



EJ112199800081

植物保護學會會刊 40：81~88, 1998

依普座在環境中之降解

林浩潭 翁愷慎 李國欽

臺中縣霧峰鄉 臺灣省農業藥物毒物試驗所

(接受日期：87年2月10日)

摘 要

林浩潭、翁愷慎、李國欽 1998 依普座在環境中之降解 植保會刊 40：81-88.

防治水稻紋枯病用殺菌劑依普座 (epoxiconazole)，在歐洲溫帶環境之試驗結果，被認為屬於環境中長殘效性農藥；然而經由「模擬生態系」試驗結果，發現其在本地環境條件下可發生降解，且降解速率較歐洲者快；為探討其在環境中降解之主要機制，於室內進行水中、土壤中代謝及室外日光光分解試驗，試驗結果顯示 epoxiconazole 在環境中之降解機制主要為光分解及土壤分解作用；其在純水及灌溉水中日光分解之 DT_{50} 分別為7及31小時，土壤代謝作用中，在厭氣土代謝之 DT_{50} 為120天，好氣土者為193天；在灌溉水 (不照光) 中降解很慢， DT_{50} 為693天。

(關鍵詞：依普座、土壤代謝、光分解)

緒 言

農藥被施用後，可分佈於目標作物、水體、土壤及大氣中，再經由光分解、水解、植物吸收及代謝分解、蒸散、逕流、淋洗、土壤之吸附、化學分解及生物分解等過程而降解，此即農藥在環境中之宿命 (fate of pesticides in the environment)^(2,3)。水稻紋枯病防治用藥 epoxiconazole，本國普通名稱為：依普

座，屬三唑 (triazole) 類殺菌劑⁽⁹⁾，由原生產廠商所提供資料，可知其在室內試驗條件下不易發生水解 (hydrolysis) 及光分解 (photolysis)，土壤代謝 (20°C，好氣性) 之半衰期 (DT_{50}) 大於5個月，在歐洲所進行之田間消散性之半衰期為69至109天，上述結果顯示其在環境中具有長殘效性而易累積於環境中。利用「模擬生態系」探討其在本地田間環境中之分佈與降解，結果發現其在本地田間環境下可發生降解，在土壤、灌溉水及稻株上之半衰期 (DT_{50}) 分別

為18-69天，11-20天及14-39天，降解速率較國外者快⁽¹⁾。本試驗為上述試驗之後續試驗，於室內進行epoxiconazole在厭氣下、好氣下及殺菌土中之代謝，在灌溉水中之分解，光分解以及有機物之添加對其在環境中降解之影響等試驗，以探討其在環境中降解之速率與機制。

材料與方法

試驗藥劑

試驗藥劑為12% SC Opus (商品名)，取自BASF，普通名稱為epoxiconazole，化學名稱為：(2RS,3SR)-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole。

試驗方法

1. Epoxiconazole在灌溉水中之代謝試驗

取200毫升灌溉水(取自「模擬生態系」，水質分析資料，見表一)加入250毫升磨口三角瓶中，放入殺菌釜中殺菌(120°C，1hr)，另以未殺菌者作為對照，二者分別加入epoxiconazole 200 µg，以鋁箔紙包覆，放入恆溫箱(25±1°C)中孵育，於0、7、14、28、56、85、112、168天取出檢測

epoxiconazole之殘留量。

2. Epoxiconazole 在好氣態土壤中之代謝試驗

稱取20克土壤(土壤理化性，見表二)加入125毫升三角瓶中，加入3.5毫升純水(使土壤呈75%，1/3bar含水量)，加入epoxiconazole 20 µg，瓶身包上鋁箔紙，蓋上矽膠塞，稱重並記錄，入恆溫箱(25±1°C)中孵育，每二天稱重，補充水份，於0、7、14、28、56、85、112、168天取出偵測epoxiconazole之殘留量。

3. Epoxiconazole在厭氣態土壤中之代謝試驗

稱取20克土壤入50毫升褐色樣品瓶，置殺菌釜殺菌(120°C，2小時，每隔一天一次，連續三次)，加入無菌水至淹蓋土面1公分(約18毫升)，加入epoxiconazole 20 µg，上蓋密封，並以鋁箔紙包覆，入恆溫箱(25±1°C)中孵育，於0、7、14、28、56、85、112、168天取出檢測epoxiconazole含量。(本試驗另以未殺菌土壤作為對照)。

4. Epoxiconazole在水中之紫外光光分解試驗

量取200毫升純水於直徑15公分之玻璃培養皿中，加入epoxiconazole 5 µg，室溫下置於紫外光照射裝置中(CAMAG, 波長254nm, 平均光照強度為39.1 µW/cm²)，於

表一、供試灌溉水水質分析結果

Table 1. Chemical properties of irrigation water in the experiment

pH	EC (µ S/cm)	Ca	Mg	K	Na	P	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	DOC ¹⁾
		-----	-----	-----	mg/L	-----	-----	-----	-----
8.47	482	<0.10	<0.10	2.80	8.68	<0.5	<0.02	4.13	2.38

¹⁾Dissolved organic carbon.

表二、供試土壤性質

Table 2. The properties of soils in the experiment

pH	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)	Texture	CEC (cmole/kg)	Organic carbon (g/kg)
6.26	44	36	20	loam	6.70	12.3

0、8、16、24、48、96小時取出，檢測水中 epoxiconazole 含量。(本試驗另以鋁箔紙包覆者作為對照)。

5. Epoxiconazole在水中之日光光分解試驗

量取200毫升純水、灌溉水及含10mg/L腐植酸 (Humic acid, sodium salt, catalog No. H1,675-2, Aldrich Chemical Company, Inc.) 之水溶液於直徑15公分之玻璃培養皿中，加入 epoxiconazole $5 \mu\text{g}$ ，置日光下 (六月，座標為：N24° 01'04.8", E120° 41'06.0" 溫度為25°C至35°C，照射時間為上午10時至12時)，分別照射0、4、8小時後，檢測水中 epoxiconazole 含量。(本試驗另以鋁箔紙包覆者作為對照)。

6. Epoxiconazole在水中之日光光分解產物鑑定

為探討Epoxiconazole在水中光分解途徑及其代謝產物，量取20毫升含 500mg/L epoxiconazole之水溶液於直徑9公分之玻璃培養皿中，移至日光下照射2小時後，水溶液以液相層析儀分離光分解產物，經無水硫酸鈉脫水後，溶於丙酮中，以GC-MS分析鑑定。

分析方法

1. Epoxiconazole在水中之殘留量分析方法

取水樣200毫升入500毫升之分液漏斗中，加入100毫升5%的氯化鈉水溶液，以100毫升正己烷振盪抽取二次，每次抽取3分鐘，收集正己烷約200毫升，置入300毫升三角瓶內，加入無水硫酸鈉20克脫水，以濾紙過濾並收集正己烷至300毫升圓底燒瓶內，以減壓濃縮機將正己烷濃縮至乾(水浴溫度為40°C)，所得之殘量再經管柱 (column)淨化；管柱為一支長30公分、內徑1公分之玻璃管柱，內先裝填1克之無水硫

酸鈉於上下層，再裝填2克的矽酸膠(silica gel)，填裝後之管柱先以10毫升正己烷潤濕，再以40毫升正己烷與丙酮混合液 (比例為93/7, v/v) 將殘量洗入管柱中，棄置此沖洗液，再以50毫升正己烷與丙酮混合液(比例為80/20, v/v)將殘量沖洗出，收集此段沖洗液，收集之沖洗液以減壓濃縮機將溶劑揮發至乾，最後以 5毫升丙酮定容，取部份注入氣液層析儀中測定。

2. Epoxiconazole在土壤中之殘留量分析

土壤以抽氣裝置除去土壤間自由水後，取50克入500毫升三角瓶中，加入 200毫升的混和液 (氫氧化鈉10克、甲醇200毫升及水400毫升)，以迴轉式振盪器振盪30分鐘 (轉速為250rpm)，再以GF/A濾紙經抽氣過濾，收集濾液入250 毫升圓底燒瓶中，以減壓濃縮機將甲醇去除後(水浴溫度為50°C)，其餘水溶液移入500毫升之分液漏斗中，加入100毫升5%的氯化鈉水溶液，以100毫升正己烷抽取二次，每次抽取3分鐘，收集正己烷入300毫升三角瓶內，正己烷以20克 無水硫酸鈉脫水後，以減壓濃縮機將正己烷濃縮至乾 (水浴溫度為40°C)，所得之殘量再經管柱 (column) 淨化；管柱淨化步驟與儀器測定方法同水中殘留量分析。

3. 分析儀器條件

(1).氣液層析儀：Varian 3400。分析管為DB-1701毛細管柱，30m x 530 μm ，薄膜厚度1 μm 。使用溫度為分析管250°C，注入器270°C，檢出器300°C。攜帶氣體(N₂)之流速為每分鐘15 ml，檢出器為電子捕獲式 (ECD)。

(2).液相層析儀：HP-1050 HPLC。分析管為RP-select B，移動相為H₂O 50%+ CH₃CN 50%，流速: 1ml/min。檢出器為紫外光檢出器 (254nm)。

(3).氣液層析儀附質譜儀：Shimadzu GCMS-QP1100EX。分析管為：HP-5 毛細管柱，25m × 0.2mm，薄膜厚度0.33 μm。攜帶氣體 (He) 之流速為1kg/cm²，介面溫度與離子源溫度皆為250°C，烘箱溫度初溫150°C，再以10°C/min 升溫至 280°C。離子化方式為 electron ionization 70eV。

4. Epoxiconazole在土壤及水中之回收率試驗

Epoxiconazole 2.5 μg 添加於50克土壤、1 μg 添加於200毫升水樣及5 μg 添加於200毫升含有10mg/L HA之水樣中，測試上述之Epoxiconazole在土壤及水中分析方法，回收率示之於表三，其回收率分別為

87-88%、86-87%及86%。

5. DT₅₀ 之計算

DT₅₀為Epoxiconazole在土壤與水中降解至初始濃度之50%所須時間，DT₅₀之計算為利用初始濃度 (C₀) 及相對處理時間 (t) 之濃度 (C_t)，經由迴歸統計分析，求出一動力反應方程式： $\ln C_0/C_t = Kt$ ，K 為一次動力反應速率常數，由 $t_{1/2} = \ln 2/K$ ，可求出DT₅₀。

結果與討論

表三、Epoxiconazole在土壤及水中之回收率

Table 3. Recovery of epoxiconazole in soil and water

Sample	Epoxiconazole spiked	Recovery (%)
Anaerobic soil	0.05 mg/kg	88 ± 1 ¹⁾
Aerobic soil	0.05 mg/kg	87 ± 1
Irrigation water	0.005 mg/L	86 ± 2
Pure water	0.005 mg/L	87 ± 1
Pure water+HA ²⁾ (10mg/L)	0.025 mg/L	86 ± 1

¹⁾Mean ± SD (triplicate).

²⁾Humic acid, sodium salt, catalog No. H1,675-2, Aldrich Chemical Company, Inc.

表四、Epoxiconazole在灌溉水與土壤中之降解

Table 4. The degradation of epoxiconazole in irrigation water and soils

Incubation time (day)	Irrigation water ¹⁾		Anaerobic soil ¹⁾		Aerobic soil ¹⁾
	Un-sterilized	Sterilized	Un-sterilized	Sterilized	
0	1.02 ± 0.06 ²⁾	1.02 ± 0.04	0.98 ± 0.02	1.07 ± 0.01	0.99 ± 0.03
7	1.00 ± 0.06	0.97 ± 0.01	0.85 ± 0.04	1.06 ± 0.02	0.91 ± 0.03
14	1.04 ± 0.03	1.03 ± 0.01	0.79 ± 0.04	0.97 ± 0.05	0.83 ± 0.05
28	1.00 ± 0.02	0.98 ± 0.03	0.56 ± 0.01	0.83 ± 0.01	0.75 ± 0.01
56	0.88 ± 0.01	0.89 ± 0.00	0.51 ± 0.02	0.82 ± 0.04	0.74 ± 0.03
85	0.89 ± 0.03	0.89 ± 0.07	0.51 ± 0.03	0.76 ± 0.01	0.70 ± 0.08
112	0.87 ± 0.03	0.90 ± 0.02	0.53 ± 0.02	0.76 ± 0.03	0.64 ± 0.02
168	0.88 ± 0.00	0.88 ± 0.02	0.51 ± 0.01	0.76 ± 0.01	0.63 ± 0.03
DT ₅₀ ³⁾	693	693	120	315	193

¹⁾The concentration unit of water and soil are μg/L and mg/kg, respectively.

²⁾Mean ± SD (triplicate).

³⁾50% degradation time, the unit is day.

Epoxiconazole在灌溉水與土壤中之降解

於室內不照光下進行epoxiconazole在灌溉水與土壤中降解之試驗結果示之於表四，不照光下epoxiconazole在灌溉水中不易降解，其在灌溉水中之DT₅₀不論殺菌與否皆相當長，同樣為693天。在未殺菌之厭氣土壤及殺菌之厭氣土壤中之DT₅₀分別為120及315天。在好氣土中之DT₅₀為193天。DT₅₀較短表示其降解速率較快，由DT₅₀之長短，可推論出在不照光下epoxiconazole之降解速率，由快而慢依序為：未殺菌厭氣土>好氣土>殺菌厭氣土>未殺菌灌溉水=殺菌灌溉水。農藥在不照光下主要之降解有化學分解及微生物分解等作用^(3,5)，殺菌可

消除微生物分解作用，因此在未殺菌條件下之降解速率較快。但在灌溉水中可能缺乏能分解epoxiconazole之微生物或可供微生物利用之營養鹽，因而無法促進農藥之降解，使得未殺菌與殺菌灌溉水中有相同之降解速率。由以上之資料可知，在不照光下，epoxiconazole之環境降解主要為土壤微生物代謝作用 (soil microbe metabolism)，且在厭氣土 (anaerobic soil)之降解速率快於好氣土 (aerobic soil) 者。

Epoxiconazole在水中之光分解

光化學分解為農藥在環境中主要降解作用之一^(2,5,6)，本試驗利用紫外光及日光照射探討epoxiconazole在水中之光分解；紫外

表五、Epoxiconazole在純水中之紫外光分解

Table 5. UV degradation of epoxiconazole in water

Time (hr)	Non-irradiated	UV irradiated
0	22 ± 0 ¹⁾	22 ± 0
8	22 ± 0	14 ± 2
16	24 ± 0	9 ± 2
24	23 ± 0	5 ± 2
48	22 ± 0	1 ± 1
96	22 ± 0	<1
DT ₅₀ ²⁾	—	13

¹⁾The concentration unit is $\mu\text{g/L}$, Mean \pm SD(triplicate).

²⁾50% degradation time, the unit is hour.

表六、Epoxiconazole在水中之日光光分解

Table 6. Photodegradation of epoxiconazole in water

Time (hr)	Pure water		Pure water + HA ¹⁾		Irrigation water	
	Non-irradiated	Sun light irradiated	Non-irradiated	Sun light irradiated	Non-irradiated	Sun light irradiated
0	22 ± 0 ²⁾	22 ± 0	24 ± 1	24 ± 1	23 ± 0	23 ± 0
4	24 ± 1	17 ± 1	23 ± 0	21 ± 0	25 ± 0	21 ± 0
8	23 ± 1	12 ± 1	22 ± 1	16 ± 0	22 ± 1	20 ± 1
DT ₅₀ ³⁾	—	7	—	13	—	31

¹⁾ Humic acid, sodium salt catalog No. H1,675-2, Aldrich Chemical Company, Inc.

²⁾The concentration unit is $\mu\text{g/L}$, Mean \pm SD(triplicate).

³⁾50% degradation time, the unit is hour.

光波長範圍自250nm至350nm，日光中包括紫外光及可見光(波長範圍自350nm至800nm)；紫外光因波長短，所以其能量強，光化學分解較強。純水中添加25 $\mu\text{g/L}$ epoxiconazole之紫外光分解結果示之於表五，其DT₅₀為13小時；日光光分解結果示之於表六，純水中日光光分解之DT₅₀為7小時，純水中添加0.1%腐植酸之日光光分解之DT₅₀為13小時，灌溉水中日光光分解之DT₅₀為31小時；就純水中光分解而言，由於日光光分解之溫度(30±5°C)及光強度(3.28 × 10⁴ $\mu\text{W/cm}^2$)大於紫外光分解之溫度(25±1°C)及光強度(39.1 $\mu\text{W/cm}^2$)，因此日光光分解之降解速率(DT₅₀為7小時)快於紫外光者(DT₅₀為13小時)。光化學分解可區分為直接光分解及間接光分解二種，直接光分解為直接吸收太陽光之能量而引起化學反應；間接光分解通常包含二種機制，一為能量之轉換，即光能須透過光敏劑(photosensitizers)之轉移至農藥後，再引起第二個反應機制-化學反應。腐植酸、黃酸等腐植質可作為農藥光降解作用中之光敏劑，但腐植質之光激發能量須等於或大於農藥之光激發能量，方可作為農藥光降解作用中之光敏劑^(4,7)；若其光激發能量小於農藥之光激發能量，或濃度太高，則腐植質成為遮蔽劑(blocking reagent)⁽⁸⁾。純水

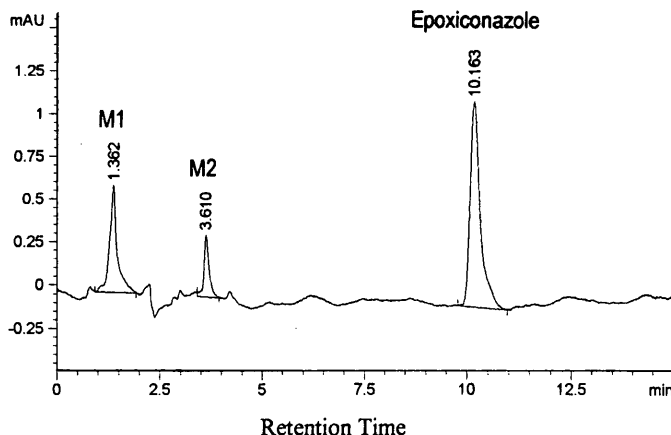
中添加腐植酸，光降解速率之降低，即為腐植酸之遮蔽作用所引起。灌溉水中之日光分解速率低於純水及純水加腐植酸處理者之原因，是否為灌溉水中pH較高或存有其它物質，引起日光光分解速率之降低，則有待做更深入之探討。由表四中epoxiconazole在不照光下灌溉水中降解(DT₅₀為693天)與表六之日照下灌溉水中光分解試驗結果(DT₅₀為31小時)，可確知光分解為其在環境中之主要降解機制。

Epoxiconazole在水中日光光分解產物

Epoxiconazole於純水中經日光照射2小時後，以液相層析儀可分離出主成份及二種光分解產物，示之於圖二，三種化合物經分別收集後，以氣液層析儀附質譜儀鑑定之，光分解產物M1之質譜具有m/e 191(57, M⁺), 167(34), 149(37), 133(100)及97(57)，而光分解產物M2之質譜具有m/e 183(52, M⁺), 149(71), 113(100), 97(67)及85(33)，但因尚缺其它資料可供進一步說明，故未能確認二化合物之化學結構。

謝 辭

本研究承行政院農委會計畫86科技-



圖一、Epoxiconazole在水中日光光分解產物之HPLC圖譜

Fig.1. HPLC chromatograms of epoxiconazole and it's sun light degradates

1.6-糧-12經費補助，試驗期間承林秋華小姐、張麗雲小姐、石杏華小姐等在實驗上之協助，謹此誌謝。

引用文獻

1. 林浩潭、翁愷慎 1996 長效性農藥於本地生態系統分佈與累積之評估。農藥安全使用及農業藥物毒物試驗研究八十五年成果報告行政院農業委員會。
2. Arnold, D. J., and Briggs, G. G. 1990. Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects. pp.101-122. *In* D.H. Hutson and T. R. Roberts [eds.], Environmental fate of pesticides. John Wiley & Sons Ltd., New York.
3. Cheng, H. H. 1990. Pesticides in the soil environment : processes, impacts, and modeling. S.S.S.A., Madison, WI. 530pp.
4. Jensen-Korte, Anderson, U. C., and Spittler, M. 1987. Photodegradation of pesticides in the presence of humic substances. *The Science of the Total Environment*. 62:335-340.
5. Khan, S. U. 1980. Pesticides in the soil environment. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 240 pp.
6. Miyamoto, J. 1990. Risk assessment of pesticides in their use for agriculture : current state of the art and future research needs. Sumitomo Chemical Co., Ltd. Takarazuka, Japan. 271pp.
7. Miyamoto, J., Mikami, N., and Takimoto, Y. 1990. The fate of pesticides in aquatic ecosystems, pp.123-142. *In* D. H. Hutson and T. R. Roberts [eds.], Environmental fate of pesticides. John Wiley & Sons Ltd., New York.
8. Parlar, H. 1990. The role of photolysis in the fate of pesticides. pp.245-275. *In* D. H. Hutson and T. R. Roberts [eds.], Environmental fate of pesticides. John Wiley & Sons Ltd., New York.
9. The Royal Society of Chemistry. 1991. The agrochemicals handbook. 3rd ed. Royal Society of Chemistry Information Services.

ABSTRACT

Lin, H. T., Wong, S. S., and Li, G. C. 1998. Degradation of epoxiconazole in the environment. Plant Prot. Bull. 40 : 81-88. (Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Wufeng, Taichung, Taiwan, R.O.C.)

Based on the environmental study data studied in Europe, epoxiconazole, (2RS,3SR)-[3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4- triazole, is a kind of environmental persistent pesticide, used for preventing rice sheath blight (*Rhizoctonia Solani* Kühn) disease. However, the results of "model ecosystem" indicated that the DT₅₀ of dissipation in Taiwan is shorter than that in Europe. The degradation studies of epoxiconazole including metabolism and photodegradation in water and soil were carried out to realize the main environmental degradation mechanism under local conditions. The results showed that both soil metabolism and photodegradation are the main environmental degradation mechanisms of epoxiconazole. It was also found that the higher temperature and light intensity of local weather condition accelerate the degradation.

(Key words: epoxiconazole, soil metabolism, photodegradation)