

食品中殘留農藥檢驗方法－磷化氫之檢驗之執行注意事項

研究檢驗組 113 年 04 月

- 一、食品藥物管理署公開之「食品中殘留農藥檢驗方法－磷化氫之檢驗」係參考歐盟公開文獻⁽¹⁾，以頂空進樣器(headspace sampler, HS)搭配氣相層析質譜儀(gas chromatograph/mass spectrometer, GC/MS)進行分析。
- 二、磷化氫為無色無味之劇毒與易燃氣體，可經由皮膚或眼睛接觸、吸入及食入引起人體中毒，主要暴露途徑為吸入性，若急性吸入，可能有睏倦、嗜睡、協調不佳、中樞神經系統抑鬱、頭痛、眩暈、哮喘發作及呼吸困難等症狀，嚴重時可致人於死⁽²⁾。故使用磷化氫標準氣體進行試驗時，應於抽風良好之通風櫃(Hood)進行試驗，並穿(配)戴防護具，如實驗衣、手套及護目鏡等，另可搭配使用磷化氫氣體偵測器，以確保實驗人員人身安全。
- 三、標準曲線之製作原則上以濃度 0.002~0.1 µg 為主，實驗室可依所使用之分析儀器適度調整線性範圍，惟標準曲線之最低濃度點至少為 0.002 µg。
- 四、因磷化氫遇強氧化劑(如硫酸)有逐漸消退之特性，標準溶液及檢液應盡速完成分析，以避免磷化氫過度氧化而造成流失，導致低估檢體中磷化氫之含量。執行鑑別試驗時，每批檢體應於 4 小時內完成分析⁽¹⁾；執行含量測定時，每批檢體建議於 2 小時內完成分析。
- 五、執行標準品添加法時，磷化氫之添加濃度建議為預估值之 0~3 倍⁽³⁾，包含原點在內至少 3 個濃度點⁽⁴⁾。欲求檢體中磷化氫之含量時，取樣分析之檢體應精確稱定至 1.00 g，並將前述各濃度點之檢體重量取平均後再行計算。
- 六、使用磷化氫標準氣體進行添加時，為使其頂空分析瓶壓力一致，添加前應事先抽取頂空分析瓶中等量體積之上部空氣⁽⁵⁾。
- 七、磷化氫標準氣體(50 ppm (v/v))需使用理想氣體方程式進行單位換算⁽⁵⁾，舉例如下：

理想氣體方程式 $PV = nRT$

-壓力(P)：1 (atm)

-體積(V)：1 (L)

-理想氣體常數(R)：0.082 (atm*L/mol*K)

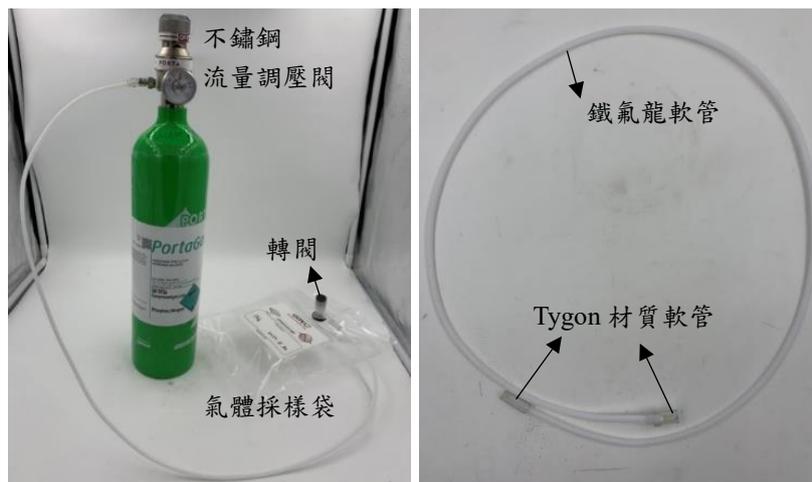
-絕對溫度(T)：25+273.15 = 298.15 (K)

-莫爾數(n)：X g/34 = 0.0409 (mol)，求得 X = 1.3906 g

在 1 atm，25°C下，1 L 磷化氫氣體之重量約為 1.39 g，即 50 ppm (v/v) 磷化氫標準氣體相當於 69.5 µg/L (ng/mL)磷化氫標準品。

八、乾燥食品經磷化氫燻蒸後，磷化氫會與乾燥食品形成共價鍵結，殘留於食品內，導致無法完整萃取，故檢體應使用乾冰均質粉碎，並待乾冰昇華完全後，再進行檢體之稱量⁽⁶⁾。

九、串接不鏽鋼流量調壓閥及氣體採樣袋之軟管管件應使用不會與磷化氫反應之鐵氟龍軟管，惟鐵氟龍材質不具彈性，無法直接與不鏽鋼流量調壓閥及氣體採樣袋串接，故須於鐵氟龍軟管頭尾兩端連接具彈性之 Tygon 材質軟管。由於 Tygon 材質會與磷化氫反應，故其與鐵氟龍軟管串接時，長度應越短越好，串接方式如下圖。



十、氣體採樣袋可視需求重複使用，重新灌氣前，應將前一次收集於氣體採樣袋中之磷化氫於抽風良好之通風櫃中全部排出，並更換氣體採樣袋上轉閥內之墊片，以確保後續使用重複之氣體採樣袋配製之標準氣

體之安定性。

- 十一、 氣密式注射針為耗材，當檢量線(包括標準曲線及標準品添加曲線)之製作無法符合相關係數(r)大於 0.99 之要求時，應進行更換。
- 十二、 為避免調製檢液所使用之 5%硫酸溶液腐蝕頂空進樣器(Valve and loop systems)之管路，本方法應採用 XYZ 三維機械手臂式頂空進樣系統。
- 十三、 本方法係以標準品添加法進行含量測定，方法中 2.7 節標準曲線之製作旨在用於預估檢體中磷化氫含量，屬定性鑑別分析，毋須執行有關定量分析之品質管制(如空白樣品、查核樣品及重複樣品分析)。由於磷化氫標準品為標準氣體，倘無法取得第二來源標準氣體且同一來源無其他批號者，實驗室於執行標準曲線確認時，得使用同一來源同批號之標準品進行確認。另，試劑空白需於執行標準品添加法時，於批次分析前及完成後執行。

十四、 參考資料

1. European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides. 2014. Analysis of the fumigant phosphine applying headspace-GC-MSD. Methods for Individual SRM-Compounds (SRM-18).
2. 國立中興大學環境保護暨安全衛生中心。2017。磷化氫防救手冊。
3. European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides. 2017. Workflow to perform quantification by standard addition procedure. Single Residue Methods.
4. European Union Reference Laboratory for Residues of Pesticides. 2021. Analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11312/2021.
5. Miliadis, G., Tsiantas, P and Siragakis, G. 2020. Determination of phosphine residues in cereals: extraction conditions, handling and stability of the gaseous analyte. European Radiation Protection Week, Oral

Presentation-07.

6. Anastassiades, M., Scherbaum, E., Benkenstein, A., Barth, A., Dörk, D. and Wildgrube, C. 2016. Pesticides which require special treatment during processing / homogenization and extraction. 11th European Pesticide Residue Workshop, O-015.