

水、土中氟氣比之殘留分析

李貽華* 徐慈鴻

農業委員會農業藥物毒物試驗所

摘要

本研究建立以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器檢測水、土中氟氣比殘留量之方法。氟氣比推薦於防治柑桔園雜草，其在水、土中之殘留情形在台灣尚未被探討。水樣以二氯甲烷萃取，萃取液經脫水後濃縮至近乾，加甲醇及酸反應形成酯類衍生物，然後經過矽酸鎂淨化管除去雜質，收集淋洗液後濃縮並定量，注入氣相層析儀，使用電子捕獲式檢出器測定水樣中氟氣比之濃度。利用90%丙酮/0.1N 鹽酸水溶液將土壤中之氟氣比抽取出，加甲醇及酸反應形成酯類衍生物，然後經過矽酸鎂淨化管除去雜質，收集淋洗液後濃縮並定量，以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器檢測土壤中氟氣比之濃度。氟氣比之線性迴歸係數為0.981。分別添加3.4、6.7及13.3 $\mu\text{g/L}$ 之標準品於水中進行回收率試驗，平均回收率為90.3 ~93.2 %。分別添加0.16、0.20及0.24 mg/Kg之標準品於土壤中進行回收率試驗，平均回收率分別為77.6~81.2 %。水中之偵測界限為1.59 $\mu\text{g/L}$ ，土中之測偵測界限為0.015 mg/Kg，以建立之方法分析柑桔園土壤及柑桔園下方蓄水池水中之氟氣比殘留，結果皆未檢測出氟氣比。柑桔園使用之氟氣比污染水源之可能性低。

關鍵詞：氟氣比、殘留、水、土、柑桔園。

Analytical Methods for the Determination of Fluroxypyr Residues in Water and Soil

Yi-Hwar Lee* Tsyr-Horng Shyu

*Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute,
Council of Agriculture*

*通訊作者。E-mail: yhl@tactri.gov.tw

Abstract

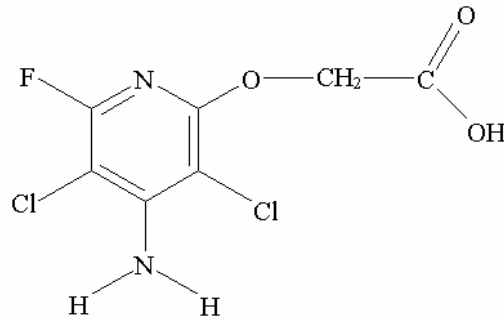
A precise method was developed for detecting the residues of fluroxypyr by gas liquid chromatography (GLC) with electron capture detector. Fluroxypyr is used for weed control in citrus orchard in Taiwan. The residues of fluroxypyr in water and soil have not been studied in Taiwan. The water sample is acidified with sulfuric acid and extracted with methylene chloride. The fluroxypyr in the extracts was methylated with methanol and sulfuric acid. After florisil column cleanup, the methylated fluroxypyr is determined by gas chromatograph equipped with an electron capture detector. Soil samples were extracted with 90% acetone in 0.1N HCl. The fluroxypyr in the extracts was methylated with methanol and sulfuric acid. After florisil column cleanup, the methylated fluroxypyr is determined by gas chromatograph equipped with an electron capture detector. The correlation coefficient of the linear standard curves of fluroxypyr was 0.981. Recoveries of fluroxypyr in water were in the 90.3-93.2 % range. Recovery of fluroxypyr in soil was in the 77.6-81.2% range. The detection limit of fluroxypyr in water and soil were 1.59 µg/L and 0.015 mg/Kg, respectively. This study was conducted to investigate the residues of water and soil following fluroxypyr application. Water samples collected from pond lower of the citrus orchard. No residue of fluroxypyr was detected in water and soils which were sampled from citrus orchard.

Keyword: fluroxypyr, residue, water, soil, citrus orchard.

前 言

氟氣比 (4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid) 是道禮公司 (DowElanco) 發展出的選擇性荷爾蒙型除草劑，其化學結構式見圖一，化學結構分類屬 aryloxycarboxylic acid 類。當藥劑噴灑至雜草後，很快地被吸收並輸導至植物體各部位，導致過量的核糖核酸 (RNA) 產生，刺激植物體的根、莖及葉部的分生組織過度增生，而產生畸型，並使植物養分用盡而死亡。由於其特殊的選擇性，廣泛被使用於穀類作物、果園、草皮、牧場、玉米及森林，以防除豆科、茜草科、蓼科、荊科、旋花科等雜草、雜木及藤類⁽¹⁾。

在台灣登記於柑桔園及非耕地。氟氯比之理化性質為：在酸性下安定，對光安定。水中溶解度低(0.9 µg/L)，易溶於丙酮(867g/L)、二氯甲烷(896 g/L)、甲醇(469 g/L)及乙酸乙酯 (792 g/L)等有機溶劑中。



(4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid)

圖一、氟氯比之化學結構。

Fig. 1. Chemical structure of fluroxypyr.

農藥使用後絕大部份進入環境中，主要進入土壤中，殘留於土壤中之農藥可能經化學分解(chemical decomposition)或生物分解(biological degradation)而逐漸消退，亦可能隨著土壤水分之移動而進入地下水中。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⁽⁴⁾。進入地面水之途徑主要有二：一是直接施用而污染水源，如施用除草劑防治布袋蓮或施用殺螺劑防治福壽螺等；另一是因下雨產生溢流(run-off)現象而污染水源(河川水)。進入地下水之途徑主要是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。農田及林區的農藥使用，是否會經由下雨或灌水而產生溢流，或經由雨水之溶解而淋洗出，讓人們對水源中是否有農藥殘留產生疑懼。台灣地區之氣候條件不同於國外，用藥習慣亦會影響其對水源之污染情形，例如美國地下水中曾發現得滅克及拉草之殘留^(6, 7, 11)，而本所於1992~1994在彰雲地區(本省重要之蔬菜專業區)之32口水井進行地下水中農藥殘留監測，每月採樣乙次，連續3年共分析1058件，並未發現有得滅克及拉草之殘留⁽³⁾。

目前文獻中，有關台灣地區氟氯比使用後在水、土中之殘留研究不多。有關氟氯比之分析，主要有利用HPLC探討Fluroxypyr的水解反應及其在水、土中之殘留^(9, 10)；另有Johnson & Hall (1996)則以ELISA(enzyme linked immunosorbent assay)方法進行水、土中氟氯比殘留之定量分析⁽⁸⁾。本研究擬建立水、土中氟氯比之殘留分析方法，並於柑桔園施藥後採集果園土壤及果

園下方蓄水池之水樣進行氟氯比之殘留分析，評估本方法之適用性，了解氟氯比施用後在水、土中之殘留情形。

材料與方法

- 一、供試農藥：氟氯比原體標準品由道禮公司提供，純度 99%。
- 二、標準溶液之配製：稱取 100 mg 之氟氯比標準品，以正己烷定量至 100mL，作為 1000 ppm 標準原液。
- 三、試藥：正己烷(*n*-hexane)，氰甲烷(acetonitril)及甲醇(methanol)採用 LC 級，購自 Merck 公司。丙酮(acetone, AR 級)及二氯甲烷(dichloromethane, CH₂Cl₂, AR 級)購自 Mallinckrodt 公司。無水硫酸鈉 (sodium sulfate, Na₂SO₄)購自 Merck 公司。矽酸鎂(florisil, 60-100mesh)，購自 Merck 公司。

硫酸水溶液：緩慢將 50mL 濃硫酸(購自 Merck 公司)加入於 50mL 之純水中，配製成 18N 之硫酸水溶液。

鹽酸水溶液：緩慢將 8.3mL 鹽酸(購自 Merck 公司)加入於 1L 之純水中，配製成 0.1N 之鹽酸水溶液。

四、分析方法

水中氟氯比之分析

取水樣 300mL，以 18N 之 H₂SO₄ 調整 pH 值為 1，以 100mL 二氯甲烷萃取之，收集下層液(二氯甲烷層)，水層再以 50mL 二氯甲烷萃取 2 次，合併溶劑層，加 20 克無水硫酸鈉脫水，過濾後，濾液濃縮至乾，以甲醇洗入離心管定量至 5mL，加 0.5mL 濃硫酸，置於 60°C 之水浴下反應 2 小時進行甲基化反應形成酯類衍生物⁽²⁾，以氮氣吹乾溶劑，以 5 克無水硫酸鈉脫水之，以正己烷定量至 5mL，待淨化。

甲基化反應之衍生物以裝有 6g 矽酸鎂(經 130°C 活化 8 小時)之玻璃管柱淨化。管柱之上下兩層各為 2g 之無水硫酸鈉，中間為 6g 經活化之矽酸鎂，管柱填充好後以 30mL 正己烷潤溼之，再將衍生反應後之萃取液倒入管柱，依序以 50 mL 正己烷、50 mL 15% 二氯甲烷溶於正己烷之溶劑淋洗(棄之)，再以 100mL 二氯甲烷淋洗，收集此淋出液，濃縮至乾，正己烷定量至 1mL，以 GLC-ECD 分析。

土中氟氣比之分析

(1) 純水抽取出

取25g土壤樣品於300mL三角瓶中，加100mL純水，混合均勻後水平震盪1小時，抽氣過濾，濾液定量至200mL，以18N之 H_2SO_4 調pH值為1，以100mL二氯甲烷萃取之，收集溶劑層，水層再以50mL二氯甲烷萃取2次，合併溶劑層，濃縮至乾，以甲醇洗入離心管定量至5mL，加0.5mL濃硫酸，置於60°C之水浴下反應2小時進行甲基化反應形成酯類衍生物，以氮氣吹乾溶劑，以5g無水硫酸鈉脫水之，以正己烷定量至1mL。以GLC-ECD分析。

(2) 溶劑抽取

(a) 丙酮：取25g土壤樣品於300mL三角瓶中，加100mL丙酮，混合均勻後水平震盪1小時，抽氣過濾，以丙酮洗之，減壓濃縮至無丙酮，以純水洗出置於燒杯中，定量至100mL，以18N之硫酸溶液調pH值為1，轉入分液漏斗，以50mL二氯甲烷萃取2次，合併溶劑層，濃縮至乾，以甲醇洗入離心管定量至5mL，加0.5mL濃硫酸，置於60°C之浴下反應2小時進行甲基化反應形成酯類衍生物，以氮氣吹乾溶劑，以5克無水硫酸鈉脫水，以正己烷定量至5mL，待淨化。

(b) 丙酮/0.1N HCl：參考Lehmann等⁽¹⁰⁾之抽取方法並略加修改，取25g土壤樣品於300mL三角瓶中，加100mL（90%丙酮/10% 0.1N 鹽酸水溶液）混合液，混合均勻後水平震盪1小時，抽氣過濾，以丙酮洗之，減壓濃縮至無丙酮，以純水洗出置於燒杯中，定量至100mL，調整pH值為1，轉入分液漏斗，以50mL二氯甲烷萃取2次，合併溶劑層，濃縮至乾，以甲醇洗入離心管定量至5mL，加0.5mL濃硫酸，置於60°C之水浴下反應2小時進行甲基化反應形成酯類衍生物，以氮氣吹乾溶劑，以5克無水硫酸鈉脫水之，以正己烷定量至5mL，待淨化。

(3) 淨化

萃取液以裝有6g矽酸鎂（經130°C活化8小時）之玻璃管柱淨化。管柱之上下兩層各為2g之無水硫酸鈉，中間為6g經活化之矽酸鎂，管柱填充好後先以30mL正己烷潤溼之，再將經衍生反應後之萃取液倒入管柱，依序以50 mL正己烷、50 mL 15% 二氯甲烷溶於正己烷之

溶劑淋洗（棄之），再以100mL二氯甲烷淋洗出氟氯比之酯類衍生物，收集此淋出液，濃縮至乾，以正己烷定量至1mL，以GLC-ECD分析。

五、氣液層析儀（Gas Liquid Chromatograph, GLC）分析條件

層析管：DB-608 capillary column，30M × 0.53 mm。

偵測器：電子捕獲式檢出器（ECD，Electron Capture Detector）。

溫度：注入器：260°C。

偵測器：280°C。

層析器：190°C。

氣體：載行氣體（N₂），30 mL/min。

六、標準曲線之製作

自1000µg/mL 氟氯比標準溶液中取10 mL置於100 mL定量瓶中，以正己烷定量至100 mL，作為100µg/mL之標準溶液。自100µg/mL標準溶液中取10 mL置於100 mL定量瓶中，以正己烷定量至100 mL，作為10µg/mL之標準溶液。自10µg/mL標準溶液中取10 mL置於100 mL定量瓶中，以正己烷定量至100 mL，作為1µg/mL之標準溶液。分別取1µg/mL之標準溶液2、4、6、8與10 mL放入10 mL之定量瓶中，正己烷稀釋定量為10 mL，即為進行檢量線測定之一序列標準溶液（1、2、3、4及 5µg/mL）

七、添加回收率試驗

分別添加氟氯比之標準溶液於水樣中，水樣檢體作成 3.4、6.7 及 13.3µg/mL三種不同添加濃度，作6重複，依上述水中氟氯比殘留分析方法進行回收率試驗。

分別添加氟氯比之標準溶液於土壤樣品中，土樣檢體作成 0.16、0.20 及 0.24 mg/Kg 三種不同添加濃度，作6重複，分別依上述土中氟氯比殘留分析之三種方法進行回收率試驗。

八、水、土中氟氯比之殘留分析

水中氟氯比之殘留分析

於南投縣中寮鄉坡地柑桔園作為試驗區，本區坡度17°。土壤多為壤土或砂壤土，屬弱酸性。本區域年平均雨量為1500-2000 mm，年平均溫度為20-22°C。施藥後(1993年11月8日)，分別於1993年11月20日、1993年12月20日、1994年2月2日及1994年3月14日於柑桔園試區下方之蓄水池採水樣，採樣後將樣品置於冷凍庫（-20°C）保存，俟分析時取出。

土壤中氟氯比之殘留分析

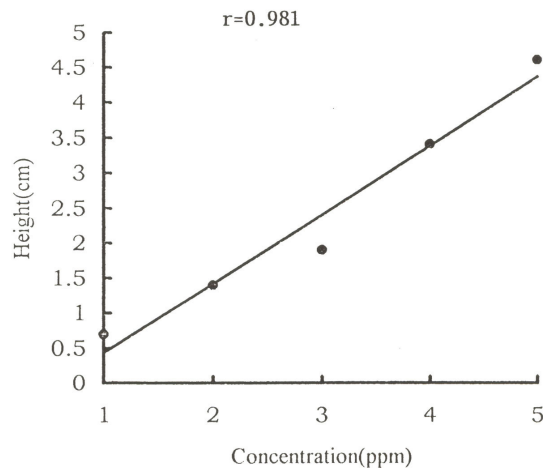
分別於1993年11月20日、1993年12月20日、1994年2月2日及1994年3

月14日採樣，於柑桔園施藥之樣區內以土壤採樣器逢機採10點（0-10cm）之土壤混合成一個樣品，風乾後過篩（2mm）待分析。

結果與討論

檢量線

本實驗以含1、2、3、4及5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 五種濃度之氟氯比標準溶液做檢量線，經甲基化反應形成酯類衍生物，各取2 μL 注入GLC，以所得波峰高度對濃度作迴歸分析。檢量線圖見圖二，線性迴歸係數為0.981，顯示此範圍內可就樣品作正確定量分析。標準品之層析圖如圖三(a)。



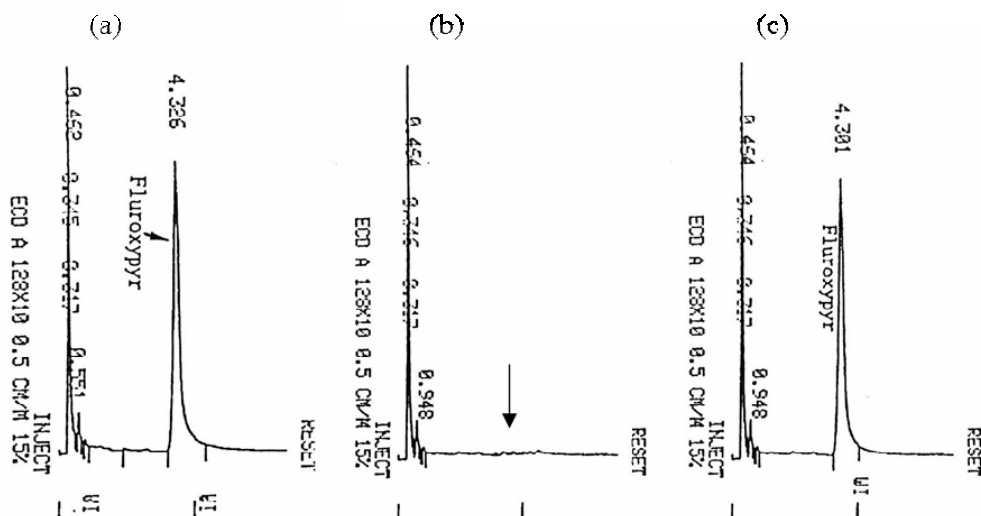
圖二、氟氯比經甲基化反應後以氣液層析儀分析之標準曲線圖。

Fig. 2. Standard curves of fluroxypyr analyzed by GC after methylation.

分析方法比較

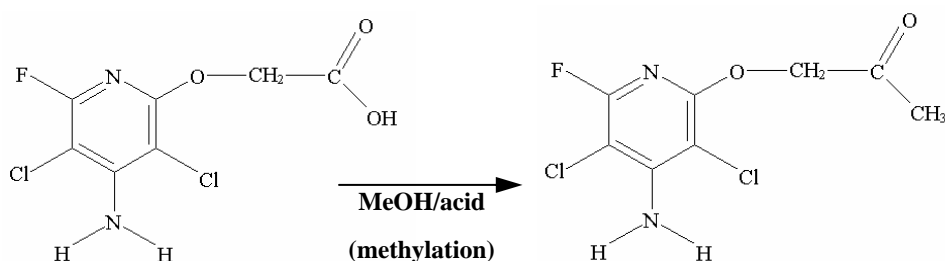
(一) 水中氟氯比之殘留分析

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液經脫水後濃縮至乾，加甲醇及酸反應形成酯類衍生物，見圖四。衍生物經矽酸鎂淨化管除去雜質，收集淋洗液後濃縮並定量，注入氣相層析儀，使用電子捕獲式檢出器測定水樣中氟氯比之濃度。以二種濃度進行回收率試驗，重複6次，平均回收率及標準偏差見表一。回收率為90.3~93.2%。標準偏差為3.9-4.5%，小於回收率之10%範圍內，平均回收率及標準偏差符合分析方法開發之要求可利用本方法探討水中氟氯比之殘留，其偵測界限為1.59 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。



圖三、氟氣比經甲基化反應後之分析圖譜。

Fig. 3. GC chromatograms of fluroxypyr after methylation (a) fluroxypyr standard, $1.0 \mu\text{g/mL}$ (b) water sample, blank, (c) water sample, spiked with $1.0 \mu\text{g/mL}$ fluroxypyr.



圖四、氟氣比之甲基化反應。

Fig. 4. Methylation of fluroxypyr.

(二) 土中甲基合氟氣之殘留分析

分別以水、丙酮及丙酮/0.1N HCl 三種溶劑進行土壤中殘留氟氣比之萃取，萃取液減壓濃縮至無丙酮，以二氯甲烷萃取，萃取液經脫水後濃縮至近乾，加甲醇及酸反應形成酯類衍生物，以矽酸鎂淨化管柱進行淨化。分別以二種濃度進行回收率試驗，重複六次，三種不同溶劑萃取方法之平均回收率及標準偏差見表二。

表一、水中氟氣比殘留分析試驗之回收率

Table 1. Recovery of fluroxypyr in spiked water using GC-ECD

Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	Recoveries* (%)
3.4	88.7 ± 6.1
6.7	90.3 ± 4.5
13.3	93.2 ± 3.9

* Average of six replicates.

表二、土中氟氣比之不同溶劑抽出方法回收率比較

Table 2. Comparison of recoveries of different extraction solvents from spiked soil

Spiked level (mg/kg)	Recoveries* (%) Mean \pm SD		
	water	acetone	acetone/0.1N HCl
0.16	0	44.8 ± 5.2	77.6 ± 4.6
0.20	0	48.0 ± 5.1	80.1 ± 5.5
0.24	0	47.2 ± 4.3	81.2 ± 5.3

* Average of six replicates.

將添加已知量氟氣比之土壤以水震盪 1 小時，並無法將土中之氟氣比萃取出，為了解土壤中之氟氣比是否可能脫附出而污染水源，將震盪時間增長，分別加水震盪 2、4、6 及 8 小時，24 小時(1 天)、48 小時(2 天)、72 小時(3 天) 及 96 小時(4 天)；水平震盪 4 天後，水溶液仍無法將氟氣比自土壤中抽取出，顯示氟氣比不易自土壤中脫附，因此，氟氣比自土壤中被雨水淋洗出之可能性低。

以丙酮抽取土壤中之氟氣比，其回收率為 44.8.~47.2 % (表二)，標準偏差為 4.3~5.2%。以丙酮/0.1N HCl 混合溶液萃取土壤中之氟氣比，回收率為 77.6~81.2 % (表二)，標準偏差為 4.6~5.3%。以 90% 丙酮/10 % HCl 混合液來萃取土壤中之氟氣比，其回收率較單獨以丙酮萃取之效果好，因此本研究將以丙酮/0.1N HCl 之混合溶液進行土壤中之氟氣比之萃取，萃取液加甲醇及酸反應形成酯類衍生物，以矽酸鎂淨化管柱進行淨化，利用 GC-ECD 檢測，來探討氟氣比施用後在土壤中之殘留情形，以本方法分析土中氟氣比之殘留，其偵測界限為 0.015 mg/Kg。

水、土中氟氯比之殘留調查

以本研究所建立之水、土中氟氯比之殘留分析方法進行分析，以了解柑桔園施用除草劑氟氯比後，其在水、土中之殘留情形。

(一) 水中氟氯比之殘留

本研究以水溶液水平震盪含氟氯比殘留之土壤，4 天後仍無法將氟氯比自土壤中抽取出，表示氟氯比不易自土壤中脫附出，自土壤中被雨水淋洗出之可能性低。

柑桔園施藥後是否污染下方蓄水池，其途徑有二：因溢流或經土壤滲透出。柑桔園施藥後自園區下方蓄水池採集水樣進行分析，施藥後共進行四次採樣，結果顯示，蓄水池水樣皆未檢測出氟氯比的殘留，見表三。水溶解度高之藥劑較易因溢流(run-off)而自土壤中移出⁽¹²⁾，氟氯比在水中的溶解度極低(0.9 µg/L)，應不易因溢流而污染地面水，與柑桔園下方蓄水池水樣之檢測結果相符。水溶解度大於 30ppm，吸著常數(Koc, sorption coefficient)小於 300 或半衰期大於 2 星期之藥劑淋洗入地下水之可能性較高。Lehmann 等(1990)⁽¹⁰⁾之報告指出，氟氯比在四種測試土壤中：壤土(Barnes loam)、坩壤土(Catlin silt loam)、砂壤土(Hanford sandy loam)及粘土(Mhoon clay)之半衰期分別為 12、12、23 及 7 天，氟氯比在水中的溶解度為 0.9 µg/L (水中濃度小於 30ppm)，推測氟氯比自土壤中淋洗入地下水之可能性低，柑桔園施藥後滲透至下方蓄水池之可能性低，與蓄水池水樣未檢測出氟氯比的殘留結果相符。

表三、柑桔園施用氟氯比後下方蓄水池水樣中之農藥殘留

Table 3. The residues of fluroxypyr in water after herbicide application in citrus orchard

Days after application	Residues (µg/L)
0*	ND
12	ND
42	ND
86	ND
116	ND

Detection limit : 1.59 µg/L。

*: sampling before fluroxypyr application.

(二) 土中氟氣比之殘留

柑桔園施用氟氣比後所共採四次土壤樣品，土壤樣品中皆未檢測出氟氣比的殘留，見表四。Lehmann 指出⁽¹⁰⁾，氟氣比在土壤中之分解速率與土壤溫度、水分含量及土表植物有關。柑桔園試驗樣區施用氟氣比後 9 天，樣區內植被覆蓋率尚有 30-60% 左右⁽⁵⁾，施藥後是否殘留於地表之覆蓋植物上，抑或分佈至土壤中並已被分解成其他代謝物，則待進一步探討。

引用文獻

1. 李茂昇。2002。選擇性除草劑甲基合氣氟與氟氣比之開發與推廣。除草劑在台灣四十年回顧與展望研討會論文 .p. 54-56。
2. 李國欽、李貽華、胡淑萍、翁愷慎。1989。水中殘留農藥檢驗方法研究(三) — 殺草劑(巴拉刈、二，四—地、全滅草、嘉磷塞)之檢驗方法。臺灣省農業藥物試驗所印。20pp。
3. 李貽華、胡淑萍，1994。彰雲地區地下水中農藥殘留之調查。行政院農業委員會八十三年度試驗研究報告。
4. 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
5. 李貽華、陳明義、李國欽。1996。四種殺草劑對柑桔園覆蓋植被之影響。中華民國雜草學會會刊 17: 57-78。
6. Anonymous, D. 1979. Aldicarb found in N.Y. well at a level possibly toxic to infants, pestic and toxic. Chem. News 10: 22.
7. Anonymous, D. 1982. EPA checking on finding of 129 ppb aldicarb in Florida test well. Pestic. And Toxic. Chem. News 7: 25.
8. Johnson, B. D. and J. C. Hall. 1996. Fluroxypyr- and triclopyr-specific enzyme-linked immunosorbe assays: development and quantitation in soil and water. J. Agric. Food Chem. 44: 488-496.
9. Lehmann, R. G., J. R. Miller and C. B. Cleveland. 1993. Fate of fluroxypyr in water. Weed Res. 33: 197-204.
10. Lehmann, R. G., J. R. Miller, E. L. Olberding, P. M. Tillotson and D. A. Laskowski. 1990. Fate of fluroxypyr in soil: I. Degradation under laboratory and greenhouse conditions. Weed Sci. 30: 375-382.

11. 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.
12. Wauchope, R. D., T. M. buttler, A. G. Hornsby, P. W. M. Augustijn-Bechers and J. P. Burt. 1992. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making. *Reviews Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-36.