

巧克力中重金屬檢驗方法開發暨鉬干擾鎘分析之研究

蔡乙禎 蕭舜元 劉佳鑫 沈盈如 張淑涵 高雅敏 林美智 曾素香

衛生福利部食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

巧克力為大眾喜愛之食品，可可豆為其原料，可可豆之生長環境及加工過程會影響終產品巧克力中重金屬含量。我國衛生福利部公告修正「食品中污染物質及毒素衛生標準」，增訂巧克力及可可粉中重金屬鎘之限量，自115年起實施。本研究採酸輔助之加壓式或密閉式微波消化搭配感應耦合電漿質譜儀(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)分析，同步建立巧克力中砷、鎘、汞及鉛之檢驗方法。由於鉬氧化形成氧化鉬與鎘具有相同質荷比，本研究另分別探討及建立利用ICP-MS氮氣模式及感應耦合電漿串聯質譜儀(Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometer, ICP-MS/MS)氮氣模式之氣體參數，來評估定量分析時鎘受到氧化鉬干擾之影響。結果顯示ICP-MS於4 mL/min氮氣流速下，檢體中鉬含量需為鎘之250倍以上才可能影響鎘之準確性，此時可以ICP-MS/MS氮氣模式進行鎘含量之確認。於空白巧克力檢體中分別添加0.02及0.1 mg/kg之各重金屬元素執行添加回收測試，以ICP-MS氮氣模式進行分析。結果顯示，砷、鎘、汞及鉛平均回收率介於92.5-111.3%，變異係數介於1.3-9.9%。本檢驗方法之定量極限，於砷、鎘、汞及鉛皆為0.02 mg/kg。本研究所建立之檢驗方法符合現行檢驗趨勢，且準確性及精密度良好。

關鍵詞：巧克力、可可粉、重金屬、微波消化、感應耦合電漿質譜儀、感應耦合電漿串聯質譜儀、氧化鉬

前言

可可豆源自於可可樹的果實，可可樹於生長期間會透過根吸收土壤中重金屬並累積，故可可豆中微量重金屬含量受到地理位置、土壤及品種等因素影響。Godebo等人⁽¹⁾根據可可含量及原產地評估美國市場155個樣本中16種元素的濃度變化。結果發現，中美洲及南美洲的黑巧克力中鎘平均含量最高，南美洲樣本中鉛含量也較高，而來自西非和亞洲之黑巧克力則鎘及鉛含量較低。自然環境中全球土壤平均鎘含量約0.1-0.3 mg/kg，其中又以地質較為年輕

區域之鎘的含量較高，如拉丁美洲土壤中鎘含量0.22-10.8 mg/kg，而巧克力主要生產國迦納土壤鎘含量0.026 mg/kg⁽²⁾。由於砷、鎘、汞及鉛為食品常見有害重金屬，故本研究擬建立巧克力中砷、鎘、汞及鉛之檢驗方法。

砷於環境中與其他元素如氧、氯和硫結合，稱為無機砷(Inorganic arsenic)。無機砷的攝入與暴露，與尿道癌和肺癌有關，長期接觸會影響胎兒及產生皮膚、心血管和神經系統的病變。短期接觸高濃度的無機砷會對人體胃腸道、心血管、血液、腎臟及神經系統造成影響⁽³⁾，食品中砷之分析，常以總砷(無機砷加

有機砷)為代表，若樣品中總砷含量較低，其無機砷含量亦較低。鎘是一種柔軟的銀白色金屬，可累積在農作物及水生生物體中。食入高劑量鎘會導致嘔吐及腹瀉，甚至死亡；長期食入低劑量鎘會影響腎、肝、肺、腎上腺、造血性系統、骨骼及腦神經，並具有致癌性。鎘中毒造成患者骨骼軟化、骨質疏鬆、骨折和骨礦物質密度下降，由於患者會因關節及脊椎的極大痛楚而發出叫喊，得名「痛痛病」⁽⁴⁾。汞主要攝取途徑是來自飲食，食入含甲基汞之海鮮會傷害腎臟及神經系統，汞於人體累積至一定程度即引起水俣病，造成大腦皮質損害⁽⁵⁾。鉛透過飲食進入人體，會影響腎臟、生殖、心血管及神經系統的功能，亦會對腦部造成永久性的損傷，在發育階段的兒童影響上最為明顯。暴露於含鉛濃度高的環境下，會抑制血紅蛋白的生成、導致孕婦流產或產下畸形兒，並影響男性精子的生成⁽⁶⁾。

近年食品中之元素分析以ICP-MS為檢驗趨勢。ICP-MS以電漿作為游離源，執行鎘分析時，與氧化鉬的同位素具有相同的質荷比，若檢液中含有氧化鉬，或鉬在離子化過程與氯氣結合形成氧化鉬(式一)，可能會干擾鎘之檢測⁽⁷⁾。ICP-MS常使用氮氣碰撞模式解決多原子離子之干擾，在相同質量下，多原子離子比分析物離子具有更大的碰撞截面，故多原子離子與氮原子的碰撞更頻繁，亦因此損失更多能量，在離開碰撞室後，透過KED (Kinetic energy discrimination)模式，將較低能量的多原子離子濾除，而保留足夠能量的分析物離子穿過四極桿(Quadruple, Q)，使分析物更能準確定量⁽⁸⁾。

ICP-MS/MS之質譜儀部分由兩段四極桿(Q1&Q2)及碰撞反應池(Octopole Reaction System, ORS)組成。分析物經電漿游離形成離子後由Q1先篩選前驅離子進入ORS，與通入之氣體進行反應，後由Q2篩選產物離子。以氧作為反應氣體，可使氧化鉬氧化形成二氧化

鉬，達到去除干擾的目的(式二)⁽⁷⁾。



Mohamed等人⁽⁹⁾及Godebe等人⁽¹⁰⁾於檢測可可相關製品中元素含量時，以硝酸及過氧化氫輔助微波消化並搭配ICP-MS分析。可可樣品因具高脂肪含量和其他複雜化學成分的存在而不易消化^(9,10)，故本研究目的為建立以微波消化法搭配ICP-MS分析巧克力中砷、鎘、汞及鉛之檢驗方法，並將巧克力中鎘之檢驗納入衛生福利部公告修正之「食用油脂、奶油、巧克力及可可粉中重金屬檢驗方法」⁽¹¹⁾。另因應同質量數干擾之問題，探討鉬干擾鎘分析之濃度條件，並分別建立利用ICP-MS氮氣模式及ICP-MS/MS氧化模式去除氧化鉬之干擾。

材料與方法

一、檢體來源

本研究之巧克力檢體係價購自臺北各大超市或賣場。包括9件巧克力及1件可可粉，產地包含臺灣、日本及美國。

二、試藥

(一)試劑

硝酸(Nitric acid, 67-70%)採用超純級及試藥特級，購自美國Avantor J.T.Baker公司(Center Valley, PA, USA)。過氧化氫(Hydrogen peroxide, 30%)採用超純級，購自德國Merck KGaA公司(Darmstadt, Germany)。去離子水(比電阻於25°C可達18 MΩ·cm以上)。

(二)標準品及參考物質

多重標準液(內含砷、鉛及鎘) (Calibration mix 2, 100 mg/L)及多重內部標準液(內含銻、鋁及銻) (ICP-MS internal standard mix, 100 μg/mL)皆購自美國Agilent Technologies公司(Santa Clara, CA, USA)；

汞標準液(Mercury standard solution, 1,000 mg/L)購自美國Sigma-Aldrich公司(Louis, MO, USA)；鈦內部標準液(Iridium standard solution, 1,000 mg/L)購自德國Merck KGaA公司；鉬標準品(Molybdenum standard solution, 1,000 mg/L)及金標準液(Gold standard solution, 1,000 mg/L)皆購自美國AccuStandard公司(New Haven, CT, USA)；鎘標準品(Cadmium standard solution, 1,000 mg/L)購自美國Highpurity公司(North Charleston, SC, USA)，以上標準品均採用ICP-MS分析級。可可粉(Cocoa powder)參考物質(FAPAS T07368QC)購自英國約克食品與環境研究局(Food and Environment Research Agency, UK)。

(三) 器材

儲存瓶(50 mL, PP材質)、容量瓶(50及500 mL, 硼矽酸鹽材質)、微波消化瓶(石英及PTFE材質)、濾膜及過濾頭(孔徑0.45 μm, PTFE材質)。

三、儀器設備

- (一) 加壓式微波消化裝置(UltraCLAVE, Milestone, Italy)：具1,000 W以上輸出功率，並具有溫度及加壓控制系統。
- (二) 密閉式微波消化裝置(MARS 6, CEM, USA) 具1,000 W以上輸出功率，並具有溫度及壓力回饋控制系統。
- (三) 感應耦合電漿質譜儀(7850 ICP-MS, Agilent Technologies, USA)。
- (四) 感應耦合電漿串聯質譜儀(8900 ICP-MS, Agilent Technologies, USA)。
- (五) 攪拌均質器(Blender)。

四、溶液之調製

(一) 5%硝酸溶液

取硝酸(超純級) 25 mL，緩緩加入去離子

水300 mL中，再加入去離子水使成500 mL。

(二) 10%硝酸溶液

取硝酸(超純級) 50 mL，緩緩加入去離子水300 mL中，再加去離子水使成500 mL。

(三) 內部標準溶液之配製

精確量取多重內部標準品及金標準品各5 mL，及鈦內部標準液0.5 mL，分別以5%或10%硝酸溶液定容至50 mL，續以相同濃度之硝酸溶液稀釋至1 μg/mL，供作內部標準溶液 I (5%硝酸稀釋)及內部標準原液 II (10%硝酸稀釋)。

(四) 標準溶液之配製

精確量取多重ICP標準品0.5 mL及汞標準品0.05 mL，以5%或10%硝酸溶液定容至50 mL，取適量內部標準溶液 I 或內部標準溶液 II 混合，再以5%或10%硝酸溶液稀釋至砷、鎘、汞及鉛0.25 ng/mL (含內部標準品濃度10 ng/mL及金標準品濃度100 ng/mL)，移入儲存瓶中，供作標準溶液 I (5%硝酸稀釋)及標準溶液 II (10%硝酸稀釋)。

五、試驗方法

(一) 檢液之調製

1. 加壓式微波消化裝置

將檢體混勻後，取約0.5 g，精確稱定，置於微波消化瓶中，加入內部標準溶液 I 0.5 mL、硝酸5 mL及過氧化氫1 mL，於室溫下靜置30分鐘預消化後，依下列條件進行消化。放冷後移入容量瓶中，以去離子水每次5 mL洗滌微波消化瓶，洗液併入容量瓶中，以去離子水定容至50 mL，移入儲存瓶中，經濾膜過濾，供作檢液。

表一、加壓式微波消化條件

條件 步驟	輸出功率 (W)	升溫時間 (min)	持續時間 (min)	溫度控制 (°C)	壓力控制 (bar)
1	1,200	30	15	250	160

2. 密閉式微波消化裝置

將檢體混勻後，取約0.5 g，精確稱定，置於微波消化瓶中，加入內部標準溶液II 0.5 mL及硝酸10 mL及過氧化氫1 mL，於室溫下靜置30分鐘預消化後，依下列條件進行消化。放冷後移入容量瓶中，以去離子水每次5 mL洗滌微波消化瓶，洗液併入容量瓶中，以去離子水定容至50 mL，移入儲存瓶中，經濾膜過濾，供作檢液。

表二、密閉式微波消化之消化條件

條件 步驟	輸出功率 (W)	升溫時間 (min)	持續時間 (min)	溫度控制 (°C)
1	1,800	25	5	210
2	1,800	15	30	230

(二)含量測定

將檢液、空白檢液及標準溶液以適當速率分別注入ICP-MS中。就檢液、空白檢液及標準溶液中砷、鎘、汞或鉛與其內部標準品訊號強度比值，依下列計算式求出檢體中砷、鎘、汞或鉛之含量(mg/kg)：

檢體中砷、鎘、汞或鉛之含量

$$(mg/kg) = \frac{(C - C_0) \times V}{M \times 1,000}$$

C：由標準曲線求得檢液中砷、鎘、汞或鉛之濃度(ng/mL)

C₀：由標準曲線求得空白檢液中砷、鎘、汞或鉛之濃度(ng/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

ICP-MS測定條件：

電漿無線電頻功率：1,550 W。

電漿氬氣流速：15 L/min。

輔助氬氣流速：0.9 L/min。

霧化氬氣流速：1.0 L/min。

碰撞氮氣流速：4 mL/min。

偵測離子(m/z)：

分析元素	對應之內標元素		
砷	75	鍺	74
鎘	114、111、112	銻	103
鉬	98、95、96		
汞	202、200、201	鋠	193
鉛	208、206、207	銻	209

(三)巧克力中氧化鉬對鎘分析干擾之探討

1. ICP-MS氮氣模式去除鉬干擾試驗

(1) 氮氣流速測試

配製1、10、100及1,000 ng/mL鉬標準溶液和0、1、10、100及1,000 ng/mL鉬及1 ng/mL鎘混合標準溶液分別注入ICP-MS，偵測氮氣流速在0-10 mL/min間之鎘感應值，依鎘感應值之評估，選擇既能消除氧化鉬干擾且不影響鎘檢測之最佳氮氣流速。

(2) 評估鉬濃度對鎘檢測之影響

以最適氮氣流速，將含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL鉬標準溶液以適當速率分別注入ICP-MS，計算鎘及鉬混合標準溶液與鎘標準溶液相對感應比值，探討於最適氮氣流速下，會造成鎘檢測干擾之鉬最低濃度。

(3) 檢體中含有鉬干擾物對鎘回收率的影響

於空白檢體中加入0、1、5及10 mg/kg 鉬作為干擾物，以及添加0.02、0.3及0.9 mg/kg鎘，評估鉬干擾物對鎘之添加回收率的影響。

2. ICP-MS/MS氧氣模式去除鉬干擾試驗

(1) 氧氣流速測試

配製1、10、100及1,000 ng/mL鉬標準溶液和0、1、10、100及1,000 ng/mL鉬及1 ng/mL鎘混合標準溶液分別注入ICP-MS/MS，偵測氧氣流速0-1.5 mL/min間之鎘感應值，依鎘感應值之評估，選擇既能消除氧化鉬干擾且不影響鎘檢測之最佳氧氣流速。

(2)評估鉬濃度對鎘檢測之影響

以最佳氧氣流速，將含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL鉬標準溶液以適當速率分別注入ICP-MS/MS，計算鎘及鉬混合標準溶液與鎘標準溶液相對感應比值，探討於最適氧氣流速下，會造成鎘檢測干擾之鉬最低濃度。

(3)檢體中含有鉬干擾物對鎘回收率的影響

於空白檢體中加入0、1、5及10 mg/kg 鉬作為干擾物，以及添加0.02、0.3及0.9 mg/kg鎘，評估鉬干擾物對鎘之添加回收率的影響。

(四)確效試驗

參照衛生福利部食品藥物管理署公布之「食品化學檢驗方法之確效規範」⁽¹²⁾進行確效試驗，評估本研究所建立分析方法之準確度、精密度及定量極限(LOQ)。

1. 定量極限評估

量測適當數目($n \geq 7$)的空白樣品或低濃度樣品之感應值，計算其感應值之標準差(s)，依下列計算式求得預估LOQ濃度。

$$\text{預估LOQ濃度} = 10 s/m$$

m：標準曲線之斜率

2. 添加回收試驗

挑選空白/低濃度檢體加入標準溶液，使檢體內砷、鎘、汞及鉛含量為0.02及0.1 mg/kg，依所建立之方法進行同日回收試驗，計算5重複試驗間之平均回收率及CV；異日試驗部分，於不同分析

日期重複上述實驗，求得平均回收率及CV(中間精密度，Intermediate precision) ($n=10$)。

結果與討論

一、前處理條件之探討

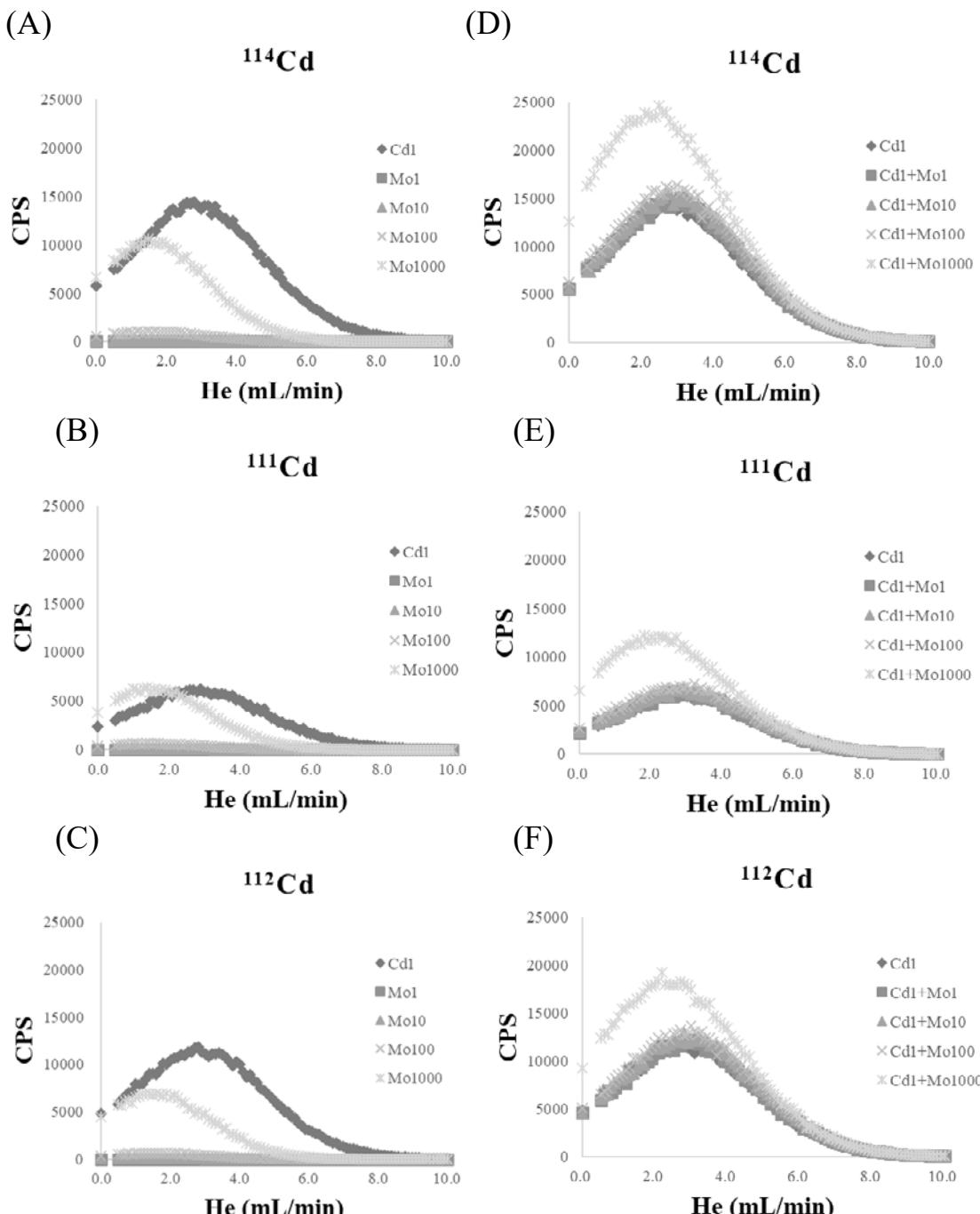
取可可粉參考物質0.5 g，原擬以硝酸搭配過氧化氫輔助消化，惟可可粉添加硝酸5 mL搭配過氧化氫1 mL會產生激烈反應而致液體溢出瓶口，進而比較僅添加硝酸5 mL以及添加硝酸5 mL搭配過氧化氫1 mL之消化效果，結果顯示，靜置30分鐘預消化後，無論是否添加過氧化氫，結果差異不大，即可可粉以硝酸5 mL可有效消化，故後續可可粉檢體採添加硝酸靜置30分鐘再進行微波消化。巧克力檢體部分，於添加過氧化氫未見劇烈反應現象，考量其脂肪含量高，故維持添加過氧化氫1 mL輔助消化。

二、巧克力中氧化鉬對鎘分析干擾之探討

(一)ICP-MS氮氣模式去除鉬干擾試驗

1. 最適氮氣流速評估

圖一A-C中觀察注1,000 ng/mL鉬標準溶液與1 ng/mL鎘標準溶液於氮氣流速0-10 mL/min間之鎘感應值(Count per second, CPS)變化：起初隨氮氣流速增加，¹¹⁴Cd、¹¹¹Cd及¹¹²Cd在注入1,000 ng/mL鉬標準溶液(Mo 1,000)之後CPS微幅上升，約於氮氣(He)流速1.5 mL/min達最大值，於氮氣流速4 mL/min後則降低至接近零，且在1 ng/mL鎘標準溶液無注入鉬標準溶液尚保有一定感度。圖一D-F中亦可發現，0、1、10、100 ng/mL鉬與1 ng/mL鎘混合標準溶液這四條線幾乎一致。綜合上述結果，在氮氣流速4.0 mL/min下，且鉬濃度在100 ng/mL以下，可消除氧化鉬干擾，而不



圖一、ICP-MS氮氣流速對Mo干擾 ^{114}Cd (A)(D)、 ^{111}Cd (B)(E)及 ^{112}Cd (C)(F) CPS之影響

Cd 1: Cd 1 ng/mL; Mo1: Mo 1 ng/mL; Mo10: Mo 10 ng/mL; Mo100: Mo 100 ng/mL;

Mo1,000: Mo 1,000 ng/mL; CPS (Count per second) : ICP-MS之感應值。

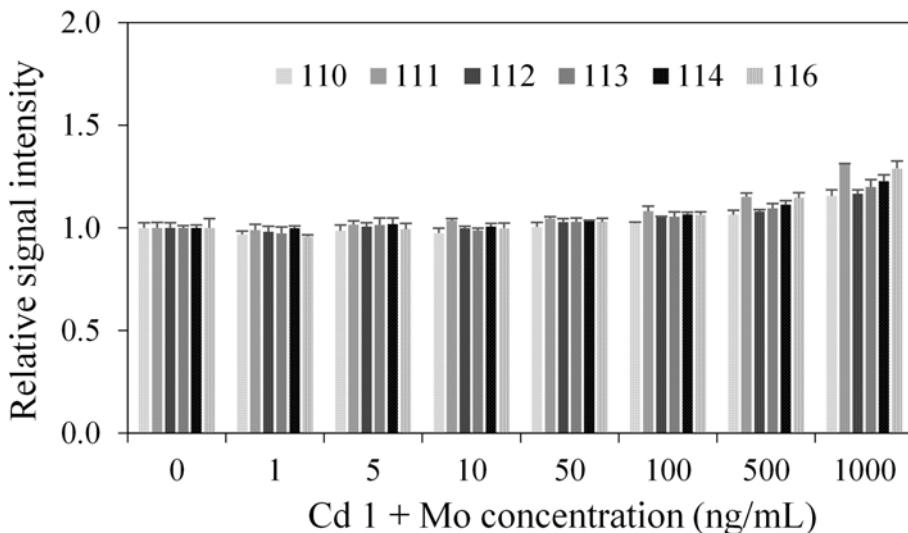
影響檢測鎘之檢測。

2. 鉬濃度對鎘檢測之影響

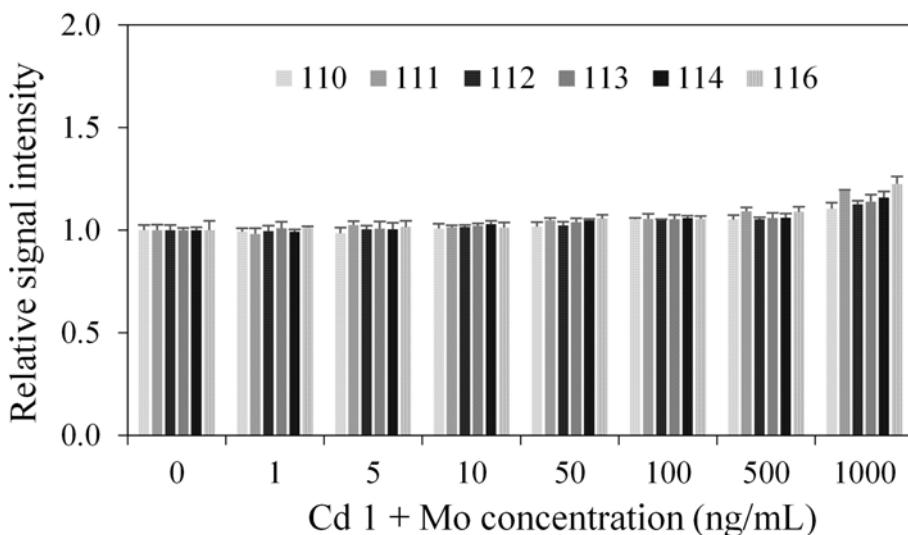
使用ICP-MS 4 mL/min氮氣模式分析，分別注入含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL

鉬標準溶液，計算含有鉬及鎘混合標準溶液與鎘標準溶液之同位素 ^{110}Cd - ^{116}Cd CPS比值，結果如圖二所示，在氮氣流速4 mL/min下，鉬含量為鎘含量超

(A)



(B)



圖二、以ICP-MS氮氣流速0 mL/min (A)及4 mL/min (B)分析含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL鉬之標準溶液中鉬及鎘之相對感應值

過500倍以上，才可能對鎘檢測造成干擾。

3. 檢體中含有鉬干擾物對鎘回收率之影響
使用ICP-MS 4 mL/min氨氣模式分析，於空白檢體中加入鉬0、1、5及10 mg/kg作為干擾物，以鎘0.02、0.3及0.9 mg/kg為添加濃度。結果如表三所示，其中除含有5及10 mg/kg鉬對0.02 mg/kg鎘添加回收率偏高外，其餘鎘添加回收率介於101.0-105.0%，表示以ICP-MS氨氣流速4 mL/min檢測，在檢體中之鉬含量為鎘含量250倍以上，才會造成明顯的干擾。

(二) ICP-MS/MS氧氣模式去除鉬干擾試驗

1. 最適氧氣流速評估

圖三A-C中觀察注入1,000 ng/mL鉬標準溶液於氧氣流速0-1.5 mL/min間鎘之CPS變化：起初隨氧氣流速增加，鎘 $114 > 114, 111 > 111$ 及 $112 > 112$ CPS微幅上升，顯示透過氧氣模式Mo氧化形

成 MoO_3 ，造成鎘檢測之干擾，其於氧氣流速0.1 mL/min達最大值，並於氧氣流速0.45 mL/min大幅降低至接近零，而在0.6 mL/min時，幾乎無CPS，顯示透過氧氣模式 MoO_3 氧化形成 MoO_2 ，可使干擾幾乎消除，且此時1 ng/mL鎘標準溶液仍保有相對較高感度。圖三D-F中亦可發現，0、1、10、100 ng/mL鉬與1 ng/mL鎘混合標準溶液這四條線幾乎一致，即100 ng/mL濃度以下的鉬，不易影響鎘之檢測。綜合上述，透過鉬氧化形成 MoO_2 ，以去除氧化鉬干擾，故選用0.6 mL/min進行後續實驗。

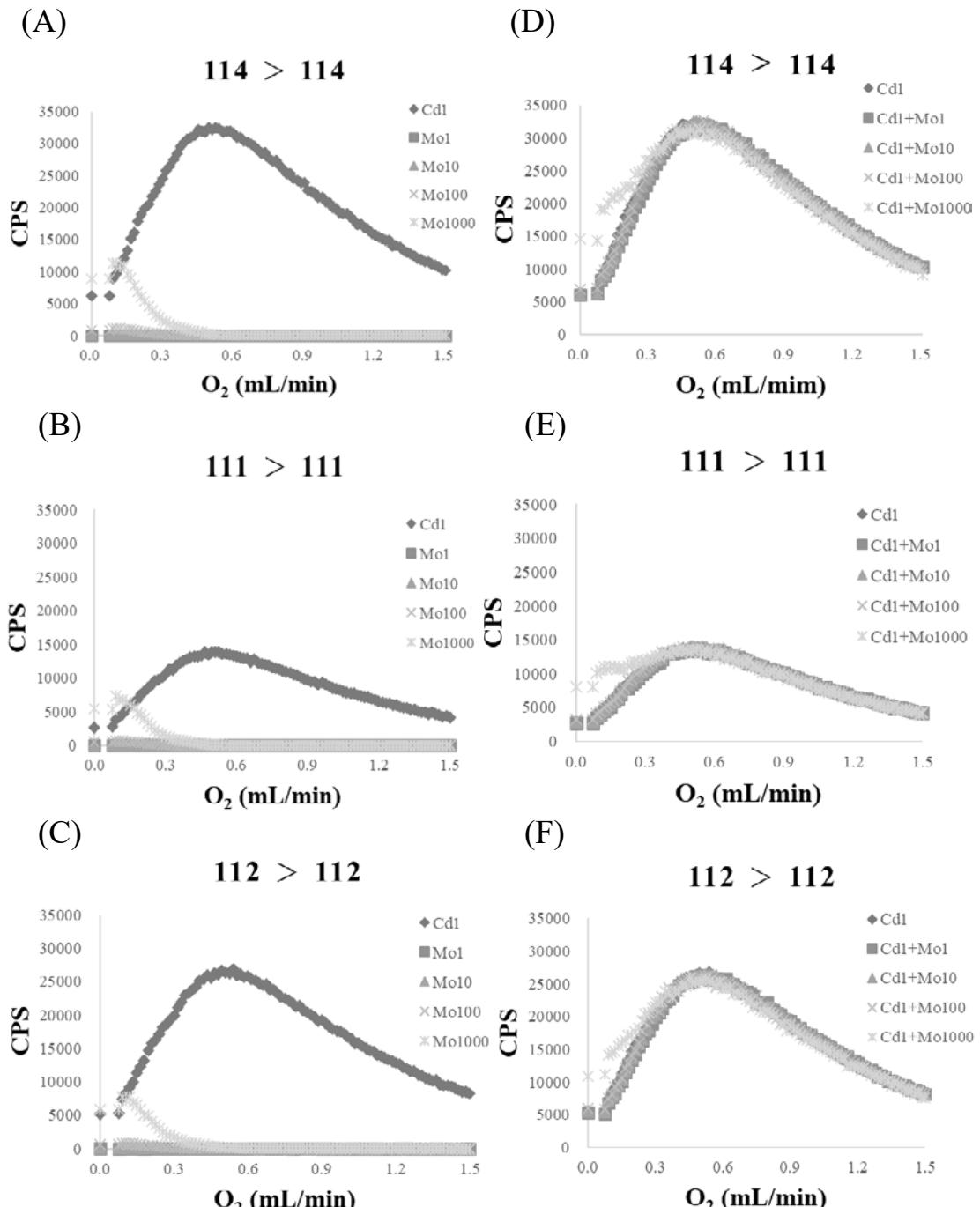
2. 鉬濃度對鎘檢測之影響

使用ICP-MS/MS 0.6 mL/min氧氣模式分析，分別注入含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL鉬標準溶液，計算含有鉬及鎘混合標準溶液與鎘標準溶液之同位素鎘離子對 $110 > 110$ 至 $116 > 116$ CPS比值，結果如圖四所示，利用ICP-MS/MS氧氣

表三、以ICP-MS氨氣模式分析白可可檢體添加鎘及鉬標準品之回收率

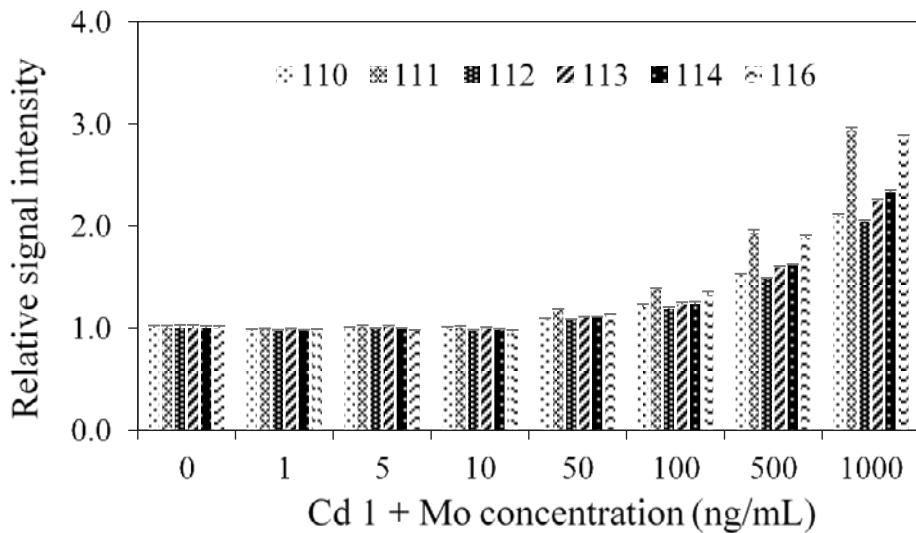
Sample	Cd spiked level (mg/kg)	Mo spiked level (mg/kg)	Cd		Mo	
			Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)
白可可	0.02	0	101.0	2.8	-	-
		1	102.7	3.0	101.5	0.3
		5	111.7	1.5	97.7	0.4
		10	124.5	1.6	97.2	0.6
	0.3	0	102.1	0.7	-	-
		1	102.8	0.6	106.6	2.1
		5	103.2	1.5	108.8	1.1
		10	105.0	0.7	97.1	0.2
	0.9	0	103.6	0.8	-	-
		1	104.5	0.8	106.4	1.3
		5	104.4	1.1	109.6	0.7
		10	104.7	0.4	94.9	1.2

^an = 3.

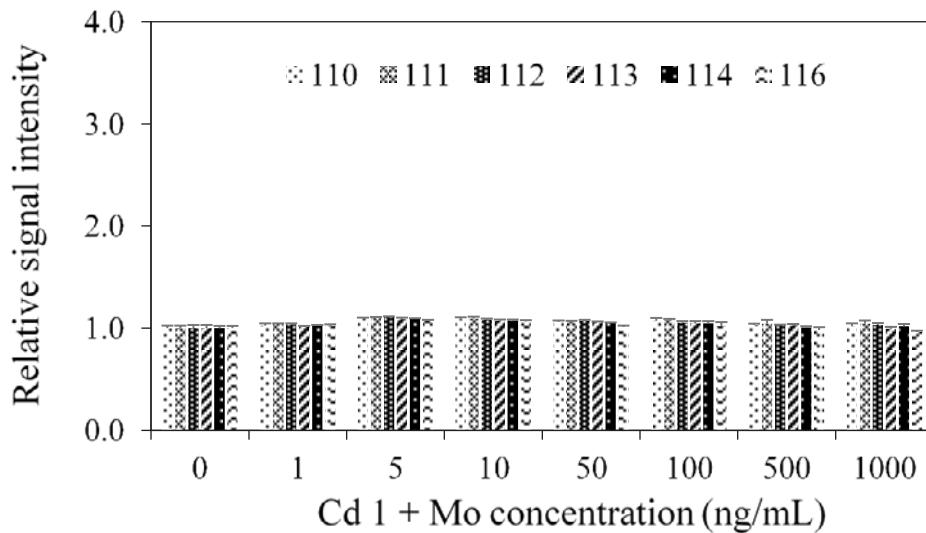


圖三、ICP-MS/MS 氧氣流速對Mo干擾 ^{114}Cd (A)(D)、 ^{111}Cd (B)(E)及 ^{112}Cd (C)(F)檢測之影響
Cd: Cd 1 ng/mL; Mo1: Mo 1 ng/mL; Mo10: Mo 10 ng/mL; Mo100: Mo 100 ng/mL; Mo1,000: Mo 1,000 ng/mL; CPS : ICP-MS/MS 之感應值。

(A)



(B)



圖四、以ICP-MS/MS氧氣流速0 mL/min (A)及0.6 mL/min (B)分析含有1 ng/mL鎘之0-1,000 ng/mL鉬標準溶液中鉬及鎘之相對感應值

流速0.6 mL/min下，鉬及鎘之含量比值達1,000倍仍不會對鎘檢測造成影響。

3. 檢體中含有鉬干擾物對鎘回收率之影響

於空白檢體中加入鉬0、1、5及10 mg/kg作為干擾物，以鎘0.02、0.3及0.9 mg/kg為添加濃度，結果如表四所示，其鎘

表四、以ICP-MS/MS氧氣模式分析白可可檢體添加鋨及鉬標準品之回收率

Sample	Cd	Mo	Cd		Mo	
	spiked level (mg/kg)	spiked level (mg/kg)	Recovery ^a (%)	CV (%)	Recovery ^a (%)	CV (%)
白可可	0.02	0	102.5	1.5	-	-
		1	99.3	4.5	100.5	0.2
		5	97.7	1.9	93.2	0.7
		10	100.5	4.3	93.1	0.9
	0.3	0	104.0	0.5	-	-
		1	103.6	0.8	104.5	1.1
		5	101.8	1.5	98.1	1.6
		10	103.3	1.4	94.1	0.3
	0.9	0	103.8	0.4	-	-
		1	103.0	1.4	105.2	1.0
		5	103.6	0.6	98.1	1.6
		10	102.8	0.4	91.0	0.4

^an = 3.

添加回收率介於97.7-104.0%，表示以ICP-MS/MS氧氣流速0.6 mL/min檢測，檢體中之鉬含量為鋨含量500倍以下，不會造成干擾。

綜上所述，檢體中鉬含量為鋨含量250倍以下，以ICP-MS氮氣模式4 mL/min檢測即能準確定量鋨含量，故本研究以此模式做後續確效試驗。

三、確效試驗

(一)定量極限評估

以加壓式微波消化方式，評估消化巧克力空白基質，砷、鋨、汞及鉛之預估LOQ分別為0.0048、0.0013、0.0035及0.021 mg/kg。綜合考量各元素於儀器感度之穩定性及檢驗效益，將砷、鋨、汞及鉛之LOQ訂為0.02 mg/kg，並進行後續添加回收確認。

(二)添加回收試驗

選擇目標元素濃度含量低之巧克力作為添加回收試驗之空白檢體，分別添加0.02及

0.1 mg/kg各5重複進行同日及異日試驗，試驗結果如表五所示。砷、鋨、汞及鉛之同日間平均回收率介於93.7-111.3%，CV介於1.4-9.9%，異日間之平均回收率分別為92.5-107.3%，中間精密度介於1.3-9.3%，經2種微波消化方式所得回收率之準確度及精密度皆可符合確效規範⁽¹²⁾，並確定本檢驗方法砷、鋨、汞及鉛之LOQ為0.02 mg/kg。

結論

本研究採用微波消化前處理建立「巧克力中重金屬檢驗方法」，使用加壓式微波消化法或密閉式微波消化法搭配耐超高壓消化瓶，可將檢體消化完全。以ICP-MS進行定量分析，砷、鋨、汞及鉛之LOQ均為0.02 mg/kg。確效試驗結果良好且定量極限能滿足法規標準要求，當巧克力檢體中鉬含量為鋨含量大於250倍以上時，建議可另使用ICP-MS/MS氮氣模式

表五、以加壓及密閉式微波消化搭配ICP-MS氮氣模式執行巧克力檢體中重金屬之添加回收試驗結果

Microwave digester	Element	Spiked level (mg/kg)	Intraday ^a		Interday ^b	
			Recovery (%)	CV (%)	Recovery (%)	CV (%)
Milestone UltracClave	⁷⁵ As	0.02	102.8	3.2	101.3	3.3
		0.10	100.7	3.1	100.8	2.6
	¹¹⁴ Cd	0.02	105.6	2.0	106.3	2.4
		0.10	103.8	1.4	104.3	1.3
	²⁰² Hg	0.02	93.7	4.4	92.5	3.6
		0.10	100.1	1.9	97.4	4.3
	²⁰⁸ Pb	0.02	109.0	2.6	104.6	8.4
		0.10	101.8	2.9	94.9	8.0
	CEM MARS 6	⁷⁵ As	0.02	99.9	9.9	99.0
			0.10	101.5	2.2	101.0
		¹¹⁴ Cd	0.02	96.3	4.9	99.7
			0.10	104.1	1.4	103.3
		²⁰² Hg	0.02	98.2	1.5	94.1
			0.10	97.5	4.0	96.9
		²⁰⁸ Pb	0.02	111.3	7.2	107.3
			0.10	101.5	1.8	102.0
						4.8

^an=5.^bn=10.

進行鎘含量之確認。本方法簡單、安全且具良好之準確性及精密度。

參考文獻

1. Godebo, T.R., Stoner, H., Kodsup, P., Bases, B. *et al.* 2024. Occurrence of heavy metals coupled with elevated levels of essential elements in chocolates: Health risk assessment. Food Res. Int. 187: 114360.
2. Vanderschueren, R., Argüello, D., Blommaert, H., Montalvo, D. *et al.* 2021. Mitigating the level of cadmium in cacao products: reviewing the transfer of cadmium from soil to chocolate bar. Sci. Total Environ. 781: 146779.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2007. Toxicological profile for arsenic. [https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp2.pdf]

4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2012. Toxicological profile for cadmium. [https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp5.pdf]
5. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2024. Toxicological profile for mercury. [https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp46.pdf]
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2020. Toxicological profile for lead.

- [<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp13.pdf>]
7. Sugiyama, N. and Nakano, K. 2014. Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS.
[https://www.agilent.com/cs/library/technicals/overviews/Public/5991-4585EN_Tech-Note8800_ICP-QQQ_reactiondata.pdf]
8. Agilent Technologies. 2020. Octopole collision/reaction cell and helium mode.
[https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/flyer_octopole_icp-ms_5994-1172en_us_agilent.pdf]
9. Mohamed, R., Zainudin, B.H. and Yaakob, A.S. 2020. Method validation and determination of heavy metals in cocoa beans and cocoa products by microwave assisted digestion technique with inductively coupled plasma mass spectrometry. Food Chem. 303: 125392.
10. Carrilho, E.V., Nogueira, A.A., Nóbrega, J.A., Souza, G.B. *et al.* 2001. An attempt to correlate fat and protein content of biological samples with residual carbon after microwave-assisted digestion. Fresenius' J. Anal. Chem. 371: 536-540.
11. 衛生福利部。2025。食用油脂、奶油、巧克力及可可粉中重金屬檢驗方法。114年5月20日衛授食字第1141900806號令公告修正。
12. 衛生福利部食品藥物管理署。2021。食品化學檢驗方法之確效規範。110年11月1日修正公布。

Development of an Analytical Method for Heavy Metals in Chocolate and the Study on Molybdenum Interference in Cadmium Analysis

YI-CHEN TSAI, SHUM-YUAN HSIAO, CHIA-HSIN LIU, YING-RU SHEN,
SHU-HAN CHANG, YA-MIN KAO, MEI-CHIH LIN
AND SU-HSIANG TSENG

Division of Research and Analysis, TFDA, MOHW

ABSTRACT

Chocolate is a popular food and cocoa beans are used as raw materials. The growth environment and processing of cocoa beans affect the heavy metal contents in the final chocolate products. The Ministry of Health and Welfare in Taiwan announced amendment of the “Sanitation Standard for Contaminants and Toxins in Food” to add cadmium limits in chocolate and cocoa powder, which will be implemented starting 2026. This study used acid-assisted autoclave digestion or closed style microwave digestion, combined with ICP-MS analysis to establish a testing method for arsenic, cadmium, mercury and lead in chocolate simultaneously. To address the interference of molybdenum oxide with cadmium detection due to the same mass-to-charge ratio, this study evaluated the helium mode in ICP-MS and the oxygen mode in ICP-MS/MS. Results showed the accuracy of cadmium quantification may be affected only if the molybdenum content in the sample was higher than 250 times that of cadmium by ICP-MS at a helium flow rate of 4 mL/min. In this case, ICP-MS/MS with the oxygen mode could be used to confirm the cadmium content. Blank samples were spiked with As, Pb, Cd, and Hg at levels of 0.02 mg/kg and 0.1 mg/kg, respectively, and the recoveries of the four elements were between 92.5% and 111.3% with the coefficients of variation of 1.3% to 9.9%. The limits of quantification for the four elements were all 0.02 mg/kg. The method established in this study showed good accuracy and precision and aligned with the current testing trends.

Key words: chocolate, cocoa powder, heavy metals, microwave digestion, ICP-MS, ICP-MS/MS, molybdenum oxide