

中文摘要

存在於環境中的內生性類固醇雌激素 (steroid estrogens) 與相關的人工合成化合物，包含動情激素 (17β -estradiol, E2)、雌素酮 (estrone, E1)、雌素醇 (estriol, E3) 和乙炔動情激素 (17α -ethinyl estradiol, EE2) 等，主要經由動物及人類代謝產物進入環境水體，濃度雖低 (pg/L~ng/L)，其生態毒性卻足以致使環境失衡，並比其他內分泌干擾物質更具效力。回顧目前應用於偵測環境水體中類固醇類雌激素的分析方法，液相層析搭配串連式質譜儀 (LC/MS/MS) 具有良好的靈敏度和選擇性；然而當環境基質複雜，且樣本量有限時，分析結果卻未必能到達所需的偵測極限。環境基質不但增加背景雜訊，也減低離子化效率，抑制分析物在質譜儀中產生的訊號。因此，除了加強分析真實樣品時的淨化步驟之外，利用化學衍生法提升離子化效率亦為可行之道。

本研究以 LC/MS/MS 配合化學衍生，改進類固醇雌激素在質譜儀中的離子化效率，並評估不同衍生方法在環境基質影響下之表現。衍生試劑係根據類固醇雌激素結構具有酚類官能基之特性，分別選用 dansyl chloride、2-fluoro-1-methylpyridinium *p*-toluenesulfonate (FMPTS)、pentafluorobenzyl bromide (PFBBR) 三種化學衍生試劑，進行管柱前衍生，並就其訊號強度和訊雜比(S/N)，與未衍生之化合物進行比較。

結果顯示，在未受基質干擾下，比較相同濃度的 dansyl chloride 衍生產物和未衍生之雌激素本體，前者之訊號強度可較後者高達一至二個數量級之譜；FMPTS 之衍生反應具有選擇性，在相同的反應條件下，

E1、E2 和 EE2 可見訊號之提升，E3 衍生產物之訊號卻明顯低於其他三者，甚至低於未衍生之 E3；PFBBBr 衍生方法對於四種待測物之訊號提升則有一致性。當衍生方法應用於河水、自來水、污水處理廠之放流水等實際環境水體時，使用電灑游離 (ESI) 為離子源之操作模式受到顯著的基質效應作用，而大氣壓化學游離 (APCI) 則較不受影響。綜合訊號提升與基質效應兩項因子之考量，dansyl chloride 衍生方法適用於基質效應較少的水體，如飲用水之檢測；基質複雜的環境水體，如河水與污水處理廠之放流水則建議應用 PFBBBr 衍生方法。

本研究僅就衍生產物進行定性分析，後續之方法驗證及定量則需使用類固醇雌激素之內標準品，以同位素稀釋法建立檢量線及確定方法偵測極限，方能完整建立定量環境水體中類固醇雌激素之分析方法。

關鍵字：化學衍生、液相層析/質譜/質譜儀、基質效應