

食品中殘留農藥—— 燻蒸劑溴化甲烷之檢驗

林育如 曾素香

溴化甲烷 (methyl bromide, bromomethane)，是一種毒性相當高之氣體，應用於食品原物料之海運或貯藏期間之燻蒸⁽¹⁾，殺蟲及殺菌效果良好。1932 年法人 Le Goupil 首度用於蟲媒防治。溴化甲烷之分子式為 CH_3Br ，分子量為 94.94，常溫常壓下為無色氣體（沸點為 3.56°C ），於水之溶解度為 13.4 g/L (25°C)，易溶於一般有機溶劑，如低分子醇類、醚類及酯類等。溴化甲烷為一種甲基化助劑 (methylating agent)，可令酵素或蛋白質硫氫鍵甲基化，使蛋白質與酵素失去功能而令細胞壞死，對人畜之毒性極強，空氣中溴化甲烷濃度為 12850 ppm 下，大白鼠在 6 分鐘內死亡，人類之立即生命健康危害 (Immediately Dangerous to Life and Health, IDLH) 濃度為 2000 ppm ，中毒時對中樞神經、肺、腎臟及皮膚都有損傷。原行政院衛生署公告溴化甲烷可作為燻蒸劑使用於米類，殘留容許量為 1 ppm ，但鑑於其高毒性，業已於九十二年四月一日公告禁用溴化甲烷，禁止販賣與使用於農業用途。由於溴化甲烷原公告可使用於米類作物，而米又為我國人之主食，市面上是否流通有殘留溴化甲烷之米，成為值得觀注之課題。溴化甲烷室溫下為氣體，施用於檢體後極易揮散，故分析時必須相當小心而仔細。檢體中溴化甲烷殘留量之檢測，早期學者以測定溴含量代表溴化甲烷、二溴乙烷 (ethylene dibromide) 及 1,2-dibromo-3-chloropropane 等含溴燻蒸劑之殘留量，後來則開發以氣相層析儀附電子捕獲檢測器 (gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)^(1,3)、HECD (Hall electrolytic conductivity detector)^(1,2) 或質譜檢測器⁽³⁾ 進行偵測。檢體前處理之萃取部分，可採均質萃取^(1,2) 或採不均質、浸漬方式萃取。進樣方式可採液體進樣或頂空進樣^(1,3)，液體進樣之基質干擾大，檢體前處理較複雜，頂空進樣則非常快速而簡便。本研究建立頂空進樣之 GC-ECD 法。茲就研究成果，整理如下：

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於米類等穀物中溴化甲烷 (methyl bromide) 之檢驗。
2. 檢驗方法：氣相層析法 (gas chromatography, GC)。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析儀：
 - 2.1.1.1. 檢出器：電子捕獲檢出器 (electron capture detector, ECD)。
 - 2.1.1.2. 層析管：GS-Q 毛細管，內徑 $0.53 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ ，或同級品。
 - 2.1.2. 往復式振盪循環水槽 (Reciprocal shaking bath)：振盪速度可達 150 rpm 。
 - 2.2. 試藥：溴化甲烷對照用標準品 ($200 \text{ }\mu\text{g/mL}$ ，溶於甲醇中)。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 樣品瓶： 20 mL ，中孔螺旋蓋附鐵氟龍/矽膠 (teflon/silicone) 雙層墊片。

2.3.2. 氣針：2.5 mL，針頭為 KF726 (Hamilton)或同級品。

2.4. 標準溶液之配製：

精確量取對照用標準品，以水稀釋至 1.0~10.0 µg/mL，供作標準溶液，使用時配製。

2.5. 檢體之製備：

取檢體約 4 g，精確稱定，置於樣品瓶中，加入水 10 mL，立刻將瓶蓋旋緊，置於 45°C 水浴，以 150 rpm 振搖 15 分鐘，靜置 90 分鐘。

2.6. 檢量線之製作：

取空白檢體 4 g 置於樣品瓶中，加入水 9 mL 及標準溶液 1 mL，按照 2.5 節檢體之製備同樣操作。以氣針精確抽取上部空間氣體 0.5 mL，分別注入氣相層析儀中，參照下列條件進行氣相層析，就波峰面積與對應之溴化甲烷含量 (µg) 製作檢量線。

氣相層析測定條件：

層析管溫度：初溫：100°C，3 min

升溫速率：10°C/min

中溫：150°C

升溫速率：30°C/min

終溫：220°C，1 min

檢出器溫度：300°C

注入器溫度：250°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

2.7. 鑑別試驗及含量測定：

以氣針精確抽取檢體及添加分析檢體之上部空間氣體各 0.5 mL (註)，分別注入氣相層析儀中，參照 2.6 節層析條件進行氣相層析，就檢體與添加分析檢體所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依檢量線求出檢體中溴化甲烷之含量(ppm)：

$$\text{檢體中溴化甲烷含量(ppm)} = \frac{C}{M}$$

C：由檢量線求得樣品瓶中溴化甲烷之含量 (µg)

M：取樣分析檢體之重量 (g)

註：每一樣品瓶僅供抽取分析一次。

附註：

1. 為減少溴化甲烷之揮散，樣品瓶及水於使用前均應置於 4°C 冷藏庫預冷 1 小時。
2. 本檢驗方法之最低檢出限量為 0.05 ppm。
3. 食品中若有影響檢驗結果之物質，應自行探討。
4. 以本方法檢出農藥時，應以 GC/MS 確認。

參考文獻：

1. Daft, J. L. 1993. Methyl bromide determination in selected foods by headspace technique. J. AOAC Int. 76 (5): 1083-1091.

2. Daft, J. L. 1988. Rapid determination of fumigant and industrial chemical residues in food. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71 (4): 748-760.
3. Quaglia, M. G., Bossu, E., Melchiorre, P., Maggio, A., Milana, M. R. and Lopez, A. 1990. Determination of methyl bromide traces in some food products by HS-GC/MS. Farmaco. 45 (6 Suppl): 783-790.

藥物食品檢驗局 十一月份大事記

- 11 月 1 日 發布「小型注射液產品之發熱性物質檢驗品質調查結果」。
- 11 月 4 日 組長鄒玫君、科長陳玉盆赴美國，參加「2005 年美國藥劑學家協會年會」。
- 11 月 8 日 舉辦「94 年度國內實驗室操作人體細胞組織優良操作規範 (GTP)查核作業」說明會。
- 11 月 10 日 台北國際醫療器材、藥品暨生技展，以基因改造食品檢驗研究，食品中毒原因菌之檢驗研究及食品中動物性成分之檢驗研究三主題參展。
- 11 月 14 日 邀請美奧瑞岡州立大會食品科學系蘇意誠博士蒞局，專題演講「Detection of *Vibrio parahaemolyticus* with a chromogenic medium」。
- 11 月 18 日 邀請美國加州環保局 Nu-may Ruby Reed 博士蒞局，專題演講「食品安全之風險評估」。
- 邀請長庚大學施信如教授蒞局，專題演講「Genetic variation of influenza virus and its potential applications for diagnosis and vaccine development」。
- 發布「94 年度抗生素製劑品質調查結果品質調查結果」。
- 11 月 21 日 馬拉威醫學院院長蒞臨參訪。
- 11 月 24 日 召開食品攙偽管理與檢驗說明會。
- 11 月 27 日 技正楊若英赴日，參訪日本北里藥廠有關禽流感疫苗製造。
- 11 月 28 日 舉辦新進非主管人員教育訓練。