



Thiabendazole 濃度，浸漬時間與香蕉中殘留量之關係¹

鄭允² 宋艷香³ 黃明道⁴

摘要：在香蕉防腐用途上 thiabendazole 是日本所准許使用的唯一藥劑，為適當地控制 thiabendazole 使用後所遺留之殘量，低於日本規定的進口檢驗標準（果皮中 3 ppm，果肉中 0.4ppm），特就使用濃度，浸藥時間兩項因子對殘留量的影響，進行測定。結果顯示果皮中 thiabendazole 的殘留量與濃度及時間均有正相關，並且施藥十天內，殘留量並無顯著的降低現象。在測定的四種濃度（921 ppm, 689 ppm, 456 ppm 及 237 ppm）之中，237~456 ppm 均屬有效殺菌濃度，若以 456 ppm，浸藥五秒鐘為標準，香蕉果皮及果肉中之殘留呈分別為 1.5 ppm 及 <0.1 ppm，均未超過檢驗標準，若浸藥時間增加至 3~10 分鐘，果皮所含 thiabendazole 即可能達到或超過以上標準。

前言

香蕉採收以後，常發生許多果實病害。歷年在本省香蕉運銷過程中常見者有軸腐病（*Ceratocystis paradoxa*），黑腐病（*Botryodiplodia theobromae*），及炭疽病（*Gloeosporium musarum*）。為減少此類病害發生，並減輕發病呈病，適當地使用殺菌劑處理收穫果品，是為一方便可行之方法。本省青果研究曾就此一目的，甄選許多藥劑^(3,4,5,6,12,13,14,15)。在香蕉防腐研究所選得藥劑中，唯有 thiabendazole 一種為日本認可，准許於輸入日本之柑桔及香蕉上使用。就殘留量而言，日本亦釐定最高限度，輸入香蕉所含 thiabendazole 殘留量標準，為果皮中不得超過 3.0 ppm，果肉中不得超過 0.4 ppm⁽¹⁾。據蔡雲鵬報導⁽³⁾，香蕉於 200 ppm thiabendazole 中浸漬三分鐘，可收優良防腐效果，並謂此一效果可隨浸漬時間加長而提高。以上現象可能係果品所吸收藥量，隨時間而增加有關⁽³⁾。提高果品所含藥量固可促進防腐效果，但必須確定 thiabendazole 殘留量仍低於日本進口之檢驗標準。

李國欽等⁽²⁾曾就 thiabendazole 在香蕉上殘留問題進行研究，結果指出，香蕉經 200~400 ppm thiabendazole 處理後，所含殘留量已接近日本檢驗標準。為確保將來本省香蕉使用 thiabendazole 後，所含殘留量不致造成問題，對在實際操作時可影響殘留量高低的兩個重要因素，即（1）使用濃度，（2）浸漬時間，必須做深入的了解。此外，果品儲藏方式及溫度均仿照香蕉外銷日本的實際程序進行，使所測得結果具代表性，以供未來工作設計參考之用。

1.本研究承台灣省青果運銷合作社專款補助，謹此致謝。

2.台灣香蕉研究所研究員。

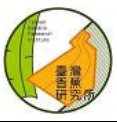
3.台灣香蕉研究所研究助理。

4.台灣香蕉研究所科技士。



材料及方法

- 一、化學藥品及藥劑濃度：Sodium chloride 及 Hyflo Super-Cel 為 Wako Pure Chemical Industries Ltd. 出品。Ethyle acetate 為聯工化學廠出品，Sodium acetate anhydrous, Sodium pyrophosphate, Hydrochloric acid. Sodium hydroxide 均系 Merck Co 出品 Thiabendazole 98% standard 及 40% W. P. 均由大勝化學公司供應。
thiabendazole 標準液濃度為 500 ppm a, i, 溶解於 0.1 N HCl 中，藥劑試驗所用藥液，乃以 40 公克，30 公克，20 公克及 10 公克 40% thiabendazole W. P. 加入 20 公升水中攪拌均勻，其濃度分別為 800, 600, 400 及 200 ppm。
- 二、果品選擇，前處理及 thiabendazole 處理：於田間割取熟度 7~8 分，每把 2~5 公斤合於外銷規格香蕉三把，分別編號為 A、B、C 三重覆。經清洗後，由果把中央分割為二部份，半把之果指數為 8 至 11 隻。半把以 thiabendazole 處理，其餘半把留為對照，分析時以同一把相比較為原則，消除不同果把間之生理誤差。分割後六個半把之編號分別為 Ta, Tb, Tc 及 Ca, Cb, Cc。Ta, Tb, Tc 為 thiabendazole 處理者；Ca, Cb, Cc 除不經 thiabendazole 處理外，其儲藏方式及儲藏溫度均與 Ta, Tb, Tc 完全相同。取經清洗，分割後之半把香蕉，浸入攪拌均勻之 thiabendazole 藥劑中，5 秒鐘後取出，置於室溫（25~28°C）中瀝乾，再行裝箱。供測定浸藥時間與殘留關係之香蕉，浸漬時間分別為 5 秒鐘，3 分鐘及 10 分鐘。浸藥時，抽取藥液 1 毫升（ml）三次，分別以 0.1N HCl、稀釋 100 倍後，於 300 nm 測定其真正有效濃度。
- 三、果品儲藏方式，儲藏溫度，取樣方式及時間：本試驗之目的在於測定外銷香蕉之 thiabendazole 殘留量，故其儲藏溫度完全仿照外銷香蕉之集貨及運輸程序，即採收後入集貨場清洗，thiabendazole 處理，裝箱以及運至碼頭為止，共計有 24 小時在常溫下作業，第二天裝入冷藏船至登岸為止為 16°C 低溫儲藏，故本試驗亦先將果品於室溫中瀝乾，分別裝入外銷紙箱中，置於室內 24 小時，然後整箱移入 16°C 之冷藏庫中儲藏。取樣時由 Ta, Tb, Tc 及 Ca, Cb 及 Cc 等處理中各取 1~2 隻果指，分離果皮及果肉，切碎後分析。取樣時間第一次為室溫儲藏 24 小時後，第二、三、四次分別為 16°C 儲藏後第二、四、六天，以上合計共為四次。浸漬時間與殘留量關係測定，只分析一次，即 24 小時後取樣，不經低溫儲藏。
- 四、Thiabendazole 分析方法：採用李國欽等⁽²⁾改進之 Merck Co. 分析法⁽¹⁰⁾，兩者最大不同處為，以 UV-spectrophotometer 取代 Fluorospectrophotometer。thiabendazole 標準吸光曲線，係以 1、2、3、4 及 5 ppm 的標準液於光波 300 nm 處測定，然後由所得數值求得一直線方程式。
果皮中 thiabendazole 之回收率試驗分別於 0.1, 0.5, 1.0 及 3.0 ppm 進行測定。果肉中 thiabendazole 之回收率試驗，分別於 0.1, 0.25, 0.5 及 1.0 ppm 進行測定，各濃度之測出量均為三重覆之平均值。
Thiabendazole 之抽取及淨化步驟：取切碎樣品 50 克入打碎瓶中，加入 3 克食鹽



及 50 毫升 1N, pH 4.5 的 Sodium acetate 緩衝液, 80 毫升乙酸乙酯, 3 克 Hyflo Superr-Cel, 然後使用 polytron 打碎 3 分鐘並過濾(濾紙上鋪層 Hyflo Superr-Cel), 濾液加入 20 毫升 0.05 N NaOH 液, 於分液漏斗中振盪一分鐘, 去水層後, 再加入 20 毫升 0.1 N HCl 抽取, 取 10 毫升 0.1 N HCl 抽取液與 0.6 毫升 1N NaOH 及 10 毫升 pH 6 的磷酸緩衝溶液混合, 用 50 毫升乙酸乙酯抽取, 然後再用 8 毫升 0.1 N HCl 從乙酸乙酯抽取液中抽出 thiabendazole, 將所抽得之樣品。置於雙光束比色儀 (Siomadzu UV-210A double-beam spectrophotometr) 中比較, 各重覆均以同一把香蕉之樣品相比, 即 Ta-Ca, Tb-Cb 及 Tc-Cc, 由波長 400 nm 掃描到 220 nm 為止, 取其在 300 nm 之吸光度計算所含 thiabendazole 之濃度。

結果

一、一般試驗條件測定結果: Thiabendazole 最大吸光波長為 298~302 nm 之間⁽⁹⁾, 雖然香蕉所含雜質可造成干擾, 但以雙光束比較, 可除去干擾, 得一清晰之 thiabendazole 吸光譜如圖 1。

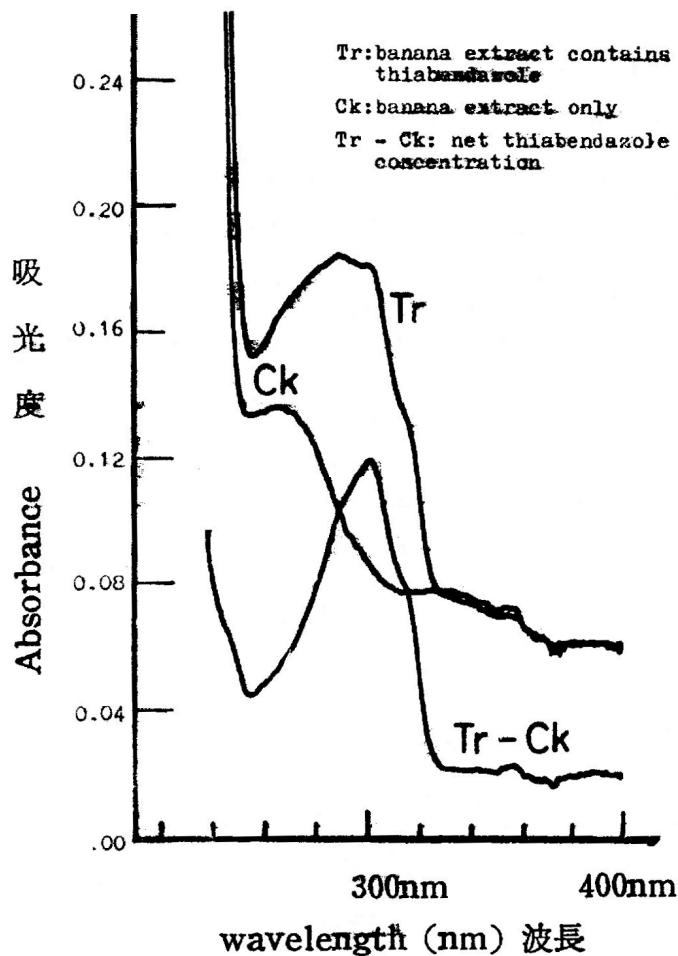


圖 1. 由香蕉抽出之 thiabendazole(Tr)扣除香蕉本身雜質(Ck)所得之吸收光譜(Tr-CK)
Fig. 1. The net absorption spectrum of thiabendazole extracted from banana



以 0.1 N HCl- thiabendazole 溶液定出濃度與吸光度關係見圖 2，兩者關係之直線方程式為：

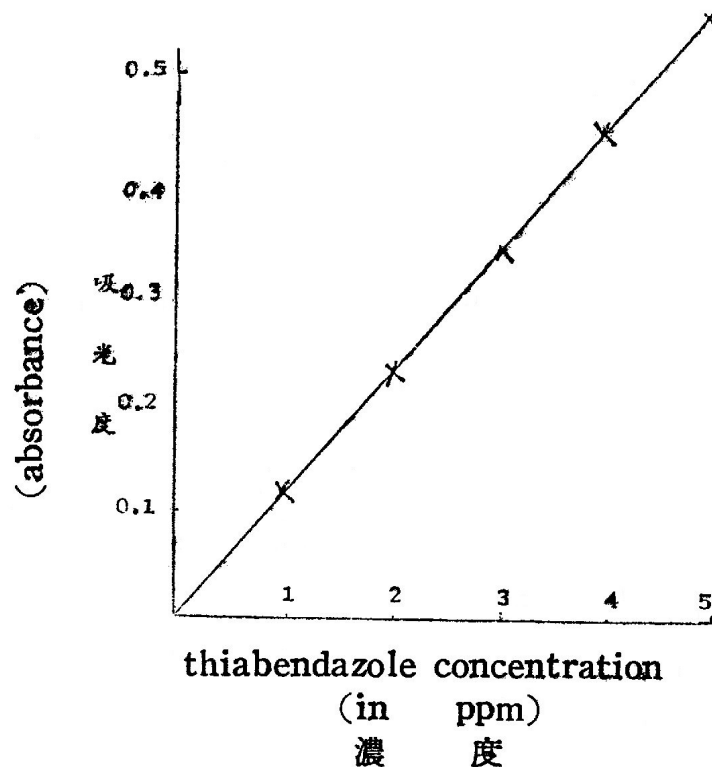


圖 2. Thiabendazole 濃度與 300 nm 吸光度之關係

Fig 2. The relationship between the absorbance and the concentration of thiabendazole in 0.1 N HCl at 300 nm

$$y=0.006+ 0.113 x$$

x= thiabendazole concentration in ppm (thiabendazole 濃度，ppm)

y= absorbance at 300 nm (波長 300 nm 處之吸光度)

香蕉果皮及果肉中 thiabendazole 之回收率測定結果見表 1，不同濃度對回收率並無顯著影響，果皮部分之回收率較果肉者為高，兩者分別為 58.16%及 51.91%。



表 1. 香蕉果皮及果肉所含 thiabendazole 回收率測定結果

Table 1. Percent recovery of thiabendazole from banana peels and pulps

	加入量 (ppm) Concentration added	測出量 (ppm) Concentration detected	回收率 (%) Percent recovery
果皮 Peels	0.2500	0.1513	60.50
	0.5000	0.2885	57.70
	1.0000	0.6069	60.69
	3.0000	1.6126	53.75
			58.16±1.62
果肉 Pulps	0.1000	0.0507	50.68
	0.2500	0.1254	50.15
	0.5000	0.2670	53.40
	1.0000	0.5340	53.40
			51.91±0.87

實際測得不同濃度藥液之有效成分分別為 921, 689, 456 及 237 ppm，較欲配之 800, 600, 400, 200 ppm 為高，可能係所使用之 thiabendazole 40% W. P 實際 A. I. 含量為 46% 之故。

二、不同浸漬時間對殘留量之影響：表 2 資料顯示，thiabendazole 殘留量隨浸漬時間加長而增加，此一現象在兩種供試濃度中表現一致，而且程度上亦極相同，浸 10 分鐘者所含 thiabendazole 較浸 5 秒鐘者高出 1~2 倍。

表 2. 浸泡藥液時間與香蕉果皮中 thiabendazole 殘留量之關係

Table 2. The relationship between the contact time and the residue level in banana peels treated at two different thiabendazole concentrations

浸泡時間 contact time	處理濃度 thiabendazole concentrations	
	237 ppm	456 ppm
	殘留量 residues	
5 秒鐘 (seconds)	0.86 ppm	1.47 ppm
3 分鐘 (minutes)	1.09 ppm	2.13 ppm
10 分鐘 (minutes)	1.83 ppm	4.13 ppm



三、不同處理濃度對殘留量之影響：

表 3. 香蕉果皮中 thiabendazole 殘留量

Table 3. Residue levels in banana peels resulted from different thiabendazole concentrations.

處理後 天數	儲藏溫度	處理濃度 thiabendazole concentration			
		921 ppm	689 ppm	456 ppm	237 ppm
		殘留量 (ppm) (residue in ppm)			
1	25~28°C	3.600	1.953	1.284	0.514
3	16°C	2.093	2.051	1.481	0.443
5	16°C	1.573	1.725	0.832	0.613
7	16°C	2.178	1.815	1.289	0.549

表 4. 香蕉果肉中 thiabendazole 殘留量

Table 4. Residue levels in banana pulps resulted from different thiabendazole concentrations.

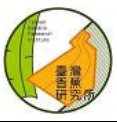
處理後 天數	儲藏溫度	處理濃度 thiabendazole concentration			
		921 ppm	689 ppm	456 ppm	237 ppm
		殘留量 (ppm) (residue in ppm)			
1	25~28°C	0.014	0.027	0.018	0.000
3	16°C	0.039	0.043	0.012	0.015
5	16°C	0.018	0.050	0.009	0.009
7	16°C	0.045	0.054	0.043	0.007

經前處理的香蕉，分別以 921 ppm，689 ppm，456 ppm，及 237 ppm thiabendazole 藥液浸漬 5 秒鐘，處理後十天內之儲藏溫度及果皮與果肉中 thiabendazole 殘留量之變化見表 3 及表 4。表 4 所列之數值均為估計值，因此亦可以所得之數值均低於 0.10 ppm 視之，如表 5。

表 5. 香蕉果肉中 thiabendazole 殘留量

Table 5. Residue levels in banana pulps resulted from different thiabendazole concentrations.

處理後 天數	儲藏溫度	處理濃度 thiabendazole concentration			
		921 ppm	689 ppm	456 ppm	237 ppm
		殘留量 (ppm) (residue in ppm)			
1	25~28°C	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
3	16°C	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
5	16°C	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10
7	16°C	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10



討論

此一試驗之測定方法係以台灣植物保護中心於民國六十七年之「香蕉中 thiabendazole 之殘留量測定報告」⁽²⁾為根據，就兩者之標準曲線直線方程式比較，並無顯著差別。前次試驗採用 298 nm 為測定波長，本試驗採用 300nm 為測定波長，係光譜儀本身濾鏡之誤差 300 nm 之採用原因係經掃瞄後決定，因為在此波長的吸光度最大。表 1 資料顯示本試驗之回收率於果皮中較前報告為高，即 58.16% > 54.68%，而於果肉時，則較前報告為低，即 51.91% < 64.69%。雖然稍有不同，但此次試驗回收率之標準誤差 (S. E.) 很小。因此，此一抽取及測定 thiabendazole 之方法仍深為可信。

Eckert (1977)⁽⁷⁾曾詳細討論果品防腐處理方法，其中涉及香蕉者甚多，就化學處理方式，仍以浸泡法最為週全，此一結論與蔡雲鵬報導者⁽³⁾相符。目前本省部份香蕉集貨場已改為機械化作業，淋藥時間約為 5 秒鐘，因此在五秒鐘至三分鐘內香蕉吸收 thiabendazole 藥量的變化，以及殘留量的多少，實關係果品防腐效果及進品檢驗合格與否。依試驗結果判斷，香蕉在藥液中吸收 thiabendazole 總量隨浸藥時間加長而增加。以果皮含 thiabendazole 殘量比較，237 ppm X 3 分鐘與 456 ppm X 5 秒鐘所得結果類似。因此，提高淋藥方式處理的 thiabendazole 濃度，可以縮短處理時間而不降低防腐效果。浸漬十分鐘以內，果皮所含 thiabendazole 隨時間增加的速率很快，此一現象可能係 thiabendazole 在非解離狀態下所具厭水性與果皮有機質之親和性有關⁽⁷⁾。5 秒鐘之殘留量可視為附著量，3 分鐘及 10 分鐘者為吸收作用所增加，經不同濃度的 thiabendazole 處理之香蕉，所得殘留量與處理濃度有正比關係。綜合表 2、表 3 結果，以處理後第一天果皮上殘留量與濃度比較分析後，可得一迴歸直線方程式，如下：

$$y = (-0.3669) + 0.003696 X$$

y=浸藥後第一天果皮上 thiabendazole 殘留量 (ppm)

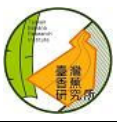
X=thiabendazole 藥液濃度 (ppm)

$$r^2 = 0.9362$$

香蕉使用 200~400 ppm thiabendazole 處理，果皮所含殘留量不會超過日本政府規定之容許量 (3 ppm)，若處理濃度超過 800 ppm 時才有此種可能。

香蕉果肉中所含 thiabendazole 殘留量，由 200 到 800 ppm 為止，沒有任何一個樣品超過 0.1 ppm 以上 (見表 4 及表 5)。若就處理濃度，果皮含藥量及果肉含藥量三者比較，可見果肉中之 thiabendazole 殘留量的多少與前兩者均無相關，甚至亦無隨儲存時日增加而提高之現象，Murdoch and Wood⁽¹¹⁾報導處理 10 天後 thiabendazole 可侵入馬鈴薯皮下 5 公厘處。香蕉在七至八分熟度時，果皮厚 5 公厘，是否在十天內，thiabendazole 尚未大量浸入果肉，或是 thiabendazole 與果皮組織結合而無法深入果肉，有待進一步查證。

所測定之 thiabendazole 殘留量較台灣植物保護中心之資料為低，果皮中所測得者只為以前報告之一半左右。而果肉中則遠較以前之報告數值為低，約為 1/10 到 1/20 左右。除兩試驗所使用香蕉之熟度可能有差異外，所使用之儲藏溫度亦有區別，可



能造成果皮中之殘留量較低。在第一次試驗時，吾人在果肉中亦測得與前報告類似數值（約為 0.1~0.2 ppm 之間），但其中數次測定有時則發現極低之現象，經再三檢查後發現，分離果皮果肉時若不小心，手指接觸果皮時染上之 thiabendazole 可污染剝出之果肉，造成 0.1~0.2 ppm 之誤差，因此果肉部份之資料全部重新再做。結果顯示果肉中幾乎完全不含 thiabendazole。

由此一試驗，吾人認為目前本省可使用 400 ppm thiabendazole 為機械化淋藥處理濃度，為防止小圃場作業浸藥時間難以控制，可推薦較低之有效濃度 200~400 ppm，以控制殘留量不超過日方檢驗標準。

參考文獻

- 1.日本厚生省令第 54 號，1978，依食品衛生法第六條規定頒定如次省令以修正部份食品衛生法施行規則。
- 2.李國欽、史賢聰，1978，香蕉中 TBZ 之殘留量測定報告，台灣植物保護中心農藥殘量組印。
- 3.蔡雲鵬、鄭稔雄，1968，香蕉防腐試驗（四），檢驗雜誌 82 期，39~50 頁。
- 4.蔡雲鵬、鄭稔雄，1968，香蕉防腐藥劑試驗（五），檢驗雜誌 83 期，12~21 頁。
- 5.蔡雲鵬、鄭稔雄，1968，香蕉防腐藥劑試驗（六），檢驗雜誌 85 期，53~57 頁。
- 6.蔡雲鵬，1969，香蕉防腐藥劑試驗（七），檢驗雜誌 89 期，22~32 頁。
- 7.Eckert, J. W. 1977 Control of postharvest diseases in "Antifungal Compounds" Vol. 1:269-352, ed. by M. R. Siegel and H. D. Sister, Marcel Dekker, Inc. N. Y., N. Y.
- 8.Long, P. O. 1970, Control of Stem end rot of banana fruit (*Gloeosporium musnrum*), Trop. Agric, Trin. 47(1): 9-15.
- 9.Merck and Co, Inc. 1968, The Merck Index, The 8th ed. p. 1035
- 10.Merck and Co, Inc, Method in Pesticied Analytical Manual Vol. 1. Food and Drug Administration, Wash. D. C.
- 11.Murdoch, A.W. and R. K.S. Wood, 1972, Control of Fusarium Solani rot of potato tubers with fungicides. Ann. Apply Biology 72:53-62
- 12.Ogawa, J.M., H. J. Su, Y. P. Tsai, S. S. Chen, and C. H. Liang, 1968 Protective and therapeutic action of {1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamic acid, methyl ester} (F 1991) against the banana crown rot pathogens. Plant Protection Bull. 10(2): 1- 7
- 13.Tsai, Y. P., H. J. Su, J. M. Ogawa, and S. S. Chen, 1968 Control of crown rot and finger spotting on banana hands with 1-(butylcarbamoyl)-2-benzimidazole carbamic acid, methyl ester (F 1991) Plant Protection Bull. 10(3):35- 41.
- 14.Tsai, Y. P, 1969, Bioassay of benlate on banana fingers, Plant Protection Bull. 11(2): 77-82.
- 15.Tsai, Y. P, 1971, Effect of thiophanate on banana crown rot. Plant Protection Bull. 13(3) :97-100.



The Relationship of Residue Level, Contact Time and Treating Concentration in the Banana Postharvest Thiabendazole Treatment

Edward Y. Cheng, Ming Tao Hwang and Martha Sung

SUMMARY

The residue of thiabendazole was examined at different treating conditions. The recovery of thiabendazole from banana peels and pulps were 58% and 52% respectively. Prolonging the contact time and increasing the solution concentration will result higher residue level in banana peel's. When the dipping time is limited at 5 seconds and treated at 921, 689, 456 and 237 ppm, the thiabendazole residue in banana peels were lower than 2 ppm up to the concentration of 689 ppm. The residues of all samples did not decline significantly in seven days. In pulps, the residues were lower than 0.1 ppm at all four treating conditions but careless handling will result 0.1-0.2 ppm higher reading in the residue determination.

The result of this study indicated that the banana treated in 400 ppm thiabendazole for 5 seconds will not result a residue level which exceeds the standard set by Japan.

Researcher and technicians, respectively. Department of Plant Protection, Taiwan Banana Research Institute.