

除草劑化性與環境中殘留

王一雄

國立台灣大學農業化學系

摘 要

除草劑在土壤環境中之命運與分佈，除了受土壤環境因子之影響外，除草劑本身之物理化學性質如水中溶解度，蒸氣壓及化學安定性等亦有很大影響。本文僅就除草劑化合物之化學結構特性對其在土壤環境中之吸附作用與殘留之影響及其污染地下水之可能性作一探討。除草劑化合物分子上之作用基種類、取代基種類、作用基對取代基之相對位置以及分子中不飽和作用基之存在及多少均會影響化合物在土壤中之吸附作用，其原因是由於關係到化合物之電荷、極性以及偏極化作用。環境因子極其複雜，難以僅用除草劑之化學性質即可以探討除草劑在環境中殘留，因此還須併同除草劑之物理性質、土壤之物理化學性質、生物因子、以及氣候條件等之影響來討論。現以除草劑污染地下水之研究及預測來說明。

關鍵字：除草劑化性，吸附作用，殘留，地下水污染。

Chemical Characteristic of Herbicide and Environmental Residue

Yei-Shung Wang

Department of Agricultural Chemistry, National Taiwan University

Abstract

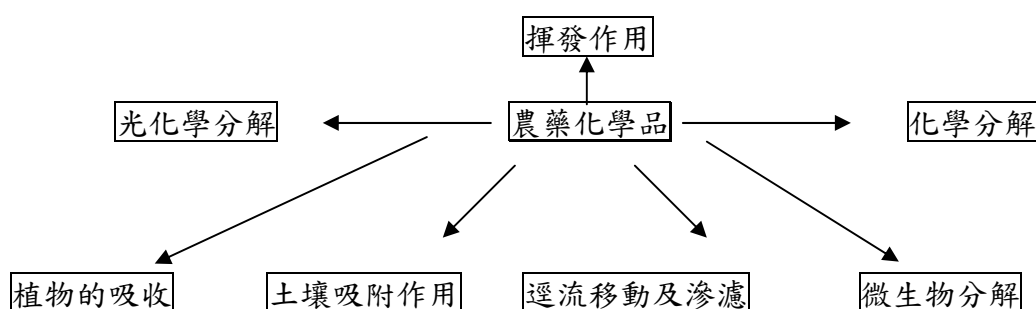
Behavior and distribution of herbicides in the soil environment are affected not only by the factors of the soil environments, but also by the chemical and physical properties of herbicide itself, such as water solubility, vapor pressure, chemical stability and etc. Influence of chemical characteristic of herbicide

compounds on absorption and residues in the soil environment are studied in this research, the possibility of the herbicide to contaminate groundwater is also discussed. Functional group(s), substituting group(s), related position between the functional group and the substituting group in chemical structure and presence of unsaturated chain affect chemical character in charge, polarity and polarizability and then affect the adsorption and residue of herbicide in soil environment. Due to the complication of soil environment, absorption and residue of herbicide in the soil are difficult to explain only with chemical characteristic. Physical properties of herbicide, character of soil, biological factors and climatic conditions must be discussed together. Potential of herbicide to contaminate groundwater are predicted in this study.

Key words: chemical characteristic of herbicide, absorption, residues, groundwater pollution.

前 言

農用化學品用於農業生產過程中，其種類繁多，數量也大。其中農藥施用後受到複雜的環境領域如大氣圈、水圈、土壤圈、生物圈及能源圈之影響，故農藥化學品在環境中之轉變或消失及移動，有幾個途徑與方式包括植物的吸收、光化學分解、揮發作用、逕流移動、土壤吸附、雨水淋洗、土壤微生物分解及化學分解等，農藥化學品在環境中之命運如圖一所示。



圖一、農藥化學品在環境中之命運

其中除草劑使用後絕大部分進入土壤環境中，許多除草劑本身的因子會影響到該有機化學品在土壤中之宿命和行徑。包括 (1) 除草劑在水中之溶解

度(solubility)，(2) 除草劑在水與有機溶劑間之分配常數(partition coefficient)，(3) 除草劑之生物累積作用(bioaccumulation)，(4) 除草劑之土壤吸附作用(soil adsorption)，(5) 除草劑之蒸發作用(vaporization)，(6) 除草劑之光化學安定性(photochemical stability)，(7) 除草劑之微生物降解作用(microbial degradation)^(1,8)。

與吸附作用有關之除草劑之化學性質

有四個化學結構之因子會決定除草劑分子之化學特性及影響其在土壤膠體上之吸附作用：

1. Functional group(s) 之特性如 alcoholic OH, ketone, carboxylic acid, amine.
2. Substituting group(s) 之特性會改變作用基之特性
3. (2)相對於(1)之位置：會增加或阻害分子間之鍵結作用。
4. 在分子中不飽和作用之存在及大小：影響親水—疏水間之平衡 (lyophilic-lyophobic balance)

上述四個因子會影響化合物之下述性質：

- (1) Charge 電荷 (acidity or basicity)
- (2) Polarity 極性
- (3) Polarizability 偏極化作用

這些性質很大的決定一個化合物之水中溶解度及其與水競爭吸附中心之能力，說明如下：

Charge

對有機酸與有機鹼化合物之吸附作用很重要，因為土壤本身帶負電。離子化與質子化均可使化合物帶電：

離子化-----強酸, 強鹼

質子化-----弱鹼 $B + H^+ \leftrightarrow BH^+$ pH ↓ ↑

 弱酸 $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ pH ↑ ↓

反應方向 → ←

Acidity, basicity → 測定 ionization constant。解離程度越大則酸性或鹼性越強，解離程度越小則酸性或鹼性越弱。

Polarity

非離子性分子之 polarity 用 dipole moment $\mu = e \times d$ 來定量

μ : Debye units; e : electronic charge (靜電單位);

d : 電荷中心間之距離 (Å)

在一靜電場(例如土壤)中 (F)，吸引力 (U) 是直接的與吸著物之 μ 成正比故極性化合物比非極性化合物更容易被黏土礦物質吸附。

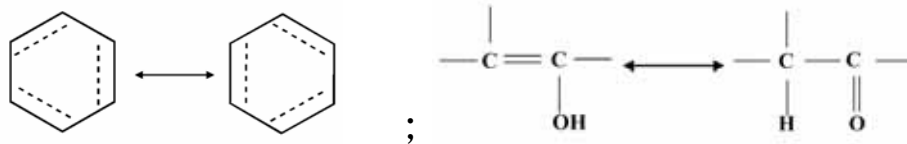
$$\text{即 } U(r) = -F\mu$$

而非離子性分子與非極子性分子在蒙特石之層間膨脹程度不同，非離子性分子隨 C 原子數增加而增加層間膨脹程度，非極子性分子隨 C 原子數增加而限制分子之進入層間。

Polarizability

中性分子 → 在接近一個帶電荷的表面 (例如土壤) 時會產生一個 induced electrical dipole 叫做分子的偏極化作用。

中性分子之偏極化作用決定於分子中可利用的移動電子，如苯之 π 電子或 Enol 化合物



在一靜電場(例如土壤)中 (F)，吸著物之偏極化作用 (a) 與吸引力 (U) 之關係如下：

$$U(r) = - (F^2 a/2)$$

此外，土壤酸鹼度對於除草劑化合物被土壤吸附之影響，如表一所示。

表一、pH 值對於除草劑化合物被土壤吸附之影響

除草劑 化合物 分類	舉 例	化合物存在形式		pH 對吸附作用之影響
		低 pH	高 pH	
強酸性	直鏈烷磺酸 (RSO ₃ H)	陰離子	陰離子	很小
弱酸性	畢克爛(picloram)	自由酸	陰離子	pH 接近 pKa 時很大的吸附
強鹼性	巴拉刈(paraquat)	陽離子	陽離子	很低 pH 時減少吸附作用
弱鹼性	草殺淨(ametyne)	陽離子	自由鹼	吸附作用隨 pH 接近 pKa 值而增加，然後減少
極性分子	達有龍(diuron)	非離子型	不離子化	很小
中性分子	DDT	非離子型	不離子化	pH 可能沒影響吸附用

資料來源：Hamaker and Thompson⁽⁴⁾。

除草劑在環境中殘留

以上僅就除草劑之化學性質，探究其在土壤中之狀況。環境因子極其複雜，除草劑在土壤環境中之命運，如前言中所述，難以僅用除草劑之化學性質即可以說明，雖然除草劑之化學性質影響很大，但有時被其他因子綜合影響所覆蓋而無法顯現除草劑之化學特性。因此探討除草劑在環境中殘留還須併同除草劑之物理性質(包括大氣中擴散係數，溶液中擴散係數，亨利定律常數，水中溶解度，消失速率常數，半生期等)、土壤之物理化學性質(包括土壤孔隙度，土體密度，土壤水分含量，土壤有機物含量，滲濾速率，排水等)、生物因子(包括土壤微生物，大小生物等)、以及環境與氣候條件(包括上下邊界層厚度，土壤滲濾總厚度，地下水深度，根群深度，有機碳分配係數，雨量，氣溫等)等之影響來討論。現以除草劑污染地下水之研究及預測來說明。

除草劑污染地下水之可能性

除草劑污染地下水之可能性可以行為評估模式(behavior assessment model, BAM)^(5,6)與地下水污染潛勢模式(groundwater pollution-potential model, GWP)⁽⁷⁾二種數學模式模擬，以二實例說明本土化的土壤及氣候條件下之實驗數據參數及模擬結果如下所述。殺蟲劑加保扶(carbofuran)在蘆竹粘土及員林坵質粘壤土中污染地下水可能性之評估結果顯示其 BAM 模式參數如表二⁽⁹⁾。其 GWP 模式參數如表三⁽⁹⁾，加保扶在二種土壤中滲濾到 3 公尺及 10 公尺之地下水層之殘留及所需時間列於表四⁽⁹⁾。顯示加保扶在本地氣候條件下可能污染地下水。又殺蟲劑歐殺松(acephate)及達馬松(methamidophos)在岸內坵質壤土及平鎮坵質粘壤土中污染地下水可能性之評估，其 BAM 模式參數如表五⁽¹⁰⁾。其 GWP 模式參數如表六⁽¹⁰⁾，滲濾至 5 公尺深地下水中之殘留量及所需時間如表七⁽¹⁰⁾所示，顯示歐殺松在土壤中之移動速率較達馬松為快，因此在本省氣候條件下，可能導致對地下水污染。

此外，除草劑護谷(nitrofen)之模擬結果顯示其在鹿港坵質粘壤土及平鎮粘土中均不會導致地下水污染⁽²⁾。除草劑全滅草(chlornitrofen)在陽明山壤土、平鎮坵質粘壤土以及岸內坵質壤土中亦均不至於污染 3 公尺以下之地下水層⁽³⁾。

表二、在蘆竹粘土及員林坩質粘壤土中 BAM 模式參數值

參 數	蘆竹粘土	員林坩質粘壤土
土壤孔度(f ; %)	0.45	0.35
土體密度(ρ_d ; g cm^{-3})	1.32	1.16
土壤水分含量(θ ; v/v)	0.389	0.458
土壤有機物含量(f_{oc} ; gg^{-1})	0.01276	0.01682
大氣中擴散係數(D^{air} ; $\text{cm}^2 \text{day}^{-1}$)	4320	4320
溶液中擴散係數(D^{liquid} ; $\text{cm}^2 \text{day}^{-1}$)	0.432	0.432
上下邊界層厚度(d ; cm)	0.475	0.475
總厚度(L ; cm)	3	3
滲濾速率	0.84	0.64
亨利定律常數(K_h)	3.1×10^{-7}	3.1×10^{-7}
有機碳分配係數(K_{oc} ; $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	11.35	26.14
半生期($t_{1/2}$; day)	187.3	95.0
水中溶解度(S ; g L^{-1})	0.32	0.32

資料來源：Yen et al., 1997⁽⁹⁾。

表三、在蘆竹粘土及員林坩質粘壤土中 GWP 模式參數值

參 數	蘆竹粘土	員林坩質粘壤土
土體密度(ρ_d ; g cm^{-3})	1.32	1.16
土壤水分含量(θ ; v/v)	0.389	0.458
地下水深度(H ; m)	3 and 10	3 and 10
根群深度(L ; cm)	50	50
排水(J_w ; cm year^{-1})	166.3	107.6
有機碳分配係數(K_{oc} ; $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	11.35	26.14
半生期($t_{1/2}$; day)	187.3	95.0
消失速率常數(K ; day^{-1})	0.0037	0.0073

資料來源：Yen et al., 1997⁽⁹⁾。

表四、以 GWP 模式模擬，加保扶在二種土壤中滲濾到 3 公尺及 10 公尺之地下水層之殘留量及所需時間

地下水深度 (公尺)	蘆竹粘土		員林坩質粘壤土	
	殘留量 (%)	所需時間 (年)	殘留量 (%)	所需時間 (年)
3	67.53	1.08	13.59	2.70
10	67.52	3.49	13.58	8.97

資料來源：Yen et al., 1997⁽⁹⁾。

表五、在岸內坩質壤土及平鎮坩質粘壤土中 BAM 模式參值

參數	岸內坩質壤土	平鎮坩質粘壤土
土體密度 (ρ_d ; g cm^{-3})	1.37	1.23
土壤水分含量(θ ; v/v)	0.388	0.381
土壤有機物含量(f_{oc} ; g g^{-1})	0.0102	0.0136
大氣中擴散係數(D^{air} ; $\text{cm}^2 \text{ day}^{-1}$)	4320	4320
溶液中擴散係數(D^{liquid} ; $\text{cm}^2 \text{ day}^{-1}$)	0.432	0.432
上下邊界層厚度(d ; cm)	0.475	0.475
總厚度(L ; cm)	3	3
滲濾速率	0.5	0.5
亨利定律常數(K_h)	3.1×10^{-7}	3.1×10^{-7}
有機碳分配係數(K_{oc} ; $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		
歐殺松	37.85	29.33
達馬松	63.71	40.13
半生期($t_{1/2}$; day)		
歐殺松	16.43	29.25
達馬松	1.56	12.18
水中溶解度(S ; g L^{-1})		
歐殺松	650	650
達馬松	>2000	>2000

資料來源：Yen et al., 2000⁽¹⁰⁾。

表六、在岸內坩質壤土及平鎮坩質粘壤土中 GWP 模式參數值

參數	岸內坩質壤土	平鎮坩質粘壤土
土體密度(ρ_d ; g cm^{-3})	1.37	1.23
土壤水分含量(θ ; v/v)	0.388	0.381
地下水深度(H ; m)	5	5
根群深度(L ; cm)	50	50
排水(J_w ; cm year^{-1})	182.5	182.5
有機碳分配係數(K_{oc} ; $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		
歐殺松	37.85	29.33
達馬松	63.71	40.13
半生期($t_{1/2}$; day)		
歐殺松	16.43	29.25
達馬松	1.56	12.18
消失速率常數(K ; day^{-1})		
歐殺松	0.0422	0.0237
達馬松	0.4443	0.0569

資料來源：Yen et al., 2000⁽¹⁰⁾。

表七、以 GWP 模式模擬，農藥在二種土壤中滲濾到 5 公尺深之地下水層之殘留量及所需時間

土壤	歐殺松		達馬松	
	殘留量 (%)	所需時間 (年)	殘留量 (%)	所需時間 (年)
岸內坩質壤土	0.03	2.00	0	2.97
平鎮坩質粘壤土	1.12	1.95	0	2.44

資料來源：Yen et al., 2000⁽¹⁰⁾。

引用文獻

1. 王一雄。1997。土壤環境污染與農藥。國立編譯館主編。第七章，土壤污染過程。明文書局印行，台北。
2. 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 31(1): 18-27.
3. 顏瑞泓、張富翔、王一雄。1995。除草劑全滅草在環境中之移動與消失。中華民國雜草學會會刊 16: 88-95 (1995).
4. Hamaker, J. W. and H. N. Thompson. 1972. Adsorption. In "Organic Chemicals in Soil Environment", Goring, C. A. I. and Hamaker, J. W. (eds.), Vol. 1. Marcel Oekker, Inc. New York.
5. Jury, W. A., W. F. Spencer and W. J. Farmer. 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil. I. Model description. J. Environ. Qual. 12: 558-564.
6. Jury, W. A., W. F. Spencer and W. J. Farmer. 1984. Behavior assessment model for trace organics in soil. III. Application of screening model. J. Environ. Qual. 13: 573-579.
7. 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.
8. Wang, Y. S., S. W. Chen, J. H. Yen and Y. L. Chen. 1994. Dissipation and movement of acaricide chlorobenzilate in the environment. Ecotoxicol. Environ. Saf. 28: 193-200.
9. Yen, J. H., F. L. Hsiao and Y. S. Wang. 1997. Assessment of the insecticide carbofuran's potential to contaminate groundwater through soils in the subtropics. Ecotoxicol. Environ. Saf. 38: 260-265.
10. Yen, J. H., K. H. Lin and Y. S. Wang. 2000. Potential of the insecticides acephate and methamidophos to contaminate groundwater. Ecotoxicol. Environ. Saf. 45: 79-86.