

十八、多氯聯苯在魚貝類中檢驗方法之檢討

周 薰 修 潘 志 寬

行政院衛生署藥物食品檢驗局

摘 要

殘留多氯聯苯分析之前處理中其淨化方法之研討主要係針對矽膠樣品處理篋，矽酸鎂樣品處理篋及硫酸處理等三種淨化方式加以檢討，檢討之項目包括回收率及淨化效果，以 50, 100, 150, 200 ppb 之 KC-500 標準溶液各 1 ml 進行回收試驗，矽膠樣品處理篋，矽酸鎂樣品處理篋及硫酸處理之平均回收率分別為 101.8%，99.8% 及 97.8%。以淡水養殖魚為樣品進行淨化效果之比較，而以矽膠管柱層析淨化方法作為參考比較之對象，其氣相層析圖譜上相對於 DDE 滯留時間 0.85, 1.21, 1.39, 1.62, 1.87, 2.08 及 2.48 之波峰位置均無干擾之雜質波峰出現。就回收率及淨化效果而言，矽膠樣品處理篋，矽酸鎂樣品處理篋及硫酸處理均可適用為殘留多氯聯苯分析前處理之淨化方式，其中又以硫酸處理在簡化分析流程，增進分析時效之效果為最大。

1. 前 言

氣相層析為分析殘留多氯聯苯最主要之偵測方式⁽¹⁾，又最能影響檢驗結果的為前處理中檢液淨化的步驟。皂化法係檢驗魚貝類中多氯聯苯之主要前處理方式⁽²⁾，其通常係以矽膠管柱層析法作為檢液之淨化步驟。傳統之矽膠管柱層析其處理程序包括矽膠之活化，淨化及活性度測試，層析管之充填，萃取液之置放 (Apply)，有機溶媒之溶離，捨棄，接收及濃縮等，處理程序繁雜，溶媒之消耗量大。溶媒消耗量除增加分析之成本外，對於來自大量溶媒經濃縮後之背景干擾亦形成微量殘留分析結果最主要之誤差來源⁽³⁾，而樣品數目多時，其分析之時效亦差。

為簡化微量殘留分析管柱層析淨化之程序，增加分析之時效，許多種類之樣品處理篋 (cartridge) 被發展出來，以適應各種不同殘留物質分析之使用，製成之樣品處理篋種類一般有 C₁₈，矽膠，矽酸鎂及鋁土等樣品處理篋，這些樣品處理篋之特點除了使用方便之外，對於溶媒的消耗量也是很少。

矽膠，矽酸鎂及鋁土均為殘留多氯聯苯分析之前處理中，管柱淨化層析之填充劑，為探討利用這些樣品處理篋作為殘留多氯聯苯分析前處理中檢液淨化之層析管之可行性，乃進行其對多氯聯苯標準品之回收試驗及對檢液淨化效果之試驗。回收試驗所使用之標準品為 KC-500，主要是因為生物體中殘留之多氯聯苯其氣相層析圖譜之波峰類型大部份均類似於 KC-500⁽³⁾，故以 KC-500 作為回收試驗中回收率之研討。淨化效果則以行政院衛生署公告之多氯聯苯檢驗方法中所採行之矽膠層析淨化法為比較之對象⁽⁴⁾。

除了管柱層析外，以濃硫酸處理作為淨化之方式亦曾被採行，濃硫酸處理之淨化方式其步驟操作簡便，消耗之溶媒量少，因此來自流程之污染及大量溶媒經濃縮後之背景干擾亦可相對的減少。而當樣品的數目增多時，更可顯現濃硫酸處理之淨化方法對於縮短分析時間增加分析效率之功效。故濃硫酸處理亦一併列入檢討。

2. 前處理之檢討

2.1 魚貝類中多氯聯苯之萃取：鹼分解方法

精確量取適量之魚貝類樣品置 250 ml 皂化瓶中，加 1 N 氫氧化鈉酒精溶液 50 ml，在沸騰水浴中加熱迴流 1 小時後，冷卻至 50°C，加正己烷 50 ml，充份振搖後，冷卻至室溫，移入 250 ml 分液漏斗中，加水 25 ml 及乙醇、正己烷 (1:1) 之混合液 20 ml，激烈振搖靜置分層後取正己烷層，水層再以每次 50 ml 之正己烷萃取二次。合併萃取液，以每次 100 ml 之水洗滌三次後，以無水硫酸鈉管柱脫水，並以正己烷 20 ml 清洗管柱，合併流出液，減壓濃縮至 5 ml。

2.2 矽膠管柱層析淨化

取樣品中多氯聯苯之萃取濃縮液徐徐注入備妥之矽膠層析管柱中，以正己烷清洗盛裝萃取濃縮液之容器二次，每次 5 ml；洗液待無水硫酸鈉上部之濃縮液將流盡時再注入層析管中，並以少量之正己烷清洗層析管內壁，待無水硫酸鈉上部之正己烷將流盡時以正己烷溶離，捨棄最初溶離液 15 ml，收集其後之 165 ml；減壓濃縮至 5 ml 供作檢液進行偵測。

2.3 矽膠樣品處理篋，矽酸鎂樣品處理篋，鋁土樣品處理篋之分段收集試驗 (Fractional Collection)

取 1 ppm 之 KC-500 標準溶液 1 ml 分別通過預先以 5 ml 正己烷潤濕之矽膠，矽酸鎂，鋁土樣品處理篋後以正己烷溶離，每 1 ml 收集一次進行偵測。

2.4 矽膠及矽酸鎂樣品處理篋之溶離回收試驗

取 50, 100, 150, 200 ppb 之 KC-500 標準溶液各 1 ml 分別通過矽膠及矽酸鎂之樣品處理篋後，以正己烷溶離，收集 10 ml 之溶離液，以試管檢液濃縮器濃縮至 1 ml，進行偵測。

2.5 硫酸淨化處理之回收試驗

取 50, 100, 150, 200 ppb 之 KC-500 標準溶液各 1 ml 置 50 ml 之離心瓶中，加 9 ml 之正己烷，搖勻後加 10 ml 之濃硫酸，激烈振搖 5 分鐘再以 3,000 rpm 離心 15 分鐘，取上清液 7 ml，蒸乾後加 0.7 ml 之正己烷供作檢液進行偵測。

2.6 矽膠層析管柱，矽膠樣品處理篋，矽酸鎂樣品處理篋及硫酸處理等淨化方式其淨化效果比較之操作

取 60 g 之樣品，置 250 ml 之皂化瓶中，加 1 N 氫氧化鈉酒精溶液 200 ml，在沸騰水浴中加熱迴流 1 小時後，冷卻至 50°C，加正己烷 200 ml，充份振搖後，冷卻至室溫，移入 1 升之分液漏斗中，加水 100 ml 及乙醇、正己烷 (1:1) 之混合液 80 ml，激烈振搖靜置分層後取正己烷層，水層再以每次 200 ml 之正己烷萃取二次，合併萃取液以每次 200 ml 之水洗滌三次後，以無水硫酸鈉管柱脫水，並以正己烷 50 ml 清洗管柱，合併流出液，減壓濃縮至 20 ml，分成 4 份，每份各 5 ml 依下列各項進行淨化。

(1) 矽膠層析管柱淨化

取 5 ml 之萃取液行矽膠層析管柱淨化。

(2) 矽膠及矽酸鎂樣品處理篋淨化

各取 5 ml 之萃取液，濃縮至 1 ml 後，分別通過預先以 5 ml 正己烷潤濕之矽膠樣品處理篋及矽酸鎂樣品處理篋，以正己烷溶離，取溶離液 10 ml，分別濃縮至 1 ml 供作檢液進行偵測。

(3) 硫酸處理

取 5 ml 之萃取液，置離心瓶中，以正己烷稀釋至 10 ml，加 10 ml 濃硫酸，激烈振搖 5 分鐘後，以 3,000 rpm 離心 15 分鐘，取上清液 7 ml，濃縮至 0.7 ml 供作檢液進行偵測。

氣相層析方法之分析條件

檢出器：電子捕獲檢出器 (ECD)，所使用之放射性核種為 Ni^{63} 。

層析管：內徑 2 mm，長度 250 cm 之玻璃管。

層析管用充填劑 (Packing Material)：80/100 Mesh Gaschrome Q 或 Chromosorb W 上覆被有 2% OV-1。

層析管溫度：210°C

注入器溫度：300°C

檢出器溫度：300°C

載氣體 (Carrier Gas)：氮氣，流量：30 ml/min。

標準品：KC-300, KC-400, KC-500, KC-600。

氣相層析儀機型：Varian 3700。

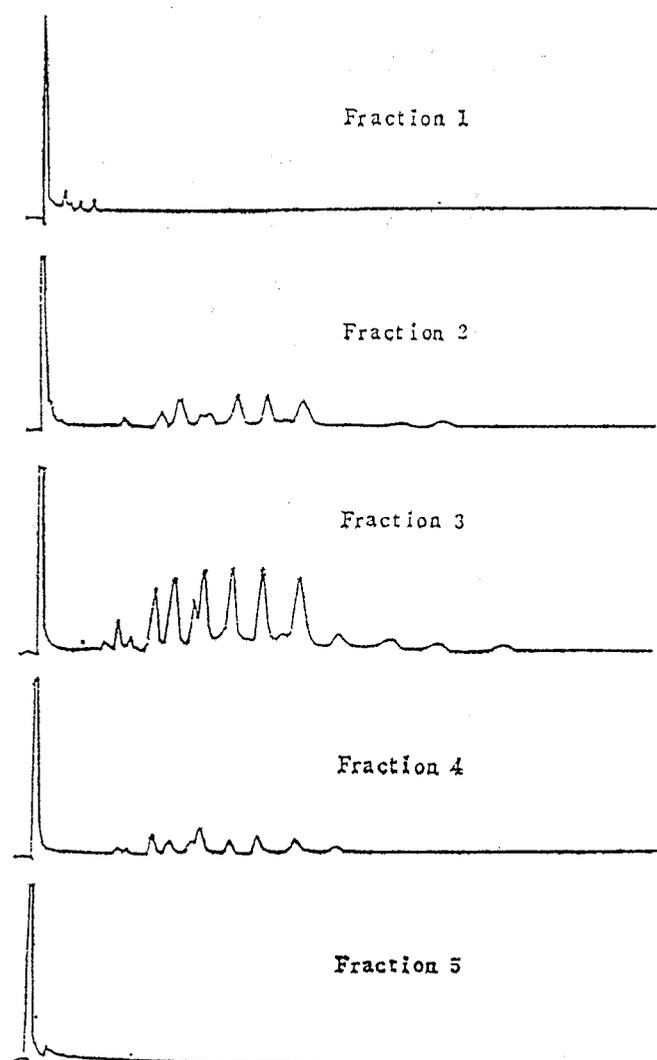


圖 1 1 mL 之 1 ppm KC-500 通過矽膠樣品處理管其每一段收集之氣相層析圖譜

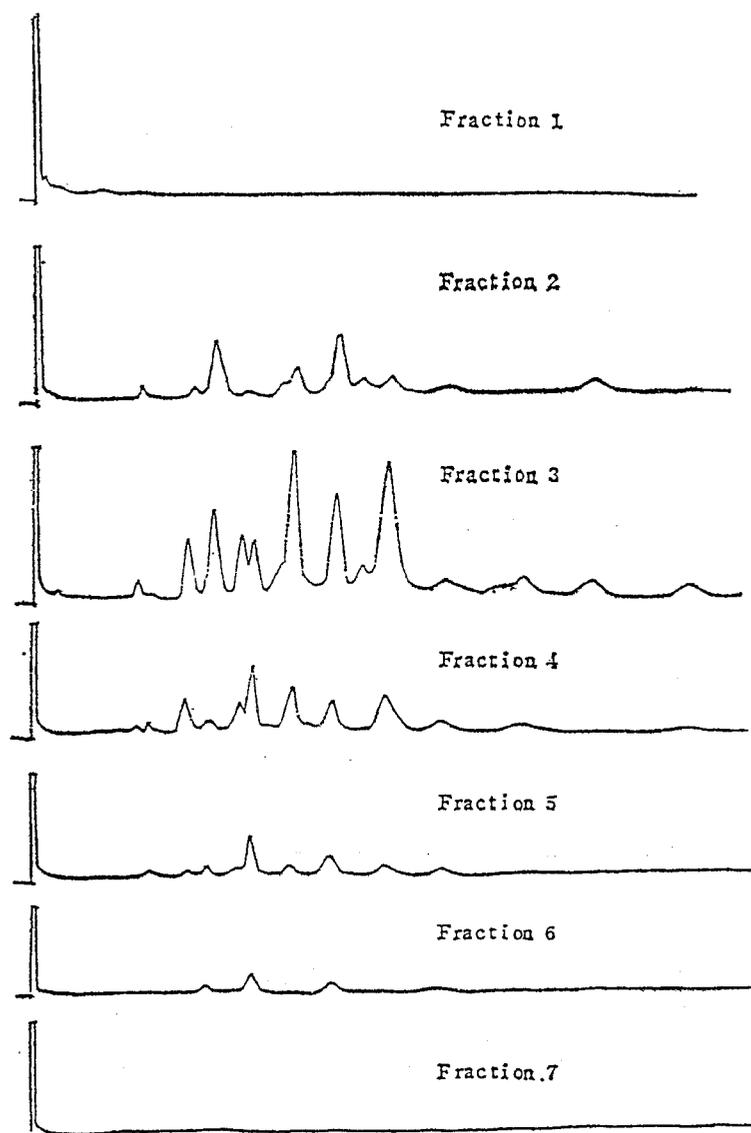


圖 2 1 mL 之 1 ppm KC-500 通過矽酸鎂樣品處理管其每一段收集之氣相層析圖譜

3. 結果與討論

3.1 矽膠樣品處理管，矽酸鎂樣品處理管，鋁土樣品處理管之分段收集試驗

矽膠樣品處理管，矽酸鎂樣品處理管及鋁土樣品處理管均為層析管柱之一種，應用其於淨化處理時須先行分段收集試驗，以瞭解並掌握在有機溶媒之溶離時須捨棄及接收之正確溶離量。以 1 ppm KC-500 標準溶液 1 ml 行分段收集試驗，矽膠樣品處理管及矽酸鎂樣品處理管每一段收集之氣相層析圖譜各如圖 1 及圖 2，在矽膠樣品處理管中，KC-500 於第二個收集管開始溶出，第五個收集管停止出現，顯示祇要以 4~5 ml 之正己烷即可將 KC-500 完全溶離接收，在矽酸鎂樣品處理管中，KC-500 亦於第二個收集管開始溶出，第七個收集管停止出現，顯示祇要以 6~7 ml 即可將 KC-500 完全溶離接收。至於鋁土樣品處理管，接收至第十個收集管仍未將 KC-500 溶離出，是否須要更多的正己烷溶離液或改變溶離液之溶媒系統才能將 KC-500 自鋁土樣品處理管中溶離有待進一步探討。因矽膠及矽酸鎂處理管所須之正己烷溶離量甚少約在 5 ml~7 ml 之間，對於增進分析之時效，減少時間及有機溶媒之浪費及消耗已可達到需求，故在溶離回收試驗中僅就矽膠及矽酸鎂樣品處理管予以

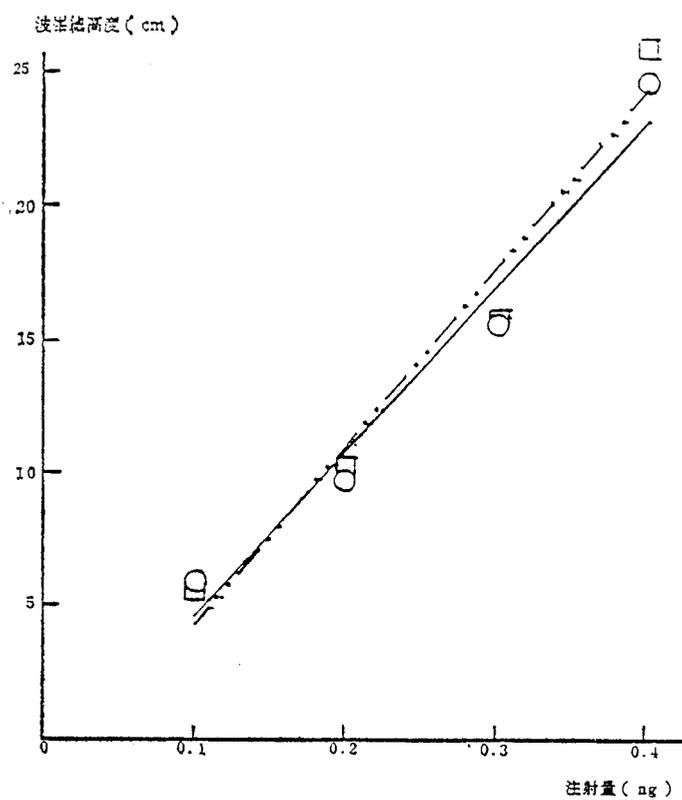


圖3 標準曲線與矽膠樣品處理管之回收曲線
 ○—○：標準曲線， $Y=61.90 X-1.60$ ，相關係數=0.98
 □-.-□：回收曲線， $Y=66.15 X-2.23$ ，相關係數=0.98

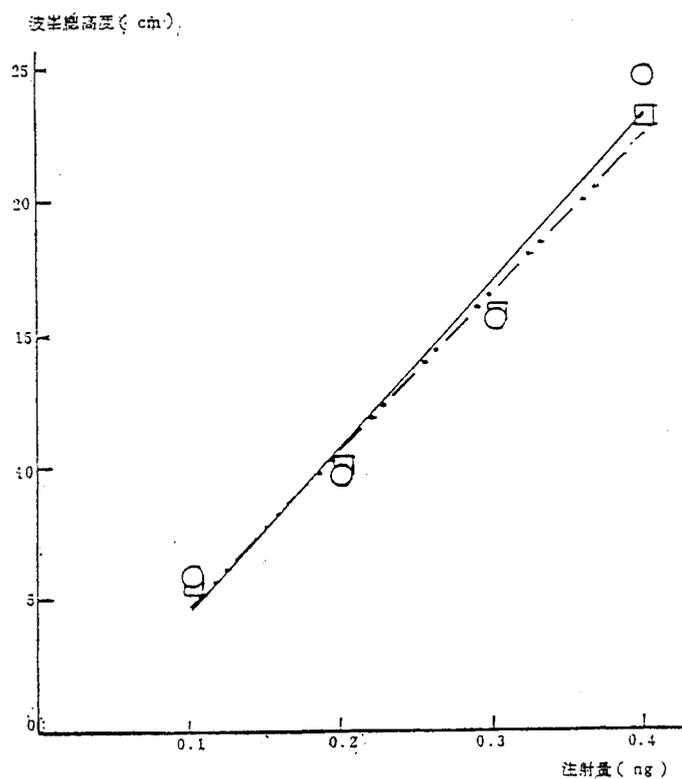


圖4 標準曲線與矽酸鎂樣品處理管之回收曲線
 ○—○：標準曲線， $Y=61.90 X-1.60$ ，相關係數=0.98
 □-.-□：回收曲線， $Y=61.90 X-1.50$ ，相關係數=0.99

表一 各種淨化方法之間收率表

一、矽膠樣品處理箇

處 理 量 (ng)	50	100	150	200
回 收 率 (%)	94.9	105.7	101.6	104.9
平均回收率 (%)	101.8			

二、矽酸鎂樣品處理箇

處 理 量 (ng)	50	100	150	200
回 收 率 (%)	91.7	109.4	100.0	99.0
平均回收率 (%)	99.8			

三、硫酸處理

處 理 量 (ng)	50	100	150	200
回 收 率 (%)	93.2	103.6	100.6	93.9
平均回收率 (%)	97.8			

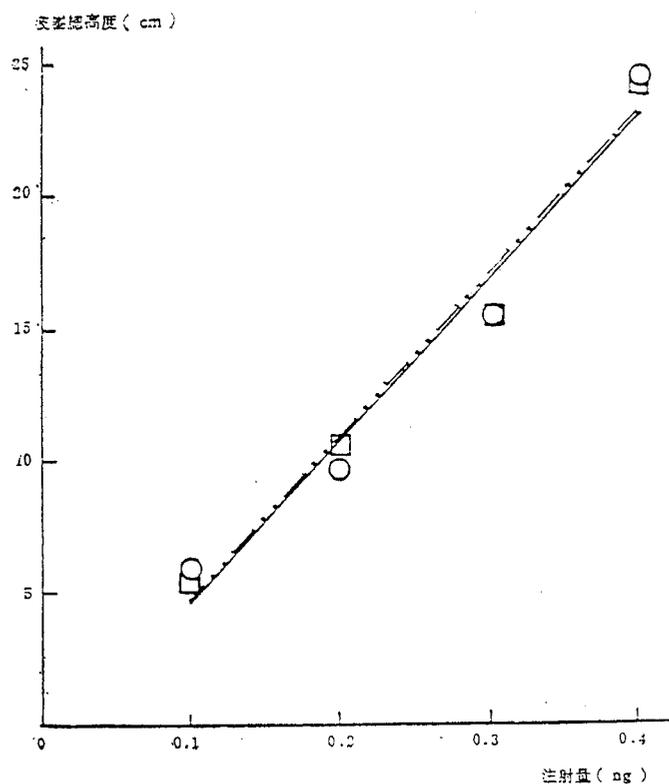


圖 5 標準曲線與硫酸處理之間收曲線

○—○：標準曲線， $Y=61.90 X-1.60$ ，相關係數=0.98□-•-□：回收曲線， $Y=58.40 X-1.05$ ，相關係數=0.99

檢討，而不針對鋁土樣品處理箇作更深入之研討。為確保 KC-500 於矽膠及矽酸鎂樣品處理箇中完全溶離回收，二者之溶離量均採用 10 ml。

3.2 矽膠樣品處理箇及矽酸鎂樣品處理箇之溶離回收試驗

以 50, 100, 150, 200 ppb 之 KC-500 標準溶液各 1 ml 行溶離回收試驗。以 KC-500 標準品之注射量 (ng) 相對於反應強度 (波峰高度, cm) 作成標準曲線而各濃度之 KC-500 標準溶液經矽膠樣品處理箇及矽酸鎂樣品處理箇溶離回收後之回收曲線各如圖 3 及圖 4。其回收率如表一。矽

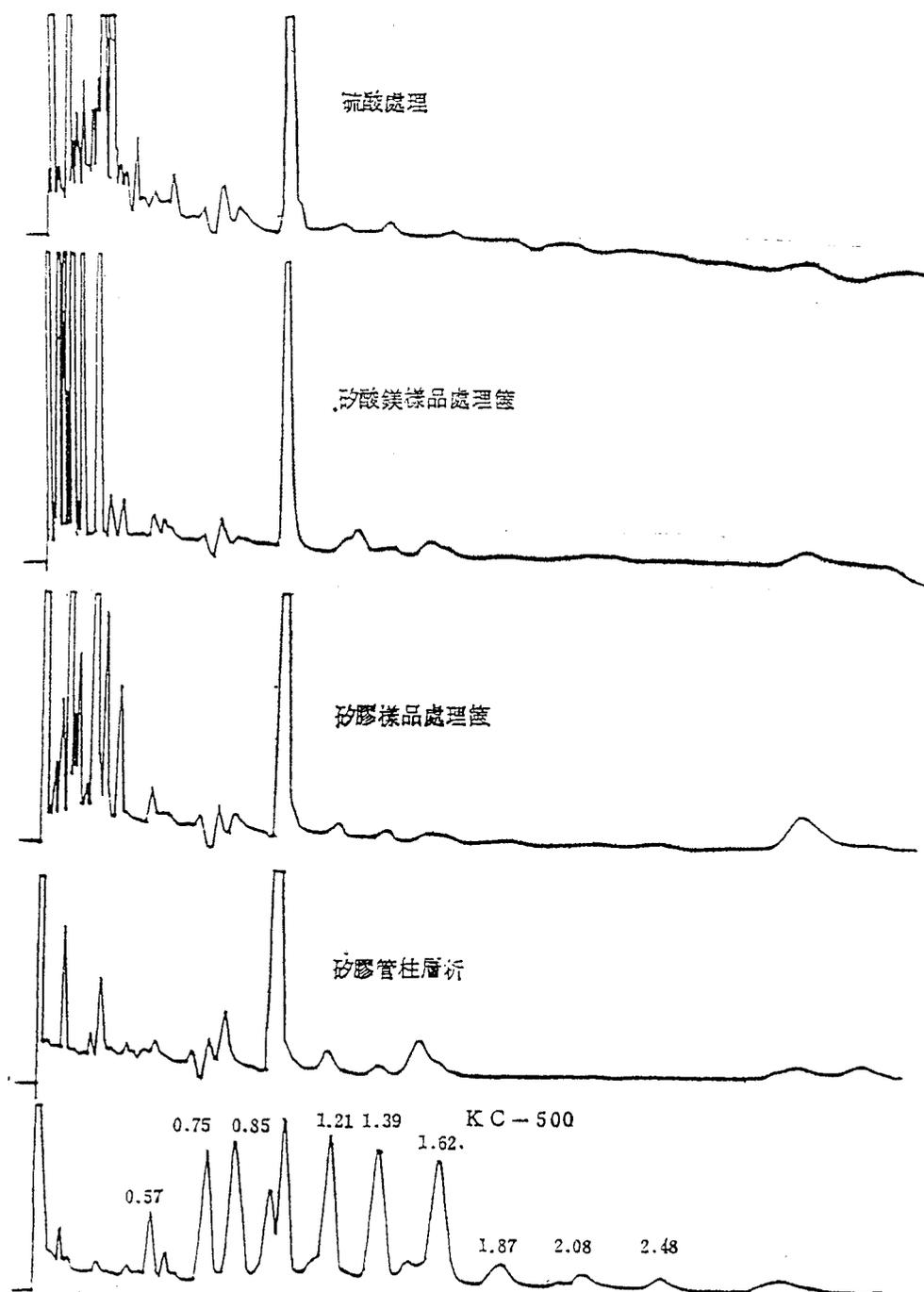


圖 6 檢液經各種淨化方式處理後其氣相層析圖譜之比較 樣品：吳郭魚

膠樣品處理後回收曲線之相關係數為 0.98，矽酸鎂樣品處理後為 0.99，顯示各濃度之 KC-500 標準溶液於此二種淨化方法中之溶離回收曲線之線性關係良好，而其平均溶離回收率分別為矽膠樣品處理後 101.8%，矽酸鎂樣品處理後 99.8%，顯示回收情形良好。

3.3 硫酸淨化處理之回收試驗

取 50, 100, 150, 200 ppb 之 KC-500 標準溶液各 1 ml 行回收試驗，所得之回收曲線如圖 5。回收率如表一。回收曲線之相關係數為 0.99，顯示線性關係良好，而平均回收率 97.8% 亦相當良好。

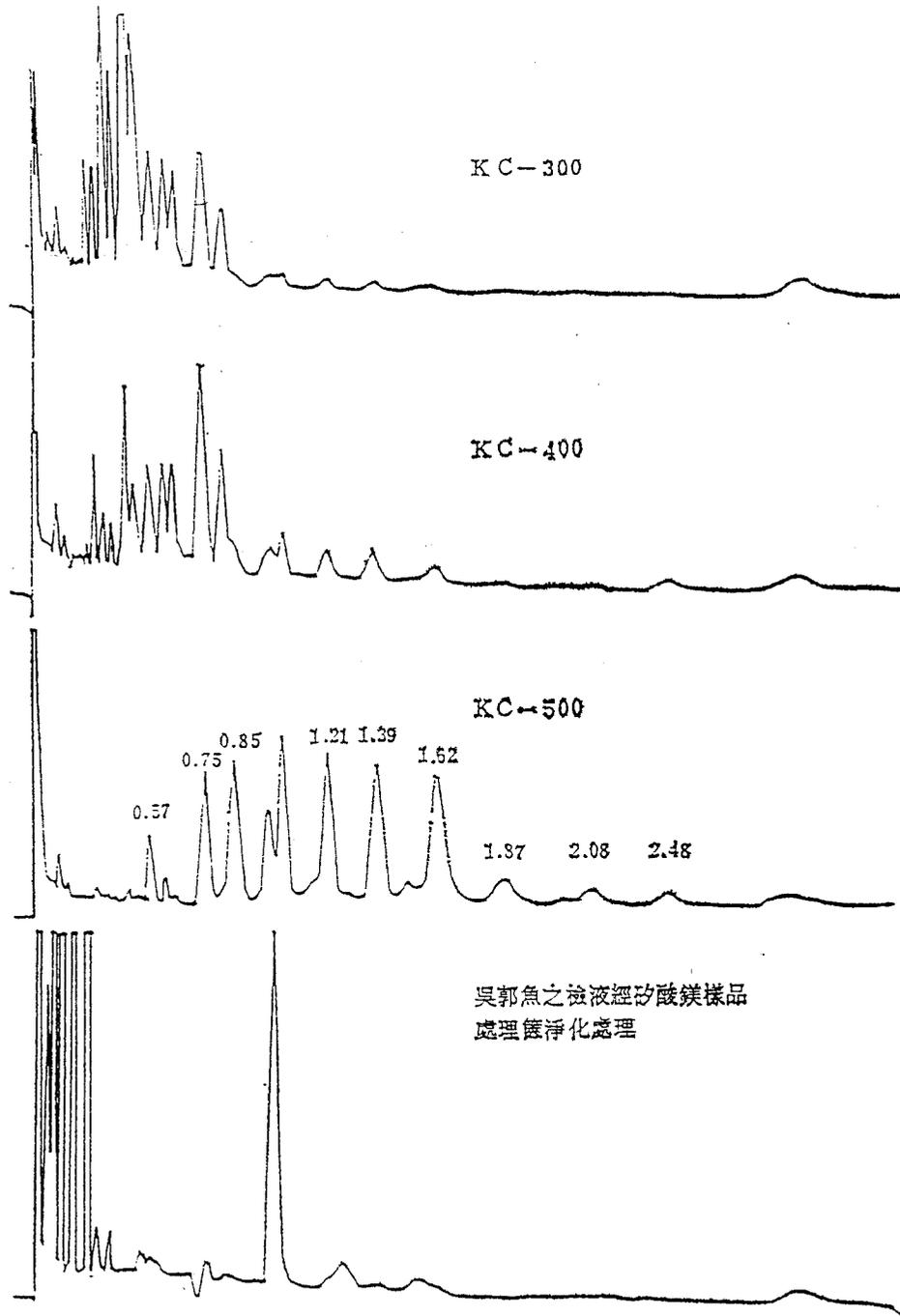


圖 7 KC-300, KC-400, KC-500 與檢液經矽酸鎂樣品處理後淨化處理等氣相層析圖譜之比較

3.4 淨化效果之研討

除回收率外，淨化效果為前處理淨化方法是否適用於微量殘留分析之重要因素。矽膠樣品處理籃，矽酸鎂樣品處理籃及硫酸處理等三種淨化處理在回收率方面已可合乎要求，因此其淨化之效果便為另一須要加以研討之項目。

淨化效果研討的方式為比較相同樣品之殘留多氯聯苯萃取液經以上三種之淨化方式處理後之氣相層析圖譜上，在被選定為定性或定量之殘留多氯聯苯之波峰位置是否有明顯的干擾雜質波峰出現。而衛生署公告之食品中多氯聯苯檢驗方法所採行之矽膠管柱層析淨化方法則列為比較參考的對象。

淨化效果研討比較之實驗操作為取淡水養殖魚以鹼分解方法萃取多氯聯苯，再以各種淨化方式處理後進行氣相層析。所得之代表性氣相層析圖譜如圖 6。

就圖中相對於 DDE 之滯留時間 0.57 以前之波峰而言，則自行充填之矽膠管柱層析淨化其淨化效果最好。殘留多氯聯苯之定性及定量被選定之波峰其相對於 DDE 之滯留時間分別為 0.75, 0.85, 1.21, 1.39, 1.62, 1.87, 2.08, 2.48 等，就此些選定之波峰而言，則硫酸處理，矽膠樣品處理籃及矽酸鎂樣品處理籃之淨化效果與自行充填之矽膠管柱層析淨化者並無明顯之差異。而相對於 DDE 之滯留時間 0.57 以前之波峰，與 KC-300, KC-400, KC-500 之氣相層析圖譜比較（如圖 7），則明顯看出此些波峰並非殘留多氯聯苯之波峰，故僅以相對於 DDE 之滯留時間 0.85, 1.21, 1.39, 1.62, 1.87, 2.08 及 2.48 之波峰進行定性及定量，對於分析結果不致產生誤差。因此以硫酸處理，矽膠樣品處理籃及矽酸鎂樣品處理籃應用為殘留多氯聯苯分析前處理之淨化方式以簡化分析之步驟減少時間之浪費，增進分析之效率，其淨化及分析之結果應可被接受。而此三種淨化方式以硫酸處理之經濟效益為最高，因每一件樣品所消耗之硫酸，其價格遠低於矽膠樣品處理籃。除了經濟效益外，當樣品在 20 件以上時，硫酸處理的速度亦較其他二種樣品處理籃處理之速度為快，因此在處理 20 件以上之樣品時，硫酸處理為最佳之萃取液淨化方式。

參 考 文 獻

1. 竹下隆三、武田明治、土屋悅輝 (1973)。環境污染分析法——PCB。大日本圖書。
2. 周薰修、賀克勤、陳漢恆 (1986)。多氯聯苯在臺北縣魚貝類殘留量之分析，化學，44 卷，第二期，6。
3. Flutzineger, O., Safe, S. and Zitko, V. (1979). The Chemistry of PCB's. Published by CRC Press Inc.
4. 食品中多氯聯苯之暫行檢驗方法 (1983)。行政院衛生署 72.8.25 衛署字第 436953 號公告。

十九、二仁溪下游之多氯聯苯污染檢測

胡安仁* 洪登南** 廖威焜*** 李強忠* 羅初英*

* 成功大學化學系
 ** 陸軍官校理化系
 *** 逢甲大學紡織系

摘 要

多氯聯苯 (polychlorobiphenyl, 簡稱 PCBs) 的毒性及對生態的危害, 已遍為人知。臺南市南郊二仁溪下游灣裡居民燃燒廢五金, 以取得所含貴重金屬為生, 而燃燒過程產生高量之含氯有機毒物, 嚴重污染該地區之水質及土壤。而具高穩定性及累積毒性的多氯聯苯, 能以微量方式藉食物鏈進入人體而對該處居民造成生命及財產的危害。

本實驗係利用高解析氣相層析法 [Capillary Column 及電子捕捉偵測器 (ECD)] 來建立微量分析含氯有機毒物的方法。先建立檢量線及萃取方法, 再利用此分析方法分析實地採集所得之水質及土壤樣品。此法可以檢出 ppb 範圍內之 PCBs 濃度。分析結果顯示該區土壤約含濃度 50 ppb 至 2 ppm 之 PCBs 間, 而水質所含 PCBs 濃度則在 4 ppb 以內。

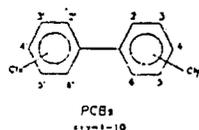
1. 前 言

1.1 引 言

多氯聯苯 (PCBs) 係於 1881 年, H. Schmidt 首先合成出來⁽¹⁾, 1929 年美國正式工業生產, 而於 45 年前才測知它是造成職業病之主兇, PCBs 經過人體長時間吸取能累積於體內, 造成嚴重病變甚至死亡⁽²⁾; 我國不久前亦曾發生 PCBs 外洩, 滲入食用油而產生病變之案例⁽³⁾。目前臺南灣裡二仁溪畔燃燒廢五金極可能產生多量 PCBs, 殘餘之 PCBs 並有可滲入土地或散佈四處, 污染水質、環境、危害百姓而不自知。故本實驗之目的, 乃建立一套完整之迅速微量分析方法, 對二仁溪下游之多氯聯苯污染加以檢測。

1.2 PCBs 種類及性質

根據 Michael D. Mullin⁽⁴⁾於 1984 年所提報告指出: PCBs 的異構物共有 209 種之多,



Polychloro Biphenyls (簡稱 PCBs) 如表(-)。

其製品是依照 PCBs 中氯含量來區分, 例如 PCB42 (含 42% 氯), PCB48 (含 48% 氯) 等。其一般性質如下:

- (1) 熱安定性佳。
- (2) 熱容量大。
- (3) 電絕緣性佳。
- (4) 常溫時, 呈液狀黏性體, 富接著性, 伸展性。