

中藥之農藥殘留檢驗(VII)

徐雅慧 陳儀驊 劉宜祝 羅吉方

研究檢驗組

摘要

中藥材農藥限量標準係中藥品質管制重要規範之一，本計畫以氣相層析儀/電子捕捉偵測器(GC/ECD)、氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)、氣相層析質譜儀(GC/MS)及高效能液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)進行山藥、芍藥(川芎)、甘草、白芍、熟地黃、決明子、大棗(紅棗)、苦杏仁、茯苓、陳皮、黃耆及當歸12種中藥材中acephate等215種農藥殘留量調查。結果顯示，12種中藥材，每品目各20件，共240件檢體中，陳皮14件、芍藥(川芎)8件及大棗(紅棗)7件檢體檢出農藥殘留，其餘山藥等9種藥材均未檢出。本計畫結果提供行政管理單位作為制定管制標準之參考依據。

關鍵詞：中藥材、農藥殘留

前言

近年來中藥功效不斷被證實，其應用亦日趨廣泛，然中藥來源複雜，且產地、基原、採收期、使用部位、野生種或栽培種、貯藏等因素皆易造成品質良莠不齊，尤以重金屬、農藥及微生物之污染、缺乏標準等安全問題備受矚目⁽¹⁻⁵⁾。因為中藥材需求量大增，常供不應求，因此栽種者為防止病蟲害，提高產量，降低生產成本，致使農藥之使用大為提高，透過食物鏈效應對人體之健康仍有極大影響，因此各國陸續進行有關其農藥殘留的評估及調查⁽⁶⁻⁸⁾。

為保障國民用藥安全，我國已針對人參等15種中藥材訂定BHC總量、DDT總量及PCNB等3種有機氯劑農藥殘留限量標準^(9,10)(表一)。為訂定中藥材農藥殘留限量標準，進行中藥材中農藥殘留調查為首要工作。

本局已於93-98年度陸續完成桂皮等97種中藥材有機氯劑農藥殘留檢驗⁽¹¹⁻¹⁵⁾，然除有機氯劑農藥殘留外，中藥材亦曾發現他類農藥殘留情形，

故99年起增加農藥檢驗項目，包含有機氯劑、有機磷劑及其他等我國食品中監測之農藥acephate等215種農藥(表二)，進行中藥材之農藥殘留背景值調查，以確保民眾用藥安全。99年度選擇山藥、芍藥(川芎)、甘草、白芍、熟地黃、決明子、大棗(紅棗)、苦杏仁、茯苓、陳皮、黃耆及當歸12品目進行檢驗，委託財團法人台北市瑠公農業產銷基金會農業檢驗中心利用氣相層析儀/電

表一、我國中藥材之農藥殘留限量標準

依據	農藥	限量 (ppm)	適用範圍
行政院衛生 署 98.07.22 公告	BHC 總量	0.2	山茱萸、紫蘇葉、大棗、 陳皮、枇杷葉、牡丹皮、 遠志、細辛、肉桂、桂皮、 桂枝
	DDT 總量	0.2	山茱萸、紫蘇葉、大棗、 陳皮、枇杷葉、牡丹皮、 遠志、細辛、肉桂、桂皮、 桂枝、番瀉葉
行政院衛生 署 95.11.10 公告	BHC 總量	0.9	人參、甘草、黃耆、番瀉 葉
	DDT 總量	1.0	
	PCNB	1.0	

表二、檢測農藥種類及方法偵測極限

農藥名稱	方法偵測極限(ppb)	農藥名稱	方法偵測極限(ppb)	農藥名稱	方法偵測極限(ppb)
acephate	200	cis-chlordane	20	α -endosulfan	20
acetamiprid	50	trans-chlordane	20	β -endosulfan	20
alachlor	50	chloropropylate	300	endosulfan sulfate	50
aldicarb	50	chlorothalonil	20	endrin	20
aldicarb sulfone	50	chlorpyrifos	60	EPN	80
aldicarb sulfoxide	50	chlorpyrifos-methyl	60	esfenvalerate	100
aldrin	20	chlzolinate	25	ethion	60
allethrin	50	clothianidin	50	ethoprophos	60
alpha-cypermethrin	70	cyanofenphos	100	etrimfos	50
azinphos-methyl	100	cyazofamid	50	fenamiphos	60
azoxystrobin	50	cyfluthrin	80	fenarimol	70
α -BHC	20	cyhalothrin	50	fenazaquin	50
β -BHC	20	cypermethrin	200	fenitrothion	60
δ -BHC	20	cyproconazole	50	fenobucarb	50
bendiocarb	50	2,4-D	50	fenpropathrin	80
benfluralin	60	o,p-DDD	50	fenpyroximate	50
benfuracarb	50	p,p-DDD	60	fensulfothion	100
bentazone	50	o,p-DDE	40	fenthion	100
bifenox	70	p,p'-DDE	20	fenvalerate	200
bifenthrin	80	o,p-DDT	50	fipronil	10
bitertanol	5	p,p'-DDT	20	flazasulfuron	50
bromophos-ethyl	60	deltamethrin	80	flucythrinate	150
bromophos-methyl	100	demeton-s-methyl	60	flufenoxuron	50
bromopropylate	70	diazinon	60	flusilazole	50
bupirimate	200	dichlofluanid	50	flutolanil	50
butachlor	50	dichlorvos	60	flutriafol	50
butocarboxim	50	dicloran	60	fluvalinate	80
butralin	200	dicofol	100	folpet	360
captafol	25	dicrotophos	50	fonofos	60
captan	80	dieldrin	20	formothion	200
carbaryl	50	difenoconazole	420	halfenprox	50
carbendazim	50	diflubenzuron	50	haloxyfop-methyl	50
carbofuran	50	dimethoate	60	heptachlor	20
3-keto carbofuran	50	dimethomorph	50	heptachlor epoxide isomer A	20
3-OH carbofuran	50	diniconazole	80	heptachlor epoxide isomer B	20
carbophenothion	100	dinitramine	50	heptenophos	50
carbosulfan	50	diphenamid	50	hexachlorobenzene	20
chinomethionat	60	disulfoton	60	hexaconazole	70
chlorfenapyr	25	ditalimfos	60	hexaflumuron	50

表二、檢測農藥種類及方法偵測極限(續)

農藥名稱	方法偵測極限(ppb)	農藥名稱	方法偵測極限(ppb)	農藥名稱	方法偵測極限(ppb)
chlorfluazuron	20	edifenphos	50	hexythiazox	50
imibenconazole	50	omethoate	200	pyraclofos	100
imidacloprid	50	oxadiazon	50	pyrazophos	100
indoxacarb	50	oxamyl	50	pyridaben	360
iprobenfos	60	oxycarboxine	50	pyridaphenthion	100
iprodione	100	oxythlordane	20	pyrifenoxy	80
isazofos	50	paclobutrazol	50	pyriproxyfen	50
isofenphos	50	parathion-ethyl	60	pyroquilon	50
isoprocarb	50	parathion- methyl	60	quinalphos	60
isoprothiolane	100	penconazole	60	quintozene (PCNB)	20
isoxathion	100	pencycuron	50	quizalofop-ethyl	50
kresoxim-methyl	50	pendimethalin	50	salithion	60
lindane	20	pentachloroaniline	20	tebuconazole	50
lufenuron	50	Methyl pentachlorophenyl sulphide	20	teflubenzuron	50
malathion	80	permethrin	500	terbufos	60
mefenacet	50	phenthoate	60	tetraconazole	50
mephosfolan	100	phorate	60	tetradifon	50
mepronil	50	phosalone	100	tetramethrin	50
methacrifos	60	phosmet	100	thiabendazole	50
methamidophos	60	phosphamidon	100	thiamethoxam	50
methidathion	60	pirimicarb	50	thiobencarb	50
methiocarb	50	pirimiphos-ethyl	60	thiodicarb	50
methomyl	50	pirimiphos-methyl	60	triadimefon	70
metolachlor	50	pretilachlor	300	triadimenol	50
metolcarb	50	prochloraz	200	triazophos	100
metribuzin	50	procymidone	360	trichlorfon	100
mevinphos	60	profenophos	100	trifloxystrobin	50
mirex	80	promecarb	50	triflumizole	50
molinate	50	propanil	50	trifluralin	60
monocrotophos	60	propaphos	50	vamidothion	400
myclobutanil	150	propiconazole	50	vinclozolin	40
napropamide	50	propoxur	50	XMC	50
nuarimol	50	prothiofos	60		

子捕捉偵測器(GC/ECD)、氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)、氣相層析質譜儀(GC/MS)及高效能液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)進行檢測。執行期間以混和標準品溶液進行查核，

並執行實驗室實地查核，來確保檢驗數據之品質。本計畫除可得知此12種中藥材農藥殘留量情況外，檢驗結果還可提供行政管理單位作為制定限量標準之參考。

材料與方法

一、材料

(一)檢體

民國99年1至6月間於國內23家GMP中藥廠及台北市3家中藥房價購山藥(*Dioscoreae Rhizoma*)、芍藥(川芍)(*Chuanxiong Rhizoma*)、甘草(*Glycyrrhizae Radix*)、白芍(*Paeoniae Alba Radix*)、熟地黃(*Rehmanniae Radix*)、決明子(*Cassiae Semen*)、大棗(紅棗)(*Jujubae Fructus*)、苦杏仁(*Armeniaca Amarum Semen*)、茯苓(*Poria*)、陳皮(*Citri Reticulatae Pericarpium*)、黃耆(*Astragali Radix*)及當歸(*Angelicae Sinensis Radix*) 12種中藥材各20件檢體，共計240件。每件檢體逐一確定基原後，委託GMP中藥廠予以粉碎，並過20號篩備用。

(二)對照用標準品

acephate等共215種農藥對照標準品(表三)。

(三)試藥

丙酮、正己烷、石油醚、甲醇及二氯甲烷均採用殘留量級，氯化鈉採試藥特級，無水硫酸鈉採試藥級。

(四)裝置與器具

1. 濾紙(5A，直徑9 cm及11 cm)、布赫納漏斗、抽氣瓶(500 mL)、稱量瓶、分液漏斗(500 mL)、有蓋玻璃量筒(250 mL)、濾膜(0.22 μm 及0.45 μm ，Nylon材質)、圓底瓶(300 mL及500 mL)、矽酸鎂固相萃取匣(500 mg/6 mL)、錐形瓶(250 mL)。
2. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。
3. 均質機(Blender)。
4. 粉碎機(Grinder)。

(五)儀器設備

1. 氣相層析儀附電子捕捉偵測器(GC/ECD)(Varian 3600CX)。
2. 氣相層析儀附脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)(Varian 3600CX)。

3. 氣相層析質譜儀(GC/MS)(Agilent Technologies 5975)。

4. 高效能液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)(Waters Quattro Premier XE)。

二、方法

(一)乾燥減重⁽¹⁶⁾

先將稱量瓶於烘箱內以105°C乾燥1小時，於乾燥器內放冷，精確稱量。取檢體約5 g，置於已知重量之稱量瓶中，精確稱量，於烘箱內以105°C乾燥5小時，於乾燥器內放冷，稱量。繼續以105°C乾燥，每隔1小時稱量一次，直到先後二次之減重相差不超過0.25%為止，由其減失之重量計算檢體乾燥減重百分率。

(二)標準品溶液配製

取各農藥標準品約50 mg，精確稱定，置於50 mL容量瓶中，以正己烷溶解並定容之，取此溶液以正己烷稀釋至適當濃度，供作標準品溶液。

(三)檢液之調製與測定

1. 萃取

精確稱取檢體10 g，置入錐形瓶，加水40 mL混勻，靜置10分鐘，加丙酮100 mL，以均質機均質1分鐘，倒入布赫納漏斗抽氣過濾，再以丙酮洗滌濾餅，合併濾液，最後以丙酮定容至200 mL。取50 mL倒入分液漏斗，加飽和氯化鈉溶液10 mL及石油醚50 mL，混勻。再以二氯甲烷50 mL萃取兩次，收集二氯甲烷層，以適量無水硫酸鈉脫水。過濾後濾液於40°C減壓濃縮至無溶劑，殘留物以正己烷溶解並定容至10 mL，即為萃取液。取萃取液2 mL以氮氣吹至微乾後再以丙酮定量1 mL，即為檢液(I)，以GC/PFPD偵測。另取萃取液2 mL以氮氣吹至微乾後再以甲醇定量5 mL，經0.22 μm 濾膜過濾即為檢液(II)，以LC/MS/MS偵測。

2. 淨化

表三、農藥對照用標準品

廠牌	農藥名稱			
	acephate	cyproconazole	halfenprox	parathion- methyl
	acetamiprid	2,4-D	haloxyfop-methyl	penconazole
	alachlor	o,p-DDD	heptachlor	pencycuron
	aldicarb	p,p-DDD	heptenophos	pentachloroanline
	aldicarb sulfone	o,p-DDE	hexachlorobenzene	methyl pentachlorophenyl sulphide
	aldicarb sulfoxide	p,p'-DDE	hexaconazole	phenthoate
	aldrin	o,p-DDT	hexaflumuron	phosalone
	allethrin	p,p'-DDT	hexythiazox	phosmet
	alpha-cypermethrin	deltamethrin	imibenconazole	phosphamidon
	azoxystrobin	demeton-s-methyl	imidacloprid	pirimicarb
	α-BHC	dichlofluanid	indoxacarb	pirimiphos-ethyl
	β-BHC	dicloran	iprodone	pirimiphos-methyl
	δ-BHC	dicrotophos	isazofos	prochloraz
	bendiocarb	dieldrin	isofenphos	procymidone
	benfuracarb	difenoconazole	isoprocarb	profenophos
Dr. Ehrenstorfer	bentazone	dimethoate	isoprothiolane	promecarb
	bifenthrin	dimethomorph	kresoxim-methyl	propanil
	bromophos-ethyl	diniconazole	lindane	propaphos
	bromophos-methyl	diphenamid	lufenuron	propiconazole
	bupirimate	disulfoton	malathion	propoxur
	butachlor	edifenphos	mefenacet	prothiofos
	butocarboxim	α-endosulfan	mepronil	pyraclofos
	captafol	β-endosulfan	methacrifos	pyridaphenthion
	captan	EPN	methamidophos	pyriproxyfen
	carbaryl	esfenvalerate	methidathion	quinalphos
	carbendazim	ethoprophos	methiocarb	quintozene (PCNB)
	carbofuran	fenarimol	methomyl	quizalofop-ethyl
	3-keto carbofuran	fenazaquin	metolachlor	tebuconazole
	3-OH carbofuran	fenitrothion	metolcarb	teflubenzuron
	carbophenothion	fenobucarb	metribuzin	terbufos
	carbosulfan	fenpropathrin	mevinphos	tetraconazole
	chinomethionat	fenpyroximate	mirex	tetradifon
	chlorfenapyr	fenthion	molinate	tetramethrin
	cis-chlordane	fipronil	monocrotophos	thiabendazole
	trans-chlordane	flzasulfuron	myclobutanil	thiobencarb
	chloropropylate	flucythrinate	napropamide	thiodicarb
	chlorothalonil	flufenoxuron	nuarimol	triadimefon
	chlorpyrifos	flusilazole	omethoate	triazophos
	chlozolinate	flutolanil	oxadiazon	trichlorfon

表三、農藥對照用標準品(續)

廠牌	農藥名稱			
	clothianidin	flutriafol	oxamyl	trifloxystrobin
	cyanofenphos	fluvalinate	oxycarboxine	triflumizole
	cyazofamid	folpet	oxythlordane	vamidothion
	cyfluthrin	fonofos	paclobutrazol	vinclozolin
	cyhalothrin	formothion	parathion-ethyl	
	azinphos-methyl	diazinon	etrimfos	permethrin
	benfluralin	dichlorvos	fenamiphos	phorate
	bifenox	dicofol	fensulfothion	pretilachlor
	bitertanol	diflubenzuron	fenvalerate	pyrazophos
Sigma-Aldrich	bromopropylate	dinitramine	heptachlor epoxide isomer A	pyridaben
	butralin	ditalimfos	heptachlor epoxide isomer B	pyrifenox
	chlorfluazuron	endosulfan sulfate	iprobenfos	pyroquilon
	chlorpyrifos-methyl	endrin	mephosfolan	thiamethoxam
	cypermethrin	ethion	pendimethalin	triadimenol
	trifluralin			
Wako	isoxathion	salithion	XMC	

取上述萃取液2 mL，注入預先以正己烷10 mL潤濕之矽酸鎂固相萃取匣，棄流出液，再以正己烷：二氯甲烷(3：7, v/v)溶液10 mL沖提萃取匣，沖提液全部收集至試管中，用氮氣吹乾後，以正己烷溶解並定容至5 mL，即為檢液(III)，以GC/ECD偵測之。

(四)層析分析條件

1. 氣相層析儀電子捕獲偵測器(GC/ECD)

- (1)層析管：DB-608毛細管柱，0.83 μm ，內徑0.53 mm \times 30 m
- (2)偵測器：ECD-Ni63
- (3)分析溫度
 - a.注射器：250 $^{\circ}\text{C}$
 - b.偵測器介面溫度：300 $^{\circ}\text{C}$
 - c.層析管溫度：起始溫度180 $^{\circ}\text{C}$ ，持續6 min後，以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至280 $^{\circ}\text{C}$ ，持續9.5 min
- (4)注射體積：1 μL
- (5)載行體積：氮氣，15 mL/min

2. 氣相層析儀脈衝式火焰光度偵測器(GC/PFPD)

- (1)層析管：DB-608毛細管柱，0.83 μm ，內徑0.53 mm \times 30 m
- (2)偵測器：PFPD
- (3)分析溫度
 - a.注射器：250 $^{\circ}\text{C}$
 - b.偵測器介面溫度：300 $^{\circ}\text{C}$
 - c.層析管溫度：起始溫度170 $^{\circ}\text{C}$ ，持續1 min後，以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至230 $^{\circ}\text{C}$ ，持續1 min後，再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至260 $^{\circ}\text{C}$ ，持續9 min後，最後以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至270 $^{\circ}\text{C}$

(4)注射體積：2 μL

(5)載行體積：氮氣，10 mL/min

3. 氣相層析質譜儀(GC/MS)

- (1)層析管：DB-5MS，0.5 μm ，內徑0.25 mm \times 30 m
- (2)分析溫度
 - a.注射器：250 $^{\circ}\text{C}$
 - b.偵測器介面溫度：300 $^{\circ}\text{C}$
 - c.層析管溫度：起始溫度70 $^{\circ}\text{C}$ ，持續2 min後，以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至130 $^{\circ}\text{C}$ ，再以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫速率至140 $^{\circ}\text{C}$ ，最後

以25°C/min升溫速率至300°C，持續
10.2 min

(3)注射體積：3 µL

(4)載行體積：氮氣，0.9 mL/min

4. 高效能液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)

(1)層析管：UPLC T3，1.8 µm，內徑2.1 ×
100 mm

(2)移動相溶液之調配：A溶液與B溶液進行
梯度分析

a. 移動相溶液A

取甲醇50 mL與水450 mL混合後，加
入醋酸銨0.19 g，溶解並混合均勻，以
濾膜過濾，取濾液作為移動相溶液A

b. 移動相溶液B

取甲醇450 mL與水50 mL混合後，加
入醋酸銨0.19 g，溶解並混合均勻，以
濾膜過濾，取濾液作為移動相溶液B

c. 梯度條件

時間(min)	A (%)	B (%)
00.00 - 00.50	95	5
00.50 - 05.00	30	70
05.00 - 15.50	1	99
15.50 - 17.50	95	5

d. 流速：0.4 mL/min

(3)注射體積：7 µL

(4)毛細管電壓(Capillart voltage)：3.0 kV

(5)離子源溫度(Ion source temperature)：
12°C

(6)溶媒揮散溫度(Desolvation temperature)：
450°C

(7)進樣錐氣體流速(Cone gas flow)：50 L/h

(8)溶媒揮散流速(Desolvation flow)：900 L/h

(五)定性與定量

1. 定性

檢體利用GC/ECD、GC/PFPD、GC/MS及
LC/MS/MS進行分析，依檢液與標準溶液
所得波峰之滯留時間、質譜圖及相對離子
強度⁽¹⁷⁾鑑別之。

相對離子強度 (% of base peak)	GC/MS 之容許範圍	LC/MS/MS 之容許範圍
> 50	± 10%	± 20%
> 20-50	± 15%	± 25%
> 10-20	± 20%	± 30%
≤ 10	± 50%	± 50%

2. 定量

(1)當待測物定性確認後，以GC/ECD、GC/
PFPD及LC/MS/MS之標準曲線定量。

(2)所得之濃度若超過標準曲線之線性範
圍，則以丙酮、甲醇或正己烷適當稀
釋，使其濃度落於線性範圍內。

(3)依下式計算樣品之濃度

$$\text{檢體中各農藥之含量}(\mu\text{g/g}) = C \times F \times V / W$$

C：由各農藥標準曲線求得檢液中各農
藥之濃度(µg/mL)

F：稀釋倍數

V：檢體最後定容體積(mL)

W：取樣分析檢體之重量(g)

(4)樣品之農藥殘留量再依檢體乾燥減重百
分率換算成乾品之農藥含量。

(六)品質管制⁽¹⁸⁾

1. 每品目20件檢體進行檢測時，均進行查核
樣品、空白樣品、空白添加回收、空白添
加回收重覆分析、檢體添加回收及品管檢
體等。

2. 查核樣品

以標準曲線求得濃度，其濃度須在管制上
下值內，詳如附表。

3. 空白樣品

以薏苡仁當作空白樣品，以二、(三)節方
法萃取。空白樣品不得檢出農藥，以確保
分析流程無污染。

4. 空白添加回收

以薏苡仁當空白樣品，分別添加cyper-
methrin、fenvalerate、permethrin、ethion、
parathion-ethyl、profenophos、carbaryl、
carbendazim、carbofuran、methomyl及

農藥	查核樣品濃度	管制上限	管制下限	警告上限	警告下限
aldrin	0.02	0.0253	0.0155	0.0237	0.0171
α-BHC	0.02	0.0281	0.0143	0.0258	0.0166
γ-BHC	0.02	0.0237	0.0153	0.0223	0.0167
cis-chlordane	0.02	0.0238	0.0161	0.0225	0.0173
p,p'-DDE	0.02	0.0245	0.0165	0.0232	0.0178
o,p'-DDD	0.05	0.0609	0.0385	0.0571	0.0422
p,p'-DDD	0.06	0.0734	0.0447	0.0686	0.0495
heptachlor	0.02	0.0229	0.0149	0.0216	0.0162
heptachlor epoxide	0.02	0.0228	0.0163	0.0217	0.0174
quintozene	0.02	0.0281	0.0143	0.0258	0.0166
pentachloroaniline	0.02	0.0269	0.0154	0.0250	0.0173

thiabendazole標準品溶液(各標準品溶液濃度見下表) 1 mL, 依二、(三)節方法萃取。分析後以標準曲線求得濃度, 其相對誤差須在管制上下值內, 詳如下表。

農藥	濃度 (µg/mL)	管制 上限	管制 下限	警告 上限	警告 下限
cypermethrin	0.3	127.15	80.65	119.40	88.40
fenvalerate	0.3	126.07	77.89	118.04	85.92
permethrin	0.3	129.00	80.06	120.85	88.22
ethion	0.3	125.97	85.31	119.19	92.08
parathion-ethyl	0.3	122.56	84.14	116.16	90.54
profenophos	0.3	121.97	86.52	116.06	92.43
carbaryl	0.1	136.65	66.33	124.93	78.05
carbendazim	0.1	119.16	67.98	110.63	76.51
carbofuran	0.1	129.74	68.97	119.61	79.10
methomyl	0.1	125.48	69.50	116.15	78.83
thiabendazole	0.1	120.05	77.91	113.03	84.94

5. 重覆分析

每一空白添加回收試驗執行二重複分析, 以標準曲線求得濃度, 各農藥之相對差異百分比(RPD)須在管制上限內。

6. 檢體添加回收

每品目20件檢體中, 隨機取檢體1件進行添加回收。檢體添加回收以標準曲線求得濃度, 其管制範圍為60-140%。各品目藥材添加permethrin、ethion、parathion-ethyl、profenophos (0.3 µg/mL)及carbofuran (0.1 µg/mL)農藥標準品溶液1 mL, 依二、

農藥	管制上限	警告上限
cypermethrin	11.11	8.54
fenvalerate	10.98	8.42
Permethrin	9.58	7.40
ethion	13.44	10.37
parathion-ethyl	10.58	8.27
profenophos	12.47	9.59
carbaryl	17.94	13.80
carbendazim	16.40	12.61
carbofuran	14.24	11.05
methomyl	13.48	10.49
thiabendazole	17.38	13.36

(三)節方法萃取。

7. 品管檢體

每品目之20件檢體中, 取其中1件檢體分成三份, 重新編號後當做該品目之重覆分析試驗。其檢驗結果之相對標準偏差值(CV)⁽¹⁹⁾應落在下表之範圍內, 否則不符合本局監管之規定, 該品目所有檢體應重新檢驗。

檢出量(ppm)	CV容許值(%)
1	10
0.1	20
0.01	50

結果與討論

一、藥材品項評選與價購

本計畫中藥材之選擇係依據中華中藥典(台灣傳統藥典)已收載、市場使用量及藥食同源等風險評估因子加權計分, 取最高分之藥材優先列入年度調查之品目。99年度檢測山藥、芎藭(川芎)、甘草、白芍、熟地黃、決明子、大棗(紅棗)、苦杏仁、茯苓、陳皮、黃耆及當歸等12種中藥材各20件, 共240件檢體。上述檢體96%購自中藥廠, 係因中藥廠之中藥材使用量大, 且直接關係到中藥製劑之品質, 故以中藥廠之藥材優先。若每品目不足20件者, 則至中藥房購買補足。

二、乾燥減重試驗結果

本檢測之12種中藥材之乾燥減重結果，其平均百分率介於4.57-17.79%。由於藥材自身特性、儲存情況迥異，造成各藥材間含水量之差異，為避免因含水量多寡而影響結果含量，故本實驗檢測之結果均換算成藥材乾品之含量。因各檢體含少量或不含揮發性成分，故本實驗以乾燥減重百分率當作藥材之含水量。

三、檢驗結果之品質管制

我國目前尚無中藥材中農藥殘留檢驗之公告方法，本計畫之檢驗方法主要依照CNS 13570-1食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(I)⁽²⁰⁾，經修改部分內容後執行檢驗，並建立空白樣品(薏苡仁)之空白添加回收及重複分析之管制值。不同藥材其添加回收率亦有差異，為有效管制實驗流程，本計畫檢驗過程均以薏苡仁執行空白添加回收試驗，並以此建立管制值。另，執行空白添加回收試驗時，同時執行二重複分析，建立重複分析管制值。為確保檢驗結果之正確性，除每品目之外部品管檢體結果需符合本局要求外，於檢驗期間執行一次能力(盲樣)試驗，以確保檢驗結果之準確度。另配合實驗室之實地查核，以確保符合品保要求。

為確保檢驗數據之準確性，每品目進行檢測時，均同時進行空白樣品、查核樣品、空白添加回收、檢體添加回收、重複分析及品管檢體。本實驗之空白樣品皆未檢出農藥；各查核樣品、添加空白回收率及重複分析之測試值均落於管制範圍間。檢體添加回收率會因藥材基質與農藥種類而有不同，其回收率範圍為64.5-130.0%。品管檢體為隨機取樣，故本計畫之12種藥材中，大棗(紅棗)及陳皮藥材之重複分析檢體檢出農藥殘留，大棗(紅棗)檢出tebuconazole 0.07 ppm，CV值為13% (該濃度之CV容許值為50%)；陳皮檢出paclobutrazol 0.12 ppm、2,4-D 0.74 ppm及triazophos 0.48 ppm，其CV值分別為12、6、2% (該等濃度之CV容許值為20%)。結果顯示執行單位之實驗室品質管制符合品管要求。

除上述之品質管制外，本局於委託檢驗期間，購買混合標準品溶液進行1次盲樣試驗；亦配合實驗室之實地查核，以確保符合品保要求。盲樣試驗檢體乃購自NIST (National Institute of Standards and Technology)之參考標準物質(standard reference material, SRM)，內含溶於正己烷之cis-chlordane、dieldrin、2,4'-DDD、4,4'-DDD、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDT、 γ -HCH、heptachlor、hexachlorobenzene、heptachlor epoxide、mirex。測試結果與SRM標示量相比，其檢出量為標示量之84-102%，顯示執行單位之分析具良好之準確度。另實驗室實地查核依檢驗數據品質、人員組織、樣品管制作業、儀器設備校正程序、檢測數據驗算、報告程序及品質管制程序等項目進行查核，結果顯示執行單位均符合本局品保品管要求。

四、中藥材中農藥殘留量檢測結果

本計畫之大棗等12種中藥材各20件，共計240件檢體，進行acephate等215種農藥(表二)檢測，結果顯示，大棗(紅棗) 7件、芍藥(川芍) 8件及陳皮14件共29件檢出農藥殘留，檢出率約12%。

檢出農藥殘留之29件檢體中，陳皮占14件(表四)，分別為2,4-D 6件，2,4-D、carbendazim及chlorpyrifos 2件，prochloraz 1件，2,4-D及carbendazim 1件，2,4-D及paclobutrazol 1件，methidathion及prochloraz 1件，2,4-D、paclobutrazol及triazophos 1件，2,4-D、chlorpyrifos、methidathion及prochloraz 1件。芍藥(川芍)檢出8件(表五)，分別為parathion-methyl 6件，carbofuran及dimethomorph各1件。大棗(紅棗)檢出7件(表六)，其中6件檢出tebuconazole，另1件同時檢出tebuconazole、carbendazim、alphacypermethrin及flufenoxuron。綜上，陳皮1件及大棗1件分別檢出4項農藥殘留，陳皮檢出3項及2項農藥殘留各3件，其餘均僅檢出1項農藥殘留，然檢出之農藥均為我國尚未訂定中藥材殘留農藥限量標準之農藥項目。

若以藥材中檢出農藥項目來看，陳皮檢出7

表四、陳皮藥材農藥殘留檢驗結果 單位：ppm

	2,4-D	carbendazim	chlorpyrifos	methidathion	paclobutrazol	prochloraz	triazophos
1	0.95	0.11	0.30	—	—	—	—
2	2.29	—	—	—	—	—	—
3	0.58	—	—	—	0.10	—	—
4	0.74	—	—	—	0.12	—	0.48
5	2.35	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—
8	1.15	0.10	—	—	—	—	—
9	0.70	—	0.06	0.12	—	1.62	—
10	—	—	—	—	—	—	—
11	1.26	0.08	0.30	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	0.50	—
16	—	—	—	0.09	—	0.34	—
17	1.22	—	—	—	—	—	—
18	2.28	—	—	—	—	—	—
19	0.76	—	—	—	—	—	—
20	0.85	—	—	—	—	—	—

註：—表未檢出

表五、芎藭(川芎)藥材農藥殘留檢驗結果 單位：ppm

	carbofuran	dimethomorph	parathion-methyl
1	—	—	0.30
2	—	—	—
3	—	—	1.50
4	—	—	—
5	—	—	0.19
6	—	—	—
7	0.06	—	—
8	—	—	0.14
9	—	—	—
10	—	—	—
11	—	—	—
12	—	—	—
13	—	—	—
14	—	—	—
15	—	0.17	—
16	—	—	—
17	—	—	—
18	—	—	—
19	—	—	0.26
20	—	—	0.62

註：—表未檢出

項農藥，大棗檢出4項農藥，芎藭(川芎)檢出3項農藥，其檢出農藥範圍及件數如表七。以陳皮檢出率70%最高，主要檢出2,4-D，其次為芎藭(川

芎)，檢出率40%，主要檢出parathion-methyl；大棗(紅棗)檢出率35%，主要檢出tebuconazole，其它中藥材則均未檢出。整體而言，215種農藥中，檢出13種農藥殘留，以2,4-D檢出率最高。

本計畫中山藥、芎藭(川芎)、甘草、白芍、大棗(紅棗)、苦杏仁、茯苓、陳皮、黃耆及當歸10種中藥材，曾於2004-2009年間執行有機氯劑農藥殘留檢驗，其中陳皮檢出BHC類、DDT類及hexachlorobenzene，大棗與黃耆皆檢出DDT類，然本次調查則均未檢出上述農藥。

依我國^(9,10)農藥殘留限量標準，99年度檢測山藥等12種中藥材中，具限量標準者有大棗(紅棗)、陳皮、甘草與黃耆(表一)，其餘山藥等8種中藥材尚未訂定規範。本次檢測之檢體均未檢出BHC、DDT及PCNB，均符合國家標準。

本計畫240件檢體來自23家中藥廠及3家中藥房，依據中藥廠及中藥房提供之產地資料進行分析，本次實驗所購之藥材，同種藥材來源有2-3個產地，結果顯示本實驗採用之檢體，其產地與藥材之農藥殘留並無直接相關。

結 論

表六、大棗(紅棗)藥材農藥殘留檢驗結果 單位：ppm

	tebuconazole	carbendazim	alpha-cypermethrin	flufenoxuron
1	0.07	—	—	—
2	—	—	—	—
3	—	—	—	—
4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
6	0.12	—	—	—
7	—	—	—	—
8	—	—	—	—
9	—	—	—	—
10	0.15	0.60	0.17	0.09
11	0.10	—	—	—
12	—	—	—	—
13	—	—	—	—
14	—	—	—	—
15	—	—	—	—
16	—	—	—	—
17	0.13	—	—	—
18	0.12	—	—	—
19	0.17	—	—	—
20	—	—	—	—

註：—表未檢出

表七、大棗(紅棗)、芎藭(川芎)及陳皮中農藥殘留檢出情形

中藥材	農藥項目	檢出範圍 (ppm)	檢出 件數(%)	檢出 總件數(%)
大棗 (紅棗)	carbendazim	0.60	1 (5)	7/20 (35)
	alpha-cypermethrin	0.17	1 (5)	
	flufenoxuron	0.09	1 (5)	
	tebuconazole	0.07-0.17	7 (35)	
芎藭 (川芎)	carbofuran	0.06	1 (5)	8/20 (40)
	dimethomorph	0.17	1 (5)	
	parathion-methyl	0.14-1.50	6 (30)	
陳皮	carbendazim	0.08-0.11	3 (15)	14/20 (70)
	chlorpyrifos	0.06-0.30	3 (15)	
	2,4-D	0.58-2.35	12 (60)	
	methidathion	0.09-0.12	2 (10)	
	paclobutrazol	0.10-0.12	2 (10)	
	prochloraz	0.34-1.62	3 (15)	
	triazophos	0.48	1 (5)	

本計畫之山藥等12種中藥材各20件，共計240件檢體檢測215種農藥結果，陳皮14件、芎藭(川芎) 8件及大棗(紅棗) 7件檢出農藥殘留，山藥、甘草、白芍、熟地黃、決明子、苦杏仁、茯苓、黃耆及當歸則均未檢出農藥殘留。本計畫結果提供行政管理單位作為制定管制標準之參考依據。

參考文獻

1. Ling, Y. C., Teng, H. C. and Cartwright, C.1999. Supercritical fluid extraction and clean-up of

- organochlorine pesticides in Chinese herbal medicine. *J. Chromatogr. A* 835(1-2): 145-157.
2. Leung, K. S., Chan, K., Chan, C. L. and Lu, G. H. 2005. Systematic evaluation of organochlorine pesticide residues in Chinese materia medica. *Phytother. Res.* 19(6): 514-518.
3. Huang, H. 2001. Determination of residues of organic chloride pesticide in Chinese medicinal materials with capillary gas chromatography. *Zhong Yao Cai* 24(4): 239-241.
4. Chen, J. M., Zhang, S. M. and Liu, H. L. 2000. Study on the determination of organochlorine pesticide residue and its maximum residue limits in traditional Chinese medicines. *Chin. Pharm. J.* 35(2): 79-82.
5. Han, G., Chen, T., Dai, J. et al. 1996. Quantitative analysis of organochlorine pesticide residues in Chinese drugs. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi* 21(10): 591-594.
6. Huxtable, R. J. 1990. The harmful potential of herbal and other plant products. *Drug Saf.* 5 Suppl. 1: 126-136.
7. Drew, A. K. and Myers, S. P. 1997. Safety issues in herbal medicine: implications for the health professions. *Med. J. Aust.* 166(19): 538-541.
8. Chan, T. Y. and Critchley, J. A. 1996. Usage and adverse effects of Chinese herbal medicines. *Hum. Exp. Toxicol.* 15: 5-12.
9. 行政院衛生署。2006。中藥藥材污穢物質限量。95.11.10署授藥字第0950003346號公告。
10. 行政院衛生署。2009。地龍等中藥藥材含污穢物質之限量。98.07.22.署授藥字第0980001932號公告。
11. 賴齡、劉芳淑、徐雅慧、游佼玲、蕭碩宏、羅吉方、林哲輝。2006。中藥材中有機氯劑農藥殘留檢驗(I)。藥物食品檢驗局調查研究年報，24: 257-264。
12. 賴齡、秦玲、陳儀驊、羅吉方、林哲輝。2006。中藥材及含人參製劑中有機氯劑農藥殘

- 留檢驗(II)。藥物食品檢驗局調查研究年報，24: 265-273。
13. 徐雅慧、陳儀驊、羅吉方、林哲輝。2007。中藥材中有機氯劑農藥殘留檢驗。藥物食品檢驗局調查研究年報，25: 119-126。
 14. 徐雅慧、陳儀驊、劉芳淑、羅吉方、林哲輝。2008。中藥材中有機氯劑農藥殘留檢驗(IV)。藥物食品檢驗局調查研究年報，26: 102-111。
 15. 徐雅慧、陳儀驊、劉芳淑、羅吉方、林哲輝。2009。中藥材中有機氯劑農藥殘留檢驗(V)。藥物食品檢驗局調查研究年報，27: 42-50。
 16. 行政院衛生署中華藥典中藥集編修小組。2004。乾燥減重測定法。中華中藥典第一版。行政院衛生署，台北。
 17. EURL. 2010. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed (Document NO. SANCO /10684/2009).
 18. 行政院環境保護署環境檢驗所。2004。環境檢驗室品質管制圖建立指引(NIEA-PA105)。93.10.04環署檢字第0930072069E號公告。
 19. Gunther, F. A. 1980. Interpreting pesticide residue data at the analytical level. Residue Rev. 76: 155-171.
 20. 經濟部標準檢驗局。1999。CNS 13570-1食品中殘留農藥檢驗方法－多重殘留分析法(I)。

Survey on Organochlorine Pesticide Residues in Raw Materials of Traditional Chinese Medicines (VII)

YA-HUI HSU, YI-HUA CHEN, YI-CHU LIU AND CHI-FANG LO

Division of Research and Analysis

ABSTRACT

The evaluation of pesticide residues in raw materials of traditional Chinese medicines (TCM) is essential for the quality control of TCM. In this study, the contents of pesticides in 12 raw materials of TCM, including as Dioscoreae Rhizoma, Chuanxiong Rhizoma, Glycyrrhizae Radix, Paeoniae Alba Radix, Rehmanniae Radix, Cassiae Semen, Jujubae Fructus, Armeniacae Amarum Semen, Poria, Citri Reticulatae Pericarpium, Astragali Radix and Angelicae Sinensis Radix, were investigated. Twenty samples per raw material of TCM, totally 240 samples, were tested. The residues of 215 pesticides were analyzed by GC/ECD, GC/PFPD, GC/MS and LC/MS/MS. The result showed that the organochlorine pesticide residues in all 240 samples complied with the limit. However, 14 samples of Citri Reticulatae Pericarpium, 8 samples of Chuanxiong Rhizoma, 7 samples of Jujubae Fructus contained pesticide residues. The results could be provided as the reference for the regulatory authority.

Key words: traditional Chinese medicines, pesticide residue