOLT-3	Hg	3.37 ±0.14	3.337 ± 0.087	2.6
mussel tissue BCR477	Sn	2.7 (0.328)[c]	2.649 ± 0.134	5.1

a：average of triplicate
b：value is expressed as standard deviation.
c：value in the parenthesis is uncertainty

表三、鎘、鉻、銅、鎳、鉛、錫、鋅及汞之儀器偵測極限及方法最低檢出限量

Elements	IDL (mg/mL)	MDL (mg/g)
Analyzed by GFAAS		
Cd	0.0001	0.001
Cr	0.0002	0.004
Cu	0.0003	0.003
Ni	0.0012	0.006
Pb	0.0006	0.005
Sn	0.0014	0.01
Analyzed by FLAAS		
Zn	0.002	0.01
Analyzed by Hg-AFS		
Hg	0.00001	0.0005

及攤販100件魚類檢體，其中白帶魚類(hairtail)、嘉臘魚類(porgy)、秋刀魚類(Pacific saury)、白鯧類(pomfret)、青衣類(parrotfish)、旗(劍)魚類 (Swordfish)、鮪魚類(tuna)、鯊魚類(shark)、鮭魚類(salmon)、鱈魚類(cod)各七件及其他類30件，如表四。結果鎘含量總平均值為0.007 μg/g (N.D. ~ 0.067 μg/g)；鉻含量總平均值為0.011 μg/g (N.D. ~ 0.082 μg/g)；銅含量總平均值為0.270 μg/g (N.D. ~ 1.954 μg/g)；鎳含量總平均值為0.022 μg/g (N.D. ~ 0.112 μg/g)；鉛含量總平均值為0.016 μg/g (N.D. ~ 0.087 μg/g)；錫含量總平均值為0.019 μg/g (N.D. ~ 0.330 μg/g)；鋅含量總平均值為2.909 μg/g (1.097 ~ 6.366 μg/g)；汞含量總平均值為0.188 μg/g (0.001 ~ 1.515 μg/g) 如表五 (鮮重計)。

㈡魚種間重金屬含量之分佈情形

1. 鎘含量

100件的市售魚類中，以旗(劍)魚類的平均含量0.023 μg/g (0.006 ~ 0.046 μg/g)

表四、魚類之分類及名稱

種類	件數	檢體名稱(俗名)
白帶魚類 (hairtail)	7	裙帶、油帶
嘉臘魚類 (porgy)	7	加納、真鯛
秋刀魚類 (Pacific saury)	7	山瑪魚
白鯧類 (pomfret)	7	銀鯧、正鯧
青衣類 (parrotfish)	7	紅鸚哥、青鸚哥仔
旗魚類 (swordfish)	7	劍魚、旗魚舅
鮪魚類 (tuna)	7	太平洋黑鮪、黃鰭鮪
鯊魚類 (shark)	7	沙魚、沙條
鮭魚類 (salmon)	7	紅鮭
鱈魚類 (cod)	7	圓鱈
其他 (others)	30	紅魚、紅槽、赤宗、黃花、金線、柳葉魚、烏仔魚、剝皮魚、金線鱸、黃雞魚、花身、黑鯧、枋頭、比目魚、尖梭、新娘魚、石狗公、殺有力、紅木梭、白馬頭、藍斑、花面、甘仔魚
合計	100	

最高；嘉臘魚類及鮭魚類的平均含量0.002 μg/g (0.001 ~ 0.003及N.D. ~ 0.007 μg/g)最低。最高鎘含量是落在其他魚類中的柳葉魚，其值為0.067 μg/g，如圖一。

2. 鉻含量

以旗(劍)魚類及鱈魚類的平均含量0.020 μg/g (0.006 ~ 0.046、0.001 ~ 0.082 μg/g) 最高；白鯧類的平均含量0.005 μg/g (0.003 ~ 0.008 μg/g)最低。最高鉻含量也是落在鱈魚類，其值為0.082 μg/g，如圖二。

3. 銅含量

秋刀魚的銅平均含量1.369 μg/g (0.640

表五、市售魚類中之重金屬含量(以鮮重計)

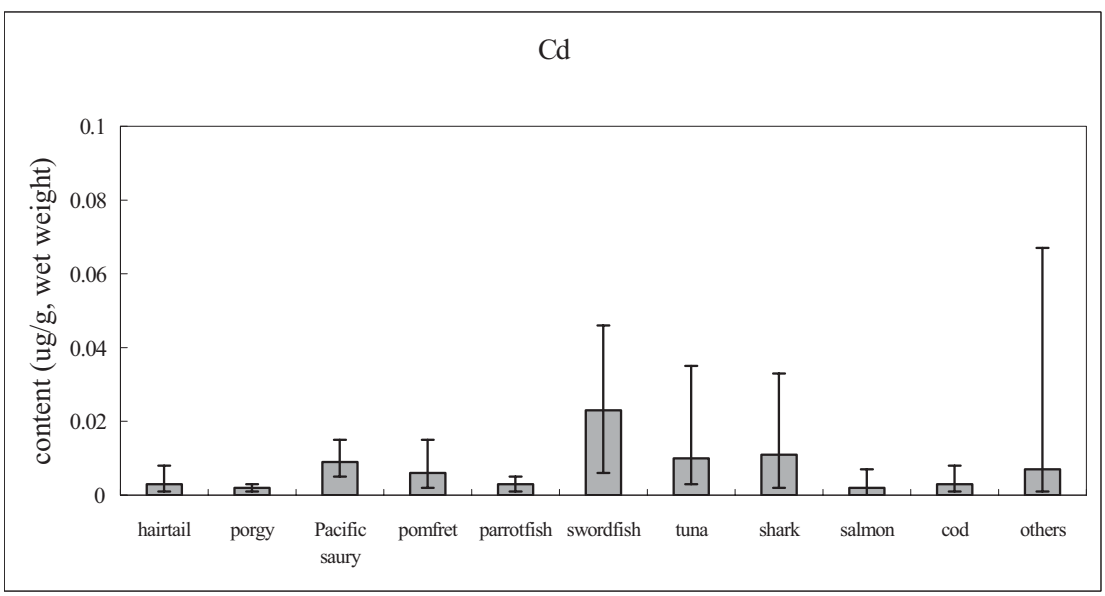
Variety	No.	Amount (mg/g)							
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Zn	Hg
hairtail	7	0.003[a]±0.003[b]	0.014±0.005	0.153±0.027	0.019±0.027	0.010±0.010	0.036±0.026	2.688±.0.371	0.167±0.187
		0.001~0.008	0.007~0.019	0.106~0.192	N.D.C ~0.069	N.D. ~0.026	0.007~0.084	2.191~3.167	0.037~0.577
porgy	7	0.002±0.001	0.010±0.006	0.151±0.027	0.024±0.023	0.016±0.011	0.014±0.014	3.085±0.562	0.059±0.032
		0.001~0.003	0.003~0.0210	0.116~0.189	0.005~0.067	0.001~0.031	N.D.~0.036	2.389~3.970	0.033~0.121
Pacific saury	7	0.009±0.003	0.008±0.010	1.369±0.529	0.030±0.040	0.028±0.039	0.015±0.016	4.748±0.790	0.033±0.016
		0.005~0.015	N.D.~0.028	0.640~1.954	N.D.~0.112	N.D.~0.084	N.D.~0.041	3.542~6.109	0.020~0.060
pomfret	7	0.006±0.005	0.005±0.002	0.102±0.030	0.017±0.018	0.009±0.007	0.020±0.037	2.527±0.421	0.010±0.007
		0.002~0.017	0.003~0.008	0.047~0.139	N.D.~0.043	N.D.~0.020	N.D.~0.103	2.006~3.354	0.004~0.020
parrotfish	7	0.003±0.0001	0.007±0.010	0.180±0.047	0.014±0.017	0.021±0.012	0.022±0.042	2.031±0.424	0.007±0.009
		0.001~0.005	N.D.~0.027	0.113~0.229	N.D.~0.046	0.010~0.039	N.D.~0.115	1.458~2.477	0.001~0.026
swordfish	7	0.023±0.012	0.020±0.015	0.170±0.040	0.030±0.015	0.012±0.010	0.007±0.007	3.597±0.708	0.885±0.492
		0.006~0.046	0.006~0.046	0.119~0.218	0.004~0.052	0.003~0.029	N.D.~0.015	2.884~4.875	0.212~1.515
tuna	7	0.010[a]±0.011[b]	0.012±0.015	0.223±0.109	0.033±0.028	0.021±0.013	0.012±0.012	3.331±.0.760	0.333±0.189
		0.003~0.035	N.D. C~0.044	0.022~0.356	0.011~0.084	0.005~0.039	N.D.~0.031	2.737~4.983	0.117~0.630
shark	7	0.011±0.011	0.010±0.004	0.100±0.077	0.041±0.026	0.011±0.014	0.014±0.012	2.878±0.732	0.644±0.295
		0.002~0.033	0.006~0.0180	N.D.~0.208	0.014~0.079	N.D.~0.039	N.D. ~0.028	2.047~3.947	0.366~1.132
salmon	7	0.002±0.002	0.016±0.010	0.194±0.151	0.036±0.022	0.014±0.013	0.006±0.008	3.038±0.816	0.028±0.012
		N.D.~0.007	0.003~0.027	N.D.~0.387	0.002~0.061	0.003~0.040	N.D.~0.021	2.389~4.788	0.010~0.049
cod	7	0.003±0.003	0.020±0.029	0.107±0.021	0.029±0.016	0.009±0.010	0.063±0.119	2.426±0.452	0.100±0.067
		0.001~0.008	0.001~0.082	0.079~0.132	0.012~0.053	0.002~0.029	N.D.~0.330	1.862~3.168	0.011~0.217
others	30	0.007±0.014	0.009±0.011	0.259±0.181	0.011±0.009	0.019±0.020	0.013±0.018	2.616±1.088	0.088±0.127
		0.001~0.067	N.D.~0.046	0.035~0.793	N.D.~0.046	N.D.~0.087	N.D.~0.093	1.097~6.366	0.088~0.568
Total	100	0.007±0.011	0.011±0.012	0.270±0.353	0.022±0.022	0.016±0.018	0.019±0.038	2.909±0.992	0.188±0.305
		N.D.~0.067	N.D.~0.082	N.D.~1.954	N.D.~0.112	N.D.~0.087	N.D.~0.330	1.097~6.366	0.001~1.515

a：average
b：value is expressed as standard deviation.
c：N.D. means not detected.

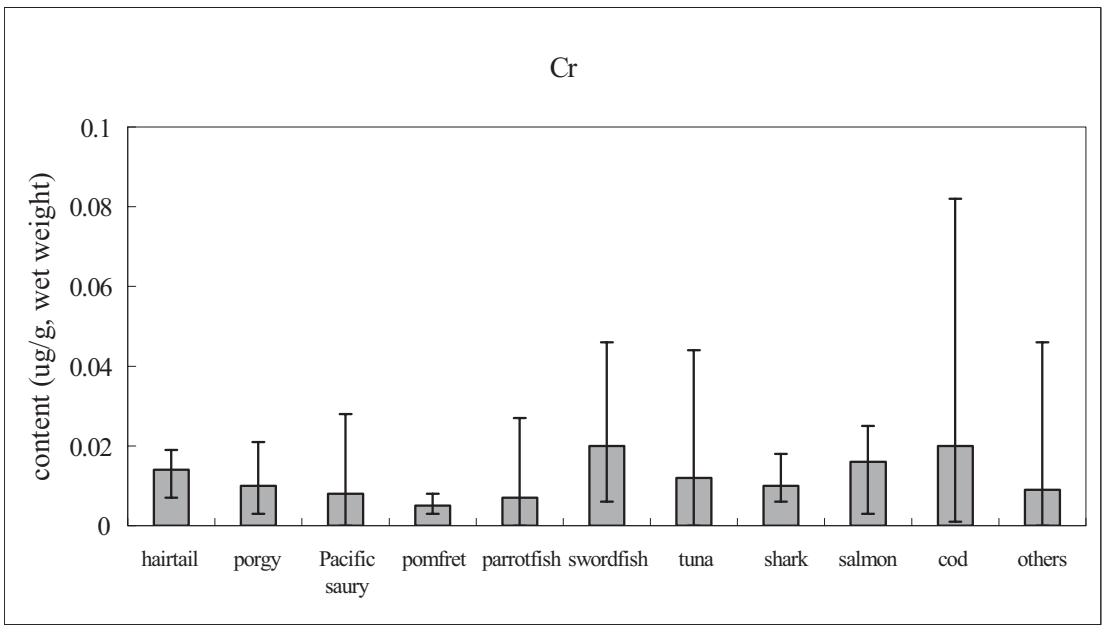
~ 1.954 μg/g) 最高；鯊魚類的平均含量0.100 μg/g (N.D. ~ 0.208 μg/g)最低。最高銅含量是落在秋刀魚類，其值為1.954 μg/g，如圖三。

4. 鎳含量
   以鯊魚類的平均含量0.041 μg/g (0.014 ~ 0.079 μg/g) 最高；其他魚類的平均含量0.011 μg/g (N.D. ~ 0.046 μg/g)最低。最高鎳含量是落在秋刀魚類，其值為0.112 μg/g，如圖四。
5. 鉛含量
   以秋刀魚類的平均含量0.028 μg/g (N.D. ~ 0.084 μg/g) 最高；鱈魚類的平均含量0.009 μg/g (0.002 ~ 0.029 μg/g) 最低。最高鉛含量是落在其他魚類中的赤宗，其值為0.087 mg/g，如圖五。
6. 錫含量
   以鱈魚類的平均含量0.063 μg/g (N.D. ~ 0.330 μg/g) 最高；鮭魚類的平均含量0.007 μg/g (N.D. ~ 0.021 μg/g)最低。最高錫含量是落在鱈魚類，其值為0.330 μg/g，如圖六。
7. 鋅含量
   以秋刀魚類的平均含量4.748 μg/g (3.542 ~ 6.109 μg/g) 最高；青衣類的平均含量2.031 μg/g (1.458 ~ 2.477 μg/g) 最低。最高鋅含量是落在其他魚類的新娘魚，其值為6.366 mg/g，如圖七。
8. 汞含量
   以旗(劍)魚類的平均含量0.885 μg/g (0.212 ~ 1.515 μg/g) 最高；青衣魚類的平均含量0.007 μg/g (0.001 ~ 0.026 μg/g) 最低。最高汞含量是落在旗(劍)魚類，其值為1.515 μg/g，如圖八。

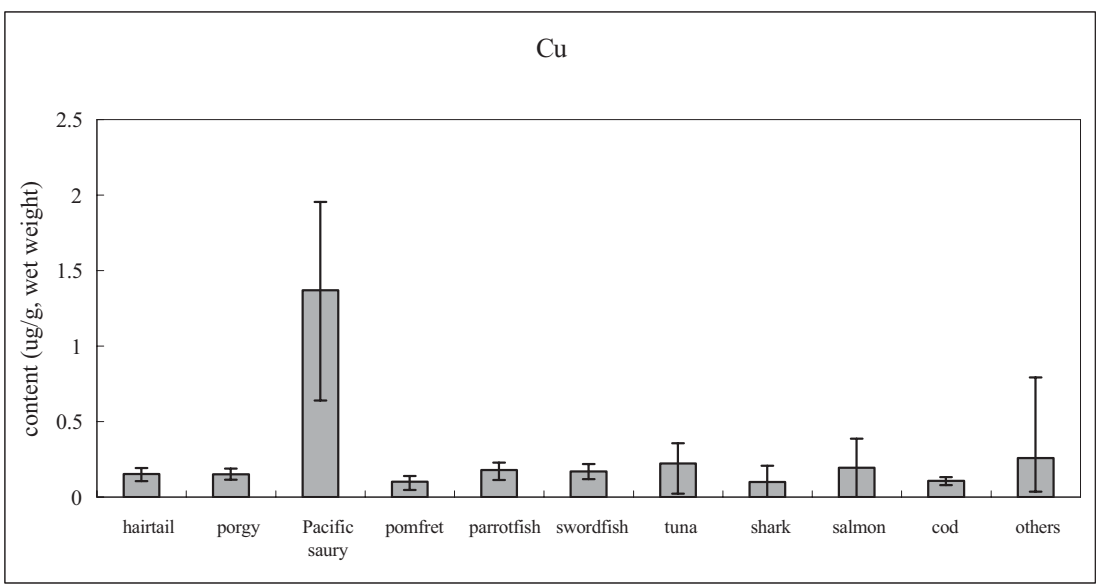
100件魚類檢體的鎘、鉻、鎳、鉛及錫的含量偏低，最高值均低於1.000 μg/g。銅、鋅為海產品特有之基本元素，各魚種間含量除了秋刀魚類的平均含量1.369 μg/g (0.640 ~ 1.954 μg/g)較高外，其他的平均含量均低於1.000 μg/g；鋅總含量介於1.097 ~ 6.366 μg/g之



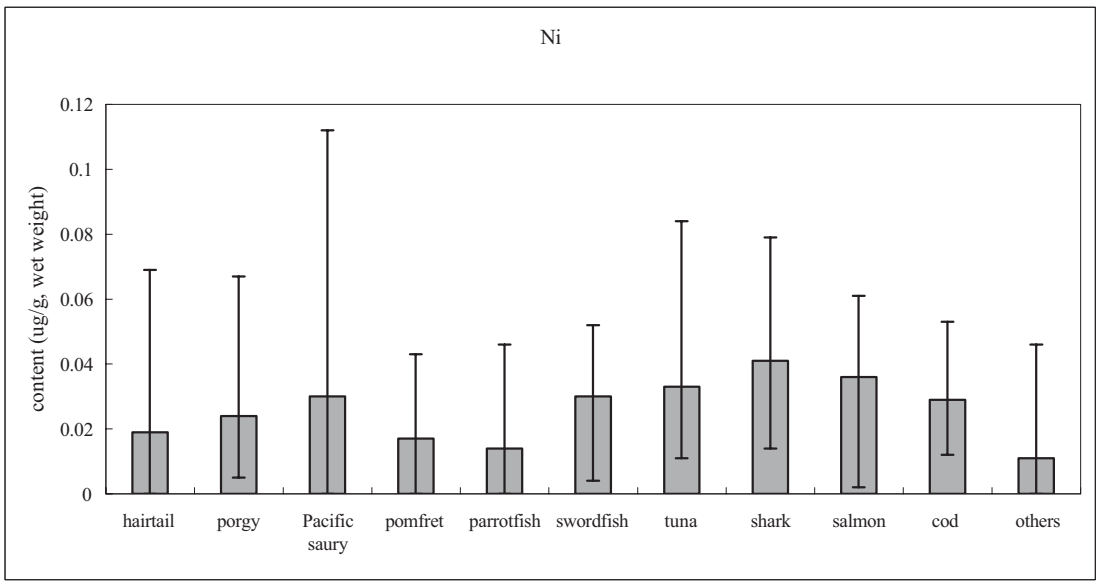
圖一　魚類中鎘之含量分佈情形



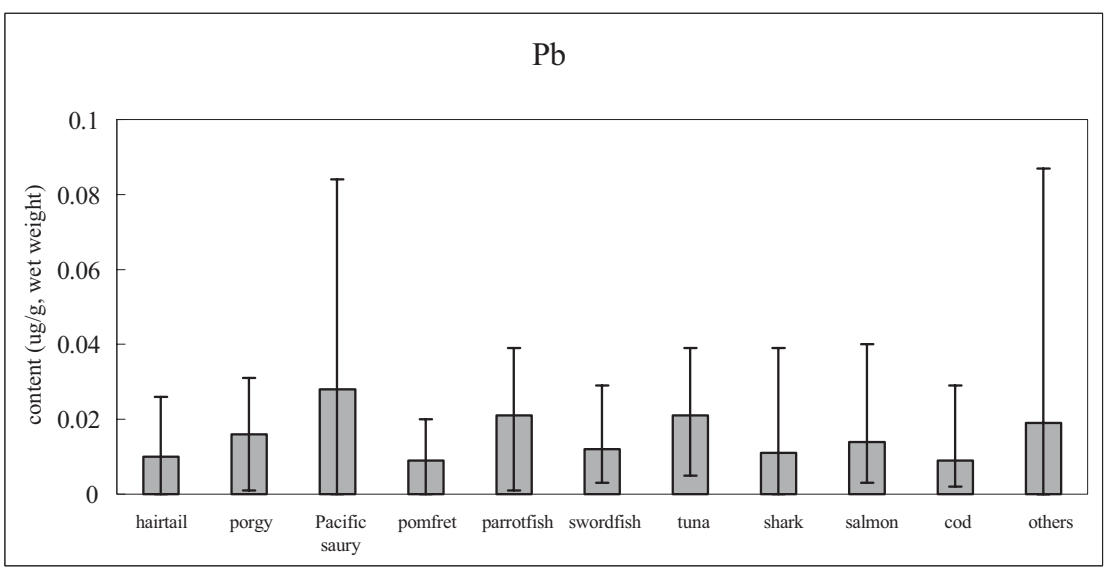
圖二　魚類中鉻之含量分佈情形



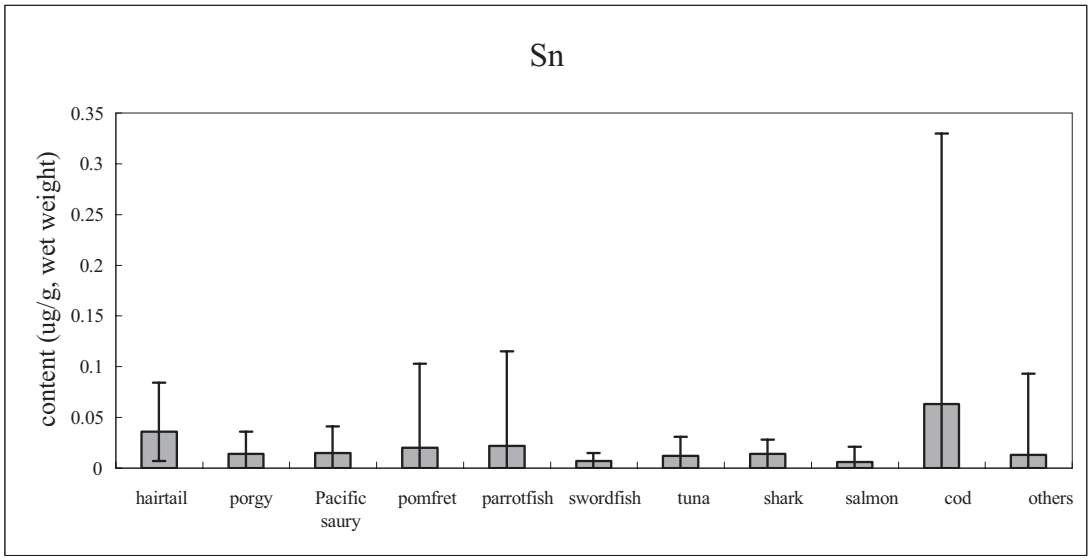
圖三　魚類中銅之含量分佈情形



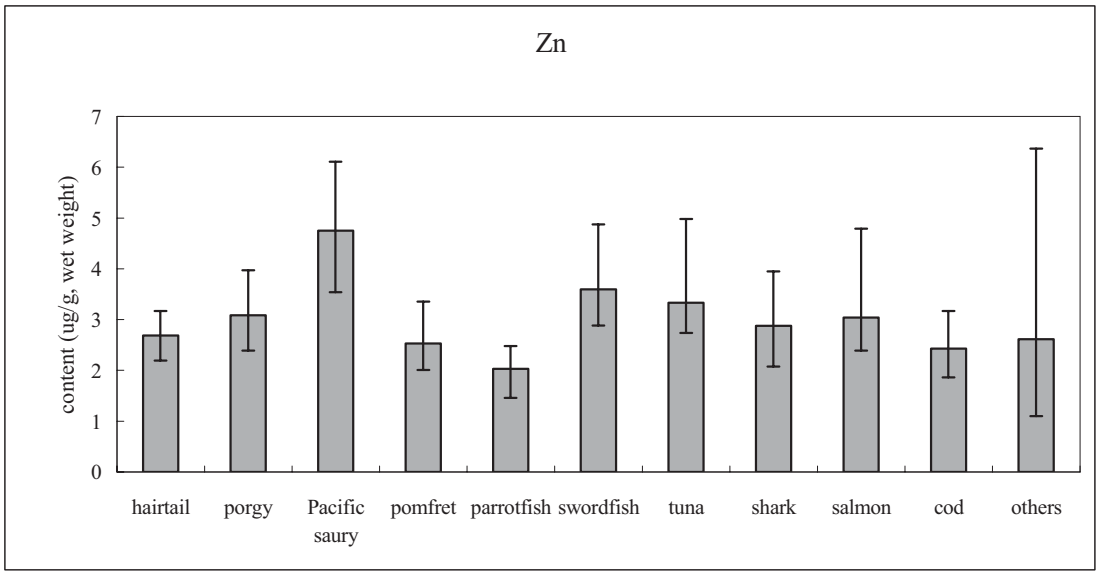
圖四　魚類中鎳之含量分佈情形



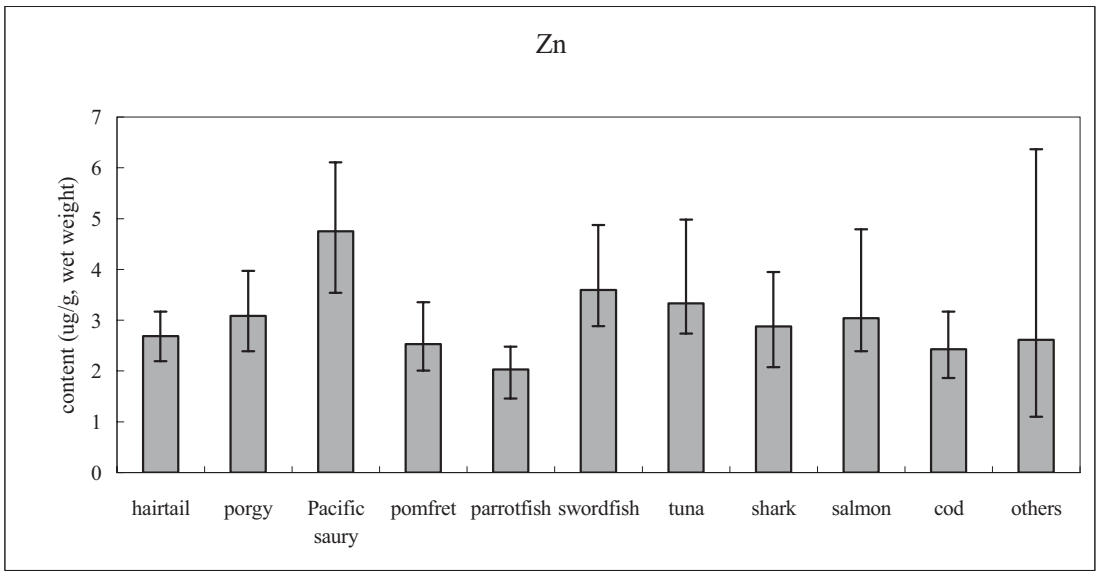
圖五　魚類中鉛之含量分佈情形



圖六　魚類中錫之含量分佈情形



圖七　魚類中鋅之含量分佈情形



圖八　魚類中汞之含量分佈情形

間，亦屬正常範圍。惟汞含量部份有四件檢體(旗(劍)魚類三件、鯊魚一件)分別高於1.000 ppm，其值分別為1.043、1.257、1.515及1.132 μg/g。

五、本研究建立之檢驗方法與相關文獻之比較

㈠石墨爐式原子吸收光譜儀最適操作條件之探討

Tüzen學者[21]以乾式灰化法及濕式灰化法前處理魚肉檢體後，再以GFAAS分析檢液所得之鎘灰化溫度為800℃，鉛為900℃，銅為1100℃；最佳原子化溫度鎘為1200℃，鉛為2000℃，銅為2100℃。本研究方法所探討得到之最佳灰化溫度鎘為700℃，鉛為650℃，鎳為1300℃，鉻為1500℃；最佳原子化溫度鎘為1200℃，鉛為1400℃，鎳為2400℃，鉻為2300℃，各元素灰化及原子化溫度間的差距並不多。因為魚肉生物體中鋅的濃度較高，因此鋅由火燄式原子吸收光譜儀分析，以避免大量的稀釋步驟影響準確度。

㈡最低檢出限量之比較

Yaru等[20]學者以水溶液(normal waters)和檢液空白值(biological samples)的三倍標準偏差值所得之偵測極限(Detection limits)分別為鎘0.02 μg/L及0.004 μg/g、銅0.2 μg/L及0.007 μg g/g、鉛0.3 μg/L及0.010 μg/g、鋅0.02 μg/g及0.05 μg/g。Tüzen等學者[21]以乾式灰化法及濕式消化法前處理魚肉檢體後，再以GFAAS檢測分析，其偵測極限分別為鎘0.065 μg/g、銅0.36 μg/g、鉛0.98 μg/g及鋅0.25 μg/g。本研究分別以石墨爐式原子吸收光譜儀探討儀器偵測極限，鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫為0.1、0.2、0.3、1.2、0.6及1.4 μg/L，以火燄式原子吸收光譜儀探討鋅偵測極限為2 μg/L，汞則以汞原子螢光光譜儀測得0.01 μg/L；方法偵測極限分

別為0.001、0.004、0.003、0.006、0.005及0.01 μg/g，鋅為0.01 μg/g及汞為0.0005 μg/g。本研究實際從事方法最低添加實驗的探討，因此更能將檢體基質的複雜性和回收狀況一併納入考量。

㈢國內文獻調查結果之比較

Huang學者[22]於2002年3月至11月間，自東台灣地區沿海採集20種魚類檢體，以火燄式原子吸收光譜儀分析肝、腸、鰓及肉中之重金屬含量。結果魚肉中鎘、銅、鉛及鋅含量分別為0.05±0.01、0.34±0.03、0.05±0.01及3.79±0.57 μg/g(以鮮重計)。本研究分析100件檢體中之鎘、鉻、銅、鎳、鉛、錫、鋅及汞之總平均值分別為0.007、0.011、0.270、0.022、0.016、0.019、2.909 及0.188 μg/g。兩研究結果相近(表六)。

㈣國外文獻調查結果之比較

本研究之100 件魚類檢體的鎘、鉻、鉛的含量偏低，鎘(0.007 μg/g)、鉻(0.011 μg/g)及鉛(0.016 μg/g)的平均含量與1995年埃及Gomaa[2]等學者的研究結果鎘(0.050 μg/g)、鉻(0.08 μg/g)、鉛(0.15 μg/g)相近；鋅的平均含量(2.909 μg/g)則與2000年Al-Yousuf[23]等人所發表的研究結果3.31 μg/g相近；鎘、鉛的含量與2002年Al-Salen and Shinwari[24]學者的研究結果中鎘(0.005 μg/g)、鉛(0.020 μg/g)的含量相近，唯鎳的部份略低。銅是動物和植物生存的基本元素，其蓄積量在水生生物中的變化很大[25]，因此含量的些微差距並不足以作為污染指標。本研究各魚種間的平均含量很低，僅有秋刀魚類的平均銅含量最高，為1.369 μg/g (0.640 ~ 1.954 μg/g)，秋刀魚的平均銅含量略高於2000年Al-Yousuf [24]等學者所發表Arabian Gulf西部海岸之*Lethrinus lentjan*魚種的研究結果，但與1995美國

表六、本研究結果與國內外魚類中重金屬含量之研究結果比較

Country	Sampling site	Cd (μg/g)	Cr (μg/g)	Cu (μg/g)	Ni (μg/g)	Pb (μg/g)	Zn (μg/g)	Reference
Turkey	Iskenderun Bay							**Yilmaz, 2003**
	Mugil cephalus	–	1.46±0.53	1.45±0.65	1.22±0.80	7.45±3.44	38.23±14.78	
	Trachurus mediterraneus	–	1.28±0.42	1.29±0.71	0.94±0.76	1.03±0.49	19.55±10.78	
Egypt	six Governorates	0.05±0.01	0.08±0.01	0.42±0.10	–	0.15±0.02	0.82±0.10	Gomaa *et al.*, 1995
United Arab Emirate	western coast	0.11±0.02	–	0.17±0.06	–	–	3.31±0.39	Al-Yousuf *et al.*, 2000
Saudi Arabia	Gulf coast	0.005±0.007	–	–	0.061±0.063	0.020±0.021	–	Al-Saleh and Shinwari, 2002
U.S.A.	rivers & the Great lake							Kidwell *et al.*, 1995
	bottom feeder fish	0.04±0.05	–	0.89±0.76	–	0.18±0.37	35.96±23.71	
	predator fish	0.01±0.02	–	1.18±3.03	–	0.15±0.43	17.11±5.67	
Taiwan	eastern coast	0.05±0.01		0.34±0.03		0.05±0.01	3.79±0.57	Huang, 2003
Taiwan, R.O.C	markets	0.007±0.011	0.011±0.012	0.270±0.353	0.022±0.022	0.016±0.018	2.909±0.992	In This Study

Kidwell[26]等學者分析美國主要河流及大湖的魚類研究結果相近；另測得秋刀魚類水份含量為56±8%，而換算成乾重後，其平均含量為2.516 μg/g，亦與Tüzen[21]學者於2003年以乾式和濕式消化法分析黑海之*Alosa caspia*魚種中之平均銅含量(2.90、2.93 μg/g)相近。2003年Yilmaz[27]學者對土耳其Iskenderun Bay海岸的魚種進行重金屬的分析，結果魚種的金屬含量偏高，推測原因可能該海域受到工業區廢水及家庭排放的廢水所污染(表六)。

在錫含量方面，分析魚體中總錫的含量較少，本研究分析魚體總錫的平均含量為0.019±0.038 μg/g，與1998年Takahashi[28]等學者分析日本東京Suruga灣捕獲之魚種如魴魚、角鯊、鱈魚中總錫之平均含量0.007 ~ 0.063 μg/g相近。

在汞含量方面，Nakagawa[29]等學者於1997年發表分析34件旗(劍)魚檢體的結果，其總汞含量範圍是1.15 ~ 3.01 μg/g，較本研究分析七件旗(劍)魚類(0.212 ~ 1.515 μg/g)的結果高；又Storelli[30]等學者分析地中海地區的鯊魚，發現其含量範圍由0.17 ~ 10.51 μg/g不等，本研究分析七件鯊魚檢體(0.366 ~ 1.132 μg/g)的結果顯然是落在其範圍之間。

㈤魚類海產品之重金屬容許限量標準

各國魚類重金屬之容許量或限量標準如表七[5]。本計畫研究結果均符合各國鎘、鉻、鉛、銅、鋅的標準。各國評估上市魚類的汞含量(分為總汞和甲基汞)及人民飲食中魚類攝食量的多寡訂定出不同的最大容許量或含量標準(Maximum allowed/recommend levels)。以澳洲(The Australian Food Standards Code)為例，已知含高量汞的旗(劍)魚、南方藍鰭鮪、澳洲龍魚(Barramundi)、大西洋黑鱈(ling)、紐西蘭紅魚(orange roughy)、魟魚(rays)及鯊魚，其總汞最大容許量為1.0 mg/kg，其他魚種、軟體動物及貝殼類則為0.5 mg/kg。加拿大(Guideline/Tolerances of various Chemical Contaminants in Canada)所有魚類(除了鯊魚、旗(劍)魚、生鮮或冷凍鮪魚)中總汞的最大容許量是0.5 ppm；日常飲食中常攝食大量魚肉的原住民所食用的魚體其總汞的最大容許量是0.2 ppm。日本(Food Sanitation Law)規定魚介類的總汞量0.4 ppm，甲基汞則為0.3 ppm。歐盟(European Community)的規範是扁鮫(angelfish)、大西洋鯰魚

表七、各國有關魚類中重金屬的標準或法規與本研究結果之比較

名稱	國別	種類名稱	標準或法規(mg/kg)
鎘	英國	魚類	0.2，限值
	香港	魚類	2，最大容許量
	南斯拉夫	魚類	0.1，限值
	本研究結果	魚類	0.007 (N.D.~0.067)
鉻	香港	魚類	1.0，最大容許量
	本研究結果	魚類	0.011 (N.D.~0.082)
銅	英國	魚類	100，銅限量標準
	澳洲	魚類	30，銅限量標準
	本研究結果	魚類	0.270 (N.D.~1.954)
鉛	義大利，英國，芬蘭	魚類	2，限值
	澳洲	魚類	1.5，限值
	荷蘭，德國	魚類	0.5，限值
	南斯拉夫，瑞典	魚類	1，限值
	香港	魚類	6，限值
	本研究結果	魚類	0.016 (N.D.~0.087)
鋅	英國	食品	食品之標準或法規為50 mg/kg
	本研究結果	魚類	2.909 mg/g (1.097~6.366)

註:參考自林等，2002[5]。

(atalantic catfish)、鱸魚(bass)、藍鱈(blueling)、花鰹(bonito)、鰻魚(eel)、大比目魚(halibut)、(little tuna)、馬林魚(marlin)、梭魚(pike)、鰹(plain bonito)、圓鯧(portuguese)、角鯊(dogfish)、魟魚、笛鯛(redfish)、仙女魚(sail fish)、大刀魚(scabbard fish)、所有種類的鯊魚(shark)、鯖魚(snake mackerel)、刺尾鯛(sturgeon)、旗(劍)魚、鮪魚等魚類之汞最大容許量為1 mg /kg，其他魚類則為0.5 mg/kg。英國(European Statutory Standard)之最大容許量0.3 mg Hg/kg。而美國的市售魚類的甲基汞行動值(action level)是1.0 ppm，區域性的限制值(local trigger level)是0.5 ppm。WHO/FAO除了大型掠奪性魚類(predators)的限量是甲基汞0.5 ppm；大型掠奪性魚類，如鯊魚、旗(劍)魚、鮪魚、梭魚及其他類之甲基汞為1.0 ppm[31]。

六、市售魚類安全性評估

本研究方法所測得100件魚類檢體中鎘、鉻、銅、鎳、鉛及錫之總平均值均小於1.0 ppm，即使經常攝食，也不致於嚴重危害人體健康。惟100件檢體中有三件旗(劍)魚及一件鯊魚檢體(總汞含量分別為1.043 、1.257、1.515及1.132 μg/g)，等於或大於澳洲及歐盟(European Communities)等國家設定魚類中總汞最大容許量1.0 ppm (Commission Regulation EC no. 466/2001)的標準[32]。The United States Environmental Protection Agency (EPA)[33]指出魚體內汞的90 ~ 100%是甲基汞，因此四件等於或大於1.00 μg/g總汞含量之檢體換算後卻符合我國現行食品衛生法規對於魚蝦類衛生標準之迴游性魚類之甲基汞含量應在2.0 ppm以下的規定[34]。

魚類因為具有高度的營養價值、優良的蛋白質及美味可口等好處，是人類不可或缺的食物；但是另一方面，魚類會經由食物鏈攝食而累積高量的汞在魚體內，尤其是大型的掠奪性魚類。因此，各國紛紛對其人民提出建議以防止消費者因為食用魚肉而對健康產生危害。美國華盛頓健康署[35]建議民眾可食用甲基汞含量低的海產品，如鮭魚、比目魚(Flounder)、鱈魚(Cod)、鯰魚(Catfish)、鱒魚(Trout)、狹鱈(Pollock)、蛤(Clams)、蝦(Shrimp)、海扇(Scallops)、龍蝦(Lobster)等，而對於可能含有較高量汞的魚類如旗(劍)魚、鯊魚、馬頭魚(tilefish)、青花魚(king mackerel)、鮪魚(魚排類)，減少攝食量。而對於已懷孕或即將懷孕的婦女，FDA建議一週食魚量不要超過12盎斯(ounces)。加拿大食品檢驗局[36]則指出消費者每週攝食旗(劍)魚、鯊魚或生鮮和冷凍的鮪魚排的量應該要有限制，而小孩或者生育期的婦女最好是每個月只吃一餐。但是對於罐頭鮪魚則不在此限，原因是罐頭鮪魚都是用體型短小的鮪魚，不至於含高量的汞。

另外許多國家專家學者評估總汞和甲基汞對人體的危害程度以及人民經由飲食中攝取汞含量的多寡訂定出不同的容許攝取量(Tolerable Intake level)規定。以澳洲(The Australian Food Standards Code)為例，懷孕婦女之每週可容許汞攝取量(Tolerable Weekly Intake)為2.8 μg Hg/kg body weight。加拿大(Guideline/Tolerances of various Chemical Contaminants in Canada)規定大部份消費者其每日可容許之汞攝取量(Provisional Tolerable Daily Intake)為0.47 μg Hg/kg body weight，而值生育年齡的婦女和小孩是0.2 μg Hg/kg body weight。FAO/WHO聯合食品添加物專家委員會(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)經評估後，訂定甲基汞的每週攝取容許量 (provisional tolerable weekly Intake, PTWI)為3.3 μg/kg body weight以下[35]，若一個體重60公斤的成年人每週經由飲食而

攝取到198 mg以下的甲基汞，不致有健康方面的疑慮。若以本計畫100件檢體11大類的魚種，總平均汞含量為0.188 mg/g為例，只要平均食用各類型的魚種，每週可攝食約1053克的魚肉。

一般而言，旗(劍)魚、鯊魚及鮪魚…等大型掠奪性魚類均屬洄游性或全球分佈的魚種，活動於公海，很難界定是遭受那個國家或領域的污染而導致體內的汞含量增高，因此也比較難以防治。Storelli 和 Marcotrigiano[37]兩學者曾比較旗(劍)魚、鮪魚的體重和汞含量關係，發現是呈一正比例關係，其相關係數約為0.95和0.92。以旗(劍)魚為例，當魚體重在30 ~ 90公斤時，其體內累積的總汞含量溫和的上昇(0.47 ~ 0.67 μg/g, wet weight)，當體內汞含量高於1.0 mg/g時，其體重也大於100公斤；鮪魚的體重在30 ~ 90公斤時，其體內總汞含量明顯增加(0.82 ~ 1.57 μg/g)。因此建議食品衛生管理機構可以限定漁民捕獲旗(劍)魚、鮪魚等大型魚類的體重大小，一旦捕獲體型過大的魚類則再放回海裡，體型較小則可交易買賣，藉此防止市售的魚類中含有高於法規的汞含量。另外仿傚歐美等國家定期宣導民眾，提醒懷孕婦女及小孩這類體質較易受甲基汞影響的族群，不可攝食太多的大型掠奪性魚類。如此便可同時確保消費者能充分享受美味的魚類食物及保障消費者的健康等雙重目的。

結論與建議

本研究係探討以石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀配合濕式消化前處理分析魚類中重金屬鎘(Cd)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鎳(Ni)、鉛(Pb)、錫(Sn)及鋅(Zn)之含量，以及汞原子螢光光譜儀配合微波消化法分析汞元素。各種重金屬元素之標準曲線相關係數(r)均可達0.999以上。經取魚肉、魚肝及貽貝粉等標準參考物質(certified reference materials) 適量，以硝酸5 mL濕式消化分解完全後，定容至10 mL以進行分析定量；並另取適量標準參考物質以微波消化法分析汞元素，三重複結果都能符合標示值。顯示本研究使用之濕式消化法快速簡便，適於多重元素的分析。將方法應用於各魚市、傳統市場及超級市場所抽購之100件魚類檢體，白帶魚，嘉臘，秋刀魚，白鯧，青衣，旗魚，鮪魚，鯊魚，鮭魚，鱈魚等10類魚種各7件，及其他魚類30件。結果鎘含量總平均值為0.007 μg/g (N.D. ~ 0.067 μg/g)、鉻含量總平均值為0.011 μg/g (N.D. ~ 0.082 μg/g)；銅含量總平均值為0.270 μg/g (N.D. ~ 1.954 μg/g) ；鎳含量總平均值為0.022 μg/g (N.D. ~ 0.112 μg/g)；鉛含量總平均值為0.016 μg/g (N.D. ~ 0.087 μg/g)；錫含量總平均值為0.019 μg/g (N.D. ~ 0.330 μg/g)；鋅含量總平均值為2.909 μg/g (1.097 ~ 6.366 μg/g)；汞含量總平均值為0.188 μg/g (0.001 ~ 1.515 μg/g)。100件魚肉中之重金屬總平均值均低於1.0 μg/g以下，唯四件魚肉檢體中的汞含量等於或高於1.0 μg/g，該四件檢體係為旗(劍)魚和鯊魚類的大型魚類，體內含有較高量的汞。消費者只要不特別偏食此類大型掠奪性魚類，是無須擔憂會攝取到高量的汞。另外有必要持續對魚類的重金屬含量定期嚴密地監控，以確保消費者食之安全。

參考文獻

1. 洪楚璋。1988。台灣海域污染介紹。海洋科技會刊，4：37-50。
2. M. N. E. Gomaa, A. A. K. Abou-Arab, A. Badawy, and N. Khayria. 1995. Distribution pattern of some heavy metals in Egyptian fish organs. Food Chemistry, 53:385-389.
3. 陳孟仙。2000。以烏魚作為鎘及汞海洋污染的生物指標之可行性研究(I)。行政院國家科學委員會報告，六頁。
4. 王有忠。1989。食品安全。華香園出版

社。pp.116 ~ 130.
5. 林浩潭、翁素慎、李國欽。2002。食品中重金屬含量及管制標準。行政院農業委員會農藥藥物毒物試驗所。pp.1 ~ 116。
6. 葉全益。2000。食品安全學。華香園出版社。pp.194 ~ 206。
7. F. H. Nielsen. 1988. Possible future implications of ultratrace elements in human health and disease. pp. 277-293. In A. R. Liss (ed.) Essential and toxic trace elements in human health and disease. Current Topics in Nutrition and Disease (Vol. 18). Prasad, New York, U.S.A.
8. G. H. Biego, M. Joyeux, P. Hartemann and G. Debry. 1998. Determination of mineral contents in different kinds of milk and estimation of dietary intake in infants. Food Additives and Contaminants, 15(7):775-781.
9. S. Langard and T. Norseth. 1986. Chromium. P.185-210. In L. Friberg *et al*. (eds.) Handbook on the toxicology of metals, 2nd ed. Elsevier Sci. Publ., New York, U.S.A.
10. J. Aaseth, and T. Norseth. 1986. Copper. pp. 233-354. In L. Friberg *et al*. (eds.) Handbook on the toxicology of metals, 2nd ed. Elsevier Sci. Publ., New York, U.S.A.
11. 劉鎮宗。1995。汞對生態環境的影響。科學月刊，26(1):41-46。
12. B. C. Han, W. L. Jeng, T. C. Hung and M. S. Jeng. 1994. Copper intake and health threat by consuming seafood from copper-contaminated coastal environments in Taiwan. Environ. Toxicol. Chem., 13, 775-780.
13. S. S. Chen, B. Y. Lee, C. C. Cheng and S. S. Chou. 2001. Determination of arsenic in edible fats and oils by focused microwave digestion and atomic fluorescence spectrometer. Journal of Food and Drug Analysis, 9(2):121-125.
14. O. C. Vaidya and R. T. T. Rantala. 1996. A comparative study of analytical methods：Determination of heavy metals in Mussels (Mytilus Edulis) from Eastern Canada. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 63(3):179-185.
15. 食品中重金屬檢驗方法－汞之檢驗(二)，93/1/8署授食字第0939300138號
16. 行政院衛生署藥物食品檢驗局。2002。儀器偵測極限與方法偵測極限之評估。行政院衛生署藥物食品檢驗局品質分冊。NLFD4- R8-00007。
17. 陳石松、鄭秋真、周薰修。1998。以石墨爐式原子吸收光譜儀直接測量酒中重金屬鉛、銅及鎘方法之探討。中國農業化學會誌。36(4)：333-343。
18. A. A. Almeida and J. L. F. C. Lima. 1995. Determination of cadmium, chromium, copper, nickel and lead in industrial atomspheric particulate matter by ETA-AAS using solid samples directly from trapping filters. Atomic Spectroscopy, 16(6):261-265.
19. E. J. Gawalko, T. W. Nowicki, J. Babb, and R. Tkachuk. 1997. Comparison of closed-vessel and focused open-vessel microwave dissolution for determination of cadmium, copper, lead and selenium in wheat, wheat products, corn bran, and rice flour by transverse-heated graphite furnace atomic absorption spectrometry. Journal Of AOAC International, 80(2):379-387.
20. B. T. Yaru, D. Bainok, and G. M. Day. 1999. Determination of Cd, Cu, Pb, and Zn in biological tissue using Zeeman graphite furnace AAS after microwave digestion in non-pressurized, semi-closed vessel. Atomic Atomic Spectroscopy, 20(1):33-38.

21. M. Tüzen. 2003. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Food Chemistry, 80: 119-123.
22. Wen-Bin Huang. 2003. Heavy metal concentrations in the common benthic fishes caught from the coastal waters of eastern Taiwan. 2003. Journal of Food and Drug Analysis, 11(4):324-330.
23. M. H. Al-Yousuf, M. S. El-Shahawi, and S. M. Al-Ghais. 2000. Trace metals in liver, skin and muscle of Lethrinus Lentjan fish species in relation to body length and sex. The Science of the Total Environment , 256: 87-94.
24. I. Al-Saleh and N. Shinwari. 2002. Preliminary report on the levels of elements in four fish species from the Arabian Gulf of Saudi Arabia. Chemosphere, 48:749-755.
25. Roberto Guião de Souza Lima Junior, Francisco Gerson Araújo, Marilza Farias Maia, and Andréa Seda da Silveira Braz Pinto. 2002. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Llha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Research Section A, 89:171-179.
26. J. M. Kidwell, L. J. Phillips, and G. F. Birchard. 1995. Comparative analyses of contaminant levels in bottom feeding and predatory fish using the national contaminant biomonitoring program data. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 54:919-923.
27. A. B. Yilmaz. 2003. Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey. Environmental Research, 92:277-281.
28. S. Takahashi, J-S Lee, S. Tanabe, and T. Kubodera. 1998. Contamination and specific accumulation of organchlorine and butyltin compounds in deep-sea organisms collected from Suruga Bay, Japan. The Science of the Total Environment, 214: 49-64
29. R. Nakagawa, Y. Tumita and M. Hiromoto. 1997. Total mercury intake form fish and shellfish by Japanese people. Chemosphere 35(12): 2909-2913.
30. M. M. Storelli, R. Giacominelli- Stuffler, and G. Marcotrigiano. 2002. Mercury accumulation and speciation in muscle tissue of different species of sharks from Mediterranean Sea, Italy.
31. UNEP Chemicals. July 23, 2003. Global mercury assessment-Current mercury exposures and risk evaluations for humans. http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final%20report/chapter4.doc
32. Commission Regulation (EC) No 466/2001. 2001. Official Journal of the European Communities, L77/1-L77/13.
33. EPA. June 2001. Mercury Update: Impact on Fish Advisories. http://www.epa.gov/ost/fishadvice/mercupd.pdf
34. 行政院衛生署。2003。三、魚蝦類衛生標準。食品衛生法規彙編，14-3-1。台北。台灣。
35. Anita Manning. Nov. 5, 2002. People who eat a lot of fish may run health risk. http://www.gordonresearch.com/USAToday_mercury_study.html
36. Canadian Food Inspection Agency. May 2002. Food safety facts on mercury and fish consumption. http://www.inspection.gc.ca/english/-corpaffr/foodfacts/mercurye.shtml

37. M. M. Storelli and G. O. Marcotrigiano. 2001. Total mercury levels in muscle tissue of swordfish (*Xiphias gladius*) and bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) from the Mediterranean sea (Italy). Journal of Food Protection, 64(7):1058-1061.

Analysis and Investigation of Heavy Metals in Marine Fishes by GFAAS/FLAAS/Hg-AFS in Taiwan

RU-CHIA SHIH, SYR-SONG CHEN, MEI-HUA CHANG, YA-CHI CHIU, YI-RU CHEN, CHIEU-CHEN CHENG AND SHIN-SHOU CHOU

Food Chemistry Division

Abstract

In order to analyze heavy metals in fish samples, a simple and rapid wet digestion method was developed for complete destruction of the marine fish tissue samples, as opposed to the conventional dry-ashing procedures. An atomic absorption spectrometer equipped with Zeeman background correction was used for the determination of heavy metals of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Sn. Zn was analyzed by a flame atomic absorption spectrometer. Hg was determined by a mercury atomic fluorescence spectrometer after the microwave digestion pretreatment. The method was evaluated using certified reference materials. The developed method was applied to analyze 100 marine fish samples, including hairtail, porgy, Pacific saury, pomfret, parrotfish, swordfish, tuna, shark, salmon, cod, and other specimens. The results showed that average content of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, and Hg was 0.007 mg/g (N.D.~0.067 mg/g), 0.011 mg/g (N.D.~0.082 mg/g), 0.270 mg/g (N.D.~1.954 mg/g), 0.022 mg/g (N.D.~0.112 mg/g), 0.016 mg/g (N.D~0.087 mg/g), 0.019 mg/g (N.D.~0.330 mg/g), 2.909 mg/g (1.097~6.366 mg/g), and 0.188 mg/g (0.001~1.515 mg/g) , respectively.

Key words: heavy metals, graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS), flame atomic absorption spectrophotometer (FLAAS), mercury atomic fluorescence spectrometer (Hg-AFS), fish