

食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析之檢驗

Method of Test for Pesticide Residues in Food - Multi-residue Analysis

1. 適用處圍：本檢驗方法適用於小葉菜類、包葉菜類、根菜類、果菜類、瓜菜類、豆菜類等作物中72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：
 - 2.1.1.1.1. 火燄光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，附有波長526 nm之磷選擇性濾光鏡。
 - 2.1.1.1.2. 電子捕獲檢出器(electron capture detector, ECD)。
 - 2.1.1.2. 層析管：
 - 2.1.1.2.1. DB-608毛細管，內徑0.53 mm × 30 m，或同級品。
 - 2.1.1.2.2. DB-170毛細管，內徑 0.53 mm × 30 m，或同級品。
 - 2.1.1.2.3. HP-1毛細管，內徑0.53 mm × 30 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 × 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溶液輸送系統。
 - 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)。
 - 2.1.4. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。
 - 2.1.5. 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、氫氧化鈉、四硼酸鈉、鄰苯二甲醛(*o*-phthalaldehyde, OPA)、乙硫醇(2-mercaptoethanol)、甲醇、無水硫酸鈉均採化學試藥特級，72種農藥對照用標準品。
 - 2.3. 器具及材料：

- 2.3.1. 抽氣瓶：容量為500 mL。
- 2.3.2. 布赫納式漏斗(Buchner funnel)：直徑12 cm。
- 2.3.3. 矽酸鎂固相萃取匣(Florisor cartridge)：6 mL，500 mg。
- 2.3.4. 濃縮瓶：300 mL，250 mL。
- 2.3.5. 分液漏斗：500 mL。
- 2.3.6. 有蓋量筒：250 mL。
- 2.4. 試劑之調製：
 - 2.4.1. 高效液相層析儀移動相溶液：

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)。
 - 2.4.2. 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 μ m濾膜過濾。
 - 2.4.3. 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。
 - 2.4.4. 鄰苯二甲醛溶液：

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。
- 2.5. 標準溶液之配製：

取農藥標準品約100 mg，精確稱定，溶於丙酮使成100 mL，再以丙酮稀釋至0.2~1.0 μ g/mL，供作標準溶液。
- 2.6. 檢液之調製：
 - 2.6.1. 萃取：

取切碎之蔬菜檢體約50 g，精確稱定，置於攪拌均質器內，加入丙酮100 mL，高速攪拌一分鐘，倒入附有濾紙之布赫納氏漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶中，以丙酮洗條殘渣，合併濾液，再以丙酮定容至250 mL。量取50 mL倒入分液漏斗中，加入石油醚50 mL，再每次以二氯甲烷50 mL萃取兩次，每次一分鐘，收集有機溶媒層，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偵測之，

再取檢液(I) 1 mL以氮氣吹乾，以正己烷1 mL溶解，供作淨化用。

2.6.2. 淨化：

取2.6.1.節已溶於正己烷之檢液(I) 1 mL，注入先以正己烷10 mL潤濕之矽酸鎂固相萃取匣，再每次以正己烷：二氯甲烷(1:2, v/v)溶液3 mL沖提層析匣五次，沖提液全部收集於試管中，用氮氣吹乾，以正己烷溶解並定容至1 mL，供作檢液(III)，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注入氣相層析儀及10 μ L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殘留農藥之含量(ppm)：

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

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. FPD檢出器檢測之農藥名稱(35種)：

達馬松、美文松、歐殺松、普伏松、滅賜松、福瑞松、大福松代謝物(dyfoxon)、大利松、大福松、二硫松、亞素靈、大滅松、甲基巴拉松、亞特松、陶斯松、撲滅松、巴拉松、馬拉松、溴磷松、芬殺松、普硫松代謝物(tokuoxon)、拜裕松、普硫松、賽達松、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。

檢出器：FPD-P

層析管：DB-608毛細管，內徑0.53 mm \times 30 m。

層析管溫度：初溫：150 $^{\circ}$ C，2 min。

終溫：230 $^{\circ}$ C，10 min。

溫度上升速率：4 $^{\circ}$ C/min。

檢出器溫度：250 $^{\circ}$ C。

注入器溫度：240 $^{\circ}$ C。

移動相氣體：氮氣流速：20 mL/min。

燃燒用氣體：氮氣流速：75 mL/min。

空氣流速：100 mL/min。

2.8.2. ECD檢出品檢測之農藥名稱(25種)：

托福松、四氯異苯晴、免克寧、三泰芬、大克蟎、安殺番、撲滅寧、蟎離丹、蓋普丹、佈飛松、畢芬寧、依普同、芬普寧、四氯丹、賽洛寧、必芬松、百滅寧、賽扶寧、護賽寧、賽滅寧、亞滅寧、福化利、芬化利、益化利、第滅寧。

檢出器：ECD。

層析管：DB-608毛細管，內徑0.53 mm × 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：250°C，8 min。

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：60 mL/min。

2.9. 高效液相層析測定條件：

螢光檢出器檢測之農藥名稱(12種)：

得滅克代謝物(aldicarb sulfoxide)、得滅克代謝物(aldicarb sulfone)、納乃得、加保扶代謝物(3-OH carbofuran)、得滅克、加保扶代謝物(3-keto carbofuran)、治滅蝨、加保扶、硫敵克、加保利、滅必蝨、滅賜克。

移動相溶液：依 2.4.1.節所調製之溶液。

移動相溶液流速：1.5 mL/min。

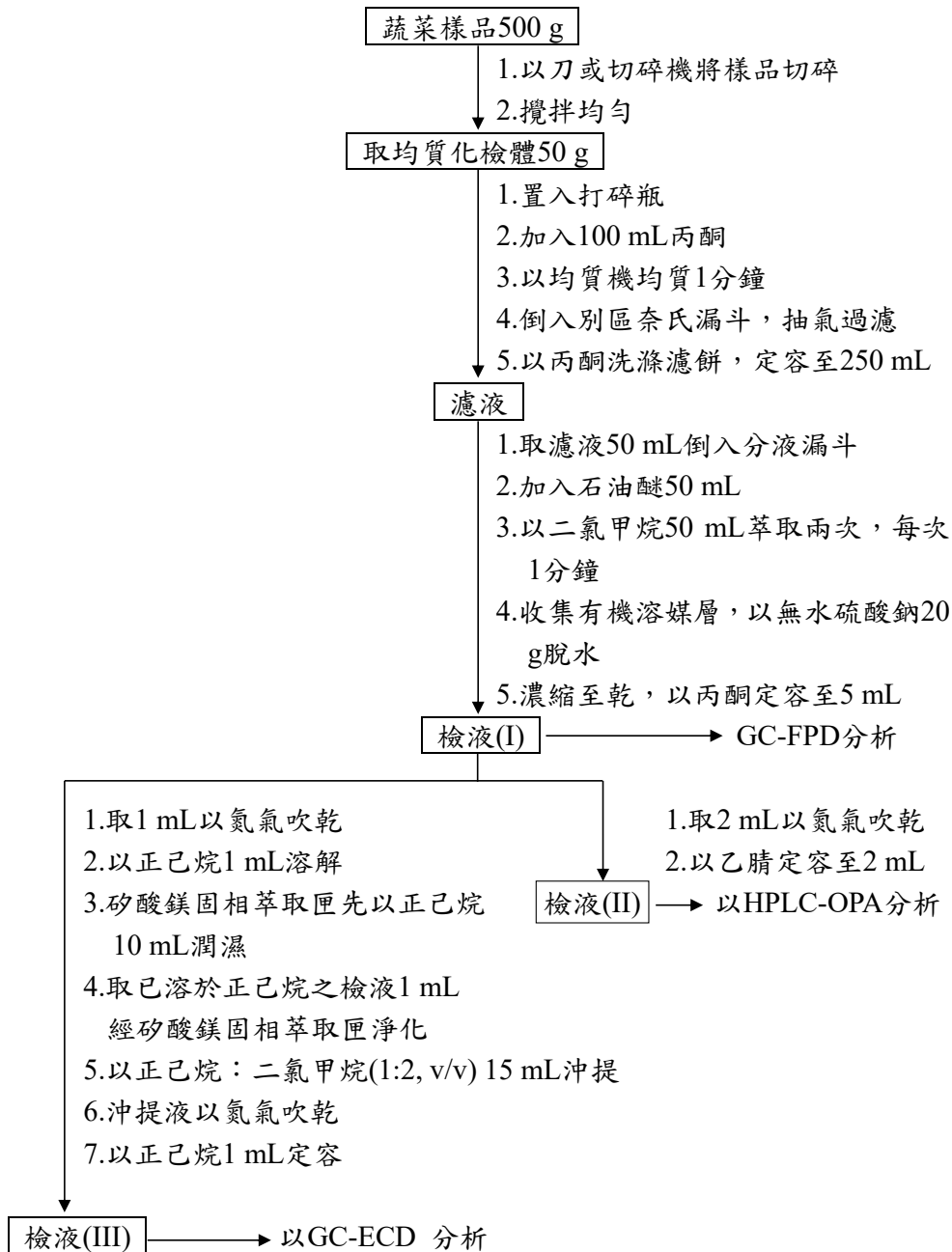
氫氧化鈉溶液流速：0.4 mL/min。

鄰苯二甲醛溶液流速：0.4 mL。

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。

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	0.03	Mephosfolan	美福松	0.03
Bromophos	溴磷松	0.03	Methamidophos	達馬松	0.02
Carbophenothion	加芬松	0.03	Methidthion	滅大松	0.03
Chlorpyrifos	陶斯松	0.03	Methyl parathion	甲基巴 拉松	0.03
Cyanofenphos	施力松	0.03	Mevinphos	美文松	0.03
Demeton-S- methyl	滅賜松	0.03	Monocrotophos	亞素靈	0.03
Diazinon	大利松	0.03	Ethyl parathion	巴拉松	0.03
Dimethoate	大滅松	0.03	Phenthoate	賽達松	0.03
Disulfoton	二硫松	0.03	Phorate	福瑞松	0.03
Dyfoxon	大福松 代謝產 物	0.03	Phosalone	裕必松	0.05
EPN	一品松	0.03	Phosmet	益滅松	0.03
Ethion	愛殺松	0.03	Pirimiphos methyl	亞特松	0.03
Ethoprophos	普伏松	0.03	Prothiophos	普硫松	0.03
Fenitrothion	撲滅松	0.03	Pyraclufos	白克松	0.1
Fenthion	芬殺松	0.03	Quinalphos	拜裕松	0.03
Fonofos	大福松	0.03	Tokuoxon	普硫松 代謝物	0.03
Isoxathion	加福松	0.03	Triazophos	三落松	0.03
Malathion	馬拉松	0.03			

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	0.2	Fenpropathrin	芬普寧	0.1
Bifenthrin	畢芬寧	0.1	Fenvalerate	芬化利	0.2
Captafol	四氣丹	0.03	Flucythrinate	護賽寧	0.2
Captan	蓋普丹	0.05	Fluvalinate	福化利	0.2
Chinomethionat	蟎離丹	0.03	Iprodione	依普同	0.1
Chlorothalonil	四氣異 苯晴	0.03	Permethrin	百滅寧	0.2
Cyfluthrin	賽扶寧	0.2	Procymidone	撲滅寧	0.05
Cyhalothrin	賽洛寧	0.05	Profenofos	佈飛松	0.05
Cypermethrin	賽滅寧	0.2	Pyridaphenthion	必芬松	0.2
Deltamethrin	第滅寧	0.1	Terbufos	托福松	0.2
Dicofol	大克蟎	0.1	Triadimefon	三泰芬	0.03
Endosulfan	安殺番	0.05	Vinclozolin	免克寧	0.05
Esfenvalerate	益化利	0.1			
HPLC-OPA					
3-Ketocarbofuran	加保扶 代謝產物	0.2	Carbofuran	加保扶	0.1
3-OH carbofuran	加保扶 代謝產物	0.1	Isoprocarb (MIPC)	滅必蝨	0.1
Aldicarb	得滅克	0.1	Methiocarb	滅賜克	0.1
Aldicarb sulfone	得滅克 代謝產物	0.1	Methomyl	納乃得	0.1
Aldicarb sulfoxide	得滅克 代謝產物	0.2	Metolcarb	治滅蝨	0.1
Carbaryl	加保利	0.1	Thiodicarb	硫敵克	0.1