

壬基酚化合物在農田土壤中檢驗技術建立

蒲玠涵¹、徐慈鴻^{1*}

摘要

蒲玠涵、徐慈鴻。2017。壬基酚化合物在農田土壤中檢驗技術建立。臺灣農藥科學 2: 41-54。

壬基酚 (4-nonylphenol, 4-NPs) 為常見於環境下壬基苯酚聚乙氧基醇類 (NPnEO) 化合物降解而成之產物。壬基苯酚聚氧乙烯醇類化合物屬非離子型介面活性劑為工業常用的乳化劑，當其進入環境後易分解成壬基酚環境賀爾蒙干擾物質，殘留於環境中之壬基酚造成人體健康及環境之危害疑慮。本研究目的為建立農田土壤中的壬基酚 (4-nonylphenol, 4-NPs)、壬基苯酚單乙氧基醇 (nonylphenol monoethoxylate, NP1EO) 及壬基苯酚二乙氧基醇 (nonylphenol diethoxylate, NP2EO) 之檢測方法，以液相－液相 (丙酮及正己烷) 萃取後進行衍生化反應，並以氣相層析質譜儀進行檢測分析，4-NPs、NP1EO 及 NP2EO 的方法定量極限分別為 0.005 $\mu\text{g/g}$ 、0.005 $\mu\text{g/g}$ 及 0.010 $\mu\text{g/g}$ 。萃取方法之 3 重複回收試驗，4-NPs、NP1EO 及 NP2EO 回收率達 78.0 ~ 82.2%、93.4 ~ 94.0% 及 106.7 ~ 120.2% 間，相對標準偏差 (relative standard deviation, RSD) 低於 10%。以建立之分析方法進行實際臺灣農田土壤樣品檢測，4-NPs、NP1EO 及 NP2EO 檢出濃度為 ND ~ 0.034 $\mu\text{g/g}$ 、0.008 ~ 0.084 $\mu\text{g/g}$ 及 ND ~ 0.138 $\mu\text{g/g}$ 。本研究建立之土壤中壬基酚檢測方法，可供未來執行臺灣農田環境中土壤之壬基酚含量檢測及評估之參考用。

關鍵詞：壬基酚、壬基苯酚單乙氧基醇、壬基苯酚二乙氧基醇、環境賀爾蒙、氣相層析質譜儀

接受日期：2017 年 5 月 16 日

* 通訊作者。Email: ths@tactri.gov.tw

¹ 臺中市 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

緒言

烷基酚聚乙氧基醇類 (alkylphenol ethoxylates, APEOs) 為廣泛應用於工業 (包括紡織、塑膠、金屬、農藥等工業製程) 製成調配使用之非離子型界面活性劑 (nonionic surfactants), 具有良好的浸透力、洗淨力、乳化及起泡能力, 被廣泛應用於民生用品清潔劑或工業上之洗滌劑中。APEOs 包括 2 大類, 分別為壬基酚聚乙氧基醇類 (nonylphenol ethoxylates, NPEOs) 和辛基酚聚乙氧基醇類 (octylphenol ethoxylates, OPEOs) 化合物, 而 NPEOs 占 APEOs 生產量之絕大比例。

壬基酚聚乙氧基醇類之界面活性劑於環境中經降解後形成短鏈壬基酚聚乙氧基醇類 (NPnEOs, $n = 1-3$) 及羧酸類化合物 (nonylphenol polyethoxy carboxylic acids, NPnECs, $n = 1-3$) 等, 再形成壬基酚類化合物 (4-nonylphenols, 4-NPs) 後即難以再降解。壬基酚 (4-NPs) 的親油端 (壬基基團) 擁有不同壬基支鏈的排列 (約有 550 種不同組合之異構物結構), 被降解後在環境中以異構物形式存在, 而不同的異構物化學結構因與動物天然雌性激素 (雌二醇, 17 β -Estradiol, EE2) 結構相似, 被證實屬於環境荷爾蒙物質 (environmental hormone) 之一, 會引起假性荷爾蒙之作用並干擾動物 (以哺乳類動物為主) 內分泌激素的調節機制, 使雄性動物雌性化, 繁衍能力下降⁽²⁰⁾。臺灣現今已將壬基酚列為第一類毒化物並禁用於生產家庭用清潔劑, 但仍可應用於工業製造, 如工業用的清潔劑、乳化劑、濕潤劑、分散劑及農藥成品。

NPEOs 界面活性劑於工業使用後會隨廢水排放至環境水域中, 目前國內針對河川及底泥中壬基酚含量已有相關研究, 研究顯示臺灣河川之壬基酚含量檢出率達 54.2%, 檢測濃度達 0.89 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ ^(1, 6), 且由於壬基酚具親脂性, 除水體外, 污水處理場的污泥及河川的底泥都可以檢測到高濃度的壬基酚, 環檢所 2000 年的調查顯示河川底泥的壬基酚濃度範圍高達 250 ~ 8,850 $\mu\text{g/kg}$ ⁽⁹⁾, 2010 年調查北中南等 5 條河川共 32 個底泥顯示壬基酚的含量範圍為 0.01 ~ 47.8 mg/kg d.w. , 平均含量仍較日本、美國及加拿大的分析結果高^(8, 10)。

農業操作過程中為防治病蟲害需噴施農藥, 而農藥施用後其成品含有之壬基酚聚乙氧基醇類 (nonylphenol ethoxylates, NPEOs) 皆會進入農業環境中, 進而造成環境危害之疑慮。國外曾有研究調查珠江流域周邊蔬菜田土壤及蔬菜中的 4-NPs 及壬基苯酚單乙氧基醇 (nonylphenol monoethoxylate, NP1EO) 的含量, 結果顯示在土壤中以 NP1EO 較 4-NPs 被檢測到的頻率高且濃度略高⁽¹³⁾。相對於河川水樣及底泥樣品中壬基酚含量的監測及評估, 目前對於國內農田土壤中壬基酚含量的監測則較缺少相關的研究探討。

目前國外針對壬基酚檢測方法主要針對河水、廢水及底泥等基質, 少部分萃取方法則包含土壤基質, 常用檢測方法包含液-液相萃取 (liquid-liquid extraction, LLE)、微波萃取法 (microwave-assisted extraction)、固相萃取 (solid-phase extraction, SPE)、索氏萃取 (Soxhlet-extraction) 等, 並以液態層析

串聯質譜儀 (liquid chromatography tandem-mass spectrometry, LC-MS/MS) 或氣相層析質譜儀 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析^(12, 14, 15, 16, 17, 18)。目前國內針對水中壬基酚檢測亦已建立並公告壬基酚於水樣之檢測方法⁽⁵⁾，唯針對土壤檢測國內尚無檢測方法亦較少相關研究。本研究報告目的為建立土壤中壬基酚 (4-NPs)、壬基苯酚單乙氧基醇 (nonylphenol monoethoxylate, NP1EO) 及壬基苯酚二乙氧基醇 (nonylphenol diethoxylate, NP2EO) 之檢測方法，供未來執行臺灣農田環境中土壤之壬基酚含量檢測及評估之參考用。

材料與方法

土壤樣品來源：方法建立及真實樣品分析皆採用一般農田土壤，其中真實樣品採取中部地區工廠附近及非工場附近之農田土壤，包含臺中工業區、臺中霧峰地區農田、彰化工業區及臺中王田區。考量壬基酚屬於半揮發性化合物，土壤樣品採集參考「環境樣品採集及保存作業指引」⁽³⁾，於現場採集土壤並除去樹枝及小石子，以黑色塑膠袋裝袋後儘速帶回實驗室，取部分土壤樣品進行水分含量測定及風乾，剩餘土樣裝入附鐵氟龍墊片之直口玻璃瓶，保存於 4°C 中並於 14 d 內分析完成。

標準品、溶劑及藥品：對照標準品採用 nonylphenol (4-NPs; Sigma-Aldrich, MO, USA)、nonylphenol monoethoxylate-branched isomers (NP1EO; Cambridge Isotope Laborato-

ries, Inc., MA, USA) 及 nonylphenol diethoxylate-branched isomers (NP2EO; Cambridge Isotope Laboratories, Inc., MA, USA)，內標準品包含 p-n-nonylphenol (4-n-NP; Cambridge Isotope Laboratories, Inc., MA, USA) 及 p-n-nonylphenol diethoxylate (4-n-NP2EO; Cambridge Isotope Laboratories, Inc., MA, USA)。萃取分析及土壤特性分析採用丙酮 (≥ 99.0%, Merck, Darmstadt, Germany)，正己烷 (≥ 98.0%, Merck, Darmstadt, Germany)，decafluorotriphenylphosphine (DFTPP; SUPELCO, PA, USA)，N-甲基-N-三甲基矽基三氟乙醯胺衍生化試劑 (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, MSTFA; Sigma-Aldrich, MO, USA)，無水硫酸鈉 (≥ 99.0%, Merck, Darmstadt, Germany)，氯化鈉 (Merck, Darmstadt, Germany)，六偏磷酸鈉 (Alfa Aesar, Heysham, United Kingdom)，碳酸鈉 (≥ 99.9%, Merck, Darmstadt, Germany)。

儀器設備：氣相層析質譜儀 (Bruker 436-GC/Bruker Scion TQ)，層析管柱採用 VF-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm (Agilent)，離子化模式為 Electron Impact Ionization (EI)。層析管柱升溫梯度為：100°C 維持 2 min，以升溫速率 10 (°C /min) 達到 250°C，再以升溫速率 5 (°C /min) 達到 300°C，並維持 5 min。梯度時間共 32 min (表一)。

土壤萃取及特性分析：土壤中壬基酚萃取主要參考並修改自 ISO/TS 13907 方法 (Soil quality -- Determination of nonylphenols (NP) and nonylphenol-mono- and diethoxyl-

表一、儀器條件

Table 1. Parameters for Bruker 436-GC/Bruker Scion TQ

Instrument Parameter	Parameters
Column	Agilent VF-5ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 mm
Carrier gas	Helium (≥ 99.9995%)
Carrier gas flow rate	1.0 μL/min
Injection volume	1 μL
Column temperature gradient	Temperature is first held at 100°C for 2 min, and then ramped up to 250°C at rate of 10°C /min. Temperature is subsequently increased from 250°C to 300°C at a rate of 5°C /min and held for an additional 5 min
Ionization mode	Electron Impact Ionization (EI), 70 eV
Interface temperature	280°C
Ion-source temperature	250°C

ates -- Method by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS)⁽¹⁷⁾，真實土壤樣品進行之特性分析包含土壤含水量⁽⁴⁾、酸鹼值⁽⁷⁾、電導度⁽¹¹⁾及質地分析⁽²⁾等。

將購買之 4-NPs、NP1EO 及 NP2EO 標準品，以丙銅配製成 10 μg/mL 之混合標準品儲備液，內標準品 4-n-NP 及 4-n-NP2EO 亦以丙酮配製成 10 μg/mL 之單標準品儲備液，儲備液皆存於 -20°C 冰箱。將儲備液

配製成 1 μg/mL 及 5 μg/mL 標準溶液後，利用氣相層析質譜儀 (Bruker 436-GC/Scion TQ) 建立 4-NPs、NP1EO、NP2EO 及內標準品 4-n-NP 與 4-n-NP2EO 於離子偵測模式 (selected ion monitoring, SIM mode) 之偵測條件，經此儀器分析條件之層析時間分別為 11.41 ~ 12.33、15.12 ~ 15.86、17.50 ~ 18.32、13.86 及 19.25 min (表二、圖一)。

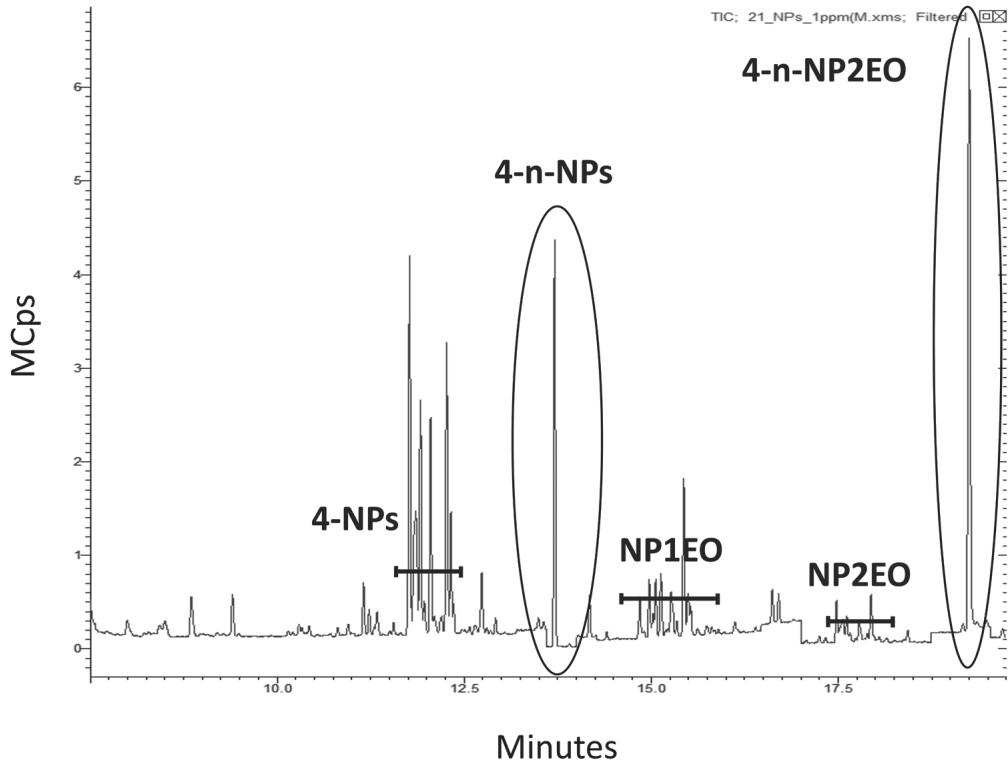
萃取方法以土壤取含 10g 乾重之土壤

表二、檢測物離子條件

Table 2. Optimized SIM parameters for 4-NPs, NP1EO, NP2EO, 4-n-NP, and 4-n-NP2EO

Compounds	Retention Time (min)	Ion (m/z)
4-nonylphenol (4-NPs)	11.41 ~ 12.33	221*, 74, 73, 207
Nonylphenol monoethoxylate (NP1EO)	15.12 ~ 15.86	251*, 73, 208, 222
Nonylphenol diethoxylate (NP2EO)	17.50 ~ 18.32	295*, 74, 118, 104
4-n-NP (internal standard)	13.86	179.3*, 73, 292.5, 165
4-n-NP2EO (internal standard)	19.25	74*, 118, 108, 133

* Ion used for quantification.



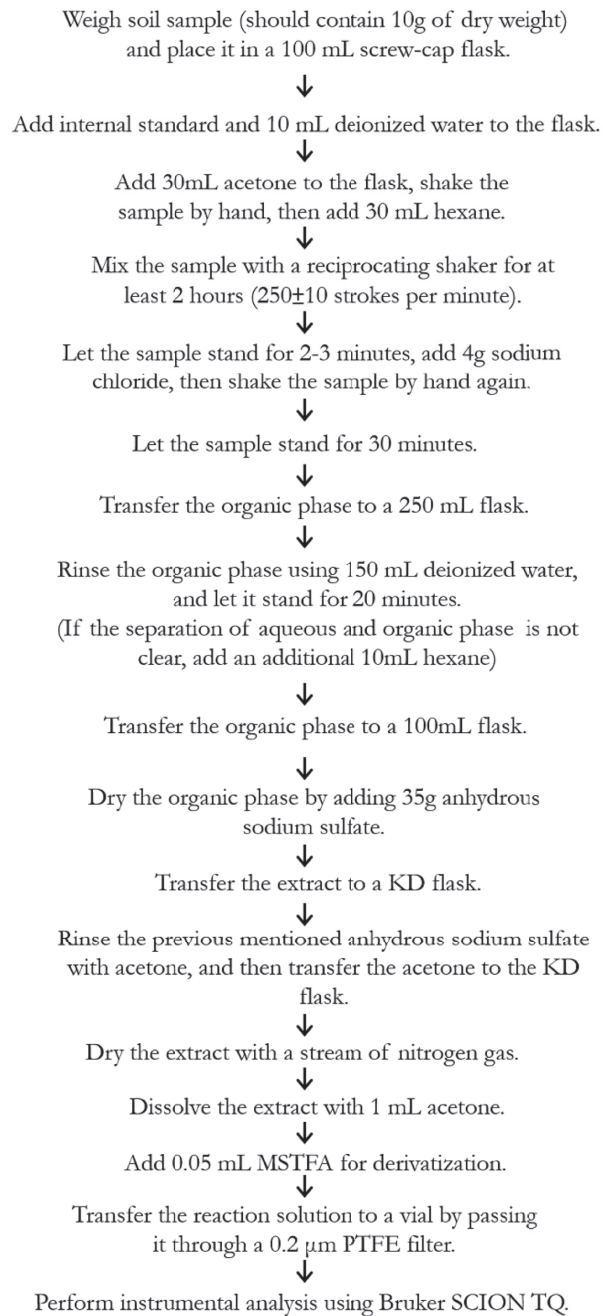
圖一、化合物 4-NPs、NP1EO、NP2EO 及內標準品 4-n-NP 與 4-n-NP2EO 層析圖。

Fig. 1. Total ion chromatogram of 4-NPs, NP1EO, NP2EO, 4-n-NP and 4-n-NP2EO.

並加入內標準品 (0.2 μ g 4-n-NP 及 1.5 μ g 4-n-NP2EO)，添加 10 mL 去離子水及 30 mL 丙酮後上下用力搖動約 15 下以混勻，再加入 30 mL 正己烷並以震盪器搖至少 2 h (速度 250 \pm 10 strokes)。靜置 2 ~ 3 min 後添加 4g 氯化鈉並上下搖晃以混勻，靜置 30 min。將上層有機層取出並以 150 mL 去離子水潤洗，上下搖勻後並靜置 20 min。將有機層取出並加入 15 g 無水硫酸鈉，搖勻並確認水分皆被無水硫酸鈉吸附。以濾紙將萃取液過濾，並將原無水硫酸鈉以少許丙酮潤洗 2

次並過濾以取出所剩萃取液。將所有濾液集中並以氮氣吹乾後以 1 mL 丙酮回溶，並加入 0.05 mL MSTFA 衍生化試劑進行衍生化反應，最後將反應後溶液以 0.2 μ m PTFE 過濾膜過濾後進行儀器分析 (方法流程圖詳見圖二)。

為確保儀器分析之穩定性及準確性，依循環境污染物檢測指引及環保署公告方法 NIEA W541.50B 「水中壬基酚及雙酚 A 檢測方法——矽烷衍生化／氣相層析質譜儀法」^(5, 19)，於儀器分析前以 DFTPP 進行績效測試，並



圖二、萃取流程圖。

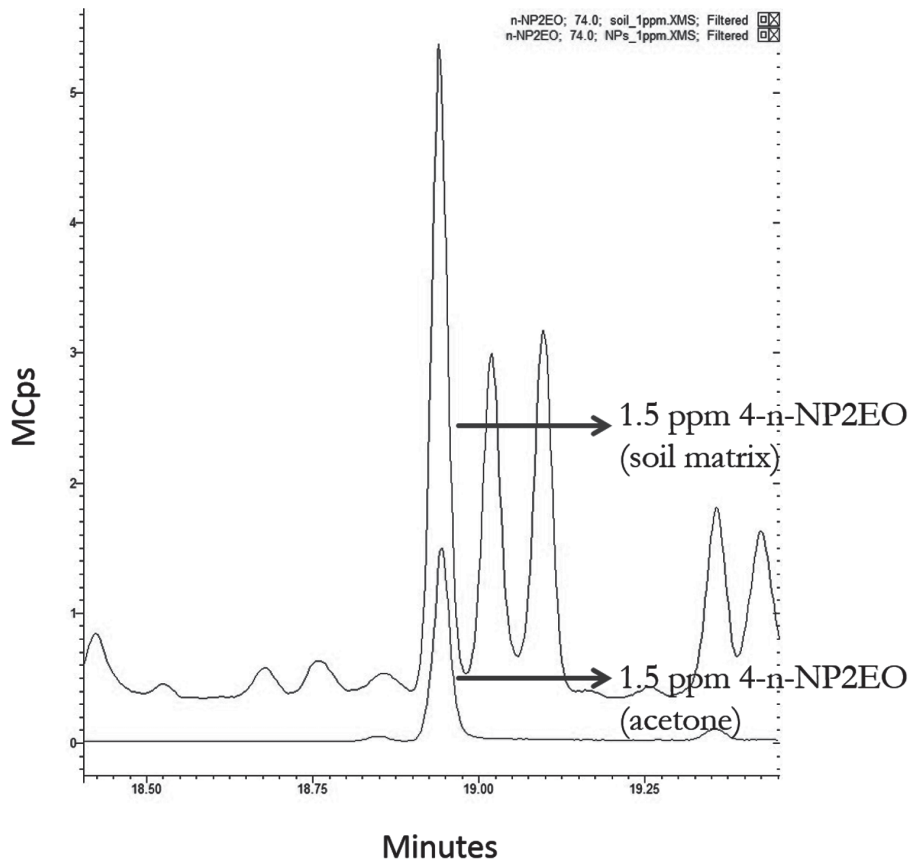
Fig. 2. Flowchart illustrating extraction procedure.

於績效測試通過後 12 h 內樣品分析完畢。並且於每批次樣品分析建置 5 種濃度之標準品檢量線，批次樣品前後插入查核標準品，並於每批分析進行 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之批次分析品質管制 (quality control, QC)。

結果與討論

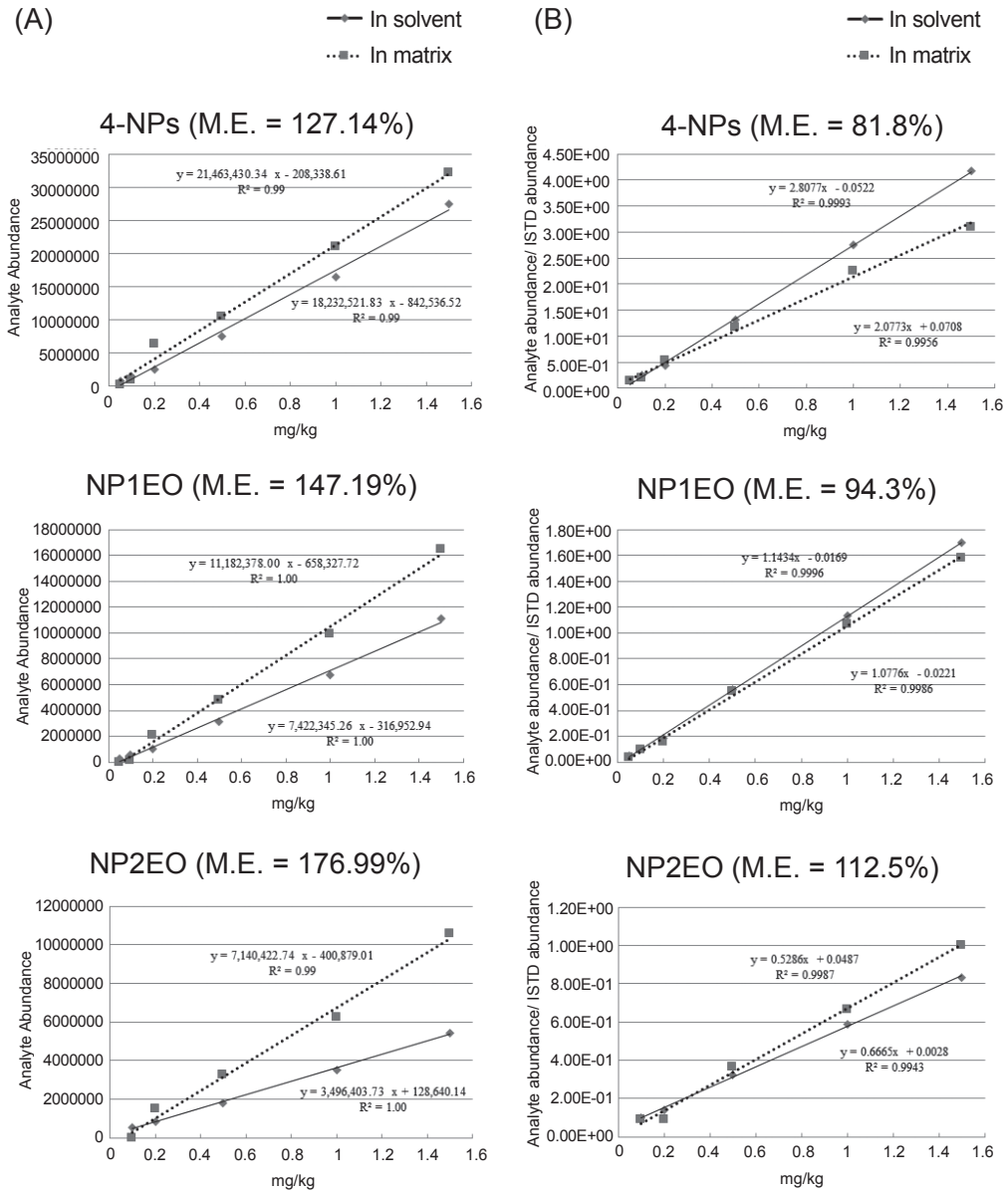
以混合標準品儲備液配製 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、

0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 及 1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 共 5 濃度之標準溶液，進行儀器分析的檢量線迴歸係數 (R^2) 皆可達 0.99 以上。於標準品測試時，4-n-NP2EO 滯留時間與土壤基質呈現無法完全分離現象進而產生基質干擾 (圖三)，且調整儀器條件及溫度梯度對於干擾分離皆無明顯影響，因此後續之方法確效試驗及真實樣品試驗僅採用內標準品 4-n-NP 進



圖三、內標準品 4-n-NP2EO 層析圖與土壤基質干擾情形。

Fig. 3. SIM chromatogram of internal standard 4-n-NP2EO showing soil matrix interference.



圖四、土壤基質效應。

Fig. 4. Soil matrix effect of 4-NPs, NP1EO, and NP2EO. (A) Matrix Effect (M.E.) not corrected with internal standard, 4-n-NP, (B) M.E. corrected with internal standard, 4-n-NP. M.E. was calculated using the following equation: (Area of 1 µg/mL standard solution in soil matrix analyte – Area of soil matrix analyte)/Area of 1 µg/mL standard solution in solvent analyte.

行校正。土壤因存在許多複雜質體，對於檢驗分析亦有基質效應情形，分析此檢驗方法之土壤基質對測試化合物是否具基質效應，結果顯示雖然土壤基質明顯對於3種測試化合物(4-NPs、NP1EO及NP2EO)有基質效應(127.14~176.99%)，但經4-n-NP內標準品校正後皆可明顯降低基質效應(81.8~112.5%)(圖四)。

萃取方法之確效試驗進行4-NPs、NP1EO及NP2EO在高濃度(1 mg/L)及低濃度(0.5mg/L)各3重複之回收試驗，結果顯示回收率可達79.0~82.1%、93.4~94.0%及106.7~120.2%，相對標準偏差(relative standard deviation, RSD)皆低於10%(表三)。方法定量極限(limit of quantitation, LOQ)達0.005 mg/kg(4-NPs及NP1EO)及0.01 mg/kg(NP2EO)，確效試驗結果顯示此分析方法適宜執行土壤中壬基酚之檢測。

利用建立之檢測方法進行實際樣品檢

測調查，於彰化全興工業區、臺中工業區、臺中王田區及臺中霧峰區，共採集20個水田及旱田之田區土壤，並分別採集表土及底土樣品，共計取得40件土壤樣品。土壤樣品於實地採集後，挑取石頭及植體殘株後，將土壤樣品均勻混合，取部分土樣進行土壤特性測試，剩餘土樣裝入鐵氟龍蓋之暗色玻璃瓶中，儲存於-20°C中並於14 d內分析完畢。40件樣品皆進行4-NPs、NP1EO及NP2EO含量分析，並進行土壤含水量、酸鹼度及電導度測試，各區域並取1~2採樣點進行土壤質地分析。結果顯示真實樣品中4-NPs、NP1EO及NP2EO檢出濃度分別為ND~0.034 µg/g、0.008~0.084 µg/g及ND~0.138 µg/g，而採集之土壤樣品質地可分為壤土及砂壤土2種，而含水量、酸鹼度、電導度介於3~42%、4.59~8.08及185.4~1271 µs/cm(結果如表四)。

表三、回收率試驗

Table 3. Summary of recovery test results

Spike level (mg/L)	4-NPs			NP1EO			NP2EO		
	Recovery (%)	Mean recovery	RSD (%)	Recovery (%)	Mean recovery	RSD (%)	Recovery (%)	Mean recovery	RSD (%)
0.5	81.8			96.1			116.2		
0.5	82.8	82.2	1	93.3	94.0	2	98.7	106.7	8
0.5	82.0			92.5			105.2		
1.0	75.4			89.9			113.0		
1.0	82.0	79.0	4	95.9	93.4	3	128.1	120.2	6
1.0	79.4			94.5			94.5		

表四、土壤真實樣品檢測結果及土壤特性

Table 4. Summary of soil characteristics and results of soil sample analysis

Sampling area	No. ¹⁾	Field type	Soil layer	Residue ($\mu\text{g/g}$)			Class ²⁾	Water (%)	Acidity		Electrical conductivity		
				4-NPs	NP1EO	NP2EO			pH	$^{\circ}\text{C}$	EC (us/cm)	Sal	$^{\circ}\text{C}$
Taichung Industrial Park	175	Paddy	Topsoil	0.010	0.025	0.055	-	37	5.77	27.5	458	0.1	24.8
			Subsoil	0.013	0.029	0.031	-	31	5.97	27.3	343	0.1	24.8
	181	Paddy	Topsoil	0.033	0.058	0.056	Loam	42	6.32	26.7	1051	0.5	26
			Subsoil	0.034	0.047	0.048	Loam	39	6.33	26.3	1036	0.5	26.1
	188	Paddy	Topsoil	0.008	0.044	0.084	-	31	5.86	26.2	587	0.2	26
			Subsoil	ND	0.019	0.053	-	29	6.03	26.4	520	0.2	26
	189	Paddy	Topsoil	0.006	0.014	0.020	-	33	5.97	25.5	458	0.1	25.9
			Subsoil	0.013	0.022	0.033	-	31	6.06	25.5	503	0.2	27.5
	192	Paddy (dry) ³⁾	Topsoil	ND	0.025	0.042	-	15	5.54	25.1	1271	0.6	27.4
			Subsoil	0.005	0.024	0.044	-	11	5.52	25.1	1144	0.5	27.3
Wufeng, Taichung	193	Paddy (dry) ³⁾	Topsoil	0.012	0.084	0.138	-	26	5.81	27.8	682	0.3	25.3
			Subsoil	0.013	0.037	0.075	-	23	5.95	27.8	698	0.3	25.2
	194	Upland	Topsoil	0.007	0.016	0.028	-	16	6.12	28.1	345	0.1	25.6
			Subsoil	0.010	0.011	0.029	-	14	6.33	27.5	384	0.1	25.1
	195	Paddy (dry) ³⁾	Topsoil	0.006	0.040	0.057	-	26	5.18	27.6	945	0.4	25.6
			Subsoil	0.007	0.027	0.040	-	21	5.64	27.3	858	0.4	25.7
	197	Paddy (dry) ³⁾	Topsoil	0.007	0.024	0.068	-	20	5.31	27.5	710	0.3	26.2
			Subsoil	0.007	0.020	0.051	-	17	5.13	27.4	689	0.3	25.4
	198	Upland	Topsoil	0.007	0.012	0.024	-	14	5.34	28.1	461	0.1	24
			Subsoil	0.009	0.010	0.020	-	14	5.55	27.8	369	0.1	24.1
	203	Paddy	Topsoil	0.020	0.022	0.011	-	9	4.65	28	185.4	0.0	25
			Subsoil	0.014	0.012	0.011	-	9	4.59	27.8	186.1	0.0	24.5
	207	Paddy	Topsoil	0.008	0.016	0.015	Loam	31	6.45	27.5	401	0.1	24.6
			Subsoil	0.009	0.013	0.021	Loam	26	6.99	27.6	362	0.1	24.7
	208	Upland	Topsoil	0.008	0.014	ND	Sandy Loam	12	8.08	26.6	270	0.0	25
			Subsoil	0.007	0.012	ND	Sandy Loam	13	7.82	26.3	289	0.0	24.8

表四、土壤真實樣品檢測結果及土壤特性（續）

Table 4. Summary of soil characteristics and results of soil sample analysis (continued)

Sampling area	No. ¹⁾	Field type	Soil layer	Residue ($\mu\text{g/g}$)			Class ²⁾	Water (%)	Acidity		Electrical conductivity		
				4-NPs	NP1EO	NP2EO			pH	$^{\circ}\text{C}$	EC (us/cm)	Sal	$^{\circ}\text{C}$
Wangtian, Taichung	275	Paddy	Topsoil	0.008	0.015	0.034	-	32	5.2	25.8	675	0.3	25
			Subsoil	0.006	0.009	0.017	-	22	5.42	25.8	565	0.2	25.1
	276	Paddy	Topsoil	0.013	0.017	0.020	Sandy Loam	29	5.47	25.7	423	0.1	25.1
			Subsoil	0.008	0.010	0.012	Sandy Loam	25	6.06	25.7	328	0.1	25.1
Chuansing Industrial Park	277	Upland	Topsoil	0.007	0.012	0.022	-	13	5.4	28	566	0.2	25.9
			Subsoil	0.007	0.011	0.018	-	13	5.65	28	654	0.2	25.5
	278	Upland	Topsoil	0.006	0.037	0.040	Sandy Loam	18	5.94	27.5	1004	0.4	25.3
			Subsoil	0.006	0.013	0.022	Sandy Loam	15	6.56	27.8	800	0.3	25
	279	Upland	Topsoil	0.006	0.009	ND	-	8	5.51	27.2	541	0.2	24.5
			Subsoil	0.005	0.010	0.010	-	9	5.24	26.7	566	0.2	26.5
	280	Upland	Topsoil	0.006	0.013	0.018	-	13	6.56	26.3	545	0.2	26.5
			Subsoil	0.007	0.013	0.016	-	13	6.52	26.4	479	0.2	26.6
	282	Upland	Topsoil	0.005	0.008	ND	-	3	5.54	25.8	186.4	0.0	27.7
			Subsoil	ND	0.008	ND	-	4	5.69	25.8	259	0.0	26.8

¹⁾ Sample number.

²⁾ Soil texture classification.

³⁾ Rice had already been harvested from these fields; therefore water was already drained from the field at the time of sampling.

引用文獻

1. 王正雄、張小萍、黃王瑰、李宜樺、王世冠、洪文宗、陳珮珊。2002。環境荷爾蒙——壬基苯酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究。環境檢驗所環境調查研究年報 9：291-312。
2. 王新傳。1981。鮑氏土壤機械分析法。農業試驗所特刊。13：27-29。
3. 行政院環保署環境檢驗所。2005。環境樣品採集及保存作業指引 NIEA-PA102。
4. 行政院環保署環境檢驗所。2012。土壤及底泥水分含量測定方法——重量法

- NIEA S280.62C。
5. 行政院環保署環境檢驗所。2012。水中壬基酚及雙酚 A 檢測方法——矽烷衍生化／氣相層析質譜儀法。NIEA W541.50B。
 6. 吳建誼、丁望賢。2000。環境荷爾蒙——壬基苯酚與雙酚 A 在臺灣水環境中之分析與流布調查。行政院環保署環境檢驗所——環檢新知。取自 <http://www.niea.gov.tw/analysis/newtech/month/33/33th3-2.htm>
 7. 洪崑煌、林紫慧。1993。酸鹼度。土壤分析手冊。第 9-1-9-24 頁。中華土壤肥料學會 編，臺灣省政府農林廳。南投。
 8. 郭怡伶。2010。臺灣地區主要河川底泥及魚體中壬基酚及雙酚 A 環境流布研究。國立成功大學環境醫學研究所碩士論文。臺南。177 頁。
 9. 陳雄文、王正雄、黃玉瑰、王世冠、李宜樺、洪文宗。2001。壬基酚聚乙氧基醇類非離子界面活性劑環境荷爾蒙效應之探討。第三屆臺灣環境資源永續發展研討會論文集，第 A-1-A-17 頁。台灣環境資源永續發展協會 編，臺灣環境資源永續發展協會。桃園。
 10. 曾迪華、黃雪莉、陳錫金。2005。烷基苯酚聚氧乙烯醇類界面活性劑之環境污染與復育之重要性。臺灣土壤及地下水環境保護協會簡訊 10: 15-17。
 11. 嚴式清。1993。可溶性鹽分。土壤分析手冊。第 11-1-11-6 頁。中華土壤肥料學會 編，臺灣省政府農林廳。南投。
 12. Braun, P., Moeder M., Schrader S., Popp P., Kuschik P., and Engewald W. 2003. Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 988: 41-51.
 13. Cai, Q. Y., Huang, H. J., Lü, H., Mo, C. H., Zhang, J., Zeng, Q. Y., Tian, J. J., Li, Y. W., and Wu, X. L. 2012. Occurrence of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate in soil and vegetables from vegetable farms in the Pearl River Delta, South China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 63: 22-28.
 14. Ding, W. H., and Tzing, S. H. 1998, Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *J. Chromatogr. A.* 824: 79-90.
 15. Fountoulakis, M., Drillia, P., Pakou, C., Kampioti, A., Stamatelatos, K., and Lyberatos G. 2005. Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction. *J. Chromatogr. A.* 1089: 45-51.
 16. Gibson, R., Wang, M.J., Padgett, E., and Beck, A. J. 2005. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated

- biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere* 61: 1336-1344.
17. International Organisation for Standardization (ISO). 2012. ISO/TS 13907:2012, Soil quality -- Determination of nonylphenols (NP) and nonylphenol-mono- and diethoxylates -- Method by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS). ISO, Geneva, Switzerland. 17. pp.
 18. Loos, R., Hanke, G., Umlauf, G., and Eisenreich, S.J. 2007. LC-MS-MS analysis and occurrence of octyl- and nonylphenol, their ethoxylates and their carboxylates in Belgian and Italian textile industry, waste water treatment plant effluents and surface waters. *Chemosphere* 66: 690-699.
 19. Patnaik, P. 2010. Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 824 pp.
 20. Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., and Lester J. N. 2008. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ. Int.* 34: 1033-1049.

Determination of Nonylphenol Compounds in Agricultural Soils

Chieh-Han Pu¹, Tsyr-Horng Shyu^{1*}

Abstract

Pu, C. H. and Shyu, T. H. 2017. Determination of nonylphenol compounds in agricultural soils. *Taiwan Pestic. Sci.* 2: 41-54.

Nonylphenol polyethoxylates are nonionic surfactants that are widely used in the industrial-scale production of dyes and agricultural pesticides. However, following usage and disposal, nonylphenol polyethoxylates typically leach into the environment, where they eventually degrade into nonylphenols (4-NPs). Nonylphenols are known endocrine disruptors that can potentially harm both human health and the environment. The current study was conducted to establish an analytical method for the determination of nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate (NP1EO), and nonylphenol diethoxylate (NP2EO) in agricultural soils. The analytical method involves liquid-liquid extraction, a derivatization reaction, and gas chromatography-mass spectrometry. Furthermore, the method detection limit for 4-NPs, NP1EO, and NP2EO reaches 0.005 $\mu\text{g/g}$, 0.005 $\mu\text{g/g}$, and 0.01 $\mu\text{g/g}$, respectively. Recovery tests for 4-NPs, NP1EO, and NP2EO are 78.0 ~ 82.2%, 93.4 ~ 94.0%, and 106.7 ~ 120.2%, respectively. Relative standard deviation (RSD) were less than 10%. Taken together, results of these tests indicate that the proposed analytical method could be useful in the analysis and assessment of nonylphenols in agricultural soils.

Key words: Nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate, endocrine disruptor, gas chromatography-mass spectrometry.

Accepted: May 16, 2017.

* Corresponding author, Email: ths@tactri.gov.tw

¹ Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Council of Agriculture. Taichung.