

0328168

食油中重金屬含量之研究

STUDY ON THE HEAVY METAL CONTAMINATION IN EDIBLE OILS

蔡維鐘 蕭麗娟 林嘉伯
潘樹德 張壽昌 余毅



食品工業發展研究所

研究報告第七輯第一一〇號 (食品化學之28)

中華民國六十六年十二月印行



食油中重金屬含量之研究

Study on the Heavy Metal
Contamination in Edible Oils

0328168

目 錄

一、摘要	3
二、緒言	4
1. 汞的分析方法	4
實驗方法	5
實驗步驟	5
結果和討論	7
2. 食油中鉛、銅及其他重金屬的定量方法	11
實驗材料與方法	11
實驗結果與討論	15
3. 鎘、錳、鋅、鐵等重金屬的分析法	21
4. 砷的定量方法研究	23
實驗材料與方法	24
實驗步驟	24
實驗結果與討論	26
三、食油中重金屬含量的調查	27
實驗材料與方法	27
結果與討論	27
四、食油精製過程中的重金屬含量變化	32
實驗材料與方法	32
實驗結果與討論	32
五、結論	34
六、建議	37
七、英文摘要	38
八、參考文獻	40

食油中重金屬含量之研究

Study on the Heavy Metal Contamination in Edible Oils

蔡維鐘 蕭麗娟 林嘉伯 潘樹德 張壽昌 余 毅

一、摘 要

將油在氧氣流下燃燒，以酸性高錳酸鉀吸收所產的汞蒸氣，汞以氯化亞錫還原後，利用冷氣 (cold vapor) 原子吸光法以測定含汞量。氯化汞、苯汞乙酯 (phenylmercuric acetate) 及甲基汞 (methylmercury) 之回收率均為 100 %，其再現性亦非常好，氯化汞之濃度分別為 0.045 ppm，0.081 ppm 及 0.160 ppm，其標準誤差為 0.64 %，0.90 %，0.95 %

將油以限制通氣方法燃燒，燃燒後的殘餘灯心，加入少量硫酸加熱焦化，在 480 °C 下灰化後，以鹽酸溶出。原子吸光法定量，可用於鉛、銅、鐵、鋅、鎳、錳等重金屬的定量，其回收率約 90~100 % 之間，操作簡單，靈敏度高，再現性良好，適合供為國家標準分析方法。

將油以硫酸焦化，加入過氧化氫加熱消化，以 NaBH_4 將砷還原成 AsH_3 以原子吸光法做砷的定量，此法雖然回收率略低，只有 80 % 左右，變化亦稍大，但油中含砷量甚低，故亦可接受；然而靈敏度高，操作方便則是其優點。

除了特別受到污染的油以外，目前台灣的植物性食用油之含汞量及含砷量都極低，遠低於食油衛生管制標準的 0.05 ppm Hg 及 0.1 ppm As，精製油大部份都符合鉛及銅含量各 0.1 ppm 以下的規定，除了極少數例外，直接供食用的粗製油，含銅量也在衛生署控制標準的

計畫編號：76C154

研究報告：第 110 號 (食品化學之 28)

提出日期：民國六十六年八月三日

研究人員：蔡維鐘—食品工業發展研究所食品微生物組研究員兼組長

蕭麗娟—食品工業發展研究所食品化學組副研究員

林嘉伯—食品工業發展研究所食品化學組副研究員

潘樹德—食品工業發展研究所食品化學組助理研究員

張壽昌—食品工業發展研究所食品化學組副研究員

余 毅—食品工業發展研究所食品化學組技術員

0.4ppm 以下，含鉛量可能略為超過 0.1ppm 標準。一般經過適當精製的油，其錳和鋅的含量也不太高；部份工廠的油含鐵量略高，可能會影響油在貯存中的安定性。

油的重金屬研究，包括汞、銅、鉛、鋅、鐵、錳、鎘等。在精製過程中可以非常有效的除去其所含的量，其中尤以脫酸的步驟對於重金屬的去除效果最好；以汞做電極所得的氫氧化鈉和隔膜法所得的氫氧化鈉，做脫酸劑時對成品油的重金屬含量，包括銅、鉛、鋅、鐵、錳和鎘等沒有影響，如汞做電極所得氫氧化鈉含汞量不太高時，（ 0.5 ppm 以下），亦不會影響成品油的含汞量。

成品油的重金屬問題，只有在原料或加工過程中，受到特別高的污染或沒有適當的精製才會發生，本調查中雖然無汞的污染發現，但由工廠取來做精製試驗的粗黃豆油，含汞量高達 0.26 ppm，不過經精製過程仍可去除此污染；鐵的污染多由機器及容器而來的可能性較大。

二、緒 言

食油中的重金屬含量，衛生署有非常嚴格的最大容許量的規定（衛生署1976）但由於食油重金屬含量低，樣品消化不易，難以測定，已發表的資料也相當有限（Bureau of Food, 1975）大部份分析方法，不足以配合衛生署的嚴格管制要求，（Black 1975，Evan 1971, List 1971，野口千秋1974，1975，平山晴男1976，提忠1976）。

食油中的重金屬含量太高，除了對人體的健康有害以外；其中銅、鐵、鋅等重金屬的微量存在，也會促進油脂在貯存中的自然氧化作用，而縮短油脂的貯存壽命（Lundberg 1961）。故油脂的重金屬研究，除了維護健康以外，對油的品質也是非常重要的。

在台灣曾有衛生機關發表食油中重金屬含量過高的消息，而使業者及消費者發生恐慌，造成極大的困擾。

本計劃的目的，在於建立簡單易行的食油中重金屬分析方法，調查食油中重金屬含量及提出經濟、可行的改善辦法。

(一)重金屬的分析方法建立

重金屬由於性質不同，故所用的分析方法也不同，本分析方法依據不同的重金屬性質，發展三種完全不同的分析方法。汞易於揮發，故利用燃油收集汞蒸氣方法以定量之，砷則因存在的方式不同，揮發性相差很大。故只能以濕式灰化法來處理樣品。鉛、鎘、銅、鐵、錳、鋅等重金屬雖具揮發性，但揮發性並不太大，故可利用限制供氣燃燒方法以處理樣品，又根據其在油中存在的量及在原子吸光儀靈敏度的不同，再分為兩種方法。

1 汞的分析方法

汞對環境的污染和健康危害的關係最近已普遍引人注意，所以尋求迅速可靠的方法，來分析微量存在的汞是非常重要的。汞的分析大部份使用濕式灰化法（Pearce et. al. 1976 Gorsuch 1959），Schöiniger，其燃燒方法或其他高溫加熱收集汞蒸氣的方法等（

Willford et. al. 1973, Pappas et al. 1966) 均不適合用於食油處理，故一般行於穀類或魚類的濕式灰化法，不易用來定量油脂中的汞；以燃燒的方法處理油樣品雖然比較可行，但是傳統的 Schöniger's fiash 的方法，所能燃燒的樣品有限，無法燃燒足夠的樣品以供定量之需 (Gutemann, 1960)；Knauer 等人 (1975) 發表 wickbold 氫氧焰方式以燃燒石油及其產品，並以酸性高錳酸鉀溶液以吸收所產生的汞蒸氣，是比較可行的辦法，本研究是使用簡單的儀器，在封閉系統氧氣流的條件下將油燃燒，收集汞蒸氣於酸性高錳酸鉀溶液，此法和 wickbold 的燃燒儀器不同。

實驗方法

試藥：

- (1) 酸性高錳酸鉀溶液：將 5 克試藥級高錳酸鉀溶於 1 公升的 3N H_2SO_4 溶液，此溶液每天配製。
- (2) 氯化亞錫還原溶液：將 1 克試藥級聯鹽酸鹽 (hydrazine hydrochloride) 及 35 克氯化亞錫溶於 25 ml 18 N H_2SO_4 ，以水稀釋至 1 公升，並加入數粒錫粒以保存之。(Hatch 1968)
- (3) 汞標準液：以 E. Merck 供原子吸光儀用 1000 mg / ℓ 做標準母液，使用前，以 0.5N HCl 稀釋 200 倍，作為標準液。
- (4) 供回收率測定用之汞添加溶液：無機汞以 1000 μg / ml 的汞標準水溶液以丙酮稀釋 100 倍，苯汞乙酯 (phenyl-mercuric acetate)，將 1.70 毫克苯汞乙酯溶在 100 ml 的丙酮中，其汞濃度約 10 μg / ml，將 1.25 毫克的甲基汞 (methylmercury) 溶在 100 ml 的丙酮中，濃度約 10 μg / ml。此三種溶液的濃度在每次實驗前以水溶液汞標準液校正之。其濃度的測定 (包括將樣品混合於 20 ml 的酸性高錳酸鉀溶液) 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 沸騰水中保溫 10 分鐘，以破壞溶劑丙酮及其他有機物。

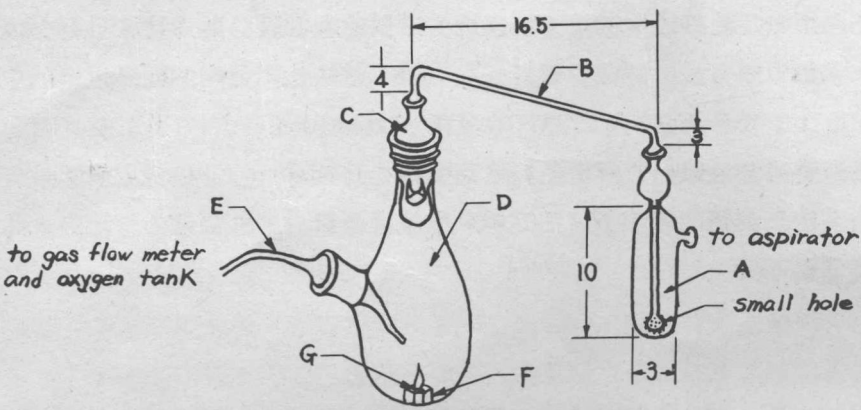
儀器：

整個燃燒系統裝置如圖 1，2，3，而汞的測定使用 Coleman MAS-50 水銀分析儀以冷汞蒸氣方式測定，所有使用的玻璃器具，均在濃硫酸及重鉻酸鈉所配成的洗滌液中浸漬一夜，然後清洗，以離子交換樹脂處理過的水充分洗滌、烤乾。

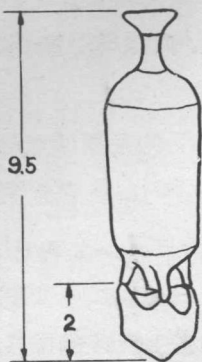
實驗步驟

如圖 1，於小燒杯 F 中正確秤取約 2 克的樣品，放入具有石綿襯裡保溫套的燃燒瓶 D，於小燒杯 F 中放入燈心，蓋上 pyrex 製玻璃蓋 C，連接導管 B，含有 20 ml 0.5 % KMnO_4 - 3N H_2SO_4 溶液之汞蒸氣收集瓶 A 及流水吸氣器 (aspirator)，略為打開流水吸氣使整個燃油系統產生低度真空，將燈心以白金絲點火器 (圖 3) 點燃，立刻接上氧氣通氣管 E，通氣速率先調整約為 200 ml / min，隨即調整至約為 600 ml / min，同時注意避免發煙，經約

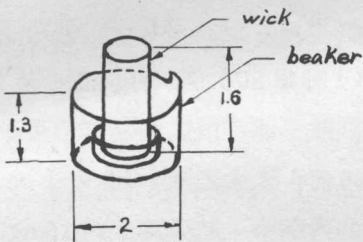
(A) Oil combustion system



(b) Pyrex glass stopper



(c) Small beaker and wick



Unit : cm

(d) Asbestos lining cloth

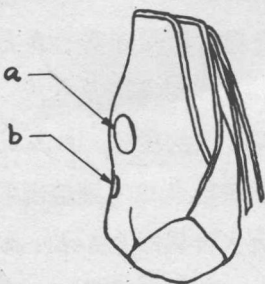


圖 1 油燃燒系統
Fig 1 Oil combustion system

(a)油燃燒系統：Oil combustion system

(A)汞集氣瓶：Mercury collecting tube

(b)連接管：Connecting tube

(C)Pyrex玻璃塞：Pyrex glass stopper

(D)燃燒瓶：Combustion blask

(E)氧通氣管：Oxygenation tube

(F)小燒杯：Small beaker

(G)燈心：Wick*

(b)Pyrex玻璃塞：Pyrex glass stopper

(c)小燒杯及燈心：Small beaker wick

(d)石棉襯裏保溫套：Asbestos lining cloth

*燈心：以厚 0.16mm 之Whatman Chromatography Paper # 1，1.6×7.5 cm 捲成直徑約 2cm 的圓筒，以直徑 2cm 高 0.3cm 的玻璃環固定，將此燈心在 100℃ 的烘乾爐加熱 30 分鐘，以避免汞的污染，有一部份的濾紙經此處理後仍有污染現象，使用前取出部份濾紙測定含汞量，避免使用含有汞的濾紙。

12~14 分，油及燈心將完全燃燼，再繼續通氣兩分鐘，以趕走在燃燒瓶中殘餘的汞蒸氣，將汞蒸氣收集在沸水中保溫 10 分鐘（如樣品不含有機汞，此一步驟可以省略），然後將溶液置於 BOD 瓶，在加入 10ml 氯化亞錫還原劑前加入少量氫氧化銨以還原高錳酸鉀，而以 Coleman MAS 50 測定汞含量。

結果和討論

為正確定量汞的含量，必須將用來溶解汞的有機溶劑或其他有機物分解，因此將汞溶液加入 20 ml 的 0.5% KMnO_4 在沸水中加熱以分解有機物，由表一的結果得知，5 分鐘的加熱就足夠將其中所含的有機物分解，繼續加熱並不影響定量結果，故在本實驗使用加熱 10 分鐘以完全氧化溶液中的有機物。在氯化汞、甲基汞及苯汞乙酯的回收率實驗中，以一定量的汞加入黃豆油，以本方法進行試驗，其結果如表 2， HgCl_2 在 0.033ppm 及 0.068 ppm 是 100% 及 99%，甲基汞及苯汞乙酯在 0.063ppm 及 0.052ppm 是 99% 及 100%。低濃度的汞存於油中，依本法分析其再現性亦非常好，表三顯示在 0.045ppm，0.081ppm 及 0.160 ppm 程度 6 個樣品之標準誤差為 3.64%、0.90% 及 0.95%，這次實驗是利用預先將不同量氯化汞混入油中，再取的樣品，故沒有像表一及表二以微量滴管取樣所發生的誤差。試驗

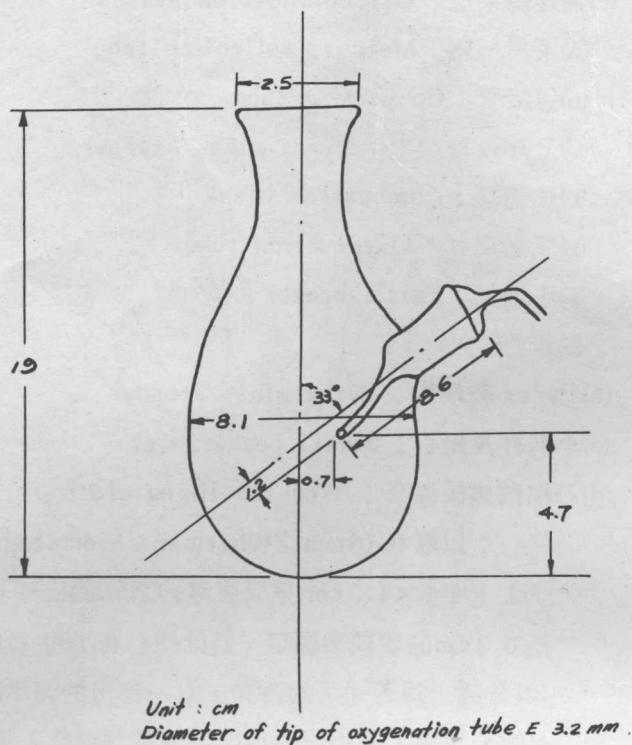


圖 2 燃燒瓶及通氣管

Fig 2 Combustion flask D and oxygenation tube E

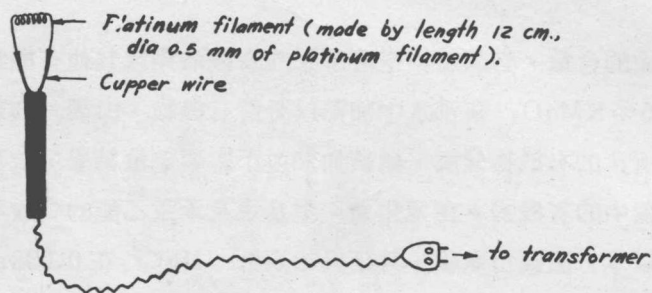


圖 3 白金絲點火器

Fig 3 Platinum lighter

表一、 0.5% KMnO_4 - $3\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液對丙酮及汞化合物在沸水中加熱過程中的分解作用

Table 1 Oxidative decomposition effect of 0.5 % KMnO_4 - $3\text{N H}_2\text{SO}_4$ solution on acetone and mercuric compounds after incubation for different periods of time in a boiling water bath.

汞化合物 *	加熱後表讀數 (μgHg)					
Mercuric Compound	meter Reading ($\mu\text{g Hg}$) after Incubation					
	0 min	5 min	10 min	20 min	40 min	60 min
HgCl_2	0.151	0.134	0.128	0.137	0.135	
CH_3ClHg	0.043	0.134	0.141	0.137	0.142	0.141
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCOOCH}_3$	0.071	0.098	0.096	0.096	0.097	0.100

*三種樣品均溶於丙酮中其濃度約 $10\mu\text{g Hg/ml}$ 取 0.01ml 加入 20ml 之 $0.5\% \text{KMnO}_4$ - $3\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中做加熱，每一數據為兩個測定的平均。

表二、 添加不同的汞化合物所得之回收率

Table 2 Recovery of mercury added in the forms of various mercuric compounds

汞化合物	HgCl_2			CH_3HgCl		$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCOOCH}_3$	
Mercuric comp'd							
添加量 ($\mu\text{g/ml}$) Hg added	0.000	0.033	0.068	0.000	0.063	0.000	0.052
實驗值 ($\mu\text{g/ml}$) Hg found	0.007	0.041	0.074	0.006	0.071	0.007	0.060
	0.008	0.042	0.075	0.007	0.066	0.008	0.058
	0.008	0.039	0.075	0.006	0.068	0.006	0.059
	0.007	0.040	0.076	0.006	0.068	0.008	0.059
平均 ($\mu\text{g/ml}$) mean	0.008	0.041	0.075	0.006	0.068	0.007	0.059
扣除空白試驗 corrected for blank		0.033	0.067		0.062		0.052
回收率 (%) Recovery		100	99		99		100

表三、 油脂添加不同氯化汞分析結果之再現性
Reproducibility of Mercury analysis by the proposed
method on Mercuric (II) chloride added at various
concentrations

	I	II	III
實驗值 ($\mu\text{g}/\text{me}$)	0.045	0.081	0.153
Hg found	0.046	0.080	0.160
	0.044	0.081	0.163
	0.045	0.080	0.160
	0.045	0.080	0.160
	0.046	0.084	0.165
平均±標準偏差			
Mean±S.D.	0.045±0.64%	0.081±0.90%	0.160±0.95%

表四、 樣品燃燒前燃燒瓶溫度、通氣率及燃燒時間對汞定量的影響：
Effect of temperature of combustion flask before burning amounts
of oxygen supply and time length of burning on the determination
of mercury in soybean oil .

氧 氣 流 速 Oxygen Flow Rate	燃燒前燃燒瓶溫度 * Temperature of Flask before burning (°C)	燃 燒 時 間 Time Length of Burning	實驗值 (μg) Hg Found
620 ml/min	26	14' 20"	0.090
	30	13' 28"	0.090
	70	12' 21"	0.090
	85	10' 45"	0.090
420 ml/min	24	15' 56"	0.087
	36	18' 44"	0.090
	70	17' 28"	0.090
	121	18' 15"	0.085

*燃燒瓶 D 的溫度是使用 Type J Iron Constantan Thermocouple
在瓶底外面測定者。

前燃燒瓶D之溫度，氧氣供給量（在沒有發煙的條件下 420 ml./min 至 620 ml./min），燃燒的時間（在 11~19 分之間），並沒有顯著影響汞在黃豆油的定量（表四），所以只要更換小燒杯，新樣品及汞蒸氣吸收器整套儀器就可以連續使用。

本方法汞的定量結果和樣品燃燒條件有關，主要構成低回收率的原因可能是燃燒中的發煙問題，為避免發煙通氣管出口的大小角度，以及燈心通氣口的距離等偏差，必須保持如圖 2 所示。同時氧氣流量保持 600 ml/min 左右，避免過度通氣所引發的發煙問題。開始使用時必須做數次的練習以找出最好的條件，同時燃燒瓶口也必須以石棉襯裏的布套或其他材料做保溫；如只在燃燒瓶底部以玻璃綿保溫，其回收率只有 70~80 %。另外，回收率和燃燒條件亦有關，對有機汞的樣品，最好將汞蒸氣收集瓶在沸水中加熱 10 分鐘，以分解可能沒有被燃燒的有機汞，沒有進一步作沸水中加熱的無機汞，苯汞乙酯及甲基汞的收回率為 100%、90% 及 80%，但在加熱處理時三者都有近於 100% 的回收率。

2 食油中鉛、銅及其他重金屬的定量方法

鉛在原子吸光儀是屬於靈敏度比較低的一種金屬，其濃度需在 ppm 的程度才能可靠的測定，要測定 0.1 ppm 以下的油脂中含鉛量，需能處理大量的樣品並使最後測定的體積減少才能辦到。傳統的強氧化酸或硫酸及過氧化氫的濕式灰化，也被發展用來做油脂中鉛的定量，但由於油脂不易於消化，所取的樣品有限，不足以正確定量油脂中微量的鉛（List et.al 1971 野口等 1974），尚有以 MIBK 等有機溶劑稀釋，直接在原子吸光儀測定（List et.al 1971），將油焦化，灰化後原子吸光測定（Evan 等 1971），利用 Graphite Furnace 直接測定（Black 1975 Olejko 1976）加硫黃後燃燒測定（Agazzi et.al 1963），加硫酸、焦化、灰化原子吸光測定（Roffins et.al 1975），油脂直接以 Arc Spectrography（Farhan 1976），最近並有在油中加入澱粉，在低溫灰化爐中灰化後，以原子吸光儀測定者（田村征男，1976），但以上方法都有其潛在缺點，有的靈敏度不足，可靠性差，有的手續繁，操作不易或者儀器亦非一般業者所能擁有者。

本研究使用加燈心限制通氣點火燃燒法，以處理大量樣品。為防止鉛在燃燒中的散失，以控制通氣量來調節燃燒速度，燃燒後的燈心加硫酸焦化處理、灰化，原子吸光測定含鉛量，本法的特點：簡單、回收率高、靈敏度也很高。

實驗材料與方法：

藥品：

(1) 檸檬酸銨緩衝液：

溶 400 克試藥級檸檬酸銨於經樹脂處理的蒸餾水中，亦稀釋至 1 公升。

(2) 5% (w/v) 銅鋅靈 DDTC (sodium diethyldithio carbamate) 溶液：

溶 5 克 DDTC 鈉鹽於 80ml 蒸餾水中，如有不溶物，須以酸洗濾紙（濾紙上的酸必

須完全洗掉)，過濾之，並以水稀釋至 100ml，本劑需於使用時調配。

(3)標準溶液：

標準母液：E Merck 原子吸光專用 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的鉛標準母液。

標準液：以 3 N HCl 稀釋鉛標準母液使成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的鉛標準液，此液必須使用前現配。

(4)甲基異丁酮：MIBK (methylisobutylketone)；取試藥級 MIBK 加少量蒸餾水，激烈振盪使成水飽和狀態。

(5)回收率測定用鉛及銅添加液：E Merck 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 之水溶性原子吸光儀用鉛（硝酸鹽）及銅（氯化物）標準液以丙酮稀釋成約 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 使用。醋酸鉛或醋酸銅均為 E. Merck 分析級藥品，以蒸餾水溶解成約 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，再以丙酮稀釋成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 使用。cyclohexanebutyric acid 的鉛或銅鹽則以二甲苯溶解成約 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 後使用，cyclohexanebutyric acid 鉛或銅鹽均為 E. Merck 原子吸光用油溶性標準藥劑。其濃度以添加時同時取樣，經樣品除不加油燃燒以外的定量步驟以水溶性標準液標定之。

(6)鐵及鋅干擾試驗用鐵及鋅鹽：鐵使用 E. Merck 水溶性 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (FeCl_3) 原子吸光用標準液，以丙酮稀釋成 50 $\mu\text{g Fe}/\text{ml}$ 後使用，或將油溶性之 E. Merck 原子吸光標準藥劑 cyclohexanebutyric acid 之鐵鹽以二甲苯溶解成 50 $\mu\text{g Fe}/\text{ml}$ 後使用。鋅使用 E. Merck 水溶性 1000 $\mu\text{g Zn}/\text{ml}$ (ZnCl_2) 以丙酮稀釋成 50 $\mu\text{g Zn}/\text{ml}$ 後使用。

(7) 50 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，取 E. Merck A. R 級硝酸鎂 50 克溶解於蒸餾水便成 100ml。

(8) 10 % Na_2SO_4 溶液，溶解 10 克 E. Merck A. R 級硫酸鈉於少量水，並稀釋成 100 ml。

(9) BTB (Bromothymol Blue) 指示劑，溶 0.1 gm 克試藥級 BTB (E. Merck) 於 100 ml 蒸餾水並過濾之。

(10) 所有其他所用的藥品均為試藥級。

所用蒸餾水均經離子交換樹脂處理過。

玻璃器具坩堝等以肥皂水洗過，浸於 1 : 1 HNO_3 (v/v) 過夜，將硝酸以水沖走，以蒸餾水及樹脂處理的蒸餾水沖洗後，乾燥之。

(11) 燈心，以 Whatman No. 1 濾紙剪成 5.5 cm $\times$ 3 cm，捲成直徑 0.7 cm，高 3 cm 的圓筒，套上直徑 0.7 cm，厚 0.2 cm 的玻璃環以固定之，此時讓玻璃環套在濾紙中央位置，在底部算起全長三分之二的部份，塞入很疏鬆的棉花，將其放入長 30 cm，直徑 4.5 cm 或其他合適的玻璃管中，以 8 % (v/v) HNO_3 浸洗兩次，每次約 10

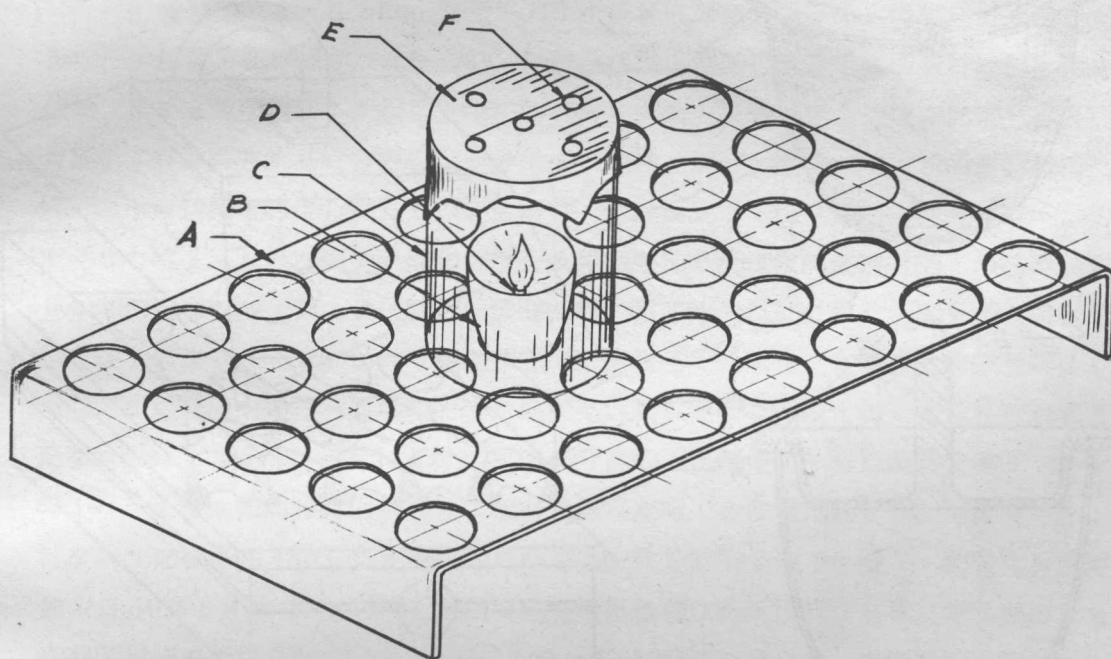


圖 4 油的燃燒裝置

Fig4 Oil burning system

A : 打洞之不銹鋼板，洞的直徑 3.5 cm 距離 4.5 cm 。

A stainless steel plate with holes in it .

B : 坩堝，放在洞中或四個洞的中央亦可。

Crucible put in the hole or center of holes .

C : 玻璃圓桶，直徑 7.0 cm ，高 8.5 cm 。

Glass cylinder diameter 7.0 cm , height 8.5 cm .

D : 燈心，wick 。

E : 鋁箔蓋，Aluminum foil cover .

F : 洞直徑 0.5 cm , The holes with 0.5 cm diameter .

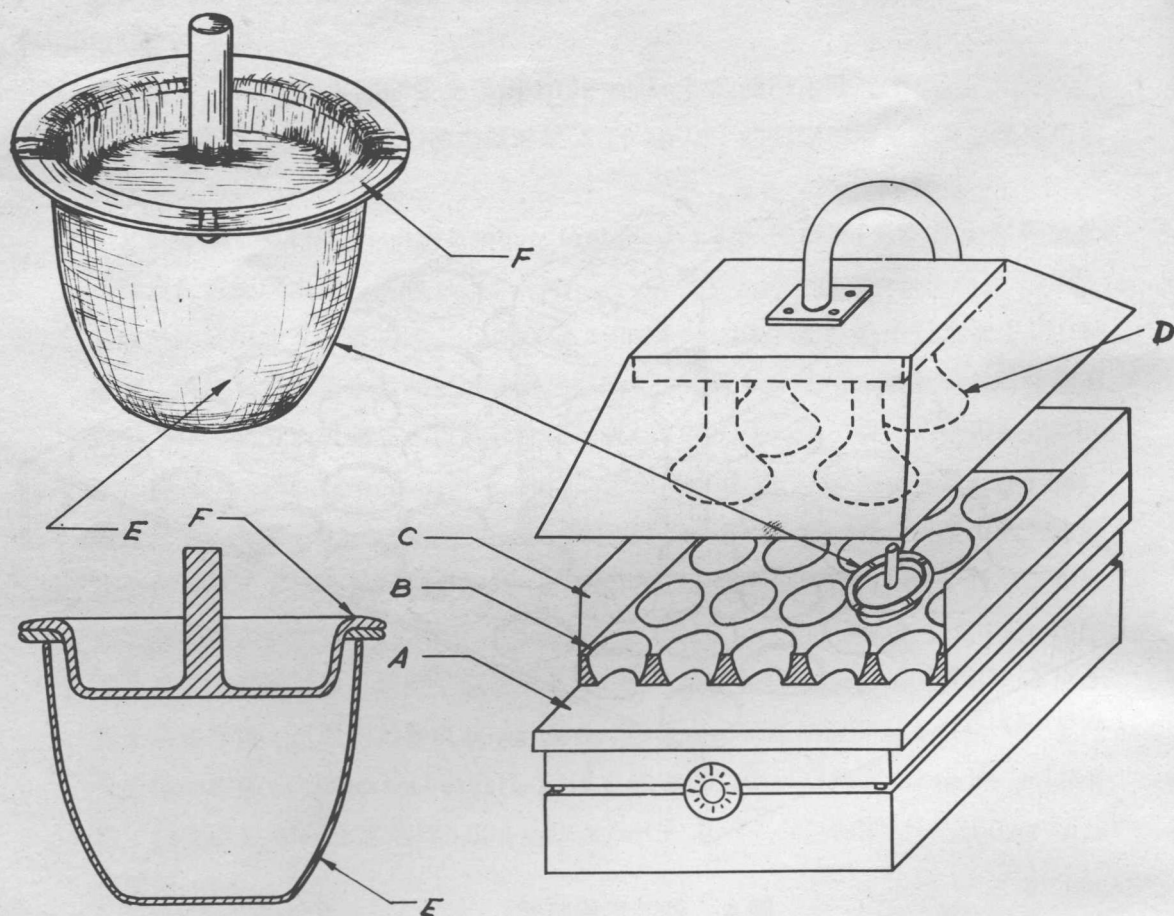


圖 5 殘餘油的焦化裝置

Fig5 Apparatus for charring of residue oil

A : 電熱板最高溫 350℃。

Hot plate with max temperature of 350℃.

B : 加熱磚，厚 2.7 cm 其中挖有比坩堝略大的洞。

A heating block, thickness 2.7 cm, with holes slightly bigger than crucible.

C : 不銹鋼片 10 cm 高度

Stainless plate 10 cm hight.

D : 紅外線燈，Infrared light.

E : 坩堝，Crucible.

F : Pyrex 坩堝蓋，Pyrex crucible cover.



分鐘，然後以蒸餾水、丙酮洗滌，後在真空狀態下於 50 °C 將濾紙乾燥，一般洗滌時，濾紙上的紙漿容易散失，而使其吸油性變劣，此法可減少此問題的發生。

試驗方法：

油的燃燒如圖 4，在 50 ml 之坩堝(B)中正確稱取 20 克食油樣品，將坩堝置於鐵板(A)四個洞中間的位置，在坩堝中放進燈心(D)，以白金絲點火器點燃，蓋上蓋面有打好洞(約 0.5cm 直徑)鋁箔之玻璃筒(C)，使鋁箔上中央的孔對正火焰，以避免少量的煙在鋁箔上積聚而掉入坩堝中；燃燒時濾紙有時會因受熱逐漸失去吸油性而熄滅，此時宜加入新的燈心繼續點火燃燒，而不宜就原有的燈心點火，以避免污染；當燃燒完畢，已無殘餘的油可見時，(約需時 4 至 6 小時)，加入 20 滴濃硫酸潤濕燈心及坩堝壁加 Pyrex 做的玻璃蓋(F)，然後置於圖 5 的 heating block (B)，其上並以紅外線燈(D)照射，開始時先以紅外線燈照射 30 分鐘，將樣品初步焦化後，然後將 heating black 開至約 260 °C 使樣品完全焦化，並將多餘的硫酸趕走(此一步驟需在通風櫥中進行，儘可能的使坩堝避免因吹風而降低溫度，否則硫酸將在玻璃蓋冷結而不能去除，heating black 周圍加上 10 公分高的不銹鋼壁(C)，可以獲得改善)，此步驟約需 1 ~ 2 小時，如焦化時因殘留油多而有飛濺現象時，會使電熱板上升的溫度慢一點；將已完全焦化之樣品在 480 °C 灰化爐中加熱至完全灰化(約需 2 ~ 4 小時)，如灰化有困難時可加少量 50 % (w/v) $Mg(NO_3)_2$ 潤濕乾燥後再繼續灰化，已完全灰化之樣品取出放冷；玻璃蓋及坩堝邊緣以 (1 : 1) (v/v) HNO_3 10 ml 沖洗至坩堝中，在電熱板上蒸乾，加入 15 ml 3N HCl，蓋上玻璃蓋在電熱板上加熱至沸騰以溶解灰分，倒入 50 ml 量瓶中，並以約 15 ml 熱蒸餾水洗至量瓶中，加入 5 ml 檸檬酸銨緩衝液及 2 滴 0.1 % BTB 指示劑，以濃氨水中和至指示劑變為藍綠色，加入 3 ml 5 % DDT C，激烈振盪約一分鐘，加入 3 ml MIBK 激烈振盪約一分鐘，靜置數分鐘，讓 MIBK 和水分成層，加入蒸餾水至 MIBK 層昇至瓶頸為止，在原子吸光儀直接吸入上層液以測定含鉛量。標準檢量線的製作，在 10 μg /ml 鉛標準液取 0.10 ml, 0.20 ml, 0.4 ml 及 0.6 ml 各兩個樣品於坩堝中，使其經過與樣品一樣的操作，作成檢量線，以坩堝只放燈心不放油做為空白試驗，吸光測定使用波長 217.0 nm 於 Perkin Elmer 603 原子吸光儀測定，並用 D_2 back ground correction。銅使用波長 324.7 nm，於 Perkin Elmer 603 原子吸光儀測定。

實驗結果與討論：

添加 1.00 μg Pb (相當於 0.050 ppm)，2.00 μg Pb (相當於 0.100 ppm) 及 4.00 μg Pb (相當於 0.200 ppm) 之硝酸鉛，其三種添加濃度之回收率分別為 97%，99% 及 98% (表五)。添加 2.00 μg Pb 及 4.00 μg Pb 之醋酸鹽其回收率分別為 100% 及 102%，而添加 2.00 μg Pb 及 4.00 μg Pb 之油溶性 cyclohexanebutyric acid 鉛鹽之回收率分別為 101% 及 99% (表六)。都非常好。添加 1.00 μg Cu (相當於 0.05 ppm)，2.00 μg Cu (相當

於 0.100 ppm) 及 4.00 $\mu\text{g Cu}$ (相當於 0.200 ppm) 之氯化銅的回收率分別為 100 % , 99 % 及 93 % (表七) , 添加 2.00 $\mu\text{g Cu}$ 及 4.00 $\mu\text{g Cu}$ 之醋酸銅之回收率分別為 97 % 及 101 % , 添加 1.00 $\mu\text{g Cu}$, 2.00 μg 及 4.00 $\mu\text{g Cu}$ 之油溶性 cyclohexanebutyric acid 銅鹽之回收率分別為 100 % , 100 % 及 99 % (表八) , 結果都非常好, 油脂中添加少量油溶性鉛鹽或銅鹽混合後, 連續取樣 10 或 8 次做鉛及銅的分析, 以觀察每次分析的再現性, 其結果如表九, 鉛在 0.074 ppm 之標準誤差為 6.0 % , 銅在 0.158 ppm 之標準誤差為 2 % , 都還不算太大。

鐵及鋅是由脂中含量比較多的重金屬元素, 故添加較多量的鐵及鋅以視其對鉛或銅回收率的影響。將油添加少量油溶性鉛或銅鹽, 混合後做樣品。添加相當於 2.5 ppm Fe 之氯化鐵, 鉛的回收率受到影響。其鉛的分析值只有對照不添加的 86 % , 銅的回收率則沒有受到顯著影響。其分析值為對照不添加的 95 % (表十) 。添加相當於 2.5 ppm Zn 的氯化鋅, 對銅及鉛的分析值與不添加的對照組同 (表十一) 。

鉛的分析值受到存於油中較大量鐵的影響, 而在此程度的含鐵量, 根據試驗結果, 鐵的量對於 DDT C 鉛 chelate 形成以及 MIBK 抽出階段並無影響, 但與 3N HCl 溶解灰份的鉛

表五、 油脂中添加不同量硝酸鉛之回收率

Table 5 The recovery of lead added with different amount of lead nitrate

鉛添加量 * Pb added ($\mu\text{g Pb}$)	0	1.00	2.00	4.00
實驗值 found ($\mu\text{g Pb}$)	0.17	1.08	2.13	4.07
	0.09	1.11	2.07	4.07
	0.17	1.08	2.13	4.07
	0.09	1.19	2.19	
	0.17	1.11	2.07	
平均 Average ($\mu\text{g Pb}$)	0.14	1.11	2.12	4.07
扣除對照 Corrected for blank		0.97	1.98	3.93
回收率 Recovery (%)		97	99	98

*油樣品 20 克, Sample size 20g.