
Removal of methamidophos and carbofuran residue in broccoli during freezing processing

Follow this and additional works at: <https://www.jfda-online.com/journal>

Recommended Citation

Tsai, C.-F.; Chou, S.-S.; and Shyu, Y.-T. (1997) "Removal of methamidophos and carbofuran residue in broccoli during freezing processing," *Journal of Food and Drug Analysis*: Vol. 5 : Iss. 3 , Article 3.
Available at: <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2939>

This Original Article is brought to you for free and open access by Journal of Food and Drug Analysis. It has been accepted for inclusion in Journal of Food and Drug Analysis by an authorized editor of Journal of Food and Drug Analysis.



青花菜中達馬松及加保扶於冷凍加工之消滅

蔡佳芬^{1*} 周薰修¹ 徐源泰²

¹行政院衛生署藥物食品檢驗局

²國立台灣大學園藝學研究所

摘 要

本研究以分別噴灑達馬松液劑(50%)，施用量分低量組及高量組分別為0.8及1.2 l/ha，及加保扶粒劑(3%)，施用量亦分二組 40及 60 kg/ha，十天後收穫之青花菜為材料，探討達馬松及加保扶在冷凍蔬菜加工過程中的殘留與消滅。清洗試驗的結果發現流水沖洗3分鐘處理的達馬松去除率高量組為 44.1%低量組為 32.8%，加保扶去除率高量組 33.7%低量組34.3%，能初步減低青花菜中農藥污染的效果。殺菁試驗結果發現，利用95℃ 3分鐘處理2%鹽水浸泡組可去除 99.3-100%達馬松及 95.6-96.2%加保扶，青花菜的色澤與質地及維生素丙之殘留量不變。逾五個月之凍藏後，解凍後青花菜之達馬松消滅率為50%，而加保扶幾乎未消滅。

關鍵詞：青花菜，加保扶，冷凍加工，達馬松。

前 言

近來由於食品安全意識的提升，蔬果中農藥殘留的問題日益受到各界重視，但我國農檢單位目前並未檢測冷凍蔬菜中的農藥殘留量，也無冷凍加工時蔬菜農藥殘留的相關資料供業者及消費者參考，因此有必要建立一個能有效降低農藥殘留的冷凍蔬菜加工流程，以確保冷凍蔬菜的安全與衛生。

青花菜(*Brassica oleracea* L.)是常見的冷凍蔬菜之一，具備外型堅實、營養豐富且顏色鮮艷的優點，不過青花菜的花蕾結構特殊，可能造成農藥吸附面積加大；另一方面，清洗時因青花菜表面含臘使水分不易與之充分接觸，同時花蕾間之小空隙易形成許多小空間，使水分不易進入與表皮接觸，減少清洗效果，因此青花菜十分適於作為冷凍蔬菜中農藥殘留研究的材料^(1,2)。在國內，達馬松(Methamidophos, $C_2H_8NO_2PS$)與加保扶(Carbofuran, $C_{12}H_{15}NO_3$)均是蔬菜中常見的農藥殘留種類^(3,4)，其中達馬

松是屬有機磷農藥的系統性殺蟲劑，可能造成人體內的膽鹼酯酶(cholinesterase)被磷酸化而造成急性傷害^(5,6)；加保扶則是胺基甲酸鹽類的殺菌劑，其殘效性較一般有機磷劑及胺基甲酸鹽劑為長，主要代謝產物有3-OH加保扶及3-keto加保扶。加保扶會抑制人體中乙醯膽鹼酶(acetylcholinesterase)作用，阻斷神經訊息的傳遞而造成急性傷害^(5,6)，目前我國對葉菜及果菜的達馬松及加保扶殘留安全容許量均為0.5 ppm⁽⁷⁾。由於達馬松及加保扶可分別代表有機磷劑以及胺基甲酸鹽劑農藥，因此透過冷凍蔬菜中此二者的消滅研究，可進一步瞭解此二類農藥在冷凍蔬菜加工過程的特性。

本研究即是以青花菜為材料，於採收前分別施用比建議施用濃度高量及低量之達馬松及加保扶，採收後再經不同的清洗及殺菁條件，探討能有效降低達馬松及加保扶殘留量之加工方法，並期望兼顧冷凍青花菜的品質，也同時追蹤青花菜於凍藏過程中達馬松及加保扶的含量變化。

材料與方法

一、材料

青花菜(*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plenck.)，為台南縣鹽水鎮麻油寮吳進長農友所種植，於採收前十天，分別噴灑 50%達馬松液劑(農會牌，台灣省農會附設各級農會農化廠)，施用量低量組為 0.8 l/ha，高量組 1.2 l/ha，稀釋倍數 1200倍；3%加保扶粒劑(好年冬，國際技術社股份有限公司)，施用量低量組為 40 kg/ha，高量組 60 kg/ha。粗鹽由台灣製鹽總廠生產。

二、方法

(一)清洗試驗^(1,8-13)

青花菜原料不經處理，分別以流水沖洗、浸泡清洗及鹽水浸泡清洗等三種方法清洗(參考自工廠的生產流程)，並配合流水沖洗或浸泡清洗時間 0.5, 1, 3, 5分鐘，清洗次數 1, 2, 3次及鹽濃度 0.5, 1, 2, 3%等條件進行清洗實驗，清洗水量設定為 1:10(即100 g青花菜使用1 l之水)，流水清洗時的水流速為 10 ml/min。清洗完畢後立即分析青花菜中達馬松及加保扶殘留量，並計算清洗後農藥的消滅率。

(二)殺菁試驗^(1,8-13)

預試驗發現青花菜經 80℃熱水殺菁 5分鐘，95℃熱水殺菁 3分鐘，或是 90℃蒸汽殺菁 1分鐘後，測定其過氧化酵素的活性均為陰性，故以此作為殺菁條件。青花菜原料不經任何清洗直接依前述條件殺菁，殺菁完畢後立即分析青花菜中達馬松及加保扶殘留量，並計算殺菁後農藥的消滅率。

(三)儲藏期間農藥消滅試驗^(1,4,13)

將殺菁後之青花菜平鋪於不鏽鋼盤中，置入急速冷凍設備(20FF9型，華懋實業股份有限公司)，噴入液態氮至品溫達 -20℃。取出後立即包裝於PE袋中，置於 -20℃冷凍庫中保存。每七日取出部分青花菜樣品，於室溫解凍，未產生滴漏(drip loss)前即均質取樣，二重複分析其中的達馬松及加保扶殘留量。

(四)色澤⁽¹⁴⁾

取適量樣品以色差儀(ND-1001DP，日本光學株式會社)測定花蕾之色澤，分別作四重複，以Hunter L, a, b值表示(標準色板 Y=83.3, X=81.6, Z=93.9)。

(五)質地

稱取樣品 50 g，置於標準 Shear-Compression cell (model CS-1)內(TG4C texture, Food Technology Corp. Inc. Rockville, MD. U.S.A.)，以 2 cm/min，120 psi之條件測定，並讀取最大值，測量結果以每 50 g樣品所受平均受壓值(kg/50 g)表示，每試驗重複三次。

(六)維生素丙⁽¹⁵⁾

取偏磷酸 60 g，加醋酸 160 ml及少量水，攪拌使完全溶解，以水定容至1 l後，過濾，貯於褐色瓶中。取四乙酸乙二胺二鈉 3.6 g以蒸餾水溶解後，定容至1 l。臨用前再以 1:1混合成偏磷酸·醋酸溶液。取碳酸鈉 0.042 g於燒杯中，加少許水使之溶解，再加 sodium 2,6-dichlorophenol 0.05 g攪拌溶解後，加水定容至 200 ml，過濾並貯於褐色瓶中，配置成靛酚溶液，保存於冰箱(5℃, 7天內)備用。

精確稱取維生素丙標準品 0.025 g，迅速加入偏磷酸·醋酸溶液溶解後，定容至 50 ml，使其濃度為 0.5 mg/ml，作為維生素丙標準溶液。再以維生素丙標準溶液滴定於靛酚溶液 2 ml至無色，標定維生素丙標準溶液滴定體積。

取樣品 50 g迅速加入偏磷酸·醋酸溶液 50 ml均質後，定容至 100 ml。離心(0℃, 10,000 rpm, 10 min)後，取澄清液加等體積蒸餾水稀釋，取靛酚溶液 2 ml於燒杯中，再以稀釋後之澄清液滴定之。由滴定體積計算樣品中的維生素丙含量。每試驗重複二次。

(七)達馬松含量⁽¹⁶⁾

1.標準品之配製：精確稱取達馬松標準品(Riedel-de Haen Aktiengesellschaft, Hanover, Germany) 100 mg，以丙酮定容至 100 ml，作為標準原液(stock solution)，再由原液中取 10 ml以丙酮定容至 100 ml(濃度為 100 µg/ml)，再取 1 ml以丙酮定容至 100 ml(濃度為 1 µg/ml)做為標準溶液。

2.樣品溶液之製備與檢測：將樣品於果菜料理機中打碎，取打碎後樣品 10 g，加丙酮 100 ml，置入均質機中攪拌 3分鐘，過濾後，每次以丙酮 50 ml洗殘渣二次，合併丙酮液，以無水硫酸鈉脫水，以 35℃水浴減壓濃縮，以丙酮定容至 2 mL，作為檢液，進行 GC-FPD(GC-FPD, Model GC-9A, Shimadzu Co., Japan)之檢測。分析條件:column: DB-608(0.53 mm × 30 m, J&W); carrier gas: N₂; flow rate: N₂ 30 ml/min,

H₂ 0.5 kg/cm², air 0.3 kg/cm²; oven temp.: 140°C; injector temp.: 250°C; FPD detector temp.: 250°C.

(V) 加保扶含量⁽¹⁷⁾

1. 標準品之配製：精確稱取加保扶、3-OH 加保扶及 3-keto 加保扶標準品 (Labor Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Germany) 各 100 mg，以甲醇定容至 100 ml，作為標準原液 (stock solution)，再由原液中取 10 ml 以甲醇定容至 100 ml (濃度為 100 µg/ml)，再各取 2 ml 混合以甲醇定容至 100 ml (濃度為 2 µg/ml) 做為混合標準溶液。

2. 樣品溶液之製備與檢測：將樣品於果菜料理機中打碎，取打碎後樣品 50 g，加乙腈 100 ml，置入均質機中攪拌 3 分鐘，過濾後，

每次以乙腈 50 ml 洗殘渣二次，合併乙腈液，置入分液漏斗中，加蒸餾水 150 ml，10% 氯化鈉溶液 40 ml 及二氯甲烷 50 ml，振搖 5 分鐘，靜置分層，取上層液 (乙腈層) 以無水硫酸鈉脫水，以 35°C 水浴減壓濃縮，以乙腈定容至 2 ml，經微孔過濾膜過濾作為檢液，進行 HPLC-OPA (HPLC system, Shimadzu Co., Japan) 之檢測。分析條件：column: Select B (5 µm, 25 m, E. Merck.); mobile phase: acetonitrile : D.D. water = 40:60; mobile phase flow rate: 1.5 ml/min; post column (氫氧化鈉試劑反應圈：內徑 0.5 mm，長度 3 m 之不鏽鋼管；磷苯二甲醛試劑反應圈：內徑 0.2 mm，長度 6 m 之不鏽鋼管) reaction temp. 90°C; flow rate: OPA reagent (精確稱取鄰苯二甲醛 500 mg，溶解於甲醇 10 ml 中，

Table 1. Decrease in methamidophos and carbofuran contents of broccoli resulted from different washing conditions

Washing method	Decrease in methamidophos ^a		Decrease in carbofurans ^b	
	(%)		(%)	
	High dose	Low dose	High dose	Low dose
with running tap water				
0.5min	22.8	11.2	30.8	12.5
1min	33.8	27.0	30.5	37.9
3min	44.1	32.8	33.7	34.3
5min	48.3	40.4	38.5	39.3
dipping in water ^c				
0.5min	34.1	4.5	14.7	13.8
1min	44.6	9.9	12.6	17.9
3min	45.9	18.9	15.2	16.6
5min	51.2	31.0	21.1	19.2
dipping in water ^c				
1 times	45.9	18.9	15.2	3.6
2 times	46.7	32.0	25.2	4.3
3 times	52.9	35.5	22.3	5.8
dipping in brine ^c				
0.5% brine	45.4	30.3	9.4	9.8
1% brine	48.6	33.2	7.3	10.8
2% brine	56.2	38.1	3.8	13.4
3% brine	61.9	44.5	6.7	10.8

^a: The methamidophos contents in broccoli before washing: high dose 0.80 ppm as 100%, low dose 0.53 ppm as 100%.

^b: Total content of carbofurans, 3-OH carbofuran and 3-keto carbofuran, before washing: carbofuran 0.67 ppm and 2.74 ppm 3-OH carbofuran in high dose group; carbofuran 0.47 ppm and 1.77 ppm 3-OH carbofuran in low dose group. No 3-keto carbofuran was found in both groups.

^c: Dipping at a broccoli to water or brine ratio of 1:10 (w/v) for a time of 3 min.

Table 2. Decrease in methamidophos and carbofurans contents of broccoli resulted from different blanching condition

Blanching condition	Decrease in methamidophos ^a (%)		Decrease in carbofurans ^b (%)	
	High dose	Low dose	High dose	Low dose
dipping ^c in water				
80°C, 5min	97.4	100	48.8	79.8
95°C, 3min	99.3	100	96.5	97.9
dipping ^c in 2% brine				
80°C, 5min	100.0	100	91.9	66.8
95°C, 3min	99.3	100	96.2	95.6
Steam blanching				
90°C, 1min	99.6	99.0	82.0	87.2

^a: The methamidophos contents in broccoli before washing: high dose 0.27 ppm as 100%, low dose 0.19 ppm as 100%.

^b: Total content of carbofurans, 3-OH carbofuran and 3-keto carbofuran, before washing: carbofuran 0.30 ppm and 5.15 ppm 3-OH carbofuran in high dose group; carbofuran 0.12 ppm and 3.70 ppm 3-OH carbofuran in low dose group. No 3-keto carbofuran was found in both groups.

^c: Dipping at a broccoli to water or brine ratio of 1:10 (w/v).

Table 3. The properties of broccoli after different blanching treatments

Blanching method	Vitamin C ^a (mg/100g)	Shear force (kg/50g)	Color index of flower		
			L value	a value	b value
Water blanching					
95°C, 3min	85.4	301	30.45	-13.00	13.52
80°C, 5min	85.2	350	29.10	-9.28	14.15
2% Brine blanching					
95°C, 3min	124.3	352	29.30	-14.52	14.15
80°C, 5min	128.3	397	31.20	-8.92	14.60
Steam blanching					
90°C, 1min	110.0	402	26.72	-10.65	10.25

^a: vitamin C: 115.7 mg/100g as 100%.

加入硫醇2 ml，以0.05N硼酸鈉溶液稀釋定容至1 l): 0.5 ml/min, 0.05N NaOH solution: 0.5 ml/min; detector: fluorescence Ex: 355 nm, Em: 450 nm.

結果與討論

一、清洗條件對青花菜中達馬松及加保扶消滅之影響

採收十天前施用達馬松之青花菜於採收時檢測達馬松含量，其高量組含0.80 ppm，低量組含0.53 ppm；而施用加保扶的青花菜檢測後，發現高量組含加保扶 0.67 ppm，代謝物3-

OH加保扶 2.74 ppm，低量組含加保扶0.47 ppm，3-OH加保扶 1.77 ppm，均不含3-keto加保扶。上述結果顯示未加工前的青花菜原料中達馬松及加保扶含量均高於安全容許量(均為0.5 ppm)，其中加保扶大多轉變為較低毒性的3-OH加保扶，毒性較高的3-keto加保扶則未檢出或含量很低。

表一為不同清洗條件對青花菜中達馬松及加保扶去除率之比較。對達馬松而言，表一的結果顯示流水沖洗的時間越長、浸泡時間越長或是浸泡次數越多，均有助於青花菜中達馬松的去除，其中高量組以清水浸泡三次所得之達馬松去除率最高，可達52.9%，低量組以流水沖洗 5分鐘後，去除率可達40.4%，但當達馬松

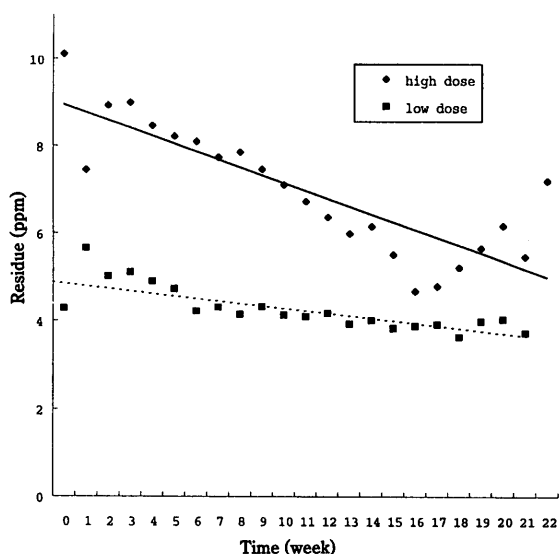


Figure 1. Change of methamidophos in frozen broccoli during freezing storage.

含量較低、清洗時間或清洗次數較短時，則達馬松的去除率有限。另一方面，清洗對加保扶的去除效果也類似於達馬松，去除率則不如對達馬松理想。以加保扶及其代謝物之含量總和計算，整體之去除率約為 12.5-39.3%，其中以流水沖洗5分鐘之處理效果最理想，去除率可達 38.5%(高量組)及 39.3%(低量組)。Dikshit等將噴灑達馬松之花椰菜等蔬菜進行1分鐘的搓洗試驗，結果去除率在低量組(4.10-8.35 ppm)為 65-77%，在低量組(1.0-3.10 ppm)為 20-38%⁽⁹⁾。

國人傳統的觀念認為鹽具有清潔殺菌的效果，因此亦設計了鹽含量(0.5-3%)的浸泡清洗試驗。表一顯示鹽確實對達馬松之去除有幫助，與未含鹽之浸泡處理比較去除率約提高10-20%，以 3%鹽水的浸泡處理組去除率最高(高量組 61.9%，低量組 44.5%)，且鹽含量增加與達馬松的去除率呈正相關。但鹽對青花菜中加保扶之去除卻沒有明顯的幫助(去除率僅6.7-10.8%)。

李等比較以水、1%、5%、10%及15%食鹽水、4%醋酸、70-80℃熱水經不同時間清洗蔬菜⁽⁸⁾，結果以熱水洗滌去除達馬松之效果較佳，清洗時間愈長去除效果愈好，但熱水不適用於一般之蔬菜，建議以1%食鹽水浸漬 10分鐘以上為宜。

上述結果顯示，清洗對去除青花菜中達馬松的效果較好，而對去除加保扶的效果則不甚

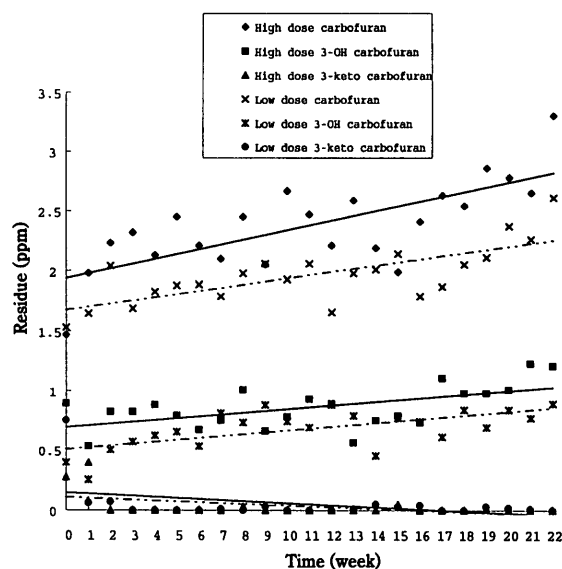


Figure 2. Change of carbofuran in frozen broccoli during freezing storage.

理想。但以流水沖洗3分鐘的處理對達馬松及加保扶都能得到適當的去除率(達馬松高量組去除率 44.1%低量組 32.8%，加保扶高量組 33.7%低量組 34.3%)，可達到初步減低青花菜中農藥污染的效果。

二、殺菁條件對青花菜品質及達馬松與加保扶殘留量之影響

由不同殺菁條件對青花菜中達馬松及加保扶去除率之比較(表二)顯示，殺菁處理可降低青花菜中達馬松含量至幾近未能檢出的狀態(高量低量組之去除率均接近100%)，在文獻中亦提及達馬松於酸性或鹼性中在高溫下易水解⁽⁵⁾，所以可以判定達馬松於殺菁時因加熱而受破壞。殺菁對加保扶的去除效果略低於達馬松，在80℃時高量組的去除率僅 48.8%及低量組 78.8%，於 95℃殺菁時去除率可提升至 96.5%(高量組)及 97.9%(低量組)，蒸汽殺菁去除率達82-87%。多為3-OH加保扶的減少(數據略)。在Dikshit等將噴灑達馬松之花椰菜等蔬菜進行沸水加熱 20分鐘之試驗⁽⁹⁾，結果其去除率在低量組為 77-89%，在低量組為 75-85%。將之與本實驗結果比較則發現，在較低溫加熱，縱使時間加長其達馬松之去除效果亦不若高溫或蒸汽有效。

由不同殺菁條件所造成青花菜品質的差異(表三)顯示，以2%鹽水浸泡殺菁最有利於維生素丙的保留(128.3 mg/100g)，蒸汽殺菁次之

(110.0 mg/100g)，熱水浸泡殺菁效果較差(85.4 mg/100g)。在顏色方面，利用Hunter之-a值高低可判定其綠色之程度，各處理中以 95℃ 2% 鹽水浸泡3分鐘對青花菜花蕾色澤的保存最佳(-a值為14.52)。在質地的影響方面，加熱後之剪力都降低許多，其中以蒸汽加熱者之剪力較大(402 kg/50g)，表示其質地硬度最高，而鹽水浸泡殺菁對青花菜硬度的保存也優於熱水浸泡的處理。綜合表二及表三的結果，利用 95℃ 2% 鹽水浸泡或是 90℃ 蒸汽進行殺菁，青花菜品質以及農藥去除效果均可較佳。

三、冷凍加工後凍藏期間達馬松及加保扶含量之消減情形

冷凍青花菜於 -20℃ 凍藏五個月之後達馬松之衰減僅約 20%~50%(圖一)，達馬松在常溫下其半衰期約為5天⁽¹⁸⁾，而在凍藏狀態下，試驗結果顯示22週仍無法使其衰減至 50%。而圖二中加保扶於凍藏期間的降解效果比達馬松更差，在22週貯藏過程中，加保扶、3-OH加保扶及3-keto加保扶含量幾乎沒有下降之現象。

參考文獻

1. 鍾忠勇。1991。食品冷凍之原理及加工。226頁。食品工業發展研究所。新竹市。
2. Kilgore, L. and Windham, F. 1970. Disappearance of malathion residue in broccoli during cooking and freezing. J. Agr. Food Chem. 18:162-163.
3. 溫惠琴、陳麗敏、張碧秋、周薰修。1994。八十三年度市售蔬菜農藥殘留量調查。行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究。
4. 農業檢驗中心。1995。八十四年度市售蔬菜農藥殘留檢驗報告。財團法人台北市農業產銷基金會。
5. 徐聖熙。1985。農藥化學。391頁，769頁。正中書局。台北市。
6. The Royal Society of Chemistry. 1987. The Agrochemicals Handbook. 2nd ed. Unwin Brothers Ltd., U.K.
7. 行政院衛生署。1993。殘留農藥安全容許量。行政院衛生署公告。
8. 李宗璘、陳麗敏、張碧秋、周薰修。1994。不同洗滌方式對農藥殘留之影響。行政院衛生署藥物食品檢驗局調查研究。
9. Dikshit, A.K., S.K. Handa, S.K. and Verma, S. 1986. Residues of methamidophos and effect of washing and cooking in cauliflower, cabbage and Indian colza. Indian J. Agr. Sci. 56:661-666.
10. Farrow, R.P., Lamb, F.C., Eikins, E.R., Cook, R.W., Kawai, M. and Cortes, A. 1969. Effect of commercial and home preparative procedures on parathion and carbaryl residues in broccoli. J. Agr. Food Chem. 17:75-79.
11. Maomi, T., Yutaka, K. and Atushi, N. 1990. Literature review on washing vegetables and fruits (1) Removal of residual pesticides by washing. Food Sanitation Res. 40: 67-83.
12. Masakiyo, U., Onji, Y. and Tanigawa, K. 1984. Removal of pyrethroid insecticides from agricultural products by washing and boiling. J. Food Hyg. Soc. Japan. 25:261-263.
13. Nonnecke, I.L. 1989. Cole crops-*Brassica oleracea*. In "Vegetable production". pp.394-399. Van Nostrand Reinhold, New York, U.S.A.
14. AOAC. 1984. Official Methods of Analysis. 14th ed. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VA, U.S.A.
15. 李秀、賴滋漢。1986。食品分析與檢驗。343-344頁。精華出版社。台中市。
16. 行政院衛生署藥物食品檢驗局。1995。常用食品檢驗方法專輯(三)。58-64頁。行政院衛生署藥物食品檢驗局。台北市。
17. 行政院衛生署藥物食品檢驗局。1989。常用食品檢驗方法專輯(二)。26-29頁。行政院衛生署藥物食品檢驗局。台北市。
18. Ting, S.M., Thomas Y.K. Chan, Wister K.K. Wong and Albert Y.W. Chan. 1993. Acute methamidophos poisoning caused by contaminated green leafy vegetables. Southeast Asian J. Trop. Med. Public Health. 24: 402-403.

Removal of Methamidophos and Carbofuran Residue in Broccoli during Freezing Processing

CHIA-FEN TSAI^{1*}, SHIN-SHOU CHOU¹ AND YUAN-TAY SHYU²

¹. *National Laboratories of Foods and Drugs, Department of Health, Executive Yuan, Nankang, Taipei 115, ROC*

². *Graduate Institute of Horticulture, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, ROC*

ABSTRACT

Broccoli harvested 10 days after being sprayed with 50% methamidophos (0.8 and 1.2 l/ha) and 3% carbofuran (40 and 60 kg/ha) was used to study the extent to which pesticide residues could be removed by freezing processing. Results indicated that a 3-min washing process can remove 44.1 and 32.8% of the high and low doses of sprayed methamidophos, and 33.7 and 34.3% of the high and low doses of sprayed carbofuran, respectively. Blanching in 2% brine at 95°C for 3 min removed 99.3-100% methamidophos and 95.6-96.2% carbofuran and ensured acceptable and satisfactory broccoli quality. During five months of frozen storage, 50% of the methamidophos and almost none of the carbofuran degraded in the thawed samples.

Key words: broccoli, carbofuran, freezing processing, methamidophos.