

食品中殘留農藥檢驗方法—殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽劑之檢驗（三）

Method of Test for Pesticide Residues in Foods— Test of Dithiocarbamates—Fungicide (3)

- 適用範圍：本檢驗方法適用於小葉菜類、根菜類及莧菜類等作物中二硫代胺基甲酸鹽劑之檢驗。
- 檢驗方法：高效液相層析法 (high performance liquid chromatography, HPLC)

2.1. 裝置：

2.1.1. 高效液相層析儀：

2.1.1.1. 檢出器：紫外光檢出器 (UV detector)。

2.1.1.2. 層析管：YMC-pack ODS-AM, 5 μm, 內徑 4.6 mm × 25 cm, 或同級品。

2.1.2. 減壓濃縮裝置 (Rotary evaporator)。

2.1.3. 振盪器 (Shaker)。

2.1.4. 磁石攪拌器 (Magnetic stirrer)。

2.2. 試藥

鹽酸、乙二胺四乙酸二鈉 (ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)、L-半胱氨酸鹽酸鹽 (L-cysteine hydrochloride)、氫氧化鈉、氯化鈉、無水硫酸鈉、四丁基硫酸氫銨 (tetrabutylammonium hydrogen sulfate)、甲基碘 (methyl iodide)、二氯甲烷、正己烷、甲醇、乙腈及 1,2-丙二醇 (1,2-propanediol) 均採用化學試藥特級。富爾邦 (ferbam)、得恩地 (thiram)、鋅乃浦 (zineb)、錳乃浦 (maneb)、鋅錳乃浦 (mancozeb) 及甲基鋅乃浦 (propineb) 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：100 mL。

2.3.5. 玻璃棉濾紙：11 cm。

2.3.6. 三角瓶：300 mL，磨口覆蓋。

2.3.7. 助濾劑：hyflo super-cel，或同級品。

2.3.8. 濾膜：孔徑 0.45 μm, nylon 材質。

2.4. 移動相溶液之調製：

去離子水：乙腈：甲醇以 60:25:15 (v/v/v) 之比例混勻後，以濾膜過濾，取濾液作為移動相溶液。

2.5. 試劑之調製：

2.5.1. L-半胱胺酸-EDTA 緩衝溶液：

稱取 L-半胱胺酸鹽酸鹽 25 g 及 EDTA-2Na 25 g 以去離子水 400 mL 溶解，再以 12N 氢氧化鈉溶液調整 pH 值至 9.6（臨用時調製）。

2.5.2. 0.45N 氢氧化鈉溶液：

稱取 氢氧化鈉 18 g 以去離子水溶解使成 1000 mL。

2.5.3. 0.25M EDTA 之 0.45N 氢氧化鈉溶液：

稱取 EDTA-2Na 118.5 g 以 0.45N 氢氧化鈉溶液溶解使成 1000 mL。

2.5.4. 0.41M 四丁基硫酸氫銨溶液：

稱取四丁基硫酸氫銨 70.5 g 以去離子水溶解使成 500 mL。

2.5.5. 2M 鹽酸溶液：

量取鹽酸 166.7 mL 加入去離子水使成 1000 mL。

2.5.6. 0.05 M 甲基碘溶液：

稱取甲基碘 7.1 g 以二氯甲烷：正己烷 (1:1, v/v) 溶液溶解使成 1000 mL（臨用時調製）。

2.5.7. 20% 1,2-丙二醇之二氯甲烷溶液：

量取 1,2-丙二醇 100 mL 加入二氯甲烷使成 500 mL。

2.6. 衍生化標準溶液之配製：

2.6.1. 標準原液之配製

取富爾邦、鋅乃浦、錳乃浦、鋅錳乃浦及甲基鋅乃浦對照用標準品各約 10 mg (換算純度)，精確稱定，分別以 L-半胱胺酸-EDTA 緩衝溶液溶解並定容至 50 mL，得恩地以乙腈溶解並定容至 50 mL，供作標準原液。

註：對照用標準品分為三個組：(1) 二甲基二硫代胺基甲酸鹽 (dimethyldithiocarbamate)：富爾邦、得恩地，(2) 乙烯二 (二硫代胺基甲酸鹽) (ethylenebis-dithiocarbamates)：鋅錳乃浦、鋅乃浦、錳乃浦，(3) 丙烯二 (二硫代胺基甲酸鹽) (propylenebis-dithiocarbamates)：甲基鋅乃浦。每組以一種標準品代表。

2.6.2. 衍生化反應：

取 2.6.1 節標準原液以各溶劑稀釋至 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，再各取 1 mL，分別置於三角瓶中，加入 L-半胱胺酸鹽酸鹽 0.5 g 及 0.25M EDTA 之 0.45N 氢氧化鈉溶液 80 mL，混合均勻。加入氯化鈉 10 g，振搖溶解，再加 0.41M 四丁基硫酸氫銨溶液 5 mL 及 2M 鹽酸溶液 4 mL，混合均勻，調整 pH 值於 6.5 至 8.5 之間。移入分液漏斗中，加入 0.05M 甲基碘溶液 30 mL，

振盪 5 分鐘，收集有機層，水層再加入 0.05M 甲基碘溶液 10 mL，振盪 5 分鐘。合併有機層於濃縮瓶，靜置 30 分鐘。加入 20% 1,2-丙二醇之二氯甲烷溶液 5 mL，混合均勻，於 30°C 以下減壓濃縮至無溶劑，以甲醇溶解並定容至 5 mL，再分別以甲醇稀釋為 0.05 ~ 1.0 µg/mL，經濾膜過濾，供作衍生化標準溶液。

2.7. 檢液之調製：

取切碎之檢體約 20 g，精確稱定，置於三角瓶中，加入半胱氨酸鹽酸鹽 0.5 g 及 0.25M EDTA 之 0.45N 氫氧化鈉溶液 80 mL，蓋上蓋子振盪 15 分鐘後，倒入上鋪助濾劑 5 g 附有玻璃棉濾紙之布赫納漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶，以去離子水 10 mL 洗滌殘渣，合併濾液。加入氯化鈉 10 g，振搖溶解，以下依 2.6.2 節進行衍生化反應，再以甲醇溶解並定容至 5 mL，經濾膜過濾，供作檢液。

註：二硫代胺基甲酸鹽劑不安定易分解，前處理時，檢體應以菜刀切碎取代攪拌均質。

2.8. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及衍生化標準溶液各 20 µL，分別注入液相層析儀中，參照下列條件進行液相層析分析，就檢液與衍生化標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中每組二硫代胺基甲酸鹽劑之含量 (ppm)。

$$\text{檢體中每組二硫代胺基甲酸鹽劑之含量 (ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由每組二硫代胺基甲酸鹽劑標準曲線求得檢液中各組之濃度 (µg/mL)

V：檢體最後經定容之體積 (mL)

M：取樣分析檢體之重量 (g)

液相層析測定條件：

紫外光檢出器：272 nm

層析管：YMC-pack ODS-AM，5 µm，內徑 4.6 mm × 25 cm

移動相：依 2.4 節所調製之溶液

移動相流速：1.0 mL/min

備註：1. 本檢驗方法每組二硫代胺基甲酸鹽劑之最低檢出限量均為 0.1 ppm。

2. 食品中若有影響檢驗結果之物質，應自行探討。