

Chlorsulfuron 除草劑在環境中的 分解與殘留

賴郁仁 王慶裕

國立中興大學農藝系 雜草與除草劑研究室

摘 要

本文主要介紹硫醯尿素類除草劑 chlorsulfuron 在環境中的分解路徑及影響其分解速率的因子，其在水中之水解有兩大路徑，其一為 sulfonyleurea bridge 的斷裂，其二為 demethylation 路徑。當水溶液 pH 值低於 6.2 或高於 10.2 時，chlorsulfuron 皆具有最高之水解速率。Chlorsulfuron 在土壤表面之光解可能只發生在土表 0.1~0.5 mm 的範圍內，在耕地土壤中的分解第一階段為快速分解期(0~60 天)，此階段微生物分解與化學水解同時進行，第二階段為緩慢分解期(60~180 天)，此時期 chlorsulfuron 被土壤大量吸附，使得微生物無法利用分解，只能進行化學水解。Chlorsulfuron 在環境中的殘留包括本身及其代謝物會先與土壤有機質結合，之後再釋出於環境或進入植體中。

關鍵詞：硫醯尿素類除草劑、環境殘留、化學水解、微生物分解。

Degradation and Remaining of Chlorsulfuron in Environment

Yun-Zein Li Ching-Yuh Wang

*Lab of Weed Science and Herbicides, Dept. of Agronomy,
National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan, ROC*

Abstract

Both the degradation pathway and the related factors influencing

degradation of chlorsulfuron, one of sulphonylurea herbicides, were reviewed. Chlorsulfuron in aqueous solution may degrade through the breakage of sulphonylurea bridge and the demethylation of herbicide molecule. And the maximum rate of chlorsulfuron hydrolysis was observed at the pH either below 6.2 or higher than 10.2. The photolysis of chlorsulfuron on soil surface only occurs within 0.1 to 0.5 mm in depth. It has been reported that the maximum degradation of chlorsulfuron in tillage field occurred from 0 to 60 days after application (DAT), through microbial degradation and chemical hydrolysis; and then followed by the slower degradation from 60 to 180 DAT, which was through hydrolysis only, without microbial activity, due to the binding of chlorsulfuron to soil particle. Chlorsulfuron and its metabolites in soil may bind to some organic substances and release subsequently.

Key words : chlorsulfuron, environmental residue, chemical hydrolysis, microbial degradation.

前 言

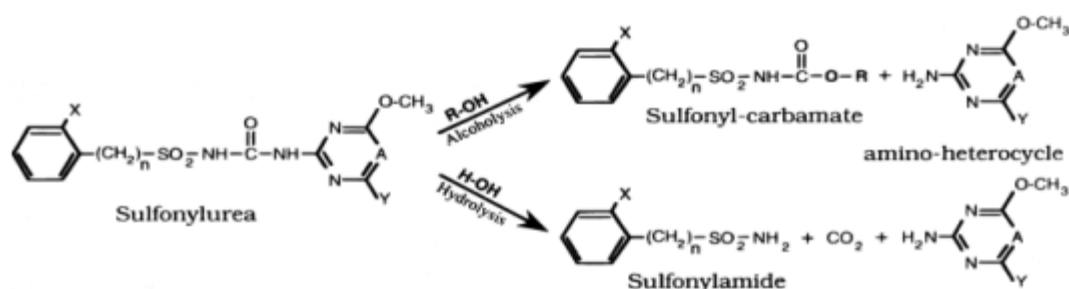
Chlorsulfuron[2-chloro-*N*-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5,-triazin-2-yl) aminocarbonyl] benzenesulfonamide]，為杜邦公司所開發之第一個硫醯尿素類除草劑，其在 1981 年首先應用於穀類作物生產，此後硫醯尿素類除草劑便廣泛使用在農地雜草管理。Chlorsulfuron 對大部分闊葉雜草及部分禾本科雜草具防除作用，在國外主要用於麥類作物生產，也可應用在草坪之除草作業，宜萌前或早期萌後處理，田間推薦用量為 10-40 g ai/ha⁽⁸⁾。Chlorsulfuron 在環境中主要的分解途徑為化學水解及微生物分解，了解兩者的分解路徑及代謝物的種類，相信有助於監控除草劑在環境中的殘留與污染。Chlorsulfuron 在土壤中的分解速率關係到其在土壤中殘留時間，研究顯示 chlorsulfuron 在田間土壤中的半衰期約 1~2 個月⁽²⁾，雖然預期 chlorsulfuron 在田間的殘留量低，但有報告指出於 chlorsulfuron 施用後兩年的田間所種植的甜菜仍有藥害⁽¹⁾。最近的研究也顯示 chlorsulfuron 在鍵結的狀態下，仍然會引起水稻幼苗與豌豆的傷害⁽²⁾。然而 chlorsulfuron 所形成之鍵結性殘留物主要結合在土壤的那一部分，以及如何從土壤中釋出而引發作物產生藥害並無進一步研究。

本文主要說明 chlorsulfuron 在環境中的分解路徑及影響其分解速率的因子，並探討造成 chlorsulfuron 殘留在土壤中的原因及透過何種方式釋放。

Chlorsulfuron 在環境中的分解路徑

Chlorsulfuron 在水中之水解

硫醯尿素類除草劑在環境中的水解方式通常是透過 sulfonyleurea bridge 的斷裂而形成 sulfonlamides 與 amino-heterocycle (圖一)。



圖一、 硫醯尿素類除草劑之醇化與水解⁽⁷⁾。

Figure 1. Alcoholysis and hydrolysis of sulfonyleurea herbicides.

Strek(1998)⁽⁸⁾以分別在 triazine 環與 phenyl 環標定有 ^{14}C 之 chlorsulfuron 分子分別注入微酸性之水溶液中(pH 5)，並施以殺菌處理，於黑暗下培養 40 天，觀察不同標定位置之 chlorsulfuron 經代謝後產物之種類及分佈比例。結果顯示 [phenyl- ^{14}C] chlorsulfuron 在水溶液中所測得之降解產物為 chlorobenzenesulfonamide (33%)、*o*-desmethylchlorsulfuron (10%) 與 ring-opened acetyltriuret (16%)；而 [triazine-2- ^{14}C] chlorsulfuron 代謝之降解產物為 triazine amine (17%)、dihydroxy triazine (8%)、*o*-desmethylchlorsulfuron (12%) 以及 ring-opened acetyltriuret (18%)。

氏等根據上述結果，進一步研究 chlorsulfuron 在水溶液中之水解路徑，結果顯示 chlorsulfuron 經由 sulfonyleurea bridge 的斷裂會形成主要之降解產物 chlorobenzenesulfonamide 以及 triazine amine，而 triazine amine 透過去除甲基與胺基後會進一步降解為 dihydroxy triazine。此外，chlorsulfuron 亦可藉由甲氧基的去甲基化而得到 *o*-desmethylchlorsulfuron，再進一步經由 triazine 環的裂解與去胺基作用產生 ring-opened acetyltriuret，而 ring-opened acetyltriuret 會再度水解與去羧基，最後形成 chlorobenzenesulfonamide 與 acetylbiuret；

acetylbiuret 經重新排列後會形成 dihydroxy triazine。由此可知 chlorsulfuron 的水解有兩大路徑，其一為 sulfonylurea bridge 的開裂，其二為 demethylation 路徑。

硫醯尿素類除草劑 chlorsulfuron 在水中的水解速率與環境中 pH 值高低有密切關係⁽⁶⁾。Smarmah *et al.* (2000) 為探討 pH 值對 chlorsulfuron 水解速率之影響，結果發現當 pH 值低於 6.2 或高於 10.2 時，chlorsulfuron 皆具有最高之水解速率。而在 pH 值 7~9 之間，chlorsulfuron 之水解速率相當緩慢，顯示在此 pH 值範圍內 chlorsulfuron 之分子較為穩定，其 bridge 不易斷裂。氏等認為 chlorsulfuron 在酸性環境下多以未解離的形式(不帶電)存在，於接近中性 pH 值的環境下多以解離的形式(帶負電)存在，而未解離的形式容易受到水分子的化學攻擊(attack)，其水解速率較解離之形式快 100 倍。

另外，當 pH 值高於 10 的條件下，chlorsulfuron 幾乎是以解離的形式存在，此時高濃度的 OH⁻ 會攻擊 bridge 的羰基(CO-)並取代 triazine 環上的甲氧基(-OCH₃)，使 chlorsulfuron 的結構變弱，進而發生水解。由此可知，chlorsulfuron 在酸性與高鹼性(pH 10 以上)的條件下，水解速率會明顯提高。

Chlorsulfuron 在環境中之光解

A. Chlorsulfuron 在水中之光解

Pusino *et al.* (1999)⁽⁵⁾指出光分解對於硫醯尿素類除草劑而言是屬於次要的路徑，而光分解造成此類除草劑降解的程度，主要決定於除草劑本身的光化學穩定性。Strek(1998)⁽⁸⁾將 [phenyl-U-¹⁴C] chlorsulfuron 與 [triazine-2-¹⁴C] chlorsulfuron 溶於不同 pH 值(pH 5~9)之無菌水中，並進行光照與黑暗處理，於 25°C 下培養 31 天，觀察 chlorsulfuron 光解的比例。結果顯示在 pH 7 或 9 的水溶液中，不管有無照光，對於 chlorsulfuron 之降解並無影響，其在第 31 天的回收率可達 95% 以上，顯示降解的量很少，而在 pH 5.0 的水溶液中，chlorsulfuron 的分解可達 60% 以上，且照光處理的分解量大於黑暗處理，兩者之回收率間的差異即為光解的部分，佔 7~10%，顯示 chlorsulfuron 在無菌水溶液中主要是以水解為主，光解所佔的比例很小，而水解的速率又明顯受到 pH 值的影響。

B. Chlorsulfuron 在土壤表面之光解

Strek(1998)⁽⁸⁾將 [phenyl-U-¹⁴C] chlorsulfuron 與 [triazine-2-¹⁴C] chlorsulfuron 施用於土壤表面，並配合黑暗與光照處理，於 25°C/22°C 之日夜溫下靜置 31 天，觀察 chlorsulfuron 在土表光解之比例，結果顯示在處理後 31 天，光照處理下 chlorsulfuron 殘留 68% 在土壤中，而黑暗處理則殘留 86%。此外，氏等進一步發現 [phenyl-U-¹⁴C] chlorsulfuron，在光照與黑暗下皆可

代謝為 chlorobenzenesulfonamide 以及 *o*-desmethylchlor-sulfuron；而 [triazine-2-¹⁴C] chlorsulfuron 在光照下之降解產物為 triazine amine、*o*-desmethylchlorsulfuron 及 triazine urea，其在黑暗下則無法測得 triazine urea。

Strek(1998)⁽⁸⁾認為 chlorsulfuron 在土壤中直接光解，可能只發生在土表 0.1~0.5 mm 的範圍內，當 chlorsulfuron 被淋洗進入土壤中，光解作用則受到限制。然而，chlorsulfuron 可隨著水分之毛細管現象而向上移動至土表，此現象可能會發生在田間水分含量較低的情形下，因此，在晚春以及夏季期間，在乾旱地區的土壤表面會有 chlorsulfuron 累積的現象，此時光解作用會伴隨化學水解一起發生。

Chlorsulfuron 在耕地土壤中的分解

Mikata *et al.* (2001)⁽⁴⁾認為 sulfonyleureas 在耕地土壤中的分解，首先會進入土壤中的可利用性區間(available compartment)，意即游離在土壤中，此時化學水解及微生物分解會同時進行，經過一段時間，sulfonyleureas 會進入土壤中的保護性區間(protected compartment)，與土壤粒子結合，而此時只會進行化學水解。Strek(1998)⁽⁸⁾以 ¹⁴C 標定在 triazine 環與 phenyl 環之 chlorsulfuron 分別注入耕地土壤中，於 25°C 之黑暗下培養 200 天，結果顯示 chlorsulfuron 的分解可分為兩個階段，符合 Mikata *et al.*(2001)⁽⁴⁾之模式。第一階段為快速分解期(0~60 天)，此階段微生物分解與化學水解會同時進行，第二階段為緩慢分解期(60~180 天)，此時期 chlorsulfuron 被土壤大量吸附，使得微生物無法利用分解，此時只能進行化學水解，另外也有可能是試驗期間過長，微生物族群數目在達飽和之後，發生自我抑制的情形，因而降低了其對除草劑的分解。

以 [phenyl-U-¹⁴C] chlorsulfuron 之形式施用者，在處理後期(第 180 天)，其回收率最高的代謝產物為 chlorobenzenesulfonamide (52%)，之後其濃度還逐漸增加。其次為極性化合物(回收率 19%)，主要為 *o*-desmethylchlorsulfuron、hydroxy triazine amine、dihydroxy triazine、5-hydroxy chlorsulfuron、及 ring-opened carbamoyl guanidine，而無法鑑定出之極性物質佔 12%，可能是由不完整 phenyl-ring 的片斷結合於土壤有機質組成。另外，鍵結性殘留物 (bound residues) 以及揮發性 ¹⁴C-CO₂ 之回收率分別為 5%。另一方面，以 [triazine-2-¹⁴C] chlorsulfuron 之形式施用者，在 50 天以後 triazine amine 便呈現下降的趨勢，顯示 triazine amine 已經有分解的情形，此時期微生物分解與化學水解係同時進行。

根據上述之試驗結果，氏等提出 chlorsulfuron 在耕地土壤中的代謝路徑乃是 chlorsulfuron 先經由水解方式，使 sulfonyleurea bridge 裂開，形成 chlorobenzenesulfonamide 以及 triazine amine，之後 triazine amine 進行去甲基

以及去胺基產生 dihydroxy triazine，然後進一步地降解產生 CO₂，或與土壤有機質結合形成鍵結殘留物；此外，triazine amine 也可藉由羥基化形成 hydroxymethyl triazine amine，然後再代謝成 CO₂。研究指出 triazine amine 的代謝路徑會有微生物參與分解，相對地，chlorobenzenesulfonamide 主要是經由化學水解的方式代謝成更小的分子。另一個路徑為 chlorsulfuron 上的 triazine 部分去甲基，形成 *o*-desmethylchlorsulfuron，再經過一連串的步骤後產生 ring-opened carbamoyl guanidine。研究顯示，此一路徑只會在耕地土壤發生，與水溶液中水解的 demethylation 路徑不同。

在微生物代謝 chlorsulfuron 的研究上，Joshi *et al.* (1985)⁽³⁾ 首先證實 chlorsulfuron 可經由微生物進行代謝及其代謝的方式，氏等指出 *Streptomyces griseolus* 可將 -OH 轉移至 chlorsulfuron 含 Cl 的苯環上，形成 5-hydroxy-chlorsulfuron，並能夠將 triazine ring 上的甲基羥基化。此外，氏等亦指出兩種存在於土壤的真菌，即青黴菌屬 (*Penicillium sp*) 與黴菌 (*Aspergillus niger*) 可以催化水解 sulfonylurea bridge 產生 sulfonamide 以及 heterocycle。由此可知 chlorsulfuron 在環境中的化學水解及微生物分解之間具有密切的關係，而非以個別的方式進行分解，微生物可將化學水解的產物進一步代謝成 CO₂，另一方面，微生物亦可催化完整的 chlorsulfuron 進行水解。

根據 Joshi *et al.* (1985)⁽³⁾ 之研究，可以了解微生物對於 chlorsulfuron 的降解具有很大的貢獻，然而微生物代謝 chlorsulfuron 的程度與微生物含量、溫度、土壤水分含量有密切關係。

A. 微生物含量

Sarmak *et al.* (1999) 取 Avon 地區 (pH 8.7) 不同深度的土壤處理 40 µg a.i./kg 之 chlorsulfuron，結果顯示隨著土壤深度增加，chlorsulfuron 的降解速率愈慢，在第 180 天，表層土 (0~10 cm) 中 chlorsulfuron 的降解已達 80%，而在下層土 (30~40 cm) 中，chlorsulfuron 只降解了 50% 左右。氏等認為愈深的土壤微生物含量愈少是造成 chlorsulfuron 降解速率緩慢的主要原因。

B. 溫度與土壤水分含量

Ravelli *et al.* (1997)⁽⁶⁾ 取三個地區的淺層土 (0-30 cm) 與深層土 (50-200 cm) 處理 chlorsulfuron，並在不同溫度與水分含量下觀察 chlorsulfuron 的降解速率，結果顯示在水分潛勢 -0.05 MPa (相當於 80% 之田間含水量) 以及 -0.2 MPa (相當於 20% 之田間含水量) 下，不管是深層土或淺層土，chlorsulfuron 的降解速率均隨著溫度的增加而提高。另一方面，當土壤水分含量增加 (-0.2 MPa 增加至 -0.05 MPa)，部分地區 chlorsulfuron 的降解速率隨著水分含量的增加而提高。氏等認為增加水分含量以及溫度可提高微生物活動，間接促進

chlorsulfuron 的降解。

Chlorsulfuron 在環境中的殘留

Sullivan and Felbeck (1968) 研究指出一些鹼性化合物，例如 *s*-triazines 可透過質子化(protonation)的方式形成陽離子的形式，因此可被土壤有機質的—COOH 官能基吸附⁽²⁾。當 chlorsulfuron 在土壤中經由化學水解與微生物分解形成 sulfonamide 與 aminotriazine 時，其 triazine 環上的甲氧基受到微生物的作用而改變成—OH 基，而這些 triazine 環可透過氫鍵與有機質鍵結，或與有機質上的—COOH 基互相吸附，進而形成鍵結殘留物，此一殘留物無法以一般標準之萃取方法抽出(例如有機溶劑萃取)，其在輪作體系下可能會造成後作敏感作物之藥害。

Guo and Sun (2002)⁽²⁾將 ¹⁴C-chlorsulfuron 施用在土壤中，在 26°C 之黑暗下培養 150 天，於處理後定時取樣並以溶劑萃取 chlorsulfuron，測定可萃取與無法萃取部分(bound residue)的比例。結果顯示，施用 ¹⁴C-chlorsulfuron 後 10 天只能萃取到 40.9% 之 ¹⁴C-chlorsulfuron，而此時已有 35% 之鍵結殘留物形成，之後隨著時間增加，可萃取的殘留物逐漸減少，最後只剩 25%。相對地，鍵結殘留物逐漸增加，最後達 47%。在處理後第 10 天與 150 天，鍵結殘留物與 chlorsulfuron 之總量分別為 76.8% 與 72.2%。而其他部分可能是以 CO₂ 的形式揮發或發生降解而損失。

氏等進一步從已萃取過 chlorsulfuron 之土壤中分離出三種有機質，包括 fulvic acid(FA)，humic acid(HA) 及 humin(H)，分別測定三種有機質中 chlorsulfuron 之鍵結殘留量，結果顯示殘留量在三種土壤有機質中的比例依序為 FA > H > HA。然而，隨著時間延長，結合在 FA 的 ¹⁴C-bound residue 逐漸減少。氏等認為 FA 是一種水溶性物質，亦是一種低分子量的電解質，因此 FA 也會存在於表面水中。由於 FA 的分子量較低，其水溶性高於 HA，因此在土壤—水—作物系統下 FA 成為鍵結殘留物的理想運送者。鍵結在 FA 的 ¹⁴C-bound residue 可以移動並在土壤溶液中藉由微生物釋放、降解。此外，透過植體吸收的方式，在植體的代謝反應下，¹⁴C-bound residue 也有可能從 FA 釋放，因此結合大量鍵結殘留物的 FA 也許會直接或間接造成某些作物的可見傷害。

結 論

除草劑施用後絕大部分會進入土壤環境中，許多除草劑本身的特性會影響其在土壤中之命運與行徑，例如除草劑在水中之溶解度、除草劑之光化學

安定性、及微生物降解作用等。Chlorsulfuron 在水溶液與耕地土壤中水解的主要路徑為 sulfonylurea bridge 的裂解以及 demethylation 路徑，經過化學水解後，其結構上的 triazine amine 環會進一步受到微生物的礦化作用分解成 CO₂ 或與有機質結合形成 bound residue 的形式。另外，光分解在 chlorsulfuron 的降解路徑中是屬於次要的路徑，試驗顯示土表光解的比例較水中光解更高。經由代謝路徑的研究，相信有助於了解 chlorsulfuron 發生殘留的原因以及評估 chlorsulfuron 在環境中殘留時間及殘留量，進而降低作物發生藥害及環境污染之可能性。

引用文獻

1. Blair, A. M. and T. D. Martin. 1988. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. *Pestic. Sci.* 22:195-219.
2. Guo, J. and J. Sun. 2002. Studies on bound ¹⁴C-chlorsulfuron residues in soil. *J. Agric. Food Chem.* 50:2278-2282.
3. Joshi, M. M., M. B. Hugh, and A. R. James. 1985. Degradation of chlorsulfuron by soil microorganisms. *Weed Sci.* 33:888-893.
4. Mikata, K., K. Ohta, and S. Tashiro. 2001. Degradation and leaching of herbicide imazosulfuron in upland soil. *J. Pest. Sci.* 26:376-382.
5. Pusino, A., I. Braschi, S. Petretto, and C. Gessa. 1999. Photodegradation of herbicide triasulfuron. *Pestic. Sci.* 55:479-481.
6. Ravelli, A., O. Pantani, L. Calamai, and P. Fusi. 1997. Rates of chlorsulfuron degradation in three brazilian oxisols. *Weed Res.* 37:51-59.
7. Sabadie, J. 2000. Behavior of four sulfonylurea herbicides in the presence of hydroxy compounds. *J. Agric. Food Chem.* 48:4752-4756.
8. Streck, H. J. 1998. Fate of chlorsulfuron in the environment: 1. Laboratory evaluations. *Pestic. Sci.* 53:29-51.