

# Evaluation on the Methods of Pesticide Residue Reduction for Vegetables and Fruits

張春貴、謝建元

E-mail: 9318504@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

In this study eleven methods of pesticide residue reduction was evaluated for eight vegetables and fruits [(1) three leafy vegetables and (2) five vegetables and fruits] applied with five pesticides including two organophosphates, two two 3''5''-dichloroanilide fungicide, and one carbamate on them. The three replicates experimental data were subjected to the static software of SPSS using multi-way ANOVA. Significant differences between means were determined by Duncan ' s multiple range tests with  $\alpha = 0.05$ . (1) With the analyzed by two-way ANOVA the higher residual pesticide was found from Spinach and Amarants than from Cabbage. The higher residual pesticide in Spinach was determined as the organophosphate and the carbamate and higher concentration of 3''5''-dichloroanilide fungicide was found in Amarants. The amount of residue of pesticide was followed the order of Chlorpyrifos, Methomyl, Procymidone, Acephate, and Iprodione in three leafy vegetables. (2) With the analyzed by two-way ANOVA the higher residual pesticide was found from Luffa and Kidney bean than from Carambola and Eggplant and Cucumber. The higher residual pesticide in Carambola was determined as the organophosphate and higher concentration of carbamate was found in Luffa and Kidney bean and higher concentration of 3' 5 ' -dichloroanilide fungicide was found in Luffa. The amount of residue of pesticide was followed the order of Methomyl, Procymidone, Chlorpyrifos, Acephate, and Iprodione in five vegetables and fruits. The data of the residue of pesticide after pesticide reduction analyzed by three-way ANOVA was shown than the different methods have significant difference in between. (1) The pesticide resulted in best for reduction was Methomyl and the Chlorpyrifos was found less level of reduction. For leafy vegetables the level of pesticide reduction was followed the order of Amarants, Spinach, and Cabbage. For comparison of the reducing method the boiling water treatment was the best result of reduction and the others followed the order of the ozone treatment, the soy powder soaking, the flour soaking, the sun light exposure, and the UV light exposure. (2) The pesticide resulted in best for reduction was Iprodione and the Chlorpyrifos was found less level of reduction. For vegetables and fruits the level of pesticide reduction was followed the order of Kidney bean, Cucumber, Luffa, Carambola and Eggplant. For comparison of the reducing method the boiling water treatment was the best result of reduction and the others followed the order of the ozone treatment, the soy powder soaking, the flour soaking, the UV light exposure, and the sun light exposure. With boiling water treatment the level of pesticide reduction increase when the treatment time was increased. The pan cover applied or not would not influence the reduction level. For salad usage the vegetables and fruits was recommended by using proper water wash with the ozone treatment and it will reduce almost 50% of pesticides.

Keywords : vegetables and fruits ; leafy vegetables ; pesticide reduction ; organophosphates ; carbamates

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 國科會授權書	iii 中文摘要	iv 英文摘要
要 錄	vi 誌謝	viii 目錄
二章 文獻回顧	xii 表目錄	xiii 第一章 前言
質 果 究 究 法	3 2.1 農藥概述	3 2.2 農藥結構與性 13 2.4 不同處理對去除農藥殘留之效 27 2.4.2 以紫外線 (UV) 處理去除農藥之研 31 2.4.4 以臭氧處理去除農藥之研 37 第三章 材料與方 39 3.1 實驗設計流程
藥 品 量 處理 )	40 3.2.2 器具與材料	40 3.2.3 試 43 3.2.5 農藥成 45 3.3.1 農作物施用農藥及藥 45 3.3.3 農藥殘留減量處理方式
	44 3.3.2 受試檢體	46 3.3.2 紫外線 (UV) 、日照處理
	44 3.3.3 實驗設計與方法	47 3.3.3.3 臭氧 (O <sub>3</sub> )
	45 3.3.3.4 傳統家庭處理	48 3.3.3.5 未處理 (對照組)
	49 3.4 農藥殘留分析方法	49 3.4.1 標準溶液之配置

3.4.2 分析樣品之檢液之調製.....	50	3.4.2.1 萃取.....	50	3.4.2.2 淨化.....	50
化.....	52	3.4.4 氣相層析儀測定條件.....	54	3.4.4.1 有機磷劑成份檢測.....	54
.....	54	3.4.4.2 含氯之殺菌劑成份檢測.....	54	3.4.5 高效液相層析儀測定條件.....	54
測.....	55	3.4.5.1 液相層析儀分析溶劑之調製.....	55	3.4.5.2 肽基甲酸鹽檢測分析條件.....	55
件.....	55	3.4.6 鑑別試驗及含量測定.....	56	3.4.6.1 有機磷劑檢測歐殺松、陶斯松.....	56
.....	56	3.4.6.2 含氯之殺菌劑檢測撲滅寧、依普同.....	58	3.4.6.3 肽基甲酸鹽檢測納乃得.....	58
得.....	59	3.4.6.4 計算方式及判讀.....	59	3.4.7 統計分析.....	61
第四章 結果與討論.....	70	4.1 施用農藥之回收率與農藥殘留效果.....	70	4.2 評估農藥殘留之去除效果.....	70
.....	79	4.2.1 對整體蔬果在不同農藥上的評估.....	79	4.2.2 二因子交互作用對減量上之影響.....	79
.....	89	4.2.2.1 農藥種類vs不同減量方式之去除效果探討.....	89	4.2.2.2 在農藥種類vs蔬果之去除效果方面.....	89
.....	96	4.2.2.3 蔬果vs減量處理方式之去除效果探討.....	97	第五章 結論.....	103
參考文獻.....	106	附錄.....	113	圖目錄 圖3.1 實驗設計流程.....	
程.....	39	圖3.2 多重農藥殘留分析流程.....	53	圖3.3 以GC測歐殺松&陶斯松標準品農藥之圖譜.....	
.....	62	圖3.4 以GC測撲滅寧&依普同標準品農藥之圖譜.....	63	圖3.5 以HPLC測納乃得標準品農藥之圖譜.....	
.....	64	圖3.6 以GC測不同濃度歐殺松之標準曲線.....	65	圖3.7 以GC測不同濃度陶斯松之標準曲線.....	
.....	66	圖3.8 以GC測不同濃度撲滅寧之標準曲線.....	67	圖3.9 以GC測不同濃度依普同之標準曲線.....	
.....	68	圖3.10 以HPLC測不同濃度納乃得之標準曲線.....	69	圖4.1 受試葉菜類檢體農藥殘留量.....	
.....	77	圖4.2 受試蔬果檢體農藥殘留量.....	78	圖4.3 農藥間去除效果能力比較分析圖（葉菜類作物）.....	
.....	83	圖4.4 農藥間去除效果能力比較分析圖（蔬果作物）.....	84	圖4.5（葉菜類）減量處理方式之農藥去除效果.....	
.....	86	圖4.6（蔬果作物）減量處理方式之農藥去除效果.....	87	圖4.7 葉菜類作物之農藥殘留去除效果.....	
.....	90	圖4.8 蔬果作物之農藥殘留去除效果.....	91	表目錄 表2.1 歐殺松殘留農藥安全容許量.....	
.....	15	表2.2 陶斯松殘留農藥安全容許量.....	16	表2.3 依普同殘留農藥安全容許量.....	
.....	17	表2.4 撲滅寧殘留農藥安全容許量.....	18	表2.5 納乃得殘留農藥安全容許量.....	
.....	19	表2.6 蔬果中農藥殘留檢驗結果(81年~91年).....	20	表2.7 蔬果農藥殘留量分析統計表(88.7~89.12).....	
.....	21	表2.8 蔬果檢出農藥種類及出現次數(88.7~89.12).....	22	表2.9 臭氧的物理化學性質.....	
.....	35	表2.10 物理吸附與化學吸附之差異.....	38	表3.1 多重殘留分析農藥之最低檢出限量.....	
.....	51	表3.2 HPLC 移動相溶液線性梯度條件.....	57	表4.1 不同農藥回收試驗結果.....	
.....	71	表4.2 葉菜類蔬菜殘留農藥檢測值.....	73	表4.3 蔬果作物殘留農藥檢測值.....	
.....	74	表4.4 葉菜類蔬菜農藥殘留量之二因子變異數分析.....	75	表4.5 蔬果中農藥殘留量之二因子變異數分析.....	
.....	76	表4.6 農藥減量評估之三因子變異數分析.....	81	表4.7 農藥減量評估之三因子變異數分析.....	
.....	82	表4.8 農藥種類vs減量方式對農藥殘留平均去除百分比.....	93	表4.9 農藥種類vs減量方式對農藥殘留平均去除百分比.....	
.....	94	表4.10 農藥種類vs葉菜類作物對農藥殘留去除百分比.....	99	表4.11 農藥種類vs蔬果作物對農藥殘留去除百分比.....	
.....	100	表4.12 葉菜類作物vs減量處理方式對農藥殘留去除百分比.....	101	表4.13 蔬果作物vs減量處理方式對農藥殘留去除百分比.....	
.....	102				

## REFERENCES

- 王一雄:土壤環境污染與農藥 , p463-463 , 明文書局 , 1997。
- 王正雄、柳家瑞:台灣區歷年環境中有機氯殺蟲劑殘留趨勢分析 ( 1973-1999 ) , 藥物食品分析第八卷第四期 , p149-158 ( 2000 ) 。
- 王登楷:以高級氧化程序處理染整廢水之光反應器設計研究 , 碩士論文 , 大葉大學環工所 ( 2001 ) 。
- 方東萬:水中有機鄰農藥去除技術之評估 , 碩士論文 , 台北 , 國立台灣大學水資源及環境工程研究所 ( 1992 ) 。
- 白美娟、溫惠琴、李美珠、李惠芳、張碧秋、周薰修:市售蔬果農藥殘留量調查 , 食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編 , p287 ( 1994 ) 。
- 市售商品去除蔬果殘留農藥能力之比較。台灣省農業藥物毒物試驗所86年年報 , P6-9 ( 1997 ) 。
- 古德業:我國農業管理現況 , 農藥安全研討會論文集 , p13-33 ( 1992 ) 。
- 行政院農業委員會:納乃得(Methomyl) 成品農藥之規格 , 86.4.14 農糧字第86116775A號公告。
- 行政院農委會:農藥管理法 , 91.12.18 總一義字第 0 九一〇〇二四三五七〇 號令增訂公告方法 ( 2002 ) 。
- 行政院農業委員會:歐殺松 ( Acephate ) 成品農藥之規格 , 91.6.12 農糧字第0910020561號公告。
- 行政院農業委員會:陶斯松(Chlorpyrifos) 成品農藥之規格 , 92.8.14 農糧字第0920021388號公告。
- 行政院農業委員會:撲滅寧(Procymidone) 成品農藥之規格 , 92.01.14 農糧字第0920020073號公告。
- 行政院衛生署:食品衛生管理法 , 2000。
- 行政院衛生署:食品中殘留農藥檢驗方法--多重農藥殘留分析法之標準檢驗方法 , 90.04.20 衛署食字第0900025537號公告方法 ( 2001 ) 。
- 行政院衛生署:殘留農藥安全容許量 , 91.10.1 衛署食字第0910063625號公告方法 ( 2002 ) 。
- 李國欽:本省農藥之使用現況及其產生問題之研究 , 中央研究院動物研究所專刊農藥毒性研討會 , p189-203 ( 1985 ) 。
- 李宗璘、陳麗敏、張碧秋、周薰修:不同洗滌方法對農藥殘留之影響 , 行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究年報 , 19:286 ( 1994 ) 。
- 李國欽、翁懷慎、蔡美珍:台灣農藥殘留安全性評估及管制 , 藥物食品分析第十卷第四期 , 269-277 ( 2002 ) 。
- 沈孜徽、林紹竹、溫惠琴、李婉娟、李蕙芳、張碧秋、陳泰華、林阿洋、徐錦豐、周薰修:市售蔬果殘留農藥監測 , 食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編p311-328 ( 2002 ) 。
- 食前處理對農藥殘留轉變之研究。台灣省農業藥物毒物試驗所83年年報 , p5-6 ( 1994 )

。 21.施如佳、李苹萍、廖梅英、李美珠、張碧秋:八十一年度市售蔬果農藥殘留量調查，行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究年報，11:282-288 ( 1993 )。 22.施如佳、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、周薰修:八十四年度市售蔬果農藥殘留量調查，食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，p288-292 ( 1996 )。 23.施如佳、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修:市售蔬果農藥殘留量調查，食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，p523-529 ( 1997 )。 24.翁愫慎:農藥殘留於食用作物中之消失，中央研究院動物研究所專刊農藥毒性研討會，p165-178 ( 1985 )。 25.翁愫慎:農藥與生活，1996年。 26.陳孟英:高效液相層析科技，國立編譯館，台北市 ( 1991 )。 27.陳國成:寂靜的春天，大中國圖書公司，台北市 ( 1970 )。 28.溫惠琴、陳麗敏、張碧秋、周薰修:八十三年度市售蔬果農藥殘留量調查報告，食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，p340-341 ( 1995 )。 29.溫惠琴、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修:八十六年度市售蔬果農藥殘留量調查報告，食品衛生檢驗科技研討會研討報告彙編，p226-240 ( 1998 )。 30.溫惠琴、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修:八十七年度市售蔬果農藥殘留監測，行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究年報，17:164-173 ( 1999 )。 31.溫惠琴、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修:八十八年度市售蔬果農藥殘留監測，行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究年報，18:120-127 ( 2000 )。 32.溫惠琴、林紹竹、沈孜徽、張碧秋、蔡玉雲、林阿洋、洪達朗、周薰修:市售蔬果殘留農藥監測，行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究年報，21:303-315 ( 2003 )。 33.溫添進、張家欽:臭氧之應用及其電解法製造，化工，Vol 41 , No 3 , pp.60~71 ( 1994 )。 34.農藥統計年報。行政院農業委員會編，p330 ( 2002 )。 35.詹秋桂:農藥學，1991年。 36.廖惠文:應用臭氧處理生活汙水之可行性研究，碩士論文，台北，國立台灣大學水資源及環境工程學研究所 ( 1994 )。 37.劉啟成:蔬果殘留農藥利用臭氧分解器之研究，碩士論文，台北，國立台灣科技大學化學工程研究所 ( 2003 )。 38.蔡佳芬:青花菜中達馬松及加保扶於冷凍加工與烹調處理之消減研究，碩士論文，台北，國立台灣大學園藝學研究所 ( 1996 )。 39.謝有德:以臭氧及活性碳程序處理水機氯劑農藥，碩士論文，國立交通大學環境工程與科學研究所 ( 1996 )。 40.Alder M.G. and Hill,G.R.:The Kinetics and Mechanism of Hydroxide Ion Catalyzed Ozone Decomposition in Aqueous Solution., J.Am.Chem.Soc., 72:1884-1896 ( 1950 )。 41.Baillod,C.R.; Faith,B.M. and Masi,o.:Fate of Specific Pollutants During Wet Oxidation and Ozonation.,Environ.Prog.,1:217-223 ( 1982 )。 42.Brook, G.T.:Perspectives in Cyclodiene Metabolism in Proc.Symp. Science and Technology of Residual Insecticides in Food Production with Special Reference to Aldrin and Dieldrin, Shell Chemical Co., New York, 89 ,1968. 43.Brook, G.T.:Action of Chlorinated Insecticides,CRP Press,Inc. Boca Raton Florida.Vol.2,Chap3, ( 1974 ). 44.Buhler, R. E.; J. Staehelin and J. Hoigne:Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis, 1: HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- and HO<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>- as intermediates, J. Phys. Chem. 88:2560-2577 ( 1984 ). 45.Cooperative Reaserch Report:Ozone in Water Treatment Application and Engineering,Lewis Publishers,US., Chapter , ( 1991 )。 46.Dikshit,A.K.; Handa,S.K. and Verma,S.:residues of methamidophos and effect of washing and cooking in cauliflower, cabbage and Indian colza.Indian J. Agr.Sci.56:661- 666 ( 1986 )。 47.Hoigne, J.; Bader, H. ; Hagg ,W. R. and J. Staehelin:Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - . Inorganic compounds and radicals, Water Res. 19: 993-1004, ( 1985 ). 48.Huang,T.C.and Chen ,D.H.:Kinetics of ozone decomposition in aqueous solution with and without ultraviolet radiation J.Chin. I.Ch.E.,Taiwan, 20:77- 93 ( 1993 )。 49.Langlais,B.; Reckhow ,D.A. and Brink, D.R.:Ozone in Water Treatment Application and Engineering,Lewis publishers, Michigan,U.S.A Inc.p11-13 ( 1991 )。 50.Legan,R.W.:Ultraviolet Light Takes on CPI Role,Chem. Eng.,89:95-100 ( 1982 )。 51.Li, G.C.; Wong, S.S.; ,Li,H.P. and Wu,L.J.:Regulatory control toxicity and residue problems associated with pesticide usage in taiwan.Plant Protection Bulletin 37:227-248. ( 2000 )。 52.Maron,S.H. and Lando,J.B.:Fundamentals of Physical Chemistry., Macmillan Publishing Co.,Inc. ( 1974 )。 53.Peleg,M.:The Chemistry of Ozone in the Treatment of Water, Water Res.10:361-369 ( 1976 )。 54.Rotenberg,M.;Shefi,M.;Dore,I.;Tirosh,M.;Almog,S.:Difference between organophosphate and carbamate poisoning.,Clinica Chimica Acta,234:11-21 ( 1995 )。 55.Ruthven,D.M.:Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley and Sons Inc.,New York. ( 1984 )。 56.Staechlin, J.; Buhler, R. E. and Hoigne ,J.:Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis, 2. OH and HO<sub>4</sub> as chain intermediates, J. Phys. Chem., 88:59-99 ( 1984 ). 57.Sotelo, J.L., F. J. Beltran, F. J. Benitez and J. Beltran-Heredia:Ozone decomposition in water: kinetic study, Ind. Emg. Chem.Res. 26: 39-51 ( 1987 ). 58.Sotelo,J.L. and Beltran,F.J.:Henry , s law constant for the ozone-water system,Water Res.,23, ( 1989 )。 59.Tomiyasu,H.; Fukutomi,H. and Gordon,G. :Kinetics and Meechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution.Inorg. Chem.24:2962-2974 ( 1985 )。 60.Tompkins,F.C.:Chemisorption of Gases on Metals.Academic Press Inc.,Lonton. ( 1978 )。 61.Uno,Masakiyo,Yoshiki Onji and Kaoru Tanigawa:Removal of Pyrethroid Insecticides from Agricultural Products by Washing and Boiling,J.Food Hyg.Soc.Japan.25 ( 3 ) :261-263 ( 1984 )。 62.Rip ,V.G. & A. Netzer,:Handbook of Ozone Technology and Application,Wat.Sci.Tech,vol. ,1982. 63.Weiss, J.:Investigation on the radical HO<sub>2</sub> in solution, Trans. Faraday Soc. 31:668-678 ( 1935 ). 64.Wong, S.S. ;Li,G.C. and Jeang, C.L.:The establishment of pesticide tolerance levels for the edible crops in Taiwan. , Sci. Agric.Taiwan. 29: 211-221 ( 1981 )。 65.Wong C.C.and W. Chu:The Direct Photolysis and Photocatalytic Degradation of Alachlor at Difference TiO<sub>2</sub> and UV Sources, Chemosphere.50:981-987 ( 2003 )。 66.Zheng H.H.and M.Y.Cheng:Identification of UV Photoproducts and Hydrolysis Products of Butachlor by Mass Spectrometry, Environmental Science & Technology, 35:2889-2895 ( 2001 )。