

農業環境中三唑類農藥之監測及安全評估

初建^{1*} 林浩潭¹ 陳素文¹ 許得美¹ 沈季蓉¹

摘要

初建、林浩潭、陳素文、許得美、沈季蓉。2017。農業環境中三唑類農藥之監測及安全評估。臺灣農藥科學 2: 25-40。

農藥施用於田間後，可能對環境與生態產生衝擊，長期使用下，勢必累積於環境中或進入地下水體中，對環境造成影響。本研究探討在不同作物耕作模式之環境中，三唑類農藥殘留情形，於臺灣地區芒果生產專業區、農作物雜作區及水稻生產專業區，採集 225 個地下水樣品及 265 件土壤樣品進行 20 種三唑類農藥多重殘留檢測。結果顯示三唑類農劑檢出種類在不同的耕作環境中並不相同，芒果生產專業區土壤中檢出率依序為三泰隆 (97%) > 四克利 (29%) > 巴克素 (24%)，地下水中檢出率依序為普克利 (70%) > 邁克尼 (59%) = 巴克素 (59%)。雜作區土壤檢出率依序為菲克利 (93%) > 普克利 (80%) > 待克利 (59%)，地下水中檢出率依序為待克利 (8%) > 普克利 (2%) = 三泰隆 (2%)。水稻區土壤檢出率依序為以菲克利 (36%) > 依普座 (9%) > 待克利 (7%)，地下水中檢出率依序為普克利 (3%) = 四克利 (3%) > 巴克素 (2%)。地下水殘留農藥進行飲用水安全估算，待克利及邁克尼各有 1 件超過安全基準。

關鍵詞：土壤、地下水、三唑類農藥、殘留

接受日期：2017 年 5 月 9 日

* 通訊作者。Email: chu@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

農藥施用於田間後，可能對環境與生態產生衝擊；移動性高、殘效性長，毒性大之農藥，長期使用下，勢必累積於環境中或進入地下水體中⁽⁵⁾，其對環境安全之衝擊性更大。因此必須監測此類農藥在環境中之殘留及評估其安全性，作為降低農藥使用對環境生態風險影響之參考。

三唑類殺菌劑於 1969 年發明，主要用於人類醫藥用途，而後至 1973 年才被使用於農業上之殺菌劑，其作用機制主要是抑制微生物中麥角固醇的合成，而達到殺菌效果，其對真菌類具有廣效性作用，且對染病植物具治療活性，開啟了三唑類藥劑在農業上之廣泛使用，並在植物保護占有重要角色。在 1990 年初期，三唑類農藥銷售金額甚至占穀物殺菌劑市場總金額 50% 以上⁽⁹⁾。

三唑類藥劑在環境中之特性為在水中及土壤中不易降解，屬長殘效性農藥，在環境上可能於施藥後累積於土壤或進入地下水體。三唑類藥劑中的環克座具溫血動物毒性，且被美國環境保護局 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 列為具致癌性，在環境安全上應考量食用作物殘留及農友施藥之安全。溴克座與三泰芬均具環境累積性及溫血動物毒性，且三泰芬被 USEPA 列為具可能致癌性 (probable human carcinogen)，在環境安全上均應考量本期作物殘留或施藥後累積於土壤而轉至後作物上之殘留量。待克利具環境累積

性、溫血動物毒性、魚毒及具可能致癌性，巴克素具環境累積性、移動性及溫血動物毒性，二種藥劑對環境之衝擊性較大⁽³⁾。

Ccancapa 及 Masiá 等人調查西班牙東部及南部三條河 (Ebro River, Turia River, and Guadalquivir River) 環境中 50 種農藥殘留狀況，結果顯示 2011 年於 Ebro 河水樣中檢出得克利，殘留量介於 ND ~ 15.38 ng/L，檢出率 33%，同年於 Guadalquivir 河底泥中檢出得克利殘留量介於 ND ~ 12.7 ng/g，檢出率 13%。在 2013 年 Turia 河水樣品中亦可檢出得克利，殘留量介於 ND ~ 21 ng/L 檢出率 44%，顯見三唑類農藥在西班牙東、南部河川中廣泛流布^(7, 8, 12)。另有一些研究指出在地下水中可檢出三泰隆，其原因可能是在低有機碳土壤原進入環境被吸附之菲克利與三泰芬有 90 ~ 100% 可被脫附出來，在土壤中移動，而進入地下水中，Singh 指出三唑類農藥在土壤中之移動性與農藥之土壤吸附力有關，在其所進行試驗，土壤吸附力平克座 > 菲克利 > 普克利 > 三泰芬，而移動性則為三泰芬最大，平克座最小⁽¹⁵⁾。Lucini 等人在義大利西北部甜菜田使用殺菌劑待克利進行四年防治試驗，其結果指出，於種植期間在數次使用後可在表土測得待克利 0.14 ~ 0.32 mg/kg，但在次年再次檢測農田土壤，則待克利低於偵測極限，故 Lucini 等人判斷待克利在此一耕作模式下並不會累積在土壤⁽¹¹⁾。

三唑類農藥在臺灣登記，大部分作為殺菌劑，分別用於稻米、果蔬及特用作物上 (如表一)⁽¹⁾，目前該類農藥已被農民廣泛

使用。依據林等所進行的三唑類農藥依普座土壤代謝試驗，用臺灣地區土壤在厭氣土代謝之半衰期為 120 d，好氣土則為 193 d，在灌溉水（不照光）中降解很慢，半衰期可長達 693 d⁽⁴⁾，初等以模擬生態系統探討三唑類農藥待克利在水田環境中消散情形，則指出待克利在臺灣地區水田土壤、水體消散半量期分別為 15 ~ 22 d、7 ~ 8 d⁽²⁾，所有研究皆指出三唑類農藥會在環境中流布，但國內並未有三唑類農藥環境殘留相關調查資料。本研究目的為探討在不同作物耕作模式之環境中，三唑類農藥在土壤中及環境水樣中殘留情形，瞭解其在臺灣地區環境之行為及降解情形，評估殘留於環境三唑類農藥，對生態及國民健康安全之影響。

材料與方法

一、環境樣品規劃與採集

於 2008 ~ 2010 年選定芒果生產專業區、農作物雜作區及水稻生產專業區三種不同耕作模式進行環境樣品採集，芒果生產專業區：分別於屏東（里港、鹽埔、內埔、高樹、萬巒、新埤、枋寮及枋山）、臺南（南化、楠西、左鎮及官田）及高雄（六龜）採集 66 個土壤樣品及 27 個農業灌溉水樣品。農作物雜作區：於彰化縣（大村、埔心、溪湖、田尾、埔鹽、二林、大城、田中、社頭、永靖及溪州）及雲林縣（莿桐、西螺、二崙、虎尾、土庫、古坑、斗南、元長、東勢、

臺西、褒忠、北港、水林及四湖）採集 95 個土壤樣品及 95 個地下水。水稻生產區：於桃園、苗栗、南投、臺中、彰化、雲林、嘉義、臺南、屏東、花蓮、臺東及宜蘭地區等，採集 104 件土壤樣品及 103 個地下水樣品，採樣地點詳如表二。

二、採樣方式及樣品前處理

於設立之監測點，採集土壤（0 ~ 30 cm）及農業灌溉水（地下水）樣品。農田土壤採樣方式如下：於規劃採樣地點以全球衛星定位系統（Global Positioning System, GPS）衛星定位儀測定採樣點經緯度，紀錄相關資料（包括地點、採樣日期、作物相、灌溉系統等資料），同時由採樣人員以手動式土鑽採樣器採集 0 ~ 15 cm 深度表土土壤及 15 ~ 30 cm 深度之底土土壤樣品。本實驗採用混樣（composites）方式採樣，同一採樣位置之採樣面積係以鄰近農田約 1 公頃當成一個採樣點，在 1 公頃農田中採樣人員以 Z 字方式前進，分表、底層採集十個位置土壤，混合成一個樣品。採集完成之樣品置於塑膠袋中，待運回實驗室後，將樣品置於乾淨塑膠盤中，首先剔除石礫、樹枝等雜物後，以自然風乾方式風乾，待風乾後，以木鎚打碎樣品，再以 2 mm 標準篩過篩，之後保存在室溫中樣品瓶等待分析。農業灌溉水樣品則於選定採樣地點，依農民用灌溉水源取 2 L 水樣，如有抽取地下水做為灌溉水源，則取 2 L 地下水，冷藏等待分析。

表一、殺菌劑待克利、菲克利與三泰隆之推薦用途

Table 1. Recommended uses of fungicides difenoconazole, hexaconazole, and triadimenol

Pesticide	Bacterial or fungal disease	Targeted crop	
difenoconazole	Plant rust	maize	
	Anthracnose	asteraceae, avocado, banana, chrysanthemum, crucifers, dragon fruit, legumes, litchi, mango, mugwort, nightshade family leafy vegetables, nightshade family root vegetables, papaya, passion fruit, peach, pear, persimmon, shallot family leafy vegetables, shallot family root vegetables, spinach, strawberry, sunflower, tea, water chestnut, watermelon, wax apple, yam	
	Powdery mildew	legumes, mango, western melon, yam bean	
	Angular leaf spot	kidney bean	
	Alternaria spot	garlic	
	Gummy stem blight	western melon	
	Sheath blight	rice	
	Scab	pear, plum	
	Sclerotinia rot	peach	
	Leaf freckle	banana	
	hexaconazole	Sheath blight	rice
		Basal stem rot	sweet potato
		Powdery mildew	cucumber, grape, legumes, mango, peach, pear, sesame, strawberry
Plant rust		daylily, leek, peach, peanut, shallow family leafy vegetables, water bamboo	
Crown rot		peanut	
Scab		pear	
Anthracnose		grape, mango, peach, pear	
Leaf curl		peach	
Sclerotinia rot	peach		
	triadimenol	Powdery mildew	carrot, cowpea, cowpea, grape, mango, pea, peach, watermelon
		Plant rust	peach, shallot
		Leaf blight	cercospora

表二、樣品採集數量及區域

Table 2. Number and regions of samples collected

County	Mango farming area		Mixed cropping area		Rice culture area	
	Soil	Irrigation water	Soil	Irrigation water	Soil	Irrigation water
Taoyuan	-	-	-	-	4	4
Miaoli	-	-	-	-	5	5
Taichung	-	-	-	-	6	6
Changhua	-	-	37	37	15	15
Nantou	-	-	-	-	1	1
Yunlin	-	-	58	58	7	7
Chiayi	-	-	-	-	9	9
Tainan	34	12	-	-	16	16
Kaohsiung	1	1	-	-	8	8
Pingtung	31	14	-	-	15	15
Yilan	-	-	-	-	8	7
Hualien	-	-	-	-	4	4
Taitung	-	-	-	-	6	6
Total	66	27	95	95	104	103

三、環境樣品三唑類農藥多重殘留檢測

三唑類農藥標準劑比多農 (bitertanol, 99.30%, Sigma-Aldrich fluka)、溴克座 (bromuconazole, 99.30%, Sigma-Aldrich fluka)、環克座 (cyproconazole, 98.50%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、待克利 (difenoconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、達克利 (diniconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、依普座 (epoxiconazole, 99.00%, Sigma-Aldrich fluka)、芬克座 (fenbuconazole, 99.60%, Sigma-Aldrich fluka)、護矽得 (flusilazole, 98.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、護汰芬 (flutriafol, 97.30%, Sigma-Aldrich fluka)、菲克利 (hexaconazole, 99.50%, Chem Service)、

易胺座 (imibenconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、邁克尼 (myclobutanil, 98.00%, Chem Service)、巴克素 (paclobutrazol, 98.50%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、平克座 (penconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、普克利 (propiconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、得克利 (tebuconazole, 98.50%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、四克利 (tetraconazole, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、三泰隆 (triadimenol, 98.50%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、三泰芬 (triadimefon, 99.00%, Dr. Ehrenstorfer Gmbh)、及單克素 (uniconazole, 99.50%, Chem Service)，各藥劑分別以丙酮與正己烷混合液 (1:1, v/v) 配成適當濃度之儲存液，置於冷藏室中 (4°C) 備用。

水樣品中三唑類農藥檢測方法：取 Su-

pelelean ENVI-Carb 固相萃尿管 (0.5 g, 6 mL, SUPELCO U.S.A.) 裝置於固相萃尿管裝置 (Solid Phase Extractor, J&W SCIENTIFIC), 以真空抽氣幫浦 (BUCHI, V-800) 抽氣。依序加入二氯甲烷 10 mL、甲醇 10 mL、純水 5 mL、20 mL 及維生素 C 溶液 (濃度 1g/100 mL, pH 2.0) 進行潤濕活化後。取 1000 mL 水樣, 通入固相萃尿管中, 流速控制為 10 mL/min, 不收集流出液, 抽完後再用 3 mL 純水潤濕固相萃尿管, 再繼續抽乾 20 min 去除管內的水分。再依序以乙酸乙酯 10 mL, 乙酸乙酯 / 二氯甲烷 (1:1, v/v) 10 mL 及二氯甲烷 10mL 沖提, 收集沖提液, 加入 10 克無水硫酸鈉, 以濾紙過濾, 收集於 100 mL 圓底燒瓶中。以減壓濃縮至乾, 再以丙酮 / 正己烷 (1:1, v/v) 定量至 1 mL, 經 0.45 μm 濾紙過濾後, 以氣相層析質譜儀附三段四極桿質量偵檢器 (Gas Chromatography /

Triple Quadrpole Mass Spectrometry, Waters Quanttro micro GC/MS/MS system) 檢測農藥殘留, 三唑類農藥檢測之儀器條件示於表三, 三唑類農藥儀器檢測之滯留時間及質譜判定條件示於表四。

土壤樣品中三唑類農藥檢測方法: 稱取 10 g 土壤, 與 0.5 g Celite 混合後置入圓筒濾紙 (38 mm x 80 mm) 中, 加入 3 mL 純水, 以快速蘇式萃取裝置 (Soxtec Extraction System Model 2050 Foss/Sweden) 萃取土中農藥。萃取液為 60 mL 丙酮與正己烷混合液 (1:1, v/v), 先加熱沸騰 (100°C) 40 min, 再回流萃取 (100°C) 30 min, 萃取液濃縮至乾後以 1 mL 丙酮與正己烷混合液 (1:1, v/v) 定量, 再經 0.2 μm 過濾後, 濾液以氣相層析質譜儀附三段四極桿質量偵檢器 (Gas Chromatography/Triple Quadrpole Mass Spectrometry, Waters Quanttro micro GC/MS/MS

表三、三唑類農藥檢測之儀器條件

Table 3. Description of instruments used to detect triazole pesticides

Instrument	Description
GC	Agilent Technologies 6890N GC System
Detector	Waters Micromass Quattro micro GC
Column	HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)
Injector Temperature	250°C
Injection Volume	1 μL
Oven temperature program	Held at an initial temperature of 90°C for 2 min; increased temperature by 7°C per min until 300°C was reached and then held for 4 min.
Interface Temperature	250°C
Ion source Temperature	180°C
Carrier gas	Helium
Collision gas	Argon (2.0 m Torr)

表四、三唑類農藥儀器檢測之滯留時間及質譜判定條件

Table 4. Parameters of instrument used to determine retention time (RT) and mass spectrometry characteristics of triazole pesticides

Pesticide	RT (min)	MRM1	CE 1 (eV)	MRM2	CE 2 (eV)
difenoconazole	19.95	127 > 109	10	127 > 95	15
diniconazole	19.98	125 > 79	6	229 > 87	7
triadimefon	20.73	208 > 181	5	208 > 111	10
tetraconazole	21.10 ~ 21.35	336 > 218	12	336 > 204	20
penconazole	21.62	248 > 192	20	248 > 157	20
triadimenol	21.94	168 > 70	5	128 > 65	18
paclobutrazol	22.15	236 > 125	8	236 > 167	8
fenbuconazole	22.34	303 > 288	10	303 > 154	15
flutriafol	22.44	173 > 145	15	281 > 173	10
hexaconazole	22.55	214 > 159	16	214 > 187	12
uniconazole-P	23.06	234 > 165	5	234 > 137	12
myclobutanil	23.43	179 > 125	14	179 > 152	6
epoxiconazole	24.35 ~ 24.53	345 > 281	10	263 > 193	12
flusilazole	24.96	209 > 181	10	181 > 161	20
tebuconazole	25.32	250 > 125	15	250 > 153	10
bitertanol	25.74 ~ 26.33	170 > 141	10	141 > 115	14
imibenconazole	28.30	125 > 89	10	-	-
propiconazole	29.12	173 > 145	12	259 > 69	15
bromuconazole	31.50	173 > 145	20	295 > 173	10
cyproconazole	33.32	163 > 127	5	181 > 152	20

system) 檢測農藥殘留，儀器條件同水中三唑類農藥檢測方法。

四、灌溉水中農藥殘留量估算飲用水安全之方法

基於最高風險考量，本研究以飲用水估算方式，估算假設飲用農業灌溉水其殘留農藥對人體健康之風險。依世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 推薦

方法，飲用水安全基準以假設每人體重為 60 公斤，每人每天喝水 2 公升，而水中農藥量占每日可接受攝食量 (Acceptable daily intake, ADI) 之 10% (即經由飲水攝入百分比為 10%) 等估算原則推算⁽¹⁰⁾。計算方式為：每人每日最高取食量 (Maximum permissible intake, MPI) = ADI (mg/kg) × 60 kg，其中三唑類農藥之 ADI 參考 JMPR 數值⁽¹⁹⁾，估算飲用水安全基準 (μg/L) = MPI (mg/person/

day) × 10% / 2 L。農業灌溉水中三唑類農藥殘留估算飲用安全基準示於表五。

結果

一、芒果生產專業區環境樣品三唑類農藥殘留情形

土壤樣品及水中三唑類農藥回收率試驗結果詳如表六。三唑類農藥在芒果生產專業區農業灌溉水中之檢出率及檢出範圍示於表七，20 種農藥中可檢出 15 種藥劑，另 5 種藥劑如達克利、護矜得、護汰芬、四克利及單克素等在農業灌溉水中皆為檢測不到。農業灌溉水如利用地下水，其之來源注入範圍可能包含其他農作區，因此水中殘留農藥種類之來源較多，可能涵蓋其

他作物所使用之藥劑。水中被檢出藥劑中以邁克尼 75.3 μg/L 為最高，其次為三泰隆 (74.0 μg/L)、菲克利 (73.6 μg/L)、待克利 (55.2 μg/L)。藥劑被檢出率由高而低依序為：普克利 (70%) > 邁克尼 = 巴克素 (59%) > 溴克座 = 待克利 (37%) > 得克利 = 三泰隆 (30%) > 芬克座 (19%) > 依普座 = 比多農 (11%) > 環克座 = 三泰芬 (7.4%) > 菲克利 = 易胺座 = 平克座 (3.7%)。

66 件芒果生產專業區土壤樣品中被檢出藥劑中以三泰隆、四克利及巴克素之檢出率最高，分別為 97、29 及 24%；檢出濃度則以巴克素 46.3 mg/kg 最高、其次為三泰隆 15.3 mg/kg，土壤中檢測不到護矜得及三泰芬，其餘 16 種藥劑殘留量都低於 1 mg/kg。由表七及表八顯示，三唑類農藥在芒果生

表五、灌溉水中三唑類農藥之飲用安全性評估

Table 5. Risk assessment of triazole pesticide in irrigation water for drinking

Pesticide	MPI ¹⁾ (mg/person/day)	Quantity of pesticide estimated to be safe in drinking water (μg/L) ²⁾
bitertanol	0.6	30
bromuconazole	1.2	60
difenoconazole	0.6	30
epoxiconazole	0.48	24
fenbuconazole	1.8	90
myclobutanil	1.5	75
paclobutrazol	1.32	66
propiconazole	4.2	210
tebuconazole	1.8	90
triadimenol	1.8	90

¹⁾ MPI (mg/person/day) = ADI (mg/kg b. w./day) × 60 kg (average adult weight).

²⁾ Quantity of pesticide estimated to be safe in drinking water (μg/L) = MPI (mg/person/day) × 10% / 2 L/day (amount of drinking water/person/day).

表六、三唑類農藥在土壤樣品及灌溉水樣品中之回收率 (%)

Table 6. Recovery values (%) of triazole pesticides added in soil or irrigation water

Pesticide	Recovery (%) ¹⁾	
	Irrigation water	Soil
bitertanol	90 ± 4	94 ± 10
bromuconazole	90 ± 2	97 ± 10
cyproconazole	89 ± 8	96 ± 6
difenoconazole	85 ± 5	91 ± 2
diniconazole	90 ± 3	95 ± 7
epoxiconazole	99 ± 3	98 ± 1
fenbuconazole	87 ± 3	96 ± 9
flusilazole	87 ± 7	84 ± 7
flutriafol	89 ± 2	92 ± 2
hexaconazole	92 ± 7	90 ± 5
imibenconazole	88 ± 1	89 ± 8
myclobutanil	87 ± 4	90 ± 2
paclobutrazol	90 ± 4	91 ± 10
penconazole	95 ± 6	93 ± 3
propiconazole	98 ± 4	98 ± 8
tebuconazole	92 ± 3	97 ± 10
tetraconazole	100 ± 3	83 ± 3
triadimenol	95 ± 4	95 ± 3
triadimefon	93 ± 4	91 ± 4
uniconazole	87 ± 8	98 ± 9

¹⁾ Mean ± SD.

產專業區農業灌溉水及土壤之檢出率可發現在二者皆屬高檢出率之藥劑為三泰隆、巴克素、得克利、普克利及邁克尼。

二、農作物雜作區環境樣品三唑類農藥殘留情形

農作物雜作區 95 個地下水樣品中三唑類農藥之檢測結果示於表七，20 種三唑類

農藥中僅三泰隆、普克利及待克利被檢出，檢出率分別為 2、2 及 8%，詳如表七。農作物雜作區三泰隆檢出點來自雲林縣褒忠鄉及元長鄉之雜作區（玉米、花生、水稻及蔬菜），濃度分別為 0.09 及 0.11 µg/L。檢出普克利之地下水樣皆採自彰化縣大村葡萄專業區，濃度分別為 0.06 及 0.13 µg/L。檢出待克利之水樣採自荊桐、二崙、臺西、元

表七、三唑類農藥在不同耕作系統之地下水 (灌溉水) 檢出率及檢出範圍

Table 7. Detection rates of Triazole pesticide residues in the irrigation water of various cropping systems

Pesticide ¹⁾	Mango farming area (<i>N</i> = 27) ²⁾		Mixed cropping area (<i>N</i> = 95)		Rice culture area (<i>N</i> = 103)	
	Detection rate (%)	Range (µg/L)	Detection rate (%)	Range (µg/L)	Detection rate (%)	Range (µg/L)
propiconazole	70	ND ~ 21.1	2	ND ~ 0.13	3	ND ~ 0.18
myclobutanil	59	ND ~ 75.3	0	ND	0	ND
paclobutrazol	59	ND ~ 52.3	0	ND	2	ND ~ 0.06
bromuconazole	37	ND ~ 20.9	0	ND	0	ND
difenoconazole	37	ND ~ 55.2	8	ND ~ 0.11	1	ND ~ 0.16
tebuconazole	30	ND ~ 3.67	0	ND	3	ND ~ 0.10
triadimenol	30	ND ~ 74.0	2	ND ~ 0.11	0	ND
fenbuconazole	19	ND ~ 10.6	0	ND	0	ND
bitertanol	11	ND ~ 12.1	0	ND	0	ND
epoxiconazole	11	ND ~ 8.68	0	ND	0	ND

¹⁾ The detection rate > 10% of pesticide in irrigation water of cropping systems.

²⁾ Values listed in parentheses denote sample size.

表八、三唑類農藥在不同耕作系統之土壤檢出率及檢出範圍

Table 8. Detection rate of triazole pesticide residues in the soil of cropping systems

Pesticide ¹⁾	Mango farming area (<i>N</i> = 66) ²⁾		Mixed cropping area (<i>N</i> = 95)		Rice culture area (<i>N</i> = 104)	
	Detection rate (%)	Range (mg/kg)	Detection rate (%)	Range (mg/kg)	Detection rate (%)	Range (mg/kg)
triadimenol	97	ND ~ 15.3	35	ND ~ 0.11	0	ND
tetraconazole	29	ND ~ 0.07	15	ND ~ 0.07	4	ND ~ 0.01
paclobutrazol	24	ND ~ 46.3	45	ND ~ 0.11	0	ND
tebuconazole	20	ND ~ 0.42	35	ND ~ 0.09	1	ND ~ 0.01
propiconazole	12	ND ~ 0.80	80	ND ~ 0.06	3	ND ~ 1.04
myclobutanil	12	ND ~ 0.19	37	ND ~ 0.08	2	ND ~ 0.01
hexaconazole	9	ND ~ 0.19	93	ND ~ 0.74	36	ND ~ 0.10
difenoconazole	8	ND ~ 0.78	59	ND ~ 0.55	7	ND ~ 0.21
bitertanol	8	ND ~ 0.02	42	ND ~ 0.005	0	ND
epoxiconazole	6	ND ~ 0.08	43	ND ~ 0.16	9	ND ~ 0.02
flusilazole	0	ND	31	ND ~ 0.01	2	ND ~ 0.02

¹⁾ The detection rate > 20% of pesticide in soil of cropping systems.

²⁾ Values listed in parentheses denote sample size.

長、北港及東勢，皆屬雜作區，範圍由 0.05 至 0.11 $\mu\text{g/L}$ 。

調查 95 個農作物雜作區土壤，20 種三唑類農藥中僅芬克座未被檢出，土壤樣品中至少可被檢出 2 種藥劑，藥劑在土壤中檢出率由高而低依序為：菲克利 (93%) > 普克利 (80%) > 待克利 (59%) > 巴克素 (45%) > 依普座 (43%) > 比多農 (42%) > 邁克尼 (37%) > 三泰隆 (35%) = 得克利 (35%) > 護矜得 (31%) > 平克座 (19%) > 四克利 (15%) > 護汰芬 (14%) > 溴克座 (12%) > 易胺座 (9%) > 環克座 (7%) > 單克素 (6%) > 三泰芬 (4%) > 達克利 (2%)。檢出濃度則以菲克利及待克利最高，分別為 0.74 及 0.55 mg/kg ，所有藥劑殘留量都低於 1 mg/kg ，詳如表八。

三、水稻生產專業區環境樣品三唑類農藥殘留情形

水稻生產專業區 103 個地下水樣品中，檢測 20 種三唑類農藥，結果顯示共有 6 個樣品檢出農藥殘留，分布地區分別來自三處臺南樣品，二處雲林樣品及一處嘉義樣品。檢出藥劑種類、檢出率依序為環克座 (3%) = 得克利 (3%) = 普克利 (3%) > 巴克素 (2%) > 待克利 (1%)。地下水中被檢出藥劑中以普克利 0.18 $\mu\text{g/L}$ 為最高、其次為待克利 0.16 $\mu\text{g/L}$ 及得克利 0.10 $\mu\text{g/L}$ 。

104 個水稻生產專業區土壤樣品中，皆可檢出 1 ~ 5 種三唑類農藥，在土壤中檢出率由高而低依序為：菲克利 (36%) > 依普座 (9%) > 待克利 (7%) > 四克利 (4%) > 普克利

(3%) > 護矜得 (2%) = 邁克尼 (2%) > 易胺座 (1%) = 得克利 (1%)。比多農、溴克座、環克座、達克利、芬克座、護汰芬、巴克素、平克座、三泰隆、三泰芬與單克素等藥劑殘留量皆低於定量極限，而未檢出。檢出濃度則以普克利、待克利及菲克利最高，分別為 1.04、0.21 及 0.10 mg/kg ，其餘檢出藥劑殘留量都低於 0.1 mg/kg ，詳如表八。

討論

一、不同農業耕作區土壤三唑類農藥殘留情形比較

因農民用藥習慣不同，三唑類藥劑在不同的耕作環境中檢出藥劑種類並不相同。三唑類農藥之防治對象，被推薦用於芒果者有：溴克座、環克座、待克利、菲克利、邁克尼、平克座、普克利、得克利、四克利、三泰隆、三泰芬及巴克素等，除巴克素作為生長調節劑外，其餘皆為殺菌劑。在芒果生產專業區土壤中以三泰隆 (97%)、四克利 (29%)、巴克素 (24%) 及得克利 (20%) 檢出率最高。同時三唑類農藥廣泛登記用作殺菌劑防治雜糧、水果、蔬菜類白粉病、銹病、黑星病等，因此農作物雜作區土壤相較芒果生產專業區及水稻生產專業區土壤，三唑類農藥檢出種類最多檢出率最高，該區域檢出率大於 20% 藥劑種類為菲克利 (93%)、普克利 (80%)、待克利 (59%)、巴克素 (45%)、依普座 (43%)、比多農 (42%)、邁克尼 (37%)、三泰隆 (35%)、得克利 (35%)、

護矽得 (31%)。水稻生產專業區土壤則只有菲克利檢出率 36%，其他藥劑檢出率皆小於 10%。

三泰隆在土壤半衰期為 137 ~ 250 d，在環境中消散半量期為 65 d，具環境持續性，在水中不水解，水中光分解半衰期 9 d，在土壤中具移動性，在土壤中可能發生淋洗至地下水⁽¹⁷⁾。在芒果生產專業區土壤中檢出率高達 97%，灌溉水中檢出率 30%，在農作物雜作區土壤中檢出率為 35%，地下水中檢出率 2%，水稻生產專業區土壤及地下水皆未檢出。三泰隆主要登記用於芒果白粉病防治，在芒果生產專業區被廣泛使用而殘留於土壤中，另一方面三泰隆也登記用於蔬菜、瓜、果、豆菜類白粉病，部分農作物雜作區土壤中亦可檢出該藥劑。而目前水稻並未登記使用三泰隆，因此在水稻生產專業區土壤並未檢出該藥劑。Pose-Juan 等人於 2012 年，調查西班牙北部的代表性葡萄酒產區拉里奧哈 (La Rioja) 土壤中農藥的時間與空間分布情形，於 2012 年不同時期採集該區 17 處葡萄園土壤分析農藥殘留，結果顯示 3 處土壤檢出三泰隆，其中 10 月份在 1 處土壤檢出三泰隆濃度為 26.1 µg/kg 是殺菌劑中檢出濃度最高者，在西班牙葡萄酒產區的少數土壤中，可檢出三泰隆，檢出率約 4.41%，最高濃度 0.026 ppm⁽¹³⁾。國內則以芒果生產專業區土壤中殘留量較高，檢測到濃度最高者為 15.3 mg/kg，在農作物雜作區土壤中檢出三泰隆，最高濃度 0.11 mg/kg 亦高於西班牙北部葡萄酒產區土壤殘留三泰隆含量。

菲克利在田間消散半衰期為 7 d，非屬長效性農藥，但在農作物雜作區與水稻生產專業區土壤中皆為檢出率最高的三唑類農藥，在此二者耕作系統檢出率分別為 93% 及 36%，在芒果生產專業區土壤檢出率則為 9%。該藥劑之單劑和混劑已登記使用範圍包括水稻、梨、桃、落花生、茭白筍、胡瓜、葡萄、印度棗、胡麻、檬果、韭菜等水、旱田作物，包括防治水稻紋枯病、甘藷基腐病、豆科乾豆類白粉病、落花生銹病、落花生冠腐病、蔥科小葉菜類銹病、韭菜銹病、葡萄黑痘病、葡萄白粉病、胡麻白粉病、檬果白粉病等，該藥劑應為農友廣泛使用，故可在田間土壤廣泛檢出，並因其非屬長效性農藥，國外環境相關調查資料少見。此次調查在三種耕作模式以農作物雜作區土壤中檢出菲克利殘留濃度最高 (0.74 mg/kg)，同時菲克利也是農作物雜作區土壤檢出率最高、檢出濃度最高之三唑類農藥。

二、不同農業耕作區灌溉水三唑類農藥殘留情形比較

各耕作區域農業灌溉水、地下水以芒果生產專業區環境水樣三唑類農藥檢出率最高，其中普克利、邁克尼及巴克素，檢出率分別為 70、59 及 59%。農作物雜作區及水稻生產專業區地下水相較芒果區農業灌溉水則三唑類農藥檢出率較低。農作物雜作區共檢出 3 種三唑類藥劑，檢出率分別為待克利 8%、普克利 2% 及三泰隆 2%；

水稻生產專業區地下水則檢出普克利、得克利、巴克素及待克利 4 種藥劑，檢出率皆 $\leq 3\%$ (詳如表七)。農業灌溉水中檢出率 $> 10\%$ 之藥劑濃度以芒果生產專業區灌溉水中邁克尼 $75.3 \mu\text{g/L}$ 為最高，其次為三泰隆 $74.0 \mu\text{g/L}$ 及待克利 $55.2 \mu\text{g/L}$ 。農作物雜作區及水稻生產專業區地下水殘留三唑類藥劑濃度皆 $< 0.2 \mu\text{g/L}$ 。

農藥如具移動性及持久性者不易在環境中降解，易經由滲濾作用而進入地下水體，由三唑類農藥之環境安全資料可知 20 種藥劑中巴克素、護汰芬、待克利及平克座皆具持久性，而巴克素、三泰隆具移動性，上述藥劑皆可能殘留於地下水中，再者地下水位之深淺及土壤特性皆會影響農藥在土壤中之動態，間接影響農藥在地下水之殘留。屏東縣芒果專業區及臺南市芒果專業區二者之栽培環境不同，前者大部分位於溪流之沖積平原，地下水位淺 (約 $1 \sim 10 \text{ m}$)，土壤屬粘板岩或砂頁岩沖積土，有部分屬石礫地，屬粗質地土壤，利於農藥之進入地下水。而臺南市芒果專業區大部分位於山坡地，土壤母質為泥岩或砂岩，土壤質地較細且地下水位極深 ($> 30 \text{ m}$)，農藥較不容易進入地下水中。依試驗結果顯示，芒果生產專業區調查資料，屏東縣農業灌溉水、地下水樣品中殘留農藥種類高於臺南市，且許多不具持久性及移動性藥劑亦被檢出，其原因為屏東縣地下水位較淺土壤質地較粗所致。農作物雜作區地下水中三唑類農藥以待克利檢出率最高，由表一可看出待克利被登記之防治項目最廣，

因而用量亦最大，故其在地下水中之檢出率最高。

待克利田間消散半量期 85 d ，具環境累積性，在環境中具輕微移動性，水中不易水解具持續性⁽¹⁸⁾。Zheng 等人於 2009 年調查中國南方九龍江的水體及底泥中農藥殘留分布，於三個不同季節 5、7 (雨季)、12 (旱季) 月，採集該區 35 個採樣點共 127 個樣品 (86 個水樣、41 個底泥樣品)，結果河水中的待克利檢出量為 $125 \mu\text{g/L}$ ⁽²⁰⁾。但 Robles-Molina 等人調查西班牙東南方的 Guadalquivir River 河水並未檢出待克利⁽¹⁴⁾。待克利在本次調查臺灣環境水體中以芒果生產專業區灌溉水中待克利 $55.2 \mu\text{g/L}$ 檢出濃度最高。

三、水中農藥殘留安全性評估

同一地區長期施用同一農藥，則可能累積農藥於環境中，如農藥具移動性可能進入地下水中，地下水體屬封閉系統，恆溫且缺乏光照及微生物等可使農藥降解之因子，農藥一旦進入地下水中則不易降解，地下水含殘留農藥如被抽用作為飲用水源時，人體健康可能經由飲水而間接受到影響。為維護飲用水水源安全，保護人體健康，世界衛生組織及美國、加拿大、澳洲、日本及歐盟等皆訂立管制標準 (guideline value) 或健康基準值 (health value)、最高可接受值 (maximum acceptable value) 作為管制之依據^(6, 10, 16)，本研究以上述飲用水殘留農藥對健康風險估算模式，估算農業灌溉水殘留農藥之安全性。依據上述飲用水安

全估算模式估算飲用水安全基準值判斷，所有灌溉水中所含農藥僅在芒果生產專業區之農業灌溉水中，1 件灌溉水中待克利含量 55.2 $\mu\text{g/L}$ 及 1 件灌溉水中邁克尼含量 75.3 $\mu\text{g/L}$ 超過安全基準，其餘灌溉水中所含農藥皆無健康風險之虞。

謝辭

本研究由行政院農業委員會 97 年農科 -10.1.2- 藥 -P1、98 年農科 -7.2.2- 藥 -P3、99 年農科 -7.2.2- 藥 -P1 計畫經費補助，特此致謝。

引用文獻

1. 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所。2016。植物保護手冊。取自 <http://www.tactri.gov.tw/wSite/ct?xItem=3691&ctNode=333&mp=11>
2. 初建、林浩潭、翁愷慎、李國欽。2003。以模擬生態系統探討殺菌劑待克利在水田環境中消退與分佈。植保會刊 45：225-235。
3. 林浩潭。1999。長效性農藥於本地生態系統分佈與累積之評估。行政院農業委員會八十八年試驗研究計畫報告（計畫編號：88 科技 -1.3- 糧 -01）。
4. 林浩潭、翁愷慎、李國欽。1998。依普座在環境中之降解。植保會刊 40：81-88。
5. Arnold, D. J. S. 1995. Movement of pesticides to non-target areas. pp.116-126. In: N. N. Ragsdale, P. C. Kearney, and J. R. Plimmer [eds.], Eighth international congress of pesticide chemistry: options 2000. American Chemical Society, Washington, DC.
6. Bro- Rasmussen, F., Calow, P., Canton, J. H., Chambers, P. L., Fernandes, A. S., Hoffmann, L., Jouany J. -M., Klein, W., Persoone, G., Scoullou, M., Tarazona, J. V., and Vighi, M. 1994. EEC water quality objectives for chemicals dangerous to aquatic environments (List 1). Rev. Environ. Contam. T. 137: 83-110.
7. Ccancapa, A., Masiá, A., Andreu, V., and Picó Y. 2016. Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar Rivers (Spain). Sci Total Environ. 540: 200-210.
8. Ccancapa, A., Masiá, A., Navarro-Ortega, A., Picó, Y., and Barceló D. 2016. Pesticides in the Ebro River basin: occurrence and risk assessment. Environ. Pollut. 211: 414-424.
9. Copping, L. G. 1994. Triazole fungicides product profiles (DS 91). PJB Publications, Richmond, Surrey, UK. 217 pp.
10. Hamilton, D. J., Ambrus, Á., Dieterle, R. M., Felsot, A. S., Harris, C. A., Holland, P. T., Katayama, A., Kurihara, N., Linders, J., Unsworth, J., and Wong, S. S. 2003. Regulatory limits for pesticide residues in

- water. *Pure Appl. Chem.* 75: 1123-1155.
11. Lucini, L., Magistrati, P., and Molinari, G. P. 2009. Residues of a triazole fungicide in soil after 4 years of application to sugar beet. *Water Air Soil Poll.* 202: 13-18.
 12. Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C., and Picó Y. 2013. Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *J. Hazard. Mater.* 263: 95-104.
 13. Pose-Juan, E., Sánchez-Martín, M. J., Andrades, M. S., Rodríguez-Cruz, M. S., and Herrero-Hernández, E. 2015. Pesticide residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. *Sci. Total Environ.* 514: 351-358.
 14. Robles-Molina, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., and Molina-Díaz, A. 2014. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. *Sci. Total Environ.* 479-480: 247-257.
 15. Singh, N. 2005. Mobility of four triazole fungicides in two Indian soils. *Pest Manag. Sci.* 61: 191-196.
 16. United States Environmental Protection Agency. 1988. Pesticide Assessment Guidelines, Subdivision N, Chemistry: environmental fate. National Technical Information Service. U. S. Department of Commerce. Springfield. VA
 17. University of Hertfordshire, Pesticide Properties DataBase. 2016. General information for triadimenol. Available at <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/649.htm>
 18. University of Hertfordshire, Pesticide Properties DataBase. 2016. General information for difenoconazole. Available at <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/230.htm>
 19. World Health Organization and Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2004. Pesticide residues in food-2004: Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues Rome, Italy, 20-29 September 2004. Available at http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Reports_1991-2006/report2004jmpr.pdf
 20. Zheng, S., Chen, B., Qiu, X., Chen, M., Ma, Z., Yu, X. 2016. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China. *Chemosphere.* 144: 1117-1192.

Survey and Safety Evaluation of Triazole Pesticide in Agricultural Environments

Chien Chu^{1*}, Hao-Tan Lin¹, Su-Wen Chen¹, De-Mei Hsu¹, Chi-Jung Shen¹

Abstract

Chu, C., Lin, H. T., Chen, S. W., Hsu, D. M., and Shen, C. J. Survey and safety evaluation of triazole pesticide in the agricultural environment. *Taiwan Pestic. Sci.* 2: 25-40.

The application of pesticides can have both direct and indirect impacts on the environment. Over the long-term, pesticides can accumulate in ecosystems and irrigation water. We collected a total of 225 irrigation water samples and 265 soil samples from agricultural areas in Taiwan and analyzed them for 20 triazole pesticide residues. Our results showed that triazoles were present in cropping systems that are dependent on soil. The triazole detection rate in soil from mango farming areas were as follows: triadimenol (97%) > tetraconazole (29%) > paclobutrazol (24%). The triazole detection rates in irrigation water from mango farming areas were calculated to be: propiconazole (70%) > myclobutanil (59%) = paclobutrazol (59%). The triazole detection rates in soil from mixed cropping areas from were: hexaconazole (93%) > propiconazole (80%) > difenoconazole (59%), in irrigation water were difenoconazole (8%) > propiconazole (2%) = triadimenol (2%). The triazole detection rates in soil from rice culture areas were: hexaconazole (36%) > epoxiconazole (9%) > difenoconazole (7%). Finally, the triazole detection rates in irrigation water from rice culture areas were: propiconazole (3%) = tebuconazole (3%) > paclobutrazol (2%). We also performed a safety evaluation to quantify pesticide residues in drinking water and found that the concentration of difenoconazole and myclobutanil were above values considered to be safe. This study establishment the background of triazole pesticides in Taiwan environment.

Key words: soil, groundwater, triazole pesticide, residue.

Accepted: May 9, 2017.

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

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