

去皮或去殼食前處理對於四種水果農藥殘留之影響研究

呂惠鈴^{1*} 徐慈鴻¹

摘要

呂惠鈴、徐慈鴻。2018。去皮或去殼食前處理對於四種水果農藥殘留之影響研究。臺灣農藥科學 5：13-29。

探討國產水果荔枝、鳳梨、柑桔和葡萄四種水果經去皮或去殼等處理，對農藥殘留的影響。樣品採集自作物主產區的田間，以「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法 (五)」進行多重農藥殘留分析，並計算加工處理因子 (processing factors, PF) 比值，比較處理後與處理前的樣品農藥殘留。發現貝芬替、陶斯松、第滅寧、益達胺及亞托敏等五種藥劑普遍出現於此四種水果上；去皮或去殼能有效去除此四種水果的農藥殘留，包括降低農藥檢出件數、殘留藥劑種類數及不合格件數。在測試樣品中，荔枝去殼對於常檢出藥劑去除效果良好，不受到藥劑之系統性、水溶性及 $\log K_{ow}$ 值影響；鳳梨去皮對於農藥去除效果極佳；柑桔及葡萄去皮結果顯示系統性、水溶性及辛醇/水分配係數 ($\log K_{ow}$) 並未對 PF 值有影響。因此，去皮或去殼是有效去除農藥殘留的食前處理方式，能明顯降低農藥殘留。

關鍵詞：去皮處理、去殼處理、農藥殘留、加工處理因子

緒言

國產水果中荔枝、鳳梨、柑桔和葡萄為國人常食用水果，依衛福部公告之蔬果農藥殘留檢測方法，及依據「農藥田間試驗準則」第三條附件一附表二「農藥殘留

量試驗各類作物樣品處理之取樣部位規定」，水果樣品應連皮帶殼進行檢測，惟消費者食用前大多會進行去皮或去殼等食前處理。去皮及去殼是重要的蔬果食前處理，當農藥施用於作物表面，僅少量會由表皮移動或滲透入果肉，附著於表皮或累積在表皮組織中，適合藉由去皮、脫殼或

接受日期：2019 年 2 月 17 日

* 通訊作者。E-mail: hlleu@tactri.gov.tw

¹ 臺中市 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

修剪等操作來去除大部分甚至全部之農藥殘留量^(2, 4, 5, 11, 13)。芒果去皮後，能將芬殺松 (fenthion)、大滅松 (dimethoate) (原殘留量 0.40~0.45 ppm)、賽滅寧 (cypermethrin) 及芬化利 (fenvalerate) (原殘留量 0.60~0.68 ppm) 殘留完全去除⁽⁷⁾；馬鈴薯去皮可移除 99% 撲滅松 (Fenitrothion) (原殘留量 1.43 ppm)⁽¹²⁾；蘋果去皮後，可去除 66% 的亞滅培 (acetamiprid)、41% 的得克利 (tebuconazole)、37% 的貝芬替 (carbendazim)、32% 的陶斯松 (chlorpyrifos) 及 18% 的賽滅寧 (cypermethrin)⁽¹⁴⁾；香瓜去皮後，可去除亞滅培 (acetamiprid)、依滅列 (imazalil) 及錳乃浦 (maneb) 達 90% 以上，而賽滅淨 (cyromazine)、貝芬替 (carbendazim) 及賽速安 (thiamethoxam) 可去除 50% 以上，香瓜去皮移除農藥的情況，不能完全以系統性農藥的特性作解釋，而農藥施用次數和藥劑水溶性，可解釋加工處理因子 (Processing factors, PF) 的差異⁽⁹⁾。乾燥稻穀脫殼成糙米，發現可去除陶斯松 50% 的殘留，再輾成精米後，可累計去除到 71% 的殘留⁽¹⁶⁾。

農藥依藥劑施用於植體後的移行情況，可分為系統性農藥 (Systemic pesticides)、選擇系統性農藥 (selective systemic pesticides) 及局部系統性農藥 (local systemic pesticides)。系統性農藥指植物局部施用藥劑後，藥劑可移行到其他植物組織。選擇系統性農藥指系統性僅出現在特定植物上，如單子葉或雙子葉植物，或出現在施用的不同部位，比如於根部施用時，可擴

散到葉，但在葉部施用時，不會擴散到根，反之亦然。局部系統性農藥，又可指跨薄壁組織的作用，藥劑噴灑到植物組織後，能短距離移動到周圍組織，如葉的上表皮到下表皮⁽¹¹⁾。

加工處理因子是重要的工具，它有兩個主要目的：一方面提供主管機關針對各種食前加工處理對於農藥殘留影響的程度，以評估食品經加工後農藥殘留能否低於最大容許量 (the maximum residue level, MRL)；另一方面，有助於風險評估人員評估食品或飼料於處理後對於消費者或家畜的農藥殘留暴露量⁽¹⁰⁾。PF 值為處理後與處理前的樣品農藥殘留比值，為呈現處理後對農藥殘留影響為減少或濃縮影響。當 $PF > 1$ 時，表示處理對於農藥殘留有濃縮的影響；當 $PF = 1$ 時，表示處理對於農藥殘留無影響；當 $PF < 1$ 時，表示處理能減少農藥殘留，當 PF 值越小時，表示處理對於農藥殘留去除效果越好^(6, 8)。

材料與方法

一、樣品來源

供試荔枝、鳳梨、柑桔、葡萄於 2014~2015 年間，採樣自其主要產區：

1. 荔枝：32 件 (高雄市及臺中市)。
2. 鳳梨：40 件 (屏東縣、嘉義縣、南投縣、高雄市及臺南市)。
3. 柑桔：27 件 (新竹縣、雲林縣、臺中市及苗栗縣)。

4. 葡萄：22 件 (彰化縣、南投縣、苗栗縣及臺中市)。

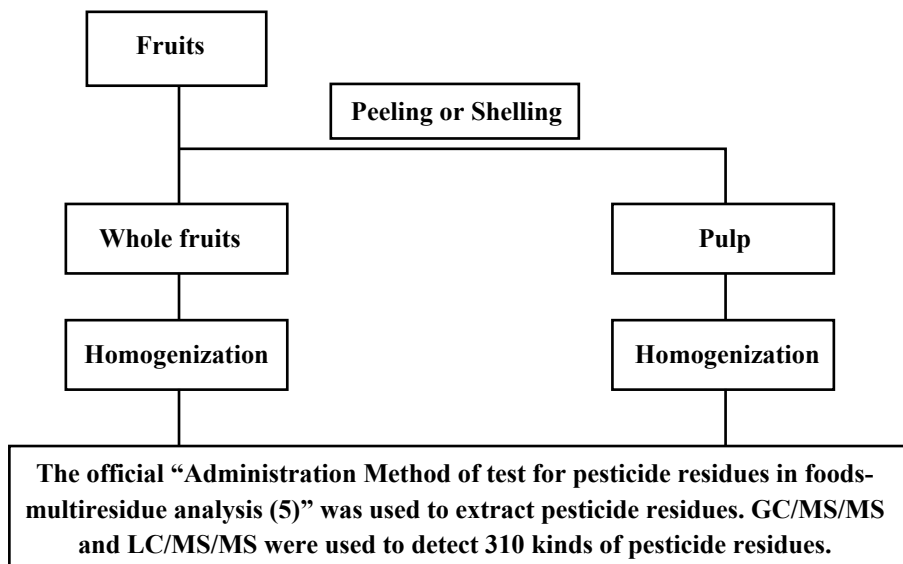
二、樣品去殼或去皮處理

樣品採集後於 24 小時內送回實驗室處理：

1. 荔枝：每件樣品 4 公斤，剖半去核後，一半為全果實，另一半經去殼處理留下果肉。
2. 鳳梨：每件樣品最少 6 顆，去葉後剖半，其餘步驟同 (1)。
3. 柑桔：每件樣品最少 12 顆，剖半後，其餘步驟同 (1)。
4. 葡萄：每件樣品最少 12 串，剖半後，其餘步驟同 (1)。

三、農藥殘留試驗分析、儀器分析條件、定量極限及回收試驗

依衛生福利部公告之「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)」⁽³⁾，樣品均質後進行樣品農藥萃取前處理，樣品檢液以液相層析串聯質譜儀 (LC/MS/MS) 及氣相層析串聯質譜儀 (GC/MS/MS) 進行 310 種多重農藥殘留分析 (圖一)。310 種受檢藥劑包含 3-酮基加保扶等 144 項農藥為 LC/MS/MS 之正離子模式、本達隆等 6 項農藥 LC/MS/MS 之負離子模式及畢芬寧等 160 項農藥為 GC/MS/MS 檢驗藥劑。



圖一、四種水果去皮或去殼處理及檢驗分析流程圖。

Fig. 1. Flow chart illustrating the workflow applied to process, inspect, and analyze the four different types of fruit.

採用 LC/MS/MS 及 GC/MS/MS 兩種儀器，其分析條件分述如下：

(一) LC/MS/MS

1. 廠牌型號：Waters Premier。
2. 層析管柱：Waters ACQUITY UPLC BEHC18 (2.1 mm * 100 mm, 1.7 μ m)。
3. 保護管柱：Waters ACQUITY UPLC BEHC18 VanGuard Pre-Column (2.1 mm * 5 mm, 1.7 μ m)。
4. 移動相：A 液含 0.1% 甲酸 5 mM 醋酸銨水溶液，B 液含 5 mM 醋酸銨甲醇溶液。
5. 移動相梯度分析條件正離子模式及負離子模式如表一，移動相流速為 0.3 mL/

min，樣品注入量為 5 μ L。

6. 毛細管電壓 (capillary voltage)：電灑離子化正離子 (ESI+) 為 3.5 kV，電灑離子化負離子 (ESI-) 為 1.6 kV。
7. 離子源溫度 (ion source temperature) 為 150 $^{\circ}$ C，溶媒揮散溫度 (Desolvation temperature) 為 450 $^{\circ}$ C。
8. 進樣錐氣體流速 (cone gas flow) 為 30 L/hr，溶媒揮散流速 (Desolvation flow) 為 900 L/hr。
9. 偵測模式為多重反應偵測 (multiple reaction monitoring, MRM)，各農藥成份定量離子對及偵測條件，詳見衛生福利部公告「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)」⁽³⁾。

表一、液相層析質譜儀動相梯度條件及多重反應偵測之條件

Table 1. Mobile gradient of LC/MS/MS in different MRM detection mode for multiple residues analysis of 310 pesticides

MRM detection mode					
Positive ion mode			Negative ion mode		
Time (min)	Mobile phase A ¹⁾ (%)	Mobile phase B ²⁾ (%)	Time (min)	Mobile phase A ¹⁾ (%)	Mobile phase B ²⁾ (%)
0.0→2.0	99→50	1→50	0.0→2.0	99	1
2.0→8.0	50→30	50→70	2.0→3.0	50	50
8.0→10.0	30→1	70→99	3.0→5.0	30	70
10.0→13.0	1→1	99→99	5.0	99	1
13.0→13.5	1→99	99→1			
13.5→15.0	99→99	1→1			

¹⁾ Mobile phase A: 0.1% formic acid in 5 mM ammonium acetate aqueous solution.

²⁾ Mobile phase B: 5 mM ammonium acetate in methanol.

(二) GC/MS/MS

1. 廠牌型號：Bruker Scion TQ。
2. 層析管柱：DB-5MS UI (0.25 mm * 30 mm, 0.25 μ m)。
3. 層析管分析溫度梯度為初溫 60°C 維持 1 分鐘，以 40°C/min 升至 170°C，再以 10°C/min 升至 310°C 維持 1.75 分鐘。
4. 移動相氮氣流速為 1 mL/min。
5. 注入器溫度 (injector temperature) 為 280 °C，注入模式為不分流 (split off)，注入量為 1 μ L。
6. 離子化模式為電子撞擊 (electron impact, EI) 70 eV，離子源溫度為 300°C，偵測模式為多重反應偵測 (MRM)，各農藥成份定量離子對及偵測條件，詳見衛生福利部公告「食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法(五)」⁽³⁾。

試驗基質以衛福部公告方法(五)進行檢驗之定量極限 (limit of quantification, LOQ) 評估，為均質後的基質 (未去皮或去殼) 檢體 10 g，加入適量的多重農藥標準品溶液，依公告方法(五)檢驗方法步驟進行檢驗求得。測定離子訊號與雜訊之比值 (signal to noise ratio, S/N ratio) 大於 10，作為定量極限。回收率試驗為均質後的基質 (未去皮或去殼) 檢體 10 g，加入多重農藥標準品溶液，其添加濃度分別為 0.02 μ g/g 及 0.05 μ g/g，依公告方法(五)進行分析，每個樣品 3 重複。

四、資料分析

加工處理因子計算公式如下： $PF = C_{\text{after}}/C_{\text{before}}$ ⁽⁹⁾， C_{before} ：未處理的該藥劑殘留量 (μ g/g)， C_{after} ：處理後該藥劑殘留量 (μ g/g)。依經濟合作暨發展組織 (Organization for Economic Co-operation and Development, OECD) 之測試操作手冊第 508 號，加工處理因子等於「加工商品殘留量」除以「未加工農產品或商品殘留量」⁽¹⁵⁾。

結果與討論

一、農藥之檢出情形、定量極限及回收率

供試四種作物，分別隸屬於不同的作物大類 (依容許量分類)，其中荔枝為核果類、鳳梨為大漿果類、柑桔為柑桔類及葡萄為小漿果類。供試 4 種水果共檢出 39 種農藥 (表二)，其中貝芬替 (carbendazim) 於四種作物均檢出，陶斯松 (chlorpyrifos)、第滅寧 (deltamethrin)、益達胺 (imidaclo-prid) 及亞托敏 (azoxystrobin) 於三種作物中被檢出，顯示此五種藥劑普遍出現此四種水果上。亞滅培 (acetamiprid)、加保利 (carbaryl)、賽滅寧 (cypermethrin)、納乃得 (methomyl)、益滅松 (phosmet)、賜派芬 (spirodiclofen)、四氯異苯腈 (chlorothalonil) 可於其中兩種作物被檢出。剋安勃 (chlorantraniliprole)、

表二、四種水果藥劑回收率及檢出情形

Table 2. Residue types and associated detection rates in the four kinds of fruits

Pesticides ¹⁾	Recovery (%)								Detection rate (%) ²⁾			
	Litchis		Pineapples		Oranges		Table grapes		32 Litchis	40 Pineapples	27 Oranges	22 Table Grapes
	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)				
acetamiprid	81.2(5.5)	89.7(7.8)	75.5(1.9)	92.3(2.7)	92.8(5.2)	100.8(6.5)	91.7(3.1)	90.7(4.5)	-	2.5	-	13.6
carbaryl	79.0(7.0)	85.0(5.9)	95.0(6.0)	113.5(5.2)	99.2(3.2)	102.5(7.3)	93.6(2.6)	88.1(4.3)	9.4	2.5	-	-
carbofuran	92.2(6.5)	97.9(8.9)	106.7(7.6)	101.0(5.9)	95.7(4.3)	99.2(8.6)	99.5(2.3)	92.3(1.3)	-	-	40.7	-
chlorantraniliprole	90.8(6.2)	97.6(7.5)	97.5(5.2)	92.8(4.1)	93.9(3.9)	104.2(5.7)	108.7(1.8)	103.7(0.8)	-	-	-	18.2
chlorpyrifos	72.0(2.4)	90.0(5.3)	89.8(4.3)	101.2(2.0)	91.5(6.8)	100.4(8.3)	102.5(2.2)	97.2(0.3)	81.3	15	51.8	-
cyhalothrin	80.7(6.1)	76.7(9.7)	94.1(3.2)	98.3(5.2)	95.1(2.2)	103.2(7.5)	105.7(3.8)	99.2(1.3)	25	-	-	-
cypermethrin	91.3(8.8)	93.3(3.1)	96.5(2.1)	103.6(3.9)	102.5(5.8)	86.6(6.6)	104.3(5.2)	101.8(2.8)	21.9	-	25.9	-
deltamethrin	104.7(2.4)	108.3(5.3)	100.1(1.8)	103.4(3.1)	104.3(10.5)	100.8(4.8)	104.9(4.4)	112.7(3.1)	93.8	-	29.6	27.3
diflubenzuron	94.3(4.6)	99.2(8.2)	92.7(3.1)	101.2(4.2)	102(11.5)	92.3(10.9)	99.6(4.3)	91.3(1.2)	-	-	11.1	-
ethion	92.2(6.2)	95.3(8.5)	93.7(5.5)	95.3(8.1)	90.2(9.6)	86.3(9.1)	93.4(3.3)	84.1(1.7)	-	-	81.5	-
fenbutatin-oxide	82.2(3.1)	94.5(2.5)	90.2(4.2)	94.3(6.1)	74.8(7.5)	84.5(10.4)	95.1(5.5)	89.5(3.7)	-	-	25.9	-
fenthion	75.3(2.8)	96.7(3.0)	80.1(5.2)	86.7(7.6)	92.9(6.2)	100.2(3.3)	99.9(7.4)	93.1(2.8)	68.8	-	-	-
fenvalerate	95.2(3.1)	103.5(2.9)	87.3(3.8)	93.1(6.0)	112.7(3.8)	114.1(2.5)	107.6(6.1)	102.2(5.4)	-	-	66.7	-
imidacloprid	83.2(4.2)	93.2(6.8)	92.5(3.8)	113.3(2.6)	91.5(3.5)	81.7(6.6)	90.1(10.2)	95.7(4.8)	-	5	14.8	18.2

¹⁾ For all pesticides, the limit of quantification (LOQ) was 0.01 µg/g (ppm).²⁾ Detection rate = residues samples / total samples.

表二 (續)、四種水果藥劑回收率及檢出情形

Table 2 (continued). Residue types and associated detection rates in the four kinds of fruits

Pesticides ¹⁾	Recovery (%)								Detection rate (%) ²⁾			
	Litchis		Pineapples		Oranges		Table grapes		32 Litchis	40 Pineapples	27 Oranges	22 Table Grapes
	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)	0.02 µg/g (CV)	0.05 µg/g (CV)				
methomyl	82.3(1.4)	75.3(1.4)	93.8(4.8)	100.2(5.3)	89.9(5.5)	80.3(6.1)	108.2(6.9)	103.7(4.5)	3.1	-	-	18.2
permethrin	77.0(3.2)	98.3(2.9)	101.1(4.2)	97.8(7.2)	103.6(4.9)	96.7(7.2)	97.4(4.4)	92.7(6.9)	3.1	-	-	-
phosmet	77.0(2.6)	95.0(0.7)	99.8(7.5)	94.1(5.4)	91.8(3.5)	86.3(6.6)	102.8(3.1)	94.1(5.9)	43.8	-	25.9	-
spirodiclofen	80.2(2.2)	93.1(1.7)	103.7(6.4)	97.6(4.2)	96.7(5.4)	98.5(6.1)	109.7(2.2)	101.3(6.8)	-	-	33.3	-
spirotetramat	93.7(4.2)	99.2(6.1)	106.8(2.6)	103.6(4.3)	99.3(5.9)	92.3(6.1)	110.1(3.1)	103.1(6.2)	-	2.5	-	-
amisulbrom	80.3(3.2)	91.2(5.8)	101.8(5.5)	96.2(3.4)	92.7(6.1)	87.3(4.8)	71.7(4.0)	72.0(5.6)	-	-	-	27.3
azoxystrobin	74.0(2.3)	78.3(3.7)	92.2(3.4)	87.1(2.8)	78.2(5.8)	83.4(1.6)	86.7(2.0)	80(6.4)	37.5	-	14.8	13.6
boscalid	88.3(3.3)	91.6(6.1)	95.4(5.4)	84.3(3.9)	106.1(5.9)	98.7(2.3)	115.2(0.8)	99.3(4.8)	-	-	-	27.3
carbendazim	79.0(3.0)	93.3(3.1)	85.5(4.1)	87.3(2.2)	102.5(5.8)	86.6(1.6)	118.1(1.3)	112.5(1.2)	9.4	15	53.1	27.3
chlorothalonil	92.1(7.2)	100.3(3.4)	89.2(4.4)	102.1(3.4)	93.1(3.9)	88.2(2.3)	101.7(7.7)	111.5(1.9)	-	2.5	-	31.8
cyazofamid	95.1(2.8)	104.3(4.8)	99.6(7.2)	104.8(3.1)	96.9(3.3)	92.1(2.2)	108.3(6.2)	103.9(7.0)	-	-	-	22.7
cyprodinil	83.1(3.1)	89.9(5.8)	88.1(4.2)	93.6(2.7)	82.2(3.9)	78.2(1.7)	81.2(6.9)	65.8(2.6)	-	-	-	54.5
difenoconazole	80.2(2.1)	85.2(4.2)	90.3(5.3)	95.2(1.5)	85.5(5.1)	83.1(3.2)	80.0(1.7)	73.3(6.7)	-	-	-	27.3
dimethomorph	76.3(3.1)	91.3(2.8)	78.8(3.7)	84.3(1.2)	80.9(4.8)	77.1(2.2)	85.9(5.5)	90.4(2.4)	-	-	-	63.6

¹⁾ For all pesticides, the limit of quantification (LOQ) was 0.01 µg/g (ppm).²⁾ Detection rate = residues samples / total samples.

表二 (續)、四種水果藥劑回收率及檢出情形
Table 2 (continued). Residue types and associated detection rates in the four kinds of fruits

Pesticides ¹⁾	Recovery (%)						Detection rate (%) ²⁾					
	Litchis		Pineapples		Oranges		Table grapes		32 Litchis	40 Pineapples	27 Oranges	22 Table Grapes
	0.02 µg/g		0.05 µg/g		0.02 µg/g		0.05 µg/g					
	(CV)	(CV)	(CV)	(CV)	(CV)	(CV)	(CV)	(CV)				
famoxadone	88.1(2.8)	98.3(4.1)	93.1(5.9)	102.2(2.2)	95.2(5.2)	90.1(2.3)	98.7(10.5)	93.5(1.5)	-	-	-	27.3
fludioxonil	84.8(1.3)	92.9(4.2)	90.6(4.1)	105.7(2.3)	88.8(4.8)	83.2(1.2)	85.3(2.1)	100.4(2.6)	-	-	-	31.8
fluopicolide	95.3(2.3)	101.2(3.8)	97.1(3.2)	103.9(1.1)	99.9(3.3)	95.2(2.7)	109(3.3)	104(8.2)	-	-	-	18.2
flutriafol	91.2(4.2)	97.5(6.5)	93.2(4.8)	99.8(2.3)	103.2(5.4)	97.3(2.3)	107(4.7)	101(6.9)	-	-	-	13.6
iprodione	77.3(2.7)	86.7(8.8)	85.3(3.7)	94.2(1.1)	94.2(4.2)	90.7(1.7)	103.2(7.3)	96.4(2.7)	9.4	-	-	-
prochloraz	83.1(5.8)	91.7(7.2)	86.5(4.5)	97.2(2.3)	93.8(3.9)	88.2(0.3)	92.8(8.7)	81.1(13.4)	-	-	-	22.7
propamocarb hydrochloride	78.2(5.1)	83.3(6.8)	94.3(3.1)	99.9(2.1)	103.8(3.2)	95.8(1.2)	109.9(5.2)	115.3(2.7)	-	-	-	22.7
pyraclostrobin	84.1(3.2)	93.9(5.3)	88.8(1.7)	93.7(3.2)	98.8(4.2)	93.2(1.7)	100(5.0)	81(5.4)	-	-	-	31.8
tebuconazole	73.2(2.1)	81.0(1.7)	83.2(5.9)	87.6(4.2)	88.1(3.7)	82.1(2.1)	86.7(6.3)	80(2.2)	-	-	-	13.6
thiabendazole	77.1(1.6)	94.2(4.3)	92.3(8.9)	97.3(3.2)	93.1(4.1)	86.1(1.7)	101.5(2.7)	97(3.6)	-	-	-	13.6
trifloxystrobin	74.2(2.3)	85.4(4.1)	102.1(5.2)	105.3(2.3)	104.1(5.3)	96.3(2.3)	114.3(4.4)	108.3(10.9)	-	-	-	27.3

¹⁾ For all pesticides, the limit of quantification (LOQ) was 0.01 µg/g (ppm).

²⁾ Detection rate = residues samples / total samples.

賽洛寧 (cyhalothrin)、芬殺松 (fenthion)、百滅寧 (permethrin) 和依普同 (iprodione) 等 5 種藥劑僅在荔枝被檢出；賜派滅 (spirotetramat) 僅在鳳梨被檢出；加保扶 (carbofuran) 和芬化利 (fenvalerate) 等 2 種藥劑僅在柑桔被檢出；安美速 (amisulbrom)、白克列 (boscalid)、賽座滅 (cyazofamid)、賽普洛 (cyprodinil)、待克利 (difenoconazole)、達滅芬 (dimethomorph)、凡殺同 (famoxadone)、護汰寧 (fludioxonil)、氟比來 (fluopicolide)、護汰芬 (flutriafol)、撲克拉 (prochloraz)、普拔克 (propamocarb hydrochloride)、百克敏 (pyraclostrobin)、得克利 (tebuconazole)、腐絕 (thiabendazole) 和三氟敏 (trifloxystrobin) 等 16 種藥劑僅在葡萄被檢出 (表二)。

此 39 種藥劑於 4 種作物之定量極限均為 0.01 $\mu\text{g/g}$ 。回收試驗添加 310 種多重藥劑標準液於 4 種作物基質進行回收試驗，添加濃度為 0.02 $\mu\text{g/g}$ 及 0.05 $\mu\text{g/g}$ ，各 3 重複。各藥劑回收試驗結果。荔枝低濃度回收率範圍 72.0%~104.7%，變異係數 1.3%~8.8%，高濃度回收率範圍 75.3%~108.3%，變異係數 0.7%~9.7%；鳳梨低濃度回收率範圍 75.5%~106.8%，變異係數 1.7%~8.9%，高濃度回收率範圍 84.3%~113.5%，變異係數 1.1%~8.1%；柑桔低濃度回收率範圍 74.8%~112.7%，變異係數 2.2%~11.5%，高濃度回收率範圍 77.1%~114.1%，變異係數 0.3%~10.9%；葡萄低濃度回收率範圍 71.7%~118.1%，

變異係數 0.8%~10.5%，高濃度回收率範圍 65.8%~115.3%，變異係數 0.3%~13.4%。回收率及變異係數均符合本實驗室認證之方法確效之規範。

二、荔枝去殼處理試驗結果

供試 32 件荔枝樣品，農藥殘留結果如表三顯示全果實 32 件均檢出，檢出共 12 種農藥殘留，30 件同時檢出 3 種藥劑以上的農藥殘留，其藥劑數範圍為 3-8 種，2 件檢出 1 種藥劑殘留。4 件樣品殘留超過容許量，其原因為益滅松、陶斯松及芬殺松等藥劑殘留超量；經去殼處理後果肉僅 13 件仍殘留農藥，其殘留藥劑數為 1-2 種，如芬殺松、加保利、依普同及貝芬替等藥劑，樣品全數合格。以上結果顯示，荔枝經去殼處理後可明顯降低農藥檢出件數、同時減少檢出藥劑種類數及不合格件數。

全果分析，檢出藥劑依檢出率由高到低分別為第滅寧、陶斯松、芬殺松、益滅松、亞托敏、賽洛寧、賽滅寧、依普同、貝芬替、加保利、納乃得及百滅寧等 12 種農藥，8 種為非系統性農藥，4 種為系統性農藥 (亞托敏、加保利、貝芬替、第滅寧)。藥劑水溶性以納乃得最高 (57900 mg/L)，百滅寧、賽洛寧、賽滅寧及第滅寧較低 (<10106 mg/L 等)，其他藥劑水溶性介於 1.05~120 mg/L 之間。辛醇—水分配係數 (log Kow) 以納乃得較低 (0.093)，其餘藥劑介於 1.51~6.9 之間。

表三、32 件荔枝樣品中檢出農藥之系統性、水溶解度及辛醇—水分配係數以及去殼前後殘留檢出件數和加工處理因子數值

Table 3. The pesticides detected from 32 litchi samples and their properties of systemic character, water solubility, octanol-water partition coefficient (log Kow), and the sample number of positive residue detection before and after pulp process, and their processing factor (PF)

Pesticides	Systemic character ¹⁾	Water solubility (mg/L, 20-25°C)	log Kow	Sample no. of residue detected (pulp/whole fruit)	PF ²⁾
azoxystrobin	S	6.7	2.5	0/12	0.00
carbaryl	S	120	1.85	2/3	≤0.50
carbendazim	S	8	1.51	1/3	≤0.35
chlorpyrifos	NS	1.05	5.21	0/26	0.00
cyhalothrin	NS	0.0042	6.9	0/8	0.00
cypermethrin	NS	<0.0106	5.55	0/7	0.00
deltamethrin	NS	<0.0002	4.6	0/30	0.00
fenthion	NS	4.2	4.84	11/22	≤0.30
iprodione	NS	6.8	3	1/3	≤0.09
methomyl	S	57900	0.093	0/1	0.00
permethrin	NS	0.003	5.8	0/1	0.00
phosmet	NS	28	2.96	0/14	0.00

¹⁾ S: systemic pesticide; NS: non-systemic pesticide.

²⁾ 0 = Pesticide residue was not detectable (<LOQ) after processing.

藥劑經過去殼處理後，8 種藥劑的 PF 值範圍均為零，表示可完全去除，4 種藥劑 PF 值範圍 ≤0.5，表示可去除 50% 以上。對照各藥劑是否為系統性農藥可發現，PF 值範圍等於零的 8 種藥劑中，包含 6 種為非系統農藥及 2 種系統性農藥。檢出 8 種非系統性農藥中，除芬殺松及依普同外，其他 6 種藥劑未檢出 (<LOQ)，顯示去殼能有效減少此 6 種農藥殘留；4 種系統性農藥中，亞托敏及納乃得去殼後未測得殘留，貝芬替和加保利 ≤0.50 (去除率 50% 以上)。

藥劑中，以納乃得及加保利的水溶性

較高，log Kow 值以貝芬替、加保利和納乃得較低，均為系統性藥劑。此三種藥劑經去殼後僅加保利 PF 值範圍為 ≤0.15，其餘均未檢出而無法計算 PF 值。以上結果顯示在檢測樣品中，去殼對於荔枝常檢出藥劑去除效果良好，不受到系統性、水溶性及 log Kow 值影響。

三、鳳梨去皮處理試驗結果

供試 40 件鳳梨樣品，農藥殘留結果如表四顯示全果實共 13 件檢出，共檢出 7 種農藥殘留，其同時檢出藥劑數範圍為

表四、40 件鳳梨樣品中檢出農藥之系統性、水溶解度及辛醇—水分配係數以及去皮前後殘留檢出件數和加工處理因子數值

Table 4. The pesticides detected from 40 pineapple samples and their properties of systemic character, water solubility, octanol-water partition coefficient (log Kow), and the sample number of positive residue detection before and after pulp process, and their processing factor (PF)

Pesticides	Systemic character ¹⁾	Water solubility (mg/L, 20-25°C)	log Kow	Sample no. of residue detected (pulp/whole fruit)	PF ²⁾
acetamiprid	S	4250	0.80	1/1	0.50
carbaryl	S	120	1.85	0/1	0.00
carbendazim	S	8	1.51	4/6	≤0.12
chlorothalonil	NS	0.81	2.92	0/1	0.00
chlorpyrifos	NS	1.05	5.21	1/6	≤0.05
imidacloprid	S	610	0.57	2/2	0.36-0.63
spirotetramat	S	29.9	2.51	0/1	0.00

¹⁾ S: systemic pesticide; NS: non-systemic pesticide.

²⁾ 0 = Pesticide residue was not detectable (<LOQ) after processing.

1-3 種，9 件檢出 1 種藥劑殘留，2 件不合格，樣品不合格原因為益達胺及亞滅培未推薦於鳳梨使用；經去皮後果肉僅 7 件檢出農藥殘留，其同時檢出藥劑數範圍為 1-2 種，藥劑為亞滅培、貝芬替、益達胺和陶斯松等，1 件不合格。以上結果顯示，鳳梨經去皮處理後可降低農藥檢出件數、殘留藥劑種類數及不合格件數。

全果分析，殘留藥劑包括貝芬替、陶斯松、益達胺、加保利、四氯異苯腈、亞滅培和賜派滅等 7 種，5 種系統性農藥 (亞滅培、加保利、貝芬替、益達胺、賜派滅) 及 2 種非系統性農藥 (四氯異苯腈、陶斯松)，主要以貝芬替及陶斯松檢出次數較多。藥劑水溶性以亞滅培最高 (4250 mg/L)，其他藥劑水溶性介於 0.81~610 mg/L

之間。辛醇—水分配係數 (log Kow) 以益達胺較低 (0.57)，其餘藥劑介於 0.80~5.21 之間。

藥劑經過去皮處理後，5 種藥劑的 PF 值範圍 ≤0.12 (去除率 88% 以上)，2 種藥劑 PF 值範圍 ≤0.63 (去除率 37% 以上)。系統性藥劑中，以益達胺及亞滅培 PF 值範圍較高，原因可能於水溶性高及 log Kow 值較低有關；非系統性藥劑包括陶斯松及四氯異苯腈 PF 值範圍為 0.00~0.05。綜合以上結果顯示去皮對於鳳梨去除農藥效果佳，而益達胺和亞滅培均為系統性農藥，未推薦於鳳梨使用，雖去皮後仍有殘留，然而於鳳梨中檢出率 (≤5%) 及去皮後殘留量 (≤0.08 ppm) 均低，因此取食風險低。

四、柑桔去皮處理試驗結果

供試 27 件柑桔樣品，農藥殘留結果如表五，顯示全果實 27 件均檢出藥劑殘留，共 13 種農藥，26 件同時檢出 3 種藥劑以上的農藥殘留，其藥劑數範圍為 3-14 種，1 件檢出 1 種藥劑殘留。1 件樣品不合格，其不合格原因為百利普芬超量使用；經去皮後果肉僅 21 件殘留，其果肉同時檢出 1-4 種農藥殘留，且全數合格。以上結果顯示，柑桔經去皮處理後可明顯降低農藥檢出件數、同時檢出藥劑殘留種類數及不合格件數。

全果分析，檢出藥劑依檢出率由高到低分別為愛殺松、芬化利、貝芬替、陶斯松、加保扶、賜派芬、第滅寧、賽滅寧、益滅松、芬佈賜、亞托敏、益達胺、二福隆等 13 種藥劑，其中有 9 種非系統性藥劑及 4 種系統性藥劑。藥劑水溶性以益達胺最高 (610 mg/L)，芬佈賜、芬化利、賽滅寧及第滅寧較低 (<0.002~0.0152 mg/L)，其他藥劑水溶性介於 0.08~320 mg/L 之間。辛醇—水分配係數 (log Kow) 以益達胺較低 (0.57)，其餘藥劑介於 1.51~6.24 之間。

藥劑經過去皮處理後，9 種藥劑的 PF 值範圍 ≤ 0.24 (去除率 76% 以上)，3 種藥劑 PF 值範圍 ≤ 0.59 (去除率 41% 以上)，1 種藥劑 PF 值範圍 ≤ 0.83 (去除率 17% 以上) (表五)。檢出 8 種非系統性農藥中，5 種藥劑之 PF 值範圍均 ≤ 0.18 (去除率 82%

以上)，3 種藥劑之 PF 值範圍均 ≤ 0.59 (去除率 41% 以上)。系統性藥劑中，處理後貝芬替的 PF 值範圍為 0.83 較高，而加保扶、亞托敏及益達胺 PF 值範圍 ≤ 0.24 。非系統性藥劑僅芬化利及第滅寧 PF 值範圍較高為 0.50~0.59 (去除率 41% 以上)，其他藥劑 PF 值範圍 ≤ 0.20 (去除率 80% 以上)。水溶性較高及 log Kow 值較低的藥劑包括加保扶及益達胺，PF 值均為零。以上結果顯示在檢測樣品中去皮對於柑桔常檢出藥劑去除效果良好，系統性、水溶性及 log Kow 值並未對 PF 值有影響。

風險評估研究所 (Federal Institute for Risk Assessment, BfR) 為德國聯邦糧食及農業部的科學研究單位，提供完整加工處理因子彙整及質量控制數據評估於食品加工研究的 BfR 資料庫，該資料庫彙整 6,500 筆食品加工處理因子資料，且符合 GAP 試驗規範，提供完整而嚴謹的資訊。BfR 資料庫中柑橘果肉的 PF 值中，與本研究檢出相同的藥劑包括貝芬替、陶斯松、賜派芬及益達胺。由以上結果顯示，去皮對於柑桔農藥殘留去除效果極佳，僅貝芬替去除效果較差，但因殘留量遠低於容許量，因此取食風險低。

五、葡萄去皮處理試驗結果

供試 22 件葡萄樣品，農藥殘留結果顯示全果實 22 件共檢出 24 種農藥殘留，21 件同時檢出 3 種藥劑以上的農藥殘留，其藥劑數範圍為 4-15 種，1 件檢出 2

表五、27 件柑桔樣品中檢出農藥之系統性、水溶解度及辛醇—水分配係數以及去皮前後殘留檢出件數和加工處理因子數值

Table 5. The pesticides detected from 27 orange samples and their properties of systemic character, water solubility, octanol-water partition coefficient (log Kow), and the sample number of positive residue detection before and after pulp process, and their processing factor (PF)

Pesticides	Systemic character ¹⁾	Water solubility (mg/L, 20-25°C)	log Kow	Sample no. of residue detected (pulp/whole fruit)	PF ²⁾
azoxystrobin	S	6.7	2.5	2/4	≤0.24
carbendazim	S	8	1.51	13/14	≤0.83
carbofuran	S	320	1.8	0/11	0.00
chlorpyrifos	NS	1.05	5.21	0/13	0.00
cypermethrin	NS	0.003	5.8	0/7	0.00
deltamethrin	NS	<0.0002	4.6	1/8	≤0.50
diflubenzuron	NS	0.08	4	1/3	≤0.55
ethion	NS	1	3.78	1/22	≤0.06
fenbutatin-oxide	NS	0.0152	5.15	1/7	≤0.20
fenvalerate	NS	0.002	6.24	6/18	≤0.59
imidacloprid	S	610	0.57	0/4	0.00
phosmet	NS	28	2.96	1/7	≤0.09
spirodiclofen	NS	0.19	5.1	1/9	≤0.18

¹⁾ S: systemic pesticide; NS: non-systemic pesticide

²⁾ 0 = Pesticide residue was not detectable (<LOQ) after processing.

種藥劑殘留。2 件樣品不合格，樣品不合格原因為賽普洛、護汰芬超過容許量標準及賓克隆為未推薦於葡萄使用藥劑；經去皮後果肉 21 件檢出農藥殘留，其果肉同時檢出殘留藥劑為 3-9 種藥劑及 1 件不合格。以上結果顯示，葡萄經去皮處理後可降低農藥檢出件數、殘留藥劑種數及不合格件數。

全果分析，檢出藥劑依檢出率由高到低分別為達滅芬、賽普洛、四氯異苯腈、百克敏、護汰寧、貝芬替、三氟敏、凡殺同、白克列、安美速、待克利、第滅寧、撲克拉、普拔克、賽座滅、益達胺、納乃

得、剋安勃、氟比來、亞托敏、亞滅培、護汰芬、得克利、腐絕等 24 種藥劑，包含 12 種系統性農藥、7 種非系統性農藥、4 種為局部系統性農藥和 1 種選擇系統性農藥。藥劑水溶性以普拔克和納乃得較高 (>500000 mg/L、57900 mg/L)，第滅寧最低 (<0.0002 mg/L)，其他藥劑水溶性介於 0.107~4250 mg/L 之間。辛醇—水分配係數 (log Kow) 以納乃得較低 (0.093)，其餘藥劑介於 0.53~4.65 之間。

藥劑經過去皮處理後，11 種藥劑 PF 值範圍≤0.27，10 種藥劑 PF 值範圍介於 0.34 和 0.70 之間，僅 3 種藥劑 PF 值範圍

≥0.75 (表六)。系統性藥劑中，以百克敏 (局部系統性)、待克利、剋安勃和氟比來 PF 值較低 (<0.20)，去皮對其殘留去除效果好；以貝芬替、納乃得、亞滅培及腐絕 PF 值較高 (>0.32)，去皮對此 4 種藥劑去

除效果不佳。水溶性較高且 log Kow 值較低的藥劑如普拔克、益達胺、納乃得及亞滅培，其 PF 值範圍最高值分別為 0.60、0.49、1.00 及 0.75。

表六、22 件葡萄樣品中檢出農藥之系統性、水溶解度及辛醇—水分配係數以及去皮前後殘留檢出件數和加工處理因子數值

Table 6. The pesticides detected from 22 grape samples and their properties of systemic character, water solubility, octanol-water partition coefficient (log Kow), and the sample number of positive residue detection before and after pulp process, and their processing factor (PF)

Pesticides	Pesticides Class ¹⁾	Water solubility (mg/L, 20-25°C)	log Kow	Number of samples with residues (pulp/whole fruit)	PF ²⁾
acetamiprid	S	4250	0.8	3/3	0.32-0.75
amisulbrom	NS	0.11	4.4	2/6	≤0.50
azoxystrobin	S	6.7	2.5	3/3	≤0.20
boscalid	LS	4.6	2.96	6/6	≤0.34
carbendazim	S	8	1.51	6/6	≤0.84
chlorantraniliprole	SS	1	2.76	1/4	≤0.14
chlorothalonil	NS	0.81	2.92	1/7	≤0.20
cyazofamid	LS	0.107	3.2	0/5	0.00
cyprodinil	S	13	4.0	8/12	≤0.70
deltamethrin	NS	<0.0002	4.6	2/6	≤0.25
difenoconazole	S	15	4.36	3/6	≤0.18
dimethomorph	LS	47.2	2.63	14/14	0.05-0.70
famoxadone	NS	0.59	4.65	4/6	≤0.27
fludioxonil	NS	1.8	4.12	5/7	≤0.37
fluopicolide	S	2.8	2.9	3/4	≤0.25
flutriafol	S	95	2.3	3/3	≤0.57
imidacloprid	S	610	0.57	2/4	≤0.49
methomyl	S	5.79×10 ⁴	0.093	4/4	0.70-1.00
prochloraz	NS	34.4	3.53	2/5	≤0.11
propamocarb hydrochloride	S	>5 × 10 ⁵	0.84	4/5	≤0.60
pyraclostrobin	LS	1.9	3.99	1/7	≤0.07
tebuconazole	S	36	3.7	3/3	0.20-0.67
thiabendazole	S	30	2.39	3/3	0.58-0.64
trifloxystrobin	NS	0.61	4.5	3/6	≤0.24

¹⁾ S: systemic pesticide; NS: non-systemic pesticide; LS: Local-systemic pesticide; SS: select-systemic pesticide.

²⁾ 0 = Pesticide residue was not detectable (<LOQ) after processing.

將本研究試驗結果與 BfR 資料庫做比對，於葡萄可發現僅腐絕此藥劑與資料庫藥劑相吻合，顯示國外葡萄用藥與國內的差異性。比對本所試驗結果及 BfR 資料庫結果發現，腐絕的檢出次數或試驗次數以 BfR 資料庫值較高，PF 值範圍及中位數均以 BfR 資料庫值較低 (PF 值 <0.2)，顯示葡萄去皮對於腐絕的去除效果是很好。

因此，在測試樣品中葡萄去皮對其藥劑去除效果差異原因，並不完全受到系統性、水溶性及 log Kow 值影響。學者認為香瓜去皮移除農藥的情況不能完全以系統性農藥的特性作解釋，而農藥施用次數和藥劑可溶性可解釋 PF 值的差異⁽⁹⁾。PF 值較高的 3 種藥劑，包含納乃得、貝芬替和亞滅培，均為系統性農藥，由於樣品殘留量均遠低於容許量，取食風險低。

謝辭

研究承 103 農科-9.2.8-藥 P1 及 104 農科-9.9.2-藥-P1 計畫經費補助。試驗期間承楊福禧先生、廖淑惠小姐及本所檢驗中心同仁協助完成試驗，謹此誌謝。

引用文獻

1. 許如君編。2018。農藥這樣選就對了一抗藥性管理必備手冊。國立臺灣大學昆蟲學系。臺北。70 頁。
2. 翁愷慎。1985。農藥殘留於食用作物中

之消失。農藥毒性研討會專刊。第 165-178 頁。翁愷慎編。中央研究院。臺北。

3. 部授食字第 1031900615 號。103 年 7 月 3 日公告。食品中殘留農藥檢驗方法—多重殘留分析方法 (五)。行政院衛生福利部。
4. Aguilera, A., Valverde, A., Camacho, F., Boulaid, M., and García-Fuentes, L. 2012. Effect of household processing and unit to unit variability of azoxystrobin, acrinathrin and kresoxim me-thyl residues in zucchini. *Food Control* 25: 594-600.
5. Andrade, G. C. R. M., Monteiro, S. H., Francisco, J. G., Figueiredo, L. A., Rocha, A. A., and Tornisiello, V. L. 2015. Effects of types of washing and peeling in relation to pesticide residues in tomatoes. *J. Braz. Chem. Soc.* 26: 1994-2002.
6. Aurore B., Vincemt H., Ruben J., Marc H., Claude B., Thomas B., and Joris, V. L. 2012. Processing factors of several pesticides and degradation products in carrots by household and industrial pro-cessing. *J. Food Res.* 1: 68-83.
7. Awasthi, M. D. 1993. Decontamination of insecticide residues on mango by washing and peeling. *J. Food Sci. Technol.* 30: 132-133.
8. Balinova, A. M., Mladenova, R. I., and Shtereva, D. D. 2006. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended

- for baby food. *Food Addit. Contam.* 23: 895-901.
9. Bonnechère, A., Hanot, V., Bragard, C., Bedoret, T., and van Loco, J. 2012. Effect of household and industrial processing on the levels of pesticide residues and degradation products in melons. *Food Addit. Contam.* 29: 1058-1066.
10. Bundesinstitut für Risikobewertung. 2018. BfR data compilation on processing factors. BfR Communication NO. 032/2018.
11. Chavarri, M. J., Herrera, A., Arino, A. 2004. Pesticide residues in field-sprayed and processed fruits and vegetables. *J. Sci. Food Agric.* 84: 1253-1259.
12. Hegazy, M. E. A., Abdel-Razik, M., Diab, M. M., and Abu-Zahw, M. M. 1988. Sumithion residues on and in potato tubers. *Ann. Agric. Sci.* 33: 1291-1298.
13. Kaushik, G., Satya, S., and Naik, S. N. 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation - A review. *Food Res. Intl.* 42: 26-40.
14. Kong, Z., Shan, W., Dong, F., Liu, X., Xu, J., Li, M., and Zheng, Y. 2012. Effect of home processing on the distribution and reduction of pesticide residues in apples. *Food Addit. Contam.* 29: 1280-1287.
15. OECD. Test No. 508: Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities. 2008. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Section 5. OECD Publishing, Paris. doi: 10.1787/9789264067622-en.
16. Zhang, Z., Jiang, W. W., Jian, Q., Song, W., Zheng, Z., Wang, D., and Liu, X. 2015. Changes of field incurred chlorpyrifos and its toxic metabolite residues in rice during food processing from-RAC-to-consumption. *PLoS One* 10: e0116467.

The Effects of Peeling or Shelling Processing on Pesticide Residues in Four Fruit Crops

Hui-Ling Lu^{1*}, Tsyu-Horng Shyu¹

Abstract

Lu, H. L., and Shyu, T. H. 2018. The effects of peeling or shelling processing on pesticide residues in four fruit crops. *Taiwan Pestic. Sci.* 5: 13-29.

The aim of this research was to elucidate how fruit peeling methods which involve peeling or shelling effects on pesticide residues in four fruit crops including litchi, pineapple, orange and table grape. The samples were collected from major production fields. The official “Method of Test for Pesticides-Residues in Foods-Multiresidue Analysis (5)” was applied to analyze pesticide residues and to calculate related processing factors (PF). We found that carbendazim, chlorpyrifos, deltamethrin, imidacloprid and azoxystrobin were widely applied on the four kinds of fruits. However, in all of these fruits, the results shown that peeling or shelling process can reduce the pesticide residues and the number of violation samples, effectively. Therefore, either peeling or shelling can remove pesticide residues.

Key words: peeling, shelling, pesticide residues, processing factor

Accepted: February 17, 2019.

* Corresponding author, E-mail: hlleu@tactri.gov.tw

¹ Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Council of Agriculture, Taichung