

農產品中有機磷劑農藥美文松、二硫松 及馬拉松殘留量檢驗方法之探討

張美惠 蔡文琦 鄭秋真

第四組

摘要

為配合衛生署77年4月公告農藥殘留容許量標準,本研究參照國內外文獻資料,進行有機磷劑農藥美文松、二硫松、馬拉松於農產品中殘留量檢驗方法之建立與探討。

美文松利用丙酮萃取,經活性炭淨化,再以三氯甲烷抽取,以氣相層析儀附火焰光度檢出器測之;結果於特作類、根菜類添加2.5、5.0及7.5 μg ,回收率為83.0%~95.1%;於瓜菜類、包葉菜類、小葉菜類、果菜類添加12.5、25及37.5 μg ,回收率為84.2%~107.4%,最低檢出量為0.015ppm。二硫松利用乙腈萃取,再以二氯甲烷進行抽取,經氧化鋁淨化,以正己烷沖提後,以氣相層析儀附火焰光度檢出器測之;結果於米類、乾豆類、包葉菜類、小葉菜類及豆菜類添加2.5、5.0及7.5 μg ,回收率為84.2%~109.4%,於大漿果類添加12.5、25及37.5 μg ,回收率為97.0%~99.7%,最低檢出量為0.01ppm。馬拉松利用乙腈萃取,再以二氯甲烷進行抽取,經Sep-Pak Silica Cartridge淨化,以10%乙酸乙酯正己烷溶液沖提後,以氣相層析儀附火焰光度檢出器測之;結果於米類添加2.5、5.0及7.5 μg ,回收率為101.9%~105.5%;於大漿果類及瓜菜類添加25、50及75 μg ,回收率為85.7%~109.8%;於包葉菜類、小葉菜類、豆菜類及柑桔類添加50、100及150 μg ,回收率為84.2%~106.1%,最低檢出量為0.01ppm。

本實驗經實際添加於各類作物所得回收率、再現性及最低偵測極限之結果良好得知,以上之三種檢驗方法均各別適用於美文松、二硫松及馬拉松其已公告容許量標準之各類作物。

鍵語：美文松、二硫松、馬拉松、農藥殘留量。

前言

台灣地區位居亞熱帶,為控制疾病以達到

糧食作物增產的目的,廣泛地施用農藥,目前登記的農藥種類已達400多種,若農藥施用方法不正確,勢必導致作物之高殘留量的農藥,且經由

每天攝食而危害消費者的健康。行政院衛生署早在民國65年業已公告『殘留農藥安全容許量標準』，包括13種農藥於蔬菜水果之容許量，此公告沿用了十年，為配合農藥之實際使用現況，於民國75年開始增修訂容許量標準，至77年4月業已公告127種農藥於18類作物之殘留容許量標準；為配合此標準，並發揮檢驗與取締的功能，制定殘留農藥標準檢驗方法為相當重要的工作。

目前農藥的使用以有機磷劑為最多，農藥殘留檢驗方法的制定以有機磷劑為優先，78年度計畫乃參考國內外文獻資料進行有機磷劑農藥美文松、二硫松、馬拉松殘留量檢驗方法的探討。

美文松 (Mevinphos) 又稱富賜松 (Phosdrin)，為一無色液體。可溶於水、丙酮及苯，微溶於石油醚，在中性介質中頗安定，遇鹼分解頗速，於植物體上極易滲透移行，同時亦易分解，少殘效性。美文松對哺乳動物的毒性極強，老鼠的LD₅₀為6.8mg/kg。對蔬菜的菜螟、夜盜蟲、捲葉蟲、蚜蟲和褐飛蟲，非常有效，可用於苯、桑、果樹、蔬菜的害蟲的防除¹。1972年Zweig等²指出對一般作物以乙酸乙酯抽取，再以Florisol/Celite(3:1)column淨化，以10% acetone-hexane來沖提，為一良好的回收方法。1981年Ambrus等³以丙酮抽取，再以二氯甲烷抽取，配合數種不同的淨化方法進行有機磷劑的淨化，指出美文松以silica gel column來淨化，以乙酸乙酯沖提，回收可達80%以上。1987年Frank等⁴於萵苣、胡蘿蔔、花椰菜等作物中利用乙腈/水(2/1)萃取，二氯甲烷抽取，回收在85-97%之間。

二硫松(Disulfoton)又稱為Disyston，為一特臭之無色液體，溶於極大多數有機溶劑中，在酸性介質中不易水解，而鹼性介質中極易水解。其為一劇毒的化合物，廣用於土壤處理，由根部吸收，在植物體內滲透移行，對野鼠的LD₅₀為2.5~12.5mg/kg，在很多國家是禁止使用的。為滲透性的殺蟲殺蟻劑，對吸汁性害蟲極有效¹。1971年Storherr等⁵於蘋果、紅蘿蔔、綠豆等作物中，利用乙腈抽取，二氯甲烷抽取，以活性炭(carbon : hydrated sea sorb : celite

=1:2:4)淨化，回收在105~107%。1987年Frank等⁴於蕃茄、花椰菜、洋葱等蔬菜中利用乙腈/水(2/1)萃取，二氯甲烷抽取，回收85%以上。1981年Ambrus等³於各類作物利用丙酮抽取，以氧化鋁(中性)淨化管及混和吸附劑(活性炭/氧化鎂/矽藻土=1:2:4)淨化，回收均為80%以上。

馬拉松(Malathion)又稱為Carbophos，為一無色液體，能溶於一般有機溶劑，但不溶於飽和烴溶劑，易於酸、鹼中水解，對哺乳動物的毒性微弱，LD₅₀為185~420mg/kg，對蔬果、柑桔、菸草、甘蔗等害蟲極有效，對植物之滲透移行性強，但移行後容易分解失效¹。1969年Watts等⁶於穀類利用乙酸乙酯抽取，以活性炭(carbon : hydrated sea sorb : celite=1:2:4)淨化，回收在93%~101%。1971年Storherr等⁵於蘋果、紅蘿蔔、綠豆、萵苣、草莓中，利用乙腈萃取，二氯甲烷抽取，以活性炭(同上)淨化，回收在84%~103%。1981年Carson等⁷於穀、根、葉、豆、果菜類及水果中，利用乙腈萃取，二氯甲烷進行抽取，以活性炭(carbon : hydrated magnesium oxide : celite)淨化，回收113%。1984年Adachi等³於稻穀中，利用乙腈/水(1/1)萃取，醋酸鋅去除油脂，以活性炭淨化，乙腈、水沖提，結果回收93.2%。1987年Muccio等⁸於油脂類中，利用正己烷與乙腈萃取，以GPC淨化，結果回收90~107%。

參照前述國外之文獻資料，本計畫主要分為溶劑萃取、淨化及儀器偵測三部份，分別依上述步驟進行探討，以期建立三種農藥在作物中殘留量之標準檢驗方法。

材料與方法

一、材料

(一)試驗材料：

蘿蔔、茶葉、胡瓜、高麗菜、小白菜、蕃茄、米、綠豆、敏豆、木瓜及柑橘等；依各種農藥於已公告容許量作物試驗其回收。

(二)儀器與器具：

- 1.氣相層析儀：Varian 3700 with F. P. D U. S. A. Shimadzu GC-9A with F.

農產品中有機磷劑農藥美文松、二硫松及馬拉松殘留量檢驗方法之探討

P. D. Japan

2. 振盪器：Precision Scientific Company U.S.A。

3. 均質攪拌器：Waring

4. 減壓濃縮裝置：Buchi 461, Yamato WP-15, Firstek B204, Buchi B161。

5. 層析管柱：內徑為1公分，填充8g去活化之氧化鋁

6. 矽膠過濾層析管柱：Sep-Pak Silica Cartridge

7. 塑膠瓶：PE材質

8. 別區奈氏漏斗抽氣裝置：500ml

9. 分液漏斗：200~250ml

10. 濃縮瓶：250ml

(三)標準品：

98.0% Mevinphos、99% Disulfoton及99% Malathion (來源：Dr. S. Ehrenstorfer, D-8900 Augsburg Federal Republic of Germany)

(四)試藥：

丙酮、乙腈、苯、三氯甲烷、甲醇、二氯甲烷、正己烷及乙酸乙酯，為試藥特級 (Merck或Baker)；醋酸鈉，為試藥特級 (Merck)；氯化鈉、活性炭、氧化鎂、鹽酸，均為試藥級 (Wako)；矽藻土，為試藥級 (Kanto)；氧化鋁 (中性, ICN BIONEDICALS)。

(五)試液之調製：

1. 標準溶液之調製

A. 精確稱取美文松標準品102.0mg，溶於丙酮使成100ml，再以丙酮稀釋至0.25、0.5、0.75、1.25、2.5及3.75ppm，供作標準溶液。

B. 精確稱取二硫松101.0mg，溶於乙酸乙酯定量為100ml；再以乙酸乙酯稀釋至0.25、0.5、0.75、1.25、2.5及3.75ppm，供作標準溶液。

C. 精確稱取馬拉松101.0mg，溶於乙酸乙酯定量為100ml；再以乙酸乙酯稀釋至0.25、0.5、0.75、2.5、5.0、7.5、10及15ppm供作標準溶液。

2. 緩衝溶液 (pH4.5) 之調製：8.2g醋酸鈉加蒸餾水至1L，以37%鹽酸調pH值至4.5。

3. 沖提液之調製：乙腈：苯=1：1(v/v)

(六)吸附劑之配製

1. 活性炭：氧化鎂：矽藻土=1：2：4(w/w/w) 配製前活性炭先以200g活性炭加500ml鹽酸，攪拌煮沸1小時後，再加500ml的水，再攪拌煮沸30分鐘，以水洗至中性，置於130℃烘箱中備用。氧化鎂則加水調製成泥漿狀，於蒸氣浴上加熱30分鐘，抽氣過濾，於105~130℃的烘箱中，放置過夜，磨細備用。

2. 氧化鋁：81g氧化鋁加19ml的水，密封充分振搖，放置1小時後使用。

二、方法：

(一)標準曲線之製作：

1. 吸取美文松標準溶液0.25、0.5及0.75ppm，分別注入4 μ l於氣相層析儀中測定之，且繪出其濃度對面積之曲線；並如前述之方法，繪出1.25、2.5及3.75ppm之濃度對面積之曲線。

2. 吸取二硫松之標準溶液0.25、0.5及0.75ppm，分別注入4 μ l於氣相層析儀中測定之，且繪出其濃度對面積之曲線；並如前述之方法，繪出1.25、2.5及3.75ppm之濃度對面積之曲線。

3. 吸取馬拉松之標準溶液0.25、0.5及0.75ppm，分別注入4 μ l於氣相層析儀中測定之，且繪出其濃度對面積之曲線；並如前述之方法，繪出2.5、5.0及7.5ppm與5.0、10及15ppm之濃度對面積之曲線。

(二)檢液之調製、回收試驗及回收曲線之製作：

1. 美文松：參考台灣省農業藥物毒物試驗所¹⁰及Ambrus等³發表之方法

檢體細切，以攪拌均質器攪拌均勻後，稱取50g置於塑膠瓶中，將美文松于特作類 (茶葉)，根菜類 (蘿蔔) 添加2.5、5.0及7.5 μ g；于瓜葉菜類 (胡瓜)，包葉菜類 (高菜麗菜)，小葉菜類 (小白菜)，果菜類 (蕃茄) 添加12.5、25及37.5 μ g；並各作一個空白，加入丙酮200ml，振搖10分鐘，倒入附有濾紙之別區奈氏漏斗內，抽氣過濾，再以丙酮清洗之，合併濾液，定量至250ml，取50ml置入三角燒瓶中，加入3g之活性炭/氧化鎂/矽藻土 (1：2：4)，混搖均勻後經濾紙過濾，並以乙腈/苯 (1：1) 40ml清洗之合併濾液，於40℃水浴中減壓濃縮至無溶劑。將濃縮液移入分液漏

斗，加飽和食鹽水5ml，以三氯甲烷50ml萃取一次，靜置分層，三氯甲烷層於40°C水浴中減壓濃縮至乾，精確量取甲醇2ml溶解，供作檢液，並依3.(1)或(2)之氣相層析條件偵測其回收率，並繪出其濃度對面積之曲線。

2. 二硫松：參考Frank等⁴及Ambrus等³發表之方法

A. 抽取：檢體細切，以均質攪拌器均勻後，取50g置於塑膠瓶中，將二硫松各別於米類(米)，乾豆類(綠豆)，包葉菜類(高麗菜)，小葉菜類(小白菜)，豆菜類(敏豆)添加2.5、5.0及7.5 μ g；大漿果類(木瓜)添加12.5、25及37.5 μ g；並各作一個空白，加入乙腈150ml，振搖10分鐘，倒入附有濾紙之別區奈氏漏斗抽氣過濾，再以乙腈100ml洗之，合併濾液混合均勻後，取一半量於40°C水浴中減壓濃縮至無溶劑。將濃縮液移入分液漏斗，加入飽和食鹽水10ml、水100ml，以二氯甲烷30ml萃取2次，合併之，於40°C水浴中減壓濃縮至乾，精確量取正己烷5ml溶解。

B. 淨化：取檢液2ml，通過已用正己烷10ml潤溼過之氧化鋁層析管，以正己烷30ml沖提並收集之，並於40°C水浴中減壓濃縮至乾，精確量取乙酸乙酯2ml溶解，供作檢液，進行氣相層析分析。並依3.(1)之氣相層析條件偵測其回收率，並繪出其濃度對面積之曲線。

3. 馬拉松：參考Frank等⁴、Sasaki等¹及Wood¹²發表之方法

A. 抽取：

(A) 適用於米類、木瓜、胡瓜、小白菜、高麗菜、敏豆

將馬拉松各別於米類(米)添加2.5、5.0及7.5 μ g；于大漿果類(木瓜)，瓜菜類(胡瓜)添加25、50及75 μ g；于小葉菜類(小白菜)，包葉菜類(高麗菜)，豆菜類(敏豆)；並各作一個空白，同上2.(2)A.之方法進行回收試驗。

(B) 適用於柑桔

將馬拉松於柑桔類(柑橘)添加50、100及150 μ g；並作一個空白，回收試驗方法除將飽和食鹽水10ml、水100ml改為緩衝溶液(pH4.5)100ml、氯化鈉15g，其它步驟均與2.(2)

A.同。

B.淨化：

取正己烷抽出液2ml注入經正己烷3ml潤溼之矽膠過濾析管(silica cartridge)，並以正己烷10ml洗之，再以10%乙酸乙酯之正己烷溶液10ml沖提，收集之並於40°C水浴中減壓濃縮至乾，精確量取乙酸乙酯2ml溶解，供作檢液，進行氣相層析分析，並依上3.(1)之氣相層析條件偵測其回收率，並繪出其濃度對面積之曲線。

(三)氣相層析分析：

1. 氣相層析儀：Varian 3700

層析管柱：2.5% DC-200/2.5% QF-1及10% DC-200 on Chromosorb W-HP 80/100 Mesh, 2mm ID x 2M Glass Column

檢出器：FPD-P

溫度：層析管溫度180~220°C

注入器溫度250~270°C

檢出器溫度300°C

2. 氣相層析儀：Shimadzu GC-9A

層析管柱：10% DC-200 on Chromosorb W-HP, 80/100 Mesh, 3.2mm ID x 3M Glass Column

檢出器：FPD-P

溫度：層析管溫度230°C

注入器溫度300°C

檢出器溫度300°C

(四)鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液注入氣相層析儀中，參照3.條件進行氣相層析，並另取標準液各4 μ l按上述2.方法作成檢量線，就檢液所得波峰之滯留時間與標準溶液比較鑑別之。求出檢體中美文松、二硫松及馬拉松之含量(ppm)：

$$(1) \text{美文松之含量(ppm)} = \frac{5.m.L}{M.v}$$

$$(2) \text{二硫松之含量(ppm)} = \frac{2.m.V}{M.v}$$

$$(3) \text{馬拉松之含量(ppm)} = \frac{2.m.V}{M.v}$$

農產品中有機磷劑農藥美文松、二硫松及馬拉松殘留量檢驗方法之探討

m：由檢量線或波峰面積求得注入氣相層析儀美文松之含量(ng)

L：檢體經抽取淨化後甲醇定量體積(ml)

V：檢體經抽取後淨化前之正己烷定量體積(ml)

M：取樣分析檢體之重量(g)

v：注入儀器檢液之體積(μ l)

結果與討論

本計畫參考國內外文獻資料建立美文松、二硫松、馬拉松等農藥於各類作物之殘留標準檢驗方法，以配合公告之『殘留農藥安全容許量標準』(見表一、二及三)：其中美文松於特作類之安全容許量為0.1ppm，根菜類、瓜菜類、包葉菜類、小葉菜類、果菜類之安全容許量為0.2ppm；二硫松於米類、乾豆類、包葉菜類、小葉菜類、豆菜類之安全容許量為0.1ppm，大漿果類之安全容許量為0.5ppm；馬拉松於米類之安全容許量為0.1ppm，瓜菜類、大漿果類之安全容許量為1.0ppm，小葉菜類、包葉菜類、豆菜類、柑桔類之安全容許量為2.0ppm。本計畫添加美文松、二硫松、馬拉松於上述已公告之作物，進行其三重覆之回收率、再現性及最低偵測極限之測試。

一、美文松殘留量檢驗方法之探討

美文松各添加2.5、5.0及7.5 μ g于特作類(茶葉)、根菜類(蘿蔔)及12.5、25及37.5 μ g于瓜菜類(胡瓜)、包葉菜類(高麗菜)、小葉菜類(小白菜)、果菜類(蕃茄)中進行回收試驗，其于各類農作物之平均回收率見表一。

由表一顯示：美文松于特作類之平均回收率為83.0%~95.1%之間，而其標準曲線與回收曲線之相關係數分別為1.0000、0.9947。于根菜類之平均回收率為83.0%~90.9%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9995、0.9996。于瓜菜類之平均回收率為88.3%~89.7%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9921、0.9998。于包葉菜類之平均回收率為93.3%~107.4%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9992、0.9930。于小葉菜類之平均回收率為88.4%~93.8%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為

0.9959、0.9999。于果菜類之平均回收率為84.2%~91.6%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9986、0.9994。由以上結果可見美文松在各類檢體中之平均回收率皆在80%以上(84.2%~107.4%)，且標準曲線與回收曲線之相關係數皆在0.99以上，顯示其相關性相當良好。

在建立美文松檢驗方法時，主要針對其萃取部份與淨化部份作探討。在萃取部份曾以兩種不同溶媒，丙酮及乙腈/水(2:1)來抽取⁴，所得之回收率分別為102.9%及96.3%，其並無明顯差異存在，故選用丙酮作為萃取溶媒。而在淨化部份則較為麻煩，因美文松為一較極性之有機磷劑，在淨化過程中常不易與色素等雜質分開。在進行此實驗時，曾以Silca¹¹及Florisil¹³之Sep-Pack Cartridge來進行，但皆無法去除色素，故不採用此法。也曾以活性炭(未經酸處理)來作為吸附劑，但所得之回收率不佳(<50%)，且每次回收結果變動很大。另以活性炭：氧化鎂=1:2(未經處理者)來作為吸附劑，其結果亦不佳。而以活性炭/氧化鎂/矽藻土(1:2:4)來作為吸附劑時³，其回收率在各種檢體中皆可達80%以上，且其最低偵測極限為0.015ppm(特作類0.04ppm)，遠低於安全容許量，故採用此法。而本檢驗方法適用於業已公告容許量標準之六種作物，並經由各類作物之回收率試驗所得到之回收率、再現性及最低偵測極限，均可證明此方法為一理想之方法。

二、二硫松殘留量檢驗方法之探討

二硫松各添加2.5、5.0及7.5 μ g于米類(米)、乾豆類(綠豆)、包葉菜類(高麗菜)、小葉菜類(小白菜)、豆菜類(敏豆)及12.5、25及37.5 μ g于大漿果類(木瓜)中進行回收試驗，其于各類農作物之平均回收率見表一。

由表一顯示：二硫松于米類之平均回收率為104.2%~106.1%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9912、0.9944。于乾豆類之平均回收率為100.0%~109.4%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9986、0.9990。于包葉菜類之平均回收率為94.5%~102.6%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9985、0.9996。于小葉菜類之平

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

表一 美文松、二硫松及馬拉松于各類農作物^a之添加濃度與平均回收率^b

| 農作物 類別 | 美文松 | | 二硫松 | | 馬拉松 | |
|-----------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | 添加 濃度 (ppm) | 平均 回收率 (%) | 添加 濃度 (ppm) | 平均 回收率 (%) | 添加 濃度 (ppm) | 平均 回收率 (%) |
| 茶葉 | 0.125 | 92.2 | | | | |
| | 0.25 | 94.3 | | | | |
| | 0.375 | 95.1 | | | | |
| 米 | | | 0.05 | 106.1 | 0.05 | 103.0 |
| | | | 0.1 | 104.4 | 0.1 | 105.5 |
| | | | 0.15 | 104.2 | 0.15 | 101.9 |
| 綠豆 | | | 0.05 | 109.4 | | |
| | | | 0.1 | 103.6 | | |
| | | | 0.15 | 100.0 | | |
| 蘿蔔 | 0.05 | 83.0 | | | | |
| | 0.1 | 90.2 | | | | |
| | 0.15 | 90.9 | | | | |
| 胡瓜 | 0.25 | 89.7 | | | 0.5 | 85.7 |
| | 0.5 | 88.3 | | | 1.0 | 106.8 |
| | 0.75 | 89.4 | | | 1.5 | 109.8 |
| 高麗菜 | 0.25 | 107.4 | 0.05 | 102.6 | 1.0 | 90.5 |
| | 0.5 | 93.3 | 0.1 | 97.0 | 2.0 | 90.8 |
| | 0.75 | 105.3 | 0.15 | 94.5 | 3.0 | 100.9 |
| 小白菜 | 0.25 | 88.4 | 0.05 | 90.1 | 1.0 | 100.4 |
| | 0.5 | 93.8 | 0.1 | 108.5 | 2.0 | 99.9 |
| | 0.75 | 92.3 | 0.15 | 84.2 | 3.0 | 97.5 |
| 敏豆 | | | 0.05 | 95.9 | 1.0 | 89.0 |
| | | | 0.1 | 85.8 | 2.0 | 92.1 |
| | | | 0.15 | 100.5 | 3.0 | 101.9 |
| 蕃茄 | 0.25 | 84.2 | | | | |
| | 0.5 | 88.4 | | | | |
| | 0.75 | 91.6 | | | | |
| 木瓜 | | | 0.25 | 109.4 | 0.5 | 91.4 |
| | | | 0.5 | 103.6 | 1.0 | 102.4 |
| | | | 0.75 | 100.0 | 1.5 | 108.2 |
| 柑橘 | | | | | 1.0 | 106.1 |
| | | | | | 2.0 | 88.6 |
| | | | | | 3.0 | 84.2 |

註：a.檢體重量除茶葉為20g以外，其他均為50g。

b.回收率分別為3次重覆之平均值。

均回收率為84.2%~108.5%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9870、0.9614。于豆菜類之平均回收率為85.8%~100.5%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9938、0.9866。于大漿果類之平均回收率為97.0%~99.7%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9999、0.9960。由以上結果可

見二硫松在各類檢體中之平均回收率皆在80%以上(84.2%~109.4%)，且標準曲線與回收曲線之相關係數皆在0.96以上，顯示其相關性相當良好。

在建立二硫松檢驗方法時，曾針對其萃取部份與淨化方面作各別討論；在萃取部份曾比較石油醚與二氯甲烷之抽取效率⁵，結果回收分

農產品中有機磷劑農藥美文松、二硫松及馬拉松殘留量檢驗方法之探討

別為43.5%、96.3%，此乃因大部份之有機磷劑都是極性的，故易溶於較極性的二氯甲烷，作有效之萃取。並探討未加⁵與加飽和食鹽水⁴之比較，結果未加飽和食鹽水之回收較差57.2%；而加飽和食鹽水量之大小(10~25ml)並無差異92.0%~96.3%，結果決定採用二氯甲烷於食鹽水中進行抽取。至於淨化部份曾利用Sep-Pak Cartridge淨化，但很遺憾回收均不好，其中包括 Florisil Cartridge¹³先後以6%與15%乙醚/正己烷之混合液沖提、Silica cartridge¹¹以10%乙酸乙酯/正己烷之混合液沖提以及Carbon Cartridge以苯/乙酸乙酯=1/1¹⁰之混合液沖提，結果回收率依序為27.3%、48.3%及18.3%；而利用Florisil填充管柱淨化，以乙醚/石油醚=15/85¹⁴之混合液沖提，結果回收亦不好(0%)，以上之方法，若針對沖提液之極性加以探討，將可使回收率增高。改用中性氧化鋁淨化時³，以正己烷沖提，回收率為103.7%；而利用鹼性氧化鋁淨化³，以正己烷/乙醚=2/1之混合液沖提，回收亦不錯(98.6%)，為方便起見，故採用氧化鋁(中性)進行淨化，而其最低偵測極限為0.01ppm，遠低於安全容許量。本檢驗方法適用於業已公告容許量標準之六種作物，並經由各類作物之回收率試驗所得到之回收率、再現性及最低偵測極限，均可證明此方法為一理想之方法。

三、馬拉松殘留量檢驗方法之探討

馬拉松各添加2.5、5.0及7.5 μg 于米類，25、50及75 μg 于大漿果類(木瓜)、瓜菜類(胡瓜)及50、100及150 μg 于小葉菜類(小白菜)、包葉菜類(高麗菜)、豆菜類(敏豆)、柑桔類(柑橘)中進行回收試驗，其于各類農作物之平均回收率見表一。

由表一顯示：馬拉松于米類之平均回收率為101.9%~105.5%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9999、0.9984。于大漿果類之平均回收率為91.4%~108.2%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9994、0.9993。于瓜菜類之平均回收率為85.7%~109.8%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9946、1.0000。于小葉菜類之平均回收率為97.5%~100.4%之間，標準曲線與

回收曲線之相關係數分別為0.9916、0.9948。于包葉菜類之平均回收率為90.5%~100.9%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9985、0.9996。于豆菜類之平均回收率為89.0%~101.9%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9994、0.9965。于柑桔類之平均回收率為84.2%~106.1%之間，標準曲線與回收曲線之相關係數分別為0.9985、0.9987。由以上結果可見馬拉松在各類檢體中之平均回收率皆在80%以上(84.2%~109.8%)，且標準曲線與回收曲線之相關係數皆在0.99以上，顯示其相關性相當良好。

在建立馬拉松檢驗方法時，曾針對其萃取與淨化方面作各別討論；在萃取部份曾比較石油醚與二氯甲烷之抽取效率⁵，結果回收分別為88.9%、107.5%，由此可見馬拉松以石油醚或二氯甲烷抽取其效果差異並不大，均在容許範圍以內(80%以上)，但因馬拉松屬於極性的有機磷劑，並由回收結果得知，於二氯甲烷中較有利於馬拉松之抽取。且於加⁴與未加⁵飽和食鹽水中進行抽取之比較，其結果回收率依序為107.5%、66.8%，故採用以二氯甲烷於食鹽水中進行抽取；但若檢體較為酸性(如柑橘)，則以pH4.5之緩衝溶液的食鹽水取代單純之食鹽水，使溶液保持在pH4.0-4.5之間進行抽取，否則會因檢體之酸性不等，而造成回收率之不穩；本研究曾探討溶液之酸鹼度對抽取效率之影響¹²，結果於0.1N之鹽酸水溶液與pH4.5之緩衝溶液中分別進行抽取，其回收率依序為50.5%、97.4%，即表示雖大部份農藥於酸性溶液中較易抽取，但若溶液過於酸性則亦會影響其抽取之效率。而淨化部份曾利用Florisil填充管柱，以乙醚/石油醚=15/85¹⁴之混合液沖提，結果回收不好(49.3%)且費時；所以改用Sep-Pak Cartridge淨化，但曾作Florisil Cartridge¹³先後以6%、15%乙醚/正己烷之混合液沖提及苯/二氯甲烷=1/1之混合液沖提之比較，結果發現回收均不好，依序為4.4%、3.2%；而Silica Cartridge¹¹以10%乙酸乙酯/正己烷之混合液沖提，結果回收率為113.2%，故採用Silica Cartridge淨化，而其最低偵測極限為0.01ppm，遠低於安全容許量。本檢驗方法適用於業已公告容許量標準之七種作

物，並經由各類作物之回收率試驗所得到之回收率、再現性及最低偵測極限，均可證明此方法為一理想之方法。

參考文獻

1. 徐聖煦編著. 農藥化學(民國74年增訂版).p.701-703、826-828、798-801.正中書局.台北.
2. Zweig, G. and Sherma, J. 1972. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Vol. VI. Academic Press. New York.
3. Ambrus, A., Lantos, J., Visi, E., Csatos, I. and Sarvari, L. 1981. General Method for Determination of Pesticide Residues in samples of Plant Origin, Soil and Water. J. Assoc. Off. anal. Chem. 64(3) : 733-768.
4. Frank, R., Braun, H. and Ripley, B. 1987. Residues of Insecticides, Fungicides, and Herbicides on Ontario-Grown Vegetables, 1980-1985. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70(6) : 1081-1086.
5. Storherr, R.W., Ott, P. and Watts, R.R. 1971. Journal of The A.O.A.C. 54(3) : 513-516.
6. Watts, R. R., Storherr, R. W., Pardue, J. R. and Osgood, T. 1969. Journal of The A. O. A. C. 52(3) : 522-526.
7. Carson, L. J. 1981. Modified Storherr Method for Determination of Organophosphorus Pesticides in Nonfatty Food Total Diet Composites. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64(3) : 714-723.
8. Adachi, K., Ohokuni, N. and Mitsuhashi, T. 1984. Simple Analytical Method Organophosphorus Pesticide Determination in Unpolished Rice, Using Removal of Fats by Zinc Acetate. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 67(4) : 798-800.
9. Muccio, A. D., Cicero, A. M., Camoni, I., Pontecorvo, D. and Dommarco, R. 1987. On-column Partition Cleanup of Fatty Extracts for Organophosphate Pesticide Residue Determination. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70(1) : 106-108.
10. 台灣省農業藥物毒物試驗所. 農藥殘留快速化學檢驗法. 1-4.
11. Sasaki, K., Suzuki, T. and Saito, Y. 1987. Simplified Cleanup and Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus Pesticides in Crops. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 70(3) : 460-464.
12. Wood, Jr., J. S. 1976. Analytical Methods for Pesticides. Plant Growth Regulators and Food Additives. 8 : 299-308.
13. Ott, D. E. and Gunther, F. A. 1983. Colorimetric Method for Field-Screening Above-Tolerance Parathion Residues on and in Citrus Fruits. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 66(1) : 108-110.
14. 行政院衛生署公告. 76.3.17. 食品中農藥殘留量檢驗方法——有機磷劑大粒松之檢驗. 衛署食字第645906號.

農產品中有機磷劑農藥美文松、二硫松及馬拉松



ANALYTICAL METHODS FOR THE RESIDUES OF MEVINPHOS, DISULFOTON AND MALATHION IN CROPS

MEI-HWEI CHANG, WEN-CHI TSAI AND CHIN-CHEN CHENG

DIVISION OF FOOD CHEMISTRY

ABSTRACT

Mevinphos residue was extracted from crops by homogenizing with acetone, cleaned up by charcoal, and partitioned with chloroform, then analyzed by GC-FPD (Gas Chromatography-Flame Photometric Detector). Six crops which had been set with tolerance were fortified with mevinphos standard solution at the level of 0.05-0.75 ppm. The average recoveries ranged from 83.0% to 107.4%. The detection limit of GC method for determination of mevinphos residue was 0.015 ppm.

Disulfoton residue was extracted from crops by homogenizing with acetonitrile and partitioned with dichloromethane, then cleaned up by alumina column and analyzed by GC-FPD. Six crops which had been set with tolerance were fortified with disulfoton standard solution at the level of 0.05-0.75 ppm. The average recoveries

ranged from 84.2% to 109.4%. The detection limit of GC method for disulfoton was 0.01 ppm.

Malathion residue was extracted from crops by homogenizing with acetonitrile and partitioned with dichloromethane, then cleaned up by silica cartridge, and analyzed by GC-FPD. Seven crops which had been set with tolerance were fortified with malathion standard solution at the level of 0.05-3.0 ppm. The average recoveries ranged from 84.2% to 109.8%. The detection limit of GC method for determination of malathion residue was 0.01 ppm.

Satisfactory recoveries and reproducibilities had been obtained in above three methods. Thus, these methods could be adopted as analytical methods in routine work.