

## 臺灣茶業研究彙報 稿約

一、本彙報以刊印本場、各分場及工作站之研究成果、學術調查報告及有關茶業之學術論述為原則。

場外稿件若其內容與茶業技術或推廣有關者亦歡迎投稿。

二、本刊每年出版一期，七月底截稿，十一月份出版為原則，逾期則編入下一期。

三、文稿書寫方式：

(一) 稿件之內容中 (英) 文書寫，依次為中文標題、作者姓名、中文摘要、前言、材料與方法、結果、討論 (結果與討論可合於一節撰寫)、誌謝、參考文獻、英文標題、作者英文姓名、英文摘要等項目。文章內容應力求簡潔，以不超過兩萬字為限 (包括圖表)；「摘要」力求簡明，中文 400 字以內為限，英文摘要 250 字以內為限，其內容包括報告重點及主題、研究對象之學名及俗名、研究方法之要點、重要數據及結果以及所有關鍵字。摘要下方寫出本篇之關鍵字 (Key words)，包括生物拉丁學名及俗名、器官或組織、生理現象、生育階段、化學成分或化學反應等，勿超過六個字。

(二) 來稿交兩份，光碟一份或用 e-mail 傳送，專有名詞初用或不常用者須附註原文。

(三) 文字敘述之編號順序：一、(一)、1、(1)、i、(i) 或 I、i、A、a；註腳以小號字體之阿拉伯字註於右上角表之，如 (1, 2, 3)。

(四) 作者英文名以全名為原則，名在前姓在後；題目、表格、插圖及照片須有中英文並列之標題；學名須用斜體字。

(五) 英文標題與文獻之書名及雜誌名稱的重要字第一字母大寫，介系詞、連接詞及不重要字小寫；表格、插圖與照片之英文標題、表格各欄細目及文獻篇名除第一字之第一字母大寫外餘小寫。

(六) 度量衡須用公制單位，如 m (公尺)，kg (公斤)，l (公升)，ha (公頃)，°C (攝氏度)，pH (氫離子濃度)，ppm (百萬分之一)，M (體積摩爾濃度)。

(七) 表格注意事項：

1. 能以文字說明之表，應採用文字說明；能繪插圖之表應以插圖表之。
2. 原始記錄應加分析簡化與歸納後始可列入表中。
3. 表格上方須有中英文標題。圖片下方須有中英文說明。
4. 表格中之項目與內容應儘量簡化，並附英文。
5. 表幅寬度勿超過 20 公分。

(八) 插圖務求工整、清晰；不得用徒手繪寫或其影印本。

(九) 照片限與原文有重要關連且有學術價值者為限，並限清晰、黑白光面者；儘量提供數位圖檔 (jpg)。欲製彩色版須經場長核示必要後採用之。圖片版權，由作者自負。

四、參考文獻以作者能取得且確經引用者為限，並依下列規定排列書寫：

(一) 參考文獻之排列依中文、亞洲文、英文以外之拼音為序；中、日文以姓氏筆劃為序，英文則以作者姓之字母順序排列。

(二) 每一文獻之排列次序為作者 (姓先名後)、年代、題目、發表刊物名稱、卷數、頁次等依序書寫；若為書籍則以著者、年代、引用章節的題目、書名 (出版者)、參考頁數、發行地點、出版社等次序書明。

(三) 西文雜誌名須用縮寫，其縮寫方式依美國出版之“Biological Abstracts”為準；中、日文雜誌用全名。

(四) 第一作者相同時以第二作者姓名之筆劃或英文字母為序排序，作者相同時，以年代為序，愈早發表者愈前，作者年代均相同時，以可辨認早發表者為前或以題目中第一字序排序，並在年代後依序加註 a、b 等。

(五) 參考文獻舉例：

1. 朱惠民. 1982. 茶樹三要素適宜需要量之探討. 臺灣茶業研究彙報 1: 15-29。

2. 沈學根、汪濤、郭巧生. 2010. 杭菊不同加工工藝及其對品質影響. 中國現代中醫 12(3): 28-29。

3. Sakar, S. K. and Howarth, R. E. 1976. Specificity of the vanillin in test for flavanols. J. Agric.

Food

Chem. 24: 317-320.

(六) 參考文獻如引用專刊、或全書引用等可寫成如下：

1. 楊盛勳. 1992. 葉產分級包裝及分級人員之培育. 出自“茶葉產製技術研討會專刊”，阮逸明、賴正南、廖文如 (合編). pp. 51-57. 桃園：茶業改良場。

2. 吳振鐸、馮鑑淮. 1984. 72 年度命名茶樹新品種台茶 14、15 和 17 號的育成. 台灣省茶業改良場研究特刊第 1 號 51P。

(七) 參考文獻引用自書之一部份時：

1. 陳貴、張榮如. 1988. 桂花. 台灣農家要覽. pp. 105-107。

2. Murphy, P. A., Hendrich, S. and Munkvold, G. 1996. Effect of processing on fumonisin content of cron. In: L. S. Jackson, J. W. Devries and L. B. Bullerman (Eds). “Fumonisin in Food”. Plenum Press, New York. pp. 323-334.

(八) 參考文獻引用自網路，需列資料主題或標題及上網日期，如下例：

1. 黃子彬. 2008. 考察日本農業科技技術移轉及商品化機制計畫. 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 (NSC96-3111-P-466-010-Y) 成果報告. 2009 年 4 月 20 日，取自 [http://open.nat.gov.tw/OpenFront/report/show\\_file.jsp?sysId=C09800396&fileNo=001](http://open.nat.gov.tw/OpenFront/report/show_file.jsp?sysId=C09800396&fileNo=001)

2. Assefa, A. 2007. Farmer led innovation: experiences and challenges in Ethiopia. Retrieved April 19, 2009, from [http://www.future-agricultures.org/farmerfirst/files/T2b\\_Assefa.pdf](http://www.future-agricultures.org/farmerfirst/files/T2b_Assefa.pdf)

- 五、每篇稿件均由場內外各一位委員審稿，通過後予以刊印。來稿文責，由作者自負。
- 六、稿件出版後，無稿酬。

# 以 QuEChERS 法搭配液相及氣相層析 串聯質譜儀建立茶園土壤中農藥多重殘留 分析方法

楊小瑩<sup>1,\*</sup> 林蕙君<sup>2</sup> 林儒宏<sup>1</sup>

## 摘要

本研究建立之土壤中農藥多重殘留分析方法，以 QuEChERS 進行前處理，配合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) 進行檢液分析。本方法可分析土壤中 311 項農藥殘留，以液相層析串聯質譜儀分析 195 項 (平均回收率範圍為 32.41-136.10%，相對標準偏差均小於 20%)、以氣相層析串聯質譜儀分析 116 項 (平均回收率範圍為 52.52-106.64%，相對標準偏差最高為 22.88%)，其中 308 項定量極限可達 0.02 µg/mL，其餘 3 項為 0.05 µg/mL。分析 36 個茶園土壤樣品，檢驗到 46 項農藥，以待克利檢出率最高 (30.56%)。

**關鍵字：**土壤、農藥殘留、液相層析串聯質譜儀、氣相層析串聯質譜儀

## 前言

茶樹是具經濟價值之作物，依據統計，民國 105 年臺灣茶葉產值約 76 億元，占農產品生產總值 1.47% (行政院農業委員會，2017)。為維持茶葉的品質及產量，目前茶園管理主要以化學藥劑進行病蟲害防治，若不當使用農藥，除了造成茶葉產品農藥殘留問題，可能會造成茶園土壤農藥殘留、污染地下水，影響土壤質地及肥力 (Gevao et al., 2003)。茶葉上的藥劑殘留，除了來自進行病蟲害防治直接施用的農藥之外，也可能來自茶樹吸收土壤及空氣中的農藥 (Paterson et al., 1994)。茶樹會經由根部吸收土壤中的化學物質，藉由輸導組織及蒸散作用運送到其它部位。前人研究指出，作物種植於受污染之土壤中，會自土壤中吸收農藥重新分布於作物體內 (Yi et al., 2013; Juraske et al., 2009)。依據本實驗室歷年茶葉農藥殘留監測結果，亦曾發現部份藥劑 (如益達胺) 在茶園雖已多年未使用，但其生產之茶葉產品仍維持微量農藥殘留。

常見土壤農藥殘留前處理方法包含液固萃取 (liquid-solid extraction, LSE)、超音波溶劑萃取 (ultrasonic solvent extraction, USE)、加壓溶劑萃取 (pressurised liquid extraction, PLE)、QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)、微波輔助萃取 (microwave assisted extraction, MAE) 等 (Durovic et al., 2012; Lesueur et al., 2008; Miyawaki et al., 2018)。QuEChERS 最早由

---

1. 行政院農業委員會茶業改良場凍頂工作站 助理研究員、副研究員兼站長。臺灣 南投縣。

2. 行政院農業委員會茶業改良場凍頂工作站 約聘人員。臺灣 南投縣。

\* 通訊作者。

Anastassiades 等人於 European Pesticide Residue Workshop 會議中所提出的前處理技術，主要分為三大步驟，包含均質、萃取與淨化，由於淨化過程利用淨化粉劑添加並藉由搖晃及離心等步驟達到去除雜質的效果，又稱為分散式固相萃取法 (dispersive solid-phase extraction, dispersive-SPE)(黃，2013；Anastassiades et al., 2003)。QuEChERS 方法具有快速、簡單、便宜、有效、耐用及安全等優點，可減少實驗中有機溶劑使用量及前處理時間，有助於加速檢驗分析的進行及減少對環境造成的負荷。本研究室已於民國 102 年應用 QuEChERS 前處理技術於茶葉中多重農藥殘留分析 (黃等，2014)，為了解目前茶園土壤中農藥殘留情形及減少有機溶劑使用，本研究進一步利用 QuEChERS 前處理技術，配合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)，建立土壤中農藥多重殘留分析方法。

## 材料與方法

### 一、試驗藥劑

冰醋酸、甲酸及醋酸銨均採試藥特級；丙酮及正己烷均採用殘留級；乙腈及甲醇均採用層析級；無水醋酸鈉、無水硫酸鎂、primary secondary amine (PSA)、octadecylsilane, end-capped (C18 EC) 及 graphitized carbon black (GCB) 均採用分析級；去離子水 (比電阻於 25°C 達 18 MΩ·cm 以上)；農藥對照用標準品包含 3-酮基加保扶等 311 項農藥 (詳見表一及表二)；磷酸三苯酯 (triphenyl phosphate, TPP) 為內部標準品。

### 二、分析儀器及條件

#### (一) 液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS)

包含液相層析儀 (Agilent 1260 Infinity LC) 及串聯式質譜儀 (Agilent 6460C Triple Quadrupole LC/MS)。層析管柱使用 Poroshell 120 EC-C18，粒徑 2.7 μm，內徑 3.0 mm，柱長 150 mm。離子源為電灑離子化 (electrospray ionization, ESI)，層析管溫度 50°C，霧化氣體為氮氣，霧化氣體壓力為 40 psi。移動相溶液 A 為去離子水含 5 mM 醋酸銨；移動相溶液 B 為甲醇含 5 mM 醋酸銨；移動相梯度條件如表三。採用動態多重反應偵測模式 (dynamic multiple reaction monitoring, dynamic MRM) 進行掃描偵測。樣品注射量為 5 μL。

#### (二) 氣相層析串聯質譜儀 (GC/MS/MS)

包含氣相層析儀 (Agilent Technologies 7890A GC) 及串聯式質譜儀 (Agilent 7000B Triple Quadrupole GC/MS)。層析管柱使用 DB-5MS UI (Agilent) 毛細管柱，內膜厚度 0.25 μm，內徑 0.25 mm，柱長 30 m。層析管升溫程序為初溫 60°C，維持 1 分鐘，溫度上升速率 40°C/分鐘至 170°C，溫度上升速率 10°C/分鐘至 310°C，維持 1.75 分鐘。離子源為電子撞擊游離 (electron impact ionization, EI)，注入器溫度 280°C，攜帶氣體為氮氣，碰撞室氣體為氮氣，離子化電壓設定 70 eV，接口溫度 280°C，四極柱溫度 150°C，離子源溫度 300°C。採用多重反應偵測模式 (multiple reaction monitoring, MRM) 進行掃描偵測。樣品注射量為 1 μL。

### 三、土壤樣品前處理方法

參考 Fernandes 及 Bruzoniti 等人 (Fernandes et al., 2013; Bruzoniti et al., 2014) 發表之方法，取磨粉後之土壤樣品精秤至 5.00 g，加入去離子水 10 mL，靜置 20 分鐘，加入含 1% 醋酸之乙腈溶液 10 mL 及 7.5 μg/ml 內部標準品溶液 100 μL，再依序加入陶瓷均質石及萃取粉劑 (含無水硫

酸鎂 4 g 及無水醋酸鈉 1 g)，以高速組織研磨振盪均質機於 1,000 rpm 振盪 1 分鐘，再於超音波震盪器內 5 分鐘後，以離心機 15°C、3000 × g 離心 5 分鐘。取上清液 6 mL，置於含 PSA 300 mg、C18 EC 300 mg 及無水硫酸鎂 900 mg 之離心管中，以高速組織研磨振盪均質機 1,000 rpm 振盪 1 分鐘，並於離心機 15°C，以 3,000 × g 離心 2 分鐘。取上清液 1 mL，以氮氣吹至剛乾，殘留物以 1 mL 含 0.05% 甲酸之甲醇溶液溶解，經 0.22 μm PTFE 濾膜過濾，以液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS) 分析。另取上清液 1 mL，以氮氣吹至剛乾，殘留物以 1 mL 含 0.05% 甲酸之丙酮：正己烷 (1:1, v/v) 溶液溶解，經 0.22 μm PTFE 濾膜過濾，以氣相層析串聯質譜儀 (GC/MS/MS) 分析。

#### 四、農藥回收率及方法定量極限試驗

以農藥對照用標準品進行空白土壤基質添加試驗，添加藥劑包含 103 年衛生福利部公告食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法 (五)(以下簡稱公告方法五) 之 310 項藥劑 (衛生福利部, 2014) 及魚藤精 (rotenone)、氟大滅 (flubendiamide)、汰硫草 (dithiopyr)、單克素 (uniclazole)、三得芬 (tridemorph)、普拔根 (propazine)，共 317 項藥劑 (大克蟎及大克蟎代謝物分計 2 項)。添加混合農藥標準品至空白土壤樣品中，使樣品中農藥標準品最終濃度為 0.02 及 0.05 μg/mL，進行三重複 (基質匹配檢量線範圍 0.0025-0.25 μg/mL，決定係數  $r^2$  大於 0.9801)。樣品經前處理萃取後分別以液相層析串聯質譜儀及氣相層析串聯質譜儀進行分析，計算不同藥劑各濃度添加回收率及相對標準偏差 (relative standard deviation, RSD)，並以三重複樣品訊噪比 (S/N) 皆大於且最接近 10 的濃度為該藥劑之方法定量極限。

## 結果與討論

#### 一、建立土壤農藥殘留檢驗分析方法

實地茶園取樣之土壤因帶水份，進行前處理萃取前需先將土壤於室內乾燥後磨碎。由預備試驗中發現磨碎後之土壤仍有粒徑大小差別，因此，先以 50 目 (孔徑 0.297 mm) 篩網過濾後再進行秤重取樣。萃取過程中，為減少土壤結構的影響，在離心前先利用超音波進行物理分散以達到較好的分層效果 (Fernandes et al., 2013)。各項藥劑之多重反應偵測模式參數參考衛生福利部公告方法五進行修正 (衛生福利部, 2014)，詳如表一及表二。本研究建立之方法以液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS) 可分析其中 227 項藥劑，以氣相層析串聯質譜儀 (GC/MS/MS) 可分析 174 項 (圖一及圖二)，有 90 項藥劑為兩種儀器皆可檢驗分析之項目。建議以液相層析串聯質譜儀分析土壤中 195 項農藥 (平均回收率範圍為 32.41-136.10%，僅芬佈賜 (fenbutatin-oxide) 及普拔克 (propamocarb) 平均回收率低於 50%，分別為 32.41% 及 47.76%；相對標準偏差均小於 20%)、以氣相層析串聯質譜儀分析土壤中 116 項農藥 (平均回收率範圍為 52.52-106.64%，相對標準偏差最高為 22.88%-二氯松)，共計可分析土壤中 311 項農藥殘留，且僅其中 4 項農藥 (β-可氯丹 (trans-chlordane)、地特靈 (dieldrin)、得克利 (tebuconazole) 及二氯松 (dichlorvos) 相對標準偏差大於 20%，顯示本方法具有良好準確度與精密度 (圖三)。本方法評估土壤中 311 項農藥殘留定量極限，除必芬諾 (bifenox)、大克爛 (dicloran) 及賽扶寧 (cyfluthrin) 為 0.05 μg/mL 外，其餘 308 項皆可達 0.02 μg/mL。本試驗進行藥劑添加試驗時雖有添加衛生福利部公告方法五之全部品項 (衛生福利部, 2014)，但部份藥劑因平均回收率過低，顯示不適合以本方法進行分析，共計有蟎離丹 (chinomethionat)、丁基加保扶 (carbosulfan)、大克蟎 (dicofol)、免扶克 (benfuracarb)、美氟綜

(metaflumizone) 及必芬蟎 (bifenazate) 等 6 項藥劑。

## 二、茶園土壤農藥殘留情況調查

為了解茶園土壤實際農藥殘留情形，以採樣鏟採集茶樹樹冠面下表土（地表下 0-15 cm），於室內自然風乾（行政院環境保護署，2015）。本研究共採集 36 件茶園土壤樣品，樣品來源包含南投縣名間鄉、竹山鎮、鹿谷鄉、仁愛鄉（翠峰）、嘉義縣竹崎鄉（石棹）、梅山鄉（樟樹湖、瑞里）、桃園市楊梅區、新北市坪林區、臺東縣鹿野鄉及花蓮縣瑞穗鄉等茶區，依本研究建立之方法進行土壤農藥殘留分析。36 件土壤樣品中，有 21 件未檢出農藥殘留（其中有 3 件茶園為有機耕作管理），土壤農藥殘留檢出率為 41.67%，共檢驗到 46 種農藥，最常出現之前三名藥劑為待克利 (difenoconazole) (檢出率為 30.56%，檢出數值範圍為 21.86-2339.51 ng/mL)、益達胺 (imidacloprid) (檢出率為 27.78%，檢出數值範圍為 26.47-196.35 ng/mL)、克凡派 (chlorfenapyr) (檢出率為 22.22%，檢出數值範圍為 29.72-5841.39 ng/mL)、布芬淨 (buprofezin) (檢出率為 22.22%，檢出數值範圍為 26.39-260.63 ng/mL)、亞托敏 (azoxystrobin) (檢出率為 22.22%，檢出數值範圍為 23.17-463.63 ng/mL)，皆為茶樹上核准登記使用之藥劑種類（表四）。本研究分析之 36 件茶園土壤樣品，共檢驗到 46 種農藥殘留，有 7 種為茶樹上未核准登記使用之藥劑，包含芬佈賜 (fenbutatin-oxide)、樂滅草 (oxadiazon)、普克利 (propiconazole)、撲克拉 (prochloraz)、腐絕 (thiabendazole)、新殺蟎 (bromopropylate) 及比達寧 (butralin)，以芬佈賜檢出率最高 (11.11%)，其中有 3 種為落花生核准登記使用之藥劑，包含樂滅草（檢出 2 次）、腐絕（檢出 1 次）及比達寧（檢出 1 次）。調查採集土壤樣品之茶園栽培管理情形，有檢出樂滅草、腐絕或比達寧之土壤樣品，其茶園皆有使用花生粕，後續可再探討研究上述殘留藥劑是否來自田間所使用的資材。

本研究分析土壤農藥殘留結果與茶園用藥情形進行比對，發現和田間實際用藥種類大致相符，但亦有農友表示已長時間無施用益達胺或陶斯松，卻仍然在土壤樣品中檢驗到有微量殘留，未來可再針對此類農藥進一步研究，以釐清藥劑實際在田間土壤的消退狀況，及是否可能會造成後期作物的農藥殘留污染。

## 參考文獻

1. 行政院農業委員會. 2017. 農產品生產量值. 105 年農業統計年報. p. 11。
2. 行政院環境保護署. 2015. 土壤採樣方法. 民國 104 年 2 月 2 日環署檢字第 1040009426 號公告. 23 頁。
3. 黃玉如. 2013. 安全、快速、低成本農殘分析新方法-QuEChERS 簡介. 茶業專訊 83: 8-10。
4. 黃玉如、巫嘉昌、黃正宗. 2014. QuEChERS 應用於茶葉中多重農藥殘留快速分析之評估. 出自“第二屆茶業科技研討會專刊”，郭芷君、邱喬嵩、陳國任、蔡憲宗（合編）. pp. 207-221. 桃園：茶業改良場。
5. 衛生福利部. 2014. 食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法（五）. 民國 103 年 7 月 3 日署授食字第 1031900615 號公告修正. 25 頁。
6. Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D. and Schenck, F. J. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86: 412–431.
7. Bruzzoniti, M. C., Checchini, L., Carlo, R. M. D., Orlandini, S., Rivoira, L. and Bubba, M. D. 2014.

- QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: a critical review. *Anal. Bioanal. Chem.* 406: 4089–4116.
8. Durovic, R., Dordevic, T., Radivojevic, L., Santric, L. and Umiljendic, J. G. 2012. Multiresidue analysis of pesticides in soil by liquid-solid extraction procedure. *Pestic. Phytomed.* 27: 239–244
  9. Fernandes, V. C., Domingues, V. F., Mateus, V. and Delerue-Matos, C. 2013. Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. *J. Sep. Sci.* 36: 376-382.
  10. Gevao, B., Jones, K. C., Semple, K. T., Craven, A. and Burauel, P. 2003. How can we resolve conflicts in definition, regulatory requirements, and significance? *Environ. Sci. Technol.* 138-144.
  11. Juraske, R., Castells, F., Vijay, A., Muñoz, P. and Antón, A. 2009. Uptake and persistence of pesticides in plants: measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application. *J. Hazard. Mater.* 165: 683–689.
  12. Lesueur, C., Gartner, M., Mentler, A. and Fuerhacker, M. 2008. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–ion trap–mass spectrometry. *Talanta.* 75: 284–293.
  13. Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S. and Kadokami, K. 2018. A rapid method, combining microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a database, for determining organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Soil Sediment. Contam.* 27: 31-45.
  14. Paterson, S., Mackay, D. and McFarlane, C. 1994. A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2259-2266.
  15. Yi, Z., Zheng, L., Guo, P. and Bi, J. 2013. Distribution of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - hexachlorocyclohexane in soil–plant–air system in a tea garden. *Ecotox. Environ. Safe.* 91: 156–161.

表一、3-酮基加保扶等 195 項農藥及內部標準品以液相層析串聯質譜儀分析之多重反應偵測模式參數

Table 1 The multiple reaction monitoring (MRM) parameters by LC/MS/MS for 195 pesticide items as 3-keto Carbofuran and internal standard

項次 Item	分析物 Analyte		定量離子對 Quantitation ion pair			定性離子對 Qualitative ion pair		
	中文名	英文名	前驅離子>產物離子	進樣錐電壓	碰撞能量	前驅離子>產物離子	進樣錐電壓	碰撞能量
	Chinese	English	(m/z)	(V)	(eV)	(m/z)	(V)	(eV)
			Precursor ion>Product ion	Cone voltage	Collision energy	Precursor ion>Product ion	Cone voltage	Collision energy
1	3-酮基加保扶	3-keto Carbofuran	236.0 > 179.0	60	10	236.0 > 161.0	60	20
2	3-羥基加保扶	3-OH Carbofuran	238.0 > 163.0	80	15	238.0 > 181.0	80	10
3	阿巴汀	Abamectin	890.6 > 305.3	100	10	890.6 > 567.5	100	10
4	毆殺松	Acephate	184.0 > 143.0	60	5	184.0 > 125.0	60	17
5	亞滅培	Acetamiprid	223.0 > 126.0	140	20	223.0 > 56.0	140	1
6	得滅克	Aldicarb	208.0 > 89.0	60	8	208.0 > 116.0	60	8
7	得滅克颯	Aldicarb sulfone	223.0 > 76.0	80	5	223.0 > 148.0	80	5
8	得滅克亞颯	Aldicarb sulfoxide	207.0 > 89.0	70	9	207.0 > 132.0	70	1
9	亞烈寧	Allethrin	303.0 > 135.0	100	15	303.0 > 107.0	100	15
10	亞汰草	Alloxydim (sodium)	324.0 > 234.0	70	15	324.0 > 266.0	70	11
11	草殺淨	Ametryn	228.0 > 186.0	120	20	228.0 > 96.0	120	25
12	安美速	Amisulbrom	466.0 > 227.0	112	13	466.0 > 148.1	112	57
13	草脫淨	Atrazine	216.0 > 174.0	120	15	216.0 > 96.0	120	20
14	谷速松	Azinphos-methyl	318.0 > 261.0	80	1	318.0 > 125.0	80	15
15	亞托敏	Azoxystrobin	404.2 > 372.2	80	10	404.2 > 344.2	80	10

(續表一)(Table 1 Continued)

16	本達樂	Benalaxyl	326.0 > 148.0	70	20	326.0 > 91.0	70	34
17	免敵克	Bendiocarb	224.2 > 109.2	80	20	224.2 > 81.0	80	35
18	免速隆	Bensulfuron-methyl	411.0 > 149.0	70	21	411.0 > 182.0	70	20
19	本達隆	Bentazone	239.0 > 132.0	-144	-25	239.0 > 197.0	-144	-17
20	佈生	Benthiazole (TCMTB)	239.0 > 180.1	82	5	239.0 > 136.2	82	25
21	比多農	Bitertanol	338.0 > 70.0	100	5	338.0 > 269.0	100	1
22	白克列	Boscalid	343.0 > 307.0	70	18	343.0 > 140.0	70	20
23	布瑞莫	Bupirimate	317.3 > 166.1	120	25	317.3 > 272.0	120	20
24	布芬淨	Buprofezin	306.3 > 57.0	120	15	306.3 > 201.0	120	10
25	佈嘉信	Butocarboxim	213.0 > 75.0	124	9	213.0 > 116.0	124	5
26	加保利	Carbaryl	202.0 > 145.0	80	5	202.0 > 127.0	80	20
27	貝芬替	Carbendazim	192.1 > 160.1	127	13	192.1 > 132.1	127	33
28	加保扶	Carbofuran	222.0 > 165.0	120	5	222.0 > 123.0	120	20
29	加普胺	Carpropamid	334.0 > 139.2	112	17	334.0 > 196.2	112	9
30	剋安勃	Chlorantraniliprole	483.7 > 452.7	70	20	483.7 > 111.9	70	75
31	克福隆	Chlorfluazuron	540.0 > 383.0	120	15	540.0 > 158.0	120	15
32	可芬諾	Chromafenozide	395.0 > 175.0	70	25	395.0 > 147.0	70	50
33	西速隆	Cinosulfuron	414.1 > 183.1	104	13	414.1 > 157.1	104	17
34	克芬蟎	Clofentezine	303.0 > 138.1	87	9	303.0 > 102.1	87	20
35	克普草	Clomeprop	324.0 > 120.0	70	15	324.0 > 203.0	70	17
36	可尼丁	Clothianidin	250.0 > 169.0	77	9	250.0 > 131.9	77	9

<sup>1</sup> -: internal standard.

表二、大克蟎降解物等 116 項農藥及內部標準品以氣相層析串聯質譜儀分析之多重反應偵測模式參數

Table 2 The multiple reaction monitoring (MRM) parameters by GC/MS/MS for 116 pesticide items as DCBP and internal standard

項次 Item	分析物 Analyte		定量離子對 Quantitation ion pair		定性離子對 Qualitative ion pair	
	中文名	英文名	前驅離子>產物離子(m/z)	碰撞能量(eV)	前驅離子>產物離子(m/z)	碰撞能量(eV)
	Chinese	English	Precursor ion>Product ion	Collision energy	Precursor ion>Product ion	Collision energy
1	大克蟎降解物	4,4'-dichlorobenzophenone (DCBP)	139.0 > 111.0	15	139.0 > 75.1	30
2	乙草胺	Acetochlor	222.9 > 132.2	20	222.9 > 147.2	5
3	阿納寧	Acrinathrin	288.9 > 92.8	10	246.7 > 67.9	30
4	拉草	Alachlor	188.1 > 160.2	10	237.0 > 160.1	5
5	阿特靈	Aldrin	263.0 > 193.0	40	254.9 > 220.0	20
6	倍尼芬	Benfluralin	292.0 > 160.0	20	292.0 > 206.0	10
7	必芬諾	Bifenox	311.0 > 279.3	10	311.0 > 216.3	20
8	畢芬寧	Bifenthrin	181.2 > 165.2	25	181.2 > 166.2	10
9	克草	Bromacil	205.0 > 188.0	15	205.0 > 162.0	15
10	乙基溴磷松	Bromophos-ethyl	358.7 > 303.0	15	358.7 > 331.0	5
11	甲基溴磷松	Bromophos-methyl	331.0 > 316.0	20	331.0 > 286.0	30
12	新殺蟎	Bromopropylate	341.0 > 183.0	20	341.0 > 185.0	20
13	溴克座	Bromuconazole	173.0 > 109.0	30	293.0 > 172.9	10
14	丁基拉草	Butachlor	236.9 > 160.2	5	237.0 > 188.2	5
15	比達寧	Butralin	266.0 > 220.2	10	266.0 > 190.0	10
16	加芬松	Carbophenothion	342.0 > 157.0	10	199.0 > 47.1	20
17	克凡派	Chlorfenapyr	246.9 > 227.0	15	327.8 > 246.8	15

表三、液相層析串聯質譜儀移動相梯度條件

Table 3 Solvent gradient program used for elution during LC/MS/MS analysis

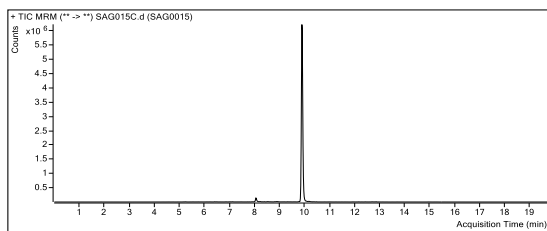
時間 (min)	流速 (μL/min)	移動相溶液 A (%)	移動相溶液 B (%)
Time	Flow rate	Mobile phase A	Mobile phase B
0	400	95	5
1	400	95	5
4	400	40	60
14	400	0	100
18	400	0	100

表四、36 件茶園土壤農藥殘留檢出次數排名前十名之藥劑

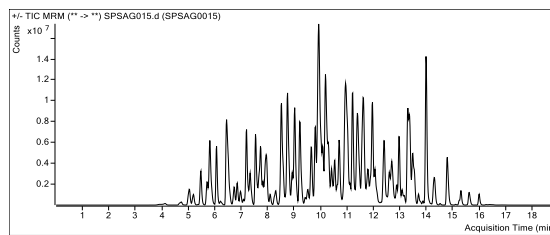
Table 4 Top ten detected pesticides in 36 soil samples

排名 Ranking	分析物 Analyte		檢出率 (%) Detection rate	檢出最大值 (ng/mL) Maximum detected value	檢出最小值 (ng/mL) Minimum detected value
	中文名	英文名			
	Chinese	English			
1	待克利	Difenoconazole	30.56	2339.51	21.86
2	益達胺	Imidacloprid	27.78	196.35	26.47
3	克凡派	Chlorfenapyr	22.22	5841.39	29.72
3	布芬淨	Buprofezin	22.22	260.63	26.39
3	亞托敏	Azoxystrobin	22.22	463.63	23.17
6	氟芬隆	Flufenoxuron	19.44	684.46	23.42
6	畢芬寧	Bifenthrin	19.44	727.59	21.52
6	百克敏	Pyraclostrobin	19.44	623.93	25.08
6	貝芬替	Carbendazim	19.44	217.03	22.83
10	陶斯松	Chlorpyrifos	16.67	4818.29	33.01
10	三得芬	Tridemorph	16.67	3205.09	27.40

A



B



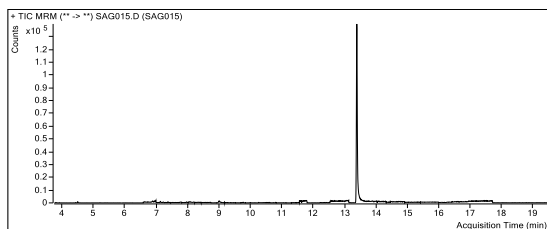
圖一、分析 227 種農藥標準品於土壤之 LC/MS/MS 總離子層析圖

Fig. 1. Total ion chromatograms from LC/MS/MS.

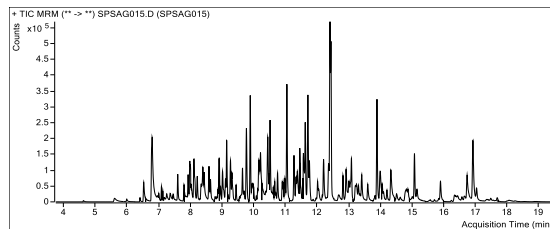
A: blank soil sample with internal standard (triphenyl phosphate);

B: soil sample spiked with 227 pesticides at 100 mg/kg.

A



B

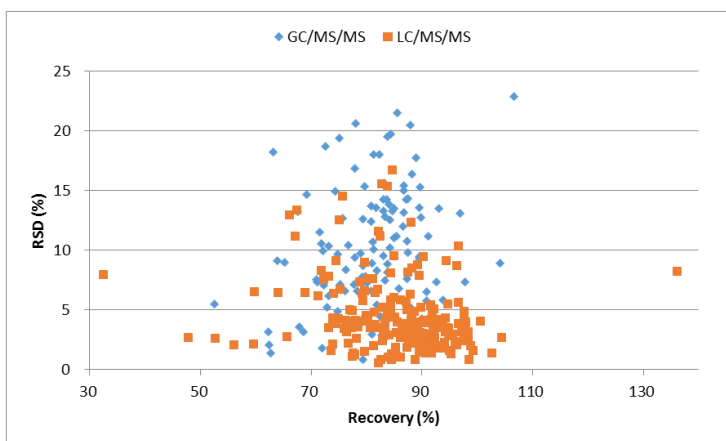


圖二、分析 174 種農藥標準品於土壤之 GC/MS/MS 總離子層析圖

Fig. 2. Total ion chromatograms from GC/MS/MS.

A: blank soil sample with internal standard (triphenyl phosphate);

B: soil sample spiked with 174 pesticides at 100 mg/kg.



圖三、添加 311 種農藥標準品於土壤中之平均回收率及相對標準偏差

Fig. 3. Mean recoveries and relative standard deviation (RSD, n=3) of 311 pesticides in soils

(Spiked level = 0.05  $\mu\text{g/mL}$ )

# Development of a Multi-residue Method for Pesticides in Tea Garden Soils Using a Modified QuEChERS Method Combined with LC/MS/MS and GC/MS/MS

Hsiao-Ying Yang<sup>1,\*</sup> Hui-Chun Lin<sup>2</sup> Ru-Hong Lin<sup>1</sup>

## Summary

The purpose of this study was to establish a multi-residue method for pesticides in soils. The QuEChERS method was used for sample preparation and analyzed by LC/MS/MS (liquid chromatograph tandem mass spectrometer) and GC/MS/MS (gas chromatograph tandem mass spectrometer). Totally 311 pesticide compounds were analyzed in this method, 195 pesticides analyzed by LC/MS/MS (recovery between 32.41-136.10%) and 116 pesticides by GC/MS/MS (recovery between 52.52-106.64%). 308 pesticide compounds obtained limit of quantitation of 0.02 µg/mL, and the other 3 compounds were 0.05 µg/mL. Analyzed 36 soil samples, there were 46 pesticides detected. The highest detected rates were difenoconazole (30.56%).

**Key words:** Soil, Pesticide residues, Liquid chromatograph tandem mass spectrometer, Gas chromatograph tandem mass spectrometer

---

1. Assistant Researcher, Associate Researcher, Dongding Branch of Tea Research and Extension Station, Nantou, Taiwan, R.O.C.

2. Contract Employee, Dongding Branch of Tea Research and Extension Station, Nantou, Taiwan, R.O.C.

\* Corresponding author.