

應用氣相層析串聯質譜儀 (GC-MS/MS) 建立禽畜水產物多氯聯苯的快速分析方法

陳思縈¹、黃鎮華¹、徐慈鴻¹、曾昭銘^{1*}

摘要

陳思縈、黃鎮華、徐慈鴻、曾昭銘。2021。應用氣相層析串聯質譜儀 (GC-MS/MS) 建立禽畜水產物多氯聯苯的快速分析方法。臺灣農藥科學 11 : 105-126。

近年來發生的食品飼料檢出戴奧辛呋喃 (PCDD/Fs) 超量事件，由於檢驗期程過長或監測廣度不足，而造成不小的經濟損失及社會不安。而與戴奧辛結構相似的多氯聯苯(PCBs)，有 12 種共平面型的同源物同樣具有戴奧辛毒性，稱為戴奧辛類多氯聯苯 (DL-PCBs)，另外有 6 種非共平面型同源物為環境中所有多氯聯苯總量的一半以上，因此我們選擇這 6 種同源物作為監測的依據。為能與戴奧辛分析流程同步的多氯聯苯化合物檢測，更具效率、環保、易操作並保有準確性，本研究探討氣相層析串聯質譜儀 (GC-MS/MS) 作為偵檢儀器，分析魚粉及奶蛋基質中微量多氯聯苯的可行性，並評估前處理流程自動化的確效。以此建立一種高效準確的快速檢測模式，樣品經由高壓溶劑萃取在 30 分鐘內完成油脂萃取，相較於傳統索氏萃取的 8 至 24 小時縮減 90% 期程，再以自動淨化系統於 3 小時內可完成檢液淨化，相較於現行人力操作方式需時 2-3 天，效率提高 15 倍以上，以魚粉、雞蛋及乳品等三種基質進行添加回收試驗，以氣相層析串聯質譜儀 (GC-MS/MS) 分析，所有分析的待測同源物之離子對強度比值 $<15\%$ ，達到歐盟分析規範，檢量線最低點之濃度與公告方法所用的 HRGC/HRMS 相同，樣品中所有多氯聯苯同源物的回收率介於 95-139%，相對標準偏差 (RSD) 小於 12%，說明本研究導入的自動化前處理在方法確效具有良好的準確性及穩定性。進一步取 20 件真實樣品進行方法驗證，樣品以本研究的快速方法及 GC-MS/MS 分析的測值，比對本實驗室依認證方法及 HRGC/HRMS 所得之測值，由配對 t 檢定結果顯示兩方法間並無顯著差異，且在國際實驗室間分析能力比試中，鮭魚樣品的 12 種 DL-PCBs 總毒性當量及魚油 ICES-6 個別濃度的檢測結果，其標準化分數 (Z score) 均小於 2，驗證本方法應用於真實樣品中多氯聯苯分析的可行性。本流程由

接受日期：2022 年 1 月 9 日

* 通訊作者。E-mail: cmtsen@tactri.gov.tw

¹ 臺中市 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

單人操作可在 1 天內完成單件樣品的檢測分析，或在 3 天內得到一批次 6 件樣品的檢測數值，相較於現行檢驗期程需時一周左右，本方法除了大幅提升檢測效率，亦維持高度的準確性及穩定度，更具有安全、省力、減碳、易建置、易操作及易維護等優點。

關鍵詞：高壓溶劑萃取裝置、氣相層析串聯質譜儀、配對 t 檢定

緒言

多氯聯苯 (polychlorinated biphenyls, 簡稱 PCBs), 是一種耐熱性及電絕緣性良好的人工合成物質, 由於化學性質穩定曾被廣泛應用於工業上, 如冷卻劑、潤滑油、變壓器及電容器等, 是許多含氯數不同的聯苯化合物的統稱⁽¹⁾, 分子式為 $C_{12}Cl_nH_{(10-n)}$ ($1 \leq n \leq 10$), 由兩個苯環相連, 聯苯環可以接上 1~10 個數目不等的氯原子, 依照含氯的數量及位置的不同, 總共有 209 種同源物。一些研究指出, 多氯聯苯可能誘發肝癌及膽道癌。因此, 國際癌症研究中心 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 將多氯聯苯列為人類致癌物質 (Group 1)。由於平面型結構多氯聯苯與戴奧辛呔喃有相同的毒理機制, 即透過 Ah 接受器 (Aryl hydrocarbon receptor, AhR) 產生作用, 可稱為戴奧辛類多氯聯苯 (dioxin-like PCBs, DL-PCBs), 這兩類化合物也被統稱為戴奧辛類化合物, 其中有 17 種戴奧辛呔喃 (PCDD/Fs) 及 12 種戴奧辛類多氯聯苯 (DL-PCBs) 對人體的毒理作用及取

食風險有較高風險, 最為 WHO 所關注並訂定相關限值。上述戴奧辛類化合物雖然毒性作用機制相同, 但個別同源物與 Ah 接受器之間的結合強度差異、引發的生化毒性反應、環境持久性及在食物鏈中的累積情形等仍有不同, 為能便於評估不同環境及生物體內的戴奧辛類化合物造成的毒性及影響, 世界衛生組織 (WHO) 遂提出毒性當量因子 (Toxic Equivalency Factors, TEFs) 概念來評估戴奧辛類化合物的毒性, 將戴奧辛類化合物中生物毒性最高的 PCDDs 的同源物 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin), 指定其毒性當量因子為 1 (TEF=1.00), 其他同源物則依據其與 2,3,7,8-TCDD 結構相關性、毒性反應及環境理化特性, 而給予不同的 TEF 值, 12 種 DL-PCBs 的 TEF 值介於 0.1~0.00003 之間, 樣品中戴奧辛類化合物的化學分析濃度可依此毒性當量因子進一步轉換為毒性當量 (Toxic Equivalent Quantity, TEQ) 濃度, 毒性當量濃度代表樣品中所有戴奧辛類化合物總毒性。毒性當量濃度的計算如下:

$$TEQ = \sum (\text{個別同源物濃度}) \times (\text{各自對應的 TEF 值})$$

透過對個別同源物濃度加總得到的總毒性當量，能綜整對戴奧辛類化合物的毒理評估及訂定限值，如歐盟食品科學委員會 (Scientific Committee on Food (SCF) of the European Commission) 於 1995 年提出的建議每星期攝取戴奧辛化合物標準為 14 pg WHO-TEQ/kg bw/week⁽¹²⁾，並在 2006 年訂定肉類、魚類、乳製品、蛋類、油品及脂肪的最大限值 (Maximum levels) 及行動限值 (Action levels)⁽⁷⁾，來降低民眾的暴露劑量，並依據每年監測結果進行調整，因此於 2011 年下修最大限值及行動限值⁽⁸⁾，2013 年修正陸生動物的肝臟類限值，我國衛福部在 2013 年公告的「食品中含戴奧辛及戴奧辛類多氯聯苯處理規範⁽²⁾」，及農委會畜牧處公布的「飼料添加辦法」，多有參照歐盟規範內容並衡量國內情況而修訂頒布。

就分子結構差異的分類，非共平面結構的多氯聯苯，與類戴奧辛化合物的毒理作用機制不同，可歸類為非戴奧辛類多氯聯苯 (Non-Dioxin Like PCBs, NDL-PCBs)，由於無對應的其毒性當量因子 (TEF)，其含量則以樣品重量的含量濃度 ($\mu\text{g/g sample}$) 表示，過去十年間，文獻指出 NDL-PCBs 對健康的影響，除了激素改變，還影響肝臟、免疫、神經發育和行為等⁽¹⁵⁾，且在 209 種多氯聯苯同源物中，由國際海洋探測委員會 (International Council for the Exploration of the Sea, ICES) 提出的六種指標性多氯聯苯 (簡稱 ICES-6)，包括 PCB28、PCB52、PCB101、

PCB138、PCB153 及 PCB180 等，含量約占飼料和食品中存在的 NDL-PCBs 的一半，因此歐盟在 2011 年的規章 1259/2011⁽⁸⁾ 中增列 6 項指標性多氯聯苯 (PCB-28,52,101,138,153,180) 的含量總和限值，我國也在 2020 年增列於「食品含戴奧辛及多氯聯苯處理規範」⁽³⁾。

由於戴奧辛呔喃及多氯聯苯的物化特性相近，可整合在同一分析流程但分段收集，一般而言環境及生物基質中 ICES-6 含量相對較高，過去或可採用氣相層析質譜儀 (GC-MS) 進行定量分析，然而 12 種 DL-PCBs 在食品中的含量相對較低，為滿足法規檢出限量的要求，往往須與戴奧辛呔喃共同以高解析度氣相層析質譜儀 (HRGC/HRMS) 進行分析。GC-MS/MS 在定性上具有高分辨率特性，自 1980 年代後期以來，已被用於測定環境樣品的 PCDD/Fs 和 DL-PCBs⁽¹⁶⁾，然而偵測極限的不足，定量範圍遠高於 HRGC/HRMS 儀器，自然無法用於食品檢測。而隨著 GC-MS/MS 技術的演進，2000 年代後期已有多篇應用於飼料和食品樣品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的適用性評估報告陸續被發表^(10, 12, 13, 17)，有潛力用於篩檢高濃度的樣品，因此自 2011 起年歐盟參考實驗室 (EU-RL) 和歐盟成員國的國家參考實驗室 (NRL) 組成 MS/MS 核心工作網絡，持續驗證 GC-MS/MS 作為飼料食品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 分析的替代方法之可行性，隨後在 2014 年 [規章] 認可 GC-MS/MS 作為分析食品和飼料中

PCDD/Fs 及 DL-PCBs 的替代方法，並設立了類似的嚴格標準，以確保分析 PCDD/Fs 和 PCBs 含量所需的高解析度和可靠性，惟整體的評估結果，最後有一項很重要的認知，即除了檢測系統 (HRMS 和 MS/MS) 之外，萃取和淨化過程對分析結果的質量有著極大的影響 (14)。

一般而言萃取方法可分液液萃取、標準索氏萃取法 (4, 19)、加熱萃取 (5, 18)、熱索氏萃取 (5, 18) 及高壓溶劑萃取等五種方法，除液液萃取外，樣品均需經過冷凍乾燥 1 天再以標準索氏萃取 24 小時，即使以改良的熱索氏萃取也需 6 小時。相對於萃取步驟，淨化步驟所需的時間更為繁瑣且消耗更大量溶劑，過去依公告方法導入多層矽膠管柱、氧化鋁管柱及活性碳管柱，全程需人工手動操作需 7 天方能完成，自從環檢所採用美國 CAPE 公司應用於戴奧辛免疫套組分析的預充填管柱進行淨化，可大幅縮短到 2 天完成淨化步驟。但是隨著食安事件的發生，政府及民眾對於檢驗時效變得更加地要求，因此本研究擬採用高壓溶劑萃取搭配自動淨化來提高檢驗效率。針對國內 GC-MS/MS 的檢測方法，目前僅有環檢所用以分析環境基質及魚體的戴奧辛方法，即使食品中有建議方法也僅針對大閘蟹此類基質，因此本研究擬針對濃度較低的奶蛋及魚粉基質來驗證方法的可行性。綜合上述，本研究是首篇整合自動化快速前處理流程及 GC-MS/MS 的食品多氯聯苯分析方法。

材料與方法

一、試藥

二氯甲烷 (Dichloromethane)，殘量級，Merck、正己烷 (n-Hexane)，殘量級，Merck、甲苯 (toluene)，殘量級，Merck、甲醇 (Methanol)，殘量級，Merck、丙酮 (Acetone)，殘量級，Merck 及正壬烷 (Nonane)，試藥級，Merck、正十三烷 (n-Tridecane)，試藥級，Merck、硫酸 (Sulfuric acid)，試藥級，純度 98%，Merck、酸性氧化鋁 (Aluminium oxide) (0.063-0.200 mm)，試藥級，Merck、無水硫酸鈉 (Sodium sulfate)，試藥級，Merck 及矽膠 (Silica gel) (0.063-0.200 mm)，試藥級，Merck；自動淨化裝置 (DEXTech™) 用管柱套組：內含 3 支管柱，包括酸性矽膠管柱 (適用於脂肪含量 5 g 之檢體)、酸性氧化鋁管柱及活性碳管柱)；多氯聯苯之待測標準品購自 CIL (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) EC-4935 及 EC-5495、內部標準品 EC-4977 及 EC-5379 及回收標準品 EC-5371。

二、儀器設備

冷凍乾燥機，預備凍結槽，全自動加壓流體萃取系統 EDGE™ (CEM Co., Ltd)，自動淨化裝置：DEXTech™ (LCTech GmbH Co., Ltd)，離心機 (Centrifuge)：轉速可達 1800 rpm 以上，減壓濃縮機 (Rotary evaporator)，吹氮濃縮裝置 (Nitrogen

evaporator)，旋渦混合器 (Vortex mixer)，超音波振盪器 (Ultrasonicator)，氣相層析串聯質譜儀 (GC-MS/MS) (Shimadzu TQ8050 NX)。

三、試驗作物

魚粉、蛋品及乳品之檢驗樣品來自於彰化及臺南的畜牧場。

四、標準品溶液

(一) 檢量線：

12 項 DL-PCBs 購自 Wellington 檢量線 WM48-CVS，檢量線範圍 PCB-118 為 0.5-1000 pg/ μ L，其餘 11 種為 0.1-200 pg/ μ L，ICES-6 檢量線範圍為 0.5-1000 pg/ μ L (表一)。

(二) 每批次查核標準品：

購自 Wellington 標準品 WM48-CS4，其濃度相當於檢量線中點。

五、樣品前處理

(一) 冷凍乾燥

取蛋品及乳品樣品 50~150 克，均勻放置於乾燥瓶，執行冷凍乾燥，乾燥前先稱乾燥瓶重及樣品濕重，乾燥完畢後，再

稱 (乾燥瓶+樣品乾重)，乾燥樣品以研磨機磨成粉狀備用。

(二) 高溫高壓 (EDGE™) 萃取

樣品取樣克數分別為魚粉 5 克，蛋品 6 克及乳品 6.5 克，其中魚粉樣品需混合 8 克標準砂以分散基質，蛋品及乳品則需混合等量的吸水劑 (Q-Matrix) 至萃取管內，DL-PCBs 添加濃度 10 pg/ μ L 內標準品 10 μ L 及 ICES-6 添加濃度 10 pg/ μ L 內標準品 10 μ L，再加入 40 毫升正己烷 / 二氯甲烷 (1:1) 進行萃取，溫度升至 150°C (壓力 180 bar) 下持溫 5 分鐘，收集萃液，連續萃取三次。合併萃液經吹氮濃縮至 20 毫升，3000 xg 離心 5 分鐘，取上清液並定量至 10 毫升，待淨化。

(三) 自動淨化裝置 (DEXTech™) 淨化

取 10 mL 萃液旋渦混合均勻後，先將儀器內管路沖洗乾淨，裝上一次性三支商業淨化管柱後，此管柱所含成分為酸性多層複合矽膠管柱、鹼性氧化鋁管柱和活性碳管柱，將樣品放置樣平臺上，分別以 200 mL 正己烷加壓流洗，再以 150 mL 二氯甲烷/正己烷 (20/80, v/v) 沖提，取圓底瓶收集多氯聯苯淨化液，全程 73 分鐘可完成一件樣品。淨化完成後，圓底瓶內淨化液經減壓濃縮至微乾後添加多氯聯苯 10 pg/ μ L 回收標準品 10 μ L，進行 GC-MS/MS 分析。

表一、多氯聯苯待測、內部及回收標準品之多重反應偵測模式參數

Table 1. Multiple reaction monitoring parameters for PCBs testing, internal standards and recovery standards

Congeners	RT (min)	Monitor ion pair 1		Monitor ion pair 2		Cal. Range
		ion pairs (m/z)	CE (eV)	ion pairs (m/z)	CE (eV)	
Analyte standard						
PCB_81	17.50	289.9 > 219.9	26	291.9 > 219.9	26	0.1-200
PCB_77	18.05	289.9 > 219.9	26	291.9 > 219.9	26	0.1-200
PCB_126	21.99	323.9 > 253.9	26	325.9 > 255.9	26	0.1-200
PCB_169	25.45	359.9 > 289.9	28	361.9 > 291.9	28	0.1-200
PCB_123	18.76	323.9 > 253.9	26	325.9 > 255.9	26	0.1-200
PCB_118	19.03	323.9 > 253.9	26	325.9 > 255.9	26	0.5-1000
PCB_114	19.53	323.9 > 253.9	26	325.9 > 255.9	26	0.1-200
PCB_105	20.28	323.9 > 253.9	26	325.9 > 255.9	26	0.1-200
PCB_167	22.60	359.9 > 289.9	28	361.9 > 291.9	28	0.1-200
PCB_156	23.65	359.9 > 289.9	28	361.9 > 291.9	28	0.1-200
PCB_157	23.80	359.9 > 289.9	28	361.9 > 291.9	28	0.1-200
PCB_189	26.75	393.8 > 323.9	21	395.8 > 325.9	21	0.1-200
PCB_28	10.50	255.9 > 186.0	25	257.9 > 188.0	25	0.5-1000
PCB_52	11.50	289.9 > 219.9	23	291.9 > 221.9	23	0.5-1000
PCB_101	15.70	325.9 > 255.9	26	327.9 > 257.9	26	0.5-1000
PCB_138	19.80	359.9 > 289.9	30	361.9 > 291.9	30	0.5-1000
PCB_153	21.20	359.9 > 289.9	30	361.9 > 291.9	30	0.5-1000
PCB_180	24.10	393.9 > 323.9	30	395.9 > 325.9	30	0.5-1000
Internal standard						
¹³ C ₁₂ -PCB_81	17.49	301.9 > 231.9	26	303.9 > 233.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_77	18.04	301.9 > 231.9	26	303.9 > 233.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_126	21.98	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_169	25.44	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_123	18.75	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_118	19.02	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_114	19.52	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_105	19.81	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_167	22.59	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_156	23.64	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_157	23.79	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_189	26.74	405.8 > 335.9	28	407.8 > 337.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_28	10.50	267.9 > 198.0	26	269.9 > 200.0	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_52	11.50	301.9 > 231.9	26	303.9 > 233.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_101	15.70	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_138	21.20	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_153	19.80	371.8 > 301.9	28	373.8 > 303.9	28	10
¹³ C ₁₂ -PCB_180	24.10	405.8 > 335.9	28	407.8 > 337.9	28	10
Recovery standard						
¹³ C ₁₂ -PCB_70	14.54	301.9 > 231.9	26	303.9 > 233.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_111	17.05	335.9 > 265.9	26	337.9 > 267.9	26	10
¹³ C ₁₂ -PCB_170	25.26	405.8 > 335.9	28	407.8 > 337.9	28	10

六、儀器分析

氣相層析串聯質譜儀，載流氣體 (carrier gas) 為氦氣 (純度 $\geq 99.9995\%$)，流速為 1.0 mL/min，樣品注射體積為 1 μL 。層析管柱採用 Rtx[®]-Dioxin2 (40 m \times 0.18 mm \times 0.18 μm)，層析管柱升溫條件為 140°C 維持 1.2 min，以升溫速率 20 (°C/min) 升至 225°C 維持 8 min，以升溫速率 5 (°C/min) 升至 290°C，以升溫速率 20 (°C/min) 升至 310°C 維持 5 min，全程分析時間 28 min。離子化模式為 electron impact (EI)，離子化能量為 70 eV，界面溫度 (interface temperature) 為 300°C，離子源溫度 (ion source temperature) 為 250°C。多氯聯苯分析參數係由本研究開發建立，偵測離子對、滯留時間 (retention time, RT) 與碰撞能量 (collision energy, CE) 如表一。

七、偵測極限

(一) 最低可偵測極限 (Minimum detectable limit, MinDL)

為確認 GC-MS/MS 的感度達到多氯聯苯限量值的要求，依照 USEPA M1668C 及 NIEA 規範判定以訊號／雜訊比值 (signal to noise ratio, S/N) 等於 2.5 時的理論濃度，單位為 $\text{pg}/\mu\text{L}$ ，計算公式如下：

$$\text{MinDL} = \frac{2.5A_{ai} \times C_{is}}{A^*_{ci} \times \text{RRF}_{\text{mean}}}$$

A_{ai} = 待測物滯留時間出現之雜訊的離子面積值

A^*_{ci} = 檢量校正標準溶液中，內標準品 i 的兩監測離子對的離子面積值之和

C_{is} : 樣品中內標準品 IS 之添加量， pg

RRF_{mean} = 檢量校正標準品相對於內標準品之平均相對感應因子

(二) 方法偵測極限

將本研究定量體積 10 μL ，魚粉濕重 35 克，蛋品及乳品脂肪重 3 克，代入方法偵測極限計算公式：(儀器偵測極限 \times 定量體積) / (樣品濕重或脂肪重)，而 12 種 DL-PCBs 需再乘以各別的 TEF 值，ICES-6 無須乘以 TEF 值，直接加總即可。另方法偵測極限需可達到容許限值 (ML) 的五分之一⁽⁹⁾。

八、添加回收試驗

為確認本方法的準確性 (Accuracy) 及精密度 (Precision)，實驗以樣品添加四重複回收試驗，執行前處理分析程序，計算待測物平均回收率及相對標準偏差 (relative standard deviation, RSD)，以回收率代表準確性，四重複回收率的 RSD 代表精密度作為評估。

本研究取 6 克蛋品樣品 (乳品 6.5 克；魚粉 5 克)，置入萃取管內中，DL-PCBs 添加濃度均為 40 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 待測物標準品及

ICES-6 添加濃度均為 100 pg/μL 待測物標準品 30 μL，依樣品前處理操作流程，以 GC-MS/MS 進行四重複回收分析。添加回收的實驗結果，以檢液所測得待測物標準品與 ¹³C₁₂- 標幟內標準品兩監測離子對之積分面積和相除之比值，與標準品溶液比較並定量，求取回收率。

九、方法空白分析

為確認方法之分析程序未受污染，本研究進行方法空白分析，以溶劑作為模擬樣品其分析程序包含前處理、萃取、濃縮、淨化等均與真實樣品相同，以確認分析系統是否受污染。方法空白分析值換算成毒性當量計算公式為：(方法空白分析值 × 定量體積) / (樣品濕重或脂肪重)，以本研究定量體積 10 μL 代入魚粉濕重 35 克，蛋品及乳品脂肪重 3 克得之，而 12 種 DL-PCBs 需再乘以各別的 TEF 值，ICES-6 無須乘以 TEF 值，直接加總即可。

十、含量測定

為了定量多氯聯苯待測物含量，本研究添加同位素標幟物當作內標準品定量，能夠校正實驗流程所產生的誤差，相關結果計算公式如下：

(一) 計算相對感應因子 (Relative response factor, RRF) 平均值：

由 6 點檢量線標準品上機求得的待測

物面積及其相對應的 ¹³C₁₂- 標幟物面積，得出個別標準品溶液的 RRF 值，計算公式如下：

$$RRF = \frac{(A1_n + A2_n) \times C_l}{(A1_l + A2_l) \times C_n}$$

$$RRF_{\text{mean}} (\text{平均相對感應因子}) = \Sigma RRF \div n$$

A1_n and A2_n = 待測物標準品監測離子對 1 和監測離子對 2 的面積

A1_l and A2_l = ¹³C₁₂- 標幟標準品監測離子對 1 和監測離子對 2 的面積

C_n = 檢量標準溶液中各別待測物標準品的濃度，單位：pg/μL

C_l = 檢量標準溶液中各別待測物標準品的濃度，單位：pg/μL

(二) 由儀器所計算之待測物標準品及 ¹³C₁₂- 標幟標準品的監測離子對的面積，內標準品添加量及樣品濕重 (或油脂重) 可計算出樣品濃度。公式如下：

$$C_{\text{ex}} = [(A1_s + A2_s) / RRF_{\text{mean}}] \div [(A1_{is} + A2_{is}) / C_{is}]$$

A1_s and A2_s : 檢液中待測物監測離子 1 和監測離子 2 面積

A1_{is} and A2_{is} : 檢液中 ¹³C₁₂ 標幟內標準品監測離子 1 和監測離子 2 面積

C_{ex} : 檢液中待測物的濃度，單位：pg/μL 或 ng/mL

C_s = (C_{ex} × V_{ex}) ÷ W_f 樣品濃度，以樣品脂質為基準，pg/g lipid

C_s = (C_{ex} × V_{ex}) ÷ W_w 樣品濃度，以樣品濕重為基準，pg/g w.w.

C_{is} ：樣品中內標準品 IS 之添加量，pg

V_{ex} ：檢液定量體積， μL

W_{ex} ：樣品重，g

W_f ：樣品油脂重，g

(三) 計算樣品總毒性當量濃度：總毒性當量濃度為樣品中各待測物的濃度乘以待測物的毒性當量因子的加總，總毒性當量濃度公式如下：

$$\text{TEQ} = \sum^n (C_s \times \text{TEF}_i)$$

TEQ：總毒性當量濃度，pg TEQ/g lipid
或 pg TEQ/g w.w.

C_s ：樣品各別待測物的濃度，pg/g lipid
或 pg/g w.w.

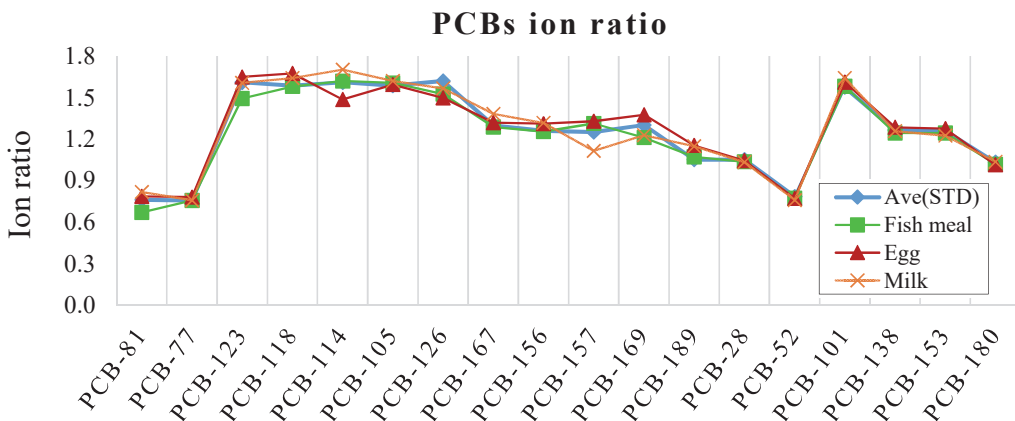
TEF_i ：各別待測物毒性當量因子

兩監測離子對面積相除之比值得之，舉例來說，標準品溶液的離子比率為 R_0 ，樣品的離子比率為 R_1 ，則 R_1 與 R_0 的差異需在 $\pm 15\%$ ⁽¹⁰⁾ 以內。符合離子比率是定性的首要工作，也可降低對錯誤峰或干擾物進行積分的風險，如果離子比率未落在法規限值範圍，則必須重新積分。本研究選擇魚粉、乳品及蛋品做為測試基質，三種基質樣品結果顯示，多氯聯苯離子比率與標準品平均值相較均小於 15% (圖一)。自然界中氯有兩個穩定的同位素氯 -35 和氯 -37，其中同位素氯 -35 與氯 -37 的含量比為 3：1，多氯聯苯一般以 M 、 $M+2$ 或 $M+4$ 三種型式存在，以 PCB-28 為例，便是以 M 及 $M+2$ 形式存在，兩者的含量比例為 3：1，因此兩者經由碰撞所產生的子離子強度比應該為 3：1，由實驗結果得知監測離子對 1 的面積為 20866，監測離子對 2 的面積為 6956，兩者的強度比為 3：1 (圖二)。

結果與討論

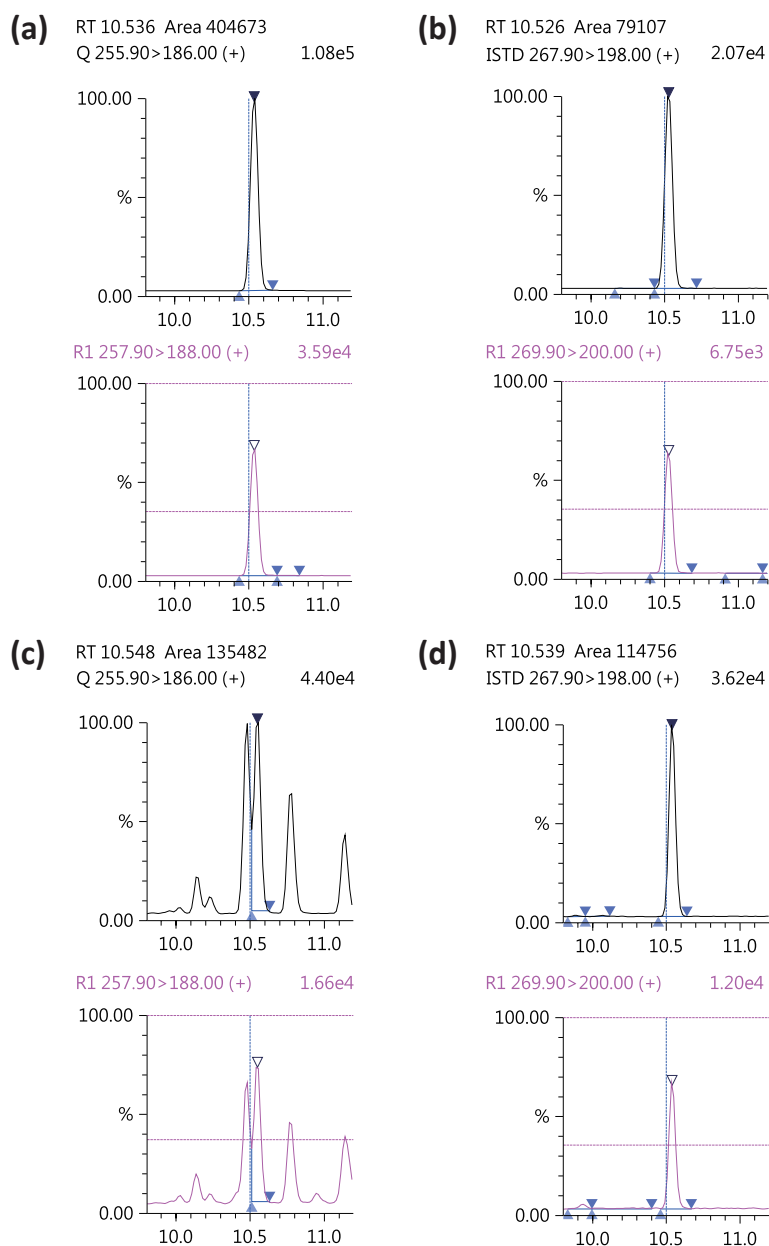
一、離子比率

離子比率的計算是以每一待測物的



圖一、三種基質與標準品的多氯聯苯離子比率。

Fig. 1. PCB ion ratios of the three substrates and standard products.



圖二、PCB-28 待測物與其同位素標幟物產物離子圖。(a) 標準品中的 PCB-28，(b) 標準品中的 ¹³C₁₂-PCB-28，(c) 魚粉樣品的 PCB-28，(d) 魚粉樣品的 ¹³C₁₂-PCB-28。

Fig. 2. Secondary ion diagram of PCB-28 analyte and its product ions (a) PCB-28 in the standard product (b) ¹³C₁₂-PCB-28 in the standard product (c) PCB-28 in the fishmeal sample (d) ¹³C₁₂-PCB-28 in the fish meal sample.

二、檢量範圍

將 18 種 PCBs 同源物混合成 6 點不同濃度的標準品溶液 (CS1-CS6)，6 點標準品溶液的兩對偵測離子對訊噪比 (S/N) 最低皆有 100 以上且 6 點標準品溶液的相對標準偏差均小於 10%，判定係數 (r^2) 大於 0.995 以上，且各點標準品感應因子 (Response factor, RF) 之於平均感應因子之 RSD 不得超過 30%。

三、添加回收試驗 (起始精密度與回收率, IPR)

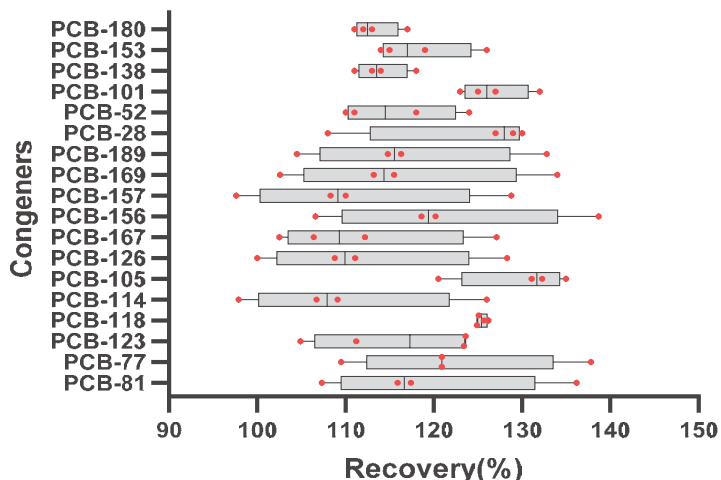
以 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6 進行魚粉、蛋品及乳品等試驗基質四重複之添加回收試驗，魚粉、蛋品及乳品三種基質中 12 種 DL-PCBs 內標準品回收率分別為 50~70%、53~83%及 56~87% (表二)，而用以評估方法準確性的待測物回收率分別為 98~139% (平均 118%)、102~111% (平均 106%) 及 99~130% (平均 114%)，RSD 代表精密度，而代表精密度的 RSD 皆低於 12% (圖三至圖五)；而 ICES-6 內標準品回收率分別為 56~119%、35~103% 及 35~76% (表二)，而用以評估方法準確性的待測物回收率分別為 108~132% (平均 120%)、97~116% (平均 106%) 及 95~115%

表二、三種基質中多氯聯苯的內標回收率

Table 2. Internal standard recovery rates of PCBs in three matrices

Congeners	Recovery (%)								
	Fish meal			Egg			Milk		
	Min	Max	CV (%)	Min	Max	CV (%)	Min	Max	CV (%)
¹³ C ₁₂ _PCB_81	58	68	7	57	68	8	60	67	5
¹³ C ₁₂ _PCB_77	61	70	6	61	73	8	66	73	5
¹³ C ₁₂ _PCB_126	60	68	6	61	69	5	72	89	9
¹³ C ₁₂ _PCB_169	58	69	8	64	73	6	71	87	10
¹³ C ₁₂ _PCB_123	53	59	4	52	61	7	56	64	6
¹³ C ₁₂ _PCB_118	54	60	5	53	62	7	56	66	7
¹³ C ₁₂ _PCB_114	59	66	5	58	68	7	62	73	7
¹³ C ₁₂ _PCB_105	58	65	5	57	65	6	63	74	8
¹³ C ₁₂ _PCB_167	58	67	6	66	83	11	67	81	9
¹³ C ₁₂ _PCB_156	60	69	6	64	77	8	65	79	9
¹³ C ₁₂ _PCB_157	62	70	6	65	79	9	68	79	8
¹³ C ₁₂ _PCB_189	50	60	8	55	64	6	70	84	9
¹³ C ₁₂ _PCB_28	61	69	6	35	37	2	41	54	14
¹³ C ₁₂ _PCB_52	68	79	7	47	54	6	44	51	7
¹³ C ₁₂ _PCB_101	64	77	9	64	74	7	40	54	13
¹³ C ₁₂ _PCB_138	56	89	22	56	84	19	35	44	13
¹³ C ₁₂ _PCB_153	83	119	17	82	103	9	55	76	14
¹³ C ₁₂ _PCB_180	66	81	11	62	82	12	53	63	9

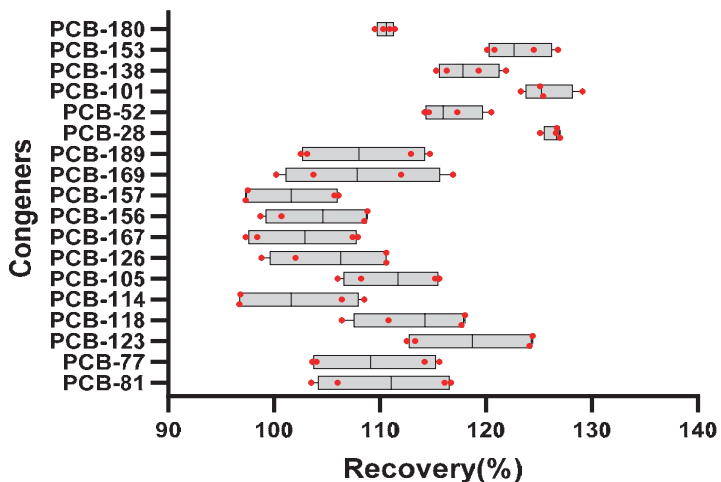
Fish meal (dl-PCB & ICES-6)



圖三、魚粉四重複樣品添加 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6 的回收率。

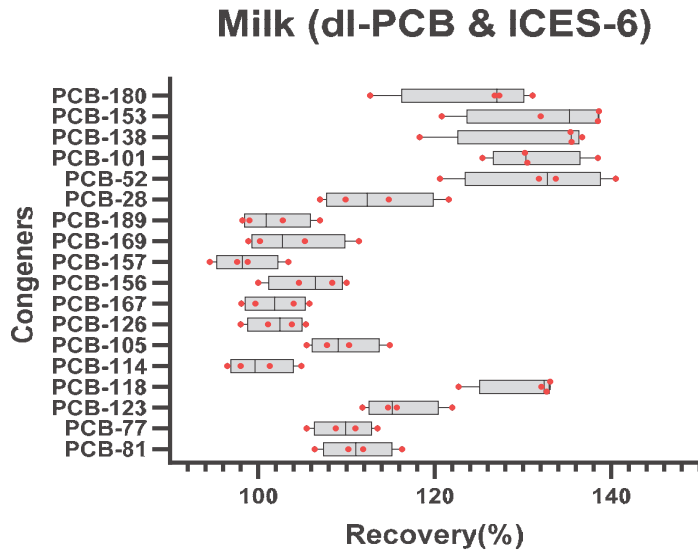
Fig. 3. Recovery of fish meal in four repeated samples containing-12 added DL-PCBs and ICES-6.

Egg (dl-PCB & ICES-6)



圖四、蛋品四重複樣品添加 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6 的回收率。

Fig. 4. Recovery of egg in four repeated samples containing-12 added DL-PCBs and ICES-6.



圖五、乳品四重複樣品添加 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6 的回收率。

Fig. 5. Recovery of milk in four repeated samples containing added with 12 added DL-PCBs and ICES-6.

(平均 105%)，RSD 代表精密度，而代表精密度的 RSD 皆低於 8% (圖三至圖五)，相較於公告方法規範的回收率 60~140% 及 RSD 40%⁽⁶⁾ 內，本方法具有更好的準確性與精密度。

四、偵測極限

(一)最低可偵測極限

本方法分析 12 種 DL-PCBs 之最低可偵測極限，魚粉為 0.005 pg/ μ L、蛋品 0.004 pg/ μ L 與乳品 0.002 pg/ μ L；ICES-6 之最低可偵測極限，魚粉 1.132 pg/ μ L、蛋

品 0.956 pg/ μ L 與乳品 0.238 pg/ μ L。

(二)方法偵測極限

由最低可偵測極限代入方法偵測極限公式，得到 12 種 DL-PCBs 之方法偵測極限，魚粉 0.001 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g sample、蛋品 0.013 pg WHO₂₀₀₅-TEQ /g fat 與乳品 0.007 pg WHO₂₀₀₅-TEQ /g fat，以三種基質多氯聯苯的歐盟行動值 (魚粉 2.0，蛋品 1.75，乳品 2.0，單位為 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g sample 或 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g fat) 來評估，三種基質方法偵測極限的貢獻量相較於行動管制值 (Action level, AL) 的比

例介於 0.07% 至 0.76% 之間。ICES-6 之方法偵測極限，魚粉 0.323 pg/g sample、蛋品 3.187 pg/g fat 與乳品 0.793 pg/g fat，以三種基質 ICES-6 的限量值 (魚粉 30，蛋品及乳品 40，單位為 ng/g sample 或 ng/g fat) 來評估，三種基質方法偵測極限的貢獻量相較於我國限量值 (Maximum level, ML) 的比例均小於 0.01% (表三) 所示，本方法所得之偵測極限與 HRGC/HRMS 相符或更低。

五、方法空白分析

(一) 戴奧辛類多氯聯苯

以溶劑模擬真實樣品依本方法前處理流程得到 12 種 DL-PCBs 之方法空白分析值，魚粉為 0.159 pg/ μ L、蛋品 0.133 pg/ μ L 與乳品 0.150 pg/ μ L，該方法空白分析值若以本方法所取的樣品量 (或脂肪重) 計算毒性當量濃度，可得到空白背景毒性當量值為魚粉 0.05 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g sample、蛋品 0.44 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g fat 與乳品 0.50 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g fat，以三種基質多氯聯苯的行動值 (魚粉 2.0，蛋品 1.75，乳品 2.0，單位為 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g sample 或 pg WHO₂₀₀₅-TEQ/g fat) 來評估，三種基質空白背景的貢獻量相較 AL 的比例介於 0.13% 至 16.67% 之間。

表三、多氯聯苯的方法空白值及方法偵測極限

Table 3. Method blank values and method detection limits of PCBs

DL-PCBs								
	BK conc. (pg/ μ L)	MinDL (pg/ μ L)	BK ¹⁾ (pg-TEQ/g sample)	MDL pg-TEQ/g sample	assigned sample weight (g)	AL (pg-TEQ/g sample)	Ratio (%) (MDL/AL)	Ratio (%) (BK/AL)
Fish meal	0.159	0.005	0.045	0.001	35	2.00	0.07%	0.13%
Egg	0.133	0.004	0.443	0.013	3	1.75 ²⁾	0.76%	14.78%
Milk	0.150	0.002	0.500	0.007	3	2.00 ²⁾	0.33%	16.67%
NDL-PCBs								
	BK conc. (pg/ μ L)	MinDL (pg/ μ L)	BK ¹⁾ (pg-TEQ/g sample)	MDL pg-TEQ/g sample	assigned sample weight (g)	AL (pg-TEQ/g sample)	Ratio (%) (MDL/AL)	Ratio (%) (BK/AL)
Fish meal	194	1.132	55	0.323	35	30.00	<0.01%	0.18%
Egg	88	0.956	293	3.187	3	40.00 ²⁾	<0.01%	0.73%
Milk	60	0.238	200	0.793	3	40.00 ²⁾	<0.01%	0.50%

¹⁾ The gram of sample is introduced by assigned samples weight.

²⁾ Sample weight is designated as that of fat.

AL : Action level

ML : Maximum level

(二) 指標性多氯聯苯

以溶劑模擬真實樣品依本方法前處理流程得到 ICES-6 之方法空白分析值，魚粉為 194 pg/μL、蛋品 88 pg/μL 與乳品 60 pg/μL，該方法空白分析值若以本方法所取的樣品量 (或脂肪重) 計算樣品濃度，可得到空白背景毒性當量值為魚粉 55 pg/g sample、蛋品 293 pg/g fat 與乳品 200 pg /g fat，以三種基質 ICES-6 的限量值 (魚粉 30，蛋品及乳品 40，單位為 ng/g sample 或 ng/g fat) 來評估，三種基質空白背景的貢獻量相較於 ML 的比例介於 0.18% 至 0.73% 之間。

綜合 (一)、(二) 所述，本研究方法所得之 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6 的方法空白分析均遠低於法規限量值，與公告方法相較也較低，適用於食品中多氯聯苯的檢測。

六、方法驗證

(一) 戴奧辛類多氯聯苯

將 20 件魚粉及奶蛋樣品來自於彰化及臺南的畜牧場分別以認證方法及快速方法進行分析結果 (表四)，這 20 件樣品戴奧辛類多氯聯苯毒性當量濃度均小於歐

表四、真實樣品中戴奧辛類多氯聯苯的檢測結果

Table 4. DL-PCB detection results in samples

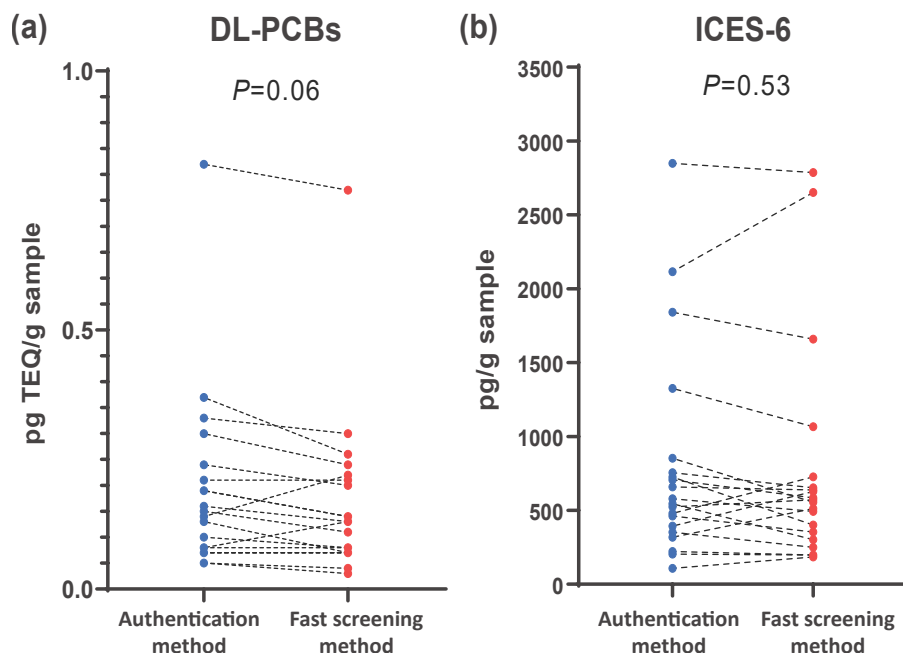
Sample	PCB Total Toxicity Equivalent Concentration (pg-WHO-TEQ/g sample)		Two methods of detection Relative concentration
	Authentication method (A)	Fast screening method (B)	(A)/(B)
milk 1	0.30	0.24	1.25
milk 2	0.37	0.26	1.39
milk 3	0.19	0.14	1.35
milk 4	0.24	0.20	1.18
milk 5	0.16	0.13	1.19
milk 6	0.10	0.08	1.26
milk 7	0.19	0.14	1.35
milk 8	0.15	0.11	1.32
milk 9	0.33	0.30	1.10
egg 1	0.07	0.07	0.97
egg 2	0.05	0.04	1.11
egg 3	0.07	0.07	0.97
egg 4	0.07	0.07	0.97
fish meal 1	0.08	0.13	0.66
fish meal 2	0.08	0.08	1.05
fish meal 3	0.13	0.07	1.94
fish meal 4	0.82	0.77	1.07
fish meal 5	0.14	0.22	0.61
fish meal 6	0.05	0.03	1.70
fish meal 7	0.21	0.21	1.04

盟行動值，魚粉 2.0、蛋品 1.75 及乳品 2.0 (單位為 pg-TEQ/g sample 或 pg-TEQ/g fat)，於兩方法檢出濃度相對值 (認證方法/快速方法) 來說，20 件樣品介於 0.61-1.94 倍。再將個別樣品的兩方法測值以配對 t 檢定分析，顯著性 P 值=0.06>0.05 (圖六(a))，結果顯示這三種基質於戴奧辛類多氯聯苯在認證方法與快速方法是沒有顯著差異的。

(二) 指標性多氯聯苯

將 20 件魚粉及奶蛋樣品來自於彰化及臺南的畜牧場分別以認證方法及快速方法進行分析結果 (表五)，這 20 件樣品指

標性多氯聯苯檢測濃度均小於我國限量值，魚粉 50、蛋品及乳品 40 (單位為 ng/g sample 或 ng/g fat)，於兩方法檢出濃度相對值 (認證方法/快速方法) 來說，20 件樣品介於 0.58-1.81 倍。再將個別樣品的兩方法測值以配對 t 檢定分析，顯著性 P 值=0.53>0.05 (圖六(b))，結果顯示這三種基質於指標性多氯聯苯分析上同樣是沒有顯著差異的。此外取魚粉、蛋品及乳品三類基質分析兩方法間 6 項指標性多氯聯苯的含量特徵，結果顯示以 PCB-28 占比最大，PCB-153 次之，PCB-180 則最小，ICES-6 於三類基質的含量分布趨勢皆一致 (圖七)。



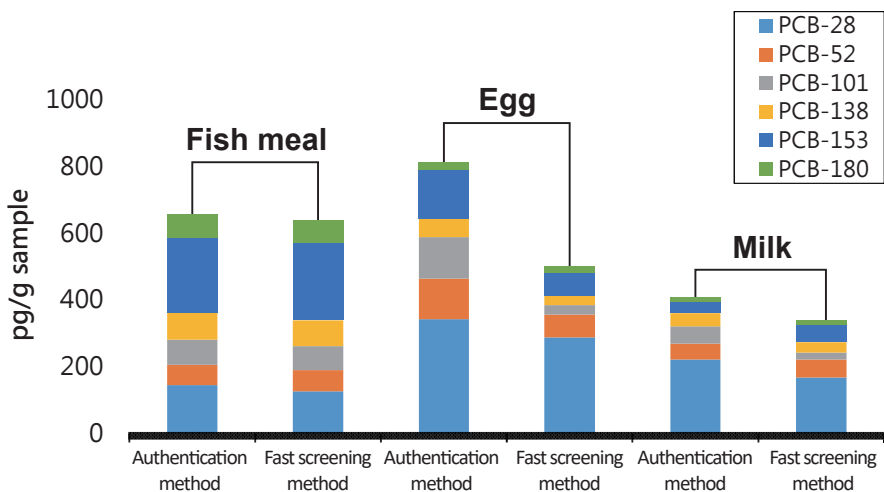
圖六、樣品中配對 t 檢定結果 (a) 多氯聯苯，(b) 指標性多氯聯苯。

Fig. 6. Results of paired t-tests in samples containing (a) DL-PCBs or (b) ICES-6.

表五、真實樣品中指標性多氯聯苯的檢測結果

Table 5. ICES-6 detection results in samples

Sample	ICES-6 sample concentration (pg/g sample)		Two methods of detection Relative concentration
	Authentication method (A)	Fast screening method (B)	(A)/(B)
milk 1	462	353	1.31
milk 2	544	302	1.80
milk 3	524	571	0.92
milk 4	706	584	1.21
milk 5	222	198	1.12
milk 6	394	627	0.63
milk 7	479	727	0.66
milk 8	852	555	1.54
milk 9	1,325	1,066	1.24
egg 1	203	198	1.03
egg 2	108	184	0.58
egg 3	318	512	0.62
egg 4	352	250	1.41
fish meal 1	658	638	1.03
fish meal 2	755	652	1.16
fish meal 3	725	401	1.81
fish meal 4	1,841	1,658	1.11
fish meal 5	2,115	2,652	0.80
fish meal 6	579	492	1.18
fish meal 7	2,849	2786	1.02



圖七、指標性多氯聯苯在三種基質同源物的含量特徵。

Fig. 7. Content characteristics of indicator PCB in three matrix homologues.

七、多氯聯苯能力試驗

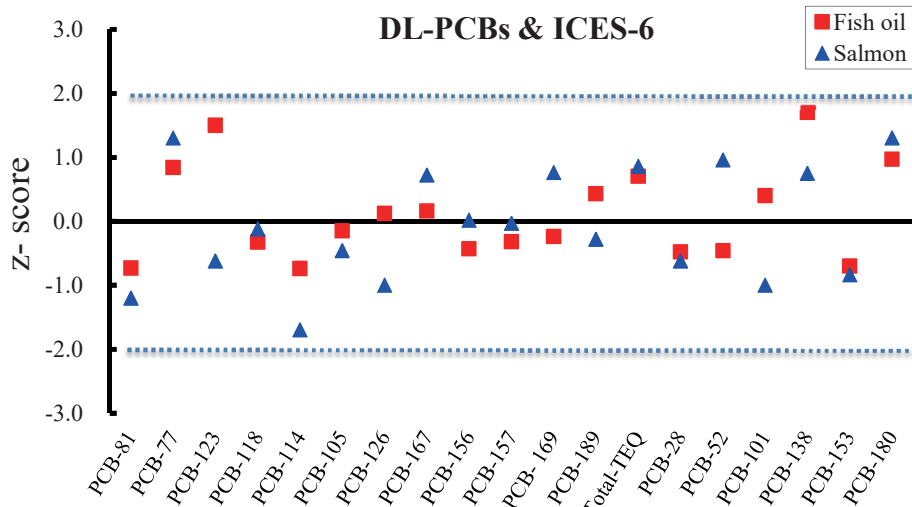
利用本研究方法參加 2020 年挪威能力試驗，試驗基質為鮭魚及魚油，測試項目為 12 種 DL-PCBs 及 ICES-6，此能力試驗共 120 間實驗室報名，55 間實驗室回報結果，其結果顯示兩者 Z-score 絕對值皆小於 2 (圖八)，顯示本方法具有準確度，可適用於食品中多氯聯苯的檢測。

謝辭

本研究承蒙行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所 109 農科-3.1.1-藥-P1 及 109 農科-9.4.1-藥-P1 計畫經費補助。試驗期間承本所殘毒管制組湯金蕙小姐及劉佩珊小姐協助完成試驗，謹此誌謝。

引用文獻

1. 周琦淳、莊培挺、黃大維、李亞潔、張家瑋、黃佩嘉、洪瑀彤、魏中帆、王紀新 編。2013。圖解食品安全全書。易博士出版社。臺灣。400 頁。
2. 行政院衛生福利部。2013。食品中含戴奧辛及戴奧辛類多氯聯苯處理規範。署授食字第 1021301851 號。
3. 行政院衛生福利部。2020。食品含戴奧辛及多氯聯苯處理規範。衛授食字第 1091300271 號。
4. 行政院環保署環境檢驗所。2016。索式萃取法 (NIEA M165.01C)。環署檢字第 1050092864 號。
5. 行政院環保署環境檢驗所。2008。自動索式萃取法 (NIEA M193.00C)。環署檢字第 0970023977A 號。



圖八、能力試驗中多氯聯苯同源物的 Z 值分布。

Fig. 8. The degree of dissociation of PCB congeners in proficiency tests.

6. 行政院環保署環境檢驗所。2011。戴奧辛類多氯聯苯檢測方法－氣相層析／高解析質譜法 (NIEA M803.00B)。環署檢字第 1000030219 號。
7. European Commission. 2006. Commission Regulation No 1881. *Off. J. Eur. Union. L.* 364: 11-18.
8. European Commission. 2011. Commission Regulation No 1259. *Off. J. Eur. Union. L.* 320: 18-23.
9. European Commission. 2014. European Union Regulation No 709. *Off. J. Eur. Union. L.* 188: 1-18.
10. Fürst, P., Bernsmann, T., and Baumeister, D. 2016. Optimization of GC-MS/MS for the determination of dioxins and PCBs in feed and food and comparison of results with GC-HRMS, pp. 95-120. *In: Alacee, M. [ed.], Dioxin and related compounds.* Springer, Switzerland. 462 pp.
11. Hoang, T. T., Traag, W. A., Murk, A. J., and Hoogenboom, R. L. 2014. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like PCBs in free range eggs from Vietnam, including potential health risks. *Chemosphere* 114: 268-274.
12. Ingelido, A. M., Brambilla, G., Abballe, A., di Domenico, A., Fulgenzi, A. R., Iacovella, N., Iamiceli, A. L., Valentini, S., and Felip, E. D. 2012. PCDD, PCDF, AND DL-PCB analysis in food: performance evaluation of the high-resolution gas chromatography/low-resolution tandem mass spectrometry technique using consensus-based samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 26: 236-242.
13. Kotz, A., Malisch, R., Wahl, K., Bitomsky, N., Adamovic, K., Gerteisen, I., Leswal, S., J. Schächtele, J., Tritschler, R., and Winterhalter, H. 2011. Proficiency test on the determination of PCDD/Fs and PCBs in grass meal. *Organohalogen Compd.* 73: 688-691.
14. Kotz, A., Malisch, R., Focant, J. F., Eppe, G., Cederberg, T. L., Rantakokko, P., Fürst, P., Bernsmann, T., Leondiadis, L., Lovasz, C., Scortichini, G., Diletti, G., di Domenico, A., Ingelido, A. M., Traag, W., Smith, F., and Fernandez, A. 2012. Analytical criteria for use of MS/MS for determination of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *Organohalogen Compd.* 74: 156-159.
15. Lee, C.C., Chang, W. H., Hung, C. F., and Chen, H. L. 2021. Fish consumption is an indicator of exposure to non-dioxin like polychlorinated biphenyls in cumulative risk assessments based on a probabilistic and sensitive approach. *Environ. Pollut.* 268 (Pt B): 115732.
16. Malisch, R. 2001. PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs in feedingstuffs for fish. *Organohalogen Compd.* 51: 287-290.

17. Sandy, C., Fürst, P., Bernsmann, T., and Baumeister, D. 2011. Determination of polychlorinated biphenyl congeners in foodstuffs and animal feed using a triple quadrupole GC-MS/MS instrument. *Organohalogen Compd.* 73: 1370-1371.
18. United States Environmental Protection Agency. 1994. Automated Soxhlet Extraction. Method 3541. Retrieved from <https://www.epa.gov/esam/epa-method-3541-sw-846-automated-soxhlet-extraction> (Aug. 2, 2021)
19. United States Environmental Protection Agency. 1996. SW-846 Test Method 3540C: Soxhlet Extraction. Retrieved from <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3540c-soxhlet-extraction> (Aug. 2, 2021)

Application of Gas Chromatography Tandem mass Spectrometry (GC-MS/MS) to Establish a Rapid Analysis Method for Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Products of Poultry and Livestock

Sz-Ying Chen¹, Chen-Hua Huang¹, Tsy-Horng Shyu¹, Chao-Ming Tsen^{1*}

Abstract

Chen, S. Y., Huang, C. H., Shyu, T. H., and Tsen, C. M. 2021. Application of gas chromatography tandem mass spectrometer (GC-MS/MS) to establish a rapid analysis method for polychlorinated biphenyls in aquatic products of poultry and livestock. *Taiwan Pestic. Sci.* 11: 105-126.

In recent years, excessive amounts of dioxin-furan (PCDD/Fs) have been detected in food and feed. Furthermore, long inspection periods or insufficient monitoring, have led to economic losses and social unrest. Polychlorinated biphenyls (PCBs), which share a similar structure with dioxin, have (1) twelve coplanar homologues that possess dioxin toxicity, (called dioxin-like polychlorinated biphenyls DL-PCBs), and (2) six non-coplanar polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs). This study sought to develop a more efficient, accurate, user-friendly, and environmentally-sustainable method of detecting environmental PCBs. As polychlorinated biphenyls account for more than half of all PCBs in the environment, we selected these six homologs as the basis for monitoring in synchronization with the analysis process of dioxin, more efficient, environmentally friendly, easy to operate and maintain accuracy. Specifically, we investigated (1) the efficacy and feasibility of using gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) to analyze fish meal and trace PCBs in milk and egg matrices, and (2) the effectiveness of automation in the pretreatment process. In so doing, we developed an efficient, accurate, and rapid PCB detection method. Under our method the sample is extracted using high-pressure extraction in less than 30

Accepted: January 9, 2022.

* Corresponding author, E-mail: cmtsen@tactri.gov.tw

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

minutes, which is 90% faster than traditional Soxhlet extraction (8 to 24 hours). Following sample extraction, the test solution is purified using an automatic purification system three hours. The purification of the test solution can be completed. Compared with the current manual operation method, it takes 2-3 days and the efficiency is increased by more than 15 times GC-MS/MS analysis. In addition, the ion-pair intensity ratio of all analyzed homologues was less than 15%, which meets EU analysis standards. The concentration at the lowest point of the calibration curve was the same as that of HRGC/HRMS used in the announced method. In validating our method, the recovery values of chlorobiphenyl homologues were found to range from 95% to 139%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 12%. These results indicate that the automated pre-processing process introduced in this study has good accuracy and stability. We further verified our proposed method using 20 samples. The samples were compared with the measured values obtained by the laboratory according to the certified method and HRGC/HRMS using the rapid method of this research and the measured values of GC-MS/MS analysis, and results of paired t-tests were calculated. Values obtained using both methods were not significantly different. Moreover, in an international inter-laboratory analysis ability comparison, the total toxicity equivalent of 12 kinds of DL-PCBs in salmon samples, the detection results of individual concentrations of fish oil ICES-6, and standardized scores (Z score) were all less than 2. Using our proposed detection and analysis method, a single sample can be analyzed by a single person in less than one day, and a batch of 6 samples can be analyzed within 3 days. Current methods require approximately one week for detection and analysis. Thus, our proposed method greatly improves detection efficiency while maintaining a high degree of accuracy and stability. Moreover, our method is safe, reduces labor costs, reduces carbon emission, and is easy to set up, operate and maintain.

Key words: high-pressure extraction device, Gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), paired t test