

六項指標型非戴奧辛類多氯聯苯檢測-氣相層析儀/高

解析質譜儀法

Analyzation of 6-ICES-GC/HRMS

黃明豐/正修科技大學超微量研究科技中心

陳福冠/正修科技大學超微量研究科技中心

多氯聯苯是斯德哥爾摩公約公告應禁用的持久性有機污染物之一，雖然已經被禁用多年，但過去多氯聯苯的相關產品在製造、運輸、使用及廢棄的過程中，都可能將多氯聯苯散布環境中，因此環境中仍然可以發現多氯聯苯的存在。而其具親脂性，容易蓄積在生物的脂肪中，進而經食物鏈進入人體。

多氯聯苯總共有 209 類同分異構物，行政院衛生署於民國 92 年度的食品中戴奧辛背景值調查計畫中針對 12 種戴奧辛類多氯聯苯(dioxin-like PCB；DLPCB)進行背景監測及風險評估，隨後在 104 年完成 6 種指標性非戴奧辛類多氯聯苯(non-dioxin-like PCB；NDLPCB，亦可簡稱 6-ICES)的背景監測及風險評估。而歐盟及國內衛福部分別在 2011 年及 2020 年公佈食品中 6-ICES 的最大限值(行政院衛生福利部，105 年 1 月)。

本中心自民國 99 年取得行政院衛生署食品中戴奧辛檢驗認證，以及民國 102 年取得行政院衛生署食品中 DLPCB 檢測認證，對於以高解析質譜進行食品中戴奧辛及 DL-PCB 的檢測已經有十年以上的經驗，近年來則開始由此一基礎發展食品及環境介質中 6-ICES 的檢測能力。本文即是介紹本中心之 6-ICES 檢驗方法，以及品質品管數據。

1. 儀器及藥品

氣相層析儀：Agilent/HP6890，配置 CTC ANALYTICS DAL SYSTEM 自動取樣器。毛細管柱：Agilent DB-5MS 管柱或同級品，60 m (長度) × 0.25 mm (內徑) × 0.25 μm (膜厚)。高解析度氣相質譜儀：Micromass/AutospecUltima。6-ICES 的同位素標示標準品購自 Wellington，分別為查核標準品 P48-PAR、內標準品 P48-M-ES、回收標準品 P48-M-RS，標準品的種類及濃度見表 1。檢量線標準液同樣購自 Wellington 的 P48-M-CVS，其濃度見表 2。

2. 樣本前處理

固體樣本以經均質處理之後進行取樣，液體樣本則直接取樣。取樣後加入無水硫酸鈉及內標準品，進行萃取。油脂樣本可直接添加萃取溶劑溶解後添加內標準品。萃取液經濃縮後進行管柱淨化。

樣本淨化時以多層矽膠管柱(內含硫酸矽膠、氫氧化鈉矽膠及硝酸銀矽膠)、氧化鋁管柱、及活性碳管柱淨化後收集沖提液，濃縮至近乾後加入回收率

標準品，準備上機分析。

表 1 ICES-6 同位素標示標準品

	IUPAC number	濃度 pg/μL
待測物		
2,4,4'-TriCB	28	250
2,2',5,5'-TeCB	52	250
2,2',4,5,5'-PeCB	101	250
2,2',3,4,4',5'-HxCB	138	250
2,2',4,4',5,5'-HxCB	153	250
2,2'3,4,4',5,5'-HpCB	180	250
內標準品		
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TriCB	L28	1000
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB	L52	1000
¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-PeCB	L101	1000
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxCB	L138	1000
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HxCB	L153	1000
¹³ C ₁₂ -2,2'3,4,4',5,5'-HpCB	L180	1000
回收標準品		
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB	L70	100
¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PeCB	L111	100
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	L170	100

表 2 ICES-6 起始檢量校正標準溶液

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
	pg/ μ L	pg/ μ L	pg/ μ L	pg/ μ L	pg/ μ L
待測物					
PCB#28(3CL)	1	10	100	500	5000
PCB#52(4CL)	1	10	100	500	5000
PCB#101(5CL)	1	10	100	500	5000
PCB#138(6CL)	1	10	100	500	5000
PCB#153(6CL)	1	10	100	500	5000
PCB#180(7CL)	1	10	100	500	5000
內標準品					
I-PCB#28(3CL)	100	100	100	100	100
I-PCB#52(4CL)	100	100	100	100	100
I-PCB#101(5CL)	100	100	100	100	100
I-PCB#138(6CL)	100	100	100	100	100
I-PCB#153(6CL)	100	100	100	100	100
I-PCB#180(7CL)	100	100	100	100	100
回收標準品					
R-PCB#70(4CL)	10	10	10	10	10
R-PCB#111(5CL)	10	10	10	10	10
R-PCB#170(7CL)	10	10	10	10	10

3. 儀器分析條件

層析儀升溫程式：100 °C (2 min) 以 30 °C/min 升溫至 210 °C (2 min)，然後以 1.5 °C/min 升溫至 230 °C (1 min)，然後以 8 °C/min 升溫至 310 °C (4 min)。

質譜儀解析度：10000(10% 波谷)。離子化模式：電子撞擊式。離子源溫度：約 250°C。監測模式：選擇性離子監測，監測離子(M/M+2 或 M+2/M+4)如表 3 所列。離子強度比要在理論比之 $\pm 15\%$ 以內，可接受之離子強度比範圍如

表 4 所示。定量準則以待測物之二監測離子之面積定量該待測物的含量，其與同位素標幟物的定量對應關係如表 5。

表 3 監測離子

	分子量	離子型態	1 st 離子	2 nd 離子
待測物				
PCB#28(3CL)	255.9613	M/M+2	255.9613	257.9613
PCB#52(4CL)	289.9224	M/M+2	289.9224	291.9224
PCB#101(5CL)	323.8804	M+2/M+4	325.8804	327.8804
PCB#138(6CL)	357.8415	M+2/M+4	359.8415	361.8415
PCB#153(6CL)	357.8415	M+2/M+4	359.8415	361.8415
PCB#180(7CL)	391.8025	M+2/M+4	393.8025	395.8025
內標準品				
I-PCB#28(3CL)	268.0016	M/M+2	368.0016	370.0016
I-PCB#52(4CL)	301.9626	M/M+2	301.9626	303.9626

I-PCB#101(5CL)	335.9207	M+2/M+4	337.9207	339.9207
I-PCB#138(6CL)	369.8817	M+2/M+4	371.8817	373.8817
I-PCB#153(6CL)	369.8817	M+2/M+4	371.8817	373.8817
I-PCB#180(7CL)	403.8428	M+2/M+4	405.8428	407.8428
回收標準品				
R-PCB#70(4CL)	301.9626	M/M+2	301.9626	309.9226
R-PCB#111(5CL)	335.9207	M+2/M+4	337.9207	339.92207
R-PCB#170(7CL)	403.8428	M+2/M+4	405.8428	407.8428

表 4 離子強度比之品管範圍

C1 原子數	離子型態	理論比值	管制值	
			下限	上限
3	M/M+2	1.02	0.87	1.17
4	M/M+2	0.77	0.65	0.89
5	M+2/M+4	1.55	1.32	1.78
6	M+2/M+4	1.24	1.05	1.43
7	M+2/M+4	1.04	0.88	1.20

表 5 待測物與 $^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟物定量參考標準品一覽表

ICES-6 待測物	$^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟內標準品
PCB#28(3CL)	I-PCB#28(3CL)
PCB#52(4CL)	I-PCB#52(4CL)
PCB#101(5CL)	I-PCB#101(5CL)
PCB#138(6CL)	I-PCB#138(6CL)
PCB#153(6CL)	I-PCB#153(6CL)
PCB#180(7CL)	I-PCB#180(7CL)
$^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟內標準品	$^{13}\text{C}_{12}$ -同位素標幟回收標準品
I-PCB#28(3CL)	R-PCB#70(4CL)
I-PCB#52(4CL)	R-PCB#70(4CL)
I-PCB#101(5CL)	R-PCB#111(5CL)
I-PCB#138(6CL)	R-PCB#170(7CL)
I-PCB#153(6CL)	R-PCB#170(7CL)
I-PCB#180(7CL)	R-PCB#170(7CL)

4. 品管及績效樣本分析結果

- 檢量線：三次檢量線分析結果，RRF RSD 結果如表 6，所有 RRF RSD 最大值為 6.91。
 - 空白樣本：分析結果見表 7。最大的總和值為 0.204 ng。
 - 空白添加樣本待測物回收率：平均值為 99.9~105.9%，RSD 為 7.0~12.3%
- (

表 8)。圖 1 是以 6 個待測物的回收率平均值作為橫軸，RSD 為縱軸，用來檢視待測物的準確度及精密度。由上述資料中看出準確度最差的是 PCB#101(平均值為 105.9%)，精密度最差的是 PCB#28(RSD 為 12.3%)。

- 樣本內標準品回收率：15 個樣本所統計出的內標準品回收率。準確度最差者為 I-PCB#153 的 (回收率平均值為 85.4%)，精密度最差者為 I-PCB#28 (回收率 RSD 為 27.2%)。
- 國際比對：數據來源是本中心近年參加義大利 Inter CinD 國際比對的結果(表 10)，每次皆為 3 重覆樣本，|Z| 值皆在 2 以內，RSD 最大值為 12.4%。計算表中各個待測物的 |Z| 平均值及 RSD 的平均值，然後製成如圖 2 的準確度精密度圖，則可以看出準確度精密度最好的是 PCB#28，最差的是 PCB#52。

表 6 檢量線 RRF RSD，N=3

待測物	平均值	最小值~最大值
PCB#28(3CL)	3.11	1.75 ~4.21
PCB#52(4CL)	4.87	3.21 ~6.91
PCB#101(5CL)	5.87	5.10 ~6.77
PCB#138(6CL)	5.81	5.65 ~6.01
PCB#153(6CL)	5.89	5.62 ~6.31
PCB#180(7CL)	5.44	4.84 ~6.27
內標準品		
I-PCB#28(3CL)	4.24	3.21 ~5.20
I-PCB#52(4CL)	3.49	2.87 ~3.88
I-PCB#101(5CL)	5.11	3.70 ~7.53
I-PCB#138(6CL)	4.85	3.51 ~6.79
I-PCB#153(6CL)	6.10	4.07 ~8.30
I-PCB#180(7CL)	6.45	4.82 ~8.80

表 7 空白樣品分析結果，數值單位 ng，N=7

	平均值	最小值	最大值
PCB#28(3CL)	0.053	0.020	0.081
PCB#52(4CL)	0.056	0.033	0.092
PCB#101(5CL)	0.022	0.012	0.039
PCB#138(6CL)	0.007	0.005	0.012
PCB#153(6CL)	0.012	0.008	0.018
PCB#180(7CL)	0.003	0.002	0.005
總和	0.154	0.106	0.204

表 8 空白添加標準品回收率，數值單位 %，N=7

	平均值	相對 標準差	最小值	最大值
PCB#28(3CL)	100.3	12.3	87.1	124.2
PCB#52(4CL)	101.9	7.0	92.6	113.8
PCB#101(5CL)	105.9	10.4	92.9	118.5
PCB#138(6CL)	100.8	7.5	91.8	111.5
PCB#153(6CL)	99.9	10.3	89.2	116.0
PCB#180(7CL)	103.0	9.6	92.7	114.4

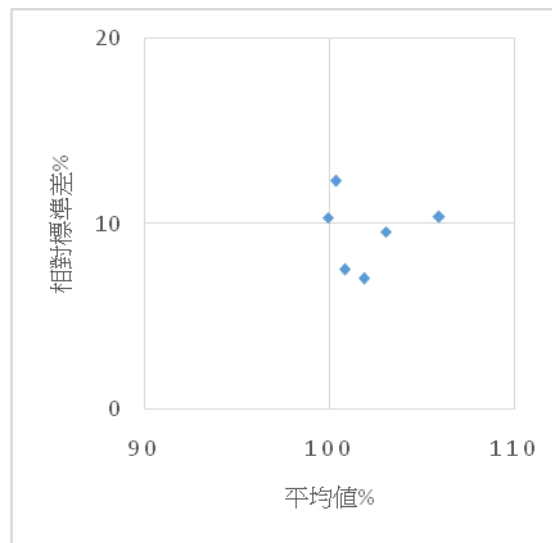


圖 1 空白添加標準品回收率，N=7

表 9 實際樣本內標準品回收率，數值單位 %，N=15

樣品編號	平均值	min	max	RSD
I-PCB#28(3CL)	85.4	50.1	120.6	27.0
I-PCB#52(4CL)	101.0	72.5	127.5	19.1
I-PCB#101(5CL)	105.3	76.1	134.7	18.6
I-PCB#138(6CL)	102.1	48.9	129.0	27.2
I-PCB#153(6CL)	94.0	52.2	123.9	23.2
I-PCB#180(7CL)	96.4	66.2	117.8	21.6

表 10 CinD Inter 國際比對三重覆樣本的 | Z | 值及 RSD%

			Z 值		RSD%
底泥	PCB#28(3CL)	0.27	0.03	0.15	3.51
	PCB#52(4CL)	0.25	0.48	0.08	5.68
	PCB#101(5CL)	0.58	1.06	0.48	4.68
	PCB#138(6CL)	1.33	1.85	1.22	7.55
	PCB#153(6CL)	0.47	0.69	0.2	5.66
	PCB#180(7CL)	0.9	0.93	0.18	12.4
	總和	1.10	1.61	0.67	5.90
底泥	PCB#28(3CL)	0.01	0.05	0.30	3.57
	PCB#52(4CL)	1.50	1.83	1.69	2.03
	PCB#101(5CL)	0.95	1.16	1.36	2.35
	PCB#138(6CL)	0.60	0.39	0.17	3.21
	PCB#153(6CL)	0.64	0.53	0.88	2.14
	PCB#180(7CL)	0.73	0.63	1.09	4.08
	總和	0.77	0.73	1.00	1.43
廢棄物	PCB#28(3CL)	0.09	0.20	0.15	2.41
	PCB#52(4CL)	1.06	1.11	0.96	8.09
	PCB#101(5CL)	0.68	0.56	0.75	6.92
	PCB#138(6CL)	0.41	0.29	0.40	3.00
	PCB#153(6CL)	0.4	0.27	0.29	2.59
	PCB#180(7CL)	0.47	0.36	0.52	2.99
	總和	0.57	0.48	0.56	1.82
蛋	PCB#28(3CL)	0.50	0.64	0.50	0.83
	PCB#52(4CL)	0.08	0.16	0.01	7.82
	PCB#101(5CL)	0.23	0.10	0.64	5.28
	PCB#138(6CL)	0.64	0.4	0.17	4.53
	PCB#153(6CL)	0.57	0.62	0.54	0.87
	PCB#180(7CL)	0.13	0.21	0.06	1.14
	總和	0.50	0.40	0.26	2.11

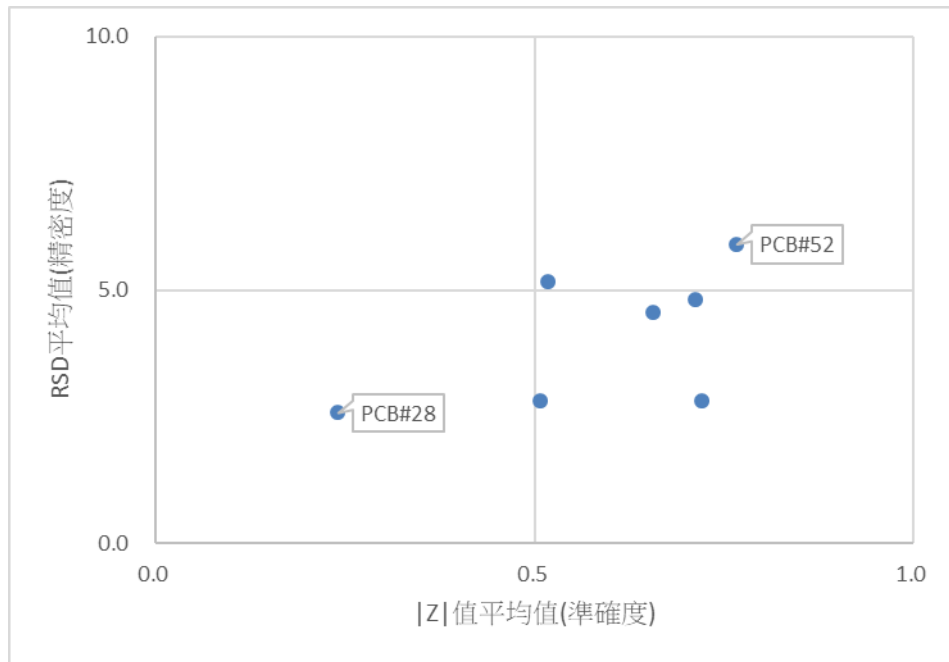


圖 2 國際比對結果的準確度及精密度

審稿者：余建源/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

參考文獻

104 年度研究成果報告-食品中危害物質(非戴奧辛類多氯聯苯)風險管理策略之
 研析, 105 年 1 月 22 日, <https://www.fda.gov.tw/TC/siteContent.aspx?sid=7782>