

# 毒性物質污染防治

## 農藥廠酚及巴拉刈污染調查之研究

李文智\* 許美芳\*\* 胡苔莉\*\*\* 柯文隆\*\*\*\*

### 一、前言：

自從民國39年，國內第一次使用 DDT 粉開始，臺灣地區農作物之農藥年施用量平均每公頃達 3.1kg，高居世界首位。而農藥污染案件時有所聞，尤其自印度波帕市的異氰酸甲酯 (MIC) 事件，造成20餘萬人受傷害，使國人體會到農藥污染環境，危害人體生命健康之嚴重性。

巴拉刈是一種最有效、最便宜的除草劑，本省使用相當普遍，若農藥廠之廢水處理不當，將造成環境嚴重之污染，在國外已有巴拉刈污染情形之報導，而國內經東海大學環境科技研究中心之調查指出，中南部各主要河川受巴拉刈污染之情況極嚴重。

酚類物質為農藥製造過程之重要原料或中間產物，可能隨廢水之排放而污染環境。

本文係針對全省各主要農藥廠之廢水進行調查，以探討農藥廢水中巴拉刈及酚之含量，以預測其對環境之污染情形，提供政府及業者改善農藥廢水污染之參考。

### 二、酚與巴拉刈之概述：

1. 酚類 (phenols) 化合物之定義：為苯及其縮核之氫氧衍生物；一般常見的酚類物質之物理性質如表 (一) 所示。

只要 $0.005\text{mg}/\ell$ 之酚即可和氯反應，生成氯酚類 (chlorophenols)，增加水中之臭味。酚類亦為水中色度之來源，如：酚對三價鐵鹽呈紫色反應；苯三酚 (trihydroxy benzene) 排入含鐵之河川，生成暗紅色之反應，增加水中色度問題之嚴重性。

各種酚類物質均會對人體產生危害，如：六氯酚 (Hexachlorophene) 引起神經中毒，氯化酚 (chlorophenol) 及對胺基酚 (P-aminophenol) 使皮膚發紅出疹等。當皮膚與酚接觸時，會引起強烈腐蝕性之灼傷，嚴重時伴有血管收縮及組織壞死現象。

2. 巴拉刈 (paraquat, 1,1-Dimethyl-4,4'-bipyridylium-dichloride)：聯吡啶類除草劑，其化學構造如圖(一)所示：

\* 逢甲大學環境科學系講師

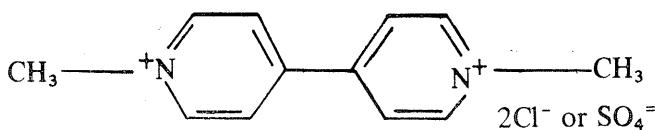
\*\* 大仁藥專公害防治科講師

\*\*\* 逢甲大學環境科學系副教授

\*\*\*\* 逢甲大學環境科學系畢業生

表(一) 酚類物質之物理性質

名稱	分子式	分子量	M. P. (°C)	B. P. at 1atm (°C)
甲 cresol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )·(OH)	108.14	O—32 M—11 P—37	O—191 M—202 P—203
二甲 dimethyl phenol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·(OH)	122.17	2,3—75 2,6—49 3,5—65	O—218 M—203 P—219.5
硝基 nitrophenol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )·(OH)	139.11	O—45 M—97 P—114	O—217 M—194 P—
氨基 Amino phenol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> )·(OH)	109.13	O—177 M—122 P—186	O—昇華 M—164 P—昇華
一氯 chlorophenol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl(OH)	128.56	O—9 M—33 P—43	O—176 M—214 P—213
三氯 trichlorophenol 酚	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> (OH)	197.45	2,3,5—62 2,4,5—68	2,3,5—253 2,4,5—252
五氯 penachlorophenol 酚	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> (OH)	266.34	191	310
苯二酚 dihydroxybenzene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	110.11	O—105 M—110 P—170	O—240 M—281 P—285
苯三酚 trihydroxy benzene	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	126.15	1,2,3—133 1,3,5—216	1,2,3—309 1,3,5—昇華



圖(一) Paraquat 之化學構造

巴拉刈不具揮發性，易溶於水呈離子狀態，可以陽離子形態被吸附於粘土礦物之空隙間，也可為土壤有機質吸附。對植物具有光毒作用，在葉綠素、陽光、水及氧氣存在下，可進行自動氧化作用，干擾光合作用並產生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sup>—</sup><sub>2</sub> (superoxide), •OH 及 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Singlet oxygen) 等有毒物質。

巴拉刈雖然被指為完全沒有解藥之劇毒物質，但因其不具揮發性，只要不直接接觸，對人體無害。已有資料證明若食入體內能損害肺、肝、腎等功能，亦可能引起皮膚癌。

### 三、農藥廠產生廢水之來源及處理情形：

農藥廠廢水，大致有七種來源：1.廢氣洗滌塔之洗滌水 2.廠房設備清洗水 3.生產場地洗地水 4.原體製程廢水 5.從市面回收之過期農藥 6.冷卻水、員工洗手及衣物之清洗水等。一般而言，若為調配及分裝廠，無製程廢水及冷卻水。若因設備老舊或人為失誤，則清洗水之污染較為嚴重，通常原體合成廠，排出之污染物，種類多且污染源亦雜。

目前農藥廢水處理的方法可概分為四種：1.生物處理 2.化學處理（中和、沉澱、加鹼水解）3.活性碳吸附法 4.其他（焚化、萃取回收、土壤處理）等，處理方法之採用依農藥廢水之性質及流量與濃度之關係而定。

### 四、實驗材料與方法：

(一)測定廠家基本資料，如表(二)所示。

表(二) 測定廠家現有廢水處理設備基本資料

區域	北 部			中 部				南 部		
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
廠家	10 l 12	10 l 12	30	90	10	600	10 l 30	53	22	6
廢水M量D	化學處理槽	廢水貯存池	化學處理槽	生物處理槽	廢水貯池砂濾床	沉澱及二級處理	化學處理槽	廢水貯存砂濾床	化學處理槽	活性污泥法加砂濾床

(二)水樣：

定期在北、中、南三區，A～J等10家農藥廠，以處理廠為中心，採取廢液槽、進流口、排放口、承受水體等採樣點之廢水。北部及南部各廠各取樣三次，中部各廠取樣六次，水樣數共四個。取回後立即偵測。

(三)測定項目：

1.巴拉刈：因巴拉刈與  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Sodium dithionite) 作用，產生藍色化合物，在394nm 出現最大吸光率。故將 50ml 之水樣經 Whatman No.5 濾紙過濾，取 40ml 置於 50ml 之棕色定量瓶中，加 5ml 0.2% Sodium hydrosulfite，再加濾液至全部體積達50ml，

混合後，以分光光度計 (Shimadzu UV-240 spectrophotometer) 測之。此法靈敏度為  $0.1\text{mg}/\ell$ 。0.2% Sodium hydrosulfite (當發包劑)：溶  $0.2\text{g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  於  $100\text{ml}$  的  $0.3\text{N NaOH}$  中。

2. 酚類：酚與4-氨基安替比林 (4-aminoantipyrine) 在  $\text{pH}=10.0 \pm 0.2$  有鐵氰化鉀 ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) 存在下，生成有顏色之安替比林染料。以氯仿萃取後，於  $460\text{nm}$  有最大吸光率。其藥劑、儀器、方法皆參照 “Standard Method for the Examination of Water and Wastewater” 15th Ed. 此法靈敏度為  $1\mu\text{g}/\ell$ 。

## 五、結果與討論：

本調查研究依各農藥廠之現場情況，進行取樣，取樣點種類計有廢液槽、廠內管道、進流口、排放口、承受水體、冷卻槽、處理槽等七種。茲將各取樣點之名稱說明如下：

### 1. 廢液槽：

指貯存農藥廢液及清洗廢水之貯存槽。有些廠家無處理設備，故為農藥廢液及清洗廢水存於廢液槽中。

### 2. 廠內管理：

指廠內之排水溝。有些廠家之廢水由排水溝排至廢液槽，部分排水溝不經廢液槽或處理設備逕行排放至廠外。

### 3. 進流口：

指處理設備之進流口或廢液槽之進流口。

### 4. 排放口：

指農藥廠內廢水排至廠外之排放口。

### 5. 承受水體：

指農藥廠排放水，所排入之水體。

### 6. 冷卻槽：

指冷卻水之貯存槽。

### 7. 處理槽：

指處理設備之處理槽。

本調查研究之結果如表 (三-1) ~ (表-10) 所示：

表 (三-1) A廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進流口	處理槽	廠內管道	承受水體	備註
酚 $\text{mg}/\ell$	59.23	59.91	0.03	0.005	說明：本廠有處理設備但
巴拉刈 $\text{mg}/\ell$	1.25	1.14	0.07	ND	
COD $\text{mg}/\ell$	15906	16275	138	50.8	無廢水排放。
pH	8.1	7	6.9	6.9	

(一) A廠：

- 1.此廠正試驗化學處理，但因處理無效，故廢水沒有排放。又其廢水流量約 10~12 CMD，不知排放何處，可能埋設暗管趁夜間偷偷排放。
- 2.由表（三一 1）得知，COD 濃度比酚及巴拉刈高出甚多，可見廢水中含有其他有機物，因為是農藥廠之廢水，故可能含其他農藥成分。
- 3.雖然其廠內管道直接排出廠外，但酚及巴拉刈之濃度合於工礦放流水標準。

表（三一 2）B廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進 流 口	處 理 槽	冷 却 槽	廠 內 管 道	備 註
酚 mg/ℓ	0.34	0.05	0.004	0.007	說明：此廠廢水濃縮後再加鹼處理，並無排放，貯存於處理槽中。
巴拉刈 mg/ℓ	39.67	2.34	0.25	6.67	
COD mg/ℓ	15406	20645	60.5	107	
pH	8	10.9	8	6.8	

(二) B廠：

- 1.由表（三一 2）知，加鹼處理對巴拉刈有效。
- 2.此廠之廢水採加熱濃縮，因酚是揮發性物質，故加熱濃縮以降低濃度，可能造成空氣污染。
- 3.冷卻水照理應無污染，但由表（三一 2）知巴拉刈仍具相當之濃度，可能由管線接頭之漏失而污染。
- 4.其 COD 之濃度亦遠高於酚及巴拉刈之濃度，可見與 A 廠一樣，廢水中含有大量有機質，極可能含有其他農藥。
- 5.由廠內管道知，巴拉刈高達 6.67mg/ℓ，可見工廠廠內環境巴拉刈污染之嚴重，對員工健康之影響頗鉅。推測其原因可能是機器老舊，管線或接頭處嚴重漏失所致。
- 6.此廠濃縮後，再加鹼處理之廠水亦不知去向，有可能運至他處排放。

表（三一 3）C廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進 流 口	排 放 口	承 受 水 體	備 註
酚 mg/ℓ	0.23	0.006	0.001	
巴拉刈 mg/ℓ	7.6	0.17	0.18	
COD mg/ℓ	1165	55	35	
pH	7.9	7.2	8.1	

(三) C 廠：

1.由表（三—3）得知，巴拉刈與酚較低。合乎工礦排放水之標準。

2.承受水體之流量甚小，幾乎與本廠之放流水量相等，排放水之巴拉刈雖然合於工礦放流水標準，但造成承受水體之水質不合乎標準。

表（三—4）D 廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	流進口	廢液槽	處理槽	排放口	承受水體	備註
酚 (mg/ℓ)	0.88	2.1	0.57	0.013	0.01	說明：1.廢液槽當調和池使用。
巴拉刈 (mg/ℓ)	2.65	1.7	1.11	1.2	ND	2.農藥廢水中包含皮革廠廢水。
COD (mg/ℓ)	2138	987	2555	267	44	
pH	8.7	9	7.9	7.5	7.4	

(四) D 廠：

1.由表（三—4）知，進流口中酚與巴拉刈濃度不高，此可能因廢水流量大，且皮革廠廢水加入的稀釋作用。因此，也造成 COD 較高。

2.排放水中，巴拉刈與 COD 皆超過排放標準，而流量很大，造成環境污染的機會相當的大。

表（三—5）E 廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進流口	廢液槽	排放口	備註
酚 (mg/ℓ)	1.56	2.4	1.7	說明：無處理設備，僅
巴拉刈 (mg/ℓ)	0.47	0.56	0.4	作砂濾處理。
COD (mg/ℓ)	266	1311	129	
pH	4.1	1.8	4.5	

(五) E 廠：

1.只有酚超過放流水標準。本廠採砂濾處理，砂層對巴拉刈多少應有吸附效果，但由結果所示，巴拉刈處理效果不佳，可能是濾砂已經很久沒有定期更換。

2.放流水的 pH 值太低，可能對水生生物造成影響。

表(三—6) F廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

成 分 \ 採樣點	進 流 口	處 理 槽	排 放 口	廠 內 管 道	備 註
酚 (mg/ℓ)	30.2	7.1	18.7	0.04	
巴拉刈 (mg/ℓ)	0.9	0.89	0.75	0.57	
COD (mg/ℓ)	16930	16430	11159	247	
pH	5.4	7.6	7.2	7.7	

(六) F廠：

1.由表(三—6)中，排放水之酚與 COD 濃度均相當高，而由 COD 濃度高達  $11,159 \text{ mg/ℓ}$  可知其排放水可能伴隨其他成份之農藥。

2.由進流口及放流口濃度之比較知，處理設備幾乎無處理效果，且廢水流量高達 600 CMD，污染物之排出量相當大，嚴重污染環境。

表(三—7) G廠：酚、巴拉刈、COD、pH 之水質分析結果：

成 分 \ 採樣點	進 流 口	處 理 槽	排 放 口	廠 內 管 道	備 註
酚 (mg/ℓ)	5.56	0.86	0.05	0.03	說明：此廠內管道所排之廢水為洗地水與清
巴拉刈 (mg/ℓ)	3.4	8.85	2.51	30.6	洗水。
COD (mg/ℓ)	1534	443	167	1488	
pH	8	7.8	8.2	6.6	

(七) G廠：

1.由表(三—7)知，廠內管道中巴拉刈含量高達  $30.6 \text{ mg/ℓ}$ ，且 COD 亦相當高，可見人為失誤或機器漏失，相當嚴重。

2.由排放水中巴拉刈濃度和進流口與處理槽中之巴拉刈濃度比較，知其處理效果不佳。

表(三—8)：H廠：酚、COD、pH 之水質分析結果：

成 分 \ 採樣點	進 流 口	排 放 口	廠 內 管 道	備 註
酚 (mg/ℓ)	8.0	0.73	1.05	說明：管道未經處理而
DOD (mg/ℓ)	5290	161	272	排至廠外。
pH	9.8	7.1	6.9	

表(三-9) I廠：酚、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進 流 口	排 放 口	廠 內 管 道	承 受 水 體	備 註
酚 mg/ℓ	0.27	0.002	0.06	0.005	
COD mg/ℓ	14480	242	918	132	
pH	4.3	8.7	7.1	7.9	

表(三-10) J廠：酚、COD、pH 之水質分析結果：

採樣點 成 分	進 流 口	排 放 口	承 受 水 體	備 註
酚 mg/ℓ	0.27	0.023	0.015	
COD mg/ℓ	5224	197	193.6	
pH	6.1	7.8	7.4	

#### (八) H、I、J三廠：

1. H、I、J三廠家，因不生產巴拉刈，故巴拉刈濃度不予施測。

2.由表(三-8)知，H廠管道中，酚為 1.05mg/ℓ，因酚是揮發性物質，不僅有味道，而且具有毒性，會因此而產生廠內污染，而損害操作員工之健康。

3.由表(三-8)，表(三-9)，表(三-10)得知，酚進水口濃度並不高，而且排放口的濃度亦合乎標準。

4.由高濃度的 COD，可推測含有其他有機質。

綜合表(三-1)～(三-10)之結果，酚與巴拉刈之綜合資料如表(三-11)～(三-13)所示：

表(三-11) 八家農藥廠排放水中酚及巴拉刈之含量

廠 家 成 分	C	D	E	F	G	H	I	J	備 註
酚 mg/ℓ	0.006	0.013	1.7	18.7	0.05	0.73	0.002	0.023	說明：1.A、B二廠無排放水。 2.H、I、J三廠不生產巴拉刈。
巴拉刈 mg/ℓ	0.17	1.2	0.4	0.75	2.51	—	—	—	

由表(三-11)得知，E、F兩廠家之酚濃度超過放流水標準，佔所測定之廠家數之25%，尤其以F廠最嚴重，酚濃度高達 18.7mg/ℓ，且F之廢水流量很大，約600CMD，因此，對環境之影響最嚴重。而巴拉刈則以D、G二廠家濃度較高。

表 (三-12) 六家農藥廠內管道中酚及巴拉刈之含量

廠家 成 分	A	B	F	G	H	I	備 註
酚 mg/ℓ	0.03	0.007	0.04	0.03	1.05	0.06	說明：H、I二廠家不
巴拉刈 mg/ℓ	0.07	6.67	0.57	30.6	—	—	生產巴拉刈

- (1)由表 (三-12) 知，一般而言，管道中酚之含量不高，但 H 之管道未經處理廠而排放濃度高於標準之污染物，亦可視為污染外界環境之一來源。  
(2)依 B、G 二廠家而言，巴拉刈含量很高，可見人為失誤或機器漏失相當嚴重。

表 (三-13) 四家農藥廠承受水體、排放口酚、巴拉刈之含量

廠家 成 分	採樣點	C	D	I	J	備 註
酚 mg/ℓ	排放口	0.006	0.013	0.002	0.023	說明： I、J二廠家不生產 巴拉刈。
	承受水體	0.001	0.01	0.005	0.015	
巴拉刈 mg/ℓ	排放口	0.17	1.2	—	—	
	承受水體	0.18	ND	—	—	

由表 (三-13) 知，承受水體中，酚在 D、J 二廠含量較高，可能受 D、J 二廠之排放水之影響，其中 D 影響較大，因為 D 之流量較大。而在承受水體中，巴拉刈之含量以 C 廠較高，可能受 C 廠排放水之影響。

## 六、結論與建議：

1. 農藥廠進流水中，巴拉刈含量在  $0.47 \sim 39.67 \text{ mg/ℓ}$  之間，常因沒有處理或處理不良而逕行排放，因此造成水域污染。

2. 一般而言，巴拉刈加鹼處理有效。

3. 清洗水是農藥廠中，巴拉刈廢水之重要來源，若不處理而逕行排放，則污染環境甚鉅。應注意機器之維修或更新，以保護操作員工之安全。政府工礦單位，應加強督導各農藥廠改善其廠內設施。

4. 進流水中，酚之含量，各家相差極大。較高濃度之廠家（如 A、F）皆處理不良。有待學術界對農藥廢水中高濃度酚類廢水進行研究。

5. 八家農藥廠排放水，酚有二家超過放流水標準。五家生產巴拉刈之農藥廠排放水，有二家巴拉刈濃度較高，比例相當大，造成環境污染之可能性很大。

6. 有些農藥廠中，廢水之 COD 相當高，與巴拉刈及酚之濃度相差極大，可推測其廢水

中另含有其他農藥之成分。往後調查，應將各種農藥加以分析。

7. 農藥廢水中，於各次採樣分析，常有處理槽濃度高於進流水之濃度；或同一點採樣，各次濃度相差極大，顯示農藥廢水之流量及濃度不穩定。應設置調和池，以緩和流量及濃度之突然改變，而影響處理效果。

8. 有些農藥廠，僅有廢水貯池，而沒有排放，若一旦暴雨，使貯池暴滿溢漏或其他因素（如偷偷排放），將造成嚴重之污染。且酚具揮發性，造成惡臭及毒性氣體，故僅僅將廢水貯存，非解決之道。

9. 農藥污染與其廢水流量及處理情形有關，流量大或處理不良之農藥廠，為環境污染來源。政府環保單位應加強督導各農藥廠對污染之防治。

## 七、參考文獻：

1. 吳天基、郭錦洛、李錦地，「農藥工廠廢水之特性、處理及管制」，中國土木水利工程學會第七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.633—646,(71,9)。
2. 吳偉亮、饒連財，「臺灣地區農藥污染環境之研究」，中華民國雜草學會會刊第二卷第一期，pp.13—19(70,2)。
3. 中央日報，72,7,25。
4. 游惠宋，「旋轉生物盤法處理酚類廢水之研究」，國立成功大學碩士論文， pp.15—37 (74,7)。
5. 何邦立，「職業性皮膚病」，公共衛生第七卷第一期，pp.76—77。
6. 鄭懷德，「環境衛生指引」，新竹黎明書店。
7. 吳天基、郭錦洛、李錦地，「除草劑巴拉刈製程廢水的一些性況之研究」，中國土木水利工程學會第七屆廢水處理技術研討會論文集，pp.621—630(71,9)。
8. 邱建中，「巴拉刈—聯吡啶類殺草劑」，興農雜誌，207期，pp.28—30。
9. 中央日報，72,7,24。
10. CN. Sawyer & PU. McCarty, "Chemistry for Environmental Engineering", 3 版，pp.130—131。
11. W.D. Guenzi, "Pesticides in soil and Water", 東藝出版事業有限公司，P.13,134, 175,230,231。