

「不得檢出值不是零」的省思

王鵬榮¹ 蕭美琪² 黃克莉³

不得檢出值不是零

三聚氰胺及萊克多巴胺之標準為不得檢出 (Non-Detected)，但不得檢出值分別為 2.5 ppm (食品) 及 1 ppb (動物用藥殘留標準) 以下，竟然不是 0，您沒看 (聽) 錯，確實不是 0。仔細探究，其中竟有耐人尋味之處，就像松露巧克力不含松露，阿拉伯數字不是阿拉伯人發明的一樣，人們常直觀的望文生義，以為零檢出 (zero tolerance)、不得檢出之檢測值應該是 0。非也，因必須應用儀器及檢測方法來檢測污染物，即使是不含污染物的試劑水，檢測實務上儀器必定會產生訊號，有訊號必定會轉換成檢測值，故不得檢出值不會是零。

不同儀器有不同的偵測極限值

環境保護署放流水標準及環境用藥禁止含有之成份亦有不得檢出之規定，依循美國環保署方法偵測極限 (Method Detection Limit)¹ 之作法，執行 7 重複預估方法偵測極限值的樣品檢測，經一定檢測程序，計算得出之檢測值，在「統計學理」上該檢測值有 99% 之機率不是 0，故低於該檢測值，「理論上」似乎就是不得檢出值。但問題解決了嗎？不盡然，各廠牌儀器皆有其性能極限，即使人們用了同一廠牌之儀器，不同儀器有不同方法偵測極限。就像民眾選用各種品牌的汽車，即使同一廠牌的汽車，比較上亦有性能好壞之分；又如視力檢查，每個人「看清」E 的大小不同，左眼右眼能判定 E 的大小也有可能不同，E 越小，越難「確認」E 開口之上下左右。因此以液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS)、氣相層析質譜儀 (GC/MS) 及液相

行政院環保署環境檢驗所¹科長²研究員³組長

層析紫外光儀來檢測三聚氰胺，其檢測三聚氰胺之能力分別約為 0.1ppb、0.1 ppm 及 1 ppm，故使用不同儀器來檢測同一污染物或毒物，偵測極限值也會不同。

不同方法有不同之方法偵測極限值

同一污染物，可能訂有 1 至數個檢測方法，不同方法其檢測方式及使用之儀器可能不同，前處理的方式可能不同，故得出之方法偵測極限值亦會不同。如環境保護署現今公告 4 種亞硝酸鹽氮檢測方法（W415、W418、W436 及 W452），其方法偵測極限值亦不盡相同。

人及樣品基質 2 種因素亦會影響方法偵測極限值

不管任何事物，人的問題永遠存在，在檢測方法偵測極限時也僅能要求檢測人員應有良好的訓練並依照方法規定執行檢測。再者，檢測地下水、放流水或廢棄物等會有不同的環境基質干擾，自然也會有不同的檢測結果，方法偵測極限畢竟只是根據統計學原理，在控制條件下得出的數值，所以地下水、放流水及廢棄物等環境樣品的方法偵測極限自然也有所不同。綜上所述，儀器、人員、檢測方法及樣品基質等皆會影響檢測方法偵測極限值，若訂定方法偵測極限值為不得檢出值，恐導致誰對誰錯或是方法偵測極限值到底是多少的爭議。

美國環保署處理方式-實際可定量極限

為解決方法偵測極限及不得檢出的困擾，美國環保署首先在廢棄物檢測方法上（USEPA SW-846）²，使用美國環保署核准的方法，「指定」約 5~10 倍方法偵測極限值為估計可定量極限（Estimated Quantitation Limit；EQL）及實際可定量極限（Practical Quantitation Limit；PQL）。EQL 常為直接指定，PQL 雖亦可直接指定，但較嚴謹的作法為經由實驗室間能力比測，確認有 75% 以上之實驗室可實際定

量^{3,4}後予以規定。相較於方法偵測極限，前開 2 個極限值有較高的準確度 (Accuracy) 及精密度 (Precision)。好比剛開始我們僅能知道有一艘船 (方法偵測極限) 要進港，隨著距離越來越近，才能確認是一艘油輪或遊艇 (實際可定量極限)。

自 1994 年起廢棄物檢測方法雖然不再使用實際可定量極限⁵，但美國有些州政府仍延伸應用在飲用水、地下水及放流水等之檢測。但該值並非就一定是美國法規標準，法規標準一般除考量人體健康風險評估等方式外，尚參考實際可定量極限 (儀器及檢測技術能力可及) 而訂定，就不得檢出而言，若法規值在方法偵測極限值及實際可定量極限之間，只要檢測值小於實際可定量極限，美國環保署仍認定污染物符合不得檢出之標準。若法規值在方法偵測極限值以下，不是實驗室檢測錯誤就是美國環保署須檢討是否重新訂定標準或設法建立符合法規規定之檢測技術與方法^{5,6}。

歐盟的做法-最低能力 (檢測) 要求

衛生署採取歐盟的做法，食品動物若未訂定最大殘留標準 (maximum residue limit; MRL, 類似環保署之最大限值) 者或另有不得檢出要求者，其最低能力要求 (Minimum required performance limit; MRPL) 應參考偵測能力 (Detection capability; CC_{β})^{7,8}，並制定大於偵測能力值之殘留標準，而偵測能力計算公式為判定界限 (decision limit; CC_{α} 、類似方法偵測極限) 及標準偏差之數學式。同樣的，最低能力要求非就一定是法規標準，而是提供立法者訂定法規標準之參考。

結語

- 一、不得檢出是一個易導致誤解的名詞，相對而言，未能檢出、實際可定量極限 (濃度)，雖未盡貼切，卻較不易產生困擾。
- 二、依統計學理產生之方法偵測極限值及實際可定量極限值，係依

方法檢測能力而訂定，但規定不得檢出值時，尚應考量人體健康風險。

- 三、方法偵測極限是統計值，但在實際應用上易致困擾，美國環保署依風險評估及檢驗室檢能力測試方式，再決定方法偵測極限的倍數為實際可定量極限；歐盟則將偽陰性因子納入計算。兩者作法雖然不同，皆依統計及學理，主要將偵測極限乘上一一定的倍率，以提高分析的準確度及精密度。
- 四、人體健康風險評估亦容易引起爭議，原因包括現今的技術尚難去評估、評估方式有爭議或須長期的研究才能了解污染物或毒性物質對人體的危害等。
- 五、廢棄物及食品等會威脅人體健康及環境之有毒物質，常有不得檢出規定，至於不得檢出值如何訂定，及是否訂定最大殘留容許量（食品）或最大限值（放流水及飲用水）即可，就像影響方法偵測極限值的因子一樣，很難有適切之答案。

參考資料

1. USEPA 40CFR Part 136 Appendix B, "Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit", 2011.
2. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical /Chemical Methods (SW-846), 1993.
3. USEPA 40 CFR part 258.53, "CRITERIA FOR MUNICIPAL SOLID WASTE LANDFILLS", 2012.
4. USEPA EPA 815-B-09-005, "Development of Estimated Quantitation Levels for the Second Six-Year Review of National Primary Drinking Water Regulations", 2009.
5. Ohio EPA, "Tier I Data Validation Manual for the Ohio EPA", 2011.
6. Ohio EPA, "Permit Guidance 9 : Limits Below Quantification Levels",

2010.

7. 化學第六十九卷第一期, ”食品安全與偵測極限”, 何國榮等, 2011.
8. Official Journal of the European Union, ”laying down harmonised standards for the testing for certain residues in products of animal origin imported from third countries”, Commission Decision 2005/34/EC, 2005.