

茶葉殘留農藥氣相層析串聯質譜儀檢測技術介紹

文圖/凍頂工作站 莊雅惠、李嘉雯、黃玉如、巫嘉昌

茶葉殘留農藥檢驗面臨問題

茶是世界上最受歡迎之健康飲品，茶產品每年產值高達300億元以上，亦屬臺灣極具經濟價值之農作物。自2001年起，有研究報告指出檢驗茶葉經高溫沖泡後的茶湯中發現有農藥殘留的現象 (Jaggi et al., 2001; Kumar et al., 2004)，近年來消費者對於食品安全衛生之意識抬頭，茶葉中農藥殘留的含量也備受重視。為了有效管控茶葉品質安全，許多茶葉輸入國也針對茶葉中的各項農藥訂定不同的「最大殘留限制值」(Maximum Residue Limits, MRLs)，其值有逐年降低的趨勢。日本及歐盟為臺茶主要輸入國，其所訂定之MRLs值已成為臺灣茶葉輸出最大障礙。為了保障國產茶葉的競爭優勢，建立快速、有效、高選擇性以及低檢測極限的農藥檢測方法實屬刻不容緩；雖然農藥受茶葉複雜基質之干擾已在各項農藥萃取方法中獲得改善，但傳統之氣相或液相層析儀卻無法達到低檢測極限及高選擇性之要求，因此現今學者皆朝向快速、有效、高選擇性以及低檢測極限的農藥檢測方法及儀器設備進行研究。本文謹針對氣相層析串聯質譜儀應用於茶葉殘留農藥之檢測技術做介紹。

氣相層析串聯質譜儀之原理介紹

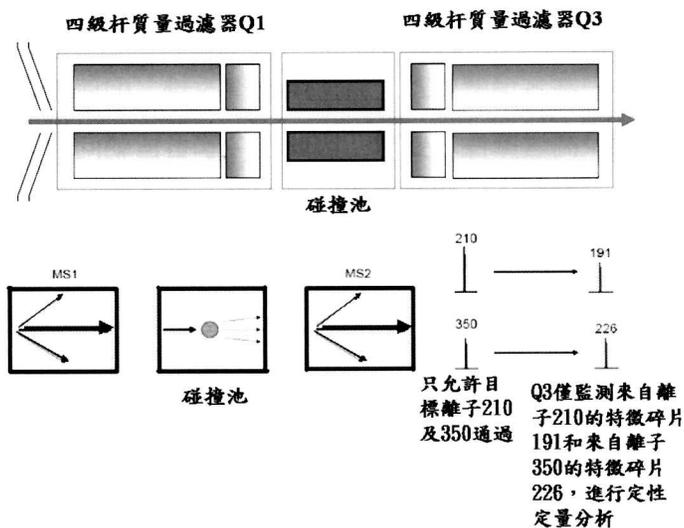
質譜儀 (mass spectrometry, MS) 的構造主要是由離子源 (ion source)、質量分析器 (mass analyzer) 以及偵測器 (detector) 等三大部分所組成，其工作原理是先將不同型態的樣品如固體、液體或是氣體導入質譜儀中，樣品經由離子源離子化 (ionization) 為氣相帶電荷之離子後，再經由質量分析器針對帶電荷之離子進行質荷比 (mass to charge ratio, m/z) 篩選，最後將選定的帶電荷離子傳送至偵測器中便獲得不同層析時間所對應之質譜圖，並可藉由標準品之比對，可對目標化合物進行準確之定性以及定量分析。茶業改良場之農業藥物檢驗中心針對茶葉中殘留農藥分析所使用之氣相層析串聯質譜儀 (gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometer system, GC/QQQ, GC/MSMS) (圖一) 主要結合氣相層析以及三重四級杆 (triple quadrupole, 四級杆亦稱為四級柱，為質譜儀質量分析器的一種) 之質量分析器的工作模式，具有每秒500次的快速多反應監測 (multiple reaction monitoring, MRM) 性能，圖二為農藥分子進入三重四級杆進行兩次碎裂之示意

圖。

GC/QQQ的工作原理與氣相層析質譜儀(gas chromatography /mass spectrometry, GC/MS) 最大不同在於三重四級杆可對樣品進行兩次質量過濾行為，當樣品經由離子源離子化後即進入第一級四級杆質量過濾器(Q1)中，所篩選出的母離子會於六級杆碰撞池內進行碎裂，碎裂後的離子會再進入第二級四級杆質量過濾器(Q3)中進行第二次質量篩選，其篩選出的定量/定性之子離子可藉由三軸高能倍增器電極檢測器來進行準確的定性及定量分析。由於樣品基質經由真空系統以及二次四級杆質量過濾器篩選後會大幅降低化學背景之干擾，儀器對化合物的感度也相對提升，出現與碎裂離子質量完全相同之干擾機會屬微乎其微，因此對於複雜基質中低濃度農藥之定量比單一四極杆



圖一、茶業改良場農業藥物檢驗中心氣相層析串聯質譜儀



圖二、農藥分子於三重四級杆中碎裂示意圖

GC/MS可減少更多化學噪音 (noise)，因此在定性與定量分析上，GC/QQQ皆優於GC/MS (Wylie and Meng, 2008)。表一 為5種常用農藥以氣相層析串聯質譜儀檢測之離子參數，以陶斯松為例，陶斯松的分子量為350.62，當陶斯松進入第一級四級杆質量過濾器後，會碎裂出幾個不同大小的分子量片段，選擇其中訊號值較大的碎裂片段作為母離子(198.7)，之後進入六級杆碰撞池內進行碎裂，碎裂後的離子會再進入第二級四級杆質量過濾器(Q3)中進行第二次質量篩選，此階段所篩選出的離子稱之為子離子(171.0、97.9)，選擇訊號值較

大的片段作為定量離子，訊號值較小的片段作為定性離子，兩個子離子的訊號值比會是一個固定的比值。故農藥檢驗時，將比對送檢樣品中的殘留農藥與農藥標準品之滯留時間、定性及定量子離子及兩個子離子的訊號值比，即可判斷是否為該農藥分子的依據。

結論與建議

氣相層析串聯質譜儀已廣泛地應用在農藥殘留檢驗上，不僅能同時檢驗一百種以上農藥，且其檢測極限、定性及定量的準確性都遠遠超過傳統氣相層析儀及氣相層析質譜儀。而茶業改良場農業藥物檢驗中心針對農政單位、製茶廠以及茶農等之例行抽檢和委託收費檢驗茶葉之樣品皆以氣相層析串聯質譜儀進行分析，以提供完整及確實的檢驗數據給送檢單位及農友。目前農業藥物檢驗中心參照衛生署公告食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法(三)及(四)所列出檢測農藥種類進行串聯層析儀之方法開發與實際應用，現今已可針對茶葉中201種以上藥劑進行準確之定性以及定量分析。另外在進行檢驗時，亦依據實驗室認證規範ISO17025之要求，嚴謹規範實驗室的檢驗品質以及檢測技術，農業藥物檢驗中心除了於每次分析樣品時進行品管樣品分析之外，並且定期對內部檢驗人員進行教育訓練以及人員考核以確保實驗室之檢驗水準，因此也順利通過英國(FAPAS)茶葉殘留農藥檢驗之能力試驗。期望未來農業藥物檢驗中心能持續提供農友及消費者準確及有效率的茶葉檢測服務，並協助茶農有效管控茶葉安全及確保消費者健康與權益(參考文獻，意者請逕洽作者)

表一、5種常用農藥以氣相層析串聯質譜儀檢測之離子參數

分析物	定 量		定 性	
	偵測離子(m/z) 母離子 > 子離子	碰撞能量 (eV)	偵測離子(m/z) 母離子 > 子離子	碰撞能量 (eV)
克凡派	247.0 > 227.0	15	247.0 > 197.0	20
陶斯松	198.7 > 171.0	30	198.7 > 97.9	30
畢芬寧	180.8 > 165.1	20	180.8 > 166.1	20
芬普寧	181.0 > 152.0	25	265.0 > 210.0	15
賽洛寧	181.0 > 152.0	5	197.0 > 161.0	10