

報告單位：四組/(翁英明、陳麗霞)

報告事項：「水中超微量有機物檢測技術建立研究(2/2)」相關論文 6 篇

說明：

環境基質中有機污染物的鑑定與分析，傳統上最常使用氣相層析質譜儀 (GC/MS) 來執行，而液相層析串聯式質譜儀 (LC/MS-MS) 的發展，主要是克服 GC/MS 無法分析的項目，如對熱不穩定、高極性、低揮發性等化合物，在儀器設計上，LC/MS-MS 比較不會被污染、具高靈敏度、高選擇性，故樣品不需太複雜的前處理，水樣經萃取程序後，即可上機分析，如此可縮短檢測時程、減少溶劑使用量，符合綠色化學的精神。由於 LC/MS-MS 的快速發展，國際上陸續發表許多新興污染物的應用文獻與方法，並已大量應用在環境分析領域之中。

100 年科技計畫「水中超微量有機物檢測技術建立研究(1/2)」，是以固相萃取及 LC/MS-MS 的方式建立環境水體中 50 種農藥類殘留化學物質之檢測方法，並採集實際環境水樣進行方法驗證及環境背景濃度調查。101 年科技計畫「水中超微量有機物檢測技術建立研究(2/2)」，將持續建立以固相萃取及 LC/MS-MS 檢測方法分析環境水體中 100 種農藥類殘留化學物質。本報告提報與計畫相關之技術論文 6 篇，內容摘要如下：

1. 以極致液相層析/電灑串聯式質譜儀檢測水中殘留農藥<sup><1></sup>

Gervais (2008) 等人以固相萃取(SPE)搭配極致液相層析質譜質譜來檢測常用於法國西部的 32 種農藥，質譜離子源為電

灑游離源，將其區分為正電荷(25種)及負電荷(7種)，層析管柱為 Waters BEH C18，以乙腈及 0.1% formic acid 為移動相。測試 5 種不同材質之管柱吸附劑、樣品的酸鹼值、3 種沖提溶液組合及體積的萃取效果。測試結果為 200 mL 樣品於 pH 2 時以 Oasis HLB 管柱吸附劑(200 mg, 6 mL)搭配 3 mL 之乙腈/二氯甲烷(1:1, v/v)具有較佳之萃取效果，樣品添加回收率為 69~107%，待測物定量極限(LOQ)範圍為 10~50 ng/L，RSD%為 2.8~12.6%。本研究針對法國 Brittany 地區兩條河共取 8 個水樣進行檢測；絕大部分農藥未檢出，而 isoproturon (異丙隆)於一個樣本中具有較高之檢測值(522 ng/L)。

可能參考事項

本研究以 isoproturon-d<sub>6</sub> 和 mecoprop-d<sub>3</sub> 分別作為正、負偵測之內標準品。

## 2. 以液相層析/電灑串聯式質譜儀檢測地表水及地下水中農藥<sup><2></sup>

Dujaković (2010) 等人同時分析河水和地下水最常用於塞爾維亞 (Serbia) 的 14 種農藥，其包含殺蟲劑、殺菌劑及除草劑。檢測方法為固相萃取搭配液相層析質譜儀(離子阱)-正電荷電灑游離法分析。本研究測試 HLB 和 ENVI-18 2種管柱吸附劑、4種沖提溶液組合、樣品體積及樣品酸鹼值；最佳萃取條件為 250 mL 樣品於 pH 6 時以 Oasis HLB 管柱吸附劑 (200 mg) 搭配 10 mL 之甲醇/二氯甲烷 (1:1, v/v) 具有較佳之萃取效果，於定量方面以 matrix-matched 之方式建立檢量線，以克服基質效應對於定量之影響。樣品添加回收率為 72~129%，待測物定量極限 (LOQ) 為 1.1~18.2 ng/L。

可能參考事項

Oasis HLB 管柱對本研究 14 種農藥化合物萃取效果優於

ENVI-18，尤其是極性較高之農藥；甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)沖提效果優於甲醇；甲醇/乙腈(1:1)和甲醇/乙酸乙酯(1:1)之沖提效果較不理想。

大多數待測物之基質效應降低或增強 20%以內，但 monuron 及 imidacloprid 則分別為 36%及 49%。

於實測的 8 個河水樣本和 6 個地下水樣本中，carbendazim(貝芬替)為最常見之農藥(可見於 5 個樣本)，濃度為 7.6~22 ng/L。

### 3. 以線上固相萃取與液相層析/串聯式質譜分析方法對 Alqueva 水庫表面水進行代表性與優先性農藥之風險評估<sup><3></sup>

Palma(2009)等人以線上固相萃取與液相層析質譜質譜分析方法(QqQ MS)搭配電灑游離源對葡萄牙南方 Alqueva 水庫地區水樣進行 16 種常用農藥之季節性和地域性差異評估，俾便日後進行風險評估。Alqueva 水庫為葡萄牙南方主要水源來源。於 2006-2007 年採集 50 公分深之水樣，共採集 81 個。檢測結果以 triazines 類之 atrazine、simazine、terbutylazine 以及 phenylurea 類之 diuron 等待測物檢出率較高；Alqueva 水庫北方為西班牙農藥活動較為密集地，除草劑中 atrazine (草脫淨)最高為 5,504 ng/L，超過歐盟法規最高容許濃度值(2,000 ng/L)。定量極限範圍為 0.11~7.28 ng/L。

#### 可能參考事項

本研究針對以除草劑為主之 16 種農藥進行表面水體檢測；20 mL 水樣以 PLRPs管柱(10 mm x 2 mm i.d.) 進行線上固相萃取；使用乙腈與水 1 mL 先加以condition，水樣通過後再以 1 mL HPLC-grade 水清洗後，以層析動相沖提進入 STAR-RP-18e 分析管柱加以層析。

本研究結果顯示水體中農藥污染與周圍環境農藥施作關係密切，且殘留濃度高低與季節性有關，並發現部分農藥於低

濃度下可殘留於水體中一段時間，其對水中生態系統可能具有潛在的危險。

#### 4.以單點微萃取及氣相層析/質譜法分析水樣中有機磷與除蟲菊精農藥<sup><4></sup>

Pinheiro (2011) 等人以單點微萃取 (single-drop microextraction, SDME) 搭配 GC-MS-EI 針對自來水及河水中 3 種有機磷和 1 種除蟲菊，共 4 農藥進行檢測。萃取水樣測試 3 種 pH 以及 3 種氯化鈉鹽之濃度，最適化參數為：10 mL 水樣不特別調整 pH，萃取溶劑為 1  $\mu$ L 甲苯，攪拌速度為 300 rpm 萃取 30 分鐘。樣品添加回收率為 76.2~107%。本分析方法定量極限 (LOQ) 為 0.15~1.1  $\mu$ g/L。7 件水樣中有 4 件檢出 dimethoate 測值介於 1.51~2.99  $\mu$ g/L，相對於其它待測物具有較高之濃度；7 件皆檢出 methyl parathion 測值介於 0.07~0.20  $\mu$ g/L。

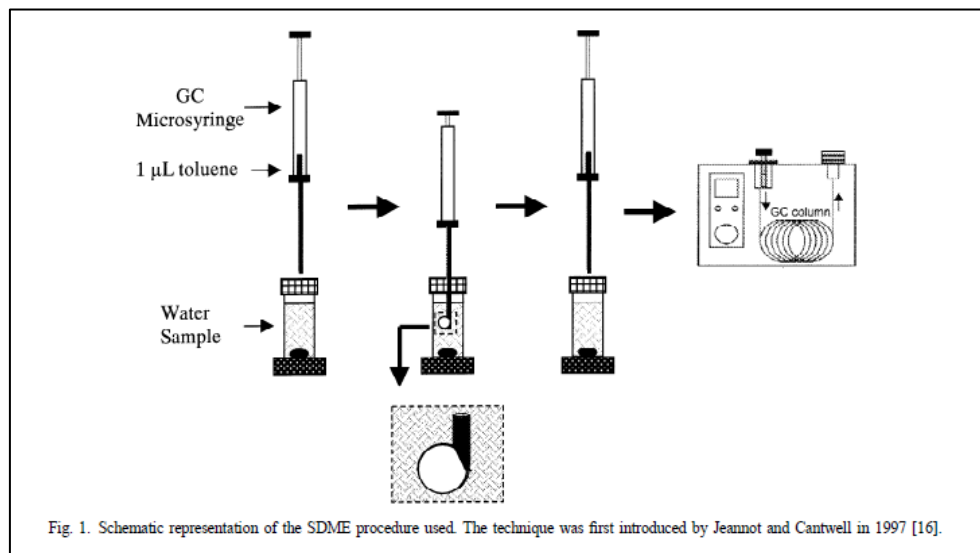
可能參考事項

SDME 整個萃取流程加檢測分析時間為 54 分鐘（其中 GCMS 分析時間為 24 分鐘）。

調整 pH 和添加鹽類與否對於萃取效果無顯著影響。

以河水和飲用水而言，基質不同對於 SDME 萃取效果影響甚小。

附註：SDME 說明（為液液萃取的縮小版）



首先以 GC 注射針吸入 1  $\mu\text{L}$  的甲苯（有機相），再將注射針插入裝有水樣的瓶中，將甲苯推擠出呈球狀，與水樣接觸。水樣經攪拌磁（stir bar）攪拌一段時間後，水樣中待測物即會被萃取至甲苯中。將球狀 1  $\mu\text{L}$  的甲苯吸入注射針，再注入 GC 進樣器即可分析待測物。此技術最先於 1997 被使用，為簡單、便宜、使用非常少量有機溶劑的前處理方法。

## 5. 以 GC-MS 和 LC-FLD-MS/MS 定量分析表面水中歐盟水體規範之 36 種優先列管物質<sup><5></sup>

Barrek (2009) 等人根據歐盟水體規範 2000/60/EC 來篩選 36 種優先列管有機化合物，包含 19 個農藥、8 個多環芳香烴、5 個環境賀爾蒙和 4 個有機氯化物。本研究以固相萃取測試了 4 種管柱 (Oasis HLB、Strata-X、Strata C18 及 Supelclean Envi-Carb) 及 1 種圓盤型吸附劑 (Envi-C18 DSK)。最適化參數為：使用 Strata-X 管柱，以 4 mL (1:1:1, v/v/v)

MeOH/Isopropanol/Acetonitrile 及 4 mL Acetonitrile 萃取回收率最好。其分析方法分為三個階段：(1) 使用 Strata X 管柱進行離線 (off-line) 自動固相萃取 750 mL 水樣萃取 36 種待測物；(2) 揮發性較高的待測物 (20 種) 以 GC-MS-EI 檢測；(3) 20 種待測物以 LC-FLD-MS/MS 進行檢測及定量，其中 FLD 檢測 8 種待測物，質譜中 ESI 負電荷為 5 種待測物，ESI 正電荷為 7 種待測物（其中有 4 種待測物可同時在 GC 及 LC 檢測）。本研究具有良好的選擇性及靈敏度，其定量極限範圍為 0.2~67 ng/L，回收率為 59~105% 之間。

可能參考事項

測試結果發現 Oasis HLB 對除草劑 (simazine、atrazine、

isoproturon、diuron 及 alachlor)有良好的萃取效率(75~98%)。Envi-C18 disk 則對 simazine、atrazine、alachlor 及有機磷 chlorfenvinphos 有極佳之萃取效率(93~100%)，且較為快速。

萃取前加 10%(v/v)之 isopropanol 可降低水中有機質競爭吸附劑之 binding sites，對於較非極性之化合物，例如 PAHs 及 alkylphenols 需以 GC 分析之待測物等，可提升約 20% 之萃取效率。

## 6. 檢測迦納 (Ghana) Densu 河盆地中底泥與水中殘留之有機氯農藥<sup><6></sup>

Kuranchie-Mensah (2012)等人分別以索氏萃取和液液萃取迦納 Densu 河中底泥與地表水中 14 種有機氯農藥，經活化之矽酸鎂(Florisil)淨化後，以 GC-ECD 偵測。有機氯農藥於水體中具有殘留與擴散之現象，且大多為降解物大於化合物本體為多，顯示污染大多來自於以往之使用。因 Densu river 提供了迦納首都阿克拉(Accra)都會區約一半之用水，因此其污染值得重視。有機氯農藥水體檢測值範圍為 0.013~0.185  $\mu\text{g/L}$ ，以 Endosulfan sulfate(0.185  $\mu\text{g/L}$ )為最高，高於澳大利亞之標準值(0.05  $\mu\text{g/L}$ ) 4 倍。底泥平均濃度(乾重)為 0.03  $\mu\text{g/kg}$ (Endrin)到 11.0  $\mu\text{g/kg}$ (Aldrin)。

### 可能參考事項

本研究以 50 mL 正己烷加入 1 公升水樣，搖晃萃取 5 分鐘，共 3 次。10 克(乾重)底泥則以 150 mL n-hexane/acetone(4:1,v/v)進行 8 小時之索氏萃取。

大部分待測物於水中低於偵測極限(0.001  $\mu\text{g/L}$ )，但大多可見於底泥(偵測極限 0.01  $\mu\text{g/L}$ )，顯示水溶性低之有機氯農藥易沈積於底泥中。

## 參考文獻

1. Gervais, G., S. Brosillon, et al. (2008). "Ultra-pressure liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water." Journal of Chromatography A **1202**(2): 163-172.
2. Dujaković, N., S. Grujić, et al. (2010). "Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **678**(1): 63-72.
3. Palma, P., M. Kuster, et al. (2009). "Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry." Environment International **35**(3): 545-551.
4. Pinheiro, A. d. S., G. O. da Rocha, et al. (2011). "A SDME/GC–MS methodology for determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water." Microchemical Journal **99**(2): 303-308.
5. Barrek, S., C. Cren-Olivé, et al. (2009). "Multi-residue analysis and ultra-trace quantification of 36 priority substances from the European Water Framework Directive by GC–MS and LC-FLD-MS/MS in surface waters." Talanta **79**(3): 712-722.
6. Kuranchie-Mensah, H., S. M. Atiemo, et al. (2012). "Determination of organochlorine pesticide residue in sediment and water from the Densu river basin, Ghana." Chemosphere **86**(3): 286-292.