

農藥廠之廢水對附近環境之影響

A Study of Pesticide Wastes in Relation to the Field Environment

國立臺灣大學農業工程學系教授

徐 玉 標

Yuh-piau Hsu

摘 要

本研究之目的是調查農藥工廠廢水中之含砷量對附近環境可能造成之影響，茲將主要結果撮要說明如下：

- (一) 排放水中含砷量：只要工廠管理妥善，其排放水中之含砷量，並不超過 1.0ppm，故不致帶給附近農作物產生急性毒害 (Acute toxicity)。
- (二) 工廠附近地表水及地下水中砷之含量：含量均小於 0.005ppm，顯示其不受砷之污染。
- (三) 排放路底泥中砷含量：底泥中有明顯之砷累積現象，惟累積量因土壤之質地，底土之深度而有很大之差異，如新竹香山在放流口 30 公尺內之底土 砷含量達 70.1~234.5ppm 為對照區 (排放口上游約 20 公尺處) 平均砷含量為 13.7 ppm) 之 5~17 倍，臺中三見廠因排放口底泥中砂礫多，滲透快，故不易累積砷，臺南永康農化廠，排水路底泥上層在 63.8~144.6 ppm，較對照區高出 6.4~14.5 倍，底泥之下層在 354.9~477.2 ppm，高出達 35.5~47.7 倍，底泥下層高於上層之原因，係因上層時受淋洗之故。
- (四) 附近農田中砷之含量：新竹香山廠在放流溝兩岸 20 公尺以內有受污染，其量為對照區之 2~5 倍，距離 20 公尺以外，則不受污染，臺中廠因農田滲透快，無砷之累積，至於臺南區，在排放溝渠 20 公尺以內，其累積量在 5~7 倍。
- (五) 根據室內試驗結果顯示，新竹土壤較粘 (clay 為 26.4%)，故對砷之吸附量大於臺南 (clay 為 17.3%) 1.27 倍，又用相當於 540mm 雨量之淋洗時，砷飽和之土壤，約可洗出 40%，即證明頗易洗出，而污染地下水，值得警惕。

Summary

The purpose of this study is to survey the pollution by the arsenic which is contained in the wastes from pesticide factories.

The results can be summarized as follows:

- (1) The concentration of arsenic in the waste in the factory outlet: It is not over 1.0 ppm ordinarily, and does not cause acute toxicity to crops.
- (2) The concentration of arsenic in the surface and ground water surrounding the factory: All the samples contain less than 0.005 ppm. It is shown that the arsenic can not pollute the surface and ground water.
- (3) The accumulation of arsenic in the bottom of the drainage

ditch: According to the analysis of samples, the arsenic has accumulated in the bottom of the drainage ditch. The amount of arsenic depends on soil texture and depth of bottom soils.

- (4) The field soils within the 20-meter area along each side of the drainage ditch had accumulated arsenic from 2-7 multiples compared with soils beyond the 20-meter distance.
- (5) According to the laboratory experiments, the higher the clay content in soils, the larger the arsenic adsorptions. Shin Chu soil (clay 26.4%) adsorbed arsenic is 1.27 multiples compared with Tainan soil (clay 17.3%).

一、前 言

臺灣不產砷，所有砷化合物均由國外進口年達290,000公斤，其中以三氧化二砷(As_2O_3)佔50%以上，砷在臺灣主要是用於製造殺菌劑、防腐劑及玻璃製造上。

砷是一種有毒及可能為致癌因子之元素，故對砷所造成之污染問題，應加重視。砷之污染，主要方式有二：(一)點性之工業污染；(二)非點性之農藥施用污染。本研究限於經費，故僅能就點性之工業污染加以探討，至於農藥噴施於農田對土壤中殘留量之調查分析，有待於今後進一步之研究。

砷用在玻璃製造上，可促使玻璃原料均勻熔融，防止氣泡產生，還能增加光之折射和反射效果，惟在製造過程中，揚起之砷粉塵可用除塵器收回，成品之加工磨光，其含砷之玻璃粉屑，雖然隨着沖洗水排入附近之環境中，惟溶解性極低，一般不易構成污染。

砷用在殺菌劑及防腐劑之製造，原體之加工過程中，往往由於無意間之漏失，或清洗裝藥之桶罐，如處理不當，廢水中之砷就會造成附近環境之污染，根據臺灣省水污染防治所六十九年之調查統計，臺灣有十一家農藥廠，核准製造有機砷農藥原體(竹縣1、中縣5、雲縣2、投縣1、桃縣1、南縣1)。此外，52家原體加工配方之成品加工廠，散佈於北、中、南各地，附近居民，常有因污染而產生之糾紛事件之發生。

二、前 人 研 究

砷元素雖然不溶於水，但砷化合物具有很高之溶解度，砷在工業上多用於冶金，能增強硬度、抗熱性，同時亦廣泛應用於玻璃、陶瓷、皮革、染料

、木材防腐，砷之有機化合物大部份用於農藥如殺蟲、殺菌及殺草劑等，因此，砷在工業廢水中有潛在污染之威脅。

砷是一種對人體具有累積性之劇毒元素，血液中能够吸收，一般正常人血液中砷之濃度0.2~1.0 ppm之間，根據調查研究，人體中若注射量達130毫克，便能立刻致命，砷雖然一部分可藉排泄除去，但大部份能形成長久之累積，慢性之砷毒潛伏期為2~6年，病發時，最初是發生在手及足趾上，隨後形成癌症，飲料水中，含砷之量過多，能誘發肝臟及心臟之一般病症。據報告稱，臺灣嘉南區域西部沿海一帶，居民有發生「烏腳病」可能便是因飲料水中砷之含量過多所引起，患者足趾腫脹烏黑，嚴重者足趾脫落，痛苦不堪，又南非共和國境內亦有發現，該地井水中砷之含量達12ppm，結果引起居民死亡，美國西部亦有砷含量過多之報告，最近有許多病例證明，砷與癌症有關，如皮膚癌，又有肝癌亦有可能。

大部份土壤中均有砷之存在，其量至極微至500mg/kg，據之微量之砷對作物生長有刺激作用，惟過量時，則能破壞葉綠素而減產，植物栽培1.0 mg/l之三氧化二砷(Arsenic trioxide)培養液中，發現葉之維管束有變黑之現象，砷對豆類及胡瓜較為敏感，但對甜菜、穀類及牧草有相當大之忍受性，Machlis氏用水耕法栽培胡蘿蔔，加亞砷酸，當砷之濃度達2 ppm時，便發生枯死，濃度在1.2 ppm才能生長，蕃茄要在10 ppm才會死亡。在美國華盛頓州中，許多菜園土壤中，砷之含量達4~12 ppm，結果導致荒蕪，不能生產，Lieberg氏(1959)之試驗，在1mg/l之砷酸鹽或亞砷酸鹽之培養液中，對檸檬根之發育有刺激作用，但濃度增至5~10mg/l，勿論是對根或

莖、葉均呈不利之影響，Hewitt 氏 (1953) 用砂耕栽培，發現用濃度 23mg/l 之砷酸溶液對甜菜才產生損害。

灌溉水中如有砷之污染，也可能經由土壤之吸附作用而積聚於土壤中，進而影響農作物之生長，許多研究報告均指出，土壤較高時，水稻之生長與發育均受到抑制，抑制之程度，因砷化物之種類而異，臺灣各地區水稻田土壤中砷之含量，根據李國欽氏之調查取樣分析，其量是在 4.8~11.0ppm 之間，其對水稻生長與生育有無影響，尚待進一步之盆栽試驗研究，至於灌溉水中對砷設限標準，根據美國鹽鹼土研究所之報告，不應超過 1.0mg/l。

三、試驗方法

本研究為探討含有砷之工業廢水對附近水源及土壤可能產生之污染情形，特選定臺灣之北部、中部及南部三家較具規模之有機砷農藥原體製造廠，採集：(1)工廠操作時之排放廢水；(2)附近之地表水；(3)地下水；(4)排放溝渠之底泥；(5)附近農田之土壤，五種樣本，分析砷之含量，以明瞭工廠附近之污染情形，同時在實驗室內模擬：(1)土壤與砷之吸附實驗；(2)土壤與砷之淋洗實驗，以資比較之。

(1)各種樣本採集之地點：

- (a)北部：就竹縣香山富農農藥廠。
- (b)中部：臺中縣大里鄉三晃農藥廠。
- (c)南部：臺南縣永康鄉中國農化藥廠。

(2)採集次數及時間：

- 第一次：民國七十二年三月四~六日。
- 第二次：民國七十二年四月六~八日。
- 第三次：民國七十二年六月廿一~廿三日。

(3)取樣方法：

(a)水樣本採集：

將特製之收集瓶自水面以一定速度往下沉至水裝滿收集瓶為止，如此，可使不同深度之廢水均勻地收集在樣本瓶中。

(b)土樣採集：

分為表土及心土兩種，表土在深度30公分處，心土係在60~70公分處採集，然後兩者等量均勻混合，風乾後，貯存於土壤樣本中，供分析用。

(c)室內吸附及淋洗之試驗用之：

供試土壤分別取新竹香山及臺南永康二家農藥製造廠附近之土壤，深度為30公分，在試

驗前先風乾並通過 2mm 之篩網備用。

(4)儀器及設備：

- (a)原子吸光光譜儀：Hitachi 508A 型。
 - (b)砷發生器：Hitachi 508~0045 型，專為分析砷含量用。
 - (c)振盪機：Shin Tddn 型
 - (d)離心機：Kokuson H-502 型
- } 分析土壤砷量及吸附試驗前處理之用。

(5)廢水、底泥、表心土砷含量分析：

(a)土壤樣品：

取風乾土 1 克，加入 20ml 35% 之 H_2O_2 於 110°C 平板爐上，加熱至乾，再加入 30ml 9.6N HCl，振盪 1 小時，過夜後，取上層清液，以原子吸光光譜儀分析之。

(b)水樣品：

取 100ml 水樣品 (已加 HNO_3 至 PH2) 於分液漏斗，加 5 滴 35% H_2O_2 ，振盪 1 分鐘，然後以原子吸光光譜儀分析其含砷量。

(6)室內土壤吸附試驗：

(a)土壤理化性分析：

- 1.土壤質地：採用 Bouyoucos 氏比重計法，測出各粒級含量百分比，再用三角表決定其質地之粗細。
- 2.pH 值：依 1 : 1 土壤與水比，應用玻璃電極法。
- 3.有機質：採用 Walkey-Black 濕式氧化法。
- 4.陽離子交換容量：以 pH=7.0 之 1.0N 醋酸鈣取代之。

(b)土壤對砷吸附試驗之處理：

秤取風乾土各 1 克，分別浸入 5、10、15、20ppm 之砷量各 25ml 之 As_2O_3 溶液中，此時與土壤作用之砷量，相當 125, 250, 375, 500 μ g As/g dry soil 四級，振盪 6 小時後分離之，取上之澄清液，經適當之稀釋後，用原子吸光光譜儀分析之。

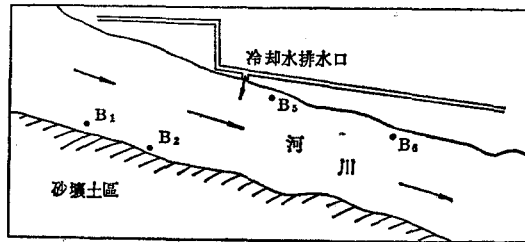
(c)砷之淋洗試驗：

取風乾土壤，填充於玻璃管柱中，柱高 50 公分，內徑 3.8 公分，一端具有磨砂接合裝置，土壤填充長度為 30 公分，填充後加入蒸餾水，所加之水量是使土柱上，無泡滯留及不使管柱上方有累積水分出現為度，靜置一晝夜後，加入 100ml 之鐵甲基砷酸鉍水溶液，此水溶

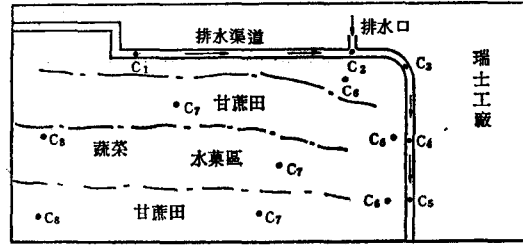
液每 1 ml 中含有 0.975mg 之農藥成分，相當於 400 μ g As/ml 打開管柱末端旋塞，俟水面下降至土柱表面時，關閉旋塞，靜置36小時後，每根管柱開始以每次 50ml 之蒸餾水量加以淋洗，連續12次，共 600 ml，收集每次淋洗液分析其中含砷量，管柱中之土壤亦以每 3 公分之切段，分別取出風乾，充分混合，秤取 1 克重之土樣，以前述土壤分析法處理後，用原子吸光光譜儀測出砷之含量。

四、試驗結果

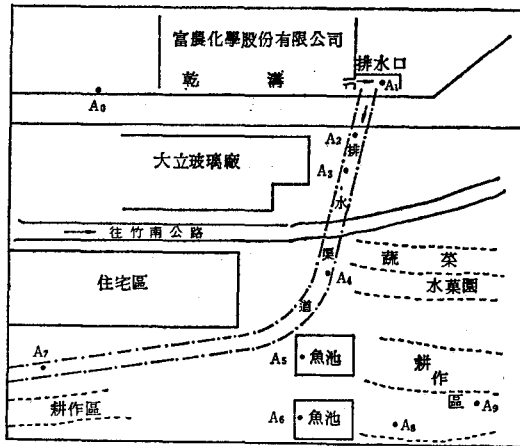
經過三次採樣及室內分析各樣本砷之含量分別記錄及平均統計結果如表 (一) ~ 表 (十二) 所列
(1) 土壤樣本：



圖(一) 臺中三晃廠採樣點位置圖



圖(二) 臺南中化廠採樣點位置圖



圖(三) 新竹香山農藥廠採樣點位置圖

表(一) 供試土壤之主要理化性

(民國72年3月4~6日)

| 土壤來源 | 代號 | 質地 | 機械分析 (%) | | | pH | 陽離子交換能量 (m.l./100g \pm) | 有機質 (%) |
|------|-----|------|----------|------|------|-----|-------------------------------|------------|
| | | | 砂粒 | 壤粒 | 粘粒 | | | |
| 新竹香山 | 士 A | 砂粘壤土 | 66.2 | 7.4 | 26.4 | 4.8 | 10.4 | 0.30 |
| 臺南永康 | 士 C | 砂壤土 | 70.2 | 12.5 | 17.3 | 7.7 | 8.1 | 1.35 |

表(二) 新竹縣香山鄉A廠排放水砷之含量

(ppm As)

| 採樣點 採樣距 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 m | 25m | 30m | 90m |
| 日期 | | | | |
| 1983. 3. 6. | <0.005 | 0.145 | 0.097 | 0.023 |
| 1983. 4. 8. | 0.045 | <0.005 | 0.011 | 0.005 |
| 1983. 6. 23. | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 最高值 | 0.045 | 0.145 | 0.097 | 0.023 |
| 最低值 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |

表(三) 臺中縣大里鄉B廠排放水砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | B-0 | B-1 | B-2 | B-3 |
|-------------|-----|--|-------|--------|--------|--------|
| | 採樣距 | | -20m* | 0 m | 15m | 20m |
| 1983. 3. 4 | | | 0.032 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 1983. 4. 6. | | | 0.040 | <0.005 | <0.005 | <0.00g |

* 在排放口上游20m處。

表(四) 臺南縣永康鄉C廠排放水砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | C-0 | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 |
|--------------|-----|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 採樣距 | | -20m | 0 m | 20m | 50m | 100m |
| 1983. 3. 5. | | | 0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 1983. 4. 7. | | | <0.005 | 0.325 | 0.045 | <0.005 | <0.005 |
| 1983. 6. 22. | | | <0.005 | 0.650 | 0.154 | 0.005 | <0.005 |
| 最 高 值 | | | 0.005 | 0.650 | 0.154 | 0.005 | <0.005 |
| 最 低 值 | | | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 |

表(五) 新竹縣香山鄉A廠附近地面水及地下水之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | A-5 | A-6 | A-10 |
|--------------|-----|--|--------|--------|--------|
| | | | | | |
| 1983. 3. 6. | | | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 1983. 4. 8. | | | <0.005 | <0.005 | <0.005 |
| 1983. 6. 23. | | | <0.005 | <0.005 | <0.005 |

表(六) 新竹縣香山鄉A廠排水路底泥之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | A-0 | A-2 | A-3 |
|--------------|-----|--|----------|-----------|-------------|
| | 採樣距 | | -20m | 25m | 30m |
| 1983. 3. 6 | | | 9.4 | 84.5 | 50.7 |
| 1983. 4. 8. | | | 6.8 | 94.4 | 515.9 |
| 1983. 6. 23. | | | 24.90 | 31.29 | 136.8 |
| mean ± S. D. | | | 13.7±9.8 | 70.1±33.9 | 234.5±247.5 |

表(t) 臺中縣大里鄉B廠排水路底泥之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | B-0 | B-1 | B-3 |
|------------|-----|------|-------|------|
| | 採樣距 | -20m | 0 m | 20m |
| 1983. 3. 4 | | 30.2 | 123.2 | 25.5 |
| 1983. 4. 6 | | 10.9 | 10.4 | 21.9 |

表(v) 臺南縣永康鄉C廠排水路底泥之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | C-0 | | C-1 | | C-2 | | C-3 | | C-4 | |
|--------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|------|---|
| | 採樣距層 | | -20m | | 0 m | | 20m | | 50m | | 100m | |
| | 上 | 下 | 上 | 下 | 上 | 下 | 上 | 下 | 上 | 下 | 上 | 下 |
| 1983. 3. 5. | 95.0 | 133.8 | 35.2 | 471.8 | 64.8 | 538.7 | 130.0 | — | 137.5 | 126.8 | | |
| 1983. 4. 7. | 205.8 | 574.1 | 513.0 | 386.6 | 62.6 | 461.4 | 83.8 | 518.6 | 78.5 | 78.0 | | |
| 1983. 6. 22. | 99.7 | 356.9 | 85.7 | 573.2 | 64.4 | 264.1 | 65.2 | 316.0 | 76.4 | 79.05 | | |
| mean ± S. D. | 133.5 ±62.6 | 354.9 ±220.2 | 144.6 ±147.9 | 477.2 ±93.4 | 63.8 ±1.4 | 421.4 ±141.6 | 93.0 ±33.4 | 417.3 ±143.3 | 97.4 ±34.6 | 94.6 ±27.8 | | |

表(vi) 新竹縣香山鄉附近農田土壤之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | A-4 | | A-7 | | A-8 | | A-9 | |
|--------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|-----|----|
| | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 |
| 1983. 3. 6. | 38.73 | 24.65 | 18.70 | 21.60 | 9.12 | 8.00 | 9.80 | 8.52 | | |
| 1983. 4. 8. | 52.76 | — | 12.56 | 18.46 | 2.38 | 5.20 | 8.49 | 10.24 | | |
| 1983. 6. 23. | 14.32 | 49.86 | 11.67 | 19.63 | 11.61 | 20.28 | 11.80 | 11.54 | | |
| mean ± S. D. | 35.27 ±19.57 | 37.3 ±17.83 | 14.31 ±3.83 | 19.89 ±1.58 | 7.70 ±4.77 | 11.16 ±8.02 | 10.03 ±1.67 | 10.1 ±1.51 | | |

表(vii) 臺南縣永康鄉C廠附近農田土壤之砷含量

(ppm As)

| 日期 | 採樣點 | | C-5 | | C-6 | | C-7 | |
|--------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|----|
| | 採樣距 | | 5 m內 | | 50m | | 100m | |
| | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 | 表土 | 心土 |
| 1983. 3. 5. | 49.30 | 49.20 | 98.59 | 55.64 | 26.41 | 17.20 | | |
| 1983. 4. 7. | 20.95 | 46.03 | 12.99 | 22.21 | 72.39 | — | | |
| 1983. 6. 22. | 62.05 | 39.25 | 25.60 | 15.65 | 28.64 | 79.02 | | |
| mean ± S. D. | 44.10 ±21.04 | 44.83 ±5.08 | 45.73 ±46.21 | 32.83 ±20.58 | 42.48 ±25.93 | 48.11 ±43.71 | | |

表(t) 土壤對砷的等溫吸附作用

| 土 壤 來 源 | 砷 施 用 量 (ppm) | 上 澄 液 砷 量 (ppm) | 土 壤 吸 附 量 $\mu\text{g As/g(dry soil)}$ | 吸 附 (%) |
|------------|------------------|--------------------|---|------------|
| 新竹縣香山鄉A廠附近 | 5 | 1.47 | 88.25 | 70.6 |
| | 10 | 4.5 | 137.5 | 55 |
| | 15 | 8.9 | 152.5 | 40.7 |
| | 20 | 13.65 | 158.75 | 31.75 |
| 臺南縣永康鄉C廠附近 | 5 | 2.275 | 68.125 | 54.5 |
| | 10 | 6.78 | 80.5 | 32.2 |
| | 15 | 9.9 | 127.5 | 34 |
| | 20 | 14.5 | 137.5 | 27.5 |

表(四) 土柱被淋洗後各深度砷之分佈情形

| 土柱深度 (cm) | $\pm A (\mu\text{g As})$ | $\pm C (\mu\text{g As})$ |
|-----------|--------------------------|--------------------------|
| 0-3 | 786.94 | 1724.34 |
| 3-6 | 1163.42 | 2251.98 |
| 6-9 | 2121.84 | 2848.09 |
| 9-12 | 2635.14 | 1027.2 |
| 12-15 | 4407.08 | 1502.34 |
| 15-18 | 4694.25 | 2076.12 |
| 18-21 | 2087.28 | 3033.99 |
| 21-24 | 942.09 | 3795.08 |
| 24-27 | 2972.86 | 952.01 |
| 27-30 | 3088.25 | 1012.10 |
| Total | 24901.28 | 19931.84 |

五、討 論

(一) 農藥廠附近環境採樣調查

1. 排放水之砷含量：

含砷農藥製造廠之排放廢水經採樣分析砷含量，其結果如表(二)、表(三)及表(四)所示。

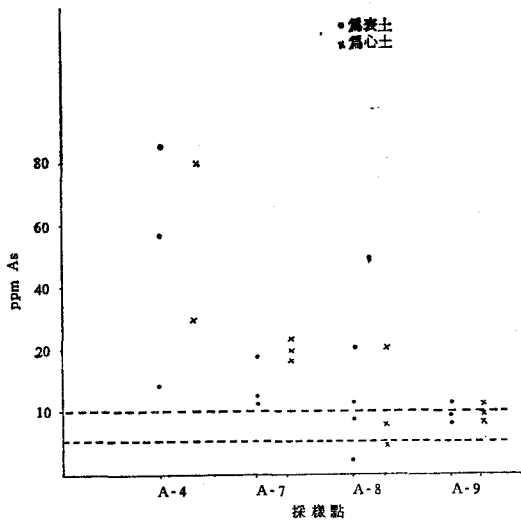
臺灣省工廠礦場放流水標準及灌溉水質標準均定砷之限值為 1.0 ppm 由各表內分析結果知，在 2~3 次採樣中，並無水樣超過此限值，美國加州亦定農業用水水質標準 (Water quality criteria) 中砷之限值為 1.0 ppm¹³，故可推論，此三農藥廠排放水中的砷含量

，應不致帶給附近農作物急性毒性 (Acute toxicity) 或立即造成嚴重的水污染。

然值得注意的是，由於砷劑價格便宜，利潤不高，所有農藥廠都不以它為主要製品，只在市場需求或其他農藥淡季時製造，故採樣時不易取得正值製造時代表性的排放廢水，宜密集採樣方可認定其排放水中的砷確符合標準。

再審視圖一中砷劑之製造流程，只要管理妥善，廢水中砷之濃度很低，是可以做得到的，然而，砷污染的特性一方面在於元素本身的毒性，不似有毒化合物常會因分解而失去毒性，故只要進入環境，就值得監視追蹤，另一方

面則在於它的累積性 (Accumulation)，故排放水中之砷含量即使很低，也有可能累積於土壤環境中造成污染。



圖五 新竹縣香山鄉A廠附近農田砷含量分佈圖

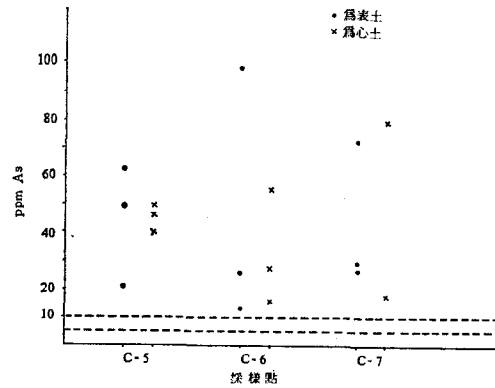
2. 地面水與地下水之砷含量：

由於地形限制，只有新竹縣香山鄉A廠附近地面水及地下水樣品取得，地面水樣取自兩口淡水養殖池塘（見圖二、A-5及A-6）地下水則取自距A廠僅約25公尺之住家所有約4丈之淺層地下水（編號為A-10），分析結果如表四所示，均小於或等於 0.005 ppm，在本省飲用水標準砷之限值 0.1 ppm 之內，顯示可能沒有受到A廠砷之污染。

3. 排水路底泥之砷含量：

表四、表五及表六為各採樣點排水路底泥砷含量之分析結果，同一採樣距，連續幾次採樣的分析數據，標準偏差 (Standard deviation S. D.) 相當大，可能因底泥採樣時常有砂粒、石礫及其他固體物混雜，故樣品差異增大所致，又底泥砷含量並不隨距離呈反比，因牽涉相當多的因素，如底質、水流速、有機質、砷化物之淋洗及揮發……等。

表六中顯示A廠排放水路自排水口30公尺內底泥之砷含量平均 70.1~234.5 ppm，約為對照區（排放口上游約20公尺處）平均 13.7 ppm 之 5~17倍，因對照區底泥之砷含量接近附近非污染區農田之砷含量，可見A廠排放水路之底泥有砷累積污染的現象。



圖六 臺南縣永康鄉C廠附近農田砷含量分佈圖

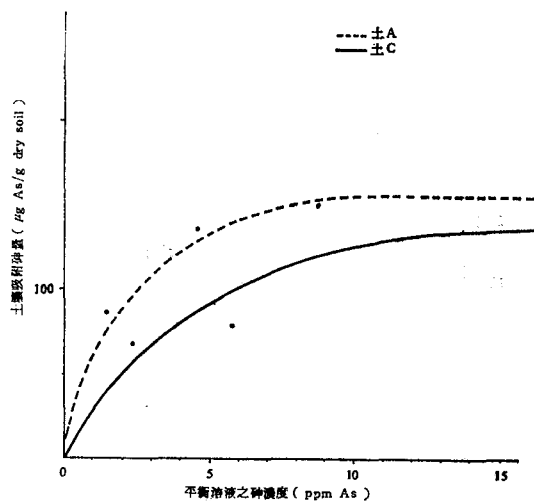
臺中縣大里鄉B廠只進行兩次採樣分析，由表四之數據知B廠排放水路底泥砷之污染輕微，考其原因，可能因B廠上游工廠及畜殖場排放大量的廢水，稀釋了原本在砷劑製程就很少量的含砷廢水，加以底泥中砂礫量多，故不易累積砷。

在調查的三點中，只有臺南縣永康鄉C廠之排水路底泥採樣分上、下兩層，上層採樣深度為 0~10 cm，下層10~20 cm，由表六的結果知C廠底泥累積砷之含量為三點之最，從排放口上游20公尺至下游50公尺的70公尺水路底泥，平均上層砷含量 63.8~144.6 ppm，為估計自然含量 10 ppm 之 6.4~14.5 倍，平均下層底泥砷含量 354.9~477.2 ppm，高達自然砷含量 10 ppm 之 35.5~47.7 倍，顯見底泥中累積大量的砷，而下層底泥砷含量較上層為高，可能係淋洗之故，由於現場排水路地形平坦，排水口上方20公尺處底泥累積砷的現象，可能乃自然溢流或下雨時携至。

由上述結果，知A廠及C廠排水路底泥皆有累積砷的現象，尤以C廠較嚴重，底泥之砷，五價者可被還原成三價 [As(V) ⇌ As(III)]，並進行甲基化作用 (Methylation) 而成為惡臭性化合物污染附近空氣環境，亦可能由雨水帶入土壤或水域造成污染。

4. 附近農田之砷含量：

土壤中本就有砷存在，其自然含量則有地域因素，據調查，北美的土壤自然含砷量為 0.5~14 ppm¹⁷，臺灣省西南沿海烏脚病地區之表土平均 7.9 ppm，40cm 以下之底土平均 10.5 ppm²，概括來說，土壤之含砷量平均為



圖七 土壤對砷的等溫吸附圖

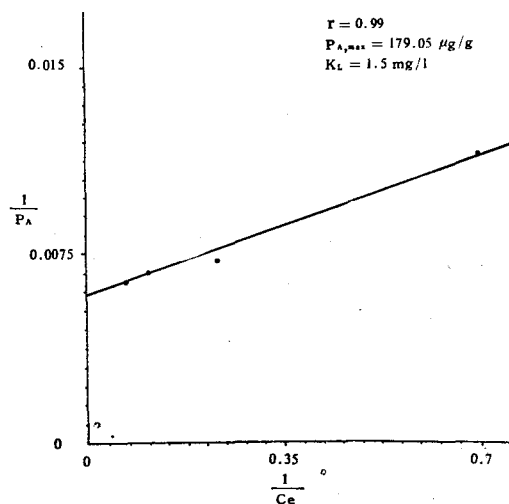
5~10 ppm¹⁴。

A廠附近農田多為旱田，選擇距離較近的四塊旱田分析其含砷量，結果如表(v)及圖五所示，見表(v)，採樣點 A-4 之砷含量 14.32~52.76 ppm (Mean ± S.D.=35.27 ± 19.51 ppm) 為土壤自然含量 5~10 ppm 之 3~5 倍，A-7 之表土砷含量 11.67~18.70 ppm，約為土壤自然砷含量之 2 倍，A-8 及 A-9 之表土砷含量則接近土壤自然砷含量。由以上之結果及圖五之分佈圖，可知 A-4 及 A-7 兩採樣點土壤已受砷之污染，又由圖二之地形觀察，A-4 及 A-7 緊鄰 A 廠之排水路，當地農民指出常因下雨排水路之水溢流至農田中，故推論其砷污染與 A 廠之廢水有關，A-8 及 A-9 兩採樣點則距污染源較遠，未受直接影響，另者心土之含砷量一般高於表土，根據文獻¹⁶，可能有兩個原因：(1)植物之吸收和土壤微生物的作用，砷較不易積聚於土壤表層，(2)由於滲濾（即淋洗 Leaching）之現象，而使心土中之含砷量逐漸增加。

C 廠附近農田含砷量分析結果見表(vi)及圖六，表(vi)中採樣點 C-5 之表土砷含量 20.95~62.05 ppm (Mean ± S.D.=44.10 ± 21.04 ppm)，為土壤自然砷含量 5~10 ppm 之 4~6 倍，C-6 之表土砷含量 (2.99~98.59 ppm (Mean ± S.D.=45.73 ± 46.21 ppm) 為土壤自然含量之 2.5~10 倍，C-7 之表土砷含量 26.41~72.39 ppm (Mean ± S.D.=42.48

±25.93 ppm) 約為土壤自然含量之 5~7 倍，又由圖六之分佈圖顯見所有樣品均高出自然含量，可知此農田已普遍受砷之污染，平均表土砷含量為 44.10 ppm，平均心土砷含量為 41.92 ppm，遠超過烏脚病地區的 7.9 ppm 及 10.5 ppm 值得注目。

Woolson 等人(1971)¹⁷ 調查全美國長期使用砷劑致砷污染之土壤表土計 58 處，發現平均砷含量達 165 ppm 而這 58 處土壤附近，未受污染者平均只有 13 ppm，若與此資料比較，A 廠及 C 廠附近的農田土壤雖然已受砷之污染，情況尚不算太嚴重，但土壤中砷的化學實宜進行研究，因砷的毒性與其化學形態 (Chemical form)，如水溶態、砷酸鋁態、砷酸鐵態等密切相關¹⁸，只憑總砷量來推估污染嚴重與否是不够精確的。



圖八 新竹縣香山鄉 A 廠附近土壤 Langmuir 吸附模式迴歸分析

(二) 室內試驗

1. 土壤對砷之吸附：

以兩種土壤進行其對砷之等溫吸附實驗，結果列於表(vii)，A 廠附近土壤及 C 廠附近土壤分別以土 A 及土 C 簡稱之，於水溶液中砷之濃度 5~20 ppm 時，土 A 之吸附量為 88.25~158.75 µg As/g (dry soil)，土 C 之吸附量為 68.13~137.50 µg As/g (dry soil)，可見土 A 較土 C 有強的吸附力，若以圖七表示則更為明顯，又土壤對砷之吸附，隨溶液中砷之濃度增

高，而吸附率降低，且漸趨飽和，不再吸附。

這兩種土壤所能吸附砷之最大量是多少？現採用 Langmuir 等溫吸附方程式來探討土壤之吸附能量 (Adsorption capacity 即每克乾重土壤所能吸附砷之最大量) 如下：

Langmuir equation

$$P_A = \frac{P_{A \max} \cdot C_o}{k_L + C_o} \quad (1)$$

P_A : 單位乾重土壤所吸附之砷量 $\mu\text{g As/g}$

$P_{A \max}$: 吸附能量 $\mu\text{g As/g}$

C_o : 平衡溶液中砷之濃度 ppm

k_L : 吸附常數 ppm

①式可化成線性形式

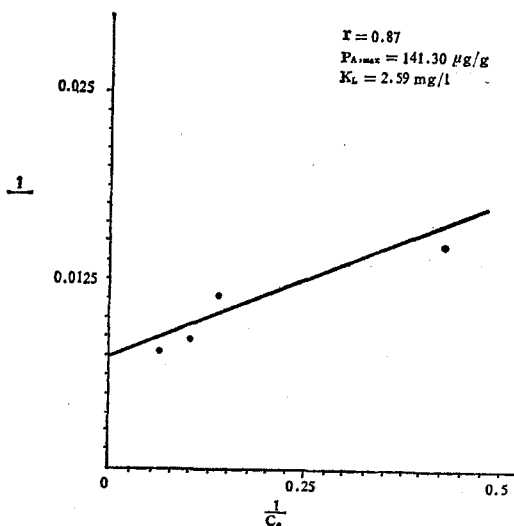
$$\frac{1}{P_A} = \left(\frac{k_L}{P_{A \max}} \right) \frac{1}{C_o} + \frac{1}{P_{A \max}} \quad (2)$$

由表(四)中之數據代入②式中，利用迴歸分析得圖八及圖九中之理論直線，算出兩種土壤之等溫 (25°C) 吸附能量為：

土A: 179.05 $\mu\text{g As/g}$

土C: 141.30 $\mu\text{g As/g}$

此結果顯示，A廠附近土壤對砷之吸附能量為C廠附近土壤之1.27倍。

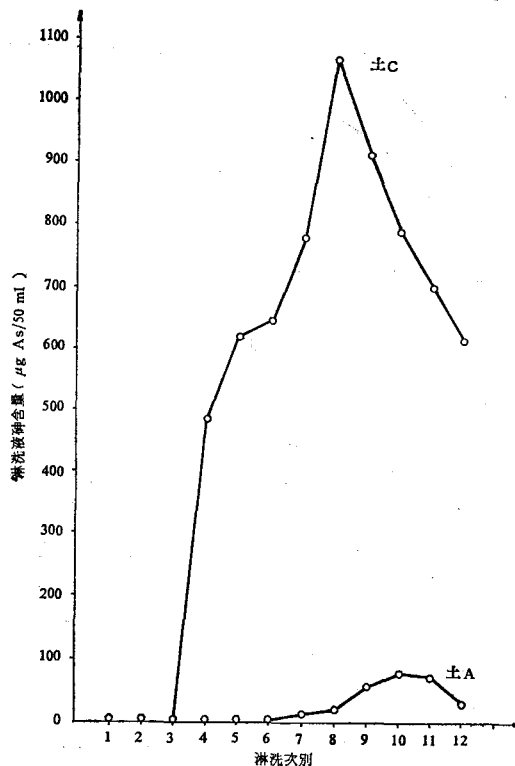


圖九 臺南縣永康鄉C廠附近土壤 Langmuir 吸附模式迴歸分析

2. 含砷農藥在土柱中之淋洗試驗：

圖十顯示兩種土壤以蒸餾水淋洗後，淋洗液砷之檢出情形，淋洗液共計 600 ml，分12次加入，每次加入 50 ml，土A自第七次淋洗液才有砷之檢出，在第10次時達到最高 (72.6

$\mu\text{g As}$)，土C則在第4次的淋洗液即有砷之檢出，在第八次時達到 1064.7 $\mu\text{g As}$ ，遠比土A量多，顯示土C中砷被淋洗的速率超過土A甚多。



圖十 土A及土C之淋洗情形

表(四)則為淋洗完成後，土壤含砷量之分佈情形，兩種土壤在每一小時段的As分佈皆差異不大，而土A吸附砷之總量為土C吸附總量之1.25倍 ($24901.28/19931.84=1.25$)，此結果顯示由於施量較大 (約 40,000 $\mu\text{g As}$) 的情況下，兩種土壤對As的吸附都接近飽和，故兩者含砷量在各深度之分佈差異很小，且兩土壤吸附總量的比例1.25倍與前述吸附能量研究中算出的理論值1.27倍相吻合。

3. 討論：

室內試驗的結果，可與表(一)中兩種供試土壤的基本性質比照而獲得文獻的印證，Dickens 及 Hiltbold (1967)⁸ 指出土壤粘粒含量直接影響其對砷的吸附，粘粒含量愈高則吸附能力愈強，由表(一)知，土A較土C粘粒含量高，故土A之吸附能量較高，As 較不易被淋洗

出來，不少的研究^{11,12,17,18}認為土壤中的有效鐵、鋁含量與它對As的吸附力有關，本文雖沒有對此探討，但土A位於北部多雨區理論上鐵、鋁含量應比土C高，推測其吸附力亦高，符合文獻之結論，其他土壤性質如pH, C.E.C.及有機質的影響則尚無明確的結論^{3,9,10,12}。

由兩種土壤等溫吸附能量的值來看，雖然土A及土C能吸附的砷分別達179 ppm As/g (dry soil)及141 ppm As/g (dry soil)，而在淋洗試驗中，以600 ml淋洗液，相當於雨量540mm淋洗的情形下，其實際吸附量恐只及60% (施量40,000 μg As 土A 吸附24901.28 μg As, 土C 吸附19931.84 μg As) 及50%左右，也就是土A只能吸附107.4 ppm As, 而土C只能吸附70.5 ppm As, 根據此數據評估現場採樣分析結果，A廠所污染的農田A-4心土平均砷含量約37 ppm, 最高曾測得50 ppm 與107.4 ppm As 的吸附量比較應不會污染地下水，而實際分析結果如表四所示亦是如此，而C廠附近農田心土平均砷含量約42 ppm, 但C-7之心土曾測得高達79 ppm, 已超過70.5 ppm 的As 吸附量有可能會污染地下水，值得警惕。

室內試驗簡單推估現場污染情形只限於對地下水污染方面，事實上，農藥廠附近土壤受砷之污染達目前情況是否對植物造成毒害？是否會經由食物鏈危及人體？則與(1)土壤中砷的化學形態¹⁸, (2)土壤中有有效鐵、鋁及鈣的含量^{12,17,18}, (3)土壤中砷與磷相互關係¹⁸等有密切關係，有待進一步的研究。

六、摘 要

本研究之目的是調查農藥工廠廢水中之含砷量對附近環境可能造成之影響，茲將主要結果撮要說明如下：

- (1) 排放水中含砷量：只要工廠管理妥善，其排放水中之含砷量並不超過1.0 ppm，故不致帶給附近農作物產生急性毒害 (Acute toxicity)。
- (2) 工廠附近地表水及地下水中砷之含量：含量均小於0.005 ppm，顯示其不受砷之污染。
- (3) 排水路底泥中砷含量：底泥中有明顯之砷累積現象，惟累積量因土壤之質地，底土之深度而有很大

的差異如新竹香山在放流口30公尺內之底土砷含量達70.1~234.5 ppm，為對照區 (排放口上游約20公尺處，平均砷含量為13.7 ppm) 之5~17倍，臺中三晃廠因排放口底泥中沙礫多、滲透快，故不易累積砷，臺南永康農化廠，排水路底泥上層在63.8~144.6 ppm，較對照區高出6.4~14.5倍，底泥之下層在354.9~477.2 ppm，高出達35.5~47.7倍，底泥下層高於上層之原因，係因上層時受淋洗之故。

- (4) 附近農田中砷之含量：新竹香山廠在放流溝兩岸20公尺以內有受污染，其量為對照區之2~5倍，距離20公尺以外，則不受污染，臺中廠因農田滲透性快，無砷之累積，至於臺南區，在排放溝渠20公尺以內，其累積量在5~7倍。
- (5) 根據室內試驗結果顯示，新竹土壤較粘 (clay 為26.4%) 故對砷之吸附量大於臺南 (clay 17.3%) 1.27倍，又用相當於540 mm 雨量之淋洗時，砷飽和之土壤，約可洗出40%，即證明頗易洗出而污染地下水，值得警惕。

七、參 考 文 獻

1. 李國欽、費雯綺、顏耀平 (1979) 臺灣各地區水稻田土壤及水中砷含量調查，科學發展7(8)：798~809。
2. 林鴻淇 (1977)，土壤砷之問題——從土壤化學及植物營養學觀點之研究，臺灣大學農學院研究報告，17(2)：1~20。
3. 廖秋榮 (1978)，臺灣不同土壤對砷吸附之研究，屏東農專學報，19：60~70。
4. 臺灣省政府研究發展考核委員會 (1971) 烏腳病的成因及其防治方法，省政研究發展叢書，衛生類第一種。
5. 徐玉標 (1978)，臺灣南部農田灌溉與排水水中污染質之研究，農工研究所專利 (312號)。
6. Black, C. A. (1965) Methods of soil analysis, Part 2, Agronomy 9. Am. Soc. of Agron, Madison, Wis.
7. Currie, A. N. (1947) The role of arsenic in carcinogenesis. Brit. Med. Bull., 4: 402~405.
8. Dickens, R. and A. E. Hiltbold (1967) Movement and persistence of methanearsonates in soil Weeds, 15: 299~304.
9. Frost, R. R. and R. A. Griffin (1977) Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals soil. Sci. Soc. Amer. J. 41: 53~57.
10. Jacobs, L. W., D. R. Keeney and L. M. Walsh

(文轉第61頁)