

除草劑全滅草在環境中之移動與消失

顏瑞泓 張富翔 王一雄¹

Abstract

YEN, J. H., F. H. CHANG, Y. S. WANG. 1995. Movement and Dissipation of Herbicide Chlornitrofen in the Environment. Weed Science Bulletin 16:88-95.

Chemical hydrolysis was the major reaction for dissipation of chlornitrofen in the soil. Biodegradation and hydrolysis were the reactions found in the river water. The half life of chlornitrofen in the water was 25 days at pH 7.8 and 45 days at pH 7.0. The adsorption of chlornitrofen on soil at 35 °C was higher than that at 25 °C. The GWP model (Ground water pollution potential model) was used to assess the possibility of chlornitrofen to pollute the ground water. The result indicated that it would take 34.9, 17.4, and 9.5 years in Yang-ming San, An-nae, and Ping-cheng soils, respectively, for the chlornitrofen to reach 3 m depth from the surface of the soils.

Key words: Chlornitrofen, soils, movement and dissipation, GWP model.

摘要：全滅草在土壤中消失主要之途徑為水解作用。而在水中全滅草之消失，則包含了生物性分解及化學性水解。在pH 7.8的水中其半衰期僅有25天，pH 7時其半衰期則達45天。溫度影響全滅草在土壤中之吸附作用，在35 °C時全滅草被土壤吸附量較25 °C時為低。全滅草在三種土柱中之移動均極為緩慢，在60天淋洗過程中，全滅草僅分佈在土柱上層0至6公分處。以地下水污染潛能模式(ground water pollution potential model, GWP)評估全滅草造成地下水污染之可能性，在陽明山土、岸內土及平鎮土三種土壤中全滅草到達3公尺深處所需之時間分別為34.9、17.4及9.5年，屆時全滅草之殘留量均為零，故不會污染到地下水。

關鍵詞：全滅草、土壤、移動與消失、地下水污染潛能模式。

1. 依序為國立台灣大學農業化學系講師、研究生及教授。

緒 言

全滅草 (chlornitrofen) 為 Mitsui Toa 化學公司在日本首先推薦使用之除草劑，具有自根部吸收而發揮殺草效力之特性，在水田中使用，其抑制雜草效率可達一個月以上，由於對水稻無藥害因此廣泛使用於水稻田中，其化學結構與另種除草劑護谷 (nitrofen) 類似，全滅草僅在苯環上多一個氯原子而已，因而其除草機制亦與護谷十分類似⁽⁶⁾，護谷已於1983年全面禁用。1991年 Hatakeyama 及1989年 Hatabeyama 與 Sugaya 等人在其研究中指出，在全滅草使用頻繁的地區，其周遭環境水體中可檢出全滅草，而進一步研究其對環境衝擊及影響，發現其對水中生物會造成毒害^(9,10)，因此對於全滅草在施用於水田後，其在環境中之流佈及命運有深入探討之必要。本研究擬以三種不同理化性質之土壤，在控制溫度及濕度條件下，探討除草劑全滅草在土壤中之消失情形。另以土壤管柱模擬全滅草在土壤中之移動，並由地下水污染潛能的數學模式，推測其對地下水污染之可能性。以評估其在本省的氣候條件下，造成地下水污染之潛在危險性。

材料與方法

供試藥劑 全滅草 (2,4,6-Trichlorophenyl-4'-nitrophenylether, chlornitrofen) 純品呈淡黃色結晶型粉末，熔點 107℃，以台灣庵原公司提供之 94% 原體，經丙酮萃取再以多次正己烷再結晶，獲得高度之全滅草。

供試土壤 分別為陽明山壤土、平鎮粉質黏壤土及岸內粉質土，其理化性質如表一所示。

表一、供試土壤性質

Table 1. Some properties of the soils

土壤	酸鹼值 ¹⁾	有機碳 ²⁾	機械分析 ³⁾			質地	田間容水量	CEC
			黏粒	粉粒	砂粒			
		%	-----	%-----			---%---	cmol(+)/kg
陽明山土	4.1	10.9	11.1	41.3	47.7	loam	25	43.3
平鎮土	4.2	1.36	33.6	46.4	20.0	silt clay loam	19	8.8
岸內土	7.0	1.02	14.2	73.9	11.9	silt loam	22	10.6

¹⁾ 土壤與水比例為 1:1，以玻璃電極測得。

²⁾ 有機碳含量以 Walkley-Black 濕式氧化法測得。

³⁾ 粒徑分析以吸管法測定黏粒、粉粒及砂粒含量，再依國際三角表決定質地。

供試水樣品 為採集自新店燕子湖及大漢溪水，經濾紙過濾，測定其酸鹼值均為

7.2。

全滅草之定性及定量分析 採用 Varian 3700 型氣相色層分析儀 (Gas chromatography)，分離管柱填充物為 3% OV-1 on 80-100 mesh Chromsorb WHP。分析條件如下：電子捕獲式偵測器，氣體流速為每分鐘 30 mL 氮氣，溫度為注入口 230 °C、偵測器 250 °C、管柱 220 °C。

全滅草在土壤中之消失 土壤處理情形分別為未殺菌土與殺菌土 (將土壤置於殺菌釜中 121 °C 20 分鐘，殺菌兩次)，培育溫度分為 25 °C 及 35 °C 兩種溫度，土壤水分分別為田間容水量的 90 %、50 % 及 10 %，共有十二種處理情形。將全滅草純品溶在丙酮中添加至各種處理的土壤中，使其含量皆為 1.5 µg/g soil，定期採樣測定其殘留之全滅草含量。土壤中全滅草之殘留分析係取 10 g 土壤在索氏抽出器中，以 50 mL 丙酮萃取二次，合併萃取液，經濃縮後以充填氧化鋁之 25 × 1.25 cm (id) 玻璃管柱淨化。淨化係以 100 mL 含 3 % 丙酮的正己烷為沖滌液。淨化完成後以氣相色層分析儀定量之。

全滅草在水中之消失 水樣品分別以未殺菌與殺菌處理，培育溫度亦分為 25 °C 及 35 °C 兩種處理，水樣之酸鹼值則分別以 0.1 M 的氫氧化鈉及鹽酸調整為 6.5、7.0、7.2、7.5、7.8、8.5。自水中萃取全滅草則是取 10 mL 水樣品置於分液漏斗中以正己烷萃取，淨化及分析過程則與土壤樣品之分析相同。

全滅草在水—土系統中之吸附實驗 吸附實驗以等溫批次平衡法測定之，取 10 g 土壤置於 250 mL 三角瓶中，加入 50 mL 濃度為 0.8、0.64、0.48、0.32、0.16、0 µg/L 的全滅草水溶液。置於往復式振盪器以 120 rpm 振盪之。經先期測試全滅草在 24 小時後可達吸附平衡，故此批次實驗以 24 小時為吸附平衡點，採樣測定溶液中之全滅草濃度。

全滅草在土壤管柱中之移動 將三種土壤分別裝填至壓克力管柱中，管柱內徑為 8 cm，裝填土壤高度為 32 cm，將土柱浸置入含 0.05 M 氯化鈣水溶液中使溶液緩慢自管柱底部向上浸潤，然後於每個土柱上方加入 10 g 含有 15 µg 全滅草之該種土壤，每天以 100 mL 氯化鈣溶液自土柱上方淋洗之。至 60 天後將土柱自上方 3、5、8、15 及 25 cm 處切間成六部分，分析各部分中全滅草之含量。

結果與討論

全滅草在土壤中之消失 農藥在土壤中之消失以一次動力模式 (First order kinetics) 來探討 (3,4,8,13,14,15)。在一定時間內農藥之濃度變化與其存在之濃度呈正比— $dc/dt = KC$ ，將此式積分後可得 $\ln(C/C_0) = -K \times t$

本研究分別測定除草劑全滅草在殺菌及未殺菌土壤中，在不同溫度及水分含量下之

殘留量。將土壤中全滅草之殘留量 (C) 之對數值與時間作圖，顯示其 r^2 值很高，因此可假設全滅草在土壤中之消失可遵循一次動力模式。此式中之 K 值可由直線迴歸式得，而半衰期 $t_{1/2}$ (當 $C/C_0=1/2$) 可由此式計算得到如表二及表三所示。三種供試土壤中，全滅草在土壤中的半衰期，在二種溫度及三種水分含量下，對全滅草在土壤中之分解都沒有顯著差異。對同一種土壤而言影響農藥在土壤中消失速率的因素，應是以溫度及水分的影響為最主要，表二所示之結果，水分含量對全滅草之消失比溫度因素更明顯，而且在三種土壤中都有一致的情形發生，此與陳等 (1993) 對化學結構類似之護谷 (Nitrofen) 所進行之研究結果相近⁽³⁾。此結果顯示全滅草在土壤中之分解主要是由水解作用造成，而土壤中水分含量之增加可使生物活性提高而促進了生物性之分解作用，由殺菌土

表二、全滅草在未殺菌土壤中不同溫、濕度處理時其消失情形

Table 2. Dissipation of chlornitrofen in soils without sterilization under various temperature and moisture conditions

處理情形 溫度-水分 (°C)-(%FC)*	陽明山土			岸內土			平鎮土		
	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)
25-10	0.96	0.020	34.3	0.83	0.019	37.3	0.82	0.020	35.3
25-50	0.91	0.026	27.1	0.88	0.022	31.9	0.94	0.022	31.0
25-90	0.88	0.048	15.2	0.88	0.043	16.1	0.90	0.046	15.6
35-10	0.88	0.022	31.9	0.84	0.020	34.3	0.90	0.021	33.1
35-50	0.74	0.025	27.8	0.87	0.023	30.1	0.88	0.023	29.6
35-90	0.80	0.048	14.4	0.89	0.041	16.7	0.89	0.047	14.6

* Percentage of field capacity: 田間含水量之百分數

表三、全滅草在殺菌土壤中不同溫度、濕度處理時其消失情形

Table 3. Dissipation of chlornitrofen in autoclaved soils under various temperature and moisture conditions

處理情形 溫度-水分 (°C)-(%FC*)	陽明山土			岸內土			平鎮土		
	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)	r^2	K	$t_{1/2}$ (天)
25-10	0.96	0.018	37.7	0.96	0.015	46.4	0.96	0.019	37.1
25-50	0.83	0.020	34.3	0.95	0.023	29.6	0.98	0.021	32.5
25-90	0.88	0.040	17.5	0.95	0.048	22.2	0.92	0.048	22.2
35-10	0.88	0.020	35.3	0.95	0.021	32.5	0.87	0.021	31.5
35-50	0.81	0.022	31.9	0.95	0.023	29.6	0.75	0.022	31.0
35-90	0.73	0.048	15.6	0.83	0.040	15.9	0.82	0.041	16.7

* Percentage of field capacity: 田間含水量之百分數

壤中所進行的實驗與未殺菌土壤中沒有差異，可知全滅草在土壤中之分解受生物性影響比較小，因此水解為全滅草在土壤中消失之主要原因。

全滅草在水中之消失 自台北市大漢溪及近郊燕子湖採集之水樣調整至不同酸鹼值時所做全滅草於不同酸鹼值的水樣中之消失試驗，對照在蒸餾水中之試驗，亦可以一次動力模式來模擬其消失之機制，其結果如表四所示，在未殺菌處理之水樣中在室溫 25℃ 狀況下 pH 7.0 時全滅草有最長的半衰期，在二種試驗河水中均達 45 天左右，而在高 pH 值下則其半衰期則僅有 25 天，顯見較高的 pH 值是有利於全滅草在水中之分解的。而以相同的 pH 處理以比較溫度效應，則可發現較高的溫度會減少全滅草在水中之半衰期，此與一般化學反應提高溫度可加速反應之進行有相同的結果。全滅草在水中之分解，經對照其在三種水樣經殺菌處理所完成之試驗結果如表五所示，在相同的處理下殺菌水中的全滅草均可維持較長的半衰期，此一結果顯示在水中全滅草的消失，包含了生物性分解作用及化學性的水解作用。

全滅草在水—土壤系統中之吸附 對非解離性有機化合物在水—土壤系統中之吸附行為，主要是受到土壤中有機質含量之影響^(3,5,12)。而對化合物在此系統中之吸附係數則是評估化合物在環境中命運的重要指標。以直線關係描述化合物在平衡溶液中之濃度與土壤吸附量 $S = K_d \times C_e$ 。其中 S 表示土壤吸附量； K_d 即為吸附係數； C_e 則表示平衡溶液濃度。依此式求得之全滅草在水—土壤中之吸附係數如表六所示。此結果顯示在較高的溫度下三種土壤對全滅草均有較小之吸附係數，因此全滅草在土壤中之吸附應

表四、全滅草在未殺菌水樣中不同溫度及酸鹼值處理時其消失情形

Table 4. Dissipation of chlornitrofen in river without sterilization under various temperatures and pH

處理情形 溫度-酸鹼值 (°C)-(pH)	蒸餾水			燕子湖水			大漢溪水		
	r ²	K	t _{1/2} (天)	r ²	K	t _{1/2} (天)	r ²	K	t _{1/2} (天)
25-6.5	0.93	0.017	39.7	0.93	0.019	37.3	0.91	0.020	35.3
25-7.0	0.97	0.014	48.6	0.97	0.015	47.0	0.97	0.016	43.7
25-7.2	0.92	0.016	43.9	0.94	0.018	37.6	0.94	0.018	39.2
25-7.5	0.96	0.019	35.9	0.97	0.022	31.3	0.94	0.019	36.4
25-7.8	0.97	0.020	35.5	0.95	0.019	36.2	0.92	0.021	33.4
25-8.5	0.81	0.021	33.1	0.93	0.027	25.3	0.94	0.028	24.5
35-6.5	0.95	0.021	32.3	0.98	0.029	24.1	0.95	0.024	29.1
35-7.0	0.99	0.015	46.2	0.99	0.014	48.4	0.99	0.017	41.2
35-7.2	0.93	0.022	31.2	0.97	0.019	36.0	0.99	0.021	33.2
35-7.5	0.97	0.021	32.3	0.95	0.026	27.1	0.97	0.025	28.0
35-7.8	0.93	0.022	31.9	0.97	0.029	23.7	0.97	0.030	22.9
35-8.5	0.98	0.040	17.3	0.91	0.032	21.5	0.92	0.035	19.6

是一種放熱反應。即當溫度升高時，全滅草被土壤吸附量隨著下降。

表五、全滅草在殺菌水樣中不同溫度及酸鹼值處理時其消失情形

Table 5. Dissipation of chlornitrofen in autoclaved river water under various temperatures and pH

處理情形 溫度-酸鹼值 (°C)-(pH)	蒸餾水			燕子湖水			大漢溪水		
	r ²	K	t _{1/2}	r ²	K	t _{1/2}	r ²	K	t _{1/2}
			(天)			(天)			(天)
25-6.5	0.94	0.017	41.7	0.95	0.013	52.0	0.97	0.015	46.5
25-7.0	0.99	0.012	57.3	0.95	0.012	57.3	0.97	0.012	57.9
25-7.2	0.98	0.014	50.4	0.96	0.013	54.1	0.97	0.013	51.4
25-7.5	0.97	0.015	45.4	0.98	0.015	47.1	0.98	0.012	56.7
25-7.8	0.94	0.016	43.0	0.95	0.014	48.2	0.017	0.98	41.9
25-8.5	0.97	0.017	39.8	0.98	0.016	43.5	0.99	0.018	38.1
35-6.5	0.93	0.018	38.5	0.99	0.017	40.8	0.97	0.017	40.8
35-7.0	0.98	0.012	56.8	0.99	0.012	56.9	0.96	0.014	49.4
35-7.2	0.99	0.013	52.3	0.96	0.014	49.7	0.95	0.015	45.8
35-7.5	0.98	0.017	39.8	0.97	0.016	43.3	0.98	0.016	42.1
35-7.8	0.98	0.019	36.8	0.96	0.016	43.2	0.96	0.016	42.4
35-8.5	0.98	0.021	33.1	0.98	0.018	39.2	0.98	0.017	39.9

表六、全滅草在三種水—土壤系統中之吸附係數

Table 6. Sorption coefficients of chlornitrofen at various temperatures

溫度(°C)	陽明山土		岸內土		平鎮土	
	25	35	25	35	25	35
吸附係數	34.6	27.25	10.25	8.84	25.00	19.61

全滅草在土壤管柱中之移動 全滅草在三種土壤所充填之土柱中經 60 天之淋洗後，均未發現有全滅草被淋洗出來。將土柱切開後依層次分析，大部分的全滅草均被留在 0 至 6 公分處，6 公分以下則均無發現全滅草的存在，與除草劑護谷有相同的結果^(4,7)。

以 GWP 數學模式模擬 GWP 數學模式 (ground water pollution potential model) 是屬於過濾性模式，此模式常用於評估有機化合物由於淋洗作用而造成地下水污染之可能性^(3,7)。依此模式模擬需先建立在下列幾點假設成立，(1) 化合物一次施用於土壤表面，且被一固定之排水速度向下淋洗，(2) 化合物在土壤中的分解反應為一次動力反應式，(3)

化合物之吸附行為是可逆的線性平衡關係。本研究之過程與先前之試驗證實全滅草可適合以此模式評估其對地下水污染之危險性。以GWP模式模擬，另有一個假設即將欲模擬之土壤概分為三個土層以方便數學之運算：(1)表層，假設化合物在此層次移動期間其分解係數為一常數，並不因土壤深度而影響其分解速率；(2)過渡層，假設化合物在此層時其生物分解係數與土壤深度呈指數函數漸減的關係，一般以根群深度為此層次之上界，而以地下水深度為此層之下界；(3)底層，此層亦以一定值為分解係數。經過模擬後即可預知某一化合物到達某一土層時所需要的時間以及其殘留量。本實驗所提供予GWP模擬之參數列於表七。經評估結果則如表八所示。

表七、GWP數學模式所需之參數值¹⁾

Table 7. Some parameter values used in the GWP model

參數	陽明山土	岸內土	平鎮土
總體密度 (kg/m ³)	0.95	1.64	1.38
水分含量 (v/v)	0.25	0.22	0.19
淋洗速率 (m/年) ²⁾	3或10	3或10	3或10
表層深度 (m) ³⁾	0.5	0.5	0.5
地下水深度 (m) ⁴⁾	3	3	3
吸附常數 (K _d)	34.6	10.25	25.00
消失動力常數(K)	0.048	0.043	0.046

¹⁾ 吸附常數及一次消失動力常數均採用 25°C 及 90% 田間容水量下之資料。

²⁾ 台灣年降水量不超過 3 m/年 因此假設 3 或 10 兩種情形進行模擬^(1,2,11)。

³⁾ 根層深度假設為 0.5 m。

⁴⁾ 地下水深度假設為 3 m。

表八、以GWP數學模式計算全滅草達到3公尺深之地下水層所需時間及屆時之殘留量

Table 8. Evaluation of residual mass and travel time of herbicide chlornitrofen leaching to 3 m depth of ground water by using GWP model

淋洗速率 (m/年)	陽明山土		岸內土		平鎮土	
	3	10	3	10	3	10
時間 (年)	34.9	20.4	17.4	11.8	9.5	6.2
殘留量 (%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

由此土柱淋洗試驗及GWP數學模式評估之結果，全滅草無論在陽明山土、岸內土或平鎮土中，移動性均極小。尤其在本省的土壤及水文環境下，全滅草應不致污染到地下水。

參考文獻

1. 台灣省政府農林廳。民國七十二年。台灣農業年報，第261-267頁。
2. 台灣省政府農林廳。民國七十三年。台灣農業年報，第321-325頁。
3. 陳信偉、謝亞寧、王一雄。1993。除草劑護谷在環境中之消失與移動及其對地下水污染性評估。中國農業化學會誌第卅一卷第一期第十八-廿七頁。
4. Alexander, M. and K. M. Scow. 1989. "Kinetics of biodegradation in soil" Reactions and movement of organic chemicals in soil, SSSA and ASA Inc. Wisconsin.
5. Bailey, G. W. and J. L. White. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. Food Chem. 12:324-332.
6. Boger, P and G. Sandmann. 1989. Target sites of herbicide action. CRC press Inc. Florida. pp. 47-48.
7. Fadayomi, O. and G. F. Warren. 1977. Adsorption, desorption and leaching of nitrofen and oxyfluorfen. Weed Sci. 25: 97-100.
8. Hance, R. J. and R. A. Haynes. 1981. The kinetics of linuron and metribuzine decomposition in soil using different laboratory system. Weed. Res. 21: 87-92.
9. Hatakeyama, S. and Y. Sugaya. 1989. A freshwater shrimp as a sensitive test organism to pesticides. Environ. Pollut. 59: 325-336.
10. Hatakeyama, S. 1991. Effects of chlornitrofen on reproduction of *Brachionus urceolaris* through water and food. Environ. Pollut. 70: 143-156.
11. Jury, W. A., D. D. Focht and W. J. Farmer. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. J. Environ. Qual. 16: 422-428.
12. Saltzman, S. L., L. Kliger and B. Yaron. 1972. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. J. Agric. Food Chem. 20:1224-1226.
13. Wagenet, R. J. and J. L. Huston. 1986. Predicting the fate of non-volatile pesticides in the unsaturated zone. J. Environ. Qual. 15: 315-322.
14. Wagenet, R. J. and J. W. Biggar. 1989. Predicting the fate of volatile pesticides in the unsaturated zone. J. Environ. Qual. 18: 78-84.
15. Wang, Y. S., S. W. Chen, J. H. Yen and Y. L. Chen. 1994. Dissipation and movement of acaricide chlorobenzilate in the environment. Ecotox. and Environ. Safety. 28: 193-200.