

# 二硫代胺基甲酸鹽類(Dithiocarbamates)殺菌劑之方法及干擾物質探討

蘇致豪 李盈霖 黃文正 林聖哲

## 臺南市政府衛生局

### 摘要

二硫代胺基甲酸鹽類(Dithiocarbamates)殺菌劑俗稱有機硫黃，常用有機硫黃包括富爾邦(ferbam)、得恩地(thiram)、免得爛(metiram)、錳乃浦(maneb)、鋅錳乃浦(mancozeb)、甲基錳乃浦(propineb)等，由於防治範圍廣且不易產生抗藥性效果好，對生物的毒性低，因此普遍使用在農作物，至今仍為使用量最大之殺菌劑。本文主要是以行政院衛生署 97 年 10 月 7 日公告修正之氣相配合頂空進樣層析法 (gas chromatography, GC)，針對檢量線配製及不同之蔬菜水果類進行實際添加，以瞭解各類蔬果回收之差異，並進行各類蔬果含硫醣苷類化合物干擾情形之探討，經實際測試結果顯示，製作二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 濃度 0.1-5 ppm 檢量線呈拋物線狀，檢量線相關係數小於 0.99，如要符合 TFDA 認證要求檢量線相關係數應大於 0.99 (r ≥ 0.99)，其檢量線配製範圍區間需小於 10 倍，實務上難以執行；若將其檢量線濃度對應之面積開根號，其檢量線相關係數可大於 0.995，且區間範圍可達 100 倍以上。在實際測試 10 種蔬果之品管結果，顯示回收率在 77 至 99% 區間，重複分析之相對差異百分比 < 9%。另至賣場及傳統市場價購夏季蔬果包括小葉菜、包葉菜、果菜、根菜、萵菜、瓜菜及豆菜類等共 67 件檢測二硫化碳，檢測結果有 32 件蔬果呈現有硫化物的波峰，該 32 件含硫化物蔬果中有 14 件含二硫化碳，與標準品滯留時間相同，又以十字花科蔬菜為居多，容易造成誤判，需要進一步以清洗試驗確認之，對於本次二硫代胺基甲酸鹽類殺菌劑分析及測試之結果，將可供其他單位執行此檢驗方法之參考。

### 前言

二硫代胺基甲酸鹽類(Dithiocarbamates)殺菌劑俗稱有機硫黃，常用有機硫黃包括富爾邦(ferbam)、得恩地(thiram)、免得爛(metiram)、錳乃浦(maneb)、鋅錳乃浦(mancozeb)、甲基錳乃浦(propineb)等，由於防治範圍廣且不易產生抗藥性，對生物的毒性低，因此普遍使用在大漿果類、小漿果類、小葉菜類、包葉菜、瓜果類、瓜菜類、米類、豆菜類、果菜類、柑桔類、核果類、根菜類、乾豆類、梨果類、麥類、雜糧類中農作物，至今仍為使用量最大之殺菌劑<sup>1</sup>。二硫代胺基甲酸鹽類的分析方法有 Dr. G. E. Keppel 於 1969 年發表的比色法、高效液相層析法、頂空進樣層析法三種，本實驗依 97 年 10 月 7 日署授食字第 0971800383 號公告修正食品中殘留農藥檢驗方法一殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽類之檢驗(二)<sup>2</sup>，以氣相層析法配合頂空進樣分析。然在許多文章中常討論部分植物體中存在之「硫醣苷」會造成「二硫代胺基甲酸鹽類藥劑」檢驗干擾，尤其以十字花科蔬菜 (Brassicaceae) 為最多，主要原因是這些含硫醣苷蔬菜加酸反應後，常會釋出二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 而造成干擾。為探討含硫醣苷蔬菜干擾之情形，本文至賣場及傳統市場價購夏季蔬果包括小葉菜、包葉菜、果菜、根菜、萵菜、瓜菜及豆菜類等 67 件，分為 2 份，其中一份先清洗後，再進行檢測二硫化碳，以瞭解蔬菜實際干擾之情形；除此，本文執行本法之檢量線及品管之探討，以利後續檢驗之執行。

### 材料與方法

#### 一. 儀器裝置：

##### 1. 氣相層析儀 (GC)：SHIMADZU GC2010PLUS

- 檢出器：火燄光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，附有波長 325 nm 之硫選擇性濾光鏡。
- 層析管：Chrompack 毛細管，內附 Porak Q 充填物，內膜厚度 20μm，內徑 0.53 mm x 50 m。

##### 2. 頂空進樣器(Headspace sampler)：Perkin Elmer Turbo Matrix 40

#### 二. 試藥：

- 鹽酸、乙醇及氯化亞錫(stannous chloride)均採用 MERCK 化學試藥特級。
- 標準品：二硫化碳採用和光純藥工業株式會社，分光光度級。

#### 三. 器具及材料：

頂空進樣分析瓶：容量為 22mL

頂空進樣分析瓶蓋：鋁製瓶蓋，直徑 2cm。

頂空進樣分析瓶墊丹：材質為 polytetrafluoroethylene(PTFE)。

容量瓶：25mL、250mL。

#### 四. 試劑之調製：

- 5M 鹽酸溶液：量取去離子水 100 mL 置於 250 mL 容量瓶，沿瓶身徐徐加入鹽酸 104mL，混合均勻，冷卻後再加去離子水使成 250mL。
- 反應劑：稱取氯化亞錫 1.5 g 溶於 5M 鹽酸溶液使成 100mL。
- 五. 標準溶液之配製：量取乙醇約 20 mL 置於 25 mL 容量瓶，加蓋稱重，迅速添加二硫化碳約 25 mg，加蓋稱重，計算二硫化碳之重量，以乙醇定容，作為標準原液。使用時再以乙醇稀釋為 100μg/mL 供作標準溶液。
- 六. 標準曲線之製作：量取去離子水 2mL，置於分析瓶中，添加標準溶液 5~50μL，加入反應劑 9mL，加上墊片及瓶蓋鎖緊，混合均勻。以配置頂空進樣器之氣相層析儀，參照下列條件進行分析，就波峰面積對二硫化碳含量(μg)製作標準曲線。

#### 七. 儀器分析參考條件：

- 檢出器測定條件：層析管溫度: 140°C，檢出器溫度: 300°C，注入器溫度: 180°C，移動相氣體氮氣流速: 10mL/min，燃燒用氣體氫氣流速: 40mL/min，燃燒用氣體空氣流速: 60mL/min
- 頂空進樣測定條件：樣品加熱溫度: 80°C，取樣針溫度: 85°C，樣品加熱時間: 120 min

八. 檢體之二硫化碳生成反應：取切碎之檢體約 2g，精確稱定，置於分析瓶中，加入反應劑 9mL，加上墊片及瓶蓋鎖緊，混合均勻。

九. 沖洗條件：將待測蔬果置於 500mL 燒杯中流水，將水注滿，浸泡約 5 分鐘後再以流水緩慢沖洗 10 分鐘。

十. 鑑別試驗及含量測定：將檢體及標準溶液之分析瓶置於頂空進樣器上，於 80°C 加熱 120 分鐘，參照進行氣相層析，就檢體與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中二硫化碳之含量(ppm)。

C

檢體中二硫化碳之含量(ppm)=

M

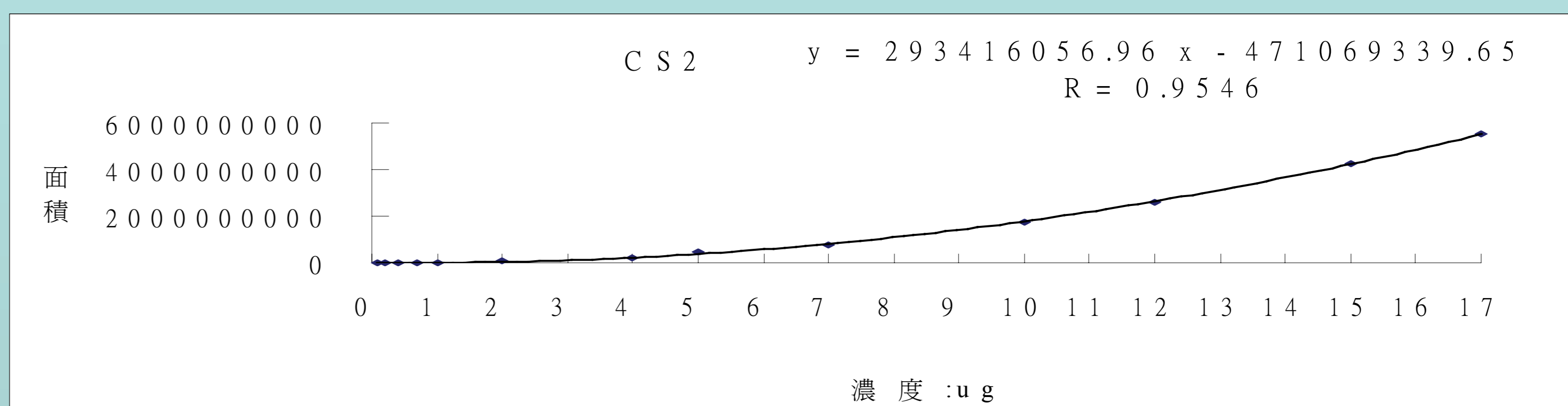
C：由標準曲線求得分析瓶中二硫化碳之含量(μg)。

M:取樣分析檢體之重量(g)

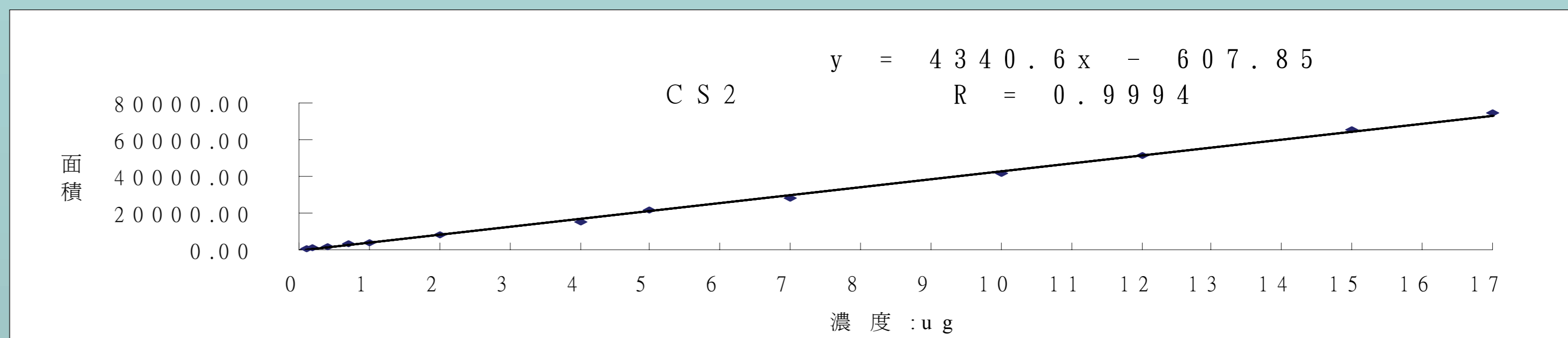
### 結果與討論

氣相層析儀/火燄光度偵檢器(Gas Chromatography/Flame Photometric Detector, FPD)及使用頂空進樣器(Headspace sampler)進行夏季蔬果包括小葉菜、包葉菜、果菜、根菜、萵菜、瓜菜及豆菜類等 67 件二硫化碳 (CS<sub>2</sub>) 分析，在執行檢量線分析，配製濃度 0.1-17μg 二硫化碳，在氣相層

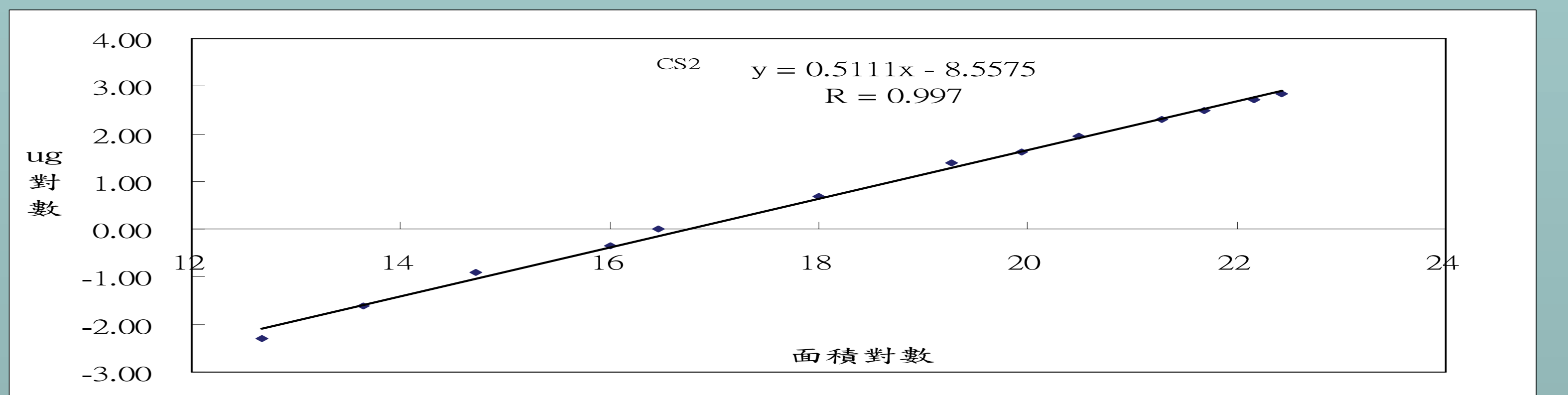
析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/FPD)之感應面積呈拋物線(如圖一)，檢量線相關係數(r)為 0.95，不符合行政院衛生署食品藥物管理局 (TFDA) 對食品檢驗認證實驗室品質管理規範一測試結果之品質管制，檢量線迴歸線之線性迴歸係數 r 應大於或等於 0.99，如要符合 TFDA 認證要求檢量線相關係數大於或等於 0.99<sup>3</sup>，其檢量線配製範圍區間需小於 10 倍，在實務難以執行；經查資料顯示硫化物在氫火焰中燃燒，在適當的溫度下化變成激發態的 S\* 分子，當回到基態對也發射某一波段的特定光，和磷化合物工作原理不同的是：必須由 2 個硫原子，並且在適當的溫度條件下，方能生成具有發射特定光的激發態 S\* 分子，所以發射光強度與 S\* 分子成正比，而 S\* 分子與 SO<sub>2</sub> 的濃度平方成正比，故以 FPD 偵測硫時，感應並非線性關係。因此部分儀器製造商建議以火燄光度檢出器(flame photometric detector, FPD)，測定硫化物，定量方式可改為對數 (Exponential calculation method) 運算<sup>4</sup>，另有些研究則建議將其檢量線濃度對應之面積直接開根號運算，以上揭 2 種不同運算方式計算，其檢量線相關係數則可大於 0.995 (圖二、圖三)，且檢量線區間範圍可達 150 倍以上。



圖一感應面積呈拋物線



圖二、以面積開根號運算



圖三、以對數運算

在調查植物體中含「硫醣苷」造成「二硫代胺基甲酸鹽類藥劑」檢驗干擾實驗中，將價購夏季蔬果 67 件，分為 2 份，一份是依照公告方法，另一份則先將待測蔬果先清洗後，再進行檢測二硫化碳，以瞭解蔬菜實際干擾之情形，檢測 67 件結果顯示有 32 件蔬果呈現有硫化物的波峰，該 32 件含硫化物蔬果中有 14 件含二硫化碳，與標準品滯留時間相同，容易造成干擾誤判，這 14 件蔬菜又以十字花科蔬菜為居多(表一)，與之前文獻調查雷同，由於有機硫黃殺菌劑為非系統性藥劑，容易經由清洗去除之，需要進一步以清洗試驗確認，若兩次實驗結果無差異，則可判定為植物體含干擾成分，反之則可確認有使用二硫代胺基甲酸鹽類殺菌劑，如要進一步確認那一種二硫代胺基甲酸鹽類殺菌劑，則需進一步用行政院衛生署 92 年 2 月 27 日屬授食字第 0929203624 號食品中殘留農藥檢驗方法一殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽類之檢驗高效液相層析法確認之。

在實際執行 7 次檢驗品管空白、重複及回收品管檢驗，結果顯示回收率在 77 至 99% 區間，重複分析之相對差異百分比 < 9%。另本實驗發現氣相層析之空氣及氫氣比率及流速會產生基線干擾，建議以本公告方法執行二硫代胺基甲酸鹽類殺菌劑分析前，應先執行空氣及氫氣比率及流速之優化，以降低基線干擾。

表一

名稱	類別	含硫化物干擾	CS2 干擾	名稱	類別	含硫化物干擾	CS2 干擾
鳳梨	大葉菜類			豆芽菜	豆菜類	✓	
鳳梨	大葉菜類			台灣綠豆	豆菜類		
油菜	小葉菜類	✓	✓	台灣綠豆芽	豆菜類		
青江菜	小葉菜類	✓	✓	豆芽菜	豆菜類		
芥菜	小葉菜類	✓	✓	綠豆	豆菜類	✓	✓
小白菜	小葉菜類	✓	✓	四季豆	豆菜類		✓
青花菜	小葉菜類		✓	豌豆	豆菜類		✓
白花菜	小葉菜類	✓	✓	青椒	果菜類	✓	
韭菜	小葉菜類			金針花	果菜類		
大蒜花	小葉菜類	✓		茄子	果菜類		
韭菜花	小葉菜類			青椒	果菜類		
蒜苗	小葉菜類			有機小番茄	果菜類		
豆苳菜	小葉菜類	✓	✓	圣女果	果菜類		
西蘭花	小葉菜類	✓		歐芹枝塊	香草植物及其他草本植物	✓	
龍眼菜	小葉菜類			金亨塔菜	根菜類	✓	
龍鬚菜	小葉菜類			蘆筍	根菜類	✓	
青江菜	小葉菜類	✓	✓	蘆筍	根菜類		✓
小白菜	小葉菜類	✓	✓	白蘿蔔	根菜類	✓	✓
西洋芹	小葉菜類			山藥	根菜類	✓	✓
菜花	小葉菜類			芋頭	根菜類		
西洋芹	小葉菜類	✓	✓	馬鈴薯	根菜類		
小白菜	小葉菜類	✓	✓	牛蒡	根菜類		
小白菜	小葉菜類	✓	✓	洋蔥	根菜類		
開心高麗菜	包葉菜類	✓	✓	薑	根菜類		
甘藍芽	包葉菜類	✓	✓	綠豆	豆菜類		
大綠株	包葉菜類	✓	✓	木薯	薯菜類		
紫萵菜	包葉菜類	✓	✓	香腸菇	菌菜類		
小冬瓜	瓜菜類	✓	✓	香菇	菌菜類	✓	✓
冬瓜	瓜菜類	✓	✓	洋菇	菌菜類		
小黃瓜	瓜菜類			珊瑚菇	菌菜類	✓	
綠瓜	瓜菜類			金針菇	菌菜類		
小黃瓜	瓜菜類			白蔞靈菇	菌菜類		
				玉冰燒	菌菜類		

### 參考文獻

1. 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所蔬菜硫磺劑殘留檢驗。
2. 行政院衛生署 97 年 10 月 7 日，署授食字第 0971800383 號食品中殘留農藥檢驗方法一殺菌劑二硫代胺基甲酸鹽類之檢驗(二)。
3. 食品檢驗認證實驗室品質管理規範一測試結果之品質管制。
4. SHIMADZU GC sulition Operation USER' S MANUAL。

