

食品中殘留農藥檢驗方法—茶多重殘留分析
Method of Test for Pesticide Residues in Food —
Test of Tea Multiresidue Analysis

1. 適用範圍：本檢驗方法適用於茶類中 106 種農藥多重殘留分析。
2. 檢驗方法：氣相層析法(gas chromatography, GC) 及高效液相層析法(high performance liquid chromatography, HPLC)。
 - 2.1. 裝置：
 - 2.1.1. 氣相層析儀：
 - 2.1.1.1. 檢出器：電子捕獲式檢出器(electron capture detector, ECD)，火銨光度檢出器(flame photometric detector, FPD)附有波長 526 nm 之磷選擇性濾光鏡。
 - 2.1.1.2. 層析管：
 - 2.1.1.2.1. DB-608 毛細管，內膜厚度 0.83 μm ，內徑 0.53 mm $\times$ 30 m，或同級品。
 - 2.1.1.2.2. DB-5 毛細管，內膜厚度 1.5 μm ，內徑 0.53 mm $\times$ 30 m，或同級品。
 - 2.1.1.2.3. CP-Sil 13CB 毛細管，內膜厚度 0.4 μm ，內徑 0.32 mm $\times$ 50 m，或同級品。
 - 2.1.2. 高效液相層析儀：
 - 2.1.2.1. 檢出器：螢光檢出器(fluorescence detector)，紫外光檢出器(UV detector)。
 - 2.1.2.2. 層析管：RP-Select B，5 μm ，內徑 4 mm $\times$ 25 cm，或同級品。
 - 2.1.2.3. 溶媒輸送系統：具有移動相溶液、氫氧化鈉溶液及鄰苯二甲醛溶液輸送系統。
 - 2.1.2.4. 後置反應裝置(Post-column reactor)：
 - 2.1.2.4.1. 恆溫槽：可加熱至 90 $^{\circ}\text{C}$ 。
 - 2.1.2.4.2. 氫氧化鈉溶液反應圈：內徑 0.3 mm $\times$ 10 m 之不銹鋼管。
 - 2.1.2.4.3. 鄰苯二甲醛溶液反應圈：內徑 0.3 mm $\times$ 5 m 之不銹鋼管。
 - 2.1.3. 攪拌均質器(Blender)：適用於有機溶媒者。
 - 2.1.4. 振盪器(Shaker)。
 - 2.1.5. 減壓濃縮裝置(Rotary evaporator)。

2.1.6.烘箱：通風式，溫度可達 130℃ 以上者。

2.1.7.水浴恆溫槽。

2.2.試藥：丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯、乙腈、氫氧化鈉、四硼酸鈉、氯化鈉、硫酸、鹽酸、鄰苯二甲醛(*o*-phthalaldehyde, OPA)、乙硫醇(2-mercaptoethanol)、甲醇及無水硫酸鈉均採化學試藥特級。農藥對照用標準品有機氯劑包括畢芬寧(bifenthrin)、四氯丹(captafol)、螞離丹(chinomethionat)、克福隆(chlorfluazuron)、四氯異苯腈(chlorothalonil)、大克螞(dicofol)、待克利(difenoconazole)、安殺番(endosulfan)、熱必斯(fthalide)、菲克利(hexaconazole)、依普同(iprodione)、亞賜圃(isoprothiolane)、復祿芬(oxyfluorfen)、普拉草(pretilachlor)、撲克拉(prochloraz)、撲滅寧(procymidone)、普克利(propiconazole)、畢達本(pyridaben)、得脫螞(tetradifon)、三泰芬(triadimefon)、賽福座(triflumizole)、三福林(trifluralin)及免克寧(vinclozolin)共 23 種。合成除蟲菊劑包括亞滅寧(alpha-cypermethrin)、賽扶寧(cyfluthrin)、賽洛寧(cyhalothrin)、賽滅寧(cypermethrin)、第滅寧(deltamethrin)、益化利(esfenvalerate)、芬普寧(fenpropathrin)、芬化利(fenvalerate)、護賽寧(flucythrinate)及百滅寧(permethrin)共 10 種。有機磷劑包括歐殺松(acephate)、乙基溴磷松(bromophos-ethyl)、甲基溴磷松(bromophos-methyl)、加芬松(carbophenothion)、陶斯松(chlorpyrifos)、施力松(cyanofenphos)、滅賜松(demeton-S-methyl)、大利松(diazinon)、二氯松(dichlorvos)、大滅松(dimethoate)、二硫松(disulfoton)、一品松(EPN)、愛殺松(ethion)、撲滅松(fenitrothion)、繁福松(fensulfothion)、芬殺松(fenthion)、大福松(fonofos)、大福松代謝產物(dyfoxon)、丙基喜樂松(iprobenfos)、加福松(isoxathion)、馬拉松(malathion)、美福松(mephosfolan)、達馬松(methamidophos)、滅大松(methidathion)、甲基巴拉松(methyl parathion)、美文松(mevinphos)、亞素靈(monocrotophos)、乃力松(naled)、歐滅松(omethoate)、巴拉松(parathion)、賽達松(phenthoate)、福瑞松(phorate)、裕必松(phosalone)、嘉賜米松(phosdiphen)、益滅松(phosmet)、福賜米松(phosphamidon)、亞特松(pirimiphos-methyl)、佈飛松(profenofos)、加護松(propaphos)、普

硫松(prothiophos)、白克松(pyraclofos)、白粉松(pyrazophos)、必芬松(pyridaphenthion)、拜裕松(quinalphos)、殺力松(salithion)、托福松(terbufos)、普硫松代謝產物(tokuoxon)、三落松(triazophos)及繁米松(vamidothion)共 49 種。胺基甲酸鹽劑包括得滅克(aldicarb)、得滅克代謝物(aldicarb sulfoxide)、得滅克代謝產物(aldicarb sulfone)、免敵克(bendiocarb)、佈嘉信(butocarboxim)、加保利(carbaryl)、加保利代謝產物(1-naphthol)、加保扶(carbofuran)、3-酮加保扶代謝產物(3-keto carbofuran)、3-羥基加保扶代謝產物(3-OH carbofuran)、丁基滅必蟲(fenobucarb)、滅必蟲(isoprocarb)、滅賜克(methiocarb)、納乃得(methomyl)、治滅蟲(MTMC)、歐殺滅(oxamyl)、普滅克(promecarb)、安丹(propoxur)、硫敵克(thiodicarb)及滅克蟲(XMC)共 20 種。胍劑(oxime)芬普蟎(fenpyroximate)，尿素劑理有龍(linuron)，苯胺劑賜加落(pyracarbolid)，生物性農藥魚藤精(rotenone)。

2.3. 器具及材料：

- 2.3.1. 抽氣瓶：500 mL。
- 2.3.2 布赫納式漏斗(Buchner funnel)：直徑 11 cm。
- 2.3.3. 分液漏斗：500 mL。
- 2.3.4. 濃縮瓶：250 mL、300 mL。
- 2.3.5. 有蓋量筒：500 mL。
- 2.3.6. 矽酸鎂固相萃取匣：6 mL，1000 mg。
- 2.3.7. 磨口三角瓶：250 mL，300 mL。
- 2.3.8. 濾膜：孔徑 0.45 μm ，nylon 材質。

2.4. 試劑之調製：

2.4.1. 0.05N 氫氧化鈉溶液：

稱取氫氧化鈉 2 g 以去離子水溶解使成 1000 mL，經濾膜過濾。

2.4.2. 0.05N 四硼酸鈉溶液：

稱取四硼酸鈉 19.1 g 以去離子水溶解使成 1000 mL。

2.4.3. 鄰苯二甲醛溶液：

稱取鄰苯二甲醛 0.1 g 以甲醇溶解使成 10 mL，倒入 1000 mL 容量瓶中，以 0.05N 四硼酸鈉溶液稀釋，加入乙硫醇 0.5 mL，再加 0.05N 四硼酸鈉溶液使成 1000 mL，混合均勻後，經濾膜過濾。

註：未使用時須置入 4°C 冰箱冷藏，保存期限為一星期。

2.5.標準溶液之配製：

2.5.1.有機氯劑及合成除蟲菊劑：

2.5.1.1.標準溶液 A：

取農藥標準品乃力松、大克蟎、克福隆、賽福座、安殺番、菲克利、普克利、依普同、撲克拉、賽滅寧及芬化利各約 5 mg，精確稱定，分別以正己烷溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以正己烷稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 A。

2.5.1.2.標準溶液 B：

取農藥標準品三福林、四氯異苯腈、三泰芬、熱必斯、四氯丹、蟎離丹、畢芬寧、賽洛寧、百滅寧、亞滅寧及待克利各約 5 mg，精確稱定，分別以正己烷溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以正己烷稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 B。

2.5.1.3.標準溶液 C：

取農藥標準品免克寧、撲滅寧、復祿芬、普拉草、亞賜圖、得脫蟎、畢達本、芬普寧、賽扶寧、護賽寧、益化利及第滅寧各約 5 mg，精確稱定，分別以正己烷溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以正己烷稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 C。

2.5.2.有機磷劑：

2.5.2.1.標準溶液 D：

取農藥標準品二氯松、歐殺松、福瑞松、托福松、歐滅松、大福松、大福松代謝產物、福賜米松、亞特松、巴拉松、馬拉松、普硫松、普硫松代謝產物、加護松、賽達松、佈飛松、美福松、愛殺松、施力松、加芬松、嘉賜米松、必芬松及白克松各約 5 mg，精確稱定，分別以丙酮溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以丙酮稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 D。

2.5.2.2.標準溶液 E：

取農藥標準品達馬松、美文松、滅賜松、殺力松、大利松、二硫松、大滅松、丙基喜樂松、亞素靈、甲基巴拉松、陶斯松、撲滅松、芬殺松、乙基溴磷松、拜裕松、滅大松、加福松、三落松、繁福松、甲基溴磷松、繁米松、一品松、裕必松、益滅松及白粉松各約 5 mg，精確稱定，分別以丙酮溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取

適量標準原液混合後，以丙酮稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 E。

2.5.3. 胺基甲酸鹽劑：

2.5.3.1. 標準溶液 F：

取得滅克、得滅克代謝物(aldicarb sulfoxide)、歐殺滅、加保扶、3-羥基加保扶代謝產物、治滅蝨、硫敵克、加保利、滅必蝨及丁基滅必蝨各約 5 mg，精確稱定，分別以乙腈溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以乙腈稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 F。

2.5.3.2. 標準溶液 G：

得滅克代謝產物(aldicarb sulfone)、納乃得、佈嘉信、3-酮加保扶代謝產物、安丹、免敵克、滅克蝨、加保利代謝產物、滅賜克及普滅克各約 5 mg，精確稱定，分別以乙腈溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以乙腈稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 G。

2.5.4. 其他農藥：

取農藥標準品理有龍、芬普蟎、賜加落及魚藤精各約 5 mg，精確稱定，分別以乙腈溶解並定容至 50 mL，作為標準原液；使用時取適量標準原液混合後，以乙腈稀釋至 0.02 ~ 10.0 µg/mL，作為標準溶液 H。

2.6. 檢液之調製：

2.6.1. 萃取：

2.6.1.1. 茶粉：

取檢體約 2 g，精確稱定，置於攪拌均質器中，加入去離子水 10 mL，搖勻後靜置 20 分鐘，加入丙酮 60 mL，高速攪拌一分鐘，倒入附有濾紙之布赫納式漏斗內，抽氣過濾入抽氣瓶，以丙酮洗滌殘渣，合併濾液，移入濃縮瓶中，以 40°C 減壓濃縮至無溶劑。加入 5% 氯化鈉溶液 100 mL 及 0.5N 硫酸溶液 5 mL 於濃縮瓶中，振盪後倒入分液漏斗中，再每次以二氯甲烷 75 mL 萃取兩次，每次振盪 1 分鐘，收集二氯甲烷層，加入無水硫酸鈉 20 g 脫水過濾，於 40°C 減壓濃縮至乾，以丙酮溶解並定容至 10 mL，供作檢液(I) (以 GC/FPD/P 偵測之)。取檢液(I) 1 mL 以氮氣吹乾，再以乙腈溶解並定容至 1 mL，供作檢液(II) (以 HPLC/fluorescence 偵測之)。另取檢液(I) 0.5 mL 以氮氣吹乾，以正己烷 0.5 mL 溶解，供淨化用。

2.6.1.2. 茶：

2.6.1.2.1. 茶乾：

取檢體 6 g，精確稱定，置於攪拌均質器中，加入沸水 380 mL，加蓋後靜置 30 分鐘，以玻璃棉過濾茶渣，並以去離子水定容至 360 mL。取其 90 mL 置於分液漏斗中，加入氯化鈉 25 g 及 0.5N 硫酸溶液 5 mL，振搖溶解後，每次以二氯甲烷 75 mL 萃取兩次，每次振盪 1 分鐘，收集二氯甲烷層，加入無水硫酸鈉 20 g 脫水過濾，於 40°C 減壓濃縮至乾，以丙酮溶解並定容至 10 mL，供作檢液(I) (以 GC/FPD/P 偵測之)。取檢液(I) 1 mL 以氮氣吹乾，再以乙腈溶解並定容至 1 mL，供作檢液(II) (以 HPLC/fluorescence 偵測之)。另取檢液(I) 0.5 mL 以氮氣吹乾，以正己烷 0.5 mL 溶解，供淨化用。

2.6.1.2.2. 茶飲料：

取檢體 90 mL，加入丙酮 60 mL，以下步驟同 2.6.1.2.1. 節操作。

2.6.2. 淨化：

取 2.6.1.1. 及 2.6.1.2. 節供淨化用之溶液，注入先以正己烷 15 mL 潤濕之矽酸鎂固相萃取匣，再每次以正己烷：乙酸乙酯(1:2, v/v)溶液 3 mL 沖提固相萃取匣 5 次，沖提液收集於試管中，用氮氣吹乾，以正己烷溶解並定容至 1 mL，供作檢液(III) (以 GC/ECD 偵測之)。另取檢液(III) 0.5 mL 以氮氣吹乾，再以乙腈溶解並定容至 0.5 mL，供作檢液(IV) (以 HPLC/UV 偵測之)

2.7. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及標準溶液 1 μ L，分別注入氣相層析儀；量取檢液及標準溶液 20 μ L，分別注入高效液相層析儀中，參照下列條件進行層析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間比較鑑別之，並依下列計算式求出檢體中各農藥之含量(ppm)：

$$\text{檢體中各農藥之含量(ppm)} = \frac{C \times V \times F}{M}$$

C：由各農藥標準曲線求得檢液中各農藥之濃度($\mu\text{g/mL}$)

V：檢體最後經定容之體積(mL)

M：取樣分析檢體之重量(茶粉實際稱重量，茶 90 mL)

F：檢液(I)及(II)之 F 為 1，檢液(III)及(IV)之 F 為 2

2.8.氣相層析測定條件：

2.8.1.用 ECD 檢出器檢出之農藥 34 種：

標準溶液：A、B 及 C

檢出器：ECD

層析管：DB-5 毛細管，內膜厚度 1.5 μm ，內徑 0.53 mm $\times$ 30 m

層析管溫度：初溫：150 $^{\circ}\text{C}$ ，2 min

溫度上升速率：4 $^{\circ}\text{C/min}$

中溫：230 $^{\circ}\text{C}$ ，10 min

溫度上升速率：10 $^{\circ}\text{C/min}$

終溫：260 $^{\circ}\text{C}$ ，15 min

檢出器溫度：300 $^{\circ}\text{C}$

注入器溫度：270 $^{\circ}\text{C}$

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

2.8.2.用 FPD/P 檢出器檢出之農藥 48 種：

標準溶液：D 及 E

檢出器：FPD/P，附有波長 526 nm 之磷選擇性濾光片

層析管：CP-SIL 13CB 毛細管，內膜厚度 0.4 μm ，內徑 0.32 mm $\times$ 50 m

層析管溫度：初溫：150 $^{\circ}\text{C}$ ，2 min

溫度上升速率：4 $^{\circ}\text{C/min}$

終溫：230 $^{\circ}\text{C}$ ，10 min

檢出器溫度：250 $^{\circ}\text{C}$

注入器溫度：250 $^{\circ}\text{C}$

移動相氣體氮氣流速：10 mL/min

輔助氣體氮氣流速：50 mL/min

燃燒用氣體氫氣流速：75 mL/min

燃燒用氣體空氣流速：100 mL/min

2.9. 高效液相層析測定條件：

2.9.1. 用螢光檢出器檢出之農藥 20 種：

標準溶液：F 及 G

層析管柱：RP-Select B，5 μ m，內徑 4 mm $\times$ 25 cm

移動相溶液：先以乙腈與去離子水以 12:88 (v/v) 之比例混合，而後以梯度方式進行，逐漸改變乙腈與去離子水的比例，35 分鐘後乙腈與去離子水的比例轉變為 70:30 (v/v)。

移動相溶液流速：1.5 mL/min

氫氧化鈉溶液流速：0.3 mL/min

鄰苯二甲醛溶液流速：0.3 mL/min

螢光檢出器：激發波長 340 nm，發散波長 455 nm

後置反應槽溫度：90°C

2.9.2. 用紫外光檢出器檢出之農藥 4 種：

標準溶液：H

層析管柱：C18，內徑 4.0 mm $\times$ 25 cm

紫外光檢出器：280 nm

移動相溶液：A：0.01N 鹽酸溶液

B：乙腈

線性梯度條件：

時間(min)	A (%)	B (%)
0 $\rightarrow$ 10	90 $\rightarrow$ 40	10 $\rightarrow$ 60
10 $\rightarrow$ 20	40 $\rightarrow$ 20	60 $\rightarrow$ 80
20 $\rightarrow$ 25	20 $\rightarrow$ 10	80 $\rightarrow$ 90
25 $\rightarrow$ 30	10 $\rightarrow$ 90	90 $\rightarrow$ 10

移動相溶液流速：1.0 mL/min

備註：1. 本檢驗方法之最低檢出限量如附表。

2. 食品中若有影響檢驗結果之物質，應自行探討。

3. 以本方法檢出農藥時，應利用不同極性層析管柱或 GC/MS 確認。

表一、以 GC/FPD 檢測農藥之最低檢出限量(ppm)

農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)	農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)
歐殺松	0.25	甲基巴拉松	0.4
乙基溴磷松	0.5	美文松	0.2
甲基溴磷松	0.5	亞素靈	0.75
加芬松	0.5	歐滅松	1.2
陶斯松	0.4	巴拉松	0.45
施力松	0.6	賽達松	0.7
滅賜松	0.3	福瑞松	0.35
大利松	0.4	裕必松	0.9
二氯松	0.25	嘉賜米松	1.25
大滅松	0.3	益滅松	1.25
二硫松	0.4	福賜米松	1.75
大福松代謝產物	0.6	亞特松	0.5
一品松	0.9	佈飛松	1.0
愛殺松	0.4	加護松	0.6
撲滅松	0.4	普硫松	0.8
繁福松	0.2	白克松	0.4
芬殺松	0.35	白粉松	1.75
大福松	0.3	必芬松	1.0
丙基喜樂松	0.4	拜裕松	0.4
加福松	3.0	殺力松	0.12
馬拉松	0.75	托福松	0.4
美福松	0.5	普硫松代謝產物	0.8
達馬松	0.2	三落松	0.6
滅大松	0.2	繁米松	3.0

表二、以GC/ECD檢測農藥之最低檢出限量(ppm)

農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)	農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)
亞滅寧	0.4	熱必斯	0.15
畢芬寧	1.0	菲克利	0.4
四氯丹	2.0	依普同	1.25
蟎離丹	0.04	亞賜圖	0.6
克福隆	1.0	乃力松	0.4
四氯異苯腈	0.15	復祿芬	0.25
賽扶寧	0.8	百滅寧	1.75
賽洛寧	0.5	普拉草	1.5
賽滅寧	0.75	撲克拉	1.0
第滅寧	0.4	撲滅寧	0.8
大克蟎	1.0	普克利	1.25
待克利	3.0	畢達本	1.0
安殺番	0.2	得脫蟎	0.4
益化利	0.3	三泰芬	0.4
芬普寧	1.5	賽福座	0.5
芬化利	0.5	三福林	0.04
護賽寧	0.4	免克寧	0.2

表三、以 HPLC 檢測農藥之最低檢出限量(ppm)

農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)	農藥名稱	最低檢出限量 (ppm)
加保利代謝產物	0.1	丁基滅必蝨	0.5
加保扶代謝產物 (3-Keto carbofuran)	0.15	滅必蝨	0.3
加保扶代謝產物 (3-OH carbofuran)	0.6	滅賜克	0.5
得滅克	0.6	納乃得	0.4
得滅克代謝產物 (Aldicarb sulfone)	0.75	治滅蝨	0.4
得滅克代謝產物 (Aldicarb sulfoxide)	2.0	歐殺滅	1.0
免敵克	0.4	普滅克	0.5
佈嘉信	3.0	安丹	0.5
加保利	0.3	硫敵克	1.0
加保扶	0.8	滅克蝨	0.8
芬普蟎	1.0	賜加落	1.0
理有龍	0.2	魚藤精	2.0