

利用氣相層析質譜儀同時分析 20 種有機氯殺蟲劑

林文華* 劉敏主 蕭終融

行政院農業委員會家畜衛生試驗所

摘要 應用附有火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector, FID) 之氣相層析儀 (gas chromatography, GC) 分析 20 種有機氯殺蟲劑 (α -BHC, γ -BHC, δ -BHC, Heptachlor, δ -BHC, Aldrin, Heptachlor epoxide, γ -Chlordane, α -Chlordane, Endosulfan I, 4,4-DDE, Dieldrin, Endrin, 4,4-DDD, Endosulfan II, 4,4-DDT, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate, Methoxychlor, Endrin ketone)。以 30 m 直徑 0.53 mm 之毛細管為分離管, 注入器溫度 250 C, 分離管柱採漸次升溫處理, 起始溫度 150 C, 以每分鐘 10 C 之速度升溫至 290 C。移動相為氦氣, 流速 10 mL/min, 對標準品的檢測分析, 可得到良好的分離效果及層析圖譜。[*林文華、劉敏主、蕭終融。利用氣相層析質譜儀同時分析 20 種有機氯殺蟲劑。*聯絡人 TEL: 02-26212111 轉 204, FAX: 02-26225345, E-mail: whlin@mail.nvri.gov.tw]

關鍵字：有機氯殺蟲劑，殘留，氣相層析法

前言

台灣地處亞熱帶，氣候高溫多濕，最適於農作物害蟲大量繁殖為患。有機氯農藥是現代農業經營為了消滅害蟲提高生產力和降低農作物損失率所必備的殺蟲劑〔7〕。雖然有很好的使用措施以預防中毒事件和避免環境污染。但因其使用後不易分解，會長期殘留環境介質中，甚至於經由食物鏈形成生物轉化、生物累積及生物濃縮，影響食物鏈食物的安全，並造成嚴重之環境污染及殘毒〔6,8〕。據報告野生動物暴露於有機氯殺蟲劑環境中，即使是微量，仍會降低其卵子孵化率、子代存活率，並有礙荷爾蒙之分泌與活化以及改變生殖系統之分化；不但破壞生態體系，且影

響人類健康〔6,8〕。台灣有機氯殺蟲劑雖然已經禁用多年，但在早期曾大規模被使用過，在環境介質中之河川底泥、魚體仍時可檢測到微量殘存〔5,9〕。因此，對於此類殺蟲劑的追蹤、監測已經是世界最重要的課題之一。本計畫擬建立此類殺蟲劑的檢測方法，以便進行養殖魚類殘留之監測，提升產業衛生管理品質，避免人類健康間接受到威脅，增進維護社會廣大群體所需食物和生存環境應有的健康與安全基礎。

材料與方法

檢體材料 試驗共收集來自各縣市家畜疾病防治所和防疫所提供烏魚、吳郭魚和鯽魚相關檢體等三種為材料。

藥品及設備 乙 (Acetonitrile, Merck, isocratic grade

*抽印本索取作者

行政院農業委員會家畜衛生試驗所

for chromatography), 正己烷 (n-Hexane, Merck, for organic trace analysis), 甲苯 (Toluene, Merck, GR), C₁₈ 固相萃取管 (cartridge, 美國 Waters 產品), 固相萃取匣 (Supelco 產品)。

有機氯殺蟲劑混合標準品 標準品 (CLP organochlorine pesticide Mix, Catalog No.47426-U) 購自 Supelco U.S.A.。為 20 種純標準化合物 (α -BHC, γ -BHC, β -BHC, Heptachlor, δ -BHC, Aldrin, Heptachlor epoxide, γ -Chlordane, α -Chlordane, Endosulfan I, 4,4-DDE, Dieldrin, Endrin, 4,4-DDD, Endosulfan II, 4,4-DDT, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate, Methoxychlor, Endrin ketone), 其純度 98.0~99.9 %, 溶於正己烷: 甲苯 (50:50) 混合之溶劑中之混合溶液, 2000 μ g/mL。內部標準品為五氯硝基苯 (pentachloronitrobenzene, Catalog No.40156), 其純度 99.9 %, 溶於甲醇溶劑中, 5000 μ g/mL。使用時, 分別再以正己烷和甲苯混合之溶劑稀釋, 置於具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之棕色玻璃瓶中, 於 4 C 冰箱冷藏。標準品取 1 μ L, 注入層析儀分析, 內部標準品則分別添加於空白和檢體材料內作對照殘留分析。

儀器設備及分析條件 分析系統為氣相層析儀兼雲端分流—非分流式注射系統, 其他必須之配備, 包括注入器、層析管柱、分離氣體、火焰離子化偵測器 (flame ionization detector, FID)、操作軟體及記錄/數據機處理裝置系統 (Agilent 6890 series GC system)。

分析條件:

層析管柱: SPB-35, 30 m (長) X 0.53 mm (直徑), 1 μ m 膜厚度之毛細管柱 (Supelco)

注入口溫度: 250 C

偵測器溫度: 300 C

移動相、流速: 氮氣, 10 mL/min

層析管升溫設定: 起始溫度 150 C, 以 10 C/min 速度升溫至 290 C

檢體前處理 精取切碎後魚肉 10 公克置入乳鉢中, 加入 50 公撮乙, 充分攪拌混合均勻, 以 0.45 μ m Teflon filter 利用真空幫泵過濾, 收集濾液, 置入錐形減壓濃縮瓶中, 35 C 減壓濃縮至 1 mL, 以 15 mL 乙沖洗錐形瓶, 並將此萃取液注入架在固相萃取匣上已活化的 C₁₈ 固相萃取管 (依序以 5 mL 甲醇流洗後, 再以 5 mL 去離子水流洗活化) 內, 以每秒鐘三滴的

流速沖提之。收集沖提液於抽氣櫃內 40 C 水浴下, 以氮氣吹至少於 1 mL, 最後以正己烷和甲苯 (1:1) 混合液定容至 1 mL, 定容液置於具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之棕色玻璃瓶中。最後取 1 μ L 以氣相層析質譜儀分析條件, 注入氣相層析儀分析之, 比較其與標準品之滯留時間, 以判定檢測樣品是否含有有機氯殺蟲劑。

結果

有機氯農藥標準品分析 使用附有火焰離子化偵測器 (flame ionization detector, FID) 之氣相層析儀 (gas chromatography, GC), 以 30 m X 0.53 mm, 1 μ m 膜厚度之 SPB-35 毛細管, 以前述之儀器分析條件將 20 種有機氯殺蟲劑混合標準品注入層析儀, 得到的層析圖如圖 1, 可將欲分析的 20 種有機氯殺蟲劑完成分離

圖1 以GC分析20種有機氯殺蟲劑標準品之氣相層析圖

檢體材料之分析 取烏魚、吳郭魚和鯽魚檢體, 經固相萃取法萃取的樣品, 依建立的分析條件進行殘留分析檢測, 並同時進行空白和利用添加內部標準品之樣品分析, 以確定所選用的萃取技術是否適用。結果所收集的檢體材料經 GC 檢測後皆為陰性, 並無有機氯殺蟲劑之殘留。

討論

通常氣相層析法使用於在分析條件下不易被裂解或發生化學結構改變的可揮發性有機物之分析上。氣相層析檢測方法已被應用在環境和廢棄物樣品的檢測上, 這些特定檢測方法是以特定的層析儀硬體設備或利用特定的化學反應機制達到分析的效果。對

於含有有機氯殺蟲劑適用的檢測器為電子捕獲檢測器 (electron capture detector,ECD), 其在偵測中有選擇性, 而且對於像鹵素、過氧化物、對苯二酮及硝基等負電性官能基有很高靈敏度, 可提供較高的解析度, 較佳的選擇性與較快的分析速度, 而對於胺、醇及烴等化合物則不靈敏〔1,2,3,4,10〕。本檢測方法則利用附有火焰離子偵測器之氣相層析儀 (gas chromatography, GC), 在毛細管柱下分析 20 種有機氯殺蟲劑可得到良好的分離效果及其層析圖譜, 可替代於此類化合物檢測之用。

本實驗使用之部份試劑具有毒性, 對人體健康有害, 應盡量減少暴露於最低之濃度。實驗室進行此類化合物檢測, 應有對於各化合物之安全操作規定, 操作人員必須遵守。為了安全起見配製各種有機氯標準溶液時, 均需在排煙櫃中進行, 以確保操作人員之眼睛、皮膚及衣物。此類樣品廢液則必須依有關鹵素類溶劑廢液處理。

為了證明萃取技術是否適用於每一類型之樣品之萃取, 本試驗同時以添加內部標準品之樣品來作為對照, 再進行殘留分析。結果在相同分析條件下, 可以檢出內部標準品, 顯示本試驗所選用之萃取技術適合用於此等殺蟲劑的殘留分析。

目前本 GC 尚未配有自動進樣裝置, 對於分析樣品較多時, 耗時耗力可能是其缺點之一。

參 考 文 獻

1. 行政院環境保護署, 水中有機氯農藥分析方法 – 固相萃取/氣相層析儀/電子捕捉偵測器法, NIEA W658.50B, 行政院環境保護署公報, 中華民國八十九年三月。
2. 行政院環境保護署, 水中有機氯農藥檢測方法 – 氣相層析儀/電子捕捉偵測器法, NIEA W605.51B, 行政院環境保護署公報, 中華民國八十九年六月。
3. 行政院環境保護署, 有機氯殺蟲劑檢測方法 – 毛細管柱氣相層析法, NIEA R612.20C, 行政院環境保護署公報, 中華民國八十六年八月。
4. 行政院環境保護署, 有機氯系除草劑檢測方法 – 甲基酯化/溴化五氟苄基衍生化/氣相層析儀, NIEA R607.20C, 行政院環境保護署公報, 中華民國八十六年五月。
5. 黃萬居、巫健次、王漢泉、鄭資英、江木泳、沈一夫、吳嘉玲。朴子溪、頭前溪水質、底泥及魚貝類累積毒監測分析及研究。行政院環境保護署環境檢驗所。139 頁。
6. 王正雄。淺談環境荷爾蒙 – 干擾動物內分泌之化學物質。環境檢驗通訊雜誌。第二十四期第四版。
7. Scott W.N. Pesticides toxic to vertebrates. Vet.Rec. 80:168~173. 1967.
8. Guillette L.J. Organochlorine pesticides as endocrine disruptors in wildlife. Cent. Eur. Public. Health 8:34 ~ 35. 2000.
9. Sun F., Lin F.Y., Wong S.S. and Li G.C. Determination of organochlorine and nitrogen-containing pesticide residues in fish with different fat content. Journal of Food and Drug Analysis. 8:103~111. 2000.
10. Schenck F. J., Calderon L., Podhorniak L.V. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fatty fish by Tandem solid-phase extraction cleanup. J. AOAC Intern. 79:1209~1214. 1996.

Using GC/FID Method to Analysis 20 Organochlorine Pesticides

*Lin W. H., M.C.Liu, J. R. Shiau

*National Institute for Animal Health
Council of Agriculture, Executive Yuan
376 Chung- Cheng Rd. Tansui, Taipei, Taiwan 25101, ROC*

SUMMARY A mixture of 20 organochlorine pesticide standards including α -BHC, γ -BHC, β -BHC, Heptachlor, δ -BHC, Aldrin, Heptachlor epoxide, γ -Chlordane, α -Chlordane, Endosulfan I, 4,4-DDE, Dieldrin, Endrin, 4,4-DDD, Endosulfan II, 4,4-DDT, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate, Methoxychlor, Endrin ketone was analyzed with GC-FID. The capillary column with 60 m in lengths and 0.53 mm in diameter in GC oven temperature was initiated at 150 C, increased to 290 C by 10 C /min. The flow rates of carrier gas (He) was maintained at 10 mL/min. A good separation and TIC of the standard pesticides was obtained.[* Lin WH, M.C.Liu, Shiau JR. Using GC/FID Method to Analysis 20 Organochlorine Pesticides. *Corresponding author TEL : 02-26212111 ext 204, FAX : 02-26225345, E-mail : whlin@mail.nvri.gov.tw]

Key words: *Organochlorine Pesticide , Residue , Gas Chromatography*

*Corresponding Author
Animal Health Research Institute