

食品中殘留農藥檢驗方法—水果多重殘留分析(II)

Method of Test for Pesticide Residues in Foods - Test of Fruits Multi-residue Analysis (2)

1. 適用方法：本檢驗方法適用於水果中大漿果類、小漿果類、梨果類及柑橘類等農作物之115種農藥多重分析。
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。
 - 2.1.1.2. 層析管：DB-5毛細管，內膜厚度1.5 μm ，內徑0.53 mm \times 30 m，或同級品。
CP-Sil 13 CB毛細管，內膜厚度0.4 μm ，內徑0.32 mm \times 50 m，或同級品。
 - 2.1.2. 高效液相層析儀：
 - 2.1.2.1. 檢出器：螢光檢出器(fluorescence detector)。
 - 2.1.2.2. 層析管：RP-Select B，5 μm ，內徑4 mm \times 25 cm，或同級品。
 - 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0.3 mm \times 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 \times 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。
 - 2.1.7. 水浴恆溫槽。
 - 2.2. 試藥：丙酮、二氯甲烷、正己烷、石油醚、乙腈、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、無水硫鈉及氯化鈉均採用化學試藥特級，115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. 布赫納式漏斗(Buchner funnel)：直徑11 cm。
- 2.3.3. 分液漏斗：500 mL。
- 2.3.4. 濃縮瓶：250 mL，300 mL。
- 2.3.5. 有蓋量筒：250 mL。
- 2.3.6. 矽酸鎂固相萃取匣：6 mL，1000 mg。
- 2.3.7. 磨口三角燒瓶：250 mL，300 mL。

2.4. 試劑之調製：

2.4.1. 0.05 N氫氯化鈉溶液：

稱取氫氯化鈉2 g以去離子水溶解並定容至1000 mL，再經0.45 μ m濾膜過濾。

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. 配置方法：

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 μ m濾膜過濾，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. 配置方法：

反應稀釋劑(pH=9.1，含氫氧化鈉0.09%，硼酸0.3%，水99%)

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：

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0.004~12.0 μ g/mL，供作標準溶液。

2.6. 檢液之調製：

2.6.1. 萃取：

取切碎之水果檢體約50 g，精確稱定，置於攪拌均質器中，加入丙酮80 mL，高速攪拌1分鐘，倒入附有濾紙之布赫納式漏斗內，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150 mL。量取濾液30 mL倒入分液漏斗中，加入10%氯化鈉溶液5 mL，混合均勻，加入石油醚10 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偵測之)。取檢液(I) 1 mL以氮氣吹乾，再以乙腈溶解並定容至1 mL，供作檢液(II)(以HPLC-OPA偵測之)，再取檢液(I) 1 mL以氮氣吹乾，以正己烷溶解並定容至1 mL，供淨化用。

2.6.2. 淨化：

取2.6.1.節已溶於正己烷之檢液(I) 1 mL，注入先以丙酮：正己烷(1:9, v/v)溶液5 mL潤溼過之矽酸鎂過濾層析匣，以丙酮：正己烷(1:9, v/v)溶液15 mL沖提層析匣，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(III)(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，並依標準曲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：由各農藥標準曲線或波峰面積求得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. 氣相層析測定條件：

2.8.1. 用FPD-P檢出器檢出之農藥名稱(53種)：

二氯松、達馬松、美文松、歐殺松、普伏松、滅賜松、福瑞松、殺力松、托福松、歐滅松、大利松、大福松代謝產物、大福松、二硫松、大滅松、丙基喜樂松、福賜米松、亞素靈、甲基巴拉松、陶斯松，亞特松、巴拉松、撲滅松、馬拉松、芬殺松、普硫松代謝產物、

乙基溴磷松、拜裕松、加護松、賽達松、普硫松、佈飛松、滅大松、加福松、美福松、愛殺松、三落松、繁福松、施力松、繁米松、一品松、必芬松、裕必松、益滅松、白粉松、白克松、加芬松、甲基溴磷松、益多松、福木松、谷速松、芬滅松、得拉松。

檢出器：FPD-P，附有波長526 nm之磷選擇性濾光片。

層析管：CP-Sil 13 CB毛細管，內膜厚度0.4 μm ，內徑0.32 mm \times 30 m。

層析管溫度：初溫：150°C，2 min。

中溫：230°C，10 min。

溫度上升速率：4°C/min。

終溫：260°C，15 min。

溫度上升速率：10°C/min。

檢出器溫度：250°C。

注入器溫度：250°C。

移動相氣體氮氣流速：5 mL/min。

輔助氣體氮氣流速：55 mL/min。

燃燒用氣體氫氣流速：75 mL/min。

燃燒用氣體空氣流速：100 mL/min。

2.8.2. 用ECD檢出器檢出之農藥名稱(42種)：

大克蟎、克福隆、賽福座、安殺番、菲克利、普克利、依普同、撲克拉、賽滅寧、芬化利、三福林、四氯異苯腈、三泰芬、熱必斯、蟎離丹、畢芬寧蟎、四氯丹、賽洛寧、百滅寧、亞滅寧、待克利、免克寧、撲滅寧、復祿芬、普拉草、亞賜圃、芬普寧、得脫蟎、畢達本、賽扶寧、護賽寧、益化利、第滅寧、芬瑞莫、福化利、布瑞莫、邁克尼、蓋普丹、大克爛、益發靈、克氣蟎、平克座。

檢出器：ECD

層析管：DB-5毛細管，內膜厚度1.5 μm ，內徑0.53 mm \times 30 m。

層析管溫度：初溫：150°C，2 min。

中溫：230°C，10 min。

溫度上升速率：4°C/min。

終溫：260°C，15 min。

溫度上升速率：10°C/min。

檢出器溫度：300°C。

注入器溫度：270°C。

移動相氣體氮氣流速：5 mL/min。

輔助氣體氮氣流速：55 mL/min。

2.9. 高效液相層析測定條件：

用螢光檢出器檢出之農藥名稱(20種)：

得滅克代謝產物(aldicarb sulfoxide)、得滅克代謝產物(aldicarb sulfone)、
歐殺滅、納乃得、3-羥基加保扶代謝產物(3-OH carbofuran)、佈嘉信、
得滅克、3-酮加保扶代謝產物(3-keto carbofuran)、治滅蝨、安丹、加保
扶、免敵克、硫敵克、滅克蝨、加保利、加保利代謝產物(1-naphthol)、
滅必蝨、丁基滅必蝨、滅賜克、普滅克。

層析管柱：RP-Select B，5 μm，內徑4 mm × 25 cm。

移動相溶液：先以乙腈及去離子水以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，35分
鐘後乙腈與去離子水的比例轉變為70：30 (v/v)。

移動相溶液流速：1.5 mL/min。

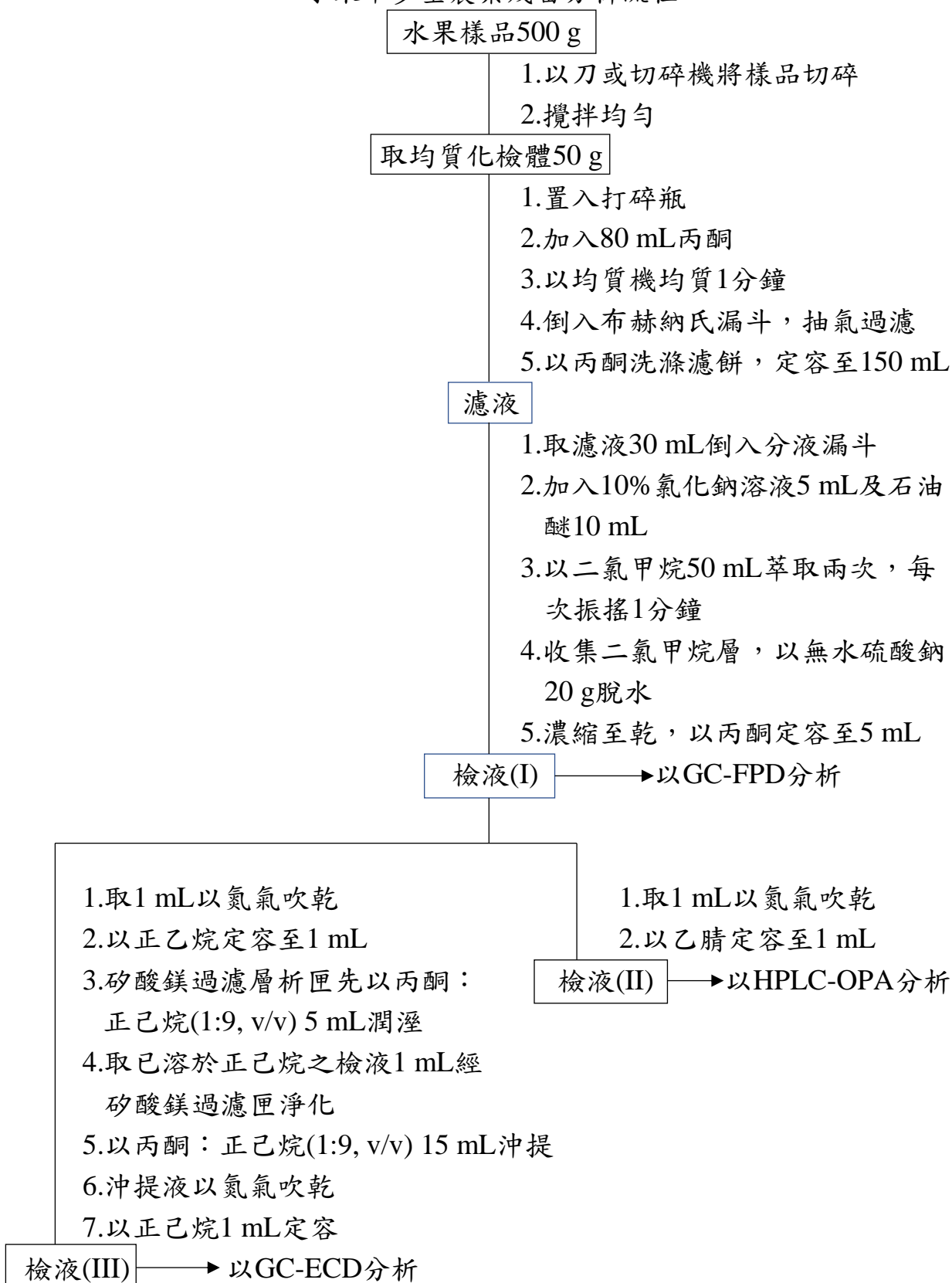
氫氧化鈉溶液流速：0.3 mL/min。

鄰苯二甲醛溶液流速：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。

水果中多重農藥殘留分析流程



多重殘留分析農藥之最低檢出限量(ppm)

英文名稱	中文名稱	最低檢出限量 (ppm)	英文名稱	中文名稱	最低檢出限量 (ppm)
GC-FPD					
Acephate	歐殺松	0.40	Mephosfolan	美福松	0.08
Azinphos-methyl	谷速松	0.16	Methamidophos	達馬松	0.03
Bromophos-ethyl	乙基溴磷松	0.08	Methidathion	滅大松	0.03
Bromophos-methyl	甲基溴磷松	0.08	Methyl parathion	甲基巴拉松	0.06
Carbophenothion	加芬松	0.08	Mevinphos	美文松	0.03
Chlorpyrifos	陶斯松	0.08	Monocrotophos	亞素靈	0.06
Cyanofenphos	施力松	0.10	Omethoate	歐滅松	0.08
Demeton-S-methyl	滅賜松	0.48	Parathion	巴拉松	0.06
Dialifos	得拉松	0.06	Phenthoate	賽達松	0.11
Diazinon	大利松	0.06	Phorate	福瑞松	0.05
Dichlorvos	二氯松	0.04	Phosalone	裕必松	0.14
Dimethoate	大滅松	0.04	Phosmet	益滅松	0.20
Disulfoton	二硫松	0.06	Phosphamidon	福賜米松	0.28
Dyfoxon	大福松代謝產物	0.10	Pirimiphos-methyl	亞特松	0.08
EPN	一品松	0.14	Profenofos	佈飛松	0.16
Ethion	愛殺松	0.06	Propaphos	加護松	0.10
Ethoprophos	普伏松	0.10	Prothiophos	普硫松	0.18
Etimfos	益多松	0.10	Pyraclofos	白克松	0.06
Fenamiphos	芬滅松	0.08	Pyrazophos	白粉松	0.10
Fenitrothion	撲滅松	0.06	Pyridaphenthion	必芬松	0.16
Fensulfothion	繁福松	0.04	Quinalphos	拜裕松	0.06
Fenthion	芬殺松	0.06	Salithion	殺力松	0.02
Fonofos	大福松	0.06	Terbufos	托福松	0.06
Formothion	福木松	0.16	Tokuoxon	普硫松代 謝產物	0.12
Iprobenfos (IBP)	丙基喜樂松	0.06	Triazophos	三落松	0.10
Isoxathion	加福松	0.08	Vamidothion	繁米松	0.12
Malathion	馬拉松	0.16			

多重殘留分析農藥之最低檢出限量(ppm)

英文名稱	中文名稱	最低檢出限量(ppm)	英文名稱	中文名稱	最低檢出限量(ppm)
GC-ECD					
Alpha-Cypermethrin	亞滅寧	0.16	Flucythrinate	護賽寧	0.16
Bifenthrin	畢芬寧	0.04	Fluvalinate	福化利	0.48
Bupirimate	布瑞莫	0.12	Fthalide	熱必斯	0.016
Captafol	四氣丹	0.4	Hexaconazole	菲克利	0.06
Captan	蓋普丹	0.09	Iprodione	依普同	0.10
Chlorfluazuron	克福隆	0.2	Isoprothiolane	亞賜圃	0.016
Chloropropylate	克氣蟎	0.24	Myclobutanil	邁克尼	0.24
Chlorothalonil	四氣異苯腈	0.04	Oxyfluorfen	復祿芬	0.04
Cyfluthrin	賽扶寧	0.28	Oxythioquinox	蟎離丹	0.016
Cyhalothrin	賽洛寧	0.03	Penconazole	平克座	0.03
Cypermethrin	賽滅寧	0.4	Permethrin	百滅寧	0.32
Deltamethrin	第滅寧	0.4	Pretilachlor	普拉草	0.24
Dichlofluanid	益發靈	0.06	Prochloraz	撲克拉	0.4
Dicloran	大克爛	0.02	Procymidone	撲滅寧	0.08
Dicofol	大克蟎	0.18	Propiconazole	普克利	0.28
Difenoconazole	待克利	0.4	Pyridaben	畢達本	0.2
Endosulfan	安殺番	0.04	Tetradifon	得脫蟎	0.03
Esfenvalerate	益化利	0.06	Triadimefon	三泰芬	0.03
Fenarimol	芬瑞莫	0.04	Triflumizole	賽福座	0.08
Fenpropathrin	芬普寧	0.12	Trifluralin	三福林	0.03
Fenvalerate	芬化利	0.32	Vinclozolin	免克寧	0.03
HPLC-OPA					
1-Naphthol	加保利代謝產物	0.15	Fenobucarb (BPMC)	丁基滅必蝨	0.08
3-Keto carbofuran	加保扶代謝產物	0.2	Isoproc carb (MIPC)	滅必蝨	0.04
3-OH carbofuran	加保扶代謝產物	0.1	Methiocarb	滅賜克	0.08
Aldicarb	得滅克	0.1	Methomyl	納乃得	0.06
Aldicarb sulfone	得滅克代謝產物	0.12	MTMC	治滅蝨	0.06
Aldicarb sulfoxide	得滅克代謝產物	0.32	Oxamyl	歐殺滅	0.16
Bendiocarb	免敵克	0.06	Promecarb	普滅克	0.08
Butocarboxim	佈嘉信	0.48	Propoxur	安丹	0.08
Carbaryl	加保利	0.05	Thiodicarb	硫敵克	0.16
Carbofuran	加保扶	0.12	XMC (Macbal)	滅克蝨	0.12

備註：食品中若有影響檢驗結果之物質，應自行探討。