

食品中殘留農藥檢驗方法—殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽類之檢驗(二)修正草案總說明

為加強殘留農藥之管理，並依據食品安全衛生管理法第三十八條規定：「各級主管機關執行食品、食品添加物、食品器具、食品容器或包裝及食品用洗潔劑之檢驗，其檢驗方法，經食品檢驗方法諮議會諮議，由中央主管機關定之」，爰擬具「食品中殘留農藥檢驗方法—殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽類之檢驗(二)」修正草案，其修正要點如下：

- 一、配合「頂隙進樣器」修正為「頂空進樣器」，一併修正「檢驗方法」、「裝置」、「器具及材料」及「檢體之二硫化碳生成反應」。
- 二、「試劑之調製」刪除「鹽酸溶液」及修正「反應劑」。
- 三、「標準曲線之製作」增列頂空進樣體積及氣相層析管。
- 四、「鑑別試驗及含量測定」將「二硫化碳」修正為「二硫代胺基甲酸鹽類」，並增列「註」。
- 五、「附註一」將「檢出限量」修正為「定量極限」，並刪除「附註二」，另將「附註三」增列「清洗試驗」，並刪除「以公告之 HPLC 方法再確認」。
- 六、增列參考文獻。
- 七、增修訂部分文字。

食品中殘留農藥檢驗方法—殺菌劑二硫代胺基甲 酸鹽類之檢驗(二)修正草案對照表

修正規定	現行規定	說明
<p>1. 適用範圍：本檢驗方法適用於蔬果類、穀類、乾豆類、茶類、香辛植物及其他草本植物等食品中二硫代胺基甲酸鹽類(dithiocarbamates)之檢驗。</p> <p>2. 檢驗方法：檢體經反應後，<u>其上部空間之二硫化碳(CS₂)氣體</u>以氣相層析儀(gas chromatograph, GC)配合頂空進樣器(headspace sampler)分析之方法。</p> <p>2.1. 裝置：</p> <p>2.1.1. 氣相層析儀：</p> <p>2.1.1.1. 檢出器：火燄光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，附有波長325 nm之硫選擇性濾光鏡。</p> <p>2.1.1.2. 層析管：Chrompack 毛細管，內附Porpak Q 充填物，內膜厚度20 μm，內徑0.53 mm × 50 m，或同級品。</p> <p>2.1.2. 頂空進樣器(Headspace sampler)：可振搖加熱器，溫度可達80°C以上。</p> <p>2.2. 試藥：鹽酸、乙醇及氯化亞錫(stannous chloride)均採用試藥特級；去離子水(比電阻於25°C可達18 MΩ·cm以上)；二硫化碳對照用標準品。</p> <p>2.3. 器具及材料：</p> <p>2.3.1. 頂空分析瓶：22 mL，附鋁製瓶蓋及鐵氟龍材質墊片。</p> <p>2.3.2. 容量瓶：25 mL。</p>	<p>1. 適用範圍：本檢驗方法適用於蔬果類、穀類、乾豆類、茶類、香辛植物及其他草本植物等食品中二硫代胺基甲酸鹽類(dithiocarbamates)之檢驗。</p> <p>2. 檢驗方法：檢體經反應後，以氣相層析儀(gas chromatograph, GC)配合頂隙進樣器(headspace sampler)分析之方法。</p> <p>2.1. 裝置：</p> <p>2.1.1. 氣相層析儀：</p> <p>2.1.1.1. 檢出器：火燄光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，附有波長325 nm之硫選擇性濾光鏡。</p> <p>2.1.1.2. 層析管：Chrompack 毛細管，內附Porpak Q 充填物，內膜厚度20 μm，內徑0.53 mm × 50 m，或同級品。</p> <p>2.1.2. 頂隙進樣器(Headspace sampler)：可振搖加熱器，溫度可達80°C以上。</p> <p>2.2. 試藥：鹽酸、乙醇及氯化亞錫(stannous chloride)均採用試藥特級；去離子水(比電阻於25°C可達18 MΩ·cm以上)；二硫化碳對照用標準品。</p> <p>2.3. 器具及材料：</p> <p>2.3.1. 頂隙進樣分析瓶：容量為22 mL。</p> <p>2.3.2. 頂隙進樣分析瓶蓋：鋁製瓶蓋，直徑2 cm。</p> <p>2.3.3. 頂隙進樣分析瓶墊片：材質為polytetrafluoroethylene (PTFE)。</p> <p>2.3.4. 容量瓶：25 mL、及250 mL。</p> <p>2.4. 試劑之調製：</p> <p>2.4.1. 5M鹽酸溶液： 取去離子水100 mL，置於250 mL容量瓶中，徐徐加入鹽酸104 mL，混合均勻，冷卻後再加去離子水使成250</p>	<p>一、配合「頂隙進樣器」修正為「頂空進樣器」，一併修正「檢驗方法」、「裝置」、「器具及材料」及「檢體之二硫化碳生成反應」。</p> <p>二、「試劑之調製」刪除「鹽酸溶液」及修正「反應劑」。</p> <p>三、「標準曲線之製作」增列頂空進樣體積及氣相層析管。</p> <p>四、「鑑別試驗及含量測定」將「二硫化碳」修正為「二硫代胺基甲酸鹽類」，並增列「註」。</p> <p>五、「附註一」將「檢出限量」修正為「定量極限」，並刪除「附註</p>

<p>2.4. 反應試劑之調製： 取氯化亞錫15 g，以去離子水400 mL溶解，緩緩加入鹽酸411 mL，再加去離子水使成1000 mL，待溶液澄清備用。</p> <p>2.5. 標準溶液之配製： 取乙醇約20 mL，置於25 mL容量瓶中，加蓋稱重，迅速添加二硫化碳約25 mg，加蓋稱重，計算二硫化碳之重量，以乙醇定容，作為標準原液。臨用時取適量標準原液，以乙醇稀釋至100 µg/mL，供作標準溶液。</p> <p>2.6. 標準曲線之製作： 取去離子水各2 mL，置於頂空分析瓶中，分別添加標準溶液2~50 µL，加入反應試劑9 mL，迅速以瓶蓋封瓶，混合均勻，以配置頂空進樣器之氣相層析儀，依下列條件進行分析，就波峰面積之根號值與對應之二硫化碳含量製作0.2~5 µg標準曲線。 頂空進樣測定條件： 樣品加熱溫度：80°C。 樣品加熱時間：120 min。 取樣針溫度：85°C。 進樣體積：1 mL。 氣相層析測定條件： 層析管：Chrompack 毛細管，內附Porapak Q 充填物，內膜厚度20 µm，內徑0.53 mm × 50 m。 層析管溫度：140°C。 注入器溫度：180°C。 檢出器溫度：300°C。 移動相氣體氮氣流速：7 mL/min。 燃燒用氣體氫氣流速：90 mL/min。 燃燒用氣體空氣流速：115 mL/min。</p> <p>2.7. 檢液之調製： 取切碎之檢體約2 g，精確稱定，置於頂空分析瓶中，加入反應試劑9 mL，迅速以瓶蓋封瓶後，混合均勻，供作檢液。</p> <p>2.8. 鑑別試驗及含量測定： 將檢液及標準溶液之頂空分析瓶置於頂空進樣器上，於80°C加熱120分</p>	<p>mL。</p> <p>2.4.2. 反應劑： 稱取氯化亞錫1.5 g，以5 M鹽酸溶液溶解使成100 mL。</p> <p>2.5. 標準溶液之配製： 取乙醇約20 mL，置於25 mL容量瓶中，加蓋稱重，迅速添加二硫化碳約25 mg，加蓋稱重，計算二硫化碳之重量，以乙醇定容，作為標準原液。臨用時取適量標準原液以乙醇稀釋至100 µg/mL，供作標準溶液。</p> <p>2.6. 標準曲線之製作： 取去離子水2 mL，置於分析瓶中，添加標準溶液2~50 µL，加入反應劑9 mL，加上墊片及瓶蓋鎖緊，混合均勻，以配置頂空進樣器之氣相層析儀，參照下列條件進行分析，就波峰面積之根號值與對應之二硫化碳含量(µg)製作標準曲線。 氣相層析測定條件： 層析管溫度：140°C。 檢出器溫度：300°C。 注入器溫度：180°C。 移動相氣體氮氣流速：7 mL/min。 燃燒用氣體氫氣流速：90 mL/min。 燃燒用氣體空氣流速：115 mL/min。 頂空進樣測定條件： 樣品加熱溫度：80°C。 取樣針溫度：85°C。 樣品加熱時間：120 min。</p> <p>2.7. 檢體之二硫化碳生成反應： 取切碎之檢體約2 g，精確稱定，置於分析瓶中，加入反應劑9 mL，加上墊片及瓶蓋鎖緊，混合均勻。</p> <p>2.8. 鑑別試驗及含量測定： 將檢體及標準溶液之分析瓶置於頂空進樣器上，於80°C加熱120分鐘，</p>	<p>二」，另將「附註三」增列「清洗試驗」，並刪除「以公告之HPLC方法再確認」。</p> <p>六、增列參考文獻。</p> <p>七、增修訂部分文字。</p>
--	---	--

鐘，依2.6.節條件進行分析，就檢液與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二硫代胺基甲酸鹽類之含量(ppm)^(註)：

檢體中二硫代胺基甲酸鹽類之含量(ppm) = $\frac{C}{M}$

C：由標準曲線求得檢液中二硫化碳之含量(μg)

M：取樣分析檢體之重量(g)

註：二硫代胺基甲酸鹽類之含量，以二硫化碳計。

附註：

1. 本檢驗方法之定量極限為0.1 ppm。

2. 由於二硫代胺基甲酸鹽類為非系統性殺菌劑，極易經水清洗去除，故十字花科蔬菜或蕈菜類等具內生性硫化物之檢體因含干擾物質，以本檢驗方法檢出時，應進行清洗試驗或其他方式再確認。清洗試驗如下：將檢體均勻區分為2份，其中1份以潔淨的自來水流洗10分鐘並瀝乾，另1份不經清洗處理，比較2檢體之二硫化碳檢驗結果差異，清洗前後之二硫化碳數值無明顯差異，則視為未檢出，若仍有差異時，應結合源頭稽查結果綜合判定。

3. 檢體中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。

參考文獻：

Community Reference Laboratories for Residues of Pesticides. 2009. Analysis of dithiocarbamate residues in foods of plant origin involving cleavage into carbon disulfide, partitioning into isoctane and determinative analysis by GC-ECD. Vision 2.

參照2.6.節進行氣相層析，就檢體與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二硫化碳之含量(ppm)：

檢體中二硫化碳之含量(ppm) = $\frac{C}{M}$

C：由標準曲線求得檢體中二硫化碳之含量(μg)

M：取樣分析檢體之重量(g)

附註：

1. 本檢驗方法之檢出限量為0.1 ppm。

2. 二硫代胺基甲酸鹽類之容許量係以二硫化碳計。

3. 十字花科蔬菜或蕈菜類香菇等檢體因含干擾物質，以本檢驗方法檢出時，應以公告之HPLC方法再確認。

4. 食品中有影響檢驗結果之物質時，應自行探討。