

附錄VI 農藥殘留測定方法

農藥是指合成化合物、天然產物、生物活性物質或以上的混合物，在藥材生產過程中用以防治蟲害或控制其生長的物質。

本法可用於以下所列農藥的檢測：

- (a) 艾氏劑及狄氏劑（兩者之和）
- (b) 氯丹（順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹之和）
- (c) 滴滴涕（4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴涕、2,4'-滴滴涕與4,4'-滴滴涕之和）
- (d) 異狄氏劑
- (e) 七氯（七氯、環氧七氯之和）
- (f) 六氯苯
- (g) 六六六（ α 、 β 、 δ 等異構體之和）
- (h) 林丹（ γ -六六六）
- (i) 五氯硝基苯（五氯硝基苯、五氯苯胺與甲基五氯苯硫醚之和）

(1) **農藥殘留檢定** — 分析方法必須通過驗證並符合下列要求：

- (a) 方法應適合於測定農藥的分析；
- (b) 確定農藥的檢測限及定量限；
- (c) 除氯丹（順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹）的定量限定為0.01 mg/kg以外；其他農藥定量限設定為0.02 mg/kg；
- (d) 加樣回收率應在70-120%範圍之內；
- (e) 儀器檢測的校對範圍應呈綫性反應。

- (2) **試劑** — 所用的試劑均須為分析純或等同，並不含有任何干擾分析之污染物。另須測試空白樣品以證明未受農藥污染。
- (3) **容器** — 所有容器須清洗後方可使用，以確保無農藥污染。容器可用不含磷的清潔劑浸泡16小時後，再用大量蒸餾水及丙酮沖洗。
- (4) **樣品製備** — 選取具有代表性的藥材，如需要，在磨粉前可先將藥材切碎。在樣品分析前，藥材樣品必須先粉碎。在可行情況下，取樣量應不少於測試量之五倍。

方法 I — 氣相色譜—電子捕獲檢測器測定法 (GC-ECD)

- (1) **農藥殘留檢定** — 分析方法必須通過驗證並符合下列附加要求：
 - (a) 方法重複性的相對標準偏差應小於15%。
- (2) **操作程序** — 以下操作程序可用於檢測藥材中農藥殘留量。個別藥材樣品操作程序可適當修改。在可行的情況下，選用另一不同極性的毛細管柱，和/或用氣相色譜 - 質譜法確證測試結果。
 - (a) **提取** — 精密稱取藥材粉末 10.0 g，加無水硫酸鈉約 4.0 g 和乙酸乙酯約 100 mL，超聲提取 3 分鐘，待固體物沉降後取上清液過濾，收集濾液，重複提取兩次，每次各用乙酸乙酯 50 mL。合併濾液後，用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷 - 環己烷 (1:1, v/v) 中，即得 (溶液 A)。
 - (b) **淨化** —
 - (i) **凝膠滲透色譜法** — 色譜淨化步驟可選用：
 - 凝膠柱：Bio-beads S-X3 凝膠玻璃柱 (60 g, 43 cm) 或等同；
 - 流動相：二氯甲烷 - 環己烷 (1:1, v/v)。

凝膠柱的要求 — 將含有粟米油 (約 25 mg/mL)，鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (約 1 mg/mL)，甲氧滴滴涕 (約 0.2 mg/mL) 和二萘嵌苯 (約 0.02 mg/mL) 的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於 0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小 (如五氯苯胺) 和最大 (如氧氯丹) 的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

淨化供試品溶液 — 取無水硫酸鈉約 1.0 g 加溶液 A 10 mL 中，離心，取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 1 mL 正己烷中，即得 (溶液 B)。

(ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱 (1000 mg，75-150 μm 粒徑) 或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：(15%, v/v) 乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-15 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液 (溶液 C)。

(c) **定量及定性檢測** — 在供試品溶液中加入適量的 2,4,5,6-四氯間二甲苯作為內標物，用氣相色譜法檢測農藥殘留。如上列內標物受到干擾，可選用其他內標物。

按本法要求，所選用的氣相色譜儀必須符合下列要求：

- 定量峰及其鄰近峰之分離度 (R)：應大於 1.5；
- 色譜柱的理論塔板數 (n) (以 α -六六六峰計)：應大於或等於 100000；和
- 峰面積的相對標準偏差：應不大於或等於 5%。

溶液 (1)：製備至少五個不同濃度的混合農藥標準溶液於異辛烷中，並加入內標物 2,4,5,6-四氯間二甲苯，繪製標準曲綫。

溶液 (2)：以氮氣將溶液 C 溶劑揮散至近乾，殘渣溶於 1 mL 含有內標物 2,4,5,6-四氯間二甲苯的異辛烷 (附註 1 和附註 2)。

附註 1：內標物在供試品溶液和標準溶液中的濃度應相同。

附註 2：去硫淨化法：用硫酸與銅粉處理後，可證明是除去某些基質干擾有效的方法。但此法會破壞或除去某些農藥如艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、環氧七氯、甲基五氯苯硫醚及五氯苯胺等。

在進行氣相色譜分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 14% 氰基丙基苯基 — 甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm；
- 另一不同極性的毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 5% 苯基 — 甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm；
- 載氣：氮氣；
- 檢測器：電子捕獲檢測器；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始 100°C，保持 2 分鐘後，以每分鐘 10°C 升至 165°C，保持 10 分鐘；再以每分鐘 3°C 升至 230°C，最後以每分鐘 15°C 升至 280°C，保持 10 分鐘。進樣口及檢測器溫度應分別保持在 210°C 和 300°C。

在上述氣相色譜分析條件下，取供試品溶液和混合農藥標準溶液各 1 μL 或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。擬測定農藥的相對保留時間見表 1。測定峰面積，計算供試品溶液中擬測定農藥的濃度，並計算樣品中農藥含量。

樣品中測得的農藥需以氣相色譜 — 質譜法確証。

在進行氣相色譜-質譜分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 35 % 苯基 — 甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm；
- 載氣：氦氣；
- 質譜檢測器應可容許選用質量掃描或選擇性離子掃描檢測模式 [可參考在表 2 中所列作掃描監察用的離子 (m/z)]；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始 100°C，保持 2 分鐘後，以每分鐘 15°C 升至 160°C，最後以每分鐘 5°C 升至 270°C，保持 10 分鐘。進樣口溫度保持在 250°C，傳輸線溫度保持在 270°C 和離子源溫度保持在 230°C。

在上述氣相色譜 – 質譜分析條件下，取供試品溶液和混合農藥標準溶液各 1 μL 或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。擬測定農藥的相對保留時間見表 2。

表 1 有機氯農藥在氣相色譜法的相對保留時間

有機氯農藥	相對保留時間 (RRT)
	[毛細管柱 (0.25 mm × 30 m) 固定相為交聯 14 % 氰基丙基苯基-甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm]
六氯苯	1.24
α - 六六六	1.55
五氯硝基苯	1.64
林丹	1.83
七氯	1.94
五氯苯胺	2.01
艾氏劑	2.09
甲基五氯苯硫醚	2.10
β - 六六六	2.32
氧氯丹	2.41
δ - 六六六	2.43
環氧七氯	2.50
反 - 氯丹	2.67
順 - 氯丹	2.71
4,4' - 滴滴依	2.76
狄氏劑	2.82
異狄氏劑	2.92
2,4' - 滴滴涕	2.98
4,4' - 滴滴滴	3.15
4,4' - 滴滴涕	3.21

表 2 有機氯農藥在氣相色譜-質譜法的相對保留時間和選擇性離子掃描設定

有機氯農藥	相對保留時間 (RRT)	基峰離子 (m/z)	子峰離子 (m/z)
六氯苯	1.18	284	286, 282
α - 六六六	1.22	181	183, 217
五氯硝基苯	1.32	237	249, 214
林丹	1.35	183	217, 221
β - 六六六	1.45	181	183, 217
七氯	1.48	272	274, 270
五氯苯胺	1.49	265	267, 263
δ - 六六六	1.55	181	183, 217
艾氏劑	1.58	263	265, 261
甲基五氯苯硫醚	1.63	296	246, 263
氧氯丹	1.74	185	387, 237
環氧七氯	1.79	353	355, 351
反 - 氯丹	1.87	373	375, 377, 371
順 - 氯丹	1.91	373	375, 377, 371
4,4' - 滴滴依	2.00	246	316, 248
狄氏劑	2.03	263	261, 265
異狄氏劑	2.14	263	265, 281
2,4' - 滴滴涕	2.17	235	237, 165
4,4' - 滴滴滴	2.20	235	237, 165
4,4' - 滴滴涕	2.30	235	237, 165

方法 II — 氣相色譜—串聯質譜法 (GC-MS/MS)

(1) 農藥殘留檢定 — 分析方法必須通過驗證並符合下列附加要求：

(a) 方法重複性的相對標準偏差應小於 25%。

(2) 內標溶液製備 —

(a) 內標溶液—製備適宜濃度的含 2,4,5,6-四氯間二甲苯和多氯聯苯同系物編號 138 (PCB 138) 的異辛烷溶液作為內標溶液。

(b) 標記內標溶液—製備適宜濃度的含同位素內標的異辛烷溶液，如 PCB 138- $^{13}\text{C}_{12}$ ，六氯苯- $^{13}\text{C}_6$ ，艾氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ，狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ，異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ ， α -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， β -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， δ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ， γ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ ，七氯- $^{13}\text{C}_{10}$ ，五氯硝基苯- $^{13}\text{C}_6$ ，順-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，反-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，氧氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$ ，4,4'-滴滴滴- $^{13}\text{C}_{12}$ ，4,4'-滴滴依- $^{13}\text{C}_{12}$ ，2,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$ 及 4,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$ 等。

(3) 操作程序 — 以下三步樣品製備操作程序可用於定量檢測藥材中農藥殘留量。樣品製備操作程序須按照藥材樣品基質情況來選擇。個別藥材樣品操作程序可適當修改。

樣品製備操作程序 A

(a) 索氏提取 — 精密稱取藥材粉末 5.0 g。如可行，加入適量標記內標溶液。加約 20 mL 蒸餾水，振搖混合均勻。於室溫下靜置過夜。加 3.5 g 水凝膠（丙烯酸酯或等同）和 3.5 g 硅藻土，劇烈振搖或攪拌 3 分鐘。靜置至少 4 小時。將混合物轉移至纖維素提取套管，加 10 g 無水硫酸鈉。混合均勻。加 300 mL 正己烷-丙酮（1:1,v/v）至 500-mL 圓底燒瓶。按每小時 4 至 6 個循環，索氏提取 20 小時。冷卻至室溫。用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾。殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷-環己烷（1:1,v/v），即得（溶液 A）。

(b) 淨化—

(i) 凝膠滲透色譜法 — 色譜淨化步驟可選用：

- 凝膠柱：Bio-beads S-X3 凝膠玻璃柱（70 g, 78 cm 長, 2.5 cm 內徑）或等同；
- 流動相：二氯甲烷–環己烷（1:1, v/v）。

凝膠柱的要求 — 將含有粟米油（約 25 mg/mL），鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（約 1 mg/mL），甲氧滴滴涕（約 0.2 mg/mL）和二萘嵌苯（約 0.02 mg/mL）的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於 0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小（如五氯苯胺）和最大（如氧氯丹）的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

淨化供試品溶液 — 取無水硫酸鈉約 1.0 g 加溶液 A 10 mL 中，離心 5 分鐘（約 $800 \times g$ ），取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 1 mL 正己烷中，即得（溶液 B）。

(ii) 固相萃取法 — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱（1000 mg，75-150 μm 粒徑）或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：（15%, v/v）乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-10 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液 C）。

樣品製備操作程序 B

(a) **超聲提取** — 精密稱取藥材粉末 10.0 g。如可行，加入適量標記內標溶液。加約 40 mL 蒸餾水，振搖混合均勻。於室溫下靜置過夜。加 7.5 g 水凝膠（丙烯酸酯或等同）和 7.5 g 硅藻土，劇烈振搖或攪拌 3 分鐘。靜置至少 4 小時。加 100 mL 乙酸乙酯。超聲提取 3 分鐘，待固體物沉降後取上清液過濾，收集濾液。重複提取兩次，每次各用乙酸乙酯 50 mL。合併濾液後，用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 10 mL 二氯甲烷–環己烷 (1:1, v/v) 中，即得（溶液 A）。

(b) **淨化**—

(i) **凝膠滲透色譜法** — 色譜淨化步驟可選用：

- 凝膠柱：Bio-beads S-X3 凝膠玻璃柱（70 g，78 cm 長，2.5 cm 內徑）或等同；
- 流動相：二氯甲烷–環己烷（1:1, v/v）。

凝膠柱的要求 — 將含有粟米油（約 25 mg/mL），鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（約 1 mg/mL），甲氧滴滴涕（約 0.2 mg/mL）和二萘嵌苯（約 0.02 mg/mL）的混合溶液注入色譜柱，如各測試峰及其鄰近峰的分離度等於或大於 0.85，則此柱符合要求。必要時，用分子量最小（如五氯苯胺）和最大（如氧氯丹）的農藥的二氯甲烷和環己烷溶液，標化凝膠柱，以便確定流出液收集條件。

淨化供試品溶液 — 取無水硫酸鈉約 1.0 g 加溶液 A 10 mL 中，離心 5 分鐘（約 800 × g），取上清液適量。注入凝膠柱進行凝膠滲透色譜淨化，並將收集的流液用旋轉蒸發器在約 35°C 水浴中減壓蒸至近乾，殘渣溶於 1 mL 正己烷中，即得（溶液 B）。

(ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱（1000 mg，75-150 μm 粒徑）或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：（15%, v/v）乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-10 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液 C）。

樣品製備操作程序 C

- (a) **攪拌提取** — 精密稱取藥材粉末 1.0 g。加入適量內標溶液和標記內標溶液。加藥材量 1-2 倍的蒸餾水，振搖混合均勻。靜置 15 分鐘。加 15 mL 醋酸和乙腈 (1:99 v/v) 的冷混合溶液。振搖 5 分鐘。加 6 g 無水硫酸鎂和 1.5 g 無水醋酸鈉。振搖 5 分鐘。於約 4°C 離心 5 分鐘 (約 $3000 \times g$)。收集上清液，即得 (溶液 A)。

附註：如樣品含較高油脂成分，如有需要，可將提取液離心後於 -20°C 冰箱中儲存過夜。仔細收集經冷凝後的上清液，除去分散固體或上層漂浮層，用於進一步的分散固體萃取淨化。

(b) 淨化—

- (i) **分散固體萃取 (dSPE)** — 色譜淨化步驟可選用：

- 15 mL dSPE 管，內裝 900 mg 無水硫酸鎂，150 mg N-丙基乙二胺 (PSA) 吸附劑，45 mg 石墨活性炭，150 mg 十八烷基鍵合硅膠和 150 mg 硅膠或等同。

淨化供試品溶液 — 將溶液 A 轉移至 dSPE 管。振搖 2 分鐘。離心 5 分鐘 (約 $3000 \times g$)。精密吸取上清液 4.5 mL，用氮氣揮乾溶劑。殘渣溶於 4.5 mL 正己烷中，即得 (溶液 B)。

- (ii) **固相萃取法** — 此色譜淨化步驟可選用：

- 固相萃取柱：弗羅里硅土固相萃取柱 (1000 mg，75-150 μm 粒徑) 或等同；
- 固相萃取柱洗脫液：(15%, v/v) 乙醚/正己烷溶劑。

必要時，可用含適宜濃度的擬測定農藥的正己烷溶液，標化固相萃取柱，以便確定流出液的收集條件。

在弗羅里硅土固相萃取柱頂上，加約 10 mm 高度的無水硫酸鈉。用正己烷 5-10 mL 預處理柱子，將溶液 B 定量移至固相萃取柱中，並進行色譜淨化，收集洗脫液（溶液 C）。

- (c) **定量及定性檢測** — 在樣品溶液中加入表 3 所建議的內標物和標記內標物，用氣相色譜—串聯質譜法檢測農藥殘留。如上列內標物受到干擾，可選用其他內標物或標記內標物。

按本法要求，所選用的氣相色譜—串聯質譜儀必須符合下列要求：

- 樣品中待測物的 RRT 和相應的農藥標準溶液的 RRT 須在 ±0.5%。
- 至少須監測兩個多反應監測 (MRM)，並按下列公式，計算兩個多反應檢測轉換上 (MRM_{AR}) 的相對強度，及樣品和農藥標準品的 MRM 相對強度的絕對百分偏差 (D_{MRM} , %)：

$$MRM_{AR} = \frac{Area_{MRM2}}{Area_{MRM1}}$$

式中

$Area_{MRM1}$ 面積較大的多反應監測離子作為分母；
 $Area_{MRM2}$ 面積較小的多反應監測離子作為分子

$$D_{MRM} (\%) = \frac{|MRM_{ARsample} - MRM_{ARcalibration}|}{MRM_{ARcalibration}} \times 100\%$$

式中

$MRM_{ARsample}$ 為樣品溶液的相對強度
 $MRM_{ARcalibration}$ 為農藥標準溶液的平均相對強度

- 樣品中每個待測成分的特徵多反應監測 (MRM) 的相對強度和相應農藥標準品的相對強度偏差 (D_{MRM} , %) 應在 $\pm 30\%$ 。

標準曲綫：製備至少五個不同濃度的混合農藥標準溶液 (以異辛烷作溶劑)，並加入相應建議的內標或標記內標溶液，繪製標準曲綫。待測定農藥須用表 3 中規定的相應內標溶液或標記內標溶液進行校正。

樣品溶液：樣品製備操作程序 A 或 B 所得的溶液 C 須用氮氣吹至近乾，殘渣溶於 1 mL 所建議的內標溶液中。樣品製備操作程序 C 所得的溶液 C 須用氮氣吹至近乾，殘渣溶於 0.2 mL 異辛烷中 [附註 1 和 2]。

附註 1：內標物在樣品溶液和標準溶液中的濃度應相同。

附註 2：去硫淨化法：用硫酸與銅粉處理後，可證明是除去某些基質干擾有效的方法。但此法會破壞或除去某些農藥如艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、環氧七氯、甲基五氯苯硫醚及五氯苯胺等。

在進行氣相色譜-串聯質譜法分析時可選用：

- 毛細管柱：石英毛細管柱 (0.25 mm × 30 m)，固定相為交聯 5% 苯基—甲基聚硅氧烷，塗膜厚度 0.25 μm ；
- 載氣：氮氣；流速為 1.5 mL/min；
- 電子撞擊離子化方式；
- 氬氣作為碰撞氣；
- 三重四極杆串聯質譜檢測可選用多反應監測 (MRM) 模式 [對擬測定農藥和內標所建議的 MRM 可參考表 4]；
- 儀器應可容許選用分流或不分流進樣模式。程序升溫：初始 95°C，保持 2 分鐘後，以每分鐘 30°C 升至 130°C，再以每分鐘 5°C 升至 250°C，最後以每分鐘 10°C 升至 300°C，保持 8 分鐘。進樣口溫度保持在 250°C，傳輸線和離子源溫度均保持在 300°C。

在上述分析條件下，取樣品溶液和混合農藥標準溶液各 1 μL 或適量，注入色譜儀，並記錄色譜圖。按下列公式計算各待測農藥含量：

$$C_{sample} = C_{sln} \times \frac{V}{W} \times D$$

式中

- C_{sample} 樣品中待測農藥的含量，mg/kg;
- C_{sln} 樣品溶液中待測農藥的含量，mg/L;
- V 樣品最終體積，mL;
- W 樣品重量，g;
- D 稀釋因子（如有）

$$C_{sln} = \frac{AR - c}{m}$$

式中

- AR 樣品溶液中待測農藥和內標或標記內標的相對峰面積之比;
- c 各待測農藥標準曲綫的截距;
- m 各待測農藥標準曲綫的斜率

表 3 各待測農藥建議採用的內標或標記內標

有機氯農藥	內標
α -六六六, β -六六六, 林丹與六氯苯 艾氏劑、狄氏劑、異狄氏劑、順-氯丹、反-氯丹、七氯、順-環氧七氯、 δ -六六六、甲基五氯苯硫醚、氧氯丹、五氯硝基苯、五氯苯胺、4,4'-滴滴依、4,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴涕與 4,4'-滴滴涕	2,4,5,6-四氯間二甲苯 多氯聯苯同系物編號 138 (PCB 138)
有機氯農藥	標記內標
艾氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ 或艾氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
狄氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$ 或狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
異狄氏劑	異狄氏劑- $^{13}\text{C}_{12}$
α -六六六	γ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 α -六六六- $^{13}\text{C}_6$
β -六六六	γ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 β -六六六- $^{13}\text{C}_6$
δ -六六六	γ -六六六- $^{13}\text{C}_6$ 或 δ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
林丹	γ -六六六- $^{13}\text{C}_6$
六氯苯	六氯苯- $^{13}\text{C}_6$
七氯	七氯- $^{13}\text{C}_{10}$
順-環氧七氯	
五氯硝基苯	五氯硝基苯- $^{13}\text{C}_6$
甲基五氯苯硫醚	
五氯苯胺	
4,4'-滴滴依	4,4'-滴滴依- $^{13}\text{C}_{12}$
4,4'-滴滴滴	4,4'-滴滴滴- $^{13}\text{C}_{12}$
2,4'-滴滴涕	2,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$
4,4'-滴滴涕	4,4'-滴滴涕- $^{13}\text{C}_{12}$
順-氯丹	順-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$
反-氯丹	反-氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$
氧氯丹	氧氯丹- $^{13}\text{C}_{10}$

表 4 建議有機氯農藥和內標的多反應監測參數

有機氯農藥		母離子 (<i>m/z</i>)	子離子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (eV)	備註
1	艾氏劑	262.8	192.9	32	#
		262.7	227.9	20	
		293.0	186.0	35	
2	α - 六六六	180.8	145.0	12	#
		218.8	146.6	20	
		218.8	183.0	8	
3	β - 六六六	180.9	145.0	14	#
		218.7	146.6	18	
		218.7	183.0	8	
4	順 - 氯丹	236.9	118.9	25	
		372.8	265.8	20	#
		409.8	374.8	5	
5	δ - 六六六	182.8	146.7	14	
		218.7	183.0	8	#
		218.8	146.6	20	
6	狄氏劑	262.8	192.9	30	#
		262.8	227.9	16	
		276.9	241.0	10	
7	異狄氏劑	243.0	173.0	25	
		262.8	190.9	30	
		262.8	192.9	30	#
8	林丹	180.9	109.0	26	
		180.9	145.0	14	#
		218.7	183.0	8	
9	六氯苯	248.8	213.9	14	
		283.8	213.8	28	
		283.8	248.8	18	#
10	七氯	99.8	65.0	12	
		271.8	236.9	12	#
		273.9	238.9	15	

Zanthoxyli Radix

石菖蒲

Tritici Levis Fructus

桃仁 Persicae Semen

金錢草

Selaginellae Herba

兩面針

Acori Tatarinowii Rhizoma

浮小麥

Lysimachiae Herba

卷柏

紫蘇梗

西紅花 Croci Stigma

Eupatorii Herba

巴戟天

Morindae Officinalis Radix

Trachelospermi Caulis et Folium

絡石藤

Xanthii Fructus

蒼耳子

附錄VI 農藥殘留測定方法

雞血藤 Spatholobi Caulis

羅布麻葉
Apocyni Veneti Folium

有機氯農藥		母離子 (<i>m/z</i>)	子離子 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (eV)	備註
11	順 - 環氧七氯	354.7	264.9	12	
		352.9	262.9	16	#
		352.9	281.9	10	
12	2,4' - 滴滴涕	235.0	165.1	22	#
		235.0	199.1	10	
		199.1	163.1	30	
13	氧氯丹	184.9	84.9	26	
		184.9	121.0	12	#
		386.8	322.8	15	
14	4,4' - 滴滴滴	235.0	165.1	20	#
		235.0	199.1	14	
		236.8	165.0	20	
15	4,4' - 滴滴依	246.0	176.1	28	#
		248.0	176.0	28	
		317.8	248.0	18	
16	4,4' - 滴滴涕	199.1	163.1	30	
		235.0	165.1	22	#
		235.0	199.1	15	
17	五氯苯胺	262.8	191.9	20	#
		264.8	202.8	20	
		264.8	229.3	12	
18	甲基五氯苯硫醚	262.8	192.9	28	
		295.7	245.9	30	
		295.7	262.9	12	#
19	五氯硝基苯	213.8	141.9	28	
		213.8	178.9	14	#
		294.8	236.9	14	
20	反 - 氯丹	271.7	236.9	12	#
		372.8	265.8	20	
		409.8	374.8	5	

內標或標記內標	母離子 (m/z)	子離子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	備註
多氯聯苯同系物編號 138 (PCB 138)	289.9	218.0	30	
	357.9	287.8	25	
	359.8	289.8	25	#
2,4,5,6- 四氯間二甲苯	207.0	136.0	20	#
	207.0	172.0	10	
	244.0	209.0	10	
六氯苯 - ¹³ C ₆	254.9	220.0	30	
	287.8	218.0	20	
	289.9	219.9	20	#
艾氏劑 - ¹³ C ₁₂	98.1	70.1	10	#
	268.0	198.0	30	
	270.0	200.0	15	
狄氏劑 - ¹³ C ₁₂	85.1	55.0	10	
	86.1	57.1	10	#
	269.9	199.9	5	
異狄氏劑 - ¹³ C ₁₂	254.0	184.1	25	#
	267.9	198.0	30	
	269.9	200.0	30	
α - 六六六 - ¹³ C ₆	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	10	
	225.0	189.0	5	
β - 六六六 - ¹³ C ₆	112.0	50.0	20	
	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	10	
δ - 六六六 - ¹³ C ₆	187.0	151.0	15	#
	189.0	153.0	15	
	223.0	187.0	5	
林丹 - ¹³ C ₆	187.0	151.0	15	#
	223.0	187.0	5	
	225.0	189.0	5	
七氯 - ¹³ C ₁₀	105.1	70.1	10	#
	241.9	170.0	30	
	276.9	241.9	10	

內標或標記內標	母離子 (m/z)	子離子 (m/z)	碰撞能量 (eV)	備註
五氯硝基苯 - ¹³ C ₆	148.0	113.0	10	
	219.9	185.0	20	
	254.9	220.0	15	#
4,4' - 滴滴依 - ¹³ C ₁₂	258.1	188.1	30	#
	260.0	188.1	30	
	328.0	258.1	20	
4,4' - 滴滴滴 - ¹³ C ₁₂	211.1	175.1	30	
	247.0	177.1	25	#
	249.1	177.1	20	
2,4' - 滴滴涕 - ¹³ C ₁₂	211.1	175.1	30	
	247.0	177.1	25	#
	249.1	177.1	25	
4,4' - 滴滴涕 - ¹³ C ₁₂	211.1	175.1	30	
	247.1	177.1	20	#
	249.1	177.1	20	
順 - 氯丹 - ¹³ C ₁₀	241.9	170.0	30	#
	382.9	276.0	20	
	384.9	276.0	20	
	384.9	311.0	20	
反 - 氯丹 - ¹³ C ₁₀	241.9	145.9	30	
	382.9	276.0	20	#
	384.9	276.0	20	
氧氯丹 - ¹³ C ₁₀	120.0	55.1	20	
	154.0	125.0	5	#
	190.0	125.0	10	
多氯聯苯同系物編號 138- ¹³ C ₁₂	300.0	230.1	30	
	369.9	300.0	30	
	371.9	302.0	30	#

備註：# 代表通常用於定量檢測的多反應監測離子。如果背景/基質有干擾時，請使用其他監測離子對。

限度 — 除源於礦物的藥材或另有規定外，藥材樣品中農藥殘留量應符合表5所列的限度。

表5 藥材中的農藥殘留限度

有機氯農藥	限度 (不多於)
艾氏劑及狄氏劑 (兩者之和)	0.05 mg/kg
氯丹 (順-氯丹、反-氯丹與氧氯丹之和)	0.05 mg/kg
滴滴涕 (4,4'-滴滴涕、4,4'-滴滴滴、2,4'-滴滴涕與 4,4'-滴滴涕之和)	1.0 mg/kg
異狄氏劑	0.05 mg/kg
七氯 (七氯、環氧七氯之和)	0.05 mg/kg
六氯苯	0.1 mg/kg
六六六 (α, β, δ 等異構體之和)	0.3 mg/kg
林丹 (γ -六六六)	0.6 mg/kg
五氯硝基苯 (五氯硝基苯、五氯苯胺與甲基五氯苯硫醚之和)	1.0 mg/kg