

## 食品中殘留農藥檢驗方法－殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽劑之檢驗(三)

### Method of Test for Pesticide Residues in Foods-

#### Test of Dithiocarbamates－Fungicide (3)

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於小葉菜類、根菜類及蕈菜類等作物中二硫代胺基甲酸鹽劑之檢驗。

2. 檢驗方法：高效液相層析法(high performance liquid chromatography, HPLC)。

#### 2.1. 裝置：

##### 2.1.1. 高效液相層析儀：

2.1.1.1. 檢出器：紫外光檢出器(UV detector)。

2.1.1.2. 層析管：YMC-pack ODS-AM，5 μm，內徑 4.6 mm × 25 cm，或同級品。

2.1.2. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。

2.1.3. 振盪器(Shaker)。

2.1.4. 磁石攪拌器(Magnetic stirrer)。

#### 2.2. 試藥：

鹽酸、乙二胺四乙酸二鈉(ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)、L-半胱胺酸鹽酸鹽(L-cysteine hydrochloride)、氫氧化鈉、氯化鈉、無水硫酸鈉、四丁基硫酸氫銨(tetrabutylammonium hydrogen sulfate)、甲基碘(methyl iodide)、二氯甲烷、正己烷、甲醇、乙腈及1,2-丙二醇(1,2-propanediol)均採用化學試藥特級。富爾邦(ferbam)、得恩地(thiram)、鋅乃浦(zineb)、錳乃浦(maneb)、鋅錳乃浦(mancozeb)及甲基鋅乃浦(propineb)對照用標準品。

#### 2.3. 器具及材料：

2.3.1. 抽氣瓶：500 mL。

2.3.2. 布赫納漏斗(Buchner funnel)：直徑 11 cm。

2.3.3. 分液漏斗：500 mL。

2.3.4. 濃縮瓶：100 mL。

2.3.5. 玻璃棉濾紙：11 cm。

2.3.6. 三角瓶：300 mL，磨口覆蓋。

2.3.7. 助濾劑：hyflo super-cel，或同級品。

2.3.8. 濾膜：孔徑 0.45  $\mu\text{m}$ ，nylon 材質。

#### 2.4. 移動相溶液之調製：

去離子水：乙腈：甲醇以 60：25：15 (v/v/v) 之比例混勻後，以濾膜過濾取濾液作為移動相溶液。

#### 2.5. 試劑之調製：

##### 2.5.1. L-半胱胺酸-EDTA 緩衝溶液：

稱取 L-半胱胺酸鹽酸鹽 25 g 及 EDTA-2Na 25 g 以去離子水 400 mL 溶解，再以 12N 氫氧化鈉溶液調整 pH 值至 9.6 (臨用時調製)。

##### 2.5.2. 0.45N 氫氧化鈉溶液：

稱取氫氧化鈉 18 g 以去離子水溶解使成 1000 mL。

##### 2.5.3. 0.25M EDTA 之 0.45N 氫氧化鈉溶液：

稱取 EDTA-2Na 118.5 g 以 0.45N 氫氧化鈉溶液溶解使成 1000 mL。

##### 2.5.4. 0.41M 四丁基硫酸氫銨溶液：

稱取四丁基硫酸氫銨 70.5 g 以去離子水溶解使成 500 mL。

##### 2.5.5. 2M 鹽酸溶液：

量取鹽酸 166.7 mL 加入去離子水使成 1000 mL。

##### 2.5.6. 0.05M 甲基碘溶液：

稱取甲基碘 7.1 g 以二氯甲烷：正己烷(1:1, v/v)溶液溶解使成 1000 mL (臨用時調製)。

##### 2.5.7. 20% 1,2-丙二醇之二氯甲烷溶液：

量取1,2-丙二醇100 mL加入二氯甲烷使成500 mL。

## 2.6. 衍生化標準溶液之配製：

### 2.6.1. 標準原液之配製：

取富爾邦、鋅乃浦、錳乃浦、鋅錳乃浦及甲基鋅乃浦對照用標準品各約10 mg(換算純度)，精確稱定，分別以L-半胱胺酸-EDTA緩衝溶液溶解並定容至50 mL，得恩地以乙腈溶解並定容至50 mL，供作標準原液。

註：對照用標準品分為三個組：(1)二甲基二硫代胺基甲酸鹽(dimethyldithiocarbamate)：富爾邦、得恩地，(2)乙烯二(二硫代胺基甲酸鹽)(ethylenebisdithiocarbamates)：鋅錳乃浦、鋅乃浦、錳乃浦，(3)丙烯二(二硫代胺基甲酸鹽)(propylenebisdithiocarbamates)：甲基鋅乃浦。每組以一種標準品代表。

### 2.6.2. 衍生化反應：

取2.6.1節標準原液以各溶劑稀釋至50 µg/mL，再各取1 mL，分別置於三角瓶中，加入L-半胱胺酸鹽酸鹽0.5 g及0.25M EDTA之0.45N氫氧化鈉溶液80 mL，混合均勻。加入氯化鈉10 g，振搖溶解，再加0.41M四丁基硫酸氫銨溶液5 mL及2M鹽酸溶液4 mL，混合均勻，調整pH值於6.5至8.5之間。移入分液漏斗中，加入0.05M甲基碘溶液30 mL，振盪5分鐘，收集有機層，水層再加入0.05M甲基碘溶液10 mL，振盪5分鐘。合併有機層於濃縮瓶，靜置30分鐘。加入20%1,2-丙二醇之二氯甲烷溶液5 mL，混合均勻，於30°C以下減壓濃縮至無溶劑，以甲醇溶解並定容至5 mL，再分別以甲醇稀釋為0.05~1.0 µg/mL，經濾膜過濾，供作衍生化標準溶液。

## 2.7. 檢液之調製：

取切碎之檢體約20 g，精確稱定，置於三角瓶中，加入半胱胺酸鹽酸鹽0.5 g及0.25M EDTA之0.45N氫氧化鈉溶液80 mL，蓋上蓋子振盪15分鐘後，倒入上鋪助濾劑5 g附有玻璃棉濾紙之布赫納漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶，以去離子水10 mL洗滌殘渣，合併濾液。加入氯化鈉10 g，振

搖溶解，以下依 2.6.2 節進行衍生化反應，再以甲醇溶解並定容至 5 mL，經濾膜過濾，供作檢液。

註：二硫代胺基甲酸鹽劑不安定易分解，前處理時，檢體應以菜刀切碎取代攪拌均質器均質。

## 2.8. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及衍生化標準溶液各 20  $\mu$ L，分別注入液相層析儀中，參照下列條件進行液相層析分析，就檢液與衍生化標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中每組二硫代胺基甲酸鹽劑之含量(ppm)。

$$\text{檢體中每組二硫代胺基甲酸鹽劑之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由每組二硫代胺基甲酸鹽劑標準曲線求得檢液中各組之濃度 ( $\mu$ g/mL)

V：檢體最後經定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

液相層析測定條件：

紫外光檢出器：272 nm

層析管：YMC-pack ODS-AM，5  $\mu$ m，內徑 4.6 mm  $\times$  25 cm

移動相：依 2.4 節所調製之溶液

移動相流速：1.0 mL/min

備註：1. 本檢驗方法每組二硫代胺基甲酸鹽劑之最低檢出限量均為 0.1 ppm。

2. 食品中若有影響檢驗結果之物質，應自行探討。