

彰雲地區地下水中巴拉刈之含量調查

徐慈鴻 李貽華*

農業委員會農業藥物毒物試驗所

摘 要

本研究建立以紫外光光譜儀檢測水中巴拉刈之殘留方法，並以此方法進行彰雲地區地下水中巴拉刈之殘留調查。巴拉刈在台灣地區使用廣泛，地下水中巴拉刈之殘留在台灣地區尚未被探討。水樣通過裝有陽離子交換樹脂（Amberlite DP-1）之分析管柱，以4N氯化銨溶液淋洗出巴拉刈，淋洗液加二硫亞磺酸鈉(Sodium Dithionite)反應呈色後，以UV-Visible Spectrophotometer檢測，波長為394nm。巴拉刈之線性迴歸係數為0.999。分別添加10、20及50 µg/L之標準品於純水、地下水及灌溉水水中進行回收率試驗，其平均回收率分別為90.1~92.0 %，87.2~88.6 %及86.6~87.4 %，本方法可用於地下水或灌溉水中巴拉刈殘留之檢驗。水中之偵測界限為2.5 µg/L。以本方法進行彰雲地區地下水中巴拉刈之殘留調查，連續監測3年之1053件地下水樣品皆未檢測出巴拉刈之殘留。

關鍵詞：巴拉刈、殘留、地下水、固相萃取法、彰化、雲林。

Monitoring of Groundwater for Paraquat in Chunghua and Yunlin, Taiwan

Tsyr-Horng Shyu Yi-Hwar Lee*

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

Abstract

A spectrophotometric method was developed for detecting the residues of

*通訊作者。E-mail: yhl@tactri.gov.tw

paraquat in groundwater samples. Paraquat is an extensively used herbicide in Taiwan. The residues of paraquat in groundwater have not been studied in Taiwan. Water samples were allowed to pass through Amberlite DP-1 column. The paraquat was adsorbed by DP-1, which was later eluted by passing of 4N ammonium chloride. Paraquat is reduced with sodium dithionite in an alkaline medium to give a blue radical ion with an absorbance maximum at 394 nm. The correlation coefficient of the linear standard curves of paraquat was 0.999. Recoveries of paraquat in pure water, groundwater and irrigation water were in the 90.1-92.0, 87.2-88.6 % and 86.6-87.4 % range, respectively. The detection limit of paraquat in water was 2.5 $\mu\text{g/L}$. The method was applicable for the determination of paraquat in groundwater or irrigation water. This study was conducted to investigate the residues of groundwater in Chunghua and Yunlin, Taiwan. No residue of paraquat was detected in 1053 groundwater samples which were sampled from Chunghua and Yunlin, Taiwan.

Keyword: paraquat, residue, groundwater, solid-phase extraction, Chunghua, Yunlin.

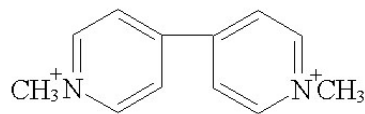
前 言

為因應農業生產的需要，農藥的使用是不能缺少。農藥使用後絕大部份進入環境中，是否會污染會污染水源，是大家所關切的。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。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）。進入地下水之途徑為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。農藥是否經由土壤而被淋洗入地下水，與農藥在水中之溶解度(water solubility)⁽¹⁴⁾、淋洗水量及農藥與土壤之吸附性有關，而農藥在土壤中被吸附之情形又受土壤性質（土壤中之礦物膠體、有機質、酸鹼值、陽離子交換能力等）影響^(2,7)。

因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。1979年紐約州長島Suffolk郡地下水中農藥殘留調查，在四口井中發現得滅克(aldicarb)殘留，最高殘留為100ppb⁽⁸⁾。1982年美國環境保護署在佛羅里達州之觀測井中發現得滅克之殘留(129ppb)⁽⁹⁾，後來又陸續在加州、緬因

州、麻州、密蘇里州及新澤西州等之井水中測得得滅克之殘留，殘留量介10-100ppb⁽¹¹⁾。Frank等(1987)在加拿大之井水中發現大利松、馬拉松及理有龍之殘留⁽¹⁰⁾。美國地下水中常發現殘留之藥劑—得滅克及拉草，在台灣地區之地下水中並未有報告發現其殘留。藥毒所進行台灣地區地下水中之農藥殘留調查包括有：1988年調查全省213件地下水中28種常用農藥及4種代謝物殘留情形，3件樣品測得農藥殘留，測得之農藥種類有納乃得、安丹、滅必蝨、丁基滅必蝨及四氣丹等5種。1989~1991進行屏東地區地下水調查，以30個井為調查目標，每月採樣乙次，分析農藥種類有55種，共檢測923件樣品，有7件樣品測得農藥殘留，測得之農藥種類分別有達馬松、美文松及巴拉刈等3種。⁽⁴⁾1993-1994年進行台灣蔗田地區之地下水中除草劑草脫淨及草殺淨之含量調查，152件水樣分別採自分佈於全省之126個農場之蔗田附近地下水井，有3件測得草殺淨，1件測得草脫淨；草殺淨之含量為1.42~2.42 ppb，草脫淨之含量為2.35 ppb⁽³⁾。

巴拉刈(paraquat)屬聯嘧啶(bipyridiniums)類化合物(結構見圖一)，1950年代後期開發為除草劑，屬於接觸及移行性殺草劑，現在是世界上使用最廣泛的除草劑之一，已在超過100個國家正式登記並使用。1968年始在臺灣茶園登記，目前使用於柑桔園、茶園、插秧前本田、蔗園、大豆園、豌豆園及非耕作農地。是台灣地區普遍使用之非選擇性萌後噴施型除草劑，用量僅次於嘉磷塞⁽⁶⁾；主要防治一年生雜草。有關台灣地區地下水中巴拉刈之殘留調查尚無資料可循，水中農藥殘留調查宜有長期之調查資料才能加以評估，為了解巴拉刈在台灣地區之氣候條件、耕作及用藥習慣下是否有污染地下水之可能，本研究選擇彰雲地區32口井進行地下水中巴拉刈之殘留調查，每月採樣乙次，自1991至1994年連續三年，建立彰雲地區地下水中巴拉刈殘留之基本資料。



1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridilium

圖一、巴拉刈之化學結構。

Fig. 1. Chemical structure of paraquat.

材料與方法

- 一、供試農藥：巴拉刈原體標準品由 ICI 公司提供，純度 99%。
- 二、標準溶液之配製：稱取 100 mg 之巴拉刈標準品，以純水溶解後，稀釋至刻度 100 mL，作為 1000 ppm 標準原液。
- 三、試藥：陽離子交換樹脂 (Amberlite DP-1 resin, 16-50 mesh) 購自 Sigma 公司。氯化銨 (Ammonium chloride, NH_4Cl , GR 級) 購自 Merck 公司。二硫亞磺酸鈉 (Sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 購自 J.T. Baker 公司。氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH , GR 級) 購自 Merck 公司。
4N 氯化銨溶液：107.0 g 氯化銨溶於 500mL 純水。
1N 氫氧化鈉溶液：20.0 g 氫氧化鈉溶於 500mL 純水。
1% 二硫亞磺酸鈉溶液：2.5 g 二硫亞磺酸鈉溶於 250mL 之 1N 氫氧化鈉溶液。

四、分析方法

取水樣 1000ml 通過裝有 4.5g 陽離子交換樹脂 (Amberlite DP-1) 之分析管柱，待水樣完全通過樹脂層後，用 45ml 之 4N 氯化銨溶液淋洗，收集淋洗液，淋洗液加入 5ml 之 1% 二硫亞磺酸鈉 (Sodium Dithionite) 溶於 1N 氫氧化鈉溶液中，再以純水定量至 50ml，立即以 UV-Visible Spectrophotometer 檢測，波長為 394nm^(1,12)。

五、標準曲線之製作

自 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 巴拉刈標準溶液中取 10 mL 置於 100 mL 定量瓶中，以純水定量至 100 mL，作為 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液。自 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液中取 10 mL 置於 100 mL 定量瓶中，以純水定量至 100 mL，作為 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液。自 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準溶液中取 10 mL 置於 100 mL 定量瓶中，以純水定量至 100 mL，作為 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液。分別取 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液 1、3、5 與 8 mL 放入 10 mL 之定量瓶中，分別加純水 8、6、4 與 1 mL 稀釋，待用。取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之標準溶液 1.1 與 1.3 mL 放入 10 mL 之定量瓶中，分別加純水 7.9 與 7.7 mL 稀釋，待用。即為進行檢量線測定之一序列標準溶液 (0.1、0.3、0.5、0.8、1.1 及 1.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。分別加入 1mL 之 1% 二硫亞磺酸鈉/氫氧化鈉溶液，充分搖盪約 10 秒鐘，待呈色 (藍色) 反應完全後，然後以紫外光/可見光分光光譜儀 (UV-VIS Spectrophotometer) 檢測。

五、添加回收率試驗

分別添加適量之標準溶液於水樣中，水樣檢體作成 10、20 及 50 $\mu\text{g/L}$ 二種不同添加濃度，作 6 重複。分別選擇純水、藥毒所地下水及藥毒所周邊灌溉水進行回收率試驗，以比較分析方法對不同來源水樣之適用性。分別依上述水中殘留分析方法進行回收率試驗。

六、地下水中巴拉刈之殘留分析

彰雲地區是本省重要蔬菜專業區，除蔬菜外，尚有水稻及瓜果類，於彰化縣及雲林縣不同鄉鎮各選 16 口地下水井進行地下水中巴拉刈之殘留調查，採樣點分佈圖見圖二。每月定期採樣一次。彰化縣：16 點，分別採自彰化市、和美鎮、秀水鄉、溪湖鎮、二林鎮及大城鄉等鄉鎮；雲林縣：林內鄉、蔴桐鄉、西螺鎮、二崙鄉及崙背鄉等鄉鎮。採樣後置於冰櫃中運回實驗室，儘速分析，若無法馬上分析，則將樣品保存於 -20°C 之冷凍庫中，俟分析時取出。

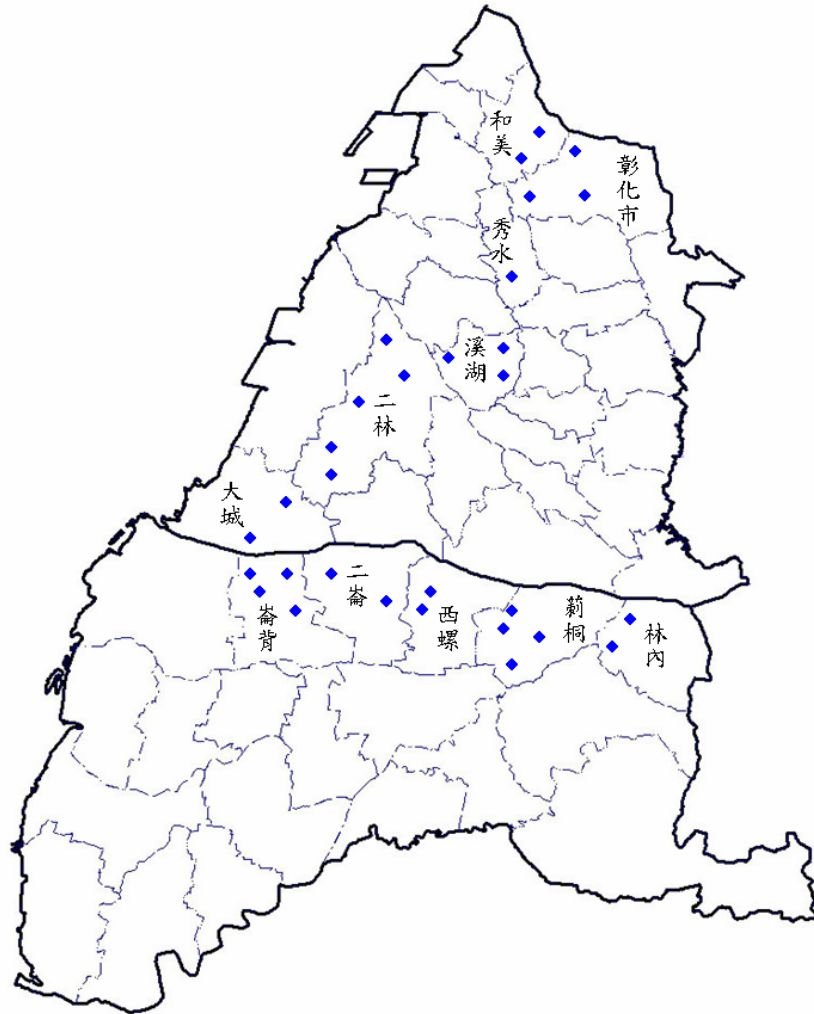
結果與討論

檢量線

巴拉刈標準品呈色反應後，以紫外光光譜儀分析，於波長 300 nm 460 nm 間進行掃描所得圖譜應與圖三相似。本實驗以含 0.1、0.3、0.5、0.8、1.1 及 1.3 $\mu\text{g/mL}$ 六種濃度之巴拉刈標準溶液做檢量線，以標準溶液之濃度為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖(見圖四)。線性迴歸係數為 0.999，顯示此範圍內可就樣品作正確定量分析。

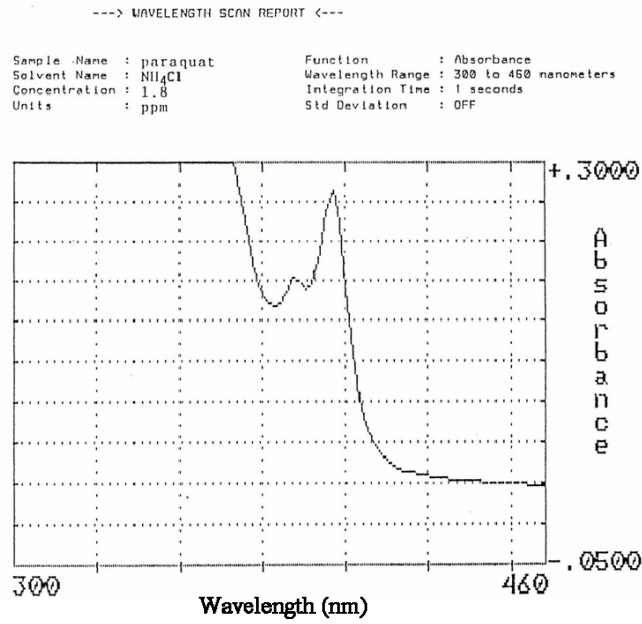
回收率試驗

以本方法進行不同來源水樣之回收率試驗，結果見表一。巴拉刈在純水中之回收率試驗其回收率為 90.1~92.0%，在地下水中之回收率試驗其回收率為 87.2~88.6%，在灌溉水中之回收率試驗其回收率為 86.6~87.4%，標準偏差皆小於回收率之 10% 範圍內，平均回收率及標準偏差都符合分析方法開發之要求。本分析方法可應用於檢測地下水及灌溉水水中巴拉刈之殘留。本方法其偵測界限為 2.50 $\mu\text{g/L}$ ，美國 EPA 訂定巴拉刈之飲用水標準(health advisory)為 30 $\mu\text{g/L}$ ⁽¹³⁾，因此本方法可用於飲用水中巴拉刈之殘留分析。



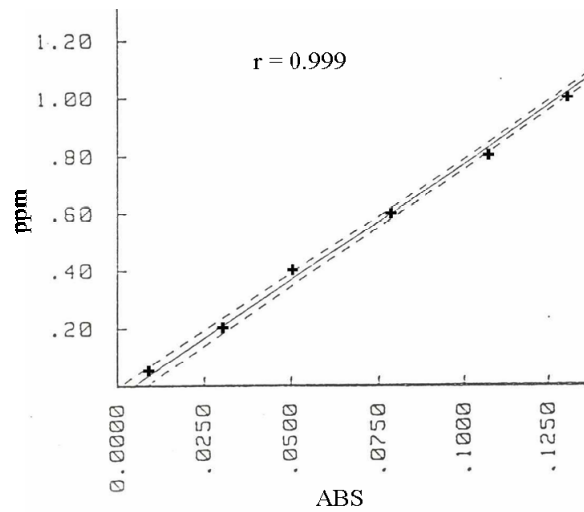
圖二、彰雲地區地下水採樣點之分佈。

Fig. 2. Sampling sites of groundwater in ChungHua and Yunlin area.



圖三、巴拉刈以紫外光/可見光光譜儀分析之圖譜。

Fig. 3. The UV-Vis spectrum of paraquat in 300-460nm range.



圖四、巴拉刈以紫外光光譜儀分析之標準曲線圖。

Fig. 4. Standard curves of paraquat analyzed by UV-Vis spectrophotometer.

表一、水中巴拉刈殘留分析試驗之回收率

Table 1. Recovery of paraquat in spiked water

Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	Recoveries (%) [*]		
	pure water	groundwater	irrigation water
10	90.1 \pm 4.1	87.2 \pm 4.7	86.6 \pm 5.1
20	90.8 \pm 3.4	88.2 \pm 4.1	86.9 \pm 4.5
50	92.0 \pm 2.0	88.6 \pm 3.4	87.4 \pm 4.1

* Average of six replicates.

表二、彰雲地區地下水中巴拉刈殘留檢驗結果

Table 2. The residues of paraquat in groundwater samples from ChungHua and Yunlin area

Sampling date	No.of analyzed samples	No.of positive samples	Sampling date	No.of analyzed samples	No.of positive samples	Sampling date	No.of analyzed samples	No.of positive samples
July 1991	-- [*]	--	July 1992	32	0	July 1993	31	0
Aug. 1991	32	0	Aug. 1992	32	0	Aug. 1993	32	0
Sep. 1991	29	0	Sep. 1992	31	0	Sep. 1993	31	0
Oct. 1991	32	0	Oct. 1992	32	0	Oct. 1993	32	0
Nov. 1991	31	0	Nov. 1992	32	0	Nov. 1993	31	0
Dec. 1991	30	0	Dec. 1992	31	0	Dec. 1993	31	0
Jan. 1992	30	0	Jan. 1993	30	0	Jan. 1994	31	0
Feb. 1992	30	0	Feb. 1993	30	0	Feb. 1994	29	0
Mar. 1992	32	0	Mar. 1993	--	--	Mar. 1994	32	0
Apr. 1992	32	0	Apr. 1993	32	0	Apr. 1994	32	0
May 1992	31	0	May 1993	30	0	May 1994	32	0
June 1992	32	0	June 1993	30	0	June 1994	31	0
Total	341			342			375	

* : no sampling.

彰雲地區地下水中巴拉刈之殘留調查

雲林地區栽培之作物主要有水稻、蔬菜及美濃瓜，彰化地區栽培之作物主要有水稻、蔬菜、葡萄及西瓜。蔬菜栽培區多為輪作，栽培之作物會隨季節而有所變化，農藥使用會隨不同作物之用藥而有所變化。地下水中農藥殘留與農藥之使用量、農藥之持久性及移動性、灌溉水量、土壤之排水率及深度等有極大之相關。巴拉刈進入土壤後會很快地被帶有負價電性的粘粒所吸附，施用氮肥尤其是液態氮或尿素，經由雨水淋洗，可能容易造成巴拉刈之脫附而污染地下水⁽⁵⁾。彰雲地區地下水中巴拉刈之殘留調查共進行三年，1058件樣品中皆未測得巴拉刈之殘留(表二)。由分析結果顯示，彰雲地區巴拉刈之使用情形並未對本區域之地下水造成污染。

引用文獻

1. 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、二，四一地、全滅草、嘉磷塞)之檢驗方法。臺灣省農業藥物試驗所印。pp. 20。
2. 李國欽、李貽華。1984。農藥污染地下水可能性之簡易測定法。植保會刊 26: 413-421。
3. 李貽華、徐慈鴻、翁愷慎、李國欽。2003。台灣蔗田地區地下水中草脫淨及草殺淨之含量分析。中華民國雜草學會會刊 24: 37-47。
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: 22-31。
5. 陳鴻基、李國欽。1991。殺草劑巴拉刈在數種土壤中的吸附與脫附之研究。中華民國雜草學會會刊 12: 1-13。
6. 蔣永正、蔣慕琰。2004。植物抗氧化系統與除草劑之氧化性毒害。藥毒所專題報導 72: 1-12。
7. Adams, R. S. 1973. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticide. Residue Reviews 47: 1-54.
8. Anonymous, D. 1979. Aldicarb found in N.Y. well at a level possibly toxic to infants. Pestic. Toxic. Chem. News 10: 22.

9. Anonymous, D. 1982. EPA checking on finding of 129 ppb aldicarb in Florida test well. *Pestic. Toxic. Chem. News* 7: 25.
10. Frank, R., H. E. Braun, B. S. Clegg, B. D. Ripley and R. Johnson. 1990. Survey of farm wells for pesticides, Ontario, Canada, 1986 and 1987. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44(3):410-419.
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 ground-water by micro liquid/liquid extraction. *J. Agric. Food Chem.* 39:2184~2187.
12. Shivhare, P. and V. K. Gupta. 1991. Spectrophotometric method for the determination of paraquat in water, grain and plant materials. *Analyst.* 116 : 391-393.
13. U.S. EPA. 1989. Paraquat. In *Drinking water health advisory: pesticides*. Office of drinking water advisory. pp. 603-620. publish by Lewis publishers, Inc. Michigan.
14. 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.