第八章　除草劑施用對土壤環境之衝擊

王一雄
國立臺灣大學農業化學系

一、前言

除草劑施用在環境中，用以防除雜草危害及其競爭養分與水分，除草劑在環境中可分佈於作物體、水域、土壤及大氣中，經由植物吸收、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、化學分解及滲入地下水層等，而在環境中轉變、移動及消失，除草劑使用對於環境的影響甚為密切，也很大程度之衝擊土壤環境。除草劑長期使用於環境後最主要的衝擊包括影響作物發芽及生長，污染水域 (包括對地下水污染)，污染土壤及生態破壞。

二、除草劑與土壤環境

農藥是用來保護農作物生長的化學品。農藥的範圍應包括從耕作前的耕地土壤消毒、種子消毒，以至於播種後作物之發芽、生長、開花、結果等過程中及收穫後之貯藏期間，一連串用來防除病蟲害及雜草與鼠患的藥劑。由於世界人口的不斷膨脹，人們不得不努力增產糧食，除了肥料以外，農藥的使用也很重要。根據過去統計，農作物增產量中有 60% 是由於使用農藥的結果，因此唯有繼續適當的使用農藥，才能維持糧食的穩定供應及提供無毒的農產品。在考慮未來農業的發展及食品的供應，必須重視植物保護藥劑的發展。

由於經濟的發展、工業的進步、城鄉的差距及鄉村就業的困難，使人口向都市集中，造成農村勞力日減。因為農耕人力不足必須以藥劑來代替人工防除雜草，因此除草劑使用日漸普遍。由於藥劑的效果顯著且節省費用及時間，除草劑用量不斷增加。固然，除草劑的大量使用帶來了環境污染及生態破壞，但是除草劑的使用確實提供了有目共睹的物美價廉農產品。所以在可預見的將來，除草劑仍須繼續被使用。為期除草劑繼續使用且不致造成公害，近年來除草劑之研究已逐漸的走出了傳統式劇毒的臼巢，而朝向發展無公害的方向邁進。

(一)除草劑化合物

在臺灣化學農藥之使用雖自 1949 年開始，但最初數年僅以利用殺蟲劑來控制害蟲為目標，因此農藥之使用僅限於殺蟲劑。我國自 1949 年起使用農藥的重要記事如下列：

1949 年：省農試所與糖試所在農復會之協助下，進口少量進行試驗。

1949 年：開始使用有機氯化物殺蟲劑 DDT。

1950 年：另一有機氯化物殺蟲劑 BHC (自英國進口) 開始使用。

1952 年：開始使用高毒性之有機磷化物殺蟲劑巴拉松 (ethyl parathion) (自德國進口)。

1952 年：以阿特靈 (aldrin, 有機氯化物殺蟲劑) 防治鳳梨粉介殼蟲。

1953 年：引進另一有機磷化物殺蟲劑馬拉松 (malathion)。

1955 年：以地特靈 (dieldrin, 有機氯化物殺蟲劑) 防治香蕉假莖象鼻蟲

1956 年：全面大量鼓勵進口。

而除草劑係自 1963 年才開始登記使用在旱田，當年引進達有龍 (diuron) 及草脫淨 (atrazine) 用以防治鳳梨園雜草，並以達有龍或草脫淨與 2,4-D 混合使用以防治甘蔗園雜草。

1965 年：第一次推廣在水田，使用護谷 (nitrofen) 或二氯苯腈 (dichlobenil) 用以防治水田雜草。

1971 年：除草劑種類增加至 35 種，保護對象作物達 17 種。

1989 年：除草劑種類增加至 107 種，保護對象作物達 41 種。

而在水田推廣使用之殺蟲劑已超過 20 種，一般普通使用者不過數種而已。本省之水田除草劑一般使用丁基拉草 (butachlor)、殺丹 (thiobencarb)、甲氧基護谷 (chlomethoxynil)。

2000 年：到 2000 年底共有 126 種除草劑化合物推薦使用於更多對象之作物或項目。

其中 1966 年曾被推薦於水稻秧田防除水稗之克靈稗(glenbar)，因藥害及效果問題，於 1971 年被取消登記。另有護谷 (1981)、達諾殺 (dinoseb 1986)及氰乃淨 (cyanazine 1987)因被認為有致畸胎性而被禁止使用，含有這些化合物之混合劑亦一併禁止使用。五氯酚鈉(PCP-Na)因含有不純物戴奧辛致癌性而被禁用，因而保無根 (allyl-MCP)、草敵克 (DIC-115)、益必田(ethyl-MCPA)及脫禾草 (phenothiol)等，因與五氯酚鈉成為混合劑，故於 1971 年被禁用，其中脫禾草到 1985 年才有單劑出現。

另有滅草 (MCP)、溴芬諾 (bromobutide)、殺克丹 (fluothiuron)、必滅草 (credazine)、佈殺丹 (prometryne)、愛落殺 (dimethametryn)、開抑草 (bensulide)與加賽等 (gracide)僅以混合劑使用，未有單劑使用及資料，故其單劑無中文普通名稱。

為了要使每一個化合物有名稱，故各藥劑即使以混合劑推薦而無單劑使用，亦給該化合物一中文名稱，例如普拉草及普芬草。對於過去用於混合劑而無單劑之化合物，亦逐漸給該化合物中文普通名稱，已實現的有殺奈丹 (naproanilide)，汰草龍 (dymron)等。許多混合劑多可由其名稱知其混合之化合物。例如本達亞喜芬、丁拉依速隆、施圃草脫淨等。

(二)土壤環境特性

土壤環境中之細微無機成分，是由不同粒徑大小之土壤粒子即黏粒 (clay, 直徑小於 0.002 mm 者)、坋粒(silt, 直徑在 0.002~0.02 mm 者) 及砂粒 (sand, 直徑在 0.02~0.20 mm 者為細砂，在 0.2~2.0 mm 者為粗砂) 以不同的比例存在。土壤環境中之物理化學反應受到土壤性質的影響很大，而在一土壤中土粒粗細的混合比例 (即土壤質地，soil texture) 是最重要的土壤性質之一，它影響土粒總表面積的大小、土壤通透性、土壤水分含量以及土壤微生物的活性等。土壤環境中另有腐爛的有機質，包括未完全分解的植物與動物遺體 (即非腐植質物質，non-humic substance) 及植物與動物遺體多少已經改變或再組成之產物 (即腐植質物質，humic substance)。前者為表現相當固定特性的有機化合物，僅在土壤有機物含量中占很低的百分率，如蛋白質、碳水化合物、有機酸、脂肪、油脂、木質素、色素和低分子量化合物等，而後者為土壤有機物之主體，通常被認為是芳香族化合物帶有脂肪族側鏈的高聚體化合物。這些有機物質很親密的與土壤無機成分結合在一起，或包被於整個土壤粒子之表面。

作物生長過程中必須不斷的自土壤環境中吸取水分和養分，這些水分和養分在土壤中停留的時間與存在的有效性，受到土壤環境中的有機成分和無機成分的影響很大。同樣地，其他化學品進入土壤環境後，在土壤中之運送、變動性和配置，也都受到土壤環境中持續進行的各種物理的和化學的反應之影響，因此化學品進入土壤後，會有各種不同的流向 (behavior)。

(三)除草劑與土壤環境

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，亦有很大的影響。除草劑被人類製造使用後，最終歸於水和土壤環境中。地球表面有四分之三被水覆蓋，土壤僅占地球表面的四分之一，水和土壤通常被認為是兩個分開的生態系統，但在水中懸濁的土壤粒子代表二個系統間的接觸面 (interface)，此一接觸面與土壤和水之間的關係極為密切。因為，實際的狀況是所有的水系統中均包含有懸濁的土壤粒子，而所有的土壤中均包含有或多或少的水分。河水氾濫或土壤沖刷所挾帶的泥沙，最後生成水中沉積泥，可認為是水系統中受到土壤粒子的污染，此一作用可將土壤環境中之除草劑或其他污染化學品帶入水系統中，因此在探討土壤環境與水環境之污染物質，必須考慮到沉積泥與水系統間之反應。除草劑在田間使用，也會受到由雨水或灌溉水而來的土壤水分的挾帶而移動，而擴散在土壤環境中。根據美國農部 (USDA)與環境保護局 (EPA) 之研究，大約 20% 美國農地土壤之水分沖蝕損失，平均每年每公頃超過 8 噸，平均約有 30%低於 3 噸，其餘 50% 則在 3~8 噸之間。

大部分除草劑使用後都歸於土壤中，因此除草劑與土壤之密切關係是不可言喻的。若除草劑可由於化學上或生物上的反應作用而進行礦化作用 (mineralization) 變成二氧化碳成為無毒

物飛散於大氣中，則為吾人所期盼。除草劑使用後絕大部分進入土壤環境中，許多除草劑本身化學結構的因子會影響到該物在土壤中之宿命和流向，包括除草劑在水中之溶解度(solubility)、除草劑在水與有機溶劑間之分配常數(partition coefficient)、除草劑之生物累積作用(bioaccumulation)、除草劑之土壤吸附作用(soil adsorption)、除草劑之蒸發作用(vaporization)、除草劑之光化學安定性(photochemical stability)以及 除草劑之微生物降解作用(microbial degradation)等。總之，許多因子可能影響除草劑在土壤環境中之命運及流向，本章僅就土壤環境中除草劑之吸附、移動、揮發、光分解、氧化還原作用及生物分解做一討論。

三、除草劑在土壤環境中之流向

(一)除草劑依化學結構分類

除草劑化學結構之不同，影響該除草劑在土壤環境中之持久性、被微生物分解之難易性以及化學反應流向。依除草劑之化學結構，除草劑可分為如下幾類。

1. 苯環及酚系衍生物(benzene and phenoxy compounds) 如二、四地(2,4-D)、伏寄普(fluazifop-butyl)、快伏草(quizalop-ethyl)等。
2. 苯胺及醯胺系化合物(aniline and anilide compounds) 如丁基拉草(butachlor)、莫多草(metolachlor)、倍芬尼(benfluralin) 等。
3. 尿素系化合物(urea compounds) 如達有龍(diuron)、愛速隆(isouron)，撲奪草(metobromuron) 等。
4. 氨基甲酸鹽系化合物(carbamate compounds) 如萬隆(vemolate)、殺丹(thiobencarb)、亞速爛(asulam)、稻得壯(molinate) 等。
5. 聯苯醚系化合物(diphenylether compounds) 如甲氧基護谷(chlomethoxynil)、全滅草(chlomitrofen)、復祿芬(oxyfluorfen) 等。
6. 腈系化合物(nitrile compounds) 如二氯苯腈 (dichlobenil) 等。
7. 吡啶系化合物(pyridine compounds) 如畢克爛((picloram)、巴拉刈(paraquat)、依滅草(imazapyr) 等。
8. 三氮阱系化合物(triazine compounds) 如草滅淨 (simazine)、草脫淨(atrazine)、普拔根(propazine) 等。
9. 脂肪族系化合物(aliphatic compounds) 如得拉本 (dalapon)、氟丙酸(tetrapion)、溴化甲烷(methylbromide)等。
10. 有機砷系化合物(organoarsenic compounds) 如甲基砷酸鈉(sodium hydrogen methylarsenate, MSMA)等。
11. 有機磷系化合物(organophosphorous compounds) 如嘉磷塞(glyphosate)、畢拉草(bialaphos)、固殺草(glufosinate-ammonium) 等。
12. 喹噁系化合物(quinone compounds) 如莫克草 (2-amino-3-chloro-1,4-naphthoquinone, ACN) 等。
13. 其他(Miscellaneous compounds) 如西殺草 (sethoxydim)、快克草(quinclorac)、環殺草(cycloxydim) 等。

(二)除草劑流向

對於除草劑在土壤環境中的流向，吸附作用扮演一個很重要的角色，一個化學品具特定的化學結構，其吸附在土壤有機物或無機物表面上之強度及吸附量，受到吸附劑(土壤) 與吸著物(化學品)二者的性質所影響。吸附作用影響除草劑在土壤環境中之移動與揮發，也造成其在土壤環境中殘留的原因之一，除草劑在土壤環境剖面中垂直移動的距離是評估該除草劑污染地下水的一個很好的指標。分解作用是另一個能減少除草劑在土壤中殘留的因子，因為土壤性質與土壤微生物的活性影響分解作用速率，因此除草劑在土壤環境中之消散速率(dissipation rate)，可影響除草劑在土壤環境中之殘留時間與殘留數量及影響其對地下水污染的可能性。

1.吸附作用

土壤環境非常複雜，包括固相、液相和氣相物質，除草劑在土壤中之吸附是以土壤膠體 (包括無機粘土礦物和有機腐植質) 為吸著劑，以除草劑為被吸著物，並以土壤水分為溶劑，故吸附作用之大小依土壤系統中之 (1)除草劑←→土壤水、 (2)除草劑←→土壤膠體、及(3)土壤膠體←→土壤水分彼此間之複雜作用而定。

土壤中粒徑較大之坋粒與砂粒在土壤吸附作用上的重要性不大，而較細之粘粒 (無機膠體) 與腐植質 (有機膠體) 均為細微的膠體粒子，具有很大的比表面積 (specific surface area) 和陽離子交換能量 (cation exchange capacity)，而在土壤吸附作用中扮演重要的角色，土壤中膠體越多，對除草劑之吸附力越大。

土壤吸附除草劑之量與吸附力大小，會受到除草劑化合物本身之電荷(charge)、極性 (polarity) 與偏極化作用(polarizability) 之影響。因為除草劑被土壤吸附過程中，土壤膠體之吸附活性中心主要是在土壤表面電荷 (土壤膠體表面帶負電荷，但有些膠體帶有部分正電荷)，因此除草劑分子之酸鹼度會影響其在環境 (土壤水) 中之解離度而改變電荷數目，由化合物的解離常數(ionization constant) 可以測定其電荷，帶電荷的除草劑離子，可因異性相吸的原理，與土壤膠體上之異性電荷互相吸引而被吸附。

非離子型分子之極性 (polarity) 可用偶極子矩 (dipole moment, μ.)．，單位為 debye) 來定量，以下式表之 $\mu = e.d$, 其中 e 是電荷量 (靜電單位)，d 為兩電荷中心間之距離 (單位為 Å)。偶極子矩可用以估計水中溶解度，並可用以估算吸附作用潛勢 (adsorption potential, U)，即從偶極之中心所在之表面相距 γ 處之吸附作用潛勢 $U(\gamma)=F\ \mu$ ，F 為靜電場。因此對非離子型除草劑而言，極性除草劑比非極性除草劑更容易被土壤膠體所吸附。

土壤環境中吸附作用，通常是發生通常是在含有可溶的化學品 (如除草劑)之溶液(水溶液)與一個固相的表面 (如土壤膠體) 的接觸。如果溶質(除草劑)的總量增加，則被吸附之量亦增加。試驗的數據顯示，吸附作用一般都很適合二個數學式之一，即 Langmuir isotherm, $C/(x/m) = 1/ab + C/a$，或 Freundlich isotherm, $(x/m) = kC^{1/n}$ ，(x/m)為吸附量，C 為平衡溶液中溶質濃度，a、b、k、

n 均為常數，其中 a 與 k 為表示吸附作用程度的常數，b 與 n 則為闡明吸附作用機構的特性及溶劑（水）所扮角色的常數。Langmuir isotherm 適用於均質的系統(homogeneous system)中，除草劑在純粘土礦物上之吸附作用即可適用此一方程式，但除草劑在土壤或沉積泥中之吸附作用，因為是在大小土粒及複雜腐植質構成之非均質系統 (non-homogenous system) 中，故不能適用 Langmuir isotherm，而必須以 Freundlich isotherm 來解釋。

除草劑被吸附在土壤中之結合狀態，依除草劑化合物化學結構性質可分為 (1)陽離子鍵、(2)陰離子鍵、(3)陽離子－偶極鍵(cation－dipole bond)及配位鍵 coordination bond)、(4)氫鍵 (hydrogen bond)、(5)凡得瓦引力(Van der Waals force)等五種。

2.移動作用

除草劑在土壤環境中的移動有兩種不同的方式，即擴散作用 (diffusion) 和整體移動 (mass flow)。擴散作用是由於除草劑分子內的熱能所產生的逢機性分子運動 (random molecular motions)，包括振動和碰撞。此種方式的移動會逐漸使除草劑分子在系統中由集中高濃度成為均勻的分佈，因此其淨移動的結果是由高濃度的地方向低濃度的地方移動。整體移動是由於外力的影響所造成的除草劑分子移動，其主要之外力為水。除草劑溶於水中被水分帶走；或除草劑吸附在土壤的固態礦物或有機成分表面而被水分連同土壤的固態礦物或有機成分一起沖移所導致的除草劑移動，均為整體移動。除草劑在土壤環境中之移動程度，為此二種方式之移動之總和。吸附在土壤粒子上之除草劑可經由地面逕流(run off)，導致土壤表面沖刷而使除草劑隨著土粒移動，或由於機械的耕犁而使除草劑在土壤環境內作有效的重新分佈，或由於細微土壤粒子隨水分滲漏而使除草劑隨著土壤剖面上下移動。水的流動方向和速率，大大地影響除草劑在土壤環境中之整體移動。

除草劑施用後，降落於土壤表面上，須有足夠的水分將其溶入土壤環境中，其先被土壤吸附，然後漸漸隨水分移動。在質地較粗之土壤中，水分之流動速率較快；反之，在質地較細之土壤中流動速率較慢。因此，在考慮除草劑在土壤環境中之移動時，須先知其淋洗效率 (leaching efficiency, L)。除草劑在土壤環境中被淋洗而向下移動，其垂直面各層次之濃度顯示呈一波峰狀，吸附常數 k 值越大，最大濃度移動之深度越小而波峰較窄(移動較集中)；而 k 值越小，則最大濃度之移動深度越大而波峰較寬(移動較散漫)。故吸附常數 k 值，亦為影響除草劑污染地下水之重要因子。

將除草劑愛速隆(isouron)置於土柱上端，以將近四百毫米之水柱，用每小時 8 毫米水柱之速率淋洗，以探討愛速隆在土壤中之移動、吸附及脫附作用。結果顯示，在斗六砂壤土、台中壤土與岸內壤土之土柱中，分別有 87.8、69.2 與 52.2 % 之愛速隆在土柱中移動，但移動深度不大，大都在三十公分以內(Wu *et al.* 1989)。

3.揮發作用

除草劑在使用中及使用後，由於揮

發的損失，其大小可能從少量至大於50%之範圍。其影響不僅是對控制目標植物之有效性明顯的減少，而且造成非目標區域的人畜傷害和作物藥害。除草劑之製劑、用法、粒徑大小等，均會影響噴出之除草劑飛散或飄浮於大氣中之時間，使部分除草劑受氣象因子之作用而損失，其餘則漸因重力而下落於土壤環境中。除草劑到達土壤環境後很快的被土壤所吸附，故除草劑在土壤環境中進行揮發作用時，要先自土壤表面脫離，在整個揮發作用中涉及除草劑在三個環境中之平衡，即

(1)		(2)		(3)		
土壤表面	→ ←	土壤水中	→ ←	土壤空氣中	→ ←	大氣中

影響平衡(1)之因子包括除草劑方面(如水中溶解度及除草劑與有機物之作用等) 及土壤方面 (如有機物含量、pH、水分含量、表面積、粘土之形態及含量等) 的物理化學性質。故不同除草劑與不同土壤所組合的系統中，在達成平衡時，其溶液中之除草劑濃度不同。在平衡(2)中，除草劑化學品之蒸氣壓及土壤溶液中之化學成分會影響平衡達成時溶液中之除草劑濃度，對於以鹽類存在於土壤溶液中之除草劑如達諾殺 (dinoseb)，因鹽類沒有蒸氣壓而使平衡完全移到溶液中。除草劑化學品之蒸氣壓及水中溶液濃度對其在土壤中之揮發性有很大的影響，但對於化合物如巴拉刈(paraquat)等具有正電荷而被強力吸附在土壤的負電荷中心時，則無法期望其揮發。除草劑之蒸氣密度 (vapor density) 與土壤表面積或土壤有機物含量，均呈相反的關係，顯示除草劑之揮發作用須克服土壤表面之吸附作用。除草劑在土壤中之蒸氣密度與除草劑在土壤中之濃度有正相關，故除草劑剛施用時之揮發速率最大。

土壤環境中水分會與除草劑競爭吸附中心，故水分之存在使除草劑之揮發損失較多，也因此會增加除草劑的有效性。故土壤水分含量具有雙重意義，基於揮發作用具有污染性的觀點上，將土壤保持乾燥會減少或停止揮發，基於除草效果的觀點上，土壤需要有一些水分，以便取代或溶解吸附中心上的除草劑，使其發揮效果。另外，溫度也會影響土壤環境中除草劑之溶解度與蒸氣壓及影響土壤自身之物理化學性質，而影響除草劑從土壤中之揮發。一般的情形是，溫度增加則有更多之除草劑自土壤中揮發。例如，對除草劑丁基拉草(butachlor) 之研究顯示，溫度提高會降低該除草劑在土壤環境中之吸附作用。

4.光分解作用

除草劑吸收光能足以破壞其化學結構時，即進行光分解反應。短波長之光線其能量較大，大部分太陽光放射出之紫外線在波長 285 nm 以下者，均被地球大氣層上之臭氧層所吸收，故除草劑只能吸收波長 285 nm 以上陽光來進行光分解反應。但今日由於空氣污染造成臭氧層被破壞，而使更短波長之光亦長驅直入，另當別論。光能被除草劑分子吸收後，可能發生之轉變為：(1) 被吸收之光能轉化成熱的型式而發生傳導，使整個系統之溫度提高，但未發生任何變化(最普通之情況)；(2) 被吸收之光能使除草劑分子分解成原子或自由基 (free radical)，而以激動狀態存在；(3) 被吸

收之光能由低能階之基態 (ground state) 被激發至高能階之激態，激態分子易與其他分子發生碰撞而將能量傳給對方而發生化學反應;(4) 被激發之分子漸回到基穩狀態而產生螢光;及(5) 被激發後失去電子，形成離子狀態。

影響光分解作用速率之因子，包括光源及其強度、有機化合物之物理化學性質等。除草劑分子對光的敏感度，或土壤環境中存在有如光敏感劑 (photosensitizer) 之類的物質，均影響除草劑在土壤中之光分解。環境中原來很穩定的化合物，由於光敏感劑之存在，使得原來不發生的光分解作用，在光照下發生了光反應。光敏感劑的作用，是該物質在接受光照後很容易吸收光能而轉變成激動狀態，在激動狀態時之能量足以使化合物分解，亦即光敏感劑是一種扮演能量轉移的角色，本身並未參與化學反應。除草劑在土壤環境中之光分解作用具有潛在之重要性，但其確切的重要性不得而知。因為光分解之研究通常均在液態溶劑中曝露於高強度光線下 (UV 燈) 進行，而在土壤環境中由於光能被其他土壤成分吸收，顯著的減少能量達到化合物分子之能力，此與直接照射高強度光線之情況有所不同。

根據研究，除草劑丁基拉草在平板上以薄層狀直接用波長 254 nm 之紫外燈照射，其光分解速率很快，半衰期 (化合物分解一半所需要之時間)約為 1.5 小時 (Chen and Chen 1978)，但在水溶液中以波長 254 nm 之紫外燈照射及以陽光照射，其分解半衰期約為 0.8 及 5.4 小時 (Chen *et al.* 1982)，而在水溶液中之光分解產物均比直接照射光線更複雜。以紫外燈照射及以陽光照射，其分解產物不同。除草劑 naproanilide 在水中之光分解速率很快，半衰期在酸性、鹼性及中性下分別為 1.1、1.4 及 1.6 小時(盧 1984)。除草劑達有龍 (diuron) 之光分解速率很慢，在波長 254 nm 之紫外燈下，經過 56 小時之照射，只有 27% 被分解(王等 1977)。除草劑嘉磷塞 (glyphosate) 在薄膜狀態下及在水溶液中以波長 254 nm 之紫外燈在距離 10 公分處照射，半衰期均為八小時，在八十小時以後在水溶液中之分解比在薄膜狀態下為快速(Chen *et al.* 1989)。除草劑殺丹 (benthiocarb) 經 32 小時之光分解後，有九種以上分解物產生，而大克草 (dacthal DCPA) 之半衰期為 5 小時，在 48 小時內出現五種以上之分解產物(Chen *et al.* 1976)。

5.生物分解作用

除草劑在土壤環境中之命運和流向，受到土壤微生物之影響很大。土壤微生物族群構成一個生化上的複雜系統，使得它在土壤環境中有能力組合成奇特的酵素，而能分解大多數之化合物。建立除草劑在土壤環境中之分解作用途徑是很困難的。目前完全明瞭其代謝途徑 (metabolic pathway) 者，只有很少數幾種。除草劑之代謝命運通常是用個別有效的微生物在模擬系統中之結果來決定，但是在模擬系統中所觀察之作用機構，經常與在土壤環境中所觀察者不同。

土壤微生物族群之活性常受到土壤酸鹼度、有機物含量、水分含量及通氣度之影響，微生物之活性影響其在土壤環境中分解除草劑之能力。除草劑在土壤中之微生物分

解之研究很多，綜合其主要的生化反應包括烷化作用 (alkylation)、脫烷作用 (dealkylation)、胺基或酯水解作用 (amide or ester hydrogenation)、脫鹵作用 (dehalogenation)、脫氫作用 (dehydrogenation)、脫鹵化氫作用 (dehydrohalogenation)、氧化作用 (oxidation)、還原作用 (reduction)、氫氧作用 (hydroxylation)、環裂作用 (ring cleavage)、醚裂解作用 (ether cleavage)、縮合作用 (condensation) 及共軛鍵形成作用 (conjugate formation) 等。

由於土壤微生物種類繁多，因此除草劑或絕大部分有機化合物在土壤環境中之分解及消散，均屬於此種生物分解作用。

6.滲入地下水層

有許多模式可用以推測除草劑污染地下水之可能性。由於考慮到除草劑的分解、揮發，及土壤與氣候因子對除草劑在土壤環境中之動態的影響，以數學模式模擬除草劑(或其他農藥或有機化合物)在土壤環境中之動態已受重視。這些模式已寫成電腦程式，例如行為評估模式(behavior assessment model, BAM)及地下水污染潛勢模式(groundwater pollution-potential model, GWP)，用以評估多種化合物在一相同環境下之相對動態，而過濾篩選可能污染土壤環境的化合物。使用 BAM 模式時有幾項主要的假設：(1)土壤性質均一，其水分含量及其他理化性質為一常數；(2)可以有機碳分配係數描述，化合物在土壤溶液和固相間之分配；(3)可以亨利定律常數描述，化合物在土壤溶液與氣相間之分配；(4)化合物之分解為一次反應，其在土壤環境中之消失可以半衰期表示之。使用 GWP 模式時亦須有幾項主要假設：(1)化合物一次施用於表地表，且被一固定之排水速度(J_w) 向下淋洗；(2)化合物之分解為一次反應；(3)化合物之吸附行為是可逆之線性平衡關係；(4)土壤剖面依序分為三層：(a)表層(surface zone，表面至根群深度 L)；假設此層之化合物分解係數為一常數。(b)過渡層(transition zone，根群深度 L 至地下水深度 H)；假設此層化合物之生物分解係數與土壤深度呈指數函數遞減之關係。(c)底層(residual zone，地下水深度 H 以下)；此層之分解係數為一殘餘定值。經由此模式計算，可得知某一化合物到達某一特定深度之土層時，所需之時間和到達該土層時化合物殘留量之百分比。

除草劑污染地下水之可能性以 BAM 與 GWP 二種數學模式模擬，在台灣土壤及氣候條件下之實驗數據參數及模擬結果如下所述。除草劑護谷(nitrofen)之模擬結果顯示，其在鹿港坋質粘壤土及平鎮粘土中均不會導致地下水污染(陳 1991)。除草劑全滅草(chlornitrofen)在陽明山壤土、平鎮坋質粘壤土以及岸內坋質壤土中，亦均不至於污染 3 公尺以下之地下水層(顏等 1995)。

醯胺系除草劑拉草(alachlor)、丁基拉草(butachlor)、滅多草(metolachlor)與雷蒙得(propachlor) 在桃園石門黏質壤土、南投埔里壤土及高雄楠梓砂質壤土三種土壤中，污染地下水可能性之評估(張 2001)，結果顯示其以 BAM 模式模擬，四種除草劑在三種土壤中之相對移動性皆為

雷蒙得 > 拉草 ≒ 滅多草 >>丁基拉草

此與實際土柱淋洗試驗結果大致吻合。其 GWP 模式模擬結果顯示，丁基拉草的移動性不大，在三種土壤中分別需要 82 - 96 年才能達到 3 公尺之地下水層，屆時其在土壤環境中殘留量為零，故其對地下水層污染之可能性甚低。而雷蒙得在高雄楠梓砂質壤土及南投埔里壤土分別需要 0.44 及 1.2 年就能達到 3 公尺之地下水層，達到 10 公尺之地下水層亦分別僅需要 2.40 及 4.0 年，屆時其在土壤環境中殘留量尚有 38%(石門黏質壤土)、2.7%(埔里壤土)與 52%(楠梓砂質壤土)。因其在土壤中之移動速率較快，殘留量較高，因此在臺灣地區氣候條件下，可能導致對地下水污染。

四、除草劑在土壤中之消散

除草劑及許多有機污染物之分解產物亦具有殘毒性的，因此最理想之狀況，係土壤中殘留之污染物最後均礦化為無毒之無機物，如 CO_2，N_2 或 H_2O 等。在討論除草劑或有機污染物在土壤環境中之分解與殘留問題時，應進一步探討其礦化作用及其作用速率，至最後成為無毒之無機化合物逸出土壤，才算是除草劑或有機污染物在土壤環境中完全消失。

(一)土壤呼吸作用

無論動物或植物都有呼吸作用，土壤環境中之大小生物群尤其是難以數計的微生物，也無時無刻不在進行呼吸作用，當呼吸作用進行時會消耗氧氣產生二氧化碳。自另個角度看，土壤係一自然體，包被於地殼的外表，由岩石風化而來的細碎礦物質、腐爛的有機質、土壤水分、土壤空氣以及大小生物群混合而成，具有一定層次，為植物生長的媒質。由於大小生物群，尤其是微生物之活動，使得土壤具有一些特性：包括(1) 土壤會呼吸－消耗氧氣產生二氧化碳；(2) 土壤會消化－將進入土壤中之動植物殘體分解或重新組合成新的物質；以及(3) 土壤會排泄－將有毒物質分解成簡單之氣體排入大氣或溶解於水中排出土壤。

當除草劑進入土壤環境中，其會影響土壤微生物之形態、數目及活性，包括正面的促進或是負面的抑制，進而影響化合物本身被土壤微生物分解及利用之情況。土壤環境會有呼吸作用，土壤實際上是一個會呼吸的生命體，土壤環境中難以數計的微生物隨時綿密的進行呼吸，對自然界有機物質的代謝與能量的轉換循環，功不可沒。土壤呼吸作用 (soil respiration)，亦即土壤環境中產生二氧化碳及消耗氧氣之作用，通常用以觀測除草劑或其他有機污染物對土壤微生物相之效應。土壤微生物之活性受到抑制則土壤呼吸作用減少，土壤微生物之活性受到促進則土壤呼吸作用增加。以土壤中之硝化作用 (nitrification) 或氨化作用 (ammonification) 為指標來測定土壤微生物之活性，是一種很靈敏而且對某些特定微生物活性之測定具有專一性，相比之下似乎土壤呼吸作用是一種既不靈敏又不具有專一性的生物活性指標。但是在了解總體土壤中之所有微生物之活性，以探求土壤中總體微生物相關反應，例如包括氨化作用與硝化作用等及其他反應之微生物之活動，土壤呼吸作用之測定是很有用的。比較之：

氨化作用：由於微生物作用使有機

態氮轉變為氨之作用

多種微生物分解
有機態氮 ⟶ 氨態氮(無機態氮)

硝化作用：由氨轉變為硝酸之作用
NH_4^+ — (亞硝酸細菌) → NO_2^- — (硝酸細菌) → NO_3

土壤礦化作用：由有機物礦化作用而放出 CO_2

土壤中之所有微生物
有機物 ⟶ CO_2
礦化作用

土壤中之硝化作用、氨化作用與土壤礦化作用，均可使除草劑在土壤環境中消失。

在自然界中，二氧化碳可被綠色植物吸收以供進行光合作用，或在海洋表面交換氣體或溶解成碳酸鹽沉澱至海底，而從大氣中移除。農業生產中作物進行光合作用可減少大氣中之二氧化碳，但農作物本身也有呼吸作用會放出二氧化碳。以田間試驗探討水稻在不同的生長期與二氧化碳釋放量的關係(Chen *et al*. 2001)，結果顯示：土壤呼吸作用與水稻光合作用間之淨二氧化碳釋放量，受水稻植株大小與氣溫影響很大。試驗期間為第一年八月至第二年七月，二期作水稻 (八月至十二月) 之插秧期與一期作水稻 (三月至七月) 之成熟期為一年中溫度最高之時期，對二期作而言，插秧初期植株小，故雖在高溫環境其二氧化碳釋放量少。反之，一期作接近收獲期，植株高大，加以在高溫環境，故對二氧化碳之釋放量影響很大。綜合言之，一期作期間之水稻植株之二氧化碳釋出量較二期作期間為多，而水稻田土壤之呼吸作用則一期作與二期作期間無顯著差異。純粹土壤之呼吸作用則在二期作初期及一期作後期，氣溫較高時之釋出量較大。

土壤本身係不斷的在進行呼吸作用，但當除草劑進入土壤環境後，可能使土壤呼吸作用增加，表示此除草劑可以被微生物分解並作為養分利用，也可能反使土壤呼吸作用減少，表示該除草劑對土壤微生物是一種有毒物質，可以殺死或抑制土壤微生物生長。另外，當除草劑進入土壤後，初期使土壤呼吸作用減少，經過一段時間後土壤呼吸作用反比除草劑未進入土壤環境前更大 (即測出之二氧化碳量更多)。此種除草劑暫時減少土壤呼吸作用的現象，是因初期有部分土壤微生物被除草劑殺死或抑制，殺死越多，則使殘存之微生物族群以死亡微生物組織當作倖存微生物繁殖的基質，因其養分充足，故最後在土壤中有較大的微生物活性而有較多的二氧化碳產生。有些有機污染物在高濃度下會抑制微生物之生長，而在低濃度下反而刺激生長。因此，除草劑在土壤中之殘留量，亦會影響土壤呼吸作用。

(二)除草劑化合物持久性

除草劑在土壤環境中之安定度，可分為三類，即持久性、中等持久性及非持久性。除草劑在土壤中之持久性受到總體環境因子之影響，包括氣候因子如溫度、雨量、陽光等，及土壤條件如酸鹼度、氧化還原狀態、質地、有機物含量等，其他如微生物活性以及地形、地勢、植被及水之移動等，亦均會影響除

草劑化合物持久性。除草劑持久性之意義，除了指該有機化學品受到氧化還原反應、光分解作用及土壤微生物分解等而產生化學變化，由甲物轉變成乙物或丙物等外，尚包括物理性的變化，如揮發、移動或被植物吸收等，以及自甲地移至乙地或丙地的情形。後者之情況，就甲地而言該除草劑不具持久性，但就整個環境來說，仍然是對環境污染，而且更進一步擴大其污染範圍。

探討殺草劑護谷(nirofen)在不同溫度及水分含量之土壤中之持久性，結果顯示護谷在鹿港系坋質粘壤土與平鎮系黏土中依循一次動力模式之消失曲線(陳等 1993)。一次動力模式(first order kinetics)亦即 $-dC/dt = kC$ (其中 C 為護谷濃度，k 為消失係數， $-dC/dt$ 為護谷隨時間減少之濃度)。在鹿港系土壤中，護谷持久性較高，而在平鎮系土壤中則顯示在土壤中殘留量較少(陳等 1993)，且其消失曲線分為二階段(0-2 天及 2-35 天)依循一次動力模式。在鹿港系土壤中之持久性受土壤水分之影響不顯著，但在平鎮系土壤中則較顯著。尤以在 30% 田間容水量之含水量時，護谷之持久性極長。又該研究顯示，土壤溫度越高時，護谷之持久性越低，半衰期越短。而不論在鹿港系或平鎮系土壤中，護谷之移動性均很慢，除草劑護谷不致污染到地下水層。

以放射活性追蹤技術探討除草劑 2,4-D、嘉磷塞及和巴拉刈在臺灣四條河川(即北部之新店溪、東部之立霧溪、中部之大肚溪及南部之二仁溪)水樣品中之消失速率，顯示在各水樣品中不論在高濃度或低濃度下之消失速率差異不大，對嘉磷塞而言，五十六天後在高濃度 (100 mg L^{-1}) 下，在四條河川水樣中均有半數放射活性消失，而在低濃度下 (100 g L^{-1}) 除在新店溪水樣中殘留較多外，在其他溪水樣品中僅有約 20 % 之放射活性保留於水中。巴拉刈則較安定，在五十六天後，在各河川水樣品中均約有 80 % 殘留於水中(Wang *et al.* 1994)。探討除草劑愛速隆在斗六砂壤土、台中壤土與岸內壤土三種台灣旱田土壤中之持久性，顯示愛速隆在土壤中之分解作用符合一次動力反應，且其分解速率與土壤水分與溫度之關係密切，在殺菌土壤中半衰期為五至七個月，而在不殺菌土壤中則約僅二個月(Wu *et al.* 1991)。探討殺草劑愛速隆在污水中及河水中之持久性顯示在污水樣品中四個月有 25.5 % (起始濃度為 0.1 ppm 時) 至 31.3 % (起始濃度為 0.01 ppm 時) 經礦化作用成為無機物，而在河水樣品中則僅約 7 %礦化。在污水樣品中愛速隆已經分解為代謝物，尚未礦化者有 23.2 % (起始濃度為 0.1 ppm 時) 和 30.6 % (起始濃度為 0.01 ppm 時)，河水樣品中則分別為 25.7 % (0.1 ppm) 和 26.7 % (0.01 ppm)(Wang *et al.* 1991)。

進一步探討三種水田除草劑丁基拉草、殺丹與甲氧基護谷在臺灣北部(宜蘭縣)、中部(桃園縣)及南部(雲林縣)水稻田中之殘留量，及其對鯉魚危險度之評估，顯示絕大部分稻田排水之農藥殘留量均在安全濃度範圍內，且對鯉魚之危險度很低(王等 1991)。

除草劑在環境中之安定度越大則其殘留期越長，在自然界生態系統中，除草劑終歸會被分解或轉變而消散，但時

間較長。

五、結語

台灣農業自1963年除草劑才正式由政府登記而推廣使用，其後不斷的增加除草劑種類及保護對象作物項目。由於經濟之發展，農村人口外移，農業人力不足，因此除草劑漸次大量被使用。除草劑被使用後，絕大部分進入土壤環境中，其在土壤環境中受到土壤性質之影響，因此，除草劑可以被土壤粒子吸附，亦可能隨著灌溉水或雨水而移動至他處。部分蒸氣壓較大之除草劑可揮發至大氣中，或在環境中進行氧化作用或被太陽紫外線之照射而分解，但絕大部分除草劑是被土壤或水中之微生物所分解。微生物之分解，將有毒之除草劑化合物進行礦化作用，而轉變成無毒之無機化合物如二氧化碳、水、氮氣等等，在此過程中，吸入氧氣呼出二氧化碳，因此稱為土壤呼吸作用，其呼出之二氧化碳再提供綠色植物進行光合作用，利用太陽能而生成葡萄糖，將光能轉化為化學能，提供所有生物之能量來源，而使自然生態循環不息。

六、參考文獻

王一雄、王子正、陳玉麟。1977。除草劑達有龍在土壤中及光線下分解之研究。中國農業化學會誌 15: 23-31。

王一雄、鄭昌奇、劉玉雪、江漢全。1991。稻田水中三種除草劑殘留量及其對鯉魚危險度評估。中國農業化學會誌 29:195-202。

陳信偉。1991。克氯苯及護谷在環境中之消失與移動。碩士論文，國立台灣大學農業化學研究所，民國 80 年 6 月。

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 30:18-27。

張秀齡。2001。醯胺類除草劑在不同土壤中的吸附、降解及移動之研究。碩士論文，國立台灣大學農業化學研究所，民國 90 年 6 月。

顏瑞泓、張富翔、王一雄。1995。除草劑滅草在環境中之移動與消失。中華民國雜草學會會刊 16(2):88-95。

盧啟信。1984。除草劑 Naproanilide 在水中光分解之研究。碩士論文，國立台灣大學農業化學研究所，民國 73 年 6 月。

Chen, Y.L., C.H. Fang, L.J. Chen and Y.S. Wang. 1976. Photodecomposition and some behavior of herbicides benthiocarb and DCPS in soils. J. Chinese Agric. Chem. Soc. 14: 59-67.

Chen, Y.L. and C.C. Chen. 1978. Photodecomposition of a herbicide, butachlor. J. Pest. Sci. 3:143-148.

Chen, Y.L., C.C. Lo and Y.S. Wang. 1982. Photodecomposition of the herbicide butachlor in aqueous solution. J. Pest. Sci. 7: 41-45.

Chen, Y.L., R.H. Yen and Y.S. Wang. 1989. Photodegradation of the herbicide glyphosate. Weed Sci. Bull. (ROC) 10:1-6.

Chen, H.W., J.H. Yen, R.S. Chung, C.H. Lai, S.S. Yang and Y.S. Wang. 2001. Carbon dioxide flux density in cultivated rice paddy field. Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(B) 25(4): 239-247.

Wang, Y.S., H.S. Tsai, Y.H. Su and Y.L. Chen. 1991. Mineralization and

metabolism of the herbicide isouron in aqueous environment. J. Pest. Sci. 16:19-25.

Wang, Y.S., J.H. Yen, Y.N. Hsieh and Y.L. Chen. 1994. Dissipation of 2,4-D, glyphosate and paraquat in river water. Water Air Soil Poll. 72:1-7.

Wu, T.C., Y.S. Wang and Y.L. Chen. 1989. Movement, adsorption and desorption of the herbicide isouron in soils. J. Pest. Sci. 14:437-442.

Wu, T.C., Y.S. Wang and Y.L. Chen. 1991. Degradation of isouron in three upland soils in Taiwan. J. Pest. Sci. 16:195-200.