

食品中無機砷之檢驗方法(草案)

Method of Test for Inorganic Arsenic in Food

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於藻類、米類、水產動物類及魚油中無機砷之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取及氧化後，以液相層析感應耦合電漿質譜儀(liquid chromatograph/inductively coupled plasma mass spectrometer, LC/ICP-MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 液相層析感應耦合電漿質譜儀。
 - 2.1.1.1. 層析管：PRP-X 100，5 μm ，內徑4.6 mm \times 15 cm，或同級品。
 - 2.1.2. 酸蒸氣清洗裝置(Acid steam cleaning system)。
 - 2.1.3. 粉碎機(Mill)：不鏽鋼，附孔徑1 mm之篩網。
 - 2.1.4. 攪拌均質機(Blender)。
 - 2.1.5. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.6. 超音波振盪器(Ultrasonicator)：附有水浴槽自動溫度調節，溫度在 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以內者。
 - 2.1.7. 離心機(Centrifuge)：可達3000 $\times g$ 以上。
 - 2.2. 試藥：硝酸採用超純級(67-70%)及試藥特級；過氧化氫(30%)及冰醋酸採用超純級；甲醇及正己烷均採用液相層析級；碳酸銨採用試藥特級；去離子水(比電阻於 25°C 可達18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上)；三價砷對照用標準品(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)採用ICP分析級。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 離心管：50 mL，PP材質。
 - 2.3.2. 容量瓶^(註)：20 mL、50 mL及100 mL。
 - 2.3.3. 濾膜：孔徑0.22 μm ，PVDF材質。

註：器具經洗淨後，放入酸蒸氣清洗裝置，以硝酸(試藥特級)蒸氣酸洗2小時後，取出以去離子水將附著之硝酸沖洗乾淨，乾燥備用；或浸於硝酸(試藥特級)：水

(1:1, v/v)溶液，放置過夜，以去離子水將附著之硝酸沖洗乾淨，乾燥備用。

2.4. 試劑之調製：

2.4.1. 50%醋酸溶液：

取冰醋酸50 mL，加去離子水使成100 mL。

2.4.2. 含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液：

取過氧化氫^(註) 20.4 mL，加入去離子水500 mL，混合均勻，緩緩加入硝酸(超純級) 10 mL，再加去離子水使成1000 mL，臨用時配製。

註：過氧化氫使用後，應立即冷藏保存，以避免降解。

2.5. 移動相溶液之調製：

2.5.1. 移動相溶液A：

稱取碳酸銨19.2 g，以去離子水800 mL溶解，加入甲醇30 mL，以50%醋酸溶液調整pH值至8.5，加去離子水使成1000 mL，經濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液A。

2.5.2. 移動相溶液B：

取移動相溶液A 2.5 mL，加入甲醇30 mL，混合均勻，加去離子水使成1000 mL，經濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液B。

2.6. 標準溶液之配製：

精確量取三價砷對照用標準品1 mL，以含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液定容至100 mL，作為標準原液，冷藏儲存。臨用時取適量標準原液，以含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液配製為0~25 ng/mL，供作標準溶液。

2.7. 檢液之調製：

將檢體粉碎、細切均質或混勻後，取約1 g，精確稱定，置於離心管中，加入含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液10 mL，旋渦混合，於80°C水浴中超音波振盪30分鐘，冷卻後，以3000 ×g離心10分鐘，收集上清液，殘渣再加入含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液5 mL，重複上述步驟萃取一次，合併上清液，以含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液定容至20

mL，經濾膜過濾，供作檢液^(註)。另取一空白離心管，加入含0.2 M過氧化氫之1% (w/w)硝酸溶液10 mL，以下步驟同檢液之操作，供作空白檢液。

註：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。

2.8. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液、空白檢液及標準溶液各20 µL，分別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(mg/kg)^(註)：

$$\text{檢體中無機砷之含量(mg/kg)} = \frac{(C - C_0) \times V}{M \times 1000}$$

C：由標準曲線求得檢液中五價砷之濃度(ng/mL)

C₀：由標準曲線求得空白檢液中五價砷之濃度(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：無機砷包括三價砷及五價砷，本檢驗方法係將檢體中三價砷氧化成五價砷，故檢體中無機砷含量以五價砷計。

液相層析感應耦合電漿質譜分析測定條件^(註)：

層析管：PRP-X 100，5 µm，內徑4.6 mm × 15 cm。

層析管溫度：25°C。

移動相流速：1 mL/min。

移動相溶液：A液與B液以下列條件進行梯度分析

時間(min)	A (%)	B (%)
0 → 2	0 → 0	100 → 100
2 → 3	0 → 50	100 → 50
3 → 8	50 → 50	50 → 50
8 → 9	50 → 100	50 → 0
9 → 12	100 → 100	0 → 0
12 → 13	100 → 0	0 → 100
13 → 15	0 → 0	100 → 100

電漿無線電頻功率：1550 W。

電漿氫氣流速：15 L/min。

輔助氫氣流速：0.9 L/min。

偵測模式：氣體去除干擾模式。

偵測離子(m/z)：砷：75。

註：1. 所採用之液相層析條件應有效將無機砷與有機砷分離。

2. 上述測定條件分析不適時，依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

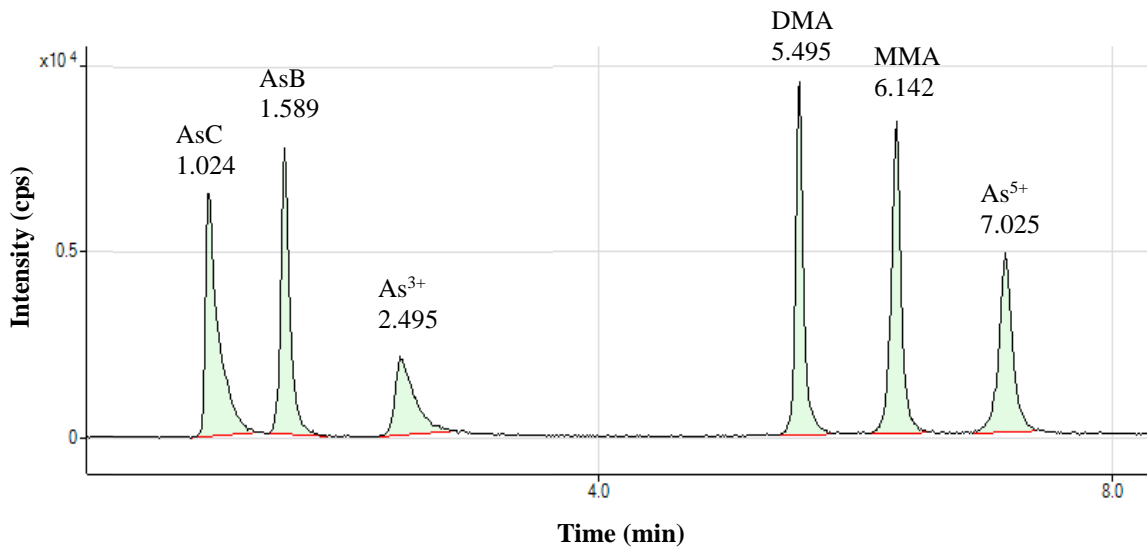
附註：1. 本檢驗方法之定量極限，於藻類、米類、水產動物及魚油中均為0.02 mg/kg。

2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

1. Chu, Y. L. and Jiang, S. J. 2011. Speciation analysis of arsenic compounds in edible oil by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1218: 5175-5179.
2. Narukawa, T., Chiba., K., Sinaviwat, S. and Feldmann, J. 2017. A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1479: 129-136.

參考層析圖譜



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