

台灣蔗田地區地下水中草脫淨及 草殺淨之含量分析

李貽華 徐慈鴻 翁愷慎 李國欽

農委會 農業藥物毒物試驗所

摘 要

草脫淨之淋洗潛能(leaching potential)被認定為"高",草脫淨在美國地下水中普遍發現,已被列入限制使用,台灣地區地下水中有關草脫淨之殘留情形尚無資料可循,該藥劑在台灣地區主要使用於蔗田,台灣地區多數蔗田都屬台糖公司所有;於 1993-1994 年進行台灣蔗田地區之地下水中草脫淨及草殺淨之含量調查,以建立台灣地區蔗田用殺草劑草脫淨、草殺淨在地下水中之殘留資料。分別以溶劑萃取法及固相萃取法進行水中草脫淨及草殺淨之含量分析,結果以固相萃取法之偵測敏感度較佳,且操作上可提高分析效率。本研究利用固相萃取法進行草脫淨、草殺淨在地下水中之殘留分析,以高效液態層析儀檢測;草脫淨之回收率為 84.8~86.3%,草殺淨為 83.8~87.1%;草殺淨之偵測界限為 0.05ppb,草脫淨為 0.04ppb。本研究共採 152 件水樣,分別採自分佈於全省之 126 個農場之蔗田附近地下水井,有 3 件測得草殺淨,含藥樣品數佔全部樣品之 2.0%;其中 1 件同時測得草脫淨,含藥樣品數佔全部樣品之 0.7%;草殺淨之含量為 1.42~2.42 ppb,草脫淨之含量為 2.35 ppb,含量皆未超過 HA 值(Health Advisory)(草脫淨:3.0ppb;草殺淨:60ppb),測得殘留之樣品有 2 件採自南沙崙農場之蔗田,1 件採自北沙崙農場之蔗田。由本調查結果顯示,台灣地區草脫淨及草殺淨之使用不致對地下水造成污染,與美國 1988 年地下水中草脫淨調查結果比較,美國之含藥比例為 13.8%,台灣地區為 0.7%。

關鍵詞：草脫淨、草殺淨、固相萃取法、地下水、蔗田。

Monitoring of Groundwater for Atrazine and Ametryn in Taiwan

Yi-Hwar Lee Tsyr-Horng Shyu Sue-Sun Wong Gwo-Chen Li

*Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research
Institute, Council of Agriculture, Taichung, Taiwan, R. O. C.*

Abstract

In Taiwan, the residue of atrazine in groundwater has not been studied. Atrazine and ametryn are widely used for weed control in sugarcane and pineapple in Taiwan. This study was conducted to investigate the groundwater contamination in Taiwan. Solid-phase extraction followed by high-pressure liquid chromatographic techniques was used for the monitoring of atrazine and ametryn in groundwater. Recoveries of atrazine and ametryn were in the 84.8-86.3 and 83.8-87.1 % range, respectively. The detection limits of atrazine and ametryn were 0.04 and 0.05ppb, respectively. It was applied to groundwater samples collected from 152 wells. Sampling of groundwater was carried out in 1993-1994 at sugarcane field where atrazine and ametryn had been used more frequently. Atrazine was detected just in one sample and the content was 2.35 ppb. Ametryn were detected in 3 samples and the contents were between 1.42-2.42ppb. The results show very low atrazine and ametryn concentrations in the ground water from Taiwan.

Key words : atrazine, ametryn, solid-phase extraction(SFE), groundwater, sugarcane field.

前 言

農藥進入水源之途徑主要有二：一為地面水（河川、溪流、湖泊等），另一為地下水。進入地下水之途徑為殘留於土壤之農藥經由土壤水移動之帶動而淋洗(leaching)入地下水，土壤水之移動又可分為毛細流動(capillary flow)及孔隙移動(macropore flow)。農藥是否經由土壤而被淋洗入地下水，與農藥在水中之溶解度(water solubility)、淋洗水量及農藥與土壤之吸附性有關，而

農藥在土壤中被吸附之情形又受土壤性質（土壤中之礦物膠體、有機質、酸鹼值、陽離子交換能力等）影響^(1,3)。李等(1991)報告指出⁽²⁾，1988年調查全省213件地下水中28種常用農藥及4種代謝物殘留情形，3件測得農藥殘留，測得之農藥種類有納乃得、安丹、滅必蟲、丁基滅必蟲及四氣丹等5種。1989~1991進行屏東地區地下水調查，以30個井為調查目標，每月採樣乙次，共檢測923件樣品，有7件樣品測得農藥殘留，測得之農藥種類有達馬松、美文松及巴拉刈等3種。1979年紐約州長島Suffolk郡地下水中農藥殘留調查，在四口井中發現得滅克(aldicarb)殘留，最高殘留為100ppb⁽⁵⁾。1982年美國環境保護署在佛羅里達州之觀測井中發現得滅克之殘留(129ppb)⁽⁶⁾，後來又陸續在加州、緬因州、麻州、密蘇里州及新澤西州等之井水中測得得滅克之殘留，殘留量介10-100ppb⁽¹⁴⁾。Frank等(1987)在加拿大之井水中發現大利松、馬拉松及理有龍之殘留⁽¹⁰⁾。

草脫淨(atrazine)為一非荷爾蒙型移行性殺草劑，台灣地區推薦於鳳梨園及蔗田上，台灣地區蔗田使用頗為普遍。美國推薦於玉米田，使用上亦頗為普遍。Cohen等(1986)指出，Pennsylvania, Iowa, Nebraska, Wisconsin及Maryland等州之地下水中發現草脫淨之殘留，殘留量在0.3~3.0ppb⁽⁷⁾。Libra等(1987)曾調查Iowa州內85個地下水井內水中農藥殘留情形，有27%之樣品測得草脫淨之殘留，最高殘留量為0.85ppb⁽¹²⁾。Spalding等(1989)調查Nebraska州內2263個地下水井內水中農藥殘留情形，其中有305個件測得草脫淨之殘留(佔13.5%)，而有22件超過HA值⁽¹⁵⁾。由於草脫淨在美國地區地下水中普遍發現，已被列入限制使用。歐洲地區(法國、德國、瑞士)於1976年河川水(地面水)之農藥殘留調查亦曾發現其殘留，703件樣品中有118件測得殘留(偵測界限為0.4ppb)，而有2件其殘留大於10ppb。Felding(1992)調查丹麥玉米田區地下水中草脫淨之殘留，殘留在0.01~0.05ppb⁽⁹⁾。Albanis等(1998)調查北希臘之地面水及地下水中農藥殘留，100個井中有42個井測得草脫淨之殘留，測得之最高殘留量為0.098ppb⁽⁴⁾。草脫淨在土壤中之淋洗潛能(leaching potential)被認定為"高"⁽¹⁷⁾，有關台灣地區地下水中草脫淨之殘留調查尚無資料可循，國內該藥劑主要使用於蔗田，台灣地區大多數蔗田屬台糖公司所有，為了解草脫淨在台灣地區環境中是否有殘留之虞，並評估其安全性，本所與糖研所合作進行台糖公司所屬農場蔗田區之地下水中草脫淨及草殺淨之殘留調查，以建立台灣地區蔗田用殺草劑草脫淨、草殺淨在地下水中之殘留資料，作為環境安全評估之依據。

材料與方法

採樣方法

為了解草脫淨之使用在台灣地區環境中是否有殘留之虞，乃進行台灣地區地下水中草脫淨之殘留調查。台灣該藥劑之使用主要於蔗田，台灣地區主要甘蔗田多屬台糖公司所有，台糖公司於全省各處設有糖廠負責製糖等業務，每一糖廠由其所屬之農場提供製糖材料，每一糖廠所擁有之農場數不等，如佳里糖廠有 2 個農場，而屏東糖廠有 16 個農場；每一農場於蔗田中自行鑿井灌溉，因所栽培之甘蔗面積不一，所擁有之地下水井數亦大不相同，台糖公司每一水井都有詳細之記錄，如鑿井日期、水井深度、水井附近之土質、靜水位等，為使調查資料較為完整，乃選擇台糖公司農場之地下水井為調查目標。1993~1994 年至台糖公司全省各糖廠所屬農場的蔗田附近地下水井採樣，每一農場選一口井進行地下水採樣，若該農場擁有五口以上之地下水井，則選 2 口井進行採樣；現場採樣後隨即測其 pH 值、水溫及懸浮固體量以為參考，採樣後置於冰櫃中運回實驗室，儘速分析，若無法馬上分析，則將樣品保存於 -10°C 之冷凍庫中，俟分析時取出。

分析農藥種類

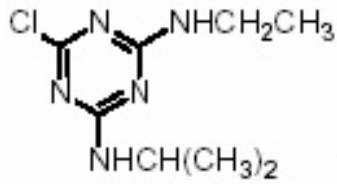
草脫淨(atrazine)及草殺淨(ametryn)。見圖一。台糖公司之蔗田使用之三氯吡啶系類殺草劑除草脫淨外，草殺淨之使用亦頗為普遍，本研究進行水中草脫淨及草殺淨之殘留分析，以了解甘蔗田使用之草脫淨及草殺淨在地下水中之實際殘留情形。

萃取方法

水中農藥殘留分析常用之萃取方法有溶劑萃取法(liquid liquid extraction)及固相萃取法(solid phase extraction)二種^(11, 13)，本研究採用二種萃取方法進行水中草脫淨及草殺淨之殘留分析，比較二種分析方法之適用性。

溶劑萃取法(liquid-liquid extraction)：取 300mL 水樣置於 500mL 之分液漏斗，以 50mL 二氯甲烷(methylene chloride)萃取 3 次，合併二氯甲烷層，以 20g 無水硫酸鈉(sodium sulfate)脫水，濃縮乾後再以氫甲烷(acetonitril)定量至 1mL，以高效液態層析儀檢測。

固相萃取法(solid phase extraction)：利用固相萃取法進行水樣之萃取及淨化；萃取管柱依序以 5mL 乙酸乙酯(ethyl acetate)、5mL 甲醇(methanol)及 10mL 純水，流速為 7-10mL/min 處理備用。取 1000mL 水樣先以 GF/A 濾紙過濾，濾液再以 3~5mL/min 之流速通過 C₁₈ (0.5g/3mL)之萃取管，待水樣完全通過萃取管後，繼續抽氣 10 分鐘，然後以 10mL 乙酸乙酯將草脫淨及草殺淨淋洗出，收集淋出液，以 3g 無水硫酸鈉脫水，濃縮乾後再以氫甲烷定量至 1mL，以高效液態層析儀檢測。

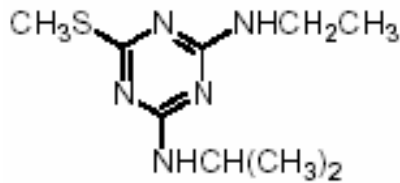


Common name: atrazine

Chemical name: 6-chloro-*N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
(IUPAC)

Molecular formula: C₈H₁₄ClN₅

Molecular weight: 215.7



Common name: ametryn

Chemical name: *N*²-ethyl-*N*⁴-isopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine
(IUPAC)

Molecular formula: C₉H₁₇N₅S

Molecular weight: 227.3

圖一、草脫淨及草殺淨之化學結構。

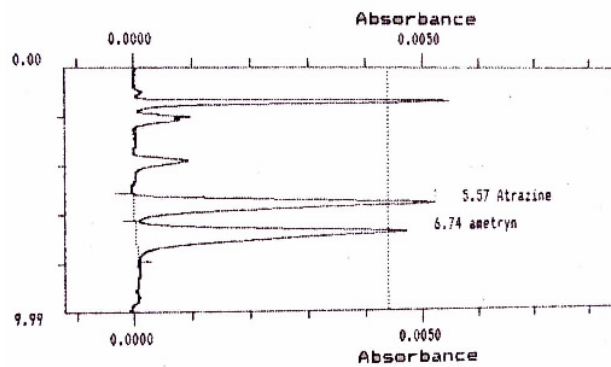
Fig 1. Chemical structures of atrazine and ametryn.

高效液態層析儀偵測條件

儀器條件及分析圖譜見圖二。

標準曲線之製作

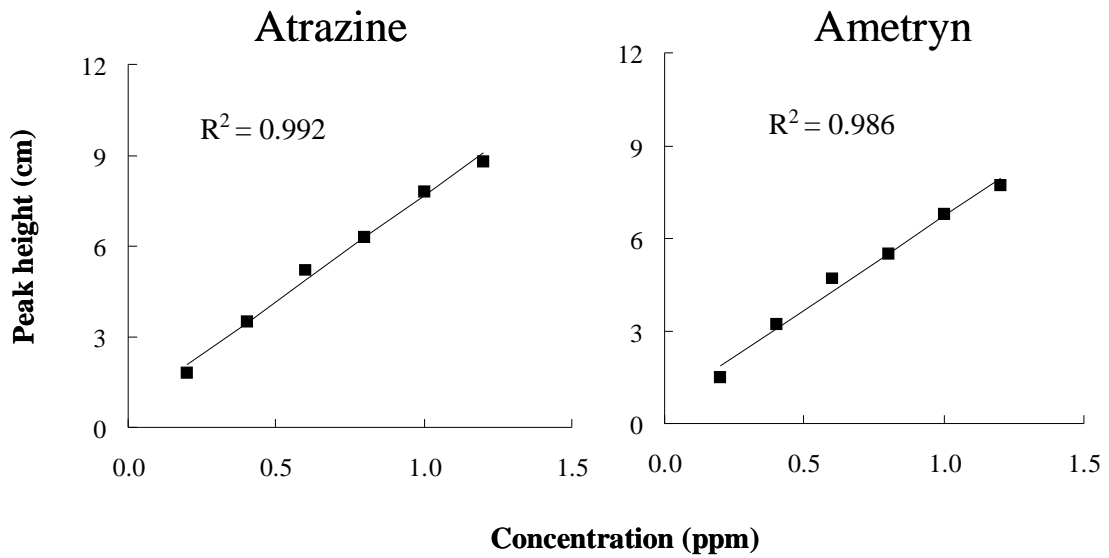
取標準溶液以氟甲烷稀釋成 0.2~1.2 mg/L，各取 10μL 注入 HPLC，以所得波峰高度對濃度作圖，繪製成標準曲線。見圖三。



Instrument: Beckman 126 Pump, 166 Detector
 Column: RP-Select B (250 x 4 mm)
 Mobile phase: CH₃CN/ 0.02M CH₃COONa (55/ 45)
 Flow rate: 1 mL/min
 Detector: 220nm

圖二、草脫淨及草殺淨之分析圖譜。

Fig. 2. HPLC chromatograms of atrazine and ametryn.



圖三、草脫淨及草殺淨之標準曲線圖。

Fig. 2. Calibration curves of atrazine and ametryn.

回收率試驗

分別添加適量之標準溶液（含草脫淨及草殺淨）於水樣中，水樣檢體作成 0.4, 1.0, 2.0 ug/L 三種不同添加濃度，作 6 重複，分別依上述二種分析方法進行回收率試驗。

結果與討論

分析方法比較

水中農藥殘留分析常用之萃取方法有溶劑萃取法(liquid liquid extraction)及固相萃取法(solid phase extraction)二種，本研究採用二種萃取方法進行水中草脫淨及草殺淨之回收率試驗，二種萃取方法之平均回收率及標準偏差見表一。溶劑萃取法：草脫淨之回收率為 89.7~92.1%，草殺淨為 92.1~93.8%。

表一、水中草殺淨及草脫淨之不同萃取方法回收率比較

Table 1. Comparison of recoveries of LLE and SFE extraction from spiked water

Herbicides	Spiked level (ug/L)	Recoveries (%)*	
		Liquid-Liquid Extraction (LLE)	Solid-Phase Extraction (SFE)
Atrazine	2	92.1 ± 4.3	85.9 ± 2.8
	1	91.2 ± 4.0	84.8 ± 3.4
	0.4	89.7 ± 3.8	86.3 ± 1.7
Ametryn	2	92.1 ± 4.5	87.1 ± 2.9
	1	93.8 ± 4.3	86.2 ± 3.6
	0.4	92.1 ± 4.1	83.8 ± 1.7

* Average of six replicates.

固相萃取法：草脫淨之回收率為 84.8~86.3%，草殺淨為 83.8~87.1%。標準偏差皆小於回收率之 10% 範圍內，平均回收率及標準偏差都符合分析方法開發之要求。固相萃取法已漸為大家採用且被推薦為標準方法⁽⁸⁾，利用固相萃取法之優點：(1)可節省有機溶劑使用量：本研究中之溶劑萃取法使用之

溶劑約 180~200mL，而固相萃取法所用之溶劑約 30~40 mL；(2) 溶劑萃取法以溶劑萃取時可能因水質不佳產生乳化現象，干擾分析結果；(3) 固相萃取法在操作上可同時進行多個樣品之分析，提高分析效率。惟水樣通過萃尿管之流速影響萃取效果，需特別注意，本方法之水樣流速控制在 3~5mL/min 之流速；(4) 溶劑萃取法在操作上是以前 300 mL 水樣進行殘留農藥之抽取，而固相萃取法可將樣品量增加為 1L，使偵測界限值降低，即敏感度增高；結果顯示，固相萃取法進行水樣分析其偵測界限：草脫淨為 0.04ppb，草殺淨為 0.05ppb；溶劑萃取法進行水樣分析，其偵測界限：草脫淨為 0.13ppb，草殺淨為 0.17ppb。本研究所建立之固相萃取法可同時萃取地下水中草脫淨及草殺淨，操作上亦較具多項優點，因此進行台灣蔗田地區地下水中草脫淨及草殺淨之殘留分析採用固相萃取法。

甘蔗田區地下水中草脫淨與草殺淨之含量調查

Wauchope 等(1992) 認為草脫淨在土壤中之淋洗潛能高⁽¹⁷⁾，而台灣地區地下水中草脫淨之殘留調查尚無資料可循，為了解草脫淨在台灣之環境中是否有殘留之虞，乃進行台灣蔗田地區地下水中草脫淨之殘留調查，以本研究所建立之固相萃取法進行台灣蔗田地區地下水中草脫淨及草殺淨之殘留調查。現場採樣後隨即測水樣之 pH 值、水溫及懸浮固體量以為參考，水樣之 pH 值介 5.5~8.1，水溫介 24.0~29.5°C，懸浮固體量介 47~917ppm。由糖廠提供之靜水位資料顯示，靜水位介 0.4 公尺(岸內糖廠東后寮農場)~62.2 公尺(斗六糖廠大湖農場)。

本研究共檢測 152 件水樣，分別採自台糖公司分佈於全省之 126 個農場之甘蔗田附近地下水井(表二)，有 3 件樣品測得草殺淨(佔全部樣品數 2.0%)，其中 1 件樣品同時測得草脫淨(佔全部樣品數之 0.7%)。此三件樣品分別採自仁德糖廠之南沙崙農場及北沙崙農場，南沙崙農場共採 3 件水樣，其中 2 件測得草脫淨，其含量分別 1.97ppb 及 2.42ppb；北沙崙農場共採 2 件水樣，其中之 1 件樣品同時測得草脫淨(2.35ppb)及草殺淨(1.42ppb) (見表三)，其含量未超過美國環保署所訂之 HA 值(草脫淨之 HA 值為 3.0ppb，草殺淨為 60ppb)⁽¹⁶⁾，飲用上亦不致造成問題。Spalding 等(1989)調查 Nebraska 州內 2263 個地下水井內水中農藥殘留情形，其中有 305 個件測得草脫淨之殘留(佔 13.5%)，而測得殘留之樣品多來自玉米田區，且靜水位低於 50 呎 (=15.2 M)⁽¹⁵⁾。本研究所調查之 152 個井中，靜水位低於 15.2M 者有 124 個井，其中有

48 個井之靜水位低於 5M，顯示台灣蔗田地區之地下水井較美國為淺，發現草脫淨及草殺淨殘留之 3 個井之靜水位在 1.9~5.3M 間，由台灣地區之調查結果與美國比較，台灣僅 1 件樣品測得草脫淨，佔 0.7%，有 3 件樣品測得草殺淨，佔全部樣品之 2.0%。

表二、台糖公司所屬農場蔗田地下水中草脫淨及草殺淨殘留調查

Table 2. Summary of the occurrence of atrazine and ametryn detected in samples from 152 wells in sugarcane plantation.

Name of sugar refinery	No. of plantations	No. of samples	No. of positive samples		% of positive samples	
			atrazine	ametryn	atrazine	ametryn
月眉糖廠	3	5	0	0	0	0
台中糖廠	6	4	0	0	0	0
溪湖糖廠	10	14	0	0	0	0
糖研所	2	2	0	0	0	0
仁德糖廠	6	11	1	3	9.1	27.2
高雄糖廠	6	17	0	0	0	0
屏東糖廠	16	15	0	0	0	0
虎尾糖廠	6	9	0	0	0	0
北港糖廠	5	5	0	0	0	0
南州糖廠	15	18	0	0	0	0
斗六糖廠	8	9	0	0	0	0
台東糖廠	3	2	0	0	0	0
花蓮糖廠	6	5	0	0	0	0
旗山糖廠	4	6	0	0	0	0
善化糖廠	4	5	0	0	0	0
永康糖廠	2	1	0	0	0	0
佳里糖廠	2	2	0	0	0	0
新營糖廠	2	2	0	0	0	0
南靖糖廠	7	9	0	0	0	0
岸內糖廠	4	4	0	0	0	0
蒜頭糖廠	9	7	0	0	0	0
總計	126	152	1	3	0.7	2.0

由研究結果顯示，本研究所建立之固相萃取法可同時萃取地下水中草脫淨及草殺淨，平均回收率及標準偏差亦符合分析方法開發之要求，操作上亦較具多項優點，因此可應用於地下水中草脫淨及草殺淨之殘留分析。

由分析結果顯示，台灣地區蔗田之草脫淨及草殺淨使用情形應不致對地下水造成污染。地下水中農藥殘留與農藥之使用量、農藥之持久性及移動性、灌溉水量、土壤之排水率及深度等有極大之相關；測得殘留之 3 件樣品，分別採自南、北沙崙農場；此二農場之地下水井含藥百分率偏高，是否與農場之栽培環境抑或栽培時藥劑使用方式有關，因分析樣品數有限，每一口井僅採過 1 次樣，對本區域之地下水可再繼續探討。

誌謝：本研究承糖業試驗研究所劉明宗博士及各農場工作人員協助採樣，謹此一併致謝。

引用文獻

1. 李國欽、李貽華。1984。農藥污染地下水可能性之簡易測定法。植保會刊 26：413-421。
2. 李貽華、翁愷慎、李國欽。1991。臺灣地區水源中農藥殘量之探討。臺灣農業 27(3)：22-31。
3. Adams, R. S. 1973. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. *Residue Reviews* 47: 1-54.
4. Albanis, T. A., D. G. Hela, T. M. Sakellarides, I. K. Konstantinou. 1998. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 823: 59-71.
5. Anonymous, D. 1979. Aldicarb found in N.Y. well at a level possibly toxic to infants, pestic and toxic. *Chem. News* 10: 22.
6. Anonymous, D. 1982. EPA checking on finding of 129 ppb aldicarb in Florida test well. *Pestic. and Toxic. Chem. News* 7: 25.
7. Cohen, S. Z., C. Eiden and M. N. Lorber. 1986. Monitoring groundwater for pesticides in the U.S.A. In: *Evaluation of pesticides in ground water. American Chemical Society Symposium Series. No.315.*
8. Eichelberger, J. W., T. D. Behymer and W. L. Budde. 1988. EPA method 525, Environmental Monitoring Systems Laboratory, USEPA, Cincinnati.
9. Felding, G. 1992. Leaching of atrazine into groundwater. *Pestic. Sci.* 35: 39-43

10. Frank, R., H. E. Braun, B. S. Clegg, B. D. Ripley and R. Johnson. 1990. Survey of farm wells for pesticides, Ontario, Canada, 1986 and 1987. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44(3): 410-419.
11. Lee, H. B. and Y. D. Stokker. 1986. Analysis of eleven triazines in natural water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69(4): 568-572.
12. Libra, R. D., G. R. Hallberg and B. E. Hoyer. 1987. Impact of agricultural chemicals on ground water quality in Iowa. *In: Ground Water Quality and Agricultural Practices* (Fairchild, D. M. eds.) pp.185-215. Lewis Publishers, Michigan, USA.
13. Nash, R. G. 1990. Solid-phase extraction of carbofuran, atrazine, simazine, alachlor and cyanazine from shallow well water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 73(3): 438-442.
14. Potter, T. L., T. Carpenter, R. Putnam, K. Reddy and J. M. Clark. 1991. Rapid method for analysis of atrazine and acetanilide herbicides in groundwater by micro liquid/liquid extraction. *J. Agric. Food Chem.* 39: 2184-2187.
15. Spalding, R. F., M. E. Burbach and M. E. Exner. 1989. Pesticides in Nebraska's groundwater. *Ground Water Monitoring Review.* 9(4): 126-133.
16. USEPA. 1989. *Drinking water health advisory, Pesticides.* 819pp. Lewis Publishers, Inc. Michigan, USA.
17. Wauchope, R. D., T. M. Buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn-Beckers and J. P. Burt. 1992. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision Making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-36.