

中藥之農藥殘留檢驗(X)

徐雅慧 陳儀驊 林美智 劉宜祝 陳惠芳 施養志

食品藥物管理署研究檢驗組

摘 要

中藥材農藥限量標準係中藥品質管制重要規範之一，本研究以液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)與氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)進行石斛、牡丹皮、金銀花、枳實、細辛及番瀉葉等6種中藥材之abamectin等257項農藥殘留量背景值調查。結果顯示，6種中藥材，每品目各20件，共120件檢體中，金銀花19件、枳實14件、細辛13件、石斛8件及番瀉葉1件檢出農藥殘留；牡丹皮藥材則未檢出農藥殘留。本研究結果提供行政管理單位參考。

關鍵詞：中藥材、農藥殘留

前 言

中藥之使用由來已久，其功效不斷被研究證實，應用亦日趨廣泛，然中藥來源複雜，且品質受基原、藥用部位、野生種或栽培種、產地、採收期、貯藏等因素影響。且因中藥材需求量日增，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有極大影響，因此TFDA持續進行有關其農藥殘留之調查。

臺灣中藥典已訂定人參等16種中藥材之總BHC、總DDT與總PCNB等有機氯劑農藥殘留限量標準⁽¹⁾。然為保障國民用藥安全，持續進行中藥材中農藥殘留量背景值調查。

前藥物食品檢驗局於93-98年度完成桂皮等97種中藥材有機氯劑農藥殘留檢驗⁽²⁻⁷⁾，然除有機氯劑農藥殘留外，亦發現其他類農藥殘留情形，故自99年起陸續增加農藥檢驗項目以進行背景值調查⁽⁸⁻¹⁰⁾，於102年已增加至257項農藥監測。102年度價購石斛、牡丹皮、金銀

花、枳實、細辛及番瀉葉等6品目，共120件檢體，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)進行檢測。執行期間以混合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。本研究除瞭解此6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依據。

材料與方法

一、材料

(一)檢體

102年1至5月間於臺灣各地區GMP中藥廠及台北地區中藥店價購石斛(*Dendrobii Caulis*)、牡丹皮(*Moutan Radicis Cortex*)、金銀花(*Lonicerae Flos*)、枳實(*Aurantii Immaturus Fructus*)、細辛(*Asari Herba*)及番瀉葉(*Sennae Folium*)等6種中藥材各20件檢體，共計120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

Abamectin等共257項農藥對照標準品(表一)。

(三)試藥

甲醇及乙酸乙酯採用液相層析級，丙酮及正己烷採殘量級，醋酸銨與氯化鈉採試藥特級。

(四)器具

稱量瓶、錐形瓶(250 mL)、濾紙(5A，直徑9 cm及11 cm)、布赫納漏斗、抽氣瓶(500 mL)、濾膜(0.22 μm 及0.45 μm ，Nylon材質)、圓底瓶(300 mL及500 mL)、液/液萃取匣(20 mL)、矽酸鎂固相萃取匣(1000 mg/6 mL)、減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)、氮氣濃縮裝置(Nitrogen evaporator)、均質機(Blender)。

(五)儀器設備

1. 液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS) (Quattro Premier XE, Waters Corporation, Milford, MA, USA)

(1)離子源：電灑離子化(electrospray ionization, ESI)

(2)層析管：Atlantis T3[®]，內膜厚度3 μm ，內徑2.1 mm $\times$ 10 cm

2. 氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS) (Varian 320-MS, Agilent Technologies Inc., Billerica, MA, USA)

(1)離子源：電子撞擊游離(electron impact ionization, EI)

(2)層析管：VF-5MS毛細管，內膜厚度0.25 μm ，內徑0.25 mm $\times$ 30 m

二、方法

(一)乾燥減重⁽¹¹⁾

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)標準溶液配製

1. 取農藥對照用標準品各約25 mg，精確稱定，分別以丙酮溶解並定容至25 mL，作為標準原液，於-18°C避光貯存。各取適量標準原液混合後，以丙酮稀釋至10 $\mu\text{g/mL}$ ，作為混合標準原液。使用時取混合標準原液以丙酮稀釋至1 $\mu\text{g/mL}$ ，供作LC/MS/MS分析用標準溶液。

2. 取農藥對照用標準品各約25 mg，精確稱定，分別以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液溶解並定容至25 mL，作為標準原液，於-18°C避光貯存。各取適量標準原液混合後，以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液稀釋至10 $\mu\text{g/mL}$ ，作為混合標準原液。使用時取混合標準原液以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液稀釋至1 $\mu\text{g/mL}$ ，供作GC/MS/MS分析用標準溶液。

(三)檢液之調製

1. 萃取

精確稱取磨粉後之檢體5 g，置入錐形瓶，加去離子水18 mL混勻，靜置20分鐘，加丙酮70 mL，以均質機均質2分鐘，倒入附有濾紙之布赫納漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶，再以丙酮30 mL洗滌殘渣及容器，過濾後合併濾液，於35°C以下水浴減壓濃縮至無丙酮。將飽和氯化鈉溶液2 mL加入濃縮液中，注入液/液萃取匣，靜置20分鐘。以乙酸乙酯80 mL分次溶洗圓底瓶，洗液注入液/液萃取匣進行沖提，流速控制為每分鐘3-5 mL，收集沖提液，於35°C以下水浴減壓濃縮至乾。殘留物以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液溶解並定容至10 mL，供作檢液(I)。取檢液(I) 2 mL以氮氣吹乾後，以甲醇溶解並定容至5 mL，經濾

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量

項次	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)	項次	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
1	Abamectin	SIGMA-ALORICH	0.05	38	Carbophenothion	Dr.Ehrenstorfer	0.04
2	Acephate	Dr.Ehrenstorfer	0.1	39	Carbosulfan	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
3	Acetamiprid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	40	3-keto carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
4	Alachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	41	3-OH carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
5	Aldicarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	42	Carpropamid	Dr.Ehrenstorfer	0.10
6	Aldicarb sulfone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	43	Chinomethionat	Dr.Ehrenstorfer	0.02
7	Aldicarb sulfoxide	CHEM SERVICE	0.05	44	Chlorantranilprole	Dr.Ehrenstorfer	0.10
8	Aldrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02	45	cis-Chlordane	CHEN Service	0.02
9	Allethrin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	46	trans-Chlordane	CHEN Service	0.02
10	Azinphos-methyl	CHEN Service	0.1	47	Chlorfenapyr	CHEN Service	0.1
11	Azoxystrobin	CHEM SERVICE	0.05	48	Chlorfenvinphos	Dr.Ehrenstorfer	0.02
12	α -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	49	Chlorfluazuron	Dr.Ehrenstorfer	0.06
13	β -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	50	Chloropropylate	SIGMA-ALDRICH	0.1
14	Lindane (γ -BHC)	Dr.Ehrenstorfer	0.02	51	Chlorothalonil	CHEN Service	0.02
15	δ -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	52	Chlorpyriphos	CHEN Service	0.02
16	Bendiocarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	53	Chlorpyriphos-methyl	CHEN Service	0.06
17	Benfluralin	CHEN Service	0.02	54	Clofentezine	Dr.Ehrenstorfer	0.10
18	Benfuracarb	CHEM SERVICE	0.05	55	Chlozolate	Dr.Ehrenstorfer	0.05
19	Bensulfuron-methyl	CHEM SERVICE	0.05	56	Clomazone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
20	Bentazone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	57	Clothianidin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
21	Benthiazole	Dr.Ehrenstorfer	0.10	58	Cyanophenphos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
22	Bifenox	CHEN Service	0.02	59	Cyazofamid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
23	Bifenthrin	Dr.Ehrenstorfer	0.06	60	Cyclosulfamuron	SIGMA-ALORICH	0.05
24	Bitertanol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	61	Cyflumetofen	Dr.Ehrenstorfer	0.10
25	Boscalid	SIGMA-ALORICH	0.05	62	Cyfluthrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1
26	Bromophos-ethyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06	63	Cyhalothrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
27	Bromophos-methyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06	64	Cymoxanil	Dr.Ehrenstorfer	0.10
28	Bromopropylate	CHEN Service	0.04	65	Cypermethrin	SIGMA-ALDRICH Dr.Ehrenstorfer	0.1
29	Bupirimate	Dr.Ehrenstorfer	0.06	66	alpha-Cypermethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1
30	Butachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	67	Cyproconazole	CHEM SERVICE	0.05
31	Butocarboxim	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	68	Cyprodinil	Dr.Ehrenstorfer	0.10
32	Butralin	Dr.Ehrenstorfer	0.1	69	2,4-D	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.1
33	Captafol	Dr.Ehrenstorfer	0.1	70	<i>o,p'</i> -DDD	Dr.Ehrenstorfer	0.05
34	Captan	CHEN Service	0.02	71	<i>p,p'</i> -DDD	Dr.Ehrenstorfer	0.06
35	Carbaryl	CHEM SERVICE	0.05	72	<i>o,p'</i> -DDE	CHEN Service	0.02
36	Carbendazim	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	73	<i>p,p'</i> -DDE	Dr.Ehrenstorfer	0.02
37	Carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05				

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量(續)

項次	農藥名稱	廠牌	檢出 限量 (ppm)	項次	農藥名稱	廠牌	檢出 限量 (ppm)
74	<i>o,p'</i> -DDT	Dr.Ehrenstorfer	0.05	109	Fenamiphos	SIGMA-ALDRICH	0.02
75	<i>p,p'</i> -DDT	Dr.Ehrenstorfer	0.02	110	Fenarimol	Dr.Ehrenstorfer	0.04
76	Deltamethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02	111	Fenazaquin	CHEM SERVICE	0.05
77	Demeton-s-methyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06	112	Fenitrothion	Dr.Ehrenstorfer	0.02
78	Diazinon	SIGMA-ALDRICH	0.04	113	Fenobucarb	CHEM SERVICE	0.05
79	Dichlofuanid	Dr.Ehrenstorfer	0.02	114	Fenbuconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.2
80	Dichlorvos	Dr.Ehrenstorfer	0.02	115	Fenoxycarb	Dr.Ehrenstorfer	0.10
81	Dicloran	CHEN Service	0.02	116	Fenpropimorph	Dr.Ehrenstorfer	0.2
82-1	Dicofol	Dr.Ehrenstorfer	0.1	117	Fenpropathrin	Dr.Ehrenstorfer	0.16
82-2	4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP)	Dr.Ehrenstorfer	0.02	118	Fenpyroximate	CHEM SERVICE	0.05
83	Dicrotophos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	119	Fensulfothion	Dr.Ehrenstorfer	0.1
84	Dieldrin	CHEN Service	0.02	120	Fenthion	SIGMA-ALDRICH	0.04
85	Difenoconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.1	121	Fenvalerate	Dr.Ehrenstorfer	0.06
86	Diflubenzuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	122	Fipronil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.005
87	Dimethenamid	CHEN Service	0.10	123	Flazasulfuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
88	Dimethoate	CHEN Service	0.02	124	Flonicamid	Dr.Ehrenstorfer	0.10
89	Dimethomorph	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	125	Fluazifop- <i>p</i> -butyl	SIGMA-ALORICH	0.05
90	Diniconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.06	126	Flucythrinate	CHEN Service	0.1
91	Dinitramine	SIGMA-ALDRICH	0.02	127	Fludioxonil	SIGMA-ALORICH	0.05
92	Diphenamid	CHEM SERVICE	0.05	128	Flufenoxuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
93	Disulfoton	Dr.Ehrenstorfer	0.02	129	Fluopicolide	SIGMA-ALORICH	0.10
94	Ditalimfos	CHEN Service	0.06	130	Flusilazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
95	Edifenphos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	131	Flutolanil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
96	α -Endosulfan	SIGMA-ALDRICH	0.02	132	Flutriafol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
97	β -Endosulfan	Dr.Ehrenstorfer	0.02	133	Fluvalinate	Dr.Ehrenstorfer	0.1
98	Endosulfan sulfate	Dr.Ehrenstorfer	0.02	134	Folpet	CHEN Service	0.05
99	Endrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02	135	Fonofos	CHEN Service	0.04
100	EPN	CHEN Service	0.02	136	Formothion	Dr.Ehrenstorfer	0.06
101	Epoxiconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.14	137	Fthalide	Dr.Ehrenstorfer	0.4
102	Esfenvalerate	CHEN Service	0.04	138	Halfenprox	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
103	Ethion	CHEN Service	0.02	139	Haloxypop-methyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
104	Ethirimol	Dr.Ehrenstorfer	0.10	140	Heptachlor	CHEN Service	0.1
105	Ethoprophos	Dr.Ehrenstorfer	0.02	141-1	Heptachlor Epoxide isomer A	Dr.Ehrenstorfer	0.02
106	Etoxazole	Dr.Ehrenstorfer	0.10	141-2	Heptachlor Epoxide isomer B	CHEN Service	0.02
107	Etrimfos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	142	Heptenophos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
108	Famoxadone	CHEM SERVICE	0.05				

中藥之農藥殘留檢驗(X)

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量(續)

項次	農藥名稱	廠牌	檢出 限量 (ppm)	項次	農藥名稱	廠牌	檢出 限量 (ppm)
143	Hexachlorobenzene	Dr.Ehrenstorfer	0.02	178	Molinate	CHEM SERVICE	0.05
144	Hexaconazole	CHEN Service	0.04	179	Monocrotophos	SIGMA-ALDRICH	0.04
145	Hexaflumuron	CHEM SERVICE	0.25	180	Myclobutanil	Dr.Ehrenstorfer	0.1
146	Hexazinone	Dr.Ehrenstorfer	0.14	181	Napropamide	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
147	Hexythiazox	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	182	Nuarimol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
148	Imibenconazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	183	Omethoate	Dr.Ehrenstorfer	0.1
149	Imidacloprid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	184	Oxadiazon	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
150	Indoxacarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	185	Oxadixyl	Dr.Ehrenstorfer	0.14
151	Iprobenfos	CHEN Service	0.06	186	Oxamyl	CHEM SERVICE	0.05
152	Iprodione	Dr.Ehrenstorfer	0.1	187	Oxycarboxine	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
153	Isazofos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	188	Oxyfluorfen	Dr.Ehrenstorfer	0.06
154	Isofenphos	CHEM SERVICE	0.05	189	Oxythlordane	CHEN Service	0.02
155	Isoprocab	CHEM SERVICE	0.05	190	Paclobutrazol	CHEM SERVICE	0.05
156	Isoprothiolane	CHEN Service	0.04	191	Parathion-ethyl	Dr.Ehrenstorfer	0.02
157	Isoxathion	Dr.Ehrenstorfer	0.1	192	Parathion-methyl	CHEN Service	0.02
158	Kresoxim-methyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	193	Penconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.04
159	Lufenuron	CHEM SERVICE	0.05	194	Pencycuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
160	Marathion	SIGMA-ALDRICH	0.02	195	Pendimethalin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
161	Mefenacet	CHEM SERVICE	0.05	196	Pentachloroaniline	Dr.Ehrenstorfer	0.02
162	Mephosfolan	CHEN Service	0.04	197	Permethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1
163	Mepronil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	198	Phenthoate	SIGMA-ALDRICH	0.04
164	Metaflumizon	Dr.Ehrenstorfer	0.10	199	Phorate	Dr.Ehrenstorfer	0.02
165	Metconazole	SIGMA-ALORICH	0.05	200	Phosalone	Dr.Ehrenstorfer	0.06
166	Methacrifos	Dr.Ehrenstorfer	0.04	201	Phosmet	Dr.Ehrenstorfer	0.04
167	Methamidophos	CHEN Service	0.04	202	Phosphamidon	Dr.Ehrenstorfer	0.1
168	Methidathion	CHEN Service	0.04	203	Pirimicarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
169	Methiocarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	204	Pirimiphos-ethyl	CHEN Service	0.02
170	Methomyl	CHEM SERVICE	0.05	205	Pirimiphos-methyl	SIGMA-ALDRICH	0.02
171	Methoxyfenozide	Dr.Ehrenstorfer	0.10	206	Pretilachlor	CHEN Service	0.1
172	Methyl pentachlorophenyl sulfide	Dr.Ehrenstorfer	0.02	207	Prochloraz	Dr.Ehrenstorfer	0.06
				208	Procymidone	Dr.Ehrenstorfer	0.1
				209	Profenophos	CHEN Service	0.04
173	Metolachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	210	Promecarb	SIGMA-ALORICH	0.05
174	Metolcarb	CHEM SERVICE	0.05	211	Propanil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
175	Metribuzin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	212	Propaphos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
176	Mevinphos	CHEN Service	0.04	213	Propargite	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
177	Mirex	Dr.Ehrenstorfer	0.02	214	Propiconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.06

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量(續)

項次	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)	項次	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
215	Propoxur	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	237	Tetraconazole	CHEM SERVICE	0.05
216	Prothiofos	CHEN Service	0.02	238	Tetradifon	Dr.Ehrenstorfer	0.04
217	Pyraclofos	CHEN Service	0.06	239	Tetramethrin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
218	Pyraclostrobin	SIGMA-ALORICH	0.05	240	Thiabendazole	SIGMA-ALORICH	0.05
219	Pyrazophos	Dr.Ehrenstorfer	0.1	241	Thiacloprid	Dr.Ehrenstorfer	0.10
220	Pyridaben	CHEN Service	0.1	242	Thiamethoxam	SIGMA-ALORICH	0.05
221	Pyridaphenthion	CHEN Service	0.20	243	Thiobencarb	SIGMA-ALORICH	0.05
222	Pyrifenoxy	SIGMA-ALDRICH	0.06	244	Thiodicarb	SIGMA-ALORICH	0.05
223	Pyriproxyfen	CHEM SERVICE	0.05	245	Tolfenpyrad	CHEM SERVICE	0.05
224	Pyroquilon	SIGMA-ALORICH	0.05	246	Triadimefon	Dr.Ehrenstorfer	0.02
225	Quinalphos	Dr.Ehrenstorfer	0.04	247	Triadimenol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
226	Quinoxifen	SIGMA-ALORICH	0.05	248	Triazophos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
227	Quintozene(PCNB)	SIGMA-ALDRICH	0.02	249	Trichlorfon	Dr.Ehrenstorfer	0.1
228	Quizalofop-ethyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	250	Tricyclazole	Dr.Ehrenstorfer	0.10
229	Salithion	Wako	0.04	251	Trifloxystrobin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
230	Spirodiclofen	Dr.Ehrenstorfer	0.10	252	Triflumizole	CHEM SERVICE	0.1
231	Tebuconazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	253	Trifluralin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
232	Tebufenozide	Dr.Ehrenstorfer	0.10	254	Triforine	Dr.Ehrenstorfer	0.10
233	Tebufenpyrad	Dr.Ehrenstorfer	0.10	255	Vamidothion	CHEN Service	0.1
234	Teflubenzuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	256	Vinclozolin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
235	Tepraloxymid	Dr.Ehrenstorfer	0.10	257	XMC	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
236	Terbufos	CHEN Service	0.02				

膜過濾後，即為檢液(II)，以LC/MS/MS分析。

2. 淨化

矽酸鎂固相萃取匣先以正己烷10 mL沖提活化，取檢液(I) 2 mL，通過矽酸鎂固相萃取匣，再以正己烷：丙酮(9：1，v/v)溶液20 mL沖提萃取匣，收集沖提液至試管中，以氮氣濃縮裝置吹乾後，以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液溶解並定容至2 mL，經濾膜過濾後即為檢液(III)，以GC/MS/MS分析。

(四)移動相之調製

1. 移動相溶液A

取甲醇50 mL與去離子水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。

2. 移動相溶液B

取甲醇450 mL與去離子水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。

(五)鑑別試驗

1. 液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)

精確量取檢液及標準溶液各10 µL，分別注入液相層析串聯質譜分析儀中，參照下列條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測

相對離子強度(註1)⁽¹²⁾鑑別之。

- (1)移動相溶液：A液與B液以下列條件進行梯度分析。

時間(min)	A(%)	B(%)
0.0 → 10.0	100 → 0	0 → 100
10.0 → 20.0	0 → 0	100 → 100
20.0 → 20.1	0 → 100	100 → 0
20.1 → 25.0	100 → 100	0 → 0

- (2)流速：0.25 mL/min

- (3)毛細管電壓

A. 電灑離子化正離子(ESI⁺)採用3.2 kV

B. 電灑離子化正離子(ESI⁺)採用0.6 kV

- (4)離子源溫度：100℃

- (5)溶媒揮散溫度：350℃

- (6)進樣錐氣體流速：50 L/h

- (7)溶媒揮散流速：700 L/h

- (8)偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)，條件如食品中殘留農藥檢驗方法－多重殘留分析法(四)⁽¹²⁾。

2. 氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)

精確量取檢液及標準溶液各1 µL，分別注入氣相層析串聯質譜分析儀中，參照下列條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度(註1)⁽¹²⁾鑑別之。

- (1)層析管溫度：初溫60℃，1 min，40℃/min至170℃，10℃/min至310℃，0.75 min，共18.5 min

- (2)移動相流速：氮氣，1 mL/min

- (3)注入器溫度：250℃

- (4)注入模式：不分流(splitless)

- (5)離子化模式：電子撞擊游離(EI)，70 eV

- (6)離子源溫度：250℃

- (7)偵測模式：多重反應偵測(multiple reaction monitoring, MRM)，條件如表二。未列於表二之農藥，條件如食品中殘留農藥檢驗方法－多重殘留分析法(四)⁽¹²⁾。

註1：相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得(≤100%)。容許範圍如下：

相對離子強度 (% of base peak)	容許範圍
> 50	± 20%
> 20-50	± 25%
> 10-20	± 30%
≤ 10	± 50%

(六)含量測定

1. 基質匹配檢量線法

- (1)各品目空白樣品，依二、(三)節方法調製空白檢液原液。

- (2)分別量取空白檢液原液200 µL，分別加入1 µg/mL標準溶液5-500 µL，並以甲醇定容至1000 µL。依二、(五)、1節條件進行分析，依定量離子波峰面積與對應之濃度，製作0.005-0.5 µg/mL (Fipronil為0.001-0.5 µg/mL) LC/MS/

表二、Chlorfenvinphos等6項農藥之氣相層析串聯質譜儀多重反應偵測模式參數

項次	分析物	定量離子對		定性離子對	
		前驅離子(<i>m/z</i>) > 產物離子(<i>m/z</i>)	碰撞能量(eV)	前驅離子(<i>m/z</i>) > 產物離子(<i>m/z</i>)	碰撞能量(eV)
1	Chlorfenvinphos	267 > 159	20	323 > 267	15
2	<i>o,p'</i> -DDD	235 > 165	20	237 > 165	20
3	<i>o,p'</i> -DDE	246 > 176	30	248 > 176	30
4	Folpet	260 > 130	15	262 > 130	15
5	Hexachlorobenzene	284 > 214	30	284 > 249	20
6	Oxythlordane	115 > 51	25	115 > 87	15

MS基質匹配檢量線。

(3)分別量取空白檢液原液500 μL ，分別加入1 $\mu\text{g/mL}$ 標準溶液5-500 μL ，並以正己烷：丙酮(1：1，v/v)溶液定容至1,000 μL 。依二、(五)、2節條件進行分析，依定量離子波峰面積與對應之濃度，製作0.005-0.5 $\mu\text{g/mL}$ 之GC/MS/MS基質匹配檢量線。

(4)依下式計算檢體之農藥殘留量

檢體之農藥殘留量($\mu\text{g/g}$) = $C \times F \times V / W$

C：由各農藥之基質匹配檢量線求得檢液中各農藥之濃度($\mu\text{g/mL}$)

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)

2. 檢體之農藥殘留量依檢體乾燥減重百分率換算成乾品之農藥含量。

乾品檢體之農藥殘留量($\mu\text{g/g}$) = $X / (1-P)$

X：檢體之農藥殘留量($\mu\text{g/g}$)

P：乾燥減重百分率(%)

(七)品質管制⁽¹³⁾

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

2. 空白樣品

以牡丹皮當作空白樣品，依二、(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。

3. 查核樣品

以標準曲線求得濃度，其濃度須在管制上下值內(表三)。

4. 空白添加回收

以牡丹皮當空白樣品，分別添加 carbendazim、fipronil、 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、cyhalothrin、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、ethion、quintozone、pentachloroaniline及methyl pentachlorophenyl sulphide標準品溶液(各標準品溶液濃度同查核樣品) 1 mL，依二、(三)節方法萃取。分析後以標準曲

表三、查核樣品分析後其濃度之管制及警告值

農藥	濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	管制上限	管制下限	警告上限	警告下限
Carbendazim	0.25	129.02	62.65	117.96	73.71
Fipronil	0.25	135.58	76.25	125.69	86.14
α -BHC	0.50	136.41	101.78	130.64	107.55
β -BHC	0.50	124.16	84.30	117.52	90.95
γ -BHC	0.50	125.74	81.74	118.41	89.07
δ -BHC	0.50	121.87	82.99	115.39	89.47
Cyhalothrin	0.50	129.88	82.50	121.98	90.39
<i>p,p'</i> -DDD	0.50	133.10	78.36	123.98	87.48
<i>p,p'</i> -DDE	0.50	127.15	84.30	120.01	91.44
<i>o,p'</i> -DDT	0.50	132.03	80.67	123.47	89.23
<i>p,p'</i> -DDT	0.50	134.51	72.09	124.11	82.49
Ethion	0.50	131.62	82.68	123.46	90.84
Quintozone	0.50	128.17	78.06	119.82	86.41
Pentachloroaniline	0.50	125.52	81.88	118.25	89.15
Methyl pentachlorophenyl sulphide	0.50	130.39	71.25	120.53	81.10

線求得濃度，其回收率百分比須在管制上下值內，管制值同查核樣品。

5. 重複分析

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(表四)。

6. 檢體添加回收

每品目20件檢體中，隨機選取檢體1件進行添加回收。各品目藥材分別添加carbendazim、fipronil、 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、cyhalothrin、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、ethion、quintozene、pentachloroaniline及methyl pentachlorophenyl sulphide農藥標準品溶液(各標準品溶液濃度同查核樣品)1 mL，依二、(三)節方法萃取。分析後以標準曲線求得濃度，其管制範圍為

表五、重複分析試驗相對標準偏差值(CV)之容許值

檢出量(ppm)	CV容許值(%)
≥ 1	± 10
$\geq 0.1-1$	± 20
< 0.1	± 50

60-140%。

7. 品管檢體

每品目20件檢體中，隨機選取1件檢體將其分成三份，並重新編號做為該品目之重複分析試驗。其檢驗結果之相對標準偏差值(CV)⁽¹⁴⁾應符合規範(表五)，若不符合本研究監管之規定，則該品目所有檢體應重新檢驗。

結果與討論

一、藥材品項評選與價購

本研究中藥材之選擇係依據臺灣中藥典、藥食同源及市場使用量等風險評估因子加權計分，取高分之藥材優先列入年度調查品目。102年度檢測石斛、牡丹皮、金銀花、枳實、細辛及番瀉葉等6種中藥材各20件，共120件檢體。上述檢體70%購自中藥廠，係因中藥廠中藥材之使用量大，且直接關係到中藥製劑品質，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

本研究檢測6種中藥材之乾燥減重結果，其平均百分率介於4.24-13.54%。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，故本研究之檢測之結果均換算成藥材乾品含量。因各檢體含少量或不含揮發性成分，故本研究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

本研究採用「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(四)⁽¹²⁾」執行農藥檢驗。為確保

表四、重複分析試驗相對差異百分比(RPD)之管制及警告值

農藥	管制 上限	警告 上限
	%	
Carbendazim	18.19	13.77
Fipronil	17.87	13.62
α -BHC	9.72	7.41
β -BHC	13.93	10.70
γ -BHC	16.86	12.80
δ -BHC	14.58	10.80
Cyhalothrin	11.57	9.00
<i>p,p'</i> -DDD	7.29	5.83
<i>p,p'</i> -DDE	5.74	4.44
<i>o,p'</i> -DDT	23.10	17.52
<i>p,p'</i> -DDT	12.74	9.94
Ethion	10.51	7.93
Quintozene	13.44	10.45
Pentachloroaniline	9.63	7.28
Methyl pentachlorophenyl sulphide	19.72	14.63

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署要求外，於檢驗期間執行一次能力(盲樣)試驗，並配合實驗室實地查核，以確保檢驗結果之準確度及符合品保要求。

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之分析。本研究選擇牡丹皮藥材建立空白添加回收及重複分析之管制值，實驗室預試驗時，先以固定之管制值進行管制，待滿15個檢驗數據後，即建立今年度空白添加回收及重複分析之警告值及管制值。檢驗結果，本研究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內。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64.4-133.2%。品管檢體為隨機取樣，本研究之6種藥材中，除牡丹皮、番瀉葉與石斛藥材外，其餘藥材品管檢體皆檢出農藥殘留，金銀花檢出bifenthrin 0.22 ppm、carbendazim 0.79 ppm、cyhalothrin 0.49 ppm、fenvalerate 0.17 ppm、imidacloprid 0.10 ppm及myclobutanil 0.15 ppm，其CV值範圍為2-11% (該等濃度之CV容許值為20%)；枳實檢出chlorpyrifos 0.12 ppm，CV值為19% (該濃度之CV容許值為20%)；細辛檢出carbendazim 0.07 ppm及procymidone 0.50 ppm，其CV值分別為2及6% (CV容許值分別為50及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，本研究於委託檢驗期間，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 α -BHC、 β -BHC、trans-chlordane、 α -endosulfan、 β -endosulfan、endosulfan sulfate、endrin及oxychlordane。測試結果與SRM標示量相比，其檢出量為標示量之86-98%，顯示執行單位之分析技術具良好

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研究品保品管要求。

四、中藥材中農藥殘留量檢測結果

本研究係執行中藥材之農藥殘留量背景值調查，故自行價購石斛等6種中藥材各20件，共計120件檢體，進行abamectin等257項農藥檢測。結果顯示，金銀花19件、枳實14件、細辛13件、石斛8件及番瀉葉1件檢出農藥殘留(表六)。

依據臺灣中藥典之規定，102年度所檢測之石斛等6種中藥材中，具農藥限量標準者有番瀉葉、細辛與牡丹皮⁽¹⁾。本次檢測結果，均符合規定(表七)。

統計分析本年度農藥殘留背景值調查結果，金銀花計19件檢出殘留農藥，其中檢出8項、4項及3項農藥者各1件，檢出7項及5項農藥者各4件，其餘8件均檢出6項農藥；以檢出之14項農藥來看，頻率最高者為carbendazim與cyhalothrin，acetamiprid次之。枳實計14件檢出殘留農藥，其中檢出3項及2項農藥者各1件，其餘12件均檢出1項農藥；以檢出之4項農藥來看，頻率最高者為chlorpyrifos。細辛計13件檢出殘留農藥，其中檢出4項農藥者1件，檢出2項農藥者8件，其餘4件均檢出1項農藥；以檢出8項農藥來看，頻率最高者為procymidone，pentachloroaniline次之。石斛計8件檢出殘留農藥，其中檢出16項、11項及5項農藥者各1件，檢出8項農藥者2件，其餘3件均檢出1項農藥；以檢出20項農藥來看，頻率最高者為carbendazim、chlorpyrifos、cypermethrin、tetradifon及EPN。番瀉葉僅1件檢出p,p'-DDE。

綜上，若以藥材中檢出農藥項目數來看，石斛檢出20項農藥最高，金銀花檢出14項農藥次之。以檢出率來看，金銀花檢出率95%最高，主要檢出carbendazim及

表六、各藥材檢出殘留農藥之項目、範圍及件數

中藥材	農藥項目	檢出範圍 (ppm)	檢出件數	檢出總件數/件數 (檢出率；%)
金銀花	Carbendazim	0.19-1.96	19	19/20 (95)
	Cyhalothrin	0.13-0.82	19	
	Acetamiprid	0.06-0.28	13	
	Chlorpyrifos	0.03-0.30	12	
	Fenvalerate	0.08-0.36	12	
	Imidacloprid	0.05-0.23	12	
	Fipronil	0.01-0.06	10	
	Myclobutanil	0.11-0.25	5	
	Bifenthrin	0.22 , 0.25	2	
	Hexaconazole	0.10 , 0.12	2	
	Tebuconazole	0.08 , 0.13	2	
	Cyfluthrin	0.31	1	
	Tetramethrin	0.05	1	
	Trifluralin	0.05	1	
枳實	Chlorpyrifos	0.05-0.24	14	14/20 (70)
	Carbendazim	0.10	1	
	Isoprothiolane	0.08	1	
	Propargite	0.08	1	
細辛	Procymidone	0.12-0.79	9	13/20 (65)
	Pentachloroaniline	0.02-0.13	6	
	Carbendazim	0.06 , 0.07	2	
	Chlorpyrifos	0.06 , 0.07	2	
	Propiconazole	0.16 , 0.20	2	
	Difenoconazole	0.16	1	
	<i>p,p'</i> -DDE	0.02	1	
	Iprodione	0.26	1	
石斛	Carbendazim	0.19-1.16	5	8/20 (40)
	Chlorpyrifos	0.09-1.22	5	
	Cypermethrin	1.43-13.11	5	
	Tetradifon	0.04-0.46	5	
	EPN	0.10-0.86	5	
	Imidacloprid	0.09-0.59	4	
	4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP)	0.05-0.19	3	
	Ethion	0.06-0.36	3	
	Hexythiazox	0.09-0.17	3	
	Chlorfluazuron	0.15-0.30	2	
	Pentachloroaniline	0.02 , 0.03	2	
	Carbaryl	0.13	1	
	Fenobucarb	0.06	1	
	Fenpyroximate	0.06	1	
	Fenvalerate	0.09	1	
	Methomyl	0.07	1	
	Pentachloroaniline	0.02	1	
	Phosalone	0.75	1	
	Profenophos	0.12	1	
	Pyridaben	0.21	1	
番瀉葉	<i>p,p'</i> -DDE	0.03	1	1/20 (5)

註：未列於表中之農藥表示未檢出

表七、具農藥殘留限量之番瀉葉、細辛及牡丹皮3種中藥材檢驗結果及件數統計

中藥材	總BHC			總DDT			總PCNB		
	限量標準 (ppm)	檢出範圍 (ppm)	檢出件數/超出限量標準件數	限量標準 (ppm)	檢出範圍 (ppm)	檢出件數/超出限量標準件數	限量標準 (ppm)	檢出範圍 (ppm)	檢出件數/超出限量標準件數
番瀉葉	0.9	-	0	0.2	0.03	1/0	1.0	—	0
細辛	0.2	-	0	0.2	0.02	1/0			
牡丹皮	0.2	-	0	0.2	-	0			

註：1. 總BHC為 α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC及 δ -BHC含量之和；總DDT為 o,p' -DDT、 p,p' -DDT、 p,p' -DDD及 p,p' -DDE含量之和；總PCNB為PCNB、pentachloroaniline及methyl pentachlorophenyl sulphide含量之和

2. “-”表示未檢出

cyhalothrin；其次為枳實，檢出率70%，主要檢出chlorpyrifos；細辛檢出率65%，主要檢出procymidone；石斛檢出率40%，主要檢出carbendazim、chlorpyrifos、cypermethrin、tetradifon及EPN；番瀉葉檢出率5%，檢出 p,p' -DDE，牡丹皮藥材則未檢出。整體而言，本年度監測之257項農藥中，檢出之36項殘留農藥，以chlorpyrifos檢出33次最高，依序為carbendazim 27次，cyhalothrin 19次，imidacloprid 16次，acetamiprid及fenvalerate各13次，fipronil 10次，其餘均在9次以下。

本研究120件檢體來自24家中藥廠及13家中藥房，依據中藥廠及中藥房提供之產地資料進行比對分析，本次研究所購之藥材，同種藥材來源有2-3個產地，結果顯示本研究採用之檢體，其產地與藥材之農藥殘留量並無直接相關。

結 論

本研究之石斛等6種中藥材各20件，共計120件檢體檢測257項農藥結果，金銀花19件、枳實14件、細辛13件、石斛8件、番瀉葉1件檢出農藥殘留，牡丹皮藥材未檢出農藥殘留。本研究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

- 行政院衛生署臺灣中藥典編修小組。2013。臺灣中藥典。第二版，行政院衛生署，台北。
- 賴齡、劉芳淑、徐雅慧、游佼玲、蕭碩宏等。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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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。
- 徐雅慧、陳儀驊、劉芳淑、劉宜祝、羅吉方、林哲輝。2010。中藥材中有機氯劑農藥殘留檢驗(VI)。食品藥物研究年報，1: 254-263。
- 徐雅慧、陳儀驊、劉宜祝、羅吉方。2011。中藥之農藥殘留檢驗(VII)。食品藥物研究年報，2: 323-334。
- 徐雅慧、陳儀驊、劉宜祝、羅吉方、施養

- 志。2012。中藥之農藥殘留檢驗(VIII)。食品藥物研究年報，3: 385-396。
10. 徐雅慧、陳儀驊、劉宜祝、施養志。2013。中藥之農藥殘留檢驗(IX)。食品藥物研究年報，4: 216-227。
11. 行政院衛生署臺灣中藥典編修小組。2013。乾燥減重測定法。臺灣中藥典。第二版。通則32頁，行政院衛生署，台北。
12. 衛生福利部。2013。食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(四)。102.09.06.部授食字第1021950329號公告。
13. 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。
14. Gunther, F. A. 1980. Interpreting pesticide residue data at the analytical level. Residue Rev. 76: 155-171.

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

YA-HUI HSU, YI-HUA CHEN, MEI-CHIN LIN, YI-CHU LIU,
HWEI-FANG CHENG AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Divison of Research and Analysis, FDA

ABSTRACT

The evaluation of pesticide residues in raw materials of traditional Chinese medicines (TCM) is imperative for the quality control of TCM. We have conducted a serial of investigations to study the contents of pesticides in 6 raw materials of TCM, including Dendrobii Caulis, Moutan Radicis Cortex, Lonicerae Flos, Aurantii Immaturus Fructus, Asari Herba and Sennae Folium were investigated. Twenty samples per raw material of TCM, totally 120 samples, were tested. A total of 257 pesticide residues were analyzed by LC/MS/MS and GC/MS/MS. The result showed that 19 samples of Lonicerae Flos, 14 samples of Aurantii Immaturus Fructus, 13 samples of Asari Herba, 8 samples of Dendrobii Caulis and 1 sample of Sennae Folium contained pesticide residues. The results had been served as the reference to set the regulation by the authority in Taiwan.

Key words: traditional Chinese medicines, pesticide residues