

茶菁中有機磷殺蟲劑之殘留量研究

巫嘉昌¹

摘 要

以氣相層析儀附火燄磷檢測器，偵測茶菁中含有機磷農藥殘留情形。1997 年至 2002 年於臺灣地區 12 縣市之茶區，採摘新鮮茶菁樣品 2113 件，分析 37 種有機磷農藥，發現 36 件樣品含有機磷農藥殘留，佔總件數之 1.70%。其中並未發現公告禁用農藥，另有 25 件樣品未含有核准登記在茶樹上使用之農藥。茶菁樣品中分析殘留農藥出現頻率最高為愛殺松(Ethion) 21 件(0.93%)，陶斯松(Chlorpyrifos) 11 件(0.52%)，達馬松(Methamidophos) 3 件(0.14%)，佈飛松(Profenofos) 1 件(0.04%)。陶斯松(Chlorpyrifos)核准登記在茶樹上使用，其殘留量介於 0.01-3.33ppm，其中有 1 件樣品高於衛生署公告之安全容許量 2ppm。而愛殺松(Ethion)、達馬松(Methamidophos)及佈飛松(Profenofos)殘留量分別介於 9.19-0.02、0.05-0.19、0.35ppm，此三種藥劑目前未核准登記在茶樹上使用，但核准登記在其它作物如稻米、落花生、蔬菜、芒果、番石榴、西瓜及柑橘使用，值得政府單位注意。

關鍵字：有機磷農藥、農藥殘留、茶

前 言

有機磷農藥在世界農藥發展史佔著極重要的地位，由於價格低廉且具有廣效性，在殺蟲劑農藥銷售市場一直維持在三十億美元以上，仍居各類農藥之冠(汪及劉，1999)。而在臺灣地區有機磷農藥廣泛使用於各類農作物上，就目前茶園中登記使用之有機磷農藥，有陶斯松(Chlorpyrifos)、大利松(Diazinon)、滅大松(Methidathion)、裕必松(Phosalone)、三氯松(Trichlorofon)、拜裕松(Quinalphos)。主要在防治之蟲害如小綠葉蟬、茶蠶、茶葉捲蛾、茶姬捲葉蛾、避債蛾、茶毒蛾、黑點刺蛾、圖紋尺蠖、山茶圓介殼蟲、小白紋毒蛾及鱗蟬等(植物保護手冊，2001)。由於有機磷殺蟲劑具有：1.殺蟲力強，適用範圍廣。2.殘效性短，在植物體及動物體內分解迅速，蓄積少。3.易被作物吸收，多數具有滲透移行性。4.對植物藥害少等特性。因此對茶樹蟲害防治效果良好，故該類農藥廣為被農民採用。

但是有機磷劑屬於強毒性農藥，具有接觸毒、胃毒及燻蒸殺蟲作用，在生物體內與神經系統之乙醯膽酯酵素(Cholinesterase)結合，使神經間隙中傳導訊號之乙醯膽酯酵素累積，造成隨意肌急劇痙攣

1.行政院農業委員會茶業改良場凍頂工作站 助理研究員。臺灣 南投縣。

甚至麻痺。而且會影響呼吸系統功能，因此有機磷劑急性中毒會產生窒息之現象。另外對皮膚的滲透力很強，為它種農藥所不及（中國農業百科全書農藥卷，1993）。因此農民在使用該類藥劑時必需確實做好安全防護措施。

根據 1994 年美國食品市場研究報告顯示，72%的消費者非常關心食品中之農藥殘留安全性，此一比例遠超過對於抗生素、荷爾蒙、硝酸鹽和添加物之關心程度（荊，2000）。隨著經濟繁榮，國民生活水準大幅提高，對茶葉消費需求量有逐漸增加的趨勢，因此有必要對於國產茶葉農藥殘留問題進行嚴格之監測與控制。茶業改良場為了有效進行監測與控制茶葉之農藥殘留發生，於 1996 年成立安全用藥檢測室，負責臺灣地區茶園之茶菁品質安全研究。在國內關於茶葉中農藥殘留研究並不多，巫（2001）曾就臺灣地區茶菁中氨基甲酸鹽類農藥殘留情形進行深入研究。然而在聯合國衛生組織針對十九國家統計發現，每年發生五十萬起農藥中毒事故，此外從 1945 至 1966 年間六十六個國家三萬四千件之農藥中毒資料進行統計，有機磷農藥中毒佔 75.4%，比例極高（龍及陸，1997），因此針對有機磷農藥安全問題值得重視，本研究採多種農藥殘留分析法（Multiresidue analysis）（巫，1999、2001；吳、翁及李，1992；翁及李，1982；Lee *et al.*, 1991; Luke *et al.*, 1981, 1983; Luke, 1986）分析殘留在茶菁中之有機磷農藥之成分及含量，以瞭解目前臺灣地區茶園中農民使用有機磷農藥情形，並進行茶菁安全評估。

材料與方法

一、樣品來源及樣品處理

1997 年至 2002 年在採茶期間於臺灣地區之宜蘭、臺北、桃園、新竹、苗栗、臺中、南投、雲林、嘉義、高雄、臺東及花蓮等十二個茶葉生產縣市進行茶菁取樣，所採摘新鮮茶菁樣品進行編號及磨碎處理，以乾淨塑膠罐密封置於 -20℃ 之冷凍庫待分析。

稱取 10 克茶菁，加入 60ml 異丙醇、乙酸乙酯、石油醚（30/20/50）之混合液，以均質機打碎 1 分鐘，再以濾紙抽氣過濾去除殘渣，取濾液以減壓濃縮機濃縮至乾，最後以丙酮定量至 10ml，供儀器分析。

二、分析農藥種類

依據行政院農業委員會編印之植物保護手冊茶園登記用藥種類、農民用藥調查結果及公告禁用之農藥，共分析 37 種有機磷農藥包含加芬松（Carbophenothion），陶斯松（Chlorpyrifos），大利松（Diazinon），二氯松（Dichlorvos），大滅松（Dimethoate），大福松代謝物（Dyfoxon），一品松（EPN），愛殺松（Ethion），普伏松（Ethoprophos），芬殺松（Fenthion），加福松（Isoxathion），馬拉松（Malathion），美福松（Mephosfolan），滅賜松（Metasystoxi），達馬松（Methamidophos），滅大松（Methidathion），美文松（Mevinphos），甲基巴拉松（Methyl-Parathion），亞素靈（Monocrotophos），歐滅松（Omethoate），歐殺松（Orthene），巴拉松（Parathion），亞特松（Pirimiphos），賽達松（Phenthoate），福瑞松（Phorate），裕必松（Phosalone），益滅松（Phosmet），佈飛松（Profenophos），普硫松（Prothiofos），白克松（Pyrachlofos），必芬松（Pyridaphenthion），拜裕松（Quinalphos），施力松（Suricide），托福松（Terbufos），普硫松代謝物（Tokuoaxon），三落松（Triazophos），三氯松（Trichlorofon）。農藥標準劑購自 R.D.H.，係由農業藥物毒物試驗所提供，各藥劑分別配成適當濃度之儲存液，置於冷藏室 4℃ 備用。

三、分析試藥

供試藥品為丙酮(Acetone)、氰甲烷(Acetonitrile)、乙酸乙酯(Ethylacetate)、正己烷(n-Hexane)、甲醇(Methanol)、異丙醇(2-Propanol)、石油醚(Petroleumbenzine)、無水硫酸鈉(Sodium sulfate anhydrous)及氯化鈉(Natriumchlorid)等,皆購自德國 Merck 公司,為層析級試藥。

四、茶菁中有機磷劑殘留量分析方法

本研究擬採用多種農藥殘留分析法(Multiresidue analysis)進行分析,分析方法是參照吳等(1992)及巫(1999)提出,作物樣品多種農藥殘留分析法予以修改。

五、使用儀器及條件

利用氣相層析儀(HP 6890 附火燄光量檢測器,FPD)(Prinsloo *et al.*, 1985),層析管為 DB608, 30m×0.53mm。儀器設定條件為,攜帶氣體(Carrier gas)氮氣(N₂),流速為 15ml/min。注入器溫度為 250℃,檢出器溫度為 280℃。層析管溫度呈梯度改變,初溫為 170℃維持 2 分鐘,以每分鐘 4℃升至 230℃,230℃維持 5 分鐘,再以每分鐘 10℃升至 260℃,260℃維持 15 分鐘。

結果與討論

一、氣相層析儀之檢測圖譜

本研究所分析之農藥共有 37 種,其中有 7 種屬於核准登記使用在茶樹病蟲害防治之農藥,其它則未核准登記使用在茶樹病蟲害防治農藥。利用氣相層析儀(HP 6890 附火燄光量檢測器,FPD),以 DB608 層析管進行分析。由於所注入之標準劑部份滯遲時間極為接近,因此將標準劑分為兩罐分別注入儀器。圖譜一 A 含代謝產物及農藥共有 20 隻圖譜,最早出現圖譜為二氯松(Dichlorvos)其滯留時間(Retention time)為 1.5 分鐘,最晚出現物質為裕必松(Phosalone)其滯留時間為 26.8 分鐘,而美文松(Mevinphos)則呈現兩隻圖譜,其滯留時間分別為 3.0 及 3.3 分鐘;圖譜一 B 含代謝產物及農藥共有 18 隻圖譜,最早出現圖譜為三氯松(Trichlorofon)滯留時間為 1.5 分鐘,最晚出現物質為白克松(Pyrachlofos)其滯留時間為 29.4 分鐘,故整個分析時間可在 35 分鐘內可完成。

從表一顯示,所分析農藥含代謝產物之偵測極限介於 0.005-0.01 $\mu\text{g/g}$ 之間。此外在進行農劑回收試驗時,除了滅賜松(Metasystoxi)回收率為 37.33%及二氯松(Dichlorvos) 67.71%偏低外,其餘回收率介於 70.59-120.70%。

綜合上述之結果,試驗所設定儀器之分析條件及分離管柱選擇,適合本研究之偵測。

二、茶菁樣品農藥殘留調查

本研究於 1997 年至 1998 年,分別於南投縣及嘉義縣進行抽檢,共採 260 件樣品。但是自 1999 年至 2002 年取樣區域擴及全台茶區,共達 12 個縣市,統計 6 年來共分析茶菁樣品 2113 件,其中南投縣最多有 956 件,嘉義縣次之 527 件,主要這兩個縣市是本省茶業主要生產區(表二)。

表三 為茶菁樣品檢出含有機磷劑農藥情形,統計 1997 年至 2002 年共檢出含有機磷成分 36 件,檢出率佔總樣品數之 1.7%,其以 1998 年檢出頻率最高,佔該年度之 6.47%(11 件),1997 年檢出頻率次之,佔該年度之 2.22%(2 件)。然而從 1999 年至 2002 年,各年度之檢出率介於 1.90 至 0.77%,檢出情形有逐年下降趨勢。

就個別農藥成分而言,檢出有機磷農藥種類共 4 種,除了陶斯松(Chlorpyrifos)核准登記

在茶樹上使用，主要在防治茶蠶、山茶圓介殼蟲及地下害蟲。其它 3 種農藥，愛殺松 (Ethion)、達馬松 (Methamidophos) 及佈飛松 (Profenofos)，目前則未核准登記在茶樹上使用，但核准登記在其它作物如稻米、落花生、蔬菜、芒果、番石榴、西瓜及柑橘使用，值得政府單位注意。至於檢出頻率而言，愛殺松 (Ethion) 檢出頻率最高 0.99% (21) 件，陶斯松 (Chlorpyrifos) 次之 0.52% (11 件)。

從表三 陶斯松 (Chlorpyrifos) 除了在 2001 年有 1 件檢出濃度為 3.33ppm，高於衛生署公告安全容許量 2ppm 外，其餘則未超過安全容許量，屬於安全範圍。其它 3 種農藥共檢出 25 件樣品，目前未核准登記在茶樹上使用，因此衛生署並未公告安全容許量，所以檢出係屬於不合格。

綜合上述之結果，茶菁中檢出含有機磷農藥出現比例不高，而且有逐年下降趨勢，因此可見藉由茶菁檢驗工作之執行，和配合相關單位進行茶樹病蟲害防治及安全用藥技術之宣導教育，對於導正農民正確的施藥方法、養成正確用藥習慣，降低茶菁中農藥殘留，具有正面意義。

誌 謝

本研究承蒙農業委員會及前農林廳經費補助，試驗期間承蒙茶業改良場林木連場長、陳玄秘書、蕭素女研究員、郭寬福主任支持與鼓勵，農業藥物毒物試驗所提供技術及寶貴意見，凍頂工作站梁玉珠、陳玉枝小姐，張登雁先生協助試驗工作，曾信光、張國安、許飛霜、蕭建興先生及轄區農會植物保護人員協助採樣，謹此謝忱。

參考文獻

1. 巫嘉昌. 1999. 茶葉農藥殘留檢測現況. 臺灣省茶業改良場編. 臺灣省茶樹病害防治研習會, pp. 11-24。
2. 巫嘉昌. 2001. 茶菁中氨基甲酸鹽殺蟲劑之殘留量研究. 臺灣茶業研究彙報 20: 43-52。
3. 吳麗菊、翁榛慎、李國欽. 1992. 多種農藥殘留同時檢出方法之發展與應用. 農藥安全研討會論文集, pp. 215-230。
4. 汪燦明、劉長令. 1999. 殺蟲劑研究的黃金時代：過去、現在和將來. 農藥譯叢 20: 1-2。
5. 荊海強. 2000. 美國對食品中農殘的管制. 食品科學 21: 20-24。
6. 翁榛慎、李國欽. 1982. 農藥委託試驗中殘留量測定試驗之要領. 臺灣農業 85: 43-48。
7. 植物保護手冊. 2001. 行政院農業委員會農業毒物試驗所編印。
8. 龍惠珍、陸貽通. 1997. 世界農藥急性中毒概況. 農藥譯叢 19: 54-56。
9. 韓熹萊主編. 1993. 中國農業百科全書農藥卷. 北京市農業出版社。
10. Horwitz, W., L. R. Kamps and K.W. Boypr. 1980. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63: 1344-1354.
11. Lee, S. H., M. L. Papathakis, H-M. Ferg, G. R. Hunter and J. Carr. 1991. Multipesticide residue method for fruits and vegetables: California Department of Food and Agriculture. Fresenius' J. Anal. Chem. 339: 376-383.
12. Luke, M. A., J. E., Froberg, G.M. Doose and H.T. Masumoto. 1981. Improved multiresidue 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.
13. Luke, M. A. and G. M. Doose. 1983. A modification of the Luke multiresidue procedure for low moisture, nonfatty products. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 30: 110-116.
14. Luke, M.A. 1986. Pesticide residue analysis of foods. In "Analytical methods for pesticides and plant growth regulators" Vol.15, Edited by Eweing, G. and L. J. Shema. Academic Press Inc., Orlando, Florida.
15. Prinsloo, S. M. and P. R. Beer. 1985. Gas chromatographic relative retention data for pesticides on nine packed columns : I. Organophosphorus pesticides, using flame photometric detection. J. Assoc. Off. Chem. 68(6): 1100-1108.

Studies on the Residue of Organophosphate Insecticides in the Fresh Tea Leaves

Chia-Chang Wu¹

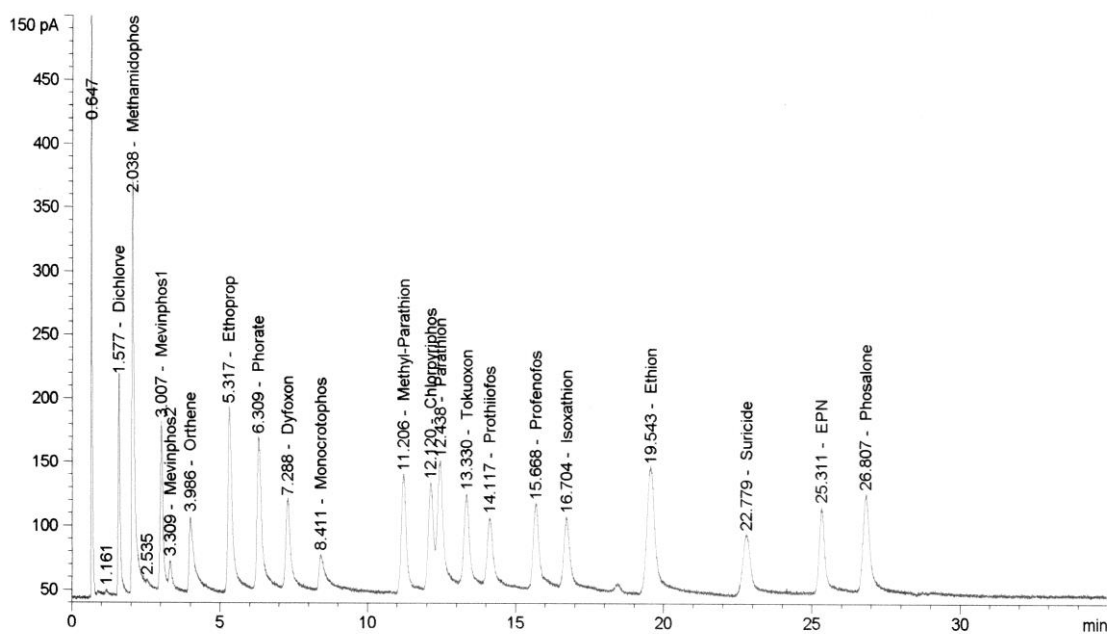
Summary

A study using gas chromatography (GC) with flame photometric detector (FPD) has been used to determine the organophosphate pesticide residue in fresh tea leaves. We have examined 2113 samples of fresh tea leaves collected from 1997 to 2002 at 12 prefectures in a tea garden in Taiwan.

Of the 37 kinds of organophosphate pesticides analyzed, 36 samples in the ratio of 1.70% had pesticide residues. Banned pesticides were not found, but 25 samples had pesticide residues that were not registered in tea use. The number and percentage of each positive pesticide were Ethion (n=21, 0.93%), Chlorpyrifos (n=11, 0.52%), Methamidophos (n=3, 0.14%) and Profenofos (n=1, 0.04%). The range of Chlorpyrifos was 0.01-3.33 ppm. One sample was above the national pesticides tolerance, whereas others were under the tolerance level. Ethion was in the 9.19-0.02 ppm range, Methamidophos 0.05-0.19ppm and Profenofos was 0.35ppm. However, these 3 kinds of pesticides were not registered in tea use, but they were permitted to be used on rice, peanuts, vegetables, mangoes, guavas, watermelons, citrus and melons.

Key words: Organophosphate, Pesticide residue, Tea

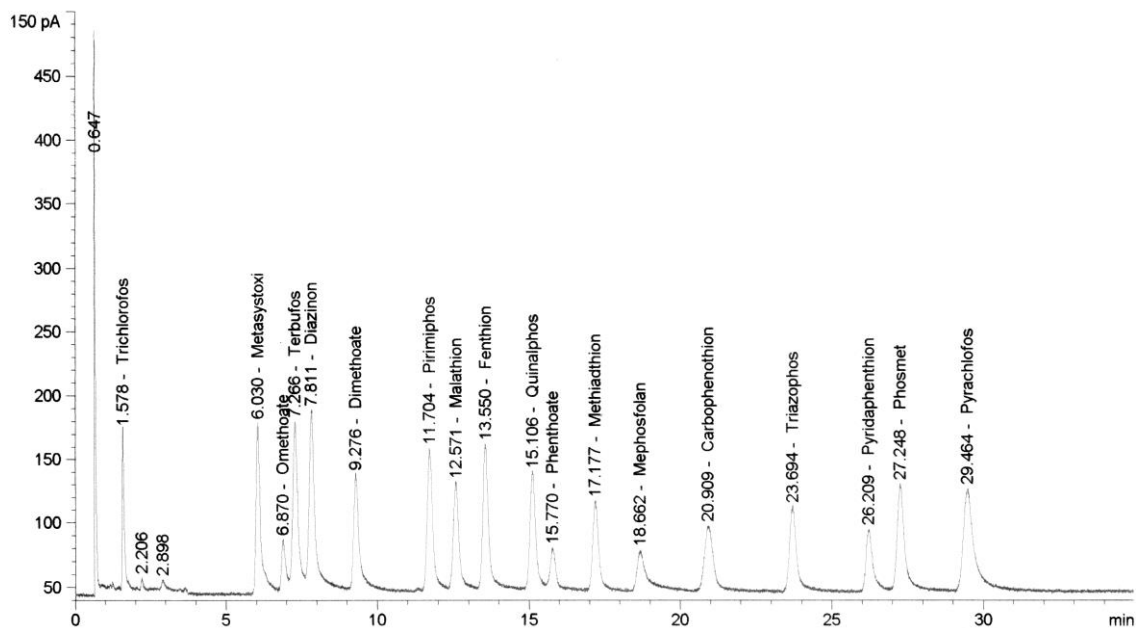
1. Assistant Agronomist, Tungding Branch of TRES, Nantou, Lukou, R.O.C.



圖一 A、氣相層析儀之有機磷農藥檢測圖譜

Fig. 1A. GC chromatograms of organophosphorus pesticides

(column: DB-608 30m × 0.53mm id 0.83μm; detector: FPD, 280°C)



圖一 B、氣相層析儀之有機磷農藥檢測圖譜

Fig. 1B. GC chromatograms of organophosphorus pesticides

(column: DB-608 30m × 0.53mm id 0.83μm; detector: FPD, 280°C)

表一、農藥偵測極限及容許量

Table 1. Pesticides monitored and limits of detection (LOD)

農藥 Pesticides	化學式 Chemical formula	安全容許量 Tolerance (μ g/g)	注入濃度 Inj. conc (μ g/g)	回收率 Recovery (%)	最低偵測量 Detection limit (μ g/g)
加芬松 Carbophenothion	$C_{11}H_{16}CO_2PS_3$		0.5	86.96	0.02
陶斯松 Chlorpyrifos	$C_9H_{11}C_{13}NO_3PS$	2.0	0.5	76.56	0.01
大利松 Diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	2.0	0.5	85.96	0.01
二氯松 Dichlorvos	$C_4H_7C_{12}O_4P$	2.0	0.5	67.71	0.01
大滅松 Dimethoate	$C_5H_{12}NO_3PS_2$		0.5	87.14	0.01
大福松代謝產物 Dyfoxon	$C_{10}H_{15}OPS_2$		0.5	115.21	0.01
一品松 EPN	$C_{14}H_{14}NO_4PS$		0.5	97.53	0.02
愛殺松 Ethion	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$		0.5	88.24	0.01
普伏松 Ethoprophos	$C_8H_{19}O_2PS_2$		0.5	82.65	0.02
芬殺松 Fenthion	$C_{10}H_{15}O_3PS$		0.5	79.63	0.02
加福松 Isoxathion	$C_{13}H_{16}NO_4PS$		0.5	105.12	0.01
馬拉松 Malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$		0.5	87.53	0.02
美福松 Mephosfolan	$C_8H_{16}NO_3PS_2$		0.5	81.13	0.02
滅賜松 Metasystoxi	$C_6H_{15}O_3PS$		0.5	37.33	0.01
達馬松 Methamidophos	$C_2H_8NO_2PS$	1.0	0.3	101.82	0.005
滅大松 Methidathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	0.5	0.5	91.30	0.01
美文松 Mevinphos	$C_7H_{13}O_6P$	1.0	0.5	90.00	0.02
甲基巴拉松 Methyl -Parathion	$C_8H_{10}NO_5PS$		0.5	80.65	0.02

續表一 (continued)

亞素靈	$C_7H_{14}NO_5P$		0.5	92.51	0.01
Monocrotophos					
歐滅松	$C_5H_{12}NO_4PS$		0.5	93.75	0.01
Omethoate					
歐殺松	$C_4H_{10}NO_3PS$			97.19	0.01
Orthene					
巴拉松	$C_{10}H_{14}NO_5PS$		0.5	95.24	0.01
Parathion					
亞特松	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$		0.5	88.53	0.02
Pirimiphos					
賽達松	$C_{12}H_{17}O_4PS_2$		0.5	79.17	0.02
Phenthoate					
福瑞松	$C_7H_{17}O_2PS_3$		0.5	64.10	0.02
Phorate					
裕必松	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS$	5.0	0.1	86.00	0.01
Phosalone	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$		1.0	70.91	0.01
益滅松					
Phosmet					
佈飛松	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$		0.5	120.72	0.02
Profenophos	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$		0.5	88.88	0.02
普硫松					
Prothiofos					
白克松	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$		2.0	87.63	0.01
Pyraclofos					
必芬松	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$		0.5	70.59	0.02
Pyridaphenthion					
拜裕松	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	2.0	0.5	84.00	0.02
Quinalphos					
施力松	$C_{15}H_{14}NO_2P$		0.5	102.32	0.02
Suricide					
托福松	$C_9H_{21}O_2PS_3$		0.5	75.81	0.01
Terbufos					
普硫松代謝產物	$C_{11}H_{15}Cl_2O_3PS$		0.5	88.88	0.02
Tokuoxon					
三落松	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$		0.5	75.47	0.01
Triazophos					
三氯松	$C_4H_8Cl_3O_4P$	2.0	0.5	90.56	0.01
Trichlorfon					

表二、各縣市茶菁取樣情形 (1997-2002)

Table 2. Sampling numbers of fresh tea leaves in Taiwan from 1997 to 2002

縣市 Prefecture	取樣數目					
	1997	1998	1999	2000	2001	2002
1.宜蘭縣 Yilan				44	54	33
2.臺北縣 Taipei			29	23	36	9
3.桃園縣 Tayoyuan			32	36	48	26
4.新竹縣 Hsinchu			28		5	5
5.苗栗縣 Miaoli			11			
6.臺中縣 Tacihung					1	6
7.南投縣 Natou	79	170	182	79	186	260
8.雲林縣 Yunlin			30	14	13	25
9.嘉義縣 Chia-I	11		93	134	144	145
10.高雄縣 Kaohsiung			19			
11.臺東縣 Taitung				48	19	2
12.花蓮縣 Hwalien			3	11	15	5
總計 Total	90	170	427	389	521	516

表三、茶菁樣品農藥殘留情形（1997-2002 年）

Table 3. Positive cases and residues of organophosphorus pesticides in fresh tea leaves from 1997 to 2002

農藥 Pesticide	取樣數目 Number of samples analyzed	檢出 Positive Number	樣品 samples %	Min	殘留值 Residues (μ g/g) Max	Average
A. Sample analyzed in 1997						
陶斯松 Chlorpyrifos	90	0		ND	ND	ND
愛殺松 Ethion	90	2	2.22	0.14	0.91	0.52
達馬松 Methamidophos	90	0		ND	ND	ND
佈飛松 Profenofos	90	0		ND	ND	ND
B. Sample analyzed in 1998						
陶斯松 Chlorpyrifos	170	3	1.76	0.01	0.07	0.05
愛殺松 Ethion	170	5	2.94	0.11	2.23	1.25
達馬松 Methamidophos	170	3	1.76	0.05	0.19	0.14
佈飛松 Profenofos	170	0		ND	ND	ND
C. Sample analyzed in 1999						
陶斯松 Chlorpyrifos	427	2	0.70	0.21	1.03	0.62
愛殺松 Ethion	427	3	0.47	0.88	9.19	3.82
達馬松 Methamidophos	427	0		ND	ND	ND
佈飛松 Profenofos	427	0		ND	ND	ND
D. Sample analyzed in 2000						
陶斯松 Chlorpyrifos	389	0		ND	ND	ND
愛殺松 Ethion	389	6	1.54	0.26	1.65	1.09
達馬松 Methamidophos	389	0		ND	ND	ND
佈飛松 Profenofos	389	1	0.26	0.35	0.35	0.35

續表三 (continued)

E. Sample analyzed in 2001						
陶斯松	521	5	0.96	0.44	3.33	1.05
Chlorpyrifos						
愛殺松	521	2	0.38	0.02	3.02	1.50
Ethion						
達馬松	521	0		ND	ND	ND
Methamidophos						
佈飛松	521	0		ND	ND	ND
Profenofos						
F. Sample analyzed in 2002						
陶斯松	516	1	0.19	0.65	0.65	0.65
Chlorpyrifos						
愛殺松	516	3	0.58	0.16	0.57	0.3
Ethion						
達馬松	516	0		ND	ND	ND
Methamidophos						
佈飛松	516	0		ND	ND	ND
Profenofos						