

水、土中甲基合氣氟之殘留分析

徐慈鴻 李貽華

農委會農業藥物毒物試驗所

摘 要

本研究探討以氣相層析儀附電子捕獲式檢出器檢測水、土中甲基合氣氟殘留量之方法。甲基合氣氟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。分別以溶劑萃取法及固相萃取法進行水中甲基合氣氟之含量分析，結果以固相萃取法之偵測敏感度較佳，且操作上可提高分析效率。本研究利用固相萃取法進行水中甲基合氣氟之含量分析；利用丙酮將土壤中之甲基合氣氟抽出，再以 C₁₈ 萃取管淨化，以氣相層析儀檢測。甲基合氣氟之線性迴歸係數為 0.992，分別添加 5 及 10 µg/L 之標準品於水中進行回收率試驗，平均回收率分別為 90.7 及 93.1 %。分別添加 0.08 及 0.16 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 89.1-91.4 %。水中之偵測界限為 0.06 µg/L，土中之偵測偵測界限為 1.48 µg/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甲基合氣氟殘留，結果皆未檢測出甲基合氣氟。柑桔園使用之甲基合氣氟污染水源之可能性低。

關鍵詞：甲基合氣氟、殘留、水、土、溶劑萃取法、固相萃取法、柑桔園。

Analytical Methods for the Determination of Haloxyfop-methyl Residues in Water and Soil

Tsyr-Horng Shyu Yi-Hwar Lee

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

Abstract

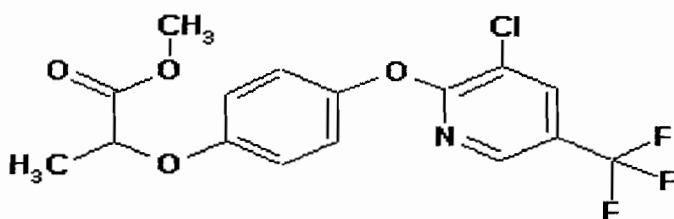
A precise method was developed for detecting the residues of haloxyfop-methyl by gas liquid chromatography (GLC) with electron capture detector. Haloxyfop-methyl is used for weed control in citrus orchard in Taiwan. The residues of haloxyfop-methyl in water and soil have not been studied in Taiwan. Solid-phase extraction followed by GLC techniques was used for the monitoring of haloxyfop-methyl in water. Soil samples were extracted with acetone, the extract was then cleaned up using C₁₈ cartridge before being subjected to GLC analysis. The correlation coefficient of the linear standard curves of haloxyfop-methyl was 0.992. Recovery of haloxyfop-methyl in water were as in the 90.7-93.1 % range. Recovery of haloxyfop-methyl in soil was in the 89.1-91.4 % range. The detection limit of haloxyfop-methyl in water and soil were 0.06 µg/L and 1.48 µg/Kg, respectively. This study was conducted to investigate the residues of water and soil following herbicide application. Water samples collected from pond lower of the citrus orchard. No residue of haloxyfop-methyl was detected in water and soils which were sampled from citrus orchard.

Key words: haloxyfop-methyl, residues, water, soil, liquid-liquid extraction(LLE), solid-phase extraction (SFE), citrus orchard.

前 言

甲基合氣氟(haloxyfop-methyl)是道禮(DowElanco)公司發展出的禾本科除草劑，其化學結構式見圖一。甲基合氣氟係屬脂肪酸合成抑制劑，化學結構分類屬 aryloxyphenoxys 類，抑制 acetyl coenzyme-A carboxylase(ACCase)，可防除大部份一年生及多年生禾本科雜草，對闊葉草及莎草無效⁽²⁾。由於本劑能快速的被葉面吸收，施藥後 1 小時降雨也不致於影響藥效，葉面吸收的藥劑可快速輸送至植物體。甲基合氣之理化性質為：在酸性下安定，水中溶解度低(9.3 mg/L)，易溶於丙酮(355 g/100 g)、氟甲烷(400 g/100 g)及二氟甲烷(300 g/100 g)等有機溶劑中。在台灣登記之作物田有大豆、甘藍、柑桔、茶及水田畦畔。

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)



Methyl (RS)-2-[4-(3-chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxy]propionate

圖一、甲基合氯氟之化學結構。

Fig. 1. Chemical structure of haloxyfop-methyl.

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。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。水中農藥殘留亦可能對水生生物產生毒害，因此，水中農藥之殘留一直是大家所關切的問題。

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)、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則受土壤性質（土壤中之礦物膠體、有機質、酸鹼值、陽離子交換能力等）影響^(3, 7, 14)。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^(8, 9, 13)，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⁽⁴⁾。目前文獻中尚無台灣地區甲基合氯氟使用後在水、土中之殘留報告，本研究擬建立水、土中甲基合氯氟之殘留分析方法，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甲基合氯氟之殘留分析，以評估本方法之適用性，了解甲基合氯氟施用後在水、土中之殘留情形。

材料與方法

供試農藥：甲基合氯氟原體標準品由道禮公司提供，純度 99%。

標準溶液之配製：稱取 100 mg 甲基合氯氟標準品，以正己烷定量至 100 mL，作為 1000 ppm 甲基合氯氟標準原液。

試藥：正己烷(n-hexane)，氯甲烷(acetonitril)及甲醇(methanol)採用 LC 級，購自 Merck 公司。二氯甲烷(dichloromethane, CH_2Cl_2 , AR 級)購自 Mallinckrodt 公司。無水硫酸鈉(sodium sulfate, Na_2SO_4)購自 Merck 公司。萃取管採用 C_{18} 固相萃取管(500 mg/3mL)，購自 SUPELCO 公司。

分析方法

一、水中甲基合氯氟之分析

水中農藥殘留分析常用之萃取方法有溶劑萃取法(liquid-liquid extraction)及固相萃取法(solid-phase extraction)二種(Lee, et al., 1986; Nash, 1990)，本研究採用二種萃取方法進行水中甲基合氯氟之殘留分析，比較二種分析方法之適用性。

(1)溶劑萃取法(liquid-liquid extraction)：取 300 mL 水樣置於 500 mL 之分液漏斗，以 50 mL 二氯甲烷(methylene chloride)萃取 3 次，合併二氯甲烷層，以 20 g 無水硫酸鈉(sodium sulfate)脫水，濃縮乾後再以正己烷定量至 1 mL，取部分以 GLC-ECD 檢測。

(2)固相萃取法(solid phase extraction)：利用固相萃取法進行水樣之萃取及淨化；萃取管柱為 C_{18} 萃取管 (500 mg/3mL)，依序以 10 mL 氯甲烷、10 mL 甲醇及 10 mL 純水處理備用，取 1000 mL 水樣利用抽氣泵浦以每分鐘 3-5 mL 之流速通過經處理之 C_{18} 萃取管，待水樣完全通過萃取管後，繼續抽氣 5 分鐘，然後以 15 mL 氯甲烷將甲基合氯氟淋洗出，收集淋洗液，以 3 g 無水硫酸鈉(sodium sulfate)脫水，濃縮至乾，以正己烷定量至 1 mL。取部分以 GLC-ECD 檢測。

二、土中甲基合氯氟之分析

(1)以水抽出：取 25 g 土壤樣品於 300 mL 三角瓶中，加 100 mL 純水，混合均勻後水平震盪 1 小時，抽氣過濾，濾液以純水定至 200 mL，待淨化。

(2)以溶劑抽出：

(a)丙酮：取 25 g 土壤樣品，加入 100 mL 丙酮，混合均勻後水平震盪 1 小時，抽氣過濾，加純水 50 mL，將溶劑減壓濃縮至乾，以水定量至 100 mL，待淨化。

(b) 甲醇：取25 g土壤樣品，加入100 mL甲醇，混合均勻後水平震盪1小時，抽氣過濾，加純水50 mL，將溶劑減壓濃縮至乾，以水定量至100 mL，待淨化。

(3) 淨化：將土壤抽出濾液通過C₁₈萃取管（500 mg/ 3mL）淨化萃取之，萃取管先以10 mL氟甲烷、10 mL甲醇及10 mL純水處理之，土壤濾液利用抽氣泵浦以每分鐘3-5 mL之流速通過萃取管，完全通過後繼續抽氣 2 分鐘，然後以15 mL氟甲烷將萃取管柱中之甲基合氣氟淋洗出，收集淋洗液，濃縮至乾，以正己烷定量至1 mL。取部分以GLC-ECD分析之。

氣液層次分析儀（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℃。

偵測器：280℃。

層析器：210℃。

氣體：載行氣體（N₂），30 mL/min。

標準曲線之製作

自1000µg/mL甲基合氣氟標準溶液中取10 mL置於100 mL定量瓶中，以正己烷定量至100mL，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、5、8、10與15 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（0.2、0.5、0.8、1.0及1.5 µg/mL）。

添加回收率試驗

- 一、分別添加適量之標準溶液於水樣中，水樣檢體作成 5 及 10µg/L 二種不同添加濃度，作6重複，分別依上述水中殘留分析之二種方法進行回收率試驗。
- 二、分別添加適量之標準溶液於土壤樣品中，土樣檢體作成 0.08 及 0.16 mg/Kg 二種不同添加濃度，作6重複，分別依上述土中殘留分析之二種方法進行回收率試驗。

水土中甲基合氯氟之殘留分析

一、水中農藥殘留分析

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1500-2000mm，年平均溫度為 $20-22^\circ\text{C}$ 。施藥前(1993年11月8日)採樣乙次，施藥後分別於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。

二、土中農藥殘留分析

施藥前(1993年11月8日)採樣乙次，施藥後分別於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

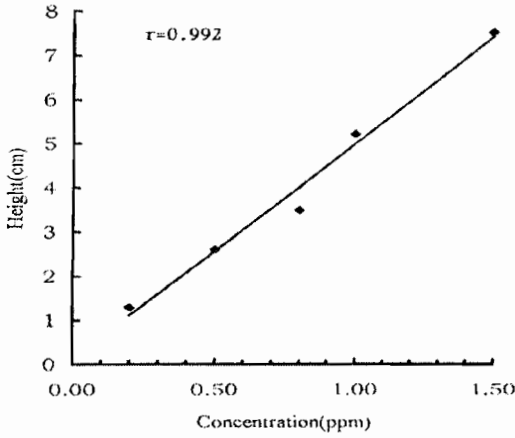
檢量線

本實驗以含0.2、0.5、0.8、1.0及1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 五種濃度之甲基合氯氟標準溶液做檢量線，各取2 μL 注入GC，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0.992，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)。

分析方法比較

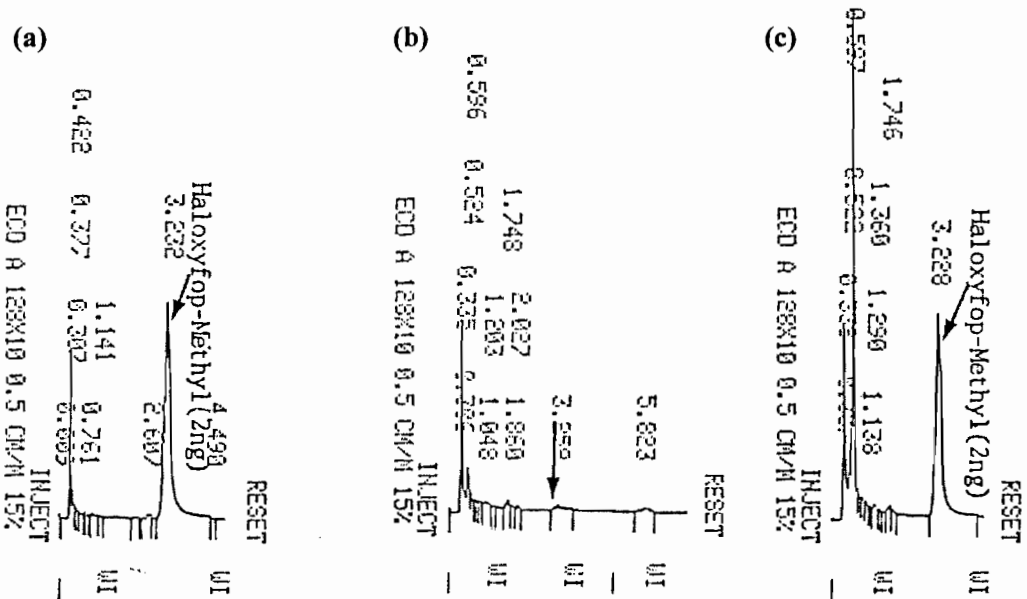
一、水中甲基合氯氟之分析

水中農藥殘留分析常用之萃取方法有溶劑萃取法(liquid liquid extraction)及固相萃取法(solid phase extraction)二種，本研究採用二種萃取方法進行水中甲基合氯氟之回收率試驗，二種萃取方法之平均回收率及標準偏差見表一。溶劑萃取法之回收率為86.8~88.1%；固相萃取法之回收率為90.7~93.1%。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。固相萃取法已漸為大家採用且被推薦為標準方法^(6, 10)，利用固相萃取法之優點：(1)可節省有機溶劑使用量；本研究中之溶劑萃取法使用之溶劑約180~200mL，而固相萃取法所用之溶劑約30~40 mL；(2)溶劑萃取法以溶劑萃取時可能因水質不佳產生乳化現象，干擾分析結果；(3)固相萃取法



圖二、甲基合氣氟以氣液層析儀分析之標準曲線圖。

Fig. 2. Standard curves of haloxyfop-methyl analyzed by GC.



圖三、甲基合氣氟之氣相層析儀分析圖譜。

Fig. 3. GC chromatograms of (a) haloxyfop-methyl standard, (b) water sample, blank, (c) water sample, spiked with 1.0 ppm haloxyfop-methyl.

表一、水中甲基合氯氟之不同萃取方法回收率比較¹⁾

Table 1. Comparison of recoveries of LLE and SFE extraction from spiked water

Spiked level ($\mu\text{g/L}$)	Recoveries (%)	
	Liquid-Liquid Extraction (LLE)	Solid-Phase Extraction (SFE)
5	86.8 \pm 7.3	93.1 \pm 6.5
10	88.1 \pm 7.0	90.7 \pm 6.6

¹⁾Average of six replicates.

在操作上可同時進行多個樣品之分析，提高分析效率。惟水樣通過萃取管之流速影響萃取效果，需特別注意，本方法之水樣流速控制在3~5mL/min之流速；(4) 固相萃取法在操作上可使偵測界限值降低，即敏感度增高；結果顯示，固相萃取法進行水樣分析其偵測界限為0.06 $\mu\text{g/L}$ ；溶劑萃取法進行水樣分析，其偵測界限為0.37 $\mu\text{g/L}$ 。本研究所建立之固相萃取法操作簡便、回收率高、再現性良好及偵測界限低，本研究將以上述之固相萃取方法進行水中之甲基合氯氟殘留分析。

二、土中甲基合氯氟之殘留分析

分別以水、丙酮及甲醇進行土壤中之甲基合氯氟之抽出，再利用C₁₈萃取管淨化，以二種濃度進行回收率試驗，重複六次，三種方法之平均回收率及標準偏差見表二。

表二、土中甲基合氯氟之不同溶劑抽出方法回收率比較¹⁾

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

Spiked level (mg/kg)	Recoveries* (%)		
	water	acetone	methanol
0.08	0	89.1 \pm 4.3	69.4 \pm 6.2
0.16	0	91.4 \pm 4.3	74.3 \pm 6.5

¹⁾Average of six replicates.

將添加已知量甲基合氯氟之土壤以水震盪1小時，並無法將土中之甲基合

氣氟抽取出，為了解土壤中之甲基合氣氟是否可脫附出而污染水源，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，水溶液仍無法將甲基合氣氟自土壤中抽取出，顯示甲基合氣氟不易自土壤中脫附出，因此，甲基合氣氟自土壤中被雨水淋洗出之可能性低。

以甲醇抽取土壤中之甲基合氣氟，其回收率為 69.4.~74.7 %(表二)，標準偏差為 6.2~6.5%。以丙酮抽取土壤中之甲基合氣氟，回收率較以甲醇萃取為高，回收率為 89.1~91.4%(表二)，標準偏差小於回收率之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。本研究將以丙酮抽取土壤中之甲基合氣氟，再利用C₁₈萃接管淨化，以GC-CED檢測，以本方法分析土中甲基合氣氟之殘留，其偵測界限可達1.48 µg/Kg。

水、土中甲基合氣氟之殘留調查

以本研究所建立之水、土中甲基合氣氟之殘留分析方法分別進行水、土中甲基合氣氟之殘留分析，以了解柑桔園施用除草劑甲基合氣氟後，其在水、土中之殘留情形。

一、水中甲基合氣氟之殘留

柑桔園施藥後自柑桔園下方蓄水池採樣分析，水中農藥殘留分析結果見表三，施藥後四次所採之水樣皆未檢測出甲基合氣氟的殘留。一般而言，藥劑之水溶解度高者較易因溢流而自土壤中移出⁽¹⁴⁾，甲基合氣氟在水中的溶解度低(9.3 mg/L)，因此不易自土壤中因溢流(run-off)而污染地面水，與調查結果相符。根據本研究以水溶液水平震盪含甲基合氣氟殘留之土壤，4 天後仍無法將甲基合氣氟自土壤中抽取出，顯示甲基合氣氟不易自土壤中脫附出。

水中濃度大於 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極大，根據 Wauchope 等(1992)⁽¹⁴⁾之報告，甲基合氣氟淋洗入地下水之可能性高。而方鶴岩(2001)之報告指出，在 40°C 與 90% 田間容水量的條件下，甲基合氣氟在三種測試土壤之半衰期為 0.21-2.7 天⁽¹⁾，甲基合氣氟自土壤中淋洗入地下水之可能性不高。在本研究中，在水中未檢測到甲基合氣氟之殘留，與 Wauchope 等⁽¹⁴⁾之推估不符，是否因台灣地區之土壤及氣候條件不同於國外，或用藥習慣之影響則有待探討。

表三、柑桔園施用甲基合氣氟後下方蓄水池之水中農藥殘留情形

Table 3. The residues of haloxyfop-methyl in water after herbicide application in citrus orchard

Sampling date	Days after application	Residues ($\mu\text{g/L}$)
1993/11/8 ¹⁾	0	ND ²⁾
1993/11/20	12	ND
1993/12/20	42	ND
1994/2/2	86	ND
1994/3/14	116	ND

¹⁾sampling before haloxyfop-methyl application.

²⁾Detection limit : 0.06 $\mu\text{g/L}$.

二、土中甲基合氣氟之殘留

柑桔園施藥樣區之土壤樣品殘留分析結果見表四，施藥後所採之四次土壤樣品皆未檢測出甲基合氣氟的殘留。甲基合氣氟僅對單子葉植物有防除效果，對雙子葉植物無效，柑桔園試驗樣區施藥後 9 天其植被覆蓋率尚有 75% 左右，39 後天其植被覆蓋率則恢復至 95% 左右⁽⁵⁾，本劑能快速的被葉面吸收，施藥後是否殘留於地表之覆蓋植物上，抑或分佈到土壤中並已被分解成其他代謝物，則待進一步探討。

表四、柑桔園施用甲基合氣氟後在土壤中之殘留情形

Table 4. The residues of haloxyfop-methyl in soil after herbicide application in citrus orchard

Sampling date	Days after application	Residues ($\mu\text{g/Kg}$)
1993/11/8 ¹⁾	0	ND ²⁾
1993/11/20	12	ND
1993/12/20	42	ND
1994/2/2	86	ND
1994/3/14	116	ND

¹⁾sampling before haloxyfop-methyl application.

²⁾Detection limit : 1.48 $\mu\text{g/Kg}$.

引用文獻

1. 方鶴岩。2001。除草劑達有龍、理有龍、愛速龍及甲基合氣氣在土壤中之消散。國立台灣大學碩士論文，76 頁。
2. 李茂昇。2002。選擇性除草劑甲基合氣氣與氣氣比之開發與推廣。除草劑在台灣四十年回顧與展望研討會論文 54-56。
3. 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。
4. 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。
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. 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。
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, pest and toxic. *Chem. News* 10: 22. 5
9. Anonymous, D. 1982. EPA checking on finding of 129 ppb aldicarb in Florida test well. *Pestic. And Toxic. Chem. News* 7: 25.
10. Eichelberger, J. W., T. D. Behymer and W. L. Budde. 1988. EPA method 525, Environmental Monitoring Systems Laboratory, USEPA, Cincinnati.
11. Lee, H. B. and Y. D. Stokker. 1986. Analysis of eleven triazines in natural water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 69(4):568~572.
12. Nash, R. G. 1990. Solid-phase extraction of carbofuran, atrazine, simazine, alachlor and cyanazine from shallow well water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 73(3):438~442.
13. 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.

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.