

農藥廠廢水中砷與鋅污染農田之探討

Arsenic and Zinc Residues in Nearby Farm Soils of Pesticide Plants

中華醫事技術專科學校講師

廖 本 哲

Been-je Liao

摘 要

含砷 (As) 農藥及含鋅 (Zn) 農藥在本省廣泛用於各類作物之殺菌劑或殺蟲劑，為瞭解這兩類農藥製造廠對其附近農田造成污染的程度，本研究乃選擇新竹市香山A廠與臺南縣永康鄉B廠為對象，採樣分析農田土壤有效性砷 (available As) 含量及有效性鋅 (available Zn) 含量，並探討農田土壤受此雙重污染之危害情形及防治對策之討論。

有效性砷之定量，採用 0.025N HCl—0.03N NH_4F 為抽出液；有效性鋅之定量，採用0.1N HCl為抽出液；皆以原子吸收光譜儀 (Atomic absorption Spectrophotometer) 測定之。有效性砷分析結果為：A廠附近的三個田區表土分別為 10.75~30.67 ppm, 13.21~18.25 ppm 及 1.17~6.17 ppm；B廠附近的田區表土為 28.17~145.00 ppm。將此結果與國內外調查資料比較，顯示除A廠附近之田區Ⅲ以外，皆受砷之污染，尤以B廠附近田區最為嚴重，已會抑制一般蔬菜作物之生長，而砷污染地區，作物可能吸收大量砷，其品質頗值注意。有效性鋅分析結果為：A廠附近的三個田區表土分別為 84.19~110.32ppm, 29.68~43.55ppm 及5.12~29.03ppm；B廠附近田區表土為 121.29~483.84ppm。此結果亦顯示除A廠附近之田區Ⅲ以外，皆受鋅之污染，也是以B廠附近田區最嚴重，所幸植物比動物對高標準的鋅之耐受力低，形成自動防護，免除了經由食物鏈累積於人畜之危險。

A廠附近農田表土中有效性砷與鋅含量有正相關性，B廠附近農田則無。受砷及鋅雙重污染的程度依序為：B廠附近田區>A廠附近田區Ⅰ>A廠附近田區Ⅱ。其防治對策首需管制污染源，受污染土壤除比照國外排客土的方法外，似可經由適當的土壤管理與改良以減輕其害。

Abstract

Arsenic (As) and zinc (Zn) residues on surface soil samples taken from soils nearby farm soils of two pesticide plants (A and B) were determined. The amount of available As (0.025N HCl-0.03N NH_4F extractable As) for each of four soils ranged from: A1, 10.75-30.67 ppm; A2, 13.21-18.25 ppm; A3, 1.17-6.17 ppm; and B, 28.17-145.00 ppm. These data indicated that pollution of As in soil B was serious and might phytotoxic to vegetable crops. Arsenic accumulations in the plants were

possible. The amount of available Zn (0.1N HCl extractable Zn for each of four soils ranged from: A1, 84.19-110.32 ppm; 42, 29.68-43.55 ppm; A3, 5.12-29.03 ppm; and B, 121.29-483.84 ppm. The results showed that soil residues of Zn were highest on B and lowest on A3 which were similar with As residues. Zinc residue of soil B has the potential of inhibiting the growth of plants. Correlation between available As and available Zn of soils on A were 0.86.

一、前言

本省之農藥工業由於開發一種新農藥所需花費人力、物力驚人，多以製造超過專利期限的農藥原體為主，如巴拉刈、砷劑等，很多農藥廠甚至只有進口原體加以分裝後出售；後者少有污染之問題，前者則值得注意。

含砷農藥在本省是常用的農藥之一，鐵甲基砷酸銨 (Ammonium salts of ferric methylarsonic acid)、甲基砷酸鈣 (Calcium salts of methylarsonic acid) 經常用於水稻紋枯病或果樹病菌之防治。同樣地，含鋅之農藥如鋅乃浦 (Zineb)、甲基鋅乃浦 (Mozimb) 等也廣泛用為蔬果作物殺菌劑。

砷元素早已被認為是致癌性元素，可能引起多種癌症病變⁽¹⁰⁾；本省西南沿海地區由於深井水中含砷量高，一般在 0.2~2.5ppm，多位學者認為居民因長期飲用而曾流行可怕的烏腳病 (Black foot disease)^(7,13)；林 (1977)⁽⁴⁾ 則指出作物大都能大量吸收砷，但砷在生體中之運動性小，故蓄積於根部，嘉南地區甘藷簽中砷含量與產地土壤中之砷含量有顯著正相關性。這些研究使我們瞭解到砷元素可藉由飲水或食物鏈對人體健康造成莫大的危害，頗值注意。鋅元素之毒性亦有報告，但只在較高濃度下始發生，動物之鋅中毒約在日食中鋅含量超過約 1,000ppm 以上時開始發生，大部分植物在如此高鋅平準時已嚴重受害，植物較動物如此對鋅之毒害有較高之敏感性，成為在食物鏈中鋅聚集之自動防護⁽⁵⁾；可知鋅元素之毒性偏重於作物的直接受害。

據江和徐 (1984)⁽²⁾ 最近的研究指出新竹市香山及臺南縣永康鄉兩含砷農藥製造廠附近排水路底泥及農田總砷含量相當高，有砷污染累積的現象。由於該二農藥廠亦同時製造含鋅農藥，而砷與鋅若同時污染農田對作物的影響是相當不利的，因砷在還原狀態 (如水田情況) 時形成亞砷酸 (Arsenous

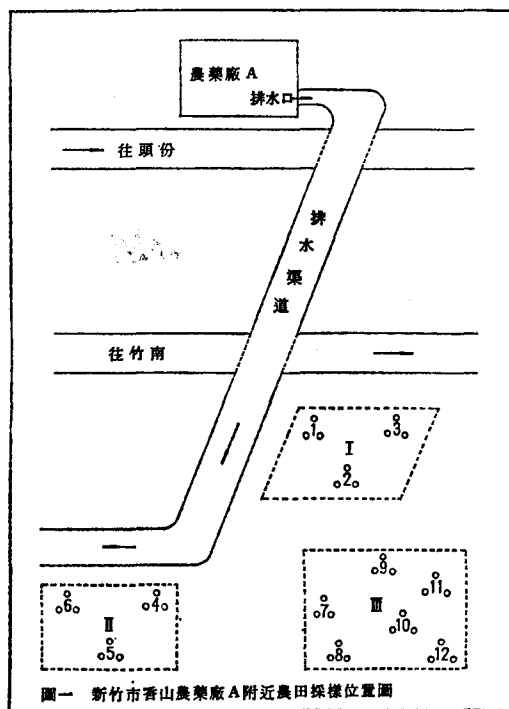
acid)，其毒性遠大於氧化態 (旱田情況) 之砷酸 (Arsenic acid)；相反地，鋅在還原狀態時，易在土壤中生成沈澱如硫化鋅 (Zinc Sulfide)，有效性及毒性甚低，這種相反的性質，導致防治對策的矛盾，故這類型的污染已為學者專家將來的重要研究課題之一。

本研究的目的，在調查同時製造含砷及含鋅農藥的工廠，其附近農田受污染的情形，著重土壤化學及植物毒性的觀點，期能明瞭現況並及早提防農田受污染後可能帶來的危害。

二、材料與方法

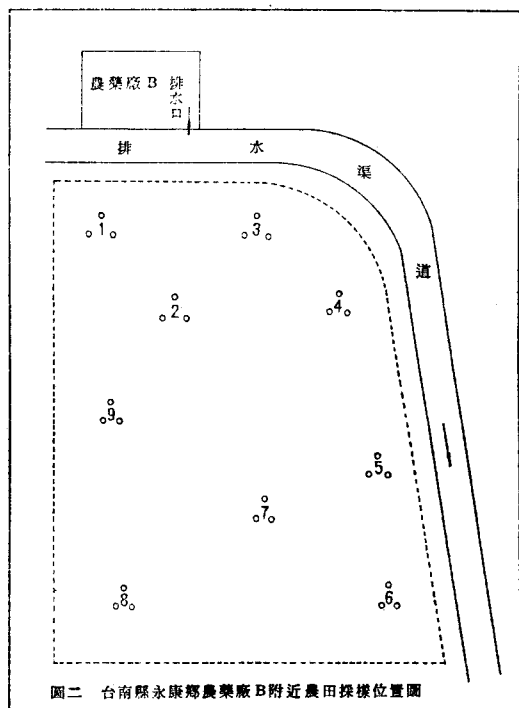
(一) 採樣地點

本研究採樣地點有二：位於新竹市香山之農藥廠 A 及位於臺南縣永康鄉之農藥廠 B。



圖一 新竹市香山農藥廠 A 附近農田採樣位置圖

如圖一所示，農藥廠A廢水污染的農田可能有三處，依其面積大小設定採樣點計12點，田區Ⅰ及Ⅱ各約0.25公頃，田區Ⅲ約0.5公頃。另如圖二所示，農藥廠B廢水可能污染的農田約0.8公頃，設定採樣點計9點。採樣農田正好均為旱田。



圖二 台南縣永康鄉農藥廠B附近農田採樣位置圖

(二)採樣方法

於所選定之農田採樣點，以土鏟挖取三個表層0~10cm深之土壤樣品混合成一個表土樣品。以T字型不銹鋼土管鑽取三個60~90cm深之土壤樣品混合成一個心土樣品。將樣品置入塑膠袋中携回實驗室經風乾，磨碎，過1mm篩後供分析。

(三)分析方法

砷之定量，採用0.025N HCl—0.03N NH_4F 為抽出液（吸取15ml的1N NH_4F 及25ml的0.5N HCl，以蒸餾水稀釋成500ml即得）。稱取已過篩的風乾土壤2gm，置於250ml的三角瓶中，用吸管加入20ml的抽出液，加塞，置於往復式振盪機中，振盪40秒，隨即過濾，取濾液進行儀器分析。將濾液適當稀釋後，取20ml移至反應瓶中，依序加入5ml濃鹽酸、1ml濃硫酸、1ml濃度20%的KI溶液及1ml濃度20%的 SnCl_2 溶液，靜置10分鐘後放入原子吸光儀之測砷裝置上，以鋅粉漿與溶液作

用，則砷化物在此步驟中被還原成胂（Arsine, AsH_3 ），而由原子吸光儀測其吸光度。

鋅之定量，則採用0.1N HCl溶液為抽出液。稱取過篩的風乾土壤樣品2gm，置於250ml的三角瓶中，用吸管加入20ml的抽出液，加軟木塞，置於往復式振盪機中，振盪40分鐘，隨即過濾，取其濾液直接以原子吸光儀測其吸光度。

原子吸光儀為Hitachi model 508型，測砷時有測砷裝置可銜接。其測定條件如表一所示。

表一、原子吸收光譜儀之測定條件

元素	波長	光源	光源電流	火焰燃料
砷	197.2nm	陰極射線管	18mA	氬氣—氬氣 (Ar—H ₂)
鋅	213.8nm	陰極射線管	10mA	空氣—乙炔 (Air—C ₂ H ₂)

三、結果與討論

(一)土壤之砷含量

據Woolson等人(1971)⁽¹⁵⁾指出，以土壤總砷含量並不能正確地反應其對植物生長的毒性，以有效性砷（Available As）表示土壤之砷含量較具相關性。又由於砷與磷同屬氮族元素在化學性質上有諸多類似^(4,16)，本研究乃採用本省現行分析土壤中磷有效指數常用的白雷氏第一法（Bray P₁ method）⁽⁸⁾來進行有效性砷之定量。

表二為農藥廠A附近農田表土之砷含量分析結果。因農藥廠A，採樣之田區分為三區，故依各區分析結果列表，田區Ⅰ土壤之有效性砷含量較高，平均達23.20 ppm，田區Ⅱ為15.44 ppm，而田區Ⅲ僅3.41 ppm。表三則為農藥廠B附近農田表土之砷含量分析結果，其平均有效性砷含量高達74.46ppm。

土壤中本來就有砷之存在，其自然含量有地域因素，如北美土壤總砷含量為0.5~14ppm⁽¹⁶⁾，而臺灣西南沿海烏脚病地區表土總砷含量平均為7.9 ppm，40公分以下的底土平均為10.5 ppm⁽⁴⁾，概括來說，自然土壤總砷含量平均為5~10 ppm⁽¹²⁾。

有效性砷僅為總砷含量之一部分，Johnson和Hiltbold (1969)⁽¹¹⁾曾以九種抽出液萃取一種砂質壤土，若與本研究所用方法比較，本研究之抽出法，最多可抽出總砷含量之75%左右。（不考慮土壤

表二 農藥廠A附近農田表土砷含量 (ppm As)

Table 2 Topsoil arsenic content of pesticide plant A on nearby field

採樣點編號 sampling No.	砷 含 量 (arsenic content)		
	田 區 I plot I	田 區 II plot II	田 區 III plot III
A-1	28.17		
A-2	30.67		
A-3	10.75		
A-4		14.87	
A-5		18.25	
A-6		13.21	
A-7			6.12
A-8			2.00
A-9			6.17
A-10			1.33
A-11			1.17
A-12			3.67
範圍 range	10.75—30.67	13.21—18.25	1.17—6.17
平均 mean	23.20	15.44	3.41

(採樣日期：73年7月27日)

表三 農藥廠B附近農田表土砷含量 (ppm As)

Table 3 Topsoil arsenic content of pesticide plant B on nearby field

採 樣 點 編 號 sampling No.	砷 含 量 arsenic content
B-1	28.17
B-2	41.21
B-3	124.17
B-4	94.00
B-5	74.83
B-6	145.00
B-7	57.30
B-8	65.30
B-9	32.14
範圍 range	28.17—145.00
平均 mean	74.46

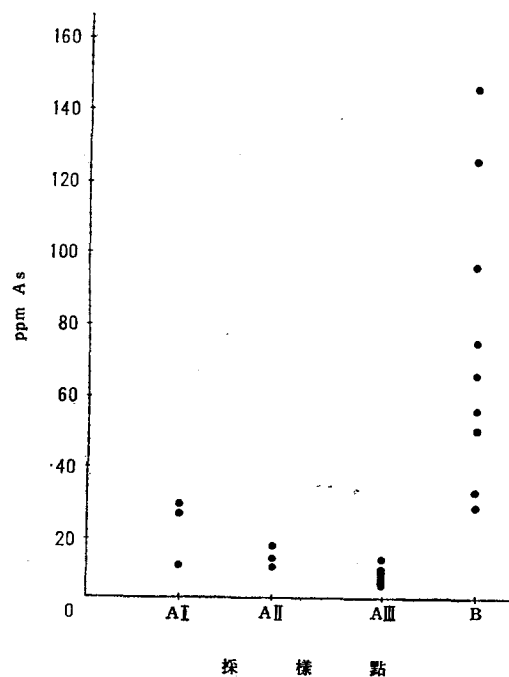
(採樣日期：73年7月28日)

性質)。依此估算比對，可知本研究採樣點中，除了農藥廠A附近的田區III以外，其餘三區農田土壤均遭受砷之污染，其中尤以農藥廠B附近農田最爲

嚴重。

各種作物對砷之耐受性並不相同，Woolson (1973)⁽¹⁴⁾曾以六種蔬菜作物進行溫室小區實驗，發現對砷之耐受性依序爲：甘藍>蕃茄>蘿蔔>青豆、菠菜>綠豆；並提出當土壤有效性砷分別依次爲48.3ppm、25.4ppm、19.0ppm、10.9ppm、6.2ppm時，即可抑制該作物之生長50%。此結果與表二中田區I之平均有效砷23.2ppm比較，可知除非種植甘藍或蕃茄等耐受性較強之作物，否則作物生長將受抑制；而田區II之平均有效砷爲15.44ppm，可能亦不宜種植菠菜、綠豆等作物；至於表三中農藥廠B附近農田表土有效砷平均高達74.46ppm，必然對上述蔬菜作物有顯著的抑制生長現象。此外，林(1977)⁽⁴⁾指出，本省烏脚病地區甘藷砷含量高，可能與得烏脚病有關，故即使作物生長未受抑制，但因能大量吸收砷，亦可能使人畜中毒。

以圖三表示各採樣點表土中有效性砷含量之分佈，則更能顯示比較各田區受砷污染的程度而加以警惕。



圖三 農藥廠A、B附近農田表土有效性砷含量分佈圖

(二) 土壤之鋅含量

本研究採用 0.1N HCl 作為土壤抽出液，來測

定土壤中鋅之有效指數，此法亦廣為國內外^(8,9) 研究者所選用。

表四為農藥廠A附近農田土壤之鋅含量分析結果，如前述，亦分為三個田區，田區Ⅰ土壤之有效性鋅含量表土平均為97.42ppm，心土平均為43.76

ppm，田區Ⅱ則表土平均為36.34 ppm，心土平均為27.30ppm，田區Ⅲ表土平均僅14.87ppm，心土平均僅7.99 ppm。表五為農藥廠B附近農田土壤之鋅含量分析結果，其有效性鋅含量表土平均高達234.50ppm，心土也平均高達197.80ppm。

表四 農藥廠A附近農田土壤鋅含量 (ppm Zn)
Table 4 Soil zinc content of pesticide plant A on nearby field

採樣點編號 sampling No.	田區Ⅰ plot I		田區Ⅱ plot II		田區Ⅲ plot III	
	表土	心土	表土	心土	表土	心土
A-1	110.32	32.90				
A-2	97.74	57.74				
A-3	84.19	40.64				
A-4			35.80	25.16		
A-5			43.55	32.90		
A-6			29.68	23.84		
A-7					22.90	9.10
A-8					29.03	5.13
A-9					20.00	8.32
A-10					6.00	12.97
A-11					5.12	5.23
A-12					6.19	7.21
範圍 range	84.19~110.32	32.90~57.74	29.68~43.55	23.84~32.90	5.12~29.03	5.13~12.97
平均 mean	97.42	43.76	36.34	27.30	14.87	7.99

(採樣日期：73年7月27日)

美國農田自然有效性鋅含量為0.5~15ppm⁽⁶⁾，本試驗採樣之農藥廠A附近田區Ⅲ亦在此範圍內，而田區Ⅰ表土約為此自然含量之6.5~194.8倍，田區Ⅱ表土約為其2.4~72.7倍，至於農藥廠B附近田區表土則高達自然含量之15.6~469.0倍。以上之結果顯示除了農藥廠A附近的田區Ⅲ之外，其餘三區農田土壤均遭受鋅之污染，其中尤以農藥廠B附近農田最為嚴重。此與砷污染之情況相似。

鋅為土壤中重要的微量元素之一，適量的鋅為作物生長良好所必需，本省東部地區曾有缺鋅土壤影響作物生育與產量之例。但超量之鋅亦會引起作物不正常，因鋅會與作物吸收之其他必需元素，如磷及鐵發生作用，致使作物中毒⁽⁵⁾。日本訂水田土0.1NHC1 抽出液鋅之含量限值為250ppm⁽⁹⁾，本

研究中農田雖分析之鋅含量尚在限值之中，但因本研究之採樣農田均為旱田，pH 值變動不若水田緩衝力那麼好，由於pH 值每下降一個單位，鋅之溶解度會提高100倍⁽³⁾，故旱田土的鋅含量更值注意。

以圖四表示各採樣農田有效性鋅含量之分佈，可顯示比較各田區受鋅污染之程度。

(三)土壤砷含量與鋅含量之關係

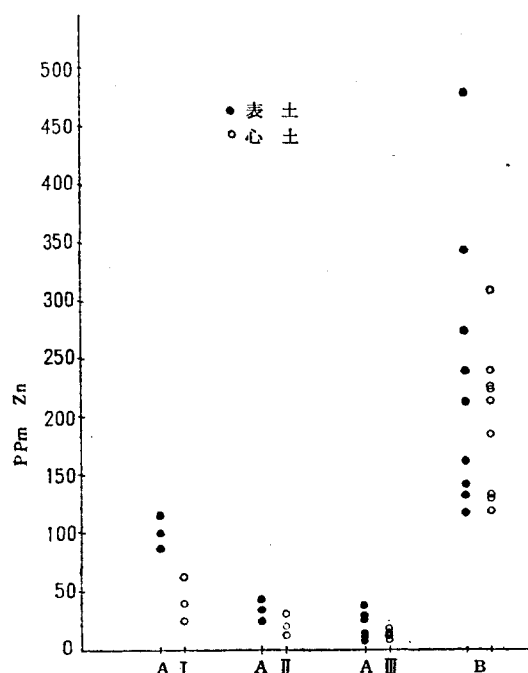
圖五為農藥廠A附近農田表土中有效性砷與鋅含量之關係，其直線相關係數 $r = +0.8645$ ，顯示兩者間有正相關性存在，即表土中之有效性砷含量愈高之採樣點，其有效性鋅含量也愈高。這個結果，可能有兩個意義：①受污染農田不受害則已，受

污染則同時有砷及鋅的雙重污染。②且各田區受污染程度層次分明，視圖一所採樣的三個田區中，以田區 I 受最嚴重污染，田區 II 次之，田區 III 則幾無砷及鋅污染現象。似與離污染源之遠近有密切關係。

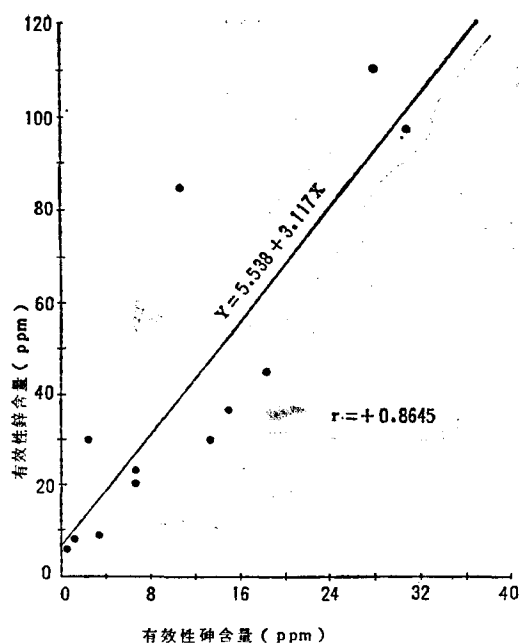
表五 農藥廠 B 附近農田土壤鋅含量 (ppm Zn)
Table 5 Soil zinc content of pesticide plant B on nearby field

採樣點編號 sampling No.	鋅含量 Zinc content	
	表土	心土
B-1	239.98	218.24
B-2	270.95	210.95
B-3	340.62	181.92
B-4	209.02	238.05
B-5	483.84	309.66
B-6	147.09	220.63
B-7	139.67	140.64
B-8	158.06	140.64
B-9	121.29	119.48
範圍 range	121.29~483.84	119.48~309.66
平均 mean	234.50	197.80

(採樣日期：73年7月28日)

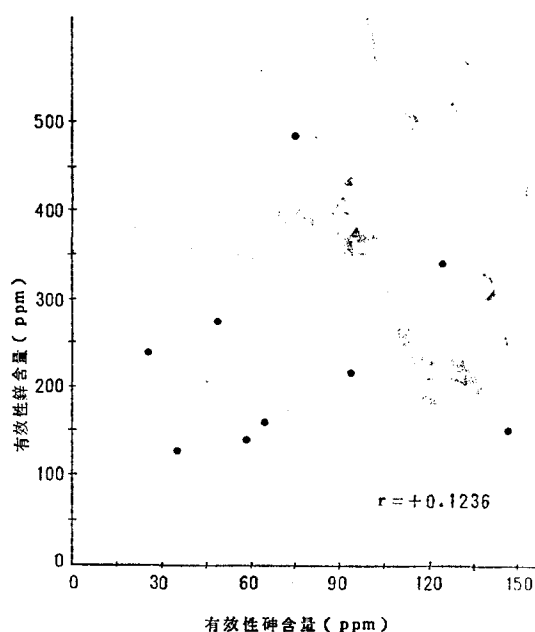


圖四 農藥廠 A、B 附近農田土壤有效鋅含量分佈圖



圖五 農藥廠 A 附近農田表土中有效砷含量與有效鋅含量之關係圖

圖六則為農藥廠 B 附近農田表土中有效砷與鋅含量之關係，經由直線迴歸，其相關係數只有 $r = +0.1236$ ，($r < 0.5$)，顯示相關性不好，即表土中之有效砷含量與鋅含量並無明顯關係。此與



圖六 農藥廠 B 附近農田表土中有效砷含量與有效鋅含量之關係圖

農藥廠A情況不同，推測其原因，可能彼此間氣象，耕作管理不同所致，有待進一步研究。

四、防治對策

由上述資料知農藥廠B附近農田、農藥廠A附近田區Ⅰ、田區Ⅱ均遭受砷及鋅之雙重污染，試擬其防治對策如下：

1. 污染源管制：

目前遭受污染的田區，砷污染可能造成的危害遠大於鋅之污染，故首應嚴防污染加劇，所幸含砷農藥之製造過程，其廢水量少⁽²⁾，只要廠家重視廠內廢水處理即可解決。當然，接著含鋅廢水也須加以管制，以防鋅之累積於土壤。

2. 排客土：

國外對於重金屬污染的土壤通常以排客土的方法補救，如日本渡良瀨川銅礦礦毒污染地區，實施排客土的面積達373公頃，花費工程費58億4仟萬日圓⁽¹⁾。本法雖然徹底，但花費龐大非一般廠家所能負擔。

3. 適當的土壤管理與改良

維持目前旱作形態，以防砷污染問題昇高。而Woolson 等人 (1973)⁽¹⁷⁾ 發現砷與磷在土壤的化學中有諸多微妙關係，砷被植物體吸收的量與其毒性因磷之添加而改變，且直接受土壤性質左右；其影響情形有待進一步研究才能明瞭如何適當管理。鋅污染則可望施加石灰以減輕其毒性⁽⁶⁾。

綜合上述幾個防治對策，可知土壤一旦受到重金屬污染，其回復相當不容易，設若在適當管理下不造成對動植物之污染，由於重金屬本身是保存性的 (Conservative) 污染質，它仍然存在土壤中，終究為我們的隱憂，是故，事先的預防處理應是最基本的方法。

四、謝 誌

本研究承臺大農工系施教授嘉昌提供意見及指導，謹此致謝。臺大農化系農藥研究室江漢全先生，另農業工程研究中心李源泉先生接洽借用儀器設備，也一併致謝忱。

五、參考文獻

- 行政院農業發展委員會 (1984) 赴日本考察「灌溉水質管理及水污染防治」報告。農發會水利特刊第六號，P.48。
- 江漢全、徐玉標 (1984) 含砷農藥廠廢水對附近環境的影響。農業工程研究中心報告，AERC-84-RR-01。
- 林秋裕 (1982) 土地處置重金屬之污染問題。工業污染防治，第三期，141~146。
- 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。
- 洪崑煌 (1981) 土壤化學，232~234。中央圖書出版社，臺北市。
- 郭魁士 (1977) 土壤學，第二版，179。中國書局，永和，臺北縣。
- 臺灣省政府研究發展考核委員會 (1971) 烏脚病的成因及其防治方法。省政府研究發展叢書，衛生類第一種。
- 臺灣省農業試驗所 (1981) 作物需肥診斷技術。特刊13號，11~19。
- 日本環境廳水質保全局 (1973) 公害と防止對策——土壤污染。白亞書房，東京都，日本。
- Currie, A.N. (1947) The role of arsenic in carcinogenesis. Brit. Med. Bull, 4:402-405.
- Johnson, L. R. and A.E. Hiltbold (1969) Arsenic content of soil and crops following use of methanearsonate herbicides. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 33:279-282.
- Ohishi, H. (1970) Arsenic, in Handbook of Geochemistry, Part 33, Springer-Verlag.
- Shen, Y.S. and C.S. Chin (1964) Relation Black-Foot disease and pollution of drinking water by arsenic in Taiwan. Adv. Water Poll. Res., N.Y. Pergamon Press, 175-182.
- Woolson, E.A. (1973) Arsenic phytotoxicity and uptake in six vegetable crops. Weed Sci 21(6):524-527.
- Woolson, E.A., J.H. Axley and P.C. Kearney (1971) Correlation between available soil arsenic, estimated by six methods and response to corn. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35:101-105.
- Woolson, E.A., J. H. Axley and P.C. Kearney (1971) The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. I. Contaminated field soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 35:938-943.
- Woolson, E.A., J.H. Axley and P.C. Kearney (1973) The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils. II. Effect of time and phosphorus. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37:254-259.