

多種農藥殘留同時檢出方法之發展與應用

吳麗菊 翁憐慎 李國欽
台灣省農業藥物毒物試驗所

摘要

多種農藥殘留同時檢出方法(Multi-Residue Analysis Methods)為目前各國用於殘留普查及抽檢普遍應用之方法，經多年之改進與研究，目前已達快速而準確之地步。本文介紹之方法係利用丙酮將殘留農藥及其主要代謝產物自樣品中萃取出，再經矽酸鎂吸附劑或活性碳淨化後，以氣液層次分析儀及高效液態層次分析儀附螢光偵測器等儀器設備偵測之，可精確鑑定樣品中殘留之農藥種類及殘留量多寡，本方法可同時分析之農藥種類已達70餘種，適用之分析對象可包含各種果蔬產品，甚且可應用至其他相關農產加工品或環境樣品之分析，若要增加特殊分析項目，亦僅須將此方法略以修正即可。此方法與傳統化學分析法比較，除可同時檢出多種農藥殘留外，分析時間快速操作簡單，溶劑消耗量減少，都是此方法之優點；經本所以不等濃度0.05～0.5 ppm 添加於不同作物進行回收測試，回收率皆可達75%以上，精確度與穩定性不亞於單一藥劑之傳統化學分析法。

壹、緒言

現代社會大家事事都要求高經濟，高品質，農產品也不例外，自二次大戰之後農藥已成了糧食增產上不可缺少的利器，但往往為配合產品的經濟效益，會有農藥施用後並未完全分解消失即採收上市之情

形，故每個國家都訂定有農作物安全採收期及農藥安全容許量，用於農產品安全品質之把關工作，因此農藥殘量分析方法開發，早期使用時即成為毒理分析學家的研究重點。早年由於病蟲草害防治推薦藥劑種類少，殘留分析著重於單一藥劑之分析研究，但近年來由於農藥化學之進步，農藥種類日趨繁多，加以農業勞力缺乏，農民用藥形態也隨著改變，作物生長期中施用多種農藥與多種藥劑混合施用已成目前趨勢，也因此極易造成作物上有多種農藥共同殘留之情形，故研討作物上多種農藥同時檢出方法已成為國內外分析毒理學家努力的目標。

所謂多種農藥同時檢出，即是於分析過程中僅採用同一種或多種分析步驟即可同時分析多種農藥殘留者。不同於僅以偵測單一藥劑殘留為主之單一藥劑殘留分析法，它必須具有快速、準確及靈敏度高之特性，才能符合大量樣品篩檢及同時偵測多種殘留農藥之優點。甚且由於近年來農藥市場發展快速，登記推廣使用農藥種類繁多，分析單位往往無法得知農民施藥種類，採用同時檢出分析法亦才能解決此種問題，而應用於農政或衛生單位之農產品檢測才有實際意義。本所有鑑於此項工作之迫切重要性，於民國70年開始積極研究多種農藥同時檢出之技術，早期於民國71年只有14種農藥可被同時檢出⁽¹⁾，以當時的儀器設備及技術水準能同時檢出14種農藥實已難能可貴，但隨著科學儀器之進步與個人投下的時間與心血，努力發展多種農藥同時檢出之技術，在民國74年提高至可同時檢出34種農藥，76年又增加至35種，而到了78年已可同時分析56種農藥，至今81年可同時檢出之農藥達70種以上，檢測農藥種類與實地訪談農民用藥情形比較，已幾乎涵蓋了所有被農民經常使用之農藥種類。本文即就多種農藥同時檢出方法之發展及可應用範圍加以討論，希望提供為有心從事農藥殘留化學分析之人員參考，並釐清大眾對化學分析法耗時、耗人力、高污染及高成本之誤解。

貳、同時檢出農藥之選擇

早於民國七十一年開始進行多重農藥同時檢出方法之研究時，為慎選分析農藥對象，即以面談方式實地訪問本省地區果蔬農戶，瞭解本省農戶使用農藥種類，以列為同時檢出方法分析項目，而每年為徹底明瞭果蔬上農藥殘留發生之原因及達到農民安全用藥教育目的，本所田間監測人員都要實地從事果蔬農民用藥調查，圖一是近年來本省農民於果蔬上之用藥種類及化學殘量分析農藥種類，可知近年來農民用藥種類都有增加趨勢，也因此同時檢出分析方法必須配合修正。據國外文獻報告，同時檢出分析方法之發展約已有三十年歷史，早期是利用氫甲烷萃取及石油醚淨化等分析低脂肪食品中有機氯農藥之殘留量⁽¹⁷⁾，1980年以後又陸續有多篇多重農藥同時檢出應用於果蔬農藥殘留之分析報告，其中最被人採用的是 Luke 等人之多重農藥殘留分析法^(15,16)，多數分析法都僅著重於有機氯，有機磷或氨基甲酸鹽類等各類別藥劑的分析。本所參考國外文獻與農民用藥調查之結果，早期著手分析之農藥種類包括部分有機磷劑，氨基甲酸鹽劑及合成除蟲菊類等共14種，而後曾由樣品分析過程中檢測到非列為分析項目之農藥種類及參考農民用藥問卷資料，進而陸續增加農藥檢測項目，如加福松，三落松，飛佈松，新殺蟎等，另外若有新農藥登記推薦使用果蔬病蟲害防治者，如芬普寧、賽扶寧、亞滅寧等也一併列入為檢測項目。目前可同時檢測之藥劑已概括了農民經常使用之農藥種類。有機磷殺蟲劑由於種類多，且發展歷史早，農民仍慣於使用該類藥劑，故分析對象中有機磷劑仍佔多數，氨基甲酸鹽與合成除蟲菊類藥劑在果蔬病蟲害之防治角色也隨新藥劑之開發與藥效試驗之推薦，使用比率有增加之趨勢，作物中多種農藥同時檢出也因此須包括此兩大類果蔬常用之藥劑。

參、農藥化學分析之發展

一般農藥化學分析步驟包括樣品採集，抽出濃縮，農藥分離，儀器分析鑑定與結果確認等，多種農藥同時檢出之意義是希望能採用一種或多種步驟而能同時抽出淨化及偵測可能殘留於作物中之多種農藥，故研究之重點首要能將多種農藥同時自樣品中抽出，進而借助儀器給予定性及定量之分析，圖二是多種農藥同時檢出分析法之簡易流程圖，以下將就分析步驟中之萃取，淨化及儀器分析等步驟討論分析方法之發展過程與應用原理。

(一)作物中農藥之抽取

農藥化學分析流程中抽取溶劑之選擇是最重要的步驟，溶劑選用應以能抽出最多殘餘農藥及最少作物成分為最好，故極性強之有機溶劑較常被採用，如丙酮、氘甲烷、甲醇、乙酸乙酯等。氘甲烷及甲醇毒性較強，乙酸乙酯極性較低，不利於抽取含水量較高之果蔬，丙酮較前者溶劑有易揮發、水溶性強，毒性小等優點，本方法即使用丙酮為抽取用溶劑。農藥由作物中萃取之方法，由於考慮農藥殘留通常不只殘留於作物表面，因此表面沖洗抽出之方式已較少被採用，目前常利用均質打碎抽出法，此種方法對殘留於作物表面之藥劑或移行入組織中之藥劑皆可抽出，但由於萃取溶劑為水溶性且極性強，萃取過程中會同時抽出農作物中之其它含量及物質，為配合儀器之操作及藥劑之鑑定，通常皆須進一步之淨化處理。

(二)淨化處理

傳統化學分析方法較常採用之淨化步驟有二種，一為溶劑極性分離法 (Liquid-Liquid Partition)，另一種為色層分離法 (Absorption Separation)。分析學者往往需視分析之農藥特性與分析作物選定最適合之淨化方法，單一藥劑或早期多重分析法中經常兩種淨化法皆被同時採用，如1963年，Mills 用於分析低脂肪類食品中有機氯殘量分析即兩種淨化方法皆採用⁽¹⁷⁾，或如 Luke 應用於有機磷類藥劑之多重分析法亦是利用石油醚與二氯

甲烷混合溶劑於分液漏斗振盪淨化後，再經矽酸鎂淨化管淨化之⁽¹⁶⁾。一般淨化管之使用有消耗較大量溶劑與限制適用農藥種類之缺點，而且一般淨化管淨化步驟會佔全分析流程較大部分之時間。為縮短淨化流程與減少溶劑消耗量，本方法採用之淨化處理方法有二，一是矽酸鎂淨化法，但係以改良之細小分離管填充之，不適用之農藥種類僅部分水溶性強，如美文松，達馬松，亞素靈，大滅松等，多數農藥都適用之，二是活性碳淨化法僅部分藥劑如四氯異苯腈，蓋普丹，加保利等於此淨化法之回收率及穩定性較差。

(三)儀器分析

可用於農藥殘留檢測之儀器很多，常用者有氣液層次分析儀 (GLC)，高效液態層次分析儀 (HPLC)，薄層色層分析儀 (TLC) 及紫外線光譜儀 (UV) 等，尤以前兩者使用最多。在多種農藥同時檢出方法之研究上，三十年來影響分析方法最大之因素為檢驗儀器性能之改良。如美國藥物食品檢驗局 (FDA) 或美國環境保護署 (EPA) 即採用 Mills 及 Luke 等人之研究，依其分析農藥種類及適用分析儀器區分有氣液層次分析法或高效層次分析法等，本所早期進行多種農藥同時檢出法研究時僅採用氣液層析儀，分析農藥種類則易受限且無法簡化分析步驟，尤其是氨基甲酸鹽類藥劑分析為配合氣液層析儀 (GLC) 之檢出器敏感度，必須在抽出淨化步驟完成後再經氟化衍生，如此不但前處理時間耗時，且常導致藥劑鑑定之干擾⁽⁶⁾。1980 年後 Krause 等人陸續應用高效層析儀附後反應系統 (Post-Column Reactor) 用於偵測得滅克、加保扶等氨基甲酸鹽類藥劑後⁽¹³⁾，因其高度之專一性與靈敏度，使得前處理步驟得以簡化。此反應之主要原理為利用 0.05N 氫氧化鈉將氨基甲酸鹽水解後，再與反應劑 OPA (O-phthalaldehyde) 反應衍生成帶有螢光之化合物，再以螢光偵測器檢測之，反應式如圖三，分析農藥種類及滯留時間如表一，本所於民國 73 年即開始

採用此種分析儀器進行氨基甲酸鹽類之藥劑分析。氣液層析儀應用於多種農藥分析法之檢出器(Detector)有多種，如火焰離子化式檢出器(AFID)，電解導電式檢出器(EC)，電子捕獲式檢出器(ECD)，火焰光量檢出器(FPD)等^(14,18,19)。近年來也有利用氣液層析附質譜儀(GC-MS)來直接鑑定有機磷類藥劑之殘留者⁽¹²⁾。檢出器經二十餘年來之改良，其感度及再現性已有顯著之提高。分析管(column)之選擇及應用是農藥殘留分析之主要關鍵，多年來也有很大之改變，如由早期充填式分析管(Packed column)至近年來毛細管分離管(capillary column)，在極性選擇及分離效果上都有很大的助益。本所早期採用於分析有機磷殺蟲劑之充填式分析管為10% DC-200，屬較非極性之分離管，可分析之農藥種類很多，但有部分藥劑有相同之滯留時間，如陶斯松與巴拉松，愛殺松與三落松等，須再以極性較強之3% OV-17加以複檢鑑定⁽¹⁹⁾。表二是有機磷類藥劑於二種分析管之相對滯留時間，近年來毛細管分離管在經過設計改良已有高解離度，可快速分析並可減少農藥於分析管壁中之分解與吸附之優點，目前被廣為應用於農藥殘量篩檢工作，本所目前也已改採毛細管分離管於有機磷類藥劑之檢測。

肆、多種農藥同時檢出分析方法之應用

多種農藥殘留同時檢出之分析方法主要應用於農產品及食品之農藥殘留量普查，進出口檢驗及安全評估殘留數據製備用。基本需求是能快速得知殘留現況包括定性及定量，以評定樣品之安全性。本所研發之分析方法適用於大多數之蔬菜及水果。部分作物如蓮霧可能因某種特殊成分易造成干擾可於淨化步驟中多添加諾爾利脫(Norit-A)去除之。欲增加分析農藥種類，也可以此分析方法為主幹加以修正。如免賴得貝芬替、甲基多保淨、覆滅蟎等由於分析方法及偵測儀器皆較

不同於一般藥劑，也僅需於抽出及淨化部份增加一酸鹼處理步驟，儀器分析時以高效層析儀之紫外光光譜偵測即可。此外此種分析方法之應用是多元化的，通常可依檢驗目的稍加修正以達到更快速之目的，如去年西瓜中毒事件，本所為加強田間西瓜樣品中得滅克及其代謝產物之殘留量篩檢，即採用多種農藥同時檢出方法中活性碳之淨化處理步驟，可得到高回收率與低偵測界限之分析結果，在樣品送達一天內即可知殘留情形以管制含得滅克殘留之西瓜上市。又如，果菜市場要進行拍賣前之果蔬殘毒監測，亦可選擇性的針對毒性較高且較易殘留之農藥種類進行檢驗分析，分析法亦可僅採用活性碳淨化步驟，如此就能符合快速要求與防止高殘留果蔬上市之情形。目前國內有許多單位已運用此分析方法。如行政院衛生署藥物食品檢驗局用於抽查市售農產品中之農藥殘留；商品檢驗局用於抽檢進口農產品之農藥殘留；北市嶺公基金會用於安心蔬菜之用藥輔導，及本省八個果蔬殘留防止作站之田間果蔬農藥殘留監測及安全用藥教育用。

伍、結論與建議

多種農藥同時檢出方法經常遭受分析時間長，昂貴不經濟與需高度專業人才方能從事分析的批評，實際上由於分析儀器的進步與方法不斷精研改進的結果，以上之缺點已克服，而且在科學時代，採用化學分析法才能將農藥定性與定量，也才能進一步評估其安全性，故這種方法具有時代意義，要達到農產品中安全品質管制應該是學術研究單位，農政單位與政府執法單位等有志一同的發展應用，使此方法更符合實際需要。讓全民放心食用農產品，而無農藥殘毒之疑慮，這當中，學術研究單位應負起分析方法修正與開發之責任，而農政單位應鼓勵民間企業果菜生產業者、果蔬加工廠、果菜市場等採用此種方法進行產品品質管制，而本所亦當負起技術轉移與人才培訓之工作。而此分析法要達到快速分析樣品之目的，除了方法開發、應用與人才培

訓外，儀器設備之設置更是重要，尤其本省由於氣候炎熱，病蟲害易發生，農民用藥種類較繁雜，此分析方法不同於美國藥物食品檢驗局依藥劑分類分析，而要同時分析多種有機磷劑、合成除蟲菊類、氨基甲酸鹽類及有機氮雜環類等，因每一種分析儀器偵測藥劑特性之不同而需採用多種分析儀器同時進行分析鑑定與定量，若政府能給予分析實驗室補助儀器設備，以加強果蔬農產品監測，那將是全民之福。

陸、參考文獻

1. 李國欽 (1974) 蔬菜中殺蟲劑殘留量問題及其防止 蔬菜害蟲研討會專刊 116-133
2. Ali M.S.(1989) Determination of N-Methylcarbamate Pesticides in Liver by Liquid Chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 72(4):586-592
3. Ambrus A., et al(1981) General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin, Soil, and Water. I. Extraction and Cleanup. J. Assoc. off. Anal. Chem. 64(3):733-742
4. Ambrus A., et al(1981) General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin, Soil, and Water. III. Gas Chromatographic Analysis and Confirmation. J. Assoc. off. chem. 64(3):749-768
5. Aoki Y. ; M. Takeda and M. Uchiyama(1975) Comparative Study of Methods for the Extraction of Eleven Organophosphorus Pesticide Residues in Rice. J. Assoc. Off. Chem. 58(6):1286-1293
6. Butter, L.I. and L.M. McDonough. (1968) Method for the Determination of Residue of Carbamate insecticides by

- Electron Capture Gas Chromatography. J. Agr. Food Chem. 16:403-407
7. Edgell K. W. and E. L. Jenkins(1991) Capillary column Gas Chromatography with Nitrogen-phosphorus Detection for Determination of Nitrogen-and phosphorus-Containing Pesticides in Finished Drinking Waters: Collaborative Study. J. Assoc. off. Anal. Chem. 74(2):295-309
 8. Edgell K. W. and L. A. Biederman(1991) Direct Aqueous Injection-Liquid Chromatography with Post-Column Derivatization for Determination of N-Methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in Finished Drinking Water: Collaborative Study. J. Assoc. off. Anal. Chem. 74(2):309-323
 9. Garcia. A. V. ; E. G. Pradas; J. M. Vidal and A. A. Lopez(1991) Simple and Efficient Multiresidue Screening Method for analysis of Nine Halogen-Containing Pesticides on Peppers and Cucumbers by GLC-ECD. J. Agric. Food Chem. 39:2188-2191
 10. Gretch, F. M. ; J. D. Rosen(1987) Automated Sample Cleanup for Pesticide Multiresidue Analysis. III. Evaluation of Complete System for Screening Subtolerance in Vegetables. J. Assoc. Off. Chem. 70(1):109-111
 11. Hopper M.L.(1988) Improved Method for Partition of Organophosphate Pesticide Residues on a Solid Phase Partition Column. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71(4):731-734
 12. Kobayashi H. ; M. Kojima ; O. Matano and S. Goto(1979) Simple Multi-residue Analysis of Organophosphorus

- Pesticides by Mass Chromatography. J. Pesticide Sci.
4:463-472
13. Krause R. T. (1980) Multiresidue Method for Determining N-Methylcarbamate Insecticide in Crops, using High Performance Liquid Chromatography. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63(5):1114-1124
 14. Lee, S. H.; Papathakis, M.L.; Ferg, H-M.; Hunter, G.R.; Carr, J. (1991) Multipesticide Residue Method for Fruits and Vegetables: California Department of Food and Agriculture. Fresenius' J. Anal. Chem. 339:376-383
 15. Luke M.A. and G.M. Doose (1983) A Modification of the Luke Multiresidue procedure for Low Moisture, Nonfatty Products. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 30:110-116
 16. Luke, M. A.; Froberg, J.E.; Doose, G.M.; Masumoto, H.T. (1981) Improved Multiresidue Gas Chromatographic Determination of Organophosphorus, Organonitrogen, and Organohalogen Pesticides in Produce, Using Flame Photometric and Electrolytic Conductivity Detectors. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 64:1187-1195
 17. Mills, P.A.; Onley, J.H.; Gaither, R.A. (1963) Rapid Method for Chlorinated Pesticide Residues in Nonfatty Foods. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 46:186-191
 18. Odanaka Y.; N. Tomiyama; Y. Koma; O. Matano and S. Goto (1991) The use of Solid Phase Extration for Pesticide Residue Analysis of Crops: An Alternative to Liquid-Liquid Partitioning. J. Pesticide Sci. 16:247-255
 19. Prinsloo S.M. and P.R. DE Beer (1985) Gas chromatographic Relative Retention Data for Pesticides on Nine Packed

Columns : I. Organophosphorus Pesticides, Using Flame
Photometric Detection. J. Assoc. Off. Chem.
68(6):1100-1108

表一 氨基甲酸鹽類藥劑之滯留時間

農 藥 名 稱	滯留時間(min)
得滅克代謝產物(Sulfoxide)	1.85
得滅克代謝產物(Sulfone)	2.22
歐殺滅	2.24
納乃得	2.50
加保扶代謝產物(3-hydroxy)	2.71
加保扶代謝產物(3-keto)	4.03
得滅克	4.09
硫敵克	4.94
加保扶	5.69
加保利	6.60
雙滅必蝨	8.19
滅必蝨	11.86
滅賜克	13.15

Model: Varian 9010 附 9070 Fluorescence

Column: RP-Select B(merck 50829) 15cm x 4.6mm(5um)

Mobile phase: CH₃CN/H₂O(40/60) FR: 1.0ml/min

Detector: Fluorescence (EX λ 330nm, Em λ 466nm)

Post-Reactor: Pickering PCX 5000

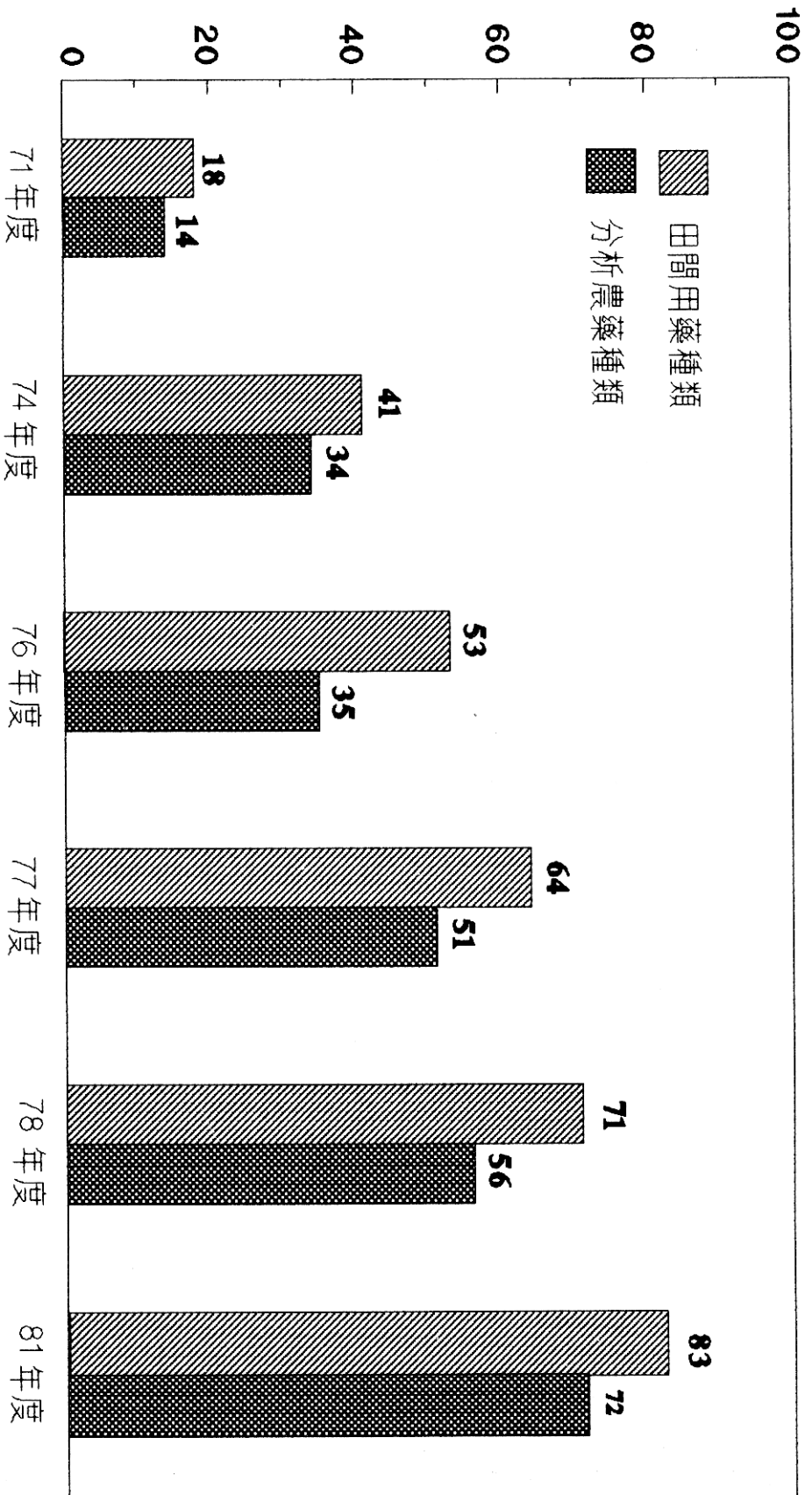
OPA: 0.3 ml/min NaOH: 0.3ml/min, Reactor Temp: 100°C

表二 有機磷類農藥於不同分析管中之相對滯留時間

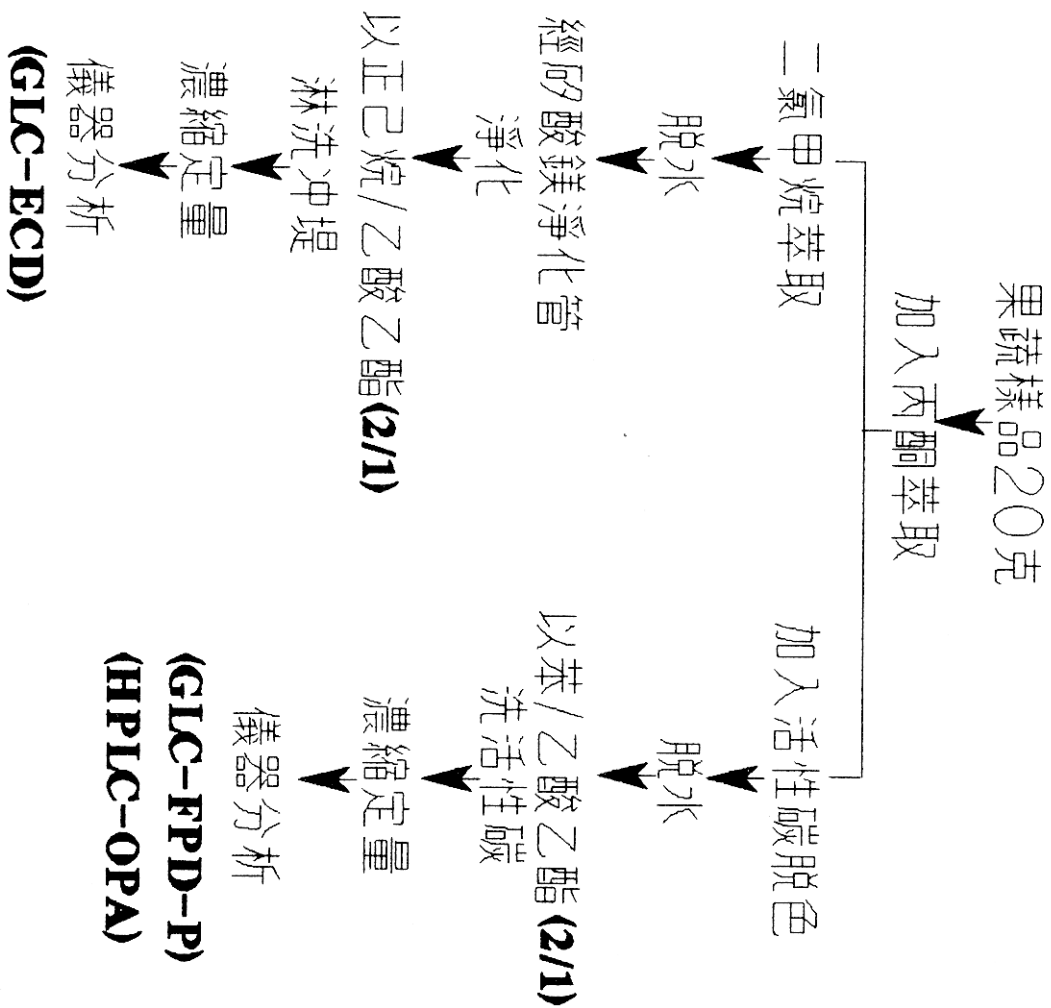
農藥名稱	10% DC-200 ^{a)}	3% OV-17 ^{b)}
達馬松	0.05 ^{c)}	0.12
美文松	0.16	0.13
歐殺松	0.20	0.19
普伏松	0.34	0.25
亞素靈	0.38	0.50
福瑞松	0.40	0.30
大滅松	0.43	0.56
大利松	0.56	0.40
甲基巴拉松	0.72	0.77
馬拉松	0.85	1.05
撲滅松	0.88	1.01
芬殺松	0.99	1.18
巴拉松	1.00	1.07
陶斯松	1.00	1.00
賽達松	1.28	1.34
滅大松	1.40	1.47
普硫松	1.74	1.36
愛殺松	2.34	1.83
三落松	2.34	2.34
施力松	2.65	2.21
加芬松	2.72	1.98
益滅松	3.30	2.83
一品松	3.42	3.21

a) b) 皆為pack column 6' *2mm

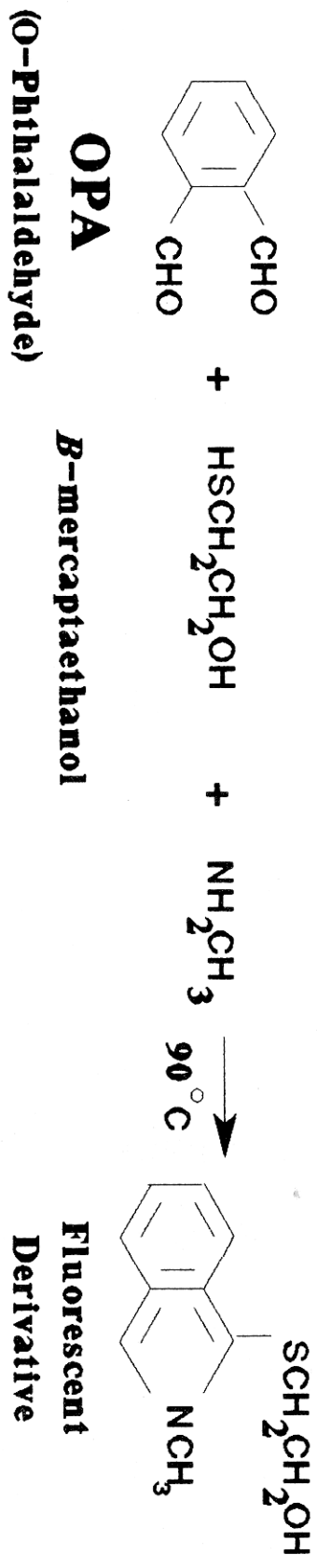
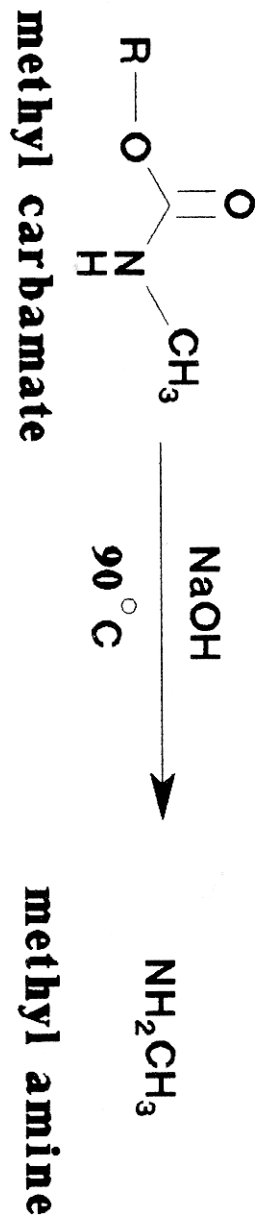
c) 相對滯留時間以陶斯松為1.00



圖一。歷年田間蔬菜用藥種類及殘留分析農藥種類



圖二。多種農藥同時檢出分析方法簡易流程圖



圖三. 氨基甲酸鹽利用螢光偵測之反應原理