

市售雞肝及豬肝中有機磷劑殘留量之調查

呂文寶 林阿洋

南部檢驗站

摘 要

為了解市售雞肝及豬肝中有機磷劑殘留情形，本調查計畫於民國 87 年 7 月至 88 年 6 月間，於臺灣地區各超級市場及傳統市場，抽購雞肝 30 件及豬肝 30 件，以多重殘留分析法及氣相層析分析法進行 Phorate 等 15 種有機磷劑農藥殘留量之檢驗，結果均未檢出，均符合禽畜產品中殘留農藥限量標準⁽¹⁾。

關鍵詞：有機磷劑農藥，氣相層析法，禽畜產品。

前 言

由於經濟發達，人類生活品質的提高，禽畜產品動物性蛋白質的攝取量有顯著的增加，畜牧業發展也逐漸走向企業化經營，朝向大規模、高密度飼育的科學生產，導致雞、豬飼養的方式趨向於使用飼料，而飼料的來源即為農作物，農作物易罹病害、蟲害，為減少農作物病蟲害，並增加產量，農民需廣泛施用農藥，因此是否會造成雞肝及豬肝殘留農藥的問題值得探討。農委會對上述病變農藥均禁用，本次調查市售雞肝及豬肝中有機磷劑包括 Bromophos(溴磷松)、Carbophenothion(加芬松)、Chlorpyrifos(陶斯松)、Chlorpyrifos methyl(甲基陶斯松)、Diazinon(大利松)、Ethion(愛殺松)、Fonofos(大福松)、Malathion(馬拉松)、Methidathion(滅大松)、Parathion(巴拉松)、Parathion methyl(甲基巴拉松)、Phorate(福瑞松)、Phosalone(裕必松)、Pirimiphos methyl(亞特松)及 Prothiofos

(普硫松)等 15 項，先自雞肝、豬肝檢體中抽出脂肪，經過萃取，淨化等步驟，再以氣相層析儀分別鑑定^(2,3)，並將結果提供行政管理參考。

材料與方法

- 一、檢體來源：民國 87 年 7 月至 88 年 6 月於臺灣地區內超級市場及傳統市場抽購雞肝、豬肝各 30 件，共計 60 件。
- 二、儀器與設備：

(一) 氣相層析儀(gas chromatography)
： Varian 3400(Varian Associates Inc. Ca, USA)及 Shimadzu GC-14A, (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan)

1. 檢出器：火焰光度檢出器(flame Photometric detector, FPD)，附有波長 526nm 之磷選擇性濾光鏡。
2. 層析管柱：(1)DB-608 毛細管，

內膜厚度 $0.83\mu\text{m}$ ，內徑 0.53mm
 $\times 30\text{m}$ (J&W Scientific, CA,
USA)。(2)DB-1 毛細管，內膜
厚度 $0.83\mu\text{m}$ ，內徑 0.53mm
 $\times 30\text{m}$ (J&W Scientific, CA,USA)。

3. 積分器：訊華數據處理系統。

(二) 攪拌均質器(Blender)。

(三) 振盪器(Shaker)。

(四) 減壓濃縮裝置(Rotatory evaporator)
：Rotavapor RE 121, Buchi,
Switzerland。

(五) 烘箱：通風式，溫度可達 130°C
以上者。

三、試藥：丙酮、乙醚、石油醚、乙腈、
無水硫酸鈉等採用試藥特級，矽酸鎂
(Florisil)採用層析用，15 種有機磷劑
農藥對照用標準品 Bromophos、
Carbophenothion、Chlorpyrifos、
Chlorpyrifos methyl、Diazinon、
Ethion、Fonofos、Malathion、
Methidathion、Parathion、Parathion
methyl、Phorate、Phosalone、
Pirimiphos methyl 及 Prothiofos 均購自
Riedel-de AG, Germany。

四、器具與材料：

(一) 抽氣瓶：500 mL。

(二) 別區奈式漏斗(Buchner funnel)：直
徑 11cm。

(三) 分液漏斗：125 mL 及 1000 mL。

(四) 濃縮瓶：250 mL。

(五) 矽酸鎂層析管柱：於內徑為 22 mm
長 300 mm 之玻璃管柱，末端鋪玻
璃棉，加入 10 cm 高之矽酸鎂，
上加 1 cm 高之無水硫酸鈉。
註：矽酸鎂先以 130°C 加熱 24 小
時活化後，置於乾燥器中備用。

五、檢驗方法

(一) 標準溶液之配製：

精確稱取 15 種有機磷劑標準品各
100mg，各溶於丙酮使成 100mL，
分別以丙酮稀釋至 $0.3\sim 2\mu\text{g/mL}$ ，
供作標準溶液。

(二) 檢液之調製⁽²⁾：

1. 抽出：精確稱取雞肝、豬肝檢
體各 50g，置入攪拌均質器，
加入無水硫酸鈉 100g，以石油
醚 150mL 高速攪拌 2 分鐘，倒
入附有濾紙之別區奈式漏斗
內，抽氣過濾入抽氣瓶中，殘
渣以石油醚 100mL 抽取二次，
合併濾液，再以石油醚
25~50mL 洗滌殘渣，全部抽出
液通過無水硫酸鈉管柱(25mm
 \times 50mm)，以濃縮瓶收集，於
 35°C 水浴減壓濃縮得脂肪。
2. 萃取：取脂肪約 3g，加石油醚
15ml 溶解，倒入 125mL 分液漏
斗，以經石油醚飽和之乙
腈 30mL 激烈振盪抽出 1 分鐘，
靜置，取乙腈層，石油醚層再
以經石油醚飽和之乙腈 30mL 抽
取二次，合併乙腈層，移入
1000 mL 分液漏斗，加入水
650 mL 及飽和氯化鈉溶液
40mL，以石油醚 100mL 激烈振
盪 30~45 秒，收集石油醚，水層
再以石油醚 100mL 萃取 15 秒，
合併石油醚層，以水 100mL 洗
二次，石油醚層通過無水硫酸
鈉管柱(25mm \times 50mm)入濃縮
瓶，於 35°C 水浴減壓濃縮至
10mL，供作淨化用。
3. 淨化：備妥矽酸鎂層析管柱，
先以石油醚 40~50mL 潤濕後，

市售雞肝及豬肝中有機磷劑殘留量之調查

將供作淨化用之濃縮液 10mL 注入管柱，調節流量為 5mL/分，濃縮瓶以每次 5mL 之石油醚洗二次，合併洗液注入管柱內，待管柱內過剩溶媒流出後，依序以下列三種不同比例之溶液沖提：

- (1) 6% 乙醚之石油醚溶液(v/v) 200mL
- (2) 15% 乙醚之石油醚溶液(v/v) 200mL
- (3) 50% 乙醚之石油醚溶液(v/v) 200mL

收集全部沖提液，於 35°C 水浴減壓濃縮至 5mL，供作檢液。

(三) 氣相層析偵測條件⁽³⁾：

檢出器：FPD 附有波長 526nm 之磷選擇性濾光鏡。

層析管：DB-608 毛細管，內徑 0.53mm × 30m。

DB-1 毛細管，內徑 0.53mm × 30m。

層析管溫度：初溫：210°C，4min。

終溫：260°C，10min。

溫度上升速度：15°C/min。

注入器溫度：270°C。

檢出器溫度：280°C。

移動相氣體氮氣流速：10mL/min。

燃燒用氣體氫氣流速：75mL/min。

助燃用氣體空氣流速：100mL/min。

(四) 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液各 1μL，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，並依另取之標準溶液按上述方法作出之檢量線，求出檢體中殘留農藥之含量(ppm)：

$$\text{檢體中殘留農藥之含量(ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由各農藥檢量線或波峰面積求得檢液中各農藥之濃度(μg/mL)。

V：檢體最後經定容之體積(5mL)。

M：取樣分析檢體之重量(g)或脂肪之重量(g，脂肪基準)。

(五) 添加回收試驗：

各取均質雞肝及豬肝檢體 50g，分別添加下列三組混合之有機磷劑標準溶液，攪拌均勻，靜置 1 小時，每一添加量作三重覆，同時作空白試驗，均依前述方法，調製成檢液，以氣相層析儀檢測並算出回收率。(第一組：Phorate、Fonofos、Chlorpyrifos methyl、Chlorpyrifos、Bromophos、Prothiofos、Ethion 等各 2.5μg，第二組：Diazinon、Pirimiphos methyl、Parathion、Carbophenothion 等各 2.5μg，第三組：Parathion methyl、Malathion、Phosalone 等各 2.5μg 與 Methidathion 1.0μg)。

(六) 最低檢出量：

各取均質雞肝及豬肝檢體 50g，分別添加三種不同濃度之 Phorate、Fonofos、Chlorpyrifos methyl、Chlorpyrifos、Bromophos、Prothiofos、Ethion

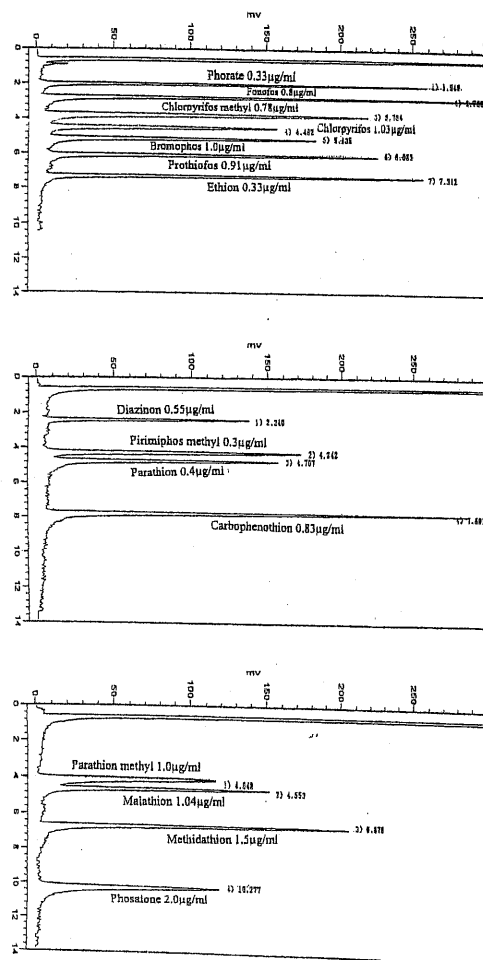
等七種混合標準溶液；Diazinon、Pirimiphos methyl、Parathion、Carbophenothion等四種混合標準溶液；Parathion methyl、Malathion、Phosalone、Methidathion等四種混合標準溶液，攪拌均勻，靜置1小時，做成各0.02、0.01、0.005ppm三種不同添加量，依前述方法製成檢液並加以分析，以估計其最低檢出量。

結果與討論

本計劃係15種有機磷劑之多重分析，參考衛生署公告“食品中殘留農藥量檢驗方法-多重殘留分析”中氣相層析測定之條件，先進行單一農藥之注射選出最佳之條件，並依不同之滯留時間配製成三組混合液，以得到良好之分離效果，其濃度為0.3~2.0 $\mu\text{g/mL}$ ，層析圖譜如圖一所示。再以15種標準品分三組混合液探討淨化過程中不同比例之沖提液抽出情形，依序以6%、15%、50%乙醚之石油醚溶液沖提，分段收集，結果發現沖提液為6%乙醚之石油醚溶液200mL時，15種有機磷劑均可被抽提出，惟續以15%乙醚之石油醚溶液200mL沖提時，尚有Fonofos、Ethion、Diazinon、Pirimiphos methyl、Parathion、Parathion methyl等6種可被抽提出，最後以50%乙醚之石油醚溶液200mL沖提時，僅殘存Parathion methyl、Methidathion等2種，本實驗為得到較好之回收率，在淨化過程依序以三種不同比例之溶液沖提，並合併收集定量之。

取均質雞肝50g，分別添加上述三組有機磷劑，其中Methidathion 0.02ppm，其

餘均為0.05ppm，每一添加量作三重覆，結果以Diazinon最高95.1%，次為Fonofos 91.5%、Ethion 90.5%，最低為Parathion 67.7%，詳如表一。另取均質豬肝50g，分別添加三組有機磷劑，其中Methidathion 0.02ppm，其餘均為0.05ppm，每一添加量作三重覆，結果回收率90%以上者有Diazinon 94.7%、Parathion methyl 94.4%、Fonofos 92.4%、Ethion 91.2%，最低為Malathion 67.1%，詳如表二。



圖一 有機磷劑標準品之混合圖譜

市售雞肝及豬肝中有機磷劑殘留量之調查

表一 雞肝中有機磷劑殘留量分析之回收

類別	農藥名稱	添加濃度 (ppm)	回收率 R(%)*	標準偏差 ± S.D.	相對偏差 RSD%
FPD-#1	Phorate	0.05	75.3	1.76	2.34
	Fonofos	0.05	91.7	4.00	4.36
	Chlorpyrifos methyl	0.05	78.4	1.67	2.13
	Chlorpyrifos	0.05	79.5	3.11	3.92
	Bromophos	0.05	83.4	1.11	1.33
	Prothiofos	0.05	78.8	2.35	2.98
	Ethion	0.05	90.5	7.78	8.60
FPD-#2	Diazinon	0.05	95.1	3.28	3.45
	Pirimiphos methyl	0.05	71.3	4.97	6.97
	Parathion	0.05	67.7	5.20	7.68
	Carbophenothion	0.05	85.2	4.31	5.06
FPD-#3	Parathion methyl	0.05	89.0	3.29	3.70
	Malathion	0.05	69.6	3.77	5.42
	Methidathion	0.02	67.9	3.02	4.45
	Phosalone	0.05	71.5	1.89	2.64

* : 為三次重覆之平均

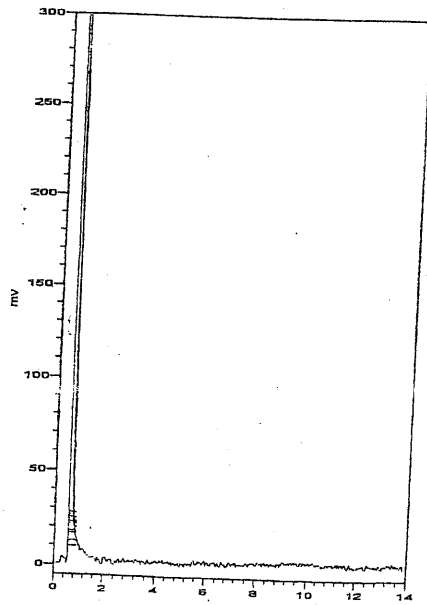
表二 豬肝中有機磷劑殘留量分析之回收

類別	農藥名稱	添加濃度 (ppm)	回收率 R(%)*	標準偏差 ± S.D.	相對偏差 RSD%
FPD-#1	Phorate	0.05	73.5	2.52	3.43
	Fonofos	0.05	92.4	2.94	3.18
	Chlorpyrifos methyl	0.05	75.8	2.28	3.01
	Chlorpyrifos	0.05	73.0	3.46	4.74
	Bromophos	0.05	72.9	2.17	2.97
	Prothiofos	0.05	68.2	4.34	6.38
	Ethion	0.05	91.2	3.40	3.73
FPD-#2	Diazinon	0.05	94.7	2.89	3.05
	Pirimiphos methyl	0.05	69.9	1.42	2.03
	Parathion	0.05	71.7	3.04	4.24
	Carbophenothion	0.05	92.6	3.09	3.34
FPD-#3	Parathion methyl	0.05	94.4	1.89	2.00
	Malathion	0.05	67.1	1.63	2.43
	Methidathion	0.02	71.6	2.97	4.15
	Phosalone	0.05	75.9	3.93	5.18

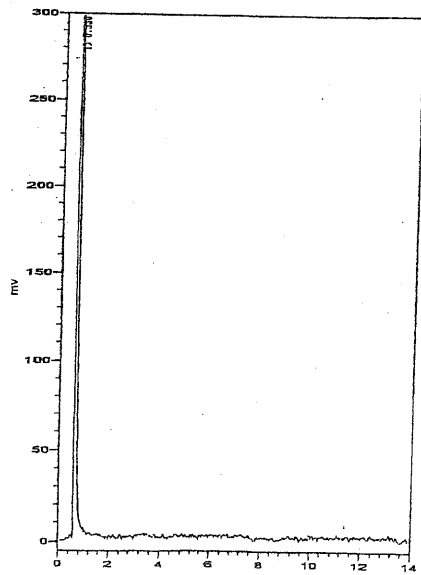
* : 為三次重覆之平均

豬肝分別添加上述三組有機磷劑作最低檢出量試驗，同時作空白試驗，所求得之最低檢出量均為 0.01ppm，見圖二、圖四，雞肝分別添加三組之有機磷劑作最低

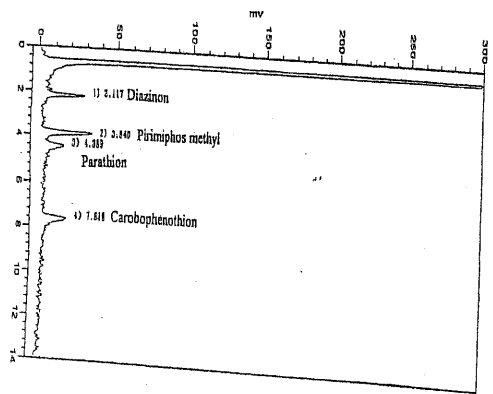
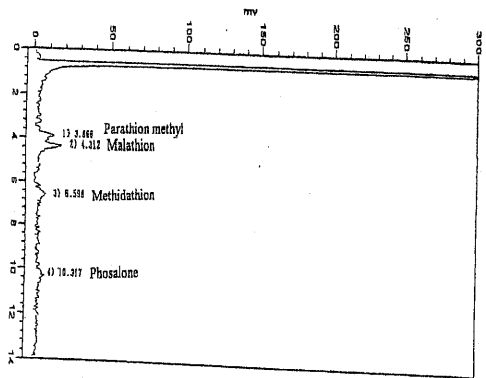
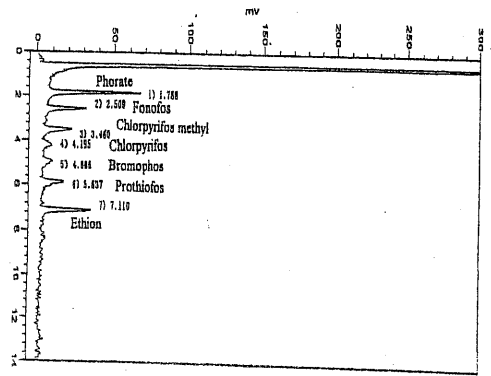
檢出量試驗，所求得之最低檢出量均為 0.01ppm，見圖三、圖五，另由空白試驗之氣相層析圖譜得知，本實驗檢體之前處理等步驟均無干擾物質。



圖二 豬肝空白檢體之氣相層析圖譜

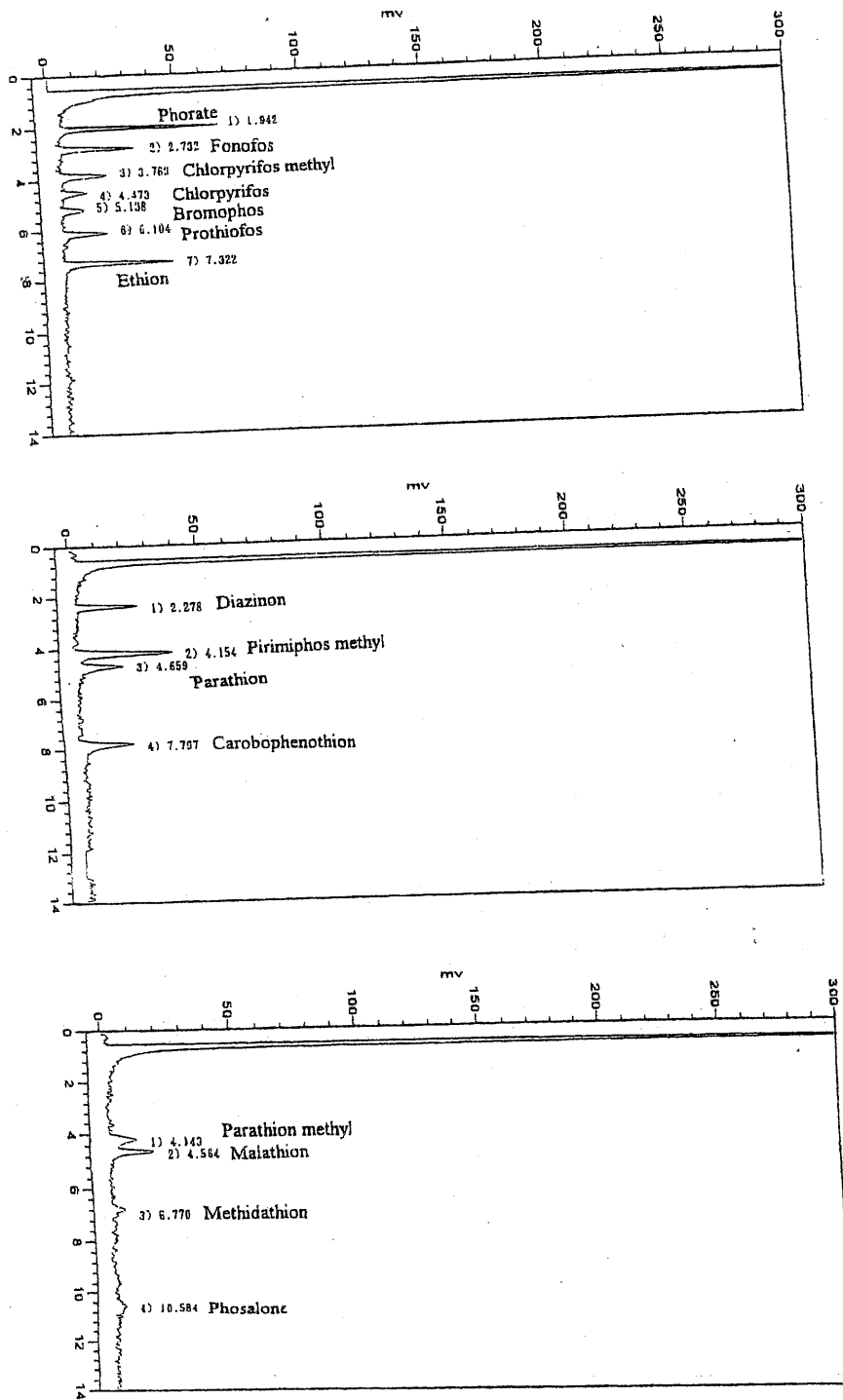


圖三 雞肝空白檢體之氣相層析圖譜



圖四 有機磷劑各添加0.01ppm於豬肝之最低檢出量氣相層析圖譜

市售雞肝及豬肝中有機磷劑殘留量之調查



圖五 有機磷劑各添加 0.01ppm 於雞肝之最低檢出量氣相層析圖譜

由全省分北中南三區抽購豬肝檢體30件，其中超級市場及傳統市場各抽15件，並於北中南三區之傳統市場抽購雞肝檢體30件，詳如表三、表四，經檢驗15種有機磷劑殘留量結果均未檢出，均符合禽畜產品中殘留農藥限量標準。

表三 豬肝抽購地區及件數分析表

地 區	超級市場	傳統市場	合計
高雄市	4	1	5
臺南市	2	0	2
臺南縣	1	2	3
臺中市	5	5	10
臺北市	3	7	10
總 計	15	15	30

表四 雞肝抽購地區及件數分析表

地 區	超級市場	傳統市場	合計
高雄市	0	5	5
臺南市	0	2	2
臺南縣	0	3	3
臺中市	0	10	10
臺北市	0	10	10
總 計	0	30	30

參考文獻

1. 行政院衛生署。1996。禽畜產品中殘留農藥限量標準。衛署食字第 85010179 號。
2. 1994。Pesticide Analytical Manual Volume I Method for Fatty Foods: 304-1~ 304-33。
3. 行政院衛生署。1995。食品中殘留農藥量檢驗方法—多重殘留分析法。衛署食字第 84001133 號公告方法。
4. 施如佳、廖梅英、李莘莘、李美珠、張碧秋。1993。八十一年度市售蔬果農藥殘留量調查。藥物食品檢驗局調查研究年報，11：282~288。
5. 溫惠琴、陳麗敏、張碧秋、周薰修。1995。八十三年度市售蔬果農藥殘留量調查。八十四年度食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，340~341 頁。
6. 施如佳、沈孜徽、林紹竹、張碧秋、周薰修。1996。八十四年度市售蔬果農藥殘留量調查。八十五年度食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，288~292 頁。
7. 溫惠琴、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修。1998。八十六年度市售蔬果農藥殘留量調查。藥物食品檢驗局調查研究年報，16：108~119。