

毆殺松及其代謝物達馬松在水稻之殘留消退分析

楊尚勳^{1*} 呂惠鈴¹ 黃慶文¹ 蔡銘原¹ 徐慈鴻¹

摘要

楊尚勳、呂惠鈴、黃慶文、蔡銘原、徐慈鴻。2017。毆殺松及其代謝物達馬松在水稻之殘留消退分析。臺灣農藥科學 3：39-47。

本研究依據殺蟲劑毆殺松 (acephate) 在田間推薦之施藥方法，採用逆向殘留消退試驗設計 (reversed decline trial design)，在適當面積之水稻田區中，除空白對照區外，規劃 7 個獨立試驗田區，分別於採收前 0、7、14、21、28、35 及 42 天進行施藥試驗，並於稻穀收穫期一起採樣。殘留分析樣品為稻穀與糙米。結果發現稻穀中毆殺松殘留量施藥當天為 1.28 mg/kg，施藥後 28 天，有 0.63 mg/kg 之殘留，施藥後 42 天之殘留量已降至 0.05 mg/kg。稻穀中毆殺松代謝物達馬松 (methamidophos) 殘留量施藥當天為 0.05 mg/kg，施藥後 28 天，殘留量上升至 0.12 mg/kg，施藥後 42 天之殘留量已降至 0.01 mg/kg。糙米中毆殺松殘留量施藥當天為 0.02 mg/kg，施藥後 28 天，殘留量上升至 0.14 mg/kg，施藥後 42 天之殘留量已降至定量極限 (limit of quantification, LOQ) 0.01 mg/kg 以下。糙米中毆殺松代謝物達馬松殘留量施藥當天為定量極限以下，施藥後 28 天，殘留量上升至 0.14 mg/kg，施藥後 42 天之殘留量已降至定量極限以下。目前米類上毆殺松的殘留容許量 0.5 ppm、達馬松的容許量 0.1 ppm。毆殺松在水稻安全採收期為 10 天。建議毆殺松安全採收期延長 (例如 42 天) 或提高達馬松容許量至 0.15 mg/kg 以上。

關鍵詞：毆殺松、達馬松、殘留、水稻

接受日期：2017 年 12 月 8 日

* 通訊作者。Email: ssyang@tactri.gov.tw

¹ 臺中市 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

緒言

水稻為臺灣最主要之農作物，主產區在濁水河流域、嘉南平原。104年種植水稻面積約25萬公頃，年產量約126萬公噸糙米，其中粳稻（蓬萊）年產量約114.5萬公噸糙米，硬秈稻（在來）年產量約1萬公噸糙米，軟秈稻（長秈）年產量約4.5萬公噸糙米，粳糯稻（圓糯）年產量約2.5萬公噸糙米，秈糯稻（長糯）年產量約3.4萬公噸糙米⁽¹⁾。毆殺松及達馬松原來皆登記核准使用於水稻。惟達馬松於83年因達馬松登記水稻上之使用方法造成之實際殘留量已超過容許量，且實際攝取總量已超過最高可允許攝入量（maximum permissible intake, MPI），故公告刪除在水稻及小葉菜類之使用範圍。達馬松因為劇毒農藥，國內達馬芬普寧45%乳劑，自103年1月1日起禁止販賣及使用；達馬松50%溶液，並自105年1月1日起禁止販賣及使用⁽²⁾。

毆殺松的急性毒性很小（大鼠雌性急性口服LD₅₀值為1,030 mg/kg，雄性急性口服LD₅₀值為1,447 mg/kg⁽⁹⁾），屬於低毒農藥，被允許在水稻、菸草、十字花科蔬菜、高粱、棉花、梨及玫瑰中使用，主要防治鱗翅目害蟲、蚜蟲類、褐飛蝨及葉蟬類⁽²⁾。毆殺松在植物及環境中會代謝成達馬松^(3,5,7,8,10)但其代謝產物達馬松卻屬於劇毒農藥（大鼠雌性急性口服LD₅₀值為15.6 mg/kg，雄性急性口服LD₅₀值為13 mg/kg⁽⁹⁾）。因此，本研究的目的係調查的水稻施用毆殺松後，毆殺松及其代謝物達馬松消退行為及毆殺

松代謝為達馬松代謝率，以作為安全採收期訂定參考。

材料與方法

一、試藥

農藥標準品毆殺松純度97.8%，達馬松純度98.5%，源自Sigma-Aldrich Fluka公司。相關分析試藥包括冰醋酸（96%，Merck）、甲酸（≥98%，Merck）、醋酸銨（≥98.0%，Merck）、乙腈（99.9%，J. T. Baker）、甲醇（≥99.9%，Merck）、無水醋酸鈉（≥99.0%，Merck）、無水硫酸鎂（≥99.0%，J. T. Baker）、PSA (primary secondary amine, Agilent Technologies) 及C18 Endcapped (Agilent Technologies) 等。萃取用粉劑：內容含無水硫酸鎂4g及無水醋酸鈉1g。淨化用離心管：含PSA 300mg、C18 Endcapped 300mg及無水硫酸鎂900mg。

二、田間試驗

本研究依據殺蟲劑毆殺松在田間推薦防治水稻電光葉蟬之方法，毆殺松75%水溶性粉劑，稀釋倍數1,000倍，每公頃用藥量為1.2kg，施藥器械為動力噴霧系統，採用逆向殘留消退試驗設計（reversed decline trial design），殘留試驗共規劃8處獨立試驗田區（含對照組），每區處理4重複，每一重複小區面積15m²，分別於採收前0、7、14、21、28、35及42天進行試驗田區內施藥試驗，不同處理區之間，設置間距至少1m隔離帶，作為緩衝區（buffer zone），避免

施藥時藥液飄散污染，並於稻穀收穫期一起採樣，利用烘乾機設定溫度約 $55 \pm 5^\circ\text{C}$ ，連續烘乾約 24 小時，將濕穀樣品烘乾至水分含量約 14% 之乾穀樣品，將乾穀樣品利用稻米脫殼機脫去稻殼，取得糙米樣品。將乾穀樣品與糙米樣品分別利用粉碎機粉碎成粉末後，至少取樣 500 g 作為次樣品 (sub-sample)，裝罐密封，保存於冷凍 (低於 -18°C) 條件下，供作分析樣品，分析稻穀與糙米中的毆殺松及其代謝物達馬松之殘留量。

三、分析試驗

樣品採取參考 103 年 7 月 3 日部授食字第 1031900615 號公告，食品中殘留農藥檢驗方法——多重殘留分析方法 (五)⁽⁴⁾ 進行分析。

(一) 樣品前處理

取磨粉後之稻穀及糙米約 5 g，置於離心管中，加入去離子水 10 mL，靜置 10 分鐘，加入含 1% 醋酸之乙腈溶液 10 mL 及 75 $\mu\text{g/mL}$ 內部標準溶液 10 μL ，再依序加入陶瓷均質石 1 顆及萃取用粉劑，蓋上離心管蓋，隨即激烈振盪數次，再以高速組織研磨振盪均質機於 1,000 rpm 振盪後，於 15°C ， $3000 \times g$ 離心 1 分鐘。取上清液 6 mL，置於淨化用離心管，以高速組織研磨振盪均質機以 1,000 rpm 振盪，於 15°C ， $3000 \times g$ 離心 2 分鐘。取上清液 1 mL，以氮氣吹至近乾，殘留物以適量甲醇溶解，加入含 5% 甲酸之乙腈溶液 10 μL ，以甲醇定容使體積

為 1 mL，混合均勻，經 0.20 μm 濾膜過濾 (PTFE, Advantec)，供作檢液以液相層析串聯質譜儀 (Waters ACQUITY UPLC Premier XE, LC/MS/MS) 分析。

(二) 儀器分析條件

液相層析儀分析測定條件：

分析管柱：Waters ACQUITY UPLC BEH-C18 (2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm)。

保護管柱：Waters ACQUITY UPLC BEH-C18 VanGuard Pre-Column (2.1 mm \times 5 mm, 1.7 μm)。

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。移動相梯度分析條件，如表一。

(三) 質譜儀分析條件

表一、毆殺松及達馬松分析之液相層析儀動相梯度條件 (流速：0.3 mL/min)

Table 1. HPLC gradient conditions used to separate acephate and methamidophos (flow rate: 0.3 mL/min)

Time (min)	Mobile phase	
	A (%) ¹⁾	B (%) ²⁾
0.0	99	1
2.0	50	50
3.0	30	70
5.0	99	1

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

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

毛細管電壓 (capillary voltage)：電灑離子化正離子 (ESI⁺) 採用 3.5 kV。

離子源溫度 (ion source temperature)：150°C。

溶媒揮散溫度 (desolvation temperature)：450°C。

進樣錐氣體流速 (cone gas flow)：30 L/hr。

溶媒揮散流速 (desolvation flow)：900 L/hr。

偵測模式：多重反應偵測 (multiple reaction monitoring, MRM)。

分析參數：偵測離子對、進樣錐電壓與碰撞能量，如表二。

結果

一、基質匹配檢量線

取空白糙米檢體最終萃取液添加毆殺松和達馬松的標準品最終濃度為 0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 。毆殺松及達馬松之檢量線之判定係數 (R^2) 均大於

0.995，顯示於該濃度範圍內線性關係良好。

二、毆殺松及達馬松回收率

分別在稻穀及糙米進行毆殺松和達馬松進行回收實驗。毆殺松及達馬松的添加濃度分別為 0.05 及 0.2 mg/kg 。每個濃度 4 重複，毆殺松回收率在 87.21 ~ 100.57% 之間，相對標準偏差 1.52 ~ 7.26%。達馬松回收率在 78.76 ~ 89.63% 之間，相對標準偏差 2.32 ~ 4.76% (表三)。

三、定量極限

水稻中毆殺松及達馬松的定量極限為 0.01 mg/kg 。

四、稻穀及糙米中毆殺松及其代謝物達馬松的殘留消退曲線

毆殺松依田間推薦之施藥方法，得到毆殺松及代謝物達馬松在稻穀及糙米在上的消退曲線。毆殺松在稻穀中的殘留量隨時間延長而逐漸降低。毆殺松在稻穀中第 0

表二、毆殺松及達馬松多重反應偵測之條件

Table 2. The multiple reaction monitoring (MRM) parameters used in liquid chromatography mass spectrometric analysis of acephate and methamidophos

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)		Cone voltage (V)		Collision energy (eV)	
		Quantitative	Qualifier	Quantitative	Qualifier	Quantitative	Qualifier
Acephate	184	125	143	17	17	18	8
Methamidophos	142	94	125	28	28	13	13

表三、毆殺松及達馬松添加於稻穀及糙米之回收率

Table 3. Recovery percentages of acephate and methamidophos from samples that underwent two fortification levels (n = 4)

Insecticide	Fortification level (mg /kg)	Paddy rice		Brown rice	
		Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Acephate	0.05	100.57	3.84	97.93	1.52
	0.2	87.21	7.26	93.38	4.06
Methamidophos	0.05	79.28	3.74	78.76	2.32
	0.2	89.63	4.76	86.13	3.80

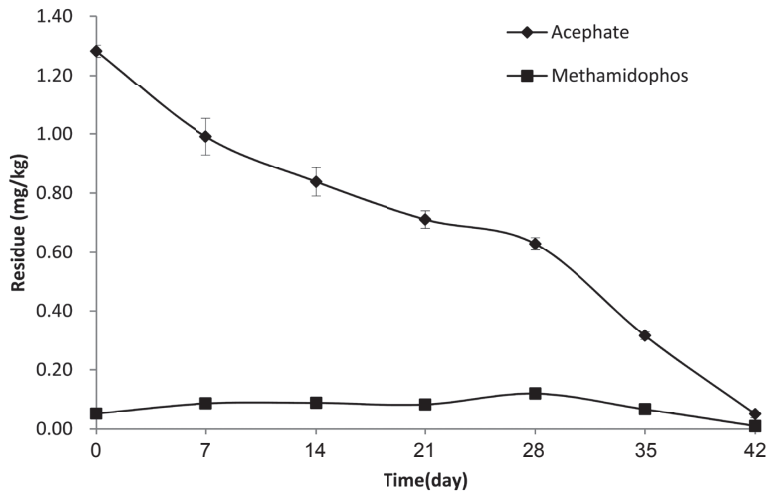
天殘留量為 1.28 mg/kg。施藥後 28 天，有 0.63 mg/kg 之殘留，施藥後第 42 天之殘留量已降至 0.05 mg/kg。毆殺松降解過程中會在作物體內代謝產生達馬松，因此，毆殺松噴施到作物上後，達馬松的檢測殘留量是由毆殺松代謝生成和達馬松本身消褪兩個過程共同作用的結果。試驗結果可以明顯看出，毆殺松在稻穀中的殘留量隨時間延長逐漸降低，而代謝物達馬松在稻穀中 0 天殘留量為 0.05 mg/kg，在施藥後第 28 天達馬松殘留量出現最高峰，殘留量為 0.12 mg/kg (圖一)。

毆殺松及代謝物達馬松為系統性藥劑⁽⁹⁾，毆殺松在糙米中 0 天殘留量為 0.02 mg/kg。在施藥後第 28 天，毆殺松殘留量出現最高峰，殘留量為 0.14 mg/kg。而後殘留量隨時間延長逐漸降低，在施藥後第 42 天，毆殺松殘留量為低於定量極限。代謝物達馬松在糙米中第 0 天殘留量為低於定量極限，在施藥後第 28 天達馬松殘留量為 0.14 mg/kg，42 天殘留量為低於定量極限 (圖二)。

討論

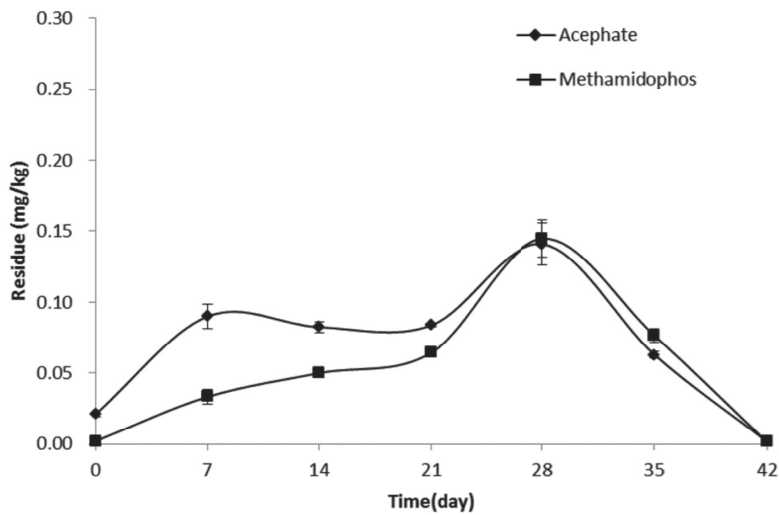
本研究依據毆殺松在田間推薦之施藥方法，經過安全採收期 10 天後，糙米中毆殺松殘留量低於米類上的容許量 (0.5 ppm)。然代謝物達馬松殘留量，施藥後 28 天，殘留量上升至 0.14 mg/kg (圖二)，超過達馬松的容許量 0.1 ppm。建議毆殺松安全採收期延長或提高達馬松安全容許量以符實際殘留情形。

使用 ¹⁴C 標定毆殺松施用於作物上，毆殺松半衰期大約 5 ~ 10 天。此外，約有 5 ~ 10% 的毆殺松代謝成達馬松⁽⁵⁾。根據 2012 年中國大陸農藥檢定所發表的文獻顯示，使用毆殺松於水田後 (收割前 37 天噴 2 次，每隔 7 天噴 1 次)，田間稻穀 (paddy rice) 估計有 9.8% 的毆殺松會降解成達馬松；水稻經不同處理過程 (田間濕穀、乾燥稻穀、去殼穀粒) 後，在糙米中所測得達馬松的含量為所測得毆殺松的 52 ~ 58.7%，顯示即使在糙米中毆殺松並不會 100% 完全轉變為達馬松⁽⁷⁾。聯合國糧食及農業組織 (Food and



圖一、稻穀中毆殺松及其代謝物達馬松的殘留消退曲線。

Fig. 1. Amounts of acephate and methamidophos residues that remained in paddy rice at different intervals following the application of acephate 75 SP. Note that the application rate was 0.9 kg of active ingredient (a.i.)/ha.



圖二、糙米中毆殺松及其代謝物達馬松的殘留消退曲線。

Fig. 2. Amounts of acephate and methamidophos residues that remained in brown rice at different intervals after the application of acephate 75 SP. Note that the application rate was 0.9 kg of active ingredient (a.i.)/ha.

Agriculture Organization of the United Nations, FAO) 評估中國大陸於 2009 年在 8 個省分進行的田間殘留消退試驗顯示，施用 1.01 kg ai/ha (30% EC) 或 1.13 kg ai/ha (75% SP)，於收割前 45 天停止施藥 (PHI 為 45 天) 下，去殼米粒中毆殺松的最高殘留量分別為 < 0.025、0.04、0.04、0.04、0.07、0.09、0.10、0.69 mg/kg，而達馬松的殘留分別為 0.02、< 0.025、< 0.025、< 0.05、< 0.05、0.05、0.05、0.38 mg/kg，顯示所測得達馬松的含量為所測得毆殺松的 50 ~ 55%，在糙米中毆殺松並不會 100% 完全轉變為達馬松⁽⁶⁾。根據上述文獻資料及本次實驗，當測得達馬松 > 0.02 ppm 時，亦同時可測得的毆殺松殘留。

謝辭

感謝農業藥物毒物試驗所楊福禧同仁協助田間試驗工作。

引用文獻

1. 行政院農業委員會。2017。農業統計年報 (105 年)。取自 <http://agrstat.coa.gov.tw/sdweb/public/book/Book.aspx>
2. 行政院農業委員會動植物防疫檢疫局。2017。農藥資訊服務網。取自 http://pesticide.baphiq.gov.tw/web/Insecticides_MenuItem1.aspx
3. 吳珉、胡秀卿、趙華、朱亞紅、徐浩、平立鳳、王新全、李振。2009。作物和土壤中乙醯甲胺磷及其代謝物甲胺磷消解研究。農藥學學報 11(1): 114-120。
4. 衛生福利部。2014。食品中殘留農藥檢驗方法——多重殘留分析方法(五)。部授食字第 1031900615 號公告修正。
5. Downing, E. 2000. Environmental fate of acephate. Available at <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/acephate.pdf>
6. Food and Agriculture Organization of the United Nations, and World Health Organization. 2009. Evaluation of data for acceptable daily intake and acute dietary intake for humans, maximum residue levels and supervised trials median residue values. Available at http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Report11/Acephate.pdf
7. Kong, Z., Dong, F., Xu, J., Liu, X., Li, J., Li, Y., Tian, Y., Guo, L., Shan, W., and Zheng, Y. 2012. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage. Food Control 23: 149-153.
8. Kumar, V., Upadhyay, N., Kumar, V., and Sharma, S. 2015. A review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and methamidophos in different samples. Arab. J. Chem. 8: 624-631.
9. Tomlin, C. D. S. [ed.] 2000. The pesticide manual: a word compendium, 12th ed.

- British Crop Production Council, Hampshire, UK. 1250 pp.
10. Wang, X., Li, Z., Zhang, H., Xu, J., Qi, P., Xu, H., Wang, Q., and Wang, X. 2013. Environmental behavior of the chiral organophosphorus insecticide acephate and its chiral metabolite methamidophos: enantioselective transformation and degradation in soils. *Environ. Sci. Technol.* 47: 9233-9240.

Dissipation of Acephate and Its Metabolite Methamidophos in Rice

Shang-Hsun Yang^{1*}, Hui-Ling Lu¹, Ching-Wenn Huang¹, Ming-Yung Tsai¹, Tsyr-Hong Shyu¹

Abstract

Yang, S. H., Lu, H. L., Huang, C. W., Tsai, M. Y., and Shyu, T. H. 2017. Dissipation of the insecticide of acephate and its metabolite methamidophos in rice. *Taiwan Pestic. Sci.* 3: 39-47.

In this study, a reversed decline trial design was used to evaluate the residues of insecticide acephate and its metabolite methamidophos in rice. For this, we sprayed acephate on seven rice paddy harvest blocks, except a block for blank reference, at 0, 7, 14, 21, 28, 35, and 42 days before harvest. Paddy rice and brown rice were both sampled for insecticide residue analysis. Acephate and methamidophos were extracted according to the “Method of Test for Pesticide Residues in Foods-Multiresidue Analysis -- (5),” announced by the Taiwan Food and Drug Administration. In paddy rice, our analytical results revealed that acephate residues declined from 1.28 to 0.63 mg/kg over the course of 28 days and to 0.05 mg/kg over the course of 42 days. Conversely, methamidophos residues on paddy rice increased from 0.05 to 0.12 mg/kg over 28 days and then declined to 0.01 mg/kg over 42 days. In brown rice, acephate residues increased from 0.02 to 0.14 mg/kg over 28 days, but decreased to below the limit of quantification over 42 days. Methamidophos residues on brown rice increased from below the limit of quantification to 0.14 mg/kg over 28 days, but again decreased to below the limit of quantification over 42 days. According to recent regulation, the maximum residue limits (MRL) of acephate and methamidophos are 0.5 mg/kg and 0.1 mg/kg, respectively, and the pre-harvest interval (PHI) is 10 days after the last application of acephate 75% SP on rice. According to the results of this study, we suggest that, for rice, the PHI of acephate should be adjusted to more than 10 days (e.g., 42 days), or the MRL of methamidophos should be increased to more than 0.15 mg/kg.

Key words: acephate, methamidophos, residue, rice.

Accepted: December 8, 2017.

* Corresponding author, Email: ssyang@tactri.gov.tw

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

