

菸品中重金屬含量分析方法之探討及背景調查

許哲綸 陳石松 傅偉銘 蔡孟晉 曾素香

研究檢驗組

摘要

本研究採用密閉式微波消化法前處理，以鈮(Rh)為內部標準品，配合感應偶合電漿質譜儀檢測，建立菸品中鉻、鎳、砷、硒、鎘、汞及鉛等重金屬含量分析方法。結果顯示，各種重金屬之標準曲線濃度範圍0.1-25 ng/mL，其相關係數達0.999以上；於檢體中添加0.2 μg/g鉻、鎳、砷、硒、鎘、汞及鉛等重金屬之平均回收率皆在84.2-110.7%。準確度分析以標準參考品NIST 1568a rice flour及NIST 1515 apple leave得到驗證。以建立之方法分析51件菸品檢體，鉻之含量範圍為1.33-4.13 μg/g、鎳之含量範圍為1.60-6.79 μg/g、砷之含量範圍為0.13-0.59 μg/g、硒之含量範圍為0.10-1.20 μg/g、鎘之含量範圍為0.46-2.42 μg/g、汞之含量範圍為ND-0.053 μg/g、鉛之含量範圍為0.44-3.38 μg/g。

關鍵詞：香菸、重金屬、感應偶合電漿質譜儀

前言

重金屬係指比重大於5之金屬，其種類眾多。其中對生物之成長發育及生理機能有影響者稱為必需元素(essential elements，如Zn、Fe、Cu、Mn、Co等)，一般而言，生物對必需元素都有其最適範圍含量，過低會妨礙生長及生理功能，但當濃度高於生物體所能承受的負荷量時亦會產生毒害；而不為生物生長所需要的元素稱為非必需元素(non-essential elements，如Cd、Pb、Hg等)，生物對低量的非必需元素通常具有容忍力，但若長期蓄積或是濃度升高，即會使生物體產生毒性反應並造成死亡⁽¹⁾。

鉻是地殼上含量第六多的金屬，三價鉻是人體必需的微量元素，在醣類代謝和脂肪代謝中發揮特殊作用，而六價鉻是具有毒性的。鉻可用於製造不鏽鋼，汽車零件，工具，磁帶和錄像帶等。臨牀上，鉻合金則是被廣泛的使用在人工關

節中。化學工廠中，鉻則是使用在油漆的顏料中(鉻的化合物可以是紅色、黃色、橘色和綠色)，電鍍、皮革製造和木材的處理。短期高劑量的六價鉻暴露會產生刺激反應，包括皮膚潰瘍、鼻黏膜刺激、鼻中膈穿孔、腸胃道刺激、傷害嗅神經和牙齒舌頭的變色(變黃)。皮膚接觸六價鉻化合物也會導致嚴重的全身性毒性⁽²⁾。曾有個案報告皮膚接觸鉻或鉻的化合物造成皮膚潰瘍、噁心、嘔吐、休克，甚至死亡。許多職業世代的流行病學研究已經發現暴露在含鉻空氣中具有致癌性，主要是肺癌，潛伏期可達30年。所以美國環保署(EPA)和國際癌症研究局(IARC)已經把六價鉻分類為已知的人類致癌物⁽³⁾。

砷是自然界分佈極廣且具有毒性之類金屬元素，發現在岩石、土壤、水、空氣、植物與動物。它可經由火山爆發、岩石風化、森林大火和人類的活動而被釋放入環境中；大部分工業上的砷用在木材防腐劑、塗料、染料、藥物、

肥皂和半導體⁽⁴⁾。在醫學方面可用以治療牛皮癬(psoriasis)與白血病(leukemia)⁽⁵⁾，且台灣早年用來驅除蛔蟲藥或者飼養家禽的飼料會添加微量的砷當作殺蟲、殺菌用⁽⁶⁾。

人們暴露於砷的主要方式為食入被砷污染的食物，菸草中可能含有砷的主要原因是菸葉生長過程中，菸農為了降低蟲害的發生，用殺蟲劑砷酸鉛(lead arsenate)噴灑在菸葉上，雖然蟲害降低了，但導致砷殘留菸葉上。而有微量砷的存在，大幅提升了自吸菸而暴露砷的機會⁽⁷⁾。

世界衛生組織亦關注到吸菸與攝入之砷會增加肺癌發生之風險⁽⁸⁾，煙流中所含的重金屬，會直接以氣態或微細顆粒的狀態進入至肺部，而砷已被國際癌症研究中心列為人類致癌物質，因此亦為目前國際間對菸品危害分析之重點。行政院衛生署97年署授國字第0970700854號公告之「菸品資料申報辦法」⁽⁹⁾，其第二條亦規定砷為應申報之菸品化學成分之一。美國農業部曾對其境內菸葉進行砷含量之偵測，結果雪茄之含量為25.9 μg/g，紙菸為11.6-26.6 μg/g⁽¹⁰⁾。目前，許多國家已明文禁止殺蟲劑砷酸鉛的使用，但在某些暴露途徑中砷仍可能存在菸葉上。預估砷在每根菸中之主煙流(mainstream)含量範圍為40-120 ng，一天抽掉20根，等於每天攝取砷的量為0.8-2.4 μg⁽¹¹⁾。

國際癌症研究署(The International Agency for Research on Cancer)研究證明砷是人類皮膚癌與肺癌之致癌物質。近年流行病學以台灣西南及東北沿海地區長期飲用地下水的居民為對象，因早期台灣西南和東北沿海尚未有自來水設備，居民未知飲用井水含有高濃度的砷。實驗時將飲用井水之居民暴露砷環境中之暴露量，以砷在井水中濃度高低當作暴露量的標準，分成高曝露量(井水砷含量700 μg/kg以上)及非曝露(井水砷含量10 μg/kg以下)兩組，長期在砷高曝露量下會提高肺癌的風險。七年研究中，發現累積砷暴露與肺癌的風險有明顯的劑量反應關係。在調整年紀、性別、吸菸狀態與酗酒習慣等因素後，高濃度砷暴露(井水砷濃度≥700 μg/kg)較低濃度砷暴露(井水

中砷濃度≤10 μg/kg)者其罹肺癌率高3.29倍⁽³⁾。

然而，過去五十年研究發現抽菸是造成肺癌主要原因，遠離抽菸可預防90%肺癌，統合分析顯示砷與抽菸在肺癌上有協同作用(synergistic effect)，且30-50%的肺癌是由於同時抽菸與暴露於砷的環境下之緣故，數據顯示高濃度砷暴露(井水中砷濃度≥700 μg/kg)且一年抽菸超過25包者，較未抽菸與未暴露於砷(井水中砷濃度≤10 μg/kg)的環境下，罹肺癌率高出十一倍⁽¹²⁾。

無機砷進入人體後經甲基化作用產生單甲基砷(methylarsonate)與雙甲基砷(dimethylarsenite)，與未變化之無機砷，經由尿液一起排出體外。且可以利用尿液中砷含量以判斷體內砷蓄積量的指標。砷之個別物種在人體尿液中代謝模式，分別為10-20%無機砷，10-20%單甲基砷，與60-80%雙甲基砷，吸菸者尿液中之砷含量會比未吸菸者稍為升高⁽¹³⁾。

最近研究顯示抽菸和攝入砷與肺癌的風險有重要的協同作用。陳等人(2004)之研究結果顯示肺癌之病因分值(etiological fraction)歸因於飲用含有砷的井水和吸菸的緣故，範圍為32-55%。協同指數(synergy index)範圍為1.62-2.52。相似研究如敘利亞黃金鼠實驗，顯示出砷浮質(aerosolized arsenic)與香菸的協同交互作用，以消耗glutathione與氧化DNA導致肺癌⁽¹⁴⁾。

硒是地球自然存在的固態成分，它在地殼的分布很廣但不均衡，通常可以在岩石與土壤中發現，大部分會與硫礦或與銀、鉛、銅、和鎳礦等結合。硒會以許多形式存在於有害事業廢棄物棄置場。人可能經由攝入土壤、水或吸入粉塵而暴露到硒。植物產品可以從高硒濃度地區的土壤和水中吸收硒，吃了該植物產品，可能導致有害事業廢棄物棄置場的間接暴露，被吸收的硒之形態視環境條件而定。環保署的環境水質標準規定，淡水中水棲生物的急性暴露(1小時平均)濃度為20 μg/kg，慢性暴露(4小時平均)的濃度為5 μg/kg；海水環境生物的急性暴露(1小時平均)濃度為300 μg/kg，慢性暴露(4小時平均)的濃度為71 μg/kg⁽¹⁵⁾。

鎘為具有銀白色光澤的金屬，主要是用來做為鎳鎘電池、染料、塗料色素以及製造塑膠的穩定劑。鎘本身亦運用於製造合金、電鍍金屬用來達到「防銹」的目的，又可用於製造燃料以及電池。對一般人而言，鎘之暴露來源主要為食物⁽³⁾，尤其是穀類、青菜會吸收土壤中自然或被鎘污染的廢水、廢泥，香菸中的煙草就像其他植物一樣也含有鎘(每支香菸2 μg)，每天抽一包煙的人鎘含量是沒抽煙的人的兩倍⁽²⁴⁾。「鎘中毒」的早期症狀包括有噁心、嘔吐或腹痛；此外，鎘會破壞神經系統，會讓全身骨頭酸痛，而「鎘中毒」又會加速在停經期的婦女骨骼的鈣質流失，進而合併骨折甚至變形，此時罹患者全身會感到劇痛，因而稱之為「痛痛病」⁽¹⁶⁾。

汞是地殼中相當稀少的一種元素，最常用的應用在工業用化學藥物、電器產品以測量高溫的溫度計中。汞是一種可以在生物體內累積的毒物，它很容易被皮膚以及呼吸道和消化道吸收。汞在人體累積至一定程度即引起水悞病，受害的主要器官為大腦皮質，主要症狀有隧道視野、運動失調震顫、語言障礙等⁽¹⁷⁾。

鉛是一種有延伸性的弱金屬，本色是青白色的，在空氣中它的表面很快被一層暗灰色的氧化物覆蓋。鉛被用作建築材料，用在鉛酸蓄電池中、槍彈、炮彈，焊錫、獎盃和一些合金中也含鉛。鉛是一種有毒的金屬，它尤其可以破壞兒童的神經系統，它可以導致血液循環系統和腦的疾病。長期接觸鉛和鉛鹽(尤其是可溶和強氧化性之PbO₂)可以導致腎病和類似絞痛的腹痛⁽³⁾。由於鉛在工業上使用廣泛，在環境上也散佈廣泛，因此鉛污染防治與鉛中毒疾病防治一直是公共衛生與基層醫療上重要的議題。聯合國農糧組織/世界衛生組織食品法典委員會(Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission, Codex)已陸續訂出各類食品中鉛、鎘的限量標準^(17,18)。為維護消費者食的安全，行政院衛生署針對各類食品，訂定有重金屬包括鉛、鎘、砷、汞、甲基汞及總重金屬(以鉛計)限量標準⁽²⁰⁾。

本研究為探討以密閉式微波消化前處理並配合感應耦合電漿質譜儀，建立菸葉中各種重金屬之含量分析方法，並以建立的檢驗方法分析市售菸品。

材料與方法

一、檢體來源

99年4-7月間請各縣市政府衛生局抽樣51件市售紙菸，含國產紙菸11種、進口紙菸31種及9種大陸紙菸，計51種產品。

二、藥品與試劑

多元素標準品(100 mg/L)採用ICP-MS分析級，質譜儀調校溶液均購自美國Perkin Elmer Instruments公司(Shelton, CT)。銻內部標準品(1000 mg/L)採用ICP-MS分析級，過氧化氫溶液(30%)採用超純級，均購自德國Merck KGaA公司(Darmstadt)。硝酸採用超純級，購自美國Mallinckrodt Baker公司(Phillipsburg, NJ)。標準參考物質Rice flour (NIST 1568a)及apple leaves (NIST 1515)，購自美國National Institute Standards and Technology (NIST)產品。各種溶液之配製均使用由美國Millipore Milli-Q製造，電阻係數18 MΩ·cm以上之去離子水。

三、器具

微波消化用使用專用之鐵氟龍消化管組，塑膠瓶(SC475, 68 mL, 聚丙烯材質，附蓋)、漏斗、容量瓶、吸量管等玻璃器具均為派勒斯(Pyrex)材質，使用前均先以洗劑刷洗，經清水洗滌後，以酸蒸氣清洗裝置，以硝酸(試藥特級)蒸氣酸洗2小時後，取出將附著之硝酸以去離子水沖洗乾淨，乾燥備用。

四、設備

(一)感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS)：Elan

DRC-e，具同心圓霧化器(concentric nebulizer)及旋風式噴霧室(cyclonic spray chamber)，為加拿大Perkin-Elmer Sciex公司(Concord)產品。

- (二)密閉式微波消化裝置(microwave digester)：multiwave 3000，為德國Anton Paar公司產品。
- (三)酸蒸氣清洗裝置：TraceCLEAN，為義大利Milestone公司(Sorisole, BG)之產品。
- (四)去離子水製造機：Milli-Q，為美國Millipore公司(Billerica, MA)之產品。

五、標準溶液之配製

(一)內部標準溶液

精確量取1000 mg/L之銥標準溶液10 mL，以1%硝酸溶液定容至100 mL，精確量取1 mL，以1%硝酸溶液定容至100 mL，供做內部標準溶液(1 μg/mL)。

(二)多元素標準原液

精確量取100 mg/L之多元素標準溶液10 mL，以1%硝酸溶液定容至100 mL，供做多元素標準原液(10 μg/mL)。

(三)多元素標準工作溶液

精確量取上述標準原液，添加銥(Rh)內部標準溶液，以1%硝酸溶液稀釋成濃度為0.1-25 ng/mL (含Rh 10 ng/mL)，供作多元素標準溶液，臨用時調製。

六、試驗方法

(一)標準曲線製作之探討

將濃度為0.1-25 ng/mL多元素標準溶液，分別以感應耦合電漿質譜儀進行分析，以標準曲線法及內標法回歸計算。標準曲線法係就標準品之波峰面積與其濃度回歸計算其線性方程式及相關係數。內標法為就標準品波峰面積與內部標準品波峰面積之比值，與標準溶液濃度回歸計算其線性方程式及相關係數並

比較之。

(二)檢液之製備

取香菸檢體10包，去除紙菸紙及濾嘴部分，取菸葉混合均勻後精確稱取檢體0.2 g，置於鐵氟龍消化管中，加入硝酸6 mL及過氧化氫溶液1.5 mL，以密閉式微波消化裝置消化，消化條件如表一所示。消化後放冷，添加200 μL之內部標準溶液後以去離子水定容至20 mL，供作檢液。另取一鐵氟龍消化管，加入硝酸6 mL及過氧化氫溶液1.5 mL，依上述步驟操作，作為空白檢液。

表一、密閉式微波消化條件

Step	Power (W)	Ramp (min)	Hold (min)
1st	1000	10	10
2nd	1300	5	25

(三)定量分析

精確量取上述檢液、空白檢液及標準溶液，分別注入感應耦合電漿質譜儀檢測鉻、鎳、砷、硒、鎘、汞及鉛含量，就檢液、空白檢液及標準溶液中各重金屬與銥信號強度比值比較之，並依下列計算式求出檢體中各重金屬之含量(μg/g)。

$$\text{檢體中重金屬含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{(C - C_0) \cdot V_d}{W_s \cdot 1000}$$

C：由標準曲線中求得檢液之重金屬濃度(ng/mL)

C₀：標準曲線中求得空白檢液之重金屬濃度(ng/mL)

V_d：檢液最後定容之體積(mL)

W_s：取樣分析檢體之重量(g)

(四)添加回收試驗

香菸檢體中分別添加200 ng/mL之標準溶液0.2 mL，每一添加量做三重複，同時做空白試驗，以建立之方法檢測，與添加濃度比較，計算其回收率。

(五)儀器檢出限量(IDL)及方法檢出限量(MDL)之

探討

1. 儀器檢出限量(IDL)

將含高濃度至低濃度之標準溶液以儀器檢測，由儀器所得之感應讀值相對應標準溶液濃度，繪製一相關線性圖，取在曲線斜線呈明顯變化之濃度，亦即曲線轉折處對應之濃度即為儀器檢出限量。

2. 方法檢出限量(MDL)

添加儀器檢出限量5倍之標準溶液於檢體中，依據檢驗方法之分析步驟操作，重複分析7次，並計算7次測定值之標準偏差(S_a)，以3倍S_a值為預測之方法檢出限量。將預測方法檢出限量添加於檢體中，依據檢驗方法之分析步驟操作，重複分析7次，並計算7次測定值之標準偏差(S)。利用確認「變方分析」F-test，以S_a²及S²值之較小者為分母，較大者為分子計算，若比值小於3.05，則以下列計算式求共同標準偏差(S_{pool})，並計算方法檢出限量。若比值大於3.05，則以最新求得之預測方法檢出限量為添加濃度，重新求得S_a及S值，直至比值小於3.05。

$$S_{\text{pool}} = [(6 S^2 + 6S_{\text{a}}^2)/12]^{1/2}$$

$$\text{MDL} = 2.681 \times S_{\text{pool}}$$

(六)品質管制分析

每批次(少於20個檢體)或每20個檢體分析時，均進行空白及添加回收分析。空白分析為直接取實驗試劑，依檢驗方法步驟與待測檢體同時進行檢驗分析，管制範圍為分析值須低於3倍儀器檢出限量。添加回收分析為檢體中添加已知量之待測物，經檢測並計算其回收率，管制範圍為回收率須介於80-120%。

結果與討論

一、標準曲線製作之探討

將濃度0.1-25 ng/mL多元素標準溶液，以感應耦合電漿質譜儀進行分析，操作條件如表二所

表二、感應耦合電漿質譜儀之儀器參數

Parameter	Condition
Nebulizer	Concentric
Spay chamber	Cyclonic
Nebulizer Ar flow rate	0.97 L/min
RF power	1500 W
Ar plasma gas flow rate	17.0 L/min
Ar auxiliary gas flow rate	1.475 L/min
Auto lens	On

示。標準曲線法係就所得標準品波峰面積與標準溶液濃度回歸計算其線性方程式及相關係數。內標法為就所得波峰面積與內部標準品波峰面積之比值，與標準溶液濃度回歸計算其線性方程式及相關係數。標準曲線法與內標法之線性方程式及相關係數如表三所示，結果顯示，以標準曲線法與內標法建立標準曲線，各元素之線性相關係數均在0.999以上，顯示各元素在濃度範圍0.1-25 ng/mL之線性關係極為良好，考量檢液與標準溶液物理性質之差異對定量結果之影響，選擇以內標法為定量方法。

二、準確度分析

以標準參考物質NIST 1568a Rice flour及NIST 1515 Apple leave作為檢體，進行準確度分析。將檢體微波消化後以感應耦合電漿質譜儀檢測。標準參考物質NIST 1568a中砷、鎘及硒之測定結果分別為0.24 ± 0.012、0.020 ± 0.002與0.33 ± 0.011 μg/g，其標示值為0.29 ± 0.03、0.022 ± 0.002與0.38 ± 0.04 μg/g，NIST 1515中鎳、汞及鉛之測定結果為0.90 ± 0.05、0.042 ± 0.005、與0.46 ± 0.03 μg/g，其標示值為0.91 ± 0.12、0.044 ± 0.004、與0.470 ± 0.024 μg/g。結果顯示本方法之準確度佳(表四)。

三、添加回收試驗

於各種香菸檢體中添加200 ng/g之標準溶液，進行添加回收試驗(表五)，結果平均回收率(範圍)鉻為110.1 ± 6.7% (100.0-119.3%)、鎳為

表三、各元素之線性方程式及相關係數

Element	External standard method		Internal standard method	
	Linear equation	R ²	Linear equation	R ²
Cr (<i>m/z</i> 52)	y = 10267x + 5051	0.999	y = 0.0343x + 0.018	0.999
Ni (<i>m/z</i> 59)	y = 3511.5x + 706.8	0.999	y = 0.0117x + 0.003	1
As (<i>m/z</i> 75)	y = 6054 x + 1651	0.999	y = 0.028 x + 0.0075	1
Se (<i>m/z</i> 82)	y = 2968 x + 393.6	0.999	y = 0.014 x + 0.0018	1
Cd (<i>m/z</i> 111)	y = 2633 x + 81.9	1	y = 0.012 x + 0.0004	1
Hg (<i>m/z</i> 202)	y = 2884.3x + 271.4	0.999	y = 0.0097x - 0.001	0.999
Pb (<i>m/z</i> 208)	y = 18195 x + 703.1	1	y = 0.085 x + 0.0033	1

表四、標準參考物質之重金屬含量分析

Sample	Element	Determined value ^a (μg/g)	Certified value (μg/g)
Rice flour (NIST 1568a)	As	0.26 ± 0.012 ^b	0.29 ± 0.03
	Cd	0.020 ± 0.002	0.022 ± 0.002
	Se	0.35 ± 0.011	0.38 ± 0.04
Apple leaves (NIST 1515)	Ni	0.90 ± 0.05	0.91 ± 0.12
	Hg	0.042 ± 0.005	0.044 ± 0.004
	Pb	0.46 ± 0.03	0.470 ± 0.024

^a Average of triplicate.^b Value is expressed as mean ± standard deviation

92.2 ± 8.6% (85.6-111.6%)、砷為83.8 ± 2.8% (80.7-88.5%)、硒為85.0 ± 5.0% (81.5-96.6%)、鎘為84.9 ± 5.7% (80.8-96.5%)、汞為84.3 ± 3.4% (80.5-89.3%)、鉛為107.4 ± 5.8% (100.2-118.1%)，以上結果顯示所建立之檢驗方法適用性良好。

四、儀器檢出限量(IDL)及方法檢出限量(MDL)之探討

(一) 儀器檢出限量(IDL)

依前述方法取在曲線斜線呈明顯變化之濃度，亦即曲線轉折對應之濃度為儀器檢出限量(IDL)，其值分別為鉻(*m/z* 52) 0.057 ng/mL、鎳(*m/z* 59) 0.058 ng/mL、砷(*m/z* 75) 0.059 ng/mL、硒(*m/z* 82) 0.062 ng/mL、鎘(*m/z* 111) 0.069 ng/mL、汞(*m/z* 202) 0.045 ng/mL及鉛(*m/z* 208) 0.075 ng/mL(表六)。

(二) 方法檢出限量(MDL)

依前述之方法建立方法檢出限量，其值分別為鉻(*m/z* 52) 0.01 μg/g、鎳(*m/z* 59) 0.01 μg/g、砷(*m/z* 75) 0.01 μg/g、硒(*m/z* 82) 0.01 μg/g、鎘(*m/z* 111) 0.01 μg/g、汞(*m/z* 202) 0.005 μg/g及鉛(*m/z* 208) 0.01 μg/g(表六)。

五、品質管制之評估

於每批次檢體分析時，皆進行空白及添加回收分析。結果顯示，空白分析均低於儀器檢出限量。添加回收分析之回收率均介於80-120%之間，即每批次空白、重複及添加回收分析所得之分析值皆在管制範圍內。

六、檢體之分析

以建立之方法檢測市售香菸，包括國產菸品11件、大陸菸品9件及其他地區進口31件，共計51件檢體。

(一) 香菸中重金屬之平均含量及範圍

香菸中各種重金屬含量如表七、八、九，鉻之平均含量(範圍)分別為：國產菸品2.58 ± 0.94 μg/g (1.41-4.01 μg/g)、大陸菸品1.74 ± 0.23 μg/g (1.40-2.13 μg/g)、進口菸品2.31 ± 0.69 μg/g (1.33-4.13 μg/g)；鎳之平均含量(範圍)為：國產菸品3.25 ± 1.19 μg/g (1.97-5.57 μg/g)、大陸菸品2.42 ± 0.29 μg/g (1.89-2.79 μg/g)、進口菸品3.39 ± 1.23 μg/g (1.60-6.79 μg/g)；砷之平均含量(範圍)為國產菸品

表五、各樣品添加回收試驗之回收率

Element sample	鉻	鎳	砷	硒	鎘	汞	鉛
	Recovery* (%)						
D2	107.6	90.1	85.7	96.6	81.2	87.1	100.2
I7	117.0	86.2	88.5	91.3	90.2	80.7	106.6
I26	119.3	88.8	82.3	90.6	83.6	80.5	113.5
I4	100	111.6	84.7	84	85.8	85.5	104.8
D4	108	86.5	81.2	89	80.8	81.7	118.1
C8	107.8	92.4	80.7	87.1	81	82.2	102.3
I6	115.9	96.5	81.2	83.6	80.8	87.1	106.6
CM6	104.9	85.6	86	81.5	96.5	89.3	106.7
mean ± SD	110.1 ± 6.7	92.2 ± 8.6	83.8 ± 2.8	85.0 ± 5.0	84.9 ± 5.7	84.3 ± 3.4	107.4 ± 5.8

*添加量為200 ng/g (Average of triplicate)

表六、以ICP-MS分析重金屬之儀器檢出限量及方法檢出限量

Element	IDL (ng/mL)	MDL (μg/g)
Cr (<i>m/z</i> 52)	0.057	0.01
Ni (<i>m/z</i> 59)	0.058	0.01
As (<i>m/z</i> 75)	0.059	0.01
Se (<i>m/z</i> 82)	0.062	0.01
Cd (<i>m/z</i> 111)	0.069	0.01
Hg (<i>m/z</i> 202)	0.045	0.005
Pb (<i>m/z</i> 208)	0.075	0.01

0.15 ± 0.02 μg/g (0.13-0.20 μg/g)、大陸菸品0.32 ± 0.11 μg/g (0.23-0.59 μg/g)、進口菸品0.22 ± 0.10 μg/g (0.13-0.57 μg/g)；硒之平均含量(範圍)為國產菸品0.48 ± 0.22 μg/g (0.25-0.96 μg/g)、大陸菸品0.25 ± 0.14 μg (0.10-0.55 μg/g)、進口菸品0.48 ± 0.24 μg/g (0.15-1.20 μg/g)；鎘之平均含量(範圍)分別為：國產菸品0.69 ± 0.19 μg/g (0.49-1.06 μg/g)、大陸菸品1.82 ± 0.31 μg/g (1.44-2.42 μg/g)、進口菸品1.05 ± 0.64 μg/g (0.46-2.40 μg/g)；汞之平均含量(範圍)為國產菸品0.008 ±

表七、國產菸品之重金屬含量

編號	含量(μg/g)						
	鉻	鎳	砷	硒	鎘	汞	鉛
D1	3.60 ± 0.48	4.62 ± 0.52	0.15 ± 0.03	0.77 ± 0.15	0.49 ± 0.06	ND	0.68 ± 0.46
D2	1.75 ± 0.13	2.90 ± 0.11	0.17 ± 0.01	0.68 ± 0.11	0.52 ± 0.07	ND	0.79 ± 0.11
D3	1.82 ± 0.38	2.10 ± 0.13	0.16 ± 0.01	0.41 ± 0.01	0.79 ± 0.04	0.008 ± 0.001	1.01 ± 0.11
D4	2.03 ± 0.30	2.30 ± 0.15	0.13 ± 0.01	0.37 ± 0.08	0.70 ± 0.01	ND	0.92 ± 0.05
D5	1.96 ± 0.02	2.57 ± 0.16	0.13 ± 0.01	0.32 ± 0.06	0.84 ± 0.22	0.011 ± 0.003	0.99 ± 0.33
D6	2.42 ± 0.17	2.82 ± 0.11	0.16 ± 0.01	0.25 ± 0.02	0.91 ± 0.07	ND	0.89 ± 0.20
D7	2.16 ± 0.02	2.53 ± 0.10	0.20 ± 0.04	0.27 ± 0.01	0.70 ± 0.03	0.014 ± 0.001	0.72 ± 0.23
D8	3.86 ± 0.60	4.10 ± 0.50	0.14 ± 0.05	0.50 ± 0.19	0.61 ± 0.12	0.013 ± 0.001	0.74 ± 0.15
D9	3.33 ± 0.10	4.31 ± 0.48	0.17 ± 0.02	0.48 ± 0.14	0.49 ± 0.03	0.001 ± 0.001	0.74 ± 0.48
D10	4.01 ± 0.44	5.57 ± 0.86	0.16 ± 0.03	0.96 ± 0.23	1.06 ± 0.58	0.001 ± 0.004	0.70 ± 0.14
D11	1.41 ± 0.01	1.97 ± 0.05	0.13 ± 0.01	0.34 ± 0.04	0.53 ± 0.04	0.007 ± 0.000	0.44 ± 0.03
平均	2.58 ± 0.94	3.25 ± 1.19	0.15 ± 0.02	0.48 ± 0.22	0.69 ± 0.19	0.008 ± 0.005	0.78 ± 0.17

Mean ± SD

表八、大陸菸品之重金屬含量

編號	含量(μg/g)						
	鉻	鎳	砷	硒	鎘	汞	鉛
C1	1.89 ± 0.22	2.56 ± 0.21	0.25 ± 0.01	0.24 ± 0.01	1.67 ± 0.28	0.011 ± 0.010	1.90 ± 0.87
C2	1.40 ± 0.22	2.43 ± 0.31	0.31 ± 0.04	0.10 ± 0.02	1.84 ± 0.29	0.019 ± 0.003	2.85 ± 0.26
C3	1.72 ± 0.17	2.37 ± 0.15	0.25 ± 0.07	0.26 ± 0.03	1.44 ± 0.25	0.014 ± 0.002	1.35 ± 0.17
C4	1.65 ± 0.03	2.50 ± 0.34	0.35 ± 0.06	0.55 ± 0.22	2.42 ± 0.29	0.021 ± 0.003	2.74 ± 0.47
C5	1.75 ± 0.40	2.79 ± 0.16	0.28 ± 0.03	0.16 ± 0.05	1.99 ± 0.13	0.017 ± 0.001	2.98 ± 0.25
C6	1.42 ± 0.22	2.47 ± 0.31	0.31 ± 0.04	0.11 ± 0.02	1.87 ± 0.30	0.019 ± 0.003	2.89 ± 0.27
C7	1.78 ± 0.03	2.04 ± 0.08	0.59 ± 0.33	0.30 ± 0.14	2.04 ± 0.14	0.025 ± 0.001	3.02 ± 0.29
C8	1.91 ± 0.28	1.89 ± 0.33	0.27 ± 0.06	0.32 ± 0.11	1.61 ± 0.12	0.020 ± 0.002	2.25 ± 0.05
C9	2.13 ± 0.34	2.72 ± 0.03	0.23 ± 0.02	0.25 ± 0.02	1.52 ± 0.01	0.018 ± 0.001	1.43 ± 0.02
平均	1.74 ± 0.23	2.42 ± 0.29	0.32 ± 0.11	0.25 ± 0.14	1.82 ± 0.31	0.018 ± 0.004	2.38 ± 0.67

Mean ± SD

0.005 μg/g (ND-0.014 μg/g)、大陸菸品0.018 ± 0.004 μg /g (0.011-0.025 μg/g)、進口菸品 0.012 ± 0.010 μg/g (ND-0.053 μg/g)；鉛之平均含量(範圍)為國產菸品0.78 ± 0.17 μg/g (0.44-1.01 μg/g)、大陸菸品2.38 ± 0.67 μg/g (1.35-3.02 μg/g)、進口菸品1.24 ± 0.86 μg/g (0.44-3.38 μg/g)。

(二)香菸檢體中重金屬總體平均含量比較
香菸檢體之重金屬含量中，鉻之平均含量為國產菸品(2.58 μg/g)大於進口(2.31 μg/g)大於大陸菸品(1.74 μg/g)；鎳之平均含量為進口菸品(3.39 μg/g)大於國產菸品(3.25 μg/g)大於大陸菸品(2.42 μg/g)；砷之平均含量為大陸菸品(0.32 μg/g)大於進口菸品(0.22 μg/g)大於國產菸品(0.15 μg/g)；硒之平均含量為國產菸品(0.48 μg/g)及進口菸品(0.48 μg/g)大於大陸菸品(0.25 μg/g)；鎘之平均含量為大陸菸品(1.82 μg/g)大於進口菸品(1.05 μg/g)大於國產菸品(0.69 μg/g)；汞之平均含量為大陸菸品(0.018 μg/g)大於進口菸品(0.012 μg/g)大於國產菸品(0.008 μg/g)；鉛之平均含量為大陸菸品(2.38 μg/g)大於進口菸品(1.24 μg/g)大於國產菸品(0.78 μg/g)。結果顯示國產菸品鉻與硒含量較高，進口菸品鎳含量較高，大陸菸品砷、鎘、汞及鉛含量較高。

七、本研究結果與國外文獻調查結果之比較

Yang等學者⁽²¹⁾調查大陸菸品中重金屬含量鎳為2.23 μg/g、鎘為0.18 μg/g及鉛為0.64 μg/g，與本研究所調查之大陸菸品中重金屬含量之結果中鎳含量較為相近(2.42 μg/g)，而鎘(1.82 μg/g)及鉛(2.38 μg/g)則高於Yang等學者之研究，由於菸品種類繁多，來源更是遍及世界各地，因此有差異實屬正常。德國的研究報告⁽²²⁾所測得菸葉中之重金屬含量鎳為5.40 μg/g、鎘為1.89 μg/g及鉛為1.17 μg/g，本研究報告結果所測得之進口菸品重金屬含量(鎳為3.39 μg/g、鎘為1.05 μg/g及鉛為1.24 μg/g)皆較前者低。

結 論

本研究係以密閉式微波消化法前處理檢體並配合感應耦合電漿質譜儀檢測，建立香菸菸葉中重金屬分析方法。其線性方程式之相關係數皆大於0.999，於香菸檢體中添加標準溶液200 ng/g各元素之平均回收率在84.2-110.7%，顯示方法穩定且再現性佳。以建立之方法分析51件菸品檢體，鉻之含量範圍為1.33-4.13 μg/g、鎳之含量範圍為1.60-6.79 μg/g、砷之含量範圍為0.13-0.59 μg/g、硒之含量範圍為0.10-1.20 μg/g、鎘之含量範圍為

表九、進口菸品之重金屬含量

編號	含量(μg/g)						
	鉻	鎳	砷	硒	鎘	汞	鉛
I1	2.24 ± 0.17	4.46 ± 0.33	0.16 ± 0.02	0.41 ± 0.08	0.52 ± 0.03	ND	0.88 ± 0.06
I2	2.01 ± 0.15	4.51 ± 0.50	0.14 ± 0.01	0.67 ± 0.13	0.63 ± 0.09	ND	0.48 ± 0.04
I3	2.31 ± 0.36	2.16 ± 0.04	0.31 ± 0.03	0.43 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.008 ± 0.001	0.55 ± 0.09
I4	2.19 ± 0.25	3.74 ± 0.39	0.15 ± 0.01	1.07 ± 0.04	0.61 ± 0.06	0.012 ± 0.001	0.51 ± 0.06
I5	1.60 ± 0.11	2.83 ± 0.21	0.14 ± 0.04	0.71 ± 0.48	0.88 ± 0.04	0.011 ± 0.001	0.90 ± 0.07
I6	1.33 ± 0.10	2.55 ± 0.41	0.25 ± 0.01	0.26 ± 0.03	1.49 ± 0.09	0.019 ± 0.002	1.53 ± 0.21
I7	2.90 ± 0.23	4.37 ± 0.35	0.34 ± 0.08	0.18 ± 0.08	1.71 ± 0.29	0.015 ± 0.002	3.38 ± 0.58
I8	3.32 ± 0.23	5.50 ± 0.37	0.24 ± 0.02	0.44 ± 0.03	1.31 ± 0.12	0.010 ± 0.002	1.71 ± 0.31
I9	1.67 ± 0.09	2.13 ± 0.12	0.14 ± 0.01	0.51 ± 0.13	0.54 ± 0.04	0.006 ± 0.000	0.69 ± 0.09
I10	1.71 ± 0.40	2.73 ± 0.16	0.27 ± 0.03	0.15 ± 0.05	1.95 ± 0.12	0.017 ± 0.001	2.92 ± 0.24
I11	2.13 ± 0.19	4.25 ± 0.14	0.57 ± 0.31	0.17 ± 0.01	2.40 ± 0.38	0.002 ± 0.001	2.74 ± 0.32
I12	4.13 ± 0.44	6.79 ± 1.2	0.24 ± 0.06	0.29 ± 0.08	0.76 ± 0.08	ND	0.95 ± 0.02
I13	2.37 ± 0.05	3.36 ± 0.22	0.22 ± 0.03	0.49 ± 0.03	1.36 ± 0.26	0.012 ± 0.001	1.25 ± 0.24
I14	2.36 ± 0.11	3.33 ± 0.31	0.31 ± 0.09	0.34 ± 0.10	2.18 ± 0.17	0.053 ± 0.010	1.89 ± 0.05
I15	3.09 ± 0.31	3.89 ± 0.30	0.15 ± 0.04	0.69 ± 0.15	0.42 ± 0.09	0.005 ± 0.002	0.59 ± 0.07
I16	2.61 ± 0.51	3.49 ± 0.84	0.32 ± 0.04	0.51 ± 0.15	1.67 ± 0.38	0.018 ± 0.001	2.04 ± 0.19
I17	2.42 ± 0.28	2.73 ± 0.51	0.20 ± 0.02	0.27 ± 0.02	0.57 ± 0.10	0.019 ± 0.004	0.46 ± 0.06
I18	1.77 ± 0.13	2.37 ± 0.85	0.13 ± 0.01	0.45 ± 0.17	0.48 ± 0.10	0.006 ± 0.001	0.50 ± 0.06
I19	2.23 ± 0.21	2.48 ± 0.39	0.17 ± 0.01	0.59 ± 0.07	0.47 ± 0.02	0.011 ± 0.001	0.52 ± 0.03
I20	1.60 ± 0.37	1.60 ± 0.24	0.13 ± 0.07	0.32 ± 0.03	0.58 ± 0.04	ND	0.50 ± 0.28
I21	2.03 ± 0.40	2.67 ± 0.58	0.13 ± 0.02	0.45 ± 0.06	0.47 ± 0.03	0.007 ± 0.000	0.51 ± 0.10
I22	3.66 ± 0.27	3.60 ± 0.25	0.13 ± 0.02	0.57 ± 0.13	0.53 ± 0.01	0.009 ± 0.001	0.63 ± 0.04
I23	1.58 ± 0.12	2.03 ± 0.08	0.27 ± 0.03	0.32 ± 0.02	1.88 ± 0.24	0.005 ± 0.002	1.52 ± 0.15
I24	2.68 ± 0.12	4.43 ± 0.26	0.30 ± 0.05	1.20 ± 0.20	2.35 ± 0.01	0.024 ± 0.006	2.92 ± 0.78
I25	2.96 ± 0.24	3.42 ± 0.21	0.14 ± 0.04	0.80 ± 0.28	0.94 ± 0.34	0.012 ± 0.003	1.38 ± 0.86
I26	1.52 ± 0.01	2.22 ± 0.23	0.13 ± 0.03	0.31 ± 0.06	0.71 ± 0.16	0.001 ± 0.001	0.63 ± 0.11
I27	2.10 ± 0.54	2.64 ± 0.51	0.17 ± 0.07	0.32 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.013 ± 0.001	0.47 ± 0.13
I28	2.01 ± 0.11	3.36 ± 0.27	0.15 ± 0.02	0.45 ± 0.08	0.50 ± 0.19	0.001 ± 0.001	0.44 ± 0.02
I29	3.38 ± 0.09	6.26 ± 0.62	0.35 ± 0.06	0.49 ± 0.10	1.19 ± 0.07	0.008 ± 0.001	2.02 ± 0.22
I30	1.48 ± 0.24	2.69 ± 0.25	0.18 ± 0.01	0.54 ± 0.17	0.98 ± 0.13	ND	1.26 ± 0.23
I31	2.28 ± 0.14	2.62 ± 0.16	0.30 ± 0.01	0.45 ± 0.02	1.44 ± 0.29	0.020 ± 0.004	1.77 ± 0.31
平均	2.31 ± 0.69	3.39 ± 1.23	0.22 ± 0.10	0.48 ± 0.24	1.05 ± 0.64	0.012 ± 0.010	1.24 ± 0.86

Mean ± SD

0.46-2.42 μg/g、汞之含量範圍為ND-0.053 μg/g、鉛之含量範圍為0.44-3.38 μg/g。菸檢體中重金屬總體平均含量比較結果顯示國產菸品鉻與硒含量較高，進口菸品鎳含量較高，大陸菸品砷、鎘、汞及鉛含量較高。

參考文獻

- 黃登福。2009。新編食品衛生與安全。華格納。臺中市。
- Langard, S. and Norseth, T. 1986. Chromium. Handbook on the Toxicology of Metal, 2nd ed. pp.

- 185-210. Elsevier Sci. Publ., New York, USA.
3. US ATSDR. Top 20 Hazardous Substances [<http://www.atsdr.cdc.gov/cxcx3.html>].
4. US EPA. 2007. Arsenic in drinking water. [<http://www.epa.gov/safewater/arsenic/basicinformation.html>].
5. Xu, S. N., Chen, J. P., Liu, J. P. and Xia, Y. 2009. Efficacy of arsenic trioxide for acute promyelocytic leukemia: a systematic review and meta-analysis. *J. Chinese Integrative Medicine* 7: 801-808.
6. 行政院農業委員會。飼料添加物使用準則。2001.06.29農改字第900040197號修正。
7. ADSTR. 2007. Toxicological Profile for Arsenic. [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs2.html>].
8. WHO. 2009. Water, Sanitation and Hygiene. [http://www.who.int/water_sanitation_health/en].
9. 行政院衛生署。2008。菸品資料申報辦法。97.12.04署授國字第0970700854號。
10. Ross, C. R. and Nelson, O. A. 1934. Arsenic in tobacco smoke. *Am. J. Public Health Nations Health* 24(1): 36-42.
11. WHO Regional Office for Europe. 2000. Air quality guidelines for Europe 2nd Edition.
12. Chen, C. L., Hsu, L. I. Chiou, H. Y. et al. 2004. Ingested arsenic, cigarettes smoking, and lung cancer risk: a follow-up study in arecniasis -endemic area in Taiwan. *JAMA*. 292: 2984-2990.
13. Nava-Acien, A., Umans, J. G., Howard, B. V., Goessler, W., Francesconi, K. A., Crainceanu, C. M., Sibergeld, E. K. and Guallar, E. 2009. Urine arsenic concentrations and species excretion patterns in American Indian communities over 10-year period: the strong heart study. *Environ. Health Perspect.* 117: 1428-1433.
14. Cox, L. A. 2009. Could removing arsenic from tobacco smoke significantly reduce smoker risks of lung cancer? *Risk Anal.* 29: 3-17.
15. 行政院環保署。1998。地面水體分類及水質標準。台北。
16. Langard, S. and Norseth, T. 1986. Chromium. Handbook on the Toxicology of Metal, 2nd ed. pp. 185-210. Elsevier Sci. Publ., New York, USA.
17. US EPA. 1997. Mercury Study Report to Congress Volume 1 : Executive Summary, EPA 452/R-97-003.
18. CODEX STAN 230-2001. Maximum levels for lead. [http://www.fao.org/ag/agn/fv/files/170_LEADENGLISH.PDF].
19. CODEX STAN 193-1995, Rev.3-2007. Codex general standard for contaminants and toxins in foods. [http://www.codexalimentarius.net/download/standards/17/CXS_193e.pdf].
20. 林浩潭、翁憲慎、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業藥物毒物試驗所。臺灣省。
21. ISO. 2006. ISO 8243 Cigarettes-sampling.
22. Yang, G., Li, Z., Shi, H., and Wang, J. 2005. Study on the determination of heavy-metal ions in tobacco and tobacco additives by microwave digestion and HPLC with PAD detection. *J. Anal. Chem.* 60: 480-485.
23. Schneider, G. and Krivan, V. 1993. Multi-elemental analysis of tobacco and smoke condensate by instrumental neutron activation analysis and atomic adsorption spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 53: 87-100.
24. Verma, S., Yadav, S. and Singh, I. 2010. Trace metal concentration in different Indian tobacco products and related health implications. *Food Chem. Toxicol.* 48: 2291-2297.

Investigation of Heavy Metals in Tobaccos

CHE-LUN HSU, SYR-SONG CHEN, WEI-MIN FU, MENG-JIN TSAI AND SU-HSIANG TSENG

Division of Research and Analysis

ABSTRACT

The analytical method for metallic elements in tobacco was developed in order to determine the levels of chromium (Cr), nickel (Ni), arsenic (As), selenium (Se), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb) in tobacco by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion. The internal standards of rhodium (Rh) were selected. The calibration was ranging from 0.1 to 25 ng/mL and the coefficient was greater than 0.999. The recovery studies were performed at 0.2 µg/g spike levels of Cr, Ni, As, Se, Cd, Hg and Pb in tobacco. The average recoveries were in the range of 84.2 to 110.7%. Accuracy of the established method was also validated by analyzing the standard reference materials, NIST 1568a rice flour and NIST 1515 apple leave. Fifty-one tobacco samples were collected from the markets and surveyed with metals: 1.33-4.13 µg/g for Cr, 1.60-6.79 µg/g for Ni, 0.13-0.59 µg/g for As, 0.10-1.20 µg/g for Se, 0.46-2.42 µg/g for Cd, ND-0.053 µg/g for Hg and 0.44-3.38 µg/g for Pb.

Key words: tobacco, heavy metals, ICP/MS