

參加亞太經濟合作(APEC)水產品中必需及有毒元素分析 之能力試驗報告

陳石松 傅偉銘 許哲綸 曾素香 高雅敏 闕麗卿 施養志

食品藥物管理署研究檢驗組

摘 要

「亞太經濟合作(Asia-Pacific Economic Cooperation, APEC)」標準及符合性次級委員會(Sub-Committee on Standards and Conformance, SCSC)為強化會員體間實驗室之化學量測能力及提升檢驗追溯性，於2011-2012年舉辦「水產品中必需及有毒元素(Essential and Toxic Elements in Seafood)」之實驗室能力試驗，計畫由香港政府化驗所(Government Laboratory, Hong Kong, GLHK)負責檢體配製及測試報告撰寫，由APEC規劃預備會議與總結會議。總計有10個經濟體18家實驗室參加，本實驗室代表中華台北參加該試驗計畫。本實驗室檢驗結果 z-score分別為鐵-0.41、鋅0.16、砷-0.12及鎘0.15，在4個元素的分析表現均屬滿意；4種元素分析結果均表現滿意僅4家，本實驗室為其中之一，顯見我國重金屬之分析實力已達國際水準。

關鍵詞：水產品、必需及有毒元素、能力試驗、鐵、鋅、砷、鎘

前 言

由於水產品中重金屬污染是國際間普遍關注之食品安全議題，也是食品法規檢查或食品品管之例行性分析品項，故此次能力試驗特選定水產品中重金屬檢驗為測試主題。此次能力試驗係由「亞太經濟合作」轄下亞太計量組織(Asia Pacific Metrology Programme, APMP)之物質技術委員會(Technical Committee for Amount of Substance, TCQM)及開發中經濟委員會(Developing Economies' Committee, DEC)合作規劃，題目為「水產品中必需及有毒元素(Essential and Toxic Elements in Seafood)」(APEC project CTI 21/2011T)⁽¹⁾之能力試驗，計畫涵蓋由香港政府化驗所負責檢體配製及報告撰寫，並由APEC規劃的預備會議與總結會議。由本實驗室代表中華台北參加該試驗計畫，測試蝦粉中必需元素(鐵及

鋅)及有害元素(砷及鎘)，共計4種元素。

材料與方法

一、檢驗樣品

由香港政府化驗所提供其配製之蝦粉檢體(25 g)。樣品配製為取13公斤的乾燥蝦，使用無水甲醇潤濕陰乾後均質成小顆粒，以正己烷去油，再次均質成粉末，過200 μm 篩網，再以3度空間攪拌機攪拌混合均質5天，以¹³⁷Cs 10 kGy照射殺菌，裝入乾淨的褐色瓶中，再以PP袋真空包裝後常溫貯藏。所得檢體依據ISO Guide 35作均質測試，隨機取出10瓶樣品測試2重複，以感應耦合電漿質譜儀分析砷、鎘及鋅，另以感應耦合電漿光譜儀分析鐵元素。

二、試藥

(-)無水硫酸鈣(anhydrous calcium sulphate，

DRIERITE[®], W.A. Hammond drierite, 美國)。過氧化氫溶液(hydrogen peroxide solution, 30%, 超純級, Merck KGaA, 德國)。硝酸(nitric acid, 超純級, Mallinckrodt Baker, 美國)。

- (二)鐵標準品(1000 µg/mL, ICP分析級, Perkin Elmer Instruments, 美國)、鋅標準品(1000 µg/mL, ICP分析級, Perkin Elmer Instruments, 美國)、砷標準品(1000 µg/mL, ICP分析級, Perkin Elmer Instruments, 美國)及鎘標準品(1000 µg/mL, ICP分析級, Perkin Elmer Instruments, 美國)均採用ICP分析級, 銻(rhodium)內部標準品(1000 mg/L, ICP分析級, Perkin Elmer Instruments, 美國)採用ICP-MS分析級。
- (三)質譜儀調校溶液(mass spectrometer tuning solution)(Perkin Elmer Instruments, 美國)。
- (四)魚肉蛋白參考物質(Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals, DORM-3)(National Research Council Canada (NRCC), 加拿大)。
- (五)各種溶液之配製均使用由美國 Millipore Milli-Q製造, 比電阻於25°C可達18 MΩ-cm之去離子水。

三、設備

- (一)全自動超高壓微波反應系統Microwave high pressure system (UltraClave, Milestone, 義大利)
- (二)石墨爐式原子吸收光譜儀Graphite furnace atomic absorption spectrophotometer(4110ZL, Perkin-Elmer Sciex, 美國)
- (三)感應耦合電漿放射光譜儀Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (Optima 2200 DV, Perkin-Elmer Sciex, 美國)
- (四)感應耦合電漿質譜儀Inductively coupled plasma mass spectrometer(Perkin-Elmer Sciex, Elan DRC-e, 美國)具同心圓霧化器(concentric nebulizer)及旋風式噴霧室(cyclonic spray chamber)

四、標準溶液之配製

(一)標準原液(stock standard solution)

1. 內部標準溶液(Internal stock standard solutions)
精確量取1000 mg/L之銻標準溶液10 mL, 以1% 硝酸溶液定容至100 mL, 供做內部標準原液(1 µg/mL)。
2. 多元素標準原液(multi-element stock standard solutions)
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)。

(二)標準溶液(working standard solutions)

1. 內部標準溶液(Internal working standard solutions)
精確量取內部標準原液5 mL, 以1%硝酸溶液定容至50 mL, 移入儲存瓶中, 作為內部標準溶液。
2. 多元素標準溶液(multi-element working standard solutions)
 - (1)GFAAS之標準溶液
精確量取多元素標準原液, 以1%硝酸溶液稀釋成濃度為0.1-25 ng/mL, 供作GFAAS標準溶液, 臨用時調製。
 - (2)ICP-OES之標準溶液
精確量取多元素標準原液, 以1%硝酸溶液稀釋成濃度為10-200 ng/mL, 供作ICP-OES標準溶液, 臨用時調製。
 - (3).CP-MS之標準溶液
精確量取多元素標準原液, 添加銻(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ICP-MS標準溶液, 臨用時調製。

五、試驗方法

(一)水分含量檢測

精確稱取檢體1 g, 三重複, 置玻璃乾燥器中, 以無水硫酸鈣為乾燥劑, 室溫下放置10日後, 稱至恆重, 計算其水分含量。

$$(\text{水分含量 } W\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

m_0 ：含蓋稱量瓶之重量(g)

m_1 ：含蓋稱量瓶及檢體之重量(g)

m_2 ：乾燥後含蓋稱量瓶及烘乾檢體之重量(g)

(二)元素含量檢測

參考行政院衛生署公告「水產動物類中重金屬檢驗方法－鉛及鎘之檢驗」⁽²⁾及「重金屬檢驗方法總則」⁽³⁾進行元素含量測定。

1. 檢液之調製：

精確稱取檢體0.5 g，置高壓微波消化瓶中，加入硝酸6 mL及過氧化氫溶液1.5 mL，以依表一條件進行消化至澄清。放冷後移入25 mL容量瓶中，以去離子水每次5 mL洗滌高壓微波消化瓶，洗液併入容量瓶中，加入內部標準溶液0.5 mL，以去離子水定容後，經濾膜過濾至儲存瓶中，供作檢液。另取一空白高壓微波消化瓶，依上述步驟操作，供作空白檢液。

2. 含量測定：

將檢液及空白檢液，分別以感應耦合電漿放射光譜儀檢測鐵及鋅含量，以石墨爐式原子吸收光譜儀檢測砷及鎘含量，並以感應耦合電漿質譜儀確認砷及鎘含量，檢測條件如表二及表四，就檢液及空白檢液所

得信號強度由下列計算式求得檢體中各重金屬含量($\mu\text{g/g}$)：

表一、全自動超高壓微波反應系統消化條件

Step	Time (min)	T1 (°C)	T2 (°C)	P (bar)	Power (Watt)
1st	5	80	60	100	1,000
2nd	8	130	60	130	1,000
3rd	5	180	60	160	1,000
4th	6	220	60	160	1,000
5th	15	220	60	160	1,000

T1：Internal temperature of pressure reactor.

T2：External temperature of reactor wall.

P：Internal pressure.

表二、感應耦合電漿放射光譜儀測定條件

Parameter	Condition
Plasma argon flow rate	0.8 L/min
Nebuliser argon flow rate	15 L/min
Auxiliary argon flow rate	0.2 L/min
Pump flow rate	2.5 L/min
View dist	15 mm
Torch position	Axial mode
Wavelength (nm)	Fe 239.562
	Zn 206.200

表三、石墨爐式原子吸收光譜儀測定條件

Element	Wavelength (nm)	Stage	Temp. (°C)	Time (sec)		Gas flow (mL/min)
				Ramp	Hold	
As	193.7	Drying 1	110	1	30	250
		Drying 2	130	15	30	250
		Pyrolysis	1,000	10	15	250
		Atomization	2,300	0	5	0
		Clean Out	2,450	1	3	250
Cd	228.8	Drying 1	110	1	30	250
		Drying 2	130	15	30	250
		Pyrolysis	500	10	15	250
		Atomization	1,200	0	5	0
		Clean Out	2,450	1	3	250

表四、感應耦合電漿質譜儀測定條件

Parameter	Condition	
Nebulizer	Concentric	
Spay chamber	Cyclonic	
Nebulizer Ar flow rate	1.02 L/min	
Oxygen gas flow rate	0.00 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	
Mass(m/z)	As	75
	Cd	112

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

C：由標準曲線中求得檢液之各重金屬濃度(ng/mL)

C₀：由標準曲線中求得空白檢液之各重金屬濃度(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)

六、品質管制

分析時均進行空白、重複、添加及查核物質分析。空白分析為直接取溶劑，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儀器檢出限量。重複分析為同一檢體分取兩份，在相同條件下，使用同一檢驗方法進行分析，計算其變異係數，管制範圍為變異係數須低於10%。添加分析為於檢體中添加鐵200 μg/g、鋅60.0 μg/g、砷50.0 μg/g及鎘0.20 μg/g，計算其回收率，管制範圍為回收率須介於80-110%。查核物質分析為以標準參考物質DORM-3進行分析，管制範圍為須於標示值範圍內。

結果與討論

一、水分含量檢測結果

取檢體三重複，置玻璃乾燥器中，以無水硫酸

鈣為乾燥劑，於室溫下放置10日後，稱至恆重，計算結果其水分含量為14.17 ± 0.02%。

二、元素含量檢測結果

以全自動超高壓微波反應系統進行樣品消化前處理，利用感應耦合電漿放射光譜儀檢測鐵及鋅含量。檢驗結果，鐵為152.40 ± 3.57 μg/g及鋅為52.21 ± 0.83 μg/g。以石墨爐式原子吸收光譜儀檢測砷及鎘含量，並以感應耦合電漿質譜儀確認。檢驗結果，砷為37.94 ± 3.20 μg/g及鎘為0.198 ± 0.004 μg/g。檢驗結果以乾重計，鐵為177.56 ± 4.16 μg/g、鋅為60.83 ± 0.97 μg/g、砷為44.20 ± 3.73 μg/g及鎘為0.231 ± 0.005 μg/g(表五)。品質管制結果均符合管制規範。配合主辦單位報告之要求，結果鐵為178 μg/g、鋅為60.8 μg/g、砷為44.2 μg/g及鎘為0.231 μg/g。

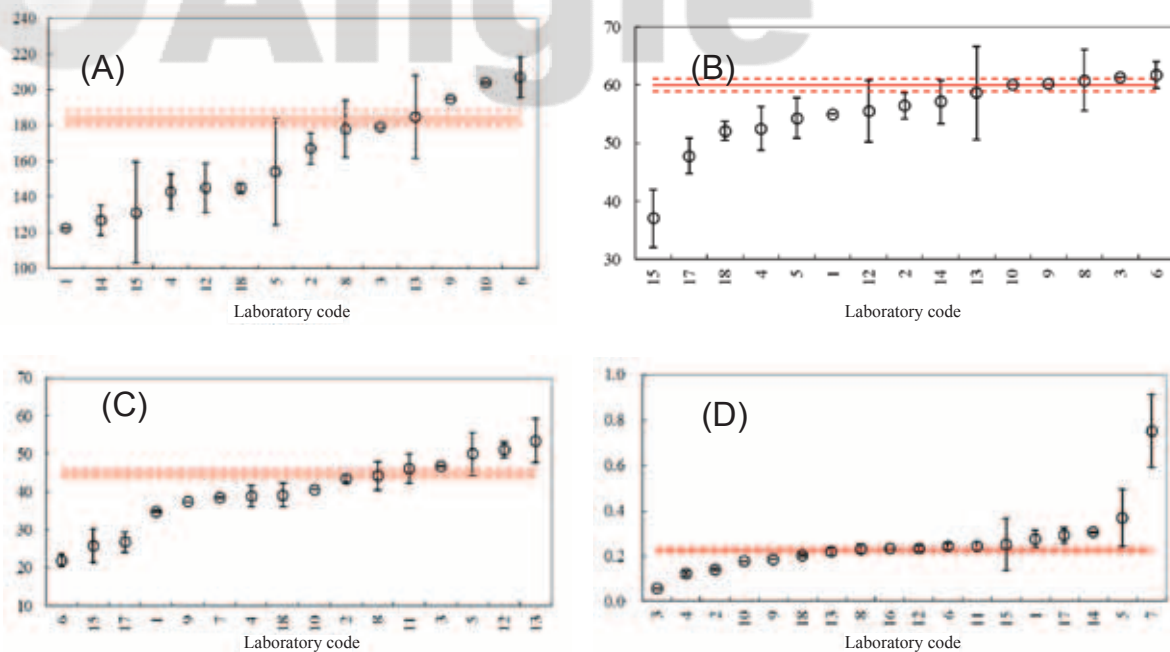
三、能力試驗結果分析

此次能力試驗共計有10個國家，18家實驗室參加，本實驗室編號為8。以Horwitz Equation計算檢測結果，鐵為183.5 ± 13.4 μg/g、鋅為60.0 ± 5.2 μg/g、砷為44.7 ± 4.0 μg/g及鎘為0.224 ± 0.045 μg/g(表五)。

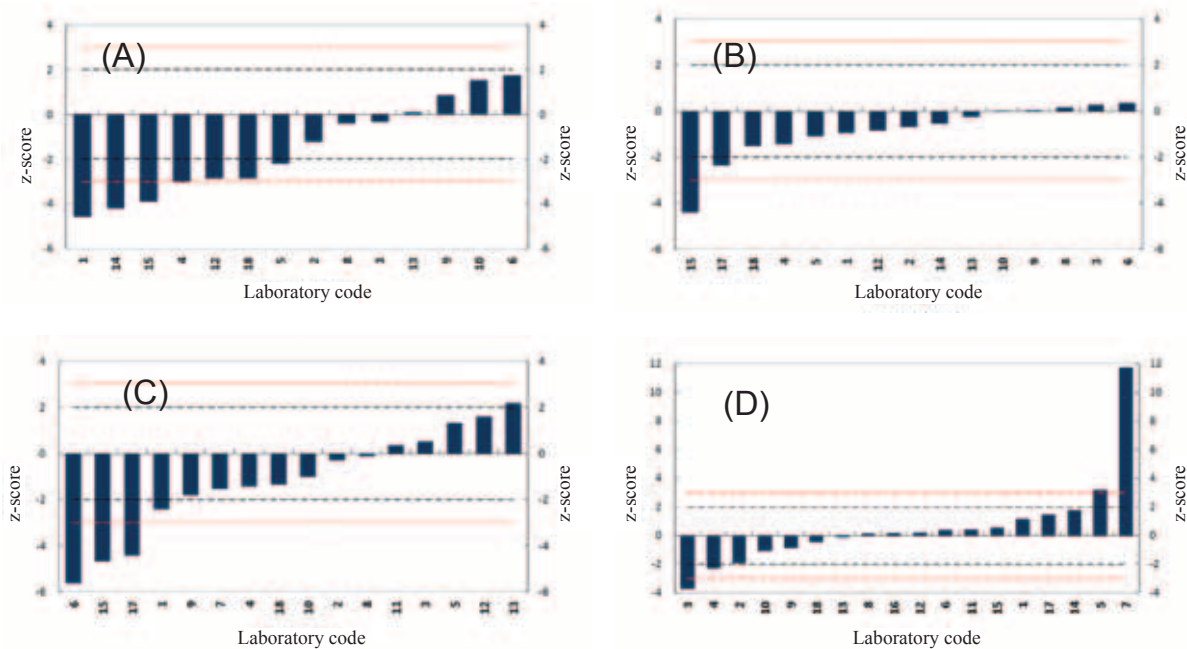
水產品中鐵含量檢測，共14家實驗室參與比對⁽¹⁾，檢驗結果與量測不確定度如圖一(A)，z-score分布如圖二(A)，滿意者(|Z| ≤ 2)為7家(50%)(表六)，應注意者(2 < |Z| < 3)為3家(21.4%)，不滿意者(|Z| ≥ 3)為4家(佔28.6%)。鋅含量為15家實驗室參與⁽¹⁾，檢驗結果與量測不確定度如圖一(B)，z-score分布如圖二(B)，滿意者13家(86.7%)(表六)，應注意者為1家(6.7%)，不滿

表五、能力試驗檢驗結果

Analyte	Result (μg/g)	Assigned value (μg/g)	Z-score
Iron	177.56 ± 4.16	183.5 ± 13.4	-0.41
Zinc	60.83 ± 0.97	60.0 ± 5.2	0.16
Arsenic	44.20 ± 3.73	44.7 ± 4.0	-0.12
Cadmium	0.231 ± 0.005	0.224 ± 0.045	0.15



圖一、各實驗室檢驗結果 (A)鐵、(B)鋅、(C)砷及(D)鎘



圖二、各實驗室檢驗結果z-score (A)鐵、(B)鋅、(C)砷及(D)鎘

表六、能力試驗 z-score結果判定

Z-score	Number of participants (%)			
	Iron	Zinc	Arsenic	Cadmium
$ Z \leq 2$	7 (50.0%)	13 (86.7%)	11 (68.85)	17 (77.85)
$2 < Z < 3$	3 (21.4%)	1 (6.7%)	2 (12.5%)	1 (5.6%)
$ Z \geq 3$	4 (28.6%)	1 (6.7%)	3 (18.85)	3 (16.7%)
Total	14	15	16	18

意者為1家(6.7%)。有害元素方面總砷含量16家實驗室參與⁽¹⁾ 檢驗結果與量測不確定度如圖一(C)，z-score分布如圖二(C)，滿意者11家(68.8%)(表六)，應注意者為2家(12.5%)，不滿意者為3家(佔18.8%)。鎘含量有18家參與⁽¹⁾，檢驗結果與量測不確定度如圖一(D)，z-score分布如圖二(D)，滿意者14家(77.8%)(表六)，應注意者為1家(5.6%)，不滿意者為3家(16.7%)。

本實驗室檢驗結果 z-score均小於0.5，分別為鐵-0.41、鋅0.16、砷-0.12及鎘0.15，為參加的18家實驗室中，4家4個元素分析結果均表現滿意的實驗室之一，顯見我國重金屬之分析實力已達國際水準。

結 論

此次能力試驗計畫共分三階段，涵蓋實驗室間比對試驗前技術調和之預備會議、實驗室間比對試驗及試驗後分析與討論之總結會議，對我國

實驗技術與國際接軌深具意義。TFDA在此次能力試驗結果均屬滿意，為參加的18家實驗室中，4家4個元素分析結果均表現滿意的實驗室之一，顯見我國重金屬之分析實力已達國際水準。未來將積極參與國際能力比對試驗及會議，除可持續提升我國檢驗技術水準外，亦可藉此增進與國際專家交流之機會。

參考文獻

1. GLHK.2013. APEC proficiency testing programme: essential and toxic elements in seafood final report.
2. 行政院衛生署。2013。水產動物類中重金屬檢驗方法－鉛及鎘之檢驗。102.3.19.署授食字第1021900367號公告。
3. 行政院衛生署。2011。重金屬檢驗方法總則。100.10.31.署授食字第1001903783 號公告。

Asia-Pacific Economic Cooperation Proficiency Testing Programme (APEC PT) Essential and Toxic Elements in Seafood

SYR-SONG CHEN, WEI-MIN FU, CHE-LUN HSU, SU-HSIANG TSENG,
YA-MIN KAO, LIH-CHING CHIUEH AND YANG-CHIH SHIH

Division of Research and Analysis, FDA

ABSTRACT

With a view of laboratory capacity building in the area of conformity assessment in the Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC) region, a proficiency test (PT) study on “Essential and Toxic Elements in Seafood” was organized by the AP metrology programme (APMP) as a joint initiative of its Technical Committee for Amount of Substance (TCQM) and the Developing Economies’ Committee (DEC) in 2011-2012. The project consisted of APEC PT samples and reports prepared by the Government Laboratory, Hong Kong (GLHK), and Preparatory and Concluding Workshops held by The APEC. A total of 18 laboratories from 10 economies registered for the programme. All 18 laboratories returned the results to the GLHK within the programme schedule. Our laboratory (No.8) was one of the four receiving satisfactory results with Z-score of -0.41, 0.16, -0.12 and 0.15 for the four analytes, iron, zinc, arsenic and cadmium, respectively.

Key words: seafood, essential and toxic elements, proficiency test