

Analytical Methods for the Determination of Dialifos Residue in Agricultural Products

Follow this and additional works at: <https://www.jfda-online.com/journal>

Recommended Citation

Lee, W.-C.; Chang, P.-C.; and Chou, S.-S. (2000) "Analytical Methods for the Determination of Dialifos Residue in Agricultural Products," *Journal of Food and Drug Analysis*: Vol. 8 : Iss. 1 , Article 2.
Available at: <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2843>

This Original Article is brought to you for free and open access by Journal of Food and Drug Analysis. It has been accepted for inclusion in Journal of Food and Drug Analysis by an authorized editor of Journal of Food and Drug Analysis.

農產品中得拉松殘留量檢驗方法之探討

李婉嬪* 張碧秋 周薰修

行政院衛生署藥物食品檢驗局
台北市南港區昆陽街 161-2 號

摘 要

本研究探討以氣相層析儀檢驗農產品中殺蟲劑得拉松殘留量之方法。首先以丙酮將得拉松自公告作物中抽出，抽出液經減壓濃縮至約 50 mL，加入石油醚 50 mL，再以二氯甲烷萃取二次，有機層經減壓濃縮至乾，以丙酮溶解並定容，所得檢液以氣相層析儀配合 DB-1 管柱及 FPD 檢出器偵測。根據行政院衛生署公告之得拉松殘留農藥安全容許量，進行公告作物中添加得拉松三重複之添加回收試驗。得拉松添加 0.05~0.15 ppm 檢體濃度於米中之平均回收率為 88.5~93.4%，最低檢出限量為 0.01 ppm；添加 0.5~1.5 ppm 檢體濃度於柑橘及奇異果中之平均回收率分別為 94.4~97.0% 及 93.0~99.7%，最低檢出限量均為 0.05 ppm。本方法操作簡便、回收率高且再現性良好。以建立之檢驗方法分析市售米類、柑桔類及大漿果類檢體計十件，結果皆未檢出得拉松。

關鍵詞：農藥殘留量，得拉松，氣相層析。

前 言

得拉松(Dialifos)之化學名為 *S*-2-chloro-1-phthalimidoethyl *O,O*-diethyl phosphorodithioate (IUPAC)，其化學結構式見 Figure 1，為一種有機磷劑，屬非系統性殺蟲劑，作用機制主要為抑制與神經傳導系統有關的膽鹼酯酶(cholinesterase)活性而達殺蟲效果。其理化性質為在酸性下安定，但在鹼性下會水解，不溶於水，易溶於丙酮、氯仿、二甲苯及乙醚，微溶於乙醇及正己烷⁽¹⁾。

為規範因施用農藥不當而致殘留農藥過量，行政院衛生署至民國 88 年 4 月已公告 285 種農藥於 19 類作物之殘留農藥安全容許量^(2,3)，其中得拉松在米類中之殘留容許量為 0.1 ppm，在柑桔類及大漿果類之殘留容許量為 1.0 ppm⁽²⁾，本研究參考文獻採多重殘留分析方法，以 GC 檢測^(4,5)，期能開發出回收率高、再現性良好及最低檢出限量低於公告安全容許量

之得拉松檢驗方法。

材料與方法

一、試驗材料

米、柑橘及奇異果等樣品購自台北市傳統市場。

二、試藥

丙酮及石油醚採用殘量級；二氯甲烷、無

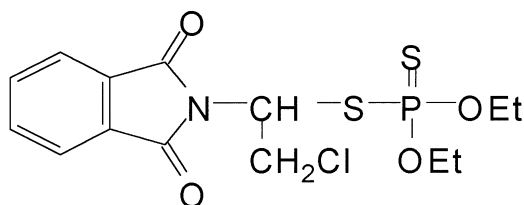


Figure 1. Chemical structure of dialifos.

水硫酸鈉、硫酸及醋酸採用試藥特級；得拉松標準品購自Riedel-de Haen AG., Germany，純度99%。

三、方法

(一)標準溶液之配製

稱取得拉松對照用標準品約50 mg，精確稱定，以丙酮溶解並定容至50 mL，作為標準原液，使用時再以丙酮稀釋供作標準溶液。

(二)檢液之調製

取攪碎或磨碎之檢體約25 g，精確稱定，若為米類則先加水15 mL，靜置10分鐘，加入丙酮80 mL振搖2分鐘，並靜置10分鐘後，抽氣過濾，再以丙酮50 mL清洗殘渣及廣口瓶，合併濾液，於35°C水浴減壓濃縮至約50 mL，將濃縮液移入分液漏斗中，加入石油醚50 mL，再以二氯甲烷50 mL萃取二次，每次振搖萃取一分鐘，靜置分層，有機層經無水硫酸鈉脫水後，收集於濃縮瓶內，於35°C水浴減壓濃縮至乾，以丙酮溶解並定容，米類定容至1 mL，柑桔類及大漿果類定容至5 mL供作檢液。

(三)氣相層析偵測條件

氣相層析儀(Varian, U.S.A.)之層析圖譜以Shimadzu C-R4A 積分儀(Shimadzu, Japan)記錄。

檢出器：火焰光度檢出器(Flame Photometric Detector, FPD)。

層析管：DB-1 毛細管，內膜厚度0.83 μm，內徑0.53 mm × 30 m (J&W Scientific, CA, U.S.A.)。

層析管溫度：

初溫：250°C，1 min

終溫：280°C，10 min

溫度上升速率：5°C/min

檢出器溫度：280°C

注入器溫度：250°C

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

注入量：1 μL

(四)氣相層析/電子撞擊質譜儀(GC/electron impact mass spectrometer, GC/EIMS)偵測條件

氣相層析/電子撞擊質譜儀(Hewlett-Packard Company, U.S.A.)，設備包括HP-5890 series II 氣相層析儀、HP 5970B 型四極體質譜選擇偵測器(quadrupole mass selective detector, MSD)，並安裝HP 59944A MS ChemStation 軟體之HP 340C 電腦系統進行分析。

層析管：RTX-5，內徑0.25 mm × 30 m。

層析管溫度：

初溫：150°C，3 min

終溫：280°C，10 min

溫度上升速率：10°C/min

檢出器溫度：280°C

注入器溫度：250°C

Ionization Mode：EI, 70 eV

注入量：1 μL

(五)標準曲線之製作

取標準溶液以丙酮稀釋成1～10.0 μg/mL 系列濃度，各取1 μL 注入氣相層析儀，以所得之波峰面積對濃度作圖，繪製成標準曲線。

(六)鑑別試驗及含量測定

精確量取檢液及標準溶液各1 μL，分別注入氣相層析儀中，參照上述層析條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，求出檢體中得拉松含量(ppm)：

$$\text{檢體中得拉松含量(ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由標準曲線或波峰面積求得檢液中得拉松之濃度(μg/mL)

V：檢體最後定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(g)

(七)回收試驗

依據各作物得拉松之殘留安全容許量標準，添加0.5倍、1.0倍及1.5倍標準量，每一濃度作三重覆，同時作空白試驗，依前述方法調製成檢液，以氣相層析儀分析，計算回收率。

(八)最低檢出限量(Limit of Detection, LOD)及定量極限(Limit of Quantitation, LOQ)估算

取均質空白檢體，加入適量得拉松標準溶液，米類檢體作成0.01、0.02、0.03 ppm 三種不同添加量，柑橘及奇異果檢體作成0.05、

0.1、0.15 ppm 三種不同添加量，依上述方法調製成檢液，並加以分析，以訊/噪比(S/N ratio)大於3 作為得拉松之最低檢出限量，再以訊/噪比(S/N ratio)大於10 作為得拉松之定量極限。

結果與討論

一、檢液之調製

得拉松不溶於水，易溶於丙酮、氯仿、二甲苯等有機溶劑⁽¹⁾，其中丙酮具低毒性及易揮發等優點，因此本試驗選擇丙酮為萃取溶劑。此外，得拉松在酸性溶液中相當穩定，但易於鹼性溶液中水解⁽¹⁾；而本實驗之米類浸出液為中性，因此配製得拉松米類浸出液時，先以硫酸或醋酸調整pH 值至4.5，再以丙酮進行萃取，藉以比較硫酸、醋酸及中性檢液中得拉松之萃取率。結果顯示添加硫酸回收率不穩定(75~92%)，添加醋酸回收率約77%，而直接以丙酮30 mL 萃取時，回收率約80%，另外，將丙酮萃取量增加至80 mL 時，中性米類浸出液回收率可提高至約90%。所以添加酸對米類檢體中得拉松之萃取並無甚助益。因此本試驗採用丙酮直接從檢體中萃取得拉松，同時參考並修飾多重殘留農藥分析方法^(4,5)，以作為得拉松在作物中之萃取。

丙酮為極性溶劑，萃取過程會抽出樣品中其他物質，因此嘗試於丙酮萃取液中加入石油醚以減少來自樣品之極性共萃物，再以二氯甲烷進一步萃取，檢液最後以GC-FPD 分析，結果顯示在得拉松波峰前後並無干擾。

二、分析條件

文獻中對得拉松之分析有HPLC⁽⁶⁾及GC^(4,5)法，而以HPLC 分析法較為費時，故建立以GC-FPD 為基礎的得拉松分析方法。在層析管柱的選擇方面，本試驗比較DB-1、DB-5 及DB-608 管柱對得拉松之分析效能，發現以DB-608 進行分析時，得拉松波峰有拖尾現象，而以DB-1 及DB-5 進行分析時效果較好，但於DB-1 之滯留時間較短，且與溶媒波峰有明顯區隔，因此，選擇以DB-1 作為得拉松之分析管柱。Figure 2 ~ Figure 4 為添加得拉松於公告作物米、柑橘及奇異果，並以上述條件分

析之氣相層析，得拉松的滯留時間約為4.9 分鐘。

三、標準曲線

依前述標準曲線製作方法製得標準曲線為 $Y = 32694.93 X - 3271.05$ ，線性迴歸係數為

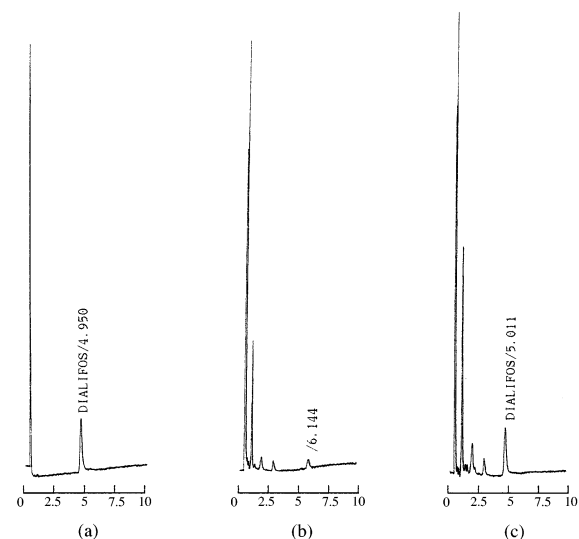


Figure 2. GC chromatograms of (a) dialifos standard (b) rice sample, blank (c) rice sample, spiked with 0.1 ppm dialifos.

GC conditions: Column: DB-1; Initial temp.: 250°C, 1 min, Rate: 5°C/min, Final temp.: 280°C, 10 min; Detector temp.: 280°C; Injector temp.: 300°C.

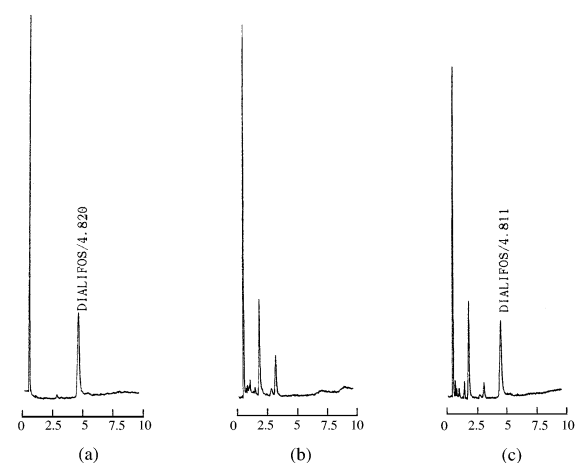


Figure 3. GC chromatograms of (a) dialifos standard (b) citrus fruit sample, blank (c) citrus fruit sample, spiked with 1.0 ppm dialifos.

GC conditions are shown as in Fig. 2.

0.9992，線性關係良好。

四、添加回收試驗

Table 1 為得拉松添加於公告作物之回收率，於米中添加得拉松0.05~0.15 ppm，平均回收率為88.5~93.4%，變異係數為0.7~1.1%。於柑橘中添加得拉松0.5~1.5 ppm，平均回收率為94.4~97.0%，變異係數為1.8~4.1%。於奇異果中添加得拉松0.5~1.5 ppm，平均回收率為93.0~99.7%，變異係數為1.8~5.2%。本方法應用於公告作物之得拉松回

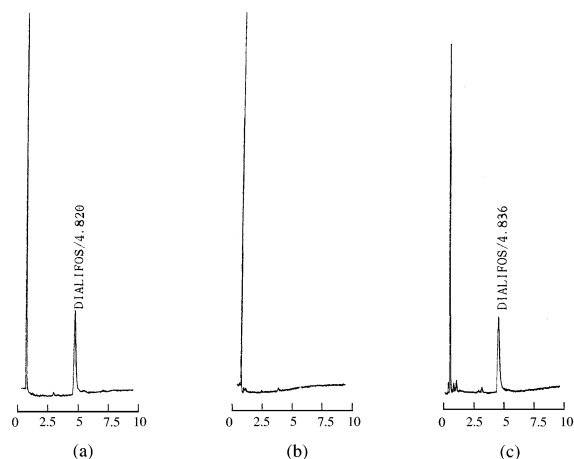


Figure 4. GC chromatograms of (a) dialifos standard (b) kiwi fruit sample, blank (c) kiwi fruit sample, spiked with 1.0 ppm dialifos. GC conditions are shown as in Fig. 2.

Table 1. Recoveries of dialifos in spiked crops

Sample (crop type)	Spiked level (ppm)	Recovery ^a (%)
Paddy rice (Rice)	0.05	93.4(0.7) ^b
	0.1	90.1(1.4)
	0.15	88.5(1.1)
Citrus fruit (Citrus)	0.5	94.4(1.8)
	1.0	97.0(4.1)
	1.5	96.0(2.2)
Kiwi fruit (Large berries)	0.5	99.7(5.2)
	1.0	98.3(3.4)
	1.5	93.0(1.8)

^a average of triplicate.

^b value in parenthesis is coefficient of variation (CV, %).

收率皆大於88%，變異係數皆小於6%，顯示其回收率及再現性均良好。

五、最低檢出限量及定量極限估算

當樣品檢測值低於最低檢出限量時為不可信數據(uncertain quantitation)，即無法偵測(not detected, ND)，檢測值介於最低檢出限量與定量極限之間時為低可信數據(less-certain qualita-

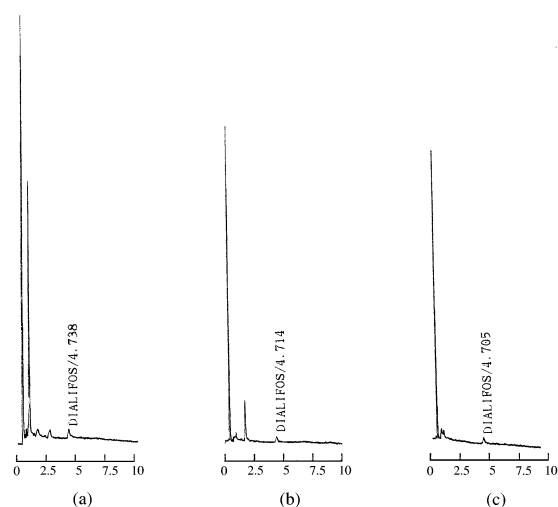


Figure 5. GC chromatograms of the detection limit of dialifos in (a) rice sample, spiked with 0.01 ppm (b) citrus fruit sample, spiked with 0.05 ppm (c) kiwi fruit sample, spiked with 0.05 ppm. GC conditions are shown as in Fig. 2.

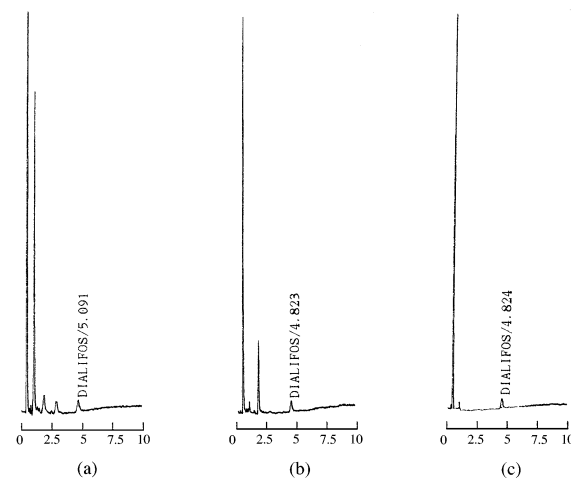


Figure 6. GC chromatograms of the quantitation limit of dialifos in (a) rice sample, spiked with 0.03 ppm (b) citrus fruit sample, spiked with 0.15 ppm (c) kiwi fruit sample, spiked with 0.15 ppm.

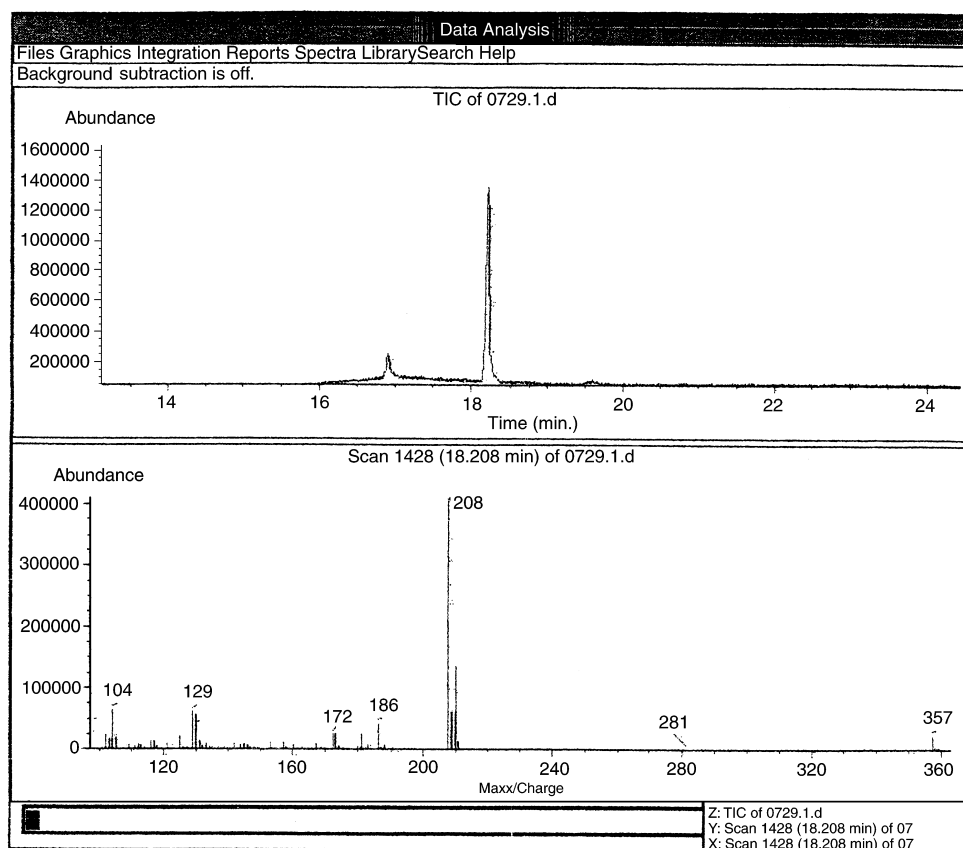


Figure 7. GC-MSD spectrum of dialifos standard.

GC-MSD conditions: Column: RTX-5; Initial temp.: 250°C, 3 min, Rate: 10°C/min, Final temp.: 280°C, 10 min; Interface temp.: 280°C.

tion)，而檢測值大於定量極限時方為可信數據 (certain qualification)^(7,8)。得拉松依上述方法分析，以訊/噪比(S/N ratio)大於3作為得拉松之最低檢出限量，於米中之最低檢出限量為0.01 ppm，於柑橘及奇異果中之最低檢出限量為0.05 ppm (Figure 5)，再以訊/噪比(S/N ratio)大於10作為得拉松之定量極限，於米中之定量極限為0.03 ppm，於柑橘及奇異果中之定量極限為0.15 ppm (Figure 6)，皆低於公告安全容許量，顯示此方法的靈敏度適當，可作為得拉松管理稽查之依據。

六、氣相層析質譜分析

質譜儀在高真空度下，以一定能量之電子束將化合物分子撞裂成許多具分子斷裂特性的離子碎片，所產生的質譜具相當高的分子特異性及再現性。Figure 7為得拉松標準品之氣相層析質譜，可作為得拉松的確認。得拉松之分

子量為393.85(結構式見Figure 1)，但其完整分子於質譜中並無法顯現，而質譜中最大離子片段為m/z 357，是由於母分子失去HCl形成；此外，於得拉松分子碳硫鍵處斷裂形成m/z 208及m/z 186兩離子片段，其中m/z 208為一穩定片段，並構成質譜中的基峰(base peak)。

七、市售調查

由台北市傳統市場抽購米類、柑桔類及大漿果類檢體共10件，依本檢驗方法檢測，結果皆未檢出得拉松。

參考文獻

1. Royal Society of Chemistry. 1987. The Agrochemicals Handbook. 2nd ed. Unwin Brothers Limited, Surrey, U.K.
2. Department of Health, Executive Yuan. 1999.

- Tolerances for Residues of Pesticides. Ordinance No.88004636. January 26. Taipei. (in Chinese)
3. Department of Health, Executive Yuan. 1999. Tolerances for Residues of Pesticides. Ordinance No. 88027071. April 27. Taipei. (in Chinese)
4. Luke, M. A., Froberg, J. E., Dosse, G. M. and Masumoto, H. T. 1981. Improved multiresidue method 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.
5. Kadenczki, L., Arpad, Z., Gradi, I., Ambrus, A., Gyorfi, L., Reese, G. and Ebing, W. 1992. Column extraction of residues of several pesticides from fruits and vegetables: A simple multiresidue analysis method. J. AOAC International 75: 53-61.
6. Yen, J. H. and Wang, Y. S. 1994. Studies on multi-residue analysis of organophosphorus insecticides in soils. Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society 32: 602-611.
7. Long, G. L. and Winefordner, J. D. 1983. Limit of detection A close look the IUPAC definition. Anal. Chem. 55: 712A-724A.
8. Libby, R. A., Taylor, J. K. and Wentier, G. 1983. Principles of environmental analysis. Anal. Chem. 55: 2210-2218.
5. Kadenczki, L., Arpad, Z., Gradi, I., Ambrus,

Analytical Methods for the Determination of Dialifos Residue in Agricultural Products

WAN-CHEN LEE*, PI-CHIOU CHANG AND SHIN-SHOU CHOU

*National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan,
161-2, Kuen Yang Street, Nankang 115, Taipei, Taiwan, R.O.C.*

ABSTRACT

A method using gas chromatography (GC) was developed to determine insecticide dialifos in agricultural products. Dialifos were extracted with acetone, the filtrate was evaporated to 50 mL and mixed with 50 mL of petroleum ether; the mixture was then extracted with dichlormethane twice. The extracts were evaporated to dry, dissolved in acetone, and then determined by gas chromatography equipped with a flame photometric detector (FPD) and a DB-1 capillary column. Recovery studies were carried out by spiking the standard dialifos at the levels of 0.05~0.15, 0.5~1.5 and 0.5~1.5 ppm to rice, citrus fruit and kiwi fruit, respectively. Average recoveries were 88.5~93.4%, 94.4~97.0% and 93.0~99.7% and the detection limits were 0.01, 0.05 and 0.05 ppm, respectively. No residue of dialifos was detected in agricultural products which were sampled from traditional markets.

Key words: pesticide residue, dialifos, GC.