

食品中殘留農藥檢驗方法－水果多重殘留分析(三)
Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Fruit Multi-
Residue Analysis (3)

代碼：NLFDRPMUL02

鍵語：殘留農藥、pesticide residue、歐殺松、acephate、得滅克、aldicarb、亞滅寧、alph-cypermethrin、谷速松、azinphos-methyl、畢芬寧、bifenthrin、比多農、bitertanil、溴磷松、bromophos、布瑞莫、bupirimate、布芬淨、buprofezin、佈嘉信、butocarboxim、四氣丹、captafol、蓋普丹、capatan、加保利、carbaryl、貝芬替、carbendazim、加保扶、carbofuran、加芬松、carbophenothion、丁基加保扶、carbosulfan、四氣異苯、chlorothalonil、克氣蟎、chloropropylate、陶斯松、chlorpyrifos、克氣得、chlozolate、施力松、cyanofenphos、賽扶寧、cyfluthrin、賽洛寧、cyhalothrin、錫蟎丹、cyhexatin、賽滅寧、cypermethrin、第滅寧、deltamethrin、滅賜松、demeton-s-methyl、大利松、diazinon、益發靈、dichofluanid、大克爛、dicloran、大克蟎、dicofol、大滅松、dimethoate、達克利、diniconazole、白粉克、dinocap、二硫松、disulfoton、大福松代謝產物、dyfoxon、安殺番、endosulfan、益化利、esfenvalerate、愛殺松、ethion、普伏松、ethoprop、益多松、etimfos、芬滅松、fenamiphos、芬瑞莫、fenarimol、芬佈賜、fenbutatin-oxide、撲滅松、fenitrothion、芬普寧、fenpropathrin、芬殺松、fenthion、芬化利、fenvalerate、護賽寧、flucythrinate、護矽得、flusilazol、福化利、fluvalinate、大福松、fonofos、福木松、formothion、菲克利、hexaconazole、依普同、iprodone、滅必蝨、isoprocab、加福松、isoxathion、馬拉松、malathion、美福松、mephosfolan、滅達樂、metalaxyl、達馬松、methamidophos、滅大松、methidathion、滅賜克、methiocarb、納乃得、methomyl、甲基巴拉松、methyl parathion、美文松、mevinphos、亞素靈、monocrotophos、治滅蝨、MTMC、邁克尼、myclobutanil、加保利代謝產物、1-naphthol、尼瑞莫、nuarimol、歐滅松、omethoate、歐殺斯、oxadixyl、蟎離丹、oxythioquinox、巴拉松、parathion、平客座、penconazole、百滅寧、permethrin、賽達松、phenthoate、福瑞松、phorate、裕必松、phosalone、益滅松、phosmet、亞特松、pirimiphos-methyl、撲克拉、prochloraz、

撲滅寧、procymidone、佈飛松、profenofos、普克利、propiconazole、安丹、propoxur、普硫松、prothiofos、白克松、pyrachlofos、必芬松、pyridaphenthion、比芬諾、pyrifenox、拜裕松、quinalphos、托福松、terbufos、腐絕、thiabendazole、硫敵克、thiodicarb、普硫松代謝產物、tokuoxon、三泰芬、triadimefon、三落松、triazophos、免克寧、vinclozolin、多重殘留、multi-residue。

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於水果中小漿果類等農作物之104種農藥多重殘留分析。
2. 檢驗方法：氣相層析法(gas chromatography, GC)及高效液相層析法(high performance liquid chromatography, HPLC)。

2.1. 裝置：

2.1.1. 氣相層析儀：

2.1.1.1. 檢出器：電子捕獲式檢出器(electron capture detector, ECD)，火焰光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，附有波長526 nm之磷選擇性濾光鏡及波長393 nm之硫選擇性濾光鏡，氮磷檢出器(nitrogen phosphate detector, NPD)。

2.1.1.2. 層析管：(1)DB-608毛細管，內徑0.53 mm × 30 m，內膜厚度0.83 μm。

(2)DB-1701毛細管，內徑0.53 mm × 30 m，內膜厚度1.0 μm。

(3)DB-210毛細管，內徑0.53 mm × 30 m，內膜厚度1.0 μm。

(4)HP-1毛細管，內徑0.53 mm × 5 m，內膜厚度2.65 μm。

2.1.2. 高效液相層析儀：

2.1.2.1. 檢出器：螢光檢出器(fluorescence detector)，紫外光檢出器(UV detector)。

2.1.2.2. 層析管：RP-SelectB，5 μm，內徑4 mm × 25 cm。

2.1.2.3. 溶媒輸送系統：具移動相溶液，氫氧化鈉溶液及鄰苯二甲醛輸送系統。

2.1.2.4. 後置反應裝置(Post-column reactor)：

2.1.2.4.1. 恆溫槽：可加熱至90°C。

- 2.1.2.4.2. 氫氧化鈉溶液反應圈：內徑0.5 mm×10 m之不銹鋼管。
- 2.1.2.4.3. 鄰苯二甲醛溶液反應圈：內徑0.3 mm×5 m之不銹鋼管。
- 2.1.3. 攪拌均質器(Blender)：適用於有機溶媒者。
- 2.1.4. 振盪器(Shaker)。
- 2.1.5. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。
- 2.1.6. 烘箱：通風式，溫度可達130°C以上者。
- 2.2. 試藥：丙酮、二氯甲烷、石油醚、正己烷、乙腈、氯化鈉、碳酸氫鈉、氫氧化鈉、四硼酸鈉、鄰苯二甲醛(o-phthalaldehyde, OPA)、乙硫醇(2-mercaptoethanol)、或N,N,-二甲基-2-硫醇乙銨氯化物(thiofluor)、甲醇、無水硫酸鈉、濃硫酸、醋酸均採用化學試藥特級，乙醚為分析級試藥，格林納度劑為試藥特級，104種農藥對照用標準品。
- 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：300 mL，250 mL。
 - 2.3.5. 矽酸鎂過濾層析匣：6 mL，1000 mg。
- 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 0.05 N氫氧化鈉溶液：

稱取氫氧化鈉2 g以去離子水溶解並定容至1000 mL，再經0.45 μm濾紙過濾。
 - 2.4.2. 0.05 N四硼酸鈉溶液：

稱取四硼酸鈉19.1 g以去離子水溶解並定容至1000 mL。
 - 2.4.3. 鄰苯二甲醛溶液：
 - 2.4.3.1. 配製方法：

稱取鄰苯二甲醛0.1 g以甲醇溶解並定容至10 mL，倒入1000 mL定容瓶中，以0.05 N四硼酸鈉溶液稀釋定容至1000 mL，混合均勻後，經0.45 μm濾紙過濾，再加入乙硫醇0.5 mL混合均勻。

(註)未操作時請置入4°C冰箱冷藏，使用期限一星期。
 - 2.4.3.2. 配製方法：

原廠緩衝液(pH=9.1) 950 mL倒入配製瓶中，以氮氣每分鐘3 L之速率吹約10分鐘，精稱鄰苯二甲醛反應劑0.1 g置入

小燒杯，加入甲醇10 mL搖勻後倒入配製瓶中，加入精稱之Thiofluor 2 g搖勻後即可使用。

(註)於室溫下使用期限一個月，最好未使用時，通氮氣防止其氧化變性。

2.5. 標準溶液之配製：

稱取農藥標準品約100 mg，精確稱定，有機氯劑及合成除蟲菊類溶於正己烷使成100 mL，有機磷劑及有機氮劑溶於丙酮使成100 mL，胺基甲酸鹽類溶於乙腈使成100 mL，作為標準原液；使用時再分別以上述溶劑稀釋至0.2~1.0 µg/mL，供作標準溶液。

2.6. 檢液之調製：

2.6.1. 萃取：

精確稱取切碎之小漿果類檢體50 g置於攪拌均質器中，加入丙酮150 mL，高速攪拌1分鐘，倒入附有濾紙之布赫納漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶中，以丙酮洗滌殘渣，合併濾液，再以丙酮定容至250 mL，量取濾液50 mL倒入分液漏斗中，加入0.5 N硫酸溶液10 mL及10%氯化鈉水溶液10 mL混合均勻，加入石油醚50 mL，再每次以二氯甲烷50 mL萃取兩次，每次1分鐘，收集二氯甲烷層，加入無水硫酸鈉20 g脫水過濾後，於40°C減壓濃縮至乾，以丙酮溶解並定容至5 mL，供作檢液(I)(以GC-FPD-P，及GC-NPD偵測之)。收集水層，加入飽和氯化鈉水溶液10 mL及飽和碳酸氫鈉水溶液10 mL，調整pH值至8，再每次以二氯甲烷40 mL萃取兩次，每次1分鐘，收集二氯甲烷層，加入無水硫酸鈉20 g脫水過濾後，以40°C減壓濃縮至乾，以乙腈溶解並定容至5 mL，供作檢液(V)(以HPLC-UV-280 nm偵測之)。取檢液(I) 2 mL以氮氣吹乾，再以乙腈2 mL溶解並定容至2 mL，供作檢液(II)(以HPLC-OPA偵測之)，取檢液(I) 1 mL以氮氣吹乾，加入乙醚20 mL及格林納格試劑3 mL，手搖反應5分鐘後，加入純水10 mL及濃鹽酸1 mL，以乙醚10 mL萃取一次，每次1分鐘，收集乙醚層，加入無水硫酸鈉20 g脫水過濾後，以40°C減壓濃縮至乾，以正己烷溶解並定容至1 mL，供作檢液(III)(以GC-FPD-S偵測之)。再取檢液(I) 1 mL，供淨化用。

2.6.2. 淨化：

取2.6.1.節檢液(I) 1 mL吹乾後，溶於正己烷1 mL，注入先以正己烷10 mL潤濕過之矽酸鎂過濾層析匣，以正己烷10 mL洗濃縮瓶後倒入管柱，流出液棄之，然後以正己烷：二氯甲烷(1:3)溶液3 mL沖提矽酸鎂過濾層析匣，沖提5次，沖提液收集於試管中，用氮氣吹乾，以正己烷溶解並定容至1 mL，供作檢液(IV)(以GC-ECD偵測之)。

2.7. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液1 μ L，分別注入氣相層析儀及20 μ L，分別注入高效液相層析儀中，參照下列條件進行層析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依另取之標準溶液按上述方法作出檢量線，求出檢體中各農藥之含量(ppm)：

$$\text{檢體中各農藥之含量(ppm)} = \frac{C \times V \times 5}{M}$$

C：由各農藥檢量線或波峰面積求得注入檢液中各農藥之濃度(μ 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)

2.8. 氣相層析儀測定條件：

2.8.1. 用FPD-P檢出器檢出之農藥名稱(41種)：達馬松、美文松、歐殺松、普伏松、滅賜松、福瑞松、歐滅松、大福松代謝產物(dyfoxon)、托福松、大利松、大福松、二硫松、亞素靈、大滅松、甲基巴拉松、福木松、亞特松、陶斯松、撲滅松、巴拉松、馬拉松、溴磷松、芬殺松、普硫松代謝產物(tokuoxon)、拜裕松、賽達松、普硫松、滅大松、加福松、美福松、愛殺松、加芬松、施力松、三落松、一品松、裕必松、益滅松、白克松、芬滅松、谷速松、益多松。

檢出器：FPD-P，附有波長526 nm之磷選擇性濾光片

層析管：DB-608毛細管，內徑0.53 mm \times 30 m，內膜厚度0.83 μ m。

層析管溫度：初溫：150°C，2min

終溫：230°C，10min

溫度上升速率：4°C/min

檢出器溫度：250°C

注入器溫度：240°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

燃燒用氣體氫氣流速：75 mL/min

助燃用氣體空氣流速：100 mL/min

2.8.2. 用FPD-S檢出器檢出之農藥名稱(2種)：芬佈賜、錫蟊丹

檢出器：FPD-S，附有波長393 nm之硫選擇性濾光鏡

層析管：DB-1701毛細管，內徑0.53 mm×30 m，內膜厚度1
μm。

層析管溫度：初溫：220°C，5min

終溫：280°C，9min

溫度上升速率：10°C/min

檢出器溫度：250°C

注入器溫度：240°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

燃燒用氣體氫氣流速：75 mL/min

助燃用氣體空氣流速：100 mL/min

2.8.3. 用ECD檢出器之農藥名稱(38種)：大克爛、四氯異苯腈、免克

寧、三泰芬、大克蟊、平克座、撲滅寧、安殺番、菲克利、
蟊離丹、佈飛松、蓋普丹、布瑞莫、邁克尼、達克利、普克
利、畢芬寧、依普同、芬普寧、四氯丹、必芬松、芬瑞莫、
賽洛寧、撲克拉、賽扶寧、賽護寧、賽滅寧、百滅寧、亞滅
寧、福化利、芬化利、益化利、第滅寧、克氣蟊、得脫蟊、
克氣得、益發靈、比芬諾。

檢出器：ECD

層析管：DB-608毛細管，內徑0.53 mm×30 m，內膜厚度0.83
μm。

層析管溫度：初溫：150°C，2min

中溫：230°C，10min

溫度上升速率：4°C/min

終溫：280°C，18min

溫度上升速率：10°C/min

檢出器溫度：300°C

注入器溫度：280°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

2.8.4. 用NPD檢出器檢出之農藥名稱(6種)：布芬淨、比多農、護砂得、尼瑞莫、滅達樂、歐殺斯。

檢出器：NPD

層析管：DB-210毛細管，內徑0.53 mm×30 m，內膜厚度1.0 μm。

層析管溫度：初溫：230°C，7min

終溫：250°C，3min

溫度上升速率：10°C/min

檢出器溫度：280°C

注入器溫度：250°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

燃燒氣體氫氣流速：3.5 mL/min

助燃用氣體空氣流速：125 mL/min

2.9. 高效液相層析測定條件：

2.9.1. 用螢光檢出器檢出之農藥名稱(15種)：得滅克代謝產物(Aldicarb sulfone)、得滅克亞代謝產物(Aldicarb sulfoxide)、納乃得、3-酮加保扶代謝產物(3-keto carbofuran)、3-羥基加保扶代謝產物(3-OH carbofuran)、得滅克、治滅蝨、加保扶、硫敵克、加保利、滅必蝨、滅賜克、佈嘉信、安丹、加保利代謝產物(1-naphthol)。

層析管柱：RP-SelectB，5 μm，內徑4 mm×25 cm。

移動相溶液：先以乙腈與去離子水以12:88 (v/v)之比例混合，而後以梯度方式進行，逐漸改變乙腈與去離子水的比例，30分鐘後乙腈與去離子水之比例轉變為70:30 (v/v)。

移動相溶液流速：1.5 mL/min

氫氧化鈉溶液流速：0.3 mL/min

螢光檢出器：激發波長340 nm，發散波長455 nm

後置反應槽溫度：90°C。

2.9.2. 用紫外光檢出器檢出之農藥名稱(2種)：貝芬替、腐絕。

層析管柱：RP-SelectB，5 μm，內徑4 mm×25 cm。

移動相溶液：5%醋酸溶液與乙腈以85:15 (v/v)之比例混合。

移動相溶液流速：1.0 mL/min。

紫外光檢出器：280 nm。

備註：本檢驗方法各農藥之最低檢出限量(ppm)：

acephate(0.8), aldicarb(0.2), aldicarb sulfone(0.2), aldicarb sulfoxide(1.6), alpha-cypermethrin(0.08), azinphos-methyl(0.1), bifenthrin(0.12), bitertanol(1.2), bromophos(0.1), bupirimate(0.2), buprofezin(0.4), butocarboxim(2.0), captafol(0.08), captan(0.04), carbaryl(0.1), carbophenothion(0.2), carbendazim(0.4), carbofuran(0.2), 3-keto carbofuran(0.2), 3-OH carbofuran(0.2), chloropropylate(0.2), chlorothalonil(0.03), chlorpyrifos(0.1), chlozolinate(0.03), cyanofenphos(0.15), cyfluthrin(0.12), cyhalothrin(0.12), cyhexatin(0.2), cypermethrin(0.16), deltamethrin(0.05), demeton-s-methyl(0.05), diazinon(0.05), dichofluanid(0.04), dicloran(0.02), dicolfol(0.03), dimethoate(0.12), diniconazole(0.08), disulfoton(0.1), dyfoxon(0.15), endosulfan(0.04), EPN(0.2), esfenvalerate(0.1), ethion(0.1), ethoprophos(0.01), etrimfos(0.04), fenamiphos(0.04), fenarimol(0.06), fenbutatin-oxide(0.4), fenitrothion(0.1), fenpropathrin(0.1), fenthion(0.1), fenvalerate(0.2), flucythrinate(0.12), flusilazole(0.1), fluvalinate(0.2), fonofos(0.05), formothion(0.2), hexaconazole(0.08), iprodione(0.28), isoprocarb(0.2), isoxathion(0.4), malathion(0.1), mephosfolan(0.3), metalaxyl(1.2), methamidophos(0.02), methidathion(0.1), methiocarb(0.2), methomyl(0.2), methyl-parathion(0.15), mevinphos(0.04), monocrotophos(0.4), metolcarb(0.2), myclobutanil(0.1), 1-naphthol(0.4), nuarimol(0.5), omethoate(0.05), oxabixyl(0.4), chinomethionat(0.03), parathion(0.1), penconazole(0.06), permethrin(0.2), phenthoate(0.2), phorate(0.01), phosalone(0.4), phosmet(0.2), pirimiphos-methyl(0.1), prochloraz(0.2), procymidone(0.12), profenofos(0.08), propiconazole(0.16), propoxur(0.16), prothiophos(0.08), pyraclofos(0.4), pyridaphenthion(0.6), pyrifenox(0.1), quinalphos(0.08), terbufos(0.06), tetradifon(0.1), thiabendazole(0.4),

thiodicarb(0.1), tokuoxon(0.1), triadimefon(0.05),
triazophos(0.5), vinclozolin(0.04).

參考文獻：

1. 台灣省農業藥物毒物試驗所。1996。農產品中農藥殘留分析方法之建立，計畫編號DOH85-FSO01。