

以模擬生態系統探討殺菌劑亞賜圃在水田環境中之命運及其消散趨勢

初 建* 林浩潭 翁愷慎

台中縣霧峰鄉 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所

(接受日期：2004 年 8 月 17 日)

摘 要

初 建*、林浩潭、翁愷慎 2004 以模擬生態系統探討殺菌劑亞賜圃在水田環境中之命運及其消散趨勢 植保會刊 46 : 281 - 293

亞賜圃為系統性含硫雜環化合物殺菌劑，國內登記於防治水稻稻熱病。本試驗應用“半開放式模擬生態系統”，研究亞賜圃施用於台灣地區水田環境下的分佈，及在田水、土壤及稻株中之降解情形。二期稻作種植後於抽穗期施用亞賜圃 40 %乳劑 1 L/ha 與 3 L/ha，施藥後定期採集土壤、水體及植株樣品分析亞賜圃殘留量。結果顯示亞賜圃在水稻田土壤、水體與植體中會發生降解，以化學動力學的一階反應方程式估算，在水田土壤、水體及植株之消散半量期 (DT₅₀) 分別為 11-30 天、12-14 天及 5-6 天。亞賜圃施用後在環境中主要分佈於水域，植株上濃度明顯高於環境濃度，依推薦使用量施用亞賜圃，施藥 42 天後收穫之稻穀經碾製成白米後，白米中亚賜圃殘留量為 0.13 mg/kg。

(關鍵詞：亞賜圃、消散性試驗、半開放式模擬生態系統、水稻、水田)

緒 言

臺灣的水田面積約有 43 萬公頃，佔總耕地面積 51.4 %⁽⁷⁾，大部份農民仍依傳統管理方式使用農藥及化學肥料種植稻米。如農民用藥不慎，則這些水田將可能成為非點源 (Non-point sources) 環境污染源⁽¹⁸⁾，殘留之農藥並可能對環境中非目標物

種 (Non-target species) 造成影響。進入環境中之農藥可因光分解、土壤之生物與化學分解、水解、作物代謝等作用而降解^(12, 17, 19)；但分解較慢或移動性高之農藥，長期使用下，可能經由逕流 (Runoff) 進入河川或藉由滲濾作用進入地下水中，污染環境或累積於土壤中而影響下期作之生長品質，對環境產生衝擊^(14, 21)。

* 通訊作者。E-mail: chu@tactri.gov.tw

國內農藥登記用之農藥環境毒理資料大部份來自國外的試驗結果，農藥在環境中的命運 (Fate) 除本身之物化性質外，也常受到使用頻度、作物種類、耕作方式和氣候等因素影響^(11, 12)，因此在不同環境條件下會有不同之環境消散性。因而當農藥施用在本地區環境生態下是否仍有相同行為與命運，乃值得探討。一評估農藥的環境消退，常於田間種植作物，再依推薦用量實際施藥以進行評估；但因田間環境變數太多，往往無法充分掌控，而影響試驗結果，故常用可防止降雨影響及阻隔病蟲害之模擬生態系 (Model ecosystem) 評估農藥在環境之分佈與消退^(1, 2, 17)。

亞賜圃 (Isoprothiolane) 化學名稱爲 Di-isopropyl 1, 3-dithiolane-2-ylidenemalonate (IUPAC)，屬於含硫雜環化合物，爲一系統性殺菌劑⁽¹⁶⁾，在國內亞賜圃被推薦用於育苗秧苗處理，水稻葉及穗稻熱病 (Rice blast) 與梨幼苗白紋羽病防治 (植物保護手冊，2002)⁽⁶⁾。依據農藥成品產銷統計資料顯示，亞賜圃在國內使用量有逐年增加趨勢，亞賜圃成品農藥乳劑一年使用量從 1997 年之 11,671 L 提高到 2003 年之 29,485 L^(8, 9)。

以草原土壤 (Turf grass soil) 在有氧環境下進行之降解試驗顯示亞賜圃在土壤中之半衰期爲 180 天⁽²⁵⁾，其他資料則指出亞賜圃在土壤半衰期爲 160-227 天⁽¹⁸⁾。試驗資料亦顯示，亞賜圃具有魚毒性，對 Killifish⁽²⁴⁾、虹鱒 (Rainbow trout) 與鯉魚 (Carp)⁽²³⁾ 48 小時 LC₅₀ 分別爲 5.9、6.8 與 6.7mg/L，生物濃縮係數 (Bioconcentration factors; BCF) 爲 40-45⁽²⁴⁾。水溶性高之農藥，不易被土壤吸附，則移動性較容易發生滲濾作用⁽²⁵⁾。在日本許多學者指出水田及高爾夫球場的逕流與淋洗液中常可檢驗到亞賜圃的殘留^(15, 20, 22, 25, 27)，在河水、湖水中亦常被檢出亞賜圃殘留^(10, 18, 24)。雖然臺

灣地區尙未見到類似的報告，但是半衰期長、不易分解之農藥，長期使用後，累積於環境中，對環境產生衝擊，可能對非目標生物產生影響。歷年來在國產稻米農藥殘留監測結果中可發現有不少產品有亞賜圃的殘留⁽³⁾。依農業藥物毒物試驗所進行新農藥委託試驗殘留量分析結果，顯示施用 NNF973 (Isoprothiolane 30 % + Iminoctadine triacetate 3 %) 之 33 % WP，稀釋 1000 倍與 1500 倍防治水稻稻熱病，在施藥後 20 天仍可測得糙米中殘留亞賜圃分別爲 0.29 與 0.30 $\mu\text{g/g}$ ⁽⁵⁾，故亞賜圃有可能經由取食稻米而進入人體。亞賜圃因在本地被農民大量的使用，有必要針對其在本地區環境條件下之消退與分佈進行探討。本研究應用模擬生態系，研究亞賜圃在本地區環境下施用後在田間的分佈及在田水、土壤及稻株中之降解情形，作爲農藥安全使用及維護農業生產與生態之參考。

材料與方法

供試藥劑

亞賜圃理化性質如下：熔點爲 54-54.5 °C，沸點爲 167-169°C (0.5 mm Hg)，蒸汽壓爲 18.8 mPa (25°C)，水中溶解度爲 48 mg/L (20°C)^(16, 23)。田間試驗用藥劑爲商品「包豐靈」(Fudiolan) 乳劑，購自正豐公司，含亞賜圃 (Isoprothiolane) 40 %，該商品另含 60 % 其他乳化劑及溶劑。標準劑 (99.5 % Isoprothiolane) 來源爲 Dr. Ehrenstorfer 公司，以正己烷配置成 1000 mg/L 濃度之儲存液，置於冷藏室 (4°C) 備用。

試驗方法

半開放式模擬生態系統設置

於屋頂爲透明塑膠布覆蓋之網室中設置長方型栽培槽，外槽長、寬、高分別爲

表一、供試土壤理化性質

Table 1. Physical and chemical properties of the soil used in the experiments

pH	Bulk density (g/cm ³)	Sand	Silt (%)	Clay	Soil texture	EC (μ S/cm)	Organic carbon (%)
7.5	1.29	70	20	10	SL	923	2.13

380 cm、180 cm 及 50 cm，內槽長、寬、高分別為 275 cm、80 cm 及 45 cm。內槽內填入土壤 1585 kg，所使用之半開放式模擬生態系統裝置與初等人所進行之試驗相同⁽²⁾。土壤性質如表一所示。內外槽間灌水，添加水量為 1500 公升，內槽種植水稻 5 行，每行 10 櫟，水稻田之管理方法同一般慣行方法。

日間揮散性試驗

利用上述“半開放式模擬生態系”於九十年 8 月 9 日種植二期稻作，水稻品種為臺梗八號，依據亞賜圃登記防治水稻稻熱病之施藥量與施藥方法，施用亞賜圃，設置正常劑量與 3 倍劑量兩種處理區，採裂區試驗。正常劑量之施藥量為 1 L/ha「包豐靈」乳劑（含 40% Isoprothiolane），3 倍劑量處理區之施藥量為 3 L/ha「包豐靈」商品乳劑，以噴霧器施用，另設不施藥之對照組，每一處理二重覆。於水稻抽穗期間施藥（九十年 10 月 15 日進行噴藥）。試驗期間水體並未加以擾動，在採樣前將水體加注至一定的標線，以補充蒸發與植株吸收的水份。於施藥後 3 小時、第 1、3、7、14、28 及 42 天定期進行田水、土壤及稻株採樣，並於施藥後第 42 天收割水稻，第 56 天繼續採集水樣與土壤，分析上述樣品中亞賜圃殘留量。採樣方式如下：水樣以 250 mL 三角瓶，採取 10 點樣品均勻混合成一個樣品。土壤樣品以直徑 2.5 cm 採土器逢機採集表土（0-15 cm）與底土（15-30 cm）土壤樣品 10 點，分別混合成表土與底土樣品。稻株每區採 5 叢，每叢 3 株，均勻混合成一個樣品。稻米樣品待稻穀成熟後，收割去殼，碾製成白米再行分析。

分析方法

水中亞賜圃殘留量之分析方法

取水樣 100 ml，加入 6N HCl 1 mL 混合均勻後，通過含 1000 mg C18 之固相萃取管【Bakerbond spe Octadecyl (C18) disposable extraction columns (J.T. Baker)】，以抽氣幫浦抽氣過濾，流速維持 5 mL/min，待水樣過濾完後，繼續抽氣 15 分鐘，除去 C18 固相萃取管中的水份，萃取管再以正己烷：二氯甲烷（2：1；v/v）混合溶液 15 mL 沖提，收集沖提液，以氮氣吹乾，最後以正己烷定量 1 mL，以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器（GC-ECD）測定之。

土壤中亞賜圃殘留量之分析方法

土壤中亞賜圃分析步驟如下：稱取濕土樣品 20 g（另一樣品測定水份，以便換算成乾土重）放置於三角瓶中，加入 100 mL 氟甲烷，以 200 rpm 迴旋震盪 30 分鐘後，以濾紙過濾收集濾液，殘留物再加入 100 mL 氟甲烷，以 200 rpm 迴旋震盪 30 分鐘，收集並合併濾液。濾液中加入 20 g 無水硫酸鈉，以 Whatman No.1 濾紙過濾，過濾後以減壓濃縮機濃縮至乾，再以正己烷：二氯甲烷（2：1；v/v）混合溶液 5 mL 將圓底瓶殘留物洗入含 1000 mg Florisil 之固相萃取管【Bakerbond spe Florisil disposable extraction columns (J.T. Baker)】（固相萃取管先以正己烷：二氯甲烷（2：1；v/v）混合溶液 5 mL 淋洗），再以正己烷：二氯甲烷（2：1；v/v）混合溶液 10 mL 沖提，收集合併沖提液，以氮氣吹乾，最後以正己烷定量至 1 mL，以氣相層析儀附電子捕

獲式檢出器 (GC-ECD) 測定之。

稻株中亞賜圍殘留量之分析方法

稻株樣品均勻混合切碎後，取 5 g 放置於打碎瓶中，加水 5 mL 搖勻後，加入 50 mL 丙酮，利用均質機打碎 1 分鐘，以 Whatman No.1 (11 cm) 濾紙經抽氣過濾去除殘渣，將濾液轉入分液漏斗中，加入 50 mL 石油醚及 50 mL 二氯甲烷，振盪 1 分鐘，收集有機層，水層部份再加入 50 mL 二氯甲烷，振盪 1 分鐘，收集有機層，合併二次收集之有機層，加入 20 g 無水硫酸鈉，以濾紙過濾，過濾後以減壓濃縮機濃縮至乾，以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 5 mL 將圓底瓶中殘留物洗入含 1000 mg Florisil 之固相萃取管 (固相萃取管先以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 5 mL 淋洗)，再以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 10 mL 沖提固相萃取管，收集沖提液以氮氣吹乾，最後以正己烷定量至 1 mL，以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器測定之。

稻株中亞賜圍殘留量之分析方法

稻米中亞賜圍殘留量分析方法，參考稻米中農藥分析方法⁽⁴⁾加以修飾，其步驟如下：取磨碎米樣品 10 g 放置於打碎瓶中，加 5 mL 去離子水搖勻後，靜置 20 分鐘，加入 50 mL 丙酮，利用均質機打碎 1 分鐘，加入 20 g 無水硫酸鈉，以 Whatman No.1 (11 cm) 濾紙抽氣過濾，收集濾液，將濾液以減壓濃縮機濃縮至乾，以 5 mL 氘甲烷將濃縮瓶中

殘留物洗入 C18 固相萃取管 (固相萃取管先以 5 mL 氘甲烷淋洗)，再以 10 mL 氘甲烷沖提 C18 固相萃取管，收集沖提液以氮氣吹乾，以丙酮定量至 5 mL，從丙酮所定量 5 mL 溶液中取 1 mL 溶液以氮氣吹乾，再以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 5 mL 將樣品洗入含 Florisil 之固相萃取管 (固相萃取管先以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 5 mL 淋洗)，Florisil 固相萃取管以正己烷：二氯甲烷 (2:1; v/v) 混合溶液 10 mL 沖提，收集沖提液，以氮氣吹乾，以正己烷定量至 1 mL，以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器測定之。

分析儀器條件

使用之氣相層析儀 (Gas- Liquid Chromatography) 為 HP 6890 附電子捕獲式檢出器，分析管為 DB-608 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.83 μ m)，攜帶氣體 (N₂) 之流速為每分鐘 3 mL，使用溫度為 150°C 維持 2 分鐘，再以每分鐘 8°C 升至 230°C，在 230°C 維持 2 分鐘後，再以每分鐘 10°C 升至 280°C，280°C 維持 10 分鐘。注入器為 250°C，檢出器溫度為 300°C，樣品注入體積為 1 μ L。

亞賜圍在土壤、水中、稻株及稻米中分析方法之回收率試驗

取亞賜圍 1 μ g 分別添加於 20 g 土壤及 100 mL 水樣、0.1 μ g 分別添加於 5 g 稻株中及 10 g 稻米中，依上述之分析方法測試，不同樣品之回收率及偵測極限如表二所示，回收率介於 96.2 至 102.3 %。

表二、亞賜圍在不同樣品中分析之回收率

Table 2. Recoveries and detection limits of isoprothiolane analysis in soil, water, rice plant, and rice samples

	Soil	Water	Plant	Rice
Isoprothiolane spiked (μ g)	1	1	0.1	0.1
Recovery (%)	96.2 \pm 1.7 ¹⁾	98.3 \pm 4.3	93.8 \pm 9.7	102.3 \pm 4.6
Detection limit (ppb)	2.0	0.50	10.0	5.0

¹⁾ Mean \pm SD (triplicate).

消散半量期 (DT₅₀) 之計算

消散半量期 (DT₅₀) 為亞賜圃在土壤、水中與稻株中降解至最高濃度之 50 % 所需時間，DT₅₀ 之計算為利用最高濃度 (C₀) 及相對處理時間 (t) 之濃度 (C_t)，經由迴歸統計分析，求出一動力反應方程式： $\ln C_0/C_t = kt$ ，k 為一次動力反應速率常數，由 $DT_{50} = \ln 2/k$ ，可求出 DT₅₀。

結 果

亞賜圃在水稻田之消散情形

本試驗於九十年二期作進行，於稻米

抽穗時期依推薦方法施用亞賜圃後，定期監測環境樣品與植株之殘留量。亞賜圃在水田水與土壤中消散情形示之於表三，施藥後 3 小時，可在表土 (0-15 cm) 土壤、底土 (15-30 cm) 土壤與水體中測得亞賜圃殘留，正常施藥量處理區與 3 倍施藥量處理區土壤中，施藥後 3 小時之亞賜圃在表土中殘留量分別為 19.3 μg/kg 與 27.8 μg/kg，而在底土中殘留量則為 6.8 μg/kg 與 20.4 μg/kg，隨著時間增加殘留土壤中之亞賜圃有下降之趨勢 (見圖一)，在施藥後第 42 天正常施藥量處理區與 3 倍施藥量處理區表土中亞賜圃殘留量分別降至 2.8

表三、亞賜圃在水田水、土壤與稻株中降解情形

Table 3. Degradation of isoprothiolane in paddy soil and water and on rice plants

Time after application (d)	Soil (μg/kg)				Water (μg/L)		Rice plant (mg/kg)	
	1 L a.i./ha ¹⁾		3 L a.i./ha ²⁾		1 L	3 L	1 L	3 L
	Surface ³⁾	Bottom ⁴⁾	Surface	Bottom	a.i./ha	a.i./ha	a.i./ha	a.i./ha
0 ⁵⁾	19.3±2.1 ⁶⁾	6.8±0.7	27.8±2.9	20.4±2.5	96.3±7.4	335.7±5.5	22.0±2.5	98.6±3.1
1	10.2±1.1	4.1±0.6	17.8±1.3	9.9±1.2	43.5±4.3	135.8±15.4	16.3±1.7	74.6±5.5
3	6.2±0.6	3.2±0.2	13.1±1.4	6.8±0.1	41.0±2.9	127.1±12.4	15.2±1.7	73.3±5.3
7	5.2±0.7	2.8±0.3	6.9±0.5	5.4±0.5	20.1±1.3	106.3±18.0	8.04±1.3	49.1±1.0
14	3.1±0.6	2.4±0.3	5.9±0.7	4.4±0.6	25.4±1.3	104.1±4.4	2.39±0.04	10.4±1.4
28	4.3±0.5	ND ⁷⁾	5.4±0.6	3.6±0.3	9.1±1.3	47.5±5.7	1.23±0.28	5.61±0.01
42	2.8±0.3	ND	5.6±0.7	3.4±0.7	11.5±0.6	19.6±2.0	0.07±0.02	1.04±0.04
56	ND	ND	3.7±0.4	3.9±0.6	2.1±0.02	17.4±2.9	—	—
R ² ⁸⁾	0.56	0.67	0.66	0.52	0.86	0.91	0.97	0.97
DT ₅₀ ⁹⁾	19.8	10.9	23.8	30.3	12.4	13.9	5.04	6.03

¹⁾ The application rate of 1 L active ingredient (a.i.)/ha of Fudiolan ® (with 40% isoprothiolane content).

²⁾ The application rate of 3 L/ha of Fudiolan ® (with 40% isoprothiolane of content).

³⁾ Surface soil: 0~15 cm depth.

⁴⁾ Bottom soil: 15~30 cm depth.

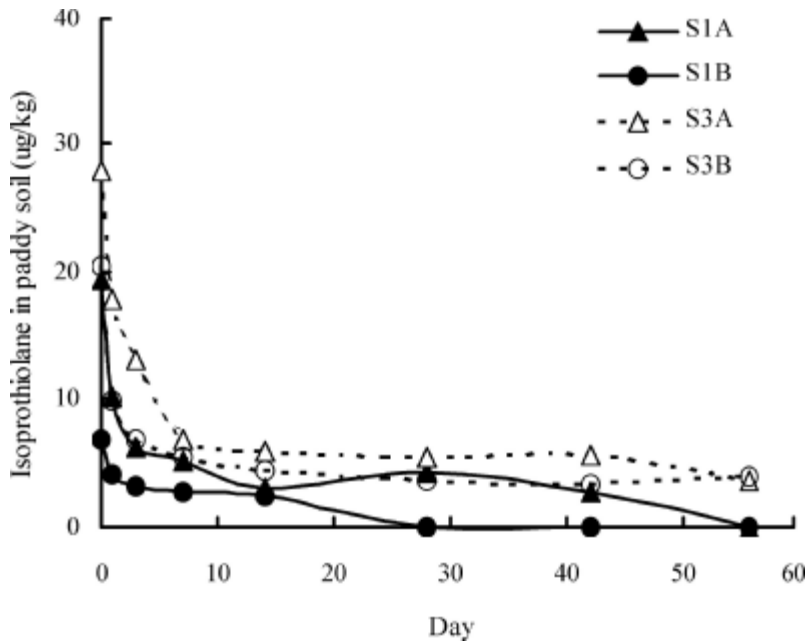
⁵⁾ Three hours after application.

⁶⁾ Mean ± SD (duplicate).

⁷⁾ ND, not detectable.

⁸⁾ Coefficient of determination.

⁹⁾ Time (d) for 50% degradation.

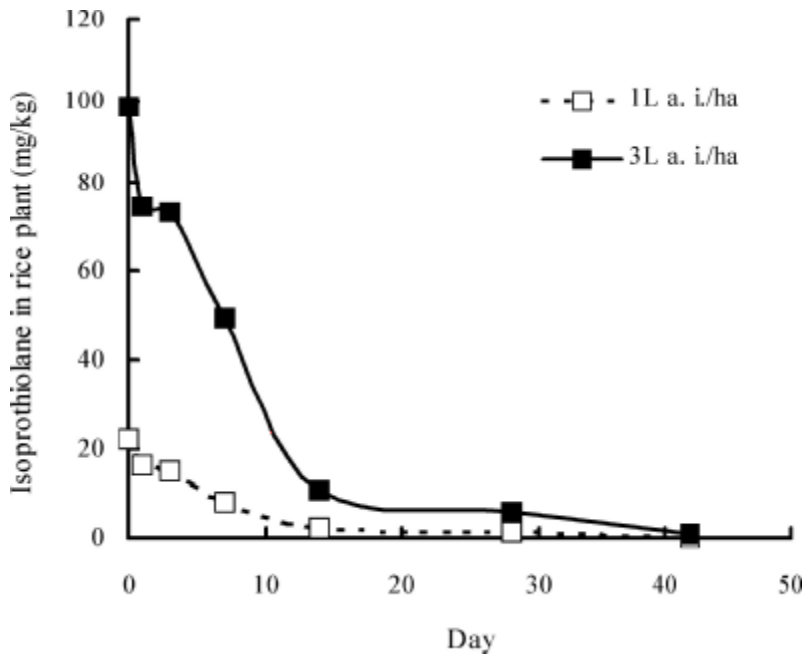


圖一、亞賜圃不同施藥量在水田土壤之消散情形。

Fig. 1. Dissipation of isoprotiholane in paddy soil. S1A: percentage of isoprotiholane in 0~15-cm depth of paddy soil with an application rate of 1 L/ha of Fudiolan®. S1B: percentage of isoprotiholane in 15~30-m depth of paddy soil with an application rate of 1 L/ha of Fudiolan®. S3A: percentage of isoprotiholane in 0~15-cm depth of paddy soil with an application rate of 3 L/ha of Fudiolan®. S1B: percentage of isoprotiholane in 15~30-cm depth of paddy soil with an application rate of 3 L/ha of Fudiolan®.

$\mu\text{g}/\text{kg}$ 與 $5.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，且在施用 56 天後正常施藥量處理區表土中殘留亞賜圃已降至偵測極限 ($2.0 \mu\text{g}/\text{kg}$) 之下；3 倍施藥量處理區表土則仍有 $3.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。正常施藥量處理區在施用 28 天後底土中殘留亞賜圃降至偵測極限之下；但在 3 倍施藥量處理區一直到施用 56 天後，都可在底土中測到亞賜圃殘留。第 0 天即可在底土中測得亞賜圃殘留，表示該藥劑在土壤中移動性相當高，具有污染地下水之潛勢，此結果與 Yasufumi 等人在 1994 年，以滲漏裝置 (Lysimeters) 進行試驗，發現亞賜圃容易發生滲濾作用之結果相吻合⁽²⁸⁾，並與 Toshinari 等人指出亞賜圃在土壤中移動性高，並有污染地下水的潛勢得到相同結果⁽²⁵⁾。

在水體中亞賜圃殘留情況與土壤中有相同趨勢，施藥後 3 小時，可在正常施藥量處理區與 3 倍施藥量處理區之水體中，測得亞賜圃殘留量為 $96.3 \mu\text{g}/\text{L}$ 與 $335.7 \mu\text{g}/\text{L}$ ，隨著時間增加而有下降趨勢（見表三，圖二），至施用 56 天後，在正常施藥量處理區與 3 倍施藥量處理區水體中，亞賜圃殘留量已降至 $2.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 與 $17.4 \mu\text{g}/\text{L}$ 。亞賜圃在水體中最高殘留量，發生在 3 倍施藥量處理區施用 3 小時後，可在水體中測得亞賜圃含量 $335.7 \mu\text{g}/\text{L}$ ，但該值仍低於 Killfish、虹鱒與鯉魚 48 小時急毒性試驗半數致死量之值 (5.9 、 6.8 與 $6.7 \text{mg}/\text{L}$)^(23, 24)，故在本地水田耕作系統下對水域環境中水生生物應無急毒性危害。



圖二、亞賜圃不同施藥量在田水之消散情形。

Fig. 2. Dissipation of isoprothiolane in paddy water.

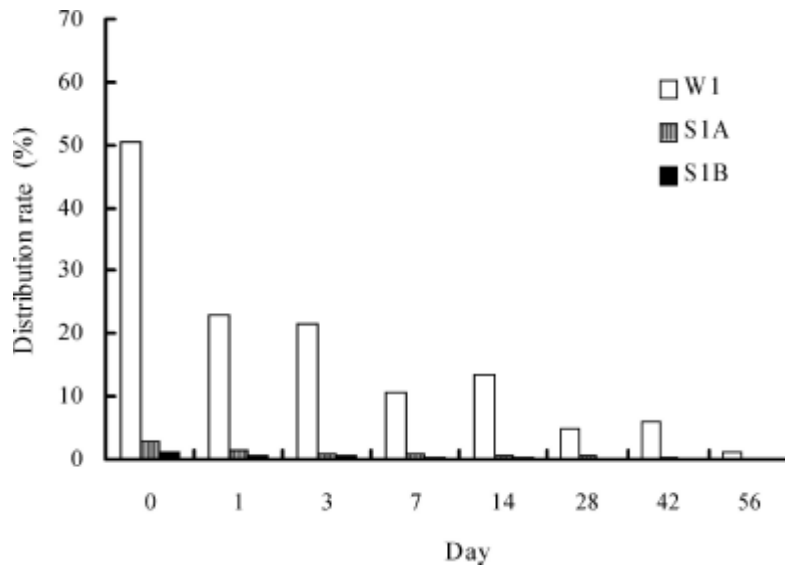
亞賜圃在水稻植株與稻穀中之殘留量

在實驗期間稻株上可測得亞賜圃的殘留，稻株中降解情形示之於表三，由於藥劑直接噴灑於植株上，其殘留濃度明顯的高於環境殘留值。在實驗過程中，植株上的亞賜圃有隨著時間的增加而下降之趨勢（見圖三）。亞賜圃之推薦施藥方法為直接噴灑於植株，同時該藥劑為系統性殺菌劑，能經由植體吸收進入稻米中，因此直到收割稻穀時，仍能在植株中測得亞賜圃，其殘留量分別為 0.07 mg/kg 與 1.04 mg/kg（見表三）。收穫後之稻穀，碾製成白米後，分析亞賜圃殘留量，結果顯示無論是正常施藥量處理區或 3 倍施藥量處理區，在施用亞賜圃 42 天後，白米中仍可偵測到亞賜圃殘留。依正常施藥量處理區種植之白米中亞賜圃殘留量為 0.13 mg/kg；3 倍施藥量處理區之白米中亞賜圃殘留量為 0.39 mg/kg，濃度均較植株中為高。

討 論

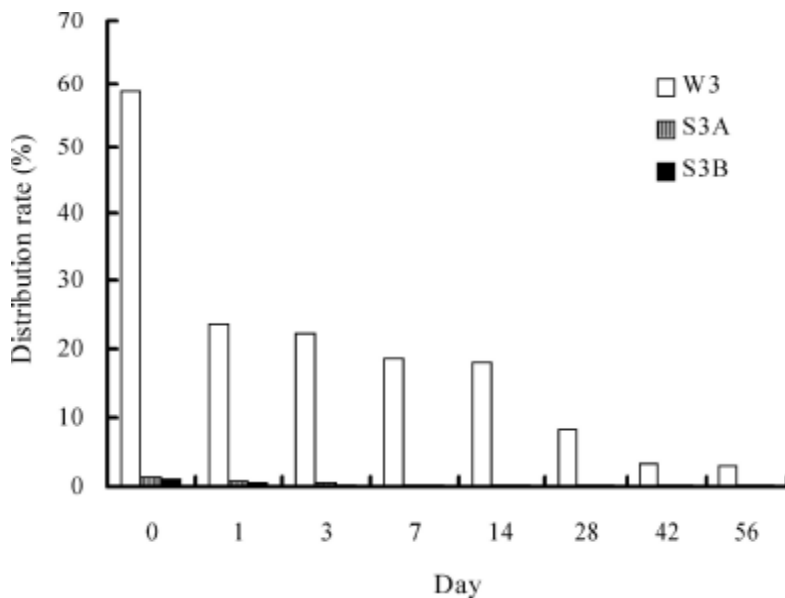
亞賜圃在水稻田之分佈

將土壤與水中殘留量除以施藥量可得亞賜圃在環境中之分佈⁽²⁾，示如圖四、五。依其環境分佈比例結果顯示，亞賜圃在水田環境下主要分佈於水相中，施藥後第 0 天約有總量 51-59 % 亞賜圃存在田水中，而土壤中則只佔 2-4 %；在 3 天後田水中之亞賜圃為原施藥總量的 22 % 而土壤中則降低至 1-1.4 %，經過 14 天後在水域中仍含有原施藥總量的 13-18 %，此時土壤中亞賜圃已低於 1 %，在整個試驗期間，亞賜圃在環境中之分佈主要以水相中佔最大部份，而土壤中則相對只佔非常小部份，因為亞賜圃不易被土壤所吸附，不易留在土壤相中，故施用亞賜圃後其水份管理應特別注意，以防止因逕流或滲濾作用，而導致亞賜圃進入河川或地下水中。



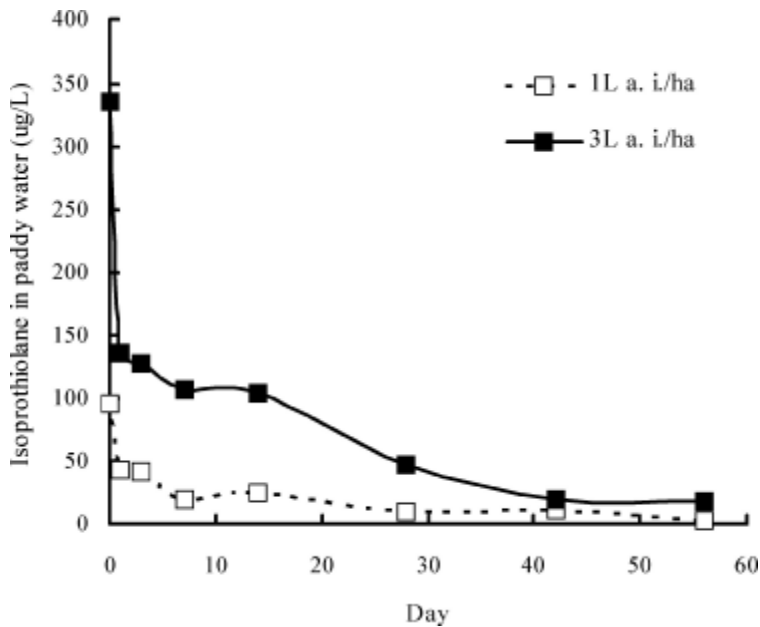
圖三、亞賜圃不同施藥量在水稻植株中降解情形。

Fig. 3. Degradation of isoprothiolane in rice plants.



圖四、亞賜圃在正常施藥量處理區水田水與土壤分佈情形。

Fig. 4. Distribution of isoprothiolane in paddy soil and paddy water. W1: percentage of isoprothiolane in paddy water with an application rate of 1 L/ha of Fudiolan ®. S1A: percentage of isoprothiolane in 0~15-cm depth of paddy soil with an application rate of 1 L/ha of Fudiolan ®. S1B: percentage of isoprothiolane in 15~30-cm depth of paddy soil with an application rate of 1 L/ha of Fudiolan ®.



圖五、亞賜圃在 3 倍施藥量處理區水田水與土壤分佈情形。

Fig. 5. Distribution of isoprothiolane in paddy soil and paddy water. W3: percentage of isoprothiolane in paddy water with an application rate of 3 L/ha of Fudiolan®. S3A: percentage of isoprothiolane in 0~15-cm depth of paddy soil with an application rate of 3 L/ha of Fudiolan®. S1B: percentage of isoprothiolane in 15~30-cm depth of paddy soil with an application rate of 3 L/ha of Fudiolan®.

亞賜圃在水稻田之降解

農藥在土壤環境之消散與降解雖然是一種極複雜之反應，但是因為應用農藥後，在土壤表面會產生逕流、蒸發、和光分解（Photodegradation）等物理行為，造成使用後初期殘留農藥含量快速下降，接著殘留農藥含量下降主要作用是藉由化學降解作用和微生物分解作用，這部份往往比初期慢⁽¹⁸⁾。故農藥在環境中之降解常會符合化學動力學的一階反應，故常可用一階（First order）反應作概略性估計。

將土壤中的亞賜圃濃度之對數值與時間進行迴歸分析，求出直線相關關係，可得出亞賜圃在水稻田土壤中之降解反應，其線性相關係數（ R^2 ）在表土中正常施藥處理區與 3 倍施藥處理區分別為 0.56 與 0.66，在底土則為 0.67 與 0.52（見表三）。此結果並不十分吻合一階反應方程式，推

測其原因可能是亞賜圃在環境中主要是存在水相中，故在土壤中主要消散因子為逕流與滲濾作用，故亞賜圃使用後初期（0-7 天）很快下降，而在施藥後 7 天-56 天，其降解作用主要由化學降解和微生物分解主導，消散速率變得非常緩慢。如由一階反應半生期公式 $t_{1/2} = 0.693/k$ ，估算亞賜圃在水稻田土壤之消散半量期（ DT_{50} ），可得亞賜圃在水田土壤中消散半量期為 10.9 至 30.3 天，示於表三，其中正常施藥量處理區底土資料因只收集至 14 天之資料，迴歸分析得到之土壤中消散半量期為 10.9 天，與其他收集至 42-56 天之土壤殘留資料相比較，消散半量期明顯較短，其原因可能正如上述：施用初期亞賜圃隨著水相產生逕流與滲濾作用而快速下降所致。國外資料對於亞賜圃在土壤中之消散半衰期評估亦差異頗大，分別有 167-227 天⁽¹⁸⁾、180

天⁽²⁵⁾、154 天⁽²⁶⁾、50 天與 30 天⁽²⁵⁾，本試驗所估算之消散半量期則介於 11-30 天，與上述資料相較則更為快速或相似，其原因可能亞賜圃在本地環境下（亞熱帶，試驗期間 10 月至 12 月最高溫可達 32.5 °C，月平均溫度範圍在 18.4°C 至 24.3 °C；月總日照強度範圍在 249.2-352.2 MJ m⁻²，見表四），較東北亞國家^(18,25)消散速率更為快速，同時半開放式模擬生態系統中有作物植體及微生物等生物因子參與降解作用，更增加降解速度，故亞賜圃在模擬自然環境條件下進行之田間消散性試驗，其消散速率遠較實驗室中所進行土壤降解速率為快。

表四、試驗期間氣象資料

Table 4. Data on temperatures during the experimental period

Month Year	Average temperature (°C)	Total solar irradiance (MJ/m ²)
Oct. 2001 ¹⁾	24.3 (18.4~31.4)	352
Nov. 2001	19.8 (10.2~32.5)	300
Dec. 2001	18.4 (4.2~32.5)	249

¹⁾ The day of application on the autumn crop in 2001 was 15 Oct. 2001.

水體中的亞賜圃同樣以化學動力學的一階反應方程式估算其田間消散性，將水中濃度之對數值與時間進行迴歸分析，求出直線相關關係，其正常施藥處理區與 3 倍施藥處理區之線性相關係數 (R^2) 分別為 0.86 與 0.91 (見表三)，符合一階反應方程式，再由一階反應半生期方程式，推算亞賜圃在水稻田水體中之消散半量期 (DT_{50})，可得亞賜圃在水田田水中的消散

半量期為 12.4 至 13.9 天，結果示於表三。雖然 Toshinari⁽²⁵⁾ 等人估算河川中亞賜圃減少至載入初始濃度 50 % 需要 9.4 個月，但在本試驗中亞賜圃在水田田水中消散半量期只須 12 至 14 天，其原因可能是水田水中含有光敏劑，會促進亞賜圃的光分解作用，據 Chou 和 Eto 指出亞賜圃在去離子水 (Deionized water) 中，受紫外光或陽光照射下分解緩慢，但在水田水中因含光敏物質，會產生光敏效應 (Photosensitizing effect)，則會巨幅促進光分解作用，使得亞賜圃在水田水中消散速率更為快速⁽¹³⁾。

亞賜圃在水稻植株之降解

將水稻植體中亞賜圃濃度之真對數值與時間進行迴歸分析，求出直線相關關係，得出降解方程式： $\ln C = \ln C_0 - kt$ ， C_0 為最高濃度， k 為反應速率常數， t 為時間，故可得知亞賜圃在水稻植體中之降解反應，亦符合化學動力學中的一階反應，可用此一階反應方程式估算亞賜圃在水稻植株中之消散情形，在正常施藥處理區與 3 倍施藥處理區降解反應方程式之線性相關係數 (R^2) 兩者皆為 0.97，其降解情形示如圖三。推算亞賜圃在水稻植株中之消散半量期為 5 至 6 天 (見表三)。

結 論

以模擬生態系統探討亞賜圃在本地環境下於水稻田之分佈、累積與釋放趨勢，結果顯示在土壤、水體與水稻植體中亞賜圃會發生降解，消散半量期 (DT_{50}) 分別為 11 至 30 天、12 至 14 天及 5 至 6 天。亞賜圃施用後 3 小時測定環境樣品中殘留濃度，在土壤與水體中亞賜圃含量佔施藥量之 54-61 %，在環境中主要是分佈在水域中，水中最高殘留量低於水生生物 LC50。施藥後施用後 3 小時水體中殘留亞賜圃約佔施藥量的 51 至 59 %，土壤則為 2-4 %，

整個試驗過程期間亞賜圃主要存在水體中，在施藥後 56 天水體中仍殘留原施藥量 1-3 %，此時在土壤中已經低於 0.2 %，故在本地環境下以水田耕作模式依推薦方法使用亞賜圃，需注意水份管理，慎防亞賜圃進入河川或地下水中造成污染。稻作生長期間亞賜圃在植株上濃度高於環境樣品殘留值，依推薦使用量處理區所種植之稻穀在收穫後碾製成白米，其亞賜圃殘留量為 0.13 mg/kg，低於衛生署公告之稻米中亞賜圃殘留農藥安全容許量 0.5 mg/kg，故農民如依推薦方法使用亞賜圃，應可確保稻米品質與安全。

引用文獻

1. 初建、林浩潭、翁愷慎、李國欽。2002。除草劑百速隆在土壤中之命運及其釋放趨勢。植物保護學會會刊 44：147-156。
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。植物保護學會會刊 45：225-235。
3. 初建、翁愷慎。1999。臺灣地區定量包裝食米中農藥殘留之調查。臺灣省農業藥物毒物試驗所（未發表）。
4. 初建、翁愷慎、李國欽。2000。稻米中有機磷農藥多重殘留分析方法探討。藥物食品分析 8：63-73。
5. 翁愷慎、陳妙帆、陳惠姬、簡秀保、黃玉芬。2004。農藥殘留量測定結果及建議安全採收期報告。行政院農業委員會農藥技術咨議委員會第三十八次委員審議大會。行政院農業委員會農藥藥物毒物試驗所。10 頁。
6. 植物保護手冊。2002。行政院農業委員會農藥技術咨議委員會審定。行政院農業委員會農藥藥物毒物試驗所編印。臺中。429 頁。
7. 農業統計年報。2002。行政院農業委員會統計室編。行政院農業委員會編印。臺北。285 頁。
8. 農藥產銷統計。1997。臺灣區農藥工業同業公會編印。臺北。11 頁。
9. 農藥產銷統計。2003。臺灣區植物保護工業同業公會編印。臺北。10 頁。
10. Akiko, T., Hideko, M., Kuniaki, K., Akio, Y., and Takayuki, S. 2001. Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *J. Agric. Food Chem.* 49: 3847-3852.
11. Arnold, D. J., and Briggs, G. G. 1990. Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects, pp.101-122. *In*: D. H. Hutson and T. R. Roberts [eds.], *Environmental fate of pesticides*. John Wiley & Sons Ltd. New York, USA.
12. Cheng, H. H. 1990. Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling. S.S.S.A., Madison, WI. 530 pp.
13. Chou, S. S., and Eto, M. 1980. Effects of paddy water and some photosensitizers on the photolysis of the fungicide isoprothiolane. *J. Environ. Sci. Health B.* 15: 135-46.
14. David, J. S. S. A. 1995. Movement of pesticides to non-target areas. pp.116-126. *In*: N. R. Nancy, C.K. Philip and T.R. Plinmer [eds.], *Eighth international congress of pesticide chemistry options 2000*. American Chemical Society, Washington, DC.
15. Fushiwaki, Y., Hamamura, T., Hasegawa, A., and Urano, K. 1993. Environmental pollution by pesticides from golf courses in Kanagawa prefecture. *Japanese J. Toxicol. Environ. Health.* 39: 543-548.
16. Kidd, H., and James, D. 1991. The

- Agrochemicals Handbook. 3rd ed. Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK.
17. Lin, H. T., Wong, S. S., and Li, G. C., 2001. Dissipation of epoxiconazole in the paddy field under subtropical conditions of Taiwan. *J. Environ. Sci. Health, B36*: 409-420.
 18. Miki, S., Takao, K., and Takuya, O. 2002. Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan). *Water Research* 36: 315-329.
 19. Miyamoto, J. 1990. Risk assessment of pesticides in their use for agriculture: current state of the art and future research needs. Sumitomo Chemical Co. Ltd. Takarazuka, Japan. 271 pp.
 20. Nagafuchi, O., Inoue, T., and Ebise, S., 1994. Runoff pattern of pesticides from paddy fields in the catchment area of Rikimaru Reservoir, Japan. *Water Sci. Technol.* 30: 137-144.
 21. Richardson, M. L. 1988. Risk assessment of chemicals in the environment. Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 579 pp.
 22. Odanaka, Y., Taniguchi, T., Shimamura, Y., Iijima, K., Koma, Y., Takechi, T., and Matano, O., 1994. Runoff and leaching of pesticides in golf course. *J. Pesticide Sci.* 19: 1-10.
 23. The British Crop Protection Council. 2003. The e-Pesticide Manual 13th ed. Version 3.0.
 24. Tsuda, T., Kojima, M., Harada, H., Nakajima, A., and Aoki, S. 1997. Acute toxicity, accumulation and excretion of isoprothiolane and its degradation products in killifish. *Water Research.* 31: 323-327.
 25. Toshinari, S., Harumi, K., Kumiko, Y., Toshio, M., and Tetsuya, S. 1998. Estimation of leachability and persistence of pesticides at golf courses from point-source monitoring and model to predict pesticide leaching to groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 32: 920-929.
 26. Toshinari, S., Kumiko, Y., Sukeji, S., and Tetsuya, S. 2001. In vitro pesticide degradation in turfgrass soil incubated under open and sealed conditions. *J. Environ. Qual.* 30: 18-23.
 27. Tomimori, S., Nagaya, Y., and Taniyama, T., 1994. Water pollution caused by agricultural chemicals and fertilizers in the drainage from golf links. *Japanese J. Crop Sci.* 63: 442-451.
 28. Yoshitsugu, O., Toshihiko, T., Yuji, S., Kazuaki, I., Yukiko, K., Tomoko, T., and Osami, M. 1994. Runoff and leaching of pesticides in golf course. *J. Pesticide Sci.* 19: 1-10.

ABSTRACT

Chu, C.*, Lin, H. T., and Wong, S. S. 2004. Dissipation and distribution of isoprothiolane in a model paddy field ecosystem. Plant Prot. Bull. 46: 281-293. (Department of Residue Control, Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Council of Agriculture, Wufeng, Taichung, Taiwan 413, ROC)

Isoprothiolane (di-isopropyl 1,3-dithiolane-2-ylidenemalonate) is a systemic thiolane fungicide and is registered for the control of rice blast in Taiwan. The degradation of isoprothiolane in flooded soils, water, and rice plants was studied in a semi-open model ecosystem under local conditions. In the heading stage, rice plants were separately treated with 40% isoprothiolane at 1 and 3 L/ha. Water, soil, and rice plants were sampled and analyzed during the rice growing periods, and rice samples was also taken and analyzed after harvesting. The results showed that isoprothiolane degraded in flooded soils, water, and rice plants. DT50 values for the dissipation of isoprothiolane in soils, field water, and rice plants were 11~30, 12~14, and 5~6 days, respectively. The concentration of isoprothiolane in rice plants was higher than those in the other environmental compartments. The residue of isoprothiolane in the harvested rice sample was 0.13 mg/kg with the recommended application rate and method.

(Key words: isoprothiolane, dissipation, semi-open model ecosystem, rice plant, paddy field)

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