

科學農業 33(1-2)68-71, 1985

空氣污染對農作物之影響

II、氟化物*

李 貽 華 李 國 欽**

一、前言

氟是地球外殼上一相當普遍而豐富之元素，以氟化物的狀態存在於土壤或礦石中，如螢石（fluorspar）、黑雲母（biotite）、磷灰石（apatite）、角閃石（hornblende）及白雲母（muscovite）等。平均一噸土壤中約含 $\frac{1}{4}$ 磅的氟化物。

人類所製造之氟化物會對作物造成不良之影響，是何時才發現？並不確知，直至19世紀末期始有報告指出氟化物會對農作物造成傷害。氟化物為害農作物、森林之問題在歐洲早已存在，此問題因鋁、燃料、肥料的大量使用而逐漸成為世界性之問題。

在美國，氟是僅次於 O_3 ， SO_2 ，PAN及農藥，會對植物造成傷害之重要污染物之一^(*)。在台灣，氟化物與二氧化硫、氯氣並列為三大污染源。氟化物問題已逐漸引起世界上普遍的爭論，因氟化物對植物具有相當地毒性，對敏感植物而言，在1 ppb之濃度下即可造成傷害，其濃度較其他主要污染物低10~1000倍。氟具有一獨特而重要之特性，即其可聚集於植物體可導至葉片之損傷，生長及發育之改變及代謝作用的變化等，並會對草食動物造成疾病。

本文之目的即在探討植物如何吸收氟化物，並聚集於何處，對植物之生理作用有何影響。

二、來源

任何利用含氟物質之過程皆可能是空氣中氟化物的來源，含氟物質於研磨、壓碎、精鍊或與強酸、熱作用，或以氣體狀態利用時，皆可能放出氟化物，其來源的多寡受製造過程的形式，物質的種類，物質的體積，排放量等因素影響，不同工廠氟化物的排放量則有所不同。

* 臺灣植物保護中心農藥殘量組綜合論述第11號，
收稿日期：73年8月18日

** 臺灣植物保護中心農藥殘量組研究助理及中心主任

製造磷肥、磷酸或磷元素時會放出氟化物，因這些工廠所用之含磷礦石含3~4%的氟，礦石研磨或乾燥時會產生灰塵（dust），礦石與硫酸作用生產磷酸鹽時，或於電熔礦爐加熱生產元素磷時皆會產生HF或 SiF_4 氣體。廢水處理池亦是氟化物之主要來源。

鋁廠煉鋁時每噸鋁要用80磅的氟，其中50%變成廢氣排出。製造鋼鐵時，螢石熔解會產生HF。煤的燃燒亦是大氣中氟化物之另一來源，因煤中含有0.008%的氟。用於製造磚、陶器、水泥之粘土中亦含有氟，故從窯爐裡可能放出氣態的氟。製造玻璃或琺瑯時，含氟物質經加熱後會放出氣態或顆粒的氟化物。另外，氟化氫製造廠、石油醚提煉廠亦是氟化物的另一來源。氟化物中以氟化氫及四氟化矽最為普遍，氟化氫最毒，而固態的氟化鈣毒性最差。

三、氟的吸收與聚集

氟的吸收：植物可從空氣、土壤或水中吸收氟。根的吸收是氟化物進入植物體中最主要的途徑，根的吸收主要乃吸收土壤或水中之可溶性氟。近火山處或會放出氟化物之工廠附近的土壤中皆可能含豐富的可溶性氟。氣態氟化物（如HF， SiF_4 ）主要是經由氣孔進入植物體（可能有些植物是經由皮孔而進入植物體）。可溶性微粒形式的氟可通過幾丁質、表皮而進入植物體中。Bennett發現葉片吸收氟的速率很快，遠較 SO_2 ， O_3 ， NO_2 都快⁽³⁾。

氟的移動與聚集：氟進入葉片內部後會溶於

組織液而隨著 transpirational stream 由一個細胞中移動到另一個細胞，然後聚集於葉尖或葉緣處。然氟並不一定只分佈於葉尖或葉緣處，亦可能聚集於某些特殊細胞中⁽²³⁾，如氣孔附近之有隙薄壁細胞 (lacunose parenchyma) 及輸導組織間之滲透薄壁細胞 (transfusion parenchyma)，即這些細胞中所含的氟較柵狀組織之薄壁細胞中所含的為多。即接近氟滲入或運送之通路附近的細胞中含較高量的氟。

除葉片外，運輸系統附近之細胞中亦常聚集許多氟⁽¹²⁾。Keller⁽¹³⁾ 證明氟可從莖部經由木質部 (Xylem) 移送至葉部，而氟亦可隨著光合作用產物從葉片移至莖部。根部的溫度提高時，氟可由葉輸送至根部。氟亦可能因葉部之沖洗而從葉內部移至外部來⁽¹¹⁾。Kronberger⁽¹⁴⁾ 觀察玉米發現不同器官所聚集的氟量亦不同，而同一器官不同生長期所聚集的氟量亦不同，其可能因暴露狀況、生長稀釋 (growth dilution) 及運移 (translocation) 等之影響。玉米暴露於氟化物下一段時間後，老葉中所聚集之氟較新葉為多，但此點並不足以證明氟可由韌皮部向下移動；穗鬚中聚集有大量的氟，此亦無法證明氟可向上運移至穗鬚中，而穗鬚中所聚集的氟可能是因為柱頭表面有氟的顆粒沉澱，或是穗鬚可直接吸收空氣中的氟。

四、受害徵狀

氟化物對植物之為害機制尚不完全了解，但已確知氟的存在可抑制植物之新陳代謝，氟在植物體中會累積，於高濃度時，組織中氟的濃度增加會造成葉脈間立刻之壞疽；而低濃度時，則逐漸累積於葉尖及葉緣而顯現典型之病徵，通常在健康與死亡的組織之間會有一條明顯的分界線。氟化物誘發之徵狀大約可分為下述三類：1. 受害部位的葉綠素消失，組織黃化，顏色呈灰黃綠色，但葉片仍可生存。2. 植物受害後組織死亡而造成顏色改變，死亡部分形成紅棕色。3. 受害葉片變形及變色，產生捲曲、皺縮及崎嶇不平之外觀⁽¹⁾。

五、氟化物對植物生理作用之影響

(一) 輸導作用之影響

當植物生長於 1 mM NaF 下，磷之吸收有 63% 會受到抑制，其可能原因為氟影響了細胞的輸導機制。然氟可促進於草之成熟葉對磷及其他陰離子 (如 S, Cl, NO₃) 之吸收，幼葉則否⁽²³⁾。植物之生長環境含 Ca 時，氟可促使植物吸收磷之能力增加，且經 Ca 處理者之組織所含的氟常是未經處理者的 2 倍。

(二) 呼吸作用之影響

當植物體或植物組織暴露於 HF 下，其 O₂ 的吸收可能增加亦可能減少，其影響的因素很多，包括植株年齡、營養狀況及 HF 的量等⁽²³⁾。McCune⁽¹⁷⁾ 發現當葉片暴露於氟的環境下，其糖解過程 (glycolysis) 中之磷酸戊糖 (pentose phosphate) 的比例增高。Lee⁽¹⁵⁾ 等發現大豆葉子受 HF 薰蒸後，其 glucose-6-phosphate dehydrogenase 的量增加，此乃五碳糖磷酸鹽代謝途徑中所須的第一個酵素。並測定五種酵素受薰蒸後其活性的改變，這些酵素有些來自粒線體，有些來自細胞質，其中有三種酵素的活性增加了，即 cytochrome oxidase, catalase, peroxidase。可是，當葉片受到機械傷害時，這些酵素的活性亦會增加，與受 HF 薰蒸後之結果相似，故以這些酵素量的增加並不能用以評估是否受到氟的為害。然受氟為害者其 glucose-6-phosphate dehydrogenase 之活性較機械傷害者增強。然 Lee 等並未測定烯醇酶 (enolase) 之活性，而根據近年來的研究發現此可能是氟影響糖解作用的主要步驟。亦有報告指出氟會抑制玉米種子之發芽，其原因乃發芽早期之最主要的氧化步驟——五碳糖磷酸鹽途徑 (pentose phosphate pathway) 受到氟的抑制⁽²³⁾。

其他離子是否會干擾氟對呼吸作用之影響，鈣具保護作用而可減弱氟的毒性。鎂是糖解作用中所必須的，因而其可能妨礙氟的抑制作用，鎂的保護作用乃因細胞中的鎂可以補足酵素所須的鎂——如烯醇酶，而使之恢復其功能。除此之外，一些合成蛋白質所須的酶亦須鎂。因此，分析不同狀況下烯醇酶及一些須鎂的呼吸酵素之活性可預測氟是否會干擾糖解作用。

(三) 光合作用之影響

McCune⁽¹⁸⁾ 將高粱長期暴露於低濃度之 HF 下 (0.7, 1.7, 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，發現其光合作用速率減低，將植物移至非污染區後，其光合作用速率即可恢復。HF 若未對葉片造成傷害則不會影響其光合作用。

葉片中之葉綠體可聚集氟而影響光合作用的進行⁽⁴⁾。Horvath⁽¹⁰⁾ 發現氟化物蒸氣可造成葉綠體之結構發生改變，而影響光合作用的進行，其改變主要是葉綠體的內膜發生膨脹。並且發現污染區的植物其細胞中所含的綠色膜狀物質較少。

Ballantyne⁽²⁾ 證明 KF 會抑制大豆中葉綠體之 Hill reaction，然加入鎂後可使其抑制作用無效。McNulty 以菜豆試驗，發現 NaF 會抑制色素的合成⁽¹⁹⁾。亦有報告指出氟除抑制葉綠素之合成外，並能抑制 thylakoid 的發育⁽⁹⁾。

(四)植物生長發育之影響

1. RNA、蛋白質之合成

Garrec⁽⁶⁾ 證明受 HF 蒸氣之葉子其鎂、錳離子之含量皆減少，而缺鎂時，transcription 及 translation 皆無法正常進行。經氟處理者之根部中 polysomal 的量減少，而 monosomal 的量增加，由此可知蛋白質合成的量減少了，因為核糖 RNA (r-RNA) 的總量減少，由此可知氟會影響 RNA 之合成 (即影響 transcription 作用)，而受氟抑制之生長速率與 RNA 的量呈相關關係。另有報告指出氟的蒸氣會使細胞中之核糖核酸酶 (ribonuclease) 的活性增加，而核糖核酸酶的活性與鈣、鎂、鉀存在之比例有關⁽⁷⁾，故氟可能破壞鈣、鎂的平衡而影響其功能。

2. 發芽

Chang⁽⁶⁾ 發現 NaF 會抑制玉米種子中植酸酶 (phytase) 之活性而影響種子之發芽。

3. 結實

Pack⁽²⁰⁾ 證明番茄經 HF 蒸氣後所長出之果實較小，且可能沒有種子，此與缺鈣時之生理病徵相似，然當缺鈣時又暴露於 HF 下時，其影響情形呈加成作用 (additive effect)。Pack⁽²¹⁾ 在大豆、胡瓜、番茄上亦發現此現象，Su-

lbach 發現番茄之抗性較胡瓜強⁽²²⁾。一般言之，對氟具抗性者其鈣含量通常較高且內生的氟含量亦高。

HF 亦會影響花粉的發芽及生長，因而影響了植物的結果及產量⁽²⁶⁾。

六、結 論

氟化物污染除對農作物造成不良影響，如造成病徵影響其品質，干擾呼吸作用、光合作用而抑制其生長，或抑制酵素之活性而妨碍其他代謝作用之正常進行，或減低作物之產量；亦可能會對草食性動物造成毒害，因為有些植物吸收氟化物之後可能合成 monofluoroacetic acid 或 ω -fluorofatty acid⁽²⁴⁾，而使這些植物對家畜及人類具有毒性，故氟化物之污染問題不論是就農作物的品質、產量，或是就人畜安全而言，皆是不容忽視的。

七、摘 要

氟化物之污染問題已逐漸引起世界上普遍的爭論。大氣中的氟化物堆積於植物體中可以導致葉片的損傷，生長及發育的改變，以及代謝作用的變化，並會對草食動物造成疾病。

植物可從空氣、土壤或水中吸收氟，而根的吸收是氟化物進入植物體中最主要的途徑，根的吸收主要是吸收土壤或水中之可溶性氟。氟進入植物體後會溶於組織液中，並可移動至其他細胞，然後聚集於葉尖或葉緣處，一般而言，接近氟滲入及運送通道附近的細胞中含有較高量的氟。組織中氟的濃度增加時會造成壞疽，通常健康與死亡的組織之間會有一條明顯的分界線。

氟化物會影響細胞的輸導機制，干擾呼吸作用；由於氟化物會抑制色素的合成或破壞葉綠體之結構，因而抑制了光合作用的進行。氟會抑制蛋白質的合成而影響了植物的生長與發育，氟亦會干擾花粉之發芽與生長，因而對產量造成影響。

引用文獻

1. 李國欽、李貽華, 1983, 空氣污染為害植物之診斷。臺灣植物保護中心編印。
2. Ballantyne, D. 1972. *Atom. Environ.* 6:267-273.
3. Bennett, J. H. & A. C. Hill. 1973. *J. Environ. Qual.* 2:526-530.
4. Chang, C. W. & C. R. Thompson. 1966. *Plant Physiol.* 41:211-213.
5. Chang, C. W. 1968. *Plant Physiol.* 43:669-674.
6. Garrec, J. P., R. Plebin & A. M. Lhoste. 1977. *Environ. Pollut.* 13:159-167.
7. Hanson, J. B. 1960. *Plant Physiol.* 35:372-379.
8. Heck, W. W., O. C. Taylor & H. E. Heggestad. 1973. *J. Air Pollut. Cont. Assoc.* 23:257-266.
9. Hooper, J. Y. & W. J. Stegeman. 1973. *J. Cell Biol.* 56:1-12.
10. Horvath, I., A. Klasova & J. Navara. 1978. *Fluoride* 11:89-99 (Abst.).
11. Jacobson, J. S. *et al.* 1966. *J. Air Pollut. Cont. Asso.* 16:412-417.
12. Jacobson, L. *et al.* 1961. *Plant Physiol.* 36:58-61.
13. Keller, T. 1974. *Fluoride* 7:31-35. (Abst.)
14. Kronberger, W. & G. Halbwachs. 1978. *Fluoride* 11:129-135. (Abst.)
15. Lee, C. J., G. W. Miller & G. W. Welkie. 1966. *International J. Air Water Pollut.* 10:169-181. (Abst.)
16. Maclean, D. C. & R. E. Schneider. 1981. *Environ. Pollut. (series A)* 24:39-44.
17. McCune, D. C. & L. H. Weinstein. 1971. *Environ. Pollut. (series A)* 1:169-174.
18. McCune, D. C., D. C. MacLean & R. E. Schneider. 1976. In T. A. Mansfield (ed.) *Effects of air pollutants on plants*. pp.31-46. University press, Cambridge.
19. McNulty, I. B. & D. W. Newman. 1961. *Plant Physiol.* 36:385-388.
20. Pack, M. R. 1966. *J. Air Pollut. Cont. Assoc.* 16:541-544.
21. Pack, M. R. 1971. *J. Air Pollut. Cont. Assoc.* 21:133-137.
22. Sulzbach, C. W. & Pack, M. R. 1972. *Phytopathology* 63:1247-1253.
23. Weinstein, L. H. & R. A. Herman. 1982. In Unsworth, M. H. and D. P. Ormrod (ed.) *Effect of gaseous air pollution in agriculture and Horticulture*. pp. 139-167. Butterworth, Cambridge.
24. Yu, M. H. & G. W. Miller. 1970. *Environ. Sci. Tech.* 4:492-495.