

食品中殘留農藥檢驗方法—殺草劑固殺草及其代謝物之檢驗

Method of Test for Pesticide Residues in Foods -

Test of Glufosinate-ammonium and its metabolite, a Herbicide

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於柑桔類、包葉菜類、小漿果類、瓜果類及大漿果類中固殺草 (glufosinate ammonium; ammonium DL-homoalanin-4-yl(methyl)phosphinate) 及其代謝物 (glufosinate metabolite; 3-(methylphosphinico)-propionic acid) 之檢驗。
2. 檢驗方法：氣相層析法 (gas chromatography, GC)
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析儀：
 - 2.1.1.1. 檢出器：火焰光度檢出器 (flame photometric detector, FPD)，附有波長 526 nm 之磷選擇性濾光鏡。
 - 2.1.1.2. 層析管：2% OV-275，內徑 3 mm × 0.5 m；5% OV-275，內徑 3 mm × 1.0 m，或同級品。
 - 2.1.2. 攪拌均質器 (Blender)。
 - 2.1.3. 振盪器 (Shaker)。
 - 2.1.4. 減壓濃縮裝置 (Rotary evaporator)。
 - 2.1.5. 離心機 (Centrifuge)。
 - 2.2. 試藥：二氯甲烷、丙酮及乙酸乙酯採用殘量級；正己烷採用液相層析級；氫氧化鈉、醋酸及 trimethyl orthoacetate 採用化學試藥特級；強鹽基性陰離子交換樹脂採用 Dowex I-X2 (50~100 mesh) 或同級品；矽膠 (70~230 mesh) 採用化學試藥級；固殺草及固殺草代謝物對照用標準品。
 - 2.3. 器具及材料：
 - 2.3.1. 抽氣瓶：500 mL。
 - 2.3.2. 布赫納漏斗 (Buchner funnel)：直徑 11 cm。
 - 2.3.3. 分液漏斗：250 mL。
 - 2.3.4. 濃縮瓶：250 mL。
 - 2.3.5. 三角燒瓶：300 mL。
 - 2.3.6. 強鹽基性陰離子交換樹脂管柱：取強鹽基性陰離子交換樹脂 20 mL 加水使成懸浮液，充填於內徑 1.5 cm × 30 cm 之玻璃管柱，且水之液面須高於充填物上端。

2.3.7. 矽膠管柱：取去活化之矽膠3 g(註)加丙酮使成懸浮液，充填於內徑1.0 cm×30 cm之玻璃管柱，且丙酮之液面須高於充填物上端。

註：矽膠先以130°C加熱4小時活化後，置於乾燥器中冷卻備用。使用時加入其重量5%之水使其去活化。

2.4. 標準溶液之配製：

取固殺草及其代謝物對照用標準品各約100 mg，精確稱定，分別置於100 mL容量瓶中，以丙酮溶解並定容至100 mL，作為標準原液，使用時再以丙酮稀釋，供作標準溶液。

2.5. 檢液之調製：

2.5.1. 固殺草檢液之調製

2.5.1.1. 萃取：

取切碎後之檢體約1 kg，精確稱定，必要時加適當量經定量之水均質後，取相當於檢體20 g，精確稱定。加二氯甲烷50 mL及水150 mL，激烈振盪30分鐘，以3000 rpm離心5分鐘，上澄液移入三角燒瓶中，沈澱物再加水50 mL振盪後以上述條件離心，上澄液合併收集於三角燒瓶中，抽氣過濾，並以水定容至500mL。

2.5.1.2. 甲酯化：

取1 N氫氧化鈉溶液40 mL注入強鹽基性陰離子交換樹脂管柱，再水洗至流出液pH值為8~9，棄流出液。注入10%醋酸溶液40 mL，再水洗至流出液pH值為5，棄流出液。依序再注入50%醋酸溶液80 mL及水100 mL，棄流出液。取2.5.1.1.節之萃取液注入管柱，棄流出液，注入10%醋酸溶液200 mL，棄初流出液50 mL，收集續流出液150 mL於濃縮瓶，於50°C以下水浴減壓濃縮去除醋酸，殘留物加入醋酸1 mL，再加trimethyl orthoacetate 4 mL，於100°C加熱2小時，冷卻後於40°C以下水浴減壓濃縮至約1 mL，再以氮氣吹乾，殘留物以丙酮10 mL溶解後，供淨化用。

2.5.1.3. 淨化：

取2.5.1.2.節供淨化用溶液，注入預經丙酮潤洗過之矽膠管柱，以丙酮70 mL沖洗管柱，棄流出液，續以丙酮：水(19:1, v/v)溶液80 mL沖提，收集沖提液於濃縮瓶中，於40°C以下

水浴減壓濃縮至無丙酮及水，殘留物以乙酸乙酯溶解後定容至2 mL，供作檢液。

2.5.2. 固殺草代謝物檢液之調製

2.5.2.1. 萃取：同2.5.1.1.節。

2.5.2.2. 甲酯化：

取1 N氫氧化鈉溶液40 mL注入強鹽基性陰離子交換樹脂管柱，再水洗至流出液pH值為8~9，棄流出液。注入10%醋酸溶液40 mL，再水洗至流出液pH值為5，棄流出液。依序再注入50%醋酸溶液80 mL及水100 mL，棄流出液。取2.5.2.1.節之萃取液注入管柱，棄流出液，依序注入10%醋酸溶液200 mL及30%醋酸溶液50 mL，棄流出液。續以50%醋酸溶液150 mL沖提，收集沖提液於濃縮瓶中，於50°C以下水浴減壓濃縮去除醋酸，殘留物加入醋酸1 mL，再加trimethyl orthoacetate 4 mL，於100°C加熱2小時，冷卻後於40°C以下水浴減壓濃縮至約1 mL，再以氮氣吹乾，殘留物以丙酮10 mL溶解後，供淨化用。

2.5.2.3. 淨化：

取2.5.2.2.節供淨化用溶液，注入預經丙酮潤洗過之矽膠管柱，注入丙酮100 mL，棄初流出液20 mL，收集續流出液80 mL於濃縮瓶，於40°C以下水浴減壓濃縮至無丙酮，殘留物以乙酸乙酯溶解後定容至4 mL，供作檢液。

2.6. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各5 μ L，分別注入氣相層析儀中，參照下列條件進行氣相層析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依標準曲線求出檢體中固殺草之含量(ppm)：

檢體中固殺草(含固殺草代謝物)含量(ppm) = A + B \times 1.3

A：固殺草含量(ppm)

B：固殺草代謝物含量(ppm)

檢體中固殺草含量(ppm)或其代謝物含量(ppm) = $\frac{C \times V}{M}$

C：由標準曲線或波峰面積求得檢液中固殺草或其代謝物之濃度(μ g/mL)

V：檢體最後經淨化後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

氣相層析測定條件

(1) 固殺草

層析管：2% OV-275，內徑3 mm × 0.5 m

層析管溫度：210~240°C

檢出器溫度：300°C

注入器溫度：280°C

移動相氣體氮氣流速：調整流速使固殺草之滯留時間約為3分鐘

(2) 固殺草代謝物

層析管：5% OV-275，內徑3 mm × 1.0 m

層析管溫度：190~220°C

檢出器溫度：300°C

注入器溫度：280°C

移動相氣體氮氣流速：調整流速使固殺草代謝物之滯留時間約為3分鐘。

備註：本檢驗方法固殺草及其代謝物之最低檢出限量分別為0.01 ppm及0.005 ppm。

參考文獻：

財團法人日本食品衛生協會。1993。第3章殘留農藥。食品衛生檢查指針(追補I)。123~132頁。東京。日本。