

農業殘留於食用作物中之消失

前 言

農作物生長過程中，使用農藥以防治病蟲害是非常重要的工作。除了殺草劑及部分防治土壤性病蟲害之藥劑外，大部分的農藥都必須附著於植物體表面或進入植物體內，才能使其與害物接觸而發揮防治的效果，也因而造成農作物上的農藥殘留。由藥效的觀點而言，作物上之農藥殘留濃度若能長期維持在有效範圍內，則可保障其防治效果，減少施藥次數。但由食用的安全性來看，則希望農藥在植物體內能很快的分解消失，以免殘留於食用部分，隨食物進入人體，形成另一種食品污染。

農藥施用時之濃度為了配合防治效果，大都高於人所能接受之範圍。但農藥施用後並非百分之百進入植物體內，以空中葉面噴灑殺蟲劑為例，約有45%的藥劑可以到達目標作物上。到達目標作物上之農藥，除部分進入植物體內，經由植物累積或代謝外，附著於表面者也會經由各種環境因子使其分解或消失而減低農藥的濃度。因此經由取食而進入人體之農藥殘留量不會很高，除誤用誤食外很少造成急性的中毒傷害。

然而長期攝取微量殘留農藥的食品也有可能形成慢性的為害：如累積性農藥 DDT 等有機氯殺蟲劑，會殘存累積於人體脂肪及母乳中；有機磷殺蟲劑長期接觸後會有情緒不穩及容易疲勞的反應；已禁用之殺線蟲劑 DBCP 會造成男性不孕症；殺草劑 Oryzalin 可能會導致畸型胎兒之產生等。本省於1981年由植保中心調查之市場蔬菜樣品中，除了2.4%之殺蟲劑殘留量及2.5%之大生類殺菌劑殘留量高於每人每日最高攝取量 (Maximum permissive intake) 外，有66.8%之樣品含不只一種之殺蟲劑殘留。多種農藥殘留於同一件樣品中是否會對人體產生影響，目前世界糧農組織正在評估中，由此可見，對於食用作物中之農藥殘留

亦值得注意。

收穫後之食用農產品在食用前都會經過一些處理。譬如穀物去殼、水果削皮、蔬菜清洗及加工製罐或烹煮等。這些處理的步驟常能降低農藥的殘留量。此外農藥殘留量對人體的影響，除農藥本身的毒性外，人們對作物攝取量之多寡也決定殘留之嚴重性，因而主要穀物在倉儲期間用藥後造成之殘留較其它作物更為重要。本文即由農藥殘留之觀點來討論作物中形成農藥殘留之原因，各種影響殘留及消失之農藥、作物及環境因子；食用及加工等處理對食用作物中農藥殘量之影響；以及倉儲穀物儲藏期間施用藥劑之殘留與處理後消失之情形。並盡可能引用本省現有之殘留量資料以說明之。

影響農作物中農藥殘留之因子

農藥一般以三種殘留方式存在於植物體上：第一種為形成乾膜（Dry film）附著於植物體表面；第二種為滲透進入植物體表面臘質部分而累積於作物表層；第三種則是經由根部、葉部組織之吸收轉移而散佈於植物體各部分。此三種殘留方式所造成之農藥殘留量與所殘留之農藥形態（為農藥本身或其代謝產物）都有很大的差異。許多因素諸如農藥之結構、劑型、施藥方式、農作物種類及環境因子等，都會造成不同的殘留方式，進而影響其分解與消失。分別討論於下：

一、農藥之結構

農藥的種類依化學結構而分，有數十種之多，單以化學性殺蟲劑而言，主要的就可分為有機氯煙劑、有機磷劑、氨基甲酸鹽類及合成除蟲菊類等。每一類結構有其特殊的物化性質，對作物造成之殘留方式也不盡相同，很難找出一個通則來解釋相互之關係。

若以造成殘留之難易來分，則可概括性的分為兩類：親脂性（Lipophilic）及親水性（Hydrophilic）農藥。一般接觸性藥劑大都屬親脂性農藥，其在植株中之移行性小，容易附著於植物表面或累積於臘質結構中。如 DDT、安殺番、毒殺芬等有機氯殺蟲劑，有機銅殺菌劑及

部分有機磷劑如賽達松等。此類農藥與作物接觸之部位常形成較高殘留量，若本身理化性質穩定則不易分解。如殺蟲劑二福隆施用於棉花葉上，經15天後尚有87%殘留葉表面；DDT 施用於柑橘上，則累積於果皮及葉片之臘質組織中。

系統性藥劑一般親水性較強，其與作物接觸後能在短時間內滲透進入植物組織中而移行至植物體各部位。如殺蟲劑加保扶、得滅克、歐殺滅、殺菌劑依得利、滅達樂及殺草劑施得圃、伏寄普及嘉磷塞等。此類藥劑在植物體上不會造成局部性之高殘留量，但卻常維持很長的殘留時期，且其分解代謝的過程也較複雜。如地面施用得滅克粒劑後120天採收之木瓜果實中，尚有0.3~0.15ppm 之得滅克及其 Sulfone 代謝產物之殘留；施得圃施於洋葱田後120天採收之洋葱根莖中尚殘留1.58ppm；依得利灌注於土壤中防治甜椒疫病，在施藥當天即有 0.12ppm 轉移至果實；防治竹盲椿象以達馬松、亞素靈及滅賜松之成品原液塗抹於竹子莖幹部，達馬松及亞素靈會移行至幼筍中，而滅賜松則不會殘留於幼筍。

部分藥劑介於親水性和親脂性之間；某些農藥本身是非系統性藥劑，而其代謝產物則具系統性，如殺菌劑四氣異苯腈即是。又如巴拉松偏於接觸性殺蟲劑，而其氧化產物 Paraoxon 水溶性增加100倍以上，即會移行至植株其它部位。

有機砷及有機汞等重金屬藥劑在植物體中有移行及累積等現象。如洋菇堆肥中含有機砷劑，則菇體中之砷濃度約為堆肥中之5%；有機汞存在於堆肥中，則洋菇體中之汞濃度約為堆肥之10~100%。水稻植株根部對砷劑之累積約為土壤15倍以上，且會移行至整個植株部分。

二、農藥劑型

農藥劑型與其成品添加物對殘留量影響很大。粉劑大部分以黏粒 (Clay) 為攜帶物，有效成分含量比其他劑型低，但顆粒細，覆蓋面積大，常造成植物表面的殘留。而粒劑大多數是系統性藥劑，釋放速率常會影響植株中農藥殘留期的長短。可濕性粉劑與乳劑由於添加物的差異

，前者較後者易造成更多殘留。如殺菌劑芬瑞莫以可濕性粉劑和乳劑兩種劑型施用於蘋果上，在蘋果中之殘留量以施用可濕性粉劑者高於乳劑者4倍以上。依得利亦以兩種劑型施用，在薑上殘留乳劑為0.80ppm，可濕性粉劑者達2.26ppm。同一種農藥以不同劑型施用，其殘留之農藥形態也有差異。如殺蟲劑加保扶施用於小葉菜上，粒劑形態播種時使用，施藥後25天在白菜中尚有5ppm之殘留，殘留形態主要為其代謝產物3-Hydroxy carbofuran；若以水懸粉施用，則其殘留量逐日遞減，且大部分保持加保扶之形態。

三、施藥時期與方式

農藥的施用時期常影響其在食用部分之殘留。如洋菇防治癭蠅施用Pirimiphos-ethyl 10%可濕性粉劑，於堆肥時施用不會在菇體中造成殘留，但若施用於覆土時，則在洋菇菇體中有0.14ppm之殘留量。一般作物在幼苗期或生長期對藥劑的吸收速度較快，但不一定就會在食用部位造成殘留。連續採收的作物如豆類、瓜類、小葉菜類等有較長之採收期，在採收期間施藥則易造成高的殘留。接觸性的藥劑殘留於食用部位，隨著作物生長及環境之影響，其殘留情形逐日遞減，但某些系統性藥劑，藥劑成分隨植物組織轉移至食用部位，殘留情形則是漸增而後減少。如以加保扶水懸粉於豌豆結莢期施用，豆莢中加保扶之含量以施藥後3天為最高。不同施藥方式常影響作物對農藥的吸收量，如殺蟲劑及殺線蟲劑福瑞松分別以葉面噴灑及土壤處理，施藥後1天，作物中之殘留前者為後者之9倍，而經32天後兩種施藥方法在作物中之殘留量則趨於相似。

四、作物之種類

農作物的形態、生長時期、食用部位、結構等都會影響農藥殘留之高低。新葉較老葉更易吸收農藥，生長期之植物其酵素活性較其它時期旺盛，有助於農藥的代謝。以蔬菜而言，葉面噴灑的藥劑對於食葉蔬菜造成之殘留濃度，遠高於根菜類或果菜類。而表面光滑之蔬菜如茄子、胡瓜等對於表面附著之藥劑較不易殘留；葉面不光滑，有絨毛，果型凹

凸不平，或葉面臘質厚者都容易殘留較多的農藥。

食用部位不同，殘留情形差異也很大。如以相同濃度之藥劑同時施用於採收期間之油菜及豌豆上，由於油菜食用部位完全暴露於施藥範圍，豌豆則有莖葉覆掩，故施藥後4小時在油菜及豌豆上加保扶、巴拉松及芬化利之殘留量即相差6倍至50倍不等。

果皮含臘質成分高之果實，農藥大部分吸收聚集於果皮上；而果皮薄或臘質少之水果，農藥進入果肉中之比例即相對提高。表1.為3種表皮成分不同之水果對各藥劑施用後在果皮及果肉中殘留量分布情形。有時同一種作物其組織成分不同，也會造成殘留上的差異。

表1. 液態噴灑農藥在不同水果果皮及果肉中之殘留分布

水果種類	農藥種類	殘留量 (ppm)		施藥後天數
		果皮	果肉	
柑 橘	Carbofuran 40.64% F	0.72	0.05	25
	Oxamyl 24% EC	1.49	ND(<0.5)	14
	Fenprothrin 10% EC	1.55	0.01	1
檬 果	Carbofuran 40.64% F	0.34	0.04	11
	Carbaryl 85% WP	0.26	0.02	16
木 瓜	Methidathion 40% EC	0.06	0.08	12
	Formothion 33% EC	0.31	0.20	12

五、環境因子

農藥之殘留與環境因子也有密切關係，不同的殘留方式會受不同環境因子影響。環境因子包括光、熱、溫度、濕度等，能直接影響殘留於植物表面的藥劑。如前述棉花葉上殘留之二福隆，施藥後15天尚有87%殘留於葉表面，不易揮發及光分解，但卻可經由雨水之淋洗減少70%之殘留量。相反的第滅寧在棉花葉上，6週後有70%經由揮發而消失，殘餘的30%中只有2%為第滅寧，28%轉變為光分解及代謝產物。除了物理性的分解外，環境中的濕度及氧氣等也會使農藥在植物表面產生水解、氧化等化學性分解。

溫度對植物吸收藥劑的速度也有影響。如殺草劑得拉草施藥環境在43°C時，植物對其吸收較於26°C時高4倍以上。番茄葉子對Diquat及巴拉刈之吸收能力則與光照有關，其在黑暗處之吸收能力為光照的2倍。

以粒劑施用之農業常因田間含水量的多寡而影響其吸收與分解。以加保扶粒劑為例，稻株在田間飽和水的情況下，吸收量高於淹水或排水狀態5倍以上，但在排水狀態下，稻株對藥劑累積與分解的速率則較有水的情況下慢。

食前處理對農業殘留消失之影響

農作物採收後通常要經過一連串的前處理才食用。這些處理包括清洗、去皮、烹煮，及加工時的去菁、殺菌、蒸餾、醃漬或脫水乾燥等。這些處理過程對於減少農作物中之農藥殘留有很大的幫助。某些步驟直接去除殘留農藥之部分，有些能使農藥起變化而加速分解。處理過程中去除殘留農藥之多寡又與藥劑之種類及殘留方式有關，現分別討論各種處理方法對作物中農藥殘留之影響。

一、去皮

去皮可廣泛的包括去除穀物的外殼，水果果皮，根莖類蔬菜之外皮及包葉類之外葉等。殘留方式為附著於表皮或累積在表皮組織中之農藥，經此步驟可去除大部分甚至全部，如表1.所列果皮上之農藥殘留，即可經去皮而完全去除。又如稻穀經由土壤吸收砷劑，經脫殼後可將穀粒中之含藥量由0.71~2.16ppm降至0.3ppm左右。此外 DDT 殘留於蘋果中，削皮可以減少40~50%。馬鈴薯去皮可減少71~91%之殘留量；四氣異苯腈只殘留於各種瓜皮上；蘋果、梨、桃等去皮後果肉中賽滅寧之殘量只餘原來之10~30%；但相反的亞素靈在水果上都存在於整個果實中，去皮並不能減少其殘留。包葉菜類如甘藍菜，其外葉緊包著供食之包葉，故以葉面噴洒的藥劑常存在於外葉上，如殺蟲劑硫敵克施用於甘藍菜上，外葉殘留可達12.13ppm，而內葉中只有0.17ppm，剝除外葉可去掉大部分之殘餘農藥。

二、水洗

水洗可以減少植物表面農藥的殘留。影響農藥清洗率的因素很多，包括農藥的種類、劑型、作物種類、採收與施藥之間距和清洗方法等。

作物表面光滑而臘質含量少者，較易經由水洗而減少農藥殘留。以番茄加工前之清洗為例，表2.中所列藥劑都可經由水洗減少80%以上的殘留量。

表2. 不同農藥在番茄上清洗前後之殘留量比較

農 業 種 類	洗 前 殘 留 量 (ppm)	洗 後 殘 留 量 (ppm)	清 洗 率 (%)
Carbaryl	5.2	0.14	97.31
Chlorothalonil	0.82	0.08	90.24
DDT	7.7	1.15	85.06
Malathion	15.9	0.80	94.94
Mancozeb	1.61	0.28	82.61

清洗率與施藥時間也有關係。施藥後不久即採收之作物，因農藥大部分仍殘留於表面，且濃度高，經水洗可去除較多的殘留。施藥一段時間以後，表面之農藥經環境因子影響而減少，部分則進入植物組織內，清洗率即相對減少。如 DDT 施於菠菜上，施藥當天可完全洗去，1天後只有62%之清洗率。油菜上施用巴拉松乳劑，施藥4小時後可洗去44%之殘留，7天後清洗率減至18.7%；而芬化利乳劑之清洗率7天後則由施藥當天之22%降至9.1%；加保扶水懸粉劑施用後4小時之油菜有93.8%之清洗率，7天後減至51.3%。

水中添加清潔劑或其它物質常可提高殘留農藥之清洗率。如水中加入稀鹽酸可以減少蘋果上砷之殘留；番茄以稀釋之次氯酸鈉洗後再浸以亞硫酸鈉稀釋液可以去除有機硫黃殺菌劑 EBDC's 之殘留。一般清潔劑也能增加農藥之清洗率，如菠菜中之巴拉松水洗能去除9%，添加清潔劑可提高至24%，同樣處理 DDT 則由48%提高至73%。但清潔劑之效果和農藥殘留的時間與方式也有關係，清潔劑可以增加去除表面殘留之

能力，但對進入表皮組織之農藥則無影響。如殺蟲劑陶斯松以葉面噴洒在青江白菜上，4小時後採收之白菜，水洗去除20%，添加清潔劑可提高至50%，但3天後採收之白菜兩種清洗方法並無差別。

三、水煮

水煮過程對作物中農藥殘留消失之影響方式有三種：一為加熱分解，二為將殘留於作物組織內之農藥帶入水溶液中，三則隨水蒸汽而蒸發。

加工過程中去菁 (Blanching) 步驟常可去除農藥殘留。如豆莢 (Green bean) 在去菁過程中可減少50% DDT 及68%加保利之殘留量。不同農藥對水煮後的結果也不相同，如胡蘿蔔水煮30分鐘後能去除飛佈達，卻除不掉阿特靈之殘留。又以巴拉松、芬化利及加保扶在油菜上之處理為例，施藥3天後採收之油菜經水洗去除表面之殘留農藥後，以1:20之水量經100°C沸水煮2分鐘，巴拉松之殘留量減少23.92%，其餘之殘留有23.64%留在油菜中，76.34%進入水溶液內。芬化利水煮後減少22%，殘餘在油菜中者佔75.7%，水溶液中只佔24.3%；而加保扶水煮後並沒有消失，且有85%之農藥殘留進入水溶液中，其它仍留在油菜上。

不同的水煮方法也會有不同之殘留消失情形。如將四氯異苯腈加入豆莢及番茄中，以水煮10分鐘，結果不加蓋者農藥殘留減少93~98%，而有迴流裝置者則不會消失，顯示該農藥在水煮過程中會隨水蒸汽而蒸發。

部分農藥經水煮處理後會加熱分解，大多數分解產物毒性都會減少，但有機硫磺殺菌劑 EBDC's 類在水煮過程中常分解產生致癌物質 Ethylenethiourea (ETU)，且 ETU 之生成率約在20%左右。表3.為各類作物水煮後 ETU 產生之情形。

表3. 含 EBDC's 類農藥之作物煮後 ETU 產生情形

作物	EBDC's 種類	EBDC 含量 (ppm)	ETU 含量 (ppm)		ETU 生成率 * (%)
			煮前	煮後	
大麥	Mancozeb	21.0	0.08	5.90	27.7
小麥	Mancozeb	5.5	0.01	1.20	21.6
燕麥	Mancozeb	15.0	0.09	2.60	16.7
菠菜	Mancozeb	10.0	0.16	1.82	16.6
菠菜	Maneb	10.0	0.15	2.17	20.2
菠菜	Metiram	10.0	0.07	2.72	26.5
馬鈴薯	Metiram	10.0	0.08	1.43	13.5
馬鈴薯	Maneb	10.0	0.08	1.20	11.2
胡蘿蔔	Metiram	10.0	0.09	1.42	13.3
胡蘿蔔	Maneb	10.0	0.08	1.42	13.4

$$* \text{ETU 生成率} = \frac{\text{煮後 ETU 含量} - \text{煮前 ETU 含量}}{\text{EBDC's 含量}} \times 100\%$$

四、加工

農產品之加工以製罐為例，需經過清洗、去菁、去皮、榨汁、裝罐、殺菌等過程，每一個步驟都可能去除部分之農藥殘留。作物不同其殘留量消失的比率也有差異。如番茄經過整個製罐過程可將 DDT、加保利及馬拉松之殘留量減少99%，而豆莢經相同處理後減少83% DDT，73%加保利及 94%馬拉松之殘留量。大滅松殘留於青椒及櫻桃中，製罐後即偵測不到其殘留量，而在桃、李之罐頭中仍有50~80%之殘留。

不同的農藥經加工步驟也有不同的消失率。Elkins 等以15種農藥加入菠菜及杏子中，在相同條件下加熱殺菌製罐，其殘留量之變化差異很大。蓋普丹、馬拉松、谷速松、甲基巴拉松、鋅乃浦及錳乃浦在整個製罐過程中減少93%~100%，大利松及加保利次之，佔58%及44%，而靈丹、TDE、安殺番、毒殺芬、Methoxychlor 及加芬松等只有7~33%之消失率。部分農藥在加工過程中會轉變為其它產物，如菠菜及豆莢中含有 DDT，製罐後產生 TDE，且鐵罐及鋁罐都會催化這個反應。又如葡萄在加工前含有2.7ppm之 EBDC's，不含 ETU，加工後在果汁、

果醬及葡萄酒中 EDBC 之含量降至0.2ppm以下，而 ETU 之含量卻增加為0.19，0.03及0.07ppm。

製茶過程也能減少農藥殘留。如茶菁中含 DDT 經乾熱處理十分鐘可減少22~33%，Dieldrin 則減少14~22%；蒸汽處理4小時後 DDT 減少19%，Dieldrin 減少54%，製成紅茶後 DDT 可減少55~88%；Dieldrin 則有74~88%之消失率。

倉儲穀物殺蟲劑殘留與消失

水稻及小麥是世界兩大糧食作物，收穫後倉儲期間為避免穀物受到污染及蟲害，常使用薰蒸劑或接觸性殺蟲劑以減少損失。常用之殺蟲劑即有十餘種之多，由早期的有機氯煙劑及除蟲菊精，至目前之氨基甲酸鹽類及合成除蟲菊精等。其中已禁用之 DDT 以及馬拉松、靈丹、除蟲菊精在世界上使用已超過20年；Bioresmethrin，溴磷松、二氯松、撲滅松及亞特松之使用也有6~12年之久。

倉儲用殺蟲劑與穀物接觸後大都很快的轉移至果皮 (Pericarp) 上，部分藥劑累積於表皮 (Cuticle) 部分，有些如 Lindane 則有85%累積在胚芽 (Germ) 上。還有的會經由維管束輸送轉移至組織內。影響穀物吸收藥劑的因子很多：包括穀物的品種，儲藏方式，藥劑施用種類、劑型、施用時接觸之部位及環境中之溫濕度等。

不同品種的穀物本身酵素活性不一，影響對藥劑的分解速率；袋裝儲藏較散裝者因不與藥劑直接接觸能減少殘留量；不同藥劑對穀物有不同之滲透性；乳劑噴洒者較粉劑更易使藥劑滲入穀物內部組織；溫度會影響藥劑之分解；濕度則不但影響藥劑之分解且可幫助藥劑之滲入。此外，混合使用殺蟲劑也可能彼此影響代謝速率。

穀物上之農藥殘留經過去殼、加工、烘製及烹煮等過程，可使大部分之農藥殘留消失。小麥製品有30~100%之消失率，而稻米則可達到85%以上之消失率。表4.及表5.即為小麥及稻米中各類農藥經處理後之消失率。

表4. 小麥經處理後各類殺蟲劑殘留量之消失率 (%)

藥劑種類	小麥→麥片	小麥→麵粉	小麥→粗麵包	小麥→麵包
Bioresmethrin	0	35	100	100
Bromophos	0	76	72	90
Carbaryl	57	98	75	99
Deltamethrin	0	80	30	98
Dichlorvos	50	80	95	80
Etrimfos	0	70	80	100
Fenitrothion	40	92	80	95
Permethrin	0	88	68	100
Pirimiphos-methyl	0	73	53	87
Tetramethrin	0	82	46	94

表5. 稻穀經處理後各類殺蟲劑殘留量之消失率 (%)

藥劑種類	稻穀→糙米	稻穀→白米	稻穀→米飯
Bioresmethrin	85	93	97
Carbaryl	93	98	99
Dichlorvos	90	96	100
Fenitrothion	92	97	99
Malathion	90	97	98
Pirimiphos-methyl	85	93	97
Tetramethrin	90	97	98

結 論

農藥是保護農作物生長的工具，其作用的對象是病蟲草害而非作物。對農作物而言，農藥是一種外來物質，植物本身的酵素能加以代謝；對人類而言，殘留於作物食用部分的農藥是一種有毒物質，必須儘量減少其進入食品中之機會與含量。了解農藥在食用作物中之殘留情形及其消失之影響因子，能幫助事先評估農產食品中受農藥污染之可能性。

農藥以其不同之結構、物化性質、劑型及施藥方式，常在植物體上造成不同的殘留方式及殘留量。而植物種類及食用部位也會影響殘留量之高低。環境因子除影響作物對藥劑之吸收外，對於殘留於植株表面之

農藥也能促進其分解與消失。

食前處理常能減少食用作物中之農藥殘留。去皮、水洗能去除殘留於表面之農藥；而水煮及加工製罐或乾燥發酵等過程也常使農藥產生物理或化學性之分解及轉變而減少殘留量。

倉儲穀物儲藏期間施用之藥劑常為主食中農藥殘留之主要來源，各類倉儲用殺蟲劑在稻米或小麥加工精製及烹煮烘烤之過程中也有不同之消失率。

(資料提供：翁愷愼)