市售僞農藥分析之研究

羅致遂

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僞農藥，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僞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，因此僞農藥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，卻往往不能十分確定，而僞農藥的鑑定往往涉及嚴重的罰責(有期徒刑三年以下，得併科罰金五萬元以下)。因此僞農藥的鑑定工作其結果必需是十分確定。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。增加農藥鑑定困難的另一個因素是樣品前處理。由於製造僞農藥一經查獲，即可能面臨徒刑罰金，因此一般人不會任意去製造，所以敢於僞造農藥的人大都也俱有了專業的知識，而利用其經驗製造僞農藥。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六種僞農藥的分析鑑定提供各位作參考(表一

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

表一、市售僞農藥分析

僞農藥名稱	原　　因	許可證
D-Super	1. 未經核准而輸入販賣，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。企圖逃避農藥管理法。	經濟部中央標準局登記第117081號
茵淨	1. 標示爲 "非農藥之土壤改良增效劑"，主成份說明欠詳實。 2. 廠商地址以英文標示，且不確實。 3. 含農藥 "得恩地 (TMTD)"，且未經核准擅自製造加工。 4. 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

偽農藥名稱	原　　因	許可證
甲基鋅乃浦	1. 有效成份爲鋅乃浦與標示成份不符。 2. 未經許可擅自製造、加工（許可證過期）。	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噻唑，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，逃避農藥管理法。 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

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

(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 μm) 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1000 μg/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10 μg/ml 之溶液，再取此10 μg/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 2.5 μg/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

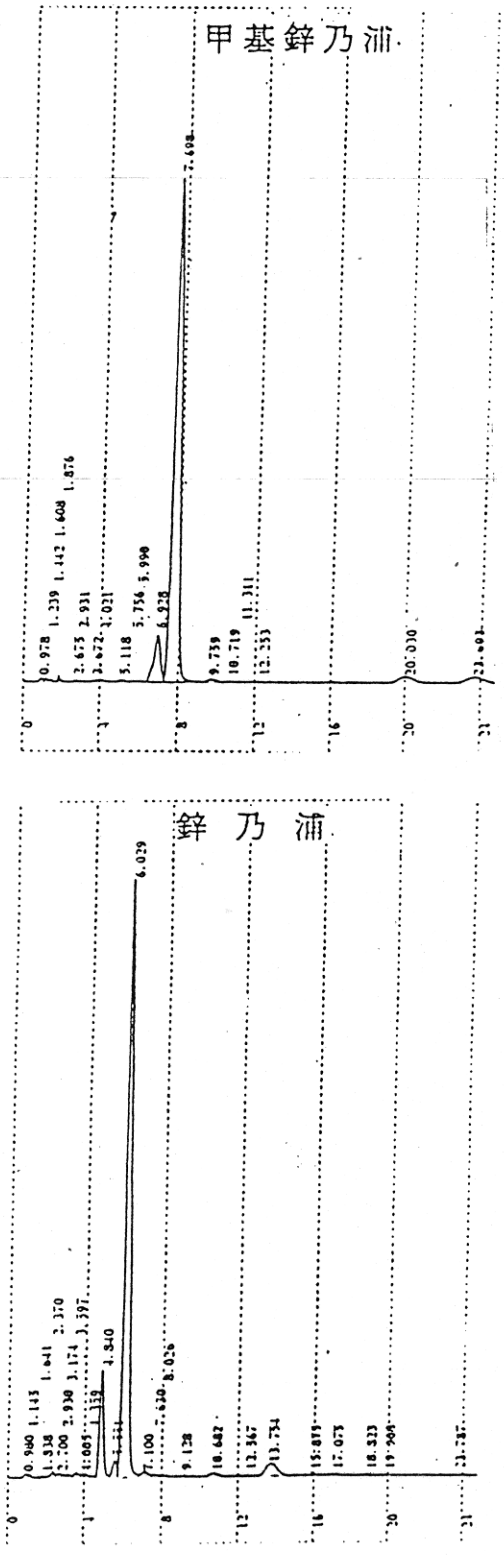
W =樣品之重量(g)

(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



主成份液液層析圖