

食品中無機砷之檢驗方法

110 年度食品中污染物質之檢驗方法推廣訓練班

講師：施又寧 助理研究員

日期：110.10.29



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

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

三款白米砒霜含量超標 TOPick

* 據美國及歐盟標準，每公斤米不能含超過100微克無機砒



3款白米含致癌砒霜 小童日吃3碗超上限影響智力 - 香港經濟日報 - TOPick - 新聞 - 社會

白米不一定健康！香港有機資源中心調查發現，市面上有食米樣本中的高度...

TOPICK.HKET.COM



▼ (圖/東森新聞)



▲好市多進口酪梨首出包！重金屬「錫」超標3公噸遭攔截。(圖/食藥署提供) 官員：「超標我們就撤下來了，但我們沒有超標，因為檢驗有個有機砒跟無機砒，他檢驗有機無機砒兩個合在一起，那結果就是因為兩個合在一起。」

報告大綱

重金屬 介紹

1. 現行法規標準
2. 重金屬概論
3. 重金屬分析

方法 介紹

1. 研究緣起
2. 方法流程
3. 相關注意事項

常見 問題

1. 適用基質
2. 過氧化氫轉化效率
3. 參考層析圖譜

重金屬介紹



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

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

食品中污染物質及毒素衛生標準

- 於107年5月8日衛授食字第1071300778號令發布訂定「食品中污染物質及毒素衛生標準」。
- 本標準自中華民國108年1月1日正式施行。

衛生福利部 令

發文日期：中華民國107年5月8日
發文字號：衛授食字第1071300778號
附件：



訂定「食品中污染物質及毒素衛生標準」。
附「食品中污染物質及毒素衛生標準」

部長陳時中

食品中污染物質及毒素衛生標準

- 第一條 本標準依食品安全衛生管理法第十七條規定訂定之。
- 第二條 本標準所稱之污染物質，係指食品於製造、加工、調配、包裝、運送、貯存、販賣中產生或污染者，或因環境之污染，非有意添加而存在於食品者，但不包括蟲體碎片、毛髮或其他外來異物。
- 本標準所稱之毒素，包括真菌毒素、海洋生物毒素及植物天然毒素。
- 本標準之訂定範圍，不包括農藥、動物用藥及加工助劑之殘留，亦不包括食品中之原子塵或放射能污染物、多氯聯苯及戴奧辛之限量及食品中微生物之衛生標準所規範之微生物及其毒素。
- 第三條 食品中之重金屬限量，應符合附表一之規定。
- 第四條 食品中之真菌毒素限量，應符合附表二之規定。
- 第五條 食品中所含其他污染物質及毒素之限量，應符合附表三之規定。
- 第六條 本標準自中華民國一百零八年一月一日施行。



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

食品中污染物質及毒素衛生標準第三條附表一修

正規定

附表一、食品中重金屬之限量

1	總砷(Total Arsenic)及無機砷(Inorganic Arsenic)		
	食品		
		限量(mg/kg)	
		總砷	無機砷
1.1	穀類		
1.1.1	米(去殼)，如：糙米、胚芽米		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 ⁽²⁾ 之原料米		0.1 ⁽¹⁾
1.1.4	其他穀類	1	
1.2	藻類		1.0 ⁽³⁾
1.3	水產動物類		
1.3.1	魚類		0.5 ⁽³⁾
1.3.2	貝類(不含殼)、頭足類(不含內臟)		0.5 ⁽³⁾
1.3.3	甲殼類之可食肌肉(包括附肢肌肉)		0.5 ⁽³⁾
1.3.4	其他水產動物 ⁽⁴⁾		0.5 ⁽³⁾
1.4	食用油脂 ⁽⁵⁾		
1.4.1	供食用之油及脂肪 ⁽⁶⁾	0.1	
1.4.2	脂肪抹醬及以脂肪為主要成分之混合抹醬(Fat spreads ended spreads) ⁽⁷⁾	0.1	
	飲用水及盛裝飲用水	0.01	

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。

⁽²⁾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。

⁽³⁾鮮/濕重計。

⁽⁴⁾其他水產動物，如：海膽、海參等。

⁽⁵⁾食用油脂包括來自植物或動物或海洋生物來源中提取之油脂或脂肪，其原料應來自良好農、畜、牧及合法之屠宰、捕撈、採集等符合源頭農政主管機關規定之程序所取得，符合食品安全衛生管理法，且乾淨、可供人食用者。

⁽⁶⁾針對水產動物油脂，得先檢驗總砷含量，如總砷含量達 0.1 mg/kg 以上，則應進一步加驗無機砷，並確認無機砷含量應於 0.1 mg/kg 以下。

⁽⁷⁾本標準不適用於僅以乳或乳製品之脂肪為來源所製得之抹醬，如：奶油(Butter)。

⁽⁸⁾指由海水、鹽礦或天然滴水精製所得之食鹽，供為一般食用及食品加工使用，其氯化鈉含量以乾重計大於 97 %者；或以海洋斜溫層以下(約海平面二百公尺以下)深層海水精製之食鹽，其氯化鈉含量以乾重計大於 95 %者。作為食品添

什麼是重金屬？

何謂重金屬

- 比重大於5 g/cm³之金屬或類金屬元素



常見砷物種

被國際癌症研究
機構(IARC)列為
第一級致癌物

砷

有機砷

單甲基砷酸(MMA)

二甲基砷酸(DMA)

砷酸甜菜鹼(AsB)

砷酸膽鹼(AsC)

1. 常見於海產中
2. 對人體毒性較低
3. 攝入體內1-2天後
會經尿液排出體外

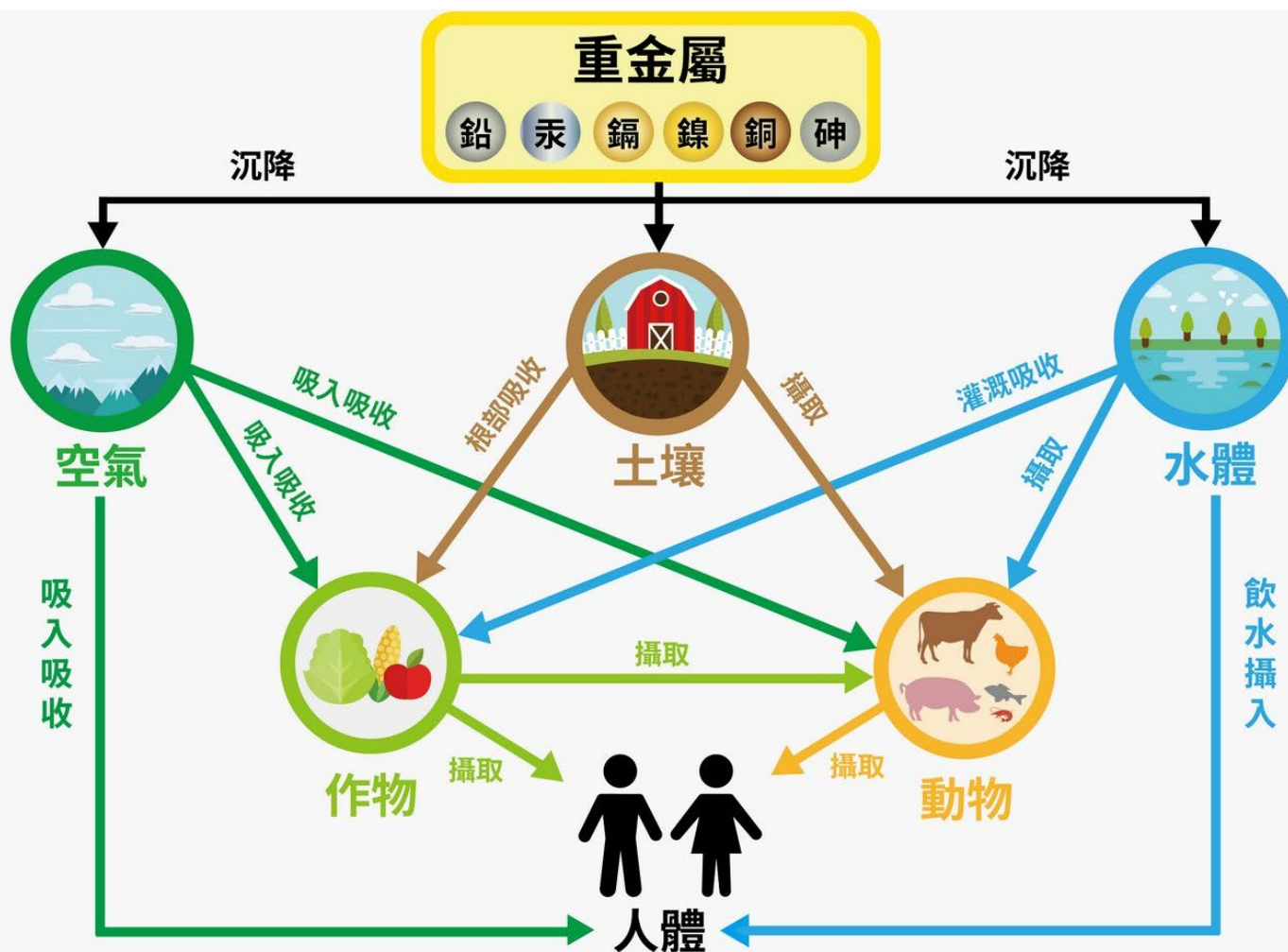
無機砷

三價砷(As_2O_3)

五價砷(NaAsO_3)

1. 毒性高於有機砷
2. 在生物體內價數可相
互轉變
3. 攝取過多會堆積在肝、
腎、膽等器官中，引
起慢性砷中毒

重金屬污染的主要暴露途徑



參考來源：
陳秀玲、李俊璋。2017。農食安全環環相扣—談食米中的「砷」。ILSI Taiwan專欄。

重金屬分析

總量分析

物種分離

檢體

前處理

萃取

層析分離

消化

儀器檢測



微波消化爐
Microwave digestion



感應耦合電漿質譜儀
ICP-MS



感應耦合放射光譜儀
ICP-OES



高效液相層析儀
HPLC



微波萃取
Microwave extraction



超音波震盪機
Ultrasonicator



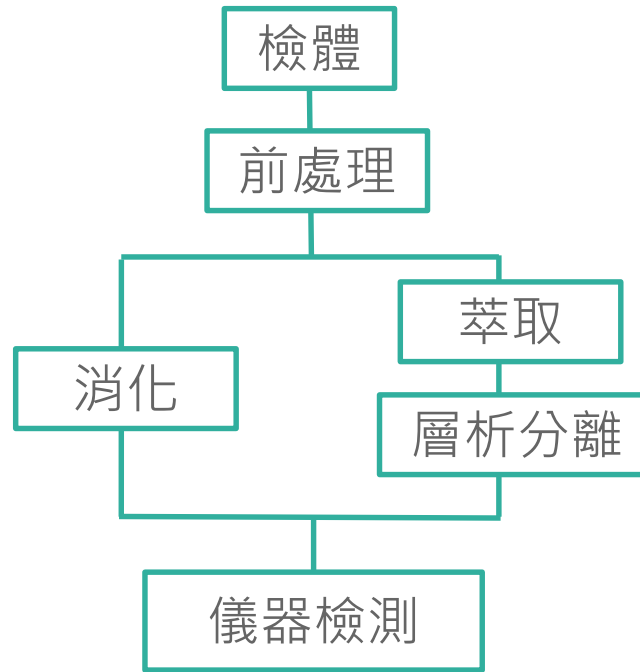
衛生福利部
食品藥物管理署
Food and Drug Administration

重金屬分析

總量分析

前處理方式

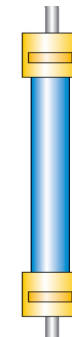
乾式消化法
濕式消化法
微波消化法
硫酸硝酸還流法



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



層析法

HPLC column

分析方式

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)
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

檢驗方法介紹

研究緣起

- **緣起**：現行與食品中無機砷相關之公告檢驗方法及建議檢驗方法較為零散，惟分析儀器均係採用LC-ICPMS，期能整併至同一篇檢驗方法，以提高檢驗效率。

檢驗方法介紹

現行公告及建議檢驗方法比較

	米中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0021.00)	水產動物中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0019.00)	食用藻類中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0017.00)	藻類及米類中無機砷之檢驗方法 (TFDAH0009.00)
萃取方式	超音波振盪	超音波振盪	微波萃取 <u>加熱板萃取</u>	超音波振盪
萃取溶劑	0.28M硝酸溶液	0.28M硝酸溶液	<u>去離子水</u>	0.28M硝酸溶液
層析管	<u>ZORBAX SB-Aq</u> · 5 μm · 內徑4.6 mm × 25 cm	ZORBAX SB-Aq · 5 μm · 內徑4.6 mm × 25 cm	<u>PRP-X 100陰離子交換層析管</u> · 5 μm · 內徑4.6 mm × 15 cm	PRP-X 100陰離子交換層析管 · 5 μm · 內徑4.6 mm × 15 cm
分析儀器	LC-ICPMS			
定量極限	0.02 ppm	0.05 ppm	0.05 ppm	生鮮藻類：0.04 mg/kg 藻類乾品：0.2 mg/kg 米類：0.02 mg/kg

檢驗方法介紹

不同萃取方式比較

	微波萃取	電磁加熱板攪拌萃取	超音波震盪萃取
萃取瓶數/次	1瓶	8瓶	42瓶
花費時間/次	10分鐘	30分鐘	30分鐘 (需萃取2次，共60分鐘)
設備圖示			

檢驗方法介紹

不同層析管柱比較

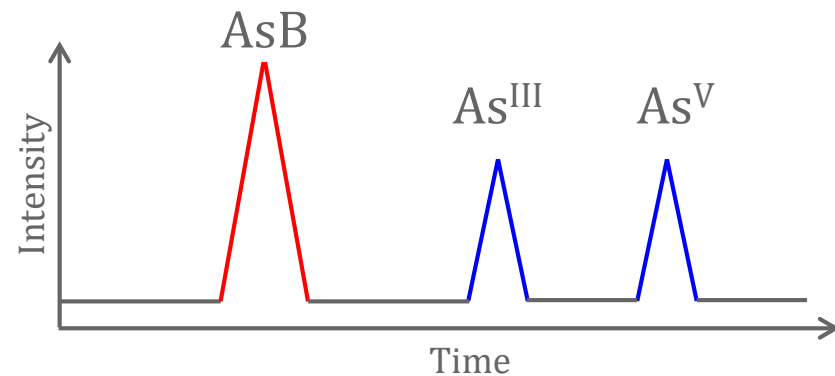
● PRP-X 100 陰離子交換層析管

原理：帶負電的物質被滯留在管柱

AsB ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$) 不帶電

As^{III} (H_2AsO_3^-) -1價

As^V (HAsO_4^{2-}) -2價



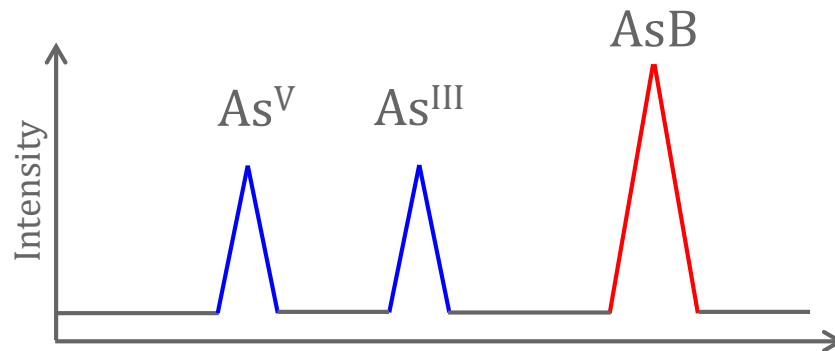
● ZORBAX SB-Aq 逆相層析管柱

原理：極性低的物質被滯留在管柱

AsB ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$) 極性低

As^{III} (H_2AsO_3^-) 極性高

As^V (HAsO_4^{2-}) 極性高

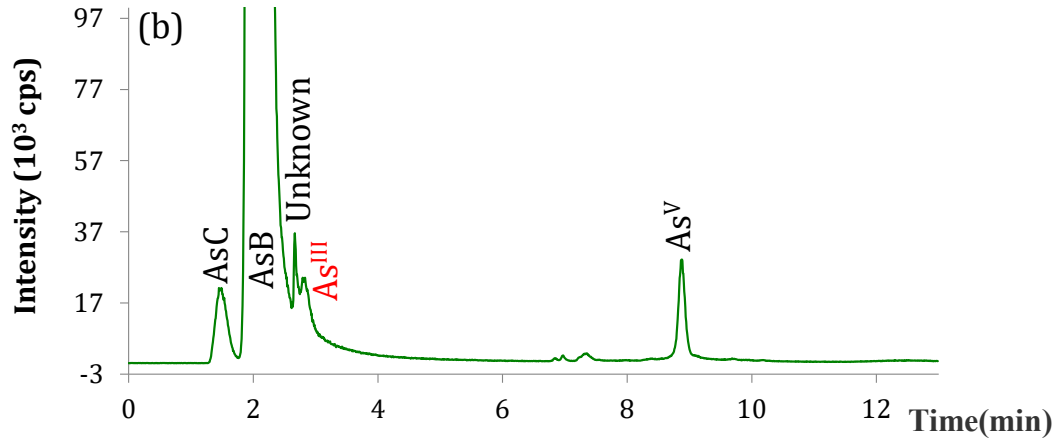


檢驗方法介紹

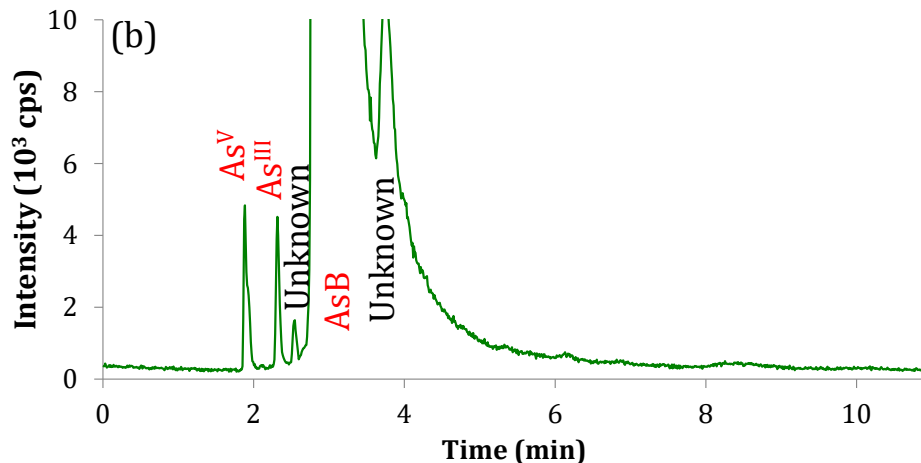
以龍蝦為例

不同層析管柱比較

- PRP-X 100 陰離子交換層析管



- ZORBAX SB-Aq 逆相層析管柱



檢驗方法介紹

不同層析管柱比較

- PRP-X 100 陰離子交換層析管柱

1. 優點：分離度較佳。
2. 缺點：遇到有機砷濃度高的基質，可能導致無法正確定量三價砷。

- ZORBAX SB-Aq 逆相層析管柱

1. 優點：藉由滯留特性不同，能使有機砷AsB在最後出峰，不影響無機砷定量。
2. 缺點：分離度較差。

目的：需保有PRP-X100陰離子交換層析管柱的分離度，但要解決有機砷影響無機砷無法正確定量之干擾。

→採用過氧化氫將三價砷轉為五價砷

檢驗方法介紹

定量極限評估

Matrix	Arsenic compound	Spiked level (mg/kg)	S/N ratio ^b
魚油	i-As ^a	0.01	7.52 ± 1.55
		0.02	12.5 ± 2.19
		0.05	32.4 ± 3.71

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=5.

檢驗方法介紹

確效試驗

Matrix	Arsenic compound	Spiked level (mg/kg)	Recovery ^b (%)	CV (%)
龍蝦	i-As ^a	0.02	101.0 ± 5.91	5.85
		0.1	103.1 ± 1.68	1.63
		0.2	109.2 ± 2.79	2.56
鮭魚		0.02	91.0 ± 2.97	3.26
		0.1	87.5 ± 2.00	2.28
		0.2	93.6 ± 2.00	2.14
吳郭魚		0.02	103.5 ± 5.41	5.23
		0.1	110.7 ± 3.62	3.27
		0.2	112.4 ± 0.77	0.68
鮭魚油		0.02	90.4 ± 2.37	2.62
		0.1	99.8 ± 0.78	0.78
		0.2	98.4 ± 1.65	1.67

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=5.



檢驗方法介紹

確效試驗

Matrix	Arsenic compound	Spiked level (mg/kg)	Recovery ^b (%)	CV (%)
白米	i-As ^a	0.02	103.9 ± 6.11	5.88
		0.1	102.0 ± 5.62	5.51
		0.2	89.7 ± 4.55	5.07
紫菜		0.02	97.1 ± 9.06	9.33
		0.1	101.8 ± 6.11	6.00
		0.2	108.1 ± 3.32	3.07
龍蝦		0.02	101.0 ± 5.91	5.85
		0.1	103.1 ± 1.68	1.63
		0.2	109.2 ± 2.79	2.56

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=5.

檢驗方法介紹

市售調查_白米

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
台灣白米	0.18 ± 0.003
台灣白米	0.15 ± 0.004
台灣白米	0.16 ± 0.002
日本白米	0.08 ± 0.006
日本白米	0.11 ± 0.004
日本白米	0.09 ± 0.002
泰國香米	0.16 ± 0.002
食品中污染物質及 毒素衛生標準	0.2

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=3.

檢驗方法介紹

市售調查_糙米及米精

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
台灣糙米	0.32 ± 0.005
台灣糙米	0.22 ± 0.002
台灣糙米	0.16 ± 0.005
食品中污染物質及 毒素衛生標準	0.35
米精	0.08 ± 0.002
食品中污染物質及 毒素衛生標準	0.1

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=3.

檢驗方法介紹

市售調查_藻類

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
紫菜	0.30 ± 0.012
昆布	0.16 ± 0.005
海帶結	N.D. ^c
海帶芽	0.16 ± 0.004
洋栖菜	25.6 ± 0.029
海苔	0.03 ± 0.007
海苔	0.05 ± 0.003
海苔	0.02 ± 0.001
食品中污染物質及 毒素衛生標準	1.0

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=3.

c. N.D., not detected.

檢驗方法介紹

市售調查_水產動物

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
鮭魚	N.D. ^c
吳郭魚	0.02 ± 0.003
旗魚	0.02 ± 0.001
草魚	N.D.
比目魚	N.D.
虱目魚	N.D.
龍蝦	N.D.
沙公	0.02 ± 0.002
沙母	0.03 ± 0.001
食品中污染物質及 毒素衛生標準	1.0

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=3.

c. N.D., not detected.

檢驗方法介紹

市售調查_水產動物

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
紅蟳	0.02 ± 0.003
花蟹	0.02 ± 0.001
透抽	N.D.
小花枝	N.D.
文蛤	0.20 ± 0.006
鮮蚶	0.11 ± 0.003
白蝦仁	0.03 ± 0.002
刺蝦	0.03 ± 0.001
食品中污染物質及毒素衛生標準	1.0

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean ± SD, n=3.

c. N.D., not detected.

檢驗方法介紹

市售調查_水產動物油脂

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
鮭魚油	N.D. ^c
鮪魚油	N.D.
鮪魚油	N.D.
精製魚油	N.D.
精製魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
食品中污染物質及毒素 衛生標準	0.1(總砷) ^d

a. i-As as As⁵⁺.

b. Mean $\pm$ SD, n=3.

c. N.D., not detected.

d. 針對水產動物油脂，得先檢驗總砷含量，如總砷含量達0.1 mg/kg以上，則應進一步加驗無機砷，並確認無機砷含量應於0.1 mg/kg以下。

檢驗方法介紹

市售調查_水產動物油脂

Matrix	i-As ^a (mg/kg) ^b
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
深海魚油	N.D.
食品中污染物質及毒素衛生標準	0.1(總砷) ^d

a. i-As as As⁵⁺.

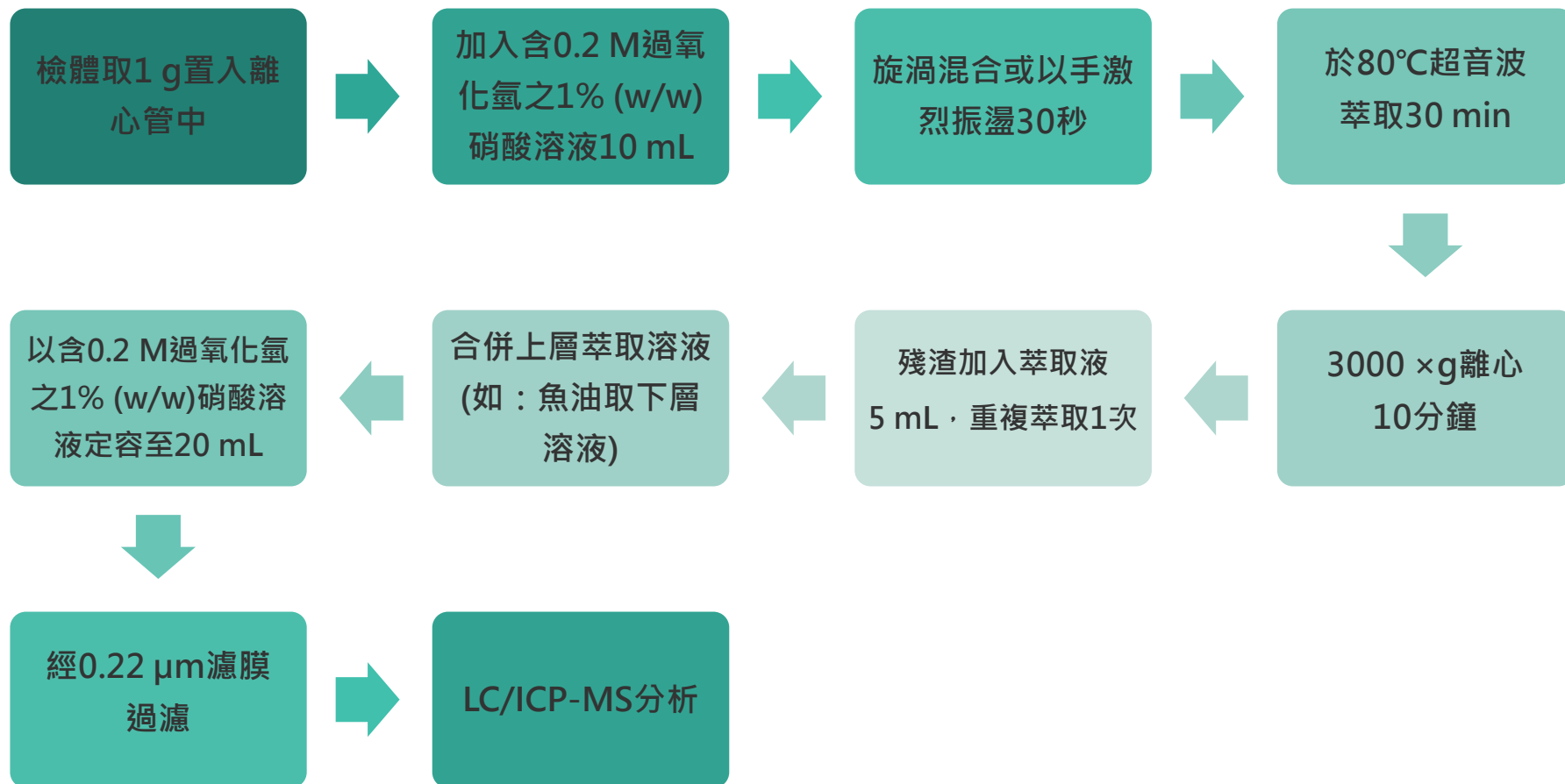
b. Mean $\pm$ SD, n=3.

c. N.D., not detected.

d. 針對水產動物油脂，得先檢驗總砷含量，如總砷含量達0.1 mg/kg以上，則應進一步加驗無機砷，並確認無機砷含量應於0.1 mg/kg以下。

檢驗方法介紹

方法流程



檢驗方法介紹

相關注意事項

- 過氧化氫使用後，應立即冷藏保存，以避免降解。
- 本方法採用三價砷對照用標準品，經氧化成五價砷，以五價砷進行定量，目的為確認三價砷有轉化成五價砷；五價砷對照標準品僅係作為層析對照用。
- 如遇魚油基質，離心後請取下層液進行層析。
- 魚油檢液中若有殘餘油脂，可加入正己烷1 mL進行液-液萃取，靜置分層，取下層液進行層析。

常見問題

.....



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

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

常見問題

適用基質

Q：請問本方法是否適用藻類加工品、蛙類、甲魚、米糠、米麩、僅抹鹽之生水產品、乾燥且抹鹽之生水產品及水產加工品...等基質？

A：本方法適用基質係依據「食品中污染物質及毒素衛生標準」，本署測試基質包括白米、糙米、紫菜、昆布、海帶結、海帶芽、洋栖菜、魚類、蝦蟹類、透抽、小花枝、文蛤及鮮蚵，倘分析藻類加工品、蛙類、甲魚、米糠、米麩、僅抹鹽之生水產品、乾燥且抹鹽之生水產品及水產加工品等基質，得經方法查證或確效並採相關品質管制規範為之。另本署以1 g藻類乾品進行測試，該基質可適用於本方法。

常見問題

過氧化氫轉化效率

Q：本方法第2.6. 節標準溶液之配製中以三價砷加入過氧化氫配製標準品，其氧化效率是否為100%？是否會有轉化不完全之情形產生？

A：本方法於建立階段分別以三價砷標準品，及添加三價砷於白米、紫菜、鮭魚、吳郭魚、龍蝦及魚油進行測試，未發現三價砷轉換五價砷不完全之問題。惟過氧化氫具不穩定性，會與光反應緩慢分解，建議應立即冷藏保存，以避免降解。

常見問題

過氧化氫轉化效率

Q：本方法之定量不使用五價砷標準品進行定量的原因？

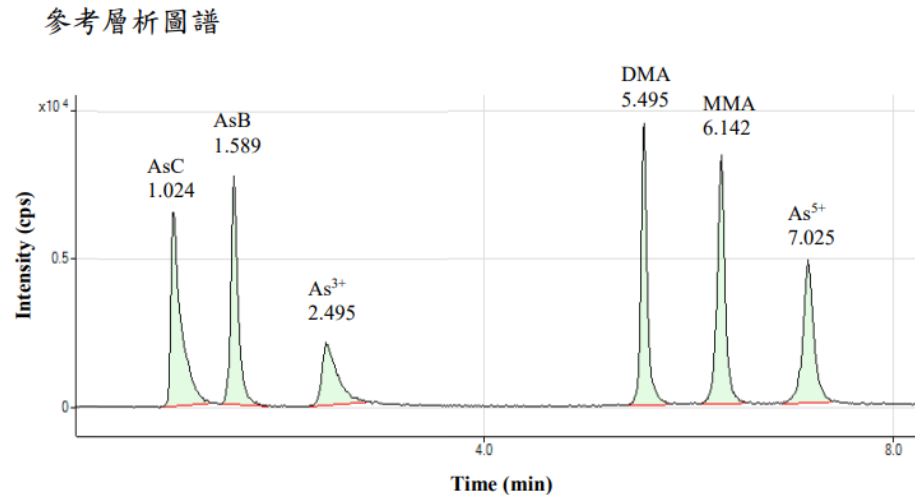
A：為確保實驗結果正確性，故選擇以三價砷為標準品，並提供含三價砷及五價砷之層析圖譜，藉此評估三價砷是否完全轉換，若轉換完全則無三價砷波峰，另五價砷對照標準品係作為層析對照用。

常見問題

參考層析圖譜

Q：本方法最後呈現之參考圖譜，為何有三價砷之peak？

A：為確保實驗結果正確性，故選擇以三價砷為標準品，俾利評估三價砷是否完全轉換，若轉換完全則無三價砷波峰，參考圖譜僅為提供層析對照用。



圖、三價砷、五價砷及有機砷標準品之LC/ICP-MS圖譜

AsC (arsenocholine)：砷酸膽鹼；AsB (arsenobetaine)：砷酸甜菜鹼；DMA (dimethylarsinic acid)：雙甲基砷；MMA (monomethylarsonic acid)：單甲基砷

總結

- 現行建議檢驗方法食品中無機砷之檢驗方法(TFDAH0015.01)

1. 本方法經確效評估，可符合本署「食品化學檢驗方法之確效規範」。
2. 小型市售產品調查結果，市售米類檢體12件、藻類檢體8件、水產動物檢體17件及魚油檢體16件，除了1件洋栖菜的無機砷含量超過衛生標準外，其餘均符合法規限值。
3. 「食品中無機砷之檢驗方法(TFDAH0015.01)」已於今(110)年3月9日公開供各界參考引用，未來將公布為公告檢驗方法。

- 現行3篇公告檢驗方法及1篇建議檢驗方法

「米中無機砷之檢驗方法(MOHWH0021.00)」、「水產動物中無機砷之檢驗方法(MOHWH0019.00)」、「食用藻類中無機砷之檢驗方法(MOHWH0017.00)」及「藻類及米類中無機砷之檢驗方法(TFDAH0009.00)」預計廢止。

總結

	米中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0021.00)	水產動物中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0019.00)	食用藻類中無機砷之檢驗方法 (MOHWH0017.00)	藻類及米類中無機砷之檢驗方法 (TFDAH0009.00)	食品中無機砷之檢驗方法 (TFDAH0015.00)
萃取方式	超音波振盪	超音波振盪	微波萃取 加熱板萃取	超音波振盪	超音波振盪
萃取溶劑	0.28M硝酸溶液	0.28M硝酸溶液	去離子水	0.28M硝酸溶液	0.2 M過氧化氫 1%硝酸溶液
層析管	ZORBAX SB-Aq , 5 μm , 內徑4.6 mm × 25 cm	ZORBAX SB-Aq , 5 μm , 內徑4.6 mm × 25 cm	PRP-X 100陰離子 交換層析管 , 5 μm , 內徑4.6 mm × 15 cm	PRP-X 100陰離子 交換層析管 , 5 μm , 內徑4.6 mm × 15 cm	PRP-X 100陰離子 交換層析管 , 5 μm , 內徑4.6 mm × 15 cm
分析儀器	LC-ICPMS				
定量極限	0.02 ppm	0.05 ppm	0.05 ppm	生鮮藻類：0.04、 mg/kg、藻類乾品： 0.2 mg/kg及米類： 0.02 mg/kg	0.02 mg/kg

敬請指教

.....



衛 生 福 利 部
食 品 藥 物 管 理 署
Taiwan Food and Drug Administration

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