

利用氣相層析質譜儀進行疑似有機磷農藥中毒案件之檢測

報告人：吳建志 副研究員（生物研究組）

壹、緒言

有機磷農藥 (Organophosphate pesticides) 為國內登記使用之農藥中數量最多的一類，總共有 63 種之多，主要是作為殺蟲劑 (54 種) 與殺菌劑 (7 種) 使用，常見種類包括：馬拉松 (malathion)、福瑞松 (phorate)、陶斯松 (chlorpyrifos)、二氯松 (dichlorvos) 等。過量有機磷農藥與體內之乙醯膽鹼酯酶 (acetylcholinesterase) 結合後，將造成乙醯膽鹼 (acetylcholine) 無法被水解而大量蓄積，導致神經過度反應而中毒。中毒時之症狀包括：腺體分泌增加、心跳緩慢、瞳孔縮小、意識障礙、呼吸衰竭等。常用之解毒劑為 atropine 與 Pralidoxime (PAM)，前者可與 acetylcholine 競爭受體 (receptor)；後者則可重新活化 acetylcholinesterase。氣相層析質譜儀 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC/MS) 是目前常用於有機磷農藥中毒檢測之工具，基本上是由氣相層析儀與質譜儀兩種儀器組合而成。樣品經過萃取與濃縮之前處理後，注入已設定操作條件之氣相層析儀中氣化為氣體分子並通過分離管柱，再進入質譜儀中被電子撞擊而離子化，經由質量分析器與偵檢器之處理可得到質譜圖。藉由與標準品比對在管柱中滯留時間及質譜圖是否相符，可判定樣品中是否含某一種有機磷農藥。

貳、材料與方法

疑似有機磷農藥中毒檢體源為台南市動物防疫所、花蓮縣動植物防疫所、南投縣家畜家畜疾病防治所、南投縣農業局送檢之動物臟器、胃內容物、血清、飼料，共計有 26 個檢體。檢體之前處理為將固態檢體先加入等比例之無水硫酸鈉加以研磨，之後加入等比例由二氯甲烷與丙酮 (1:1) 混合而成之溶液，於超音波中震盪萃取 3 分鐘並重覆 2 次，萃取液收集後再經濾紙過濾，於減壓濃縮裝置中加以濃縮，最後再以 100 μ L 之丙酮定容，保存於含鐵氟龍內襯之棕色小瓶中。液態檢體則直接加入分液漏斗中，之後加入二氯甲烷以手動擺震方式進行萃取，每次時間不少於 1 分鐘並重覆 3 次，萃取液之後亦比照固態檢體進行過濾、減壓濃縮、丙酮定容，最終亦保存於含鐵氟龍內襯之棕色小瓶中。有機磷農藥標準品為美國 AccuStandard 公司產品，濃度為 0.2 mg/mL，內含 20 種有機磷農藥 (Azinphos methyl、Bolstar、Chlorpyrifos、coumaphos、Demeton、Diazinon、Dichlorvos、Disulfoton、Ethoprop、Fensulfthion、Fenthion、Merphos、Methyl parathion、Mevinphos、Naled、Phorate、Ronnel、Stirophos、Tokuthion、Trichloronate)。所使用之氣相層析質譜儀為 Agilent Technologies 公司產品，型號分別為 6890N (GC) 與 5973N (MSD)。操作條件設定如下：(1) 樣品注入量：1 μ L；(2) 管柱型式與尺寸：DB-5MS 毛細管柱，30m \times 0.25mm \times 0.25mm；(3) 載送氣體

與流速：氮氣，1 mL/min；(4) 注入口溫度：250℃ (5) 離子源溫度：230℃；(6) 介面溫度：280℃；(7) 升溫程式：起始溫度 50℃，維持 1 分鐘，以 10℃/min 漸次升溫至 220、230、290℃，各維持 3 分鐘，最終溫度為 300℃，維持 5 分鐘。藉由與標準品比對在管柱中滯留時間及與資料庫中之有機磷農藥質譜圖比對特徵離子，判定樣品中是否含某一種有機磷農藥。

參、結果與討論

自 2006 年 9 月至 2007 年 12 月共受理了 8 個疑似案件，檢測樣品數共計 26 個，其中除一件檢體於氣相層析儀內滯留時間與標準品中福瑞松 (phorate) 之滯留時間相近 (約為 16.30 分鐘)，且其質譜圖經電腦資料庫比對亦有高達 98.4% 之可能性為福瑞松，因此判定此疑似案件為有機磷農藥-福瑞松中毒外，其餘 7 件均未檢出含有機磷農藥，但其中有一件之質譜圖經電腦資料庫比對有高達 81.1% 之可能性為納乃得 (methomyl)，因此判定此疑似案件為氨基甲酸鹽農藥 (carbamate pesticide) - 納乃得中毒。有關此 8 個疑似有機磷農藥中毒案件之相關資訊與檢測結果如表一所示。由於目前對於疑似有機磷農藥中毒之檢測仍以定性為主，僅能判定造成中毒之有機磷農藥種類，但無法提供檢體中有機磷農藥濃度之資訊，因此未來將努力從定性分析提昇至定量分析。此外，由於目前所使用之標準品僅包含 20 種有機磷農藥，無法涵蓋國內常用之有機磷農藥種類，以致其於分離管柱中滯留之時間無從得知；而現有系統中之質譜圖資料庫則涵蓋範圍甚廣而不僅限於有機磷農藥，因此建立符合本身需求之資料庫，將國內常用有機磷農藥之滯留時間與質譜圖資料納入此資料庫中，亦是未來值得努力的方向。有鑑於氨基甲酸鹽農藥在國內亦使用甚多，加以其具有容易購得且無色無味的特性，中毒之案件亦時有所聞，因此對於動物疑似氨基甲酸鹽農藥中毒之案件，如何進行適當的樣品前處理並配合後續之高效液相層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC) 檢測，亦是一項刻不容緩的工作。

表一、2006~2007 年疑似有機磷農藥中毒案件檢測統計

序號	送檢日期	動物別	檢體種類 (數量)	檢測結果
1	2006.09.29	狗	臟器 (1)	陰性
2	2006.12.19	豬	胃內容物 (3)、飼料 (2)	陽性 (福瑞松)
3	2007.01.23	狗	胃內容物 (1)	陰性 (納乃得)
4	2007.08.16	豬	胃內容物 (1)、臟器 (2)	陰性
5	2007.08.22	豬	血清 (6)	陰性
6	2007.10.12	豬	臟器 (6)	陰性
7	2007.10.24	豬	胃、腸內容物 (2)	陰性
8	2007.11.15	豬	飼料 (2)	陰性