

藥物食品檢驗局調查研究年報. 12 : 190 - 194. 1994.
Ann. Rept. NLFD Taiwan R.O.C. 12 : 190 - 194. 1994.



農產品中腈硫醯殘留量 標準檢驗方法之建立

顏枝梅 張碧秋 周薰修

第 四 組

摘 要

腈硫醯 (Dithianon) 屬於有機氮劑及雜環化合物類農藥，本研究發展出利用高效液相層析 (high performance liquid chromatography, HPLC) 檢驗作物中腈硫醯殘留量之方法。腈硫醯以丙酮自芒果肉、芒果皮、柑橘肉、柑橘皮、楊桃、茄子、大黃瓜中萃取出，再以氣仿抽取，經矽膠過濾層析管柱 (silica cartridge) 淨化後以 UV 250 nm 偵測之，結果添加 0.15~7.5 ppm 檢體濃度之平均回收率為 83.0~96.2%，最低檢出量在柑橘皮中為 0.02 ppm。

鍵語：農藥殘留量 (pesticide residue)、腈硫醯 (Dithianon)。

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腈硫醯之標準檢驗方法，作爲往後檢驗工作之依據。

腈硫醯亦稱 Delan，化學名 5,10-dihydro-5,10-dioxonaphtho[2,3-b]-1,4-dithiin-2,3-dicarbonitrile，屬於殺菌劑，於一般果樹、果菜類、瓜菜類之病害皆甚有效⁽²⁾。

有關腈硫醯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^(3,4)，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：

芒果、橘子、楊桃、茄子、大黃瓜。(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 Chromato-

農產品中腈硫醯殘留量標準檢驗方法之建立

pac.

(四)層析管柱：SPHERISORB 5 ODS (2), 25 cm×4.6 mm (Phenomenex, U.S.A)

(五)矽膠過濾層析管柱 (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、氯仿、甲醇、正己烷採用 LC 級，醋酸、鹽酸採用試藥特級 (E. Merck, Darmstadt, F. R. Germany)；腈硫醯標準品購自 Dr. Ehrenstorfer GmbH., Augsburg, F. R. Germany。

四、方法：

(一)標準溶液之調製

將腈硫醯標準品溶於醋酸：甲醇 (1:99, v/v)，配製成 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準原液，再以醋酸：甲醇 (1:99, v/v) 稀釋成 0.6~17.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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 80 mL 及濃鹽酸：水 (1:5, v/v) 20 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 35°C 水浴減壓濃縮至無丙酮。將濃縮液以氯仿 50 mL 洗入 250 mL 分液漏斗中，並加入飽和食鹽水 30 mL，振搖 1 分鐘，靜置分層，氯仿層經無水硫酸鈉脫水後，收集於濃縮瓶，再以氯仿 50 mL 萃取一次，合併兩次氯仿萃取液，於 35°C 水浴中減壓濃縮至剛乾，以正己烷：氯仿 (1:1, v/v) 溶解並定容至 5 mL (果皮類定容至 10 mL)。

取 2 mL 注入矽膠過濾層析管柱，開始收集流出液，並以正己烷：氯仿 (1:1, v/v) 10 mL 沖提，合併所有流出液，於 35°C 水浴中減壓濃縮至剛乾，以醋酸：甲醇 (1:99, v/v) 定容至 2 mL，供作檢液。

(三)高效液相層析分析條件

移動相溶液：

乙腈：水 = 50:50 (v/v)

乙腈：水 = 47:53 (柑橘肉)

檢出器：UV 250 nm

流速：1.2 mL/min

1.1 mL/min (柑橘肉)

注入量：10 μL ，5 μL (果皮類)

(四)標準曲線之製作

取標準溶液以醋酸：甲醇 (1:99, v/v) 稀釋成 0.6~8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度 (各取 10 μL)；2.0~17.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度 (各取 5 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。

(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。

(六)鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及標準溶液各 10 μL ，(或 5 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，求出檢體中腈硫醯之含量 (ppm)：

檢體中腈硫醯含量

$$\begin{aligned} &= \frac{C \mu\text{g}/\text{mL} \text{ 檢液濃度} \times 5 \text{ mL (10 mL)}}{20 \text{ g 檢體重}} \\ &= 0.25C \text{ (or } 0.5C) \text{ (ppm)} \end{aligned}$$

C 為檢液中腈硫醯之濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

結果與討論

由參考文獻所見腈硫醯之萃取溶媒有丙酮^(3,4)，又因丙酮不但較普遍、方便、易濃

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

縮、毒性低、且極性適中，優點甚多，本實驗中乃採用丙酮為脲硫醃之萃取溶媒。由於脲硫醃需保存於酸性溶液中，方不致於降解，故在萃取時乃加入濃鹽酸：水（1:5, v/v）20 mL 於檢體裏一起萃取，以免無法完全抽出脲硫醃或在濃縮加熱時降解；又脲硫醃標準品亦需定容於甲醇：醋酸（1:99, v/v）中，才較能長時間保存於室溫，並於分析時在層析管中不致降解，但為達最大回收率，仍以當日分析最佳。

本實驗中淨化時因為柑橘果皮雜質甚多，為求施以最潔之淨化，曾就矽膠充填之玻璃層析管和矽膠層析管柱做比較，結果發現其沖提液之極性可由氯仿改為正己烷：氯仿（1:1, v/v），雜質較不易被溶離，且沖提液之份量及沖提之時間亦大為減少，可提高效率，故實驗中乃一律採用矽膠層析管柱做為淨化之用。而在最後定容體積和偵測注射量的考量上，又因果皮類之雜質較多，公告容許量也高，為保護分析之層析管，除於前處理最後之定容處果皮類均定容至 10 mL（其餘作物則定容至 5 mL），以稀釋雜質濃度，減輕其後淨化層析管柱負擔；並將其偵測注射量減為 5 μ L（其餘則注射 10 μ L），以縮短分析時間及減少干擾因素。

表一為脲硫醃依公告濃度添加於大黃瓜、楊桃、柑橘果肉、柑橘果皮、芒果果肉、芒果果皮、茄子等之回收率，其平均回收率依序在 86.4~87.9%，84.6~97.0%，85.2~88.7%，86.2~88.3%，89.2~94.4%，89.1~96.2%，83.0~87.6 之間；其變異係數分別為 0.4~1.8%、0.8~4.2%、2.8~4.0%、0.3~4.7%、1.5~5.3%、0.4~2.2%、0.2~4.4%，顯示其回收率及再現性均甚良好。而其回收率之高低似有隨檢體本身酸性之增強而增高之現象，或許可為脲硫醃需保存於酸性溶液之一明證；又在文獻中亦曾提及如使用矽膠充填之玻璃層析管時，所用矽膠需經過酸洗，免脲硫醃在體積較大之玻璃層析管內降解（Paul G.

表一 添加脲硫醃於其公告作物之回收率

| 檢體名稱 | 添加量 (ppm) | 回收率 ^a (%) |
|------|-----------|-------------------------|
| 大黃瓜 | 0.25 | 87.9 (1.8) ^b |
| | 0.5 | 87.7 (1.6) |
| | 0.75 | 86.4 (0.4) |
| 楊桃 | 0.25 | 84.6 (2.8) |
| | 0.5 | 85.1 (0.8) |
| | 0.75 | 97.0 (4.2) |
| 柑橘肉 | 0.25 | 88.7 (3.4) |
| | 0.5 | 88.1 (4.0) |
| | 0.75 | 85.2 (2.8) |
| 柑橘皮 | 2.0 | 88.3 (4.7) |
| | 4.0 | 86.5 (0.3) |
| | 6.0 | 86.2 (2.8) |
| 芒果肉 | 0.15 | 94.4 (5.3) |
| | 0.3 | 90.9 (1.5) |
| | 0.45 | 89.2 (1.9) |
| 芒果皮 | 2.5 | 96.2 (0.4) |
| | 5.0 | 89.1 (1.9) |
| | 7.5 | 90.3 (2.2) |
| 茄子 | 0.5 | 83.0 (0.5) |
| | 1.0 | 87.6 (4.4) |
| | 1.5 | 86.4 (0.2) |

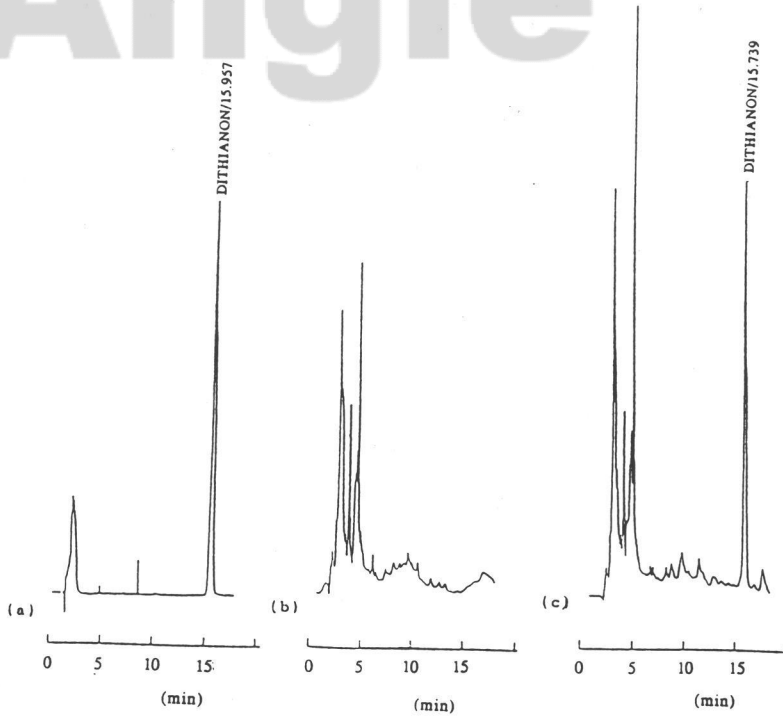
a: 三重覆之平均值

b: 變異係數 (CV, %)

Baker and Paul G. Clarke, 1984)。圖一為 1.0 ppm 脲硫醃於茄子之液相層析圖譜；圖二為脲硫醃於柑橘皮之最低檢出量 0.02 ppm 之液相層析圖譜。

農產品中腈硫醃殘留量標準檢驗方法之建立

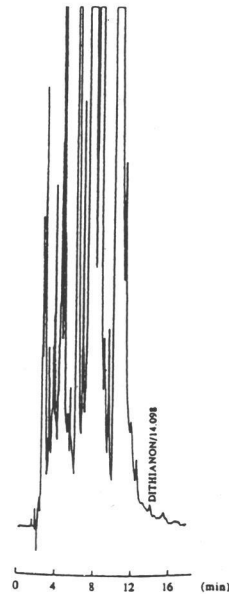
Angle



圖一 1.0ppm 腈硫醃於茄子之液相層析圖
(a) 腈硫醃標準品 (b) 茄子空白檢體 (c) 添加腈硫醃於茄子中

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. Hartley, D., Kidd, H. and Kennedy, J. M. 1987. The Agrochemicals Handbook Second Edition. A169 Unwin Brothers. Kingdom.
3. Paul, G. B. and Paul, G. C. 1984. Determination of Residues of Dithianon in Apples by High-performance Liquid Chromatography. *Analyst*. 109:81-83.
4. Kojima., Michiko. and Sekigawa. 1980. Residue Analysis of Dithianon by High-pressure Liquid Chromatography with Post-column Derivatisation and Colorimetric Determination. *Bunseki Kagaku*. 29:738-743.



圖二 腈硫醃於柑橘皮之最低檢出量 0.02ppm

藥物食品檢驗局調查研究年報(Ann. Rept. NLFD)

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

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

DIVISION OF FOOD CHEMISTRY

ABSTRACT

Methods using high performance liquid chromatography (HPLC) to determine Dithianon in crops have been developed. Dithianon was extracted from crops, using acetone; its analysis was determined by UV 250 nm after purifica-

tion. Studies, performed at 0.15~7.5 ppm fortification levels, showed recovery between 83.0~96.2%. The limit of detection of Dithianon in orange flesh tested was 0.02 ppm.