

蜜蜂體中多重農藥殘留檢驗

李仁厚^{1*}、羅雪平¹、陳慧珊¹、徐慈鴻¹

摘要

李仁厚、羅雪平、陳慧珊、徐慈鴻。2025。蜜蜂體中多重農藥殘留檢驗。臺灣農藥科學 18 : 33-52。

本研究建立蜜蜂多重農藥殘留檢驗方法，蜜蜂加冰水後均質，以含醋酸之乙腈溶液進行萃取，經離心後取上清液冷凍 2 小時，然後加入淨化用粉劑進行純化處理，檢液分別以氣相層析串聯式質譜儀 (GC-MS/MS) 及液相層析串聯式質譜儀 (LC-MS/MS) 檢測 190 及 255 項農藥。基質匹配檢量線範圍為 2-200 $\mu\text{g/L}$ ；於蜜蜂分別添加 10 $\mu\text{g/kg}$ 及 50 $\mu\text{g/kg}$ 的農藥標準品進行回收率試驗，結果顯示重複性試驗之變異係數皆可小於 20%，低濃度 (10 $\mu\text{g/kg}$) 回收率須符合 60-125%，高濃度回收率 (50 $\mu\text{g/kg}$) 率須符合 70-120%，GC-MS/MS 有 185 項、LC-MS/MS 有 238 項可符合品管要求，方法定量極限為 10 $\mu\text{g/kg}$ 。本分析方法可在有蜜蜂不明原因死亡時，進行多重農藥殘留分析檢驗，檢驗結果可供主管機關進行蜜蜂死亡與農藥使用之關聯性風險評估時參考。

關鍵詞：蜜蜂、農藥殘留、氣相層析串聯式質譜儀、液相層析串聯式質譜儀

接受日期：2025 年 3 月 20 日

* 通訊作者。E-mail: jhli@acri.gov.tw

¹ 臺中市 農業部農業藥物試驗所

前言

蜜蜂以其商業產品而聞名，在健康食品和替代藥物價值中扮演著越來越多的角色。它們除了對經濟促進有重要貢獻，而且是全球自然生態系統中最重要授粉媒介^(3,9)。研究發現在 1990 年代之後，蜜蜂物種的數量急劇下降，在 2006 年至 2015 年之間，比 1990 年代之前的物種減少了約 25%⁽¹⁵⁾。在美國於 2020-2021 年間統計，蜂農失去了 58% 的蜜蜂群的最高紀錄⁽⁴⁾。近年的調查已經發現了一些會導致蜜蜂群損失最重要的因素，主要有害蟲和疾病、蜜蜂養殖管理、氣候變遷、農業施作和農藥的使用⁽⁸⁾。有研究認為蜜蜂農藥中毒事件有 3 個可能因素⁽³⁾：1. 蜜蜂覓食時直接接觸已噴藥作物上的農藥，立即於田間死亡^(7, 12)。2. 蜜蜂覓食後將受農藥污染的花蜜、花粉和水帶回蜂巢，使整個蜂群受污染物影響^(5, 13)。3. 經農藥噴灑飄散暴露⁽¹²⁾。通常無論養殖或野生蜜蜂的農藥中毒事件，只能以毒理學評估來檢視⁽¹²⁾。

材料與方法

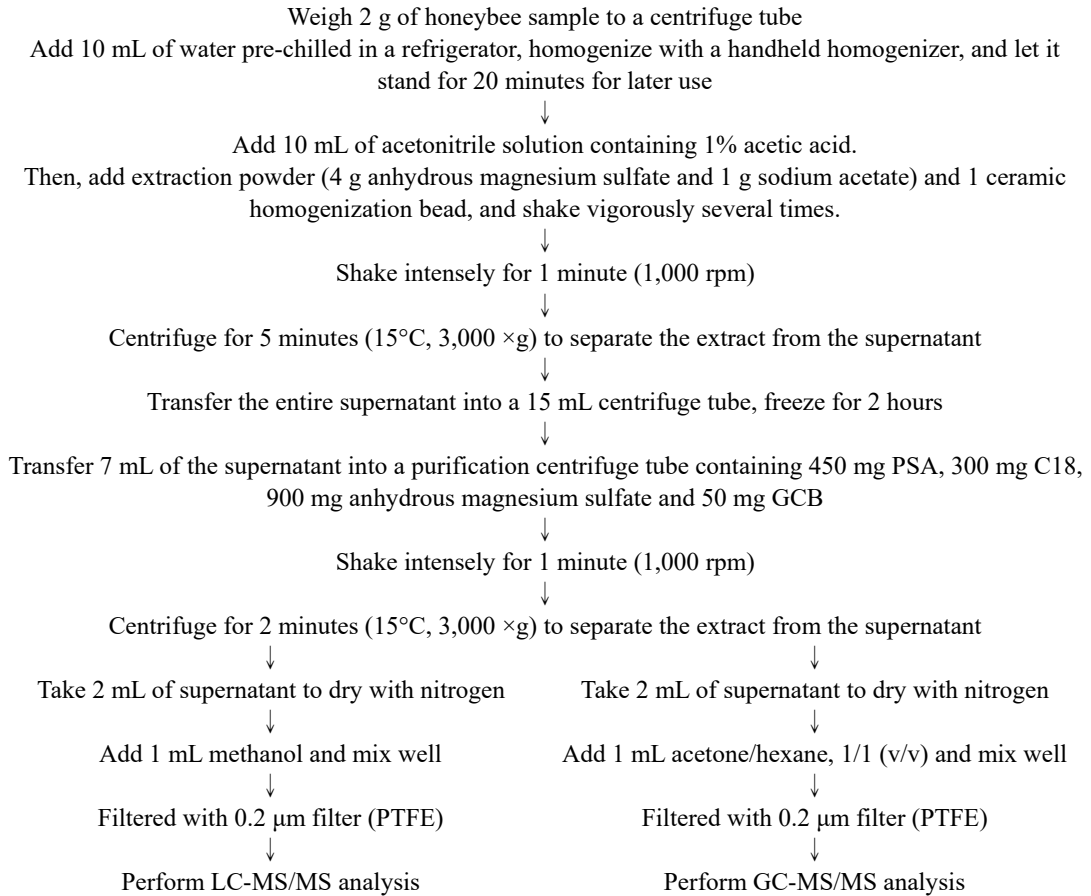
本研究參考歐盟 QuEChERS 多重農藥殘留檢驗方法⁽⁶⁾進行樣品前處理，樣品製備流程如圖一。

一、試藥及材料

檢驗用蜜蜂樣品為農業部苗栗區農業改良場自蜂農處採樣提供，試驗前於 -18 °C 冷凍保存。試驗用農藥標準品分別購自 AccuStandard、Chem Service、Dr. Ehrenstorfer GmbH、Sigma-Aldrich、Wako 等公司。其他相關分析試藥包括甲醇 (methanol) 層析級，Supelco；乙腈 (acetonitrile) 層析級，J. T. Baker；丙酮 (acetone) 層析級，Supelco；正己烷 (n-hexane) 層析級，Supelco；去離子水 (比電阻於 25°C 可達 18 MΩ/cm 以上)；醋酸 (acetic acid) ACS 級，Supelco；甲酸 (formic acid) ACS 級，Merck；醋酸鈉 (sodium acetate) ACS 級，Supelco；無水硫酸鎂 (magnesium sulphate anhydrous) ACS 級，J. T. Baker；PSA (primary secondary amine) 殘量分析級，Agilent；C18 end-capped 殘量分析級，Agilent；GCB (graphitized carbon black) 殘量分析級，Agilent；醋酸銨 (ammonium acetate) ACS 級，Merck 等。

二、試劑之調製

含 1% 醋酸之乙腈溶液：取冰醋酸 10 mL 與乙腈 990 mL 混合均勻。含 5% 甲酸之乙腈溶液：取甲酸 5 mL 與乙腈 95 mL 混合均勻。丙酮：正己烷 (1:1, v/v) 溶液：取丙酮與正己烷以 1:1 (v/v) 比例混勻。



圖一、蜜蜂體中多重農藥殘留檢驗分析流程。

Fig. 1. Flowchart illustrating the analysis of pesticide residues in honeybee.

三、移動相溶液之調製

移動相溶液 A：取醋酸銨 0.4 g，以去離子水溶解使成 1,000 mL，加入甲酸 1 mL 混合均勻，以濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液 A。

移動相溶液 B：取醋酸銨 0.4 g，以甲醇溶解使成 1,000 mL，以濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液 B。

四、標準溶液之配製

分別取農藥對照用標準品約 50 mg，精確稱定，以適當溶劑溶解並定容至 50 mL，作為標準原液，於 -18°C 避光貯存備用。取適量標準原液以適當溶劑稀釋至 10 µg/mL，供作分析用標準溶液。

五、檢液製備方式

蜜蜂樣品秤取 2 g 加入 4°C 預冷之純水 10 mL，以手持均質機均質後靜置 20 分，添加 10 mL 含 1% 醋酸之乙腈溶液再加入萃取用粉劑 (4 g 無水硫酸鎂及 1 g 醋酸鈉) 及陶瓷均質石 1 顆，激烈震盪數次後以高速振盪均質機 1,000 rpm 震盪 1 分鐘，於 15°C 以 3,000 g 離心 1 分鐘，取全部上清液置於 15 mL 離心管，冷凍 2 小時後取上清液 7 mL 置於淨化用離心管 (含 450 mg PSA、300 mg C18、900 mg 無水硫酸鎂及 50 mg GCB)，再以高速振盪均質機 1,000 rpm 震盪 1 分鐘，於 15°C 3,000 g 離心 2 分鐘之離心液供作檢液原液，分別取 2 mL 檢液原液，吹至微乾，再分別加入儀器檢驗用替換溶劑 GC-MS/MS 丙酮/正己烷 (1/1, v/v)、LC-MS/MS 甲醇 1 mL，混合均勻經 0.2 μm PTFE 濾膜過濾後供作檢液，以儀器進行檢驗。

六、標準檢量線及基質匹配檢量線之製備

標準檢量線製備：取混合農藥標準品工作溶液 (GC-MS/MS 檢測的農藥 190 種，LC-MS/MS 檢測 255 種) 2、5、10、20、50、100、及 200 μg/L，分別進行 GC-MS/MS 及 LC-MS/MS 分析，利用波峰面積與濃度繪製成標準檢量線。

基質匹配檢量線之製備：取淨化後之空白樣品檢液分別量取 1 mL 以氮氣吹至剛乾，分別加入 1 mL 混合農藥標準品工作溶液 (GC-MS/MS 檢測的農藥 190 種，

LC-MS/MS 檢測 255 種)，使其最終濃度為 2、5、10、20、50、100 及 200 μg/L 各以 GC-MS/MS 及 LC-MS/MS 進行分析，利用波峰面積與濃度繪製成標準檢量線，其線性相關係數須達 0.99 以上。

七、分析儀器及條件

儀器分析條件設定參考衛福部公告「食品中殘留農藥檢驗方法-多重殘留分析方法 (五)」⁽²⁾。多重農藥檢測儀器使用氣相層析串聯式質譜儀 (Agilent 7890B GC, Agilent 7000C GC/MS TQ)，層析管柱 DB-5ms Ultra Inert capillary column，長 30 m，內徑 0.25 mm，內膜 0.25 μm。層析管柱升溫為：90°C 維持 2 分鐘，以升溫速率 7 (°C/分) 達到 300°C，並維持 4 分鐘，分析定性離子對如表一。液相層析串聯式質譜儀 (Agilent 1290 Infinity II UHPLC, Agilent 6495 LC/MS TQ)，層析管柱 Poroshell 120 EC-C18，長度 150 mm，內徑 3.0 mm，粒徑 2.7 μm，移動相梯度分析條件如表二，分析定性離子對如表三。

八、鑑別試驗及含量測定

採用基質匹配檢量線法 (matrix-matched calibration curve method)，精確量取檢液及基質匹配檢量線溶液 LC-MS/MS 各 2 μL、GC-MS/MS 各 1 μL，各分別注入液相及氣相層析串聯質譜儀中，就檢液與基質匹配檢量線溶液所得波峰之滯留時間

表一、蜜蜂中 190 種農藥之 GC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 1. Parameters used in the determination of 190 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by GC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
acetochlor	-	222.9 > 132.2	8.99	94	9	88	6
acrinathrin	阿納寧	208.0 > 181.0	15.06	100	4	78	7
alachlor	拉草	188.1 > 160.2	9.15	85	3	87	5
aldrin	阿特靈	262.9 > 192.9	9.99	86	13	76	6
azinphos-ethyl	-	159.8 > 77.0	15.31	90	9	101	8
azinphos-methyl	谷速松	160.0 > 77.1	14.76	99	8	70	17
benfluralin	倍尼芬	292.0 > 264.0	7.16	90	2	78	5
benoxacor	-	258.9 > 120.1	8.76	88	5	85	6
bifenox	必芬諾	189.1 > 126.0	14.34	87	11	85	6
bifenthrin	畢芬寧	181.2 > 165.2	13.97	88	3	85	4
bitertanol	比多農	170.1 > 115.0	15.69	90	5	85	4
bromacil	克草	205.0 > 188.0	9.87	112	16	97	9
bromophos-ethyl	乙基溴磷松	358.7 > 302.8	10.97	91	5	93	3
bromophos-methyl	甲基溴磷松	330.8 > 315.8	10.24	83	6	86	6
bromopropylate	新殺蟎	185.0 > 157.0	14.10	99	4	87	5
bromuconazole	溴克座	173.0 > 109.0	14.01	89	7	83	6
butachlor	丁基拉草	237.0 > 160.0	11.13	86	4	87	6
butralin	比達寧	266.0 > 174.2	10.13	102	6	76	7
butylate	拔敵草	156.0 > 57.1	5.60	67	9	68	6
cadusafos	-	158.8 > 97.0	7.41	86	3	85	4
chinomethionate	蟎離丹	206.0 > 148.0	11.12	41	18	53	9
chlorbenside	-	267.9 > 124.9	11.05	84	8	80	4
chlorfenapyr	克凡派	246.9 > 227.0	11.97	87	16	93	7
chlorfenvinphos	氯芬松	266.9 > 159.1	10.66	88	5	88	5
chlornitrofen	-	235.9 > 172.9	12.92	97	8	81	5
chloropropylate	克氯蟎	251.0 > 139.0	12.30	92	4	88	5
chlorpropham	-	127.0 > 65.1	7.15	92	5	85	5
chlorpyrifos	陶斯松	196.9 > 169.0	9.83	96	7	79	5
chlorpyrifos-methyl	甲基陶斯松	285.9 > 92.9	9.03	87	6	85	6
chlorthal-dimethyl	大克草	298.9 > 221.0	9.93	91	3	89	5
chlorthiophos	克硫松	268.9 > 205.1	12.49	94	3	88	5
chlozolinate	克氯得	186.0 > 145.0	10.54	64	11	82	5
cis-chlordane	cis-可氯丹	373.0 > 266.0	11.31	81	5	87	5
coumaphos	蠅毒磷	361.9 > 109.0	15.87	98	7	96	7
CPMC (etrofol)	蟲必殺	127.9 > 64.0	6.07	95	12	94	9
cyanofenphos	施力松	169.0 > 141.1	12.98	69	19	95	4
cyanophos	氰乃松	242.9 > 109.0	8.14	86	4	86	5
cyfluthrin	賽扶寧	163.0 > 127.0	16.32	95	3	85	7
cyhalofop-butyl	丁基賽伏草	256.2 > 120.1	14.82	88	5	88	4
cypermethrin	賽滅寧	163.0 > 127.0	16.65	79	4	90	4
deltamethrin	第滅寧	252.9 > 93.0	18.21	99	6	84	5

表一(續)、蜜蜂中 190 種農藥之 GC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 1 (Continued). Parameters used in the determination of 190 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by GC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
di-allate	-	233.9 > 149.9	7.46	81	4	83	4
diazinon	大利松	137.1 > 84.0	8.18	88	7	88	5
dichlofluanid	益發靈	223.9 > 123.1	9.71	108	11	81	16
dichlorvos	二氯松	184.9 > 93.0	4.60	49	11	66	8
diclofop-methyl	-	253.0 > 162.1	13.40	78	5	87	5
dicloran	大克爛	206.1 > 176.0	7.79	80	8	76	5
difenoconazole	待克利	322.8 > 264.8	17.95	96	6	94	5
dimepiperate	-	144.9 > 112.1	10.83	90	6	85	4
dimethipin	穫菱得	123.8 > 75.9	7.95	105	10	103	6
diniconazole	達克利	267.9 > 232.1	12.57	89	5	87	4
dinitramine	撻乃安	216.0 > 196.0	8.33	69	19	82	8
diofenolan	-	186.0 > 77.1	13.02	90	14	90	5
diphenamid	大芬滅	167.1 > 165.1	10.27	94	6	88	4
diphenylamine	二苯胺	169.0 > 168.2	7.00	83	4	85	4
ditalimfos	普得松	148.0 > 130.1	11.29	47	17	67	8
dithiopyr	汰硫草	353.9 > 306.0	9.31	90	5	96	4
edifenphos	護粒松	310.0 > 173.0	13.12	67	17	66	12
endosulfan-sulfate	安殺番代謝物	271.9 > 237.0	13.13	106	6	97	9
endrin	安特靈	262.8 > 193.0	12.23	78	19	86	5
EPN	一品松	169.0 > 77.1	14.04	92	6	83	5
epoxiconazole	依普座	192.0 > 138.1	13.71	93	4	89	4
ethion	愛殺松	230.9 > 175.0	12.45	98	6	88	5
ethoprophos	普伏松	138.9 > 97.0	7.02	91	8	85	6
etofenprox	依芬寧	163.0 > 107.1	16.90	90	3	86	5
etridiazole	依得利	211.1 > 183.0	5.78	40	10	65	6
etrimfos	益多松	181.0 > 153.1	8.46	91	4	85	5
fenarimol	芬瑞莫	139.0 > 111.0	15.20	98	4	86	5
fenbuconazole	芬克座	128.9 > 102.1	16.27	91	7	87	4
fenchlorphos	樂乃松	285.0 > 269.9	9.32	89	8	83	6
fenitrothion	撲滅松	277.0 > 260.1	9.56	93	8	80	6
fenoxaprop-ethyl	芬殺草	360.9 > 288.0	15.48	82	7	97	5
fenpropathrin	芬普寧	181.1 > 152.1	14.18	102	20	89	4
fenpropimorph	芬普福	303.0 > 128.0	9.97	81	8	80	8
fenvalerate	芬化利	225.0 > 119.0	17.47	111	15	90	3
fluacrypyrim	-	145.1 > 102.1	12.54	96	5	91	5
flucythrinate	護賽寧	198.9 > 107.0	16.83	106	5	88	5
fluensulfone	氟速芬	107.9 > 63.9	6.72	102	10	89	9
flumiclorac-pentyl	-	308.0 > 280.0	18.35	92	8	93	5
fluroxypyr-meptyl	氟氯比代謝物	208.9 > 181.0	13.36	91	12	88	6
flutolanil	福多寧	173.0 > 95.0	11.44	88	7	89	5
fluvalinate	福化利	250.0 > 200.0	17.59	99	17	87	19

表一(續)、蜜蜂中 190 種農藥之 GC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 1 (Continued). Parameters used in the determination of 190 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by GC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
fluxapyroxad	氟克殺	381.0 > 158.9	13.97	95	6	103	5
folpet	福爾培	259.8 > 130.1	10.91	61	10	63	19
fonofos	大福松	246.0 > 109.0	8.24	85	5	85	5
formothion	福木松	224.0 > 125.0	8.76	50	10	76	7
fthalide (phthalide)	熱必斯	242.9 > 214.9	10.22	83	4	83	4
halfenprox	合芬寧	265.0 > 115.1	16.66	99	4	80	4
HCB (hexachlorobenzene)	六氯苯	283.8 > 213.9	7.69	65	4	62	6
heptachlor	飛佈達	272.0 > 237.0	9.35	88	3	76	6
heptachlor epoxide	環氧飛佈達	352.8 > 262.9	10.66	86	6	90	7
heptenophos	飛達松	124.0 > 89.0	6.53	69	8	80	5
hexazinone	菲殺淨	171.0 > 71.1	13.32	93	5	91	5
imibenconazole	易胺座	124.9 > 89.0	19.23	90	4	81	5
iprobenfos	丙基喜樂松	203.9 > 91.0	8.68	89	5	88	5
iprodione	依普同	314.0 > 245.0	13.86	91	6	97	5
isofenphos	亞芬松	212.9 > 121.1	10.57	95	5	90	5
isofenphos-methyl	甲基亞芬松	198.9 > 120.9	10.32	96	4	91	4
isoprothiolane	亞賜圃	290.0 > 118.0	11.53	92	9	86	5
isoproturon	-	146.1 > 128.1	4.59	82	9	75	6
isotianil	亞汰尼	297.0 > 180.0	13.13	85	11	83	6
isoxathion	加福松	177.1 > 130.0	12.04	92	7	91	5
leptophos	福賜松	171.0 > 77.1	14.68	89	7	78	6
lindane (γ-BHC)	靈丹	180.9 > 145.1	8.13	93	5	87	4
malathion	馬拉松	172.9 > 99.0	9.68	90	6	86	6
mefenacet	滅芬草	192.0 > 136.1	14.90	88	4	87	5
mepronil	滅普寧	269.0 > 119.1	12.78	96	4	92	5
metazachlor	滅草胺	208.9 > 132.9	10.51	92	10	88	4
methacrifos	滅克松	207.9 > 180.1	5.99	78	5	79	5
methidathion	滅大松	144.9 > 85.0	11.00	94	7	86	7
methoxychlor	-	227.0 > 141.1	14.16	102	4	85	4
methyl pentachlorophenyl sulfide	五氯苯基甲基硫化物	296.0 > 246.0	9.71	65	6	68	6
metolachlor	莫多草	238.0 > 162.2	9.82	88	3	85	5
mirex	滅蟻樂	271.8 > 236.8	15.13	73	3	66	6
molinate	稻得壯	126.2 > 83.1	6.42	79	6	75	4
napropamide	滅落脫	271.0 > 72.1	11.46	93	8	92	5
nitrofen	護谷	202.0 > 139.1	12.15	100	4	85	6
nitrothal-isopropyl	-	236.0 > 194.1	10.07	117	13	79	7
nuarimol	尼瑞莫	203.0 > 107.0	13.45	93	7	87	4
o,p'-DDD	2,4-滴滴滴	235.0 > 165.2	11.82	90	13	102	15
o,p'-DDE	2,4-滴滴依	246.0 > 176.2	11.08	83	4	80	5
o,p'-DDT	2,4-滴滴涕	235.0 > 165.2	12.51	93	4	79	4

表一(續)、蜜蜂中 190 種農藥之 GC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 1 (Continued). Parameters used in the determination of 190 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by GC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
oxadiazon	樂滅草	174.9 > 112.0	11.64	85	8	99	4
oxadixyl	毆殺斯	163.0 > 132.1	12.52	89	6	89	5
paclobutrazol	巴克素	236.0 > 167.1	11.21	100	12	89	4
paraoxon	巴拉松代謝物	108.9 > 91.0	9.34	95	12	104	13
parathion	巴拉松	138.9 > 109.0	9.98	101	9	82	5
parathion-methyl	甲基巴拉松	263.0 > 109.1	9.14	92	4	78	7
PCNB	五氯硝苯	249.0 > 214.0	8.05	75	5	72	5
penconazole	平克座	248.0 > 157.1	10.62	93	5	89	4
pendimethalin	施得圃	251.8 > 162.2	10.42	107	11	80	9
pentachloroaniline	五氯苯胺	265.0 > 158.0	8.87	76	17	77	7
permethrin	百滅寧	183.1 > 168.1	15.76	92	8	84	4
phenothiol	脫禾草	154.9 > 124.9	8.56	80	7	82	6
phenthoate	賽達松	274.0 > 121.0	10.70	99	6	91	5
phorate	福瑞松	121.0 > 47.0	7.48	81	7	84	4
phosalone	裕必松	182.0 > 111.0	14.67	94	8	87	6
phosmet	益滅松	160.0 > 77.1	14.04	94	8	84	12
picolinafen	-	376.0 > 238.1	14.08	96	7	101	4
piperophos	-	320.0 > 122.0	14.10	100	4	97	5
pirimiphos-ethyl	乙基亞特松	318.1 > 166.1	10.17	86	4	89	4
pirimiphos-methyl	亞特松	290.0 > 125.0	9.47	83	5	88	4
procymidone	撲滅寧	282.8 > 96.0	10.78	104	19	93	6
propachlor	雷蒙得	120.0 > 77.1	6.83	86	8	84	5
propaphos	加護松	220.1 > 140.1	11.07	93	10	91	6
propazine	普拔根	214.2 > 172.2	8.01	89	8	88	5
propiconazole	普克利	172.9 > 74.0	13.20	91	10	91	6
propyzamide	-	173.0 > 145.0	8.18	96	9	88	4
prothiofos	普硫松	267.0 > 239.0	11.51	84	10	89	5
prothoate	飛克松	114.9 > 72.9	9.02	84	8	88	5
pyraclofos	白克松	194.0 > 138.0	15.43	92	9	79	10
pyraflufen-ethyl	派芬草	412.0 > 349.0	13.10	82	10	101	8
pyrazophos	白粉松	221.0 > 193.1	15.12	93	4	87	5
pyridaphenthion	必芬松	340.0 > 199.0	13.87	84	12	91	7
pyrimethanil	派美尼	198.0 > 118.1	8.35	83	7	83	4
pyrimidifen	畢汰芬	184.1 > 169.1	17.28	83	5	83	4
pyriproxyfen	百利普芬	136.1 > 78.1	14.80	95	4	87	4
pyroquilon	百快隆	173.0 > 130.1	8.32	79	9	85	7
quinalphos	拜裕松	146.0 > 118.0	10.73	98	11	90	5
quinoclamine	莫克草	207.0 > 172.1	9.83	81	10	64	10
salithion(dioxabenofos)	殺力松	215.9 > 201.0	7.34	81	5	82	5
sedaxane	-	158.9 > 139.0	15.08	96	9	90	4
silafuofen	矽護芬	179.2 > 151.1	17.04	85	3	82	5

表一(續)、蜜蜂中 190 種農藥之 GC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 1 (Continued). Parameters used in the determination of 190 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by GC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
simeconazole	-	120.9 > 100.9	9.16	89	4	87	4
tebuconazole	得克利	250.0 > 125.0	13.49	92	4	89	5
tebuthiuron	得甸隆	156.0 > 74.0	6.26	82	4	84	4
tecnazene	-	260.9 > 203.0	6.76	69	11	71	5
tefluthrin	汰福寧	177.1 > 127.1	8.37	87	5	86	5
terbufos	托福松	230.9 > 129.0	8.14	86	6	83	4
terbuthylazine	-	214.0 > 71.0	8.17	88	5	90	6
tetraconazole	四克利	336.0 > 203.8	10.08	87	10	96	5
tetradifon	得脫蟎	226.9 > 199.0	14.57	93	5	85	5
tetramethrin	治滅寧	164.0 > 77.1	14.06	94	6	95	6
thifluzamide	賽氟滅	193.9 > 124.9	11.71	101	8	94	17
thiometon	硫滅松	125.0 > 47.0	7.68	81	7	82	5
tolclofos-methyl	脫克松	265.0 > 250.0	9.17	88	5	86	5
trans-chlordane	trans-可氯丹	373.0 > 266.0	11.08	92	6	86	3
triadimefon	三泰芬	208.0 > 181.1	10.05	99	9	89	6
triadimenol	三泰隆	168.0 > 70.0	10.86	79	7	102	4
tri-allate	-	268.0 > 184.1	8.55	84	4	81	5
triazophos	三落松	161.2 > 134.2	12.76	95	9	88	6
tridiphane	三地芬	187.1 > 159.1	9.36	90	8	76	7
triflumizole	賽福座	206.0 > 186.0	10.85	100	15	92	8
trifluralin	三福林	305.9 > 264.0	7.12	85	5	80	5
vinclozolin	免克寧	187.0 > 124.0	9.07	87	4	87	5
α-BHC	α-蟲必死	180.9 > 145.1	7.61	89	6	85	6
terbuthylazine	-	214.0 > 71.0	8.17	88	5	90	6
α-endosulfan	α-安殺番	241.0 > 206.0	11.33	80	12	82	11
β-endosulfan	β-安殺番	206.9 > 172.0	12.43	86	11	87	9
δ-BHC	δ-蟲必死	180.9 > 145.1	8.57	95	12	108	10
λ-cyhalothrin	賽洛寧	208.0 > 181.0	14.92	100	8	86	5

表二、液相層析儀之移動相梯度條件

Table 2. HPLC gradient conditions

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	0.40	98	2
5	0.40	60	40
20	0.40	0	100
25	0.40	0	100

及多重反應偵測相對離子強度鑑別之，並依下列計算式求出檢體中農藥之含量 (ppm)：

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

C：由各農藥之基質匹配檢量線求得檢液中各農藥之濃度 (µg/mL)

表三、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3. Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
3-keto carbofuran	3-酮基加保扶	236.0 > 151.0	9.59	97	4	81	4
3-OH carbofuran	3-羥基加保扶	238.0 > 163.0	8.09	97	7	85	13
abamectin	阿巴汀	890.5 > 305.0	20.76	99	9	79	12
acephate	毆殺松	184.0 > 143.0	4.59	103	10	75	7
acetamiprid	亞滅培	223.0 > 56.0	8.13	89	6	94	7
aldicarb sulfone	得滅克矽	223.0 > 76.0	5.69	104	6	91	7
aldicarb sulfoxide	得滅克亞矽	207.0 > 132.0	5.32	100	2	87	3
aldicarb	得滅克	116.0 > 89.0	9.79	105	3	87	7
alloydim (sodium)	亞汰草	324.2 > 178.1	16.26	103	7	88	12
ametoctradin	滅脫定	276.2 > 149.0	18.14	73	6	66	14
ametryn	草殺淨	228.0 > 96.0	14.27	98	5	82	4
amisulbrom	安美速	466.0 > 226.9	18.41	98	7	77	7
asulam	亞速爛	231.0 > 156.0	5.21	51	7	42	4
atrazine	草脫淨	216.0 > 174.0	13.03	95	7	83	4
azafenidin	草芬定	338.1 > 264.0	13.35	99	5	87	2
aziprotryne	滅蘇民	226.0 > 155.9	15.27	98	3	85	1
azoxystrobin	亞托敏	404.0 > 372.0	14.32	93	3	82	3
benalaxyl	本達樂	326.0 > 91.0	17.13	92	4	83	6
bendiocarb	免敵克	224.0 > 167.0	11.23	99	6	78	5
benfuracarb	免扶克	411.0 > 190.0	18.52	64	8	55	11
bensulfuron-methyl	免速隆	411.1 > 149.0	14.01	87	2	75	5
bentazone	本達隆	239.0 > 132.0	9.71	37	10	52	6
benthiavalicarb-isopropyl	-	380.1 > 320.2	15.22	98	13	86	7
benthiazole	佈生	239.0 > 179.9	14.50	63	11	63	7
benzovindiflupyr	-	398.0 > 342.0	17.01	103	3	87	5
benzoximate	西脫蟻	364.1 > 199.0	17.57	90	6	81	4
bifenazate	必芬蟻	301.2 > 170.0	15.59	88	8	87	4
boscalid	白克列	343.1 > 307.0	14.90	73	6	85	5
bromobutide	-	312.1 > 194.0	16.02	103	5	85	5
bufencarb	必克蝨	222.2 > 95.0	16.34	94	5	85	3
buprofezin	布芬淨	306.0 > 201.0	18.93	96	5	75	5
butafenacil	布芬草	492.0 > 180.0	15.69	91	6	97	4
butocarboxim sulfoxide	佈嘉信代謝物	207.1 > 75.1	5.08	98	4	86	3
butocarboxim	佈嘉信	213.0 > 75.0	9.61	92	4	77	9
carbaryl	加保利	202.1 > 145.0	11.89	79	7	68	14
carbendazim	貝芬替	192.0 > 160.0	7.14	81	13	72	4
carbofuran	加保扶	222.0 > 123.0	11.30	101	4	88	3
carboxin	-	236.1 > 143.0	11.81	94	6	79	10
carfentrazone-ethyl	乙基克繁草	412.1 > 346.0	16.77	61	7	60	9
carpropamid	加普胺	334.1 > 139.1	17.02	92	4	88	3
chlorantraniliprole	剋安勃	482.0 > 283.9	13.88	95	4	79	4

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
chlorbenzuron	-	309.0 > 156.0	16.90	90	5	83	2
chlorfluazuron	克福隆	540.0 > 383.0	20.00	96	4	79	8
chloroxuron	-	291.0 > 72.0	15.67	96	3	83	3
chromafenozide	可芬諾	395.1 > 175.0	15.73	102	6	83	2
cinern I	除蟲菊精	317.1 > 149.0	19.81	91	10	72	8
cinern II	除蟲菊精	361.1 > 321.2	17.92	91	5	82	7
cinosulfuron	西速隆	414.0 > 183.0	10.40	82	2	67	3
clethodim	剋草同	360.1 > 164.0	18.00	79	8	74	6
clofentezine	克芬蟻	303.0 > 138.0	17.60	92	6	84	7
clomazone	可滅蹤	240.0 > 125.0	14.08	102	7	82	2
clomeprop	克普草	324.1 > 120.0	18.84	92	6	79	5
clothianidin	可尼丁	250.0 > 169.0	7.59	107	7	85	9
cyanazine	氰乃淨	241.0 > 214.0	10.52	92	3	85	3
cyantraniliprole	賽安勃	475.0 > 286.0	12.19	93	2	81	3
cyazofamid	賽座滅	325.0 > 108.0	16.13	117	4	78	17
cyclaniliprole	-	602.0 > 283.8	16.28	95	9	84	3
cyclosulfamuron	環磺隆	422.2 > 261.0	15.65	74	3	72	2
cycloxydim	環殺草	326.2 > 280.0	18.21	73	4	68	6
cyenopyrafen	賽派芬	394.2 > 254.0	19.89	80	4	60	12
cyflufenamid	賽芬胺	413.1 > 223.1	17.39	100	5	92	4
cyflumetofen	賽芬蟻	448.2 > 172.9	18.33	94	4	73	8
cymoxanil	克絕	199.1 > 128.1	8.77	103	10	86	7
cyprodinil	賽普洛	226.0 > 93.0	16.98	97	12	76	2
demeton-S-methyl sulfone	滅賜松代謝產物	263.0 > 109.0	6.42	105	5	85	3
demeton-S-methyl	滅賜松	231.1 > 89.1	11.46	93	6	79	6
dialifos	得拉松	394.0 > 208.0	17.74	91	6	94	6
dicrotophos	雙特松	238.1 > 112.0	7.08	99	3	88	4
diethofencarb	-	268.0 > 226.0	14.46	97	3	83	3
diflubenzuron	二福隆	311.0 > 158.0	16.47	86	2	90	5
dimethenamid	汰草滅	276.0 > 244.0	14.81	98	4	81	4
dimethoate	大滅松	230.0 > 125.0	8.16	95	4	91	6
dimethomorph	達滅芬	388.0 > 301.0	15.18	89	4	89	3
dimoxystrobin	醚菌氨	327.2 > 205.1	16.73	97	4	83	2
dinotefuran	達特南	203.1 > 157.0	5.39	89	8	78	8
diuron	達有龍	233.0 > 72.0	13.47	91	3	79	6
DMST	-	215.1 > 106.0	11.58	128	4	116	5
dymron	汰草龍	269.2 > 151.0	15.33	91	5	91	5
emamectin benzoate B1a	因滅汀 B1a	886.6 > 158.1	19.25	73	5	63	2
emamectin benzoate B1b	因滅汀 B1b	872.5 > 158.1	18.80	78	4	58	4
ethiofencarb	-	226.0 > 107.0	12.31	90	2	72	4

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
ethiofencarb sulfone	-	258.0 > 201.0	7.23	99	4	84	4
ethiofencarb sulfoxide	-	242.0 > 185.1	7.41	105	2	92	5
ethiprole	益斯普	397.0 > 254.9	14.76	102	7	89	2
ethirimol	依瑞莫	210.1 > 140.0	11.35	62	8	53	6
ethoxyquin	-	218.0 > 148.0	15.52	89	16	77	5
etoxazole	依殺蟎	360.0 > 141.0	19.66	95	1	85	3
famoxadone	凡殺同	392.0 > 331.0	17.17	101	9	75	1
fenamidone	-	312.1 > 92.1	14.70	97	4	82	3
fenamiphos sulfone	芬滅松代謝產物	336.1 > 188.0	11.70	98	2	88	4
fenamiphos sulfoxide	芬滅松代謝產物	320.1 > 171.0	11.41	97	3	84	3
fenamiphos	芬滅松	304.1 > 216.9	16.45	89	4	87	2
fenazaquin	芬殺蟎	307.0 > 57.0	20.56	90	3	71	8
fenobucarb	丁基滅必蝨	208.0 > 95.0	14.39	99	4	85	2
fenothiocarb	芬硫克	254.1 > 72.1	16.62	97	4	81	6
fenoxanil	芬諾尼	329.1 > 86.0	16.43	91	4	87	5
fenoxycarb	芬諾克	302.1 > 88.0	16.56	96	3	82	4
fenpyrazamine	-	332.0 > 216.0	15.47	98	6	83	5
fenpyroximate	芬普蟎	422.0 > 135.0	19.97	97	3	80	4
fenthion	芬殺松	279.0 > 168.9	17.03	95	5	88	6
fenthion-oxon	芬殺松代謝產物	263.1 > 231.0	13.98	98	4	87	5
fenthion-oxon-sulfone	芬殺松代謝產物	295.0 > 217.0	8.43	96	3	86	4
fenthion-oxon-sulfoxide	芬殺松代謝產物	279.1 > 264.0	8.10	97	7	92	8
fenthion-sulfone	芬殺松代謝產物	311.0 > 124.9	12.08	110	12	80	6
fenthion-sulfoxide	芬殺松代謝產物	295.0 > 280.0	11.65	98	4	85	5
ferimzone	富米綜	255.4 > 254.8	14.63	97	7	85	2
fipronil	芬普尼	435.0 > 330.0	16.42	88	5	100	6
fipronil-desulfinyl	芬普尼代謝物	387.0 > 351.0	16.09	99	5	91	6
fipronil-sulfone	芬普尼代謝物	450.9 > 282.0	16.97	95	5	89	5
flazasulfuron	伏速隆	408.0 > 182.0	13.73	54	5	43	3
flonicamid	氟尼胺	230.1 > 203.0	6.45	106	10	83	4
florpyrauxifen-benzyl	比拉芬	439.0 > 91.0	17.69	101	2	85	2
fluazifop-P-butyl	伏寄普	384.0 > 282.0	18.60	96	4	82	4
fluazinam	扶吉胺	462.9 > 416.1	18.89	87	8	70	16
flubendiamide	氟大滅	681.0 > 254.1	16.57	93	8	90	11
fludioxonil	護汰寧	266.1 > 229.0	14.86	92	6	79	7
flufenoxuron	氟芬隆	489.0 > 158.0	19.57	94	3	85	6
fluopicolide	氟比來	383.0 > 173.0	15.16	98	6	86	4
fluopyram	氟派瑞	397.1 > 208.0	15.66	96	4	89	5
flupyradifurone	-	289.0 > 126.0	8.12	99	4	94	7
fluquinconazole	氟噻唑	376.0 > 306.9	15.78	84	6	90	4

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
flurtamone	-	334.0 > 247.0	14.51	97	4	85	4
flusilazole	護矽得	316.1 > 247.0	16.45	94	3	89	3
flusulfamide	氟硫滅	415.0 > 171.0	16.73	71	8	65	7
flutriafol	護汰芬	302.0 > 70.0	12.99	91	12	82	3
formetanate	覆滅蟎	222.1 > 165.0	4.92	48	15	37	11
fosthiazate	福賽絕	284.1 > 104.0	12.44	99	3	81	2
furalaxyl	-	302.1 > 242.2	14.41	95	4	90	3
furametpyr	福拉比	334.1 > 156.9	12.91	98	4	83	2
halosulfuron-methyl	合速隆	435.1 > 182.0	14.60	41	5	41	4
haloxyfop-methyl	甲基合氯氟	376.1 > 316.0	17.98	95	4	83	3
hexaconazole	菲克利	314.1 > 70.1	17.46	99	4	82	7
hexaflumuron	六伏隆	461.0 > 158.1	18.08	94	5	78	9
hexythiazox	合賽多	353.0 > 228.0	19.41	96	3	79	7
imazalil	依滅列	297.0 > 159.0	13.45	80	10	71	9
imazosulfuron	依速隆	413.1 > 153.0	14.48	38	8	38	4
imicyafos	-	305.0 > 139.0	10.50	99	3	86	3
imidacloprid	益達胺	256.0 > 209.0	7.44	94	6	90	5
indoxacarb	因得克	528.0 > 150.0	17.93	100	5	92	4
iprovalicarb	-	321.2 > 119.1	15.76	99	5	84	3
isazofos	依殺松	314.1 > 120.0	15.57	96	1	82	2
isofetamid	-	360.0 > 124.9	15.82	93	4	82	4
isoprocarb	滅必蟲	194.0 > 95.0	12.97	98	5	82	1
isopyrazam	亞派占	360.0 > 244.1	17.92	94	3	87	4
isouron	愛速隆	212.1 > 72.0	11.73	92	3	82	4
jasmolin I	除蟲菊精	331.2 > 163.0	20.37	101	8	74	10
jasmolin II	除蟲菊精	375.1 > 163.0	18.73	106	16	82	11
lenacil	-	235.1 > 153.0	13.17	94	4	77	2
linuron	理有龍	249.0 > 160.0	14.55	90	2	87	1
lufenuron	祿芬隆	509.0 > 326.0	18.96	92	18	81	6
mandipropamid	曼普胺	412.1 > 328.2	14.90	100	3	87	3
mecarbam	滅加松	330.1 > 227.0	15.95	110	5	87	4
mefentrifluconazole	滅芬座	398.0 > 70.0	17.25	92	3	84	3
mepanipyrim	滅派林	224.1 > 131.0	15.82	84	14	85	5
metaflumizone	美氟綜	507.2 > 178.0	18.70	95	12	80	8
metalaxyl	滅達樂	280.1 > 192.0	13.29	99	2	86	4
metamitron	-	203.0 > 175.0	8.12	93	7	86	9
metconazole	滅特座	320.0 > 70.0	17.51	95	6	84	8
methamidophos	達馬松	142.0 > 94.0	3.96	91	4	73	4
methiocarb sulfone	滅賜克代謝產物	258.1 > 122.0	8.38	95	5	82	5
methiocarb sulfoxide	滅賜克代謝產物	242.1 > 185.1	7.72	89	9	71	13

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
methiocarb	滅賜克	226.0 > 169.0	14.74	102	4	79	6
methomyl	納乃得	163.0 > 88.0	6.32	118	8	110	2
methoprene	美賜平	279.1 > 191.2	20.87	96	6	71	8
methoxyfenozide	滅芬諾	369.2 > 149.0	15.21	98	4	87	3
metobromuron	撲多草	259.0 > 169.8	12.81	93	3	86	2
metolcarb	治滅蝨	166.0 > 109.0	10.43	97	3	85	2
metrafenone	滅芬農	409.1 > 209.0	17.70	95	3	85	3
metribuzin	滅必淨	215.0 > 187.0	11.23	92	6	78	6
mevinphos	美文松	225.1 > 127.1	8.07	100	6	83	11
monocrotophos	亞素靈	224.1 > 127.0	6.75	97	2	87	4
monolinuron	-	215.0 > 126.0	12.21	97	3	84	3
morantel	摩朗得	221.1 > 111.0	7.58	109	2	91	3
naproanilide	奈普草	292.1 > 120.0	16.44	84	3	92	5
nitentpyram	-	271.0 > 126.0	6.03	87	4	76	6
norflurazon	-	304.1 > 284.1	13.56	99	5	85	4
novaluron	諾伐隆	493.0 > 140.9	18.18	81	5	81	11
omethoate	歐滅松	214.0 > 124.9	5.02	99	2	82	4
oxamyl	歐殺滅	237.0 > 72.0	5.82	102	6	85	4
oxathiapiprolin	歐西比	540.0 > 500.0	14.99	99	5	86	7
oxycarboxin	嘉保信	268.0 > 175.0	8.81	97	6	83	8
oxydemeton-methyl	滅多松	247.0 > 109.0	6.19	98	2	89	4
paraoxon-methyl	甲基巴拉松代謝物	248.0 > 202.2	10.08	88	4	79	4
pencycuron	賓克隆	329.0 > 125.0	17.76	87	8	84	6
penoxsulam	平速爛	484.1 > 195.0	12.02	68	7	56	2
phosphamidon	福賜米松	300.1 > 127.0	10.21	103	2	84	3
phoxim	巴賽松	299.1 > 129.1	17.36	104	3	85	6
piperonyl butoxide	協力精	356.2 > 119.0	19.11	82	6	90	7
pirimicarb	比加普	239.0 > 72.0	11.81	94	7	77	8
pirimicarb-desmethyl	比加普代謝物	225.1 > 168.0	8.35	94	5	81	4
pretilachlor	普拉草	312.0 > 252.0	18.37	91	8	80	5
probenazole	撲殺熱	224.0 > 41.5	10.48	60	5	63	6
prochloraz	撲克拉	376.0 > 308.0	17.54	90	5	85	3
profenophos	佈飛松	373.0 > 303.0	18.61	88	5	87	5
promecarb	普滅克	208.0 > 151.0	15.05	99	4	82	1
propamocarb hydrochloride	普拔克	189.1 > 74.0	5.44	78	4	60	3
propanil	除草靈	218.0 > 162.0	14.68	88	7	81	5
propaquizafop	普拔草	444.1 > 100.1	18.92	95	6	81	4
propargite	歐蟻多	368.0 > 175.0	19.66	97	8	79	7
propoxur	安丹	210.0 > 111.0	11.16	94	8	77	9
proquinazid	普快淨	373.0 > 331.0	20.36	89	4	69	6

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
prosulcarb	-	252.0 > 91.0	18.46	98	5	80	6
pydiflumetofen	派滅芬	426.0 > 193.0	17.88	95	4	89	4
pymetrozine	派滅淨	218.0 > 105.0	5.33	55	4	54	6
pyracarbolid	賜加落	218.1 > 55.1	11.53	93	2	79	6
pyraclostrobin	百克敏	388.1 > 163.0	17.39	100	5	83	5
pyrazosulfuron-ethyl	百速隆	415.0 > 182.0	15.40	60	3	49	1
pyrazoxyfen	普芬草	403.1 > 91.0	17.03	99	3	86	6
pyrethrin I	除蟲菊精	329.2 > 161.0	19.86	96	6	79	9
pyrethrin II	除蟲菊精	373.1 > 161.1	18.08	97	6	84	6
pyflubumide	-	536.2 > 155.0	19.04	97	3	83	4
pyribencarb	-	362.0 > 239.0	15.25	96	3	80	4
pyridaben	畢達本	365.0 > 147.0	20.43	96	4	71	9
pyrifluquinazon	-	465.0 > 92.0	15.78	90	5	85	4
pyriofenone	-	366.0 > 183.9	17.85	97	3	83	5
quinoxifen	快諾芬	308.0 > 197.0	19.42	97	4	76	7
quizalofop-ethyl	快伏草	373.0 > 299.0	18.65	96	6	80	8
rotenone	魚藤精	395.0 > 192.1	16.44	91	4	87	4
saflufenacil	殺芬草	501.0 > 349.0	14.03	83	7	69	4
sethoxydim	西殺草	328.2 > 178.0	18.63	89	3	74	6
simazine	草滅淨	202.0 > 124.0	11.24	92	5	80	4
spinetoram J	賜諾特 J	748.5 > 142.1	19.25	80	3	72	5
spinetoram L	賜諾特 L	760.5 > 142.1	20.35	81	4	66	7
spinosad A (spinosyn A)	賜諾殺 A	732.5 > 142.0	18.18	85	4	70	8
spinosad D (spinosyn D)	賜諾殺 D	746.6 > 142.0	19.17	87	6	71	11
spirodiclofen	賜派芬	411.0 > 71.0	19.98	52	15	45	6
spiromesifen	賜滅芬	371.2 > 273.2	19.53	74	13	68	4
spirotetramat	賜派滅	374.2 > 270.1	15.82	41	10	48	6
spiroxamine	-	298.3 > 144.1	15.03	73	4	66	2
sulfentrazone	-	387.0 > 307.1	11.77	100	10	89	4
sulfoxaflor	速殺氟	278.0 > 174.0	8.64	101	5	84	7
tebufenozide	得芬諾	353.2 > 133.0	16.49	97	2	87	4
tebufenpyrad	得芬瑞	334.2 > 145.0	18.83	96	5	78	6
teflubenzuron	得福隆	379.0 > 339.0	19.09	94	5	76	17
tepraloxydim	得殺草	342.2 > 250.1	15.60	88	3	81	5
terbufos sulfoxide	托福松代謝物	305.1 > 187.1	14.36	98	4	88	4
tetrachlorvinphos	樂本松	364.9 > 127.0	16.65	90	5	86	5
tetraniliprole	特安勃	545.0 > 356.0	13.56	96	8	86	6
thiabendazole	腐絕	202.0 > 175.0	8.13	74	5	64	8
thiacloprid	賽果培	253.0 > 126.0	8.90	99	7	80	5

表三(續)、蜜蜂中 255 種農藥之 LC-MS/MS 分析條件及回收試驗結果

Table 3 (Continued). Parameters used in the determination of 255 pesticide residues in honeybees and recovery test results obtained by LC-MS/MS

Pesticides	Chinese name	Qualitative ion pairs (m/z)	RT (min)	Spiked 10 µg/kg		Spiked 50 µg/kg	
				Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
thiamethoxam	賽速安	292.0 > 211.0	6.52	102	6	80	10
thiobencarb	殺丹	258.0 > 125.0	17.72	85	7	88	4
thiofanox	硫伐隆	241.0 > 184.0	12.53	93	4	86	1
thiophanate	多保淨	371.1 > 151.0	13.50	57	10	47	10
tolfenpyrad	脫芬瑞	384.2 > 197.0	18.98	93	8	83	3
trichlorfon	三氯松	257.0 > 109.0	8.17	90	6	90	5
tricyclazole	三賽唑	190.1 > 163.0	9.43	80	16	71	6
trifloxystrobin	三氟敏	409.0 > 186.0	18.02	97	4	87	3
triflumezopyrim	氟美派	399.0 > 121.0	11.51	90	7	80	6
triflumuron	-	359.0 > 156.0	17.44	109	4	87	6
triticonazole	-	318.1 > 70.0	16.01	92	6	81	3
tepraloxydim	得殺草	342.2 > 250.1	15.60	88	3	81	5
vamidotion	繁米松	288.0 > 146.0	8.00	95	4	82	7
XMC (macbal)	滅克蟲	180.0 > 123.0	12.07	104	8	77	6
MPMC (xylylcarb)	滅爾蟲	180.0 > 123.0	12.37	98	3	84	2
zoxamide	座賽胺	336.0 > 187.0	17.30	97	4	82	1

V：萃取檢體之含 1% 醋酸之乙腈溶液之體積 (10 mL)

F：轉換係數 1/2，2 mL 濾液換溶劑定量至 1 mL

M：取樣分析檢體之重量 (g)

九、添加回收率試驗

取 2 g 空白對照組蜜蜂樣品，分別加入含 190 種以 GC-MS/MS 檢測的農藥工作液，及 255 種以 LC-MS/MS 檢測的農藥工作液，使其濃度為 10 及 50 µg/kg 靜置 20 分鐘，各進行 5 重複之添加，依樣品前處理操作流程，再分別以 GC-MS/MS 及 LC-MS/MS 進行分析。同時進行空白試驗

(blank analysis) 作為對照分析比對，以檢液所測得各農藥離子碎片質量波峰之滯留時間及面積，分別與標準溶液比較鑑別並定量之，求取回收率。

十、定量極限 (limit of quantification, LOQ) 評估

經由樣品實際添加定量極限為 10 µg/kg，依方法確校規範定量極限評濃度之回收率應介於 60-125%，重複性試驗之變異係數 RSD 應小於 30%，定量離子訊號/雜訊比 (signal/noise ratio, S/N ratio) 至少大於 10，以此作為定量極限判定標準⁽¹⁾。

結果與討論

衛福部公告多重農藥殘留檢驗方法五可檢驗 410 種農藥，本研究共進行 445 種農藥測試。本試驗建立之檢驗方法樣品添加回收率試驗依方法確校規範評估之低濃度 10 µg/kg 回收率應介於 60-125%，重複性試驗之變異係數 RSD 應小於 30%，高濃度 50 µg/kg 回收率應介於 70-120%，RSD 應小於 20%⁽¹⁾。190 種以 GC-MS/MS 檢測的農藥分析條件及添加回收率試驗結果及如表一，其中除蟪離丹、二氯松、普得松、依得利及福木松，其他 185 種農藥 10 µg/kg 回收率為 61-117%，50 µg/kg 回收率為 62-108%；255 種以 LC-MS/MS 檢測的農藥分析條件及添加回收率試驗結果及如表三，其中除亞速爛、本達隆、乙基克繁草、DMST、因滅汀、依瑞莫、伏速隆、覆滅蟪、合速隆、依速隆、平速爛、普拔克、派滅淨、百速隆、賜派芬、賜派滅及多保淨，其他 238 種農藥 10 µg/kg 回收率為 60-118%，50 µg/kg 回收率為 60-116%；所有農藥之 RSD 值皆小於 20%，皆可符合規範要求。

結論

國外檢驗蜜蜂農藥殘留相關資料有 LC-MS/MS 方法希臘檢驗 111 種農藥⁽¹¹⁾、捷克檢驗 65 種農藥⁽¹⁰⁾、GC-MS/MS 方法波蘭檢驗 91 種農藥⁽¹⁶⁾，本研究以 2 種儀器共可檢驗 423 種農藥，已包含臺灣常使

用之農藥，可作為本地蜜蜂農藥中毒檢驗監測方法。原檢測 445 項農藥，然 22 項農藥未符合回收率定量規範，但符合定性：檢液中檢出農藥滯留時間與基質匹配檢量線溶液其差異在 0.1 分鐘以內及偵測相對離子強度（由定性離子對與定量離子對之波峰面積相除而得）符合規範之容許範圍⁽²⁾（表四），仍可作為監測藥劑之參考。近年本國仍有零散之蜜蜂死亡事件發生，包括埔里、竹山、集集、七股、斗六、玉里等無固定地區，原因可能與農藥使用有關。本研究建立蜜蜂農藥殘留檢驗方法，可協助有蜜蜂不明原因死亡時，進行多重農藥殘留分析檢驗，回收率未達規範要求之農藥除可作為定性參考，當有檢出這些農藥時，可以校正回收率方式推算殘留量，檢驗結果可供主管機關進行蜜蜂死亡與農藥使用之關聯性風險評估時參考。

表四、質譜分析之相對離子強度最大可容許範圍

Table 4. Recommended maximum allowable tolerances for relative ion ratios in mass spectrometry analysis

Ion ratio (%)	Tolerance (%)
> 50	± 20
> 20 ~ 50	± 25
> 10 ~ 20	± 30
≤ 10	± 50

謝辭

本研究經費承蒙農業部動植物防疫檢疫署補助(強化植物有害生物防範措施計畫), 農業部苗栗區農業改良場蜜蜂樣品採集, 及本所殘留管制組張雅雁小姐協助試驗進行, 謹此致謝。

引用文獻

1. 衛生福利部食品藥物管理署。2021。食品化學檢驗方法之確效規範。檢自 https://www.fda.gov.tw/TC/siteList.aspx?s_id=4115 (Nov. 25, 2024)
2. 衛生福利部食品藥物管理署。2022。食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)。衛授食字第 1111901537 號。
3. Abay, Z., Bezabeh, A., Gela, A., and Tassew, A. 2023. Evaluating the impact of commonly used pesticides on honeybees (*Apis mellifera*) in North Gonder of Amhara Region, Ethiopia. *J. Toxicol.* 2023: 2634158.
4. Aurell, D., Bruckner, S., Wilson, M., Steinhauer, N., and Williams, G. R. 2023. A national survey of managed honey bee colony losses in the USA: Results from the bee informed partnership for 2020-21 and 2021-22. *J. Apicul. Res.* 63: 1-14.
5. Crenna, E., Jolliet, O., Collina, E., Sala, S., and Fantke, P. 2020. Characterizing honey bee exposure and effects from pesticides for chemical prioritization and life cycle assessment. *Environ. Int.* 138: 105642.
6. European Committee for Standardization. 2018. Foods of plant origin - Multimethod for the determination of pesticide residues using GC- and LC-based analysis following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE - Modular QuEChERS-method. DIN EN 15662:2018.
7. Henry, M., Béguin, M., Requier, F., Rollin, O., Odoux, J. F., Aupinel, P., Aptel, J., Tchamitchian, S., and Decourtye, A. 2012. A common pesticide decreases foraging success and survival in honey bees. *Science* 336: 348-350.
8. Hristov, P., Shumkova, R., Palova, N., and Neov, B. 2020. Factors associated with honey bee colony losses: a mini-review. *Vet. Sci.* 7: 166.
9. Hung, K.-L. J., Kingston, J. M., Albrecht, M., Holway, D. A., and Kohn, J. R. 2018. The worldwide importance of honey bees as pollinators in natural habitats. *Proc. R. Soc. B.* 285: 20172140.
10. Kadlikova, K., Vaclavikova, M., Halesova, T., Kamler, M., Markovic, M., and Erban, T. 2021. The investigation of honey bee pesticide poisoning incidents in Czechia. *Chemosphere* 263: 128056.
11. Kasiotis, K. M., Anagnostopoulos, C., Anastasiadou, P., and Machera, K. 2014. Pesticide residues in honeybees, honey and

- bee pollen by LC–MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees. *Sci. Total Environ.* 485-486: 633-642.
12. Krupke, C. H., Hunt, G. J., Eitzer, B. D., Andino, G., and Given, K. 2012. Multiple routes of pesticide exposure for honey bees living near agricultural fields. *Plos One* 7: e29268.
 13. Purdy, J. R. 2015. Potential routes of exposure as a foundation for a risk assessment scheme: a conceptual model. *Julius-Kühn-Arch* 450: 22-27.
 14. Tsvetkov, N., Samson-Robert, O., Sood, K., Patel, H. S., Malena, D. A., Gajiwala, P. H., Maciukiewicz, P., Fournier, V., and Zayed, A. 2017. Chronic exposure to neonicotinoids reduces honey bee health near corn crops. *Science* 356: 1395-1397.
 15. Zattara, E. E., and Aizen, M. A. 2021. Worldwide occurrence records suggest a global decline in bee species richness. *One Earth* 4: 114-123.
 16. Walorczyk, S., and Gnusowski, B. 2009. Development and validation of a multi-residue method for the determination of pesticides in honeybees using acetonitrile-based extraction and gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1216: 6522-6531.

Analytical Method for the Determination of Pesticide Residues in Honeybees

Jen-Hou Li^{1*}, Hsueh-Ping Lo¹, Hui-Shan Chen¹, Tsy-r-Horng Shyu¹

Abstract

Li, J. H., Lo, H. P., Chen, H. S., and Shyu, T. H. 2025. Analytical method for the determination of pesticide residues in honeybees. *Taiwan Pestic. Sci.* 18: 33-52.

This study established a method for determining pesticide residues in honeybees. Honeybees were homogenized with ice-cold water and then extracted using an acetonitrile solution containing acetic acid. The extract was then centrifuged, and the supernatant was frozen for 2 hours. Purification powder was subsequently added for cleanup. Qualitative and quantitative analyses were conducted for 190 pesticides using gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) and for 255 pesticides using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The matrix-matched calibration range for both analyses was 2~200 µg/L. Honeybees were fortified at 10 and 50 µg/kg concentrations for recovery tests. The results showed that the relative standard deviations (RSDs) for repeatability were less than 20%. For the low concentration (10 µg/kg), recoveries were required to fall within the range of 60~125%, while for the high concentration (50 µg/kg), recoveries were required to fall within the range of 70~120%. In total, 185 pesticides analyzed by GC-MS/MS and 238 analyzed by LC-MS/MS met the quality control requirements. The limits of quantification (LOQ) were set at 10 µg/kg. This analytical method is suitable for conducting multi-residue pesticide analysis in honeybees that have died under unknown circumstances. The results can serve as a reference for relevant authorities in conducting risk assessments related to the potential link between bee mortality and pesticide exposure.

Key words: honeybees, pesticide residues, gas chromatography tandem mass spectrometry, liquid chromatography tandem mass spectrometry

Accepted: March 20, 2025.

* Corresponding author, E-mail: jhli@acri.gov.tw

¹ Agricultural Chemicals Research Institute, Ministry of Agriculture, Taichung