

公斤成人計，若攝取 100 g，其農藥攝入量佔 ADI 之 0.8~8.3%，不致於對民眾健康產生影響。

查獲不符規定之蔬果包裝場，應再檢討加強其品管，例如進貨時執行自主檢驗，或選擇具有認證標誌之蔬果，以落實自主管理，並達成源頭管制之目的。

建議消費者在選購蔬菜時，最好選擇具有良好信譽之商家產品，如有 CAS 吉園圃標誌者，以確保飲食安全。蔬菜清洗時，先以水沖洗蔬菜根部，將根部摘除，再以水浸泡 10 至 20 分鐘，之後再沖洗二至三遍，有助於去除殘餘之農藥。

赴日本研習農藥及 動物用藥殘留分析技術紀實

曾素香

日本於 2006 年 5 月 29 日開始實施正面表列制度 (positive list system)，以規範農藥、動物用藥及飼料添加物等藥劑之殘留標準。公告之藥劑品項多達 800 種，其中 16 種為不得檢出。同時亦公布了食品中農藥及動物用藥之多重殘留建議檢驗方法，包括 4 種農藥多重殘留分析方法及 2 種動物用藥多重殘留分析方法，農藥部份皆以氣相層析質譜儀或液相層析質譜儀等精密儀器進行分析，而動物用藥部份則多以液相層析質譜儀分析。顯示利用質譜檢出器進行多重殘留分析為國際趨勢，可同步分析多種成分且靈敏度及鑑別性高。研訂公告檢驗方法為本局業務，而農藥殘留分析及動物用藥殘留分析則為本局重要工作，為瞭解及學習日本執行相關檢驗之實際流程及應用技術並建立交流溝通管道，筆者奉派於 96 年 7 月前往日本「東京都健康安全研究中心 (Tokyo Metropolitan Institute of Public Health)」及「財團法人日本食品分析中心 (Japan Food Research Laboratories,

JFRL)」研習，除了學習相關檢驗技術外，亦蒐集法規及檢驗方法之最新資訊，並建立未來溝通管道。

以下即分別詳述於「東京都健康安全中心」及「日本食品分析中心」之研習內容及日本農藥殘留檢驗方法之開發及公告現況。

一、東京都健康安全中心

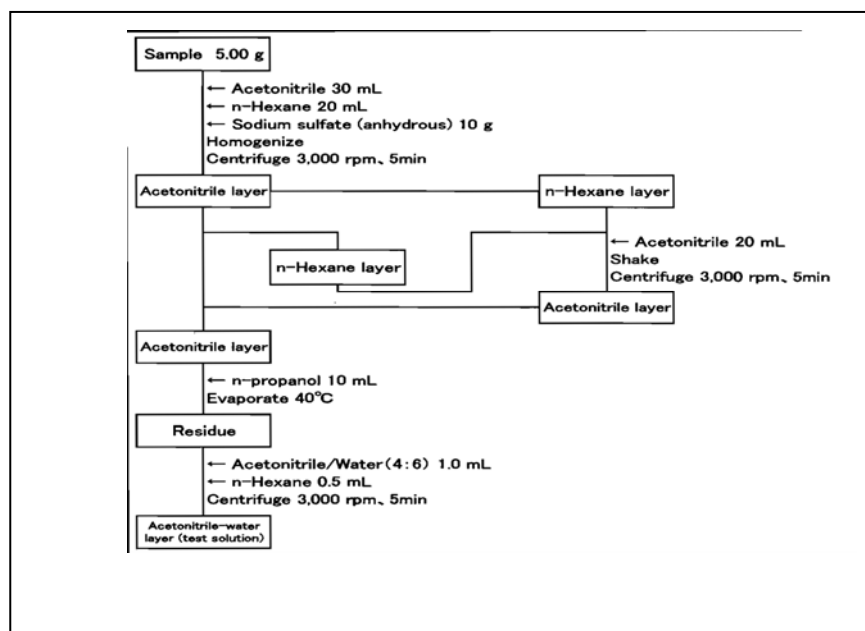
東京都健康安全中心為 2003 年 4 月成立，組織包括 Department of Planning and Administration、Department of Regional Food and Pharmaceutical Safety Control、微生物部 (Department of Microbiology)、食品安全部 (Department of Food Safety)、Department of Pharmaceutical Sciences、Department of Environmental Health and Toxicology、Office of Quality Assurance 及多摩支所 (Tama Branch Institute) 等 6 個部門，成員約 380 人。此次研習單位為食品全部中的殘留物質研究科，負責農藥、動物用藥及戴奧辛之檢驗與研究，分為動物用藥研究室、農藥第一研究室及農藥第二研究室。茲將學習內容整理如下：

(一) 動物用藥殘留檢驗 (動物用藥研究室)

日本正面表列制度中訂定有殘留基準者之動物用藥約 250 種，超出限量則禁止流通，未訂有殘留基準者則不得超過統一基準 (uniform limit) 0.01 ppm，另無每日容許攝取量 (acceptable daily intake, ADI) 值之藥物(如硝基呋喃)則為不得檢出，必需以公定法進行檢測。該單位執行動物用藥殘留之檢驗，方法之回收率及重複性需符合 Codex 標準，以 ≤ 1 ppb 殘留量為例，回收率需達 50-120%、變異係數 (CV) $< 35\%$ 。日本針對畜禽肉、水產品及乳製品等之動物用藥檢查項目，許多抗生素藥劑 (四環黴素類、健牠黴素等)、磺胺劑及 enrofloxacin 等皆以生化法篩檢，再以化學法 (LC 或 LC/MS 方法) 進行精確定量及確認，以節省分析時間。該實驗室於 2005 年共檢驗了肉類、魚、蛋、蜂蜜及牛奶等 4306 件檢體。

Quinolones 及磺胺劑等藥劑之化學分析採用公告之動物用藥多重殘留分析方法(一)進行檢驗，適用於禽畜水產品，主要利用乙腈萃取、

正己烷去油脂，流程簡便，可一次分析 87 種藥劑，分析流程見圖一，檢測器採用 HPLC-DAD、HPLC-FL 或 LC/MS。然而其 LC/MS 偵測條件皆僅列出一偵測離子，鑑別性仍嫌不足。



圖一、動物用藥多重殘留分析方法（一）流程

(二) 戴奧辛檢驗（農藥第二研究室）

農藥第二實驗室除了進行動物檢體中農藥之殘留檢測外，戴奧辛是另一重點項目。自 1999 年至 2005 年以 total diet-market basket method 方式進行了東京都地區戴奧辛總膳食研究之每日膳食攝入量評估，偵測對象包括 PCDDs、PCDFs 及 dl-PCBs。結果顯示東京都地區攝入量為每日容許攝入量 (tolerable daily intake, TDI) 4 pg TEQ/kg/day 之一半以下。食品區分為 14 群組進行探討，魚貝類占總攝入 TEQs 之 70% 以上，而每日攝入 dioxins 中 90% 來自魚貝類、肉類、蛋類、牛奶及乳製品。

(三) 農產品中農藥殘留檢驗（農藥第一研究室）

日本自 2006 年 5 月 29 日開始實施正面表列制度，厚生勞動省英文網站上公布了 6 種多重殘留分析方法，其中 3 種為農產品中農藥多重殘留分析方法，包括以 GC/MS 方法檢測農產品中 223 種農藥、以 LC/MS 方法（一）檢測農產品中 38 種農藥，以 LC/MS 方法（二）

檢測農產品中 24 種農藥。此三種多重殘留分析方法之檢體前處理流程有少許不同，檢體皆以乙腈萃取、加入食鹽與磷酸緩衝溶液後進行液/液萃取，取乙腈層經無水硫酸鈉脫水後以固相萃取匣進行淨化，GC/MS 方法及 LC/MS 方法(一)皆以多層固相萃取匣 (graphite carbon/aminopropyl)(500 mg/500 mg) 進行淨化並以乙腈/甲苯 (3:1, v/v) 進行沖提，GC/MS 分析用檢液溶於丙酮/正己烷 (1:1, v/v)，LC/MS 分析用檢液則溶於甲醇。另有酸性農藥，如亞喜芬 (acifluorfen) 及勃激素 (gibberellin) 等，因會被前述多層固相萃取匣吸附，改採 LC/MS 方法(二)以矽膠固相萃取匣 (500 mg) 淨化並以丙酮/三乙基胺 (triethylamine) /正己烷 (20:0.5:80, v/v/v) 沖洗、丙酮/甲醇 (1:1, v/v) 沖提。

該實驗室成員為 8 人，每年約處理 500 件樣品，每件樣品檢驗約 50-260 種農藥。儀器設備相當齊全，包括 GC 11 台、GC/MS 6 台、GC/MS/MS 1 台、LC 10 台、LC/MS/MS 3 台。農藥標準溶液之安定性問題一直是從事農藥殘留檢驗工作者困擾的問題，配製於何種有機溶劑亦會影響農藥之貯存壽命，農藥標準溶液之配製溶劑以安定性進行排序，最佳者為正己烷/丙酮 (1:1, v/v)、其次為乙腈、甲醇、丙酮及乙酸乙酯。丙酮雖然對大部分農藥之溶解度佳，但易出現氧化現象，與正己烷混合則成為優良之配製農藥溶劑。農藥標準品之 $\log P_{ow}$ 為配製農藥標準溶液時必需考量的重要因子，所謂 $\log P_{ow}$ 為物質在辛醇 (octanol) /水中分配係數的對數值，數值愈大表示愈非極性 (nonpolar)，數值愈小表示愈極性 (polar)，若物質在辛醇/水之分配情形為 100/1，則 $\log P_{ow}=2$ 。農藥項目相當多且每種農藥之理化特性不同，極性不同，其適合溶解之溶劑亦不同， $\log P_{ow} > 4$ 適合以正己烷溶解， $\log P_{ow} 0\sim 3$ 可以正己烷/丙酮或丙酮溶解， $\log P_{ow} < 0$ 則以乙腈溶解。

該實驗室以傳統 GC 執行農藥分析時，為減少分析及確認的時間，樣品分別注入不同極性層析管柱 (DB-5 及 DB-608)，分別與標準溶液之層析圖滯留時間比對，兩者皆比對檢出者，才進行定量及

GC/MS 進一步確認。至於以 GC/MS 進行 300 種以上農藥之檢驗，以其實驗室之經驗約需注射 3 針才能達成。以 LC/MS/MS 或 GC/MS/MS 進行農藥殘留分析之定量時，基質效應不容忽略，有些農藥可能因為基質存在而使訊號抑制或增強，有時增強達 5 倍以上。目前該實驗室胺基甲酸鹽類之檢測仍以傳統 LC 進行定量，以後置反應衍生之裝置衍生化後以螢光檢出器偵測，而本局則採用 LC/MS/MS 同步定性及定量，並利用標準品添加法去除基質效應，大幅提升檢驗效率。

(四) 動物檢體中農藥殘留檢驗（農藥第二研究室）

該實驗室近年來有關動物檢體中農藥殘留檢驗，主要從事殘留有機氯劑（organochlorine pesticide）調查，研究成果皆發表於東京都健康安全中心研究年報。歷年來檢驗產品包含進口鮭魚、牛奶及乳酪、食肉及雞蛋、牛肉等，偵測有機氯劑包括 BHC 類（ α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC）、DDT 類（ p,p' -DDT, o,p -DDT, p,p' -DDD, p,p' -DDE）、chlordane 類（trans-chlordane, cis-chlordane, oxychlordane）、dieldrin、aldrin、HCB、heptachlor 及 endrin 等持久性有機污染物。採用之檢驗方法與公告方法略有不同，但都經膠濾層析（gel permeation chromatography, GPC）淨化，以 GC/MS (SIM) 偵測。本局亦於 2002~2006 年執行食品中持久性有機氯劑之檢驗，檢體包括魚貝類、乳製品及嬰幼兒食品、蛋及肉製品、食用油脂及穀類製品，主要檢出 BHC 類及 DDT 類。

二、日本食品分析中心

財團法人日本食品分析中心為 1949 年成立，早期主要從事營養成分分析，現在則是提供多元化的檢驗服務，包括食品、飼料之營養分析、食品、飼料之衛生試驗、醫藥品、化粧品、醫療器材的分析、環境之分析及家庭用品之分析等。該單位非常重視分析檢驗能力之提升，實驗設備之擴充，品質管制之落實，食品衛生安全議題之持續研究，是一個非常先進的食品檢驗機構，目標為使分析試驗可達正確迅速及技術向上確保品質。日本食品分析中心包括了東京本部、千歲研究所、大阪支所、彩都研究所、

九州支所、名古屋支所及多摩支所。此次係參訪人數最多的多摩支所，該所包含 5 棟建築物，空間設計寬敞明亮、儀器設備數量多且先進，人員達 500 人以上。

此次研習特別針對農藥多重殘留分析部份進行討論，該實驗室執行食品中農藥殘留分析之人數約為 30 人，每天約分析 50 個樣品，儀器相當充裕，除了傳統分析農藥之 GC/ECD、GC/FPD、LC/UV 及 LC/FLD 外，精密儀器如氣相層析串聯質譜儀及液相層析串聯質譜儀皆相當普遍。農藥殘留分析之檢體前處理流程，除使用日本公告方法外，亦使用多孔性矽藻土管柱（MDE 管），與我國公告之多重殘留分析方法（三）相同。由於多孔性矽藻土管柱應用於部分非極性農藥之回收率較差，可利用添加乙腈：正己烷=1:1 (v/v) 溶液於濃縮液後再進行 MDE 管柱之液/液分配萃取，可提升部分農藥之回收率。依據日本 2007 年進口食品之監測品項清單，檢驗品項總計 502 項，食品區分為蔬菜類、水果類、穀類及豆類、茶類、動物產品及水產品等 6 大類，每類食品檢驗之品項不同。

三、日本農藥殘留檢驗方法之開發及公告現況

日本執行正面表列系統，大幅增加農藥檢驗項目，也增加了檢驗方法公告之迫切性。日本針對殘留農藥之檢驗方法一直持續修正及公告，有關日本殘留基準設定狀況及殘留農藥分析之公告方法現況如表一及表二。不得檢出項目必需使用日本公告之告示試驗法，其他檢驗品項可使用通知試驗法或其他經確效之方法。

由於農藥之種類相當多且理化特性差異大，因此檢驗方法之開發及公告是項相當艱困的工作，必需投入相當多的人力及物力。日本農藥殘留檢驗方法之探討係由厚生勞動省之國立醫藥品食品衛生研究所負責，設立檢討委員會（成員約 6-8 人），委託地方衛生研究所及分析機關進行分工，各自針對特定農藥或多重方法進行探討，並定期討論。以 2003 年為例，農藥區分為 GC 群組、HPLC 群組及 GC/MS 一齊分析方法進行檢討，由日本食品分析中心、指定檢查機關協會（21 機關參加）及東京都等地方衛生研究所參與。

表一、日本殘留基準設定狀況（2007 年 7 月 13 日）

	已有公告方法品項	未有公告方法品項
農藥	563 (596)*	56
動物用藥	201 (247)	80
飼料添加物	3 (18)	2
農藥/動物用藥	32	2
農藥/飼料添加物	1	0
動物用藥/飼料添加物	14	11
合計	814	151

*包含複合功能品項，以農藥為例，加入農藥/動物用藥及農藥/飼料添加物共 33 品項。

表二、日本公告法現況（2007 年 7 月 13 日）

告示試驗法（不得檢出項目）	11 試驗法
通知試驗法	
多重殘留分析方法	偵測項目
● GC/MS 農藥多重殘留分析方法（農作物）	243
● LC/MS 農藥多重殘留分析方法 I（農作物）	96
● LC/MS 農藥多重殘留分析方法 II（農作物）	55
● GC/MS 農藥多重殘留分析方法（畜水產品）	176
● LC/MS 農藥多重殘留分析方法（畜水產品）	74
● HPLC 動物用藥多重殘留分析方法 I	87
● HPLC 動物用藥多重殘留分析方法 II	31
● HPLC 動物用藥多重殘留分析方法 III	29
個別試驗法	218 試驗法

四、心得

本人此次有幸奉派赴日本研習農藥及動物用藥殘留分析技術，個人收獲良多，亦期待帶回之資訊能對相關工作者有所助益。此行發現許多日

本人投注在工作上之用心讓人感動，許多資深工作人員仍在基層從事相當費力之檢驗工作，讓人相當佩服。日本執行正面表列之前，即展開數年之準備工作，研訂容許量之同時亦進行檢驗方法適用性之探討，而新法規正式執行後，容許量訂定及檢驗方法之檢討及改良亦未間斷，使得整個食品管理系統相當具有活力。雖然日本集合許多人力及物力於檢驗方法之研擬及公告，目前正面表列之品項中仍有約 19% (151/814) 品項未有公告方法。我國政府歷年來有關農藥及動物用藥檢驗方法之研擬及公告，投入之人力及物力較少，以我國作物中殘留容許量之 313 項農藥為例，目前約僅半數之農藥品項有公告方法，顯示仍有極大之努力空間。近 2 年來本局以 LC/MS/MS 進行農藥多重殘留分析，大幅提升檢驗效率，也增加了已有公告方法之農藥品項數目。

國際間流通之農藥及動物用藥品項相當多，農藥即達七、八百項，具有通用型及選擇性之質譜檢出器為多重殘留分析時之最佳選擇。目前以氣相層析質譜儀及液相層析質譜儀等精密儀器進行多重殘留分析，達到快速篩檢之目的已是國際間趨勢。針對我國農藥及動物用藥之檢驗，建議補足相關儀器設備及人力，針對已訂定殘留標準之農藥及動物用藥儘速建立相關檢驗方法並公告；積極參與國際交流，以獲得最新資訊；建立國內農藥及動物用藥檢驗之溝通平台，進行檢驗技術交流及經驗分享，以加快技術層面之全面提升。

