

化粧品中農藥之鑑別方法

Method of Identification for Pesticides in Cosmetics

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於面霜乳液類及油性基質類化粧品中 Aldrin等19項農藥(品項見附表)之檢驗。
2. 檢驗方法：檢體經萃取及淨化後，以氣相層析串聯質譜儀(gas chromatograph/tandem mass spectrometer, GC-MS/MS)分析之方法。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析串聯質譜儀：
 - 2.1.1.1 離子源：電子游離(electron ionization, EI)。
 - 2.1.1.2 層析管：DB-5MS UI毛細管，內膜厚度0.25 μm ，內徑0.25 mm \times 30 m，或同級品。
 - 2.1.2. 高速分散裝置 (High speed dispersing device)：SPEX SamplePrep 2010 GenoGrinder[®]，1,000 rpm以上，或其他具振盪功能之裝置。
 - 2.1.3. 旋渦混合器(Vortex mixer)。
 - 2.1.4. 離心機(Centrifuge)：可達4,000 $\times\text{g}$ 以上。
 - 2.1.5. 超音波振盪器(Ultrasonicator)。
 - 2.1.6. 氮氣濃縮裝置(Nitrogen evaporator)。
 - 2.2. 試藥：乙腈及甲苯均採用液相層析級；無水硫酸鎂及 octadecylsilane, endcapped (C18 EC)均採用分析級；去離子水(比電阻於25 $^{\circ}\text{C}$ 可達18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上)；19項農藥對照用標準品(品項見附表)。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 離心管：15 mL，PP材質，褐色。
 - 2.3.2. 濾膜：孔徑0.22 μm ，PVDF材質。
 - 2.3.3. 容量瓶：1 mL，褐色。
 - 2.3.4. 固相萃取匣(Solid extraction cartridge)：Captiva EMR-Lipid，6 mL，600 mg，或同級品。
 - 2.4. 80%乙腈溶液之調製：

取乙腈80 mL，加去離子水使成100 mL。
 - 2.5. 標準溶液之配製：

取適量Aldrin等19項農藥對照用標準品溶液，分別以甲苯配製成100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，作為標準原液，冷凍避光貯存。臨用時取適量各標

準原液混合，以甲苯稀釋diphenylamine為1 ng/mL， α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT及mirex均為2 ng/mL，*cis*-chlordane、*trans*-chlordane、chlorothalonil、cyanazine、endrin及heptachlor均為5 ng/mL，aldrin、dieldrin及folpet均為10 ng/mL，captan為25 ng/mL，captafol為100 ng/mL，供作標準溶液。

2.6. 檢液之調製：

2.6.1. 面霜乳液類化粧品：

2.6.1.1. 萃取：

將檢體混勻後，取約0.25 g，精確稱定，加入乙腈4 mL，經超音波振盪15分鐘，再加去離子水至5 mL，旋渦混勻後，供淨化用。

2.6.1.2. 淨化：

取2.6.1.1節供淨化用溶液，注入固相萃取匣中，收集流出液，以80%乙腈溶液1.25 mL沖提，收集沖提液併入流出液至離心管中，加入無水硫酸鎂3.5 g，以高速分散裝置於1,000 rpm振盪或以手激烈振盪1分鐘後，再以4,000 \times g離心5分鐘，取上清液2 mL，以氮氣吹至剛乾，殘留物以甲苯溶解並定容至1 mL，以濾膜過濾，供作檢液。

2.6.2. 油性基質類化粧品：

將檢體混勻後，取約0.25 g，精確稱定，加入乙腈8 mL，經超音波振盪15分鐘，再加乙腈至10 mL，旋渦混勻後，取6 mL置於離心管(含C18 EC粉劑300 mg)中，以高速分散裝置於1,000 rpm振盪或以手激烈振盪1分鐘後，再以4,000 \times g離心5分鐘，取上清液4 mL，以氮氣吹至剛乾，殘留物以甲苯溶解並定容至1 mL，混合均勻，以濾膜過濾，供作檢液。

2.7. 鑑別試驗：

精確量取檢液及標準溶液各1 μ L，分別注入氣相層析串聯質譜儀，依下列條件進行分析。就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間、波峰面積及多重反應偵測相對離子強度^(註1)鑑別之。

氣相層析串聯質譜分析測定條件^(註2)：

層析管：DB-5MS UI毛細管，內膜厚度0.25 μ m，內徑0.25 mm \times 30 m。

層析管溫度：初溫：60°C，1 min；

升溫速率：40°C/min；

中溫：170°C；
升溫速率：10°C/min；
終溫：310°C，2.25 min。

移動相氣體及流速：氦氣，1.2 mL/min。

注入器溫度：280°C。

注入模式：加壓不分流(Pulsed splitless)。

離子化模式：EI，70 eV。

離子源溫度：300°C。

偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)，
偵測離子對及碰撞能量如附表。

註：1. 相對離子強度由2偵測離子對之波峰面積相除而得(≤100%)，容許範圍如下：

相對離子強度(%)	容許範圍(%)
> 50	± 20
> 20~50	± 25
> 10~20	± 30
≤ 10	± 50

2. 上述測定條件不適時，可依所使用之儀器，設定適合之測定條件。

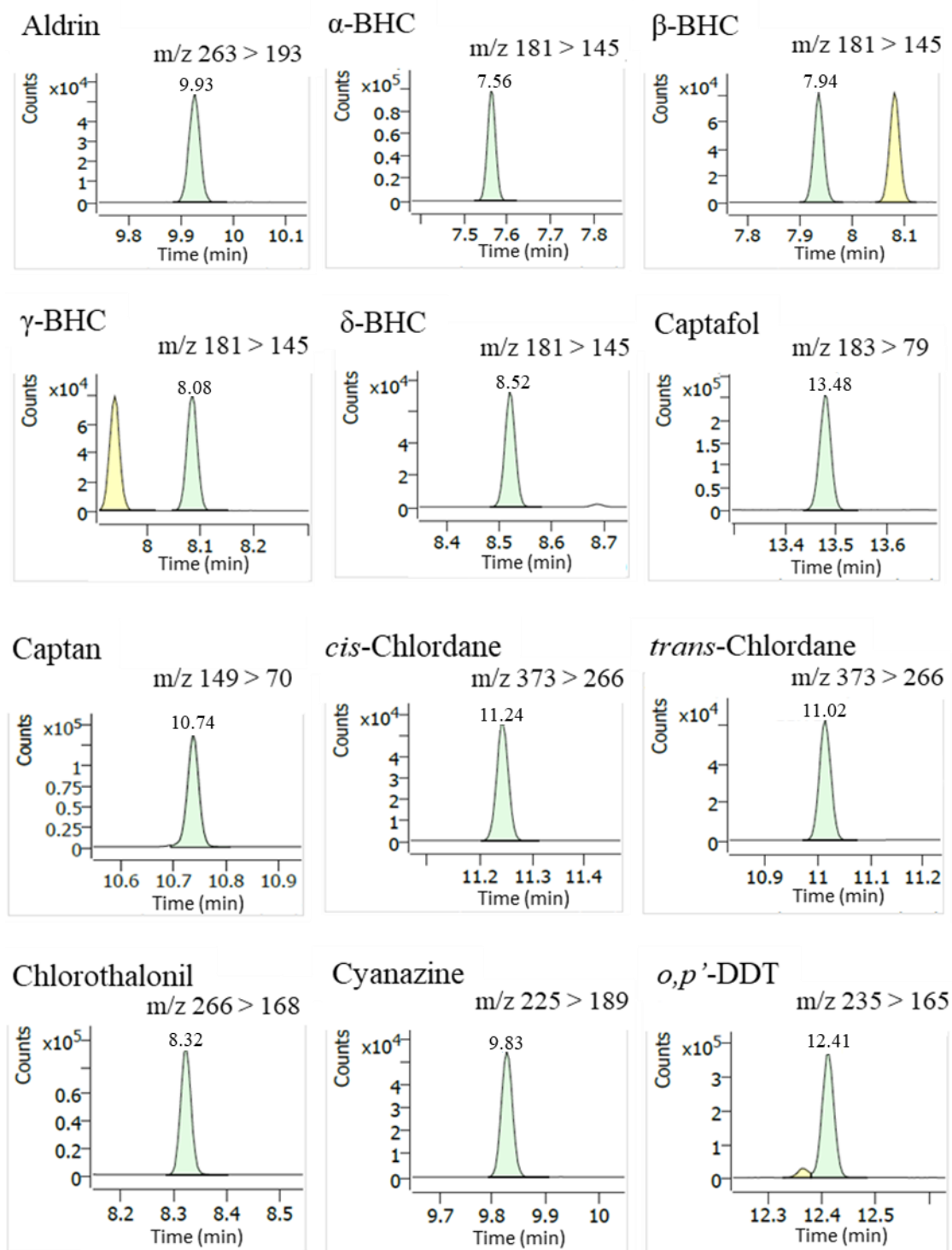
附註：1. 本檢驗方法之偵測極限如附表。

2. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

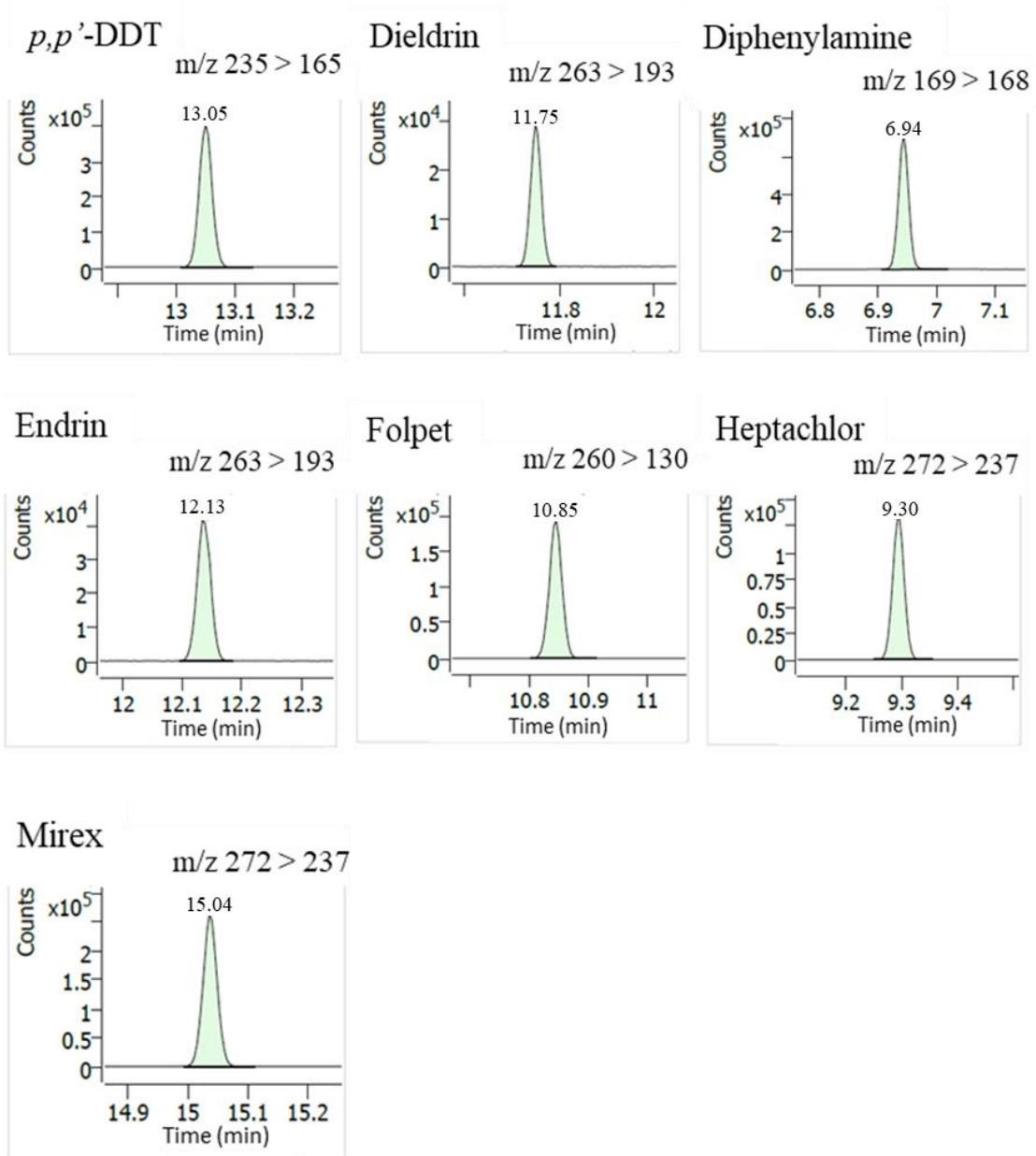
參考文獻：

1. 衛生福利部。2022。食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)(MOHWP0055.05)。111年8月17日衛授食字第1111901537號公告修正。
2. Le, Q. H. H., Tran, N. N. C., Nguyen, T. C. T., Nguyen, H. G., Lac, K. T., Pham, T. A. and Chu, P. N. S. 2020. Comparison and applicability of Agilent EMR-Lipid and Captiva EMR-Lipid Sorbents in QuEChERS method for food analysis. Vietnam J. Sci. Technol. Eng. 62: 19-25.

參考層析圖譜



圖、以GC-MS/MS分析Aldrin等19項農藥標準品之MRM圖譜



圖、以GC-MS/MS分析Aldrin等19項農藥標準品之MRM圖譜(續)

附表、Aldrin等19項農藥之GC-MS/MS多重反應偵測模式參數及偵測極限

項次	分析物	偵測離子對		碰撞能量 (eV)	偵測極限 ($\mu\text{g/g}$)
		前驅離子(m/z) >	產物離子(m/z)		
1	Aldrin	263 > 193		40	0.1
		263 > 226		25	
2	α -BHC	181 > 145		15	0.02
		181 > 109		30	
3	β -BHC	181 > 145		15	0.02
		181 > 109		30	
4	γ -BHC	181 > 145		15	0.02
		181 > 109		30	
5	δ -BHC	181 > 145		15	0.02
		181 > 109		30	
6	Captafol	183 > 79		25	1.0
		150 > 72		10	
7	Captan	149 > 70		20	0.25
		117 > 82		25	
8	<i>cis</i> -Chlordane	373 > 266		25	0.05
		375 > 301		10	
9	<i>trans</i> -Chlordane	373 > 266		25	0.05
		375 > 301		10	
10	Chlorothalonil	266 > 168		30	0.05
		266 > 229		20	
11	Cyanazine	225 > 189		15	0.05
		198 > 91		10	
12	<i>o,p'</i> -DDT	235 > 165		40	0.02
		235 > 200		10	
13	<i>p,p'</i> -DDT	235 > 165		25	0.02
		235 > 200		10	
14	Dieldrin	263 > 193		40	0.1
		263 > 228		25	
15	Diphenylamine	169 > 168		24	0.01
		169 > 66		28	
16	Endrin	263 > 193		40	0.05
		263 > 228		25	
17	Folpet	260 > 130		15	0.1
		260 > 232		5	
18	Heptachlor	272 > 237		20	0.05
		237 > 143		30	
19	Mirex	272 > 237		20	0.02
		274 > 239		40	