

農產品中托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅 殘留量標準檢驗方法之建立

蔡佳芬 顏枝梅 張碧秋 周薰修

行政院衛生署藥物食品檢驗局

摘 要

本研究發展出了利用氣相層析(gas chromatography, GC)及高效液相層析(high performance liquid chromatography, HPLC)檢驗作物中托福松(terbufos)、二福隆(diflubenzuron)、得滅克(aldicarb)及歐殺滅(oxamyl)殘留之檢驗方法。托福松以丙酮自作物中萃取出,再經淨化後以氣相層析儀分析之,結果添加0.05~0.15ppm檢體濃度之平均回收率為82.1~98.2%,最低檢出量為12.5ppb。二福隆、得滅克及歐殺滅以丙酮自作物中萃取出,再經不同淨化程序後分別以高效液相層析儀分析之,結果添加0.05~4.5ppm檢體濃度之平均回收率為82.6~98.5%,最低檢出量分別為0.05、0.05及0.08ppm。

前 言

臺灣地處亞熱帶,氣候溫暖潮濕,昆蟲及黴菌容易滋生,為有效減少病蟲害並提高農作物產量,農藥的使用乃不可避免。目前登記使用的農藥四百多種,若使用不當,極易造成違規農藥殘留,因此農產品中農藥殘留的問題,遂逐年受到重視。行政院衛生署於民國六十五年公告『殘留農藥安全容許量標準』⁽¹⁾,於民國七十五年起修正為『殘留農藥安全容許量』,至民國七十九年二月業已公告一百二十八種農藥於十八類作物中之容許量⁽²⁾。為監測市售蔬果之農藥殘留量情形,儘速建立標準檢驗方法乃當前迫切的工作。

托福松亦稱 counter,化學名為 O, O-diethyl-S (t-butylthio-methyl)dithiophosphate,為微棕色液體,水溶性極低,易溶於一般有機溶劑,在室溫下安定,在鹼性介質中可水解⁽³⁾。有關托福松於農作物中殘留量之分析方法多為氣相層析法^(4,5),另有利用膽鹼酯反應者⁽⁶⁾。由於氣相層析檢測結果較為穩定,且不易受其他因素干擾,所以本實驗乃採用氣相層析法為檢測方法。

二福隆亦稱 dimilin,化學名為 1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea,為黃白色結晶體,水溶性極低,易溶於一般有機溶劑,在室溫下

安定,在鹼性介質中可水解⁽⁷⁾。由於其對一般益蟲及脊椎動物無毒性⁽⁸⁾,且在環境中分解迅速⁽⁹⁾,以致使用量快速增加。為確保其使用之安全性,急需建立起簡單而快速的檢驗方法。有關二福隆於農作物中殘留量之分析方法有利用乙酯化或甲酯化後,以氣相層析法檢測⁽¹⁰⁾及不經衍生化直接以液相層析法檢測⁽¹¹⁾等方法。氣相層析法雖然有較佳之感度,但需經衍生化,其反應不穩定,易造成計量之不準確,因此採用液相層析法為探討之依據。

得滅克亦稱 temik, ambush,化學名為 2-methyl-2-(methylthio)-propionaldehyde-O-(methylcarbamoyl)oxime,為無色無臭晶體,安定性良好,稍溶於水及有機溶劑中,不溶於鏈烷烴溶劑⁽³⁾。由於得滅克之殘效性長,且毒性大,近年來歐美不斷致力於檢驗方法之研究,其於農作物中殘留量之分析方法有氣相層析法^(12,13)、高效液相層析法⁽¹⁴⁻²¹⁾、氣相層析質譜法^(12,22-24)及呈色法⁽²⁵⁾等。我國亦曾於民國80年4月發生小玉西瓜得滅克中毒案,造成農民極大的損失,而民衆食的安全亦飽受威脅。因此,建立殘留農藥檢驗方法是一件刻不容緩的事情。

歐殺滅亦稱 vydater,化學名為 methyl-N',N'-dimethyl-N-[(methylcarbamoyl)-oxy]-1-thioxamimide,為無色晶體,微帶硫黃臭味,極易溶於水及有機溶劑中,微溶於芳香烴溶劑⁽³⁾。有關歐殺滅於農

作物中殘留量之分析方法有氣相層析附硫鏡檢出器法⁽²⁶⁾、高效液相層析法^(27, 28)等。經參考各文獻資料, 氣相層析附硫鏡檢出器法其感度較差, 所以本實驗乃採用高效液相層析法為檢測方法。

材料與方法

一、試驗材料

綠豆、甘藍菜、小白菜、茄子、香蕉、柑橘、胡蘿蔔及香瓜樣品均購自傳統市場。

二、器具及裝置

(一)氣相層析儀(Gas liquid chromatograph):

Varian Model 3300 with FPD (Varian Associates, Inc., CA, USA).

(二)高效液相層析儀:

1. 溶媒輸送系統: Shimadzu LC-6A. (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan).

2. 螢光偵測器: Shimadzu RF-530, fluorescence detector.

3. 紫外光偵測器: Shimadzu SPD-6AV, UV-VIS spectrophotometric detector.

4. 恆溫反應槽: Shimadzu CTO-6A, column oven.

5. 後置反應管(PCR column):

(1)氫氧化鈉試劑反應圈: 12 ft × 0.02 in i.d., stainless.

(2)鄰苯二甲醛試劑反應圈: 20 ft × 0.02 in i.d., stainless.

(三)積分儀: Shimadzu C-R4A Chromatopac (Shimadzu corporation, Kyoto, Japan).

(四)層析管柱:

1. DB-608, 30m × 0.53 μm Capillary column, film thickness 0.83 mm. (J&W Scientific, CA, USA).

2. Lichrospher 100 RP-18 endcapped (5 μm particle size), 25 cm × 4.0 mm i.d. column (E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany).

(五)矽藻土過濾層析管柱: SEP-PAK Florisil cartridge (No. 51960, Waters, Division of Millipore Corporation, MA, USA).

(六)矽膠過濾層析管柱: SEP-PAK Silica cartridge (No. 51900, Waters, Division of Millipore Corporation, MA, USA).

三、試藥

丙酮、二氯甲烷、硫醇(2-mercaptoethanol)、鄰苯二甲醛(O-phthalaldehyde)及硼酸鈉均採用試藥特級(Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland); 苯及無水硫酸鈉採用試藥特級, 乙腈及甲醇採用 LC 級(E. Merck, Darmstadt, F.R. Germany); 氯化鈉及活性碳採用試藥特級(Sigma Chemical Company, MO, USA); 托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅標準品購自 Dr. Ehrenstortfer GmbH., Augsburg, F. R. Germany.

四、試液之調製

(一)標準溶液之調製

精確量取托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅標準品 0.1g, 分別以丙酮溶解定容成 1000 μg/ml 之標準原液並貯於冰箱內。用時取出回溫後, 各取 1ml 以丙酮稀釋成 10 μg/ml 之標準溶液。

(二)衍生化反應試劑之配製

1. 氫氧化鈉試劑

稱取氫氧化鈉 20 g 溶於去離子水中, 定容至 100 ml, 配成 5 N 之溶液, 臨用前再以去離子水稀釋成 0.05 N 之溶液。

2. 鄰苯二甲醛試劑

精確稱取鄰苯二甲醛 0.5 g 溶解於甲醇 10ml 中, 倒入 1 l 定容瓶中, 加入硫醇 2 ml, 以 0.05N 硼酸鈉溶液定容至 1 l。

五、方法

(一)標準曲線之製作

1. 取托福松之標準溶液以丙酮稀釋成 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 及 1.0 μg/ml 濃度。各取 2 μl 注入氣相層析儀, 以所得之波峰面積對濃度作圖, 繪製成標準曲線。

2. 取二福隆之標準溶液以液相層析移動相溶液稀釋成 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 及 8.0 μg/ml 濃度。各取 20 μl 注入高效液相層析儀, 以所得波峰面積對濃度作圖, 繪製成標準曲線。

3. 取得滅克之標準溶液以丙酮稀釋成 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 及 0.8 μg/ml 濃度。各取 20 μl 注入高效液相層析儀, 以所得波峰面積對濃度作圖, 繪製成標準曲線。

4. 取歐殺滅之標準溶液以丙酮稀釋成 2.0, 4.0, 8.0, 12.0 及 18.0 μg/ml 濃度。各取 20 μl 注入高效液相層析儀, 以所得波峰面積對濃度作圖, 繪製成標準曲線。

(一)檢液之調製

1. 托福松、二福隆及歐殺滅

(1)抽取

檢體細切，以均質機攪拌均勻後，取 20 g 置於塑膠瓶中，加入丙酮 100 ml，振搖 2-5 分鐘，抽氣過濾，殘渣續以丙酮 100 ml 洗之，合併濾液於濃縮瓶中混合均勻後，於 40℃ (托福松於 35℃) 水浴中減壓濃縮至無溶劑。將濃縮液移入分液漏斗，加入飽和食鹽水 10 ml、蒸餾水 100 ml 及二氯甲烷 30 ml 萃取二次，合併二氯甲烷萃取液以無水硫酸鈉脫水，收集於濃縮瓶中，於 40℃ (托福松於 35℃) 水浴中減壓濃縮至乾，量取正己烷約 5 ml 溶解之，並定容至 5 ml。

(2)淨化

A. 托福松

取 2ml 注入經正己烷 3ml 潤溼之矽藻土過濾層析管 (Florisil cartridge)，以苯/二氯甲烷 1/2 (v/v) 溶液 10ml 溶離，收集溶出液並於 30℃ 下以氮氣吹至乾，以丙酮約 2ml 溶解之，並定容至 2ml 供作檢液。

B. 二福隆

取 2ml 注入經二氯甲烷 3ml 潤溼之矽膠過濾層析管 (silica cartridge)，以二氯甲烷 10ml 溶離，收集並於 40℃ 下以氮氣吹至乾，以甲醇約 2ml 溶解，並定容至 2ml 供作檢液。

C. 歐殺滅

取 2ml 注入經二氯甲烷 3ml 潤溼之矽膠過濾層析管 (silica cartridge)，以二氯甲烷 10ml 沖洗，以甲醇/二氯甲烷 1/9 (v/v) 溶液 10ml 溶離，收集溶出液並於 40℃ 下以氮氣吹至乾，量取甲醇約 2ml 溶解之，並定容至 2ml 供作檢液。檢液注入高效液相層析儀後，直接於液相層析系統所串連之後置衍生化反應槽內反應，進行高效液相層析分析。

2. 得滅克

檢體細切，以均質機攪拌均勻後，取 20g 置於塑膠瓶中，加入丙酮 100ml，振搖 2-5 分鐘，抽氣過濾，殘渣續以丙酮 100ml 洗之，合併濾液，取半量濾液加入活性碳 1g，混勻過濾，以苯/乙酸乙酯 1/1 (v/v) 溶液 40ml 沖洗，收集於濃縮瓶，於 40℃ 水浴中減壓濃縮至無溶劑。以氯仿 30ml 萃取二次，經無水硫酸鈉 3g 脫水，於 40℃ 水浴中減壓濃縮至乾。量取甲醇約 2ml 溶解之，並定容至 2ml 供作檢液。檢液注入高效液相層析儀後，直接於液相層析系統所串連之後置衍生化反應槽內反應，進行高效液相層析分析。

(二)儀器分析條件

1. 托福松

氣相層析分析：

層析管柱：DB-608, 30m × 0.53mm

檢出器：FPD-P

溫度：層析管溫度：200℃

注入器溫度：280℃

檢出器溫度：280℃

氣體流速：氮氣：30ml/min

空氣 1：80ml/min

2：160ml/min

氫氣：140ml/min

注入量：2μl

2. 二福隆

高效液相層析分析：

層析管柱：Lichrospher 100 RP-18 endcapped

檢出器：UV 254 nm

移動相溶液：乙腈/水 = 45/55 (v/v)

流速：1.8ml/min

注入量：20μl

3. 得滅克及歐殺滅⁽¹⁴⁻¹²⁾

高效液相層析分析：

層析管柱：Lichrospher 100 RP-18 endcapped

檢出器：氙燈 (Xe lamp)

激發波長 340nm

發散波長 455nm

移動相溶液：

(1) 得滅克：乙腈/去離子水 = 40/60 (v/v)

(2) 歐殺滅：乙腈/去離子水 = 80/20 (v/v)

流速：

(1) 移動相溶液：0.8ml/min

(2) 氫氧化鈉試劑：0.5ml/min

(3) 鄰苯二甲醛試劑：0.5ml/min

注入量：20μl

後置反應槽溫度：90℃

(四)鑑別試驗及含量測定

1. 鑑別試驗：

(1) 托福松

精確量取檢液及標準溶液各 2μl，分別注入氣相層析儀中，參照上述層析條件進行氣相層析分析，就檢液所得波峰之滯留時間與標準溶液比較鑑別之。

(2) 二福隆、得滅克及歐殺滅

精確量取檢液及標準溶液各 20μl，分別注入高效液相層析儀中，參照上述層析條件進行液相

層析分析,就檢液所得波峰之滯留時間與標準溶液比較鑑別之。

2.含量測定:
(1)檢體中托福松、二福隆及歐殺滅之含量(ppm):
$$\text{ppm} = \frac{C_{\mu\text{g/ml}} \text{ 檢液濃度} \times 5\text{ml}}{20\text{g} \text{ 檢體重}}$$
$$= 0.25C$$

C 為檢液中托福松、二福隆及歐殺滅之濃度($\mu\text{g/ml}$)

(2)檢體中得滅克之含量(ppm):
$$\text{ppm} = \frac{C_{\mu\text{g/ml}} \text{ 檢液濃度} \times 2\text{ml} \text{ 檢液體積} \times 2}{20\text{g} \text{ 檢體重}}$$
$$= 0.2C$$

C 為檢液中得滅克之濃度($\mu\text{g/ml}$)

(五)添加回收試驗
取均質後的檢體 20g,加入適量之托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅標準溶液,作成衛生署公告之安全容許量及容許量之 1/2 倍及 3/2 倍三種不同添加量,每一添加量作三重覆,同時作空白試驗,依前述方法調製成檢液並加以分析,所得波峰面積與標準曲線比較即可求得檢液中托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅之濃度($\mu\text{g/ml}$),再依上式

換算成檢體中托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅之濃度(ppm)。

結果與討論

經預備試驗比較各種溶媒之萃取效果得知,托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅在丙酮及甲醇中溶性均良好,但農作物經甲醇萃取所得之萃取液顏色較濃而不易去除,且濃稠度高,不易濃縮,因此本研究選用丙酮為萃取溶劑。

農藥分析上常用之淨化用吸附劑有 active carbon, Florisil, silica 及 alumina(N)等四種⁽²⁹⁾,但由於考慮實驗操作簡便及節省時間起見,本實驗嘗試以過濾層析管柱(cartridge)來代替體積大且需耗用較多吸附劑及沖提液之玻璃層析管柱。本研究試用了 active carbon, silica, Florisil, alumina(N)及 C 18等五種 cartridges,結果回收率托福松以 Florisil, alumina(N)及 active carbon 較佳,經比較其雜訊狀況及色素之脫色情形,決定以 Florisil 為淨化吸附劑。另參考臺灣省農業藥物毒物試驗所採用的快速檢驗法⁽²⁴⁾,以苯/二氯甲烷 1/2(v/v)之溶液來加以溶離。所得之溶離液於吹氮氣至乾時應注意時間與溫度之控制,否則托福松極易因此

Table 1. Recoveries of Terbufos Spiked into Crops.

Sample	Fortification Level (ppm)	Recovery ^a (%)
Mungbean	0.05	86.7(6.6) ^b
	0.1	85.8(5.0)
	0.15	884.0(2.6)
Cabbage	0.05	891.8(2.6)
	0.1	893.9(2.8)
	0.15	890.1(1.4)
Pai tasi	0.05	888.4(1.8)
	0.1	891.0(2.2)
	0.15	896.2(1.4)
Eggplant	0.05	882.1(1.2)
	0.1	884.1(0.7)
	0.15	891.0(4.4)
Banana	0.05	888.5(2.2)
	0.1	885.1(0.6)
	0.15	895.5(2.0)
Orange	0.05	891.9(6.2)
	0.1	898.2(6.7)
	0.15	892.8(3.0)
Sweet melon	0.05	894.6(3.1)
	0.1	895.2(1.3)
	0.15	895.0(3.2)

^a Average of three determinations.
^b Number in parentheses is the coefficient of variation(CV, %)

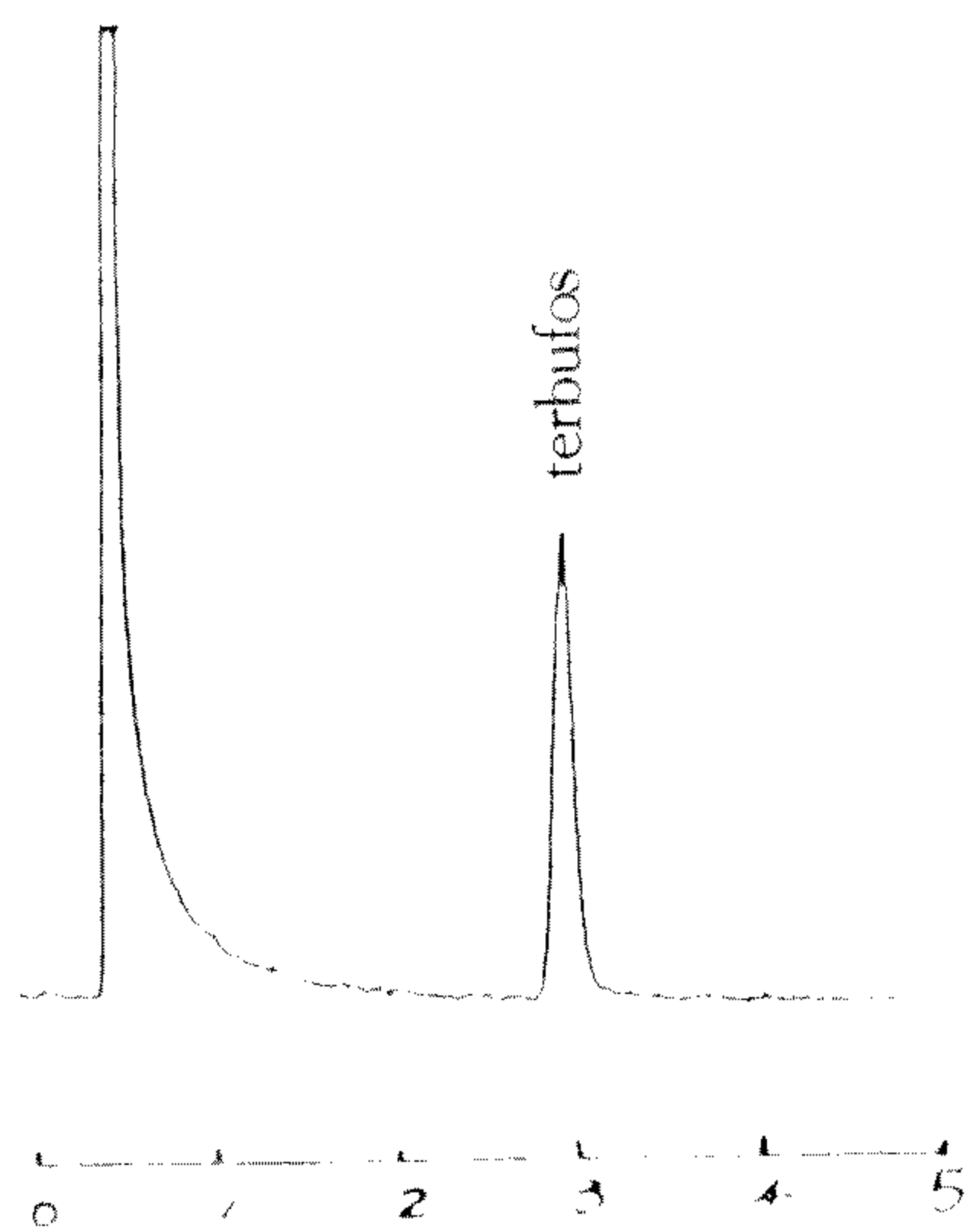


Figure 1.
Chromatogram of a terbufos standard solution:
0.4 μ g/ml with 2- μ l injection.

而消退。二福隆之 cartridges 淨化效果比較以 silica cartridge 較佳,因此決定以 silica 為淨化吸附劑。得滅克於 cartridges 之淨化回收率均不佳,故仍以玻璃層析管柱分別充填上述五種吸附劑來加以比較,結果以 active carbon 之淨化效果最佳,故決定以 active carbon 為淨化吸附劑。歐殺滅於 cartridges 之回收效果以 Florisil, C 18, silica 及 active carbon 較佳,經比較其雜訊狀況及色素之脫色情形,決定以 silica 為淨化吸附劑。

依據衛生署公告之安全容許量及容許量之 1/2 倍及 3/2 倍,將托福松分別添加於 20g 之綠豆、甘藍菜、小白菜、茄子、香蕉、柑橘及香瓜中,以進行三重覆之回收試驗,其結果如表一所示。添加 0.05 ppm 托福松之回收率為 80.9~96.5%,其變異係數為 1.2~6.6%;0.1ppm 添加量之回收率為 81.2~103.6%,其變異係數為 0.7~6.7%;而 0.15ppm 添加濃度之回收率為 81.6~98.5%,其變異係數為 1.4~4.4%,顯示其回收率及再現性均很好。托福松標準品之氣相層析圖譜如圖一所示,其在本研究受試作物中之最低檢出限量為

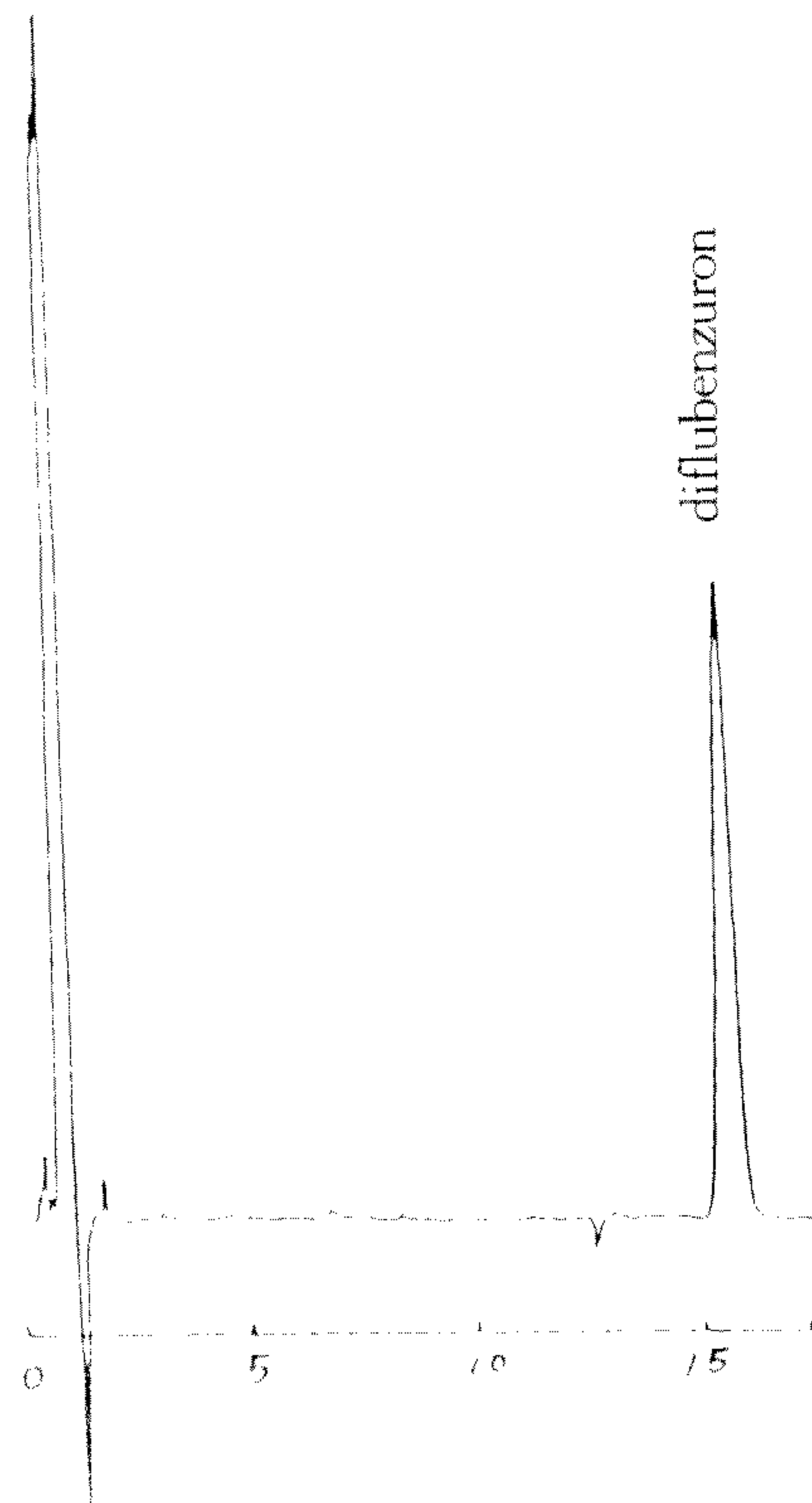


Figure 2.
Chromatogram of a diflubenzuron standard solution:
4 μ g/ml with 20 μ l injection.

12.5ppb。

將二福隆分別添加於甘藍菜及小白菜中,以進行三重覆之回收試驗,其結果如表二所示。添加 0.5ppm 二福隆之回收率為 92.1~101.1%,其變異係數為 2.4~2.8%;添加 1.0ppm 二福隆之回收率為 87.2~99.6%,其變異係數為 1.8~6.4%;添加 1.5ppm 二福隆之回收率為 86.0~91.4%,其變異係數為 1.4~3.2%,顯示其回收率及再現性均很好。二福隆標準品之液相層析圖譜如圖二所示,其在本研究受試作物中之最低檢出限量為 0.05ppm。

將得滅克分別添加於 20g 之綠豆、茄子、柑橘、香蕉及胡蘿蔔中,以進行三重覆之回收試驗。其結果如表三所示。於綠豆添加 0.05~0.15ppm 得滅克之回收率為 82.6~94.3%,其變異係數為 0.4~3.6%;於茄子、香蕉及胡蘿蔔中添加 0.25ppm 添加濃度之回收率為 85.3~99.2%,其變異係數為 1.2~2.9%;0.5ppm 添加量之回收率為 83.0~96.5%,其變異係數為 0.7~3.8%;0.75ppm 添加濃度之回收率為 86.1~95.6%,其

變異係數為 1.3~2.3%；於柑橘果肉中添加 0.1~0.3ppm 添加濃度之回收率為 95.4~98.4%，其變異係數為 1.1~4.2%，顯示其回收率及再現性均很好。得滅克標準品之液相層析圖譜如圖三所示，其在本研究受試作物中之最低檢出限量為 0.05ppm。

將歐殺滅分別添加於 20g 之綠豆、茄子、柑橘果肉及果皮中，以進行三重覆之回收試驗。其結果如表四所示。於綠豆中添加 0.1~0.3ppm 歐殺滅之回收率為 88.4~90.4%，其變異係數為 1.3~2.1%；於茄子中添加 1.0~3.0ppm 添加濃度之回收率為 94.3~95.6%，其變異係數為 1.6~

2.2%；於柑橘果肉中添加 0.5~1.5ppm 添加濃度之回收率為 90.0~91.7%，其變異係數為 0.4~2.0%；於柑橘果皮中添加 1.5~4.5ppm 添加濃度之回收率為 89.8~97.4%，其變異係數為 1.2~3.7%，顯示其回收率及再現性均很好。歐殺滅標準品之液相層析圖譜如圖四所示，其在本研究受試作物中之最低檢出限量為 0.08ppm。

由以上之回收率、再現性及最低檢出限量均良好得知，本研究所建立之檢驗方法均各別適用於托福松、二福隆、得滅克及歐殺滅於其已公告容許量之各類作物，可作為檢驗之依據。

Table 2. Recoveries of Diflubenzuron Spiked into Crops.

Sample	Fortification Level (ppm)	Recovery ^a (%)
Pai tsai	0.5	98.0(2.8) ^b
	1.0	98.5(1.8)
	1.5	88.2(3.2)
Cabbage	0.5	94.7(2.4)
	1.0	91.9(6.4)
	1.5	90.1(1.4)

^a Average of three determinations.
^b Number in parentheses is the coefficient of variation(CV, %)

Table 3. Recoveries of Aldicarb Spiked into Crops.

Sample	Fortification Level(ppm)	Recovery ^a (%)
Mungbean	0.05	82.6(3.6)
	0.1	91.1(0.4)
	0.15	94.3(2.9)
Eggplant	0.25	92.4(1.2)
	0.5	93.7(2.6)
	0.75	88.3(2.3)
Banana	0.25	88.1(2.7)
	0.5	85.1(3.8)
	0.75	93.9(1.3)
Orange	0.1	95.9(4.2)
	0.2	98.4(1.1)
	0.3	95.4(2.9)
Carrot	0.25	96.9(2.9)
	0.5	86.0(0.7)
	0.75	94.2(1.3)

^a Average of three determinations.
^b Number in parentheses is the coefficient of variation(CV, %)

Table 4. Recoveries of Oxamyl Spiked into Crops.

Sample	Fortification Level(ppm)	Recovery ^a (%)
Mungbean	0.1	88.4(1.7) ^b
	0.2	90.7(1.3)
	0.3	93.4(2.1)
Eggplant	1.0	95.6(1.8)
	2.0	94.6(2.2)
	3.0	94.3(1.6)
Orange	0.5	91.7(2.0)
	1.0	90.1(0.4)
	1.5	90.0(0.4)
Orange peel	1.5	89.8(3.0)
	3.0	97.4(3.7)
	4.5	92.6(1.2)

^a Average of three determinations.
^b Number in parentheses is the coefficient of variation(CV, %)

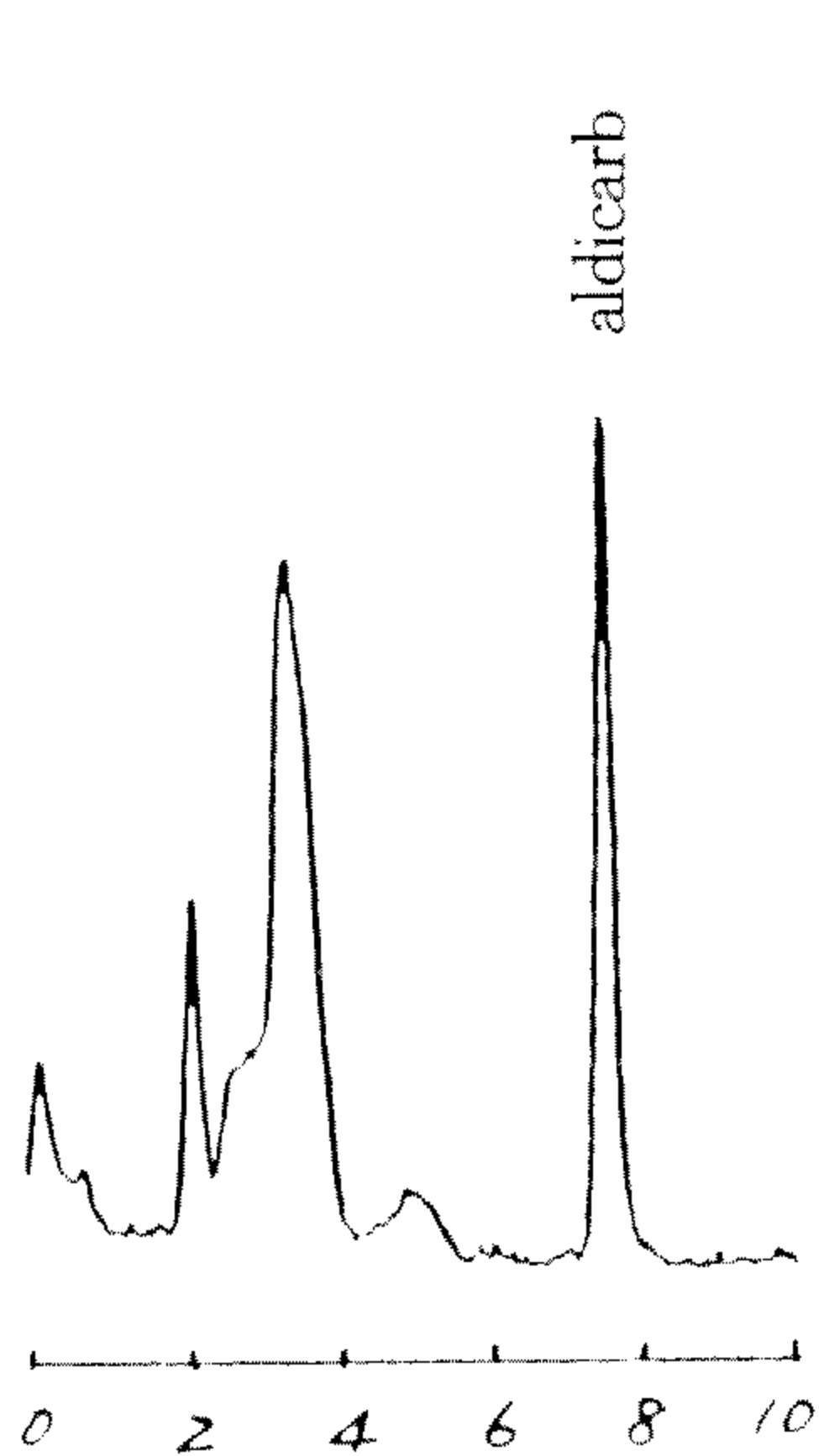


Figure 3.
Chromatogram of an aldicarb standard solution:
0.5 µg/ml with 20-µl injection.

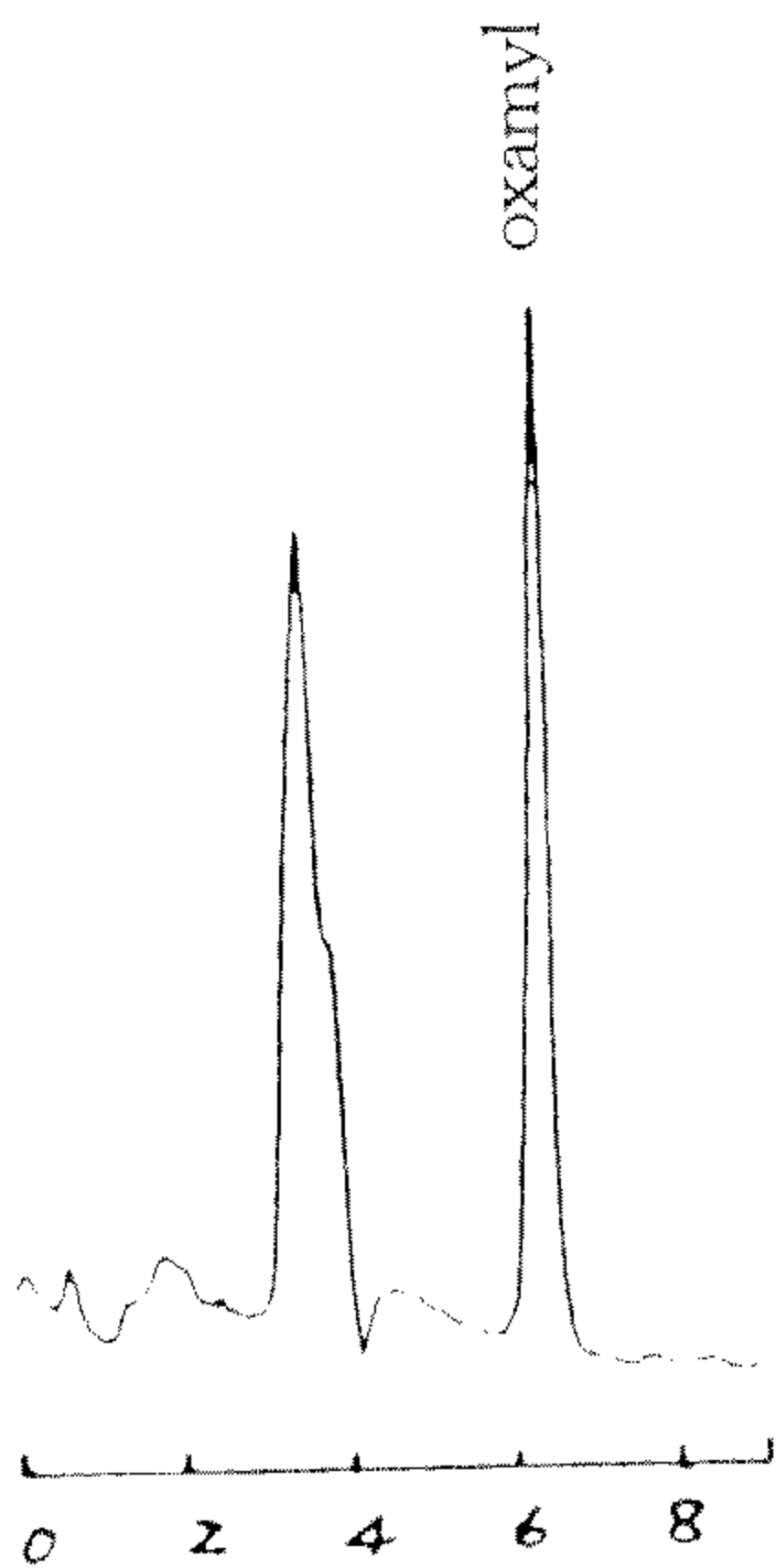


Figure 4.
Chromatogram of an oxamyl standard solution:
0.8 µg/ml with 20-µl injection.

參考文獻

1.行政院衛生署.1976. 殘留農藥安全容許量標準衛署藥字第 103816 號公告 .

2.行政院衛生署.1986.1990. 殘留農藥安全容許量 .75.12.24 衛署食字第 636402 號及 79.2.19 衛署食字第 857858 號公告 .

3.徐聖煦編著 1985. 農藥化學(民國 74 年增訂版).p. 818,pp.401-403,pp.398-400. 正中書局

. 臺北 .

4.Zweig,G.1980.Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives. X I. pp. 165-183. Academic Press Inc., NY, USA.

5.Peterson, R. P., Picard, G. L., and Devine, J.M. 1985. Methods for the Determination of Total Terbufos-[Phosphorodithioic Acid, S-(tert- Butylthio) methyl 0,0-Diethyl Ester] Related

- Residues in Dermal Exposure Pads and Air-Collection Tubes and Related Alkyl Phosphate Metabolites in Urine. *J. Agric Food. Chem.* 33: 1041-1044.
6. Devine, J.M., Kinoshita, G.B., Peterson, R.P. and Picard, G.L. 1986. Farm Worker Exposure to Terbufos [phosphorodithioic acid, S-(tert-butylthio) methyl 0,0-diethyl ester] During Planting Operations of Corn. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 15:113-119.
 7. The British Crop Protection Council. 1983. The Pesticide Manual. 7th ed. p. 198. The British Crop Protection Council. Croydon, UK.
 8. Sundaram, K.M.S. and Nott, R. 1989. High Performance Liquid Chromatographic Method for the Determination of Diflubenuron from Forestry Substrates. *J. of Liquid Chromatography*. 12 (12):2333-2343.
 9. Nimmo, W.B., Joustra, K.D. and Willems, A. G. M. 1990. The Degradation of Diflubenuron and its Chief Metabolites in Soils. Part III. Fate of 2,6-Difluorobenzoic Acid. *Pestic. Sci.* 29:39-45.
 10. Smith, S., Willis, G. H. and McDowell, L. L. 1983. Electron-Capture Gas Chromatographic Determination of Diflubenuron and Permethrin in Soil and Water. *J. Agric. Food Chem.* 31:610-612.
 11. Austin, D. J. and Carter, K. J. 1986. Further Studies of the Deposition and Persistence of Binapacryl, Bupirimate and Diflubenuron on Apple Foliage and Fruit. *Pestic. Sci.* 17:73-78.
 12. Aharonson N. and Muszkat, L. 1985. Direct Gas Chromatographic Determination of the Two Isomeric Insecticides, Aldicarb and Butocarboxime and Their Toxic Metabolites: Application to Residue Analysis in Crops and Leaves. *Z Lebensm Unters Forsch.* 180:96-100.
 13. Singh, K.P., Pandey, S.Y., Khan, M.M. and Singh, S. 1985. Residues of Aldicarb in Coconut. *Pestic. Sci.* 14:441-443.
 14. Krause, R.T. 1980. Multiresidue Method for Determining N-Methylcarbamate Insecticides in Crops, Using High Performance Liquid Chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 63(5):1114-1124.
 15. Rouseff, R.L. 1985. Post-Column Derivatization in Liquid Chromatographic Analysis of Citrus Products. *Food Technology*. 39(9):87-90.
 16. Chaput, D. 1986. On-Line Trace Enrichment for Determination of Aldicarb Species in Water. Using Liquid Chromatography with Post-Column Derivatization. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69 (9):985-989.
 17. Cochrane, W. P. and Lanpuette, M. 1981. High Pressure Liquid chromatographic Determination of Aldicarb, Aldicarb Sulfoxide and Aldicarb Sulfone in Potatoes. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64(3):724-728.
 18. Miles, C.J. and Moye, H.A. 1987. Separation of Aldicarb, Aldicarb Sulfoxide and Aldicarb Sulfone on Unmodified Silica with Reverse Phase Eluents. *Chromatographia*. 23(2):109-111.
 19. Lesage, S. 1989. Solide-Phase Sample Collection for the Analysis of Aldicarb Residues in Groundwater. *LC-GC*. 7(3):268-271.
 20. Cairns, T., Siegmund, E.G. and Savage T. S. 1984. Persistence and Metabolism of Aldicarb in Fresh Potatoes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 32:274-281.
 21. 黃翠萍, 鄭秋真, 周薰修. 1991. 農產品中農藥殘留量標準分析方法之建立—加保扶、大滅松及乃力松檢驗法. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 9:321-332.
 22. Trehy, M.L. 1984. Determination of Aldicarb by Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Short Capillary Columns. *Dissertation Abstracts International*. 46(3):824-B.
 23. Aharonson, N. and Muszkat, L. 1982. Chemical Ionization Mass Spectra of Aldicarb and Metabolites. *J. Agricc. Food Chem.* 30:613-615.
 24. 臺灣省農業藥物毒試驗所. 農藥殘留快速檢驗法. pp 1-4.
 25. 張美惠, 賴昭令, 李萃萃, 鄭秋真, 周薰修. 1990. 多重殘留分析法於蔬菜中殘留農藥之偵測. 藥物食品檢驗局調查研究年報. 8:236-246.
 26. Greenberg, R. S. 1981. Gas-Liquid Chromatogr-

- aphic Method for Determining Oxamyl in Peppers, Tomatoes and Cucumbers. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64(5):1216-1220.
27. Chiba, M., Veres, D.F., Townshend, J.L. and Potter, J.W. 1983. Redistribution of Oxamyl from Treated Seeds to Peach Seedlings and Soil As Determined by High-Performance Liquid Chromatography. J. Agric. Food Chem. 31:53-58.
28. McGarvey, B. D., Chiba, M. and Olthof, T.H.O. 1985. Simplified Cleanup and Liquid Chromatographic Determination of Oxamyl Residues in Potato Tubers. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 68(4):753-756.
29. Zweig, G. 1964. Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives. I. pp. 67-110. Academic Press Inc., NY, USA.
- (Accepted for Publication : Nov. 24 . 1992)

Establishment of Standard Analytical Methods for Determination of Pesticide Residue in Crops -Tests of Terbufos, Diflubenzuron, Aldicarb and Oxamyl

CHIA-FEN TSAI, JY-MEI YAN, BIH-CHIOU CHANG AND SHIN-SHOU CHOU

National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan

ABSTRACT

Methods using gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC) to determine terbufos, diflubenzuron, aldicarb, and oxamyl in crops have been developed. Terbufos was extracted from crops with acetone, and determined by GC after purification. Recovery studies were performed at 0.05~0.15ppm fortification levels and recoveries of terbufos were between 82.1 and 98.2%. The limits of de-

tection of terbufos in crops tested were 12.5 ppb. Diflubenzuron, aldicarb and oxamyl were extracted from crops with acetone, cleaned up, and determined by HPLC individually. Recovery studies were performed at 0.05~4.5ppm fortification levels. Recoveries were between 82.6 and 98.5%. The limits of detection of diflubenzuron, aldicarb and oxamyl in crops tested were 0.05, 0.05 and 0.08ppm, respectively.

Key words: Pesticide residue, Terbufos, Aldicarb, Diflubenzuron, Oxamyl.