

台灣地區農業土壤戴奧辛之調查研究

壹 前言

戴奧辛為燃燒及許多工業程序的副產品，排放後可於環境中存在長久的時間，是持久性的有機污染物(persistent organic pollutant，簡稱POP)。當其進入生物體即積存於脂質組織中，並隨食物鏈往上濃縮，造成健康及環境的威脅。由於戴奧辛的長程傳輸現象，地球上的生態系統，包括人煙罕至的北極在內，都可發現其蹤跡。戴奧辛對健康的威脅，除了皮膚氣座瘡及色素沉著症外，亦會影響肝功能及脂肪代謝、影響酵素、抑制免疫系統，及導致內分泌及神經系統的不正常。其中2,3,7,8-TCDD更被歸類為人類已知致癌物。世界衛生組織專家推測，在目前先進國家人民暴露的背景濃度下，有些微小的作用已經產生。因此不論在聯合國環境規劃署(UNEP)持久性有機污染物(POPs)、美國疑似內分泌干擾物質(endocrine disrupter substances，簡稱EDS)或日本環境荷爾蒙(environmental hormones)清單中，戴奧辛類化合物都居顯要地位。聯合國會員國已於2001年5月23日在瑞典斯德哥爾摩簽訂POPs公約，協議禁絕或削減12種包括戴奧辛在內的持久性有機污染物。

土壤為戴奧辛等持久性及親脂性化合物之天然蓄積庫，污染物為土壤中之有機碳所吸收，其濃度反應該區域之現有含量。台灣全島總面積360萬公頃，其中平原僅佔95萬公頃，其餘為山坡地區及高山地區，分別佔97萬公頃及168萬公頃。現有耕地面積865,723公頃，其中水田有458,877公頃，旱田有406,846公頃。灌溉農田面積達380,203公頃，佔全島面積之10.6%，為我國農業生產之重心，大多緊鄰人類活動的社區，亦為人為污染物的受體。

因此，藉由土壤戴奧辛監測工作，選擇受人類活動影響較少的灌溉農地進行初步之調查，以得到台灣地區土壤環境中現有的戴奧辛含量，可直接反應大氣落塵乾、溼沉降及以往是否有施用有機氯農藥等累積現象，以了解近年來台灣地區受各種可能含戴奧辛的污染源，在自然條件下對現有生態環境所造成的改變及人為活動所形成的影響結果，以滿足民眾知的權利並提供施政者的重要參考依據。本調查乃以農田表土為對象，配合台灣省北、中部各農田水利會來執行本計劃之採樣，期能成為台灣地區環境土壤建立戴奧辛背景值資訊。

貳 文獻回顧

一、戴奧辛之形成與其在土壤中之傳布

戴奧辛(dioxins)是多氯戴奧辛(polychlorinated dibenzo-p-dioxins，簡稱PCDDs)和多氯有喃(polychlorinated dibenzofurans，簡稱PCDFs)的通稱，為平面狀的三環芳香族化合物。苯環上的原子數目可由1至8個，理論上多氯戴奧辛有75種同屬物(congeners)，多氯有喃有135種同屬物，其中2,3,7,8-TCDD對雄天竺鼠的口服半致死劑量低至0.6 µg/Kg b.w.，而有「世紀之毒」的稱號。其他2,3,7,8位置被氯取代之多氯戴奧辛及多氯有喃亦具相似的毒性致病機轉。

綜合專家學者自1980年以來對戴奧辛形成及來源之研究，發現除在某些工業及熱程序中產生的微量污染外，戴奧辛從未被刻意生產。戴奧辛的主要污染源包括(1)工業及化學程序：有機氯化學品的生產及使用，包括氯酚、氯苯、紙漿及紙張漂白等；(2)熱程序：包括廢棄物焚化爐、鋼鐵冶煉、非鐵金屬再生、能源工業、交通、家庭取暖、火災等。二次來源則包括五氯酚防腐之木材、含多氯聯苯電容器、下水道污泥、堆肥、水肥、掩埋場、廢棄物傾置場、污染土壤及底泥等。

由湖泊沉積底泥鑽探、不同年代英國草樣本及美國保存肉罐頭樣本之分析，都發現環境中之戴奧辛自1930年代開始大量增加，顯示人類活動是環境中戴奧辛的主要來源，如含氯有機農藥的使用，以及垃圾焚化爐的大量興建等。

惟據近年學者之研究，來自美國Kentucky州的黏土(ball clay)檢出高達1300ng I-TEQ/Kg的戴奧辛，並在德國的高嶺土(kaolin)檢出140 ng I-TEQ/Kg的戴奧辛，懷疑戴奧辛可能係地質程序所自然形成。澳洲學者亦在Queensland海岸公元1900年以前沉積的底泥中發現高量的OCDD，推測係海中環境所致而非人為所形成。英國亦發現1893年所採的深層土壤含有高量的OCDD，此可能是人造或天然環境下由微生物自然形成，部分文獻已證實在有氯酚存在下微生物會合成戴奧辛。戴奧辛為持久性及親脂性化合物，進入土中後由於具較長的半衰期故很難加以清理。而土壤可涵容各種環境污染

物：包括附近區的大氣沈降、排放污泥、堆肥、溢流、浸蝕等等。紐西蘭國家環境戴奧辛排放清單中提及：1998年其經焚化和燃燒過程及垃圾掩埋場排放至土壤中的量約占總排放量二分之一。

土壤中污染物乃以揮發(volatilization)、光解(photodegradation)、微生物分解(microbial degradation)及環境移動(environmental mobility)等方式流布。揮發及光解僅於表層土壤中進行，土壤中之戴奧辛不易受微生物分解，且極難溶於水，不易下滲，因此戴奧辛大多停留在表層土壤中。本所2000年完成本省中部某土壤剖面土樣作戴奧辛含量變化之比較及85~87年的中南部地區農業表土的戴奧辛含量探討，得到的是土中戴奧辛之分佈約在0~20公分約占總含量的80%以上，其中百分之50~80%的含量均集中在1~10公分上，更確認土壤戴奧辛大部份集中在0~15公分的表土範圍內的客觀假設。我國亦在2001年11月21日公告土壤戴奧辛類化合物的管制標準則定在1000 ng I-TEQ/kg。

二、國外土壤戴奧辛背景：

日本環境廳亦1999年7月公告住宅區土壤戴奧辛類化合物的管制標準在1000 pg I-TEQ/g，並自2000年元月15日施行。該法更定出對土壤環境執行調查之建議值為250 pg I-TEQ/g。1999年日本的全國性監測計畫，在土壤中戴奧辛含量分佈約在：焚化廠附近：34個樣品，中間值：2.6 ng I-TEQ/Kg，分佈為0.00067-110（平均6.8）ng I-TEQ/Kg；大城市：21個樣品，中間值：2.7 ng-TEQ/Kg，分佈為0.057-33（平均5.4）ng I-TEQ/Kg；中/小城鎮：59個樣品，中間值：1.5ng I-TEQ/Kg；範圍為0.022-61（5.6）ng I-TEQ/Kg；背景地區：59個樣品，中間值：1.3 ng I-TEQ/Kg，範圍為0.13-5.6（平均1.7）ng I-TEQ/Kg。2000年日本全國一般環境土壤1942點之濃度範圍為0~280（平均4.6）ng I-TEQ/Kg。

德國在1989/90年作西部地區，1996/97年作東部地區的土壤剖面分析得到在上表層土壤及林地之表土上部之戴奧辛（乾基）值分佈於5.4~112 ng I-TEQ/Kg。在草原及耕地之量更少，其範圍值：草原：0.4~4.8 ng I-TEQ/Kg；耕地：0.3~3.7 ng I-TEQ/Kg；草原表土值為：29.5及11.8 ng I-TEQ/Kg。1992年在1594個土壤樣品中：農村土壤分佈在1~5 ng I-TEQ/kg；森林中的有機表土其值為46 ng I-TEQ/kg。1998年在120個農業土樣中顯示：89%低於1 ng I-TEQ/kg (UBA-DB1998)，最高值25 ng I-TEQ/kg。

其他各地的相關報導：奧地利大部分的樣品均為林地（Linz Region in 1989(Weiss and Riss 1992)），最高者63 ng I-TEQ/Kg d.m.；在高一點的礦土區(0~10cm)之表土含量為0.5~5.8 ng I-TEQ/Kg；在草地3.3~14.4 ng I-TEQ/Kg d.m. (Umweltbundesamt.1993)。在比利時鄉村地區平均為2.21 I-TEQ ng/Kg；在高污染的工業城市區的平均值範圍在2.14~8.94 ng I-TEQ /Kg。希臘1996年的農業土壤背景濃度為2 ng I-TEQ/kg。在愛爾蘭：0.15~13.3 ng I-TEQ/kg。義大利在69個7公分表土樣品中測出0.057~43 ng I-TEQ /Kg的含量。盧森堡：（69個30公分表土）1.4~6.39 ng I-TEQ/kg，最高值20.4 ng I-TEQ/Kg。荷蘭：估計土壤背景值：2~10 ng I-TEQ/Kg d.m.，最高值20 ng I-TEQ/Kg d.m. (Van den Berg et al 1994)，環境背景（0-5cm表土）：2.2~16.4 ng I-TEQ/Kg d.m.。英國的鄉村：0.78~17（平均5.2）ng/kg I-TEQ；城市區：4.9~87（平均28）ng/kg I-TEQ；環境背景值為3~20（平均8）ng I-TEQ/Kg d.m。

三、台灣地區土壤戴奧辛背景：

台灣台南灣裡地區自民國56年起即有廢五金回收業者以露天燃燒方式回收金屬，為當地之土壤、空氣及水體帶來多氯聯苯及戴奧辛之污染，這種回收方式一直到72年底才被禁止。其後中部地區68年發生多氯聯苯污染米糠油事件，國際上稱為油症(Yuccheng)，受害者多達2061人，屬食品之污染。

至70年代初期，各地普遍發生垃圾問題，政府遂訂定以焚化處理為主的垃圾處理政策，陸續興建大型焚化廠。由於過去的報告顯示焚化爐為空氣中戴奧辛的主要來源，因此自民國88年底，行政院保護署為建立垃圾焚化廠對周圍環境之影響，對各廠附近14個環境土壤樣品所做的監測結果：木柵焚化爐0.020~2.72（平均0.546）pg WHO-TEQ/g、新店焚化爐0.003~58.9（平均11.9）pg WHO-TEQ/g和桃南焚化爐0.168~12.7（平均3.15）pg WHO-TEQ/g。

參 調查研究

本調查研究之材料與方法乃參照本署公告檢驗方法NIEA A808.70B及美國方法1613B所述之等級規定。

一、採樣：

以全球衛星定位系統（GPS：GLOBAL POSITIONING SYSTEM）定位採樣，採樣點之選擇乃商請各農田水利會配合，由各工作站人員協助定點，並會同到現場了解取水水源及附近環境，包括水源、住宅、人口、工廠等等，避免有受直接採到污染源污染的可能性，以達各樣品均為該轄區中較具代表性且較少污染可能性之要求，並可降低因環境不熟而致採樣偏差，確保採樣人員的安全。採樣佈點約在方圓3~5公頃公範圍內，等間距的均勻分佈五個採樣點，取0~15公分深之表土壤混合成一個樣品（composites）。

二、樣品乾燥前處理：

將樣品以推桿取出，用分刀從中剖切割成兩半，取一半樣品置入真空乾燥瓶中並置入-10°C左右冰箱冰凍後，置入真空冷凍乾燥器上，初約以-50°C、50mT冷凍乾燥約3~4天，至-50°C、20mT左右時取出，以手工研磨通過20目（mesh）篩網過篩後，裝入附鐵氟龍內襯的玻璃瓶中，加貼標籤，置入乾燥箱（或冰箱）中保存待檢。

三、樣品之前處理：

將研磨好之樣品取15~20 g的樣品置入纖維濾筒，添加50pg/ μ L內標準品20 μ L，在索氏萃取裝置中，以甲苯在索氏萃取裝置萃取24小時。萃液經減壓濃縮，溶劑置換，添加淨化標準品20 μ L 5pg/ μ L，酸洗，硫酸矽膠及硝酸銀矽膠管柱淨化、氧化鋁膠管柱淨化及活性炭（8%AX-21/Celite 545）管柱淨化，吹乾標的物流洗液，最後以二氯甲烷移入1.1 mL樣品瓶中並吹乾，再添加20 μ L的50pg/ μ L回收標準品定體積後，以高解析度層析(HP 6890 GC)及高解析度質譜儀(Micromass AutoSpec Ultima)分析，定量出17種毒性較強之戴奧辛同屬物。儀器操作條件如下：層析儀層析管柱：DB-5，60m \times 0.25 mm, film thickness：0.25 μ m之毛細管柱。注入器溫度：280 °C。起始溫度及保持時間：150°C，3 min。一段升溫速度：30 °C/min, 至210°C，15 min。二段升溫速度：1.5 °C/min，至230°C，5 min。三段升溫速度：15 °C/min, 至310°C，20 min。載送氣體及流速：氦氣，1.0 mL/min(EPC 控制)。注射體積：2.0 μ L。高解析度質譜儀：EI，SIM mode，解析度10000以上。檢測結果均符合美國環保署方法1613B之規定規範並使用國際毒性當量係數I-TEF加權後，加總計算總毒性當量。

肆 結果與討論

一、調查標的：

本次調查總計自行取樣42個及其他組室所採樣品4個，合計共分析46個樣品，樣品採自台灣省中、北部各農田水利會轄區如：宜蘭、北基、桃園、石門、新竹、南投、彰化等7個農田水利會轄區（36）及對照組為陽明山區小油坑及竹仔湖之農田表土樣品（1）及福山植物園園區之表土（1）及阿里山系（2）及台南地區（2）之4個樣品為基準土綱表面土壤樣本，作為對照比較用。而中壢農作稻灰（1）及福山植物園之生態池中的底泥（2）及土壤（1）等四個樣品結果則作為相關探討參考用。

二、與各國的環境土壤戴奧辛濃度規範值比較：

若與各國的環境土壤戴奧辛濃度規範值（如表一）比較，本次調查結果除4個工作站所轄地區稍高外餘均在10 ng I-TEQ/Kg以下，均符合其規範值範圍內。

三、結果分佈：

在46個樣品分析結果戴奧辛濃度值分佈（如表二）在0.254~15.2（平均3.89）ng I-TEQ/Kg，我們發現在對照組中的樣品戴奧辛含量分佈為0.254~3.23（平均1.61）ng I-TEQ/Kg，其含量並非都是最低的，而是隨著環境而有變動的，約在1.5 ng I-TEQ/Kg上下。與日本1998年全國調查鄉村地區之平均1.7 ng I-TEQ/Kg相當。台灣東部因開發程度較低，土壤戴奧辛含量僅為0.280 ng I-TEQ/Kg。

四、特殊點分析：

若與受過污染的地區比較，本次之數據十分吻合當初計畫之設計目的一低污染含量之要求。其中數據的最高點出現在彰化市區附近之農地裡，其稻作十分茂盛，可見其含量並不足以影響到稻作的生產；而鹿港工作站所選之農地，其農業灌溉用水水源為深達百米之地下水，故由其值看來是完全來自乾溼沈降、農業施肥或噴洒農藥等因素而已，跟一般農田比較該是較單純的一個地點。

五、品保/品管：

本調查所分析之樣品均符美國環保署方法1613B之規定檢測試，其各批次樣品及所作之試劑空白、空白添加等之標準品回收率均符上述方法之要求，其標準品回收率在95%可信賴度為32~112%間，平均落點在60~83%之間。

六、十七種同構物的特定之配比圖：

所有樣品均有其十七種同構物的特定之配比圖，如圖一、二所示，除阿里山、福山植物園之土壤呈現其另類特徵，即OCDF特低，而OCDD是最高者外，其餘地區的分佈型態則大部分均為OCDD > OCDF > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF > 1,2,3,7,8,9-HxCDD > 2,3,7,8-TeCDF > 1,2,3,6,7,8-HxCDD > 2,3,4,6,7,8-HxCDF > 1,2,3,4,7,8-HxCDF > 1,2,3,7,8-PeCDD > 1,2,3,6,7,8-HxCDF > 1,2,3,7,8-PeCDF > 2,3,4,7,8-PeCDF > 1,2,3,7,8-PeCDD > 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF > 1,2,3,7,8,9-HxCDF > 1,2,3,4,7,8-HxCDD > 2,3,7,8-TeCDD。若以ND=0計算其平值，其中四氯有喃約為四氯戴奧辛的8倍左右，五、六氯有喃約為五、六氯戴奧辛的1倍左右，七氯有喃約七氯戴奧辛的1/2倍，八氯有喃約八氯戴奧辛的1/15倍。除了桃園、台南土壤及稻草灰之八氯戴奧辛含量約占30~20%強外，其餘樣品八氯戴奧辛皆佔總戴奧辛之80%左右。

七、稻草灰之戴奧辛含量：

露天燃燒稻草為農業地區常見之行為，廢棄物焚化後之飛灰及底灰含有高度的戴奧辛。依據聯合國報告引用瑞士天然木材燃燒後飛灰及底灰之平均戴奧辛含量為2.5 ng-TEQ/Kg及5.3 ng-TEQ/Kg。比利時研究人員以碳平衡法推算露天燃燒及後院燃燒的戴奧辛排放強度。依據其實驗結果，一般樹葉及樹枝的露天燃燒及後院燃燒每公斤約可排放4.4~4.7 ng TEQ的戴奧辛。

為了解燃燒稻草行為對農業土壤背景之影響，乃取本所後方農地收割後風乾之稻草束，於不銹鋼槽內露天焚燃後得約重量1/10之灰燼，在近九成燃燒效率下其灰燼檢測出有0.67 ng I-TEQ/Kg，較本計畫所檢測之大部分農業土壤之戴奧辛含量為低，並遠較一般較新型垃圾焚化爐飛灰及底灰的濃度低。其各項同構物種含量分佈如下：2,3,7,8-TeCDF > OCDD > OCDF > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > 1,2,3,7,8-PeCDF > 2,3,4,7,8-PeCDF > 2,3,4,6,7,8-HxCDF > 1,2,3,4,7,8-HxCDF 餘均低於偵測極限。其OCDD及OCDF含量分別為3.77 ng/Kg及1.21 ng/Kg，遠低於本調查OCDD(21.2~3240 (平均552) ng/Kg)、OCDF (1.38~400 (平均53.5) ng/Kg)之範圍。然其2,3,7,8-TeCDF較高，與該地農業土壤中的戴奧辛比較發現其四氯有喃值高出土壤甚多，且物種分配型態亦不同，可能是由於稻草灰為燃燒過程所生成。若以焚化爐排氣、飛灰、底灰的物種分佈百分比與土壤及稻草灰比較，土壤中1,2,3,4,6,7,8-HpCDF與OCDD所占比例則遠較焚化爐排氣、飛灰、底灰為高，顯示其另有其他來源。

伍 結論與建議

- 一、台灣地區北、中部較未受污染之灌溉農田土壤所進行的樣品現況調查之結果，與歐盟會員國所測土壤戴奧辛含量範圍值<1~100 ng I-TEQ/kg d.m (dry matter) 或日本在2000年所測全國農地土壤平均值26ng I-TEQ/kg (n=188) 相較，本調查值屬於分佈在較低污染的區域；若將對比組含量0.254~3.23(平均1.61) ng I-TEQ/kg d.m與日本1999年對59個背景土壤作調查的結果0.13~5.6 (平均1.7) ng I-TEQ/kg d.m比較，其值十分接近，相信若再擴大調查所值會更客觀。
- 二、由本次調查在各水利會轄區農田之戴奧辛結果比對，發現在宜蘭水利會轄區之戴奧辛分佈及平均值均顯示其含量是最底的，隱約可見在污染源較多的之地區其相對的也較高一點。
- 三、若在農業耕作區的土壤樣品中有較高濃度的OCDD及七氯戴奧辛/有喃，其來源可能為有機氯農藥，如五氯酚(PCP)或Chloronitrophen (CNP)的不純物中含戴奧辛，農田施用農藥時戴奧辛亦累積於農田中。因為PCP所含之戴奧辛以八氯戴奧辛為主，及部分之七氯戴奧辛/有喃。

四、在同一地點的環境樣品其物種分佈型態應當是相似的，如本調查中福山植物園的環境樣品，發現其土壤及底泥之物種分佈型態幾乎完全一致，故此特性當可作為特定污染來源之指紋指標。

五、由農作稻草灰的檢測發現其戴奧辛值物種分佈與當地的土壤並不一致且低，況且其量與土壤整體比較所占的比例很小，雖說低氯數較高氯數的戴奧辛易衰減，高氯數者半衰期長容易吸附蓄積，其相對的關係無法肯定的判斷，但卻可以說稻草露天燃燒可能不是土壤中戴奧辛的主要來源。

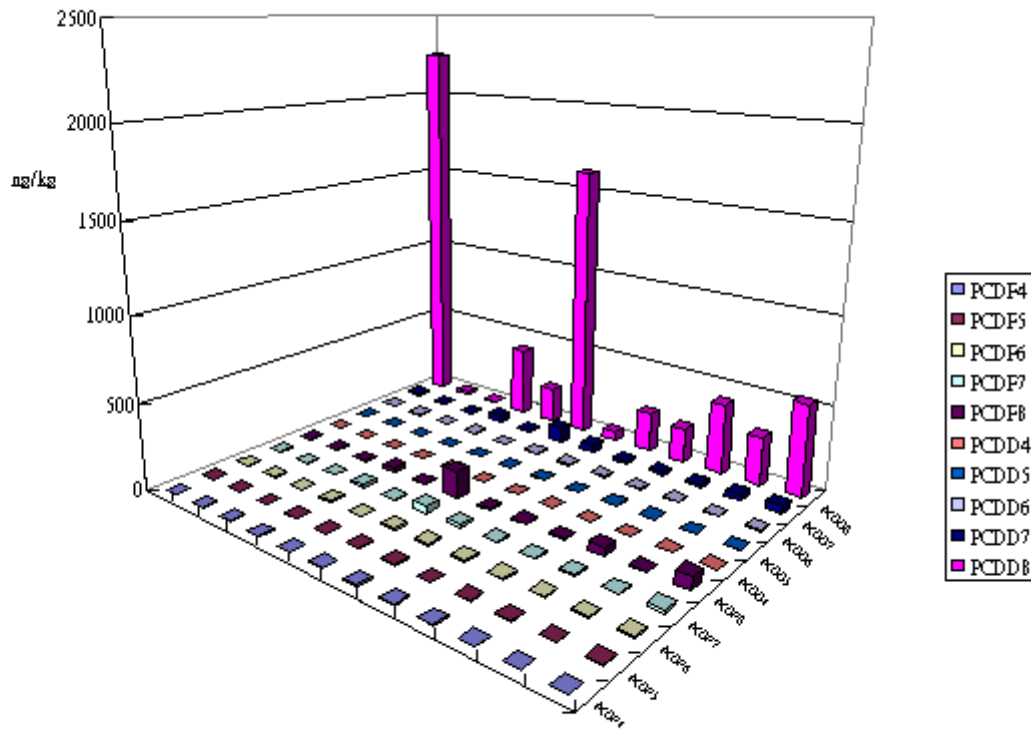
表一、歐美各國土壤戴奧辛規範（Guideline）（ngI-TEQ/kg）

土壤用途別	德國	荷蘭	瑞典	美國	紐西蘭	加拿大	芬蘭	奧地利
住宅	1,000	1,000	10	1,000	1,500	1,000	500	
農耕地	40	1,000	10		10	10	500	
畜牧業		10	10					
兒童遊憩區	100		10					
商業地				5,000				
施肥土壤	17	63	10					50
公園						1,000		

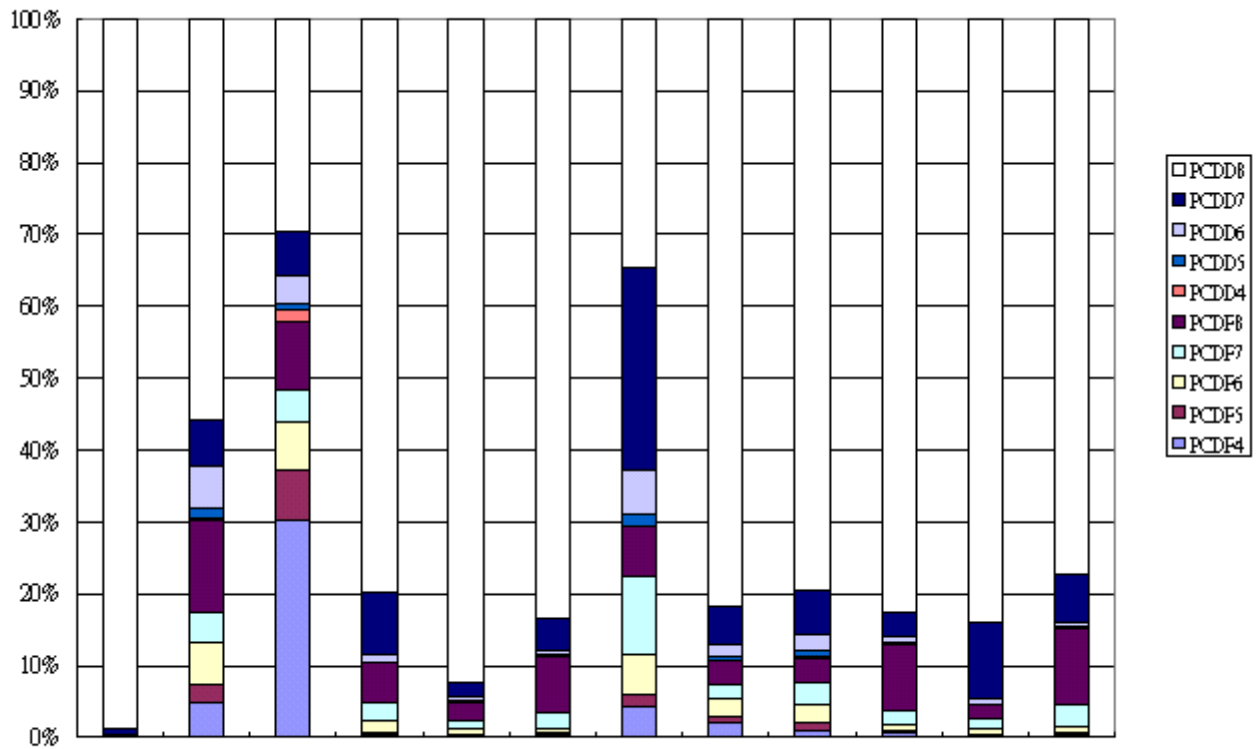
表二、台灣地區2001年中北部農業土壤戴奧辛含量監測彙總表

組別	水利會或地理位置名稱	採樣地點/工作站名稱	毒性當量濃度 (ng I-TEQ/kg)	最大值	最小值	中間值	平均值
低濃土樣	宜蘭	宜蘭工作站	1.33				
		三星工作站	0.340	2.28	0.28	0.835	1.06
		五結工作站	2.28				
		南澳工作站	0.280				
	北基	金山工作站	3.22	3.22	1.82		2.52
		三芝工作站	1.82				
	桃園	桃園工作站	2.81				
		大竹工作站	4.55				
		大畚工作站	5.23				
		新坡工作站	2.90				
		大園工作站	4.77				
		新屋工作站	7.09	11.6	2.81	4.98	5.75
		觀音工作站	11.2				
		湖口工作站	3.66				
		海山工作站	5.18				
		新莊工作站	11.6				
	石門	草漯工作站	6.46				
		大溪工作站	3.58				
		八德工作站	11.5				
	新竹	富岡工作站	3.35	11.5	3.35	9.34	8.06
		過嶺工作站	9.34				
		竹北工作站	2.62				
	南投	竹東工作站	1.31	2.92	1.31	2.62	2.28
		新埔工作站	2.92				
		草屯工作站	5.00				
	彰化	埔里工作站	1.47	5.00	1.47	2.76	3.08
		霧峰工作站	2.76				
		彰化工作站	15.2				
和美工作站		4.26					
鹿港工作站		1.76					
永靖工作站		1.30					
溪州工作站		1.00	15.2	1.00	2.27	3.88	
社頭工作站		1.45					
台南	埔鹽工作站	4.86					
	溪湖工作站	2.27					
	埤頭工作站	2.84					
	台南一	0.254					
	台南二	1.74					

對比組	福山植物園	福山土壤-2	1.21	3.23	0.254	1.48	1.61
	陽明山	陽明山竹仔湖	3.23				
	阿里山	祝山	0.975				
		萬歲山	2.27				
參考組	中壢雙連坡	稻草灰	0.671				
		福山底泥-1	1.52	1.78	1.52		1.65
	福山植物園	福山底泥-2	1.78				
		福山土壤-1(焚化爐附近)	8.48				
		總平均	3.89				
		總最大值	15.2				
		總最小值	0.254				



圖一、台灣地區2001年中北部農業土壤戴奧辛監測平均物種分佈圖



圖二、台灣地區2001年中北部農業土壤戴奧辛監測平均物種總分配比率圖

◆環境檢驗所 研究員 鍾仁棋

本網頁於097/06/03編輯發行，最新檢視日期：102/03/01。
【資料內容為已確認之文件，非屬應即時更新之統計資訊】

