

第一章 研究概述

第一節 研究動機

呋喃甲醛，別名糠醛，呋喃甲醛在食品工業中是一常用的食物添加劑⁽¹⁾，在化學工業和石化工業中是一種被廣泛使用的溶劑^(2,3)，所以在一些油品可以發現到呋喃甲醛的存在⁽⁴⁾。呋喃甲醛作為萃取溶劑，可用於分離芳香族和脂肪族的化合物⁽⁵⁾，或用於聚合物的製造過程中^(6,7)。呋喃甲醛可由戊糖經 Maillard reaction 而產生^(8,9,10)，亦可由含戊糖的多糖類碎片加熱或木質素經由水解而產生^(3,11)。

有研究指出呋喃甲醛可能是致突變物質，會提高染色體斷裂的頻率，在哺乳動物細胞中會影響姊妹染色體的交換，造成肝臟細胞中微粒體的缺失⁽²⁾。體外實驗所得結果指出，呋喃甲醛會造成 DNA 的斷裂並抑制 DNA 的新陳代謝，使修補作用降低⁽²⁾；IARC 將呋喃甲醛列為 Group 3（無法判斷為人體致癌性之物質）⁽¹²⁾，而美國政府工業衛生師協會亦將其歸類為 A 3【確定動物致癌物（a confirmed animal carcinogen with unknown relevance to human）】⁽¹³⁾。為保護作業環境中勞工之健康，目前各國大都訂定呋喃甲醛在作業環境的容許濃度，而我國勞工作業環境容許濃度標準為 2 ppm⁽¹²⁾。

針對空氣中呋喃甲醛之採樣分析技術，目前大多採用主動式採樣方法^(14, 15,16)。這些方法存在著許多缺點，如採樣設備體積大且重量重、需

使用溶劑進行脫附、前處理過程繁瑣等^(17,18)；針對食物中呔喃甲醛之採樣分析技術，目前大多使用 HPLC 進行分析，此方法除需使用大量溶劑外，其前處理的萃取過程很繁瑣且耗時^(8,9,)。近年來所發展的固相微萃取技術（Solid-phase microextraction, SPME）具有免溶劑脫附、操作簡便、萃取速度快、且其便於使用自動化設備與分析儀器連結等優點，目前已廣泛應用在各領域中^(19, 20)。因此，針對空氣樣本若能以固相微萃取技術發展呔喃甲醛之被動式採樣器，將可改善現有以主動式採樣為主體之採樣分析方法的缺點；此外，針對食物樣本若也能以固相微萃取技術發展食物中呔喃甲醛之採樣分析技術，亦將能改善現有分析方法的缺點。

第二節 研究目的

本研究之目的是嘗試以固相微萃取技術結合五氟苄脛胺 (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride, PFBHA) 之衍生反應，發展空氣樣本及食物樣本中之呋喃甲醛的採樣分析技術。針對空氣樣本，以固相微萃取為主體設計空氣中呋喃甲醛之被動式採樣器，並探討各種環境因素，如濃度、溫度、濕度對於本研究所設計之採樣器所造成的影響，並與 OSHA Organic Method#72 進行平行比對；針對食物樣本，以固相微萃取進行食物中呋喃甲醛的採樣，並探討不同萃取條件，如萃取時間、溫度、離子強度等對於呋喃甲醛萃取量的影響。

第三節 研究架構

本研究之架構圖如圖 1-3.1 所示。本研究因針對的樣本不同而可分為兩部分，一為空氣中呋喃甲醛之採樣分析，另一為食物中呋喃甲醛之採樣分析。

空氣樣本部分，選擇適當的固相微萃取纖維來組成被動式採樣器，經頂空吸附 PFBHA 衍生試劑後進行呋喃甲醛採樣，採樣結束後直接以氣相層析質譜儀進行熱脫附並分析定量。應用靜態與動態暴露系統進行被動式採樣器之性能評估：靜態系統使用空氣採樣袋進行採樣率測試；動態暴露系統則利用標準蒸氣製造系統進行所設計之被動式採樣器與美國職業安全衛生署（Occupational Safety and Health Administration, OSHA）Organic Method#72 之平行比對。

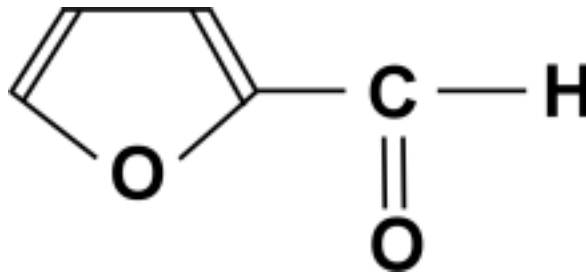
食物樣本部分，選擇適當的固相微萃取纖維為採樣介質，經頂空吸附 PFBHA 衍生試劑後進行呋喃甲醛採樣，採樣結束後直接以氣相層析質譜儀進行熱脫附並分析定量，並探討不同因素對頂空萃取的影響，及選擇最佳之萃取條件。

第二章 文獻探討

第一節 呋喃甲醛

2-1.1 基本特性

呋喃甲醛，別名糠醛，在常溫常壓下為無色至黃色、油狀的可燃性液體，暴露於空氣或光線會使顏色變深至紅棕色，似杏仁味^(4,12)。化學文摘社登記號碼 (CAS No.) 98-01-1，聯合國編號 (UN Number) 1199，化學式為 $C_5H_4O_2$ ，分子量 96.08 g/mole，沸點 161.7^oC，熔點-36.5^oC，密度 1.16 g/mL，在 20^oC 時蒸氣壓為 2 mmHg，可溶於醇、醚和苯，對水的溶解度為 8.3%，可與強酸或氧化劑反應產生火災和爆炸^(12,14)。其化學結構式如下⁽²¹⁾：



2-1.2 分佈及用途

呋喃甲醛可由戊糖經 Maillard reaction 而產生^(8,9,10,22)，亦可由含戊糖的多糖類碎片加熱或木質素經由水解而產生^(3,11)，其水解過程如圖 2-1.1⁽²³⁾。在使用橡木桶進行酒和醋的熟成過程中因木質素水解，或橄欖核、穀殼、甘蔗渣經由酸的水解都會產生呋喃甲醛^(10,24,25,26,27)。呋喃甲醛在嬰

兒奶粉的儲存過程中會因為戊醣經 Maillard reaction 而產生，其產生的速率與儲存時的溫度有關，較高的儲存溫度下其產生速率較快^(8,9,22)。呔喃甲醛普遍存在於各式食物製品、可可粉、咖啡、酒精飲料、水果、蔬菜、麵包、醋、果汁、啤酒、茶、雪茄煙、奶粉及嬰兒奶粉中^(1,2,8,9,10,11,28,29,30)，每根雪茄約含有 45~110 μg 的呔喃甲醛，可可粉和咖啡中所含的濃度約為 55~255 ppm，酒精飲料中所含濃度約為 1~33 ppm，小麥麵包中所含濃度約為 26 ppm，奶粉中所含濃度約為 230 ppm，經過濃縮咖啡中所含濃度約為 90~881 ppm^(1,2)，醋中所含濃度約為 0.31~14.19 mg/L⁽¹⁰⁾，啤酒中所含濃度約為 150~300 ppb⁽³⁰⁾。人類經由對食物的消費而吸收的呔喃甲醛量約為 0.3 mg/kg/day⁽¹¹⁾。當呔喃甲醛釋放至土壤時，會滲入地下水中，並進而產生生物分解作用⁽⁴⁾。

呔喃甲醛在食品工業中是一常用的食物添加劑⁽¹⁾，在化學工業和石化工業中是一種被廣泛使用的溶劑^(2,3)，所以在一些油品可以發現到呔喃甲醛的存在⁽⁴⁾，呔喃甲醛作為萃取溶劑，可用於分離芳香族和脂肪族的化合物⁽⁵⁾，或用於聚合物的製造過程中^(6,7)。許多呔喃甲醛的衍生物具有很強的殺菌能力，例如喃西林可用於抗痢和尿道感染等⁽³¹⁾。

2-1.3 健康危害

呔喃甲醛進入人體的途徑為吸入、食入、眼睛或皮膚接觸⁽¹²⁾。當空

氣中呋喃甲醛濃度達到 0.007-0.053 mg/L (1.9~14 ppm) 時，會造成頭痛、喉嚨發癢、眼睛紅腫及流淚⁽³²⁾，也會造成皮膚之刺激感、發癢、發紅、皮膚炎、呼吸困難、濕疹及過敏症狀⁽¹²⁾。大劑量的暴露會中樞神經系統中毒，使人失去意識，引起過度反應和痙攣⁽¹²⁾。此外，呋喃甲醛的 LD50 為 65 mg/kg (大鼠，吞食)，LC50 為 175 ppm/6H (大鼠)⁽¹²⁾。

在基因毒性方面，有研究指出呋喃甲醛可能是致突變物質，會提高染色體斷裂的頻率⁽²⁾。在哺乳動物細胞中會影響姊妹染色體的交換，造成肝臟細胞中微粒體的缺失⁽²⁾。體外實驗所得結果指出，呋喃甲醛會造成 DNA 的斷裂並抑制 DNA 的新陳代謝，使修補作用降低⁽²⁾。在致癌性方面，IARC 將呋喃甲醛列為 Group 3 (無法判斷為人體致癌性之物質)⁽¹²⁾，而美國政府工業衛生師協會亦將其歸類為 A3【確定動物致癌物 (a confirmed animal carcinogen with unknown relevance to human)】⁽¹³⁾。

2-1.4 暴露限制^(12, 13, 14)

各國對於呋喃甲醛之八小時工作日時量平均暴露限制資料如下：

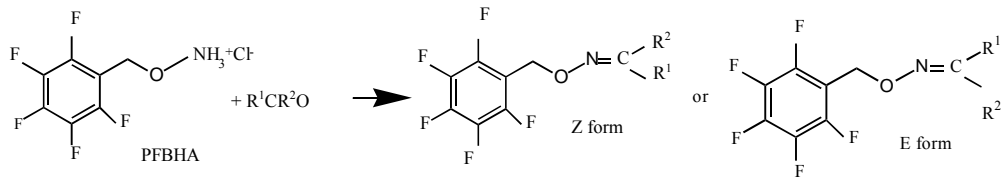
- (1) 美國【OSHA】PEL-TWA：5 ppm，皮膚
- (2) 美國【ACGIH】TLV-TWA：2 ppm，皮膚
- (3) 台灣【勞委會】勞工作業環境空氣中有害物質容許濃度標準：
2 ppm，皮膚
- (4) 美國【ACGIH】BEI：200mg total furoic acid/g of creatinine

2-1.5 醛類與五氟苄脛胺之衍生反應

五氟苄脛胺 (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine

hydrochloride, PFBHA) 與羰基會進行衍生反應形成 Oxime，其反應如下

(33) :



在環境檢測的應用上，五氟苄脛胺由於易溶於水，室溫下即可與醛類進行反應，因此常用於偵測水中低分子量的醛類⁽³³⁾，也可應用於偵測氣態醛類污染物⁽³⁴⁾。在生化技術上，亦可利用五氟苄脛胺與羰基進行衍生反應來偵測人類細胞中的呋喃甲醛⁽³⁵⁾。

第二節 目前的採樣分析方法

2-2.1 空氣中呔喃甲醛採樣分析的公告方法

空氣中呔喃甲醛之採樣分析方法，目前已有許多公告方法可供參考，分別敘述如下：

2-2.1.1 OSHA method 72⁽¹⁴⁾

為主動式採樣，利用活性碳管（100 mg/50 mg）以 1 L/min 採樣率進行空氣採樣，採樣完成後使用硫酸鎂去除水分，並以二硫化碳（含 1% 二甲基甲醯胺）進行脫附，再利用 GC-FID 進行分析，分離管柱為 60m×0.32mm i.d., fused silica capillary column, DB-5, 1- μ m film thickness。可信賴的定量極限為 29.9 μ g/per sample（166 μ g/m³ or 42 ppb），脫附效率為 92.3%（0.5~2 倍 PEL）。

2-2.1.2 NIOSH method 2529⁽¹⁵⁾

為主動式採樣，利用固體吸附管(10%2-(hydroxymethyl)piperidine on XAD-2, 120mg/60mg)以0.01~0.05 L/min採樣率進行空氣採樣，使採樣管中的2-(hydroxymethyl)piperidine與空氣中之呔喃甲醛反應產生衍生物，採樣完成後以甲苯進行脫附，再利用GC-FID進行分析，分離管柱為 10 m x 0.25 mm i.d. , 1 μ m, DB5。偵測下限為5 μ g/per sample，脫附效率為 94%（16~640 μ g/per sample）。

2-2.1.3 行政院勞委會標準分析參考方法 5009⁽¹⁶⁾

為主動式採樣，利用活性碳管（100 mg/50 mg）以 10~50 mL/min 採樣率進行空氣採樣，採樣完成後以二硫化碳進行脫附，再利用 GC-FID 進行分析，分離管柱為 fused silica WCOT, DB-1, 30m×0.53 mm i.d.。此方法可量化之最低濃度為 23.2 µg/mL，脫附效率為 89.6%（5 ppm）。

2-2.2 食品中呋喃甲醛採樣分析的文獻方法

2-2.2.1 文獻方法一：啤酒

Analysis of 1-(2-furyl)propane-1,2-diol, a Furfural Metabolite in Beer.
Journal of Fermentation and Bioengineering. 1997;83:401-403⁽³¹⁾

此研究中所用於萃取及分析啤酒中之呋喃甲醛的方法敘述如下：將樣本以純化萃尿管柱（Extrelut columne）進行濃縮和萃取，以乙酸乙酯為洗提溶劑進行洗提，並將洗提後之溶劑置於真空情況下加速其乾燥，最後將所得之萃取物直接注入氣相層析質譜儀（GC/MS）進行分析。

2-2.2.2 文獻方法二：奶粉

High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas changes during heat treatment and storage.

Journal of Chromatography A, 2002;947:85-95⁽⁸⁾

High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas during full shelf-life.

Food Chemistry, 2005;89:639-645⁽⁹⁾

這兩篇研究中所用於萃取及分析嬰兒奶粉中之呋喃甲醛的方法相同，敘述如下：在樣本中加入草酸，隔水加熱至沸騰後降至室溫，加入三氯乙酸（TCA）後離心，取離心所得之上層溶液以反相高效液相層析儀（RP-HPLC）進行分析，偵測器為紫外光偵測器（UV detector）。

2-2.2.3 文獻方法三：醋

Quantitative analysis of 2-furfural and 5-methylfurfural in different Italian vinegars by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry using isotope dilution.

Journal of Chromatography A, 2003;1017:141-149⁽¹⁰⁾

此研究中用於萃取及分析醋樣本中之呋喃甲醛（Furfural）及5-甲基呋喃甲醛（5-methylfurfural）的方法敘述如下：應用divinylbenzene (DVB)/carboxen (CAR)/polydimethylsiloxane (PDMS)固相微萃取纖維對醋樣本進行頂空萃取，頂空萃取後之固相微萃取纖維以氣相層析質譜儀（GC/MS）進行分析。

以上所述有關於呋喃甲醛之採樣分析方法，除了以固相微萃取進行之採樣分析方法外，其他不論是公告方法或文獻中所提及的方法，在萃取過程中皆使用大量的有機溶劑，前處理過程繁瑣且耗時，相較於固相微萃取方法，可發現固相微萃取方法具有免溶劑脫附、樣本前處理步驟簡單、快速、且可重複使用等優點^(19,20)。此外，文獻中所提及針對醋的

樣本以 divinylbenzene (DVB)/carboxen (CAR)/polydimethylsiloxane (PDMS)固相微萃取纖維結合頂空萃取之採樣分析方法，可進一步應用衍生反應來提高採樣時的專一性，並提高分析之靈敏度及準確度⁽³³⁾。

第三節 固相微萃取

2-3.1 固相微萃取之裝置

固相微萃取裝置主要的構造如圖 2-3.1 所示⁽³³⁾，由固相微萃取纖維和固相微萃取手動裝置所組成，固相微萃取纖維主要是利用一熔融矽纖維（一般長約 1 cm，直徑 0.11 mm），表面裹附具吸附性之聚合物，此纖維之材質與氣相層析質譜儀所使用毛細管柱的材質相同，具有惰性的化學性質且在高溫下很穩定，此熔融矽纖維附著在一金屬絲狀物上，不使用時縮入不銹鋼針管內保護之。為了使用方便，萃取纖維係裝入固相微萃取手動裝置（SPME Fiber holder）中使用，其裝置類似典型的推針，在裝置中，萃取纖維可以更換使用^(19,20)。至今由 Supelco 公司發展出之商業化產品，包含固相微萃取萃取纖維、手動裝置及自動裝置。

目前已商業化之固相微萃取纖維具有數種不同的規格，如表 2-3.1 所示，規格上主要之差異在於熔融矽纖維表面所裹附之吸附性聚合物種類及裹附的厚度，針對不同有機化學之欲分析物，這些不同規格之固相微萃取纖維可滿足其在應用上之需求，在應用時應選用合適之規格的固相微萃取纖維^(17,19)。此外，因應萃取不同物質的需求，可再結合不同的物質進行衍生反應，如利用 Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene（PDMS/DVB）裹附 PFBHA 進行水中醛類之採樣⁽³³⁾。

2-3.2 固相微萃取之理論

固相微萃取技術主要包含兩個步驟：(1) 欲分析物在樣本和固相微萃取纖維裹附層之間進行平衡分配，同時得以濃縮欲分析物；(2) 經固相微萃取纖維濃縮之欲分析物直接進入分析儀器中進行脫附⁽¹⁹⁾。第一個步驟可分為直接固相微萃取和頂空固相微萃取兩種⁽¹⁹⁾。

2-3.2.1 直接固相微萃取^(19, 20)

直接固相微萃取是將固相微萃取纖維完全浸入樣本基質中，欲分析物在樣本基質與固相微萃取纖維裹附層之間進行平衡分配，當達到平衡時，所得之吸附量可由下式表示：

$$n = K_{fs} V_f V_s C_o / (K_{fs} V_f + V_s) \dots\dots\dots (1)$$

n ：固相微萃取纖維上所吸附之欲分析物的量

K_{fs} ：欲分析物在固相微萃取纖維裹附層與樣本之間的分配係數

$$(K_{fs} = C_f / C_s)$$

(C_f ：披覆固定靜相上樣品之濃度； C_s ：樣本中樣品之濃度)

V_f ：固相微萃取纖維裹附層之體積

V_s ：樣本體積

C_o ：樣本中樣品之原始濃度

當樣本體積遠大於固相微萃取纖維裹附層時 ($V_s \gg K_{fs} V_f$)，則方程式

(1) 可簡化成下式：

$$n = K_{fs} V_f C_o \dots \dots \dots (2)$$

2-3.2.2 頂空固相微萃取^(19, 20)

頂空固相微萃取是將固相微萃取纖維暴露在樣本之頂空氣體中，欲分析物在樣本基質、樣本之頂空氣相及固相微萃取纖維裹附層三相之間進行平衡分配，當達到平衡時，所得之吸附量可由下式表示：

$$n = K_{fs} V_f V_s C_o / (K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s) \dots \dots \dots (3)$$

K_{hs} ：欲分析物在固相微萃取纖維裹附層與樣本之頂空氣相間的分配係數

$$(K_{hs} = C_h / C_s)$$

(C_h ：頂空氣相中樣品之濃度)

V_h ：樣本之頂空氣相的體積

2-3.2.3 影響固相微萃取之效率的因素^(19, 20)

影響固相微萃取萃取效率的因素包含：固相微萃取纖維裹附層的種類和體積、樣本與樣本之頂空氣相的體積、萃取方法的選擇（使用直接固相微萃取或頂空固相微萃取）、固相微萃取纖維暴露於樣本或樣本之頂空氣相的時間（萃取時間）、周圍環境溫度、樣本攪拌程度、酸鹼值、添加極性溶劑或鹽類等。

2-3.3 固相微萃取纖維及萃取方法之選擇

針對不同特性之樣本，需選擇適當的固相微萃取纖維及萃取方法。

固相微萃取纖維的選擇主要在其裹附層之材質與厚度，裹附層使用不同的材質會具有不同的極性，與欲分析物之間的分配係數亦會不同，裹附層的厚度越厚則吸附層體積越大，所能吸附的欲分析物也越多。然而，當需要短的萃取時間時，較薄的裹附層厚度則較為適用，因為當欲分析物具有高的分配係數時，其進出裹附層的速度很慢，裹附層厚度較薄可以獲得較高的萃取效率^(19,20)。

在萃取方法的選擇方面，如 2-3.2 所述，萃取方法可分為直接固相微萃取和頂空固相微萃取兩種，當樣本很髒，其所含有的物質於吸附的過程足以對固相微萃取纖維裹附層造成傷害，或使其性質改變時，則必須選擇頂空固相微萃取；對於很乾淨的樣本，可以考慮使用直接固相微萃取。然而，對於大部分的揮發性物質，頂空固相微萃取由於其快速的平衡時間而成為使用時的首選。頂空固相微萃取用於揮發性低的樣本之採樣時，可藉由改變溫度、pH 值、添加鹽類或增加萃取時間來進行修正其萃取效率。針對非常髒的樣本，可應用薄膜保護結合上述兩種萃取方法，用以得到較佳的萃取效率並能保護固相微萃取纖維^(19,20)。

2-3.4 固相微萃取之應用

固相微萃取技術由於具有免溶劑脫附、操作簡便、萃取速度快、且其便於使用自動化設備與分析儀器連結等特性，且可使用於氣相基質（空氣中戊醛、空氣中環氧乙烷、空氣中尼古丁）、液相基質（水中醛類、醋中呋喃甲醛）、及固相基質（土壤中多氯聯苯、苯、甲苯和乙苯）等，近年來並廣泛應用在各領域中，包含環境、食物、藥物、臨床與刑事科學、工業衛生等方面^(10, 17, 18, 19, 20, 33, 36, 37)。

2-3.5 固相微萃取應用於被動式採樣

被動式採樣其定義如下：被動式採樣是靠物理現象中的擴散或滲透原理，不涉及人為之動力，可用於氣體或蒸氣之採樣^(38, 39)。被動式採樣具有不需要使用電力、成本低、使用容易、體積與重量輕巧較不妨礙配戴者之活動及可進行大規模採樣等優點^(38, 39, 40, 41)。Fick's First Law 是設計被動式採樣器的理論依據^(38, 39, 40, 41)。Fick's First Law 如下所述⁽¹⁷⁾：

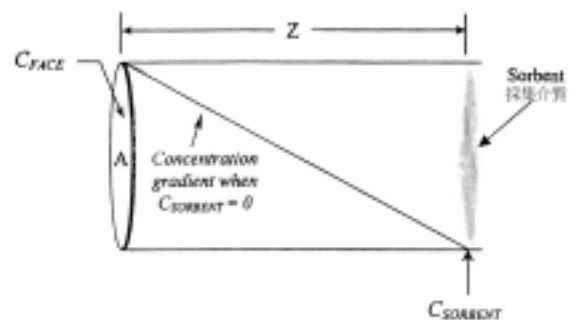
$$dm/dt = (DA/Z)(C_{air} - C_{sorbent}) \dots \dots \dots (4)$$

dm/dt：物質傳遞速率 (weight/time)

dm：空氣或蒸氣採集量 (weight)

dt：採樣時間 (time)

DA/Z：採樣器之採樣率 (cm³/time)



D：空氣或蒸氣擴散係數 (cm²/sec)

A：採樣器之開口面積 (cm²) (如上圖)

Z：採樣器之擴散徑長(cm) (如上圖)

C_{air}：空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

C_{sorbent}：採集介質表面之空氣或蒸氣濃度 (weight/cm³)

運用 Fick's First Law 時，有兩項假設：(1) 環境中空氣或蒸氣之濃度相同於採樣器開口處的濃度，C_{air}=C_{face}；(2) 採集介質表面之空氣或蒸氣濃度為 0，C_{sorbent}=0⁽¹⁷⁾。

物質在空氣中之擴散係數 (D)，可由下式計算⁽⁴²⁾：

$$D_{AB} = \frac{0.00143 \times T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2} [(\sum V)_A^{1/3} + (\sum V)_B^{1/3}]^2} \dots\dots\dots (5)$$

D_{AB}：分析物在空氣中的擴散係數 (cm²/s)

T：溫度 (K)

M_A、M_B：空氣及分析物之分子量 (g/mol)

$$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$$

P：壓力 (bar)

Σ_v：原子擴散體積總和

A：空氣

B：分析物

被動式採樣器之採樣率 (R)，可由下式計算：

$$R=DA/Z..... (6)$$

文獻中指出，如果將固相微萃取之萃取纖維向後抽回並固定距離，則此纖維即可成為一被動式採樣器。此被動式採樣器之開口面積 $A=0.00086 \text{ cm}^2$ ，擴散路徑長 $Z=0.3 \text{ cm}$ ^(43,44)。

由公式 (5) 可知，擴散係數會隨著環境溫度的改變而改變，因此在不同的溫度下空氣中的呔喃甲醛會有不同的擴散係數。如果將擴散係數帶入公式 (6)，則呔喃甲醛之理論採樣率在 4 時為 $0.0128 \text{ (cm}^3/\text{min)}$ 、25 時為 $0.0146 \text{ (cm}^3/\text{min)}$ 、35 時為 $0.0154 \text{ (cm}^3/\text{min)}$ 。

被動式採樣器的性能可能會受到一些因素的影響，應用時需要加以考慮以避免可能造成的誤差，影響被動式採樣器的因素包括 ^(38,39)：

- (1) 採樣器之物理形狀：即採樣器截面積、長度及兩者之比值。
- (2) 吸附劑之物理及化學性質：及補集效率、脫附效率及補集物之穩定性。
- (3) 暴露濃度及採樣時間。
- (4) 暴露環境之溫度、濕度、風速及壓力。
- (5) 干擾物。
- (6) 採樣器擺設的方向性。

第三章 材料方法

第一節 實驗器材

3-1.1 藥品試劑

- 呋喃甲醛 2-furaldehyde (furfural) : 98%, Wako, Janpa
- 五氟苄羥胺 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride (PFBHA) : SIGMA, Germany
- 正己烷 n-hexane : 95%, TEDIA, USA
- 甲醇 methanol : 99.9%, TEDIA, USA
- 乙醇 ethanol : 99.9%, Merck, Germany
- 醋酸 acetic acid : 99.7%, SHOWA, Japan
- 二硫化碳 carbon disulfide, 99.9%, TEDIA, USA
- 二甲基甲醯胺 dimethylformamide : 99.9%, TEDIA, USA
- 乙苯 ethyl benzene : 99.5%, TEDIA, USA
- 無水硫酸鎂 magnesium sulfate anhydrous, 99%, SHOWA, Japan
- 氯化鈉 sodium chloride : 99.5%, SHOWA, Japan

3-1.2 儀器設備

- 氣相層析儀 GC : Perkin Elmer - AutoSystem XL
- 質譜儀 MS : Perkin Elmer - TurboMass

- 毛細層析管柱 (column) : DB-WAX, 30m×0.25mm (ID.)
- 毛細層析管柱 (column) : DB-5, 30m×0.25mm (ID.)
- 固相微萃取萃取纖維 SPME fiber : SUPELCO 57310-U
- 固相微萃取手動裝置 SPME holder : SUPELCO 57330-U
- 電子分析天平 : SHIMADZU AY220, Japan
- 空氣壓縮機 automatic silent compressor : 50/24, Werther
international
- 零級空氣機 zero air generator : Whatman76-818, USA
- 乾燥管 water vapor trap : 1/8", SUPELCO
- 注射針幫浦 : havard syringe pump, model 11, USA
- 加熱腔 : 15cm(L), 2.5cm(OD.)玻璃圓管, 東光玻璃
- 氣體混合瓶 : (含玻璃篩之氣體洗滌瓶 screw cap bottle) 500ml,
SCHOTT DURAN, Germany
- 熱線風速計 : KANAMOX, Japan
- 暴露腔 : 42cm(L), 14cm(OD.), 13cm(ID.)玻璃圓柱管, 慶發玻璃
- 空氣採樣袋 sampling bag : 29.9cm×45.7cm, 10L, SKC 231-08, USA
- 活性炭採樣管 petroleum charcoal : SUPELCO 20040-U
- 高流量採樣幫浦 : SKC AIRCHEK SAMPLER MODEL
224-PCXR4, USA

第二節 空氣樣本之採樣分析方法

3-2.1 選擇採樣介質

以固相微萃取之萃取纖維作為採樣器之主體，其纖維材質選擇適用於醛類的 65 μm Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)，並以五氟苄脛胺 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride (PFBHA) 作為與呋喃甲醛反應之衍生試劑⁽¹⁷⁾。

3-2.2 熱脫附

將已有吸附物質的固相微萃取之萃取纖維，利用氣相層析儀注射口之高溫直接進行熱脫附；脫附時，將固相微萃取裝置之注射針頭刺入注射口內（深度固定為 4.3 cm），以推桿把萃取纖維完全推出，在注射口溫度 225 的情況下，進行不同時間之熱脫附以探討熱脫附時間與脫附效率之關係。脫附效率的決定是將同一樣本在完成第一次纖維脫附分析後，在同樣的分析條件下，直接將纖維再置入注射口進行第二次纖維脫附分析；脫附效率之計算如下：

$$\text{脫附效率\%} = \left[\frac{\text{第一次脫附分析的面積}}{(\text{第一次脫附分析的面積} + \text{第二次脫附分析的面積})} \right] \times 100$$

3-2.3 衍生試劑裹附

配製濃度為 17 mg/mL 之五氟苄脛胺水溶液，取 1 mL 之溶液注入 4 mL 樣本瓶中，置於室溫下並使用磁石攪拌（轉速為 1100 rpm），將經前

處理過後之萃取纖維裝入固相微萃取手動裝置（纖維之前處理步驟，見附錄一），將針頭插入 4 mL 樣本瓶中（於瓶內深度固定為 1 cm），將萃取纖維完全推出，用頂空萃取法進行萃取以裹附五氟苄羥胺，之後以氣相層析質譜儀進行熱脫附與分析，觀察不同裹附時間對裹附量之影響。

3-2.4 採樣率測試

3-2.4.1 暴露條件

本研究分別測試不同濃度、溫度、濕度對於本研究所設計之採樣器所造成的影響。測試之濃度範圍為 0.5、1、4、8、16 倍 TLV-TWA；溫度範圍為 4、25、35 ；濕度範圍為相對濕度 6、80%。排列組合後共有 30 組不同濃度、溫度、濕度之樣本，再分別對每一樣本進行 10、20、40、60、90 min 等不同時間之採樣。採樣時將已裹附衍生試劑之萃取纖維裝入手動裝置中，插入空氣採樣袋，萃取纖維不推出，縮入針頭 0.3 cm。

3-2.4.2 空氣採樣袋之使用

利用體積 10 L 之空氣採樣袋，注入不同測試條件所需量之呋喃甲醛及去離子水，然後灌入 8 L 經純化之空氣，之後用吹風機加熱使呋喃甲醛及去離子水氣化；為降低空氣採樣袋材質可能吸附呋喃甲醛所造成的誤差，配置的步驟皆重複三次。

3-2.5 與 OSHA Organic Method#72 進行平行比對

3-2.5.1 暴露條件

利用動態暴露系統於室溫下同時使用本研究所設計之採樣器與 OSHA Organic Method#72 同時採樣進行平行比對。暴露濃度為 0.5、1、2、4 倍 TLV-TWA；採樣時間為 60 min。

3-2.5.2 動態暴露系統

由空氣壓縮機產生之壓縮空氣進入零級空氣機後再通過乾燥管，純化後之空氣以浮子流量計監測流量變化，並將所需流量之空氣導入加熱腔中與注射氣化的呋喃甲醛混合，之後再經混合腔混合，最後進入暴露腔。動態暴露系統裝置如圖 3-2.1⁽¹⁷⁾。

暴露腔共有九個開口，選擇於暴露腔中段的三個開口進行暴露評估，開口之一安裝風速計，開口之二放置本研究所設計之被動式採樣器，開口之三進行 OSHA Organic Method#72 之主動式採樣，其餘開口皆加以密封。

3-2.6 分析方法

3-2.6.1 檢量線

本研究之檢量線可分為兩個部分：一為五氟苄脛胺的檢量線，用於

定量固相微萃取纖維上所裹附之五氟苄脛胺；二為呔喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物的檢量線，用於定量 SPME 被動式採樣器所採集之呔喃甲醛。

3-2.6.1.1 五氟苄脛胺

五氟苄脛胺以甲醇分別配製 0.2、0.5、1、5、10、20 mg/mL 等濃度，以微量注射針各取 1 μ L 注入氣相層析質譜儀分析，獲得檢量線。

3-2.6.1.2 呔喃甲醛與五氟苄脛胺之衍生物 (oxime)

呔喃甲醛與五氟苄脛胺之衍生物(oxime)依文獻記載之方法合成(見附錄二)。Oxime 合成後，以正己烷配製 6.51、65.1、651、1627.5、3255、6510 mg/L 等濃度，以微量注射針各取 1 μ L 注入氣相層析質譜儀分析，獲得檢量線。

3-2.6.2 儀器分析條件

本研究使用氣相層析質譜進行定性及定量分析，其分析條件如下：

氣相層析儀：

- Injector Temp : 250
- Carrier gas : He
- Flow rate : 1.25mL/min

- Temp program : 120 (0min) $\xrightarrow{10 / \text{min}}$ 200 (3min)
- Run time : 11min

質譜儀：

- Interface Temp : 250
- Ion Source Temp : 250
- Scan Model : Selected Ion Recording (SIR)
monitoring m/z 181
- Solvent Delay : 1.7min

3-2.7 品保品管

3-2.7.1 檢量線

標準曲線之相關係數 (R) 應達 0.995 以上。

3-2.7.2 偵測極限

3-2.7.2.1 方法偵測極限⁽⁴⁶⁾

以檢量線最低濃度 6.51 mg/L，進行 7 次重複分析，以分析結果之面積值代入標準曲線求出質量，分別算出其標準差 (standard deviation, SD)，再以下式計算方法偵測極限：

$$MDL = 3 \times S = 3 \times \{(\sum xi^2 - n \times \bar{X}^2)/(n-1)\}$$

MDL：方法偵測極限 (method detection limit)

S：標準差

Xi：分析所得之 oxime 質量，i 為分析樣本數

n：重複分析次數

\bar{X} ：重複分析所得 oxime 質量的平均值

3-2.7.2.2 儀器偵測極限⁽¹⁸⁾

將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率，計算儀器偵測極限。

3-2.7.3 分析準確度⁽¹⁸⁾

配置檢量線內一濃度樣本，連續分析 7 次，以下列公式計算分析結果，分析準確度以相對誤差表示，應低於 10%。

$$\text{相對誤差} = (|\text{量測濃度} - \text{配製濃度}| / \text{配製濃度}) \times 100\%$$

3-2.7.3 分析精密度⁽¹⁸⁾

配置檢量線內一濃度樣本，連續分析 7 次，以測試分析精密度，根據分析結果計算其變異係數 (Coefficient of variation, CV)，以 CV 表示，應低於 7%。

3-2.8 採樣器的壽命和樣本儲存穩定性

3-2.8.1 採樣器的壽命

固相微萃取纖維經裹附五氟苄羥胺衍生試劑後，將纖維放入鐵弗龍管內密封好，在 4°C 下保存七天，再將採樣器暴露呋喃甲醛後進行分析。

3-2.8.2 樣本儲存穩定性

固相微萃取纖維經裹附五氟苄羥胺衍生試劑後，立即暴露呋喃甲醛，將纖維放入鐵弗龍管內密封好，在 4°C 下保存七天，再進行分析。

第三節 食物樣本之採樣分析方法

3-3.1 選擇樣本

文獻指出醋、啤酒、嬰兒奶粉中可能含有呔喃甲醛^(8,9,10,31)，本研究選擇市面上之醋、啤酒、嬰兒奶粉各一種來做為研究樣本。

3-3.2 選擇採樣介質

以固相微萃取之萃取纖維進行食物中呔喃甲醛的採樣，其纖維材質選擇適用於醛類的 65 μm Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)，並以五氟苄脛胺 O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride (PFBHA) 作為與呔喃甲醛反應之衍生試劑⁽¹⁷⁾。

3-3.3 熱脫附

將已有吸附物質的固相微萃取之萃取纖維，利用氣相層析儀注射口之高溫直接進行熱脫附；脫附時，將固相微萃取裝置之注射針頭刺入注射口內（深度固定為 4.3 cm），以推桿把萃取纖維完全推出，在注射口溫度 225 的情況下，進行不同時間之熱脫附以探討熱脫附時間與脫附效率之關係。脫附效率的決定是將同一樣本在完成第一次纖維脫附分析後，在同樣的分析條件下，直接將纖維再置入注射口進行第二次纖維脫附分析；脫附效率之計算如下：

$$\text{脫附效率\%} = \left[\frac{\text{第一次脫附分析的面積}}{(\text{第一次脫附分析的面積} + \text{第二次脫附分析的面積})} \right] \times 100$$

3-3.4 衍生試劑裹附

配製濃度為 17 mg/mL 之五氟苄脛胺水溶液，取 1 mL 之溶液注入 4 mL 樣本瓶中，置於室溫下並使用磁石攪拌（轉速為 1100 rpm），將經前處理過後之萃取纖維裝入固相微萃取手動裝置（纖維之前處理步驟，見附錄二），將針頭插入 4 mL 樣本瓶中（於瓶內深度固定為 1 cm），將萃取纖維完全推出，用頂空萃取法進行萃取以裹附五氟苄脛胺，之後以氣相層析質譜儀進行熱脫附與分析，觀察不同裹附時間對裹附量之影響。

3-3.5 頂空萃取條件之測試

本研究分別測試不同萃取時間、溫度、離子強度（添加氯化鈉以改變樣本之離子強度）對於呔喃甲醛萃取量所造成的影響，以探討最佳之萃取條件。萃取時間範圍為 1、5、10、15、20、40 min；溫度範圍為 20、40、60、80 ；氯化鈉添加量的濃度範圍為 0、71、142 mg/mL。

分別在醋、啤酒、及以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液中添加已知量之呔喃甲醛溶液，取該溶液 1 μ L 與已知量的氯化鈉置入 4 mL 樣本瓶中，將已裹附五氟苄脛胺之萃取纖維插入 4 mL 樣本瓶中（於瓶內深度固定為 1 cm），將萃取纖維完全推出，用頂空萃取法並結合磁石攪拌（轉速

為 1100 rpm)，在不同溫度下進行呋喃甲醛之萃取，之後以氣相層析質譜儀進行熱脫附與分析。

3-3.6 分析方法

3-3.6.1 檢量線

本研究之檢量線可分為兩個部分：一為五氟苄脛胺的檢量線，用於定量固相微萃取纖維上所裹附之五氟苄脛胺；二為呋喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物的檢量線，用於定量固相微萃取纖維所採集之呋喃甲醛。

3-2.6.1.1 五氟苄脛胺

五氟苄脛胺以甲醇分別配製 0.2、0.5、1、5、10、20 mg/mL 等濃度，以微量注射針各取 1 μ L 注入氣相層析質譜儀分析，獲得檢量線。

3-2.6.1.2 呋喃甲醛與五氟苄脛胺之衍生物 (oxime)

使用標準添加法來建立檢量線。以去離子水配置濃度為 1.16、11.6、116、232、464、928 mg/L 之呋喃甲醛水溶液，接著在六個 4 mL 樣本瓶中，分別加入 1 mL 的樣本，並在各個樣本瓶中再分別加入 20 μ L 不同濃度之呋喃甲醛水溶液（每個樣本瓶之呋喃甲醛添加量分別為 0.0232、0.232、2.32、4.64、9.28、18.56 μ g）。將已裹附五氟苄脛胺之萃取纖維插入 4 mL 樣本瓶中（於瓶內深度固定為 1 cm），將萃取纖維完全推出，用

頂空萃取法並結合磁石攪拌（轉速為 1100 rpm）進行萃取，之後以氣相層析質譜儀進行熱脫附與分析，獲得檢量線。

3-2.6.2 儀器分析條件

本研究使用氣相層析質譜進行定性及定量分析，其分析條件如下：

氣相層析儀：

- Injector Temp : 250
- Carrier gas : He
- Flow rate : 1.25 mL/min
- Temp program : 120 (0 min) $\xrightarrow{10 \text{ /min}}$ 200 (3 min)
- Run time : 11 min

質譜儀：

- Interface Temp : 250
- Ion Source Temp : 250
- Scan Model : Selected Ion Recording (SIR)
monitoring m/z 181
- Solvent Delay : 1.7 min

3-2.7 品保品管

3-2.7.1 檢量線

檢量線之相關係數 (R) 應達 0.995 以上。

3-2.7.2 偵測極限

3-2.7.2.1 方法偵測極限

由於醋、啤酒、嬰兒奶粉等樣本中可能含有呔喃甲醛，為探討方法偵測極限，本研究分別以醋酸水溶液 (pH=3，與醋相同)、乙醇水溶液 (5%，與啤酒相同)、去離子水來進行標準添加法並建立檢量線，比較該檢量線與使用樣本所建立之標準曲線的斜率⁽⁴⁵⁾。

分別以醋酸水溶液、乙醇水溶液、去離子水所建立之檢量線的最低濃度 0.0232 mg/L，進行頂空萃取並重複分析 7 次，以分析結果之面積值代入標準曲線求出濃度，分別算出其標準差 (standard deviation,SD)，再以下式計算方法偵測極限⁽⁴⁶⁾：

$$MDL = 3 \times S = 3 \times \{(\sum xi^2 - n \times \bar{X}^2)/(n-1)\}$$

MDL：方法偵測極限 (method detection limit)

S：標準差

Xi：分析所得之 oxime 濃度，i 為分析樣本數

n：重複分析次數

\bar{X} ：重複分析所得 oxime 濃度的平均值

3-2.7.2.2 儀器偵測極限⁽¹⁸⁾

將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率，計算儀器偵測極限。

3-2.7.3 分析準確度⁽¹⁸⁾

配置檢量線內一濃度樣本，進行頂空萃取並重複分析 7 次，以下列公式計算分析結果，分析準確度以相對誤差表示，應低於 10%。

$$\text{相對誤差} = (|\text{量測濃度} - \text{配製濃度}| / \text{配製濃度}) \times 100\%$$

3-2.7.3 分析精密度⁽¹⁸⁾

配置檢量線內一濃度樣本，進行頂空萃取並重複分析 7 次，以測試分析精密度，根據分析結果計算其變異係數 (Coefficient of variation, CV)，以 CV 表示，應低於 7%。

第四章 結果與討論

第一節 空氣樣本之採樣分析方法

4-1.1 品保品管執行結果

4-1.1.1 檢量線

本研究之檢量線可分為兩個部分：一為五氟苄脛胺的標準曲線，如圖 4-1.1，配置濃度為 0.2、0.5、1、5、10 及 20 mg/mL；二為呋喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物的檢量線，如圖 4-1.2，配置濃度為 6.51、65.1、651、1627.5、3255 及 6510 mg/L。以上之檢量線其相關係數 (R) 皆達 0.995 以上，如表 4-1.1；質譜圖如圖 4-1.3，層析圖譜如圖 4-1.4。採集樣本熱脫附分析後所得之層析圖譜如圖 4-1.5。

4-1.1.2 偵測極限

4-1.1.2.1 方法偵測極限

以檢量線最低濃度 6.51 mg/L，進行 7 次重複分析，以分析結果之 3 倍標準差 (standard deviation, SD) 計算方法偵測極限，得方法偵測極限為 0.565 ng (furfural)，如表 4-1.1。

4-1.1.2.2 儀器偵測極限

將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率，計算儀器偵測極限，得儀器偵測極限為 0.032 ng (furfural)，

如表 4-1.1。

4-1.1.3 分析準確度

配製檢量線中之 651 mg/L 濃度進行分析準確度測試，所得之相對偏差為 3.828%，如表 4-1.1。

4-1.1.4 分析精密度

配製檢量線中之 651 mg/L 濃度進行分析精密度測試，所得之 CV 值為 2.093%，如表 4-1.1。

4-1.2 熱脫附

將裹附五氟苄羥胺 20 min 之萃取纖維直接進行熱脫附，以評估脫附效率。脫附效率的決定是將同一樣本在完成第一次纖維脫附分析後，在同樣的分析條件下，直接將纖維再置入注射口進行第二次纖維脫附分析；由表 4-1.2 可知，脫附效率隨著脫附時間的增加而增加，在脫附溫度為 250°C 的情況下，當脫附時間為 2 min 時，脫附效率已達 99.99% 以上。

4-1.3 衍生試劑裹附

由圖 4-1.6 可知，五氟苄羥胺之裹附量隨著裹附時間增長而增加，當裹附 20 min 時，裹附量不再隨著時間的增加而有明顯變化，已逐漸達到

平衡之趨勢。

在 25°C 的下，SPME 被動式採樣器對呋喃甲醛的理論採樣率為 1.455×10^{-2} (cm³/min)，假設五氟苄脛胺與呋喃甲醛的衍生反應與理論反應機制相同，反應時的莫耳數比為 1：1，則可藉由五氟苄脛胺之檢量線的定量結果，來預估固相微萃取纖維上所裹附之五氟苄脛胺可採集呋喃甲醛之最大量。由圖 4-1.6 可知，當頂空萃取 2 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均為 28.29 μg (113.39 nmole)，即可與 10.94 μg 之呋喃甲醛進行反應；亦即頂空裹附五氟苄脛胺 2 min 的裹附量足以讓固相微萃取纖維之被動式採樣器，於 25°C，呋喃甲醛濃度為 1 TLV-TWA (2 ppm) 的情況下連續採樣約 1594 小時；或於呋喃甲醛濃度為 1 PEL-TWA (5 ppm) 的情況下連續採樣約 637 小時。當欲採集樣本之呋喃甲醛濃度較高或實驗採樣率高於理論採樣率，致使五氟苄脛胺之裹附量不足以提供採樣時衍生反應之所需時，則可延長裹附時間以增加裹附量。

綜合表 4-1.2 及圖 4-1.6 可知，當裹附時間達 20 min 時裹附量逐漸達到平衡而不再有明顯的增加。將固相微萃取纖維裹附 20 min 後進行脫附效率測試，發現當脫附溫度為 250°C、脫附時間為 2 min 時，脫附效率可達 99.99% 以上，而五氟苄脛胺的裹附量在 2 min 時即可滿足本實驗之所需，此時之裹附量較裹附 20 min 時為少，而脫附溫度為 250°C、脫附時間為 2 min 亦可滿足本實驗之所需。

4-1.4 採樣率測試

使用空氣採樣袋進行採樣率測試之結果，可以「固相微萃取萃取纖維採集之呔喃甲醛量」對「暴露時間與濃度之乘積」作圖，再利用線性迴歸分析，而迴歸線之斜率即採樣器之實驗採樣率。圖 4-1.7~4-1.36 為各種不同濃度（0.5、1、4、8、16 倍 TLV-TWA）、溫度（4、25、35°C）、濕度（6、80%）的條件下，進行 10、20、40、60、90 min 等不同時間之採樣測試所得之結果；表 4-1.3 列出各種不同濃度、溫度、濕度下測試所得之實驗採樣率。

所得之實驗採樣率加以統計檢定，發現在相同的溫度和濕度下，不同濃度經測試所得之實驗採樣率皆沒有顯著差異（P 值最小為 0.1316）；在相同溫度和濃度下，不同濕度經測試所得之實驗採樣率皆沒有顯著差異（P 值最小為 0.0654）；在相同濕度和濃度下，不同溫度經測試所得之實驗採樣率皆具有顯著差異（P 值最大為 0.0118）。故本研究發現，濃度和濕度不會影響採樣率，而溫度則會影響採樣率。因此將所有的採樣率測試結果放在一起，以「固相微萃取萃取纖維採集之呔喃甲醛量」對「暴露時間與濃度之乘積」作圖，如圖 4-1.37。考慮濃度和濕度不會對採樣率造成影響，而溫度會對採樣率造成影響，故分別將相同溫度的情況下不同濃度和濕度之採樣率測試結果視為同一組，進行線性迴歸分析，可分別得到在不同溫度（4、25、35）下之實驗採樣率，在 4 時，實

驗採樣率為 $(3.758\pm 0.062)\times 10^{-2}$ (cm³/min)；25 時，實驗採樣率為 $(5.023\pm 0.102)\times 10^{-2}$ (cm³/min)；35 時，實驗採樣率為 $(13.254\pm 0.112)\times 10^{-2}$ (cm³/min)。

溫度之所以會對實驗採樣率造成影響，其原因可能是溫度上升會使擴散係數變大⁽⁴²⁾，而且溫度也會影響物質在固相微萃取纖維裹附層與樣本空氣間的分配係數⁽¹⁹⁾，進而影響 SPME 被動式採樣器之採樣率。

4-1.5 與 OSHA Organic Method#72 進行平行比對

本研究以固相微萃取纖維經頂空裹附五氟苄脛胺 2 min 後，組裝成被動式採樣器，再使用動態暴露系統進行與 OSHA Organic Method#72 方法之平行比對，其結果可以「SPME 被動式採樣器所測定之濃度」對「OSHA Organic Method#72 方法所測定之濃度」作圖，再利用線性迴歸分析，以探討兩種採樣方法所得測定結果之相關性。本研究將 SPME 被動式採樣器與 OSHA Organic Method#72 方法之採樣設備同時於暴露腔中進行採樣，暴露濃度為 0.5、1、2、4 倍 TLV-TWA，溫度為 25°C，採樣時間為 60 min，如圖 4-1.38，平行比對之結果顯示有良好之相關 ($R=0.993$ ， $\text{slope}=0.945\pm 0.031$)。

4-1.6 採樣器的壽命和樣本儲存穩定性

採樣器壽命的測試結果發現，裹附五氟苄脛胺衍生試劑後，在 4°C 下

保存七天後的固相微萃取纖維與當天（第七天）裹附五氟苄脛胺衍生試劑的纖維一同進行暴露呋喃甲醛，其回收率為 $97.2\pm 5.3\%$ 。

樣本儲存穩定性的測試結果發現，裹附五氟苄脛胺衍生試劑後立即暴露呋喃甲醛，在 4°C 下保存七天後的固相微萃取纖維與當天（第七天）裹附五氟苄脛胺衍生試劑後立即暴露呋喃甲醛的纖維比較，其回收率為 $95.6\pm 3.5\%$ 。

第二節 食物樣本之採樣分析方法

4-2.1 品保品管執行結果

4-2.1.1 檢量線

本研究之檢量線可分為兩個部分：一為五氟苄脛胺的檢量線，如圖 4-1.1，配置濃度為 0.2、0.5、1、5、10、20 mg/mL 等濃度；二為呔喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物的檢量線，如圖 4-2.1~3，使用標準添加法來建立該檢量線。以去離子水配置濃度為 1.16、11.6、116、232、464、928 mg/L 之呔喃甲醛水溶液，接著在六個 4 mL 樣本瓶中，分別加入 1 mL 的樣本置入 4 mL，並在各個樣本瓶中再分別加入 20 μ L 不同濃度之呔喃甲醛水溶液（每個樣本瓶之呔喃甲醛添加量分別為 0.0232、0.232、2.32、4.64、9.28、18.56 μ g）。以上之檢量線其相關係數（R）皆達 0.995 以上，如表 4-2.1~3；層析圖譜如圖 4-2.4~6。

4-2.1.2 偵測極限

4-2.1.2.1 方法偵測極限

經比較醋酸水溶液與醋、乙醇水溶液與啤酒、去離子水與以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，依標準添加法所建立之檢量線的斜率後，發現並無顯著差異（P 值 > 0.05 ），故本研究以醋酸水溶液、乙醇水溶液、去離子水所建立之檢量線進行方法偵測極限之測試。

分別以醋酸水溶液、乙醇水溶液、去離子水所建立之檢量線的最低濃度 0.0232 mg/L，進行頂空萃取並重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差（standard deviation,SD）計算方法偵測極限。所得之偵測極限分別為 3.087、8.237、14.047 $\mu\text{g/L}$ ，如表 4-2.1~3。

4-2.1.2.2 儀器偵測極限

將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率，計算儀器偵測極限，得儀器偵測極限為 0.816 $\mu\text{g/L}$ ，如表 4-2.1~3。

4-2.1.3 分析準確度

分別以醋酸、啤酒、以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液所建立之檢量線中，呔喃甲醛添加量為 9.28 μg 進行分析準確度測試，所得之相對偏差分別為 3.262、4.452、4.041%，如表 4-2.1~3。

4-2.1.4 分析精密度

分別以醋酸、啤酒、以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液所建立之檢量線中，呔喃甲醛添加量為 9.28 μg 進行分析精密度測試，所得之 CV 值分別為 1.381、4.743、1.966%，如表 4-2.1~3。

4-2.2 熱脫附

將裹附五氟苄脛胺 20 min 之萃取纖維直接進行熱脫附，以評估脫附效率。脫附效率的決定是將同一樣本在完成第一次纖維脫附分析後，在同樣的分析條件下，直接將纖維再置入注射口進行第二次纖維脫附分析；由表 4-1.2 可知，脫附效率隨著脫附時間的增加而增加，在脫附溫度為 250 的情況下，當脫附時間為 2 min 時，脫附效率已達 99.99% 以上。

4-2.3 衍生試劑裹附

由圖 4-1.6 可知，五氟苄脛胺之裹附量隨著裹附時間增長而增加，當裹附 20 min 時，裹附量不再隨著時間的增加而有明顯變化，已逐漸達到平衡之趨勢。

假設五氟苄脛胺與呔喃甲醛的衍生反應與理論反應機制相同，反應時的莫耳數比為 1：1，則可藉由五氟苄脛胺之檢量線的定量結果，來預估固相微萃取纖維上所裹附之五氟苄脛胺可採集呔喃甲醛之最大量。由圖 4-1.6 可知，當頂空萃取 2 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均為 28.29 μg (113.39 nmole)，可與 10.94 μg 之呔喃甲醛進行反應；當頂空萃取 5 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均為 46.30 μg (185.57 nmole)，可與 17.83 μg 之呔喃甲醛進行反應；當頂空萃取 10 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均為 57.82 μg (231.74 nmole)，可與 22.27 μg 之呔喃甲醛進行反應；當頂空萃

取 20 min 時，五氟苄脛胺裹附量平均為 65.71 μg (263.37 nmole)，可與 25.30 μg 之呋喃甲醛進行反應。實際實驗時發現，樣本中除了呋喃甲醛外，尚有 5-甲基呋喃甲醛、香草醛及丁香醛^(10, 24) 等其他物質可能會與五氟苄脛胺進行反應，導致五氟苄脛胺之裹附量可能不足以提供採集樣本中呋喃甲醛時之所需，故應針對不同的樣本進行測試以評估所需之呋喃甲醛的裹附量，而修正五氟苄脛胺之頂空裹附時間。針對本研究中的三個樣本，經測試後評估所得之五氟苄脛胺裹附量及頂空裹附時間分別如下：醋，五氟苄脛胺之裹附量為 57.82 μg (231.74 nmole)，頂空裹附時間為 10 min；啤酒，五氟苄脛胺之裹附量為 57.82 μg (231.74 nmole)，頂空裹附時間為 10 min；以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，五氟苄脛胺之裹附量為 46.30 μg (185.57 nmole)，頂空裹附時間為 5 min。

4-2.4 頂空萃取條件之測試

本研究分別測試不同萃取時間、溫度、離子強度（添加氯化鈉以改變樣本之離子強度）對於呋喃甲醛萃取量所造成的影響，以探討最佳之萃取條件。

萃取時間的範圍為 1、5、10、15、20、40 min，結果如圖 4-2.7~9，由圖中可知，當吸附 20 min 時，各種樣本之呋喃甲醛吸附量不再隨著時間的增加而有明顯變化，已逐漸達到平衡之趨勢。結果顯示，當樣本醋、

啤酒、以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液的萃取時間分別為 10、10、15 min 時，吸附量皆已達平衡時之 90 % 以上；再分別以 10、10、15 min 之萃取時間對樣本醋、啤酒、以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液進行溫度與呋喃甲醛萃取量的測試，溫度範圍為 20、40、60、80°C，結果如圖 4-2.10~12，由圖中可知，各種樣本之呋喃甲醛吸附量隨著溫度的升高而增加；在萃取溫度為 20°C 的條件下，分別以 10、10、15 min 之萃取時間對樣本醋、啤酒、以去離子水沖泡之嬰兒奶粉進行離子強度（添加氯化鈉以改變樣本之離子強度）與呋喃甲醛萃取量的測試，氯化鈉添加量的濃度範圍為 0、71、142 mg/mL，結果如圖 4-2.13~15，由圖中可知，各種樣本之呋喃甲醛吸附量隨著氯化鈉濃度的升高而增加。對於各樣本之頂空萃取條件之測試結果及萃取條件的選擇，分別說明如下：

樣本醋的頂空萃取條件之測試結果，顯示當萃取時間達 20 min 時可達到平衡，當萃取時間達 10 min 時，吸附量可達平衡時的 90% 以上，為求節省時間且衡量吸附量達到 90% 即可達到分析定量之所需，故選擇萃取時間為 10 min；當萃取溫度為 80°C 時，呋喃甲醛吸附量相較於萃取溫度為 20°C 時成長了 113.16%，然而，考慮提高溫度可能會造成樣本的變化，進而影響樣本中之呋喃甲醛含量，造成實驗上的誤差，故選擇萃取溫度為 20°C；當氯化鈉添加量的濃度為 71 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 66.42%，當氯化鈉添加

量的濃度為 142 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 279.41%，故選擇氯化鈉添加量的濃度為 142 mg/mL。

樣本啤酒的頂空萃取條件之測試結果，顯示當萃取時間達 15 min 時可達到平衡，當萃取時間達 10 min 時，吸附量可達平衡時的 90% 以上，為求節省時間且衡量吸附量達到 90% 即可達到分析定量之所需，故選擇萃取時間為 10 min；當萃取溫度為 80°C 時，呋喃甲醛吸附量相較於萃取溫度為 20°C 時成長了 62.14%，然而，考慮提高溫度可能會造成樣本的變化，進而影響樣本中之呋喃甲醛含量，造成實驗上的誤差，故選擇萃取溫度為 20°C；當氯化鈉添加量的濃度為 71 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 67.24%，當氯化鈉添加量的濃度為 142 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 98.72%，故選擇氯化鈉添加量的濃度為 142 mg/mL。

樣本以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液的頂空萃取條件之測試結果，顯示當萃取時間達 20 min 時可達到平衡，當萃取時間達 15 min 時，吸附量可達平衡時的 90% 以上，為求節省時間且衡量吸附量達到 90% 即可達到分析定量之所需，故選擇萃取時間為 15 min；當萃取溫度為 80°C 時，呋喃甲醛吸附量相較於萃取溫度為 20°C 時成長了 105.92%，然而，考慮提高溫度可能會造成樣本的變化，進而影響樣本中之呋喃甲醛含

量，造成實驗上的誤差，故選擇萃取溫度為 20°C；當氯化鈉添加量的濃度為 71 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 73.23%，當氯化鈉添加量的濃度為 142 mg/mL 時，呋喃甲醛吸附量相較於氯化鈉添加量的濃度為 0 mg/mL 時成長了 74.74%，故選擇氯化鈉添加量的濃度為 71 mg/mL。

經由測試並選定最佳之萃取條件後，進行採樣分析以檢測各樣本之呋喃甲醛含量，所得之結果為醋 0.340 ± 0.013 mg/L；啤酒 0.424 ± 0.014 mg/L；以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液 0.0548 ± 0.003 mg/L，相當於嬰兒奶粉中的含量為 3.703 ± 0.225 mg/100g。文獻指出各樣本中呋喃甲醛的含量如下，醋中所含濃度約為 0.31~14.19 mg/L；啤酒中所含濃度約為 150~300 ppb；嬰兒奶粉中所含濃度約為 230 ppm。本研究所得之結果與文獻記載略有不同，其原因可能是因為使用的樣本不盡相同，且食物中呋喃甲醛含量會隨著保存期間的長短與保存時的條件而有所變動^(8,9,10)。

第五章 結論

本研究之結論可分為兩部分，一為針對空氣中呋喃甲醛之採樣分析，一為針對食物中呋喃甲醛之採樣分析，分述如下：

空氣中呋喃甲醛之採樣分析：利用空氣採樣袋進行採樣率測試，分別測試不同濃度、溫度、濕度對於本研究所設計之採樣器所造成的影響，可發現濃度與濕度並不會對採樣率造成影響，但溫度則會影響採樣率，在 4 時，實驗採樣率為 $(3.758 \pm 0.062) \times 10^{-2}$ (cm³/min)；25 時，實驗採樣率為 $(5.023 \pm 0.102) \times 10^{-2}$ (cm³/min)；35 時，實驗採樣率為 $(13.254 \pm 0.112) \times 10^{-2}$ (cm³/min)。所以，若將本研究所設計之被動式採樣器應用於實際的作業環境採樣時，需注意環境的溫度可能會造成之影響。利用動態暴露系統進行與 OSHA Organic Method#72 方法之平行比對，暴露濃度為 0.5、1、2、4 倍 TLV-TWA，採樣時間為 60min，溫度為 25°C，結果顯示本研究所設計之被動式採樣器與 OSHA Organic Method#72 方法所得之結果有良好之相關 (R=0.993，slope=0.945±0.031)。若暴露濃度和採樣時間超過本研究平行比對所測試之範圍時，是否依舊有良好的相關性，則需要進一步的探討。

食物中呋喃甲醛之採樣分析：本研究之結果顯示，以固相微萃取技術結合五氟苄羥胺之衍生反應，並使用頂空萃取法，其應用於食物中呋喃甲醛之採樣分析是可行的。本研究亦分別探討不同萃取時間、溫度、

離子強度等萃取條件對於呔喃甲醛萃取量所造成的影響，發現不同萃取條件對於不同食物樣本所造成的影響不盡相同，藉由改變不同的萃取條件可獲致最佳之呔喃甲醛萃取量。實際應用時，應針對欲採樣分析之食物樣本進行萃取條件的測試，以獲得最佳之萃取條件；不同的食物樣本中可能含有其他物質會與五氟苄脛胺進行衍生反應，固相微萃取纖維上五氟苄脛胺之裹附量，需針對不同食物樣本進行修正，以期能在萃取期間內有足夠之五氟苄脛胺以供衍生反應所需。

參考文獻

1. T.B. Adams, J. Doull, J. I. Goodman, I.C. Munro, P. Newberne, P.S. Portoghese, R.L. Smith, B.M. Wagner, C.S. Well, L.A. Woods, R.A. Ford, The FEMA GRAS assessment of furfural used as a flavour ingredient. *Food and Chemical Toxicology* 1997; 35: 739-751.
2. Q.A. Khan, F.A. Shamsi, S.M. Hadi, Mutagenicity of furfural in plasmid DNA. *Cancer Letters* 1995; 89: 95-99.
3. S. Abad, J.L. Alonso, V. Santos, J.C. Parajó, Furfural from wood in catalyzed acetic acid media: a mathematical assessment. *Bioresource Technology* 1997; 62: 115-122.
4. S. Budavari(ed.), *The Merck Index*, 12th ed, Merck & Co., Inc. 1996.
5. T.M. Letcher, M.K. Kozłowska, U.D. Żelazna, The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at T=278.15 K and T=298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 2004; 36: 37-40.
6. D. Wu, R. Fu, S. Zhang, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, The preparation of carbon aerogels based upon the gelation of resorcinol-furfural in isopropanol with organic base catalyst. *Journal of Non-crystalline Solids* 2004; 336: 26-31.
7. B. Liu, L. Lu, B. Wang, T. Cai, K. Iwatani, Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids. *Applied Catalysis A: General* 1998; 171: 117-122.
8. E. Ferrer, A. Alegría, R. Farré, P. Abellán, F. Romero, High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant

- formulas changes during heat treatment and storage. *Journal of Chromatography A* 2002; 947: 85-95.
9. E. Ferrer, A. Alegría, R. Farré, P. Abellán, F. Romero, High-performance liquid chromatographic determination of furfural compounds in infant formulas during full shelf-life. *Food Chemistry* 2005; 89: 639-645.
 10. L. Giordano, R. Calabrese, E. Davoli, D. Rotilio, Quantitative analysis of 2-furfural and 5-methylfurfural in different Italian vinegars by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry using isotope dilution. *Journal of Chromatography A* 2003; 1017: 141-149.
 11. B.G. Lake, A. J. Edwards, R.J. Price, B.J. Phillips, A.B. Renwick, J.A. Beaman, T.B. Adams, Lack of effect of furfural on unscheduled DNA synthesis in the in vivo rat and mouse hepatocyte DNA repair assays and in precision-cut human liver slices. *Food and Chemical Toxicology* 2001; 39: 999-1011.
 12. 工業技術研究院，危害物質危害數據資訊資料庫，物質安全資料表 FISO0064：呋喃甲醛 2000。
 13. Amer. Conf. Governm. Indust. Hygienists. ACGIH. 2000 TLVs and BEIs: Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACGIH 2000.
 14. OSHA, Sampling and analytical methods. Organic method 72. Organic methods evaluation branch. OSHA analytical laboratory. Salt Lake City, Utah 1998.
 15. NIOSH, NIOSH Manual of analytical methods(NMAM). 4th ed. Method 2529 Issue 2 1994.

16. 行政院勞工委員會，行政院勞委會標準分析參考方法 5009：呋喃甲醛 1991。
17. 張娣安：以固相微萃取技術發展空氣中戊醛之被動式採樣器，中國醫藥學院環境醫學研究所，2001 碩士論文。
18. 蔡詩婷：以固相微萃取技術製備環氧乙烷被動式採樣器性能評估之研究，中國醫藥學院環境醫學研究所，2003 碩士論文。
19. J. Pawliszyn, Solid phase microextraction-theory and practice, Wiley-VCH, Inc., 1997.
20. S.A.S. Wercinski (ed.), Solid phase microextraction-A Practical Guide. Marcel Dekker, 1999.
21. SDBS, Integrated spectral data base system for organic compounds. Tsukuba, Ibaraki. National institute of advanced industrial science and technology 2003.
22. E. Ferrer, A. Alegria, G. Courtois, R. Farré, High-performance liquid chromatographic determination of Maillard compounds in store-brand and name-brand ultra-high-temperature-treated cows' milk. *Journal of Chromatography* 2000, 881: 599-606.
23. E. Palmqvist, H.H. Bärbel, Fermentation of lignocellulosic hydrolysates, II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology* 2000, 74: 25-33.
24. P. Arapitsas, A. Antonopoulos, E. Stefanou, V.G. Dourtoglou, Artificial aging of wines using oak chips. *Food Chemistry* 2004, 86: 563-570.
25. D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, X. Farriol, High-temperature dilute-acid hydrolysis of olive stones for furfural production. *Biomass*

- and Bioenergy 2002, 22: 295-304.
26. H.D. Mansilla, J. Bazea, S. Urzúa, G. Maturana, J. Villaseñor, N. Durán, Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production. Bioresource Technology 1998, 66, 189-193.
 27. B.P. Lavarack, G.J. Griffin, D. Rodman, The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. Biomass and Bioenergy 2002, 23: 367-380.
 28. M.J. Martín, F. Pablos, A.G. González, Application of pattern recognition to the discrimination of roasted coffees. Analytica Chimica Acta 1996, 320: 191-197.
 29. S. Kermasha, M. Goetghebeur, J. Dumont, R. Couture, Analyses of phenolic and furfural compounds in concentrated and non-concentrated apple juices. Food Research International 1995, 28: 245-252.
 30. N. Mochizuki, K. Kitabatake, Analysis of 1-(2-furyl)propane-1, 2-diol, a furfural metabolite in beer. Journal of Fermentation and Bioengineering 1997, 83: 401-403.
 31. 黃梅蘭：以固相微萃取技術發展尿中呋喃甲酸與肌酸酐之分析技術，中國醫藥學院環境醫學研究所，2004 碩士論文。
 32. V. Sedivec, J. Flek, Biologic monitoring of persons exposed to furfural vapors. International archives of occupational and environmental health 1978, 42: 41-50.
 33. 張峻鳴：以固相微萃取技術發展尿中呋喃甲酸與肌酸酐之分析技術，中國醫藥學院環境醫學研究所，2002 碩士論文。
 34. S.W. Tsai, S.S. Que Hee, A new passive sampler for regulated workplace

- aldehydes. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 1999, 14: 255-262.
35. J. Barciszewski, G.E. Siboska, B.O. Pedersen, Furfural, a precursor of cytokinin hormone kinetin, and base propenals are formed by hydroxyl radical damage of DNA. *Biochemical and biophysical research communications* 1997, 238: 317-319.
36. 吳鎧光：以固相微萃取技術發展空氣中環氧乙烷之被動式採樣器，中國醫藥學院環境醫學研究所，2002 碩士論文。
37. Y. Huali, G. Songting, F. Jianfang, H. Shuokui, Trace analysis of nicotine in indoor air by a SPME method. *Environmental Contamination and Toxicology* 2002, 68: 485-489.
38. 徐傲輝：被動式採樣器之介紹，勞工安全衛生簡訊第五期。
39. 林嘉明、石東生、吳麗珠、羅恆廉：被動式採樣器性能評估準則之探討，勞工安全衛生研究季刊 中華民國 83 年 6 月，第二卷第二期：67-84。
40. 林嘉明、石東生、吳麗珠、馬藹玲：被動式採樣器研究發展的回顧，勞工安全衛生研究論文 中華民國 83 年 2 月，第二卷第一期：65-75。
41. 林嘉明、石東生、吳麗珠、侯嘉音：國內勞工作業場所被動式採樣器供需之估計，勞工安全衛生研究季刊 中華民國 83 年 2 月，第二卷第一期：57-64。
42. W.C. Hinds, *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, Inc. 1999.
43. J. Pawliszyn (ed.), *Applications of solid-phase microextraction*, Royal

Society of Chemistry, Cambridge, 1999.

44. A. Khaled, J. Pawliszyn, Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device, *Journal of Chromatography A* 2000 ; 892 : 455-467.
45. J.J. Rodríguez-Bencomo, J.E. Conde, M.A. Rodríguez-Delgado, F.Gracia-Montelongo, J.P. Pérez-Trujillo, Determination of esters in dry and sweet whites by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 2002 ; 963 : 213-223.
46. 行政院環保署，環境檢驗所：醛酮類化合物檢測方法-高效能液相層析，NIEA R502. 10C. 2000.

表 2-3.1 固相微萃取纖維之規格

披覆靜相	吸附床厚度 (μm)	最高容許溫度 ()	建議操作溫度 ()
非極性纖維 (non-polar fiber)			
Polydimethylsiloxane (PDMS)	100	280	200-270
	30	280	200-270
	7	340	220-320
極性纖維 (polar fiber)			
Polyacrylate	85	320	220-310
Carbowax®/Divinylbenzene (CW/DVB)	65	265	200-260
雙極性纖維 (bi-polar fiber)			
Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)	65	270	200-270
Carboxen TM /Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)	75	320	240-300
Divinylbenzene/Carboxen/PDMS (DVB/CAR/PDMS)	50/30	270	230-270

表 4-1.1 品保品管 (QA/QC) 執行結果

執行項目	QA/QC 規範	QA/QC 執行結果
標準曲線	$R > 0.995$	R 均 > 0.995
方法偵測極限	以標準曲線最低濃度進行 7 次重複分析，分析結果之面積值代入標準曲線求出質量，取分析結果之 3 倍標準差	0.565ng
儀器偵測極限	將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率	0.032ng
分析準確度	相對偏差 $< 10\%$	3.828%
分析精密度	$CV < 7\%$	2.093%

*待測物為 oxime，濃度範圍為 6.51~6510 mg/L

表 4-1.2 PFBHA 熱脫附試驗結果

裹附時間(min)	脫附時間(min)	第一次脫附面積	第二次脫附面積	第一次+第二次脫附面積	脫附效率(%)
20	1	3629636	2823	3632459	99.9223
20	2	3897867	21	3897888	99.9995
20	2	3879413	34	3879447	99.9991
20	2	3969533	12	3969545	99.9997
20	5	3960793	11	3960804	99.9997

*脫附效率：(第一次脫附分析面積 / (第一次+第二次脫附分析面積)) ×100%

表 4-1.3 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果

溫度(°C)	相對濕度(%)	濃度(TWA)	採樣率(cm ³ /min)
4	6	0.5	(3.619±0.287)×10 ⁻²
4	6	1	(3.708±0.197)×10 ⁻²
4	6	4	(3.458±0.205)×10 ⁻²
4	6	8	(3.896±0.255)×10 ⁻²
4	6	16	(3.570±0.178)×10 ⁻²
4	80	0.5	(3.378±0.304)×10 ⁻²
4	80	1	(3.649±0.225)×10 ⁻²
4	80	4	(3.560±0.216)×10 ⁻²
4	80	8	(3.491±0.133)×10 ⁻²
4	80	16	(3.495±0.160)×10 ⁻²
25	6	0.5	(5.881±0.273)×10 ⁻²
25	6	1	(5.447±0.187)×10 ⁻²
25	6	4	(5.373±0.207)×10 ⁻²
25	6	8	(5.708±0.245)×10 ⁻²
25	6	16	(5.777±0.232)×10 ⁻²
25	80	0.5	(5.442±0.206)×10 ⁻²
25	80	1	(5.732±0.204)×10 ⁻²
25	80	4	(5.382±0.169)×10 ⁻²
25	80	8	(5.850±0.179)×10 ⁻²
25	80	16	(5.651±0.142)×10 ⁻²
35	6	0.5	(13.195±1.112)×10 ⁻²
35	6	1	(13.410±0.558)×10 ⁻²
35	6	4	(13.153±0.616)×10 ⁻²
35	6	8	(14.565±0.519)×10 ⁻²
35	6	16	(13.217±0.341)×10 ⁻²
35	80	0.5	(13.949±0.684)×10 ⁻²
35	80	1	(14.935±0.592)×10 ⁻²
35	80	4	(13.677±0.481)×10 ⁻²
35	80	8	(13.951±0.434)×10 ⁻²
35	80	16	(14.076±0.338)×10 ⁻²

表 4-2.1 品保品管 (QA/QC) 執行結果 (醋)

執行項目	QA/QC 規範	QA/QC 執行結果
標準曲線	$R > 0.995$	R 均 > 0.995
方法偵測極限	以標準曲線最低濃度進行 7 次重複分析，分析結果之面積值代入標準曲線求出質量，取分析結果之 3 倍標準差	3.087 $\mu\text{g/L}$
儀器偵測極限	將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率	0.816 $\mu\text{g/L}$
分析準確度	相對偏差 $< 10\%$	3.262%
分析精密度	$CV < 7\%$	1.381%

*待測物為呔喃甲醛，濃度範圍為 0.0232~18.56 mg/L

表 4-2.2 品保品管 (QA/QC) 執行結果 (啤酒)

執行項目	QA/QC 規範	QA/QC 執行結果
標準曲線	$R > 0.995$	R 均 > 0.995
方法偵測極限	以標準曲線最低濃度進行 7 次重複分析，分析結果之面積值代入標準曲線求出質量，取分析結果之 3 倍標準差	8.237 $\mu\text{g/L}$
儀器偵測極限	將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率	0.816 $\mu\text{g/L}$
分析準確度	相對偏差 $< 10\%$	4.452%
分析精密度	$CV < 7\%$	4.743%

*待測物為呔喃甲醛，濃度範圍為 0.0232~18.56 mg/L

表 4-2.3 品保品管 (QA/QC) 執行結果

(以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液)

執行項目	QA/QC 規範	QA/QC 執行結果
標準曲線	R > 0.995	R 均 > 0.995
方法偵測極限	以標準曲線最低濃度進行 7 次重複分析，分析結果之面積值代入標準曲線求出質量，取分析結果之 3 倍標準差	14.047μg/L
儀器偵測極限	將空白樣本重複分析 7 次，以分析結果之 3 倍標準差，再除以檢量線之斜率	0.816μg/L
分析準確度	相對偏差 < 10%	4.041%
分析精密度	CV < 7%	1.966%

*待測物為呔喃甲醛，濃度範圍為 0.0232~18.56 mg/L

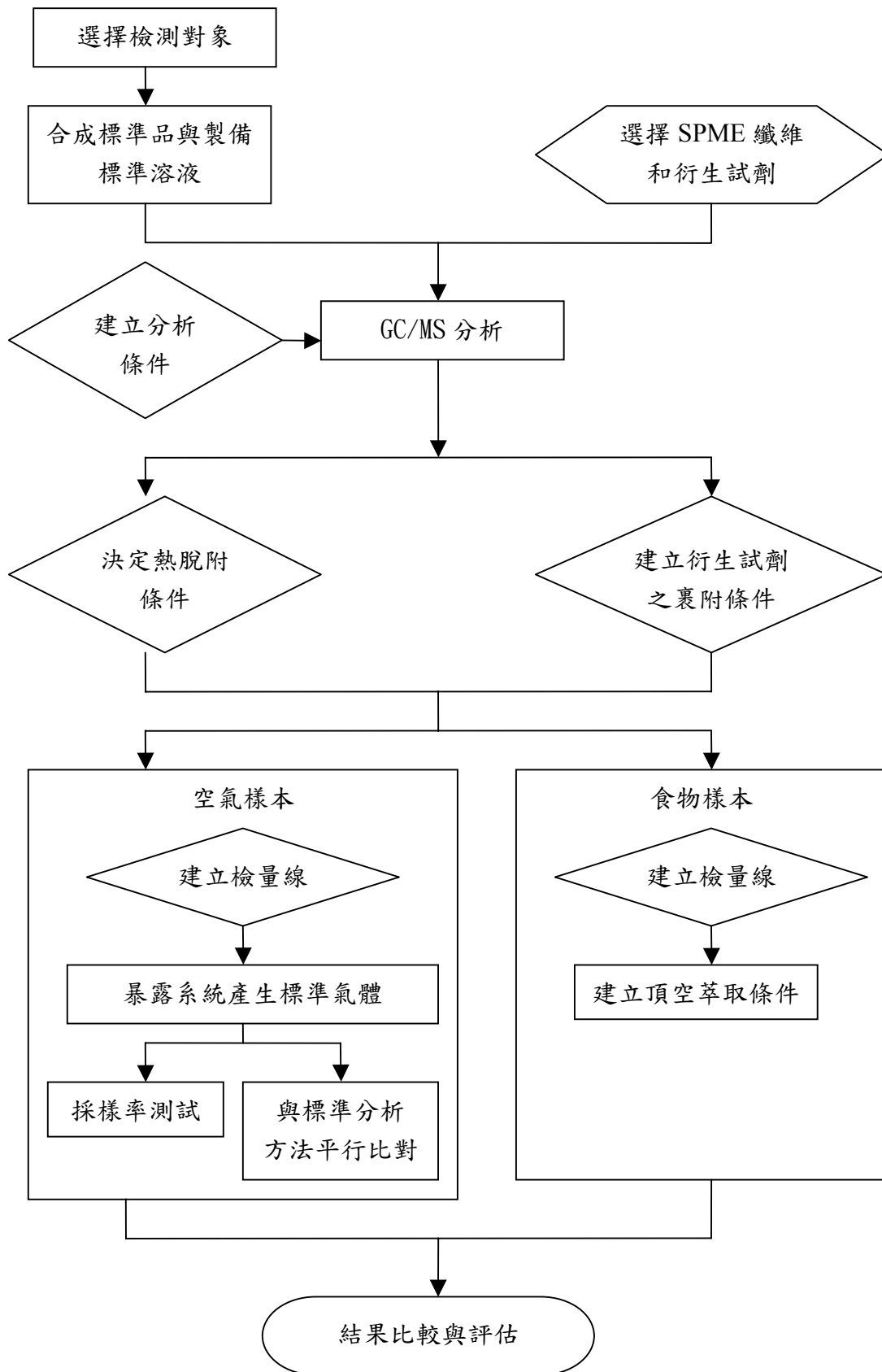


圖 1-3.1 研究架構

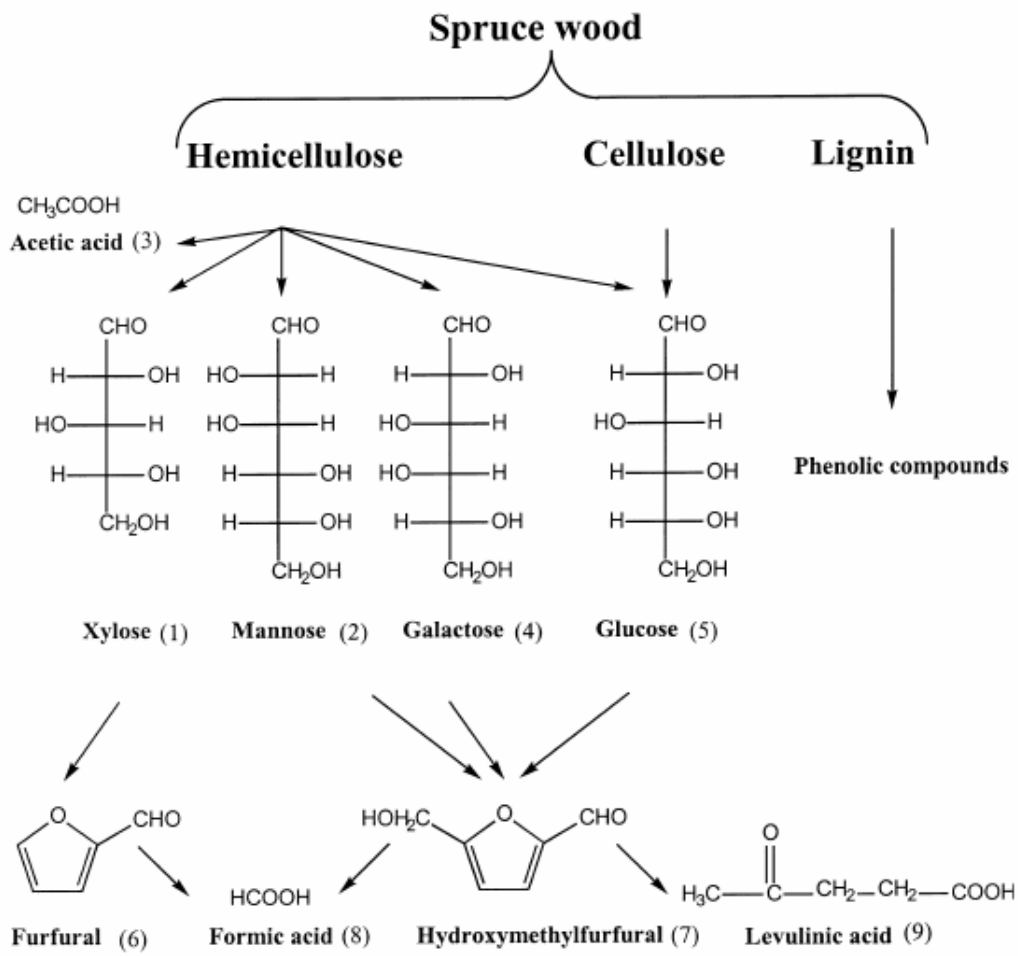


圖 2-1.1 木質素水解過程及產物⁽²³⁾

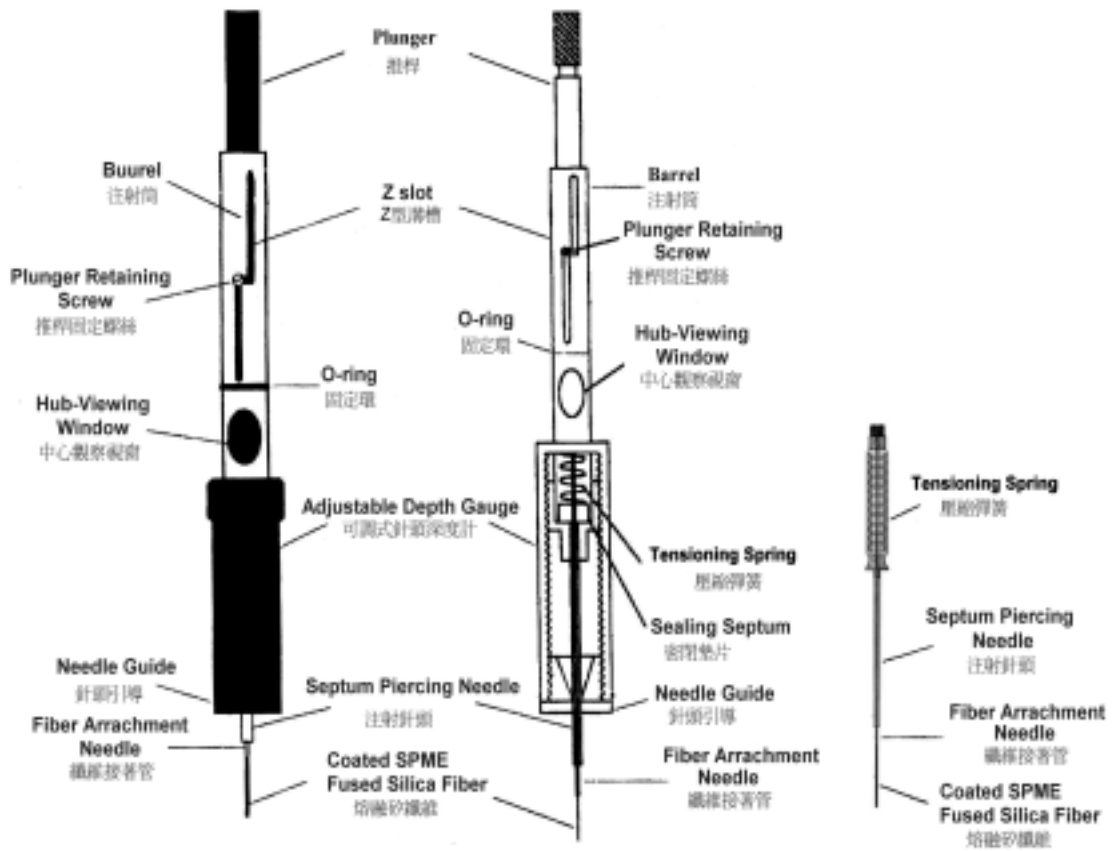


圖 2-3.1 固相微萃取裝置主要構造圖⁽³³⁾

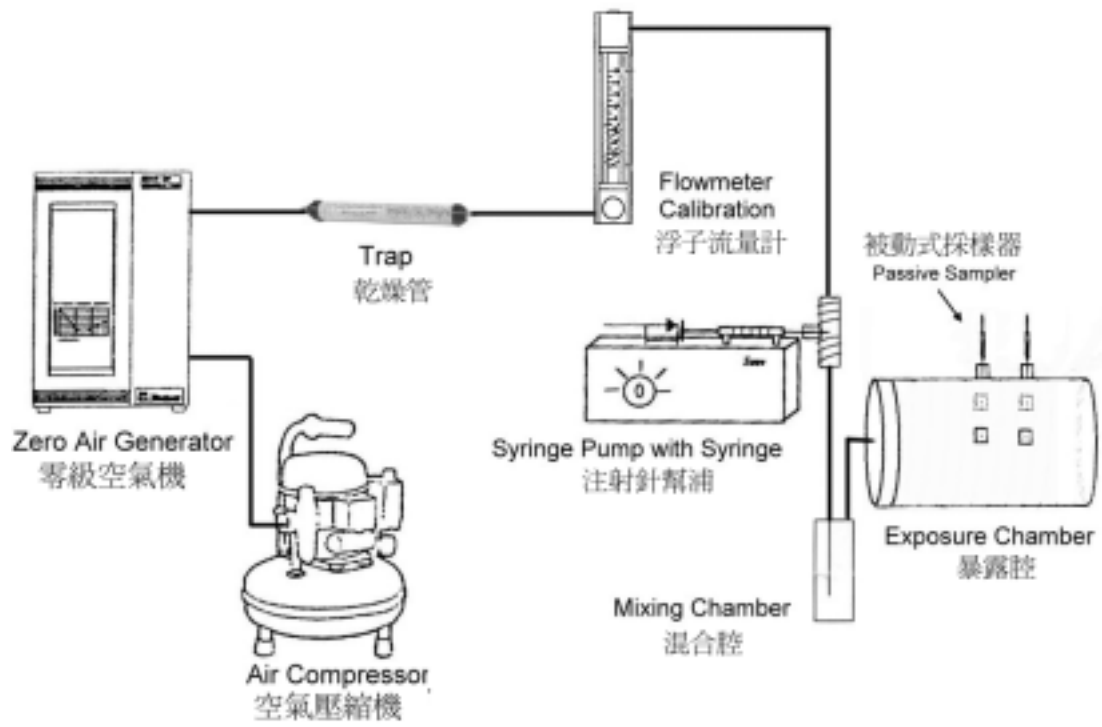


圖 3-2.1 動態暴露系統⁽¹⁷⁾

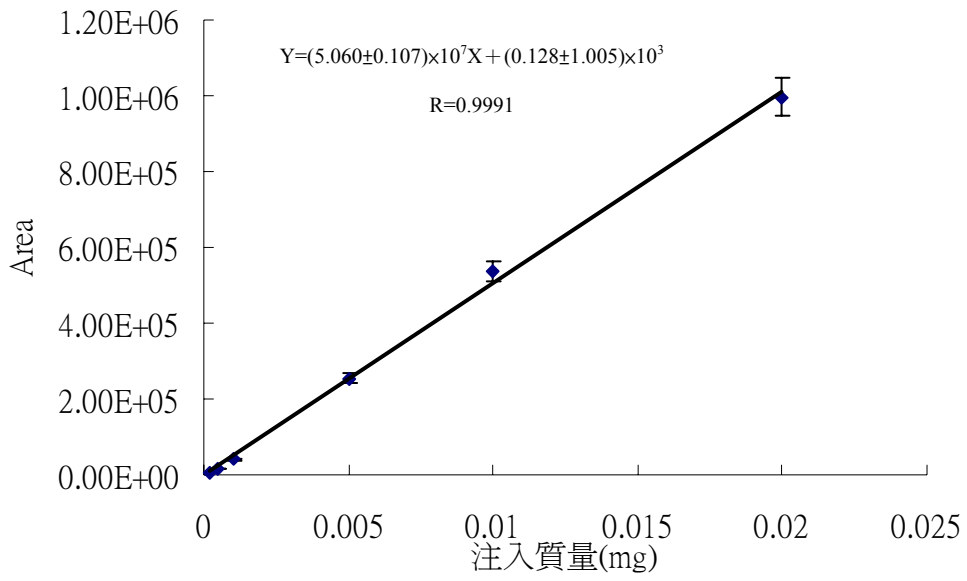


圖 4-1.1 五氟尿嘧啶的標準曲線

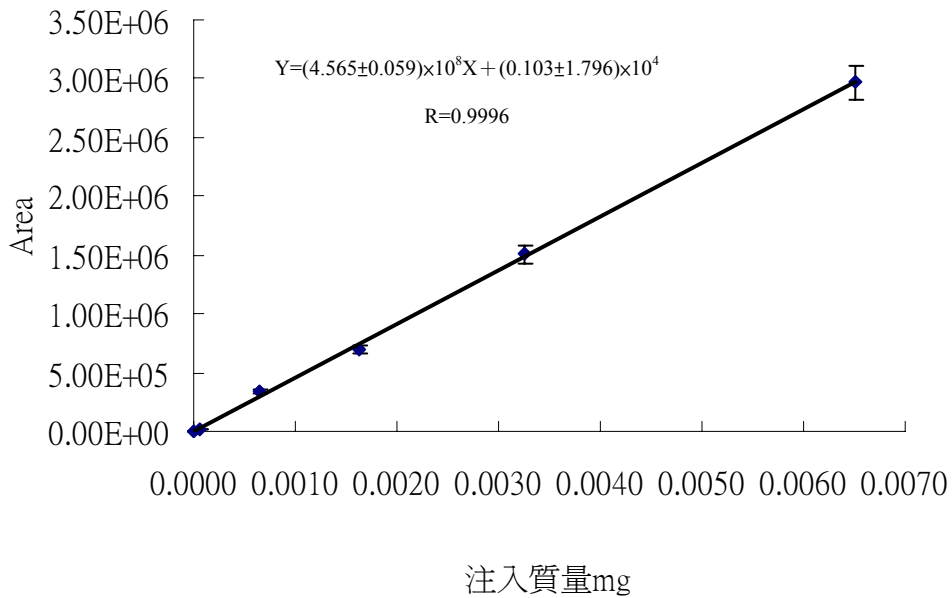


圖 4-1.2 呋喃甲醛與五氟尿嘧啶反應之衍生物 (oxime) 的標準曲線

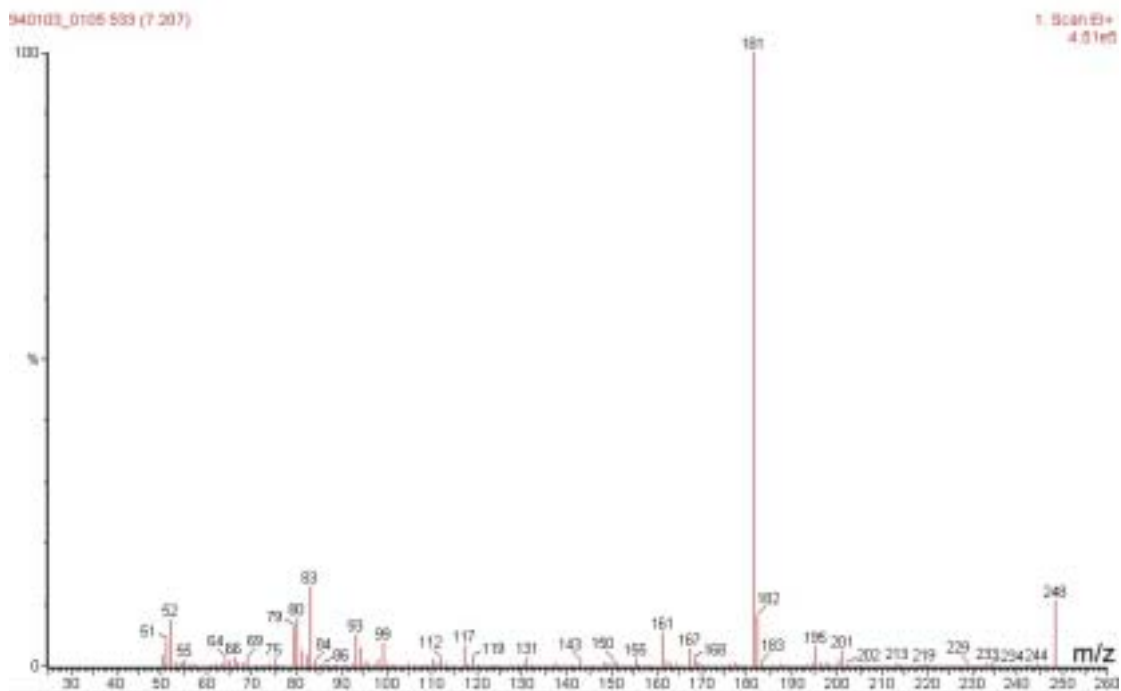


圖 4-1.3 呋喃甲醛 oxime 衍生物之 GC-MS 質譜圖

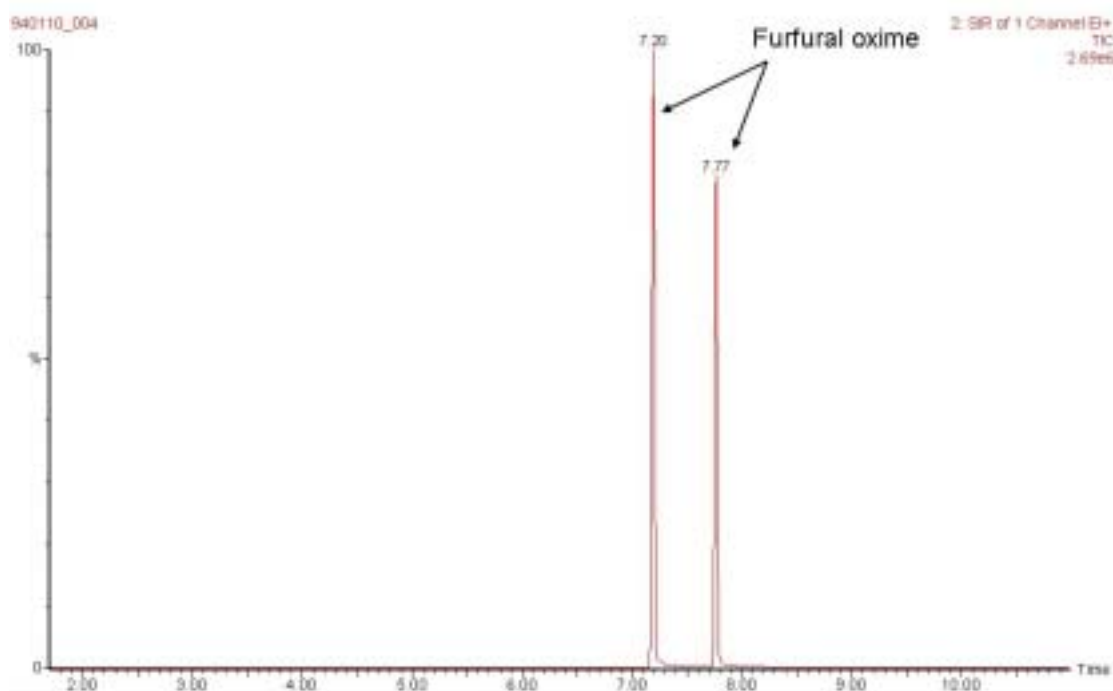


圖 4-1.4 呋喃甲醛 oxime 衍生物之 GC-MS 層析圖譜

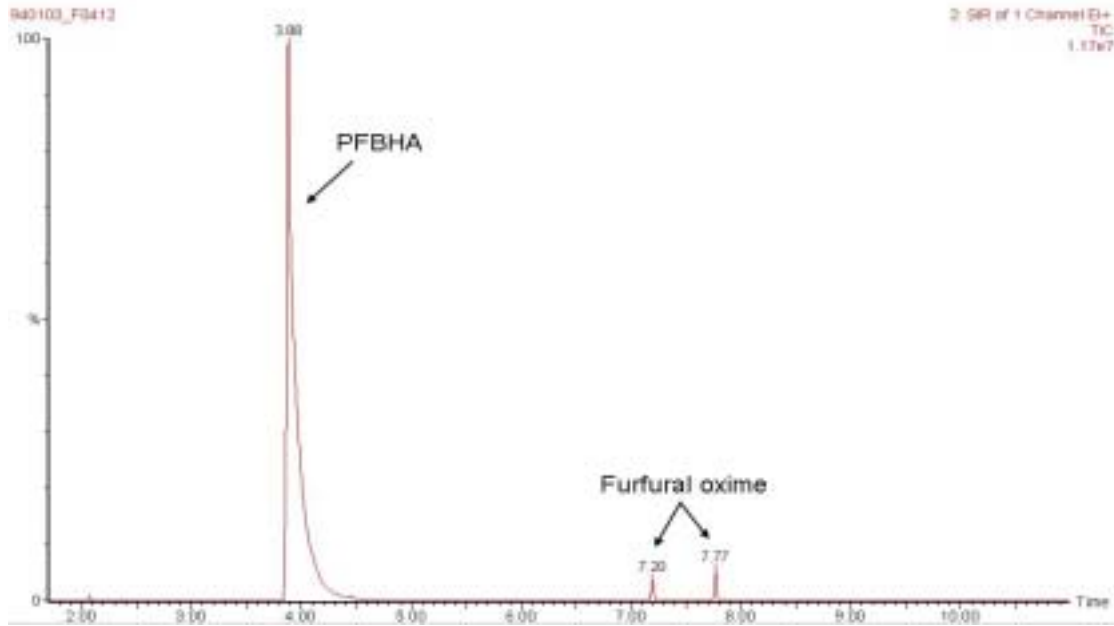


圖 4-1.5 SPME 被動式採樣器採集呋喃甲醛後熱脫附分析之 GC-MS

層析圖譜

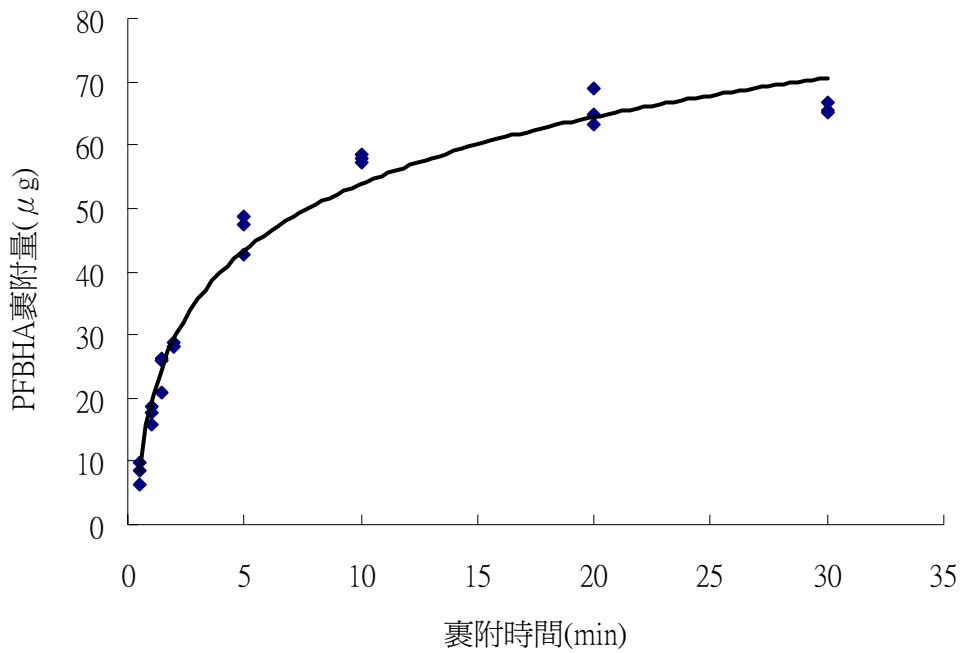


圖 4-1.6 五氟苄脛胺裹附量與裹附時間之關係

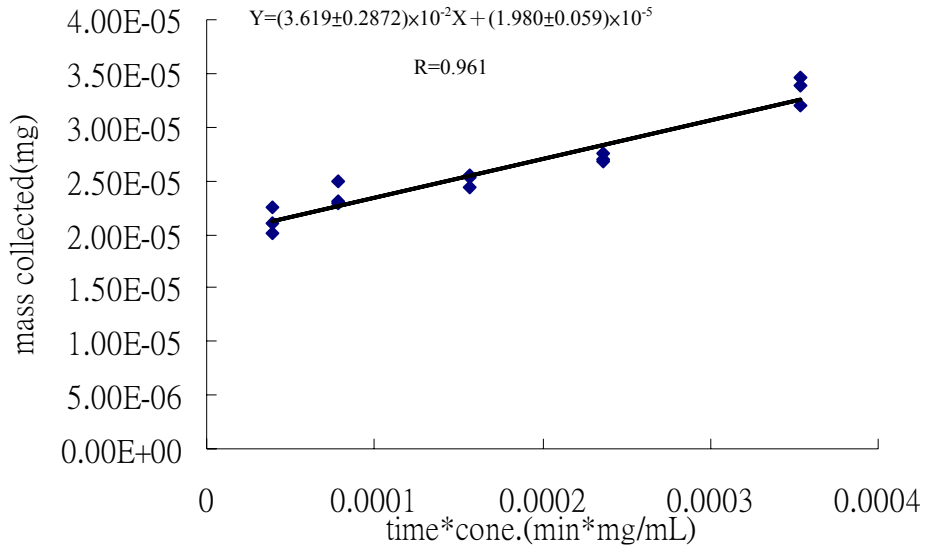


圖 4-1.7 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果

(4°C，相對濕度 6%，0.5TWA)

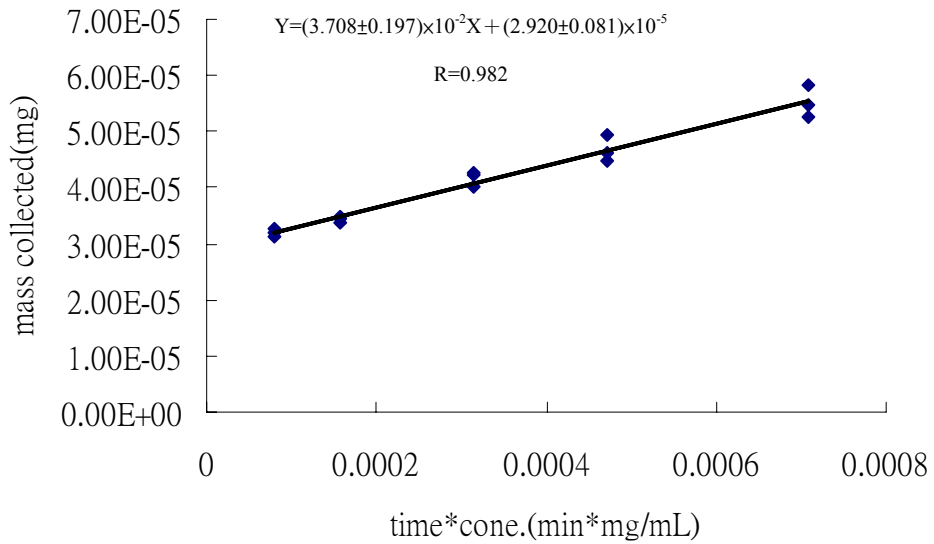


圖 4-1.8 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果

(4°C，相對濕度 6%，1TWA)

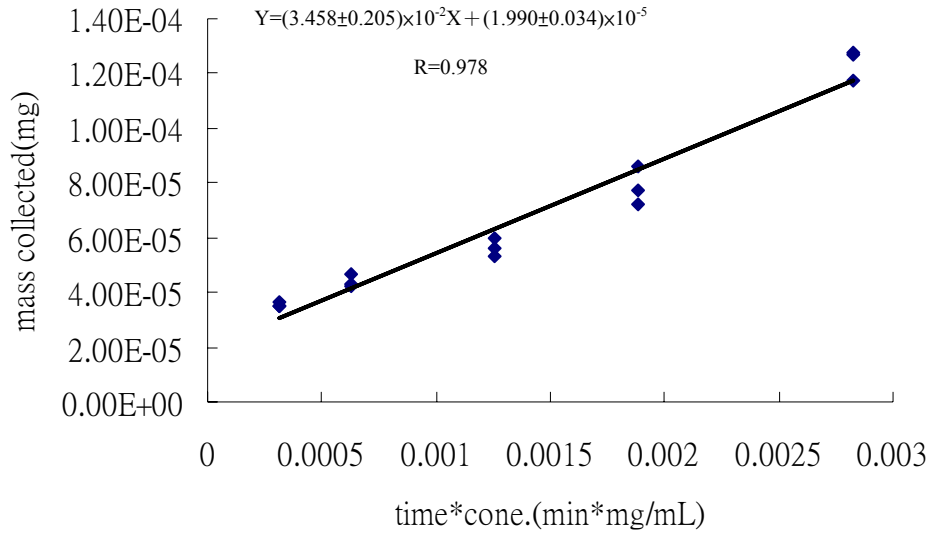


圖 4-1.9 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 6%，4TWA)

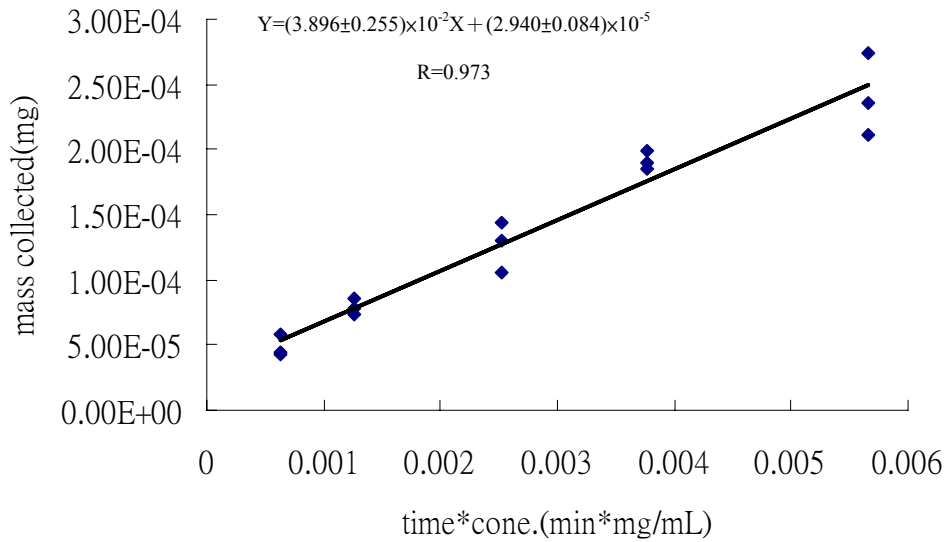


圖 4-1.10 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 6%，8TWA)

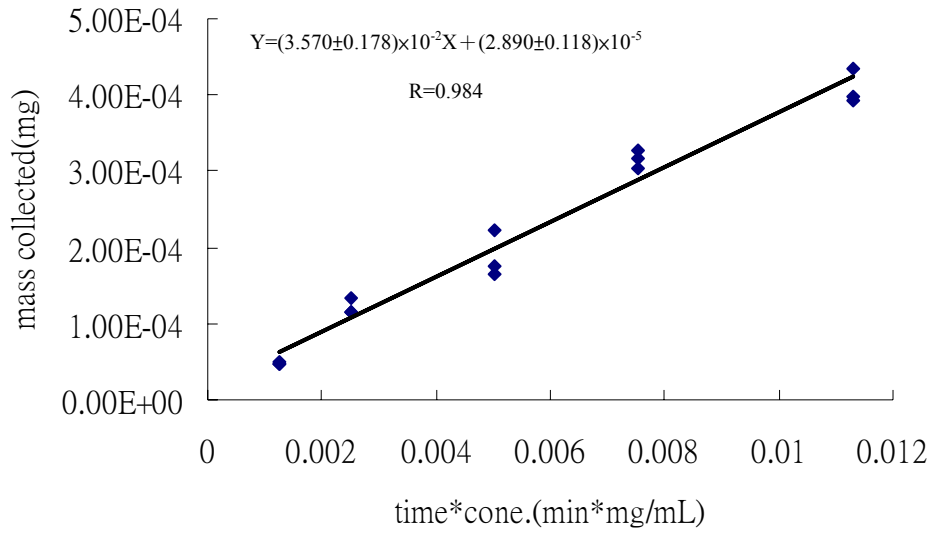


圖 4-1.11 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 6%，16TWA)

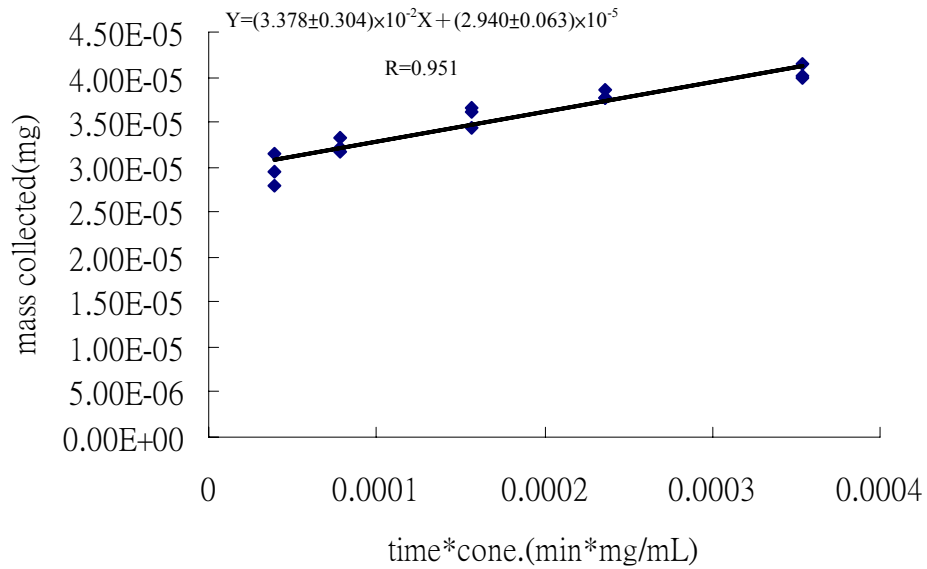


圖 4-1.12 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 80%，0.5TWA)

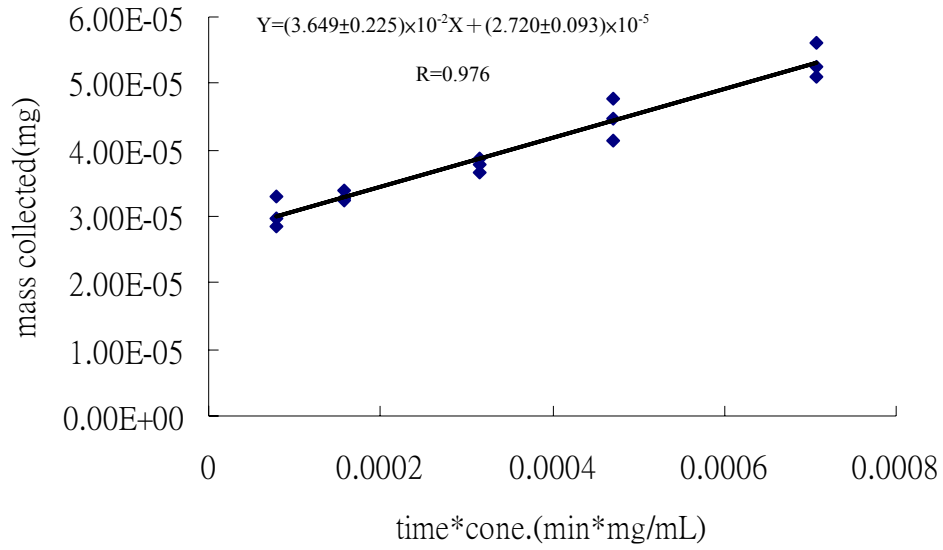


圖 4-1.13 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 80%，1TWA)

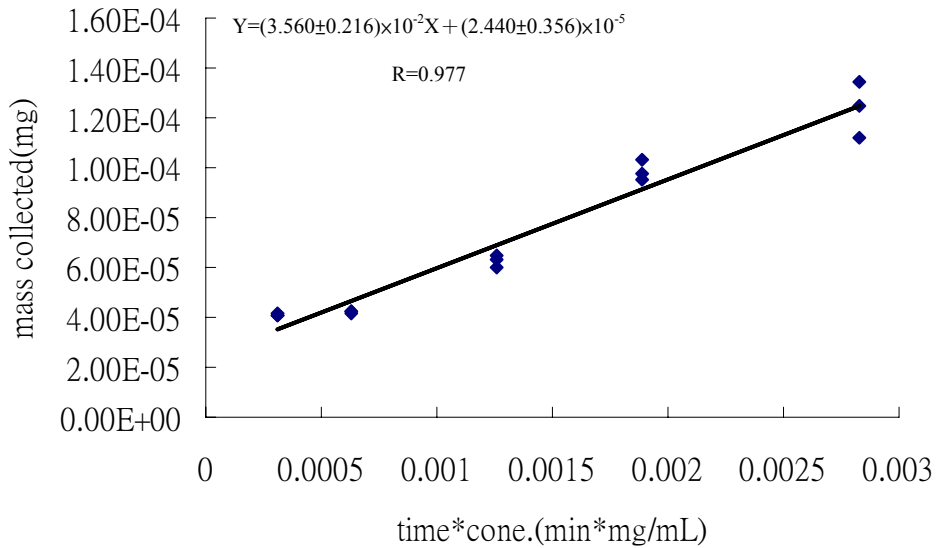


圖 4-1.14 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 80%，4TWA)

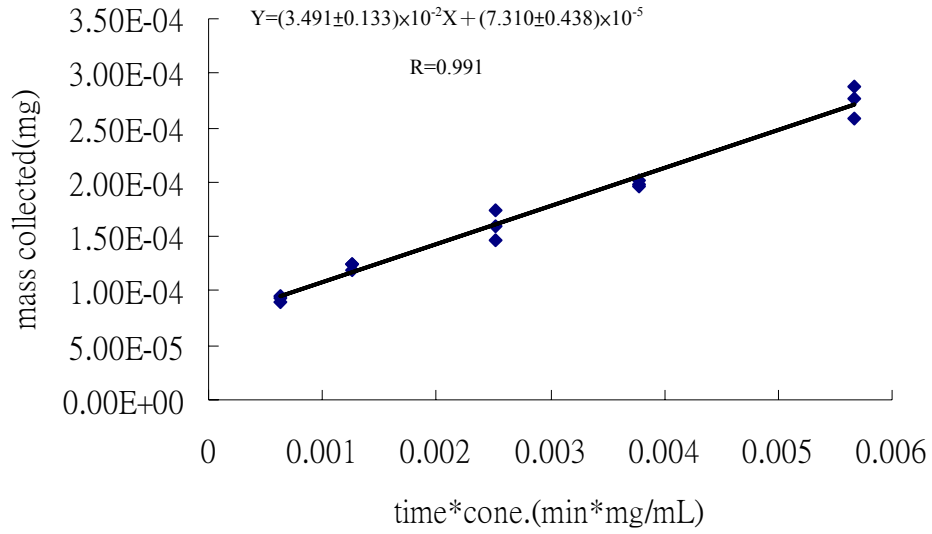


圖 4-1.15 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 80%，8TWA)

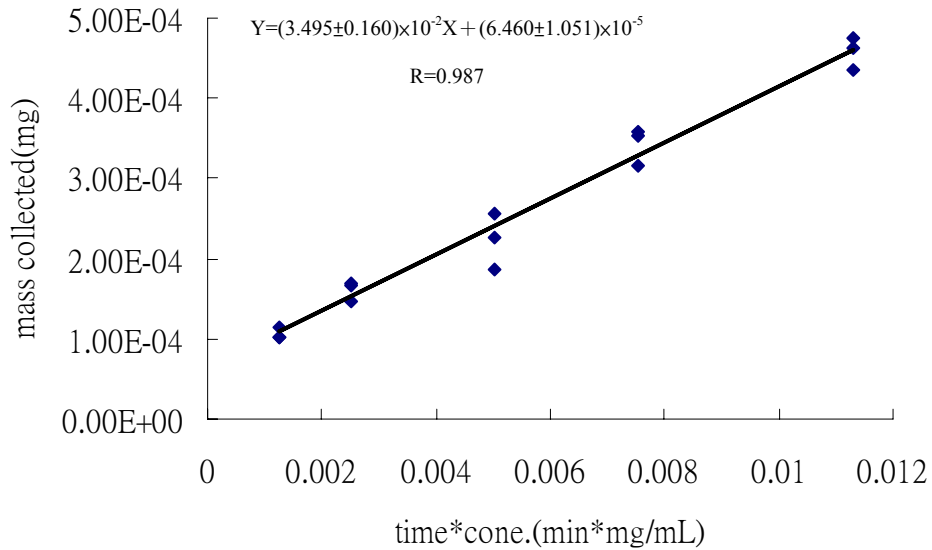


圖 4-1.16 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(4°C，相對濕度 80%，16TWA)

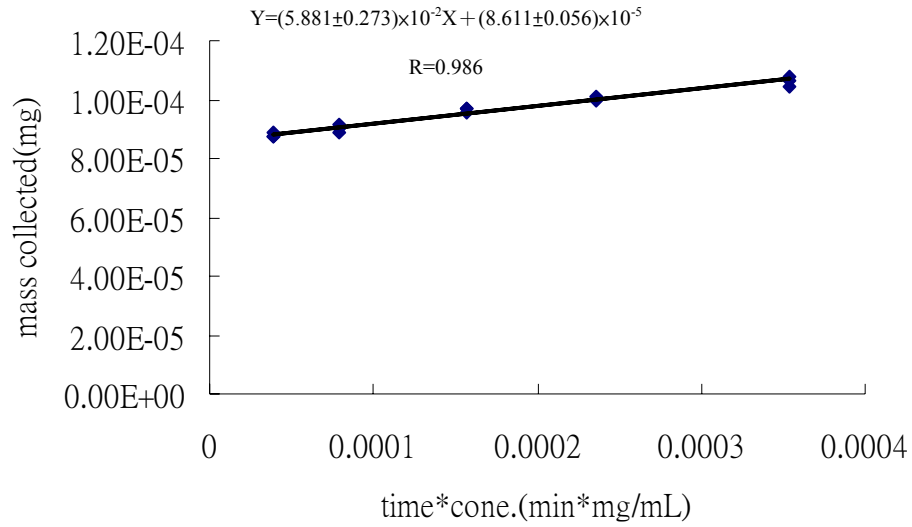


圖 4-1.17 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 6%，0.5TWA)

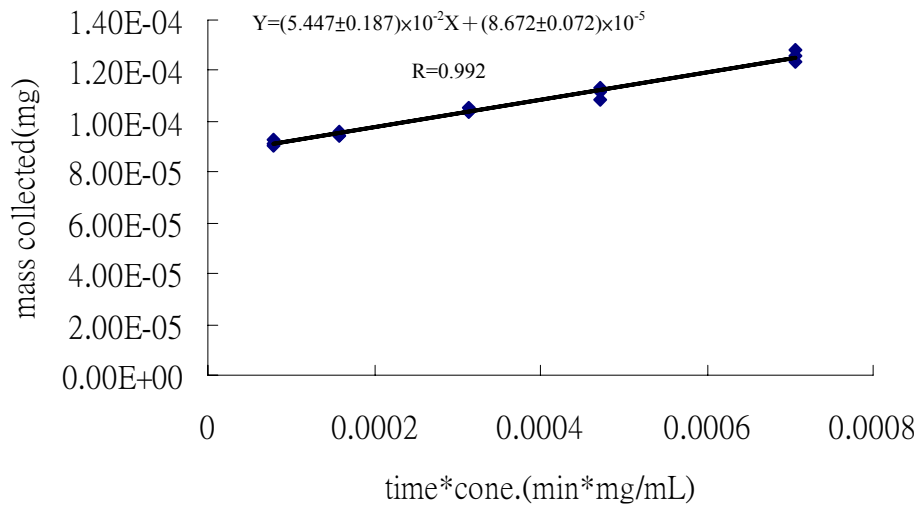


圖 4-1.18 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 6%，1TWA)

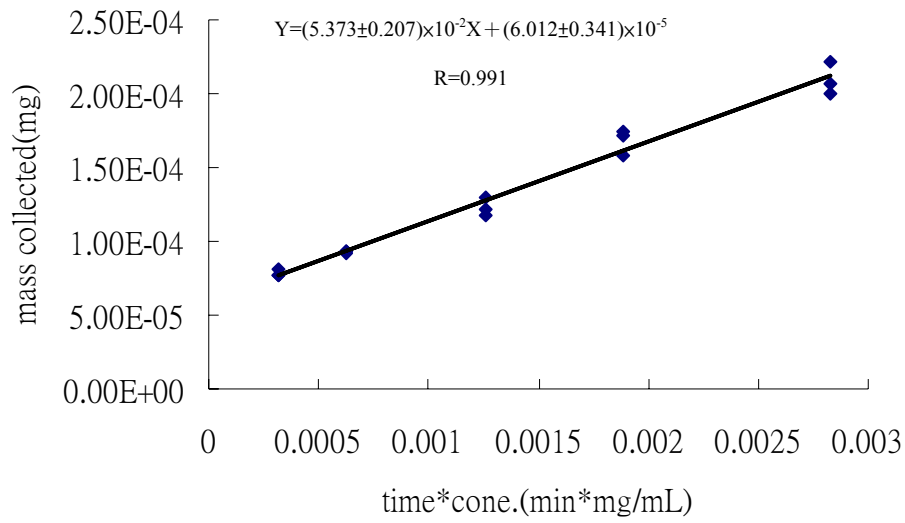


圖 4-1.19 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 6%，4TWA)

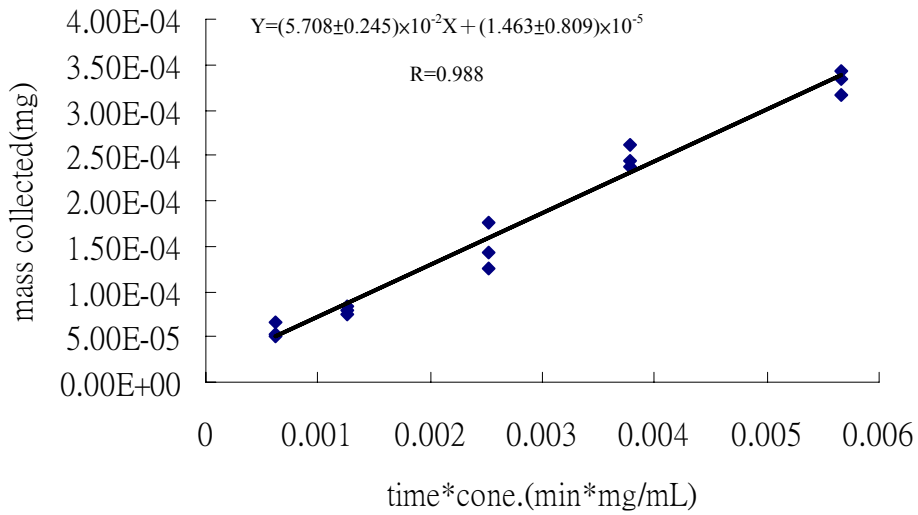


圖 4-1.20 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 6%，8TWA)

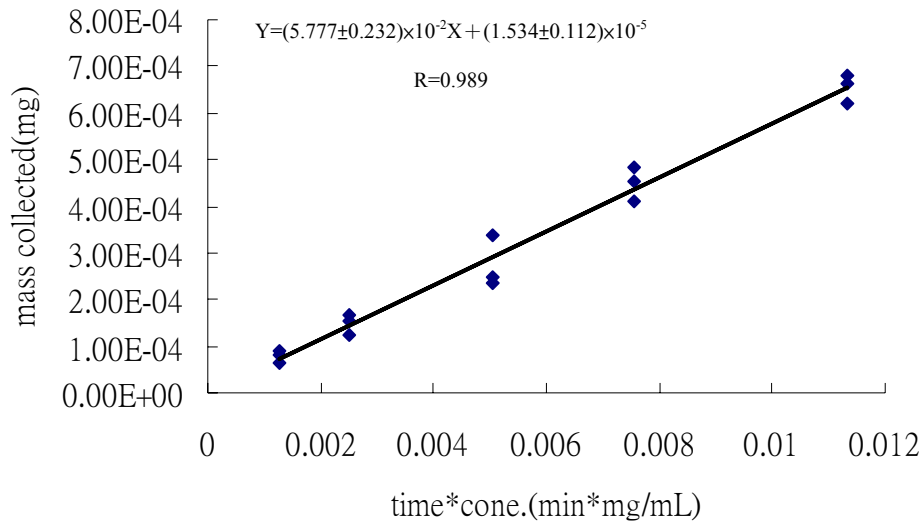


圖 4-1.21 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 6%，16TWA)

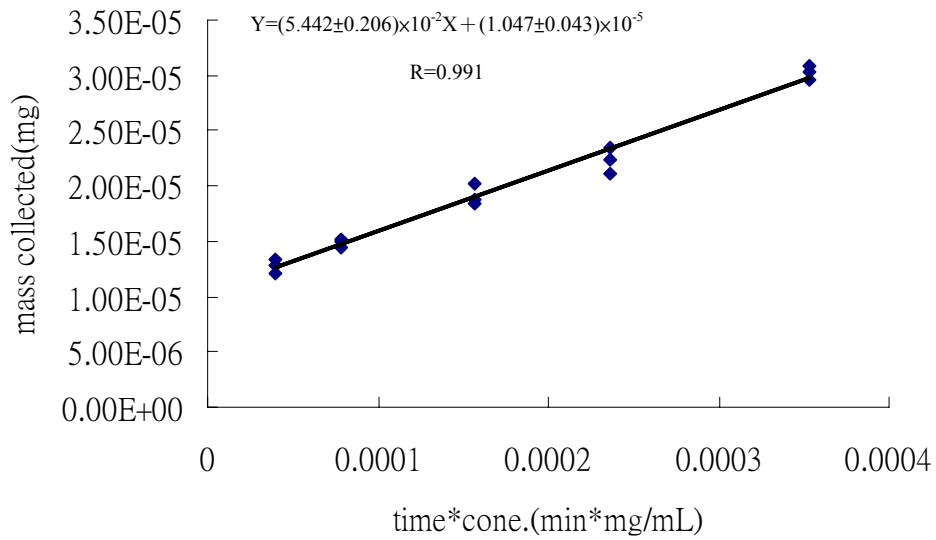


圖 4-1.22 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 80%，0.5TWA)

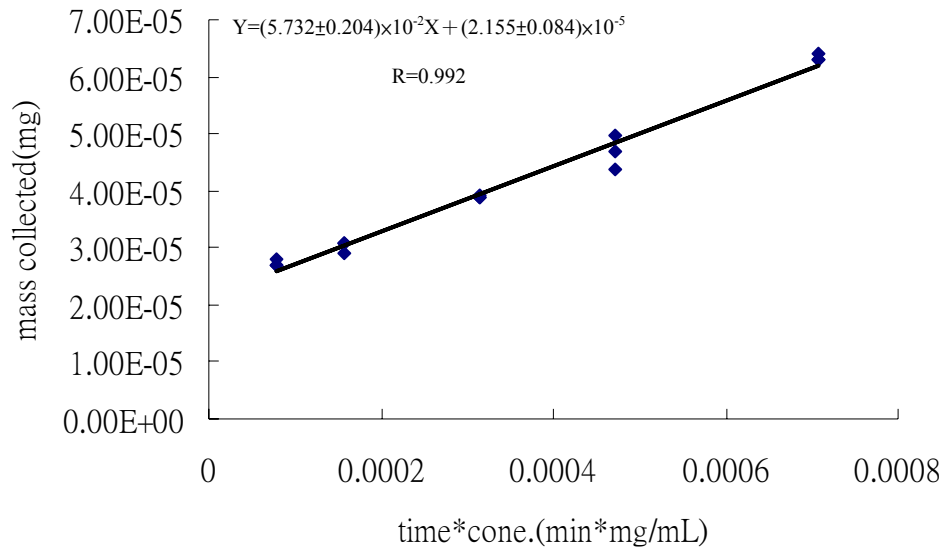


圖 4-1.23 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 80%，1TWA)

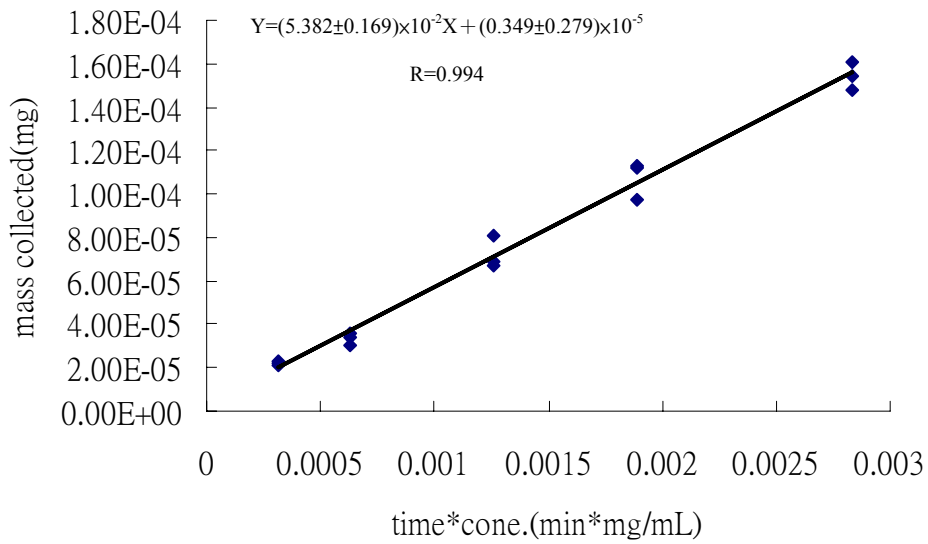


圖 4-1.24 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 80%，4TWA)

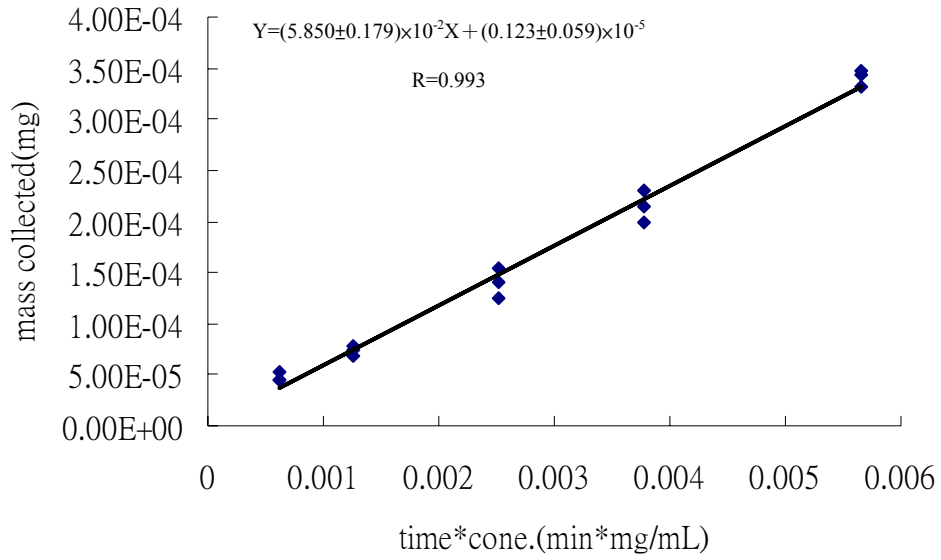


圖 4-1.25 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 80%，8TWA)

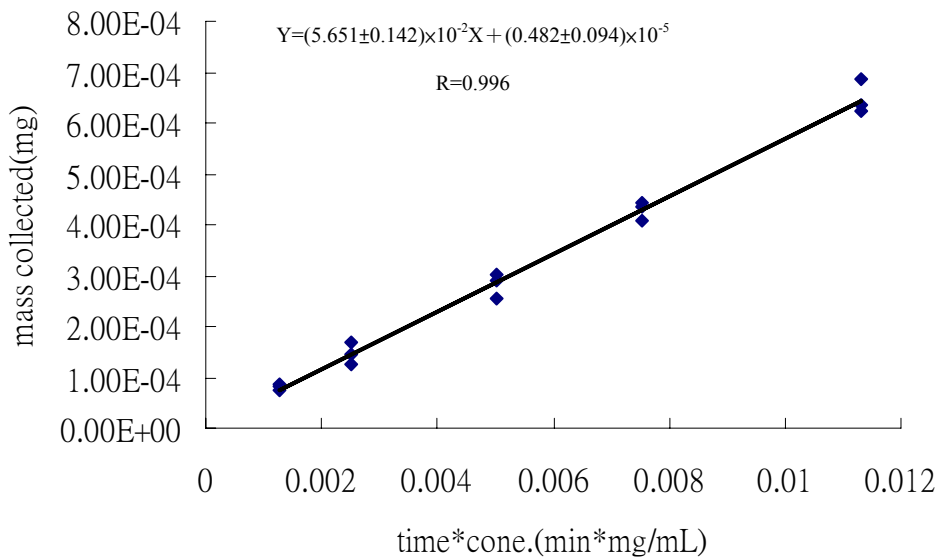


圖 4-1.26 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(25°C，相對濕度 80%，16TWA)

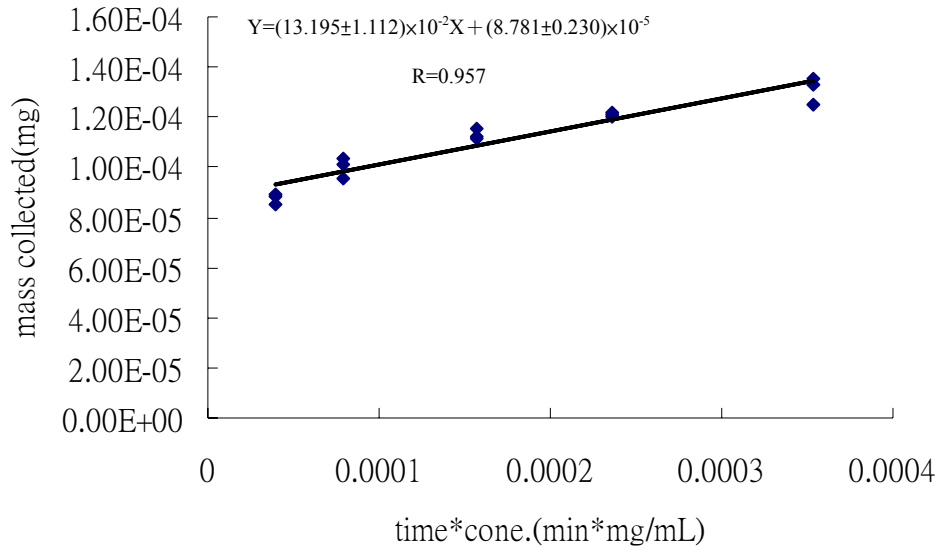


圖 4-1.27 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 6%，0.5TWA)

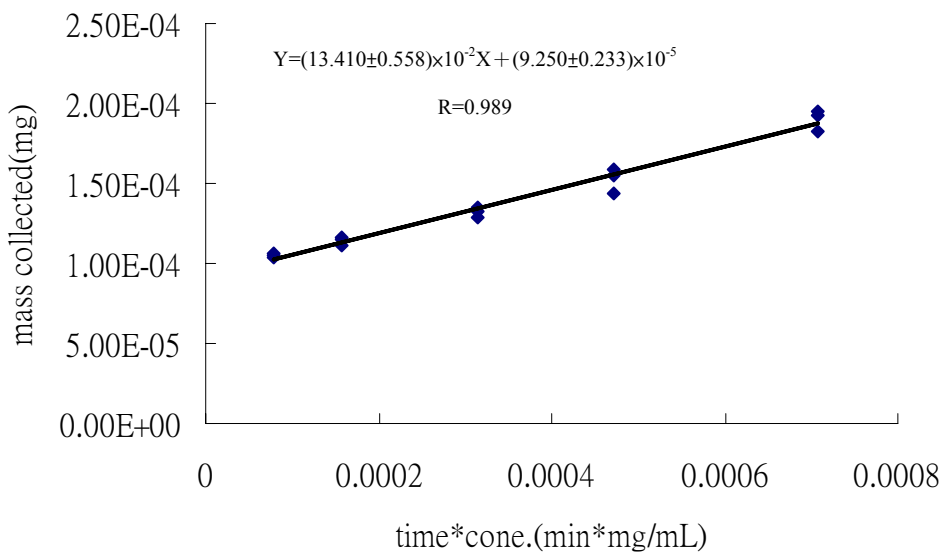


圖 4-1.28 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 6%，1TWA)

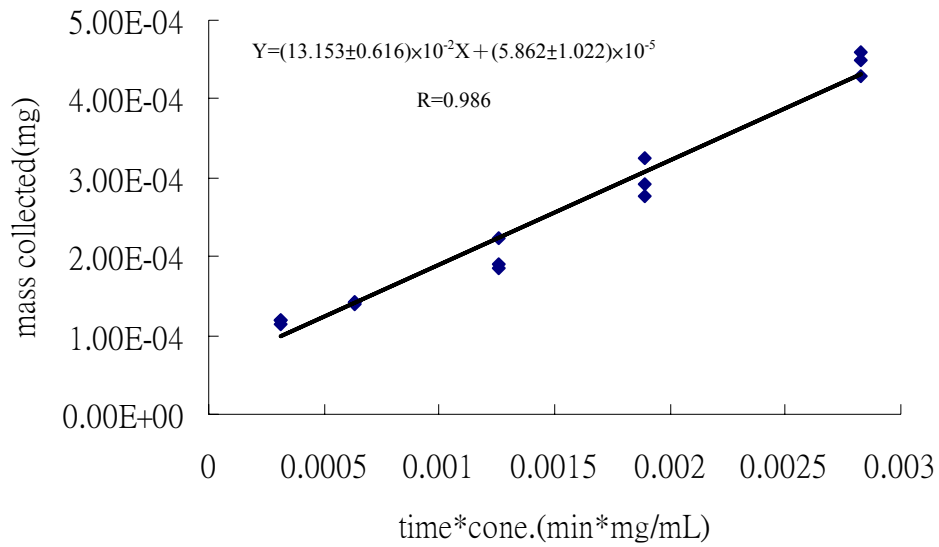


圖 4-1.29 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 6%，4TWA)

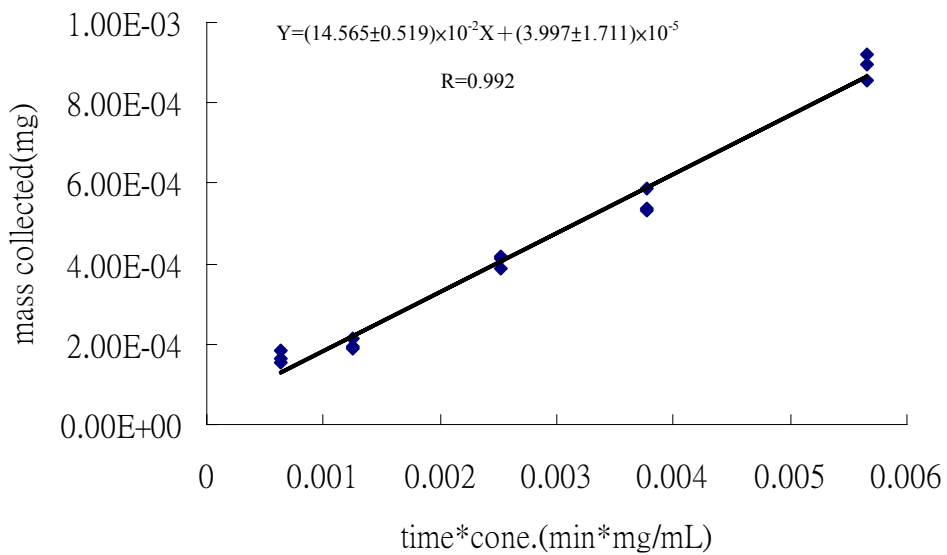


圖 4-1.30 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 6%，8TWA)

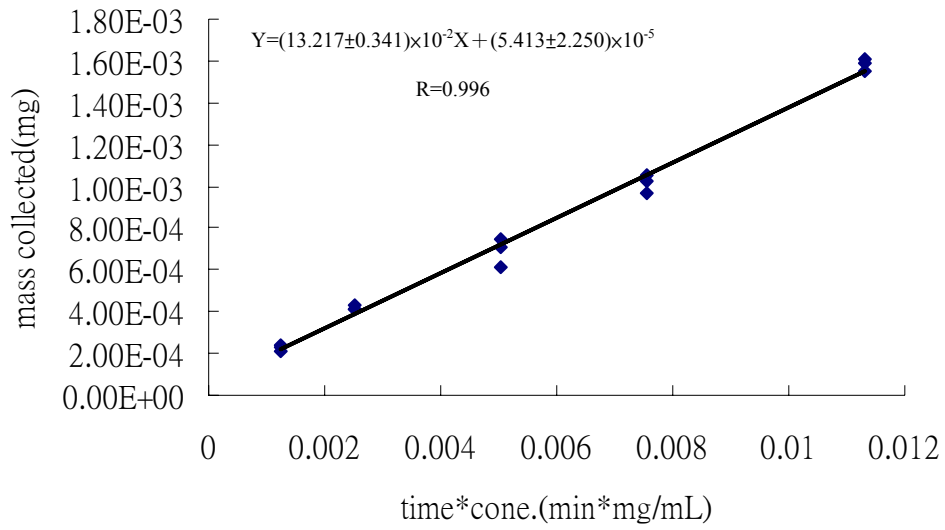


圖 4-1.31 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 6%，16TWA)

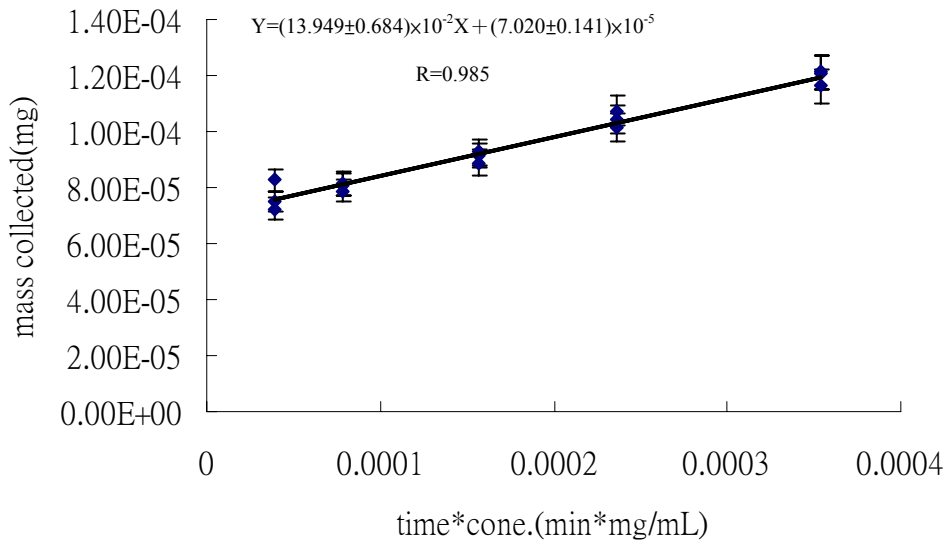


圖 4-1.32 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 80%，0.5TWA)

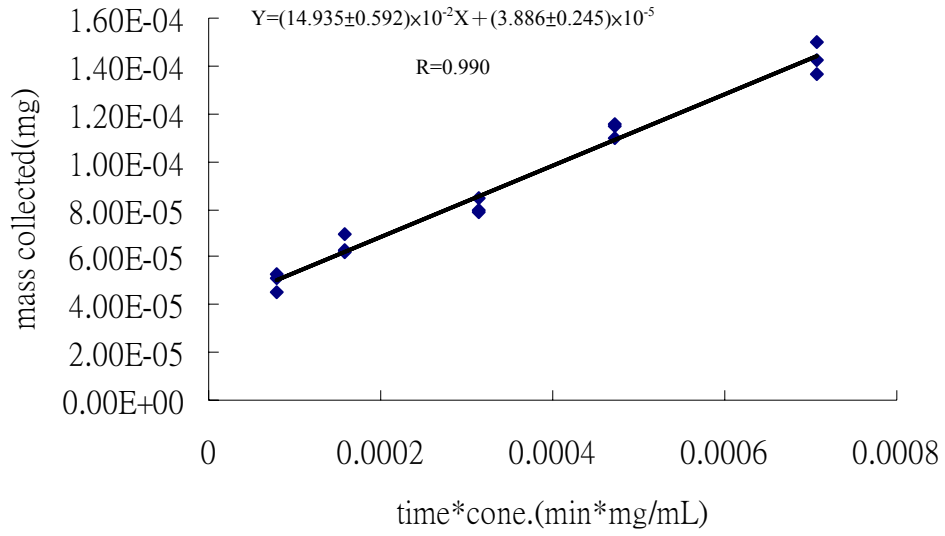


圖 4-1.33 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 80%，1TWA)

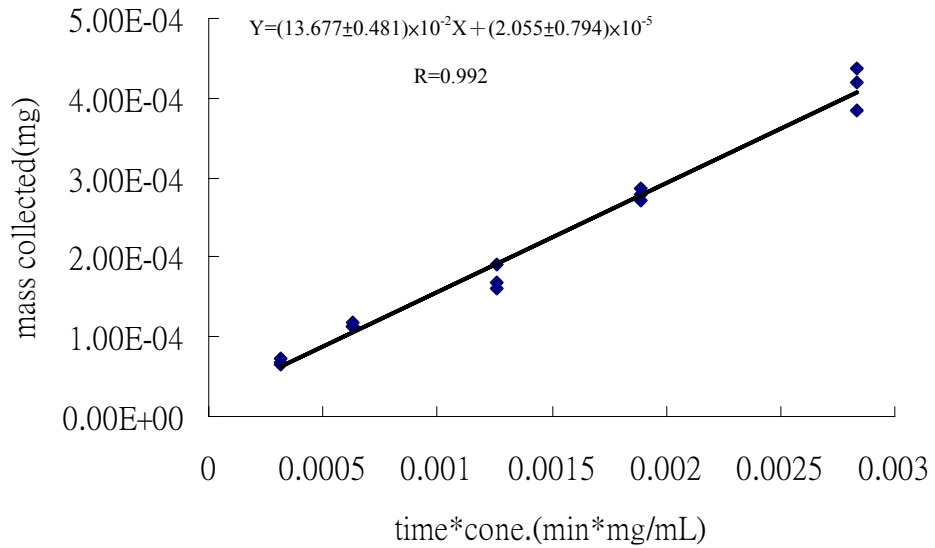


圖 4-1.34 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 80%，4TWA)

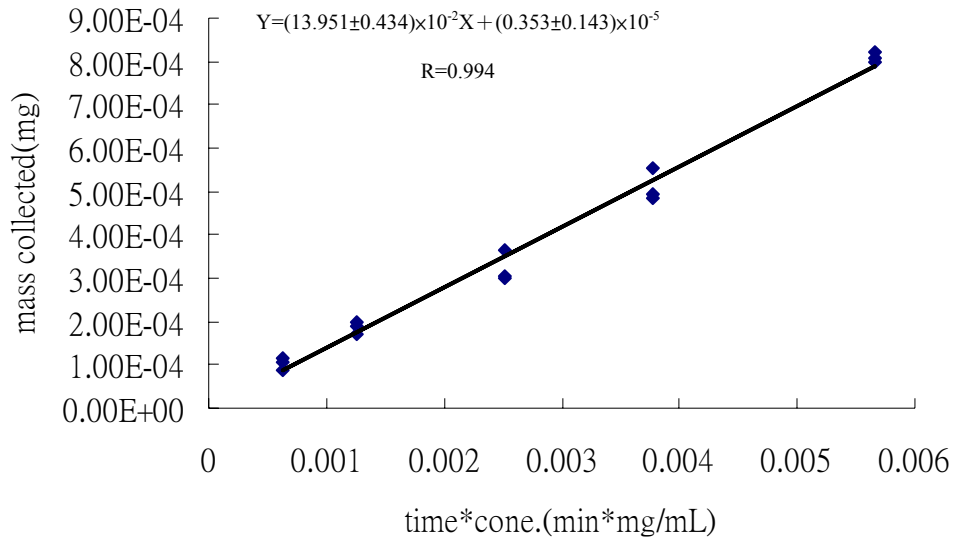


圖 4-1.35 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 80%，8TWA)

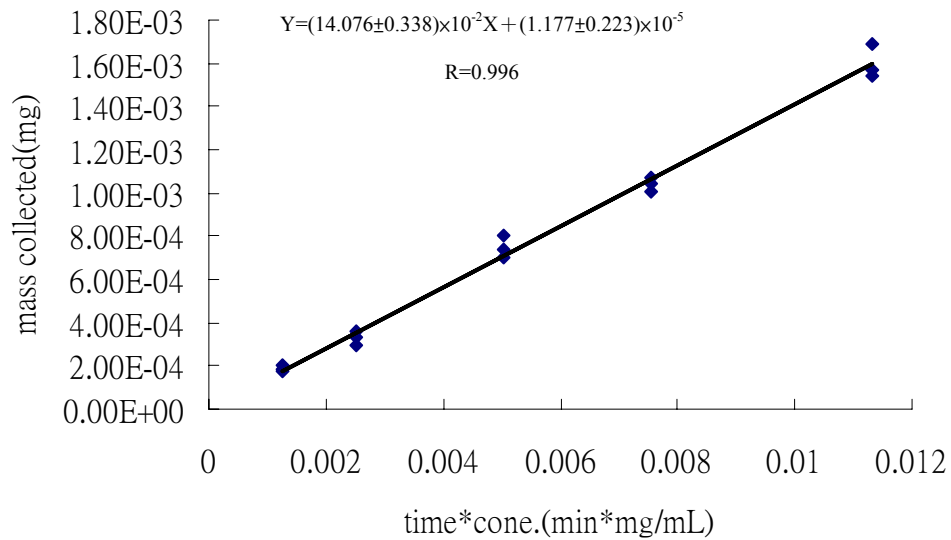


圖 4-1.36 以空氣採樣袋進行之採樣率測試結果
(35°C，相對濕度 80%，16TWA)

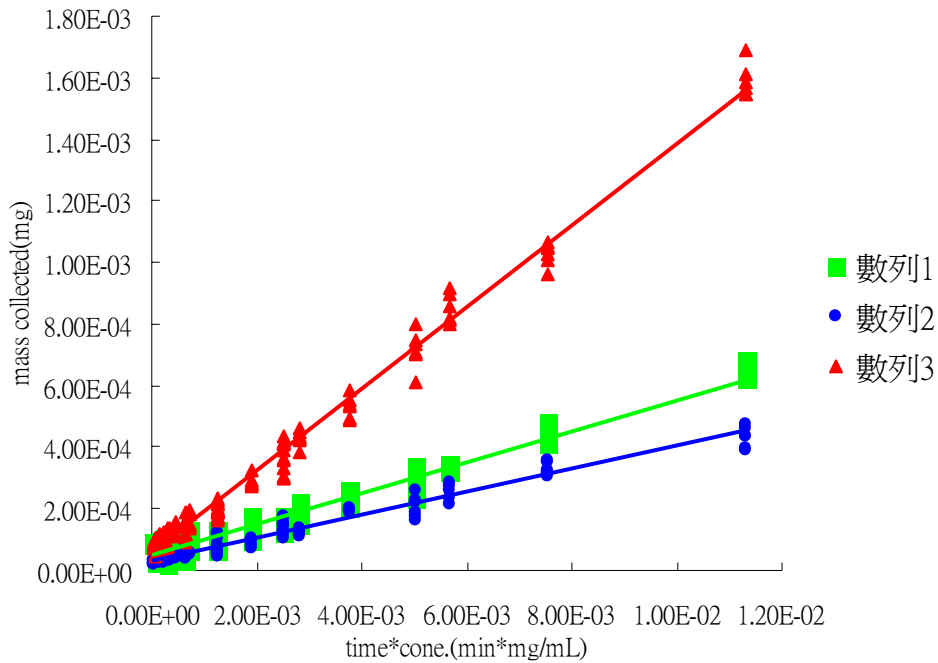


圖 4-1.37 不同溫度、濕度及濃度之採樣率測試結果

【數列 1，25°C： $Y=(5.023\pm 0.102)\times 10^{-2}X+(5.011\pm 0.347)\times 10^{-5}$ ， $R=0.981$ ；
 數列 2，4°C： $Y=(3.785\pm 0.062)\times 10^{-2}X+(2.990\pm 0.209)\times 10^{-5}$ ， $R=0.971$ ；
 數列 3，35°C： $Y=(13.254\pm 0.112)\times 10^{-2}X+(5.752\pm 0.308)\times 10^{-5}$ ， $R=0.994$ 】

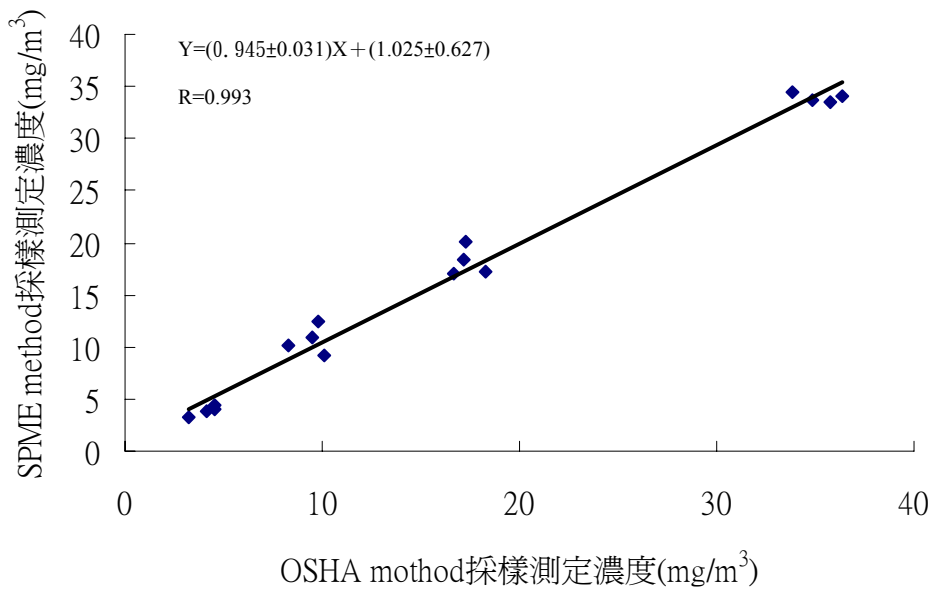


圖 4-1.38 以動態暴露系統進行之平行比對結果

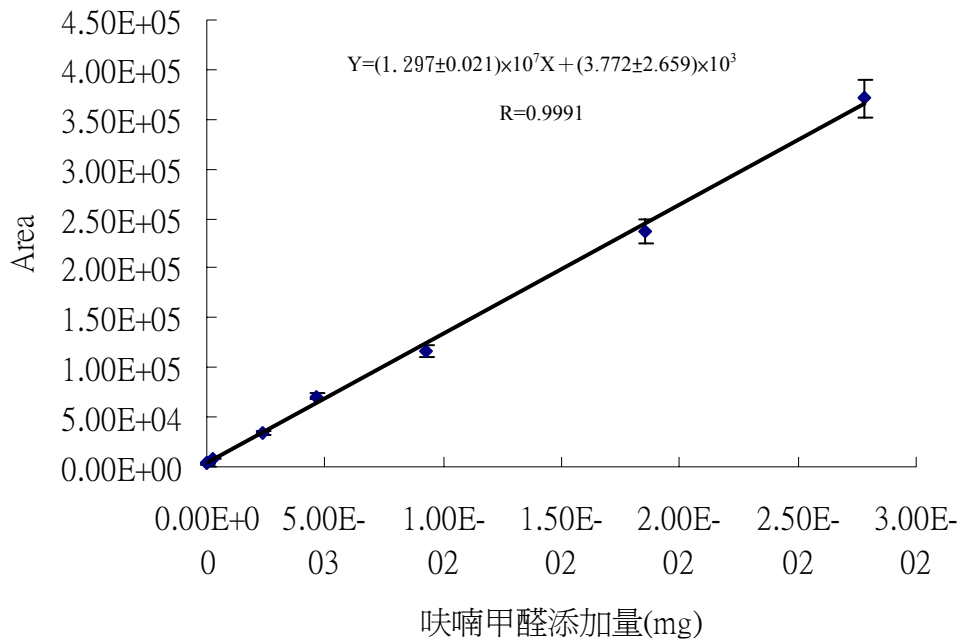


圖 4-2.1 呋喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物 (oxime) 的標準曲線
(醋)

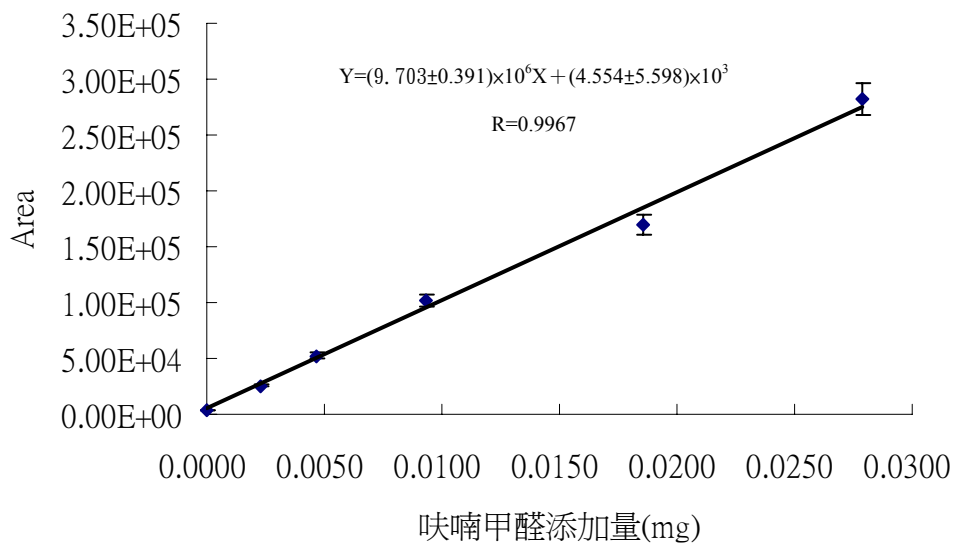


圖 4-2.2 呋喃甲醛與五氟苄脛胺反應之衍生物 (oxime) 的標準曲線
(啤酒)

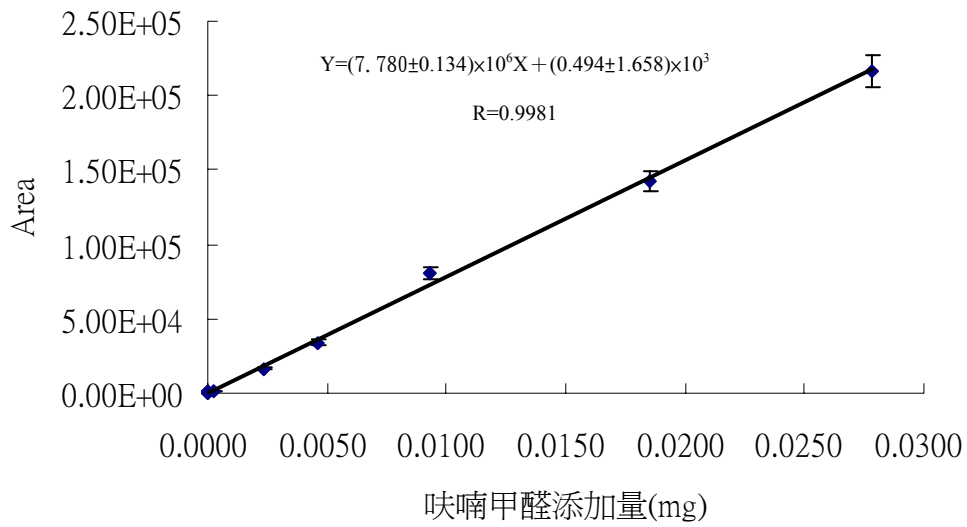


圖 4-2.3 呔喃甲醛與五氟苄羥胺反應之衍生物 (oxime) 的標準曲線
(以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液)

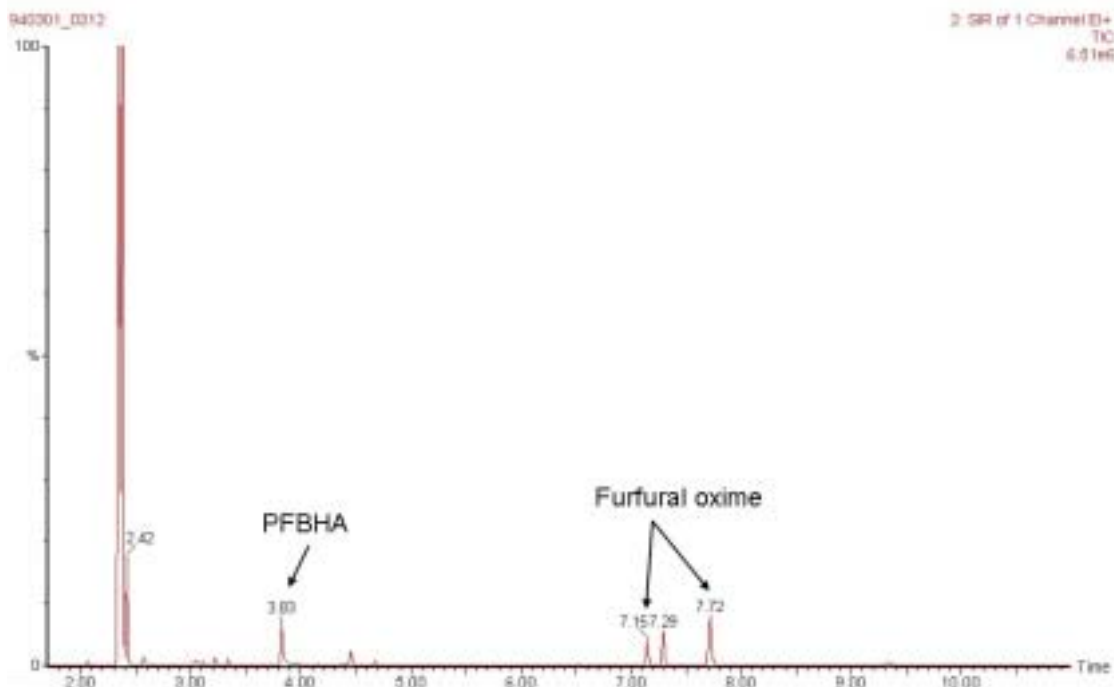


圖 4-2.4 以 SPME 頂空萃取呔喃甲醛後脫附分析之 oxime 衍生物的
GC-MS 層析圖譜 (樣本：醋，呔喃甲醛添加量為 2.32 μ g)

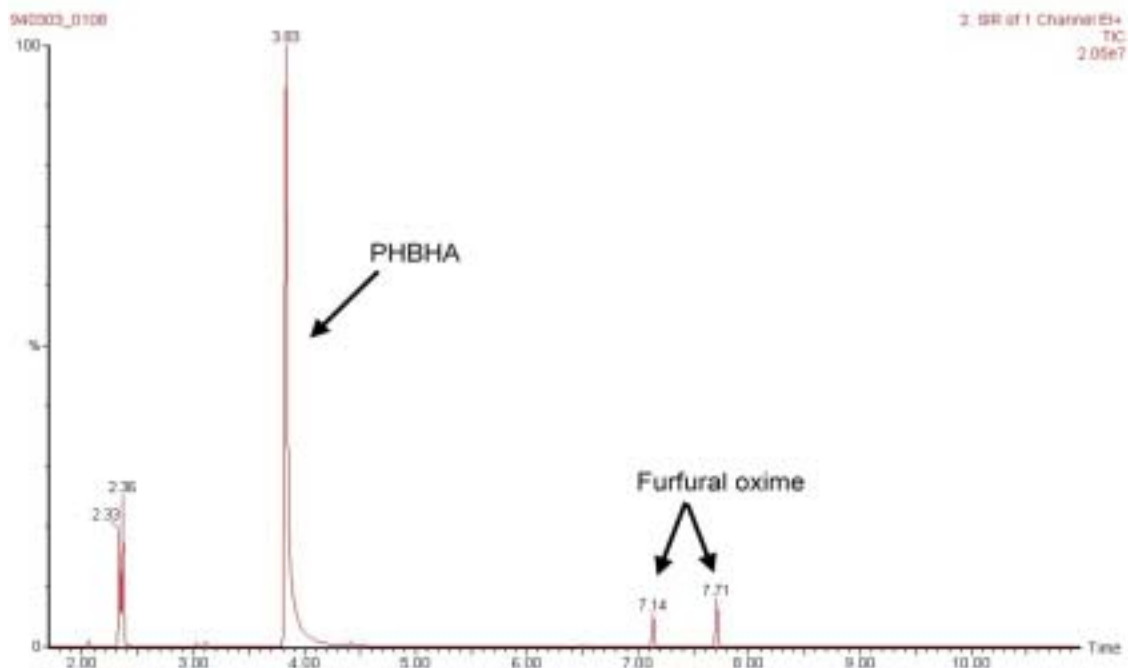


圖 4-2.5 以 SPME 頂空萃取呔喃甲醛後脫附分析之 oxime 衍生物的 GC-MS 層析圖譜 (樣本：啤酒，呔喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

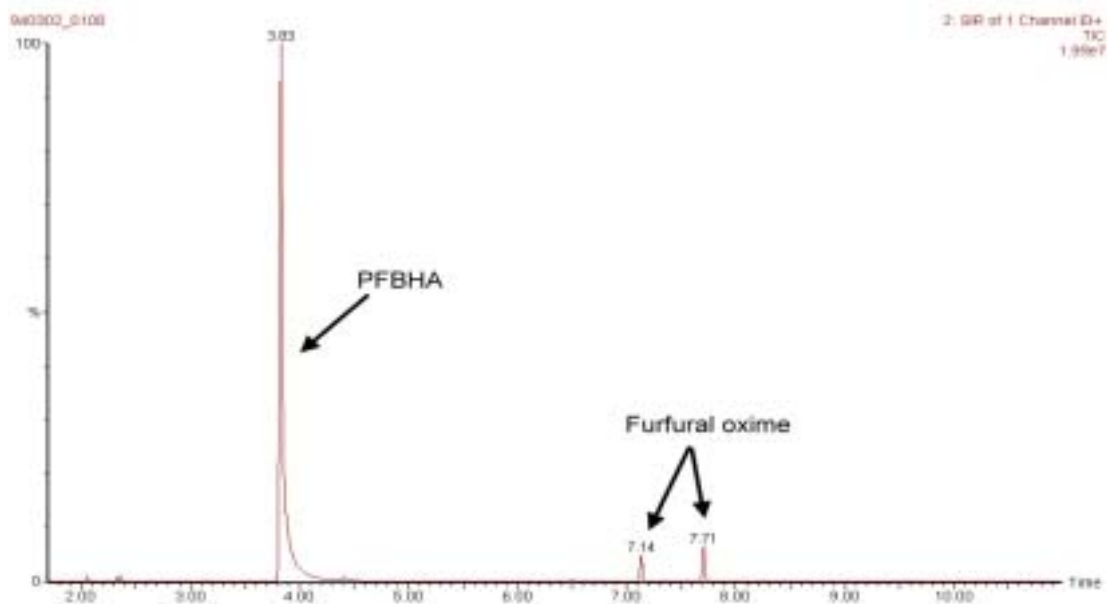


圖 4-2.6 以 SPME 頂空萃取呔喃甲醛後脫附分析之 oxime 衍生物的 GC-MS 層析圖譜

(樣本：以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，呔喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

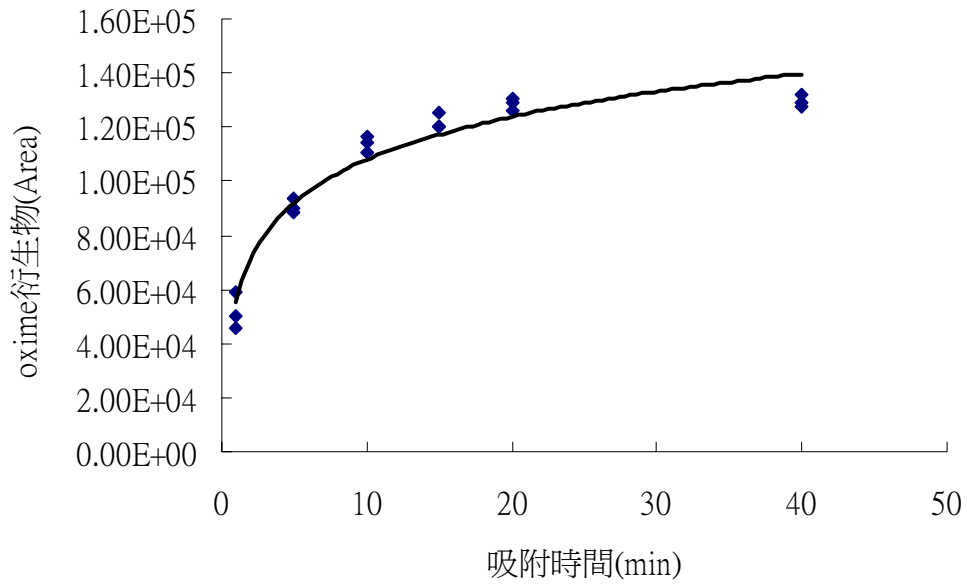


圖 4-2.7 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與吸附時間之關係

(樣本：醋，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

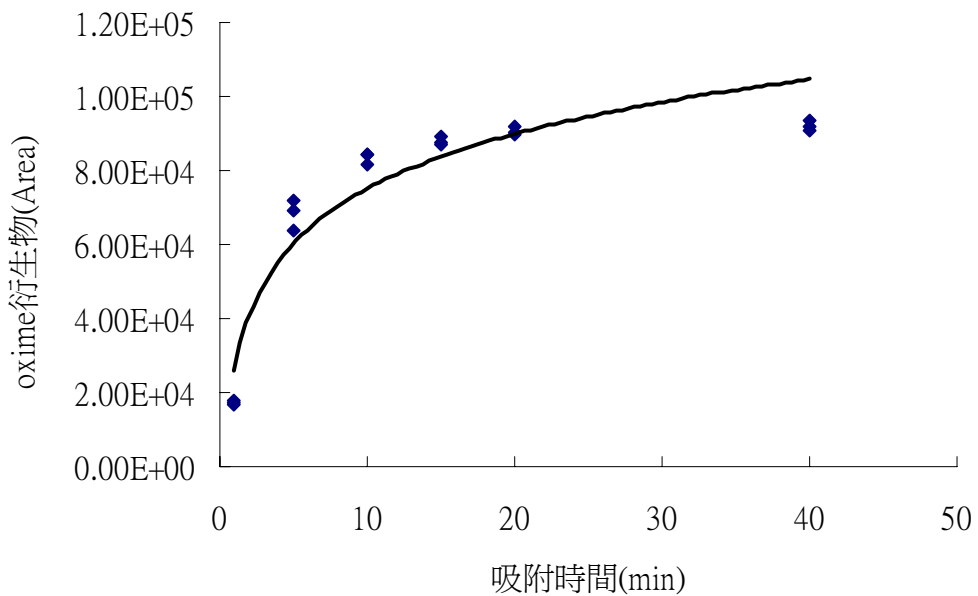


圖 4-2.8 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與吸附時間之關係

(樣本：啤酒，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

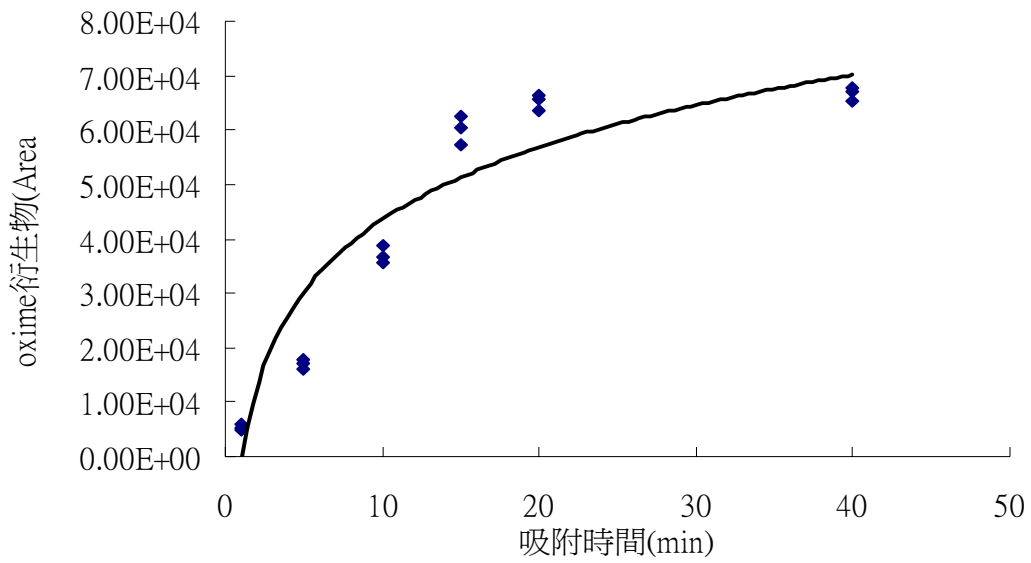


圖 4-2.9 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與吸附時間之關係

(樣本：以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

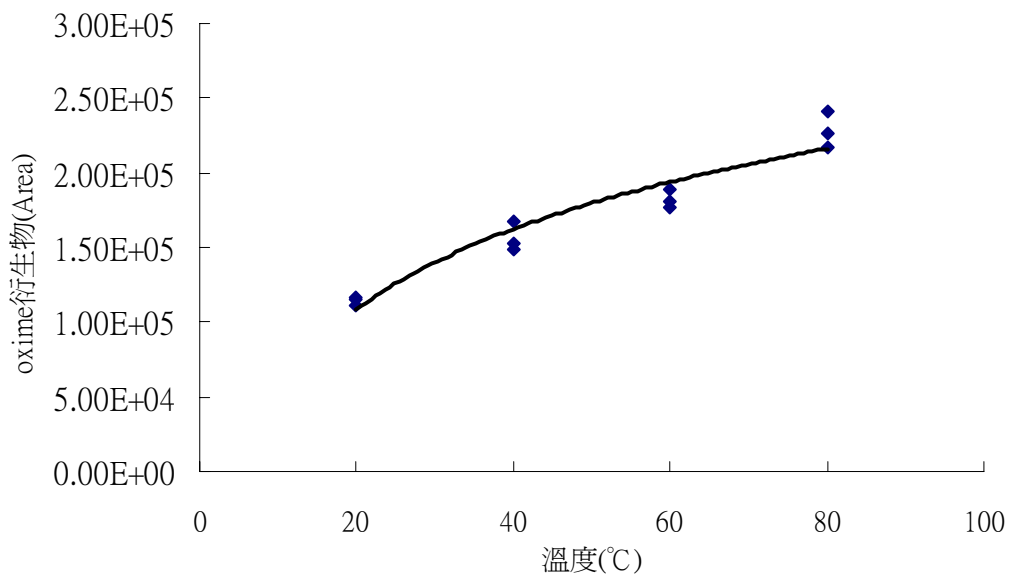


圖 4-2.10 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與溫度之關係

(樣本：醋，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

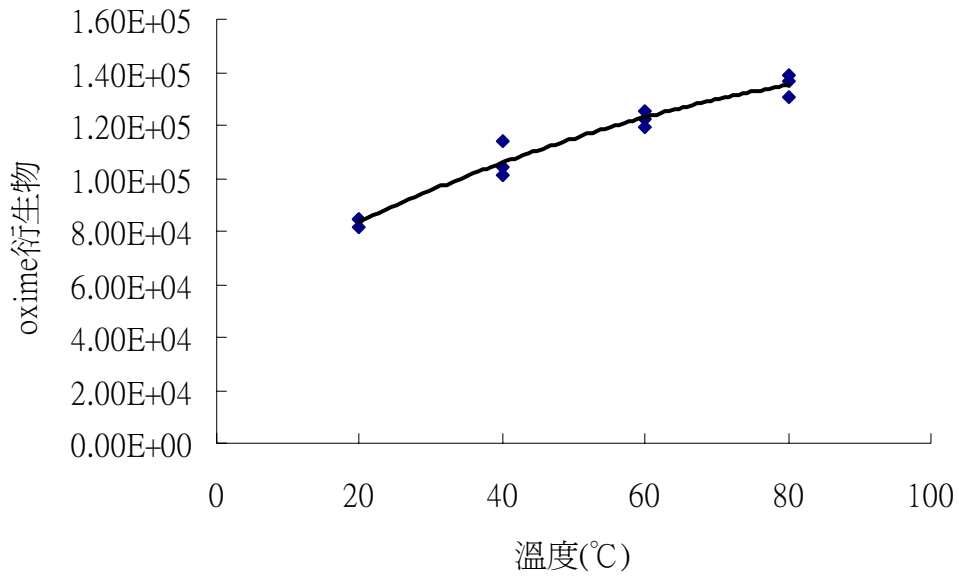


圖 4-2.11 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與溫度之關係

(樣本：啤酒，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

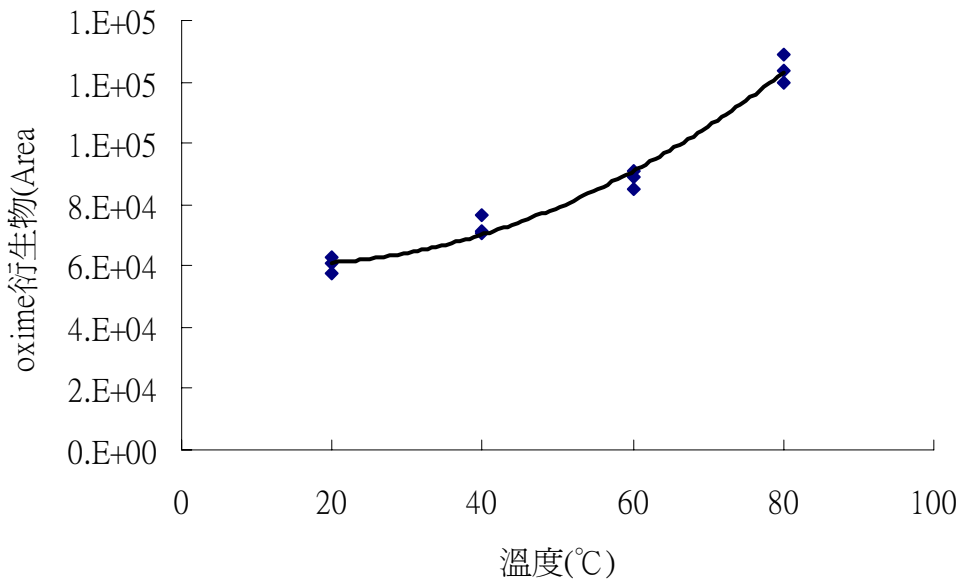


圖 4-2.12 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與溫度之關係

(樣本：以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)

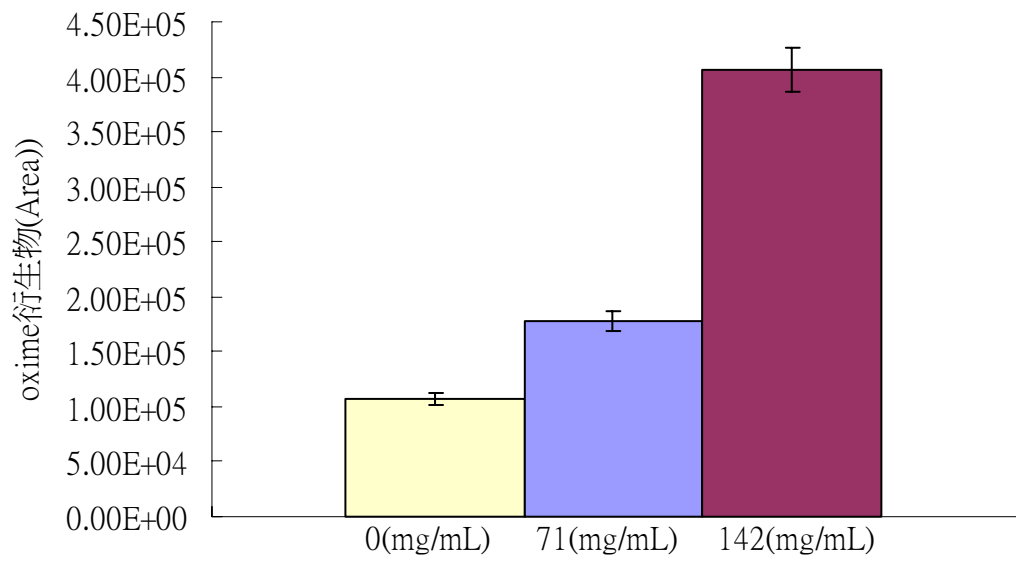


圖 4-2.13 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與氯化鈉濃度之關係

(樣本：醋，呋喃甲醛添加量為 2.32 μg)

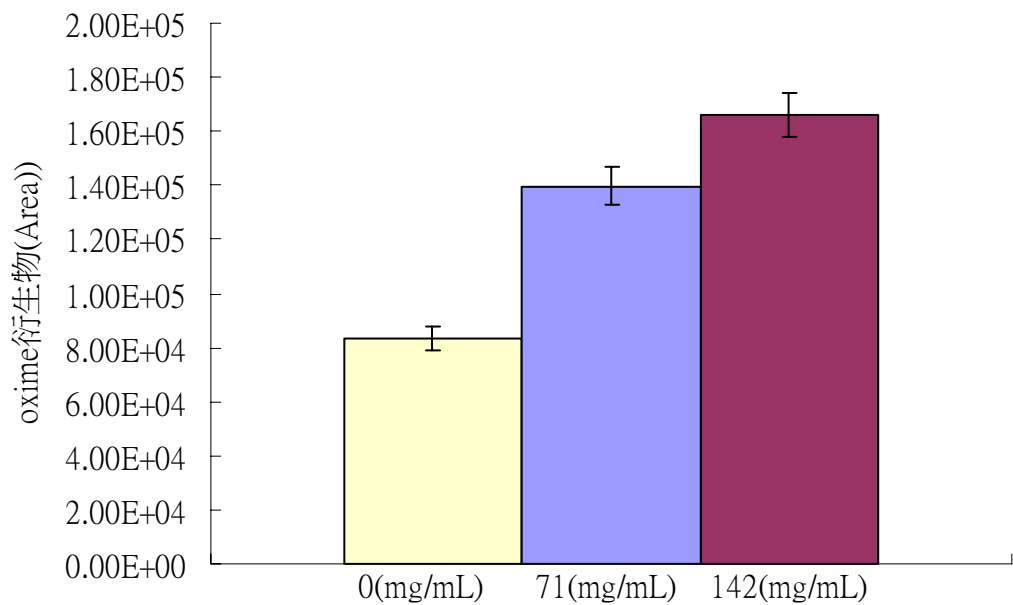


圖 4-2.14 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與氯化鈉濃度之關係

(樣本：啤酒，呋喃甲醛添加量為 2.32 μg)

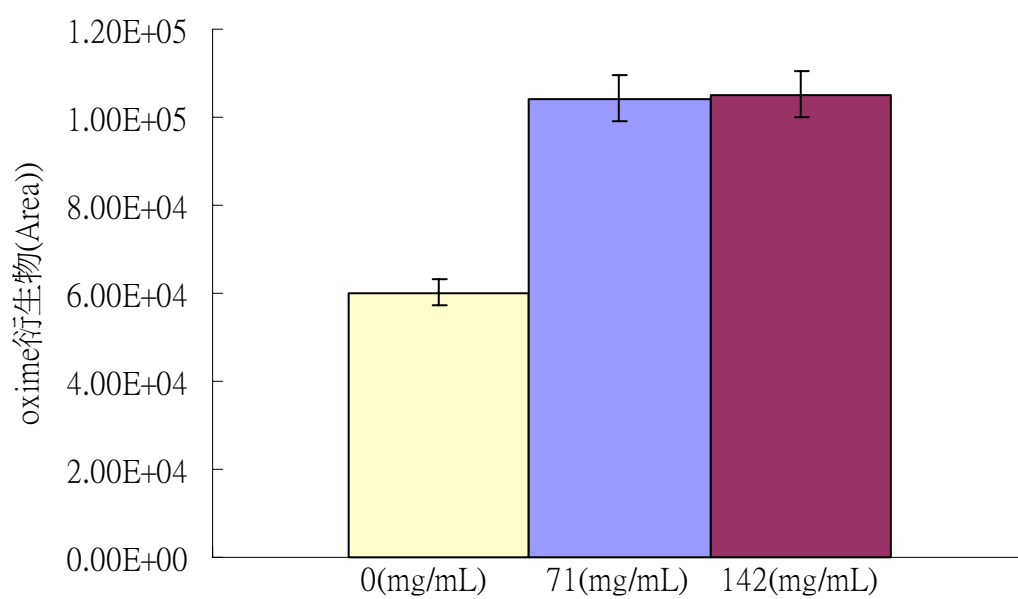


圖 4-2.15 呋喃甲醛之 oxime 衍生物吸附量與氯化鈉濃度之關係

(樣本：以去離子水沖泡之嬰兒奶粉水溶液，呋喃甲醛添加量為 $2.32 \mu\text{g}$)



附錄一 固相微萃取之萃取纖維前處理 (Condition)⁽¹⁷⁾

1. 將 SPME 之萃取纖維裝入手動裝置。
2. 把注射針頭 (將 SPME 之黑色保護套管刻度調至 4.3 cm) 刺入氣相層析儀的注射口 (設定為 250°C) 中。
3. 將熔融矽纖維完全伸出，同時 Run，維持 30 min。
4. 待 30 min 後，將熔融矽纖維先收入針頭內，再抽出注射口。
5. 待整個層析分析完成 (整個程序為 60 min)。

附錄二 呋喃甲醛與五氟苄脛胺衍生物之合成方法⁽¹⁷⁾

1. 222 mg PFBHA 加入 10 mL 去離子水中。
2. 95 μ L 戊醛滴入 5 mL 去離子水中。
3. 將 1.2. 步驟兩者混合震盪 15 min。
4. 以微波加熱至見到開始沸騰冒泡。
5. 冰浴 30 min。
6. 5°C 下，以轉速 1500 rpm 離心 5 min。
7. 將上層液儘量抽去，廢棄不用。
8. 加入 1 mL 正己烷 (hexane) 萃取。
9. 5°C 下，以轉速 1500 rpm 再次離心 5 min。
10. 將 hexane 層抽出置入 v-vial。
11. 重複萃取兩次以上 (步驟 8.-10.)，hexane 層收集於同一 v-vial 中。
12. 以零級空氣吹過瓶口，加速 hexane 蒸發，直到不再降溫，oxime 達到一定量。
13. v-vial 不加蓋放入真空乾燥皿，乾燥並保存 oxime。
14. 連續數日秤重，當重量穩定 (表示水分蒸發完成)，加蓋並以鋁箔紙包覆遮光，置入冰箱保存。