

107年度推廣教育訓練班

米中無機砷檢驗方法

報告人：施又寧
報告日期：107年5月29日



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

<http://www.fda.gov.tw/>

大綱

砷的介紹

- 何謂重金屬
- 砷的基本概述
- 砷的分類
- 砷的分佈

重金屬 分析

- 總量分析
- 物種分離

檢驗方法 介紹

- 無機砷的分析方法及原理
- 方法條件探討
- 檢驗流程

砷的介紹

.....



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

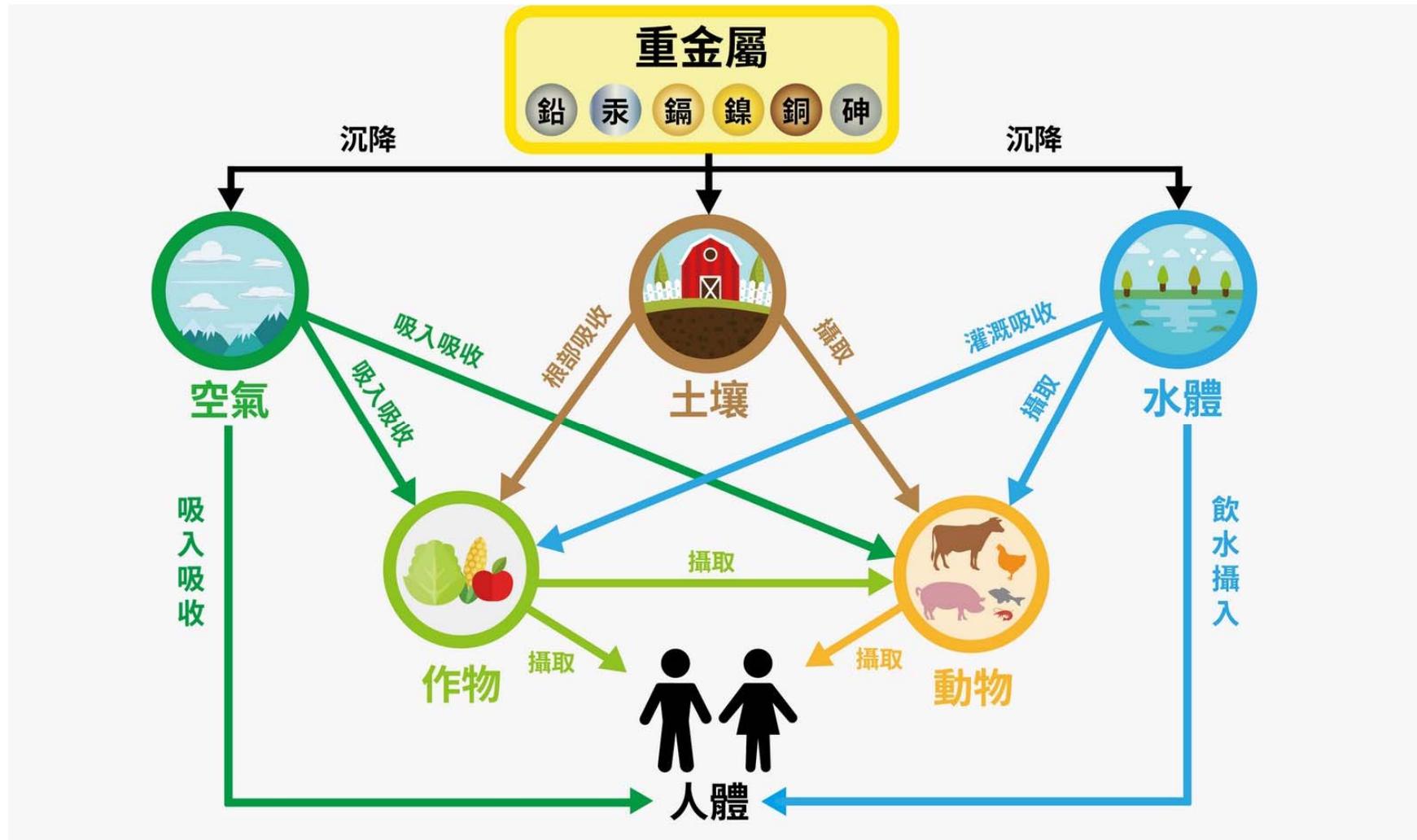
<http://www.fda.gov.tw/>

何謂重金屬

- 比重大於5 g/cm³之金屬元素



重金屬汙染的主要暴露途徑



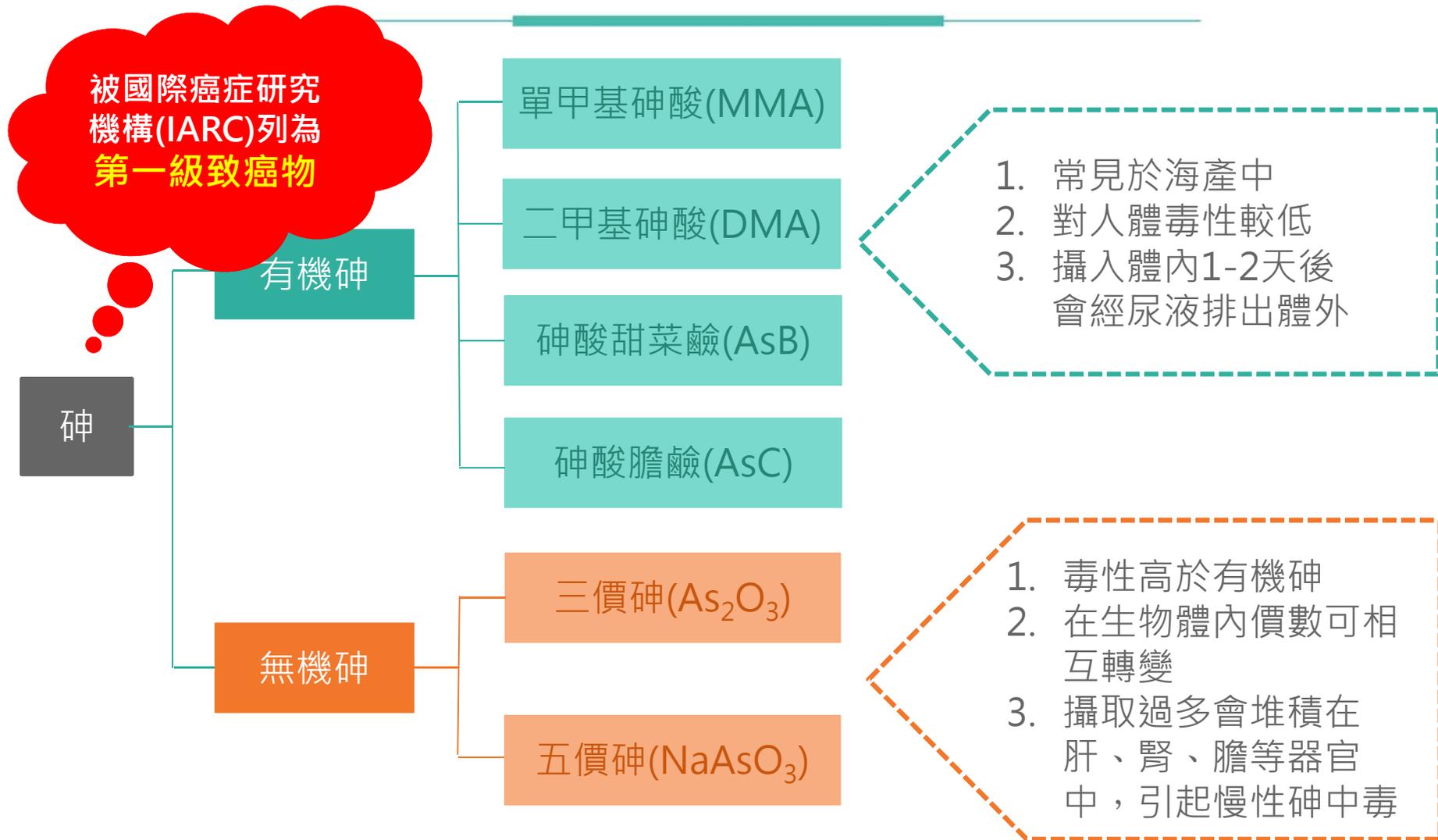
砷

- 砷之原子序為 33，於組成地殼的 92 種元素中，砷含量佔第二十位，其含量約為 2 mg/kg。
- 砷遍佈於各環境中，如土壤、岩石及河流中，水中多以亞砷酸鹽(arsenite, As^{III})和砷酸鹽(arsenate, As^V)存在。
- 砷以無機砷及有機砷的形態存在。
- 砷之攝取多來自動物及植物，經食入後被人體吸收60-90%，並分布到肝、脾、腎、肺及消化道。
- 過量砷化合物在生物體體內累積時，會對生物體造成危害，例如：台灣1950年代的烏腳病事件。

參考來源：

IPCS. 2001. Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria 224.
【ILSI Taiwan專欄】2017年11月號-農食安全環環相扣 - 談食米中的「砷」

常見砷物種



參考來源：

【ILSI Taiwan專欄】2017年11月號-農食安全環環相扣—談食米中的「砷」
國際癌症研究機構

砷物種之半致死劑量

Arsenic species	LD ₅₀ value(mg/kg)	
有機砷	單甲基砷酸(MMA)	700-1800
	二甲基砷酸(DMA)	1200-2600
	砷酸甜菜鹼(AsB)	>10000
	砷酸膽鹼(AsC)	6500
無機砷	三價砷	15-42
	五價砷	20-800

重金屬分析

.....



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

<http://www.fda.gov.tw/>

重金屬分析

總量分析



微波消化爐
Microwave digestion



感應耦合電漿質譜儀
ICP-MS

檢體

前處理

消化

萃取

層析分離

儀器檢測



感應耦合放射光譜儀
ICP-OES

物種分離



高效液相層析儀
HPLC



微波萃取
Microwave extraction



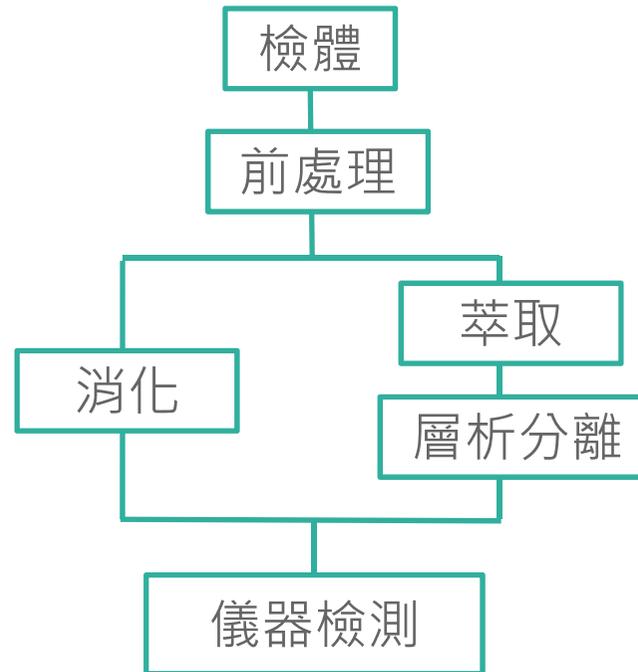
原子螢光分析儀
AFS

重金屬分析

總量分析

前處理方式

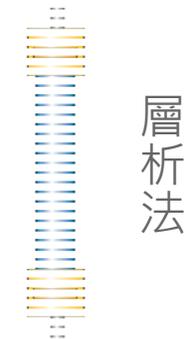
乾式消化法
濕式消化法
微波消化法
硫酸硝酸還流法



物種分離

前處理方式：萃取法

電磁攪拌加熱板
超音波萃取
微波萃取



HPLC column

元素分析

火焰式原子吸收光譜法(FLAAS)
石墨爐式原子吸收光譜法(GFAAS)
感應耦合電漿放射光譜法(ICP-OES)
感應耦合電漿質譜法(ICP-MS)
氫化式-原子吸收光譜法(HGAAS)
直接進樣汞分析法(DMA)

檢驗方法介紹

.....



衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

<http://www.fda.gov.tw/>

各國針對米中無機砷的法規限量

	歐盟	CODEX*	台灣目前規範**
白米	0.2 ppm	0.2 ppm	0.2 ppm
糙米	0.25 ppm	0.35 ppm	0.35 ppm
嬰幼兒食品的原料米	0.1 ppm	N/A***	0.1 ppm

備註：

*CODEX：聯合國食品法規

**台灣目前規範：107年5月8日發布訂定之「食品中污染物質及毒素衛生標準」

***N/A：無此規範

食品中污染物質及毒素衛生標準

1	總砷(Total Arsenic)及無機砷(Inorganic Arsenic)	限量(mg/kg)	
		總砷	無機砷
1.1	穀類		
1.1.1	米(去殼)，如：糙米		0.35 ⁽¹⁾
1.1.2	米(碾白)，如：白米		0.2 ⁽¹⁾
1.1.3	供為製造嬰幼兒食品 ⁽¹⁰⁾ 之原料米		0.1 ⁽¹⁾
1.1.4	其他穀類	1	

備註：

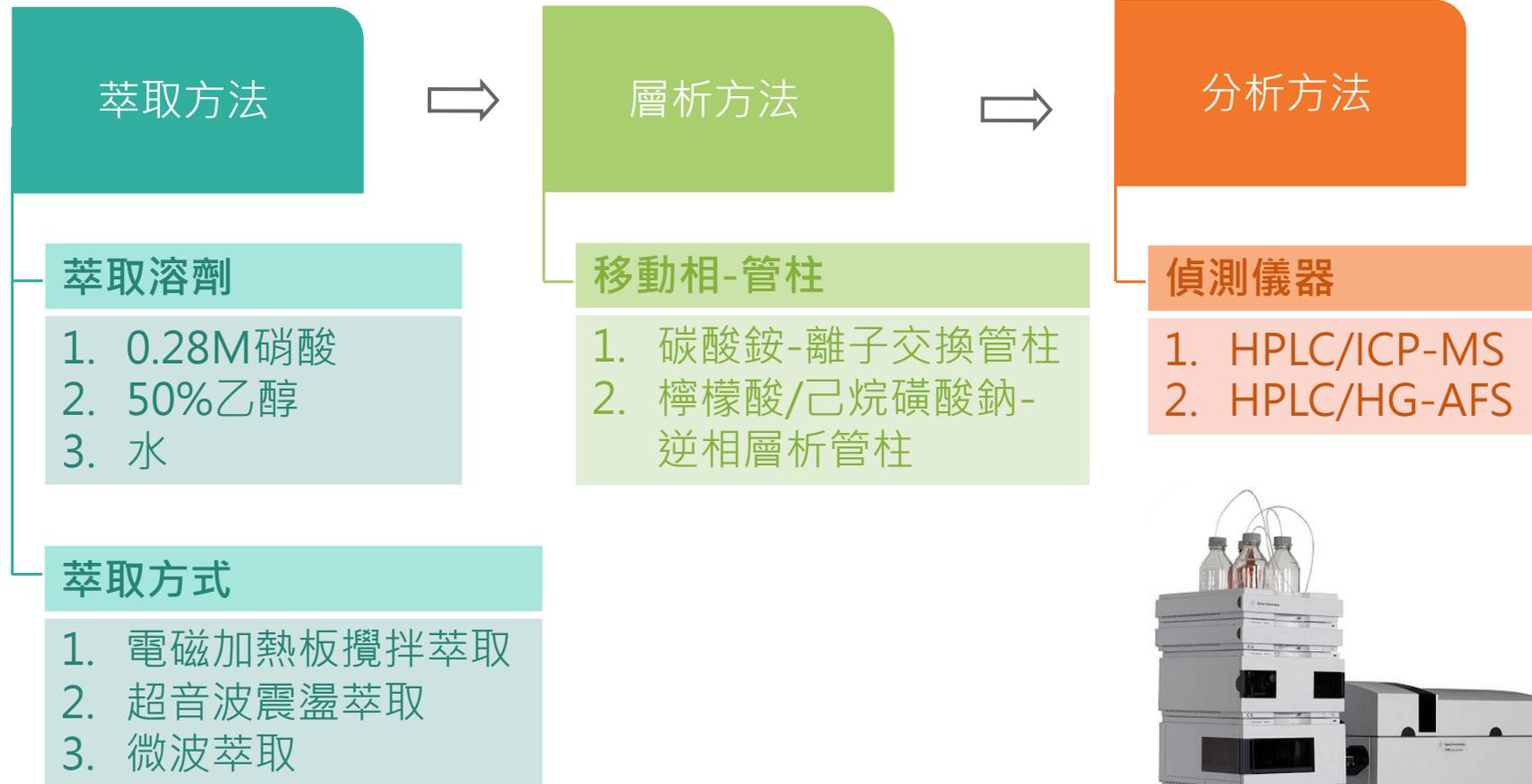
(1)如總砷之檢驗結果低於無機砷之限值，則可無須再確認無機砷之濃度。

(10)本標準所稱之「嬰兒(infant)」，係指足月生產至年齡未滿十二個月者；本標準所稱之「幼兒(young child)」，係指年齡為十二個月以上至三歲(三十六個月)者。

本檢驗方法之目的

- 以最佳化之萃取方法及層析條件，並搭配ICP-MS檢測米中之無機砷含量。
- 可用於邊境查驗或作為主管機關及代施業者檢測米中無機砷含量之參考依據。

無機砷分析方法



條件探討

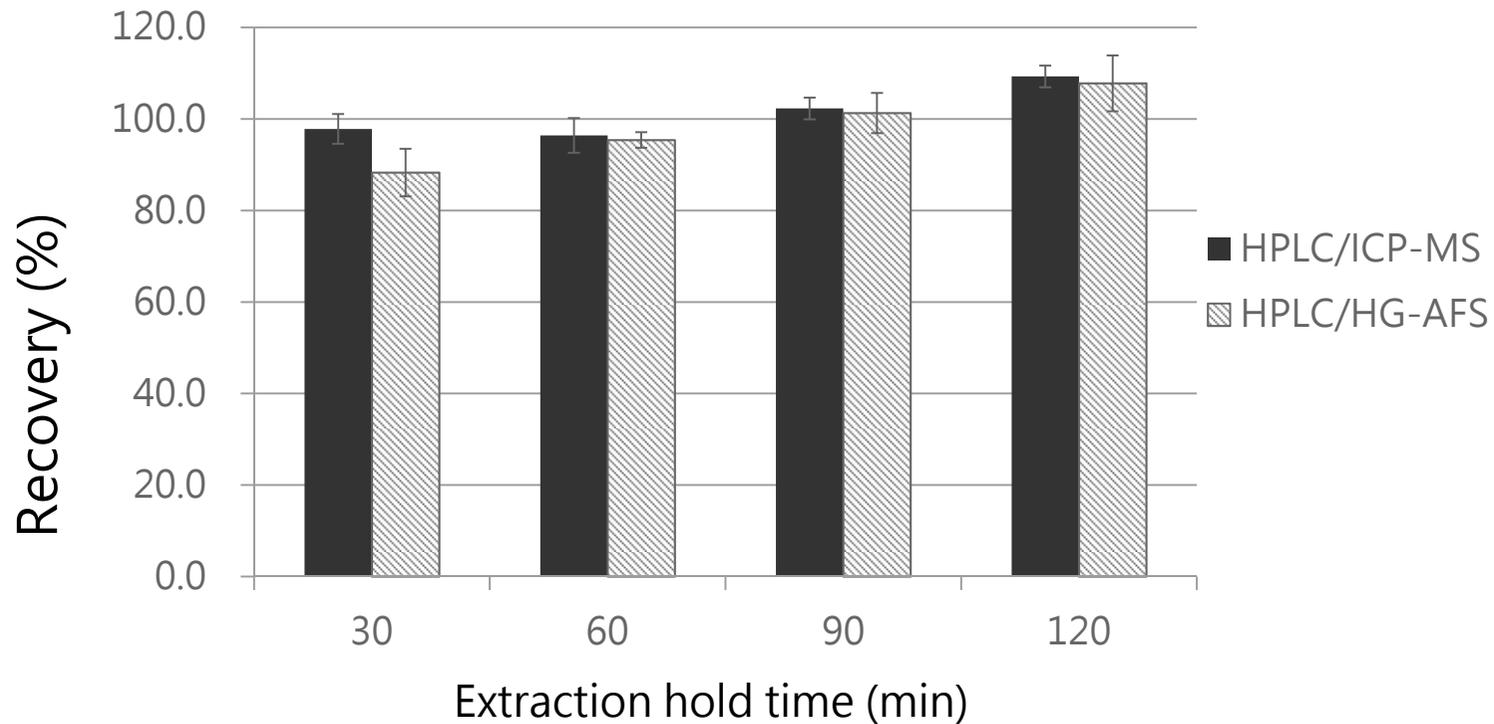
表一、三種萃取方法之時間、萃取瓶數及確效試驗比較

	電磁加熱板攪拌萃取	超音波萃取	微波萃取
儀器圖示			
花費時間/次	90 min	90 min	30 min
萃取瓶數/次	8 瓶	42 瓶	1 瓶
確效試驗 (NIST 1568b 回收率)	110.0%	100.3%	105.4%

結論：使用超音波萃取方式，回收率接近100%又有效率。

條件探討

超音波萃取時間

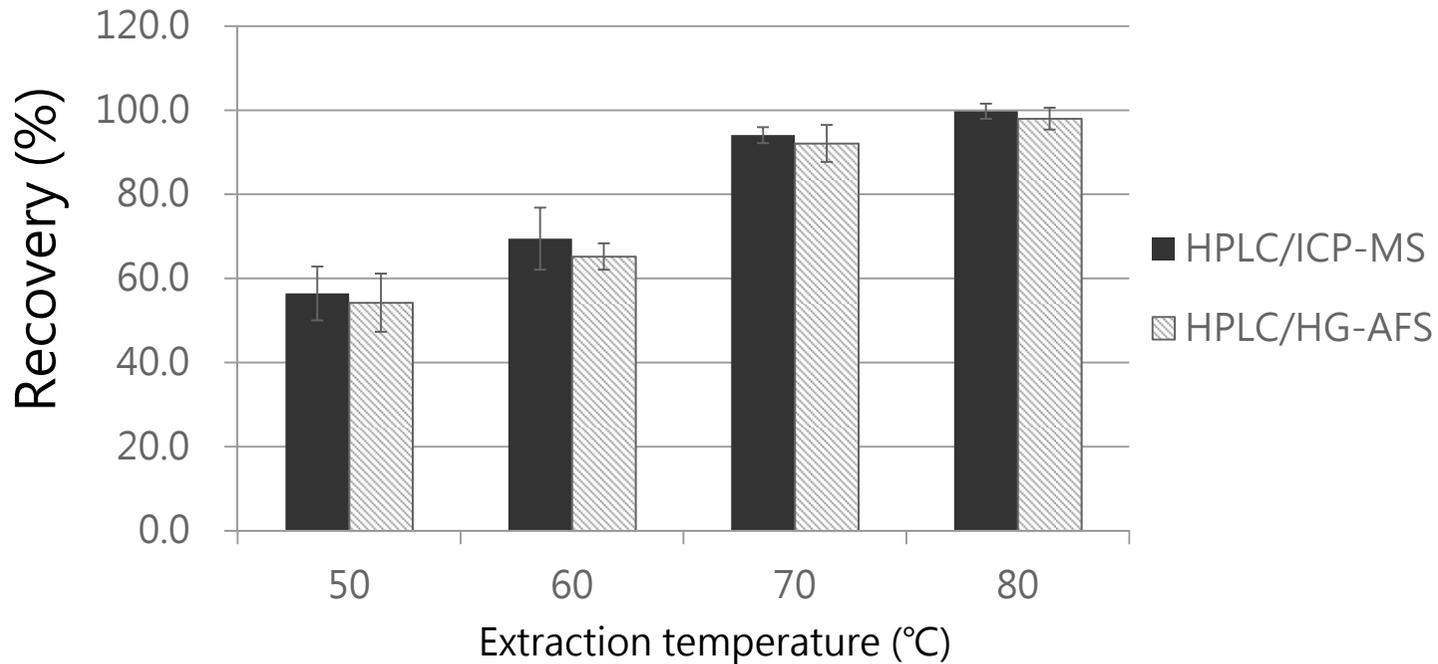


圖一、米粉標準參考物質(NIST-SRM® 1568b)中無機砷以0.28 M硝酸進行80°C超音波萃取不同時間之回收率

結論：需加熱90分鐘以上無機砷的萃取效率才會達到最佳化

條件探討

超音波萃取溫度

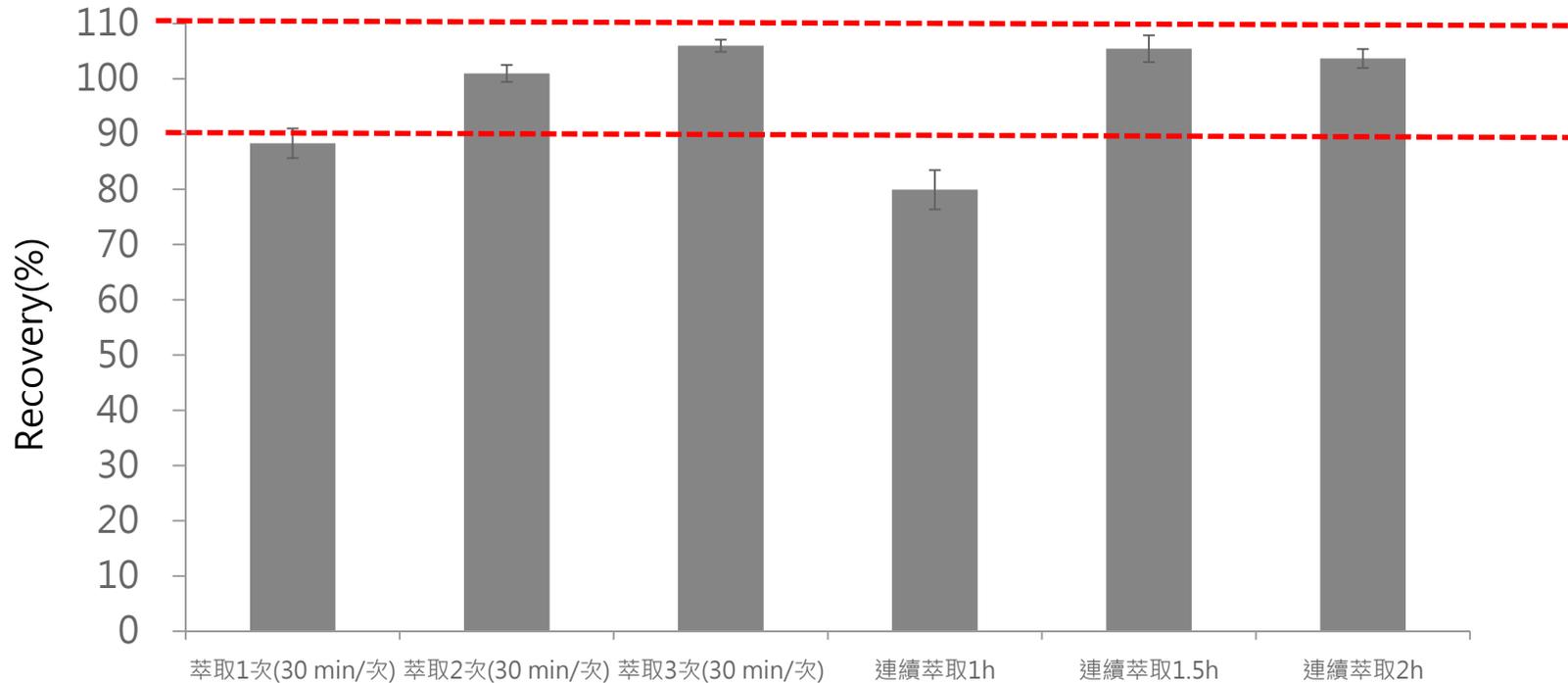


圖二、米粉標準參考物質(NIST-SRM® 1568b)中無機砷以0.28 M硝酸在不同溫度下進行超音波萃取90 min之回收率

結論：當萃取溫度為80 °C時，米粉標準參考物質(NIST-SRM® 1568b) 之回收率皆可達到98%以上

條件探討

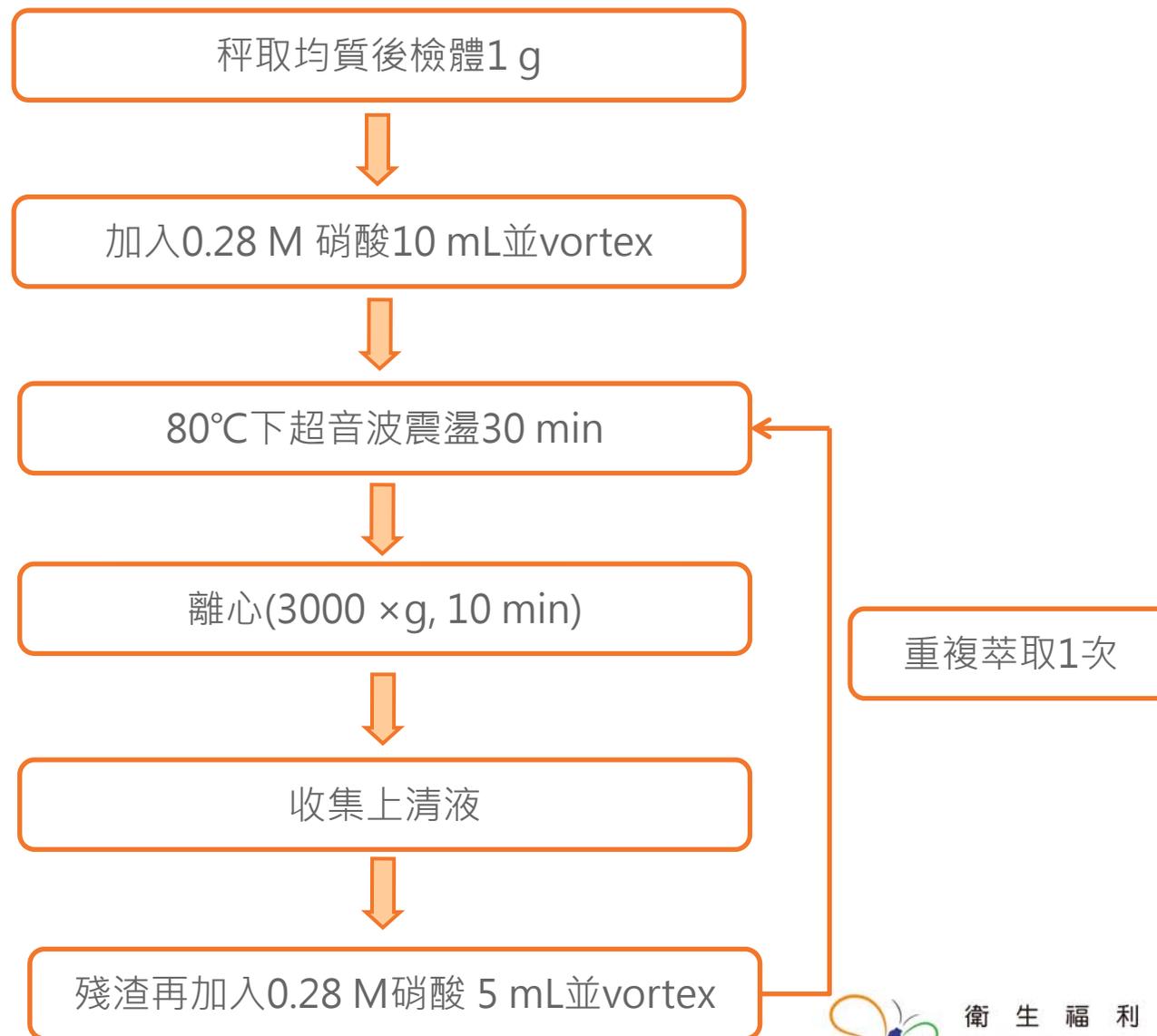
以80 °C超音波震盪之萃取次數



圖三、米粉標準參考物質(NIST-SRM® 1568b)中無機砷在80 °C超音波震盪下進行不同萃取次數之回收率

結論：使用超音波萃取2次方式(30min/次)，回收率接近100%又有效率。

檢驗流程



檢驗流程



檢體濃度計算

精確量取檢液及標準溶液各10 μL，注入液相層析感應耦合電漿質譜儀中，依下列條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中無機砷之含量(ppm)：

$$\text{檢體中無機砷之含量(ppm)} = \frac{\sum C \times V}{M \times 1000}$$

C：由標準曲線求得檢液中三價砷或五價砷之濃度(ng/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

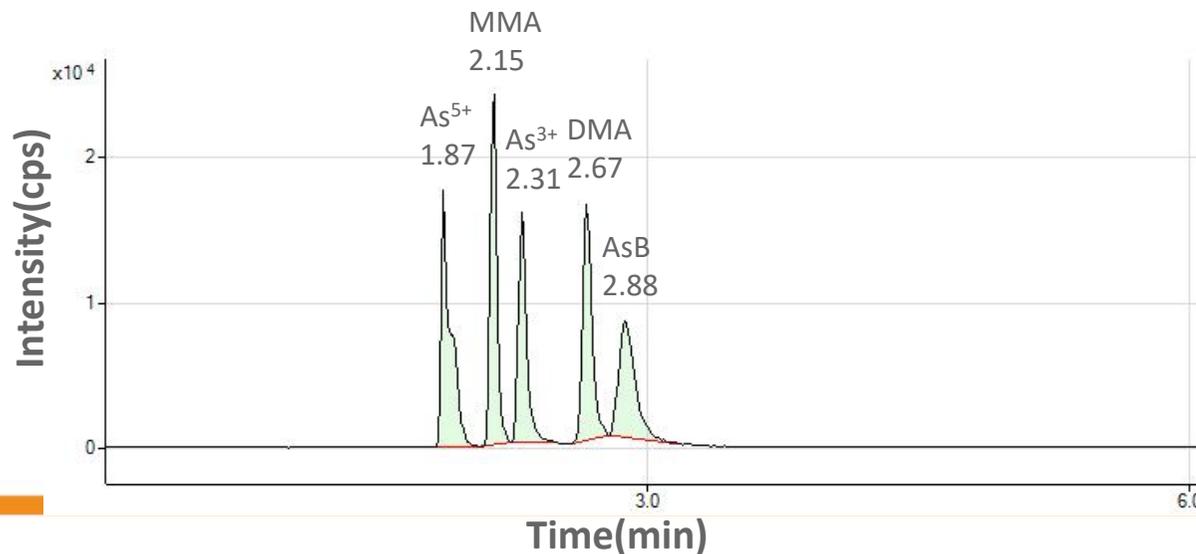
M：取樣分析檢體之重量(g)

<註> 定量極限三價砷及五價砷均為0.02 ppm

層析圖譜及儀器參數設定

層析條件	
管柱	ZORBAX SB-Aq 逆相層析管柱 (5 μm, 4.6 mm × 250 mm length)
注射體積	10 μL
移動相	20 mM 檸檬酸及5 mM 己烷磺酸鈉 (pH 4.3)
流速	1.2 mL/min

感應耦合電漿質譜儀條件	
電漿無線電頻功率	1550 W
電漿氬氣流速	15.0 L/min
輔助氬氣流速	0.9 L/min
偵測模式	氣體去除干擾模式
質量	75 m/z



方法確效

添加回收試驗

Sample	Instrument	Intra-day precision (n=5)				
		Arsenic species	SRM content (mg/kg)	Spiked level (mg/kg)	Recovery (%)	CV (%)
SRM1568b	HPLC/ICP-MS	As ^{III}	0.06	0.02	111.9±12.9*	4.2
				0.1	108.2±3.1	3.1
				0.2	108.5±2.4	2.4
		As ^V	0.03	0.02	106.6±11.2	11.8
				0.1	108.0±3.0	3.0
				0.2	109.6±3.6	3.6
	HPLC/HG-AFS	As ^{III}	0.06	0.02	106.8±9.1	8.5
				0.1	110.5±8.7	7.9
				0.2	108.7±8.3	7.6
		As ^V	0.03	0.02	108.7±8.3	13.5
				0.1	91.6±5.9	6.4
				0.2	93.9±2.5	2.7

* Mean ± standard deviation.

方法確效

異日間試驗

Sample	Instrument	Inter-day precision (n=5)		
		Arsenic species	Recovery(%)	CV(%)
NIST-SRM® 1568b rice	HPLC/ICP-MS	As ^{III} +As ^V *	100.3±6.3**	6.2
flour	HPLC/HG-AFS	As ^{III} +As ^V	97.1±7.4	7.6

* NIST-SRM®1568b無機砷之參考值為0.092±0.010 mg/kg.

**Mean ± standard deviation.

通過國際認證

- 參與FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Scheme)能力試驗 - 「Metallic Contaminants in Rice Cakes」項目，檢驗結果獲「滿意」佳績。
- 參與新加坡衛生科學局(Health Science Authority)能力試驗「糙米粉中鎘、總砷及無機砷」項目，檢驗結果獲「滿意」成績，且檢測值更是所有參試之國際實驗室中最接近主辦單位的指定值(assigned value)者。

能力試驗	基質	分析物	參與實驗室(間)	$ z \leq 2$ 實驗室(間)	本實驗室 結果
FAPAS	Rice cake flour	Arsenic (total)	24	23	Z=0.2 (滿意)
		Arsenic (inorganic)	26	25	Z=-0.3 (滿意)
HSA	Brown rice flour	Arsenic (total)	6	4	Z=-0.2 (滿意)
		Arsenic (inorganic)	6	3	Z=-0.4 (滿意)

以HPLC/ICP-MS分析市售米中無機砷及總砷含量

Sample	含量(mg/kg) ^a				無機砷 ^d (%)
	As ^{III}	As ^V	總無機砷 ^c	總砷	
白米(N=14)平均	0.080±0.022	N.D ^b	0.080±0.022	0.112±0.038	73.0±11.6
白米 最大值	0.114	N.D	0.114	0.180	95.5
白米 最小值	0.031	N.D	0.031	0.049	56.9
糙米(N=6)平均	0.122±0.052	N.D	0.122±0.052	0.143±0.044	83.0±14.0
糙米 最大值	0.206	N.D	0.206	0.213	96.7
糙米 最小值	0.061	N.D	0.061	0.105	55.9

a. n=3.

b. N.D : Not detected (定量極限0.02 mg/kg).

c. 總無機砷 = As^{III} + As^V.

d. 無機砷(%) = 總無機砷/總砷*100.