

藥物食品檢驗局調查研究年報. 12 : 181 - 184. 1994.  
Ann. Rept. NLFD Taiwan R.O.C. 12 : 181 - 184. 1994.



# 農產品中大克爛殘留量 標準檢驗方法之建立

顏枝梅 張碧秋 周薰修

第 四 組

摘 要

大克爛 (Dicloran) 屬於有機氮劑及雜環化合物類農藥，本研究發展出利用氣相層析 (gas chromatography, GC) 檢驗作物中大克爛殘留量之方法。大克爛以丙酮自綠豆、木耳、小白菜中萃取出，再以二氯甲烷抽取，經矽藻土過濾層析管柱 (Florisil cartridge) 淨化後以 GC-ECD 檢測之，結果添加 0.05~3.0 ppm 檢體濃度之平均回收率為 85.1~93.7%，最低檢出量在木耳中為 0.004 ppm。

關鍵語：農藥殘留量 (pesticide residue)、大克爛 (Dicloran)。

## 前 言

臺灣位處亞熱帶，農產品常多蟲害，爲了減少蟲害及增加作物產量，農民廣泛使用各種農藥，而隨著農藥種類與使用量的增加，其安全性和殘留量等問題逐漸受到重視，衛生署乃逐年增列農藥殘留容許量標準，至 82 年 7 月已公告 252 種農藥於 19 類作物之殘留容許量標準<sup>(1)</sup>，爲配合此公告標準之檢驗及取締工作的執行，故編列本計劃以建立農藥大克爛之標準檢驗方法，作爲往後檢驗工作之依據。

大克爛亦稱 Dichloran 或 Dichlorane，化學名 2, 6-dichloro-4-nitro-aniline，一般作爲殺菌劑，用以控制穀物之病害甚爲有效<sup>(2)</sup>。

有關大克爛在農作物中殘留量之分析方法，於文獻所見有高效液相層析法<sup>(3)</sup>及氣相層

析法 (GC-ECD)<sup>(4,5)</sup>，但因前者需經衍生化後者則否，比較簡便，感度亦較高，本計劃乃採用後者。

## 材料與方法

### 一、試驗材料：

綠豆、木耳、白菜。(樣品均購自傳統市場)

### 二、器具及裝置：

#### (一)氣相層析儀

Varian 3400 with ECD (Varian Associates, Inc., CA, USA)。

#### (二)積分儀

Shimadzu C-R4A Chromatopac (Shimadzu corporation, Kyoto, Japan)。

#### (三)層析管柱

## 農產品中大克爛殘留量標準檢驗方法之建立

DB-608 毛細管，內徑 0.53 mm×30 m，內膜厚度 0.83 μm (J & W Scientific, CA, USA)。

(四) 矽藻土過濾層析管柱 (Waters, Division of Millipore Corporation, MA, USA)。

### 三、試藥：

丙酮及二氯甲烷採用 LC 級或殘量級、無水硫酸鈉採用試藥特級 (E. Merck, Darmstadt, F. R. Germany)；氯化鈉採用試藥特級 (Sigma Chemical Company, MO, USA)；大克爛標準品購自 Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, F. R. Germany。

### 四、方法：

#### (一) 標準溶液之調製

將大克爛標準品溶於丙酮，配製成 1000 μg/mL 標準原液，再以丙酮稀釋成 0.025 ~ 2.0 μg/mL 標準溶液，貯於冰箱內備用，使用前取出回溫。

#### (二) 檢液之調製

檢體細切，以均質機攪拌均勻後，取 20 g 置於塑膠瓶中，加入丙酮 100 mL，振搖 3-5 分鐘，抽氣過濾，並以丙酮 100 mL 洗塑膠瓶及殘渣，合併濾液於 500 mL 濃縮瓶中以 35°C 水浴減壓濃縮至無丙酮。將濃縮液移入 250 mL 分液漏斗，並以二氯甲烷 50 mL 分三次洗濃縮瓶加入分液漏斗內，再加入飽和食鹽水 30 mL、蒸餾水 100 mL 溫和振盪 30 秒 (以免乳化)，靜置分層，二氯甲烷層經無水硫酸鈉脫水後，收集於 250 mL 濃縮瓶；再以二氯甲烷 50 mL 重覆上述步驟萃取一次，合併兩次二氯甲烷萃取液，以 35°C 水浴減壓濃縮至剛乾，以二氯甲烷定容至 20 mL (綠豆則以 10 mL 定容)。取 2 mL 注入已經二氯甲烷 5 mL 潤洗過之矽藻土過濾層析管，開始接收，並以二氯甲烷 30 mL 沖提，收集所有二氯甲烷流出液，於 35°C 水浴減壓濃縮至剛乾，以丙酮溶解並定容至 2 mL 供作檢液。

#### (三) 氣相層析偵測條件

檢出器：ECD

溫度：層析管溫度：175°C；185°C

注入器溫度：250°C

檢出器溫度：300°C

氣體流速：氮氣：30 mL/min

注入量：2 μL

#### (四) 標準曲線之製作

取標準溶液以丙酮稀釋成 0.025 ~ 2.0 μg/mL 濃度，各取 2 μL 注入氣相層析儀，以所得波峰面積對濃度作圖，繪製成標準曲線。

#### (五) 添加回收試驗及回收曲線之製作

於公告限量之各類作物添加標準品，按上述方法(二)之步驟進行回收試驗，分別作公告限量之 1/2, 1, 3/2 倍三種濃度之添加回收試驗，並各作一個空白試驗為對照。參照上述條件進行氣相層析，並繪出其橫軸為濃度縱軸為面積之曲線，即為回收曲線，由波峰面積代入標準曲線可知各標準品之回收量，將回收量除以添加量即得回收率。

#### (六) 鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及標準溶液各 2 μL，分別注入氣相層析儀中，參照上述層析條件進行分析，就檢液所得波峰之滯留時間與標準溶液比較鑑別之；並依另取之標準溶液按上述方法作出檢量線，求出檢體中大克爛之含量 (ppm)：

檢體中大克爛含量

$$\begin{aligned} &= \frac{C \mu\text{g/mL 檢液濃度} \times 20 \text{ mL (or } \times 10 \text{ mL)}}{10 \text{ g 檢體重}} \\ &= 2C \text{ ( or } C \text{ ) ( ppm )} \end{aligned}$$

C 為檢體中大克爛之濃度 (μg/mL)

## 結果與討論

在參考文獻所見大克爛之萃取溶媒有乙酸乙酯<sup>(4)</sup>、丙酮、氯仿等，由於丙酮不但易濃縮、毒性低、極性大小亦適中 (既可萃取出大克爛，又不會抽出大量雜質)，故本實驗乃採丙酮為萃取溶媒。淨化部份對實驗中之淨化層析管柱曾與傳統玻璃充填層析管做比較試驗，結果發現由於前者充填較緊密，吸附淨化效果

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

並不輸於體積龐大之玻璃充填層析管，且省時又簡便，乃採用層析管柱淨化之。另於木耳之添加回收試驗中，以二氯甲烷抽取時可能因木耳含膠質致振盪太烈易生乳化，故應特別溫和振搖，靜置時間亦需較久，務必俟其分層清楚，方收取二氯甲烷層，以達最大回收率。在最後定容濃度之處，由於大克爛在公告作物之容許量濃度對感度甚靈敏之 GC-ECD 而言已過高，不宜再給予濃縮，反而應適當稀釋至適合儀器偵測之濃度範圍，以便儀器偵測之，乃在最後定容時不予一般之濃縮，而予稀釋（綠豆則定容至原來容許量濃度），如此可將雜質稀釋，不但不影響檢出，且可以減輕其後淨化時之淨化層析管柱的吸附負擔，並提高淨化效果，將偵測時之干擾因素減至最低。

表一為大克爛依公告濃度添加於綠豆、木耳、小白菜之回收率，其回收率依序在 90.2~93.7%、85.1~92.7%、85.5~91.4% 之間；其變異係數分別為 2.5~3.8%、1.6~2.6%、1.6~5.2%，顯示其回收率及再現性均甚良好；圖一為 2.0 ppm 大克爛於小白菜之氣相層

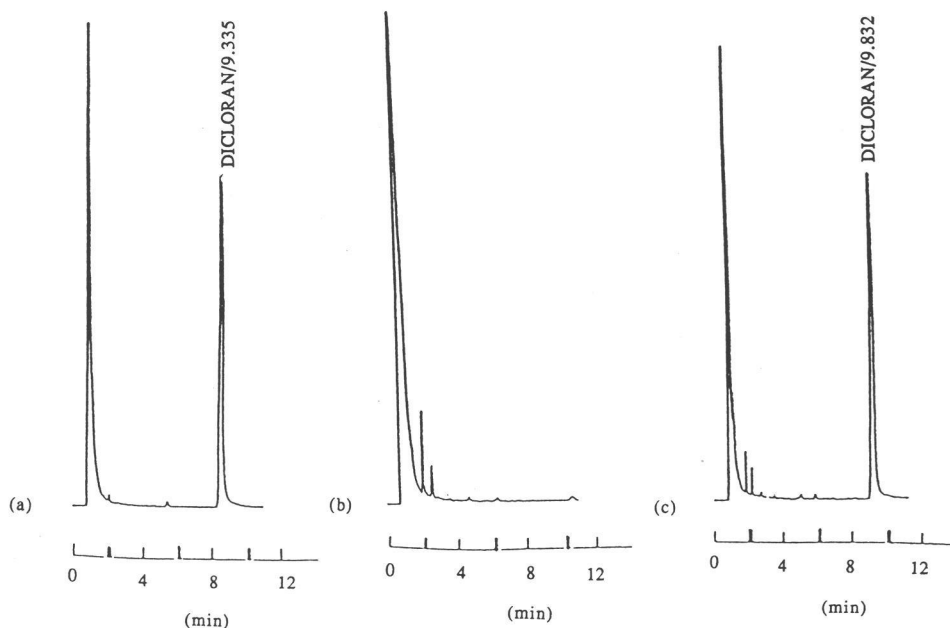
析圖譜；圖二為大克爛於木耳之最低檢出量 0.004 ppm 之氣相層析圖譜。

表一 添加大克爛於其公告作物之回收率

檢體名稱	添加量 (ppm)	回收率 <sup>a</sup> (%)
綠豆	0.05	93.7 (2.6) <sup>b</sup>
	0.1	92.3 (3.8)
	0.15	90.2 (2.5)
木耳	1.0	85.1 (2.2)
	2.0	92.7 (1.6)
	3.0	89.0 (2.6)
小白菜	1.0	86.9 (2.6)
	2.0	91.4 (5.2)
	3.0	85.5 (1.6)

a: 三重覆之平均值

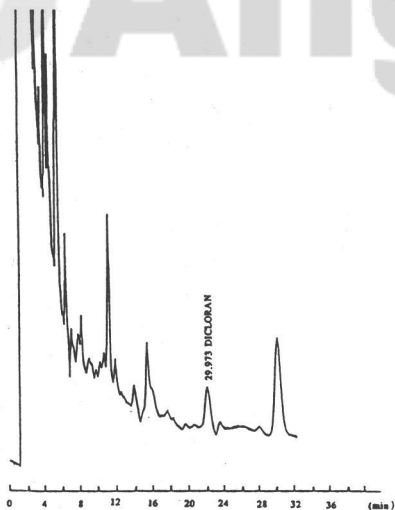
b: 變異係數 (CV, %)



圖一 2.0ppm 大克爛於小白菜之氣相層析圖

(a) 大克爛標準品 (b) 小白菜空白檢體 (c) 添加大克爛於小白菜中

農產品中大克爛殘留量標準檢驗方法之建立



圖二 大克爛於木耳之最低檢出量  
0.004ppm

參考文獻

1. 行政院衛生署. 1993. 殘留農藥安全容許量標準. 82. 7. 7. 衛署食字第 8246254 號公告.

2. 徐聖煦編著. 1985. 農藥化學 (民國 74 年增訂版). p.336 正中書局. 臺北.

3. Krause, R. T. and Wang, Y. 1988. Oxidative detection of coulometrically reduced organonitro pesticides in reversed-phase high performance liquid chromatography. *Journal of chromatography*. 459:151-62.

4. Vos, R. D., Bosma, M. P. and Brouwer, A. E. 1974. Rapid analysis of dichloran, lindane, PCNB and TCNB residues in lettuce by automated gas-liquid chromatography. *Journal of chromatography*. 93:91-8.

5. Lawrence. J. F. 1976. Gas chromatographic separation of herbicides of major interest in Canada, with electrolytic conductivity detection in the nitrogen and chlorine modes. *Journal-of-Chromatography*. 121:85-87.

## ESTABLISHMENT OF STANDARD ANALYTICAL METHODS FOR DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN CROPS—TESTS OF DICLORAN

JY-MEI YAN, BIH-CHIOU CHANG AND SHIN-SHOU CHOU

DIVISION OF FOOD CHEMISTRY

### ABSTRACT

Methods using gas chromatography (GC) to determine Dicloran in crops have been developed. Dicloran was extracted from crops, using acetone; its analysis was determined by GC-ECD after pur-

ification. Studies, performed at 0.05~3.0 ppm fortification levels, showed recovery between 85.1~93.7%. The limit of detection of Dicloran in agaric tested was 0.004 ppm.