

## 中藥之農藥殘留檢驗(IX)

徐雅慧 陳儀驊 劉宜祝 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，本計畫以氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)與液相層析串聯質譜儀(LC/MS/MS)進行山茱萸、川牛膝、北沙參、紅花、荊芥、連翹、綿茵陳、遠志及廣藿香等9種中藥材之abamectin等229種農藥殘留量調查。結果顯示，9種中藥材，每品目各20件，共180件檢體中，山茱萸17件、綿茵陳11件、紅花與廣藿香各6件、荊芥4件、遠志3件、北沙參1件檢體檢出農藥殘留；川牛膝與連翹等2種藥材均未檢出農藥殘留。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。

**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。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TFDA陸續進行有關其農藥殘留的評估及調查。

我國已訂定人參等17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<sup>(1)</sup>，為保障國民用藥安全，持續進行中藥材中農藥殘留調查。TFDA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<sup>(2-9)</sup>，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215種。99年

與100年完成山藥等23種中藥材檢驗，101年度增加農藥檢驗項目至229種農藥，價購山茱萸、川牛膝、北沙參、紅花、荊芥、連翹、綿茵陳、遠志與廣藿香等9品目，共180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串聯質譜儀(GC/MS/MS)及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。本計畫除得知此9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

101年1至4月間於臺灣各地區GMP中藥廠及中藥店價購山茱萸(Corni Fructus)、川牛膝(Cyathulae Radix)、北沙參(Glehniae Radix)、紅花(Carthami flos)、荊芥(Schizonepetae Herba)、連翹(Forsythiae Fructus)、綿茵陳(Artemisiae Scopariae Herba)、遠志(Polygalae

## 中藥之農藥殘留檢驗(IX)

Radix)、廣藿香(Pogostemonis Herba)等9種中藥材各20件檢體，共計180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229種農藥對照標準品(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)裝置與器具

1. 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  $\mu\text{m}$ 及0.45  $\mu\text{m}$ ，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)
2. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)
3. 氮氣濃縮裝置(Nitrogen evaporator)
4. 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, US)
  - (1)離子源：電灑離子化(electrospray ionization, ESI)
  - (2)層析管：Atlantis T3<sup>®</sup>，內膜厚度3  $\mu\text{m}$ ，內徑2.1 mm  $\times$  10 cm
2. 氣相層析串聯質譜儀(GC/MS/MS)(Varian 300-MS, Agilent, US)
  - (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  $\mu\text{m}$ ，內徑0.25 mm  $\times$  30 m

## 二、方法

(一)乾燥減重<sup>(10)</sup>

先將稱量瓶於烘箱內以105 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥5小時，於乾燥器內放冷，稱量。繼續以105 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 避光貯存。各取適量標準原液混合後，以丙酮稀釋至10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，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)溶解並定容至25 mL，作為標準原液，於-18 $^{\circ}\text{C}$ 避光貯存。各取適量標準原液混合後，以正己烷：丙酮(1：1)稀釋至10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，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)稀釋至1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 以下水浴減壓濃縮至乾。殘留物以正己烷：丙酮(1：1)溶解並定容至5 mL，供作檢液(I)。取檢液(I) 1 mL以氮氣吹乾後，以甲醇溶解並定容至5 mL，經濾膜過濾後，即為檢液(II)，以LC/MS/MS分析。

## 2. 淨化

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量

農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
Abamectin	SIGMA-ALORICH	0.05	3-OH carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Acepate	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Chinomethionat	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Acetamiprid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	cis-Chlordane	CHEN Service	0.02
Alachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	trans-Chlordane	CHEN Service	0.02
Aldicarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Chlorfenapyr	CHEN Service	0.1
Aldicarb sulfone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Chlorfenvinphos	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Aldicarb sulfoxide	CHEM SERVICE	0.05	Chlorfluazuron	Dr.Ehrenstorfer	0.06
Aldrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Chloropropylate	SIGMA-ALDRICH	0.1
Allethrin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Chlorothalonil	CHEN Service	0.02
Azinphos-methyl	CHEN Service	0.1	Chlorpyriphos	CHEN Service	0.02
Azoxystrobin	CHEM SERVICE	0.05	Chlorpyriphos-methyl	CHEN Service	0.06
$\alpha$ -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Chlozolate	Dr.Ehrenstorfer	0.05
$\beta$ -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Clomazone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Lindane ( $\gamma$ -BHC)	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Clothianidin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
$\delta$ -BHC	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Cyanophenphos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
Bendiocarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Cyazofamid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Benfluralin	CHEN Service	0.02	Cyclosulfamuron	SIGMA-ALORICH	0.05
Benfuracarb	CHEM SERVICE	0.05	Cyfluthrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Bensulfuron-methyl	CHEM SERVICE	0.05	Cyhalothrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Bentazone	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Cypermethrin	SIGMA-ALDRICH Dr.Ehrenstorfer	0.1
Bifenox	CHEN Service	0.02	Alpha-cypermethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Bifenthrin	Dr.Ehrenstorfer	0.06	Cyproconazole	CHEM SERVICE	0.05
Bitertanol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	2,4-D	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.1
Boscalid	SIGMA-ALORICH	0.05	<i>o,p'</i> -DDD	Dr.Ehrenstorfer	0.05
Bromophos-ethyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06	<i>o,p'</i> -DDD	Dr.Ehrenstorfer	0.06
Bromophos-methyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06	<i>o,p'</i> -DDE	CHEN Service	0.02
Bromopropylate	CHEN Service	0.04	<i>o,p'</i> -DDE	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Bupirimate	Dr.Ehrenstorfer	0.06	<i>o,p'</i> -DDT	Dr.Ehrenstorfer	0.05
Butachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	<i>o,p'</i> -DDT	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Butocarboxim	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Deltamethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Butralin	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Demeton-s-methyl	Dr.Ehrenstorfer	0.06
Captafol	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Diazinon	SIGMA-ALDRICH	0.04
Captan	CHEN Service	0.02	Dichlofluanid	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Carbaryl	CHEM SERVICE	0.05	Dichlorvos	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Carbendazim	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Dicloran	CHEN Service	0.02
Carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Dicofol	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Carbophenothion	Dr.Ehrenstorfer	0.04	Dicrotophos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Carbosulfan	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Dieldrin	CHEN Service	0.02
3-keto carbofuran	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Difenoconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.1

中藥之農藥殘留檢驗(IX)

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量（續）

農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
Diflubenzuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Flutriafol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Dimethoate	CHEN Service	0.02	Fluvalinate	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Dimethomorph	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Folpet	CHEN Service	0.05
Diniconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.06	Fonofos	CHEN Service	0.04
Dinitramine	SIGMA-ALDRICH	0.02	Formothion	Dr.Ehrenstorfer	0.06
Diphenamid	CHEM SERVICE	0.05	Halfenprox	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
Disulfoton	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Haloxifop-methyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Ditalimfos	CHEN Service	0.06	Heptachlor	CHEN Service	0.1
Edifenphos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Heptachlor Epoxide isomer A	Dr.Ehrenstorfer	0.02
$\alpha$ -Endosulfan	SIGMA-ALDRICH	0.02	Heptachlor Epoxide isomer B	CHEN Service	0.02
$\beta$ -Endosulfan	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Heptenophos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Endosulfan sulfate	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Hexachlorobenzene	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Endrin	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Hexaconazole	CHEN Service	0.04
EPN	CHEN Service	0.02	Hexaflumuron	CHEM SERVICE	0.25
Esfenvalerate	CHEN Service	0.04	Hexythiazox	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
Ethion	CHEN Service	0.02	Imibenconazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
Ethoprophos	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Imidacloprid	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Etrinfos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	Indoxacarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Famoxadone	CHEM SERVICE	0.05	Iprobenfos	CHEN Service	0.06
Fenamiphos	SIGMA-ALDRICH	0.02	Iprodione	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Fenarimol	Dr.Ehrenstorfer	0.04	Isazofos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Fenazaquin	CHEM SERVICE	0.05	Isofenphos	CHEM SERVICE	0.05
Fenitrothion	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Isoprocarb	CHEM SERVICE	0.05
Fenobucarb	CHEM SERVICE	0.05	Isoprothiolane	CHEN Service	0.04
Fenpropathrin	Dr.Ehrenstorfer	0.16	Isoxathion	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Fenpyroximate	CHEM SERVICE	0.05	Kresoxim-methyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Fensulfthion	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Lufenuron	CHEM SERVICE	0.05
Fenthion	SIGMA-ALDRICH	0.04	Marathion	SIGMA-ALDRICH	0.02
Fenvalerate	Dr.Ehrenstorfer	0.06	Mefenacet	CHEM SERVICE	0.05
Fipronil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.005	Mephosfolan	CHEN Service	0.04
Flazasulfuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Mepronil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Fluazifop-p-butyl	SIGMA-ALORICH	0.05	Metconazole	SIGMA-ALORICH	0.05
Flucythrinate	CHEN Service	0.1	Methacrifos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
Fludioxonil	SIGMA-ALORICH	0.05	Methamidophos	CHEN Service	0.04
Flufenoxuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Methidathion	CHEN Service	0.04
Flusilazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Methiocarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Flutolanil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Methomyl	CHEM SERVICE	0.05

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量 (續)

農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)	農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
Methyl pentachlorophenyl sulfide	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Promecarb	SIGMA-ALORICH	0.05
Metolachlor	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Propanil	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Metolcarb	CHEM SERVICE	0.05	Propaphos	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Metribuzin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	Propargite	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Mevinphos	CHEN Service	0.04	Propiconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.06
Mirex	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Propoxur	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Molinate	CHEM SERVICE	0.05	Prothiofos	CHEN Service	0.02
Monocrotophos	SIGMA-ALDRICH	0.04	Pyraclufos	CHEN Service	0.06
Myclobutanil	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Pyraclostrobin	SIGMA-ALORICH	0.05
Napropamide	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Pyrazophos	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Nuarimol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25	Pyridaben	CHEN Service	0.1
Omethoate	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Pyridaphenthion	CHEN Service	0.2
Oxadiazon	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Pyrifenox	SIGMA-ALDRICH	0.06
Oxamyl	CHEM SERVICE	0.05	Pyriproxyfen	CHEM SERVICE	0.05
Oxycarboxine	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Pyroquilon	SIGMA-ALORICH	0.05
Oxythlordane	CHEN Service	0.02	Quinalphos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
Paclobutrazol	CHEM SERVICE	0.05	Quinoxifen	SIGMA-ALORICH	0.05
Parathion-ethyl	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Quintozene(PCNB)	SIGMA-ALDRICH	0.02
Parathion-methyl	CHEN Service	0.02	Quizalofop-ethyl	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Penconazole	Dr.Ehrenstorfer	0.04	Salithion	Wako	0.04
Pencycuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Tebuconazole	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Pendimethalin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Teflubenzuron	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Pentachloroaniline	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Terbufos	CHEN Service	0.02
Permethrin	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Tetraconazole	CHEM SERVICE	0.05
Phenthoate	SIGMA-ALDRICH	0.04	Tetradifon	Dr.Ehrenstorfer	0.04
Phorate	Dr.Ehrenstorfer	0.02	Tetramethrin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05
Phosalone	Dr.Ehrenstorfer	0.06	Thiabendazole	SIGMA-ALORICH	0.05
Phosmet	Dr.Ehrenstorfer	0.04	Thiamethoxam	SIGMA-ALORICH	0.05
Phosphamidon	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Thiobencarb	SIGMA-ALORICH	0.05
Pirimicarb	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05	Thiodicarb	SIGMA-ALORICH	0.05
Pirimiphos-ethyl	CHEN Service	0.02	Tolfenpyrad	CHEM SERVICE	0.05
Pirimiphos-methyl	SIGMA-ALDRICH	0.02	Triadimefon	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Pretilachlor	CHEN Service	0.1	Triadimenol	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.25
Prochloraz	Dr.Ehrenstorfer	0.06	Triazophos	Dr.Ehrenstorfer	0.04
Procymidone	Dr.Ehrenstorfer	0.1	Trichlorfon	Dr.Ehrenstorfer	0.1
Profenophos	CHEN Service	0.04	Trifloxystrobin	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05

## 中藥之農藥殘留檢驗(IX)

表一、檢測農藥對照標準品種類及檢出限量(續)

農藥名稱	廠牌	檢出限量 (ppm)
Triflumizole	CHEM SERVICE	0.1
Trifluralin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
Vamidithion	CHEN Service	0.1
Vinclozolin	Dr.Ehrenstorfer	0.02
XMC	Dr.Ehrenstorfer Gmph	0.05

矽酸鎂固相萃取匣先以正己烷10 mL沖提活化，取檢液(I) 1 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  $\mu$ L，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(註一)<sup>(11)</sup>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(Capillary voltage)

A.電灑離子化正離子(ESI<sup>+</sup>)採用3.2 kV

B.電灑離子化正離子(ESI<sup>+</sup>)採用0.6 kV

(4)離子源溫度(Ion source temperature)：  
100°C

(5)溶媒揮散溫度(Desolvation temperature)：  
350°C

(6)進樣錐氣體流速(Cone gas flow)：50 L/h

(7)溶媒揮散流速(Desolvation flow)：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)<sup>(11)</sup>。

## 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  $\mu$ L，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)<sup>(11)</sup>鑑別之。

(1)層析管溫度：初溫60°C，1 min，40°C/min至170°C，10°C/min至310°C，停留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°C

(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°C

(7)偵測模式：多重反應偵測(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)<sup>(11)</sup>。

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( $\leq 100\%$ )。容許範圍如下：

相對離子強度 (% of base peak)	容許範圍
> 50	$\pm 20\%$
> 20-50	$\pm 25\%$
> 10-20	$\pm 30\%$
$\leq 10$	$\pm 50\%$

表二、氯芬松等7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	
	英文名	中文名	前驅離子(m/z) > 產物離子(m/z)	碰撞能量(eV)	前驅離子(m/z) > 產物離子(m/z)	碰撞能量(eV)
1	Chlorfenvinphos	氯芬松	267 > 206	20	323 > 267	15
2	<i>o,p</i> -DDD	<i>o,p</i> 滴滴滴	235 > 165	20	235 > 199	15
3	<i>o,p</i> -DDE	<i>o,p</i> 滴滴易	246 > 176	25	246 > 211	25
4	Folpet	福爾培	260 > 130	15	260 > 232.6	10
5	Hexachlorobenzene	六氯苯	284 > 249	20	286 > 139	35
6	Oxythlordane	環氧可氯丹	187 > 149	5	187 > 123	15
7	Profenophos	佈飛松	139 > 97	10	339 > 269	15

(六)含量測定

1. 各品目空白樣品，依二、(三)節方法製備空白檢液原液。
2. 分別量取檢液原液200  $\mu\text{L}$ ，分別加入1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液5-500  $\mu\text{L}$ ，並以丙酮定容至1,000  $\mu\text{L}$ 。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  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (芬普尼為之0.001-0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) LC/MS/MS基質匹配檢量線。
3. 分別量取檢液原液500  $\mu\text{L}$ ，分別加入1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液5-500  $\mu\text{L}$ ，並以正己烷：丙酮(9：1，v/v)定容至1000  $\mu\text{L}$ 。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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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

$$X = C \times F \times V / W$$

X：檢體之農藥殘留量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

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

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)

5. 檢體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。

$$Y = X / (1 - P)$$

Y：乾品檢體之農藥殘留量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

X：檢體之農藥殘留量( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

P：乾燥減重百分率(%)

(七)品質管制<sup>(12)</sup>

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  
以北沙參當作空白樣品，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，如表三。
4. 空白添加回收  
以北沙參當空白樣品，分別添加 carbendazim、carbofuran、 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC、cyhalothrin、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、ethion、quintozene、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、

中藥之農藥殘留檢驗(IX)

表三、查核樣品濃度管制上下值

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	122.09	58.22	111.44	68.86
Carbofuran	0.25	116.38	68.38	108.38	76.38
$\alpha$ -BHC	0.50	124.75	78.61	117.06	86.30
$\beta$ -BHC	0.50	124.30	82.75	117.38	89.68
$\gamma$ -BHC	0.50	125.01	77.35	117.06	85.29
$\delta$ -BHC	0.50	125.93	79.90	118.26	87.57
Cyhalothrin	0.50	129.87	82.72	122.01	90.57
<i>p,p'</i> -DDE	0.50	141.28	62.01	128.07	75.23
<i>p,p'</i> -DDD	0.50	134.64	80.59	125.63	89.60
<i>o,p'</i> -DDT	0.50	133.48	55.90	120.55	68.83
<i>p,p'</i> -DDT	0.50	134.92	57.44	122.01	70.36
Ethion	0.50	128.05	78.85	119.85	87.05
Quintozene	0.50	123.67	74.26	115.43	82.50
Pentachloroaniline	0.50	128.17	81.75	120.44	89.49
Methyl pentachlorophenyl sulphide	0.50	129.55	79.04	121.13	87.46

(三)節方法萃取。分析後以標準曲線求得濃度，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(表四)。

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。各品目藥材分別添加carbendazim、carbofuran、 $\alpha$ -BHC、 $\beta$ -BHC、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC、cyhalothrin、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*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60-140%。

7. 品管檢體

表四、各農藥重覆分析管制上限值

農藥	管制上限	警告上限
	%	%
Carbendazim	14.19	10.85
Carbofuran	15.04	11.59
$\alpha$ -BHC	20.10	15.40
$\beta$ -BHC	14.92	11.69
$\gamma$ -BHC	15.18	11.80
$\delta$ -BHC	13.37	10.19
Cyhalothrin	12.88	9.73
<i>p,p'</i> -DDE	10.20	7.70
<i>p,p'</i> -DDD	13.02	9.94
<i>o,p'</i> -DDT	16.88	12.91
<i>p,p'</i> -DDT	9.50	7.54
Ethion	12.87	9.76
Quintozene	13.40	10.43
Pentachloroaniline	14.36	11.03
Methyl pentachlorophenyl sulphide	11.24	8.60

每品目之20件檢體中，TFDA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)<sup>(13)</sup>應落在下表之範圍內，否則不符合TFDA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臺灣中藥典已收載、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。101年度檢測山茱萸、川牛膝、北沙參、紅花、荊芥、連翹、綿茵陳、遠志及廣藿香等9種中藥材各20件，共180件檢體。上述檢體79%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9種中藥材之乾燥減重結果，其平均百分率介於2.30-7.96%。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

101年度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食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(四)<sup>(11)</sup>，經修改部分內容後執行檢驗。

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。本計畫選擇北沙參藥材建立空白添加回收及重覆分析之管制值，實驗室預試驗時，先以浮動之管制值進行管制，待滿15個檢驗數據後，即建立今年度空白添加回收及重覆分析之警告值及管制值。檢驗結果顯示，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覆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60.2-121.5%。品管檢體為隨機取樣，本計畫之9種藥材中，僅山茱萸、綿茵陳及荊芥藥材之品管檢體檢出農藥殘留，山茱萸檢出chlorpyrifos 0.08 ppm、cyhalothrin 0.13 ppm、cypermethrin 0.16 ppm及triazophos 0.61 ppm，其CV值範圍為3-5% (該濃度之CV容許值為20%)；綿茵陳檢出carbendazim 0.38 ppm、chlorpyrifos 0.57 ppm及tebuconazole 0.23 ppm，其CV值分別為11、8、17% (該等濃度之CV容許值為20%)；荊芥檢出chlorpyrifos 0.04 ppm，CV值為16%(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，TFDA於委託檢驗期間，購買混合標準品溶液進行1次盲樣試驗，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 $\gamma$ -BHC、cis-chlordane、o,p'-DDD、p,p'-DDD、o,p'-DDE、p,p'-DDE、o,p'-DDT、p,p'-DDT、hexachlorobenzene及mirex。測試結果與SRM標示量相比，其檢出量為標示量之81-117%，顯示執行單位之分析具良好之準確度。另輔以實驗室實地查核，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TFDA品保品管要求。

### 四、中藥材中農藥殘留量檢測結果

本計畫之山茱萸等9種中藥材各20件，共計

## 中藥之農藥殘留檢驗(IX)

表五、山茱萸、綿茵陳、荊芥、廣藿香、紅花、北沙參及遠志7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	檢出件數/總件數 (檢出率；%)
山茱萸	Cyhalothrin	0.02-0.50	16	17/20 (85)
	Cypermethrin	0.11-0.26	9	
	Triazophos	0.25-0.76	7	
	Chlorpyrifos	0.03-0.16	4	
	Fenvalerate	0.07-0.34	3	
	Parathion-ethyl	0.02、0.33	2	
綿茵陳	Carbendazim	0.09-0.38	9	11/20 (55)
	Chlorpyrifos	0.03-0.57	9	
	Tebuconazole	0.06-0.28	7	
	Fenvalerate	0.11、0.57	2	
	Cypermethrin	0.61	1	
	Parathion-ethyl	0.05	1	
紅花	Imidacloprid	0.17	1	6/20 (30)
	Tetramethrin	0.06-0.09	4	
	Acetamiprid	0.07、0.16	2	
廣藿香	Imidacloprid	0.09、0.12	2	6/20 (30)
	Dimethomorph	0.14-1.69	4	
	Imidacloprid	0.07-0.64	4	
	Methomyl	0.09、0.17	2	
	Carbendazim	0.43	1	
	Fenobucarb	0.10	1	
	Indoxacarb	0.09	1	
Kresoxim-methyl	0.40	1		
荊芥	Chlorpyrifos	0.02-0.04	3	4/20 (20)
	Hexaconazole	0.35	1	
	Procymidone	0.82	1	
遠志	Paclobutrazol	0.23、0.28	2	3/20 (15)
	Trifluralin	0.04	1	
北沙參	Chlorpyrifos	0.02	1	1/20 (5)

註：未列於表中之農藥表示未檢出

180件檢體，進行abamectin等229種農藥檢測。結果顯示，山茱萸17件、綿茵陳11件、紅花與廣藿香各6件、荊芥4件、遠志3件、北沙參1件(表五)共48件檢出農藥殘留，檢出率約27%。

檢出農藥殘留之48件檢體中，山茱萸佔17件，其中檢出4項農藥者3件，檢出3項農藥者

4件，檢出2項農藥者7件，其餘3件均僅檢出1項農藥；以檢出之6項農藥來看，頻率最高者為cyhalothrin 16次，依序為cypermethrin 9次，triazophos 7次，chlorpyrifos 4次，fenvalerate 3次，parathion-ethyl 2次。綿茵陳佔11件，其中檢出4項農藥者1件，檢出3項農藥者6件，其餘4件檢

出2項農藥；以檢出之7項農藥來看，頻率最高者為carbendazim及chlorpyrifos各9次，其次依序為tebuconazole 7次，fenvalerate 2次，cypermethrin、imidacloprid及parathion-ethyl各1次。紅花佔6件，其中檢出2項農藥者2件，其餘4件檢出1項農藥；以檢出之3項農藥來看，頻率最高者為tetramethrin 4次，其次為acetamiprid及imidacloprid各2次。廣藿香佔6件，其中檢出4項及2項農藥者各1件，檢出3項及1項農藥者各2件；以檢出之7項農藥來看，頻率最高者為dimethomorph及imidacloprid各4次，其次依序為methomyl 2次，carbendazim、fenobucarb、Indoxacarb及kresoxim-methyl各1次。荊芥佔4件，其中檢出2項農藥者1件，檢出1項農藥者3件；以檢出之2項農藥來看，頻率最高者為chlorpyrifos 3次，其次為hexaconazole及procymidone各1次。遠志2件檢出 paclobutrazol，1件檢出trifluralin。北沙參1件檢出chlorpyrifos。

綜上，若以藥材中檢出農藥項目來看，綿茵陳及廣藿香檢出7項農藥最高，山茱萸檢出6項農藥次之。以檢出率來看，山茱萸檢出率85%最高，主要檢出cyhalothrin，其次為綿茵陳，檢出率55%，主要檢出carbendazim及chlorpyrifos；紅花及廣藿香檢出率皆為30%，紅花主要檢出tetramethrin，廣藿香主要檢出dimethomorph及imidacloprid；荊芥檢出率20%，主要檢出chlorpyrifos；遠志檢出率15%，主要檢出paclobutrazol；北沙參檢出率5%，主要檢出chlorpyrifos，其餘中藥材則均未檢出。整體而言，229種農藥中，檢出20種農藥殘留，以chlorpyrifos檢出17次最高，依序為cyhalothrin 16次，carbendazim及cypermethrin各10次，imidacloprid、tebuconazole及triazophos各7次，其餘均在5次以下。

本計畫中山茱萸、荊芥、連翹、遠志及廣藿香5種中藥材，曾於93-99年間執行有機氯劑農藥殘留檢驗，其中荊芥與遠志曾檢出BHC類、DDT類及hexachlorobenzene，山茱萸曾檢出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<sup>(1)</sup>，101年度檢測山茱萸等9種中藥材中，具限量標準者有山茱萸與遠

志，其餘川牛膝等7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180件檢體來自22家中藥廠及10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，結果顯示本計畫價購之檢體，其產地與藥材之農藥殘留並無直接相關。

## 結 論

本計畫之山茱萸等9種中藥材各20件，共計180件檢體檢測229種農藥結果，山茱萸17件、綿茵陳11件、紅花與廣藿香各6件、荊芥5件、遠志3件、北沙參1件檢出農藥殘留，川牛膝及與連翹等2種藥材均未檢出農藥殘留。本計畫結果提供管理單位作為制定管制標準之參考依據。

## 參考文獻

1. 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。
2. 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。
3. 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。
4. 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。
5. 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。
6. 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。
7. 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。
8. 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。
  9. 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)。食品藥物管理局調查研究年報，3: 385-396。
  10. 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。行政院衛生署，台北。
  11. 行政院衛生署。2012。食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析法(四)。101.07.17.署授食字第1011902441號公告。
  12. 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。
  13. 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 (IX)

YA-HUI HSU, YI-HUA CHEN, YI-CHU LIU AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Divison of Research and Analysis, FDA

### ABSTRACT

The evaluation of pesticide residues in the raw materials of traditional Chinese medicines (TCM) is essential for the quality control of TCM. In this study, the contents of pesticides in 9 raw materials of TCM, including Corni Fructus, Cyathulae Radix, Glehniae Radix, Carthami flos, Schizonepetae Herba, Forsythiae Fructus, Artemisiae Scopariae Herba, Polygalae Radix, and Pogostemonis Herba were investigated. Twenty samples were tested for each raw material, making up a total of 180 samples. The residues of 229 pesticides were analyzed by GC/MS/MS and LC/MS/MS. The results showed that the contents of organochloride pesticide residues in all 180 samples complied with the regulatory limit. However, 17 samples of Corni Fructus, 11 samples of Artemisiae Scopariae Herba, 6 samples of Carthami flos, 6 samples of Pogostemonis Herba, 4 samples of Schizonepetae Herba, 3 samples of Polygalae Radix and 1 sample of Glehniae Radix were found to contain pesticide residues. The results could be used as a reference for the regulatory authority.

Key words: traditional Chinese medicines, pesticide residue