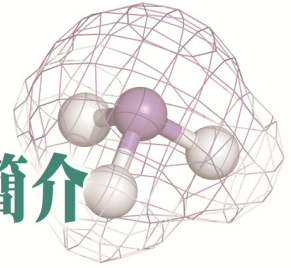


# 水產品中砷及其化合物檢測技術之簡介



郭科良、蔡慧君

水產試驗所水產加工組

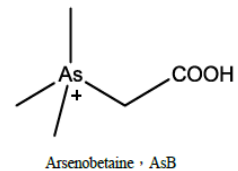
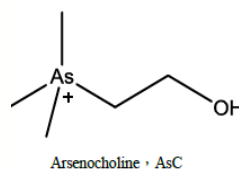
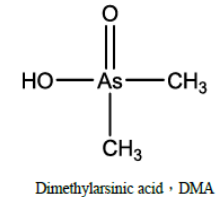
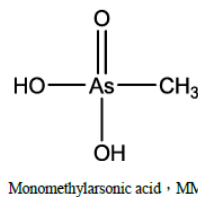
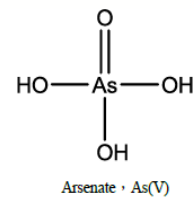
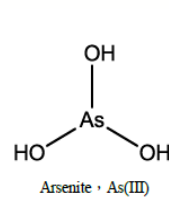
## 前言

砷 (Arsenic) 為廣泛存在於環境中的有毒元素，在土壤、空氣、水體或動植物中均可發現砷的存在，其產生途徑可歸納為自然產生及人為製造 2 種。近十年來，由於工業的急速發展及擴張，導致環境受砷污染的情形持續惡化，並影響人類的健康與安全。因此，砷污染議題越來越受到重視，特別是海洋生物中的貝類與藻類，因其會透過食物鏈及從環境中吸收砷，並產生生物性累積及放大效應，消費者食用後，很可能會對健康造成影響，因其有必要針對水產品中的砷含量進行調查。

## 水產品中的砷物種毒性及萃取方法

砷的毒性依據化學型態的不同而有很大的差異，目前已有超過 50 種不同型態的砷被鑑別出來，當中的無機砷，例如三價砷「As (III)」及五價砷「As (V)」，被公認為是毒性最強的型態，已被世界衛生組織 (WHO) 訂定為一級致癌物質。相對於無機砷，有機砷的化學型態就相當多樣，包括單甲基砷

(monomethylarsenic acid, MMA)、二甲基砷 (dimethylarsenic acid, DMA)、砷酸甜菜鹼 (arsenobetaine, AsB) 及砷酸膽鹼 (arsenocholine, AsC) 等不同型態 (如圖)。有機砷在人體的吸收性差且半致死劑量 (LD<sub>50</sub>) 較高 (表 1)，對人體的毒性相當低，甚至不具危害。在沒有受人為污染的環境下，水產生物體內可偵測到的砷物種多為有機砷，且組成以砷酸甜菜鹼 (AsB) 為主。然而一旦水產生物的生長環境遭受砷污染，其



各砷物種之化學型態 (吳, 2014)

表 1 砷物種對小鼠及大鼠之口服的半致死劑量 (LD<sub>50</sub>) (Hedegaard, 2011)

砷物種	LD <sub>50</sub> (mg/kg)
AS(III)	15-42
AS(V)	20-800
MMA	700-1,800
DMA	1200-2,600
AsC	6,500
AsB	>10,000

體內就容易累積無機砷，提高消費者的攝食風險。為了避免受污染的水產品流入市面，檢驗分析成為把關水產品是否符合衛生規範的最佳利器。

影響砷物種檢測正確與否的因子眾多，包括樣品基質的複雜度、萃取溶劑、時間及溫度的控制等。自然界中已知的砷型態多達 50 幾種，因此如何自受檢樣品完整的萃取出標的物種，又不改變原有的化學型態，是檢測過程中相當重要的關鍵。一般而言，生物體中砷物種多為水溶性，因此以水溶液即可完整萃取出樣品中的砷，然而當樣品中含有無機砷時，水萃取的效果即明顯變差，同時當無機砷含量越多時，則有機砷的萃取率會顯著下降，主要是因為生物體內的無機砷含量增加至某一閾值，便會啟動自體代謝機制，將無機砷轉化成有機砷；而有機砷易與細胞膜上的磷脂酸結合，或是被細胞攝入後與細胞內疏水性物質結合，造成有機砷的溶解性下降 (Whaley-Martin et al., 2012)。Hearn (2006) 以弱酸及弱鹼溶液進行萃取，發現可改善其萃取率，而使用弱酸溶液的萃取率優於弱鹼處理。

## 以液相層析感應耦合電漿質譜儀 (LC/ICP-MS) 分析砷物種之檢測技術

不同的砷物種其化學性質與毒性也不同，因此近幾年有許多研究致力於砷物種檢測技術的探討。使用原子吸收光譜儀 (atomic absorption spectrometer) 直接檢測砷含量時，不僅靈敏度差干擾也大，無法符合樣品檢測的需求。Braman 等人 (1972) 提出以氫化物生成法 (hydride generation) 來改善低靈敏度的缺點，主要係利用分析物於酸性環境中會與還原劑作用產生氫化物，而使其原來的熔點與沸點降低，並以氣態的形式存在於基質中。此技術相較傳統的汽動式霧化器有較好的輸送效果，可提高分析物的訊號強度。

氫化物生成法雖可提高靈敏度，但在操作分析時干擾問題仍然存在。質譜儀 (Mass spectrometer) 的開發，特別是 LC/ICP-MS，不僅比傳統檢測技術有更低的偵測極限，在分析靈敏度及線性範圍也有更好的效果。隨著檢測技術發展越趨成熟，LC/ICP-MS 已成為砷物種檢測技術主流，其原理是透過不同型態的砷物種具有不同的解離常數 (pka)，在相同酸鹼值下可解離並帶有不同的電荷 (表 2)，通過含有離子交換樹脂的管柱後，藉由流洗液的帶動，將不同型態的砷物種分離，接著以 LC/ICP-MS 作為偵測器，定量出不同型態砷物種含量。一般來說，以 LC/ICP-MS 分析砷含量，其最低檢測限值可達 1 ppb，如併用氫化物產生裝置，最低檢測限值更可降至 1 ppt。

## 結語

砷物種的檢測技術持續被關注與探討，其中包含樣品如何進行前處理，以提升分析物的專一性 (specificity) 及靈敏度 (sensitivity)。當樣品需同時進行多種砷型態的分析時，常會採用結合層析技術 (chromatography)、感應耦合電漿質譜儀及氫化物產生裝置法，來為不同砷物種進行定性與定量分析，此種分析方法的前提是需將固體的待測樣品經前處理轉化為液體後，才能再進行分析。然而在樣品前處理過程中，難

免會添加分析試劑，這可能會造成部分砷物種化學結構或氧化價數的改變，因此容易造成砷物種在定性及定量上的誤判。另外，現階段砷物種的分析多是針對已知物，而自然界中仍有多種未知的砷物種，且不同型態的砷物種經由生物轉換後，會產生更多種的代謝產物，並成為砷物種的檢測瓶頸，以致於無法清楚鑑別其型態，相關的毒理學機制也就難以釐清。砷物種的檢驗技術目前仍面臨許多問題，例如如何在樣品前處理後保持其化學結構、如何對未知結構的砷物種做鑑別等，這些都是後續尚待努力的研究標的。

表 2 砷物種於各 pH 值之 pKa 值 (Šlejkovec et al., 1999)

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
As(III) (pKa 9.2)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>						H <sub>2</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>-</sup>						
As(V) (pKa 2.3/6.8/11.6)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			
MMA (pKa 3.6/8.2)	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>			CH <sub>3</sub> AsO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>			CH <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>						
DMA (pKa 6.2)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)						(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>						
TMAO (pKa 3.6)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As <sup>+</sup> OH			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO									