農藥品質分析方法簡介

羅 致 速

台灣省農業藥物毒物試驗所農藥化學系

農藥管理法第六條所稱偽農藥，係指農藥經檢查或檢驗有左列各款情形之一者：

一、未經核准擅自製造、加工或輸入者。

二、摻雜或抽換國內外產品者。

三、塗改或變更有效期間之標示者。

四、所含有效成分之名稱，與核准不符者。

本系自民國 74 年成立以來即接受委託，分析各縣市政府，及法院送來之市售農藥中偽農藥之分析鑑定工作。由於農藥主成份，目前台灣至少有 484 種，因此農藥主成份的分析工作非常困難。雖然現有許多質譜分析儀中錄有很多化學物的圖譜資料，但實際的比對，卻往往不能確定，而偽農藥的鑑定往往涉及嚴重的罰責。因此農藥主成份的鑑定工作對其結果的要求必需是十分確定。在一般化學分析的報告裡所允許的用詞如 "Tentative structure"，"Proposed structure"，"Possible structure" 均不可用。增加農藥主成份鑑定困難的另一個因素是樣品前處理。由於製造偽農藥一經查獲，即可能面臨徒刑罰金，因此一般人不會任意去製造，所以敢於偽造農藥的人大都也俱有了專業的知識，而利用其經驗製造偽農藥。因此如樣品處理不慎，便可能得到「該產品不含農藥」或「該產品所含農藥與其標示之成份含量相同」，而讓違法者得利。因此僅就歷年來的一些經驗選出數種問題農藥的分析鑑定提供各位作參考 (表一，圖1，表二)。至於完整的檢驗工作細節，則以甲基鋅乃浦與鋅乃浦分析方法爲代表作說明

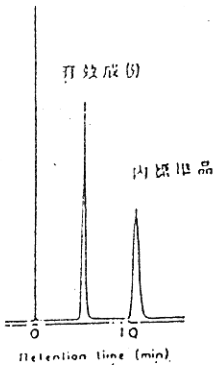
(圖2)。其他的分析之細節，如分析方向如何決定，及如何作修正的依據則略去，以免增加日後農藥分析的困難性。

壹、市售問題農藥分析：

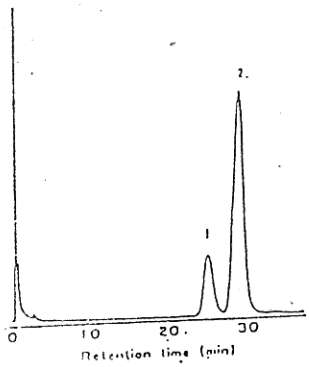
表一、市售問題農藥分析

藥劑名稱	鑑　定　項　目	許可證
D-Super	1.無農委會核准之登記證字號。 2. 無中文標示，違反農藥管理法施行細則第二十三條規定。 3. 含禁用農藥 DDT。	無
百果友	1. 無農業主管機關核發之許可證字號。 2. 無生產者或販賣者地址。 3. 標示成份爲綜合胺基酸，但摻雜農藥成份 2,4-D。	經濟部中央標準局登記第117081號
菌淨	1. 標示爲 "非農藥之土壤改良增效劑"，但含農藥"得恩地(TMTD)"。 2. 廠商地址以英文標示，且不確實。 3. 許可證字號非農業主管機關核發之農藥許可證字號。	政府合格工廠台建第50136號

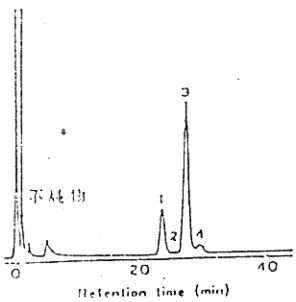
藥劑名稱	鑑　定　項　目	許可證
甲基鋅乃浦	1. 進口之有效成份爲鋅乃浦與標示成份不符。	農藥許可證號碼經進字第1194號
福友	1. 無農業主管機關核發之許可證字號。 2. 標示成份爲硫氮二烯伍圜塞唑，非政府許可之農藥。 3. 有效成份爲四氮六甲環與標示成份不符。	——
柑桔退酸劑： 王利-A 新利谷-2 利谷-2	1. 未經合法農藥登記。 2. 主成份標示不明或未標示。 3. 標示爲土壤改良劑，或微量元素等名義。 4. 摻雜重金屬「砷」(4%)，主要形態爲亞砷酸鈉 ($NaAsO_2$)，有害人體健康。	—— —— 省農林廳肥料登記第171號



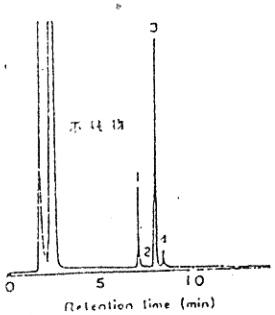
1.有效成份與內標準層析圖。此圖爲一般含量分析之標準圖。但所顯示的資料，不一定確實反應農藥中眞正的內容。



2.經改變分析條件，有效成份爲二種異構物組成。



3.再以不同條件分析，則可見有效成份爲四種異構物所組成，並開始顯現不純物的層析圖位置。



4.有效成份仍爲四種異構物所組成，但不純物量顯著增加。

圖1. 主要有效成份以外之異構物與不純物對有效成份含量分析的影響。

表二、正確之農藥許可證字號範例

國內加工製造者：

農藥製字第○○○○○號。

進口成品農藥者：

農藥進字第○○○○○號。

甲基鋅乃浦與鋅乃浦分析方法

一、甲基鋅乃浦與鋅乃浦可濕性粉劑有效成份種類之測定：

(一)試劑之配製：

1. 0.75M NaOH 溶液：

稱取30g NaOH，溶於純水並稀釋至1000ml。

2. 0.25M EDTA 溶液：

稱取 73.06g EDTA 置於1000ml定量瓶中，加入0.75M NaOH 溶液至刻度，再以飽和 NaOH 溶液調 pH 值至 9.5-9.6。

3. 2M HCl溶液：

取82.1ml之濃鹽酸 (37%, d 1.20)，以純水稀釋至500ml。

4. 0.41M Tetrabutylammonium hydrogen sulfate 溶液：

稱取 71.03g Tetrabutylammonium hydrogen sulfate(98%)，置於 500ml定量瓶中，加入純水定量至500ml。

5. 0.05M Methyl iodide in chloroform-hexane(3/1，v/v)溶液：

稱取 5.706g(2.5ml) Methyl iodide (99.5%，d 2.28)溶於

800ml 之 Chloroform-hexane(3/1，v/v)中。

6. 20% 1,2-Propanediol in chloroform：

取 20ml 1,2-Propanediol與 80ml Chloroform 混合均勻。

(二)標準劑之製備：

1. 甲基鋅乃浦衍生物Dimethyl propylenebis(dithiocarbamate)標準劑之製備：

稱取約0.0100g甲基鋅乃浦標準劑(RDH，75%) 置於100ml燒杯中，加入50ml之0.25M EDTA 溶液，放入磁攪拌子，於磁攪拌器上攪拌萃取 5 分鐘。

萃取液以濾紙(GF/B) 過濾入 100ml 燒杯中，另以 20ml 之 0.25M EDTA 溶液洗燒杯及濾紙，合併濾液。

將濾液置於 pH meter 上，加入 8ml之2M HCl溶液與5ml 之 0.41M Tetrabutylammonium hydrogen sulfate 溶液並攪拌之，使 pH 值調至6.5-8.5。

接著將混合液移入 250ml分液漏斗中，加入 30ml 之 0.05M Methyl iodide in chloroform-hexane(3/1，v/v)溶液，於室溫下震盪 5分鐘，靜置分層後將有機層移入 125ml三角瓶中，水層則再加入 10ml 之 0.05M Methyl iodide in chloroform -hexane(3/1，v/v)溶液震盪 5分鐘，合併有機層。

有機層以無水硫酸鈉脫水，過濾(Whatman，No.1)後，濾液靜置30分鐘。

接著於濾液加入 5ml之 20% 1,2-Propanediol in chloroform 後，以減壓濃縮機濃縮 (<30°C) 除去溶劑，殘留物以甲醇定量至 5ml，再以濾膜(MFS，PTFE，0.2μm)過濾即得標準劑。

2.鋅乃浦衍生物dimethyl ethylenebis(dithiocarbamate)之製備：

稱取約 0.0100g 鋅乃浦標準劑(RDH，80%)，按照製備甲基鋅乃浦衍生物之方法製備。

(三)樣品溶液之製備：

稱取約 0.0100g 甲基鋅乃浦或鋅乃浦樣品，同樣的按照製備甲基鋅乃浦衍生物標準劑之方法製備。

(四)樣品之分析與有效成份種類之辨別：

將各標準劑以及樣品溶液(若濃度太高則再以甲醇稀釋)各10 l注入 HPLC 中，由層析圖上衍生物之滯留時間以及鋅與錳之含量[鋅與錳之含量另以原子吸光光譜儀 (AAS)分析] 辨別樣品中所含有效成份種類。

(五)使用儀器及條件：

機　　型：Shimadzu (配備 LC-9A Pump, SPD-6AV UV-VIS Spectrophotometric detector, CTO-6A Column oven, SCL-6B System controller, SIL-6B Auto injector 以及 C-R4A Chromatopac)

層 析 管：LiChrospher 60 RP-select B (5 μ m) in LiChroCART 125-4 (Merck, 50829)

動　　相：H_2O/CH_3CN = 3/2 (v/v)

動相流速：1.0ml/min

溫　　度：室溫

偵 測 器：UV 272 nm

(六)參考文獻：

Gustafsson, K. H. and R. A. Thompson. 1981. High-pressure liquid chromatographic determination of fungicidal dithiocarbamates. J. Agric. Food Chem. 29:729-732.

二、甲基鋅乃浦與鋅乃浦可濕性粉劑中Zn與Mn含量分析：

(一)標準劑之配製：

1. Zn標準劑之配製：

取1000μg/ml 之Zn標準液 1ml，置於 100ml定量瓶中，以去離子水稀釋至刻度，配製成10μg/ml 之溶液，再取此10μg/ml之溶液各 1, 5, 10 以及25ml，分別置於 100ml定量瓶中，以去離子水稀釋至刻度，配製成 0.1, 0.5, 1.0以及 2.5μg/ml之標準劑，標準劑保存於PE瓶中。

2. Mn標準劑之配製：

取 1000 μg/ml 之Mn 標準液 2ml，置於100ml 定量瓶中，以去離子水稀釋至刻度，配製成20μg/ml之溶液，再取此20μg/ml之溶液各 1，2，3 以及4ml，分別置於 100ml定量瓶中，以去離子水稀釋至刻度，配製成 0.2，0.4，0.6以及 0.8μg/ml 之標準劑。標準劑保存於 PE 瓶中。

(二)樣品之配製：

精稱約 0.1000g 甲基鋅乃浦或鋅乃浦之樣品，置於300ml 凱氏燒瓶中，放入沸石，再加入 10ml 濃硝酸與 5ml濃硫酸，置於六孔爐上加熱，至產生白煙後半小時停止加熱，將此樣品液冷卻至室溫後過濾至三角瓶，再將濾液移入100ml 定量瓶中，並以去離子水稀釋至刻度。最後將樣品溶液移入 PE瓶中。樣品共3重複，對照組則不加入樣品，其餘處理方式相同。

(三)樣品之分析：

1.將標準劑以原子吸光光譜儀(AAS)分析後，以吸收 (Absorbance) 爲 Y 軸，以濃度 (Concentration，μg/ml) 爲 X 軸，製作檢量線。

2.同樣的將樣品溶液 (若濃度太高則再以去離子水稀釋) 以原子吸光光譜儀分析後可得到樣品中Zn與Mn之吸收度，再由檢量線得Zn與Mn之濃度（C，μg/ml）。

3.樣品中Zn與Mn含量(%)之計算：

$$含量(\%)= C\times V\times D\times 10^{-6}\times g/\mu g\times \frac{1}{W}\times 100$$

C =樣品中Zn與Mn之濃度(μg/ml)

V =樣品前處理後之體積(=100ml)

D =樣品之稀釋倍數

W =樣品之重量(g)

(四)使用儀器及條件：

1.儀器：Atomic absorption spectrometer(Varian Spetr AA-30)

2.條件：

Instrument parameters	Zn	Mn
Lamp current (mA)	5	5
Slit width (nm)	1.0	0.2
Slit height	Normal	Normal
Wavelength (nm)	213.9	279.5
Sample introduction	Manual	Manual
Flame	Air-Acetylene	Air-Acetylene
Replicates	3	3
Measurement time(sec)	1.0	1.0
Delay time(sec)	2	2
Background correction	off	off

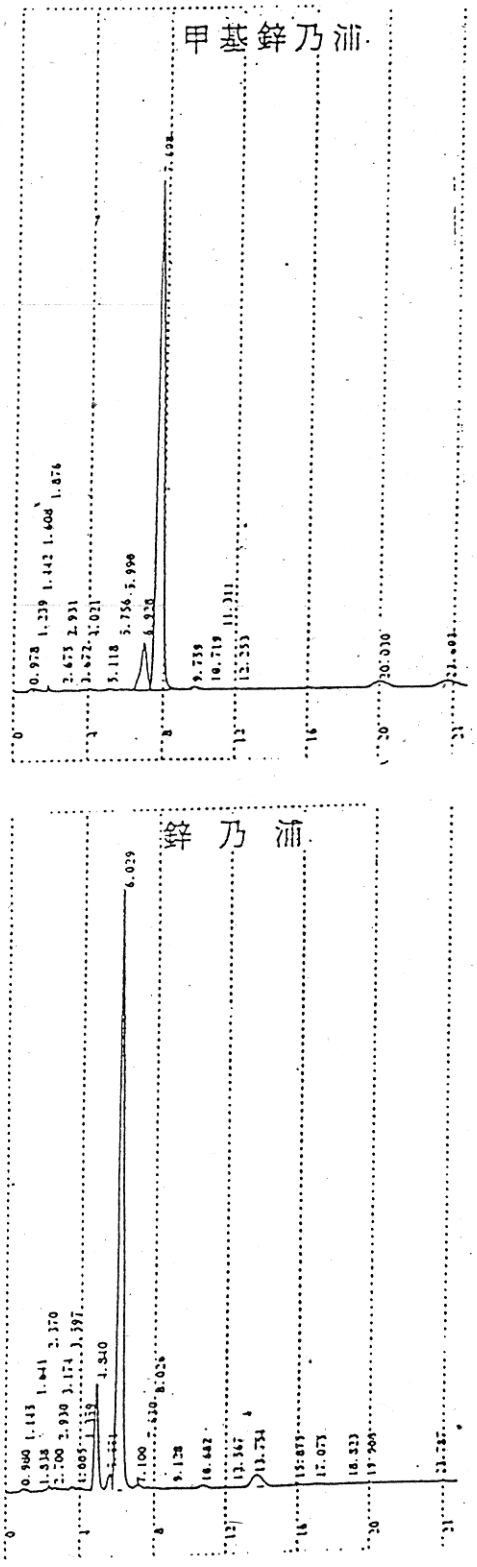


圖 2、甲基鋅乃浦眞品 (上) 及僞品 (下) 之液相層析圖

貳、農藥品質檢驗室之操作規範：

由以上的例子可以知道，農藥品質檢驗非常重要，不僅可避免進口假農藥，也可提昇公司信譽，在進行農藥品質分析時要注意品質檢驗室的品保(Quality Assurance in Pesticide Product Laboratory)系統建立，現分述於下：

一、標準物質：

對於品質分析而言這是很重要的，如標準物不標準，則分析結果的準確性就有爭議。而這名詞看起來簡單，實際上也很複雜。例如對於高純度的參考物質 (Highly purified reference substances)，不同國家，不同單位就有下列不同的名詞代表：Primary standard, primary reference material, analytical substance, analytical reference substance, analytical reference standard, analytical master standard, reference pesticide of certified purity, reference standards, standard reference material, certified reference material, pure standard compound, 及 Primary reference substance 等 12 種。對於非高純度的分析用參考物質，則有 Secondary standard, technical standard, production standard, manufacturer's standard, technical material, 及 Working standard 等 6 種。

例如國際農藥分析合作協會 (CIPAC, Collaborative International Pesticides Analytical Council) 則建議使用下列三名詞供農藥製劑的品質分析用：主要標準物 (Primary standard)，工廠用標準物 (Manufacturer's standard)，以及工業級物質 (Technical material)。國際純粹與應用化學聯合會 (International Union of Pure and Applied Chemistry) 則使用下列四名詞：主要標準物 (Primary standard)，次要標準物 (Secondary standard)，工業級標準物 (Technical standard)，以及產品標準物 (Production standard)。德國農藥分析委員會 (DAPA, German Pesticides Analytical Committee) 則建議二種名詞供品質分析用：主要參考物 (Primary reference substance)，及操作標準物 (Working standard)。美國環保署 (EPA, US. Environmental Protection

Agency)則以純品 (Pure grade of active ingredient)，工業級原體 (Technical grade of active ingredient)，及加工用品 (Manufacturing use product)來區分。

由以上說明可知標準物質要去定義它，也是件複雜不容易的事，除非我們能就其純度 (Purity) 先去判斷。因此，品質分析要認識的第二個重要因素就是純度。

二、純度：

純度的定義可因不同的方法，不同的說明，而得到不同的純度。因此在品質分析工作裡，最重要的，同時也是最困難的步驟，就是純度的決定。純度的分析包括有主成份含量分析，不純物含量分析，及水份含量分析，其中以不純物含量分析較困難。例如作者在研究昆蟲性費洛蒙合成時，有關主成份的合成、分析與鑑定可以在數個月內完成，但是不純物分析，數年來仍有數種鑑定尚未完成。再如一般從事分析工作的人，都可能遇到下述的情況：以氣相層析 (Gas. Chormatography) 或液相層析 (Liquid Chromatography) 分析樣品，可能得到數點尖峰，如改用薄層分析 (Thin Layer Chromatography) 則可能看到十幾個點。所以從事品質分析的人，要經常保持謹慎。再如以滴定法 (Titration) 進行純度分析，更是要謹慎，因它很容易被干擾。可是迄今有很多農藥工廠本身的品管分析法 (In-house method)，仍然是以滴定法來定產品的有效成份。

在過去七年我們所遇到的品質分析問題亦包括廠商送來的標準物純度與其宣稱 (Claimed) 的純度不同（表三），此時我們就要配合氣相層析儀、液相層析儀、質譜儀 (Mass spctroscopy)，紅內線光譜儀 (Infrared spectroscopy)，及核磁共振光譜儀 (Nuclear magnetic resonance spectroscopy)來定其成份與純度。

表三、參考物質純度分析

農藥名稱	標 示 純 度(到貨時間)	本所分析所得純度
陶斯松	99.5%,廠商提供 (80.8.29)	99.9%(GLC)
歐殺松	98%,和光 (80.8.31)	99.4%(GLC)
大福松	94%,廠商 80.9.4)	98.6%(GLC)
賽滅寧	97%,RDH HPLC (80.9.10)	86.3%(GLC)
加芬松	91.8%,廠商 (80.9.20)	96.0%(GLC)
布芬淨	99.9%,廠商 (80.9.29)	99.9%(GLC)
第滅寧	99.9%,赫司特 (80.12.10)	98.0%(HPLC)
得拉松	97%,RDH HPLC (80.9.20)	85.8%(GLC)
甲基巴拉松	98%,West Chester (80.8.31)	98.6%(GLC)
一品松	99%,RDH HPLC (80.11.30)	96.4%(GLC)
	100%,廠商 (80.9.8)	GC/MS分析爲普滅克
賽洛寧	99.8%,廠商 (80.10.28)	99.5%(HPLC)
亞素靈	99%,West Chester (80.9.13)	98.6%(GLC)
加保扶	99.6%,F.M.C (80.9.5)	99.3%(HPLC)
益滅松	97.3%,廠商 (80.12.11)	88.9%(GLC)
必芬松	99.9%,三笠 (80.11.21)	97.3%(GLC)
治滅蝨	未標示,廠商 (80.12.5)	82.5%(GLC)
滅必蝨	未標示,廠商 (80.12.8)	92.8%(GLC)
撲殺熱	99.1%,三笠 (80.9.5)	85.7%(GLC)

例如 RDH (Riedel-de Haen) 宣稱賽滅寧純度爲 97%，得拉松純度度爲 97% ，或廠商送來的撲滅熱純度宣稱爲 99.1%，但經本系實驗室分析純度卻分別爲 86.3%， 85.8% 及 85.7%。再如一品松廠商出貨時標示錯誤，經本系檢驗，發現是普滅克，而及時予以更正，避免了隨後整批貨物的錯誤生產。對於未知不純物，有時廠商也用 Pure unknown 來說明純度，這也是不妥的。因在定純度之前，這個化學物的特性、結構均先確定，知道它是什麼以後，才可分析及說明它的純度。

三、品質檢驗室之標準設備與配件：

國際農業化學品製造業協會 (GIFAP, International Group of National Associations of Manufacturers of Agrochemical Products) 建議農藥品質分析檢驗室應具備的儀器、物料：分析用參考物質 (操作標準物)，密度測定器，氣相層析儀 (含高純度氣體， 99.9%+) 烘箱，電子天秤 (至0.1 mg) 、計算機、萃取裝置、濾紙、閃火點測定器、排煙櫃、加熱器、液相層析儀、比重計、紅外線光譜儀、紫外線光譜儀，Karl Fischer 水份及酸鹼滴定儀，各式玻璃用品、尺、微尺、測酸鹼器、塑膠洗瓶、合格水、冰箱、濃縮機、橡皮管、過篩機、溶劑、廢液桶、電源穩定供應器、標準試劑、碼錶、純水/去離子、溫度計、薄層分析、工具組、粗天秤 (0.1 克至 10 公斤)，扭尺、眞空唧筒與壓縮機、眞空乾燥箱、黏度計 (表四)。

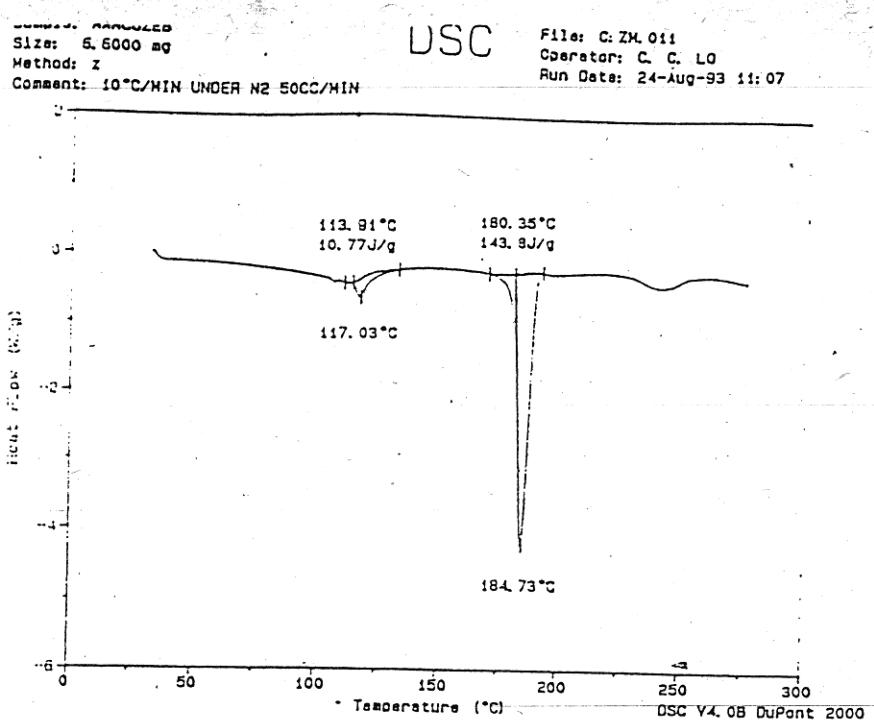
表四、品質檢驗之標準設備與配件：

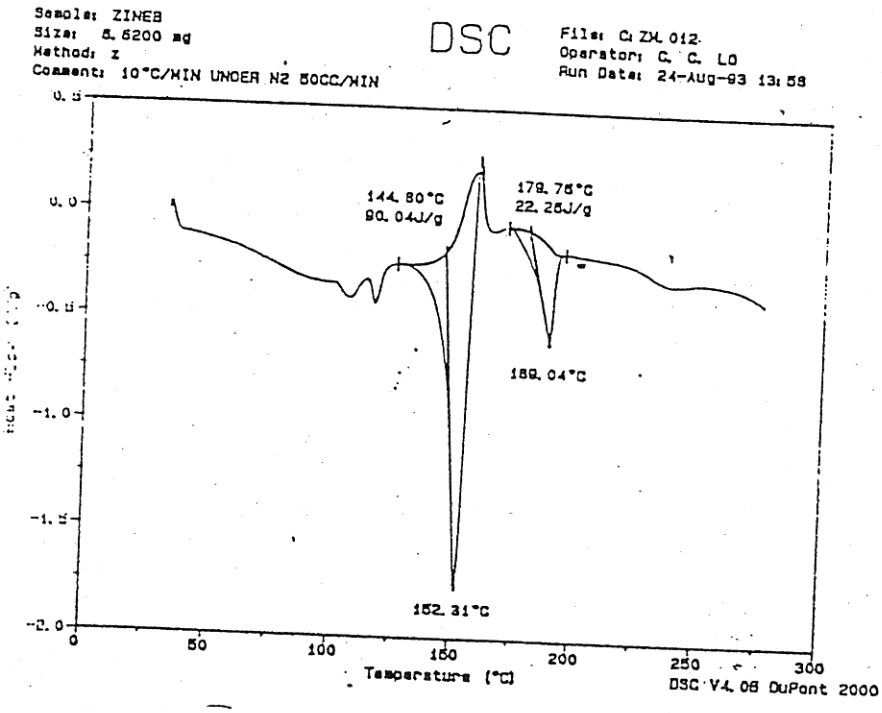
1. 分析用參考物質	☐	21. 塑膠洗瓶	☐
2. 密度測定器	☐	22. 合格水	☐
3. 氣相層析儀	☐	23. 冰箱	☐
4. 烘箱	☐	24. 濃縮機	☐
5. 電子天秤	☐	25. 橡皮管	☐
6. 計算機	☐	26. 過篩機	☐
7. 萃取裝置	☐	27. 溶劑	☐
8. 濾紙	☐	28. 廢液桶	☐
9. 閃火點測定器	☐	29. 電源穩定供應器	☐
10. 排煙櫃	☐	30. 標準試劑	☐
11. 加熱器	☐	31. 碼錶	☐
12. 液相層析儀	☐	32. 純水/去離子	☐
13. 比重計	☐	33. 溫度計	☐
14. 紅外線光譜儀	☐	34. 薄層分析	☐
15. 紫外線光譜儀	☐	35. 工具組	☐
16. Karl Fischer 水份及酸鹼滴定儀	☐	36. 粗天秤	☐
17. 各式玻璃用品	☐	37. 扭尺	☐
18. 尺	☐	38. 眞空唧筒與壓縮機	☐
19. 微尺	☐	39. 眞空乾燥箱	☐
20. 測酸鹼器	☐	40. 黏度計	☐

以上這些設備與配件，除閃火點測定器外，在作者實驗室中均有。其他已有的相關品質檢驗室之儀器亦包括粒徑分析儀 (供乳液安定性分析用)，立體顯微鏡 (供微粒分析用)，質譜儀 (供有效成份及不純物分析用)，熱分析儀 (供物質熱安定性分析及製劑用，圖3)，旋光儀 (供光活性產品純度分析用)，離心機 (供乾劑型成份分析用)，氣相層析儀－附傅立葉轉換紅內線光譜儀 (供有效成份異構物分析，不純物，及界面活性劑官能基分析用)，定速均質機 (供乳液安定性及緩釋劑用) 等。

品質檢驗室的設立，在儀器均備齊了以後，最好能建立評估的系統，以維持品質檢驗室分析能力與公信力。有了分析結果，就要接受公評，以取得公信力。目前經濟部委託工業技術研究院進行的「中華民國實驗室認證體系」 (CNLA, Chinese National Laboratories Accreditation)則是以現場評鑑的方式查核申請認證實驗室的技術能力與公信力，而農藥檢驗亦爲委託項目之一，如取得承認不僅可使分析的結果受到政府肯定及採用，更可接受其他業者申請代爲分析。

加入 GATT 對國產農藥是一個很重要的考驗，高品質進口農藥，將加速進入台灣，而本國生產的農藥如未能在品質上作一提昇，是極可能喪失市場的。對於部份國產農藥原體，亦可能因加入 GATT 而使得供過於求，極需打開國外市場，這時原體的分析技術 (二十項) (表五) ，如要自行發展，投資上必然更不經濟，如數家合作，則就要經過認證使國外確信分析資料之具公信力。而本所則可提供具公信力之原體分服務，希望各位廠商多利用。





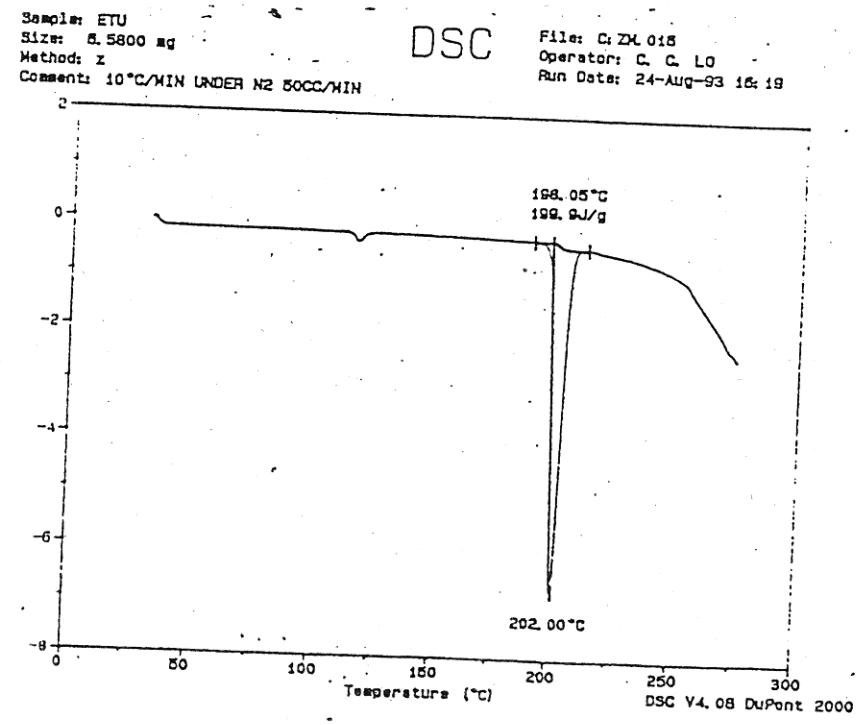


圖3：ETU生成溫度：

上：鋅錳乃浦

180.35°C

(Cp=143.8)

中：鋅乃浦

152.31°C

(Cp=90.04)

下：ETU標準品

198.05°C

(Cp=199.9)

表五、試驗需求之物理及化學性質（摘自40 CFR §158.120）

章節及項目		試驗物質		
		有效成份之工業級原體	加工用品	成品
63-2	顏色	需要	需要	需要
63-3	物理狀態	需要	需要	需要
63-4	氣味	需要	需要	需要
63-5	熔點	需要（固態）	否	否
63-6	沸點	需要（液態）	否	否
63-7	密度，總體密度，或比重	需要	需要	需要
63-8	溶解度	需要	否	否
63-9	蒸氣壓	需要（純品）	否	否
63-10	解離常數	視情況（純品）	否	否
63-11	辛醇／水分佈係數	需要，非極性有機化合物（純品）	否	否
63-12	酸鹼度	需要	需要	需要
63-13	安定性	需要	否	否
63-14	氧化作用或還原作用	否	需要	需要
63-15	燃燒性—閃火點	否	需要（僅可燃性液體需要）	需要
	—延燒性	否	否	需要（僅噴霧劑需要）
63-16	爆炸性	否	需要	需要
63-17	貯存安定性	否	需要	需要
63-18	黏性	否	需要（僅液態者需要）	需要
63-19	混合性	否	需要（僅乳化性液體需要）	需要
63-20	腐蝕性	否	需要（當以金屬，塑膠或紙包裝）	需要
63-21	介電崩潰電壓	否	否（若用於電動設備周圍）	需要

農藥化學系 農藥品質分析實驗室參觀路徑圖

	204室	203室	202室	201室
205室				
辛醇/水分佈係數 206室				
混合農藥 混合性 207室				
208室				
				221室 熔點 爆炸性 熱安定性 緩釋劑
				220室 偽藥分析 酸鹼度
				219室 沸點 蒸氣壓
				218室 黏性 腐蝕性 密度 粒徑分析
				217室 解離常數 含水量測定
				216室 安定性 貯存安定性
				215室
210室	211室	212室	213室 系辦公室	214室 偽劣農藥分析 界面活性劑分析

接待：江素汶、李玫麗、李秋香、李美滿、蘇美鈴