

以高流速固相萃取搭配極致液相層析/串聯式質譜儀分析水體 100 種農藥

盧銘聰¹ 龍世俊² 王根樹¹ 陳家揚^{1*}

¹ 國立臺灣大學環境衛生研究所/公共衛生學系

² 中央研究院 環境變遷研究中心

EPA 101-E3-S4-02-01

摘要

農藥廣泛用於農作物生產、雜草的控制以及消除對公共衛生有害之生物。農藥施用後可經由雨水沖刷或空氣沈降至河川、地下水及土壤等環境中，對於水中生物或人體健康有所影響。本計畫根據環保署法規管制項目及環保署公告檢測方法項目等原則，選取共 100 種農藥，包括 62 種殺蟲劑、8 種殺菌劑、28 種除草劑、1 種殺蟎劑、1 種殺線蟲劑，進行樣本前處理技術開發以及液相層析/質譜/質譜儀分析方法建立。500 mL 水樣以 PolarPlus C18 (50 mm) 圓盤型吸附劑進行固相萃取，水樣萃取流速可達 70–80 mL/min，並以 5 mL 甲醇及二氯甲烷各沖提一次；沖提液經濃縮至 5 mL 後，以極致液相層析/串聯式質譜儀搭配電灑游離(ESI)分析。正電荷離子使用 Phenomenex Kinetex PFP (50 × 2.1 mm, 2.6 μm) 管柱分析，負電荷則為 Ascentis Express C18 (50 × 2.1 mm, 2.7 μm)。採樣地點為雲嘉南主要河川北港溪、八掌溪、及鹽水溪之本流以及其重要支流，以及南部地區田間溝渠、一座水庫、一座淨水廠與一座生活污水處理廠，共計 35 個樣本。待測物檢出率以北港溪流域較高，尤其是後寮村，最高濃度為 carbendazim (8.7 μg/L)。污水廠、淨水廠與水庫水樣之待測物濃度低於定量極限(LOQ, 0.5 μg/L)，除了除草劑中 pendimethalin 於污水廠水體有略高殘留量。檢測結果與農藥原體之使用量有正向相關；使用量越高之農藥，待測物於水體中檢出率相對較高。

關鍵字：農藥、液相層析串聯式質譜儀、飲用水、表面水、固相萃取、熔融核 (*fused core*)

一、前言及研究目的

目前已登記上市農藥，大部分在環境中皆可經由生物分解、水解或日光光分解等途徑而減少，但由於使用量大，仍可能殘留於土壤表面或滲透污染地下水或河流[1, 2]。依據行政院農業委員會動植物防疫檢疫局 2005–2010 年之統計，國內農藥有效成分之銷售，除草劑 (2,713–3,905 公噸) 與殺蟲劑 (2,756–3,117 公噸) 最多，其次為殺菌劑 (1,965–2,487 公噸)；殺蟎劑 (127–161 公噸)、殺線蟲劑 (21–42 公噸) 與其他種類 (55–95 公噸) 相對上用量不大 [3]。若以國內登記農藥之種類區分，以有機磷劑農藥屬最大宗 (63 種)，有機氮及雜環化合物次之 (58 種)，再其次為氨基甲酸鹽劑 (31 種)、合成除蟲菊精類 (18 種)、尿素系 (15 種) 等 [4]。

相較於食品農藥殘留之調查，對於水體農藥流佈的研究顯得較為有限。多篇研究指出降雨和洪水是將農藥沖刷進入水體的主要原因，且水體濃度與附近是否有農藥施用關連性極高，季節與地區間可能有所變異 [5-7]。依現行環境保護署「飲用水管理條例之飲用水水質標準」之規範，飲用水中其管制農藥項目主要以有機磷與氨基甲酸鹽類為主，管制濃度最高者為 2,4-D (2,4-地) (0.07 mg/L)，最低

者為有機氯 lindane (靈丹) (0.0002 mg/L)。環境保護署「土壤及地下水污染整治法」中地下水污染管制標準之規範，第一類地下水為飲用水水源水質保護區內之地下水 [8]，其農藥管制濃度最高者為 2,4-D (0.07 mg/L)，而最低者為 chlordane (0.002 mg/L)。歐盟 98/83/EC [9]法規之飲用水水質標準則為個別農藥濃度不得超過 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，總農藥濃度不得超過 0.5 $\mu\text{g/L}$ [10]。

水體中殘留農藥分析方法，多以質譜偵測為主，而前面銜接的層析儀器主要為氣相層析儀或液相層析儀。樣本前處理方面，大部分的研究使用固相萃取 (solid-phase extraction, SPE)管柱 (cartridge) [11]，所用之吸附劑以 Oasis HLB 為大宗 [12-15]，少數使用 C18 [16]或 Envi-Carb (Carbopack B) [17]等。線上固相萃取(on-line SPE)具有樣本前處理至進樣分析自動化的優勢，近年來也開始被運用於分析水樣中的農藥殘留 [16, 18]。對於半揮發性的農藥或是透過化學衍生增加農藥的揮發性後，有些研究使用固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME) [17, 19-21]或液相微萃取 (liquid-phase micro-extraction, LPME) [22, 23]，以降低有機溶劑的使用，不過相關的應用報導遠不及 SPE 來得多。現有以液相層析-串聯式質譜儀(LC-MS/MS)分析水體中農藥的文獻，幾乎皆使用電灑游離 (electrospray ionization, ESI)，且將正、負離子分開分析 [15, 16, 24]，僅有極少數報導使用大氣壓化學游離 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) [25]。液相層析在搭配質譜儀分析時，如何能增強 ESI 之游離效率，管柱本身之滯留能力以及動相對於待測物之解離度影響等因素皆須考量，但是目前報導卻幾乎皆使用同一層析管柱與層析動相，值得進一步探討是否有必要根據形成正、負離子之待測物採用不同靜相 (stationary phase)填充材質之管柱並搭配適合之層析動相以達到最佳之偵測靈敏度。

雖然現今已有一些分析水體多重農藥殘留的檢測方法，但是通常待測物數目最多為數十個，不似食品檢測動則上百個；本研究建立能同時檢測水體多種農藥成分的檢測方法，對於未來環境水體監測以及飲用水管理是極為基本的工具。現存方法亦有樣本通量(throughput)可以改善的空間：傳統之液相層析在多重農藥分析需約 25 - 40 分鐘 [26, 27]，SPE cartridges 通常流速限於 5 - 20 mL，萃取大體積水樣時較為費時。本研究建立以圓盤型吸附劑搭配自動化萃取系統前處理方法，將水樣流速提升至 70 mL/min 或更高，解決萃取流速的瓶頸，可快速萃取大體積水樣，加速樣本前處理速度。本計畫並開發 fused core UPLC 方法，縮短層析時間於 8 分鐘內。最終並據以分析表面水體中 100 種農藥之濃度。

二、研究方法

本研究建立極致液相層析/串聯式質譜儀(UPLC-MS/MS)分析方法，並進行方法驗證，包括相關回收率、準確度、精密度及偵測極限等。本計畫根據環保署法規管制項目及環保署公告檢測方法項目等原則，選取共 100 種農藥，包括 62 種殺蟲劑、8 種殺菌劑、28 種除草劑、1 種殺蟎劑、1 種殺線蟲劑。待測物包括 acephate (歐殺松)、azinphos-methyl (谷速松)、bromophos-ethyl (乙基溴磷松)、carbophenothion (加芬松)、chlorpyrifos (陶斯松)、demeton (內吸磷)、demeton-S-methyl (滅賜松)、diazinon (大利松)、dichlorvos (二氯松)、dicrotophos (雙特松)、dimethoate (大滅松)、disulfoton (二硫松)、EPN (一品松)、ethoprophos (普扶松)、fenamiphos sulfoxide (芬滅松亞砒)、fenamiphos sulfone (芬滅松砒)、fenitrothion (樸滅松)、fenthion (芬殺松)、fonofos (大福松)、isoxathion (加福松)、malathion (馬拉松)、methamidophos (達馬松)、methidathion (滅大松)、

mevinphos (美文松)、monocrotophos (亞素靈)、oxydemeton-methyl (滅多松)、parathion (巴拉松)、phenthoate (賽達松)、phorate (福瑞松)、phosalone (裕必松)、phosmet (易滅松)、pirimiphos-methyl (亞特松)、profenofos (佈飛松)、quinalphos (喹硫磷)、temephos (亞培松)、terbufos (托福松)、triazophos (三落松)、trichlorfon (三氯松)、aldicarb (得滅克)、aldicarb sulfoxide (得滅克亞磺)、aldicarb sulfone (得滅克磺)、benfuracarb (免扶克)、carbaryl (加保利)、cartap (培丹)、carbofuran (加保扶)、3-hydroxycarbofuran (3-羥基加保扶)、carbosulfan (丁基加保扶)、ethiofencarb (愛芬克)、fenobucarb (丁基滅必蝨)、isoprocarb (滅必蝨)、methiocarb (滅賜克)、methomyl (納乃得)、oxamyl (歐殺滅)、pirimicarb (比加普)、propoxur (安丹)、thiofanox (硫伐隆)、cypermethrin (亞滅寧)、deltamethrin (第滅寧)、fenpropathrin (芬普寧)、fenvalerate (芬化利)、permethrin (百滅寧)、tau-fluvalinate (福化利)、carbendazim (貝芬替)、edifenphos (護粒松)、hexaconazole (菲克利)、iprobenfos (丙基喜樂松)、metalaxyl (滅達樂)、pencycuron (賓克隆)、prochloraz (撲克拉)、thiophanate-methyl (甲基多保淨)、2,4-D (2,4-二氯苯氧基乙酸)、2,4-DB (2,4-二氯苯氧基丁酸)、2,4,5-T (2,4,5-三氯酚氧丙酸)、2,4,5-TP (Silvex) (2,4,5-三氯酚氧乙酸)、alachlor (拉草)、atrazine (草脫淨)、atrazine-desethyl (二丁基阿特拉津)、atrazine-desethyl-desisoropyl (脫乙基脫異丙基阿特拉津)、atrazine-desisoropyl (去異丙基莠去津)、butachlor (丁基拉草)、cyanazine (氰乃淨)、dalapon (得拉本)、dicamba (2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸)、dichloroprop (2-(2,4-二氯苯甲氧基)丙酸)、dinoseb (達諾殺)、diquat (敵草快)、diuron (達有龍)、glufosinate (固殺草)、isoproturon (異丙隆)、linuron (理有龍)、MCPA (2-甲基-4-氯苯氧基乙酸)、MCPP (2-(4-氯-2-甲基酚氧基)丙酸)、mefenacet (滅芬草)、metolachor (莫多草)、molinate (稻得壯)、pendimethalin (施得圃)、propazine (普拔根)、simazine (草滅淨)、ethion (愛殺松)、ethoprop (普伏松)，完成前處理技術開發以及液相層析/質譜/質譜儀分析方法建立。

樣品採集於現場測量 pH 值、溫度、溶氧等參數之後，冷藏於 4°C，並於一週內進行萃取。因有機磷酯類在酸性和鹼性環境下會快速分解，故需將樣品存放於中性下[28]。此外，本研究亦以標準品添加於試劑水的方式，冷藏儲存於 4°C，進行儲存穩定性測試，以瞭解待測物有無明顯降解的現象。500 mL 水樣利用 0.7 μm GF/F 及 0.45 μm PVDF (polyvinylidene fluoride) 濾紙重疊濾除水中懸浮微粒，並以全自動固相萃取系統(Horizon SPE-DEX 4790)進行固相萃取，吸附劑為 50-mm PolarPlus C18 (J.T.Baker)圓盤，流速約 70 – 80 mL/min。待全部通過後以氮氣吹乾圓盤型吸附劑 15 分鐘。最後，圓盤型吸附劑以 5 mL 之甲醇及 5 mL 二氯甲烷各沖提一次，並合併收集沖提液。收集之沖提液以 ThermoSavant SpeedVac SPD1010 減壓濃縮離心機於 45°C，10 torr 真空下進行減壓離心濃縮至 5 mL 後，取 1 mL 之沖提液以 Smplicity filtration system (可一次過濾 8 個樣本，加速處理流程)過濾，其過濾膜為 13 mm PTFE 材質(0.20 μm)，濾液收集於經矽烷化處理之 1.5-mL 樣本瓶，以 Waters ACQUITY UPLC 搭配 Waters Quattro Premier XE 三段四極棒串聯式質譜儀分析。待測物以電灑游離 (ESI)離子化，並分為正、負離子兩大類分開分析。正電荷待測物使用 Phenomenex Kinetex PFP (50 \times 2.1 mm, 2.6 μm)管柱，流速 0.8 mL/min，水性動相(mobile phase)為 5-mM ammonium acetate (pH 6.25)，有機動相為甲醇(methanol)，管柱溫度為 40°C；層析之起始動相為 7%有機相/93%水相，維持此比例停留 0.5 分鐘，接續之後於 4.5 分鐘內，將有機相由 7%提升至 90%，並維持 2 分鐘，管柱再平衡時間

為 2 分鐘。注射體積為 4 μL 。在負電荷待測物部分，本研究使用 SUPELCO Ascentis Express C18 (50 \times 2.1 mm, 2.7 μm) 液相層析管柱，流速 0.5 mL/min，水性動相(mobile phase)為 0.04% acetic acid (pH 3.77)，有機動相為乙腈(acetonitrile)，管柱溫度為 40 $^{\circ}\text{C}$ ；層析之起始動相為 10%有機相/90%水相，維持此比例停留 0.5 分鐘，接續之後於 4.5 分鐘內，將有機相由 10%提升至 90%，並維持 2 分鐘，管柱再平衡時間為 2 分鐘。注射體積為 4 μL 。Kinetex PFP 及 Ascentis Express C18 液相層析管柱可使用於傳統高效能液相層析(HPLC)，當方法開發完成後，便於轉換分析條件至 HPLC。每一種待測物監測其兩對母離子/子離子之離子對，以其中訊號較強的母/子離子對作為定量，而另一對母子離子對作為定性依據。因個別農藥之基質效應不同，故以 matrix-matched 之方式定量，以克服基質效應對於定量可能之影響[29]。檢量線製備方式為添加已知濃度（至少五個濃度）之待測物於原水（取自台北市新屋路青潭堰原水水源），並經過相同前處理及濃縮步驟，最低一點濃度為方法定量極限之濃度。檢量線的製備採用線性回歸法 (linear regression)，根據外標以線性迴歸法製作檢量線，以對樣品中農藥待測物進行定量。對於異構物之待測物，則將其各個波峰之濃度相加，進而得到水樣中農藥待測物之總濃度。

$$C (\mu\text{g}/\text{L}) = (C_a \times V_f) / V_s$$

C_a = 由檢量線所求得之樣品濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)

V_f = 萃取濃縮後體積(mL)

V_s = 水體體積(L)

$$\text{Response Factor(RF)} = \frac{A_n C_{is}}{A_{is} C_n}$$

本研究亦嘗試以同位素標定內標準品進行定量，因受限於並非每種待測物皆有其同位素標定內標準品，故僅以 9 個同位素標定內標準品進行定量正離子待測物。本方法為配製不同濃度之標準品（至少五個濃度），各添加同濃度之同位素標定內標準品（添加後濃度為 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ），利用各待測物標準品與相對同位素標定內標準品的面積及濃度得到反應因子(Response Factor, RF)。

A_n =標準品子離子面積

A_{is} =同位素標定內標準品子離子面積

C_n =標準品濃度

C_{is} =同位素標定內標準品濃度

添加已知待測物及同位素標定內標準品之濃度於試劑水或原水，經前處理及濃縮檢測後，可得到待測物及同位素標定內標準品的面積，經由反應因子(RF)可以得到萃取濃縮後待測物的含量，並利用檢測出濃度與添加濃度做出相對關係，得到實驗流程回收率。

C_{ex} =待測物萃取濃縮之濃度

A_s =待測物子離子面積

$$C_{ex}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} \text{RF}}$$

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{C_{ex}}{C_{sp}} \times 100$$

C_{sp} =待測物添加之濃度

待測水體添加各待測物相對同位素標定內標準品，經前處理及濃縮檢測後，可得到待測物及同位素標定內標準品的面積，經由反應因子(RF)可以得到萃取濃縮後待測物的含量，最後經由濃縮程度推算待測水體中待測物含量。

$$C_{ex}(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} RF}$$

$$\text{Concentration in aqueous phase}(\text{ng}/\text{L}) = 1000 \times \frac{C_{ex} \times V_{co}}{V_s}$$

V_{co} =萃取濃縮後體積(mL)

V_s =水體體積(L)

由於水體中農藥之殘留量與農藥施用有極大相關性，本計畫調查之河川受體以農業縣市(雲嘉南)為主，田間溝渠水體則採集點為雲林。飲用水源則採集台北長興淨水廠之原水與出水進行分析；水庫水體則來自翡翠水庫。本計畫亦採集台北內湖生活污水廠的進流水、初級處理後水及放流水。總共採集分析之真實樣品共 35 件，以驗證檢測方法之適用性，並提供初步水中農藥含量資訊。

三、結果與討論

本研究於正電荷層析之 89 個待測物測試不同層析管柱，包含 Phenomenex Kinetex PFP (50 × 2.1 mm, 2.6 μm)、Supelco Express Ascentis RP-Amide (50 × 2.1 mm, 2.7 μm)、Supelco Ascentis Express F5 (100 × 2.1 mm, 2.7 μm)及 Supelco Ascentis Express C18 (50 × 2.1 mm, 2.7 μm)，其中以 Kinetex PFP (50 × 2.1 mm, 2.6 μm)具有較佳之層析效果，因此接續以此管柱分別測試有機動相甲醇及乙腈，水相動相的測試選擇了 5-mM ammonium acetate 和 0.05% formic acid。甲醇及乙腈兩者的層析效果差異不大；因甲醇毒性較小且較便宜，因此以甲醇作為有機動相。formic acid 使得 phorate 及 methamidophos 等待測物滯留效果不好，而以 ammonium acetate 為水相動相時則 mevinphos 及 fenprothrin 均會產生兩支波峰；增加注射體積時其訊號均提高，顯示出此兩支波峰皆為待測物。綜合而言，Kinetex PFP (50 × 2.1 mm, 2.6 μm) 以甲醇與 5-mM ammonium acetate 為移動相具有較好之層析效果。負電荷層析共 14 個待測物，所測試的層析管柱包含 Supelco Ascentis Express C18 (50 × 2.1 mm, 2.7 μm)、Fotis H2o (30 × 2.1 mm, 1.7 μm)及 Waters BEH HILIC (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。綜合而言，Ascentis Express C18 (50 × 2.1 mm, 2.7 μm)具有較佳之層析效果，因此接續以此管柱分別測試有機動相甲醇及乙腈，水相性動相則測試 10-mM N-methylmorpholine (pH 9.6)、0.04% acetic acid (pH 3.7)及試劑水(pH 5.8)。Dinoseb、dichloroprop、dalapon 等 11 個待測物，使用乙腈作為有機動相時有較窄之波峰寬度，且 thiophanate-methyl 僅於使用乙腈才能滯留，因此以乙腈作為有機動相。水性動相使用 10mM N-methylmorpholine 及試劑水時，dalapon、dicamba、fenitrothion 等 11 個待測物滯留層析效果不好，其層析的波峰寬度寬，有拖尾的現象；以 0.04% acetic acid 為水相動相時待測物皆能滯留，且層析峰寬度較窄無拖尾之現象。總之，Ascentis Express C18 (50 × 2.1 mm, 2.7 μm) 以乙腈與 0.04% acetic acid 為移動相具有較好之層析效果，其對大部分負電荷離子的農藥滯留效果佳，且層析的波峰

寬度窄，各波形良好。本研究於質譜分析時將正電荷與負電荷待測物各切割成 28 個與 9 個 segment，以降低需同時偵測之特定離子數目，增進待測物訊號感度。

本計畫測試 Atlantic HLB (47 mm, medium capacity) 與 PolarPlus C18 (50 mm) 兩種圓盤型吸附劑搭配甲醇/二氯甲烷或甲醇/丙酮組合之沖提效果。PolarPlus C18 吸附劑萃取效果優於 HLB 吸附劑，且甲醇/二氯甲烷沖提之效果與再現性優於甲醇/丙酮之組合。此外，PolarPlus C18 圓盤型吸附劑價格低於 HLB 圓盤型吸附劑約五成，具有較佳之成本效益。在分析方法之準確度與精密度方面，以同位素標定內標準品(ISTD)方式定量分析 89 個正電荷待測物中 36 個可得良好之回收率 70.5 - 132%，33 個待測物則有略低之回收率(26.5 - 59.2%)；以 matrix-matched 方式定量分析 100 個待測物中 79 個可得良好之回收率 70.9 - 119%。精密度方面，以同位素標定內標準品(ISTD)方式定量 89 個待測物，%RSD 低於 10%者有 53 個待測物，10 - 20%有 30 個待測物，20%以上有 6 個待測物；以 matrix-matched 方式定量分析 10 個待測物中，%RSD 低於 10%有 20 個待測物，10 - 20%有 68 個待測物，20%以上有 12 個待測物，顯示以同位素標定內標準品方式定量，再現性較高。認證參考樣本 (Certified Reference Materials, CRM)內包含殺蟲劑及除草劑共 38 種待測物；殺蟲劑檢測 22 個待測物，其中 15 個待測物回收率為 73.3 - 98.8%；除草劑檢測 16 個待測物，其中 11 個待測物回收率為 70.1 - 93.6%；在回收率的精密度部分，%RSD 皆小於 20%。綜合自行添加樣本以及 CRM 之分析結果而言，本方法分析之準確度與精密度良好。

水樣儲存以 1 - 14 天的穩定性結果來看，待測物中有 61 個無明顯的下降情形(70%)。以儲存到 7 天而言，有 88 個待測物仍可維持 70%以上的穩定性；儲存到 10 天，有 84 個待測物仍可維持 70%以上的穩定性，但儲存到 14 天，只有 61 個待測物仍可維持 70%以上的穩定性，顯示出部分待測物有降解情形。待測物中，trichlorfon、benfuracarb、carbosulfan 及 propazine 在儲存三天後明顯降解情形，已無法檢出；bromophos-ethyl 及 atrazine-desethyl-desisoropyl 在一週後能分別有 97%及 92%，但儲存至十天後明顯降解，已無法檢出。

河水部分水體有檢出殺蟲劑 acephate、fonofos、phorate、phosmet、trichlorfon、cartap 及 carbofuran，顯示出與使用量有相關性。Acephate 於三條流域皆有檢測出濃度，其中以北港溪之後寮村濃度為最高(4.69 $\mu\text{g/L}$)，其餘採樣點濃度為 0.194 - 0.622 $\mu\text{g/L}$ 。Fonofos 也是檢出率較高之農藥待測物，其於三條流域之大部分測點有檢出(0.190 - 0.980 $\mu\text{g/L}$)，其部分測點含量小於 LOQ(0.5 $\mu\text{g/L}$)。Cartap 於三條流域甚為常見(0.925 - 6.99 $\mu\text{g/L}$)，最高濃度者分別為後寮村(6.94 $\mu\text{g/L}$)、厚生橋(3.35 $\mu\text{g/L}$)及千鳥橋(6.99 $\mu\text{g/L}$)。殺菌劑、殺蟎劑、殺線蟲劑僅檢出 carbendazim、edifenphos、pencycuron 及 thiophanate-methyl 等待測物。Carbendazim 為三條流域檢出濃度最高者，且每點皆有檢出，濃度為 0.712 - 8.73 $\mu\text{g/L}$ ；各流域之最高濃度者分別為後寮村(8.73 $\mu\text{g/L}$)、厚生橋(5.86 $\mu\text{g/L}$)及千鳥橋(5.12 $\mu\text{g/L}$)。Edifenphos 於北港溪檢出率較高，但其含量均小於 LOQ (0.5 $\mu\text{g/L}$)。Pencycuron 亦於北港溪流域有較多檢出，八掌溪流僅軍輝橋有檢出，鹽水溪流則未檢出；北港溪流域中梅南橋及後寮村有較高濃度，分別為 2.34 $\mu\text{g/L}$ 及 5.70 $\mu\text{g/L}$ 。Thiophanate-methyl 除鹽水溪之新灣橋未檢出外，其餘各點均有檢出，其中以北港溪之後寮村檢測出濃度最高(2.14 $\mu\text{g/L}$)，其它採樣點濃度為 0.171 - 0.960 $\mu\text{g/L}$ 。除草劑 butachlor 及 pendimethalin 見於大部分水體。Butachlor 於北港溪及八掌溪大部分橋點有檢出，於鹽水溪則僅見於千鳥橋，但濃度皆小於 LOQ (0.5 $\mu\text{g/L}$)。Pendimethalin 較為

常見，僅有兩個橋點未檢出，於三條流域最高濃度者分別為後寮村(3.54 $\mu\text{g/L}$)、軍輝橋(2.41 $\mu\text{g/L}$)及千鳥橋(2.12 $\mu\text{g/L}$)。綜合各待測物之檢出濃度及種類來看，北港溪流域水樣有較多之檢出率，其中以後寮村檢出濃度較高，最高濃度為殺菌劑 carbendazim (8.7 $\mu\text{g/L}$)，可能因採樣時其水門為關閉，水流停滯，而造成農藥待測物含量較高；另一方面，可能因其流域附近為雲嘉農產區域。殺蟲劑為檢出率較高之農藥待測物，對照農委會提供之農藥原體使用量，檢出率和使用量確實有所關聯。

生活污水處理廠之進流水、一級處理後廢水、以及放流水中大部分之待測物並未檢出或低於定量極限 (LOQ, 0.5 $\mu\text{g/L}$)；檢出者以殺蟲劑為主，包括 acephate、chlorpyrifos、phorate、phosmet、terbufos、trichlorfon、carbaryl、3-hydroxycarbofuran、cartap、ethiofencarb，殺菌劑 thiophanate-methyl，濃度約在零點幾 $\mu\text{g/L}$ 之間。除草劑 pendimethalin 則廣泛見於生活污水進流與放流、淨水廠原水與出水、以及六個水庫水樣。淨水廠原水與出水中亦可檢出 acephate，有五個水庫水樣則可檢出殺蟲劑 temephos。大致上檢出結果與農藥原體之使用量有正向相關，使用量越高之農藥，待測物於水體中檢出率相對較高。

四、結論

現行臺灣公告之檢測方法並無以 LC-MS/MS 來進行檢測，也無以一種檢測方法可同時檢測水體中殺蟲劑、殺菌劑、除草劑、殺蟎劑、殺線蟲劑等農藥殘留量。本研究建立以圓盤型固相萃取之前處理方法，並以極致液相層析/串聯式質譜儀快速及同時檢測水體中 62 種殺蟲劑、8 種殺菌劑、28 種除草劑、1 種殺蟎劑、1 種殺線蟲劑共 100 種農藥，並完成方法驗證及實際水樣之測試分析。本計劃使用自動化固相萃取系統，可快速萃取水樣而縮短樣本前處理時間，並於正、負電荷離子之層析分別使用 Kinetex PFP 及 Ascentis Express C18 管柱，其特殊設計可使用較高流速但管柱壓力不致於高且分離滯留待測物之能力不受高流速動相影響，可縮短樣品層析時間。因待測物甚多，無法購買個別之穩定同位素標準品，且因個別農藥之基質效應不同，故以 matrix-matched 之方式來製備檢量線，來克服之基質效應對於定量可能之影響。100 種待測物之檢量線 r^2 皆大於 0.990。大多的待測物在原水添加樣本之回收率準確度在 79 - 119%；carbosulfan (26%)、benfuracarb (36%)和 aldicarb sulfoxide (43%)等略低。認證參考樣本中 38 個待測物有 26 個之回收率為 70 - 98%，且 %RSD 皆小於 20%。本研究亦完成重複樣本分析、添加樣本分析及查核樣本分析；添加樣本分析回收率為 60 - 112%；查核樣本分析中 100 個農藥待測物中有 88 個之查核樣品分析回收率為 63 - 114%，顯示本方法準確度與精密度良好且可適用於檢測不同水體。另一方面，根據穩定同位素標定內標準品定量(isotope-labeled internal standards, ISTD)之準確性測試結果，在 LC-MS/MS 定量分析方面，使用同位素標定內標準品針對該化合物之定量可提升其準確性，減少樣本前處理及基質效應對定量之影響，不過無法僅以數個同位素標定內標準品去定量諸多化學性質不一之待測物。雖然未必所有農藥待測物皆有市售同位素標準品，但是如能盡量使用待測物本身之同位素標定內標準品進行定量，即可獲得良好之分析準確度與再現性。

參考文獻

- [1] Barceló, D. and Hennion, M.C., "Preface," in: Damià, B. and Marie-Claire, H. (Eds). Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Elsevier, V-VI (1997)

-
- [2] Gavrilescu, M., "Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation," *Engineering in Life Sciences*, 5, 497-526 (2005).
- [3] 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局, 2005-2009 年國內成品農藥銷售統計表. http://pesticide.baphiq.gov.tw/web/Insecticides_MenuItem9_2S.aspx?no=31 (2010).
- [4] 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局, 我國農藥管理及其展望 <http://pesticide.baphiq.gov.tw/web/briefDetailView.aspx?sn=34> (2008).
- [5] De Rossi, C., Bierl, R., and Riefstahl, J., "Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany)," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 28, 307-314 (2003).
- [6] Clark, G.M. and Goolsby, D.A., "Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River," *The Science of The Total Environment*, 248, 101-113 (2000).
- [7] Vryzas, Z., Alexoudis, C., Vassiliou, G. and Galanis, K., Papadopoulou-Mourkidou, E., "Determination and aquatic risk assessment of pesticide residues in riparian drainage canals in northeastern Greece," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 174-181 (2011).
- [8] 行政院環境保護署, 地下水污染管制標. (2011).
- [9] European Union Council, Directive on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 98/83/CE (1998).
- [10] Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C.M., Flores, P. and Navarro, S., "Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography–tandem mass spectrometry," *Talanta*, 85, 975-982 (2011).
- [11] Postigo, C., Kuster, M., Villagrasa, M. Rodríguez-Mozaz, S., Brix, R., la Farré, M., López de Alda, M. and Barceló, D., "Liquid Chromatography—Mass Spectrometry Methods for Analysis of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wastewaters," in: Barceló, D. and Hansen, P.-D. (Eds), *Biosensors for Environmental Monitoring of Aquatic Systems*, Springer, Berlin/ Heidelberg, 227-271 (2009)
- [12] Kuster, M., López de Alda, M. and Barceló, D., "Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters," *Journal of Chromatography A*, 1216, 520-529 (2009).
- [13] Carvalho, J., Jerónimo, P.C., Gonçalves, C. and Alpendurada, M.F., "Evaluation of a multiresidue method for measuring fourteen chemical groups of pesticides in water by use of LC-MS-MS," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 955-968 (2008).
- [14] Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N. and Coquery, M., "Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency," *Environmental Pollution*, 158, 737-748 (2010).
- [15] Bossi, R., Vejrup, K.V., Mogensen, B.B. and Asman, W.A., "Analysis of polar pesticides in rainwater in Denmark by liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *Journal of*
-

- Chromatography A, 957, 27-36 (2002).
- [16] Hernández, F., Sancho, J.V., Pozo, O., Lara, A. and Pitarch, E., "Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-[μ]g/l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, 939, 1-11 (2001).
- [17] Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P., and Müller, S.R., "Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l⁻¹ using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, 930, 9-19 (2001).
- [18] Postigo, C., López de Alda, M.J., Barceló, D., Ginebreda, A., Garrido, T. and Fraile, J. "Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry detection," *Journal of Hydrology*, 383, 83-92 (2010).
- [19] Krutz, L.J., Senseman, S.A. and Sciumbato, A.S., "Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples," *Journal of Chromatography A*, 999, 103-121 (2003).
- [20] Kuster, M., de Alda, M.L. and Barceló, D., "Analysis of pesticides in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometric techniques," *Mass Spectrometry Reviews*, 25, 900-916 (2006).
- [21] Sagratini, G., Mañes, J., Giardiná, D., Damiani, P. and Picó, Y., "Analysis of carbamate and phenylurea pesticide residues in fruit juices by solid-phase microextraction and liquid chromatography-mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, 1147, 135-143 (2007).
- [22] Pinto, M.I., Sontag, G., Bernardino, R.J. and Noronha, J.P., "Pesticides in water and the performance of the liquid-phase microextraction based techniques. A review," *Microchemical Journal*, 96, 225-237 (2010).
- [23] Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A., "Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices," *Journal of Chromatography A*, 1152, 70-96 (2007).
- [24] Palma, P., Kuster, M., Alvarenga, P., Palma, V.L., Fernandes, R.M., Soares, A.M., López de Alda, M.J., Barceló, D. and Barbosa, I.R., "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, 545-551 (2009).
- [25] Hu, J.-Y., Aizawa, T. and Magara, Y., "Analysis of pesticides in water with liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry," *Water Research*, 33, 417-425 (1999).
-

- [26] Huang, Z., Zhang, Y., Wang, L., Ding, L., Wang, M., Yan, H., Li, Y. and Zhu, S., "Simultaneous determination of 103 pesticide residues in tea samples by LC-MS/MS," *Journal of Separation Science*, 32, 1294-1301 (2009).
- [27] Tseng, S.-H., Liu, C.-C., Lin, Y.-J., Chen, H.-C., Su, S.-C., Chou, H.-K., Chou, S.-S. and Shih, D.Y.-C., "Analysis of 81 Pesticides and Metabolite Residues in Fruits and Vegetables by Diatomaceous Earth Column Extraction and LC/MS/MS Determination," *Journal of Food and Drug Analysis*, 17, 319-332 (2009).
- [28] 環保署環境檢驗所, 有機磷農藥檢測方法-毛細管柱氣相層析法. NIEA R610.21C (2002).
- [29] Dujakovic, N., Grujić, S., Radisić, M., Vasiljević, T. and Lausević, M., "*Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry*," *Analytica Chimica Acta*, 678, 63-72 (2010).