

中藥材微量有機氯農藥之
超臨界流體檢驗方法之研究
Supercritical Fluid Analysis of Trace
Organochlorine Pesticides in Chinese Herbs

凌永健

國立清華大學化學研究所

摘 要

中藥材成份複雜且來源不一，產地之生長環境不易控制，須加以嚴格檢測及管理，以確保消費者之健康，和增進國產中藥材成品之外銷競爭力。長效性有機氯農藥不易分解，具有生物累積性，其農藥殘留問題更凸顯。現今法規並無完整規範藥材中殘留農藥安全容許量，因此建立中藥材微量農藥殘留檢測方法應是速不容緩之研究目標之一。

本研究發展超臨界二氧化碳流體萃取——線上淨化——附電子捕捉偵測器氣相層析儀偵測方法以分析中藥材中16種殘留微量有機氯農藥。探討修飾劑種類、萃取壓力、萃取溫度、靜態萃取時間、動態萃取時間、吸附劑種類及數量等變因作為最適化萃取條件之探討，結果以純二氧化碳流體，萃取壓力250 atm、萃取溫度50°C、靜態萃取時間5 min、動態萃取時間20 min、填充2 g矽酸鎂之線上淨化方式為最適化萃取條件。方法偵測極限介於1~6 ppb，平均再現性介於5 ~ 34%，平均回收率介於78 ~ 121%。本方法具有簡易、快速、溶劑及樣品用量少之優點，用來分析市售20種單方生藥材及11種複方中藥材中有機氯農藥殘留量。偵測到之有機氯農藥多為蟲必死系列，其中又以紅參之殘留問題最為嚴重，高達1.2 ppm，為日本容許

之殘留量之6倍。建議未來抽檢市售中藥材中殘留有機氯農藥應以高單價、人工栽培之中藥材為優先。

關鍵詞：中藥材、有機氯農藥、超臨界流體萃取、農藥殘留分析

ABSTRACT

Chinese herbs (CHs) possess complex composition and come from various sources. The control of the culturing environment is difficult. In order to protect the health of the consumers and to strengthen the exporting competency, it is necessary to analyze and manage the CHs. Persistent organochlorine pesticides (OCPs) are difficult to decompose and tend to accumulate in living species. The problems from OCPs are more significant. Current regulations do not have comprehensive tolerance levels of pesticide residues in CHs. The development of analytical methods for pesticide residues in CHs is highly demanding.

This project developed supercritical CO₂ fluid extraction — online cleanup — gas chromatograph electron capture detection method to analyze 16 residues OCPs in CHs. Factor, such as modifiers, extraction temperature, extraction pressure, static extraction time, dynamic extraction time, and the amounts of absorbents were investigated to search for the optimal extraction conditions. The results indicate that CO₂ fluid, 250 atm extraction pressure, 50°C extraction temperature, 5 min static extraction time, 20 min dynamic extraction time, and 2 g florisil online cleanup is the optimal extraction condition. The method detection limits vary from 1 to 6 ppb. Mean reproducibilities between 5 % and 34 % and mean recoveries between 78 and 121 % were obtained. The method is simple, rapid and requires only small amount of samples and solvents. The method was used to analyze CHs sold in Taiwan, which include 20 herb pulverization and 11 pulverization extract (i.e., scientific Chinese

Medicines). Most of the detected OCPs are belong to the BHC class. The Ginseng radix has the most serious OCPs residue problem. It contains 1.2 ppm of total BHC, which is 6 times the tolerance levels regulated by the Japanese government. The analysis of high—unit price, human—cultured CHs should be listed as the first priority should future screening of OCP residues in CHs is carried out.

Key words: Chinese herbs, organochlorine pesticides, supercritical fluid extraction, pesticide residues analysis

壹、前言

中藥具有藥效溫和與副作用小的優點，民間對於中藥有相當程度的依賴度，中藥已成為國人傳統生活之一部份，市場需求量甚大，國產之中藥材已不敷所需，大部份皆仰賴進口，根據農委會統計進口數量已佔市場五成以上。由於中藥材成份複雜且來源不一，產地之生長環境不易控制，須加以嚴格檢測及管理，以確保消費者之健康，和增進國產中藥材成品之外銷競爭力。現今對於藥材的研究大多著重於其有效成份分析¹⁻⁴，或是製造過程中微生物污染情形⁵，或者微量重金屬含量測試⁶，甚少研究是否受其它有害物質，如農藥殘留污染。中藥材須長時間栽培⁷，在這期間，為防止病蟲危害必須噴灑農藥，若農藥使用不當將會污染土壤及水源進而累積於植物體中，尤其以長效性農藥為甚。

自1939年有機合成農藥問世以來，幾乎完全取代傳統除蟲方式。化學殺蟲劑是指任何用來防治害蟲之化學物，日常所使用之化學殺蟲劑絕大部份是為有機合成農藥如1. 有機磷，2. 氨基甲酸鹽，3. 有機氯劑，4. 除蟲菊精類，其理化特性、毒效期、毒力作用機制依種類不同而有極大差別⁸。其中有機氯農藥由於半生期長，對環境的危害甚大，所以本研究將針對長效性有機氯農藥殘留之研究分析。圖1為本研究所分析之之16種有機氯農藥(殺蟲劑，為美國環保署方法608中之待測物)及內標準品HCB，Mirex之化學結構圖。

有機氯殺蟲劑在酸，鹼，熱等條件下較其他類型農藥安定，在環境中分解速度相當緩慢，以DDT為例，其半生期可長達10年。有機氯殺蟲劑在常溫下均為固體，蒸氣壓低不易藉由空氣傳播，且其在水中之溶解度不大，易溶於有機溶劑。可經由化學及生物途徑分解，譬如DDT在厭氧環境下轉變成DDD，在好氧環境下則轉化生成DDE，故在環境中和生物體中皆可發現其殘留，分解後之產物毒性可能因而減少，也可能變大，如阿特靈轉成地特靈後毒性反而變高。

噴灑殺蟲劑約只有10%停留於農作物植物體上，大部份直接進入土壤及水中，透過自然界循環，散播各地，雖然長效性農藥對於害蟲的防治工作極為有效，可節省許多人力、物力、時間，但是其殘留在環境時間相當長，加大對於環境之不良影響。透過食物、水源或皮膚的接觸，將使得有機氯農藥殘留於生物體，造成慢性中毒，增大致癌、致畸之機率。除此外，有機氯農藥之毒性皆屬於劇毒或毒性，因此世界各先進國家陸續對有機氯農藥加以禁用及管制，我國於1971年也開始禁用，以確保國人健康。然而盛產中藥材之產地國，因環境衛生及經濟因素，仍大量使用有機氯農藥。

總而言之，長效性有機氯農藥不易分解，具有生物累積性，其農藥殘留問題更凸顯。現今法規並無完整規範藥材中殘留農藥安全容許量，因此建立中藥材微量農藥殘留檢測方法應是速不容緩之研究目標之一。目前分析和中藥材類似之蔬果、雜糧中有機氯農藥大多採用有機溶劑萃取如索氏萃取法⁹、液液萃取法¹⁰等方式，這些方法由於必須使用大量有機溶劑易造成二次污染。除此之外，由於其選擇性差，基質干擾嚴重，必須再以淨化管柱進行淨化步驟。較理想的分析方法，必須具有方法簡單、操作方便、分析快速、選擇性好、又不易造成二次污染等特性，超臨界流體萃取技術(Supercritical fluid extraction technology)即具有上述優點¹¹⁻¹³。本研究擬結合超臨界流體萃取技術之較佳萃取效率及氣相層析儀附電子捕捉器(GC/ECD)之低偵測極限的優點，完成下列三目的：

- (1) 引進並發展超臨界二氟化碳流體萃取及線上淨化技術，以簡化前處理步驟、縮短萃取時間及減少有機溶劑用量。輔以氣相層析儀

附電子捕捉器定量技術，能快速、簡易、可靠的例行分析中藥材微量有機氯農藥之殘留量的檢驗方法。成果除供撰寫技術報告外，亦將發表論文於國際期刊上，讓國際間了解我國具有一定水準之中藥材微量有機氯農藥殘留之檢驗能力，而得以遏止此類有機氯農藥殘留之中藥材流入我國，以保障國人之權益及健康。

- (2) 利用上述檢驗方法分析市售之常用中藥材，如甘草、茯苓、白芍、白朮、黃芩、紅參、川芎、澤瀉等數20種單方生藥，及11種複方科學中藥製劑，如加味逍遙散、鼻療等中之(α 、 β 、 γ 、 δ)-BHC、Heptachlor、Aldrin、Heptachlor epoxide、Endosulfan I、Endosulfan II、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDT、Dieldrin、Endrin、Endrin aldehyde、Endosulfan sulfate等16種長效性有機氯農藥之殘留量。提供技術性服務，供相關之政府單位和業界作為擬定管制及採買銷售之參考。
- (3) 參加國內研討會，推廣所建立之綠色化學分析技術和品保/品管系統，協助培中藥材中微量有機氯農藥檢驗人才。

貳、材料與方法

2-1、試藥

- (1) 正己烷 (n-hexane)：HPLC及optima級，Tedia公司 (Fairfield, OH, USA)。
- (2) 丙酮 (acetone)：HPLC及optima級，Tedia公司 (Fairfield, OH, USA)。
- (3) 甲醇 (methanol)：HPLC及optima級，Tedia公司 (Fairfield, OH, USA)。
- (4) 乙酸乙酯 (ethyl acetate)：Optima級，Tedia公司 (Fairfield, OH, USA)。
- (5) C18吸附劑：40 μ m，Nacalia公司，(東京，Japan)。
- (6) 矽酸鎂 (Florisil)：60/100 mesh，Janssen公司 (Geel, Belgium)。

- (7) 矽膠(silica gel)：100/200 mesh，ASTM 923級，Aldrich (Milwaukee, WI, U.S.A)。
- (8) 中性礬土 (neutral alumina)：aluminum oxide 90, neutral (activity I) 70~230 mesh ASTM，Merck (Darmstadt, F.R. Germany)。
- (9) 16種單一有機氯農藥、前處理內標HCB及定量內標(Mirex)：AccuStandard (New Haven, CT, USA)，100 % 於甲醇。
- (10) 16種混合有機氯農藥：Supelco (Bellefonte, PA, USA)，100 % 於甲醇。
- (11) SFE級二氧化碳氣體，氣體鋼瓶需有插管 (Diptube)，內為液態二氧化碳 (Scott Specialty Gases，Inc. Plumsteadville, PA, USA)。
- (12) 工業級二氧化碳級純度99.6 % (冷卻用)，洽隆公司(新竹)。

2-2、中藥材

- (1) 單方生藥材：紅參(*Ginseng radix*)、白朮(*Atractylodis Rhizoma*)、白芍(*Paeoniae Radix*)、黃芩(*Scutellarise Radix*)、澤瀉、杜仲、葛根(*Puerarise Radix*)、麥門冬(*Ophiopogonis Tuber*)、當歸(*Lignstici Radix*)、川芎(*Cnidii Rhizoma*)、桂枝(*Cinnamomi Cortex*)、半夏(*Pinelliae Tuber*) 茯苓、番瀉葉(*Sennae Folium*)、化石草、黃蓮(*Coptidis Rhizoma*)、熟地黃、沉香、佛手、甘草(*Glycyrrhizae Radix*)，共20種，購自市面。
- (2) 複方中藥材：補中益氣湯、葛根湯、加味逍遙散、六君子湯、小清龍湯、小柴胡湯、四物湯、麻黃湯、知慄八味湯、茵陳、鼻療。共11種，購自市面。

2-3、實驗設備

- (1) 天平(Balance)：40 SM-200A，Precisa公司。
- (2) 研鉢和杵(磁) 東光公司。
- (3) 索氏萃取裝置：Pyrex材質，東光公司。
- (4) 氮氣吹除裝置(附濃縮管)。

- (5) 磨碎機。
- (6) 超臨界流體萃取儀(SFE)：Suprex - Prepmaster with AccuTrap (Pittsburgh, PA, USA)。
- (7) 氣相層析儀：HP 5890 Series II，附電子捕捉偵測器(ECD)，和自動注射器(HP-5673)。
- (8) 氣相層析質譜儀：HP 5890 Series II-5972 MSD，和自動注射器(HP-7673A)。

2.4、實驗方法

- (1) 空白樣品製備：由於市售藥材多已經烘乾，所以藥材不需經任何烘乾步驟，即可進行磨碎。以磨碎機磨勻後，取約30 g甘草粉放入索氏(soxhlet)萃取裝置中，以250 mL水迴流8小時，爾後依序更換溶劑為50%甲醇、正己烷，再各迴流8小時。洗淨後之甘草粉置於烘箱中乾燥(50°C)。過篩，得到顆粒大小介於80-60 mesh (0.177-0.255 mm)之間。
- (2) 吸附劑使用前的處理：1. C18 吸附劑放入索氏(Soxhlet)萃取裝置中，以正己烷/丙酮(1:1)混合溶液(HPLC級)連續萃取24 小時，取出後在60°C烘箱烘乾備用。2. 矽膠、矽酸鎂、中性礬土等吸附劑，先在150°C烘箱連續加熱至少12 小時，使用前再放到乾燥箱冷卻至室溫。
- (3) 添加標準溶液之配製：將2000 ppm之16種有機氯農藥混合標準溶液，吸取0.1 mL至10 mL的定量瓶中，再由定量瓶吸取0.15 mL用正己烷稀釋至1 mL，製備3 ppm之添加標準溶液。
- (4) 標準品添加及萃取槽充填：採用填充吸附劑於萃取槽之線上淨化方式，去除空白甘草不易製備所產生之干擾。由實驗結果可知若填充2克矽酸鎂可完全去除干擾。圖2(a)為系統空白層析圖，圖2(b)為未填充矽酸鎂之甘草層析圖，圖2(c)為填充2 g矽酸鎂之空白甘草層析圖。故在10 mL萃取槽中充填0.1 g空白甘草樣品，採取點滴添加法(spot method)方式，多點均勻分佈添加25 μ L、3 ppm之16種有機氯農藥標準品和50 μ L、1ppm HCB前處理內標，靜置5分鐘待溶劑揮發，再填充2克矽酸鎂(如圖3)後，進行超臨界流體萃取。

(5) 處理真實樣品：首先磨粉、過篩，得到顆粒介於60-80 mesh 間之粉末，取0.1g粉末樣品填充至萃取槽，添加前處理內標 HCB 1ppm 100 μ L，填充2g矽酸鎂淨化吸附劑後，進行超臨界流體萃取。以填充低溫玻璃珠之收集槽收集，再以正己烷沖提，用氮氣濃縮至略少於1mL，加入定量內標 Mirex 1 ppm 100 μ L，以GC定量及GC/MS確認。

(6) 氣相層析儀—電子捕捉偵測器(GC-ECD)：HP 5890 Series II。

注射器型式：管端注射法 (on-column)。

載負氣體：氮氣(N₂)，流速 1.1 mL/min。

補充氣體：氮氣(N₂)，壓力：44 psi。

注射器溫度：隨管柱溫度加 3°C 升溫(Oven track)。

偵測器型式：63Ni 電子捕捉偵測器。

偵測器溫度：300°C。

管柱條件：SPB-608 (30 m 長 x 0.25 mm 內徑，0.25 mm 膜厚)

圖4為16種有機氯農藥標準品(含內標準品HCB，Mirex)之GC-ECD層析圖。

(7) 氣相層析質譜儀 (GC-MS)：HP 5890 Series II -5972 MSD。

注射器型式：非分流1 min後，分流到分析結束。

載負氣體：氦氣(He)，流速 1.0 mL/min。

注射器溫度：250°C。

離子源溫度：250°C。

管柱條件：DB-5 MS(30 m 長 x 0.25 mm 內徑，0.25 mm 膜厚)

70°C $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$ 180°C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C/min}}$ 300°C
(2 min) (2 min) (4 min)

離子化方式：電子撞擊法(EI)，70eV。

質譜儀：5972 MSD。

圖5為16種有機氯農藥標準品(含內標準品HCB，Mirex)之GC-MS總離子層析圖。

(8) 製備檢量線：取配製溶於異丙醇之EPA Method 608 16種有機

氯農藥標準品(如圖4)。分別以正己烷稀釋，配製成含前處理內標HCB 50 ppb及內標準品Mirex 100 ppb的一系列不同濃度之檢量標準溶液(200、100、50、20和2 ppb)。用自動注射針分別注射 1 μ L之各濃度的檢量標準溶液至GC/ECD，記錄所選擇的波峰，然後繪製待測物相對於內標準品之訊號面積相對比值對濃度相對比值的檢量線。利用下式由檢量線之斜率求得各個待測物的感應因子RF_x (Response Factor)：

$$RF_x = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times C_x}$$

式中 RF_x：x 待測物之感度因子

A_x：x 待測物之面積

A_{is}：內標準品之面積

C_x：x 待測物濃度(ppb)

C_{is}：內標準品濃度(ppb)

(9) 空白甘草樣品添加試驗回收率：利用下式計算：

$$\text{回收率 (\%)} = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times C_{sp} \times RF_x}$$

式中 C_{sp}：樣品內添加的標準品濃度(ppb)

(10) 真實樣品中 OCPS 殘留之定量：利用下式求得樣品中待測物的濃度：

$$C_{\text{real}} = \frac{A_x \times C_{is} \times V}{A_{is} \times RF_x \times m}$$

式中 C_{real}：真實樣品中待測物濃度(ng/g)

V：上GC之溶液體積 (mL)

m：真實樣品之重量(g)

(11) 確認方法：利用GC/MS 以選擇性離子監測(SIM)方式確認待測物。有機氯農藥所選用之定性及定量離子如表1所示。經由GC/MS-SIM 之確認分析，可避免因基質干擾而產生誤判之情形。

參、結果

- 3-1、收集之相關資料：有機氯農藥之物理性質(表2)¹⁵、有機氯農藥之毒性(表3)¹⁶、歷年來政府所禁用之農藥(表4)¹⁷。
- 3-2、建立方法之相關結果：修飾劑對於萃取率之影響(表5)、樣品含水率(表6)、壓力對於萃取回收率之影響(表7)、溫度對於萃取回收率之影響(表8)、靜態萃取時間對於萃取回收率之影響(表9)、動態萃取時間對於萃取回收率之影響(表10)、吸附劑的填充量對於萃取回收率之影響(表11)、添加方式對於萃取回收率之影響(表12)。
- 3-3、品保及品管相關數據：16種有機氯農藥的感應因子及線性迴歸值(表13)、儀器偵測極限值與方法偵測極限添加之濃度(表14)、方法偵測極限(表15)、精密度及準確度(表16)、添加試驗(表17)、重覆試驗(表18)。
- 3-4、分析真實樣品之相關數據：中藥材中殘留有機氯農藥的分析結果(表19)、白芍之GC-ECD層析圖(圖6)、白芍添加試驗所得之GC-ECD層析圖(圖7)、白芍之GC/MS-SIM層析圖(圖8)、紅參之GC-ECD層析圖(圖9)、紅參之GC/MS-SIM層析圖(圖10)、白朮之GC-ECD層析圖(圖11)、白朮之GC/MS-SIM層析圖(圖12)。
- 3-5、論文發表：1997.12.5~12.7，中藥材微量有機氯農藥之超臨界流體檢驗方法之研究，中國化學會86年年會，年會手冊暨學術研討會論文摘要，p.177，工業技術研究院，竹東。
Supercritical Fluid Extraction and Clean-up of Organochlorine Pesticides in Chinese Herbal Medicine¹⁸。
被接受發表於SCI期刊J. Chromatogr. A。

肆、討論

4-1、尋找SFE萃取之最佳化條件

(1) 修飾劑種類

由於CO₂為非極性物質，為了增加對於極性待測物的萃取，通常會加入極性的溶劑，以增加二氧化碳的極性。修飾劑的功能為：1. 增加待測物在流體之溶解度。2. 幫助待測物從基質點脫附。3. 幫助待測物在基質中的擴散能力。本研究比較加修飾劑(如丙酮、甲醇、乙酸乙酯)和不加任何修飾劑之萃取效率(表5)，結果發現無論使用何種極性修飾劑，較極性之待測物回收率皆比非極性待測物高。但是由於市售烘乾過之藥材含水率介於5~12%(表6)，存在的水份會增加二氧化碳的極性，對於待測物之萃取已有修飾效果，所以最後實驗結果，以純的二氧化碳作為萃取流體。

(2) 萃取壓力

壓力增加，流體之密度相對變大，溶解度也因而提高，本研究選用165 atm，200 atm，250 atm，300 atm，350 atm，將同時考量回收率和基質干擾，以尋找最佳萃取壓力。結果(表7)發現當壓力上升，回收率明顯上升，至250 atm時，回收率達穩定狀態。比較250 atm及300 atm之回收率，發現雖然在300 atm時有較佳之回收率，但是基質干擾嚴重，所以最佳萃取壓力設定在250 atm。

(3) 萃取溫度

在萃取過程中，溫度之改變，除了會影響流體的密度之外，也會影響待測物的揮發性，溫度增加時，待測物更易揮發，但是流體密度減少，將同時考量回收率和基質干擾，以尋找最佳萃取溫度。選用31°C，40°C，50°C，60°C，70°C，五點作為變因探討。結果(表8)顯示，50°C時達最大溶解度，之後溶解度反而下降，至於70°C時雖然有最大回收率，但是基質干擾嚴重，所以最佳萃取溫度設定在50°C。

(4) 靜態萃取時間

萃取時間長短會影響萃取效率及流體之選擇性。萃取時間可分為二部份：靜態萃取時間及動態萃取時間。靜態萃取時將樣品浸泡於流體之中，使流體、基質、待測物三者之間有充份的時

間達成平衡狀態，如此可減少動態萃取時間，以最少量的二氧化碳流體達到最高的萃取效率，另一方面使用極性修飾劑和流體均勻混合，增加修飾劑對於基質、待測物的作用時間。本研究選用1，3，5，7，10分鐘作為變因探討，以回收率達平衡且穩定之時間為最佳靜態萃取時間。結果(表9)顯示，隨著靜態萃取時間的增加，回收率明顯上升，直到5分鐘時，回收率達平衡且穩定，此時流體已達飽和狀態，所以最佳靜態萃取時間設定在5分鐘。

(5) 動態萃取時間

動態萃取方法為系統不斷提供乾淨的二氧化碳流體通過萃取槽，使待測物在流體中一直保持未飽和狀態，以增加待測物溶於流體之機會。大致而言，萃取時間愈長，使用流體的體積愈多，萃取效率愈好，不過萃取流體有最大體積之限制，本研究選用5，10，15，20，25分鐘作為萃取時間探討，以回收率達平衡且穩定之時間為最佳靜態萃取時間。結果(表10)發現以20分鐘萃取時有最大回收率，之後若增加萃取時間，反而會造成較低極性的待測物逸失，可能原因為當待測物自基質中被萃取出來時，會隨流體通過低溫(-30°C)玻璃珠表面，而被吸附，當動態萃取時間太長時，到後期只剩下乾淨的流體，通過已吸附待測物的玻璃珠表面，由於玻璃珠和待測物之間的作用力不強，當太多的二氧化碳通過時，會造成較低極性的待測物隨二氧化碳氣體而逸失於空氣中。所以最佳動態萃取時間設定在20分鐘。

(6) 吸附劑種類及數量

萃取過程中，基質干擾往往是不可避免之問題。在傳統萃取方法如索氏萃取法，萃取液必須流過淨化管柱以去除干擾，但是此法耗時費力，在超臨界流體萃取法中生物樣品的基質干擾可用線上淨化方式，同步完成萃取淨化以減少分析時間。線上淨化方式有二種方式：在收集槽中填充吸附劑，如：矽酸鎂、C₁₈、矽膠、礬土…等，利用不同極性沖提液，以類似固相萃取

法(Solid Phase Extraction, SPE)方式去除干擾，另一種方式則於萃取槽中，樣品上層填充吸附劑。兩者主要差別在於前者以SPE之原理，利用吸附劑、干擾物、待測物及沖提之有機溶劑，彼此間的交互關係來去除干擾，而後者則利用干擾物、待測物對於吸附劑、二氧化碳流體之競爭能力不同而加以去除干擾。填充不同量之矽酸鎂、C₁₈、矽膠、中性礬土吸附劑於萃取槽，以去除干擾，選擇之標準為去除干擾且不影響萃取率為原則。結果(表11)顯示，以填充矽酸鎂的效果最好。進而選擇 0 g，2 g，3 g，4 g 矽酸鎂，來尋找最佳填充量，結果顯示，填充2 g，可去除干擾，且其萃取率除 Endosulfan II，Endrin aldehyde，Endosulfan sulfate 外，皆約達70 %以上。若填充更多量之吸附劑，則造成環二烯類的待測物之萃取率下降，所以最佳線上淨化吸附劑量設定為2 g 矽酸鎂。

(7) 綜合上述實驗結果，最適化之萃取條件為：

1. 萃取系統

流體：純二氧化碳流體。

萃取壓力：250 atm。

萃取溫度：50°C。

靜態萃取時間：5 min。

動態萃取時間：20 min。

淨化系統：填充2 g 矽酸鎂於萃取槽之線上淨化方式。

萃取槽：10 mL，不銹鋼材質(內徑 1 公分，長度11公分)。

2. 收集系統

限流器溫度：80°C。

收集器填充物：0.5 g 玻璃珠，(140～270 mesh，購自 Sigma Chemical Co., Louis, USA.)。

收集器溫度：-30°C。

沖提溫度：30°C。

沖提溶劑：正己烷12 mL，流速1 mL/min。

(8) 添加方式之探討

在尋找最佳萃取條件時所採用的添加方式為點滴添加法(spot method)此方法雖然快速、方便，但不足以模擬待測物在真實樣品中分佈情形。故在後續於建立方法偵測極限時，使用漿混添加法(slurry method)，表(12)為點滴添加法，漿混添加法回收率之比較可以發現，點滴添法之回收率明顯大於漿混添加法。點滴添加法回收率介於67~127 %之間，漿混添加法之回收率則介於49~85 % (Endosulfan II，Endrin aldehyde，Endosulfan sulfate除外)，原因是因後者之分析物在基質中滯留時間長，分佈均勻而與基質作用完全，較能模擬基質和分析物之作用情況，不過也因此產生回收率較差的情況。

4-2、品保品管

(1) 16種有機氯農藥的檢量線、感應因子及線性迴歸值

取配製溶於異丙醇之EPA Method 608 十六種有機氯農藥標準品，分別以正己烷稀釋配製成含前處理內標HCB (50 ppb)及內標準品Mirex (100 ppb)的一系列不同濃度之檢量標準溶液(200、100、50、20和2 ppb)。用自動注射針分別注射 1 微升(1 μ L)之各濃度的檢量標準溶液至GC/ECD，記錄所選擇的波峰，然後繪製待測物相對於內標準品之訊號面積相對比值對濃度相對比值的檢量線。16種有機氯農藥的感應因子(response factor)及線性迴歸值(R^2)，如表 13 所示。檢量線必須嚴格控制，以避免定量誤差。分離管柱之潔淨與否及儀器的穩定情形皆會影響檢量線是否適用， R^2 皆大於0.995。在分析每批次樣品時宜先以endrin來確定管柱的潔淨度，若管柱不潔則會使endrin分解生成endrin aldehyde及endrin ketone，當分解比例超過20 %時，則必須切除管柱前端(10~15 cm)，再以檢量線的中間濃度(50 ppb)標準品，查核檢量線之適用性，若測定值與原來檢量線之偏差在 ± 20 %之內，則可繼續使用此檢量線，反之則必須重新製備檢量線。

註：

$$\text{分解比例} = \frac{\text{濃度}(\text{endrin aldehyde} + \text{endrin ketone})}{\text{濃度}(\text{endrin} + \text{endrin aldehyde} + \text{endrin ketone}) \times 100\%}$$

(2) 儀器偵測極限值與方法偵測極限添加之濃度

儀器偵測極限值之測定方法，為配製高濃度至低濃度的標準溶液(200~0.1 ppb)，注入GC，當檢量線斜率不呈線性而出現明顯轉折點，此點之相對濃度即為儀器偵測極限，表14為儀器偵測極限值和依此估算之方法偵測極限添加之濃度。

(3) 方法偵測極限

依美國環保署和我國環保署^{19,20} 規定之方法偵測極限做法，用空白甘草作為建立方法偵測極限所用之基質，以漿混添加法方式配製有機氯農藥濃度為儀器偵測極限濃度之1~5倍之甘草基質(表14)，重覆分析七次，求其標準偏差(Standard deviation)，3倍SD即為方法偵測極限(MDL)，結果如表15所示。方法偵測極限介於1~6 ppb之間(註：Endosulfan II, Endrin aldehyde, Endosulfan sulfate 不適合用此分析方法)。

(4) 精密度及準確度

為確保分析數據之可靠度，須進行查核樣品之分析。查核樣品為配製已知有機氯農藥濃度(75 ppb)之甘草基質，重覆分析五次，結果之精密度及準確度如表16所示。回收濃度介於58~91 ppb之間，準確度介於(77±53~121±23 %)，精密度則介於5~34 %之間。

(5) 添加試驗

為確定真實樣品中基質的干擾程度，須進行添加試驗。除此外，添加試驗也可確認待測物用。選用白芍真實樣品(GC-ECD層析圖如圖6)，進行添加試驗，回收率結果如表17，添加試驗所得之GC-ECD層析圖如圖7。結果顯示使用此方法所得萃取物，基質干擾程度輕微，萃取回收率除Aldrin較低之外，其餘待測物萃取回收率皆已達70%以上。

(6) 重覆試驗

選用紅參作為重覆試驗之真實樣品，重覆5次，結果如表18所示，相對標準偏差介於5-16%之間。

4-3、真實樣品分析

(1) 市售20種單方生藥材之分析

分析市售20種單方生藥材，包括紅參(*Ginseng radix*)、白朮(*Atractylodis Rhizoma*)、白芍(*Paeoniae Radix*)、黃芩(*Scutellarise Radix*)、澤瀉(*Alismatis rhizoma*)、杜仲、葛根(*Puerarise Radix*)、麥門冬(*Ophiopogonis Tuber*)、當歸(*Lignstici Radix*)、川芎(*Cnidii Rhizoma*)、桂枝(*Cinnamomi Cortex*)、半夏(*Pinelliae Tuber*)、茯苓、番瀉葉(*Sennae Folium*)、化石草、黃蓮(*Cooptidis Rhizoma*)、熟地黃、沉香、佛手、甘草(*Glycyrrhizae Radix*)，共20種。結果發現部份樣品，遭受有機氯農藥污染，如表19所示，例如：

1. 安徽白芍

主食部份為其去栓皮之乾燥根，主要用來治血通經，鎮痛消腫。有機氯農藥污染情形，經過GC-ECD定量(圖6)，結果發現 β -BHC污染嚴重(176 ppb)，Aldrin (45ppb)次之， γ -BHC含量約7 ppb，再以GC/MS(圖8)進行確認發現確實有 β -BHC及Aldrin存在，除此外，亦偵測到p,p'-DDD，p,p'-DDE，至於 γ -BHC則並未出現，故在GC-ECD所出現之層析峰為干擾峰而非 γ -BHC。

2. 吉林省之紅參

人參源於五加科植人參屬之根，野山參原已近枯竭，參市所見幾乎是全為人工栽培之園參，人參藥效成份複雜。分析有機氯農藥殘留時，必須去除有效成份之干擾，圖9為0.1 g紅參之GC-ECD層析圖，顯示BHC系列農藥污染嚴重。進一步以GC/MS進行確認(0.5 g樣品之萃液)，確認含有BHC系列之農藥。圖10為0.5 g紅參之GC/MS-SIM之層析圖。

3. 浙江白朮

中國所產白朮為大花朮之根莖乾燥者，主要成份含精油1.5~3.0%，分析農藥殘留時，必須去除這些精油的干擾。由GC-ECD分析，如圖11所示，遭受BHC系列污染及有微量heptachlor殘留，以GC-MS進行確認，確認 β -BHC之存在，

如圖12所示，其他二者則判定為干擾峰，淨化部份效果較差。

4. 其它單品

如：四川川芎、四川澤瀉，雖有機氯農藥殘留，但量非常低。其餘皆低於方法偵測極限。無有機氯農藥殘留之問題。

(2) 市售11種複方中藥材之分析

選用補中益氣湯、葛根湯、加味逍遙散、六君子湯、小清龍湯、小柴胡湯、四物湯、麻黃湯、知槳八味湯、茵陳、鼻療。共11種複方中藥材，作為成品分析之樣品。部分複方中藥材所含單品種類如下：1. 加味逍遙散：當歸，白芍，茯苓，白朮，柴胡，甘草，牡丹皮，山梔子，薄荷葉。2. 鼻療：葛根，麻黃，大棗，芍藥，川芎，辛夷，桔梗，甘草，桂枝，生薑，石膏，大黃。經分析其中並無有機氯農藥殘留。

伍、結論與建議

- 1、本研究建立超臨界二氧化碳流體萃取——線上淨化——附電子捕捉偵測器氣相層析儀偵測方法以分析中藥材中16種殘留微量有機氯農藥(包括(α 、 β 、 γ 、 δ)-BHC、Heptachlor、Aldrin、Heptachlor epoxide、Endosulfan I、Endosulfan II、p,p'-DDD、p,p'-DDE、p,p'-DDT、Dieldrin、Endrin、Endrin aldehyde、Endosulfan sulfate等16種長效性有機氯農藥之殘留量)。
- 2、探討修飾劑種類及數量、萃取壓力、萃取溫度、靜態萃取時間、動態萃取時間、吸附劑數量等變因作為最適化萃取條件之探討，結果以純二氧化碳流體，萃取壓力250 atm、萃取溫度50°C、靜態萃取時間5 min、動態萃取時間20 min、填充2 g矽酸鎂之線上淨化方式為最適化萃取條件。
- 3、本方法適用於美國環保署方法608所規定之16種有機氯農藥、我國環保署方法NIEA W605.50A——水中安特靈、靈

丹、安殺番、飛佈達、環氧飛佈達、滴滴涕及其衍生物、阿特靈、地特靈檢測方法——氣相層析儀/電子捕捉偵測器法之10種有機氯農藥、及NIEA R612.20C——有機氯殺蟲劑檢測方法——毛細管柱氣相層析法 (NIEA R612.20C)之20種中的16種有機氯農藥，除endosulfan II，endrin aldehyde，endosulfan sulfate之外，其餘萃取回收率皆介於78-121%之間。

- 4、方法偵測極限介於1~6 ppb，平均再現性介於5 ~ 34%，平均回收率介於78 ~ 121%。本方法具有簡易、快速、溶劑及樣品用量少之優點，遠低於日本管制進出口中藥材之要求 (Endrin及Dieldrin不得檢出，BHC及DDT 200 ppb以下)，使用本方法可快速、方便分析中藥材中有機氯農藥殘留，實用性廣。然而最初之儀器購置費用較貴，為其缺點，但若考慮長期之運轉成本，及外界對使用單位之良好形像，本技術值得在國內推廣。
- 5、分析市售20種單方生藥材及11種複方中藥材中有機氯農藥殘留量。偵測到之有機氯農藥多為BHC(蟲必死)系列，Aldrin污染次之。其中又以紅參、白芍尤甚，紅參之殘留問題最為嚴重，高達1.2 ppm，為日本容許之殘留量之6倍。為防止假陽性結果，GC-ECD分析為陽性之樣品，最好再以GC-MS進行確認。
- 6、國人經常長時間服用中藥材，若其中有有機氯農藥殘留，將會日積月累積存於人體之中，危害人體健康。由於高單價之中藥材，野外原已近枯竭，市面所見幾乎是全為人工栽培，在栽培過程中，多會使用農藥，中藥材中很有可能殘留有有機氯農藥。建議未來抽檢市售中藥材中殘留有有機氯農藥，應以高單價、人工栽培之中藥材為優先。
- 7、國內中藥材，根據農委會估計進口量已達五成以上，所以建立農藥殘留之檢驗方法，是刻不容緩的問題，本研究只著重於有機氯農藥之殘留檢測，未來若能從事目前亦常用之有機磷、氨基甲酸鹽類、和除蟲菊精等農藥之分析研究，將能更

完善監測中藥材中農藥殘留，讓民眾吃得心安，補得健康。

陸、參考文獻

1. 陳奇。1993。中藥名方藥理與應用。南天書局，台北市。
2. 林景彬，林宗旦。1995。中藥製劑學。合記圖書出版社，台北市。
3. 張麗卿，許順吉。1993。中藥製劑安中散之定量研究。藥物食品分析，1(2)：183-189。
4. Ma, X., X. Yu, Z. Zheng, J. Mao。1991。Analytical Supercritical Fluid Extraction of Chinese Herbal Medicines。Chromatographia, 32(1-2)：41-44。
5. 顧祐瑞。1994。中藥濃縮劑製程中微生物污染之探討。藥物食品分析，2(1)：49-62。
6. Teng, J. H., T. L. Wang, W. C. Lin, M. T. Chen and Z. S. Chen。1995。Investigation on Four Heavy Metal Constistments of Commercial Redtorative Chinese Medicines。J. Food and Drug Analysis, 3(3)：193-201。
7. 田明。1995。揭開人參神祕面紗。允晨文化，台北市。
8. Chau, S.Y. and B. K. Afghan。1982。Analysis of Pesticides in Water。CRC Press, Inc. Boca Raton, FL. Vol. I：2-5。
9. Gillespie, A. M., S. L. Daly。1995。Multicolumn Solid-Phase Extraction Cleanup of Organophosphorus and Organochlorined Pesticide-Residue in Vegetable-oil and Butterfat。JAOAC, 78(2)：431-437。
10. Lafleur, A. L. and N. Pangaro。1981。Artifact Formation in the Soxhlet Extraction of Environmental Sample with Acetone。1981。Anal. Lett. Part A.-Chemical Analysis, 14(19)：1613-1624。

11. 林新發、廖俊雄、陳健忠、凌永健。1995。超臨界流體萃取和潔淨科技。科儀新知，17(3)：82-92。
12. Ling, Y. C. and J. H. Liao。1996。Matrix Effect on Supercritical-Fluid Extraction of Organochlorine Pesticides from Sulfur-Containing Soils。J. Chromatogr. A。754(1-2)：285-294。
13. Ling, Y. C. and H. C. Teng。1997。Supercritical Fluid Extraction and Clean-up of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls from Mussels。J. Chromatogr. A。790(1-2)：153-160。
14. Ling, Y. C. and I. P. Huang。1995。Multiresidue-Matrix Solid-Phase Dispersion Method for Determining 16 Organochlorine Pesticides and Polychlorinated-Biphenyls in Fish。CHROMATOGRAPHIA，40(5-6)：259-266。
15. Brook, G. T.。1974。Action of Chlorinated Insecticides。CRC Press Inc., Boca Raton, FL. Vol. 2, Chap. 3。
16. 饒連財。1985。環境毒物學，東海大學環境科技研究中心。
17. 農藥成份使用方法及使用範圍一覽表。1988。台灣省政府農林廳編印。
18. Ling, Y.C. , H.C. Teng and C. Cartwright。1999。Supercritical Fluid Extraction and Clean-up of Organochlorine Pesticides in Chinese Herbal Medicine。J. Chromatogr. A. in press.
19. Long, G. L. and J. D. Winefordner。1983。Limit of Detection。Anal. Chem., 55(1)：537-543。
20. 環境檢測標準方法驗證程序準則。1995。行政院環境保護署環境檢驗所。

表1：有機氯農藥選擇離子偵測用之定性及定量離子⁽¹⁴⁾

時窗 (min)	待測物	定量離子 amu	定性離子 amu
9.00 ~ 20.0	DBOFB	456	458
	α -BHC	181	183(88.2%)
	β -BHC	181	109(97.5%)
	γ -BHC	181	183(95.4%)
	δ -BHC	181	109(95.4%)
20.1 ~ 25.0	Heptachlor	100	272(59.9%)
	Aldrin	66	263(38.7%)
	Heptachlor epoxide	353	355(85.7%)
25.1 ~ 27.5	Endosulfan I	195	170(80.5%)
	<i>p,p'</i> -DDE	246	248(69.6%)
	Dieldrin	263	279(71.9%)
27.6 ~ 29.5	Endrin	263	265(76.2%)
	Endosulfan II	195	170(73.4%)
	<i>p,p'</i> -DDD	235	165(48.4%)
29.6 ~ 38	Endrin aldehyde	345	250(73.0%)
	Endosulfan sulfate	272	229(67.7%)
	<i>p,p'</i> -DDT	235	165(41.1%)

表2、有機氯農藥之物理性質⁽¹⁵⁾

名稱	融點(°C)	蒸氣壓 (mmHg×10 ⁻⁶)	溶解度	
			水(ppm)	有機溶劑
Aldrin	104-104.5	6.0	0.01-0.2	S most org. solv.
α-BHC	159-160	25.0	1.63	S φ,C
β-BHC	312	0.28	0.70	S φ,C
γ-BHC	112.9	9.4-45.0	7.3-10.0	S A, φ,C
(lindane)	106-108	10.0	0.006-	S most org. solv.
α-chlordane	103-105	—	0.009	S most org. solv.
γ-chlordane	112	1.0 at 30°C	—	S most org. solv.
p,p'-DDD	88-90	6.5 at 30°C	—	S most org. solv.
p,p'-DDE	73-75	5.5 at 30°C	—	S most org. solv.
o,p'-DDT	108.5	0.15	—	vs φ,C ; S H,R
p,p'-DDT	175-176	0.18	0.001-	S A, φ ; ss R
Dieldrin	108-110	0≤75°C	0.004	S most org. solv.
Endosulfan I	208-210	0≤75°C	0.1-0.25	S most org. solv.
Endosulfan II	>200 °	0.20	I	S most org. solv.
Endrin	dec.	10.9	I	S hot φ
HCB	226	300	0.23	S H,R
Heptachlor	95-96	—	i	S H,R
Heptachlor	157.5-159	<0.3	0.056	vs A;S φ,R
epoxide	350 ° dec.	low	0.350	S H,R
Kepone	89	6 at 50°C	2-4	S most org. solv.
p,p'-	485	—	0.1-0.25	S φ,M
Methoxychlor	60-61	0.2-0.4	i	S most org. solv.
Mirex	70-95		i	
Perthane			0.4	
Toxaphene				

【註】水溶解度和蒸氣壓決定於 20-25°C；i 表示不溶；S 表示會溶；vs 表示易溶；ss 表示微溶；φ 表示苯；C 表示氯仿；A 表示丙酮；H 表示乙醇；R 表示碳氫化合物；M 表示二氯甲烷

表3、有機氯農藥之毒性值⁽¹⁶⁾

有機氯農藥	經口 LD50 mg/kg	經皮膚 LD50 mg/kg
HCB	88-200	1000
α -BHC	-	-
γ -BHC	60-230	180-1000
β -BHC	-	-
Heptachlor	68	-
δ -BHC	-	-
Aldrin	38-67	98-200
Heptachlor epoxide	-	-
Endosulfan I	70	
p,p'-DDE	-	-
Dieldrin	46-63	52-117
Endrin	5-45	15-120
p,p'-DDD	-	-
Endosulfan II	70	
p,p'-DDT	113-118	2510
Endrin aldehyde	-	-
Endosulfan sulfate	-	-
Mirex	306-740	2000

表4、歷年來政府所禁用之農藥(17)

農藥名稱	英文名稱	禁止製造、加工、 輸入日期	禁止銷售、使用日期
有機水銀劑		60年10月25日	61年10月25日
安特靈	Endrin	60年 1月 1日	61年1月 1日
滴滴涕	DDT	62年 7月 1日	63年7月 1日
飛佈達	Heptachlor	64年 1月 1日	64年10月 1日
阿特靈	Aldrin	64年 1月 1日	64年10月 1日
地特靈	Dieldrin	64年 1月 1日	64年10月 1日
蟲必死	BHC	64年 1月 1日	64年10月 1日
福賜松(福氣松)	Phosvel	66年 6月 1日	67年6月 1日
二溴氯丙烷	DBCP	70年 1月 1日	72年1月 1日
護谷(護谷殺丹、護 得壯、甲拉護谷)	TOK	70年 1月 1日	72年1月 1日
克氣苯	Chlorobenzilate	71年 9月21日	72年9月21日
毒殺芬	Toxaphene	72年 7月19日	73年1月 9日
五氯酚鈉	PCP-Na	72年 7月19日	73年1月 9日
保無根	Pamcon	72年 7月19日	73年1月 9日
草敵克	DIC-4103	72年 7月19日	73年1月 9日
益必田	Ediden	72年 7月19日	73年1月 9日
必脫草	Herbit	72年 7月19日	73年1月 9日
二溴乙烷	EDB	73年 2月22日	74年2月 1日
靈丹	γ -BHC	73年 8月 7日	
蕉特靈	Lindane-C	73年 8月15日	74年2月 1日
抑芽素30%	MH-30	73年10月24日	74年5月 1日
達諾殺	Dinoseb	75年12月20日	75年12月20日
達得爛	Dyanap	75年12月20日	75年12月20日
氰乃淨	Cyanazine	76年 7月 9日	77年7月 7日
樂乃松	Fenchlorphos	76年 9月 2日	76年9月 2日
四氣丹(鋅銅四氣 丹、保粒四氣丹)	Captafol	76年10月22日	77年10月 1日
可氣丹	Chlordane	77年 5月30日	77年5月30日
*多氯聯苯	PCBs	77年 6月22日	

表5、修飾劑對於萃取率(%)之影響

	modifier	acetone ^a	methanol ^a	EA ^a	THF ^a
	free				
α -BHC	75	72	32	45	54
γ -BHC	78	75	37	58	62
β -BHC	89	82	76	94	87
Heptachlor	75	69	53	43	50
δ -BHC	82	75	74	90	84
Aldrin	69	63	62	53	59
Heptachlor epoxide	84	76	66	81	79
Endosulfan I	84	76	74	88	81
p,p'-DDE	81	73	91	107	96
Dieldrin	82	72	72	87	78
Endrin	91	83	88	97	91
p,p'-DDD	88	77	96	105	104
Endosulfan II	16	28	29	15	12
p,p'-DDT	93	83	95	99	101
Endrin aldehyde	27	39	12	13	11
Endosulfan sulfate	7	22	19	10	7

註：a 修飾劑添加量為0.1 mL

表6、樣品含水率

	甘草	白朮	茯苓	紅參
含水率 ^a %	8	8	12	8

註: ^a 適量物種在 100°C 烘乾 24 小時後所損失之重量

表7、壓力對於萃取回收率之影響

壓力	165 atm	200 atm	250 atm	300 atm	350 atm
密度(g/mL)	0.735	0.786	0.837	0.870	0.901
α -BHC	55	64	72	70	28
γ -BHC	57	71	78	79	34
β -BHC	73	96	98	94	45
Heptachlor	48	61	69	68	28
δ -BHC	54	72	72	74	38
Aldrin	70	64	68	69	21
Heptachlor epoxide	76	77	77	77	39
Endosulfan I	69	73	75	75	37
p,p'-DDE	66	59	57	55	25
Dieldrin	54	75	71	72	41
Endrin	30	63	61	66	37
p,p'-DDD	64	65	67	64	46
Endosulfan II	16	32	44	66	68
p,p'-DDT	55	59	54	57	38
Endrin aldehyde	21	10	20	26	31
Endosulfan sulfate	2	3	7	35	54

註：萃取溫度 50°C，靜態萃取時間 5 分鐘，動態萃取時間 15 分鐘。

表8、溫度對於萃取回收率之影響

溫度	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
密度(g/mL)	0.923	0.882	0.837	0.790	0.741
α -BHC	60	72	74	75	74
γ -BHC	56	67	75	73	83
β -BHC	94	107	112	114	152
Heptachlor	42	49	58	52	84
δ -BHC	50	61	69	63	77
Aldrin	65	71	78	79	84
Heptachlor epoxide	60	67	77	72	79
Endosulfan I	67	75	82	78	87
p,p'-DDE	74	81	80	81	83
Dieldrin	65	70	75	73	75
Endrin	27	31	39	37	71
p,p'-DDD	59	63	72	66	76
Endosulfan II	14	10	17	6	9
p,p'-DDT	39	41	43	38	70
Endrin aldehyde	14	14	19	15	24
Endosulfan sulfate	6	3	5	0	3

註：萃取壓力 250 atm，靜態萃取時間 5 分鐘，動態萃取時間 15 分鐘。

表9、靜態萃取時間對於萃取回收率之影響

	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min
α -BHC	54	69	69	68	53
γ -BHC	59	74	76	73	62
β -BHC	103	123	126	121	98
Heptachlor	46	58	62	56	44
δ -BHC	46	56	65	66	56
Aldrin	55	68	71	65	53
Heptachlor epoxide	64	81	83	77	69
Endosulfan I	64	72	77	76	68
<i>p,p'</i> -DDE	63	78	80	74	58
Dieldrin	64	33	52	51	55
Endrin	27	8	17	22	19
<i>p,p'</i> -DDD	69	77	84	79	70
Endosulfan II	15	0	10	2	7
<i>p,p'</i> -DDT	45	50	52	59	42
Endrin aldehyde	15	5	12	8	12
Endosulfan sulfate	6	0	4	1	3

註：萃取壓力 250 atm，萃取溫度 50°C，動態萃取時間 15 分鐘。

表10、動態萃取時間對於萃取回收率之影響

	5min	10 min	15 min	20 min	25 min
α -BHC	65	64	64	71	62
γ -BHC	67	74	74	83	73
β -BHC	98	118	117	135	120
Heptachlor	70	66	60	66	63
δ -BHC	16	48	60	67	62
Aldrin	72	66	65	74	67
Heptachlor epoxide	53	79	80	89	84
Endosulfan I	43	72	81	90	85
p,p'-DDE	77	77	74	81	80
Dieldrin	13	38	65	87	83
Endrin	4	12	19	36	35
p,p'-DDD	55	78	77	82	80
Endosulfan II	0	8	0	8	11
p,p'-DDT	31	53	51	50	49
Endrin aldehyde	23	8	10	19	20
Endosulfan sulfate	0	3	0	0	2

註：萃取壓力 250 atm，萃取溫度 50 °C，靜態萃取時間 5 分鐘。

表 11、吸附劑(Florisil)量對於萃取回收率之影響

	0 g	2 g	3g	4 g
α -BHC	80	70	66	64
γ -BHC	81	76	75	77
β -BHC	114	76	72	76
Heptachlor	78	74	63	59
δ -BHC	69	56	55	59
Aldrin	77	75	63	61
Heptachlor epoxide	93	83	81	85
Endosulfan I	83	84	82	85
p,p'-DDE	78	80	72	77
Dieldrin	82	81	75	55
Endrin	40	28	16	9
p,p'-DDD	78	77	72	77
Endosulfan II	90	26	11	0
p,p'-DDT	47	48	40	47
Endrin aldehyde	57	43	26	7
Endosulfan sulfate	70	10	5	0

註：萃取壓力 250atm，萃取溫度 50 °C，靜態萃取時間 5 分鐘，動態萃取時間 20 分鐘。

表12、添加方式對於萃取回收率之影響

	點滴添加法		漿混添加法	
	mean	SD	mean	SD
HCB	99	8	88	6
α -BHC	78	10	77	8
γ -BHC	84	9	78	11
β -BHC	127	10	69	13
Heptachlor	67	8	61	11
δ -BHC	88	4	75	12
Aldrin	84	9	82	6
Hr epoxide	97	7	85	10
Endosulfan I	97	6	85	9
p,p'-DDE	93	11	71	11
Dieldrin	90	2	76	9
Endrin	94	0	77	10
p,p'-DDD	89	6	69	11
Endosulfan II	17	0	10	1
p,p'-DDT	70	6	49	10
En aldehyde	14	1	9	1
Efan sulfate	10	0	7	1

註：萃取壓力 250 atm，萃取溫度 50 °C，靜態萃取時間 5 分鐘，動態萃取時間 20 分鐘。

表 13、16種有機氯農藥的感應因子及線性迴歸值

有機氯農藥	感應因子	R ²
α -BHC	3.345	0.998
γ -BHC	2.880	0.998
β -BHC	0.976	0.997
Heptachlor	2.597	0.998
δ -BHC	2.647	0.999
Aldrin	2.440	0.997
Heptachlor epoxide	2.033	0.998
Endosulfan I	1.838	0.998
p,p'-DDE	1.903	0.999
Dieldrin	1.924	0.999
Endrin	1.457	0.998
p,p'-DDD	1.430	0.999
Endosulfan II	1.582	0.999
p,p'-DDT	1.449	1.000
	1.250	0.988
Endrin aldehyde		
	1.341	0.999
Endosulfan sulfate		

表14、儀器偵測極限值與方法偵測極限添加之濃度

	儀器偵測極限(ppb)	方法偵測極限添加之 濃度(ppb)
α -BHC	0.75	3.75
γ -BHC	0.50	2.50
β -BHC	1.00	5.00
Heptachlor	0.40	2.00
δ -BHC	1.00	5.00
Aldrin	0.75	3.75
Heptachlor epoxide	0.40	2.00
Endosulfan I	0.40	2.00
<i>p,p'</i> -DDE	0.50	2.50
Dieldrin	0.50	2.50
Endrin	1.50	7.50
<i>p,p'</i> -DDD	1.50	7.50
Endosulfan II	12.00	60.00
<i>p,p'</i> -DDT	1.50	7.50
Endrin aldehyde	15.00	75.00
Endosulfan sulfate	12.00	60.00

註：方法偵測極限添加之濃度為儀器偵測極限之五倍。

表15、方法偵測極限

	測得之濃度值(ppb)							mean	SD	MDL	添加之 濃度
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]				
α -BHC	2.1	2.0	1.5	2.0	2.3	2.2	1.8	2.0	0.3	0.8	3.75
γ -BHC	1.2	1.2	1.6	2.0	1.4	1.3	1.1	1.4	0.3	0.9	2.50
β -BHC	4.0	4.3	5.3	6.2	5.1	4.7	4.2	4.8	0.8	2.3	5.00
Heptachlor	4.0	3.5	2.6	3.5	3.9	3.8	3.4	3.5	0.4	1.3	2.00
δ -BHC	3.6	3.7	3.9	5.0	5.2	4.4	4.4	4.3	0.6	1.9	5.00
Aldrin	4.0	7.5	3.1	7.0	6.5	3.5	6.3	5.4	1.8	5.5	3.75
Heptachlor epoxide	1.1	1.2	1.2	1.3	1.6	1.1	2.0	1.3	0.3	1.0	2.00
Endosulfan I	1.5	1.2	1.5	1.4	1.3	1.3	0.9	1.3	0.2	0.6	2.00
p,p'-DDE	3.1	2.2	2.0	1.9	2.3	2.4	2.2	2.3	0.4	1.1	2.50
Dieldrin	2.1	2.0	2.2	1.7	1.8	1.8	1.2	1.8	0.3	0.9	2.50
Endrin	2.9	2.5	3.3	2.1	1.9	2.2	1.0	2.3	0.8	2.3	7.50
p,p'-DDD	14.4	10.3	11.5	11.1	11.9	12.1	10.8	11.7	1.3	4.0	7.50
Endosulfan II	0.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	a	a	60.00
p,p'-DDT	11.9	7.6	9.0	7.9	7.7	7.5	7.2	8.4	1.6	4.9	7.50
Endrin aldehyde	10.5	8.4	2.6	8.0	9.1	10.8	4.3	7.7	a	a	75.00
Endosulfan sulfate	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.1	a	a	60.00

註：1、萃取壓力 250 atm，萃取溫度 50 °C，靜態萃取時間 5 分鐘，動態萃取時間 20 分鐘。2、“a”為本方法不適用者

表16、精密度及準確度

重覆次數 ^b NO.(回收率 %)	1	2	3	4	5	mean	SD	準確度 ^c (%)	精密度 ^d (RSD,%)
α -BHC	95	92	81	93	100	92	7	78-106	8
γ -BHC	104	101	91	102	104	101	5	91-111	5
β -BHC	131	168	88	102	119	121	31	59-183	25
Heptachlor	93	83	84	98	100	92	8	76-108	9
δ -BHC	96	86	76	75	109	88	15	58-118	16
Aldrin	91	95	85	100	92	92	5	82-102	6
Heptachlor epoxide	103	110	101	110	112	107	5	97-117	5
Endosulfan I	100	103	102	112	112	106	6	94-118	6
p,p'-DDE	76	106	96	107	108	99	14	71-127	14
Dieldrin	95	69	98	107	109	96	16	64-128	17
Endrin	81	90	117	103	121	102	17	68-136	16
p,p'-DDD	89	112	98	103	118	104	11	82-112	11
Endosulfan II	58	13	32	35	22	32	17	a	53
p,p'-DDT	72	70	59	64	125	78	27	24-112	34
Endrin aldehyde	27	16	30	57	37	33	15	a	46
Endosulfan sulfate	9	5	15	14	10	11	4	a	38

註：1.萃取壓力 250 atm，萃取溫度 50 °C，靜態萃取時間 5 分鐘，
動態萃取時間 20 分鐘，10 mL 萃取槽

2. a 為本方法不適用者

3. b 萃取回收率(%) = 萃取所得濃度 * 100 % ÷ 添加濃度(75 ppb)

4. c 準確度(%) = (平均值 ± 2 倍標準偏差) * 100 %

5 d 精密度(%) = (標準偏差 ÷ 平均值) * 100%

表17、添加試驗(濃度單位，ppb)

樣品	殘餘農藥種類	添加濃度	添加所得濃度	真正濃度	添加回收率(%)	MDL
白芍	γ -BHC	25	29	7	87	0.9
	β -BHC	250	442	176	106	2.3
	Aldrin	75	77	45	43	5.5

表18、重覆試驗(濃度單位，ppb)

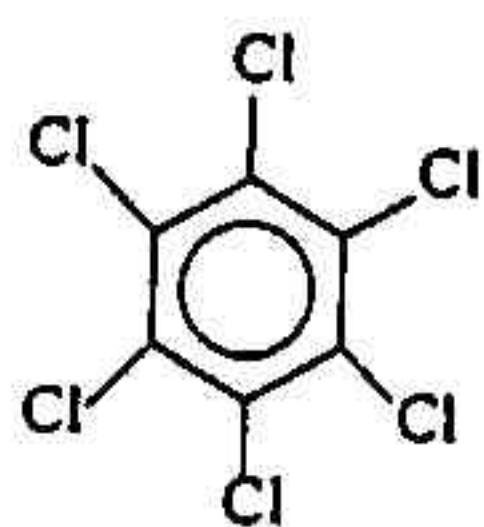
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	mean	SD	precision (%)
α -BHC	430	359	438	367	365	392	39	10
β -BHC	601	514	625	545	529	563	48	9
γ -BHC	207	191	212	189	192	198	11	5
δ -BHC	176	122	164	134	132	146	23	16

表19、中藥材中殘留有機氯農藥的分析結果(濃度單位，ppb)

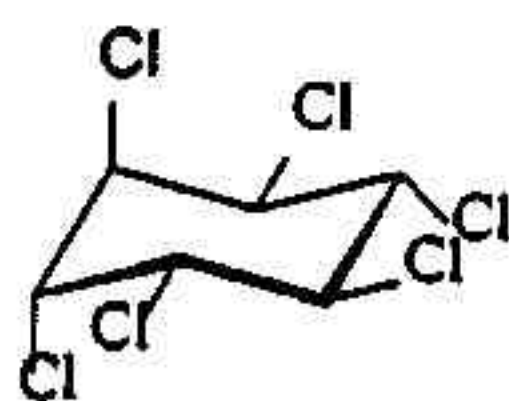
	白芍	澤瀉	白朮	川芎	紅參
α -BHC	ND	ND	ND	17	392 ^b
γ -BHC	7	0.3 ^a	17	ND	317 ^b
β -BHC	176 ^b	ND	23 ^b	19	373 ^b
Heptachlor	ND	ND	16	ND	ND
δ -BHC	ND	ND	26	ND	109 ^b
Aldrin	45 ^b	12	ND	26	ND
Hr epoxide	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan I	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND
En aldehyde	ND	ND	ND	ND	ND
Efan sulfate	ND	ND	ND	ND	ND

註：1、“a”表低於方法偵測極限。2、“b”表經過 GC/MS 確認。

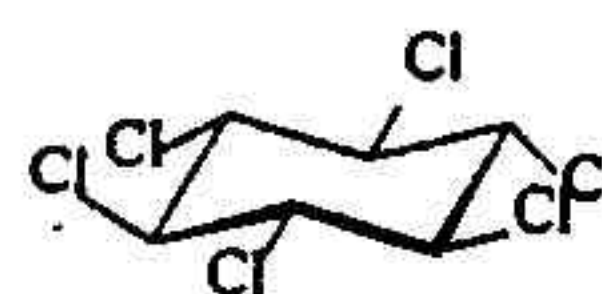
3、“ND”表 not detected



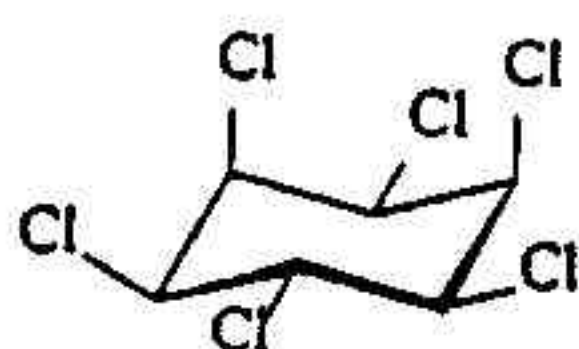
Hexachlorobenzene



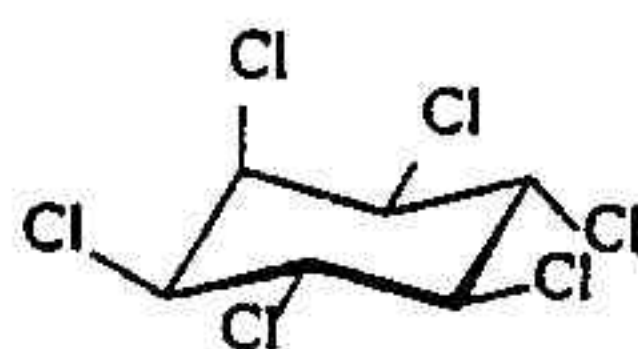
α -BHC



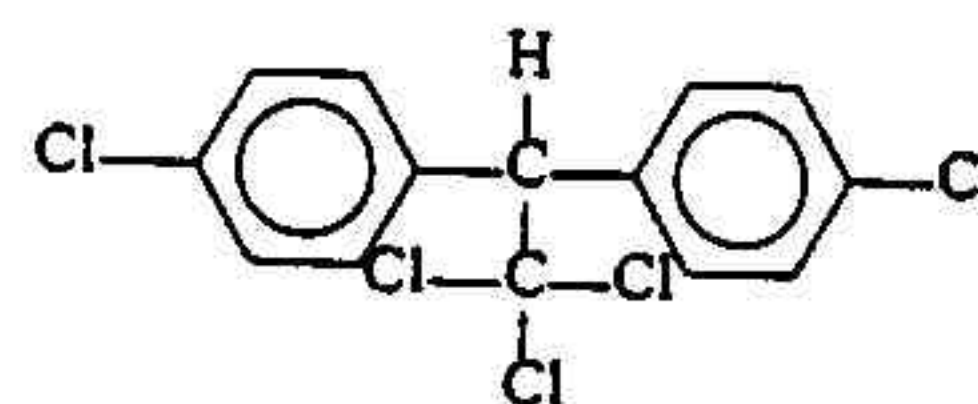
β -BHC



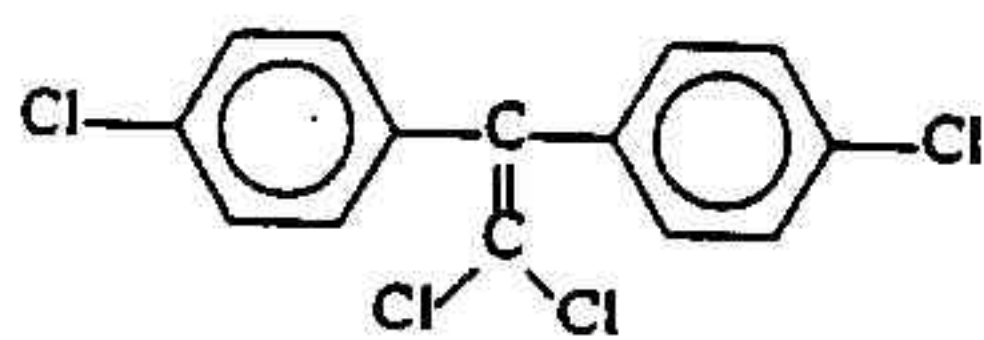
γ -BHC



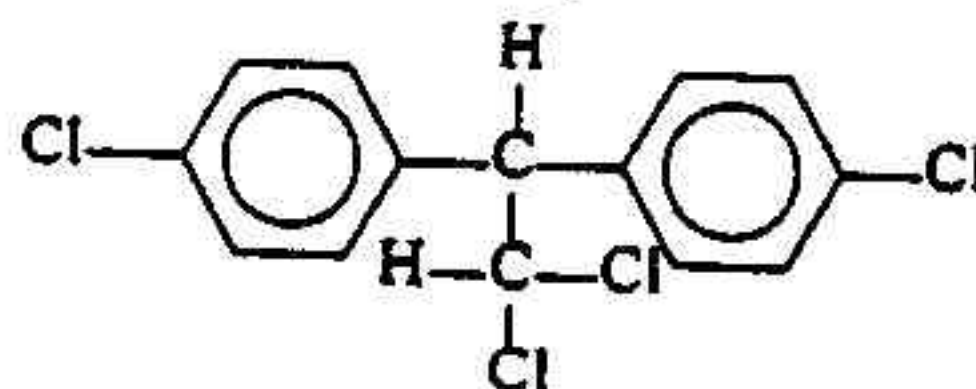
δ -BHC



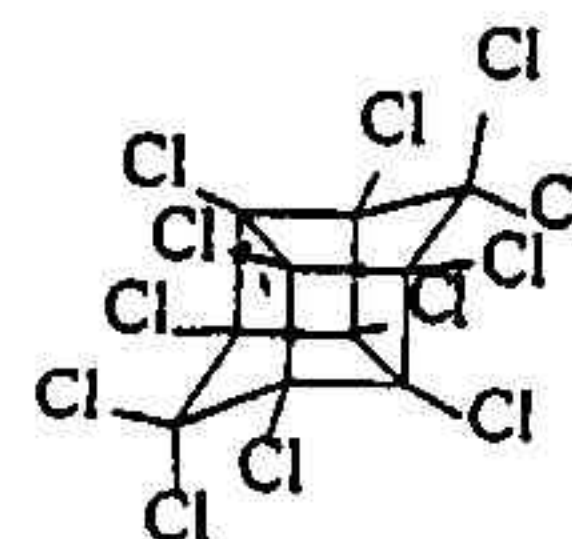
4,4'-DDT



4,4'-DDE

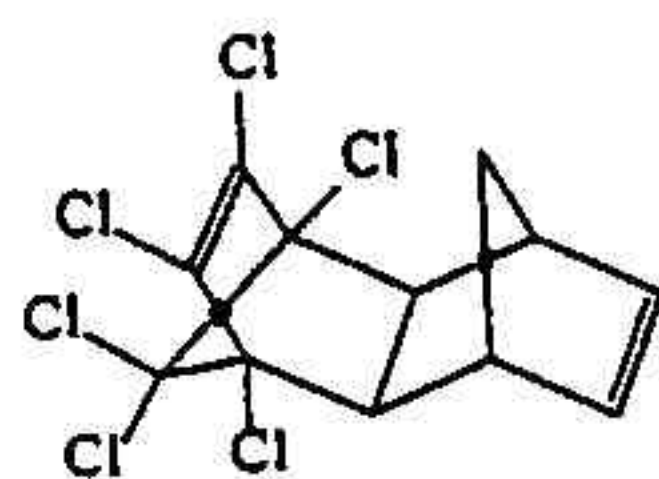


4,4'-DDD

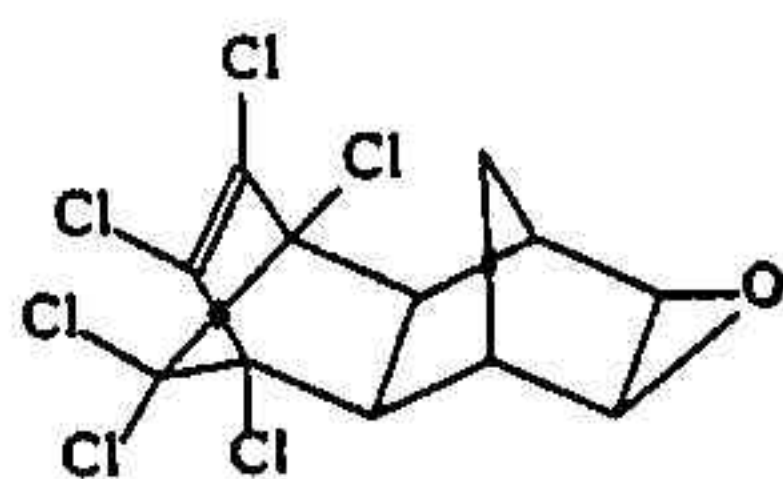


Mirex

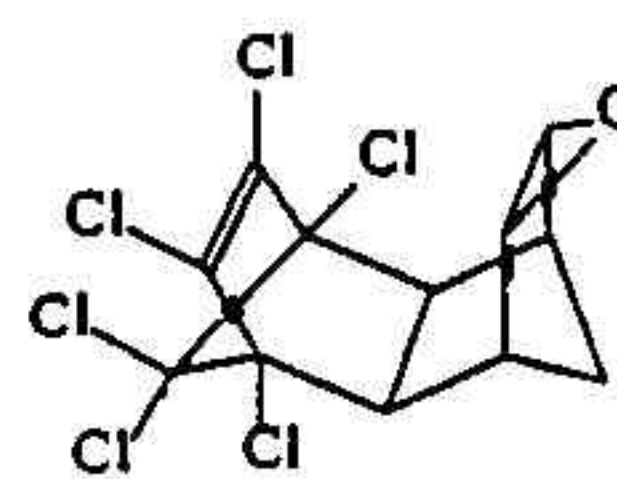
圖1：16種有機氯農藥待測物及內標準品HCB，Mirex之化學結構圖。



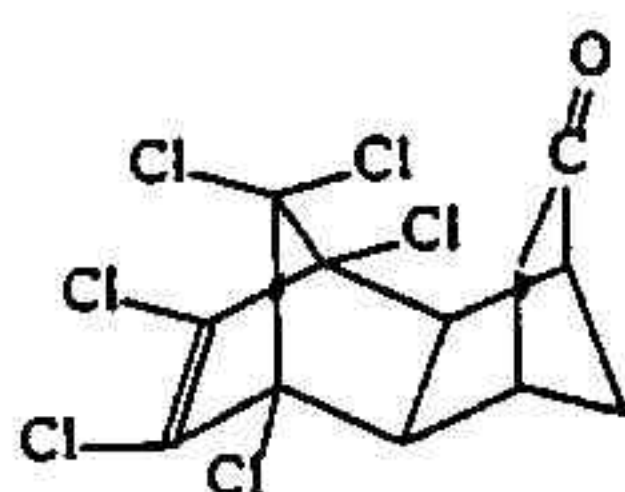
Aldrin



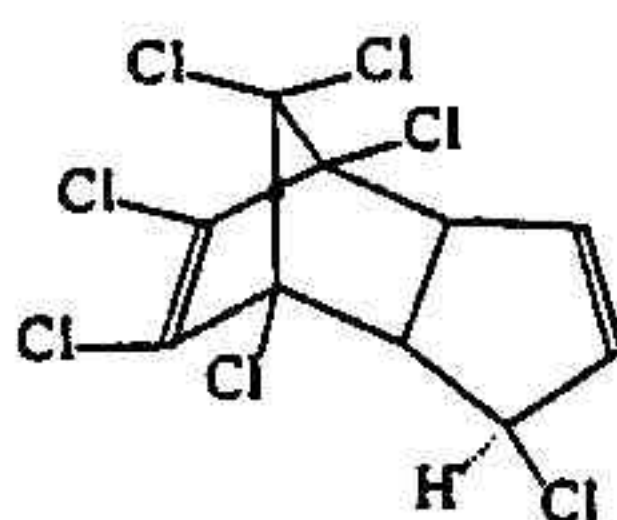
Dieldrin



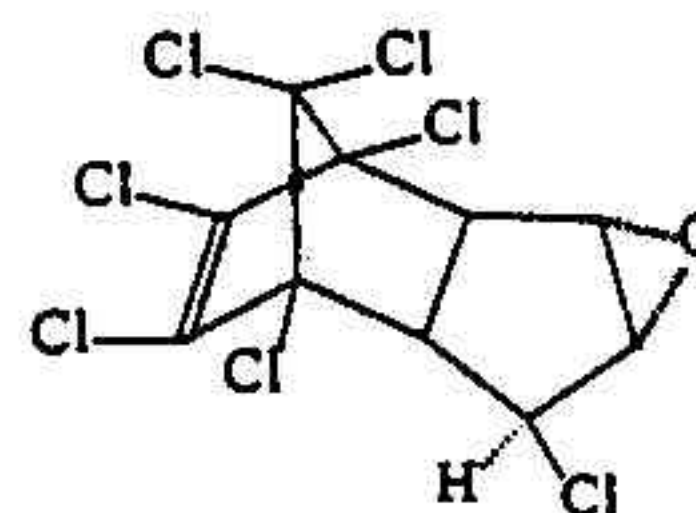
Endrin



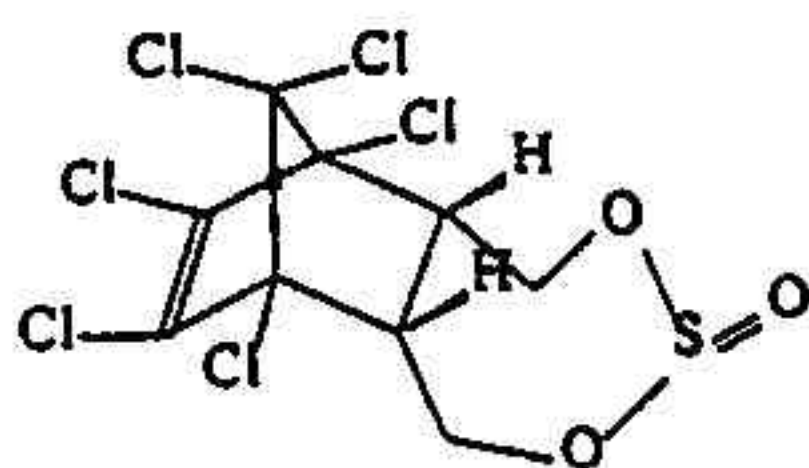
Endrin Aldehyde



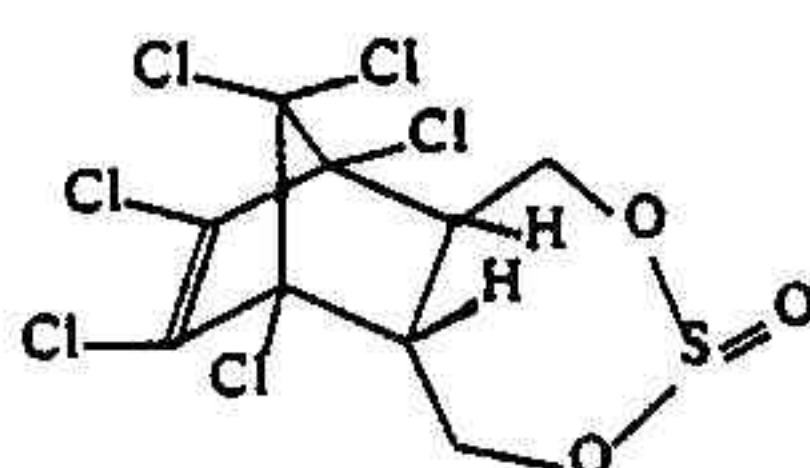
Heptachlor



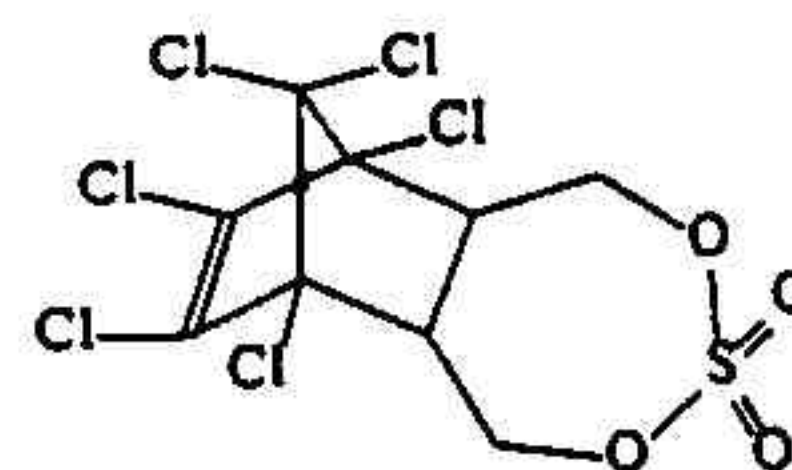
Heptachlor epoxide



Endosulfan I



Endosulfan II



Endosulfan sulfate

圖1：16種有機氯農藥待測物及內標準品HCB，Mirex之化學結構圖
(續)。

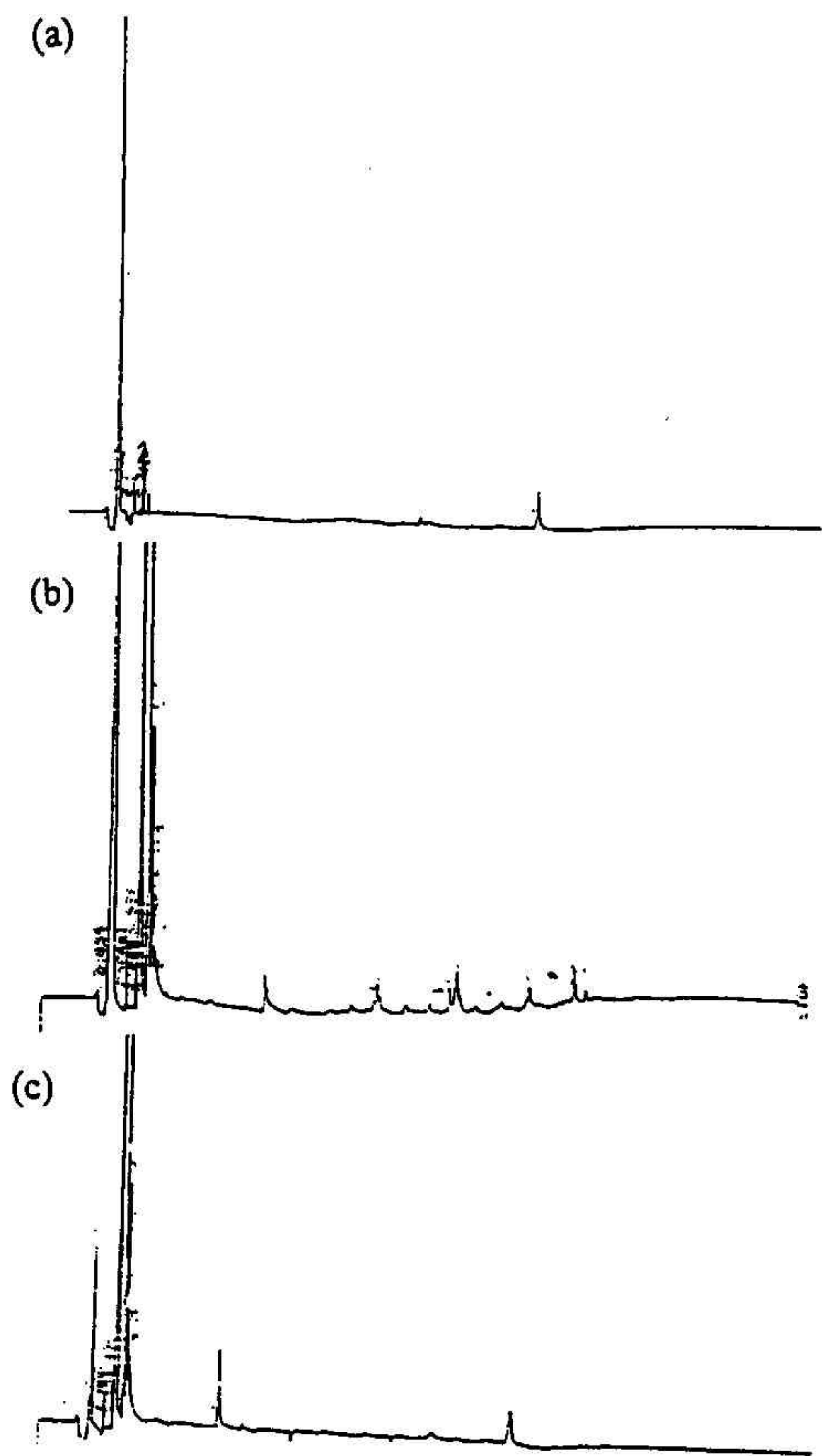


圖2：(a)為系統空白層析圖；(b)為未填充矽酸鎂之空白甘草層析圖；
(c)為填充2 g矽酸鎂之空白甘草層析圖。

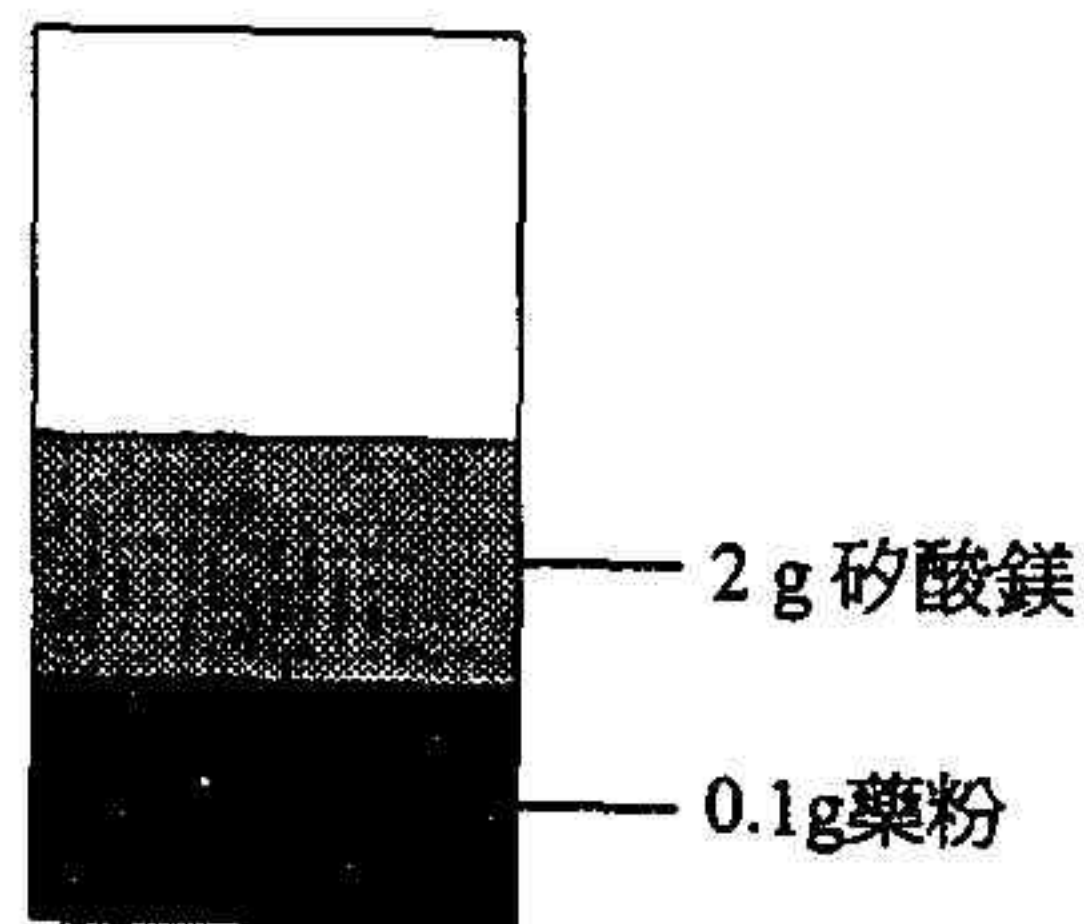


圖3：萃取槽填充方式示意圖。

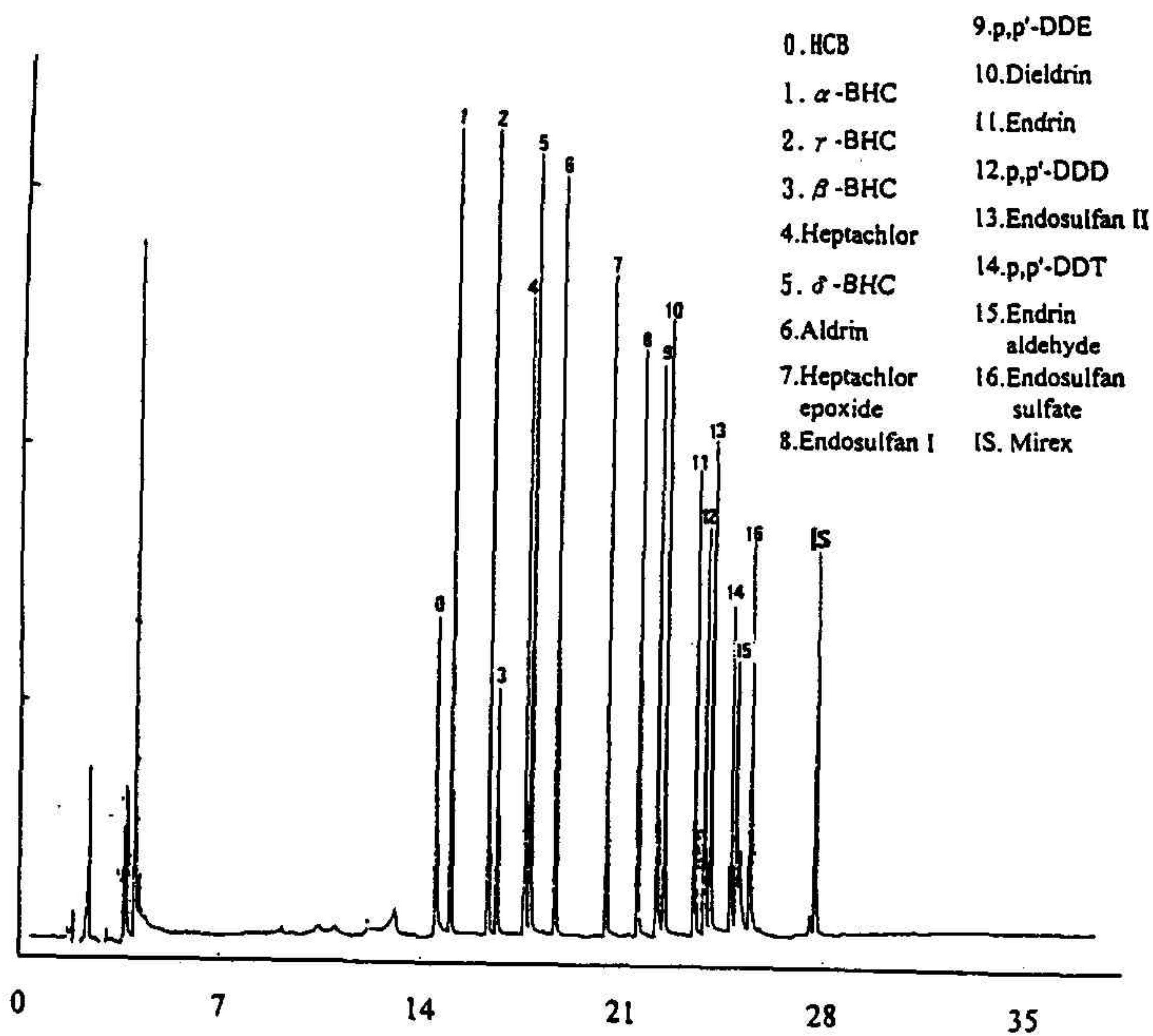


圖4：16種有機氯農藥標準品(含內標準品HCB，Mirex)之GC-ECD層析圖。

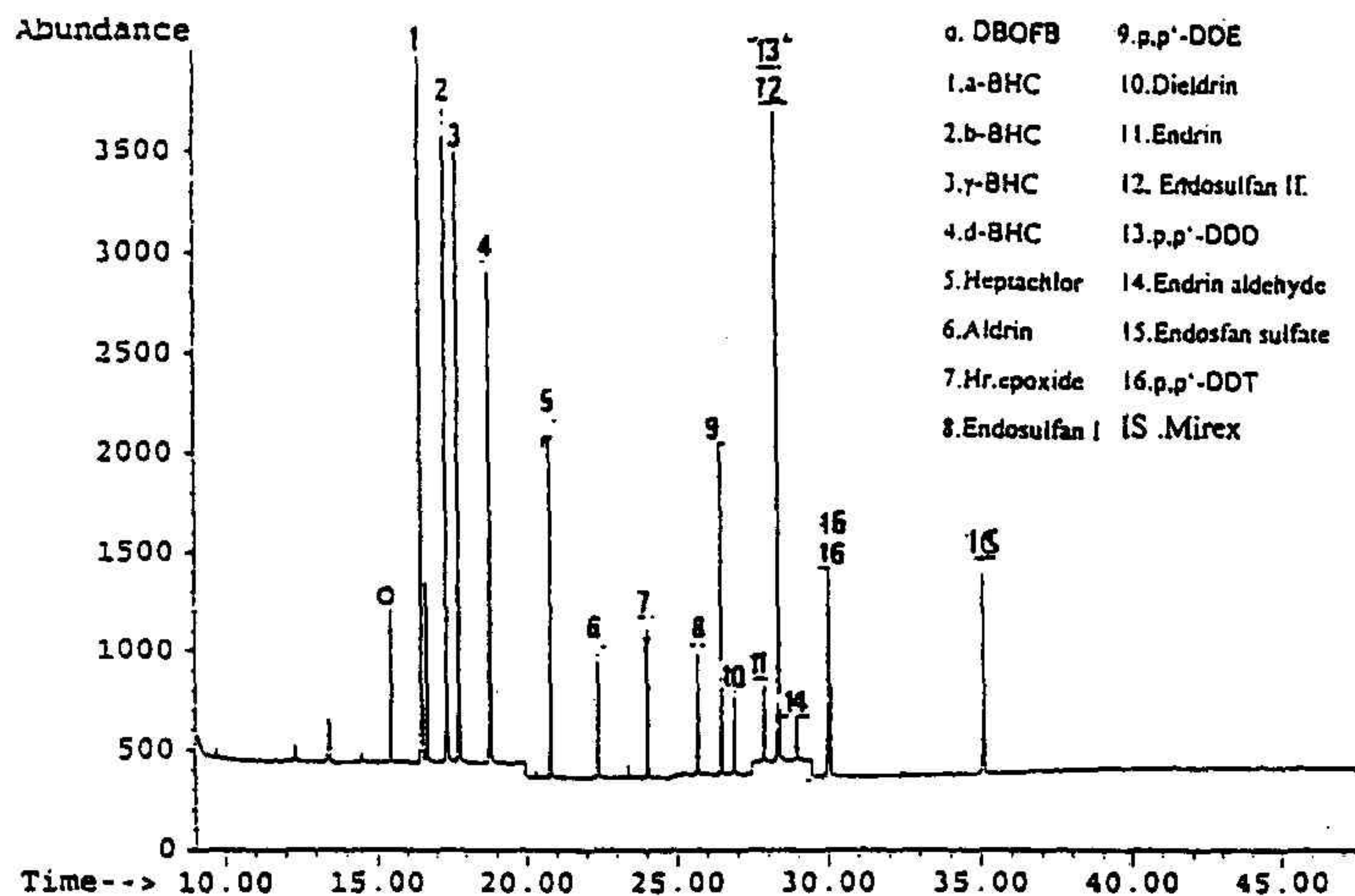


圖5：16種有機氯農藥標準品(含內標準品HCB，Mirex)之GC-MS總離子層析圖。

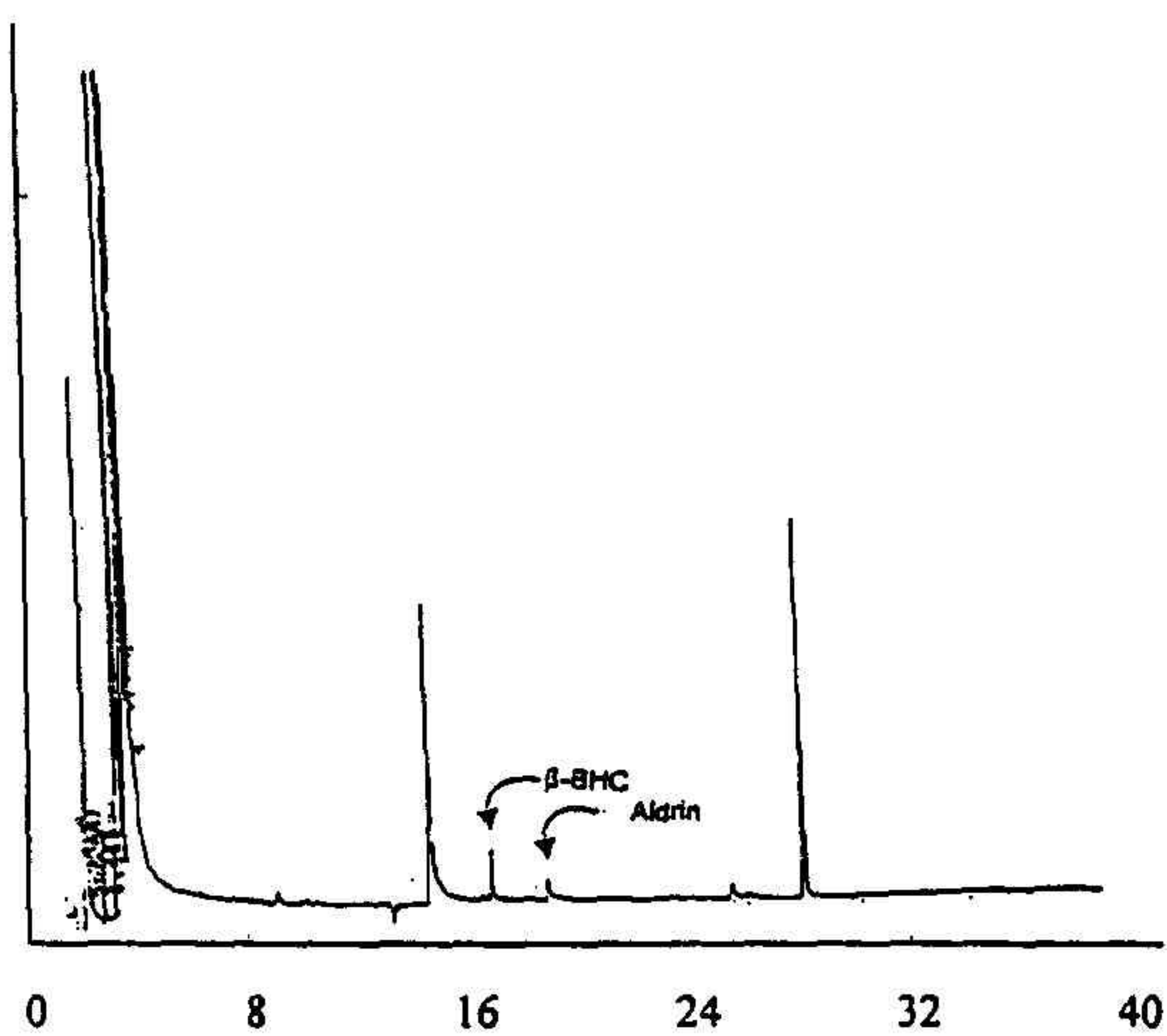


圖6：白芍之GC-ECD層析圖。

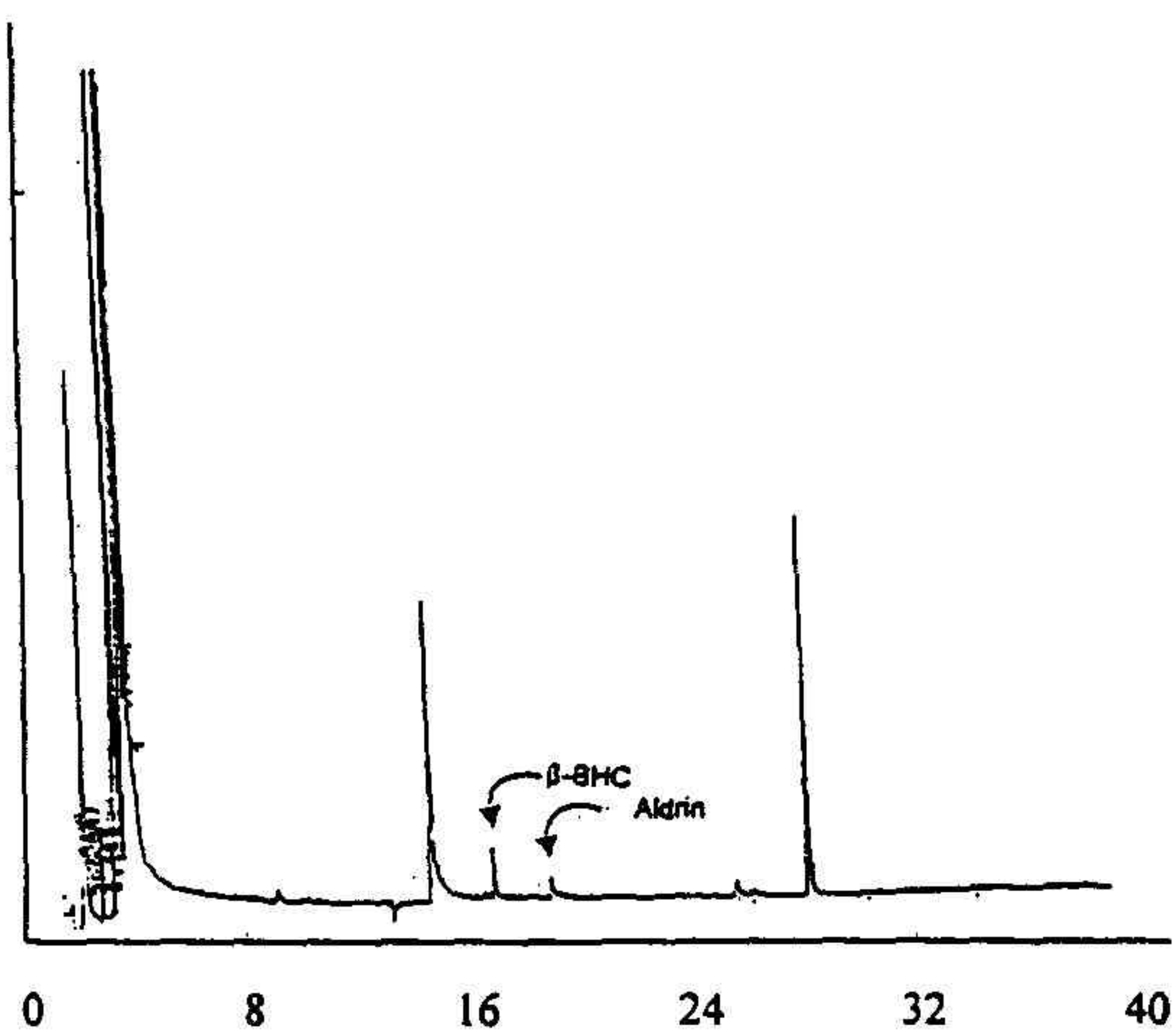


圖7：白芍添加試驗所得之GC-ECD層析圖。

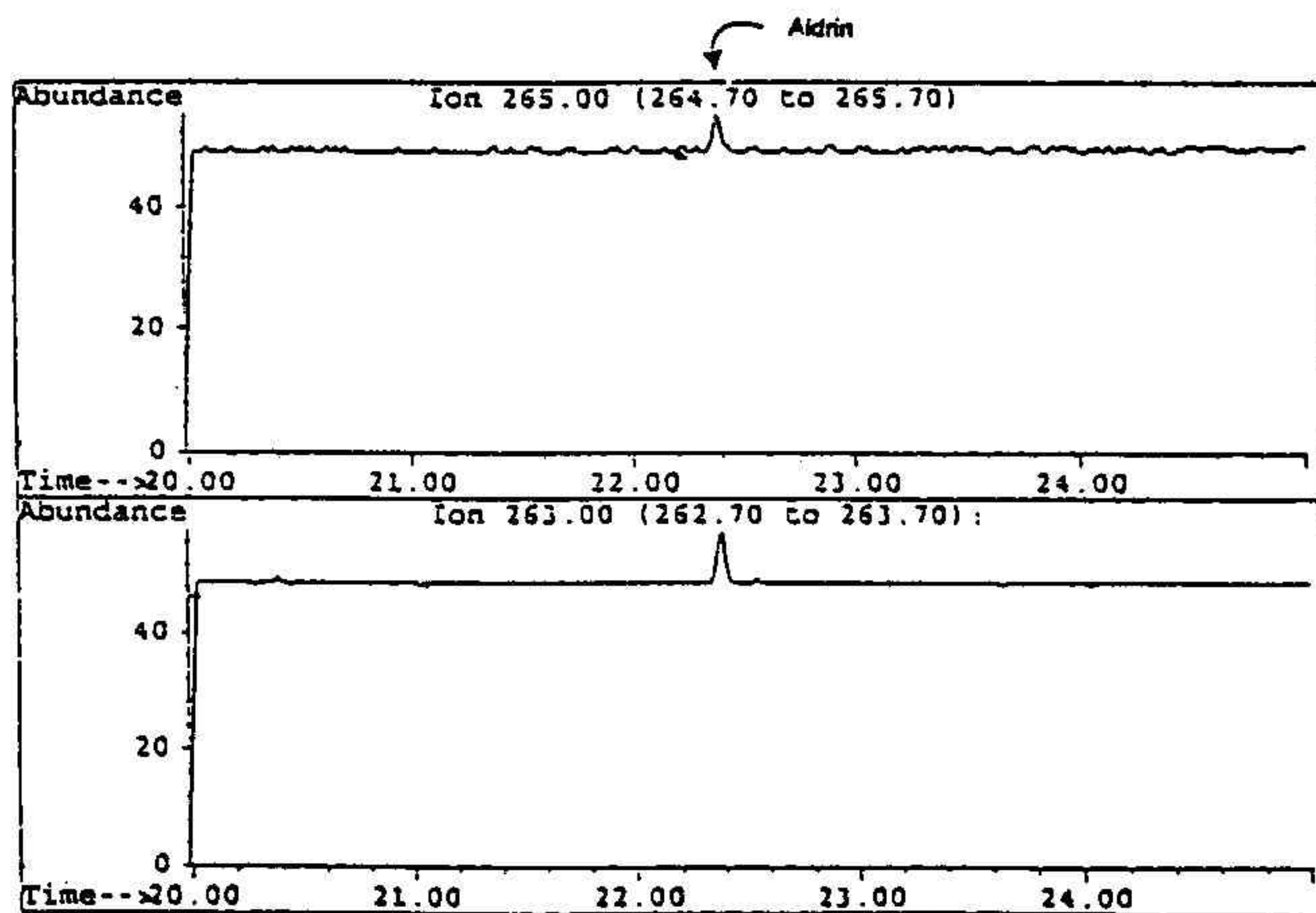
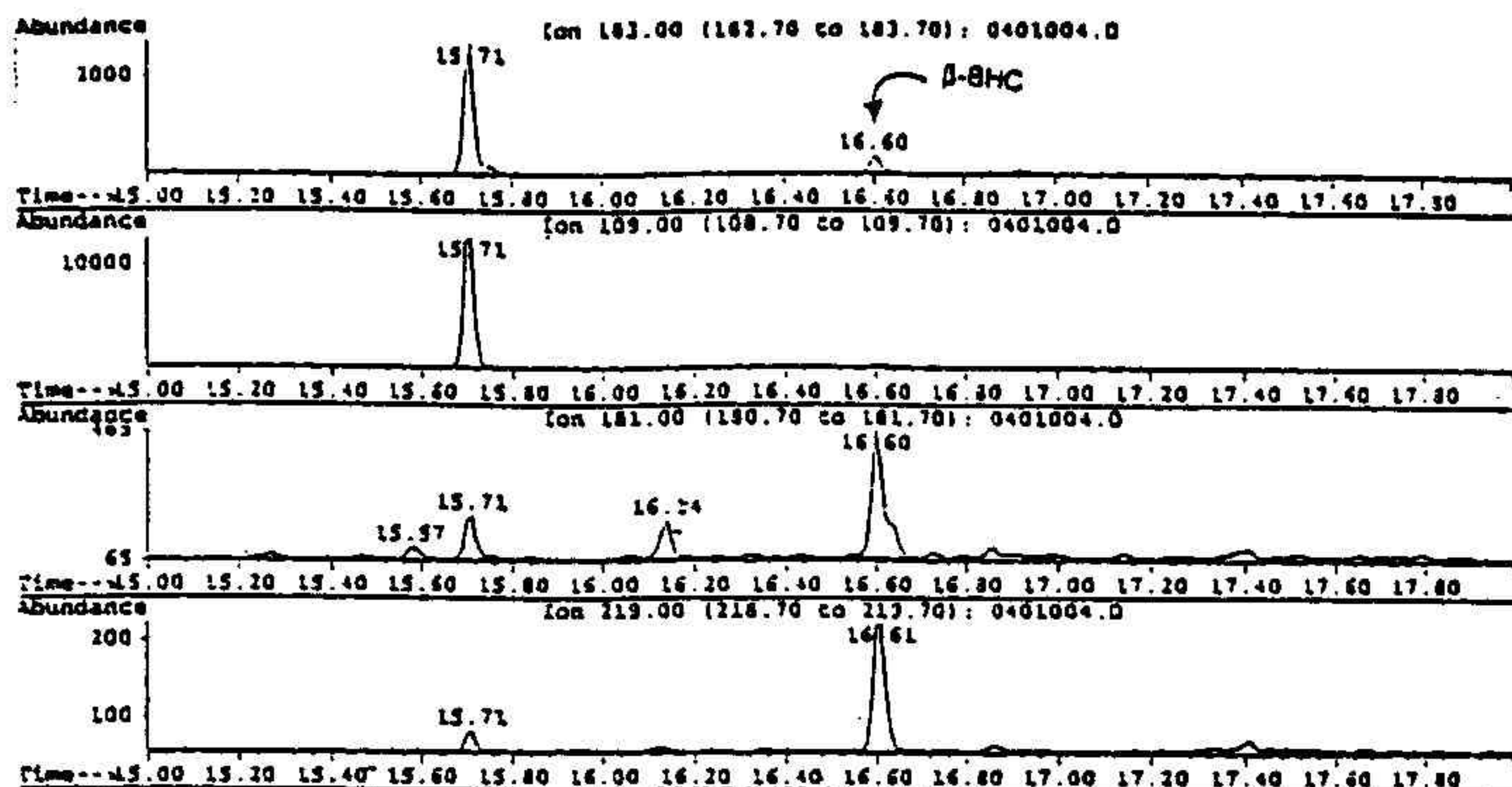


圖8：白芍之GC/MS-SIM層析圖。

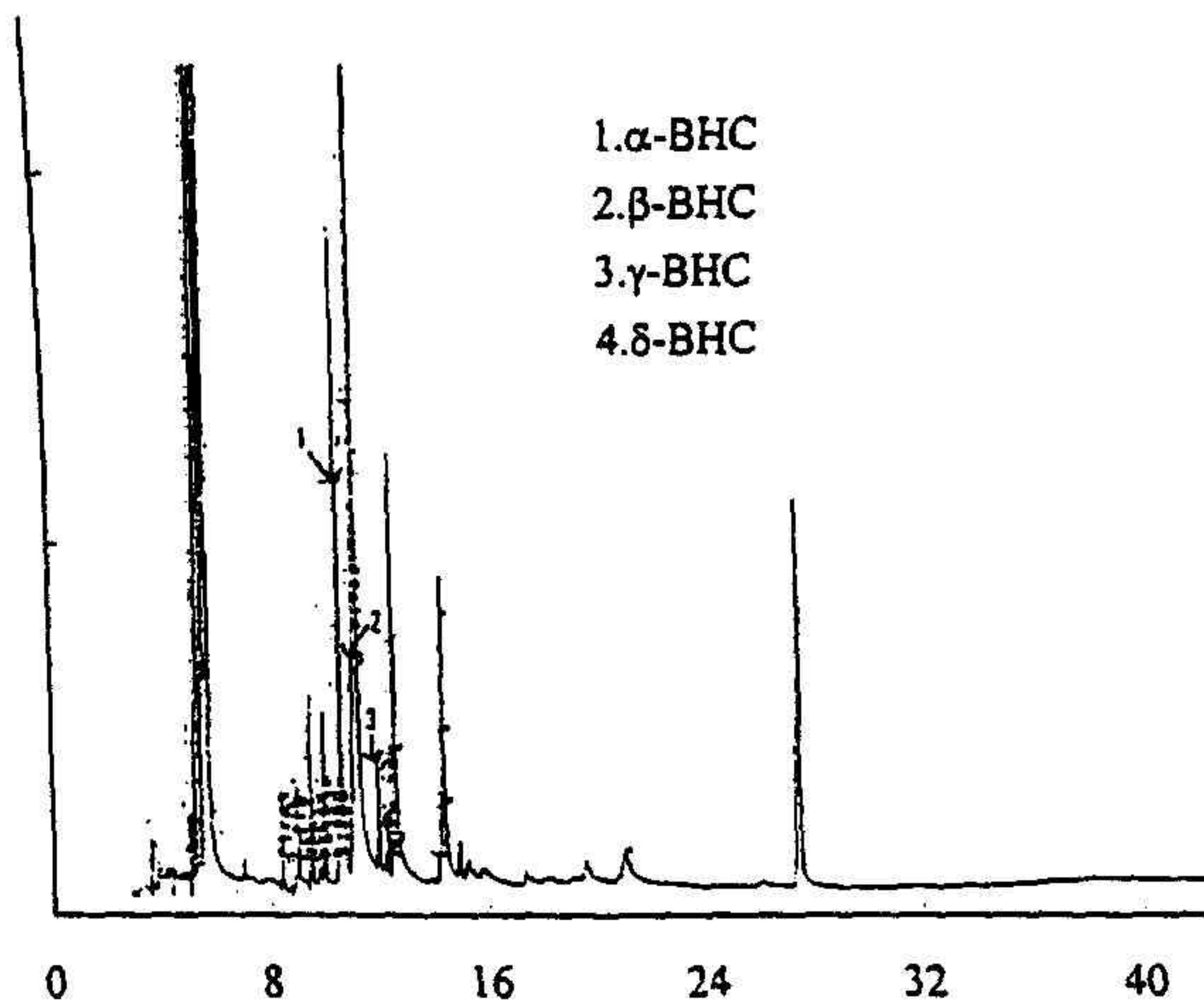


圖9：紅參之GC-ECD層析圖。

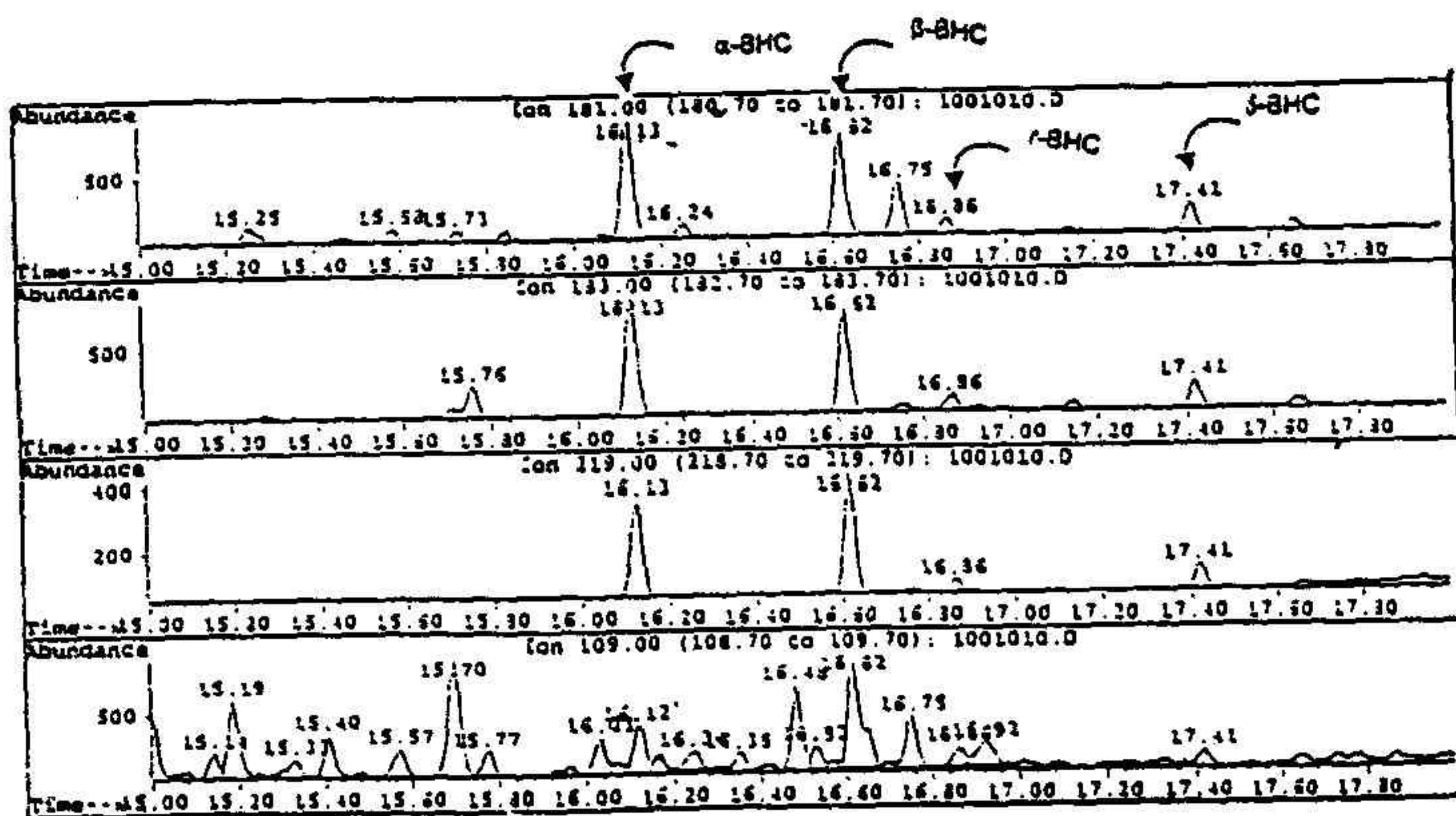


圖10：紅參之GC/MS-SIM層析圖。

圖10：紅參之GC/MS-SIM層析圖。

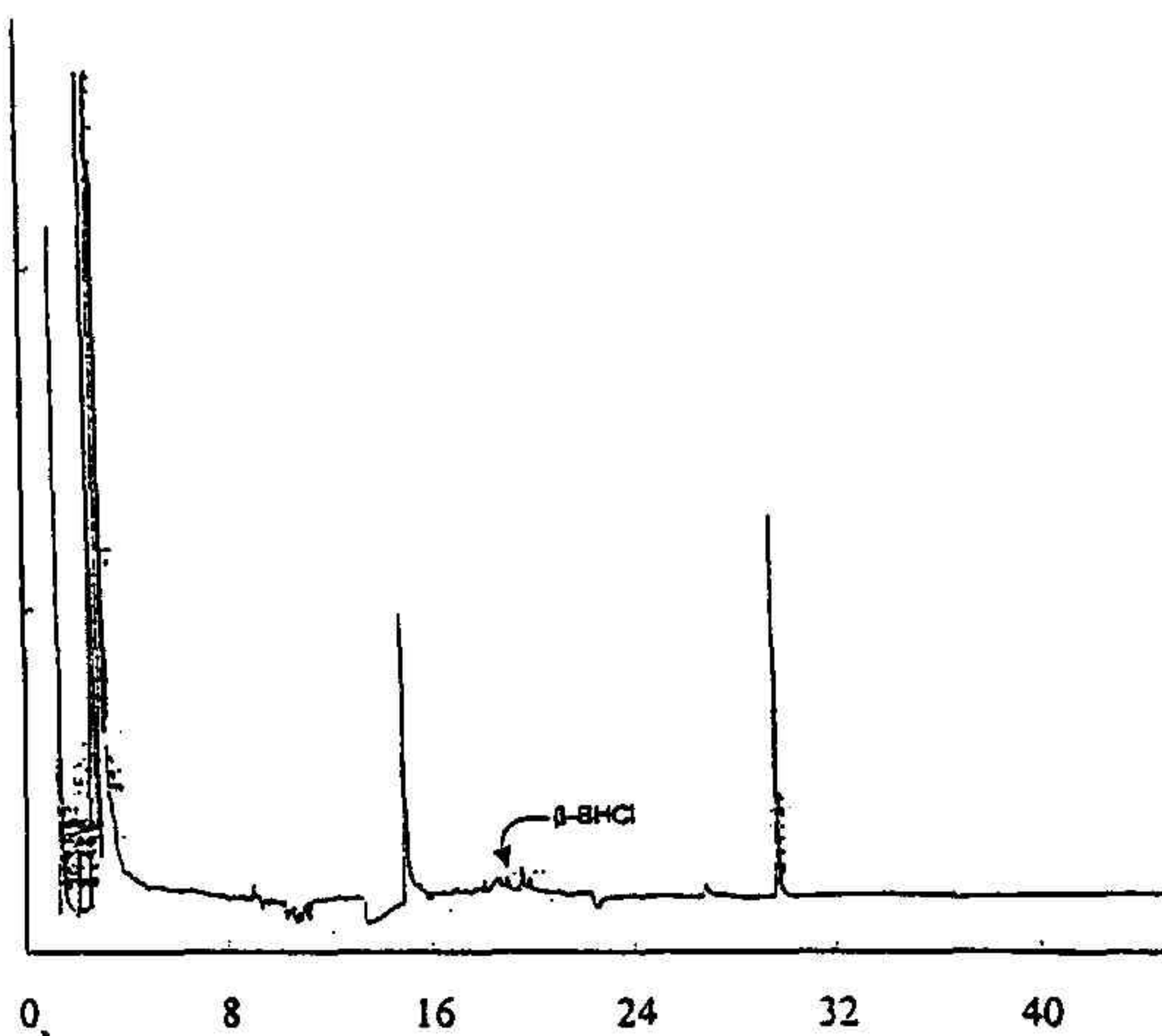


圖 11：白朮之 GC-ECD 層析圖。

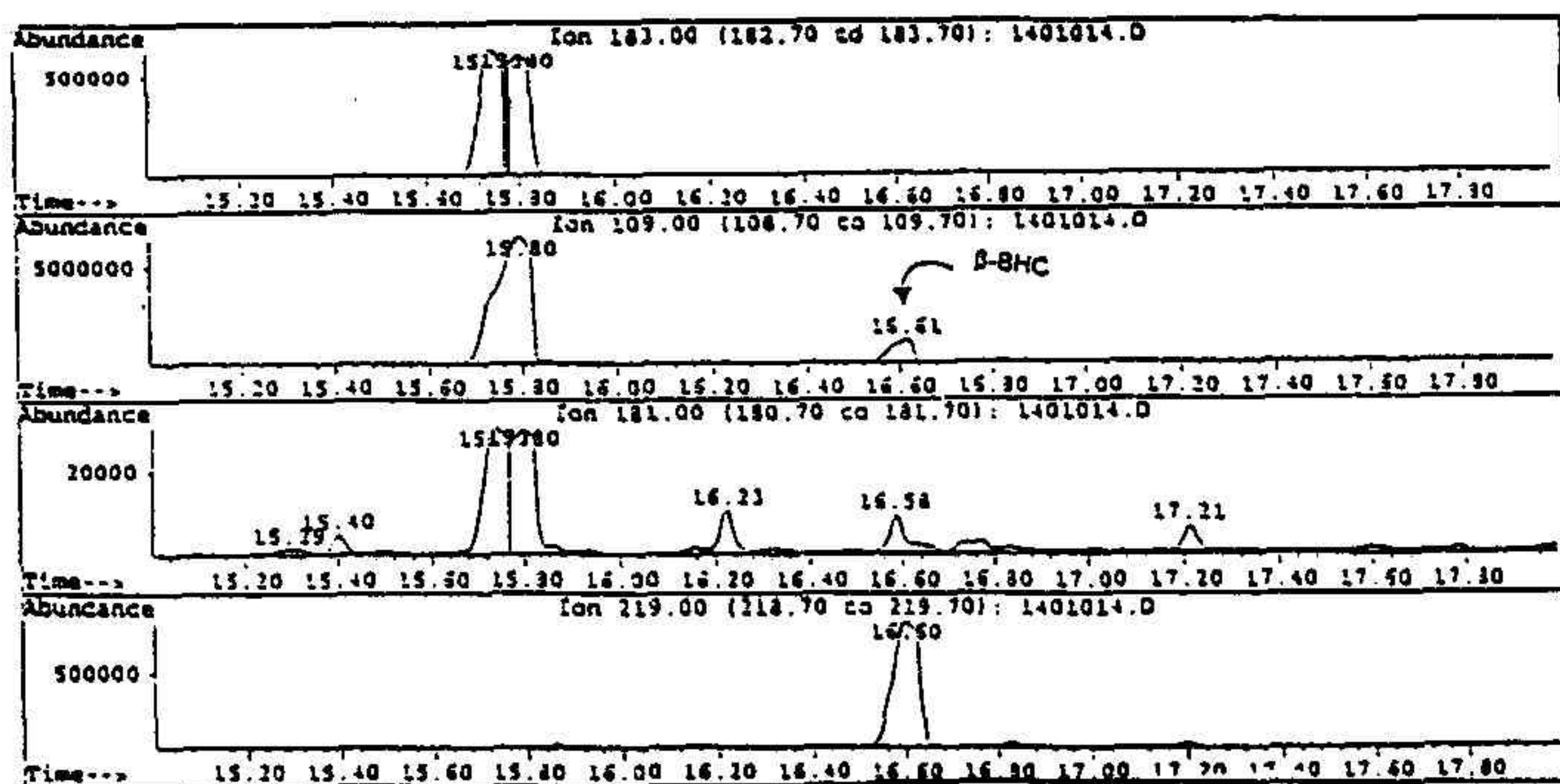


圖 12：白朮之 GC/MS-SIM 層析圖。