

稻作淺水環境下水中巴拉刈 之消退及殘留活性

蔣永正 蔣慕琰¹

Abstract

CHIANG, Y. J. and M. Y. CHIANG. 1996. Decline and Residual Activity of Paraquat in Shallow Water of Paddy Environment. Weed Science Bulletin. 17: 47-57

Paraquat is a bipyridinium herbicide that readily soluble in water and strongly adsorbed by clay. It is widely used in Taiwan for non-selective weed control. We investigated the decline and bioactivity of paraquat in shallow water, 4 cm deep, under clear and muddy conditions of simulated paddy environment. Under clear condition, soluble paraquat reduced slowly over a 24-hours period. The amount detected was a function of initial concentration and sampling time; at 24 hours after treatment, 3 and 17% of the original amount was detected for water with 25 and 50 ppm of initial concentration, respectively. Leaf discs exposed to water sample showed elevated level of electrolyte leakage that closely related with the soluble paraquat in the water. Under muddy condition, paraquat was non-detectable in water regardless of treatment concentration and sampling time.

Key words: Paraquat, chemical analysis, bioassay, leakage from leaf discs, residual activity.

摘要：本研究主要探討巴拉刈施用於田間淹水狀況下，田面整地對田水中巴拉刈殘留量之影響；並以葉圓片浸液電導值變化，做為巴拉刈毒性測試之生物分析方法，同時比較以化學方法檢測之田水中巴拉刈殘留量與其生物活性間的相關關係。施用巴拉刈水溶液於裝有田土之栽植盆內約4cm深，施用後保持水面澄清及攪拌呈混濁之兩種處理，以模擬田間湛水下不同程度翻動表土情形，對田水中巴拉刈消退之影響。澄清處理之

1. 依序為台灣省農業藥物毒物試驗所副研究員、研究員。

盆鉢中，25ppm 巴拉刈藥液在施用後24小時，大部份被土壤粒子所完全吸附，但在施用50ppm 時之最大吸附量則為其處理濃度的80%；至於混拌處理下，不論是25ppm或50ppm 施用量，在施用15分鐘後所取水樣中之巴拉刈，均降為其施用量的1%以下。以巴拉刈水樣處理水稻、大豆及胡瓜三種作物之葉片，其葉圓片浸液電導值變化，均隨巴拉刈處理天數的增加而降低，且以大豆子葉之反應最為敏感，但三種測試作物對巴拉刈的反應卻頗為一致及穩定；同時以吸光度測定之田水中巴拉刈殘留量，與由葉片電解質滲漏所決定之生物活性，兩者間具有極高之相關關係。

關鍵詞：巴拉刈、化學分析、生物分析、葉圓片滲漏、殘留活性。

緒 言

巴拉刈為接觸型除草劑，具有速效且非選擇性的特質，施用於莖葉後會迅速被吸收。自民國五十九年陸續推薦於茶園、甘蔗田、整地前水田、柑桔園及非耕地雜草防除以來⁽³⁾，普遍使用於本省旱地作物田。對細胞正常生理之影響，主要是在光合作用電子傳送途徑中，接受電子並衍生活性氮化物及自由基，導致細胞膜及其他細胞成份的破壞⁽⁵⁾。高劑量之巴拉刈在照光後數小時內，即會造成植物毒害導致植株死亡⁽¹²⁾。膜半透性的喪失，使細胞內容物滲漏出來；並破壞細胞內間隔化作用(compartmentation)，影響胞內正常生化反應進行，成為引起細胞中毒的典型特徵^(9,20)。由於巴拉刈會造成葉片細胞的滲漏，且實際上已經從電子顯微鏡下的觀察得到直接的證據；當葉片處理過巴拉刈後，葉緣體膜首先開始腫脹，隨後原生質膜及其他胞器也相繼崩解^(11,12)；因此常利用為測定其毒性程度的指標；以不同濃度巴拉刈處理過的葉圓片，其滲漏液之電導值會隨巴拉刈濃度的提高而呈線性的增加^(21,26)。

巴拉刈分子因為帶有正電荷，可與具負電荷之土壤粘粒(clay)以離子鍵的型式強力結合，成為不具生物活性的型式^(7,8,22)。但不同類型之土壤則對巴拉刈之吸附力有相當程度的差異，當藥劑分子只是微弱的被土壤表面所吸附時，仍有可能會被植物根部所吸收而影響植株的生育^(1,4,24,25)；本研究在預備試驗中即發現土表澆灌1L之高濃度巴拉刈於種有30公分高之水稻栽植盆中，施藥後數日植株由基部向莖頂逐漸褐化終至整叢死亡，故表土對巴拉刈之吸附有程度上的限制，且顯示出施用在田水中之巴拉刈，對植物的生育仍有明顯的抑制作用⁽¹⁵⁾。

巴拉刈具水溶性在水中會快速擴散，以低濃度(0.1-1.5ppm)巴拉刈防治深水水域中之水生雜草，施用後藥劑分子部份會被水生植物所吸收，水中濃度則在

處理後4-7天即無法以化學分析方法偵測得到⁽¹⁰⁾。本省近幾年則曾多次發生種植於3-5公分淹水田中之水稻及筭白筍等水生作物，因水中誤施巴拉刈所造成之藥害案件；但有關巴拉刈在淺水環境下之田水中的藥劑消退速率，及殘留活性方面的研究尚十分欠缺。此外亦有農友嘗試以巴拉刈防治水稻田中之幼小雜草，或再生稻田之自生秧苗，在本研究預備試驗中也發現，籼梗稻及稗草種子的發芽和胚根及胚莖的伸長，均會受到水中低濃度巴拉刈(5-10ppm)的抑制，甚至導致幼株死亡。

故本研究首先以化學分析方法檢測田水中巴拉刈之消退量，再以葉圓片滲漏液之電導度值變化，偵測田水中所殘留巴拉刈之生物活性，同時分析兩者間之相關性，以探討淺水環境下，施用低濃度巴拉刈於田水中引起藥害發生之可能性，及實際應用為整地前田面雜草防除時訂定施用方法之參考。

材料與方法

供試藥劑 盆栽試驗所用之巴拉刈為嘉泰公司生產之24%液劑，水樣殘留量測定，用為製作標準曲線之巴拉刈為Sigma公司生產之化學試劑—甲基紫(methyl viologen)，純度>99%。

植物材料之培育 本試驗採用水稻(台農67號)，大豆(台農15號)及胡瓜(清綠)為測試材料，分別播種於15×17cm(直徑×高度)之栽植盆內，盆中裝約4.5kg之一般水田土壤，播種前施基肥，每盆施用複合肥料(台肥5號)0.5g，播種後置於溫室內，待萌芽後植株生長至二葉期時，間苗成每盆一株。

巴拉刈之測定 巴拉刈殘留量分析是以經過過濾之水樣(濾紙為whatman, No. 1；濾去水樣中之土壤粒子)，通過裝有陽離子交換樹脂(Amberlite DP-1 Resine, mesh size 16-50; Sigma)之分析管，待水樣完全通過後，以4N之氯化銨溶液淋洗，收集淋洗液做為巴拉刈分析用。巴拉刈之測定，則以1%低亞硫酸鈉溶液(sodium dithionite, 溶於1N氫氧化鈉)呈色後，置於光譜儀內(Beckman, DU-68 spectrophotometer)，於394nm波長下測其吸光度。巴拉刈之估算，則以其標準液所求得之標準曲線，經內插法求得^(6,18)。

淺水中巴拉刈之消退 本試驗於1994年八月，在霧峰鄉農業藥物毒物試驗所溫室內進行。取風乾之砂質粘壤土2kg，放入15×17cm(直徑×高度)之栽植盆中，加水500ml使盆中土壤吸水達飽和，待表面之湛水完全滲入土壤後，此時土表面呈平整盤狀(模擬田間長期湛水下之水田土表)，再緩緩加入1L之25ppm或50ppm主成份的巴拉刈水溶液(盆中水深約4cm)後，一部份的處理維持盆鉢中水液呈澄清狀，另一部份處理在加入巴拉刈水溶液後，以玻璃棒全層攪拌30秒鐘，致水液呈混濁狀(平均每ml土壤懸浮液中含有0.5g之土壤粒子)。兩者均在處理後15分鐘開始取樣，此時混濁水液內之土壤粒子已部份沉降，每ml之土壤懸浮液內含約0.12g之土壤粒子，之後在2、4、6、8及24小時各取50ml水樣，偵測

水中所殘留之巴拉刈濃度。

淺水中巴拉刈之殘留量活性 田水中殘留之巴拉刈對作物葉片細胞滲漏之影響，主要參照Vamstone及Stobbe⁽²³⁾之方法測定；是以前述相同方式取得盆栽狀況下之澄清與混濁的巴拉刈水樣，且將不同處理時間之水樣，以濾紙(Whatman, No.1)過濾掉土壤粒子後，再取五至六葉齡水稻和胡瓜植株上完全展開之第三和第四片成熟葉，及二至三葉齡大豆植株之子葉，以純水洗淨輕輕拭乾後，取直徑0.6cm之葉圓片十片，浸泡在10ml水樣中，再將浸泡液置於25°C及300 μ Em⁻² s⁻¹光強度條件下照光兩小時後，以電導度測定計(Kyoto Electronics, Model CM-115)測定各溶液之電導值。

本試驗各處理均為三重複，所得資料以平均值±S.E.方式表示。部份資料則以回歸分析方法，估計不同濃度巴拉刈處理，與葉圓片浸液之電導度值變化的二次曲線關係，以比較不同用量下巴拉刈的消退速率及殘留量活性。

結果與討論

淺水中巴拉刈之消退 洇灌25ppm巴拉刈藥液於裝有田土之栽植盆內，處理後保持澄清水樣之盆鉢，於不同時間取樣分析水中之巴拉刈含量(表一)。用24%液劑巴拉刈配成之25ppm藥液，在本試驗中以394nm吸光度可偵測到的主成份含量為20.5±1.7ppm，澆灌後15分鐘所取水樣中之巴拉刈含量為14.8±1.7ppm，為施藥量之72%；而2、4、6及8小時後所採水樣中之巴拉刈含量測值各為12.7±1.1、9.6±0.8、6.7±0.8及5.9±0.8ppm，各為處理藥量的62%、47%、33%及29%；但24小時後之水樣中則僅存3%左右。若以50ppm巴拉刈藥液澆灌含有田土之栽植盆，於不同時間取樣分析澄清水樣中之巴拉刈含量(表二)，與25ppm施藥量之結果趨勢相似，均隨取樣時間的延長，水中巴拉刈含量會逐漸減少；由處理前所偵測到46.7±2.3ppm之巴拉刈量，到施用後15分鐘降為其64%，至2、4、6和8小時各減低至64%、65%、55%及43%，但24小時後仍可偵測到7.9±0.9ppm之巴拉刈含量，為處理前藥量之17%。將兩種施藥量下之水中巴拉刈消退百分比與時間做回歸線(圖1)，在25ppm施用後24小時，水樣中之巴拉刈含量則已降至無法偵測之範圍；而50ppm施用量在施用後24小時之水樣中，巴拉刈的含量約為其18.9%，但8小時以後至24小時間巴拉刈在水中之消退速率則漸趨緩慢。

在土表未翻動情況下，巴拉刈與土壤粒子之表面接觸，也會形成某種程度的吸附^(5,19)，只是一旦土表的粘粒吸附基已達飽和時，則田水中仍可偵測到游離的巴拉刈。本試驗中以澄清處理施用25ppm巴拉刈，在施用後14小時大部份藥劑被土表粒子所吸附，但50ppm之施用量則維持80%左右的吸附率(圖1)。

表一、巴拉刈在淺水環境下之消退^a

Table 1. Paraquat concentration in surface water of simulated paddy environment

處理 Treatment	施用前 (Before application)	施藥後時間(Hours after application)					
		0.25	2	4	6	8	24
ppm							
澄清 (clear)	20.5±1.7 ^b	14.8±1.7	12.7±1.1	9.6±0.8	6.7±0.8	5.9±0.8	0.6±0.1
混濁 (muddy)	20.5±1.7	0.18±0.003	0.13±0.003	0.16±0.003	0.16±0.012	0.04±0.007	0.01±0.003

a: 土表積水約4公分；處理濃度為25ppm

Surface water was 4cm depth; initial concentration was 25ppm

b: 純化後水樣以394nm吸光值估算之濃度

Paraquat concentration was determined by absorbance with 394nm.

表二、巴拉刈在淺水環境下之消退^a

Table 2. Paraquat concentration in surface water of simulated paddy environment

處理 Treatment	施用前 (Before application)	施藥後時間(Hours after application)					
		0.25	2	4	6	8	24
ppm							
澄清 (clear)	46.7±2.3 ^b	37.5±2.6	30.4±1.6	25.8±1.1	23.3±0.6	20.1±1.6	7.9±0.9
混濁 (muddy)	46.7±2.3	0.34±0.007	0.14±0.012	0.16±0.003	0.17±0.007	0.15±0.015	0.13±0.012

a: 土表積水約4公分；處理濃度為50ppm

Surface water was 4cm depth; initial concentration was 50ppm

b: 純化後水樣以394nm吸光值估算之濃度

Paraquat concentration was determined by absorbance with 394nm.

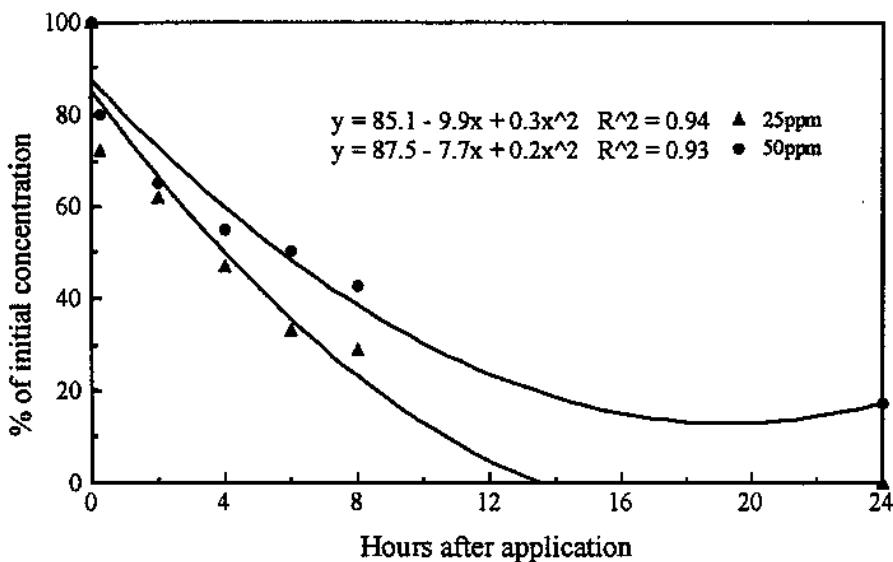


圖1. 巴拉刈在模擬水田下施用後保持澄清狀況之水田中消退速率
(土表積水深度約4公分)。

Fig. 1. Decline of paraquat in paddy water of pot; intial paraquat concentration were 25 and 50 ppm (surface water was 4cm depth).

盆栽混拌處理之巴拉刈水樣中，於25ppm施用後15分鐘所取水樣之巴拉刈含量為 0.18 ± 0.003 ppm，僅為處理濃度的0.88%，在2、4、6、8及24小時之水樣中藥劑含量，依序為處理濃度的0.63%、0.78%、0.78%、0.15%及0.05%(表一)。以50ppm藥液施用後，在不同時間所取水樣中的巴拉刈含量與25ppm施用量的結果相似，即施用後15分鐘之水樣中巴拉刈含量已降至處理濃度的1%以下(表二)。故巴拉刈接觸到土壤粒子後會迅速被其吸附，在土壤懸浮液中不易偵測到游離之巴拉刈^(16,19)。在混拌處理之盆栽中，不論是25或50ppm之施藥量，巴拉刈均在施用後迅速被土壤粒子完全吸附。

淺水中巴拉刈之活性 處理後不同時間所取之水樣，浸泡水稻、大豆和胡瓜葉圓片之浸出液電導值和取樣時間之關係示於圖2。在所測試之三種作物葉片浸出液電導值，均隨取樣時間的延長而降低，而50ppm施用量之水樣較25ppm者對測試作物葉片的影響較明顯。水稻葉圓片經過25ppm巴拉刈施用後兩小時所取之水樣處理後，其浸液電導值為對照處理的兩倍，八小時後仍為1.8倍，但24小時後兩者之間無明顯差異；50ppm施用量在施用後兩小時之水樣處理水稻葉圓片之滲漏液電導值為對照處理的3.5倍，八小時後降為2.3倍，24小時後則為1.8倍。大豆葉片對巴拉刈處理過之水樣則較水稻為敏感，以25ppm施用兩小時後之水樣，處理大豆葉圓片後之浸液電導值為對照處理的12倍，八小時後降為9.8倍，24小

時後只有2.5倍；50ppm施用量之水樣在施用後24小時則仍為對照處理的6.8倍。胡瓜葉片不論在25ppm或50ppm巴拉刈施用量下，於處理八小時所取之水樣對其葉片滲漏之影響，均與對照處理無明顯差異，此與水稻葉片的反應頗為類似。

盆栽處理中混濁水樣對水稻、大豆及胡瓜三種測試作物葉片細胞滲漏之影響，不論處理濃度之高低及不同時間所採之水樣，處理葉圓片後之浸液電導值，均與對照處理無明顯差異。

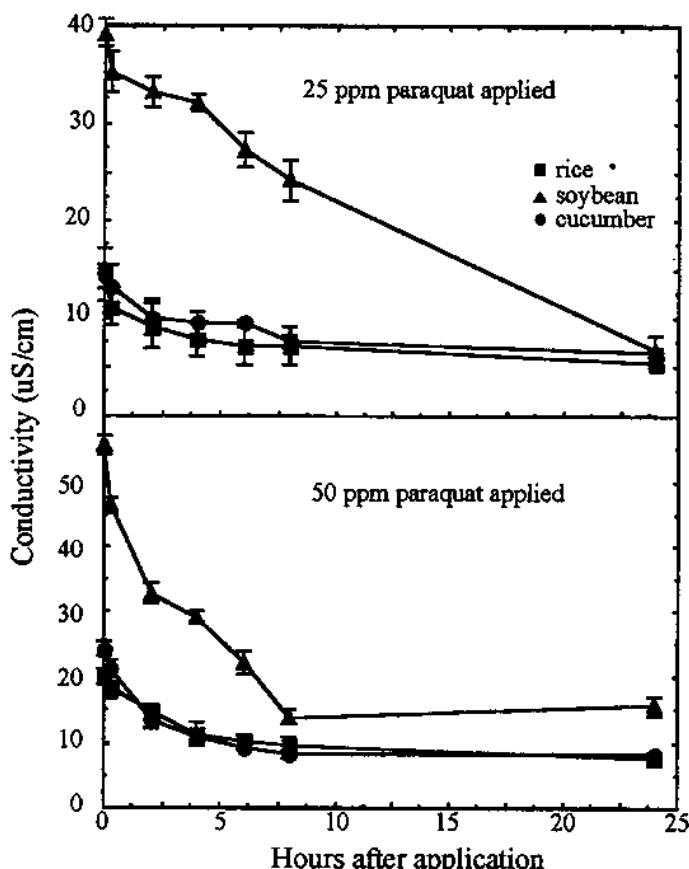


圖2. 巴拉刈施用後不同時間所取之澄清水樣對作物葉片滲漏之影響

純水浸泡之葉片滲漏液電導值：水稻為 $3.4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ；大豆為 $5.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ ；胡瓜為 $8.9 \mu\text{S}/\text{cm}$

Fig. 2. Effect of paraquat from paddy water of pot on the leakage from leaf discs at various time after application.

吸光度與電導度測定巴拉刈之比較 巴拉刈以25ppm或50ppm處理後，在不同時間所取澄清水樣內偵測到之藥劑含量，與水稻、大豆及胡瓜三種作物葉圓片浸液電導值做回歸分析(圖3)；三種測試葉片浸液電導值均隨水樣中巴拉刈濃度的提高而增加；尤以大豆葉片最為敏感，水稻和胡瓜的反應則在超過10ppm

以上較為明顯。顯示利用葉圓片浸液電導值變化，偵測土壤水溶液中巴拉刈毒性，不失為一敏感而穩定的生物分析測試方法。雖然本研究中測定葉片浸液電導值變化之生物分析方法，用來定量田水中巴拉刈含量與化學分析方法相比較會有略為高估的趨勢，但兩者間相關性很高(圖4)。因此以生物分析定量田水中之巴拉刈，雖然會因測試作物的種類、生育期及葉位的不同而產生變異，但用為預估除草劑的植物毒性，則為一簡便、敏感而穩定的方法^(13,17)。

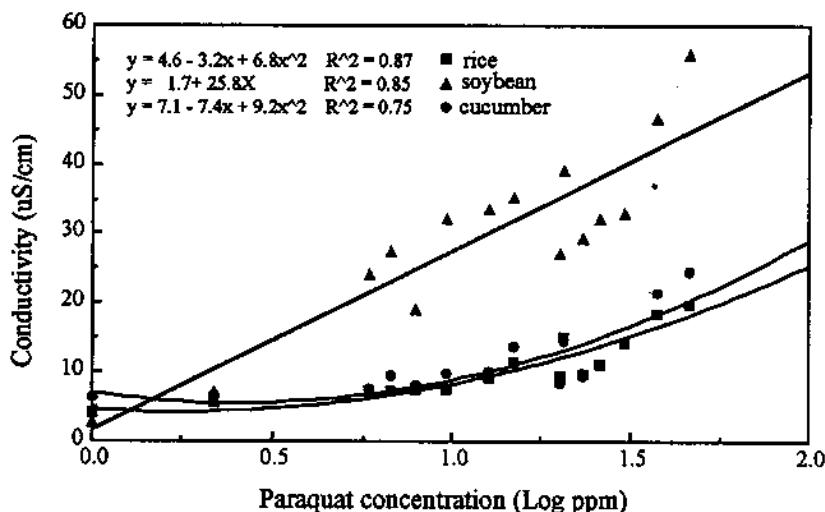


圖3. 巴拉刈施用後不同時間所取之澄清水樣對作物葉片滲漏之影響
(巴拉刈濃度為394nm吸光度之實測值)。

Fig. 3. Effect of paraquat from paddy water of pot on the leakage from leaf discs
(paraquat concentration was determined by absorbance with 394nm).

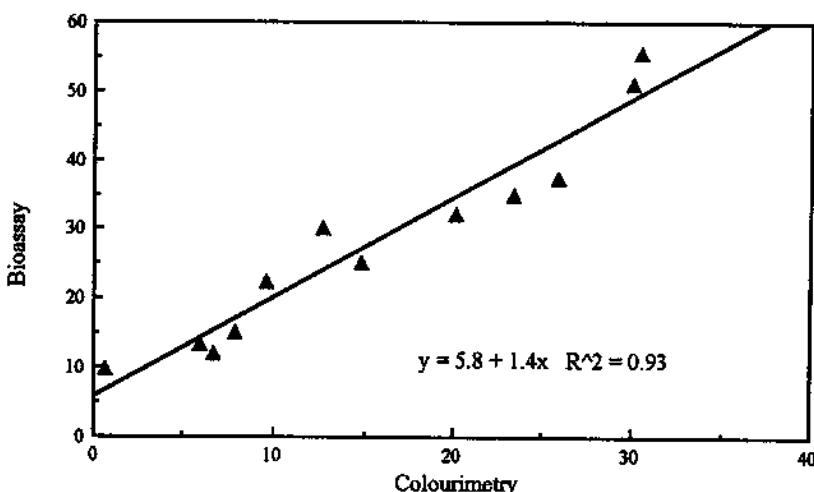


圖4. 利用生物分析(大豆葉片浸液電導測定值； $y = 19.6 - 38.3x + 23.8x^2$)及化學分析(394nm吸光度之實測值)偵測出田水中巴拉刈含量之相關關係。

Fig. 4. Relationship between paraquat concentrations in simulated paddy environment determined by bioassay and colourimetry.

殘留在土壤中之巴拉刈是否引起植物毒害，視施用時藥液與土壤粒子接觸程度，及田間管理對土壤性質的改變情形而定；在超過吸附值時會有游離之巴拉刈存在土壤溶液中，或改變土壤pH值也有助於巴拉刈的脫附^(1,2,14)，兩者均會造成植物根部的吸收而影響植株的生育。

直播田之雜草防治一直為管理上難以克服的重要問題，根據本研究數據顯示，在未整地下施用25ppm巴拉刈，於24小時後所取之水樣中即無法偵測得到巴拉刈，同時對水稻、大豆及胡瓜葉片滲漏的影響，與對照處理無明顯差異。因此在直播稻田中，於播種前一日的田水中施用適當濃度巴拉刈，則對田面雜草種子的萌芽及已發芽植株，會有相當程度的控制效果，同時播種後亦不致引起稻株藥害；另外再生稻田淹水後施用巴拉刈，亦可防治田面雜草幼株。只是應用上仍需參考田間實際栽培管理情形，以訂定適合的濃度達到最佳成效。

參考文獻

1. 陳鴻基、李國欽 1991。殺草劑巴拉刈在數種土壤中吸附與脫附之研究。中華民國雜草會刊 12:1-13。
2. 陳鴻基、李國欽 1991。幾種影響巴拉刈在土壤中的吸附與脫附之因子的探討。中華民國雜草會刊 12:14-26。
3. 臺灣省農林廳 1994。植物保護手冊。農林廳編印，台中，台灣。
4. Ashton, F. M. and T. J. Monaco. 1991. Herbicides and the soil. In 3rd ed. Weed Science:Principles and practices. John Wiley and Sons Press. pp.99-111.
5. Bowyer, J. R. and P. Camilleri. 1987. Chemistry and biochemistry of photosystem I herbicides. In D. H. Hutson and T. R. Roberts ed. Herbicides. John Wiley and Sons Press, New York. pp.105-123.
6. Burn, I. G., M. H. B. Hayes, and M. Stacey. 1973. Studies of the adsorption of paraquat on soluble humic fractions by gel filtration and ultrafiltration techniques. Pestic. Sci. 4:629-641. pp.105-123.
7. Burns, I. G., M. H. B. Hayes, and M. Stacey. 1973. Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. I. Effects of temperature, time and adsorbate degradation on paraquat. Weed Res. 13:67-78.
8. Burns, I. G., M. H. B. Hayes, and M. Stacey. 1973. Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds. II. Adsorption and desorption equilibria in aqueous suspensions. Weed Res. 13:79-90.
9. Bus, J. S., D. Aust, and J. E. Gibson. 1974. Superoxide and singlet oxygen catalyzed lipid peroxidation as a possible mechanism for PQ (methyl-viologen) toxicity. Biochem Biophys. Res. Commun. 58:749-755.
10. Calderbank, A. 1972. Environmental considerations in the development of diquat

- and paraquat as aquatic herbicides. *Outlook on Agriculture*. 7(2):51-54.
11. Carmines, E. L., R. A. Carchman, and J. F. Borzellica. 1981. Investigations into the mechanism of paraquat toxicity utilizing a cell culture system. *Toxicol. and Appl. Pharmacol.* 58:353-362.
12. Chia, L. S., D. G. McRae, and E. Thompson. 1982. Light dependence of paraquat initiated membrane deterioration in bean plants. Evidence for the involvement of superoxide. *Physiology of the Plant* 56:492-499.
13. Damanakis, M. 1970. A bioassay for the determination of low concentrations of paraquat. *Weed Res.* 10:77-80.
14. Damanakis, M., D. S. H. Drennan, J. D. Fryer, and K. Holly. 1970. The adsorption and mobility of paraquat on different soils and soil constituents. *Weed Res.* 10: 264-277.
15. Damanakis, M., D. S. H. Drennan, J. D. Fryer, and K. Holly. 1970. Availability to plants of paraquat adsorbed on soil or sprayed on vegetation. *Weed Res.* 10:305-315.
16. Khan, S. U. 1973. Interaction of bipyridylium herbicides with organoclay complex. *J. Soil Sci.* 24:244-247.
17. Kratky, B. A. and G. F. Warren. 1971. The use of their simple, rapid bioassays on forty-two herbicides. *Weed Res.* 11:257-262.
18. Kuo, T. L. 1979. An anion-exchange method for determining paraquat in urine. *J. Formosan Med. Assoc.* 78:151-156.
19. Narine, D. R. and R. D. Guy. 1982. Binding of diquat and paraquat humic acid in aquatic environments. *Soil Sci.* 133:356-362.
20. Rabinowitch, H. D. and I. Fridovich. 1983. Superoxide radicals, superoxide dismutases and oxygen toxicity in plants. *Photochem. and Photobiol.* 37:679-690.
21. Stalder, L. and W. Pestemer. 1980. Availability to plants of herbicide residues in soil. part I:A rapid method for estimating potentially available residues of herbicides. *Weed Res.* 30:341-347.
22. Tucker, B. V., D. E. Pack, J. N. Ospenson, A. Omid, and W. D. Thomas, Jr. 1970. Paraquat soil bonding and plant response. *Weed Sci.* 18:448-451.
23. Varnstone, D. E. and E. H. Stobbe. 1977. Electrolytic conductivity-a rapid measure of herbicide injury. *Weed Sci.* 25:352-354.
24. Watkin, E. M. and G. R. Sagar. 1971. Residual activity of paraquat in soils. I. Factors affecting persistence. *Weed Res.* 11:1-11.
25. Watkin, E. M. and G. S. Sagar. 1971. Residual activity of paraquat in soils. II. Adsorption and desorption. *Weed Res.* 11:247-256.
26. Yanase, D., A. Andoh, and N. Yasudomi. 1990. A new simple bioassay to evaluate photosynthetic electron-transport inhibition utilizing paraquat phytotoxicity. *Pestic. Biochem. Physiol.* 38:92-98.