

PET包裝飲用水中銻溶出之溫度儲藏試驗

蔡乙禎 賴君宜 沈盈如 張淑涵 高雅敏 林美智 曾素香 王德原

衛生福利部食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene terephthalate, PET)具質輕、韌性佳及方便攜帶等優點，常作為飲用水盛裝容器。三氧化二銻(Antimony trioxide)被廣泛用作生產PET的聚合反應之催化劑，故PET容器於儲存過程中，可能因溫度、pH或PET降解等影響而釋出銻於飲用水中。衛生福利部(下稱衛福部)於「食品中污染物質及毒素衛生標準」訂定PET包裝飲用水中銻之限量為0.01 mg/kg。為了解PET包裝飲用水於不同儲藏環境下銻溶出情形，本研究挑選10種市售PET包裝飲用水產品，分別置於室溫、50°C及60°C環境儲存，並比較儲存第0、1、4、7天及1個月之銻溶出量，另取1件PET包裝飲用水存放於室溫且讓其超出保存期限後檢測銻溶出量。本研究依據衛福部公告之「包裝(盛裝)飲用水及食用冰塊中重金屬檢驗方法(MOHWH0022.00)」進行銻含量測定，並於每次試驗搭配試劑空白、添加回收試驗及參考物質驗證以確保試驗品質。試驗結果顯示，除1件檢體於有效儲存期內銻未檢出外，其餘檢體中銻溶出量皆隨著儲藏溫度及時間增加而增加：室溫、50°C及60°C環境中，銻溶出量隨時間變化分別為：未檢出-0.0017 mg/kg、未檢出-0.0044 mg/kg及未檢出-0.0108 mg/kg，另觀察1件檢體超出保存期限之PET包裝飲用水中銻為未檢出。值得注意的是，其中1件檢體於60°C儲藏1個月，其銻溶出量已達法規限量。根據試驗結果，PET包裝飲用水應避免長期存放於高溫環境中，以降低PET溶出銻之風險。

關鍵詞：PET包裝飲用水、銻、溶出、溫度儲藏試驗

前言

依據衛福部食品藥物管理署(下稱食藥署)「非酒精飲料分類」，包裝飲用水(Packaged drinking water)指以人類飲用為目的之水，除可天然存在或特意添加二氧化碳、氧氣兩種氣體及微量礦物鹽外，不得含有糖、甜味劑、香料及其他食品添加物等，並以符合法令規定之生產設備自動化之灌裝，盛裝容器有明顯密閉封口之飲料，如飲用蒸餾水及飲用水等⁽¹⁾。隨著超商及賣場越來越普及，市售的包

裝飲用水隨處可見，民眾購買包裝飲用水也日益增多，市售包裝飲用水多使用聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene terephthalate, PET)容器包裝，即俗稱的寶特瓶，其耐酸、鹼、油性，具高韌性、高透明度。一般非結晶PET耐熱性並不高，僅適用如冷飲、調味料裝填等非高溫用途，但透過改質或結晶等方式生產之耐熱PET則具有不透明及耐高溫特性，可用於盛裝熱食，耐熱溫度為60-85°C，使用時應注意產品標示之耐熱溫度⁽²⁾。生產PET塑膠瓶時會使用三氧化二銻(Antimony trioxide)作為催化

劑，其具高活性且不會引起不良顏色之優點，為PET加速聚合反應之重要催化劑之一。PET瓶裝水於儲存過程中，會因PET降解而釋出銻(Antimony, Sb)於飲用中，影響銻溶出之因子包含盛裝液體之成分(如pH值)、PET瓶製成方式及儲藏條件(如溫度)等，故PET瓶中飲用水中銻溶出量可能因上述因素，隨著儲藏溫度及時間增加而增加⁽³⁾。

銻為一種中等硬度之銀白色金屬，容易折斷，通常與其他金屬形成合金，可應用於鉛蓄電池、焊料、金屬板材及管材製造。研究顯示，銻會損害人體心臟及肺部，另在大鼠及小鼠吸入試驗中觀察到肺部腫瘤的增加，飲用高濃度含銻的水，可能會產生胃潰瘍、嘔吐及腹痛等症狀，但尚未有因攝食銻而致死之事件。銻之污染來源有空氣、PET容器、電池及半導體製程污染等⁽⁴⁾。國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)將三價銻歸類至可能對人類致癌(Group 2A)，三氧化二銻及三硫化二銻(Antimony trisulfide)皆屬三價銻，五價銻則屬於無法歸類成對人體致癌(Group 3)⁽⁵⁾。依據衛福部公告之「食品中污染物質及毒素衛生標準」，以PET包裝之飲用水及盛裝飲用水訂有銻之限量為0.01 mg/kg⁽⁶⁾。

曾有新聞報導民眾在購買市售PET包裝飲用水後，習慣放置車內隨時飲用，但汽車曝曬於陽光下車內溫度升高，會加速銻溶出造成健康危害。依據文獻資料⁽³⁾，測試相同品牌之PET包裝飲用水，分別於4、25及70°C進行儲藏試驗，溫度由4°C升至25°C時，銻溶出量增加1.2至2.2倍；溫度從4°C升至70°C時，銻溶出量增加4.4至319倍；將PET包裝飲用水長時間儲藏於室溫(6個月)，銻溶出量介於0.0001-0.0015 mg/L (密度為1時相當於mg/kg)^(7,8)，顯示於適當溫度長時間儲存不會增加溶出銻之風險；而於70°C儲藏環境下，分別儲藏1、2及4週，其銻溶出量分別介於0.0000-0.0026、

0.0000-0.0038及0.0001-0.0054 mg/L，故文獻結果顯示PET包裝飲用水中銻溶出量會隨著儲藏溫度及時間增加而增加。臺灣近年夏季高溫接近40°C，汽車若停放於室外，長時間放置車廂中之PET包裝飲用水，會增加銻溶出風險。為了解臺灣市售PET包裝飲用水於不同儲藏環境下銻溶出情形，本研究設計不同儲藏溫度及時間進行PET包裝飲用水儲藏試驗，以評估儲藏溫度或時間對於PET包裝飲用水中銻溶出量之變化，檢驗方法則依據衛福部於108年9月24日公告訂定「包裝(盛裝)飲用水及食用冰塊中重金屬檢驗方法(MOHWH0022.00)」流程進行銻溶出量測定⁽⁹⁾。

材料與方法

一、試驗樣品

本研究之檢體係購自超市及大賣場之PET包裝飲用水產品，包括4件礦泉水、2件飲用水、2件氣泡水、1件鹼性離子水及1件冰川水等共計10件，及1件存放於室溫且超出保存期限之飲用水。氣泡水檢體需先去除氣泡，以利後續銻含量分析。

二、試驗藥品

(一)對照用標準品

銻(Antimony)標準品，購自美國High-Purity Standards公司(North Charleston, SC, USA)；銻(Rhodium)內部標準品，購自德國Merck KGaA公司(Darmstadt, Germany)。上述標準液均採用ICP-MS分析級，濃度皆為1,000 mg/L。

(二)參考物質(Reference material, RM)

軟性飲料參考物質(Soft drink FAPAS T07278QC)購自Fera Science公司(York, UK)。

(三)試藥溶劑

硝酸(Nitric acid, HNO₃, 67-70%)採用超純

級及試藥特級，購自美國J.T. Baker公司(Phillipsburg, NJ, USA)；去離子水(比電阻於25°C可達18 MΩ · cm以上)。

三、儀器設備：

感應耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS) (7700 ICP-MS, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)，搭配ICP-MS MassHunter軟體之電腦系統。

四、標準溶液之配製

(一)內部標準溶液

精確量取銻內部標準品50 μL，以5% (w/w)硝酸溶液定容至50 mL，移入儲存瓶中，供作內部標準溶液(1 μg/mL)，臨用時配製。

(二)標準溶液

精確量取銻標準品50 μL，以5% (w/w)硝酸溶液定容至50 mL，移入儲存瓶(Polypropylene, PP)中，作為標準原液(1 μg/mL)，臨用時配製。取適量標準原液，加入內部標準溶液，以5% (w/w)硝酸溶液配製成0-20 ng/mL (含內部標準品濃度10 ng/mL)之標準溶液。

五、試驗方法

(一)檢液之調製

將檢體搖勻後，取約10 g，精確稱定，置於20 mL容量瓶中，加入內部標準溶液0.2 mL及硝酸(超純級) 1 mL，以去離子水定容，移入儲存瓶中，經濾膜(孔徑0.45 μm, PTFE)過濾，供作檢液。另取一空白容量瓶，加入去離子水10 mL、內部標準溶液0.2 mL及硝酸(超純級) 1 mL，以上述步驟同檢液之操作，供作空白檢液。

(二)標準曲線製作

將標準溶液以等速注入ICP-MS，ICP-MS

操作條件如表一所示，就銻與銨訊號強度比值，與對應之銻濃度，製作標準曲線。

(三)含量測定

將檢液、空白檢液及標準溶液以等速分別注入ICP-MS，依表一條件進行分析。就檢液、空白檢液及標準溶液中銻與銨訊號強度比值，依下列計算式求出檢體中銻之溶出量(mg/kg)：

$$\text{檢體中銻之溶出量(mg/kg)} = \frac{(C - C_0) \times V}{M \times 1,000}$$

C：由標準曲線求得檢液中銻濃度(ng/mL)

C₀：由標準曲線求得空白檢液中銻濃度(ng/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

六、溫度儲藏試驗設計

於超市及大賣場價購保存期限內之市售PET包裝飲用水10件檢體，取同批號各3瓶，試驗前，氣泡水檢體需先去除氣泡，以利後續銻溶出量分析，分別將檢體置於室溫、50°C及60°C進行儲藏試驗，並分別於儲存第0天、第1天、第4天、第7天及1個月取出進行銻溶出量

表一、感應耦合電漿質譜儀之儀器參數

Parameter	Condition
RF power	1,500 W
Sample depth	10.0 mm
Ar plasma gas flow rate	15 L/min
Ar auxiliary gas flow rate	0.9 L/min
Carrier gas	1.0 L/min
He gas	4 mL/min
Nebulizer pump	0.10 rps
Measurement parameters	
Mass (m/z)	¹²¹ Sb, ¹²³ Sb ¹⁰³ Rh

測定，皆執行3重複試驗。每批次測量皆執行試劑空白(Reagent blank)、參考物質及添加回收試驗(添加濃度為0.005 mg/kg)，共計10件檢體，以確保試驗品質。另取1件PET包裝飲用水存放於室溫並使其超出保存期限檢測銻溶出量，測量方式同上所述。

結果與討論

一、品質管制結果

本試驗流程係依據衛福部108年9月24日公告訂定「包裝(盛裝)飲用水及食用冰塊中重金屬檢驗方法(MOHWH0022.00)」。試驗檢體為包裝飲用水，其不純物含量極低，幾乎無有機物或雜質，故不需消化，以去離子水定容並過濾後直接以ICP-MS分析。本方法銻之定量極限(Limit of quantification, LOQ)為0.0005 mg/kg，回推上機濃度為0.25 µg/L。

每批次儲藏試驗皆執行試劑空白分析，以確認儀器狀況及是否有污染干擾。依試驗結果，試劑空白中銻含量介於0.0011-0.0091 µg/L，遠低於方法定量極限之上機濃度(表二)；添加回收部分，每次皆以1件室溫檢體進行樣

表二、每批次不同儲藏時間之試劑空白及添加回收試驗中銻品質管制結果(n=3)

Storage time	Reagent blank (µg/L)	Recovery ^a (%)	CV (%)
0 Day	0.0011	113.9	0.1
1 st Day	0.0018	113.5	0.3
4 th Day	0.0023	102.8	1.7
7 th Day	0.0035	106.6	0.3
1 Month	0.0030	99.8	0.4
Past the exp. date	0.0091	100.0	2.1

^a 以1件室溫檢體執行添加回收試驗，銻添加濃度為0.005 mg/kg

品添加分析，銻添加濃度為0.005 mg/kg，其平均回收率介於99.8-113.9%，變異係數皆小於2%以下，符合食藥署之檢驗機構化學領域結果之品質管制⁽¹⁰⁾，故每次分析試驗具準確性。

二、參考物質測試結果

每批次儲藏試驗亦皆以軟性飲料參考物質(FAPAS T07278QC)作為查核樣品，確認其檢測值之準確性，其檢測值皆落在標示值範圍內(700 ± 236 µg/L)，且檢測值與標示值之平均比值介於89.8-111.3%，變異係數皆小於4%以下(表三)，顯示每批次分析準確性良好。

三、市售產品之溫度儲藏試驗結果

於超市及大賣場價購市售之PET包裝飲用水包括礦泉水、飲用水、氣泡水、鹼性離子水及冰川水等10件包裝飲用水，產地包括臺灣、義大利、法國、日本、加拿大及西班牙(檢體A-J)。為確認長時間儲存於室溫之飲用水是否有銻溶出之風險，另取1件存放於室溫且讓其超出保存期限之PET包裝飲用水(檢體K)檢測銻溶出量。

溫度儲藏試驗結果如表四，除檢體C於不同儲藏溫度及儲存過程中皆為未檢出銻溶出外，其餘9件檢體隨著儲藏時間及溫度增加，

表三、每批次不同儲藏時間之參考物質(軟性飲料FAPAS T07278QC)測試結果(n=3)

Storage time	Assigned value (µg/L)	Detected value (µg/L)	Ratio ^a (%)	CV (%)
0 Day	700 ± 236	724	103.4	0.5
1 st Day	700 ± 236	676	96.6	0.4
4 th Day	700 ± 236	629	89.8	0.5
7 th Day	700 ± 236	700	100.0	0.5
1 Month	700 ± 236	674	96.2	1.1
Past the exp. date	700 ± 236	779	111.3	4.0

^a Ratio (%) = detected value/assigned value.

PET包裝飲用水中銻溶出之溫度儲藏試驗

表四、市售包裝飲用水經溫度儲藏試驗之銻溶出量測試結果(n=3)

Sample	Type	Place of production	Storage temp.	Migration amount of antimony (mg/kg)					Past the exp. date
				0 Day	1 st Day	4 th Day	7 th Day	1 Month	
A	礦泉水	義大利	RT ^a	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	-
			50°C	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009	0.0022	-
			60°C	ND ^b	0.0007	0.0014	0.0019	0.0054	-
B	礦泉水	法國	RT	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014	0.0014	-
			50°C	0.0015	0.0017	0.0021	0.0025	0.0038	-
			60°C	0.0014	0.0024	0.0035	0.0045	0.0074	-
C	飲用水	臺灣	RT	ND	ND	ND	ND	ND	-
			50°C	ND	ND	ND	ND	ND	-
			60°C	ND	ND	ND	ND	ND	-
D	鹼性離子水	臺灣	RT	ND	ND	ND	ND	ND	-
			50°C	ND	ND	0.0006	0.0009	0.0018	-
			60°C	ND	0.001	0.0019	0.0026	0.0054	-
E	氣泡水	臺灣	RT	0.0008	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008	-
			50°C	0.0008	0.0013	0.0018	0.0022	0.0034	-
			60°C	0.0008	0.0027	0.0040	0.0048	0.0078	-
F	飲用水	臺灣	RT	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	-
			50°C	0.0005	0.0008	0.0011	0.0015	0.0025	-
			60°C	0.0005	0.0016	0.0023	0.0031	0.0047	-
G	礦泉水	日本	RT	0.0009	0.0009	0.0009	0.0010	0.0009	-
			50°C	0.0009	0.0010	0.0012	0.0016	0.0023	-
			60°C	0.0010	0.0017	0.0025	0.0033	0.0052	-
H	礦泉水	法國	RT	0.0013	0.0012	0.0012	0.0014	0.0013	-
			50°C	0.0012	0.0012	0.0015	0.0020	0.0033	-
			60°C	0.0013	0.0019	0.0030	0.0042	0.0072	-
I	冰川水	加拿大	RT	0.0013	0.0012	0.0012	0.0013	0.0013	-
			50°C	0.0013	0.0013	0.0016	0.0020	0.0029	-
			60°C	0.0013	0.0019	0.0030	0.0041	0.0071	-
J	氣泡水	西班牙	RT	0.0017	0.0014	0.0015	0.0016	0.0015	-
			50°C	0.0018	0.0017	0.0022	0.0028	0.0044	-
			60°C	0.0017	0.003	0.0048	0.0065	0.0108	-
K	飲用水	臺灣	RT	-	-	-	-	-	ND

^a Room temperature.^b Not detected (< LOQ, 0.0005 mg/kg).

銻溶出量隨之增加，另存放於室溫且已超出保存期限6個月之PET包裝飲用水(檢體K)中銻為未檢出，檢體C與檢體K為同廠牌，顯示銻溶出情形與PET容器之製程有關。PET包裝飲用水於室溫下儲存過程中銻溶出量變化不大，其溶出量介於未檢出-0.0017 mg/kg；在50°C儲藏下，銻溶出量介於未檢出-0.0044 mg/kg；於60°C儲藏環境下，銻溶出量介於未檢出-0.0108 mg/kg。上述檢體除檢體J於60°C，放置1個月後，銻溶出量為0.0108 mg/kg，已超過「包裝飲用水及盛裝飲用水衛生標準」中包裝飲用水及盛裝飲用水限量0.01 mg/kg外，其餘檢體皆符合法規標準。由儲藏試驗結果得知，影響包裝飲用水PET材溶出銻之原因，包括儲藏溫度、儲藏時間及PET瓶之品質等，此與文獻資料所述一致^(3,7,8,11)。

結 論

本研究選擇10種於保存期限內市售PET包裝飲用水，包含礦泉水、飲用水、氣泡水、鹼性離子水及冰川水等產品執行不同溫度儲藏試驗，另取1件存放於室溫並使其超出保存期限之PET包裝飲用水觀測長時間儲存於室溫之飲用水是否有溶出銻之風險。試驗結果顯示，PET包裝飲用水存放於50°C以下1個月後，其銻溶出量最高為0.0044 mg/kg，低於衛生限量標準(0.01 mg/kg)；而存放於室溫且超出保存期限之包裝飲用水中銻為未檢出；惟如存放於60°C高溫1個月，其銻溶出量最高為0.0108 mg/kg，已超過衛生標準限量，具健康風險疑慮，故建議PET包裝飲用水應避免長期存放於易受陽光曝曬之環境中，以降低PET溶出銻之風險。

參考文獻

1. 衛生福利部食品藥物管理署。2023。「應訂定食品安全監測計畫與應辦理檢驗之食品業者、最低檢驗週期及其他相關事項」修正公告Q&A問答集。
2. 衛生福利部食品藥物管理署。2022。塑膠類食品器具容器包裝宣導資訊。
3. Fan, Y.Y., Zheng, J.L., Ren, J.H., Luo, J. and *et al.* 2014. Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. *Environ. Pollut.* 192: 113-120.
4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2019. Toxicological profile for antimony and compounds. [<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK591409/>]
5. International Agency for Research on Cancer. 2022. Agents classified by the IARC monographs, volumes 1-132. [<https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>]
6. 衛生福利部。2024。食品中污染物質及毒素衛生標準。113.03.28衛授食字第1131300126號令。
7. Al-Khatim, A.A. and Shiboob, M.H. 2015. Verifying the prevalence of PET plastic in food packaging and testing its leachability to antimony (Sb) in bottled drinking water. *Met. Env. and Arid Land Agric. Sci.* 26(1): 37-43.
8. Payán, L., Poyatos, M.T., Muñoz, L., Rubia, M.D. and *et al.* 2017. Study of the influence of storage conditions on the quality and migration levels of antimony in polyethylene terephthalate-bottled water. *Food Sci. Technol. Int.* 23(4):318-327.
9. 衛生福利部。2019。包裝(盛裝)飲用水及食用冰塊中重金屬檢驗方法。108.09.24衛授食字第1081901565號公告訂定。

10. 衛生福利部食品藥物管理署。2022。檢驗機構化學領域結果之品質管制。111.11.04公告。
11. Keresztes, S., Tatár, E., Mihucz, V.G., Virág, I. and *et al.* 2009. Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Sci. Total Environ.* 407: 4731-4735.

Test for Antimony Migration in PET-Packed Drinking Water at Different Storage Temperature

YI-CHEN TSAI, CHUN-YI LAI, YING-RU SHEN, SHU-HAN CHANG,
YA-MIN KAO, MEI-CHIH LIN, SU-HSIANG TSENG AND
DER-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA, MOHW

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) material is lightweight, tough and portable thus often made into containers for drinking water. As antimony trioxide is widely used as a polycondensation catalyst in PET production, antimony may slowly migrate into drinking water due to the effects of temperature, pH or the degradation of PET containers during storage. The Ministry of Health and Welfare in Taiwan stipulates the maximum level of antimony in drinking water packed in PET containers as 0.01 mg/kg under the "Sanitation Standard for Contaminants and Toxins in Food". To understand the leaching of antimony in PET-packed drinking water under different storage temperature, ten commercially available PET-packed drinking water products within the expiration date were selected, stored at room temperature, 50°C, or 60°C, and the migration amount of antimony at 0 day, 1st day, 4th day, 7th day and 1 month of storage duration measured. Also another PET-packed drinking water product was stored at room temperature until past the expiration date then the migration amount of antimony measured. The migration amount of antimony in PET-packed drinking water was determined according to the "Method of Test for Heavy Metals in Bottled (Packaged) Drinking Water and Ice Cubes (MOHWH0022.00)" announced by the Ministry of Health and Welfare. Quality controls carried out for each batch test included a reagent blank, a spiking recovery test, and confirmation of the reference material. The results showed that except for one sample in which antimony was not detected at the tested range of different temperature and duration, the migration amount of antimony in the rest of the samples increased with the increase of storage temperature and time. At room temperature, 50°C, and 60°C, the migration amounts of antimony ranged from ND to 0.0017 mg/kg, ND to 0.0044 mg/kg, and ND to 0.0108 mg/kg, respectively. Antimony in the PET-packed drinking water over the expiration date was not detected. It is worth noting that one of the samples was observed the migration of antimony amount exceeded the regulation limit when stored at 60°C for one month. According to the results, long-term storage of PET-packed drinking water in high-temperature environment should be avoided to reduce the risk of antimony migration from PET containers into drinking water.

Key words: PET-packed drinking water, Antimony, Migration, Temperature storage test