

蔬果類殘留農藥之簡速檢驗法

傳 遠 鴻



食 品 工 業 發 展 研 究 所

研究報告第十九號 (食品化學之3)

中 華 民 國 六 十 年 十 月

下面以接溶出液，等洗液快流乾時再加 200 ml 溶出溶媒 (I)，以每分鐘 5 ml 的流速溶出，等溶出溶媒 (I) 快流乾時再加 200 ml 溶出溶媒 (II)，以同樣的流速溶出。溶出完了後，將溶出液移入濃縮裝置之蒸餾燒瓶，在恒溫水槽內以 50°C 以下之溫度減壓濃縮。

4. FDA 變法：

(a) 抽出：用 n-hexane 代替 pet. ether 其他操作同上述 3 (a) 法。

(b) 淨化：用溶出溶媒 (III) 600 ml 代替溶出溶媒 (I) 和 (II) 各 200 ml，並使用淨化管 (b)，以每分鐘 8~10 ml 的流速溶出。其他操作同上述，3 (b) 法。

B、薄層色析：

1. 薄層色析裝置：

(a) 鋪層裝置：瑞士 CAMAG A. G. 公司出品。

(b) 展開裝置：7 × 22 × 22 cm 玻璃槽。

(c) 薄層玻璃片：20 × 20 cm。

2. 薄層片之製法：

取 Silica gel G 30g，加水 60 ml 混合均勻後，用鋪層裝置在薄層玻璃片上鋪成厚度 250 μ 的薄層，風乾後置於 120~130°C 的乾燥箱中加熱 30 分鐘，活性化後移入玻璃乾燥器中保存之。

3. 紫外線照射裝置：瑞士 CAMAG A. G. 公司出品，波長 254 m μ 。

C、氣液色析：

1. 氣液色析裝置：

(a) 色析儀：PERKIN-ELMER Model 881 Gas chromatograph，配有 electron capture detector。

(b) 柱 層：5' × 1/8" Pyrex 玻璃螺旋管，裝以 (4% SE-30 + 6% QF-1) coated on Chromosorb W (100-120 mesh)。

2. 氣液色析條件：

(a) 氣體流速：20 ml N₂/min。

(b) 溫 度：注入器；190°C。

柱 層；190°C。

檢出器：200°C。

實驗與結果

I. Thorburg 法與 FDA 法對農藥之抽出淨化效果比較試驗

把標準農藥 lindane 與 heptachlor 各 0.1 ppm，aldrin 0.3 ppm，DDT 1.0 ppm，methyl 與 ethyl parathion 各 5.0 ppm 添加於各種原料試樣 100 g 後，分別用此二法抽出淨化，而

後將淨化濃縮液用 benzene 稀釋成 50 ml，用 microsyringe 抽取 2.5 μ l，注入氣液色析儀予以分析，所得結果示於表 1。

至於抽出淨化所需時間，Thornburg 法為 170 分鐘而 FDA 法為 200 分鐘。

表 1 不同抽出淨化法對各種原料中殘留農藥之收回情形

Table 1. Gas chromatographic recovery, after different methods of extraction and clean-up, of pesticides added to various raw materials.

收回情形 * Recovery 農 藥 Pesticides	Thornburg 法			FDA 法		
	竹 筍 Bamboo shoot	花 菜 Cauliflower ^a	四季豆 Green bean	竹 筍 Bamboo shoot	花 菜 Cauliflower	四季豆 Green bean
Lindane	15.2	15.0	14.1	16.0	15.6	15.3
Heptachlor	11.9	12.3	11.6	12.6	12.7	12.1
Aldrin	18.7	17.9	17.4	19.5	19.3	19.5
Methyl parathion	15.5	14.6	14.2	15.8	15.5	15.6
Ethyl parathion	14.7	13.8	13.3	15.9	15.8	15.5
DDT	16.3	15.9	14.6	17.4	16.9	17.1
不純成份 ** Impurities	++	++	++	+	+	·

* 收回情形係以氣液色析圖上各農藥之 peak height 表示，並為三次實驗值之平均值。

** 因各原料所含之不純成份各不相同，在此只表示綜合結果。

II 溶出溶媒之組成與 Florisil 淨化管之改進試驗

因 FDA 法所使用之溶出溶媒 (6% ether in pet. ether, 15% ether in pet. ether 及 50% ether in pet. ether 各 200 ml) 共需 600 ml，而溶出速度為 5 ml/min，所以共需 120 分鐘之溶出時間。為了要達到“迅速”之目的，必須設法改進此溶出溶媒之組成與使用容量，而使溶出時間縮短才可以。表 2 為使用 Florisil 淨化管 (a) (22 × 300 mm) 淨化時，各種溶出溶媒對各種農藥之溶出效果。可見溶出溶媒 D (n-hexane:methylene chloride:chloroform = 6:2:2) 之溶出效果最佳。

其次將溶出溶媒 D (n-hexane:methylene chloride:chloroform) 之配合比例加以改變，結果各種農藥之溶出效果也不同，如表 3 所示，但仍以 6:2:2 之混合比率對各種農藥之溶出效果為最佳。

最後將 lindane 添加到兩種不同長度的 Florisil 管上，用 n-hexane:methylene chloride:chloroform (6:2:2)，以 5 ml/min 或 8~10 ml/min 之流速溶出，以求收回 95% 以上之

表 2 各種溶媒對 Florisil 管上各種農藥之溶出效果 *

Table 2. Elution efficiency of pesticides from a Florisil column with different eluting solvents

農 藥 Pesticides	溶出溶媒 ** Eluting solvents	A	B	C	D
Lindane		+++	++	+++	+++
Aldrin		+++	++	+++	+++
Methyl parathion		-	-	++	+++
Ethyl parathion		-	-	++	+++
D D T		+++	++	+++	+++
Malathion		-	-	+	+++

* Florisil 管 22 × 300 mm, 溶出量 200 ml, 溶出流速 5 ml/min.

** 溶出溶媒 A, ether: pet. ether (6:94); B, ether: n-hexane (10:90);
C, n-hexane: ether: chloroform (8:1:1); D, n-hexane: methylene chloride:
Chloroform (6:2:2).

表 3 不同配合比率之溶出溶媒對 Florisil 管上各種農藥之溶出效果 *

Table 3. Elution efficiency of pesticides from a Florisil Column with n-hexane: methylene chloride: chloroform of different ratios.

農 藥 Pesticides	溶出溶媒 Eluting solvent	n-Hexane: Methylene chloride: Chloroform (vol. ratio)						
		6:2:2	7:1:2	6:1:3	5:2:3	5:3:2	4:4:2	6:3:1
Lindane		+++	++	++	++	++	+	++
Aldrin		+++	++	++	++	++	+	++
Methyl parathion		+++	+++	+++	++	+++	++	+++
Ethyl parathion		+++	+++	++	++	+++	++	+++
D D T		+++	+++	+++	+++	+++	++	+++
Malathion		+++	++	+++	+++	++	++	-

* Florisil 管 22 × 300 mm, 溶出量 200 ml, 溶出流速 5 ml/min.

with acetonitrile, and the pesticide residues are then transferred into n-hexane; After concentration, the extract is purified with a Florisil column, and the clean eluate is again concentrated, and then chromatographed on a Silica gel G thin-layer plate, with n-hexane or a n-hexane: acetone mixture as the developing solvent, and the chromatogram sprayed with BPB- AgNO_3 solution. By this method, it was able to detect 0.1 to 1.0 ppm of these pesticides within two hours.

蔬果類殘留農藥之簡速檢驗法

II、簡速檢驗法之田間應用

傅 遠 鴻

摘 要

用第 I 報所述之殘留農藥簡速檢驗法，確可在兩小時內檢出噴於田間花菜上的 lindane, aldrin, heptachlor, methyl parathion, ethyl parathion 及 DDT 等農藥之 0.1 ~ 1.0 ppm 殘留量。本法之可檢出濃度對 lindane, aldrin, heptachlor 及 DDT 為 0.1 ppm，對 ethyl parathion 為 0.5 ppm，而對 methyl parathion 為 1.0 ppm。由本實驗結果獲知，在田間噴於花菜上的這些農藥殘留量隨着時間而逐漸減少，而在三星期後即降低到安全食用的程度。

前 言

在第一報簡速檢驗法之改進研究中⁽¹⁾，著者曾報告可在兩小時內用薄層色析法檢驗蔬菜中有無殘留農藥。今欲證實此簡速檢驗法之可行，在田間把各種農藥噴到花菜上，而後按照本簡速檢驗法之步驟進行檢驗，以觀察各種農藥殘留量之變化情形，同時用氣液色析法作對照分析，以核對簡速檢驗法在定性上的準確性。

材料與方法

I. 供試原料

花菜：由新竹區農業改良場崎頂畜牧場供應。

II. 供試農藥

- | | | | |
|------------------------|---|---|------------|
| 1. lindane 乳劑 | : | } | 由富農化學公司贈送。 |
| 2. hepta chlor 乳劑 | : | | |
| 3. methyl parathion 乳劑 | : | | |
| 4. ethyl parathion 乳劑 | : | | |
| 5. aldrin 水和劑 | : | } | 由市面購買。 |
| 6. D D T 水和劑 | : | | |

Ⅲ. 施藥方法

把上述六種農藥各取 2 g，用水稀釋成 1ℓ 後，用小型手提噴霧器均勻噴到花菜上。

Ⅳ. 施藥與採樣日期

施藥日期：1 月 4 日

採樣日期：1 月 4 日，5 日，7 日，9 日，14 日，19 日及 25 日。

V. 標準農藥

1. aldrin 99.7 %
2. lindane 100.0 %
3. DDT 100.0 %
4. heptachlor 72.0 %
5. methyl parathion 99.0 %
6. ethyl parathion 99.0 %

Ⅵ. 試藥

1. acetonitrile : 日本和光純藥工業株式會社出品，含量 90 % 以上。
2. n-hexane : 日本林純藥工業株式會社出品，試藥一級。
3. chloroform : 西德，E. Merck 公司出品，G. R. 級。
4. methylene chloride : 日本林純藥工業株式會社出品，試藥一級。
5. Florisil : 美國 Sigma 公司出品，60~100 mesh.
6. acetone : 西德，E. Merck 公司出品，G. R. 級。
7. Silica gel G : 西德 E. Merck 公司出品，薄層色析專用品。
8. 無水硫酸鈉：西德 E. Merck 公司出品，E. P. 級。
9. 淨化溶出溶媒⁽¹⁾：n-hexane : methylene chloride : chloroform = 6 : 2 : 2 (v/v).
10. 色析展開溶媒⁽²⁾：I. n-hexane (西德 E. Merck 公司出品)。
II. n-hexane : acetone = 9 : 1 (V/V) (均為西德 E. Merck 公司出品)
11. 呈色劑⁽³⁾：(A) 0.1g bromphenol blue 溶於 100 ml acetone.
(B) 1g 硝酸銀溶於 100 ml acetone-H₂O (1:3) 溶液。
使用時取(A) 1 份與(B) 9 份混合之。

Ⅶ. 儀器裝置及方法

A. 儀器裝置

1. 淨化管：內徑 15mm，長 300mm 之玻璃管，下具活塞。
關閉活塞，並在管底填裝玻璃棉後，倒入 n-hexane 10 ml 慢慢加入活性化 Florisil 5 g，充分攪拌後使 Florisil 沉下。
2. 薄層色析裝置：(A) 鋪層裝置：瑞士 CAMAG A. G. 公司出品。
(B) 展開裝置：7 × 22 × 22 cm 玻璃槽。

(C)薄層玻璃片：20×20 cm。

3. 薄層片之製法：

取 Silica gel G 30g，加水 60 ml 混合均勻後，用鋪層裝置在薄層玻璃片上鋪成厚度 250 μ 的薄層。風乾後放入 120~130°C 的乾燥箱加熱 30 分鐘，活性化後移入玻璃乾燥器中保存之。

4. 紫外線照射裝置：瑞士 CAMAG A. G. 公司出品，波長 254 m μ 。

5. 氣液色析裝置：

(A)色析儀：PERKIN-ELMER Model 881 Gas Chromatograph, 配有 electron capture detector。

(B)柱層：5'× $\frac{1}{8}$ " Pyrex 玻璃蛇管，裝以 (4% SE-30+6% QF-1) Coated on Chromosorb W (100-120 mesh)。

分析方法：

1. 抽出：取試樣 100 g 加 acetonitrile 200 ml，用果汁機打 2 分鐘後抽氣攪濾，濾液倒入 1,000 ml 分液漏斗。加 n-hexane 100 ml，激烈振盪 1 分鐘，加氯化鈉飽和水溶液 10 ml 及蒸餾水 600 ml，輕搖半分鐘後靜放，使兩液層分離，排棄下層液，上層液用 100 ml 蒸餾水洗兩次。將上層液移入燒杯，加無水硫酸鈉脫水，而後移入濃縮裝置之蒸餾燒杯內，在恒溫水槽中以 50°C 以下之溫度減壓濃縮至約 5 ml。

2. 淨化：將 Florisil 淨化管之下邊活塞打開，使上層 n-hexane 流到快流乾為止，加入濃縮抽出液，以少量溶出溶媒沖洗蒸餾燒瓶。等濃縮抽出液快流乾時加入燒瓶內洗液，並置 100 ml 燒杯於淨化管下面以接溶出液。等洗液快流乾時再加入 60 ml 溶出溶媒，以每分鐘 8~10 ml 的流速溶出。溶出完了後，將溶出液移入濃縮裝置之蒸餾燒瓶內，在恒溫水槽中以 50°C 以下之溫度減壓濃縮至快乾為止。由恒溫水槽中取出燒瓶，對瓶內濃縮液吹以壓縮空氣，使其蒸發乾涸，然後正確加入 10 ml benzene，使瓶底殘渣完全溶解。

3. 薄層色析：

取 5 ml 淨化濃縮液再濃縮到 1 ml 後各取 2, 5, 10, 15 μ l 點於兩張薄層片上，放入展開裝置內，第一張用展開溶媒 (I)，第二張用展開溶媒 (II) 展開到 10 cm 高度，取出風乾後噴以呈色劑。

4. 氣液色析：

取 1 ml 淨化濃縮液用 benzene 稀釋至 100 ml，然後取 1 μ l 用氣液色析儀予以分析。其條件為：氣體流速 20 ml N₂/min.，注入器，柱層及檢出器之溫度各為 190°C，190°C 及 200°C。

實驗與結果

I. 殘留農藥之氣液色析：

按各採樣日期所採收的試樣，分別依照上述分析方法之步驟進行抽出，淨化，而後用氣液色析儀予以分析，所得結果如表 1 所示。

表 1 施藥花菜中各種殘留農藥之氣液色析結果

Table 1. Gas chromatographic analysis of pesticide residues in cauliflower

施藥後經過日數 Days after pesticide application	殘 留 農 藥 *1 Pesticide residues (ppm)						
	Lindane	Heptachlor	Aldrin	Methyl parathion	Ethyl parathion	DDT	Dieldrin *2
0 day	tr. *3	3.6	12.5	34.75	20.75	9.1	—
1	tr.	3.0	4.0	32.25	15.5	7.55	—
3	tr.	2.95	2.79	42.5	22.25	13.0	—
5	tr.	1.0	0.65	8.5	7.5	3.2	tr.
10	tr.	0.72	0.69	9.0	3.6	2.88	tr.
15	tr.	0.1	tr.	1.3	0.94	1.7	tr.
21	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.

※ 1 所列數值係兩個樣品分析值之平均值。

※ 2 係由 aldrin 分解而來。

※ 3 trace amount < 0.05 ppm.

II. 殘留農藥之薄層色析：

把上述試樣之抽出淨化液用薄層色析予以分析，所得結果如表 2 所示。

表 2 施藥花菜中各種殘留農藥之薄層色析結果

Table 2. Thin-layer chromatographic analysis of pesticide residues in cauliflower

施藥後經過日數 Days after pesticide application	Lindane	Heptachlor	Aldrin	Methyl parathion	Ethyl parathion	DDT	Dieldrin
0 day	—	+++	+++	++++	++++	+++	—
1	—	+++	+++	++++	++++	+++	—
3	—	+++	+++	++++	++++	+++	—
5	—	++	++	+++	+++	++	—
10	—	++	++	+++	++	++	—
15	—	+	—	+	+	+	—
21	—	—	—	—	—	—	—

註：1. lindane, heptachlor, aldrin 及 DDT 係用展開溶媒(I)展開。

2. methyl parathion, ethyl parathion 及 dieldrin 係用展開溶媒(II)展開。

Ⅲ. 各種農藥在花菜中之可檢出濃度

將不含農藥之花菜試樣 100g, 按照上述分析方法之步驟處理, 使最後所得之抽出淨化濃縮液體積為 0.2ml, 然後依照表 3 下註之配合比率, 將淨化濃縮液與各種標準農藥配合後點加於 Silica gel G 薄層片上, 而後予以展開呈色, 以判定各種農藥在花菜中可檢出之濃度與檢出限度, 所得結果如表 3 所示。

表中可檢出濃度為 0.1ppm 者, 雖可有 0.5 $\mu\text{g}/10\mu\text{l}$, 1 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 等配合, 但經實際分析結果發現, 由於原料抽出淨化濃縮液中所含外來物質之干擾, 0.5 $\mu\text{g}/10\mu\text{l}$ 者各種農藥之色點看不清楚, 而需 1 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$ 或 2 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 始可看清楚。因此, 各種農藥之檢出限度, 在原料中與純粹品並不相同。

表 3 各種農藥在花菜中可檢出之濃度與檢出限度

Table 3. Detectable concentration and amount of pesticides in cauliflower

農 藥 Pesticide	可 檢 出 濃 度 Detectable concentration	檢 出 限 度 Detectable amount	
		純 粹 品 Pure pesticide	原 料 中 In raw material
Lindane	0.1 ppm	0.5 μg	1.0 μg
Heptachlor	0.1	0.5	1.0
Aldrin	0.1	0.5	1.0
Methyl parathion	1.0	0.2	2.0
Ethyl parathion	0.5	0.2	2.0
D D T	0.1	0.5	1.0

註：由 100g 原料製成 0.2 ml 抽出淨化濃縮液後與標準農藥之配合方法如下：

- (a) 0.5 μg 農藥 / 1 μl 濃縮液, 1 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/4\mu\text{l}$ 可得 1 ppm 濃度。
- (b) 0.5 $\mu\text{g}/2\mu\text{l}$, 1 $\mu\text{g}/4\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/8\mu\text{l}$ 可得 0.5 ppm 濃度。
- (c) 0.5 $\mu\text{g}/4\mu\text{l}$, 1 $\mu\text{g}/8\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/16\mu\text{l}$ 可得 0.25 ppm 濃度。
- (d) 0.5 $\mu\text{g}/10\mu\text{l}$, 1 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 可得 0.1 ppm 濃度。
- (e) 0.5 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$, 1 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 及 2 $\mu\text{g}/80\mu\text{l}$ 可得 0.05 ppm 濃度。

討 論

1. 由表 1 可知, 把農藥噴射到花菜後, 其農藥殘留量有隨着時間而逐漸減少的趨勢, 尤以有機磷農藥為甚。此即表示, 有機磷農藥比有機氯農藥在植物體內較易受破壞。

- 同時可以看出，施藥後第五天起就有微量之 dieldrin 產出，此乃由 aldrin 分解⁽⁴⁾而來。
- 2 由表 2 可知，所有試樣除了第十五天的 aldrin 及第二十一天的各種農藥因量少而無法檢出外，都可用薄層色析法檢出。此結果與表 3 中所列各種農藥之可檢出濃度相符合。
- 3 由表 1 可以看出，把此六種農藥噴射到花菜後經過三星期，其農藥殘留量可以降低到安全食用的程度。此結果與美國農業部之規定⁽⁵⁾；對花菜施用 methyl 或 ethyl parathion 時，需隔 21 天或 7 天才可收穫，相符合。
- 4 從殘留農藥的抽出開始，經淨化而到薄層色析法的呈色為止，僅需約兩小時的時間。

結 論

- 1 噴於花菜上的 lindane, heptahlor, aldrin, methyl parathion, ethyl parathion 及 DDT，其殘留量隨著時間而逐漸減少，在三星期後即降低到安全食用的程度。
- 2 0.1 ~ 1.0 ppm 以上的殘留農藥，確定可以使用薄層色析法的簡速檢驗法，在兩小時內檢出之。

4 洋菇：在市場購買，除去不新鮮、菇傘開裂及帶有黑斑者。

II 試藥：同第 II 報(4)。

III 標準農藥

1. aldrin	99.7%	7. malathion	96.8%
2. lindane	100.0%	8. methyl parathion	99.0%
3. DDT	100.0%	9. ethyl parathion	99.0%
4. heptachlor	72.0%	10. diazinon	95.0%
5. dieldrin	99.0%	11. ronnel	98.5%
6. methoxychlor	89.5%		

以上標準農藥，皆為經濟部商品檢驗局所贈送。

IV 儀器裝置及方法：同第 II 報。

實驗與結果

I 標準農藥之薄層色析

將各種標準農藥溶液 $2 \mu\text{g}/2\mu\text{l}$ ，用微量吸管點於兩張 Silica gel G 薄層片上，分別用展開溶媒 I 和 II 展開後，噴 BPB-AgNO₃ 溶液呈色，所得結果如表 I 所示。

表 1 標準農藥之薄層色析結果

Table 1. Thin-layer chromatography of authentic pesticides.

農 藥 Pesticides	Rf 值 Rf values		呈 色 Color reaction			檢出限度 Limit of detection
	展開溶媒 Solvent I	展開溶媒 Solvent II	背 景 Back-ground	色 點 Color spot	紫外線照射後 After uV irradiation	(μ g)
Aldrin	0.73	0.92	淡 藍	濃 青	黃	0.5
Heptachlor	0.63	0.89	淡 藍	濃 青	綠 黃	0.5
DDT	0.48	0.79	淡 藍	濃 青	黃	0.5
Lindane	0.16	0.60	淡 藍	濃 青	黃	0.5
Ronnel	0.09	0.66	淡 藍	淡 黃	褐	0.5
Diazinon	0	0.50	淡 藍	淡 紅	紅	0.5
Methoxychlor	0	0.45	淡 藍	濃 青	黃	0.5
Ethyl parathion	0	0.43	淡 藍	黃	紅	0.2
Dieldrin	0	0.40	淡 藍	淡 黃	淡 褐	0.5
Methyl parathion	0	0.30	淡 藍	淡 黃	淡 紅	0.2
Malathion	0	0.26	淡 藍	淡 黃	淡 紅	0.5

註：I 展開溶媒：I. n-Hexane,

II. n-hexane: acetone (9:1).

2 呈色劑：BPB-AgNO₃ 溶液。經紫外線照射後，背景顏色更淡，故色點更清楚。

溶 媒 Solvent (II)	0.73	青 灰	
	0.70	青	Ronnel (0.66 淡黃), 可由呈色判別。
	0.60	紫	Lindane (0.60 濃青), 不能分離判別。
	0.24	紫	Malathion (0.26 淡紅), 可由紫外線照射後之呈色判別
	0.07	青 灰	

註: 1. 經紫外線照射後, 各色點之顏色變化甚微。

2. 有※號色點之形狀不完整, 呈色不清晰。

表 2 D 洋菇抽出液之薄層色析結果

Table 2D. Thin-layer chromatography of mushroom extract.

	Rf 值 Rf values	色 點 color spot	Rf 值 相近農藥之判別 Distinguishment of closely located pesticide spots*
展 開 溶 媒 Solvent (I)	0.96	紫	
	0.86	黑	
	0.80	青 灰	
	0.43	青 灰	DDT (0.48 濃青), 可分離判別。
	0.26	青 灰	
展 開 溶 媒 Solvent (II)	0.95	紫	Aldrin (0.92 濃青), 不能分離判別。
	0.73	青	DDT (0.79 濃青), 不能分離判別。
	0.52	青	Didzinon (0.50 淡紅), 洋菇不用此藥。
	0.34	青	Methyl parathion (0.30 淡黃), 可分離判別。
	0.2	青	

註: 1. 經紫外線照射後, 各色點之顏色變化甚微。

III 分析操作中各種農藥之收回率

為查究這些農藥添加到各種原料試樣後, 在分析操作中之收回情形, 將經過淨化濃縮之抽出液, 同時用氣液色析儀予以分析, 結果各種農藥由四種原料之收回率相差甚微, 故將其平均值列於表 3。

表 3 各種農藥抽出液之氣液色析結果

Table 3. Gas chromatography of pesticide extracts from raw materials

農 藥 Pesticide	收 回 率 (%) ※ Recovery (%)	滯留時間 (分) Retention time (min)
Malathion	95.5	0.98, 17.2
Methoxychlor	96.5	5.1
Diazinon	99.5	5.5
Lindane	99.0	6.1
Heptachlor	94.5	8.5
Ronnel	94.5	9.4
Aldrin	97.5	10.4
Methyl parathion	95.5	15.9
Ethyl parathion	96.0	21.3
Dieldrin	90.5	23.1
DDT	96.5	36.2

※ 收回率係四種原料之平均值。

IV 各種農藥之可檢出濃度

將各種原料試樣 100 g，按照分析方法的步驟操作，使最後所得之抽出淨化濃縮液體積為 0.2 ml，然後依照表 4 下註之配合比率，將淨化濃縮液與各種標準農藥配合點加於 Silica gel G 薄層片¹，予以展開呈色，以判定各種農藥在各種原料中可檢出之濃度與檢出限度，所得結果如表 4 所示。可檢出濃度為 0.1 ppm 者，雖可有 1 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$ ，2 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 及 3 $\mu\text{g}/60\mu\text{l}$ 三種配合，但經實際分析結果發現，由於原料抽出淨化濃縮液中所含外來物質之干擾，1 $\mu\text{g}/20\mu\text{l}$ 者各種農藥之色點看不清楚，而需 2 $\mu\text{g}/40\mu\text{l}$ 或 3 $\mu\text{g}/60\mu\text{l}$ 始可看清楚。因此，各種農藥之檢出限度，純粹品雖為 0.5 μg ，但在原料中都需要 2 μg 之多始可檢出。

表 4 各種農藥在各種原料中可檢出之濃度與檢出限度

Table 4. Detectable concentration and amount of pesticides in various raw materials

農 藥 Pesticide	可 檢 出 濃 度 (ppm) Detectable concentration (ppm)				檢 出 限 度 Detectable amount (μ g)	
	白 蘆 筍 White asparagus	綠 蘆 筍 Green asparagus	鳳 梨 Pineapple	洋 菇 Mushroom	純 粹 品 Pure pesticide	原 料 中 In raw material
Aldrin	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	2.0
Heptachlor	0.1	0.1	0.1	—	0.5	2.0
DDT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	2.0
Lindane	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	2.0
Dieldrin	0.25	0.5	—	—	0.5	2.0
Methoxychlor	0.25	0.25	0.1	—	0.5	2.0
Malathion	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	2.0
Methyl parathion	—	—	0.25	1.0	0.2	2.0
Ethyl parathion	—	—	0.1	0.5	0.2	2.0
Diazinon	—	—	0.1	—	0.5	2.0
Ronnel	—	—	0.25	—	0.5	2.0

註：100 g 原料製成 0.2 ml 抽出淨化濃縮液後，與標準農藥之配合方法如下：

- 1 μ g 農藥 / 2 μ l 濃縮液，2 μ g / 4 μ l 及 3 μ g / 6 μ l，可得 1 ppm 濃度。
- 1 μ g / 4 μ l，2 μ g / 8 μ l 及 3 μ g / 12 μ l，可得 0.5 ppm 濃度。
- 1 μ g / 8 μ l，2 μ g / 16 μ l 及 3 μ g / 24 μ l，可得 0.25 ppm 濃度。
- 1 μ g / 20 μ l，2 μ g / 40 μ l 及 3 μ g / 60 μ l，可得 0.1 ppm 濃度。

V 實際分析實驗

為查究這些農藥添加到各種原料試樣後，在薄層色析操作中之實際檢出情形，將不同量的各種農藥（10-100 μ g）添加於 100 g 之各種原料中，使其濃度為 0.1-1.0 ppm 然後按照分析方法的步驟操作之，所得結果如表 5 所示。

表 5 各種農藥在各種原料中之實際檢出情形 (依薄層色析法)

Table 5. Actual detection by thin-layer chromatography of pesticide added to various raw materials.

	白 蘆 筍 White asparagus		綠 蘆 筍 Green asparagus		鳳 梨 Pineapple		洋 菇 Mushroom	
	添加濃度 Added concentration (ppm)	檢出結果 Result of detection	添加濃度 Added concentration (ppm)	檢出結果 Result of detection	添加濃度 Added concentration (ppm)	檢出結果 Result of detection	添加濃度 Added concentration (ppm)	檢出結果 Result of detection
Aldrin	0.1	+	0.1	+	0.1	+	0.1	+
Heptachlor	0.1	++	0.1	++	0.1	++	—	—
DDT	0.1	++	0.1	++	0.1	++	0.1	++
Lindane	0.1	+	0.1	+	0.1	+	0.1	+
Dieldrin	0.25	+	0.5	+	—	—	—	—
Methoxychlor	0.25	++	0.25	++	0.1	+	—	—
Malathion	0.1	+	0.1	+	0.1	+	0.5	+
Methyl parathion	—	—	—	—	0.25	+	1.0	+
Ethyl parathion	—	—	—	—	0.1	+	0.5	+
Diazinon	—	—	—	—	0.1	+	—	—
Ronnel	—	—	—	—	0.25	+	—	—

討 論

1. 由表 2 可知，各種原料試樣抽出液本身對 BPB—AgNO₃ 呈色劑，也會呈現 R_f 值不同的色點。以展開溶媒 I 展開時，白蘆筍、綠蘆筍、鳳梨與洋菇所呈現的色點大致相同，而以展開溶媒 II 展開時，雖有些色點稍微不同，其餘大部份色點之 R_f 值與呈色仍大致相同。
2. 當使用展開溶媒 I 時，由原料所含物質產生的色點中，只有一點 (R_f 0.52 青灰色) 和 DDT (R_f 0.48 濃青色) 相近，但因分離情形良好，呈色也不同，所以可以區別。因此，對 aldrin, heptachlor, DDT 及 lindane 的分離檢定，宜用展開溶媒 I。
3. 當使用展開溶媒 II 時，因 aldrin, heptachlor, DDT 及 lindane 之 R_f 值與原料所含物質色點的 R_f 值相似，且後者之呈色較深，故不能分離判別。至於 ronnel, methoxychlor 及 malathion，雖與原料所含物質產生之色點 R_f 值相似，但由於呈色不同可以判別。所以，展開溶媒 II 適合於 dieldrin, methoxychlor, malation, methyl parathion, ethyl parathion，及 ronnel 之檢定。
4. 用氣液色析儀分析這些農藥添加到各種原料後之收回情形，結果除 dieldrin 之收回率為 90 % 外，其餘均在 95 % 以上。因此可以確定，本分析步驟可用於蘆筍、鳳梨及洋菇中 aldrin, heptachlor, DDT, lindane, dieldrin, methoxychlor, malathion 及 ronnel 之殘留檢驗。

5. 雖然這些標準農藥的單一色點含量在 $0.5 \mu\text{g}$ 以上時，即可用薄層色析法檢出，而根據實驗 IV 之結果（表 4），各種農藥在原料抽出液中可檢出之濃度為 $0.1-1.0 \text{ ppm}$ ，但事實上，要由原料抽出液中檢出各種農藥時，每一色點之農藥含量必須在 $2 \mu\text{g}$ 以上時始能明確檢出，故原料中農藥之實際檢出限度，並非 $0.5 \mu\text{g}$ 而是 $2 \mu\text{g}$ 。因此各種原料中 aldrin 之檢出，不但需要 aldrin 濃度在 0.1 ppm 以上，而且每一色點之 aldrin 含量必須在 $2 \mu\text{g}$ 以上。今以原料中農藥檢出限度為 $2 \mu\text{g}$ 計算，如果點加 $4 \mu\text{l}$ 即可檢出，則其濃度等於 1 ppm ，如點加 $8 \mu\text{l}$ 即為 0.5 ppm ， $16 \mu\text{l}$ 即為 0.25 ppm ， $40 \mu\text{l}$ 即為 0.1 ppm ，如此，本分析法可做到半定量的程度。

結論

1. 用簡速檢驗法可在兩小時內檢驗洋菇、蘆筍及鳳梨中有無 aldrin, heptachlor, DDT, lindane, dieldrin, methoxychlor, malathion, methyl parathion, ethyl parathion, diazinon 及 ronnel 等之殘留農藥。
2. 本法可檢出之農藥濃度，除 methyl parathion 為 1.0 ppm ，dieldrin, malathion 及 ethyl parathion 為 0.5 ppm 外，其他都在 $0.1-0.25 \text{ ppm}$ 。
3. 如將點加於 Silica gel G 薄層片上的淨化濃縮液量予以適當調節，則本分析法可做到半定量的程度。

參考文獻

1. 蔬果類殘留農藥之簡速檢驗法，I 簡速檢驗法之改進研究。
2. National Agricultural Chemicals Association, 1968. "Official FDA Tolerances" complete through December 31, 1967. NAC News and Pesticide Review Vol. 26, No. 3, February 1968.
3. 台灣省政府農林廳：五十九年度植物保護推廣方法，五十九年二月。
4. 蔬果類殘留農藥之簡速檢驗法，II 簡速檢驗法之田間應用。