

以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID) 建立食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法

林燕萍、洪千雅、蔣青蓉、李盈霖、林聖哲
臺南市政府衛生局

現行食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法係依據衛生福利部食品藥物管理署102年9月6日部授食字第1021950329號公告修正食品用洗潔劑檢驗方法，該方法前處理以蒸餾法，再以氣相層析儀(GC-FID)分析，前處理過程費時。本研究在提昇檢驗效率考量下，前處理直接以二甲基甲醯胺溶劑稀釋後，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC-FID)分析食品用洗潔劑中甲醇之含量。經實際測試結果顯示，本研究方法基質匹配檢量線之線性相關係數 $R \geq 0.99$ ，定量極限(LOQ) $20 \mu\text{g/g}$ ，添加重複分析分別添加濃度 $20 \mu\text{g/g}$ 及 $100 \mu\text{g/g}$ ，進行5重複分析，回收率均在80%~120%，重複分析之相對差異百分比 $< 10\%$ 。與現行公告檢驗方法比較，除現行公告檢驗方法之定量極限(LOQ) $5 \mu\text{g/mL}$ 外，其餘品管檢驗數據均與本研究方法一致，但本研究方法之定量極限(LOQ) $20 \mu\text{g/g}$ ，符合衛生福利部食品藥物管理署103年6月17日第6次修正實驗室品質管理規範-化學領域測試結果之品質管制規範：定量極限有衛生標準時，原則上以配製約十分之一衛生標準的添加量，三次分析之訊號雜訊比(S/N ratio)均大於10。由此得知，經由上述各項品管檢驗數據顯示，本方法具高回收率及高精密度，前處理方法步驟簡單、快速且低溶劑使用量，可提高檢驗效率及綠色環保，未來亦可提供食品用洗潔劑中甲醇檢驗方法之參考。

前言

目前市面上食品用洗潔劑琳瑯滿目，品牌眾多，依其成分，可區分成天然及化學合成，前者由黃豆粉、茶樹、茶粕等中天然皂素製成，後者由化學濃縮製成。因其使用之原料與添加物不盡相同，可能導致不良成分如甲醇等殘留於食品及食品器具，因而攝食進入人體造成傷害，為防止使用食品用洗潔劑時，殘留之甲醇經由攝食途徑進入人體造成傷害，因此有關食品用洗潔劑之甲醇殘留議題更加受重視⁽¹⁾。

隨著工商業的發達與生活方式之改變，國人外食機會增多，供應大眾飲食的餐飲業之衛生管理日愈重要，其中用於蔬果及飲食器具的食品用洗潔劑之甲醇殘留監測亦是相當重要⁽²⁾，因此，執行食品用洗潔劑中甲醇檢驗工作著實扮演十分重要的角色。

現行食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法係依據衛生福利部食品藥物管理署102年9月6日部授食字第1021950329號公告修正食品用洗潔劑檢驗方法，該方法前處理以蒸餾法，再以氣相層析儀(GC-FID)分析⁽³⁾，前處理過程費時。本研究在提昇檢驗效率考量下，前處理直接以二甲基甲醯胺溶劑稀釋後，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC-FID)建立食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法。

材料與方法

一、標準品及試劑

- (一) 甲醇：分析級。
- (二) 二甲基甲醯胺(Dimethylformamide,DMF)：分析級。

二、器具及材料

- (一) 定量瓶：10mL。
- (二) 頂空樣品瓶含蓋及墊片(20mL)：Gerstel。
- (三) 微量注射針：10 μ L、100 μ L。
- (四) 層析管柱：VF-WAXms 60m*0.53mm*2 μ m。
- (五) 分析天平：Sartorius TE214S。

三、儀器設備：頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID) (如圖一)

- (一) 氣相層析儀 (GC)：Agilent 7890B。
- (二) 偵測器：火焰離子化偵測器 (FID)。
- (三) 頂空注射器：Gerstel MPS。



圖一 頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)

四、標準溶液配製

- (一) 100000 μ g/mL 儲備溶液配製：秤取 1g 甲醇標準品，以 DMF 定量至 10mL。
- (二) 10000 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 1mL 之 100000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF 定量至 10mL。
- (三) 7000 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 0.7mL 之 100000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF 定量至 10mL。
- (四) 5000 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 0.5mL 之 100000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF

- 定量至 10mL。
- (五) 2500 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 0.25mL 之 100000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF 定量至 10mL。
- (六) 400 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 0.4mL 之 10000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF 定量至 10mL。
- (七) 100 μ g/mL 儲備溶液配製：量取 0.01m 之 100000 μ g/mL 儲備溶液，以 DMF 定量至 10mL。

五、檢驗方法

(一) 檢體前處理

稱取 0.2g 檢體置於頂空樣品瓶中，加入 0.1mL 二甲基甲醯胺 (DMF)，迅速加蓋旋緊後，混合均勻，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析⁽⁴⁾。

(二) 檢量線製作 (如表一)

稱取空白檢體各約 0.2g，分別置於頂空樣品瓶中，加入不同濃度標準品各 10 μ L 及二甲基甲醯胺 (DMF) 各 90 μ L，使甲醇含量為 4~100 μ g，迅速加蓋旋緊後，混合均勻後，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析。

表一 檢量線製作

項目	濃度 (μ g)	儲備溶液添加量(μ L)					DMF 添加量 (μ L)
		400 μ g/mL	2500 μ g/mL	5000 μ g/mL	7500 μ g/mL	10000 μ g/mL	
Cal_1	4	10	-	-	-	-	90
Cal_2	25	-	10	-	-	-	90
Cal_3	50	-	-	10	-	-	90
Cal_4	75	-	-	-	10	-	90
Cal_5	100	-	-	-	-	10	90

(三) 甲醇含量測定

甲醇濃度(μ g/g)=A / W

A：由檢量線求得甲醇含量(μ g)

W：取樣檢體重量(g)

(四) 頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)條件

Gerstel MPS Headspace parameter	
Agitator Temp.	65 °C
HS syringe Temp.	70 °C
Incubation Time	10 min

Agilent 7890B GC-FID parameter			
Inlet Temp.	180 °C		
Flow	10 mL/min		
Split	5 : 1		
FID	Heater 180°C , H ₂ flow 30 mL/min , Air flow 400 mL/min , Make up flow 25 mL/min		
Oven temp. program	Initial 40 °C		
Oven ramp (°C/min)	Next °C	Hold min	Run Time (min)
initial	40	3	-
30	120	1	-
40	180	5	13.167

(五) 定量極限 (limit of quantification,LOQ) 評估

依據衛生福利部食品藥物管理署103年6月17日第6次修正實驗室品質管理規範-化學領域測試結果之品質管制規範及102年9月9日第2次修正食品化學檢驗方法之確效規範執行，分別取三個空白樣品各0.2g，加入適量標準溶液，依本實驗方法分析，三次分析之訊號雜訊比(S/N ratio)均大於10⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾。

(六) 準確度(accuracy)評估

將適量之待測物標準品分別添加於空白樣品中，添加濃度分別為20µg/g及100µg/g，再依本實驗方法分析，各進行5重複之檢測，計算其回收率(%)⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾。回收率計算公式如下：

$$\text{回收率}\% = (X/A) \times 100\%$$

X：實際測定濃度

A：添加濃度

(七) 精密度(precision)評估

將適量之待測物標準品分別添加空白樣品中，添加濃度分別為20µg/g及100µg/g，再依本實驗方法分析步驟，各進行5重複之檢測，計算相對差異百分比(RPD%)^{(5) (6)}。相對差異百分比(RPD%)計算公式如下：

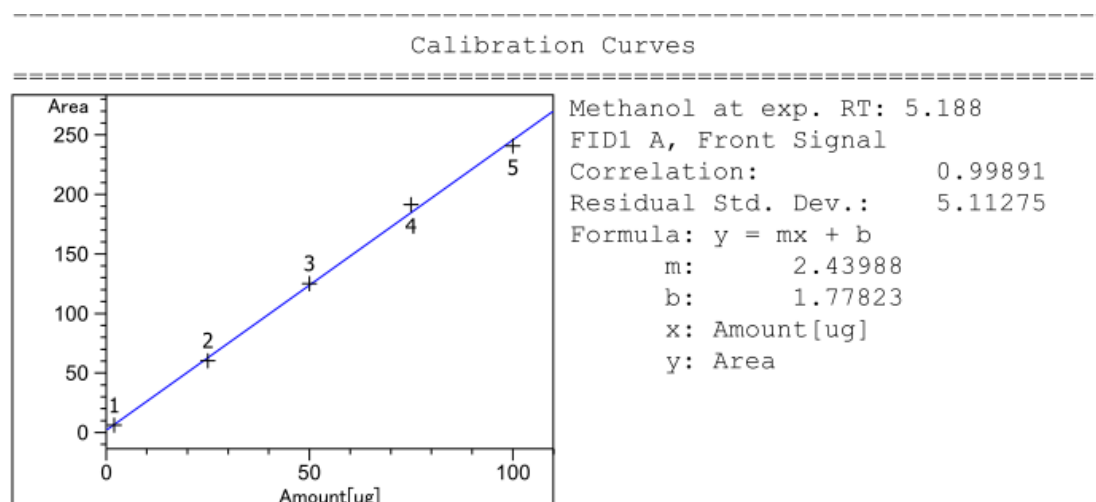
$$RPD\% = \frac{|X_1 - X_2|}{\frac{1}{2}(X_1 + X_2)} \times 100\%$$

X1、X2：二重複分析時，所得之二個各別測定值

結果

一、檢量線製作

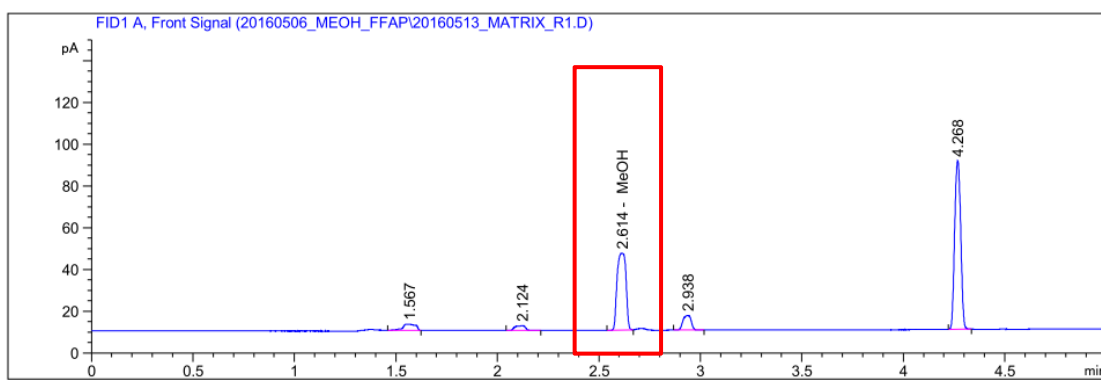
配製 2、25、50、75、100µg 等 5 個濃度製作檢量線，其線性回歸方程式之相關係數(r) 大於 0.99，顯示此方法檢量線藉由頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析，仍然可保持良好的線性關係（如圖二）。



圖二 檢量線線性關係圖

二、定量極限 (limit of quantification, LOQ)

本研究方法之定量極限(LOQ) 為 20 µg/g，符合衛生福利部食品藥物管理署 103 年 6 月 17 日第 6 次修正實驗室品質管理規範-化學領域測試結果之品質管制規範：定量極限有衛生標準時（食品用洗潔劑中甲醇含量之法規限量為 1mg/mL 以下），原則上以配製約十分之一衛生標準的添加量，且三次分析之訊號雜訊比(S/N ratio)均大於 10⁽⁶⁾。顯示以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析食品用洗潔劑中甲醇，亦可達到相當好的感度（如圖三）。



圖三 以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析食品用洗潔劑中甲醇圖譜

三、準確度(accuracy)

以回收率評估之，添加濃度為 20 μ g/g 及 100 μ g/g，分別做 5 重複，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析食品用洗潔劑中甲醇，結果顯示，其平均回收率為 80~120%⁽⁵⁾⁽⁶⁾ (如表二)。

表二 平均回收率

次數	平均回收率 (%)	
	低濃度	高濃度
	20 μ g/g	100 μ g/g
1	100.43	114.57
2	107.93	118.20
3	90.73	103.74
4	87.50	112.39
5	87.41	116.19

四、精密度(precision)

以重複性評估之，添加濃度為 20 μ g/g 及 100 μ g/g，分別做 5 重複，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)分析食品用洗潔劑中甲醇，結果顯示，其相對差異百分比(RPD%)均小於 10⁽⁵⁾⁽⁶⁾ (如表三)。

表三 重複性差異百分比

次數	差異百分比 (%)	
	低濃度	高濃度
	20 μ g/g	100 μ g/g
1	4.10	0.39
2	5.50	0.13
3	6.53	4.14
4	1.14	2.94
5	4.86	1.56

五、食品用洗潔劑檢體中甲醇含量

於 105 年 5 月於本市轄區抽驗食品用洗潔劑檢體計 20 件，分別以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC/FID)建立食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法及衛生福利部食品藥物管理署 102 年 9 月 6 日部授食字第 1021950329 號公告修正食品用洗潔劑檢驗方法，進行甲醇檢測，檢測結果為 20 件檢體以上述 2 種方法檢測均為未檢出⁽³⁾⁽⁴⁾。

討論

目前食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法係依據衛生福利部食品藥物管理署 102 年 9 月 6 日部授食字第 1021950329 號公告修正食品用洗潔劑檢驗方法，該方法前處理以蒸餾法，再以氣相層析儀(GC-FID)分析，前處理過程費時。本研究在提昇檢驗效率考量下，前處理直接以二甲基甲醯胺溶劑稀釋後，以頂空注射器連結氣相層析儀(HS-GC-FID)建立食品用洗潔劑中甲醇之檢驗方法⁽³⁾⁽⁴⁾。

實際測試結果顯示，本研究方法檢量線之線性相關係數 $R \geq 0.99$ ，定量極限(LOQ) 20 $\mu\text{g/g}$ ，添加重複分析分別添加濃度 20 $\mu\text{g/g}$ 及 100 $\mu\text{g/g}$ ，進行 5 重複分析，平均回收率均在 80%~120%，重複分析之相對差異百分比 $<10\%$ 。與現行公告檢驗方法比較，除現行公告檢驗方法之定量極限(LOQ) 5 $\mu\text{g/mL}$ 外，其餘品管檢驗數據均與本研究方法一致，但本研究方法之定量極限(LOQ) 20 $\mu\text{g/g}$ ，符合衛生福利部食品藥物管理署 103 年 6 月 17 日第 6 次修正實驗室品質管理規範-化學領域測試結果之品質管制規範：定量極限有衛生標準時，原則上以配製約十分之一衛生標準的添加量，三次分析之訊號雜訊比(S/N ratio)均大於 10⁽⁶⁾⁽⁶⁾。

就整體而言，經由上述各項品管檢驗數據顯示，本方法具有良好之準確度及精密度，與現行衛生福利部公告方法比較，本研究方法前處理方法步驟簡單、快速且低溶劑使用量，可提高檢驗效率及綠色環保等優點，為量測食品用洗潔劑中甲醇提供一具有良好適用性及高效率之分析方法，未來亦可提供方法修正之參考。

參考資料

- 1.高雅敏、饒麥玲、施如佳、林玉含、黃子春、鄭秋真、廖俊亨。1998。衛生福利部食品藥物管理署。手洗式食品用液態洗潔劑之衛生安全調查。食品藥物研究年報。16:120-125 1998。
- 2.蔡易達、曾盡琴、王森永、鄭守訓、王美英、洪達朗、黃春子、蘇淑珠。1991。衛生福利部食品藥物管理署。餐飲業用洗潔劑之衛生調查。食品藥物研究年報。9:412-413,1991。
- 3.衛生福利部。2013。食品用洗潔劑檢驗方法。部授食字第1021950329 號公告修正。
- 4.衛生福利部。2014。化粧品中甲醇、乙睛、二氯甲烷、三氯甲烷、苯、1,4-二氧六環及甲苯之鑑別及含量測定。
- 5.衛生福利部食品藥物管理署。2012。食品化學檢驗方法之確效規範。
- 6.衛生福利部食品藥物管理署。2013。實驗室品質管理規範—化學領域測試結果之品質管制。