

藥物食品檢驗局調查研究年報, 12 : 185 - 189. 1994.
Ann. Rept. NLFD Taiwan R.O.C. 12 : 185 - 189. 1994.



農產品中貝芬替殘留量 標準檢驗方法之建立

顏枝梅 張碧秋 周薰修

第四組

摘要

貝芬替 (Carbendazim) 屬氨基甲酸鹽系農藥，本研究發展出利用高效液相層析 (high performance liquid chromatography, HPLC) 檢驗作物中貝芬替殘留量之方法。貝芬替以丙酮自米、敏豆、木耳、小白菜、芒果、柑橘、楊桃中萃取出，經酸性氧化鋁 (Acid aluminium cartridge) 及碳十八 (C₁₈ Cartridge) 層析管柱串聯淨化後以 UV 280nm 波長偵測之，結果添加 0.25~3.0 ppm 檢體濃度之平均回收率為 85.4~99.0%，最低檢出量在敏豆中為 0.03 ppm。

關鍵語：農藥殘留量 (pesticide residue)、貝芬替 (Carbendazim)。

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⁽¹⁾，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貝芬替之標準檢驗方法，作爲往後檢驗工作之依據。

貝芬替亦稱 MBC，BCM 或 bavistin，化學名 methyl-benzimidazol-2-ylcarbamate，爲滲透性殺菌劑，對一切果樹、蔬菜及洋菇之病害皆甚有效⁽²⁾。

有關貝芬替在農作物中殘留量之分析方

法，在文獻所見均爲高效液相層析法⁽³⁻⁷⁾，故本計劃乃採用高效液相層析法偵測之。

材料與方法

一、試驗材料：

米、敏豆、木耳、小白菜、芒果、橘子、楊桃。(樣品均購自傳統市場)

二、器具及裝置：

(一) 高效液相層析儀

溶媒輸送系統：Shimadzu LC-6A。(Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)。

(二) 檢出器：Shimadzu SPD-6AV, UV-VIS spectrophotometric detector。

(三) 積分儀：Shimadzu C-R4A Chromopac。

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

(四)層析管柱：C18，5 μm ，4.0 mm \times 25 cm (E. Merck, Darmstadt, F. R. Germany)。

(五)氧化鋁、碳十八過濾層析管柱：(Waters, Division of Millipore Corporation, MA, USA)。

三、試藥：

氯化鈉、無水硫酸鈉採用試藥特級 (Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland)；丙酮、甲醇採用 LC 級，醋酸、醋酸鈉採用試藥特級 (E. Merck, Darmstadt, F. R. Germany)；貝芬替標準品購自 Dr. Ehrenstorfer GmbH., Augsburg, F. R. Germany。

四、方法：

(一)標準溶液之調製

將貝芬替標準品溶於醋酸：甲醇 (2:98, v/v)，配製成 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準原液，再以醋酸：甲醇 (2:98, v/v) 稀釋成 0.5~16.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液，貯於冰箱內備用，用前取出回溫。

(二)檢液之調製

取均勻檢體 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 洗殘渣及塑膠瓶，合併濾液於 500 mL 濃縮瓶中，以 40°C 水浴減壓濃縮至無丙酮。將濃縮液以二氯甲烷 30 mL 洗入 250 mL 分液漏斗中，並加入飽和食鹽水 30 mL、醋酸鈉緩衝溶液 100 mL (pH=7~8)，振搖 2 分鐘，靜置分層，二氯甲烷層經無水硫酸鈉脫水後，收集於濃縮瓶，同上再以二氯甲烷 30 mL 萃取一次，合併兩次二氯甲烷萃取液，於 40°C 水浴中減壓濃縮至剛乾，以醋酸：甲醇 (2:98, v/v) 定容至 5 mL。取 2.5 mL 注入串聯之氧化鋁 (酸性) 及碳十八過濾層析管柱，收集 2.5 mL 流出液，供作檢液。

(三)緩衝溶液之調製

取 8.2 g 之醋酸鈉加蒸餾水至 1 L，以 1 M 鹽酸調其 pH 值至 7~8。

(四)高效液相層析分析條件

移動相溶液：

乙腈：水：緩衝溶液 = 22:68:10 (v/v)

乙腈：水：緩衝溶液 = 15:75:10 (敏豆)

紫外光檢出器：UV 280 nm

流速：0.9 mL/min

1.1 mL/min (敏豆)

注入量：10 μL

(五)標準曲線之製作

取標準溶液以醋酸：甲醇 (2:98, v/v) 稀釋成 0.5~16.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度，各取 10 μL 注入高效液相層析儀，以所得波峰面積對濃度作圖，繪製成標準曲線。

(六)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。參照上述條件進行液相層析，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。

(七)鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及標準溶液各 10 μL ，分別注入高效液相層析儀中，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，求出檢體中貝芬替之含量 (ppm)：

檢體中貝芬替之含量

$$\begin{aligned} &= \frac{C \mu\text{g}/\text{mL} \text{ 檢液濃度} \times 5 \text{ mL}}{20 \text{ g 檢體重}} \\ &= 0.25 C (\text{ppm}) \end{aligned}$$

C 為檢液中貝芬替之濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

結果與討論

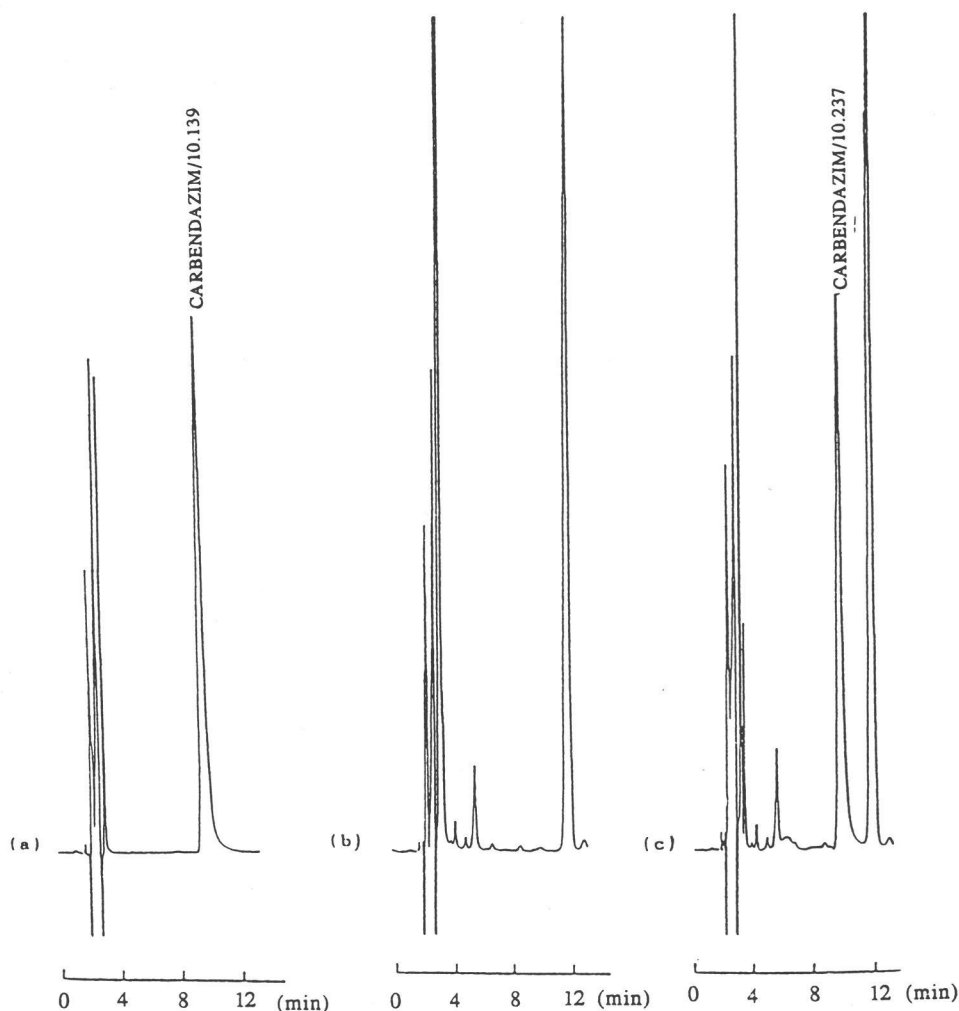
由參考文獻知貝芬替之萃取溶媒有丙酮、甲醇：乙酸乙酯 (1:1)、乙酸乙酯^(3~7)等，其中因丙酮不但較普遍、方便、易濃縮、毒性低、極性大小亦適中，本實驗乃採用丙酮為貝芬替之萃取溶媒。惟因貝芬替在水中之溶解度隨水之酸度而增加，故實驗步驟中以二氯甲烷

農產品中貝芬替殘留量標準檢驗方法之建立

抽取貝芬替時，需將水之 pH 值調至 7~8 間，以免標準品溶於水中無法被二氯甲烷抽出；此法不但步驟簡單而且回收率極高，且最後淨化時僅需將萃取液通入過濾後，不需任何沖提和濃縮手續，即可直接進行偵測，既可減少雜質之沖出，卻又不影響貝芬替之回收，甚是方便。但為使其檢出波峰較尖銳美觀而易於面積之積分，需參加緩衝溶液於其液相層析之移動相溶媒中進行分析。

表一為貝芬替依公告濃度添加於米、敏豆、木耳、小白菜、芒果、柑橘、楊桃等之回

收率，其回收率依序在 95.6~96.7%，86.8~93.9%，92.0~94.8%，85.4~95.7%，90.4~95.5%，89.1~94.1%，94.7~99.0 之間；其變異係數分別為 1.9~2.8%、1.1~4.9%、1.8~4.5%、0.3~2.2%、0.1~2.2%、0.8~1.7%、0.2~3.5%，顯示其回收率及再現性均甚良好。圖一為 2.0ppm 貝芬替於楊桃之液相層析圖譜；圖二為貝芬替於敏豆之最低檢出量 0.03 ppm 之液相層析圖譜。



圖一 2.0ppm 貝芬替於楊桃之液相層析圖

(a) 貝芬替標準品 (b) 楊桃空白檢體 (c) 添加貝芬替於楊桃中

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

表一 添加貝芬替於其公告作物之回收率

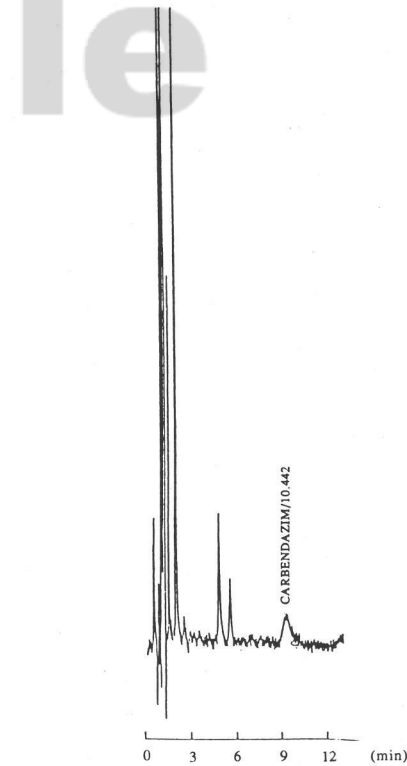
檢體名稱	添加量 (ppm)	回收率 ^a (%)
米	0.25	96.5 (2.8) ^b
	0.5	96.7 (1.9)
	0.75	95.6 (2.2)
敏豆	0.25	89.5 (1.8)
	0.5	93.9 (4.9)
	0.75	86.8 (1.1)
木耳	0.25	93.2 (3.3)
	0.5	92.0 (1.8)
	0.75	94.8 (4.5)
小白菜	0.5	85.4 (0.3)
	1.0	85.7 (2.2)
	1.5	95.7 (2.2)
芒果	0.5	90.4 (0.5)
	1.0	95.5 (2.2)
	1.5	92.8 (0.1)
柑橘肉	1.0	89.1 (0.8)
	2.0	94.1 (1.7)
	3.0	89.7 (1.4)
楊桃	1.0	95.3 (3.3)
	2.0	99.0 (0.2)
	3.0	94.7 (3.5)

a: 三重覆之平均值

b: 變異係數 (CV, %)

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). pp. 606~607 正中書局. 臺北.



圖二 貝芬替於敏豆之最低檢出量 0.03ppm

3. Willy, V. H. 1981. Determination of Carbendazim and Thiophanatemethyl Residues in some Vegetables and Fruits by High Pressure Liquid Chromatography. Z. Lebensm Unters Forsch. 172:1-3.
4. Kiigemagi, Ulo., Inman, R. D., Mellenthin, W. M. and Deinzer, M. L. 1991. Residues of Benomyl (Determined as Carbendazim) and Captan in Postharvest-Treated Pears in Cold Storage. J. Agric. Food Chem. 39:400-403.
5. 劉兆宏. 1990. Determination of Benomyl by High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry/Selected Ion Monitoring. American Chemical Society. 38:167-171.
6. Sanchez, F. G. and Blanco, C. C. 1988.

農產品中貝芬替殘留量標準檢驗方法之建立

Spectrofluorometric Determination of Pesticide Residue Mixtures by Isodifferential Derivative Spectroscopy. American Chemical Society. 60:323-328.

7. Lyons, P. C. and Lyda, S. D. 1987.

Persistence of Carbendazim in Field-Grown Soybeans Following Application of Thiophanate-Methyl Fungicide. Pestic. Sci. 19:221-228.

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

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

DIVISION OF FOOD CHEMISTRY

ABSTRACT

Methods using high performance liquid chromatography (HPLC) to determine Carbendazim in crops have been developed. Carbendazim was extracted from crops, using acetone; its analysis was determined by UV 280 nm after

purification. Studies, performed at 0.25~3.0ppm fortification levels, showed recovery between 85.4~99.0%. The limit of detection of Carbendazim in kidney bean tested was 0.03ppm.