藥物食品檢驗局調查研究年報. 24:325-344 2006 Ann Rept. BFDA Taiwan R.O.C. 24:325-344 2006

台灣地區貝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

第四組

摘 要

本研究建立微波消化法之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以分析鉛(Pb)、鎘(Cd)、鎳(Ni)、鉻(Cr)、錫(Sn)、銅(Cu)及鋅(Zn)等七種重金屬方法;同時依據所建立之方法檢測市售螺貝類檢體100件。牡蠣之標準參考物質(Community Bureau of Reference BCR no.278R 及NIST Standard Reference Material 1566b)以硝酸/過氧化氫消化劑微波消化後,分別以石墨爐式原子吸收光譜儀分析鉛、鎘、鎳、鉻、錫及以火燄式原子吸收光譜儀分析銅、鋅等元素,結果都能符合其標示值。另分別添加鉛(0.50 μg)、鎘(0.25 μg)、鎳(0.75 μg)、鉻(0.75 μg)、錫(2.5 μg)、銅(62.5 μg)及鋅(62.5 μg)等標準品至生鮮牡蠣檢體,進行回收試驗,結果三重複的回收率分別為96.8、96.0、96.0、102.4、81.0、103.1及98.8%,變異係數介於0.5~6.7%。將此方法應用於市售螺貝類檢體100件之檢驗,結果鉛含量總平均值為0.135 μg/g (N.D. ~ 0.343 μg/g);鎘含量總平均值為0.126 μg/g (N.D. ~ 0.701 μg/g);鎳含量總平均值為0.273 μg/g (0.003 ~ 1.091 μg/g);鉻含量總平均值為0.174 μg/g (0.006 ~ 0.625 μg/g);錫含量總平均值為0.051 μg/g (N.D ~ 0.373 μg/g);銅含量總平均值為49.6 μg/g (0.1 ~ 348.2 μg/g);鋅含量總平均值為106.1 μg/g (4.6 ~ 580.9 μg/g)。

關鍵詞:石墨爐式原子吸收光譜儀(Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer, GFAAS)、火燄式原子吸收光譜儀(Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, FLAAS)、貝類(shellfish)

前言

台灣地區居民攝食受污染的海鮮是人體暴露到重金屬的一個重要途徑^(1,2),而牡蠣及其他海鮮(例如吳郭魚、鮪魚與蝦類)則是台灣相當普遍的海產,依1994年農委會所調查台灣主要生產的十一種海產之生產量及價值統計中,牡蠣列於前十名,而且是其中唯一的貝類⁽²⁾,由此可以想像到牡蠣在台灣受到

相當多消費者的歡迎。而在台灣西部沿海地區是牡蠣主要的出產區,因此推論食用沿海地區的牡蠣消費者,是暴露到重金屬的高風險消費族群⁽³⁾。

貝類棲生於固定的水域,可累積化學污染物質,如重金屬、農藥及石油碳氫化合物,累積倍率高達千倍或萬倍⁽⁴⁾。因此存於天然環境中的元素,極易由食物鏈關係而蓄積在貝類體內⁽⁵⁾。由於貝類具有蓄積各種元素之

能力,這些元素最後在貝類體內之含量常為水中含量之數千倍至數萬倍,特別是重金屬元素⁶⁰,尤其是軟體動物中的雙殼貝類更能從周遭環境中濃縮重金屬⁷⁷。

臺灣地區,近年常有工廠排放水造成水產養殖巨額損失之報導⁽⁵⁾,如一九八六年元月 茄定海域養殖之牡蠣,發生綠變,隨即於當年四月,牡蠣大量死亡,依當時資料分析,顯示致使牡蠣綠變之因素,為二仁溪之銅污染⁽⁸⁾。

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』(9)。鉛廣 泛存在食物當中,海洋生物也不例外(10);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(11)。攝食大量 **鎘會引起急性中毒**,症狀為流涎、腹痛、腹 瀉、量眩等。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(11)。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(12)。鉻在自然界主要以三價鉻存於礦物 中(13),生物體及食物中之鉻為三價鉻,而六 價鉻具高毒性(13),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(14)。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(11)。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 (15)。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

因此本計畫之研究目的係為了解市售 牡蠣及其他可食用螺貝類中重金屬的含量問題。鑑於國人喜食牡蠣及台灣西部海岸曾傳 出之「綠牡蠣事件」,故針對盛產牡蠣的區域增加抽驗比例,期能逐步建立海產品等重 金屬含量的資料庫,以因應本國加入WTO後相關食品法規的制定及國際間食品貿易的頻繁互動。

另本局以往檢驗重金屬相關業務,均以 乾式碳化灰化法來消化食品檢體,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,將會延長消化的時間; 也因此容易增加欲分析物的揮發性逸散,而 日更會有外界污染的風險存在(16,17)。微波為電 磁波的一種,當微波照射至具水溶液時,水 分子及水中的離子在電磁場方向急速變換的 過程中, 因分子轉動或離子移動間急遽的碰 撞產生高溫,而使得溶液中的物質快速地被 加熱分解(18)。因微波消化具有快速的優點, 目前已成為實驗室中被廣泛應用的前處理技 術(19,20)。因此本計畫首先將建立以微波消化 法來前處理螺貝類檢體, 並探討以石墨爐式 原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀測 定檢液中的重金屬含量等分析方法; 同時並 擬探討標準曲線、 回收試驗及標準參考物質 的確認。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螺貝類檢體100 件,分析重金屬鉛(Pb)、鎘(Cd)、鎳(Ni)、鉻 (Cr)、銅(Cu)、鋅(Zn)及錫(Sn)等重金屬之含 量,希望能提供國內有關分析螺貝類重金屬 含量的另一種選擇方法,調查結果部份更可 提供行政院衛生署及消費民眾參考。

材料與方法

一、檢體來源

本研究所使用之檢體係91年4月至91年10 月間購自各魚市、超市、傳統市場及攤販之 生鮮螺貝類。

二、試藥

(一)標準品

鉛(Lead)標準品(1000 μg/mL)、鎘

(Cadmium)標準品(1000 μg/mL)、 鎳(Nickel)標準品(1000 μg/mL)、鉻 (Chromium)標準品(1000 μg/mL)、錫 (Tin)標準品(1000 μg/mL)、銅(Copper)標 準品(1000 μg/mL)均採用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。

(二) 溶劑與試藥:

- 1. 硝酸(nitric acid)、基質修飾劑(磷酸二 氫銨0.05 mg/mL、硝酸鎂0.003 mg/mL 或0.015 mg/mL、鈀溶液0.005 mg/mL) 均採用重金屬超微量級,過氧化氫採 用試藥特級,均購自德國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)
 - (1) 魚肉粉(dogfish muscle): DORM-2, 加拿大National Research Council Canada (NRCC)產品。
 - (2) 魚肝粉(dogfish liver): DOLT-2, 加拿大National Research Council Canada (NRCC)產品。
 - (3) 蚵粉(oyster tissue): 1566b,美國National Institute Standards and Technology (NIST)產品。
 - (4) 貽貝粉(mussel tissue): 278R, 歐盟(Commission of the European Communities)之 Community Bureau of Reference (BCR)產品。

(三) 器具:

1.50 mL瓷製坩堝、25 mL及100 mL之容 量瓶、漏斗、微波消化管均為派勒克 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

- (一) 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。
- (二)火燄式原子吸收光譜儀(Flame Atomic Absorption Spectrophotometer): 日本Hitach 公司產品。
- (三) 恆溫箱: Memmert, Germany。
- 四 加熱板: Schott SLK2, Germany。
- (五) 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、實驗溶液之調製

(一)標準原液

分別精確量取含鉛、鎘、鎳、鉻、錫、銅及鋅1000 mg/L之標準品,以0.05 N硝酸溶液定容至100 mL,作為標準原液(10μg/mL)。

二)標準溶液

分別精確量取上述各標準原液,以0.05 N硝酸溶液稀釋定容成適當之標準溶 液,臨用時調製。

五、試驗方法

(一) 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、錦2 ng/mL、鎳25 ng/mL、鉻10 ng/ mL及錫100 ng/mL之標準溶液,取20 μL 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,如表一所示。

(二) 標準曲線之製作

將含10、20、30、40、50 ng/mL之鉛標 準溶液, 0.5、1.0、1.5、2.0 ng/mL 編標 準溶液,5、10、15、20、25 ng/mL之鎳 標準溶液,2、4、6、8、10 ng/mL鉻標 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 於鉛為283.3 nm, 鎘為228.8 nm, 鎳為 232.0 nm, 鉻為357.9 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0.2、 0.5、1.0 mg/mL之銅標準溶液及0.2、 0.5、1.0 mg/mL之鋅標準溶液以火燄式 原子吸收光譜儀分別於銅為324.8 nm, 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。

六、檢液之製備

(一) 微波消化法

取均質後檢體約2.5 g,精確稱定置入微 波消化管中,加硝酸5 mL及過氧化氫2 mL,放置過夜,再以微波消化器消化檢 體至呈淡黃色透明澄清,放冷,移入25 mL容量瓶中。以每次約5 mL去離子水 清洗消化管內壁,洗入容量瓶,重覆清洗二次,最後以去離子水精確定容至25

$mL \circ$

(二) 水分之測定

取均質後檢體約5g,精確稱定置於預經乾燥恆量之稱量瓶中,放入恆溫箱105℃16小時後,將稱量瓶蓋妥移入乾燥器中放冷,約30分鐘後,稱量,再將稱量瓶移入恆溫箱乾燥1小時,依上述稱量步驟,直至恆量為止。

七、儀器偵測極限(IDL)及方法偵測極限之評估 (MDL)^{[21)}

(一) 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,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(IDL)。

仁)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(MDL)。

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

台灣地區貝類重金屬含量分析方法探討及資料之建立

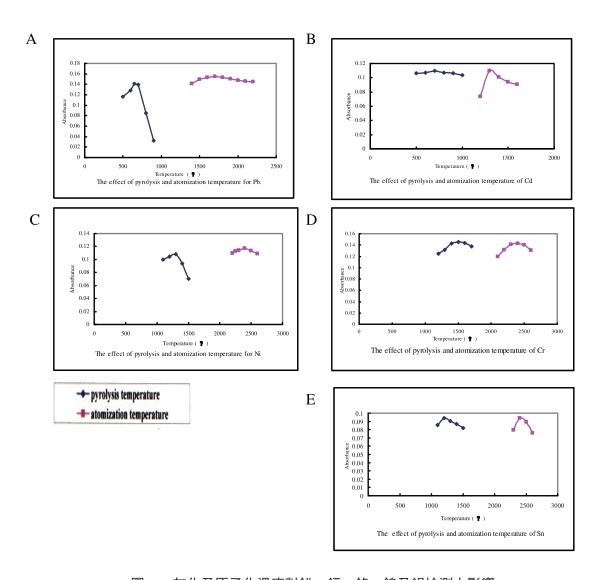
式加熱少量之樣品($20 \mu L$),依乾燥、灰化之步驟除去樣品中可能影響讀值背景之基質成分,而在原子化的步驟進行測量 $^{(22)}$ 。參考陳等學者 $^{(22)}$ 、Almeida 和 Lima $^{(23)}$ 、Gawalko et al. $^{(24)}$ 、Yaru et al. $^{(25)}$ 、Vaidya 和Rantala $^{(17)}$ 等操作條件,分別設定石墨爐式原子吸收光譜

儀分析鉛、鎘、鎳、鉻及錫等的乾燥、熱裂解、原子化及清潔等溫度及儀器參數條件(如表一),最適之灰化及原子化溫度則如圖一所示。

二、標準曲線

表一、石墨爐式原子吸收光譜儀之Pb, Cd, Ni, Cr and Sn操作條件

Element	Parameter	Temp.°C	Time	(sec)	Gas Flow
		•	Ramp	Hold	(mL/min)
	Drying 1	110	1	30	250
	Drying 2	130	15	30	250
Pb	Drying 3	450	10	20	250
	Pyrolysis	650	10	20	250
	Atomization	1600	0	5	0
	Clean Out	2450	1	3	250
	Drying 1	110	1	30	250
	Drying 2	130	15	30	250
Cd	Pyrolysis	700	10	15	250
	Atomization	1500	0	5	0
	Clean Out	2450	1	3	250
	Drying 1	110	1	30	250
	Drying 2	130	15	30	250
Ni	Drying 3	450	10	20	250
	Pyrolysis	1300	10	20	250
	Atomization	2400	0	5	0
	Clean Out	2450	1	3	250
	Drying 1	120	10	20	250
	Drying 2	400	15	30	250
Cr	Pyrolysis	1500	10	20	250
	Atomization	2400	0	5	0
	Clean Out	2600	1	3	250
	Drying 1	110	1	30	250
	Drying 2	130	15	30	250
Sn	Pyrolysis	1200	10	20	250
	Atomization	2400	0	5	0
	Clean Out	2450	1	3	250



圖一、灰化及原子化溫度對鉛、鎘、鉻、鎳及錫檢測之影響

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,七種重金屬標準曲線之線性迴歸方程式如表二所示,鉛、鎘、鎳、鉻及錫之標準曲線相關係數(R²)介於0.9990~0.9996之間,銅及鋅之標準曲線相關係數(R²)則為0.9936及0.9928,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。

三、檢體前處理之探討

(一) 微波消化法及試劑選用 Chen等(16)學者以微波消化分析食用油 脂的砷含量時曾比較硫酸、硫酸/硝酸

表二、以石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄 式原子吸收光譜儀分析七種金屬元 素之線性關係

Element	Slope	Intercept	r ²
Analyzed by GFAAS			
Pb	0.0025	0.0014	0.9995
Cd	0.0514	0.0021	0.9996
Ni	0.0046	0.0033	0.9990
Cr	0.0132	0.0036	0.9993
Sn	0.0007	0.0008	0.9996
Analyzed by FLAAS			
Cu	0.1428	0.0059	0.9936
Zn	0.1436	0.0054	0.9928

(10 mL:5 mL)及硫酸/硝酸(5 mL:10 mL)等消化劑對食品檢體酸消化處理的效果,經實驗結果發現硫酸消化液的效果不佳,作用時間長;而硫酸/硝酸(5 mL:10 mL)易有突沸的情形。Vaidya和Rantala⁽¹⁷⁾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,因此他們使用硝酸當消化劑。Yaru等⁽²⁵⁾學者則是使用5 mL的硝酸和1 mL的過氧化氫來分解牡蠣等生物組織,效果不錯。因此本計畫亦採硝酸和過氧化氫之混合消化劑,並參考Chen⁽¹⁶⁾及Vaidya 和Rantala⁽¹⁷⁾等學者之消化程式,設定微波消化程式如表三所示。

二)添加回收試驗

取均質後之牡蠣檢體約2.5 g,精確稱定同時添加鉛 $(0.50 \mu g)$ 、鎘 $(0.25 \mu g)$ 、鎳 $(0.75 \mu g)$ 、鉻 $(0.75 \mu g)$ 、鉻 $(0.75 \mu g)$ 、鈉

表三、微波消化程式

•	Step	Reagent	Vol. (mL)	Operating programs
	1	HNO_3	5	25 W, 10 min;
	1	H_2O_2	2	50 W, 20 min
	2	HNO_3	2	25 W, 10 min; 50 W, 20 min
	3	H_2O_2	2	25 W, 10 min; 50 W, 20 min

(62.5 μg)及鋅(62.5 μg)等七種標準品,以前述建立之微波消化方法分解後,分別再以石墨爐式原子吸收光譜儀及火燄式原子吸收光譜儀檢測。結果鉛、鑷、鎳、鉻、錫、銅、鋅的三重覆回收試驗,百分率(%)分別為96.8、96.0、96.0、102.4、81.0、103.1及98.8,其變異係數為0.5~6.7%,顯示本方法穩定且再現性佳,如表四所示。

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

表四、牡蠣檢體中添加鉛鎘、鉻、鎳、 錫、銅及鋅標準品之回收率

Elements	Added (µg) ^a	Recovery (%) ^b
Pb	0.50	96.8 (3.1)
Cd	0.25	96.0 (6.4) ^c
Ni	0.75	96.0 (4.8)
Cr	0.75	102.4 (0.5)
Sn	2.5	81.0(1.1)
Cu	62.5	103.1 (0.8)
Zn	62.5	98.8 (6.7)

a: spike level in 2.5 g oyster sample

b: average of triplicate

c: value in the parenthesis is coefficient of variation (%)

Sample	Elements	Certified values (mg/kg)	Determined values (mg/kg)	CV%
	Pb	2.00 (0.04) ^a	$1.99^{\rm b}\pm 0.09^{\rm c}$	4.3
CRM (BCR 278R)	Cd	0.348 (0.007)	0.358 ± 0.006	1.5
	Cr	0.78 (0.06)	0.72 ± 0.03	3.6
(BCR 276R)	Cu	9.45 (0.13)	8.85 ± 0.14	1.6
	Zn	83.1 (1.7)	80.63 ± 1.12	1.4
	Cd	2.48 ± 0.08	2.45 ± 0.03	1.2
SRM (NIST 1566b)	Ni	1.04 ± 0.09	1.09 ± 0.08	7.2
	Cu	71.6 ± 1.6	72.0 ± 0.8	1.1
	Zn	1424 ± 46	1434 ± 15	1.0

表五、標準參考物質中之重金屬含量分析

微波和分析過程的品管監控是藉由標準 參考物質的分析確定,因為牡蠣的標準 參考物質取得不容易,而且其中已經確 認(certified)的分析元素並不完全包括本 計畫擬研究探討的七種重金屬元素,其 中NIST 1566b分析元素不包括鉻和錫, BCR 278R所分析的元素不含鎳和錫。除 了錫元素外,可藉由NIST 1566b和BCR 278R兩種標準參考物質交叉確認。標 準參考物質的回收率均能符合標示值, 變異係數為1.1~7.2%,如表五所示。 NRCC DOLT-2中的錫測定值僅具參考 用,因此錫元素則藉由添加回收試驗加 以確認。本局現有的微波消化器是屬於 三孔式開放聚焦微波消化器,每批次僅 能分析三件檢體。為確實品管的監控, 每二批次必有一件空白值的確認。每分 析二十件檢體,同時再以標準參考物質 的確認。

四 儀器偵測極限(IDL)及方法偵測極限 (MDL)

以石墨爐式原子吸收光譜儀取得鉛、

镉、鎳、鉻及錫等及以火燄式原子吸收 光譜儀求得銅及鋅儀器偵測極限分別 為:鉛為0.7 μg/L、鎘為0.1 μg/L、鎳為 1.1 μg/L、鉻為0.9 μg/L、錫為5.7 μg/L、 銅為13 μg/L及鋅為18 μg/L。如表六所 示。而依據本方法操作所測得之方法 偵測極限,結果鉛為0.004 μg/g、鎘為 0.001 μg/g、鎳為0.002 μg/g、鉻為0.007 μg/g、錫為0.004 μg/g、銅為0.05 μg/g及 鋅為0.02 μg/g,如表六所示。

四、市售螺貝類之含量調查

(一) 螺貝類中重金屬含量之總平均值

本計畫自民國九十一年四月至十月於台灣省各超級市場、傳統市場及攤販購買100件螺貝類檢體,其中雙殼綱之貝類85件、腹足綱之螺類14件及掘足綱貝類1件(如表七)。結果鉛含量總平均值為0.135 μg/g (N.D. ~ 0.343 μg/g);錦含量總平均值為0.126 μg/g (N.D. ~ 0.701 μg/g);鎳含量總平均值為0.273 μg/g (0.003~1.091 μg/g);鉻含量總平均值為0.174

a: value in the parenthesis is uncertainty

b: average of triplicate

c: value is expressed as standard deviation.

表六、鉛、鎘、鉻、鎳、錫、銅及鋅之儀 器偵測極限及方法偵測極限

Elements	IDL (μg/mL)	MDL ($\mu g/g$)
Pb	0.0007	0.004
Cd	0.0001	0.001
Ni	0.0011	0.002
Cr	0.0009	0.007
Sn	0.0057	0.004
Cu	0.013	0.05
Zn	0.018	0.02

表七、貝類之分類及名稱

種類	件數	檢體名稱
雙殼綱貝類 (Bivalvia)	85	牡蠣(64)、生蠔(1)、海瓜子(4)、淡菜(1)、干貝(2)、雙貝(1)、扇貝(2),文蛤(7)、竹蟶(1)、鮑妃蛤肉(2)
腹足綱螺類 (Gastropoda)	14	雪螺(3)、鐘螺(1)、鳳螺(3)、肉螺(2)九孔(2)、白香螺(1)、花螺(1)、金葉珠螺(1)
掘足綱貝類 (Scaphopoda)	1	象牙貝(1)
合計	100	

 μ g/g (0.006 ~ 0.625 μ g/g);錫含量總平均值為0.051 μ g/g (N.D ~ 0.373 μ g/g);銅含量總平均值為49.6 μ g/g (0.1 ~ 348.2 μ g/g);鋅含量總平均值為106.1 μ g/g (4.6 ~ 580.9 μ g/g)(鮮重計)。若以水分含量換算成乾重則鉛之總平均值為0.912 μ g/g (N.D. ~ 2.357 μ g/g)、鎘為0.807 μ g/

g (N.D. ~ 3.786 μ g/g)、鎳為1.684 μ g/g (0.013 ~ 6.482 μ g/g)、鉻為1.192 μ g/g (0.034 ~ 6.831 μ g/g)、錫為0.359 μ g/g (N.D. ~ 1.923 μ g/g)、銅為323.0 μ g/g (0.7 ~ 3053.4 μ g/g)及鋅為706.4 μ g/g (27.42 ~ 2902.3 μ g/g)。

85件的雙殼綱貝類中,檢驗65件牡蠣, 鉛之平均含量為0.161 µg/g、鎘平均含 量為0.134 μg/g、鎳平均含量為0.275 μg/ g、鉻平均含量為0.228 μg/g、錫平均含 量為0.064 μg/g、銅平均含量為75.0 μg/g 及鋅平均含量為154.3 μg/g;其他雙殼綱 貝類之鉛平均含量為0.106 μg/g、鎘為 0.126 μg/g、鎳為0.327 μg/g、鉻為0.078 μg/g、錫為0.039 μg/g、銅為1.5 μg/g及 鋅為16.9 μg/g;腹足綱螺類平均含量為 0.063 μg/g、鎘平均含量為0.097 μg/g、 鎮平均含量為0.200 μg/g、鉻平均含量為 0.073 μg/g、錫平均含量為0.014 μg/g、 銅平均含量為3.6 µg/g及鋅平均含量為 17.4 μg/g; 掘足綱一件鉛含量為0.061 μg/g、鎘為未檢出、鎳為0.076 μg/g、 鉻為0.044 μg/g、錫為未檢出、銅為2.1 μg/g及鋅為5.9 μg/g, 鮮重部份如表八; 乾重部份則以表九所示。

100 件螺貝類檢體的鉛、鎘、鎳、鉻及錫的含量偏低,最高值均低於1.000 μ g/g,僅有一件文蛤其鎳含量最高為1.091 μ g/g。惟銅、鋅的平均含量則以雙殼綱的牡蠣中75.0 μ g/g及154.3 μ g/g為最高。銅、鋅所檢測得的最高值分別是348.2 μ g/g及580.9 μ g/g,亦落在雙殼綱的牡蠣部份,因此可知有某部份的牡蠣檢體確有含量銅、鋅較高的現象。

(二) 依含量分佈之比較

雙殼綱之牡蠣因件數多,含量差距頗大,65件牡蠣中鉛、鎘、鎳、鉻、錫、 銅及鋅之檢出含量件數百分率分佈情形

表八、螺貝類中之重金屬含量(以鮮重計)

Variety	No.			Amount	$(\mu g/g)$			
		Pb	Cd	Ni	Cr	Sn	Cu	Zn
Bivalvia	65 (oyster)	0.161 ^a ±0.070b 0.012~0.343	0.134±0.087 0.014~0.439	0.275±0.159 0.094~0.730	0.228±0.148 0.021~0.625	0.064±0.056 0.011~0.361	75.0±91.8 1.1~348.2	154.3±94.8 15.9~580.9
	20 (others)	0.106±0.081 N.D. ^c ~0.272	0.126±0.183 N.D.~0.701	0.327±0.269 0.026~1.091	0.078±0.100 0.014~0.437	0.039±0.105 N.D.~0.373	1.5±1.0 0.1~4.2	16.9±11.6 4.6~61.0
Gastropoda	14	0.063±0.048 0.008~0.198	0.097±0.163 N.D.~0.538	0.200±0.267 0.003~0.892	0.073±0.097 0.006~0.310	0.014±0.029 N.D.~0.076	3.6±2.1 1.1~9.4	17.4±15.7 6.6~60.2
Scaphopoda	1	0.061	N.D.	0.076	0.044	N.D.	2.1	5.9
Total	100	0.135±0.078 N.D.~0.343	0.126±0.123 N.D.~0.701	0.273±0.204 0.003~1.091	0.174±0.149 0.006~0.625	0.051±0.068 N.D.~0.373	49.6±81.6 0.1~348.2	106.1±101.0 4.6~580.9

a: average

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

表九、螺貝類中之重金屬含量(以乾重計)

Variety	No.			Amount	$(\mu g/g)$			
		Pb	Cd	Ni	Cr	Sn	Cu	Zn
Bivalvia	65 (oyster)	$1.148^{a} \pm 0.572^{b} \\ 0.071 \sim 2.357$	0.921±0.647 0.164~2.710	1.792±0.891 0.734~4.603	1.622±1.219 0.087~6.831	0.472±0.408 0.053~1.852	489.8±626.3 5.3~3053.4	1031.5±547.8 79.8~2902.3
	20 (others)	0.564±0.382 N.D. ^c ~1.262	0.712±1.010 N.D.~3.786	1.812±1.554 0.154~6.482	0.423±0.562 0.073~2.593	0.186±0.505 N.D.~1.923	9.2±6.3 0.7~24.9	110.4±138.7 27.5~686.3
Gastropoda	14	0.355±0.269 0.045~1.041	0.469±0.723 N.D.~2.193	1.090±1.348 0.013~4.431	0.364 ± 0.446 $0.034 \sim 1.540$	0.106±0.210 N.D~0.541	19.1±9.5 5.8~46.9	96.5±102.0 39.3~427.9
Scaphopoda	1	0.335	N.D.	0.417	0.243	N.D.	11.6	32.6
Total	100	0.912±0.598 N.D.~2.357	0.807±0.754 N.D.~3.786	1.684±1.137 0.013~6.482	1.192±1.181 0.034~6.831	0.359±0.433 N.D.~1.923	323.0±553.0 0.7~3053.4	706.4±630.4 27.5~2902.3

a: average

b: value is expressed as standard deviation.

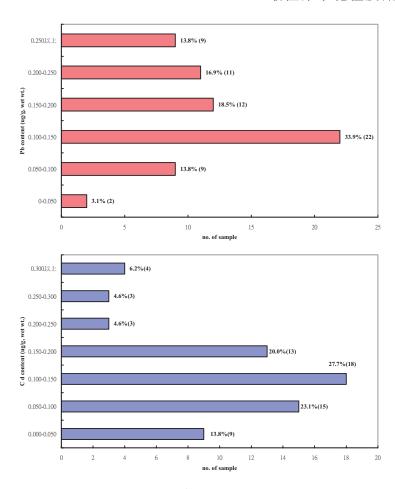
c: N.D. means not detected.

如圖二、圖三及圖四所示。鉛、鎘、 鎳、鉻、錫、銅及鋅之檢出含量件數 百分率分佈情形,分別以 $0.100\sim0.150$ μ g/g區間(22件)、 $0.100\sim0.150$ μ g/g區間(18件) $0.100\sim0.200$ μ g/g區間(25件)、 $0.200\sim0.300$ μ g/g區間(21件)、 $0.000\sim0.050$ μ g/g區間(33件)、 $0\sim50$ μ g/g區間(36件)及50-100 μ g/g區間(19件)為最高, 各佔牡蠣整體件數的33.9%、27.7%、 38.4%、32.3%、50.8%、55.4%、 29.2%。

五、本研究建立之檢驗方法與相關文獻之比 較

(一) 石墨爐式原子吸收光譜儀最適操作條件 之探討

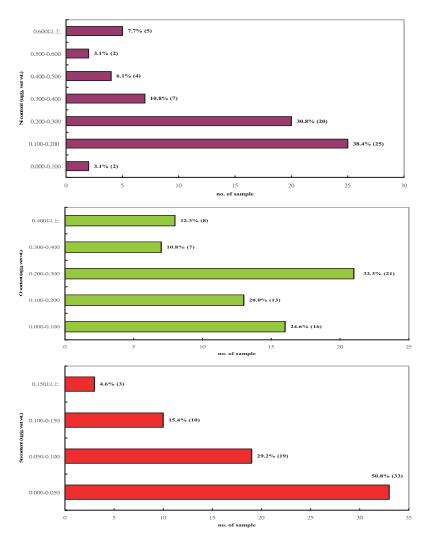
Yaru 等⁽²⁵⁾學者以無壓力半開放式(non-pressurized semi-closed)的微波消化方式前處理魚肉粉、肝腎粉和牡蠣粉等生物組織,並再以Zeeman graphite furnace AAS分析檢液。他們提出鉛最佳灰化溫度為 500° C,銅為 850° C;最佳原子化溫度鉛為 1500° C,鍋為



圖二、牡蠣中鉛及鎘之含量分佈情形

1200℃,銅為1800℃。本研究方法所探討得到之最佳灰化溫度鉛為650℃,鎘為700℃,鎳為1300℃,鉻為1500℃;最佳原子化溫度鉛為1600℃,鎘為1500℃,鎳為2400℃,鉻為2400℃。鉛、鎘的原子化溫度並無很大的差異,惟Yaru 等 $^{(25)}$ 學者報告中鎘的灰化溫度(300℃)偏低,300℃是否足夠灰化所有

生物檢體中的有機成份,是很有爭議的。本研究方法所探討鎘之熱裂解溫度是700°C,由吸光譜圖可以看出灰化程度完全,波峰形狀對稱完美。而且在分析項目方面,本計畫共探討了七種元素,分析元素項目較Yaru等學者的多。因為生物體中銅、鋅的濃度較高,因此銅及鋅改由火燄式原子吸收光譜儀分

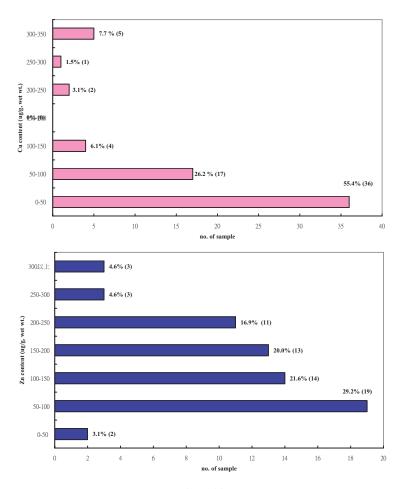


圖三、牡蠣中鎳、鉻及錫之含量分佈情形

析,以避免大量的稀釋步驟影響準確度。Vaidya和Rantala⁽¹⁷⁾比較探討乾式灰化和微波消化前處理牡蠣檢體的報告中也指出石墨爐式原子吸收光譜儀分析重金屬含量較低的檢體時可以有很好的品質控制,也因此他們分析銅、鋅的項目時是選用火燄式原子吸收光譜儀。

(二) 最低偵測極限之比較

Yaru 等⁽²⁵⁾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 g/g、鉛0.3 μg/L及0.010 μg/g、鋅0.02 μg/g及0.05 μg/g。 Hunter等人⁽²⁶⁾分析夏威夷Kaneohe海灣的牡蠣之重金屬含量,分析儀器亦使用石墨爐式原子吸收光譜儀,其偵測極限(Detection limits)分別為鎘0.008 μg/g及鉻0.03 μg/g、銅0.04 μg/g、鉛0.1 μg/g及鋅0.4 μg/g,不過該文獻並未述及偵測極限的方法。本研究則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



圖四、牡蠣中銅及鋅之含量分佈情形

複雜性和回收狀況一併納入考量。

(三) 國外文獻調查結果之比較

本研究之100 件螺貝類檢體的鉛、鎘、 線、鉻及錫的含量偏低,僅有一件文蛤 其鎳含量最高為1.091 μg/g。但與1996年 美國Capar 及Yess⁽³⁰⁾學者所做的研究結 果比較,本研究中所測得最高值鎳1.091 μg/g,仍低於Capar 及Yess所測得的硬 殼貝介類中的鎳平均含量1.4 mg/kg, 因此並無污染之虞。本研究中65件牡蠣 中的銅平均含量為489.8 μg/g和鋅平均 含量1031.5 μg/g(乾重計),較Hunter等⁽²⁸⁾ 學者於1995年調查夏威夷的Kaneohe灣 Makani Kai Marina區的牡蠣銅、鋅分析 結果平均值522.33 μg/g及1211.27 μg/g為 低;但較Kaneohe灣的其他地區為高。 比較近年來其他國家所調查的螺貝類檢 體的重金屬含量數值如表十。

(四)國內文獻調查結果之比較 本局於民國七十五年十月至七十六年 六月間,自台灣地區沿海各貝類養殖 場及零售市場抽購貝類檢體共計350

表十、本研究結果與其他國家牡蠣中重金屬含量之研究結果比較

Country	Sampling site	Cd (µg/g)	Cr (µg/g)	Pb (μg/g)	Cu (µg/g)	Zn (µg/g)	Reference
Haiwaii,	Marine base	0.61 ± 0.05^2	2.57 ± 0.49	0.60 ± 0.11	165.20± 13.86	854.46± 98.93	Hunter et al., 1995
U.S.A.	Kaneohe Stream	0.54 ± 0.04	10.01 ± 2.47	0.99 ± 0.09	335.43 ± 35.25	544.60± 43.03	Hunter <i>et al.</i> , 1995
	Makani Kai Marina	0.61 ± 0.03	6.47 ± 2.02	1.76 ± 0.57	$522.33 \pm \\ 45.81$	1211.27± 56.34	Hunter <i>et al.</i> , 1995
	Lilipuna Pier	0.57 ± 0.02	4.42±1.22	0.43 ± 0.02	244.86± 33.41	591.55± 74.53	Hunter et al., 1995
	Waikane Stream	0.69 ± 0.11	2.03 ± 0.21	0.10 ± 0.06	333.75± 87.02	600.94± 155.14	Hunter et al., 1995
Spain	Atlantic ocean and Mediterranean sea	0.228^{1}	0.09	3.14	51.85	_	Schuhmacher & Domingo, 1996
	Atlantic ocean and Mediterranean sea	$0.4-3.2^2$	0.2-1.0	0.02-41.4	24-345	_	Schuhmacher & Domingo, 1996
U.S.A.	Eastern Coast	0.51 ± 0.31^{1}	0.72 ± 1.8	0.11 ± 0.13	31 ± 30	420 ± 290	Capar & Yess, 1996
	Pacific Coast	1.1 ± 0.6	0.33 ± 0.26	0.06 ± 0.04	17 ± 14	142±60	Capar & Yess, 1996
Taiwan, R.O.C	Markets	$0.921^2 \pm 0.647$	1.622± 1.219	1.148 ± 0.572	489.8 ± 626.3	1031.5± 547.8	In This Study

^{1:} wet basis; 2: dry basis.

台灣地區貝類重金屬含量分析方法探討及資料之建立

件,其中包括西施貝57件、文蛤76 件、蛤蜊及蜆101件、牡蠣116件⁽²⁹⁾。 結果牡蠣方面,鉛平均含量為0.909 ppm(0.120~3.033 ppm), 鎘平均含量為 0.274 ppm(0.067~0.641 ppm), 銅平均含 量為35.808 ppm(1.358~70.500 ppm)(均以 鮮重計)。本計畫牡蠣的鉛之平均含量為 0.161 μg/g(0.012~0.343 μg/g)、鎘平均含 量為0.134 μg/g(0.014~0.439 μg/g)、銅平 均含量為75.0 ug/g(1.10~348.2 ug/g);其 他雙殼綱貝類的鉛平均含量為0.106 ug/ g(N.D. ~0.272 μg/g)、鎘平均含量為0.126 μg/g(N.D.~0.701 μg/g)、銅平均含量為1.5 μg/g(0.1~4.2 μg/g)。如表十一所示。以 銅平均含量值而言,於15年間平均含量 約增加39.2 ug/g,顯而易見西部沿海的 牡蠣銅含量確有略為增加的現象, 應擬 定監控方案,防止污染的情況惡化。 Han等⁽²⁶⁾學者於1998年調查香山、鹿 港、布袋、安平、澎湖及馬祖等地

六、安全性評估

本研究方法所測得100件螺貝類檢體中鉛、鍋、鎳、鉻及錫之最高值均小於1.0 ppm(僅有一件含鎳1.0 ppm),即使經常攝食,也不致於嚴重危害人體健康。惟某些牡蠣中銅、鋅的含量較高,銅平均含量為49.6 μg/g (0.1~348.2 μg/g);鋅平均含量為106.1 μg/g

表十一、七十五年度台灣地區養殖貝類重金屬含量之調查與本研究計畫結果之比較(以鮮重計)

種類	件數	鉛 (ppm)	鎘 (ppm)	銅 (ppm)
七十五年度計畫				
西施貝	57	0.605 (0.047-1.266)	0.128 (0.024-0.272)	1.709 (0.283-9.198)
文蛤	76	0.757 (0.031-1.906)	0.209 (0.026-0.579)	1.388 (0.440-4.703)
蛤蜊及蜆	101	0.700 (0.064-1.406)	0.164 (0.039-0.346)	4.339 (1.451-9.693)
牡蠣	116	0.909 (0.120-3.033)	0.274 (0.067-0.641)	35.808 (1.358-70.500)
九十一年度計畫				
牡蠣	65	0.161 (0.012-0.343)	0.134 (0.014-0.439)	75.0 (1.10-348.2)
其他雙殼綱貝類	20	0.106 (N.D0.272)	0.126 (N.D0.701)	1.5 (0.1-4.2)

 $(4.6 \sim 580.9 \, \mu g/g) \circ$

銅是人體必須的金屬元素,攝取量不足和攝取量太高都有可能對人體造成影響⁽³¹⁾。為符合營養的需要,由膳食中獲得銅大概為每日2~3 mg⁽³²⁾。由最近的膳食調查發現歐洲和美國等地區的人民由食物中攝取得銅的含量遠低於建議值 ⁽³¹⁾。世界衛生組織(WHO)則建議每人每日可容許攝食量(acceptable range of oral intake, AROI)⁽³³⁾的下限(lower limit)為20 μ g/kg body weight/day,上限(upper limit)大約 \hbar 2~3 mg/day。

然而每日攝食銅2~3 mg這樣的數值又可能對乾燥不毛之地的族群而言太高了。因為沙漠等乾燥地區,可能會因為居民飲用含有較高銅含量的水,而超過每日2~3 mg的攝食量⁽³²⁾。雖然目前並無任何資訊顯示這些地區的居民有身體不適的不良反應,事實上是,再怎麼明確AROI的上限值都無法確實適用於全世界各地區的居民⁽³¹⁾。因此26屆FAO/WHO聯合食品添加物專家委員會(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)評估,暫訂每日最大攝取容許量(Provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI)為0.05~0.5 mg/kg bw⁽³⁴⁾。如以60公斤體重計算,則每人每日由各種來源之銅最大攝取容許量為3~30 mg。

依據漁業署90年台灣省魚產品中牡蠣年產量16841公噸⁽³⁵⁾,而依據90年內政部的統計全台灣人口共有22,405,568人⁽³⁶⁾,因此可以換算得每人每日可能攝食之牡蠣為2.0 g。本研究結果中最高量的銅348.2 μg/g,乘以國人每日牡蠣平均攝食量,計算平均每人每日最高攝得銅含量為0.7 mg,均符合AROI及PMTDI之建議。

鋅的毒性很低,依據聯合國化學安全組織 (International Programme on Chemical Safety, IPCS) 提到牡蠣是鋅的重要補充來源,其最高含量可達到1000 ppm⁽³⁷⁾。而本研究所測得之

最高鋅含量僅為580.9 µg/g,合乎牡蠣中應該存有的鋅含量值。JEFCA暫訂鋅之每日最大攝取容許量為0.3~1 mg/kg bw⁽³⁸⁾,如以60公斤體重計算,則每人每日由各種來源之鋅最大攝取容許量為18~60 mg。以本研究結果中最高量的鋅580.9 µg/g,乘以國人每日牡蠣平均攝食量2.0 g,計算平均每人每日最高攝得鋅含量為1.2 mg,亦合乎PMTDI之建議,因此並無風險危害的疑慮。由以上評估可知雖然台灣西部某些沿海地區的牡蠣含有高量的銅和鋅,但是卻不足以造成人體健康之危害,消費者當可放心無慮。

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微波消化前 處理分析螺貝類中重金屬鉛(Pb)、鎘(Cd)、 鎳(Ni)、鉻(Cr)、錫(Sn)、銅(Cu)及鋅(Zn)之 含量。經取牡蠣的標準參考物質(Community Bureau of Reference BCR no.278R 及NIST Standard Reference Material 1566b) 0.5 g,以硝 酸/過氧化氫消化劑微波消化後,分別以石墨 爐式原子吸收光譜儀分析鉛、鎘、鎳、鉻、 錫及以火燄式原子吸收光譜儀分析銅、鋅等 元素,結果都能符合其標示值。另再分別添 加鉛(0.50 μg)、鎘(0.25 μg)、鎳(0.75 μg)、鉻 (0.75 μg)、錫(2.5 μg)、銅(62.5 μg)及鋅(62.5 ug)等標準品至生鮮牡蠣檢體中測試其回收 試驗,結果,三重複的回收率分別為96.8、 96.0、96.0、102.4、81.0、103.1及98.8%,變 異係數介於0.5~6.7%。顯示本方法穩定且再 現性佳。將此方法應用於100件貝類螺類檢 體之檢驗,結果鉛含量總平均值為0.135 μg/g (N.D. ~ 0.343 µg/g); 鎘含量總平均值為0.126 μg/g (N.D. ~ 0.701 μg/g); 鎳含量總平均值為 0.273 μg/g (0.003 ~ 1.091 μg/g); 鉻含量總平均 值為0.174 μg/g (0.006 ~ 0.625 μg/g);錫含量總 平均值為0.051 μg/g (N.D ~ 0.373 μg/g);銅含

量總平均值為49.6 µg/g (0.1 ~ 348.2 µg/g);鋅含量總平均值為106.1 µg/g (4.6 ~ 580.9 µg/g)。而由數據的整理分析發現某些牡蠣確有銅含量較高的情形,雖不至於對人體產生嚴重危害,但消費者為避免攝食高量的銅牡蠣可以用肉眼觀察牡蠣的色澤,避免購買青綠色的牡蠣或至有信譽的大型超市、魚市選購即可。另有必要持續對牡蠣等螺貝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

- B. C. Han, W. L. Jeng, T. C. Hung, and M. Y. Wen. 1996. Relationship between copper speciation in sediments and biaccumulation by marine bivalves of Taiwan. Environ. Pollut., 91, 35-39.
- 2. 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.
- 韓伯檉。1999。台灣地區海產中污染物質 與健康風險評估初探。生命科學簡訊。 13(11):10-14。
- E. D. Goldberg, V. T. Bowen, J. W. Farrington, G. Harvey, J. H. Martin, P. L. Parker, R. W. Risebrough, M. A. William-Robertson, E. Scheider, and E. Gemble. 1978. The mussel watch. Environ. Cons., 5(2):101-125.
- 5. 廖國焱、白欣桂、周潤蘭、巫文隆。 1992。臺灣食用貝類重金屬含量研究。貝 類學報。17:29-36。
- 6. G. M. Woodwell. 1967. Toxic substance and ecological cycles. Sci. American, 216(3):24-31.
- 7. L. W. Herbert and P. G. Simth. 1972. Distribution of iron, magnesium, copper, zinc

- and silver in oyster along the Gecorgia Coast. J. Fish. Res. Bd. Canada, 29:450-452.
- 8. T. C. Hung, B. C. Han, and S. J. Wu. 1989. Green oyster: Species and forms of copper in the charting coastal water. Acta Oceanographica Taiwanica, 23:33-42.
- 9. 王有忠。1989。食品安全。華香園出版 社。pp.116~130.
- 10.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。
- 11.葉全益。2000。食品安全學。華香園出版 社。pp.194~206.
- 12.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.
- 13.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.
- 14. 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.
- 15.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.
- 16.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.
- 17.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.
- 18.曾昭桓、陳秀卿、孫毓璋、楊末雄。 2000。環境中微量重金屬的檢驗技術。化 工技術。84:152-162。
- 19.H. M. Kuss. 1992. Applications of microwave digestion technique for elemental analyses. Fresenius J. Anal. Chem., 343:788-793.
- 20. K. J. Lamble and S. J. Hill. 1998. Microwave digestion procedures for environmental matrices. Analyst, 123: 103R-133R.
- 21.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。
- 22. 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、銅及錦方法之探討。中國農業化學會誌。36(4):333-343。
- 23. 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.
- 24. 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.
- 25.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.
- 26. B. C. Han, W. L. Jeng, R. Y. Chen, G. T. Fang, T. C. Hung and R. J. Tseng. 1998. Estimation of target hazard quotients and potential health risks for metals by consumption of seafood in Taiwan. Archives Environmental Contamination and Toxicology, 35:711-720.
- 27.S. Lin and I. J. Hsieh. 1999. Occurrences of green oyster and heavy metals contaminant levels in the Sien-San area, Taiwan. Marine Pollution Bulletin, 38(11):960-965.
- 28. C. Hunter, M. D. Stephenson, R. S. Tjeerdema, D. G. Crosby, G. S. Ichikawa, J. D. Goetzl, K. S. Paulson, D. B. Crane, M. Martin, and J. W. Newman. 1995. Contaminants in oysters in Kaneohe Bay, Hawaii. Marine Pollution Bulletin, 30(10):646-654.
- 29.蔡佳芬、潘志寬、鄭秋真、周薰修。 1990。台灣地區養殖類重金屬含量之調 查。藥物食品檢驗局調查研究年報。 8:196-208。
- 30.S. G. Capar, and N. J. Yess. 1996. US Food and Drug Administrrration survey of cadmium, lead and other elements in clams and oysters. Food Additives and Contaminants, 13(5):553-560.
- 31. Copper (Environmental Health Criteria 200). 1998. International Programme on Chemical Safety. http://www.inchem.org/documents/ ehc/-ehc/ehc200.htm
- 32. Copper (WHO Food Additives Series 17). http://www.inchem.org/documents/jecfa/

台灣地區貝類重金屬含量分析方法探討及資料之建立

- jecmono/v17je31.htm
- 33. Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives-copper. http://www.inchem.org/documents/jecfa/jeceval/jec_375.htm
- 34. WHO. Environmental health criteria series. No.200: Copper. http://www.who.int./pcs/ehc/summaries/ehc_200.html
- 35.漁業署。90(2001)年漁業年報-8.漁業生產 量值。http://www.fa.gov.tw/
- 36.內政部。戶役政為民服務公用資料庫-戶籍統計速報。http://www.ris.gov.tw/

- 37. IPCS. INCHEM-Zinc.
 - http://www.inchem.org/documents/jecmono/v17je33.htm
- 38. Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives-zinc.
 - http://www.inchem.org/documents/jecfa/jeceval/jec_1734.htm
- 39.M. Schuhmacher and J. L. Domingo. 1996. Concentrations of selected elements in oysters (Crassostrea angulata) from the spanish coast. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 56:106-113.

Analysis and Investigation of Heavy Metals in Shellfishes by GFAAS/FLAAS 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

A simple and rapid microwave digestion method is described for complete destruction of the shellfish tissue samples, instead of the conventional dry-ashing procedures. Sample preparation was performed by focused openvessel microwave digestion using nitric acid-hydrogen peroxide. An atomic absorption spectrometer equipped with Zeeman background correction was used for the determination of the heavy metals Pb, Cd, Ni, Cr, and Sn. Flame atomic absorption spectrometer was used for the determination of Cu and Zn. The method was evaluated using BCR mussel certified reference material and NIST oyster standard reference material. The average recoveries of the 7 elements spiked into samples were 96.8% for Pb, 96.0% for Cd, 96.0% for Ni, 102.4% for Cr, 81.0% for Sn, 103.1% for Cu, and 98.8% for Zn, respectively. The developed method was applied to analyze 100 shellfish samples which were purchased from local markets. The results showed that the average content of Pb, Cd, Ni, Cr, Sn, Cu, and Zn was 0.135 μ g/g (N.D.~0.343 μ g/g), 0.126 μ g/g (N.D.~0.701 μ g/g), 0.273 μ g/g (0.003~1.091 μ g/g), 0.174 μ g/g (0.006~0.625 μ g/g), 0.051 μ g/g (N.D~0.373 μ g/g), 49.6 μ g/g (0.1~348.2 μ g/g), and 106.1 μ g/g (4.6~580.9 μ g/g), respectively.

Key words: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometer, (GFAAS), Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, (FLAAS), shellfish