

利用氣相層析質譜儀同時分析 20 種有機磷農藥

林文華* 蕭終融 劉敏主 林士鈺

行政院農業委員會家畜衛生試驗所

摘要 應用氣相層析質譜儀 (gas chromatography / mass spectrometry , GC/MS) 分析 20 種有機磷農藥 (azinphos methyl, bolstar, chlorpyrifos, coumaphos, demeton, diazinon, dichlorvos, disulfoton, ethoprop, fensulfotion, fenthion, merphos, methyl parathion, mevinphos, naled, phorate, ronnel, stirophos, tokuthion, trichloronate)。以長 30 m 直徑 0.25 mm 之毛細管為分離管，注入器溫度為 250C，分離管柱採漸次升溫處理，起始溫度為 50 C 持續 1 分鐘後以每分鐘 10 C 之速度升溫至 300 C 後持續 1 分鐘。攜帶氣體為氦氣，流速 1 mL/min，在質譜掃描範圍由 m/z 50 ~ m/z 650 下對標準品的檢測分析，可得到良好的分離效果及其層析圖譜。[*林文華、蕭終融、劉敏主、林士鈺。利用氣相層析質譜儀同時分析 20 種有機磷農藥。*聯絡人 TEL：02-26212111 轉 204，FAX：02-26225345，E-mail：whlin@mail.nvri.gov.tw]

關鍵字：有機磷類農藥，殘留，氣相層析法

緒 言

農藥是現代農業經營為了提高生產力和降低農作物損失率所必備的重要生產輔助藥劑。雖然有很好的安全使用措施以預防中毒事件和避免污染環境，但不幸地是大多數的農藥種類，對脊椎動物都具有相當程度的毒性，有一定的危害作用，而且沒有種類的選擇性，一旦不慎引起中毒都會發生致命的危險。尤其農業上經常使用於殺害蟲的有機磷類，因具溶解性，可以經由皮膚的接觸被吸收引起生命危險，家畜動物主要是直接誤食和食入噴霧處理過的農作物而中毒，會致使副交感神經興奮造成呼吸肌麻痺窒息而死亡[6]。動物疑似中毒病例中，農藥是最常報告或被懷疑的元凶，其中以殺蟲劑所佔的比例為最高。根據文

獻，家畜動物疑似中毒的案例，主要為有機磷農藥 [7,8]。檢測方法經行政院環境保護署公告有 NIEA W160.50T「水中有機磷農藥檢測方法 - 氣相層析儀/火焰光度偵測器法」和 NIEA R610.20C「有機磷農藥檢測方法 - 毛細管柱氣相層析法」，係依據 US EPA 所編述諸方法翻譯而成，適用於環境廢棄物之偵測 [1,2,3]。

材料與方法

疑似有機磷農藥中毒病材 病材收集來自苗栗縣家畜疾病防治所提供烏魚、吳郭魚和鯽魚各 1 件，宜蘭縣動植物檢疫所提供牛血清 6 件，以及台南縣黑面琵鷺死亡病例之檢體 (臟器、腸、胃內容物、水、泥土

*抽印本索取作者

行政院農業委員會家畜衛生試驗所

和蛤田泥沙等) 36 件, 共計 45 件。

有機磷農藥標準品 本試驗所使用的標準品和內部標準品來源係購自 AccuStandard。標準品 (M-8140M-5X) 為 20 種純的混合標準化合物 (azinphos methyl, bolstar, chlorpyrifos, coumaphos, demeton (mixed isomers) , diazinon, dichlorvos, disulfoton, ethoprop, fensulfothion, fenthion, merphos, methyl parathion, mevinphos, naled, phorate, ronnel, stiropfos, tokuthion, trichloronate) , 其純度 94.8~100 % , 溶於正己烷和丙酮 (5 : 95) 混合之溶劑中。內部標準品 (M-8141A-IS) 為一溴二硝基苯 (1-bromo-2-nitrobenzene) , 其純度 99.7% , 溶於丙酮溶劑中。使用時, 分別再以丙酮稀釋至 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度, 置於具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之棕色小瓶中, 於 4 C 冰箱冷藏。標準品取 1 μL , 注入層析儀分析, 內部標準品則分別添加於空白和受檢病材樣品內作為對照殘留分析。

儀器設備及分析條件 試驗檢測分析系統為氣相層析儀(GCQ, ThermoFinnigan)兼具管端分流—非分流式注射系統, 和其他必須之配備, 包括注射針筒、層析管柱、氣體、質譜儀 (Mass spectrometry, ThermoFinnigan) 操作軟體 (Xcalibur) 及記錄裝置。分析條件:

層析管柱: DB-5, 30 m (長) X 0.25 mm (直徑) 之毛細管柱 (J&M)

離子源溫度: 200 C

層析質譜儀介面溫度: 275 C

層析升溫程式: 層析管起始溫度 50 C, 維持 1 分鐘, 以 10 C/min 升溫至 300 C, 維持 1 分鐘

注入口溫度: 250 C

載送氣體、流速: 氦氣, 1 mL/min

檢體前處理 固體病材加等比例無水硫酸鈉充分攪拌研磨後, 立即加入等體積二氯甲烷和丙酮 (1 : 1) 混合液於量瓶中, 用超音波萃取 3 分鐘, 收集萃取液 3 次合併過濾。液體病材樣品則以吸管吸 1 mL 置入事先裝有 20 mL 純水之 125 mL 分液漏斗中, 然後以 6-7 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 每次搖盪至少 1 分鐘, 合併收集萃取液通過無水硫酸鈉之漏斗過濾。過濾後的過濾液置入減壓濃縮錐形瓶中, 以 35 C 減壓濃縮, 乾後再以丙酮 100 μL 定容, 置於具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之棕色小瓶中。最後以氣相層析質譜儀分析條件, 取 1 μL 注入氣相層析儀分析, 比較其與標準品之滯留時間, 以定性檢測樣品是否含有有機磷農藥。

結 果

有機磷農藥標準品分析 本研究使用 ThermoFinnigan GCQ 氣相層析儀配備 MS (mass spectrometry) 檢出器, 30 m X 0.25 mm 口徑分離管柱 DB-5MS 毛細管, 以及前述之儀器分析條件將 20 種有機磷混合標準品注入層析儀, 得到的層析圖如圖 1, 可將此欲分析的 20 種有機磷劑完成分開。

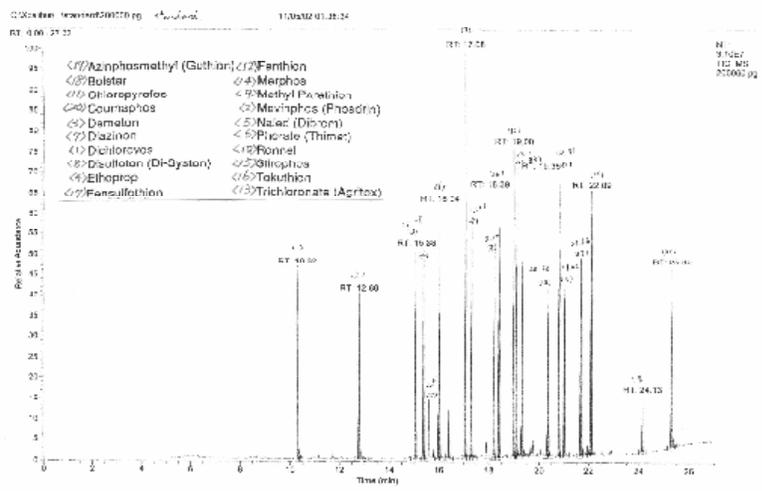


圖 1 以 GC-MS 分析 20 有機磷農藥標準品之氣相層析圖

疑似有機磷農藥中毒病材之分析 疑似有機磷農藥中毒之病材，經分液漏斗液液萃取法或超音波萃取法萃取的樣品，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 45 件病材經 GC/MS 檢測後皆為陰性，沒有檢測到有機磷農藥之殘留。

討 論

農藥之使用引起殘留造成污染環境中，或對環境中之各種生物產生某種程度之影響，乃是不爭的事實 [4,5,6,7,8]。因此為了避免損害國人的健康，為了能提供良好的生活環境品質，以及能安心使用現代文明的物質產品，應該備有適當的方法來檢測這些有毒害的農藥。本計畫以 GC/MS 所建立的 20 種有機磷農藥化合物之分析條件，應用於所收集的樣品包含水、泥土、動物病材、魚類等各類型的檢測，結果都為陰性，顯示來自這些樣品之地方、水或動物等，並沒有受到此類殺蟲劑的污染。雖然分析檢測樣品的數量不多，但其意義對於農藥的管理及正確使用觀念上至少是正面的。

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，可以檢測到內部標準品，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。

本研究使用之 GC/MS，由於分析軟體已有標準品圖庫之建立，非常適合種類繁多之有機磷農藥檢測

比對。但是需要隨著新種類之增加隨時補充自行建立，才能發揮其最大功能。目前本台 GC/MS 尚沒有自動進樣裝置，對於分析樣品較多時，耗時耗力是其缺點之一。

參考文獻

1. 行政院環境保護署，水中有機磷農藥檢測方法 - 氣相層析儀/ 火焰光度偵測器法，NIEA W160.50T，行政院環境保護署公報，中華民國八十四年一月。
2. 行政院環境保護署，有機磷農藥檢測方法 - 毛細管柱氣相層析法，NIEA R610.20C，行政院環境保護署公報，中華民國八十六年六月。
3. 行政院環境保護署，水中有機磷農藥分析方法 - 固相萃取/ 氣相層析儀/ 火焰光度偵測器或氮、磷偵測器法，NIEA W 656.51B，行政院環境保護署公報，中華民國八十九年三月。
4. 李國欽、吳麗菊。台灣地區母乳中有機氯殺蟲劑含量之調查。植保會刊，25：191~203，1983。
5. 李國欽、翁慷慎。台灣旱田殺草劑使用之殘留問題。中華民國雜草學會會刊，4：46~57，1983。
6. Scott W.N. Pesticides toxic to vertebrates. Vet.Rec. 80：168~173. 1967.
7. Quick M.P. Pesticide poisoning of livestock：a review of cases investigated. Vet.Rec. 111：5~7. 1982.
8. Haliburton J.C. and William B.B. Animal poison control center：summary of telephone inquiries during first three years of service. J.A.V.M.A. 182：514 - 515. 1983.

Using GC/MS Method to Analysis 20 Organophosphorus Pesticides

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

National Institute for Animal Health, Council of Agriculture, Executive Yuan

SUMMARY A mixture of 20 organophosphorus pesticide standards including azinphos methyl, bolstar, chlorpyrifos, coumaphos, demeton, diazinon, dichlorvos, disulfoton, ethoprop, fensulfothion, fenthion, merphos, methyl parathion, mevinphos, naled, phorate, ronnel, stirophos, tokuthion and trichloronate was analyzed by GC/MS method. The capillary column with 30 m in lengths and 0.25 mm in diameter in GC oven temperature was initiated at 50°C for 1 min, increased to 300°C by 10°C/min and then maintained at 300°C for 1 min. The temperature of injector was 250°C. The flow rates of carrier gas (He) was maintained at 1 mL/min. A good separation and TIC of the standard pesticides was obtained under the mass spectrometry, scanning any mass ranged between m/z 50 ~ m/z 650.

Keywords: Organophosphorus Pesticide, Residue, Gas Chromatography

*Corresponding Author
Animal Health Research Institute