

食品中殘留農藥多重殘留分析方法之執行注意事項

研究檢驗組 112 年 5 月修正

- 一、本執行注意事項適用衛生福利部公告之「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)」及本署公開之相關擴增品項之相關檢驗方法(下稱農藥多重方法)，上述方法係以 QuEChERS 之前處理流程搭配液相層析串聯質譜儀(LC-MS/MS)及氣相層析串聯質譜儀(GC-MS/MS)進行分析之多重殘留分析方法。
- 二、本署參考歐美及 Codex 等國際規範⁽¹⁻⁶⁾訂定「食品化學檢驗方法確效規範」⁽⁷⁾，針對目標濃度範圍之回收率及精密度訂定一般要求。隨著濃度範圍降低，其回收率及變異係數之要求也適度放寬，並於附註中說明「多重殘留分析方法或氣體分析等困難度較大之分析品項，其回收率容許範圍可適度擴大，惟其重複性需良好」，符合國際通則。
- 三、為利於監測及管理需求，農藥多重方法以納入較多品項為原則。確效報告中目標濃度之平均回收率不在「食品化學檢驗方法確效規範」容許範圍內，但重複性良好者，通常可經審查通過納入方法中，以擴增該方法之涵蓋品項及提升檢驗效能。
- 四、農藥多重方法中部分品項之回收率偏低，其品項及說明整理如表一，惟考量基質來源及種類甚多，恐無法代表全部基質回收率趨勢，未來將持續更新。

表一、農藥多重方法回收率偏低之品項及相關說明

序號	品項	說明
	中文名稱(英文名稱)	
1	免扶克(Benfuracarb)	於酸性環境中不穩定 ⁽⁸⁾ 。
2	必芬蟎(Bifenazate)	容易氧化產生代謝物 bifenazate-diazone ⁽⁹⁾ 。
3	丁基加保扶(Carbosulfan)	於酸性環境中不穩定 ⁽⁸⁾ 。
4	剋草同(Clethodim)	對酸性環境敏感，易光分解 ⁽¹⁰⁾ 。
5	環殺草(Cycloxydim)	於酸性及高溫環境中不穩定 ⁽¹¹⁾ 。

6	二氯松(Dichlorvos)	具高揮發性、熱不穩定性，且於鹼性環境中易降解 ⁽¹²⁾ 。
7	大克蟎(Dicofol)	易降解為大克蟎代謝物(DCBP)，尤其是 pH 高之環境更易降解 ⁽¹³⁾ 。
8	芬佈賜(Fenbutatin-oxide)	因結構中的錫在鹼性環境中易與基質產生交互作用，故在鹼性基質之回收率偏低 ⁽¹⁴⁾ ，且於管柱中易殘留。
9	覆滅蟎(Formetanate)	於鹼性環境中易降解 ⁽¹⁵⁾ 。
10	派滅淨(Pymetrozine)	具有兩性(amibiphilic)特性，回收率受 pH 值影響 ⁽¹⁸⁾ 。
11	必汰草(Pyridate)	於鹼性環境中易降解 ^(16,17) 。
12	西殺草(Sethoxydim)	水溶液於室溫下不穩定，且易光分解 ⁽¹⁰⁾ 。
13	甲基益發靈(Tolylfluanid)	於鹼性環境中易降解 ⁽¹⁷⁾ 。
14	硫敵克(Thiodicarb)	於環境中會快速代謝及於鹼性條件下易水解為納乃得(Methomyl) ⁽¹⁹⁾ 。

註：補充資訊如下：

1. 免扶克(Benfuracarb)及丁基加保扶(carbosulfan)於酸性環境中不穩定，如檢體偏酸性(如小黃瓜、檸檬及柑橘類等)，該化合物於 QuEChERS 萃取液中則易降解為加保扶(carbofuran)，故偏酸性檢體之萃取液應盡速進行淨化，因淨化粉劑含 PSA (primary secondary amine)可提高 pH 值，以減緩免扶克及丁基加保扶降解⁽⁸⁾。
2. 必芬蟎(Bifenazate)容易氧化產生代謝物 bifenazate-diazene，當檢出欲進行精確定量時，可於 QuEChERS 萃取液或淨化液中加入 ascorbic acid 水溶液防止氧化反應⁽⁹⁾。
3. 大克蟎(Dicofol)於檢體研磨、萃取、淨化、儲存、遇光、GC 進樣口(高溫)、遇 GC 活性點及沒有基質包覆等情形皆有可能降解為大克蟎代謝物(p,p'-dichlorobenzophenone, DCBP)，另於 pH 高之環境中更易降解，故 QuEChERS 淨化步驟加入之 PSA 可能造成其降解⁽¹³⁾。

4. 芬佈賜(Fenbutatin-oxide)為以 LC-MS/MS 分析之最後一個出峰之農藥品項。實驗室執行農藥多重方法時，應確認檢量線最高濃度點之分析後芬佈賜之殘留狀況。如有殘留，應調整分析測定條件，排除芬佈賜之殘留。
5. 覆滅蟎(Formetanate)⁽¹⁵⁾、必汰草(pyridate)^(16,17)及甲基益發靈(tolylfluanid)⁽¹⁷⁾於鹼性環境中易降解，故 QuEChERS 淨化步驟加入之 PSA 可能造成其降解。
6. 硫敵克(Thiodicarb)於部分農產品及動物產品中會快速代謝為納乃得(methomyl)⁽²⁰⁾，當發現有硫敵克回收率異常偏低或是納乃得回收率異常偏高時，應避免使用同時含有該 2 項農藥之混合標準品執行定量。

五、因應全球氫氣短缺，實驗室可將氫氣載氣納入農藥分析，惟氫氣具有安全性之疑慮，應確保實驗環境及人員安全無虞後使用，且更換載氣需進行定量極限之查證。

六、農藥多重方法之附表中部分成分之定量極限係以合併計，實驗室製作此類農藥各成分之基質匹配檢量線及檢驗數據結果呈現方式之說明如下：

(一) 基質匹配檢量線

1. 因滅汀(Emamectin benzoate)、除蟲菊精(pyrethrins)、賜諾特(spinetoram)及賜諾殺(spinosad)等皆為含至少二項以上成分之農藥，且均無法購得各單一成分標準品，進行方法中標準溶液之配製時，所得標準品濃度係各成分濃度之加總，故依方法中基質匹配檢量線製作後，檢量線上各濃度點之單一成分濃度為檢量線該點農藥濃度乘上該成分於標準品中之組成比例，其組成比例可參照標準品之分析證明書(certificate of analysis, COA)。
2. 以基質匹配檢量線上農藥濃度點 10 ng/mL 為例，因滅汀等 4 項農藥其各單一成分之基質匹配檢量線濃度計算如表二。

表二、因滅汀(Emamectin benzoate)等 4 項農藥其各單一成分之基質匹配
檢量線濃度計算參考範例

農藥名稱	組成成分	組成比例 (%) ^a	單一成分之基質匹配 檢量線濃度(ng/mL) ^b
因滅汀	Emamectin benzoate B _{1a}	90.90	9.09
(Emamectin benzoate)	Emamectin benzoate B _{1b}	5.20	0.52
	Pyrethrin I	26.60	2.66
	Pyrethrin II	13.16	1.32
除蟲菊精	Cinerin I	2.70	0.27
(Pyrethrins)	Cinerin II	1.80	0.18
	Jasmolin I	1.89	0.19
	Jasmolin II	1.26	0.13
賜諾特	Spinetoram J	73.80	7.38
(Spinetoram)	Spinetoram L	23.90	2.39
賜諾殺	Spinosyn A	56.80	5.68
(Spinosad)	Spinosyn D	39.80	3.98

^a 組成比例可參照農藥之 COA

^b 以基質匹配檢量線上農藥濃度點 10 ng/mL 為例

- 採購此 4 項農藥標準品時，宜注意其個別單一成分之組成比例，若其中成分之比例過低(小於 1%)，建議更換標準品來源，以利製作個別成分之基質匹配檢量線並達方法定量極限之要求。

(二) 檢驗數據結果呈現方式

檢液中某一項農藥所含之單一成分檢測值大於其基質匹配檢量線最低點濃度時，經公式計算檢體中該成分之含量，然後同理計算其他成分之含量，再進行含量加總，倘若總量低於方法所訂之定量極限，則視為未檢出；若大於定量極限，則以總量表示。

七、 部分具異構物之農藥品項，檢驗時倘僅偵測到單支異構物之波峰或偵測到全部波峰之情形，其定量方式如下：

(一) 檢驗賽滅寧(Cypermethrin)時，圖譜中會呈現 4 支波峰，其中第 3 支波峰之成分即為亞滅寧(α -cypermethrin)。因此當檢體檢出 4 支波峰時，應以賽滅寧進行定量；惟，當檢體只有第 3 支波峰位置出現訊號時，則以亞滅寧單標進行定量。

(二) 芬化利(Fenvalerate)與益化利(esfenvalerate)之情形同上所述，檢驗芬化利時，圖譜中會呈現 2 支波峰，其中第 2 支波峰之成分即為益化利。因此當檢體檢出 2 支波峰時，應以芬化利進行定量；惟，當檢體只有第 2 支波峰位置出現訊號時，則以益化利單標進行定量。

八、 如於前處理流程中遭遇萃取液被包覆於膠狀基質中(如黃豆、小扁豆等)而無法取得足夠之上清液時，可重新振盪破壞膠狀結構並適度提高振盪器與離心機之轉速及增加離心時間，以取得上清液進行後續淨化步驟。

九、 針對易降解之農藥品項宜另以其他溶劑配製標準品，以避免回收率或線性不佳，如：阿巴汀(abamectin)、免速隆(bensulfuron-methyl)、覆滅蟎(formetanate)、環磺隆(cyclosulfamuron)、伏速隆(flazasulfuron)、賽座滅(cyazofamid)、必汰草(pyridate)、百速隆(pyrazosulfuron-ethyl)及撲殺熱(probenazole)配製於甲醇中降解速度快，建議可配製於乙腈較為穩定；丁基加保扶(carbosulfan)則建議配製於乙腈以外之有機溶劑，以利保存。

十、 由於 DIPN 共有 10 項異構物(1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6-, 2,3-, 2,7-DIPN)，而於「農藥殘留容許量標準」中僅規範 2,6-DIPN (2,6-diisopropylnaphthalene) (馬鈴薯 1.0 ppm)，故為免受其他異構物干擾，執行農藥多重方法應使用 2,6-DIPN 單項標準品。

十一、 有關農藥檢驗之取樣部位，係依行政院農業委員會動植物防疫檢疫局公布「農藥田間試驗準則」之附表二「農藥殘留量試驗各類作

物樣品前處理之取樣部位」進行取樣，該文件資料可於行政院農業委員會動植物防疫檢疫局農藥資訊服務網>相關規定>農藥法規>法律及法規命令>農藥田間試驗準則下載取得。

十二、農藥多重方法品項眾多，因應法規需求或感度不同，於相同前處理下各品項之定量極限不盡相同，實驗室可依檢驗需求及儀器感度等調整檢量線濃度範圍，惟為確保實驗結果之正確性，檢液中待測物濃度應在檢量線之線性範圍內，且檢量線配製之濃度範圍應涵蓋定量極限之濃度點。

十三、參考資料

1. European Commission Directorate General for Health and Food Safety. 2019. Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. SANTE/12682/2019. [https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf]
2. U.S. Food and Drug Administration. 2019. Guidelines for the validation of chemical methods in food, feed, cosmetics, and veterinary products. [<https://www.fda.gov/media/81810/download>]
3. U.S. Food and Drug Administration. 2020. Inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion. [<https://www.fda.gov/media/87509/download>]
4. Codex Alimentarius. 2018. Codex Alimentarius - Joint FAO/WHO Food Standards Programme. [<http://www.fao.org/documents/card/en/c/I8608EN/>]
5. National Association of Testing Authorities. 2018. General guidelines for the validation and verification of chemical test methods. [<https://www.nata.com.au/phocadownload/gen-accreditation->

guidance/Validation-and-Verification-of-Quantitative-and-Qualitative-Test-Methods.pdf]

6. Royal Society of Chemistry. 2008. The estimation and use of recovery factors. [https://www.rsc.org/images/recovery-factors-technical-brief-21A_tcm18-214880.pdf]
7. 衛生福利部食品藥物管理署。2013。食品化學檢驗方法之確效規範。102 年 9 月 9 日公布。
8. European Union Reference Laboratories. 2016. Analysis of carbofuran (sum) by applying hydrolysis on QuEChERS extracts. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EPRW2016_Lemke_PD_003_Carbofuran.pdf]
9. European Union Reference Laboratories (EURL). 2017. Analysis of bifentazate (sum) by the QuEChERS method using LC-MS/MS. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_Bifenazate_EurlSRM.pdf]
10. Sandín-España, P., Sevilla-Moran, B., Lopez-Goti, C., Mateo-Miranda, M. M. and Alonso-Prados, J. L. 2016. Rapid photodegradation of clethodim and sethoxydim herbicides in soil and plant surface model systems. Arab. J. Chem. 9(5): 694-703.
11. Sevilla-Morán, B., López-Goti, C., Alonso-Prados, J. L. and Sandín-España, P. 2013. Degradation of cyclohexanedione oxime herbicides. In Herbicides—Advances in Research. pp. 101-130. IntechOpen, London, UK.
12. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2008. Dichlorvos environmental assessment. [<https://apvma.gov.au/sites/default/files/publication/15081-dichlorvos-enviro.pdf>]

13. European Union Reference Laboratories. 2013. Analysis of dicofol via QuEChERS -use of isotope labeled dicofol to improve precision. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EurlSrm_Observations_dicofol.pdf]
14. European Union Reference Laboratories. 2013. Analysis of organotin-pesticides by the QuEChERS method- impact of acidifying on the recoveries. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/EURL_observations_Organotins.pdf]
15. Divito, C. B., Davies, S., Masoudi, S. and Muhoro, C. N. 2007. Relative stability of formamidine and carbamate groups in the bifunctional pesticide formetanate hydrochloride. J. Agric. Food Chem. 55(14): 5377-5382.
16. European Union Reference Laboratories. 2015. Analysis of pyridate and its metabolite pyridafol by QuEChERS and LC-MS/MS. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EURL_Observations_Pyridate.pdf]
17. CVUA Stuttgart. 2004. QuEChERS-a mini-multiresidue method for the analysis of-pesticide residues in low-fat products. [<https://www.quechers.eu/pdf/reality.pdf>]
18. European Union Reference Laboratories. 2016. Analysis of pymetrozine by the QuEChERS method- impact of pH on recovery rate. EURL-SRM-Analytical Method Report. [http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_Observations_Pymetrozine.pdf]
19. U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Fact sheet for thiodicarb. [https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/fs_PC-114501_1-Dec-98.pdf]

20. Rahman, M. M., Abd El-Aty, A. M., Kim, S. W., Lee, Y. J., Na, T. W., Park, J. S., Shin, H. C, and Shim, J. H. (2017). Simultaneous determination and identity confirmation of thiodicarb and its degradation product methomyl in animal-derived foodstuffs using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1040, 97-104.