

中藥之農藥殘留檢驗(VIII)

徐雅慧 陳儀驊 劉宜祝 羅吉方 施養志

食品藥物管理局研究檢驗組

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/電子捕捉偵測器法(GC/ECD)、氣相層析儀/脈衝式火焰光度偵測器法(GC/PFPD)、氣相層析質譜儀(GC/MS)與高效能液相層析串聯質譜儀(HPLC/MS/MS)進行丁香、小茴香、百合、肉豆蔻、枇杷葉、桂皮、桂枝、草豆蔻、紫蘇葉、黃連及薑黃等11種中藥材之acephate等215種農藥殘留量調查。結果顯示，11種中藥材，每品目各20件，共220件檢體中，紫蘇葉12件、枇杷葉8件、百合4件、桂皮2件、小茴香與草豆蔻各1件檢體檢出農藥殘留；丁香、肉豆蔻、桂枝、黃連及薑黃等5種藥材均未檢出農藥殘留。本計畫結果提供制定管制標準之參考依據。

關鍵詞：中藥材、農藥殘留

前 言

我國中藥之使用由來已久，近年來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，尤以農藥、重金屬及微生物之污染、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⁾。

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

本局於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⁽¹¹⁻¹⁶⁾，然除有機氯劑農藥

殘留外，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如acephate等共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年已完成山藥等12

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	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)	農藥名稱	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)
acephate	Dr. Ehrenstorfer	200	chinomethionat	Dr. Ehrenstorfer	60
acetamiprid	Dr. Ehrenstorfer	50	chlorfenapyr	Dr. Ehrenstorfer	25
alachlor	Dr. Ehrenstorfer	50	chlorfluazuron	Sigma-Aldrich	20
aldicarb	Dr. Ehrenstorfer	50	cis-chlordane	Dr. Ehrenstorfer	20
aldicarb sulfone	Dr. Ehrenstorfer	50	trans-chlordane	Dr. Ehrenstorfer	20
aldicarb sulfoxide	Dr. Ehrenstorfer	50	chloropropylate	Dr. Ehrenstorfer	300
aldrin	Dr. Ehrenstorfer	20	chlorothalonil	Dr. Ehrenstorfer	20
allethrin	Dr. Ehrenstorfer	50	chlorpyrifos	Dr. Ehrenstorfer	60
alpha-cypermethrin	Dr. Ehrenstorfer	70	chlorpyrifos-methyl	Sigma-Aldrich	60
azinphos-methyl	Sigma-Aldrich	100	chlozolate	Dr. Ehrenstorfer	25
azoxystrobin	Dr. Ehrenstorfer	50	clothianidin	Dr. Ehrenstorfer	50
α -BHC	Dr. Ehrenstorfer	20	cyanofenphos	Dr. Ehrenstorfer	100
β -BHC	Dr. Ehrenstorfer	20	cyazofamid	Dr. Ehrenstorfer	50
δ -BHC	Dr. Ehrenstorfer	20	cyfluthrin	Dr. Ehrenstorfer	80
bendiocarb	Dr. Ehrenstorfer	50	cyhalothrin	Dr. Ehrenstorfer	50
benfluralin	Sigma-Aldrich	60	cypermethrin	Sigma-Aldrich	200
benfuracarb	Dr. Ehrenstorfer	50	cyproconazole	Dr. Ehrenstorfer	50
bentazone	Dr. Ehrenstorfer	50	2,4-D	Dr. Ehrenstorfer	50
bifenox	Sigma-Aldrich	70	<i>o,p'</i> -DDD	Dr. Ehrenstorfer	50
bifenthrin	Dr. Ehrenstorfer	80	<i>p,p'</i> -DDD	Dr. Ehrenstorfer	60
bitertanol	Sigma-Aldrich	5	<i>o,p'</i> -DDE	Dr. Ehrenstorfer	40
bromophos-ethyl	Dr. Ehrenstorfer	60	<i>p,p'</i> -DDE	Dr. Ehrenstorfer	20
bromophos-methyl	Dr. Ehrenstorfer	100	<i>o,p'</i> -DDT	Dr. Ehrenstorfer	50
bromopropylate	Sigma-Aldrich	70	<i>p,p'</i> -DDT	Dr. Ehrenstorfer	20
bupirimate	Dr. Ehrenstorfer	200	deltamethrin	Dr. Ehrenstorfer	80
butachlor	Dr. Ehrenstorfer	50	demeton-s-methyl	Dr. Ehrenstorfer	60
butocarboxim	Dr. Ehrenstorfer	50	diazinon	Sigma-Aldrich	60
butralin	Sigma-Aldrich	200	dichlofluanid	Dr. Ehrenstorfer	50
captafol	Dr. Ehrenstorfer	25	dichlorvos	Sigma-Aldrich	60
captan	Dr. Ehrenstorfer	80	dicloran	Dr. Ehrenstorfer	60
carbaryl	Dr. Ehrenstorfer	50	dicofol	Dr. Ehrenstorfer	100
carbendazim	Dr. Ehrenstorfer	50	dicrotophos	Dr. Ehrenstorfer	50
carbofuran	Dr. Ehrenstorfer	50	dieldrin	Dr. Ehrenstorfer	20
3-keto carbofuran	Dr. Ehrenstorfer	50	difenoconazole	Dr. Ehrenstorfer	420
3-OH carbofuran	Dr. Ehrenstorfer	50	diflubenzuron	Sigma-Aldrich	50
carbophenothion	Dr. Ehrenstorfer	100	dimethoate	Dr. Ehrenstorfer	60
carbosulfan	Dr. Ehrenstorfer	50	dimethomorph	Dr. Ehrenstorfer	50

表二、檢測農藥種類及方法偵測極限(續)

農藥名稱	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)	農藥名稱	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)
diniconazole	Dr. Ehrenstorfer	80	haloxyfop-methyl	Dr. Ehrenstorfer	50
dinitramine	Sigma-Aldrich	50	heptachlor	Dr. Ehrenstorfer	20
diphenamid	Dr. Ehrenstorfer	50	heptachlor epoxide isomer A	Sigma-Aldrich	20
disulfoton	Dr. Ehrenstorfer	60	heptachlor epoxide isomer B	Sigma-Aldrich	20
ditalimfos	Sigma-Aldrich	60	heptenophos	Dr. Ehrenstorfer	50
edifenphos	Dr. Ehrenstorfer	50	hexachlorobenzene	Dr. Ehrenstorfer	20
α -endosulfan	Dr. Ehrenstorfer	20	hexaconazole	Dr. Ehrenstorfer	70
β -endosulfan	Dr. Ehrenstorfer	20	hexaflumuron	Dr. Ehrenstorfer	50
endosulfan sulfate	Sigma-Aldrich	50	hexythiazox	Dr. Ehrenstorfer	50
endrin	Sigma-Aldrich	20	imibenconazole	Dr. Ehrenstorfer	50
EPN	Dr. Ehrenstorfer	80	imidacloprid	Dr. Ehrenstorfer	50
esfenvalerate	Dr. Ehrenstorfer	100	indoxacarb	Dr. Ehrenstorfer	50
ethion	Sigma-Aldrich	60	iprobefos	Sigma-Aldrich	60
ethoprophos	Dr. Ehrenstorfer	60	iprodione	Dr. Ehrenstorfer	100
etrimfos	Sigma-Aldrich	50	isazofos	Dr. Ehrenstorfer	50
fenamiphos	Sigma-Aldrich	60	isofenphos	Dr. Ehrenstorfer	50
fenarimol	Dr. Ehrenstorfer	70	isoprocarb	Dr. Ehrenstorfer	50
fenazaquin	Dr. Ehrenstorfer	50	isoprothiolane	Dr. Ehrenstorfer	100
fenitrothion	Dr. Ehrenstorfer	60	isoxathion	Wako	100
fenobucarb	Dr. Ehrenstorfer	50	kresoxim-methyl	Dr. Ehrenstorfer	50
fenpropathrin	Dr. Ehrenstorfer	80	lindane	Dr. Ehrenstorfer	20
fenpyroximate	Dr. Ehrenstorfer	50	lufenuron	Dr. Ehrenstorfer	50
fensulfathion	Sigma-Aldrich	100	malathion	Dr. Ehrenstorfer	80
fenthion	Dr. Ehrenstorfer	100	mefenacet	Dr. Ehrenstorfer	50
fenvalerate	Sigma-Aldrich	200	mephosfolan	Sigma-Aldrich	100
fipronil	Dr. Ehrenstorfer	10	mepronil	Dr. Ehrenstorfer	50
flazasulfuron	Dr. Ehrenstorfer	50	methacrifos	Dr. Ehrenstorfer	60
flucythrinate	Dr. Ehrenstorfer	150	methamidophos	Dr. Ehrenstorfer	60
flufenoxuron	Dr. Ehrenstorfer	50	methidathion	Dr. Ehrenstorfer	60
flusilazole	Dr. Ehrenstorfer	50	methiocarb	Dr. Ehrenstorfer	50
flutolanil	Dr. Ehrenstorfer	50	methomyl	Dr. Ehrenstorfer	50
flutriafol	Dr. Ehrenstorfer	50	metolachlor	Dr. Ehrenstorfer	50
fluvalinate	Dr. Ehrenstorfer	80	metolcarb	Dr. Ehrenstorfer	50
folpet	Dr. Ehrenstorfer	360	metribuzin	Dr. Ehrenstorfer	50
fonofos	Dr. Ehrenstorfer	60	mevinphos	Dr. Ehrenstorfer	60
formothion	Dr. Ehrenstorfer	200	mirex	Dr. Ehrenstorfer	80
halfenprox	Dr. Ehrenstorfer	50	molinate	Dr. Ehrenstorfer	50

表二、檢測農藥種類及方法偵測極限(續)

農藥名稱	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)	農藥名稱	廠牌	方法偵測 極限 (ppb)
monocrotophos	Dr. Ehrenstorfer	60	propiconazole	Dr. Ehrenstorfer	50
myclobutanil	Dr. Ehrenstorfer	150	propoxur	Dr. Ehrenstorfer	50
napropamide	Dr. Ehrenstorfer	50	prothiofos	Dr. Ehrenstorfer	60
nuarimol	Dr. Ehrenstorfer	50	pyraclofos	Dr. Ehrenstorfer	100
omethoate	Dr. Ehrenstorfer	200	pyrazophos	Sigma-Aldrich	100
oxadiazon	Dr. Ehrenstorfer	50	pyridaben	Sigma-Aldrich	360
oxamyl	Dr. Ehrenstorfer	50	pyridaphenthion	Dr. Ehrenstorfer	100
oxycarboxine	Dr. Ehrenstorfer	50	pyrifenoxy	Sigma-Aldrich	80
oxythlordane	Dr. Ehrenstorfer	20	pyriproxyfen	Dr. Ehrenstorfer	50
paclobutrazol	Dr. Ehrenstorfer	50	pyroquilon	Sigma-Aldrich	50
parathion-ethyl	Dr. Ehrenstorfer	60	quinalphos	Dr. Ehrenstorfer	60
parathion- methyl	Dr. Ehrenstorfer	60	quintozone (PCNB)	Dr. Ehrenstorfer	20
penconazole	Dr. Ehrenstorfer	60	quizalofop-ethyl	Dr. Ehrenstorfer	50
pencycuron	Dr. Ehrenstorfer	50	salithion	Wako	60
pendimethalin	Sigma-Aldrich	50	tebuconazole	Dr. Ehrenstorfer	50
pentachloroaniline	Dr. Ehrenstorfer	20	teflubenzuron	Dr. Ehrenstorfer	50
methyl pentachlorophenyl sulphide	Dr. Ehrenstorfer	20	terbufos	Dr. Ehrenstorfer	60
permethrin	Sigma-Aldrich	500	tetraconazole	Dr. Ehrenstorfer	50
phenthoate	Dr. Ehrenstorfer	60	tetradifon	Dr. Ehrenstorfer	50
phorate	Sigma-Aldrich	60	tetramethrin	Dr. Ehrenstorfer	50
phosalone	Dr. Ehrenstorfer	100	thiabendazole	Dr. Ehrenstorfer	50
phosmet	Dr. Ehrenstorfer	100	thiamethoxam	Sigma-Aldrich	50
phosphamidon	Dr. Ehrenstorfer	100	thiobencarb	Dr. Ehrenstorfer	50
pirimicarb	Dr. Ehrenstorfer	50	thiodicarb	Dr. Ehrenstorfer	50
pirimiphos-ethyl	Dr. Ehrenstorfer	60	triadimefon	Dr. Ehrenstorfer	70
pirimiphos-methyl	Dr. Ehrenstorfer	60	triadimenol	Sigma-Aldrich	50
pretilachlor	Sigma-Aldrich	300	triazophos	Dr. Ehrenstorfer	100
prochloraz	Dr. Ehrenstorfer	200	trichlorfon	Dr. Ehrenstorfer	100
procymidone	Dr. Ehrenstorfer	360	trifloxystrobin	Dr. Ehrenstorfer	50
profenophos	Dr. Ehrenstorfer	100	triflumizole	Dr. Ehrenstorfer	50
promecarb	Dr. Ehrenstorfer	50	trifluralin	Sigma-Aldrich	60
propanil	Dr. Ehrenstorfer	50	vamidothion	Dr. Ehrenstorfer	400
propaphos	Dr. Ehrenstorfer	50	vinclozolin	Dr. Ehrenstorfer	40
			XMC	Wako	50

種中藥材檢驗⁽¹⁷⁾，100年度選擇丁香、小茴香、百合、肉豆蔻、枇杷葉、桂皮、桂枝、草豆蔻、紫蘇葉、黃連及薑黃等11品目，共220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(HPLC/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。本計畫除可獲得此11種中藥材農藥殘留量情況外，檢驗結果亦可供制定限量標準參考。

材料與方法

一、材料

(一)檢體

100年1至6月間自GMP中藥廠及中藥房價購丁香(*Caryophylli Flos*)、小茴香(*Foeniculi Fructus*)、百合(*Lilii Bulbus*)、肉豆蔻(*Myristicae Semen*)、枇杷葉(*Eriobotryae Folium*)、桂皮(*Cinnamomi Cortex*)、桂枝(*Cinnamomi Ramulus*)、草豆蔻(*Alpiniae Katsumadai Semen*)、紫蘇葉(*Perillae Folium*)、黃連(*Coptidis Rhizoma*)及薑黃(*Curcumae Longae Rhizoma*) 11種中藥材各20件檢體，共計220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(表二)。

(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及0.45 μm ，Nylon材質)、圓底瓶(300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⁽¹⁸⁾

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

取各農藥標準品約50 mg，精確稱定，置於50 mL容量瓶中，依GC/ECD、GC/PFPD及HPLC/MS/MS可偵測之農藥項目分三大類，分別以正己烷、丙酮及甲醇稀釋至適當濃度後，供作標準溶液。

(三)檢液之調製與測定

1. 萃取⁽¹⁹⁾

精確稱取已磨粉之檢體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℃減壓濃縮至無溶劑，殘留物以正己烷10 mL溶解，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即為檢液(II)，以HPLC/MS/MS偵測，檢測前須先經0.22 µm濾膜過濾。

2. 淨化

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 × 30 m

(2)偵測器：ECD-Ni63

(3)分析溫度

a. 注射器：250℃

b. 偵測器介面溫度：300℃

c. 層析管溫度：起始溫度180℃，持續6 min後，以10℃/min升溫速率至280℃，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 × 30 m

(2)偵測器：PFPD

(3)分析溫度

a. 注射器：250℃

b. 偵測器介面溫度：300℃

c. 層析管溫度：起始溫度170℃，持續1 min後，以10℃/min升溫速率至

230℃，持續1 min後，再以10℃/min升溫速率至260℃，持續9 min後，最後以10℃/min升溫速率至270℃

(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 × 30 m

(2)分析溫度

a. 注射器：250℃

b. 偵測器介面溫度：300℃

c. 層析管溫度：起始溫度70℃，持續2 min後，以25℃/min升溫速率至130℃，再以2℃/min升溫速率至140℃，最後以25℃/min升溫速率至300℃，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(HPLC/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. 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 μ L

(4)毛細管電壓(Capillary voltage)：3.0 kV

(5)離子源溫度(Ion source temperature)：
12 $^{\circ}$ C

(6)溶媒揮散溫度(Desolvation temperature)：
450 $^{\circ}$ 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HPLC/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⁽²⁰⁾鑑別之。

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

2. 定量

(1)當待測物定性確認後，以GC/ECD、GC/PFPD及HPLC/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

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

C：由標準曲線求得之濃度($\mu\text{g/mL}$)

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)

(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⁽²¹⁾

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、空白添加回收重覆分析、檢體添加回收及品管檢體等。

2. 空白樣品

以百合當作空白樣品，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

已知濃度之查核樣品分析後以標準曲線求得濃度，其濃度須在管制上下值內，詳如下表。

農藥	查核 樣品 濃度	管制 上限	管制 下限	警告 上限	警告 下限
單位：μg/ mL					
Aldrin	0.020	0.024	0.016	0.023	0.018
α-BHC	0.020	0.026	0.016	0.024	0.017
γ-BHC	0.020	0.023	0.016	0.022	0.017
cis-Chlordane	0.020	0.024	0.016	0.023	0.017
p,p'-DDE	0.020	0.024	0.017	0.023	0.018
o,p'-DDD	0.050	0.060	0.040	0.057	0.044
p,p'-DDD	0.060	0.073	0.047	0.069	0.051
Heptachlor	0.020	0.023	0.015	0.022	0.017
Heptachlor epoxide	0.020	0.023	0.017	0.022	0.018
Pentachloroaniline	0.020	0.025	0.015	0.024	0.017
Quintozene	0.020	0.026	0.016	0.024	0.018

4. 空白添加回收

以百合當空白樣品，分別添加 α -BHC、 β -BHC、carbendazim、carbofuran、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、ethion、hexachlorobenzene、parathion-ethyl、pentachloroaniline、methyl pentachlorophenyl sulphide及quintozone (PCNB)標準溶液(各標準溶液濃度見下表) 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 ($\mu\text{g/mL}$)	管制 上限	管制 下限	警告 上限	警告 下限
		單位：%			
α -BHC	0.1	126.81	80.65	119.12	88.35
β -BHC	0.2	123.83	83.37	117.08	90.11
Carbendazim	1.0	125.92	62.62	115.37	73.17
Carbofuran	1.0	129.54	69.34	119.50	79.37
p,p' -DDE	0.1	127.54	71.90	118.27	81.17
o,p' -DDT	0.1	117.87	71.98	110.22	79.62
Ethion	0.6	121.47	88.77	116.02	94.22
Hexachlorobenzene	0.1	119.95	87.76	114.58	93.12
Parathion-ethyl	0.6	118.01	83.28	112.22	89.07
Pentachloroaniline	0.1	123.62	96.50	119.10	101.02
Methyl Pentachlorophenyl sulphide	0.1	128.97	84.76	121.60	92.13
Quintozone (PCNB)	0.1	128.36	83.40	120.86	90.89

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。

農藥	管制 上限	警告 上限
	單位：%	
α -BHC	12.88	10.16
β -BHC	13.94	10.63
Carbendazim	21.71	16.85
Carbofuran	19.05	15.38
p,p' -DDE	9.73	7.71
o,p' -DDT	13.32	10.53
Ethion	9.55	7.38
Hexachlorobenzene	14.31	12.88
Parathion-ethyl	10.94	8.39
Pentachloroaniline	12.92	9.93
Methyl Pentachlorophenyl sulphide	12.17	9.73
Quintozone (PCNB)	10.57	8.20

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 p,p' -DDE、hexachlorobenzene、pentachloroaniline、quintozone (1.0 $\mu\text{g/mL}$)及parathion-ethyl (6.0 $\mu\text{g/mL}$)農藥標準溶液1 mL，依二、(三)節方法萃取。

7. 品管檢體

每品目之20件檢體中，本局取其中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)⁽²²⁾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(%)
10	± 10
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。100年度檢測丁香、小茴香、百合、肉豆蔻、枇杷葉、桂皮、桂枝、草豆蔻、紫蘇葉、黃連及薑黃等11種中藥材各20件，共220件檢體。上述檢體81%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11種中藥材之乾燥減重結果，每種中藥材之平均百分率介於3.0-17.0%。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CNS13570-1食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(I)⁽²²⁾，稍加修飾後執行檢驗。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之分析。本計畫選擇百合藥材進行空白添加回收及重複分析試驗，先以實驗室之預實驗結果(基質為薏苡仁)為初始管制界限，待以百合為基質執行滿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或警告值間。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61.7-138.9%。品管檢體為隨機取樣，本計畫之11種藥材中，僅枇杷葉、紫蘇葉及百合藥材之品管檢體檢出農藥殘留。枇杷葉檢出acetamiprid 0.27 ppm、chlorpyrifos 0.36 ppm、cyhalothrin 0.09 ppm、cypermethrin 0.44 ppm、imidacloprid 0.24 ppm、myclobutanil 0.25 ppm、propiconazole 0.24 ppm及tebuconazole 0.41 ppm，其CV值範圍為6-16% (該濃度之CV容許值為20%)；紫蘇葉檢出chlorpyrifos 0.22 ppm、isoprocarb 0.07 ppm及triazophos 0.13 ppm，其CV值分別為3、8、3% (該等濃度之CV容許值為20%)；百合檢出carbendazim 0.05 ppm，CV值為7% (該濃度之CV容許值為50%)。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 α -BHC、 β -BHC、trans-chlordane、endosulfan-I、endosulfan-II、endosulfan sulfate、endrin、oxychlordane。測試結果與SRM標示量相比，其檢出量為標示量之96-102%，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

本計畫之丁香等11種中藥材各20件，共計220件檢體，進行acephate等215種農藥檢測。結果顯示，紫蘇葉12件、枇杷葉8件、百合4件、桂皮2件、小茴香與草豆蔻各1件(表三)共28件檢出農藥殘留，檢出率約13%。

檢出農藥殘留之28件檢體中，紫蘇葉占12件，其中檢出6、5、4、3及2種農藥者各1件，檢出1種農藥者7件；紫蘇葉計檢出7種農藥，檢出率最高者為Isoprocarb，其次依序為chlorpyrifos、triazopho、cyhalothrin、cypermethrin、fenobucarb及imidacloprid。枇杷葉8件檢出農藥殘留，其中檢出11種農藥者2件，檢出9、8及6種農藥者各1件，檢出1種農藥者3件；枇杷葉計檢出12種農藥，檢出率最高者為chlorpyrifos，其次依序為acetamiprid、carbendazim、cyhalothrin、imidacloprid、cypermethrin、myclobutanil、propiconazole、tebuconazole、chlorothalonil、flusilazole及hexaconazole。百合4件檢出農藥殘留，其中3件檢出carbendazim，1件檢出chlorpyrifos。桂皮2件均檢出chlorpyrifos，小茴香1件檢出carbendazim及草豆蔻1件檢出carbaryl。

綜上，若以藥材中檢出農藥項目來看，枇杷葉檢出12種農藥最高，紫蘇葉檢出7種農藥次之。以檢出率來看，紫蘇葉檢出率60%最高，

表三、紫蘇葉、枇杷葉、百合、桂皮、小茴香及草豆蔻6種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/總件數 (檢出率%)
紫蘇葉	isoprocarb	0.08-7.01	8	12/20 (60)
	chlorpyrifos	0.14-12.96	6	
	triazophos	0.14-0.84	4	
	cyhalothrin	0.09-0.20	3	
	cypermethrin	0.24-5.28	3	
	fenobucarb	0.27-0.64	2	
	imidacloprid	0.32	1	
枇杷葉	chlorpyrifos	0.05-1.22	8	8/20 (40)
	acetamiprid	0.28-0.90	5	
	carbendazim	2.27-4.66	5	
	cyhalothrin	0.07-0.28	5	
	imidacloprid	0.24-0.63	5	
	cypermethrin	0.14-0.65	4	
	myclobutanil	0.26-1.17	4	
	propiconazole	0.19-0.84	3	
	tebuconazole	0.33-1.01	3	
	chlorothalonil	0.04-0.07	2	
	flusilazole	0.06-0.31	2	
	hexaconazole	0.06-0.19	2	
百合	carbendazim	0.05-0.10	3	4/20 (20)
	chlorpyrifos	0.07	1	
桂皮	chlorpyrifos	0.20-0.23	2	2/20 (10)
小茴香	carbendazim	0.09	1	1/20 (5)
草豆蔻	carbaryl	0.08	1	1/20 (5)

註：未列於表中之農藥表示未檢出

主要檢出isoprocarb，其次為枇杷葉，檢出率40%，主要檢出chlorpyrifos；百合檢出率20%，主要檢出carbendazim；桂皮檢出率10%，主要檢出chlorpyrifos；小茴香與草豆蔻檢出率皆為5%，分別檢出carbendazim及carbaryl，其餘中藥材則均未檢出。整體而言，215種農藥中，檢出16種農藥殘留，以chlorpyrifos檢出率最高，其次為carbendazim、cyhalothrin、isoprocarb、cypermethrin及imidacloprid。

本計畫中丁香、小茴香、百合、枇杷葉、桂

皮、桂枝、紫蘇葉、黃連及薑黃9種中藥材，曾於93-99年間執行有機氯劑農藥殘留檢驗，其中紫蘇葉曾檢出DDT類及PCNB，小茴香曾檢出BHC類，枇杷葉曾檢出DDT類，然本次調查則均未檢出上述農藥。

依我國農藥殘留限量標準^(9,10)，100年度檢測丁香等11種中藥材中，具限量標準者有紫蘇葉、枇杷葉、桂皮與桂枝(表一)。依現行標準，此4種中藥材計80件檢體，均符合規範，惟仍有紫蘇葉12件、枇杷葉8件及桂皮2件檢出限量農藥外之農藥品項。其餘7種中藥材尚未訂定農藥限量標準，其中百合4件、小茴香與草豆蔻各1件檢出農藥殘留。

本計畫220件檢體來自22家中藥廠及9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

本計畫之丁香等11種中藥材各20件，共計220件檢體檢測215種農藥結果，紫蘇葉12件、枇杷葉8件、百合4件、桂皮2件、小茴香與草豆蔻各1件檢出農藥殘留，丁香、肉豆蔻、桂枝、黃連及薑黃則均未檢出農藥殘留。本計畫結果提供制定管制標準參考。

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: 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: 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: 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: 79-82.
5. Han, G., Chen, T. and Dai, J. *et al.* 1996. Quantitative analysis of organochlorine pesticide residues in Chinese drugs. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi* 21: 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: 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. 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)。食品藥物管理局調查研究年報，1: 254-263。
17. 徐雅慧、陳儀驊、劉宜祝、羅吉方。2011。中藥之農藥殘留檢驗(VII)。食品藥物管理局調查研究年報，2: 323-334。
18. 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。
19. 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)。
20. EURL. 2010. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed (Document NO. SANCO/10684/2009).
21. 行政院衛生署食品藥物管理局。2012。實驗室品質管理規範-測試結果之品質管制(101.05.15修訂)。
22. 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 (VIII)

YA-HUI HSU, YI-HUA CHEN, YI-CHU LIU, CHI-FANG LO 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 essential for the quality control of TCM. In this study, the contents of pesticides in 11 raw materials of TCM, including Caryophylli Flos, Foeniculi Fructus, Lilii Bulbus, Myristicae Semen, Eriobotryae Folium, Cinnamomi Cortex, Cinnamomi Ramulus, Alpiniae Katsumadai Semen, Perillae Folium, Coptidis Rhizoma and Curcumae Longae Rhizoma, were investigated. Twenty samples per raw material of TCM, totally 220 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 12 samples of Perillae Folium, 8 samples of Eriobotryae Folium, 4 samples of Lilii Bulbus, 2 samples of Cinnamomi Cortex, 1 sample of Foeniculi Fructus, 1 sample of Alpiniae Katsumadai Semen contained pesticide residues. The results shall be provided as the reference for the regulatory authority.

Key words: traditional Chinese medicines, pesticide residues