

灌溉水質對農地重金屬污染及水稻重金屬含量之影響

王敏昭¹ 張簡水紋² 邱明浩³

¹ 朝陽科技大學環境工程與管理系／教授／mcwang@cyut.edu.tw

² 朝陽科技大學環境工程與管理系／副教授／swcc@cyut.edu.tw

³ 朝陽科技大學環境工程與管理系／研究生／s9525601@cyut.edu.tw

摘要

目前台灣地區土壤重金屬污染大多由受污染之灌溉水所造成，過量之重金屬較易被農作物吸收而累積於植物體內，再經由食物鏈供給而影響人類食物之安全。本研究以受重金屬污染之彰化縣和美鎮大榮段農田土壤為試驗地，此試驗地已接受過土壤整治復育，且檢測通過之合格農地，於95年收割稻作之重金屬檢驗仍超過限食品限量標準，疑似當地灌溉水遭受酸性電鍍廢水之污染，農地中重金屬溶出所致，因此本研究以模擬灌溉水 pH 值之改變對灌區土壤性質與種植水稻生長吸收重金屬之影響。採集彰化縣和美鎮大榮段受重金屬污染之農田土壤，利用盆栽種植當地水稻在不同 pH 值的當地灌溉水下進行澆灌，灌溉水 pH 值分別為原始 pH 值灌溉水、pH 值降低 2 單位長期澆灌、pH 值降低 2 單位間歇澆灌、pH 值降低 4 單位長期澆灌、pH 值降低 4 單位間歇澆灌五種處理，測試土壤中重金屬溶出濃度。結果顯示盆栽土壤 pH 值因受酸性灌溉水的影響，有逐漸酸化的現象，且以長期連續澆灌處理最為顯著。盆栽土壤中重金屬全量則是以鎘的溶出量較為明顯為長期降低 4 單位>長期降低 2 單位>間歇降低 4 單位=間歇降低 2 單位>原灌溉水。0.1M 鹽酸萃取量則為鎘、鎳、鋅三種金屬有較顯著之差異分別為鎘長期降低 4 單位>間歇降低 2 單位=長期降低 2 單位=原灌溉水>間歇降低 4 單位。鎳與鋅為長期降低 4 單位=間歇降低 4 單位>長期降低 2 單位>間歇降低 2 單位>原灌溉水。

關鍵字：重金屬、水稻、灌溉水、pH

Irrigation Water Quality to Farmland Heavy Metal Pollution and Influence of the Paddy Rice Heavy Metal Content

Abstract

At present Taiwan area soil heavy metal pollution mostly by receives irrigation of water the pollution to create. It is easy to absorb into plants then effect human's health by food chain. The study is using the pollutant soils in Ho-Mei town Chung-Hua County. These soils are already through qualified examination by EPA. But still be examination of excess heavy metals in the rice in 2006. It could be polluted by galvanization waste water about strong acid. So we tried to change pH in the irrigation water to effect the character of the soils and the heavy metals absorbed by rice. Collect the soils in Ho-Mei and used bonsai planted the local rice watering different pH. We used five kinds of pH; Original pH irrigation water, pH-2 units to water for a long time, pH-2 units to water intermittent, pH-4 units to water for a long time, pH-4 units to water intermittent. The result demonstration, the soils in the pot became more and more acid because the low pH irrigation water especially in original pH irrigation water. In the bonsai soil the heavy metal entire quantity is dissolves the output by the cadmium to be obvious. It should be the pH-4 units to water for a long time = pH-2 units to water for a long time > pH-4 units to water intermittent = pH-2 units to water intermittent > original pH irrigation water. The 0.1M hydrochloric acid extract quantity for the cadmium, the nickel, the zinc three kind of metals has comparatively reveals the difference. The cadmium is pH-4 units to water for a long time > pH-2 units to water intermittent = pH-2 units to water for a long time = original pH irrigation water > pH-4 units to water intermittent. The nickel and the zinc is pH-4 units to water for a long time = pH-4 units to water intermittent > pH-2 units to water for a long time > pH-2 units to water intermittent > original pH irrigation water.

Keywords: Heavy Metals, Rice, Irrigation Water, pH

一、前言

重金屬在今日工業中使用很普遍，一旦造成污染可能經年累月也無法予以改善。在台灣許多的電鍍工廠，因灌排水系統分離不夠徹底，導致工廠的廢污水經由灌溉渠道排入農田，使得污染物進入土壤後，造成土壤理化性質的惡化、重金屬及特定有害物質的蓄積等問題(王，1997)。依行政院環保署最新公告顯示，台灣地區目前重金屬含量偏高之農地土壤約有319公頃，其中282公頃遭受鎘、鉻、銅、鎳、鉛及鋅等重金屬污染之農地，依污染分布而言以彰化地區最為嚴重，集中在彰化市、鹿港鎮、和美鎮一帶；桃園縣蘆竹鄉黃墘溪，新竹市香山客雅溪下游，台南與高雄二仁溪下游等地亦為較嚴重之處，皆已陸續進行整治中(行政院環保署，2004)。

彰化縣境內東西二圳流域涵蓋彰化市、和美鎮及鹿港鎮等地區，該地區社區密集，工廠林立，其中以金屬表面處理、電鍍、塗裝、染整等為主。由於多數工廠規模並不大，其工業廢水往往未經處理即排入溝圳，因此造成東西二圳流域污染嚴重，進一步的導致下游9.8公頃農地被檢出有重金屬污染的情形，且大多數已不適合再種植食用性作物，因而被公告為控制場址(黃，2004)。本研究擇擬選定95年度彰化縣和美鎮大榮段一期稻作重金屬監測超過食品限量標準之一處農地進行試驗，此試驗地已經過酸洗法整治復育成功之後，於95年收割之稻作重金屬檢驗仍超過食米重金屬限量標準，疑似當地灌溉水遭受酸性電鍍廢水之污染，農地中重金屬溶出所致，因此本研究以模擬灌溉水pH值之改變對灌區土壤性質與種植水稻生長吸收重金屬之影響。

二、實驗材料與方法

2.1 實驗材料

2.1.1 供試土壤

本研究所使用之供試土壤來自於彰化縣和美鎮大榮段之一處農地，採集後於常溫下自然風乾後再將土壤壓碎以篩目2 mm之篩網過篩，去除其他非土壤之雜質後存放於室溫下且不接受日光照射為空白土壤樣品，其來源與理化性質如表1所示。

表1 供試土壤之理化性質

Soil ^a	彰化和美試驗地	
Location	199199 mE 2665591 mN	
pH		6.25
EC	$\mu\text{S cm}^{-1}$	264
TOC	%	1.25
T.N	%	0.19
CEC	cmol kg^{-1}	16.1
Cd		3.48
Cr		68
Cu	mg kg^{-1}	79.9
Ni		76.1
Pb		20.9
Zn		174
Texture		粘壤土

^a 平均值 \pm S.D. n=4

2.1.2 配置酸性灌溉水

本研究為模擬酸性灌溉水對於農地土壤性質與水稻重金屬含量之影響，以 1 M、0.5 M、0.1 M HCl 分別將灌溉水 pH 值減少 2 個及 4 個單位，並分為長期與間歇灌溉，使灌溉水為原始 pH 值灌溉水、pH 減少 2 單位間歇灌溉、pH 減少 2 單位長期灌溉、pH 減少 4 單位間歇灌溉、pH 減少 4 單位長期灌溉等五種 pH 值處理。

2.2 實驗方法

2.2.1 供試土壤物化性質

(1) 土壤酸鹼值(pH)測定法(NIEA S410.61C)

土壤經風乾過篩處理後，將土壤與試劑水之比為 1：1，以玻璃棒攪拌均勻，並且持續攪拌懸浮液 5 分鐘。靜置懸浮液約 1 小時，使懸浮液的大部分固體沉澱，必要時利用過濾或離心取得水相層，以玻璃電極法測定其 pH 值。

(2) 土壤電導度(EC)

土壤經風乾過篩處理後，將土壤與試劑水之比為 1：1，以玻璃棒攪拌均勻，並且持續攪拌懸浮液 5 分鐘。以電導度計測量上澄液之電導度值(Rhoades, 1982)。

(3) 土壤中陽離子交換容量(CEC) (NIEA S202.60A)

(a) 稱取 4.00g(精稱至 0.01g)土壤，放置於圓底窄口的離心管中。

- (b)加入 33 mL 1M 醋酸鈉溶液，試管加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止。
- (c)移出並丟棄上澄液，然後重覆步驟(b)三次。
- (d)加入 33 mL 99% 異丙醇或 95% 乙醇，加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止。
- (e)移出並丟棄上澄液，重覆步驟(d)二次。
- (f)加入 33mL 中性 1 M 醋酸銨溶液，加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止，將洗滌液倒入 100 mL 定量瓶中
- (g)重覆步驟(f)二次。
- (h)結合洗滌液以中性 1 M 醋酸銨溶液定量至 100mL，用感應耦合電漿發射光譜儀分析，在轉換成陽離子交換容量，以 $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1} \text{soil}$ 表示。

(4)土壤中總有機碳(TOC)檢測方法

將土樣以 0.1 M HCl 消解去除無機碳後，以元素分析儀(HERAEUS CHN-OS Rapid Element Analyzer)測定其全 C 含量(Tiessen et al., 1981)。

(5)土壤質地(Soil Texture) (Gee and Bauder, 1986)

- (a)稱取 50~100 g 之風乾土壤樣品(精稱至 0.01g)，置於 500 mL 之玻璃燒杯，添加約 50~100 mL 之蒸餾水(1:1)。
- (b)添加約 5 mL 的 H_2O_2 (30~35%)，蓋上表玻璃。
- (c)若土壤懸濁液劇烈反應(冒泡)，則大約每隔 10 分鐘添加約 5 mL 的 H_2O_2 ，直至土壤懸浮液不再劇烈冒泡為止。
- (d)將冷卻後含土壤懸浮液之玻璃燒杯至於加熱板上加熱(約 90°C)，在添加約 5 mL 的 H_2O_2 ，每隔 45 分鐘，添加約 5 mL 之 H_2O_2 ，直至目視之反應完全停止(不在冒泡)，最後在加熱約 30 分鐘以去除 H_2O_2 。
- (e)將土壤中有機物去除後，土壤放入於攪拌杯內，加入蒸餾水 300 mL 和 10 mL 偏磷酸鈉溶液(NaPO_3)，放置 10 分鐘(固結土壤者 20 分鐘)，使水分充分侵入於土壤內，俾利於土壤分散。
- (f)置於電動攪拌器中，予以攪拌，砂土 5 分鐘，其他土壤 10 分鐘。
- (g)攪拌後將全部懸濁液洗入玻璃筒內，加水至 1000 mL 之標線。
- (h)以攪拌槳上下攪拌均勻後，迅即取出，記取時間，靜置 30 秒後，輕輕插入比重計，不使其上下搖晃，至 40 秒鐘後記取比重計讀數 P_s 取出比重計。

- (i)再以攪拌槳均勻攪拌，懸濁液後放置至 2 小時，測其比重為 P_c 。
- (j)計算出砂粒(2~0.05 mm) % = $100 - P_s/W \times 100$ ；黏粒(<0.002 mm) % = $100 - P_c/W \times 100$ ；粉粒(0.05~0.002 mm) = $100 - (\text{砂粒}\% + \text{黏粒}\%)$ ， W 為烘乾後土壤重。
- (k)最後以土壤質地分類三角圖，算出該土壤之質地類別(Gee and Bauder, 1986)。

(6)王水消化法(NIEA S321_63B)

- (a)秤取風乾通過 100 mesh 土壤樣品 3 g 並精秤至 1 mg，置於 250 mL 反應瓶中，加入 1 mL 試劑水潤濕樣品。
- (b)緩慢加入 21 mL 濃鹽酸，再慢慢加入 7 mL 濃硝酸，充分搖盪使其混合均勻。
- (c)在室溫下靜置 16 小時後，緩慢加熱溶液使溶液在沸騰狀態下維持約 2 小時，以 10 mL 0.5 M 稀硝酸沖洗冷凝管。
- (d)樣品溶液以 Whatman No. 40 濾紙過濾並收集於 100 mL 定量瓶中，再以去離子水定量至刻度，加蓋混合均勻。
- (e)再直接以 ICP-OES 測定預先配置完成之檢量線標準品及樣品濾液，並由分析儀控制程式計算得相對應之重金屬濃度。

2.2.2 模擬酸性灌溉水對水稻重金屬吸收

於九十六年七月二十六日開始種植第二期水稻，種植初期以當地原始 pH 值灌溉水灌溉稻作之生長期(約二個月)，且記錄每次加水量；於九十六年十月三日開始以調整過後之酸性灌溉水接續灌溉，直至九十六年十一月二十六日稻作收割為止，並記錄每次加水量。

三、結果與討論

本研究依據 SAS 之 GLM 步驟進行 ANOVA 分析，字母若相同則表示無顯著差異($p < 0.05$)。小寫字母為各處理間同一時間之比較。結果由圖 1、圖 2 及圖 3 表示，在經過不同 pH 值之酸性灌溉水調整灌溉後，圖 1 0.1 M 鹽酸萃取量的部分以鎘(Cd)、鎳(Ni)與鋅(Zn)三種重金屬在長期 pH 調低 4 個單位下有較明顯的溶出現象，分別為鎘 0.5 mg kg^{-1} 、鎳 18.8 mg kg^{-1} 、鋅 55.6 mg kg^{-1} ；鎘是在調低 4 個單位長期灌溉與調低 4 個單位間歇灌溉有顯著性差異；鎳是調低 4 個單位長期和間歇之間無顯著性差異但與原始 pH 值灌溉及 pH 調低 2 單位間歇灌溉有顯著性差異；鋅則在 pH 調低 4 單位長期灌溉與原始 pH 值灌溉及 pH 調低 2 單位間歇灌溉有顯

著性差異。圖 2 王水全量重金屬分析則是以鎘(Cd)、鎳(Ni)兩種重金屬在長期 pH 調低 4 個單位下有較明顯的溶出現象，分別為鎘 3.96 mg kg^{-1} 、鎳 84.9 mg kg^{-1} ，且鎘在五種處理當中的溶出量皆超過食用作物管制標準 2.5 mg kg^{-1} ，分別為 3.76, 3.93, 4.00, 3.88, 4.02 mg kg^{-1} 平均值為 3.96 mg kg^{-1} 且長期調低 4 單位灌溉水與原始 pH 值灌溉水的處理有顯著性的差異。鎳則是調低 4 個單位長期灌溉與原始 pH 值灌溉及 pH 值調低 2 單位長期灌溉有顯著性的差異。圖 3 糙米中重金屬含量以鎘(Cd)、鉻(Cr)、鉛(Pb)、鎳(Ni)與鋅(Zn)五種重金屬含量在 pH 調低 4 單位長期灌溉下有顯著性溶出量，分別為鎘 1.61 mg kg^{-1} 、鉻 12.8 mg kg^{-1} 、鉛 0.87 mg kg^{-1} 、鎳 10.7 mg kg^{-1} 跟鋅 85.7 mg kg^{-1} ；根據食米重金屬限量標準，糙米中限定鎘含量為 0.4 mg kg^{-1} 、鉛含量為 0.2 mg kg^{-1} 、汞含量為 0.05 mg kg^{-1} ，圖 3 之鎘含量不論何種處理皆已超過此限量標準，且以 pH 調低 4 單位長期灌溉有最顯著差異性；鉛則是以原始 pH 值灌溉、pH 調低 2 單位長期灌溉與 pH 調低 4 單位長期灌溉三種處理超過食米重金屬限量標準亦是以 pH 調低 4 單位長期灌溉最為顯著；汞則是在五種處理中皆無超過食米重金屬限量標準質且亦無顯著性差異。

造成土壤中重金屬全量並無因為酸性灌溉水而使得土壤中重金屬溶出明顯之差異性原因為：此農地土壤經過酸洗之整治復育後，土壤中重金屬只剩下交換態與殘留態的部份，殘留態因附著於土壤岩石礦物之上非一般酸洗法可去除，故在此不多做討論。而交換態之重金屬離子只需輕微酸洗即會脫離土壤團粒而溶於水中並被植物所吸收，如鎘離子的移動性佳易被水稻所吸收，造成了鎘在糙米中有過量之吸收其吸收量甚至已達限量標準之四倍。

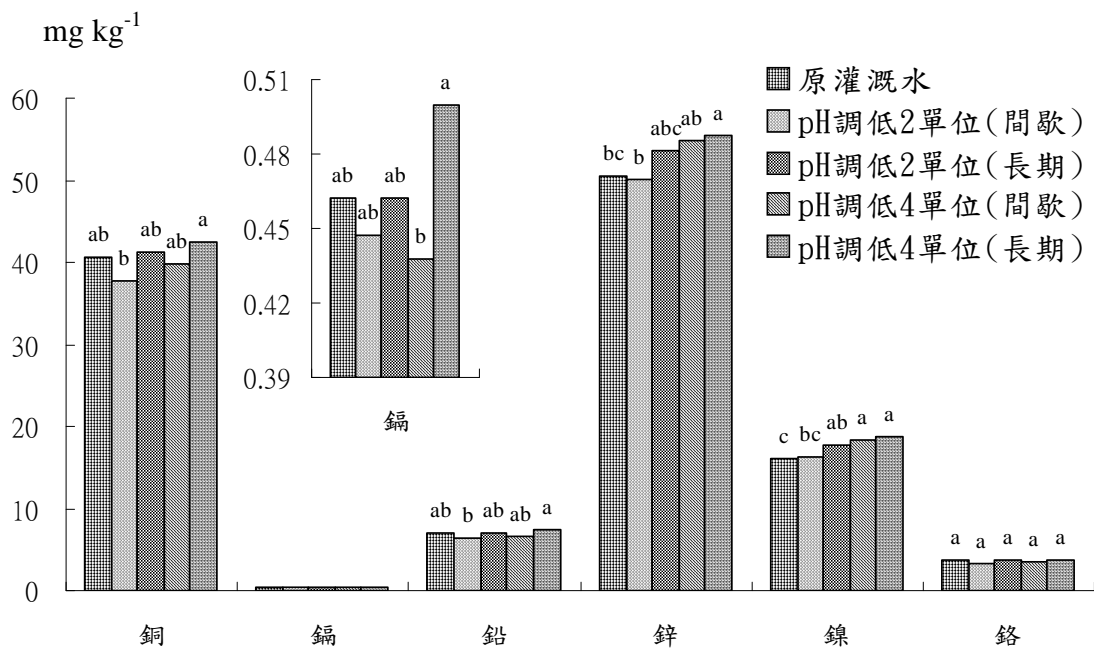


圖 1 土壤中 0.1 M 鹽酸萃取量

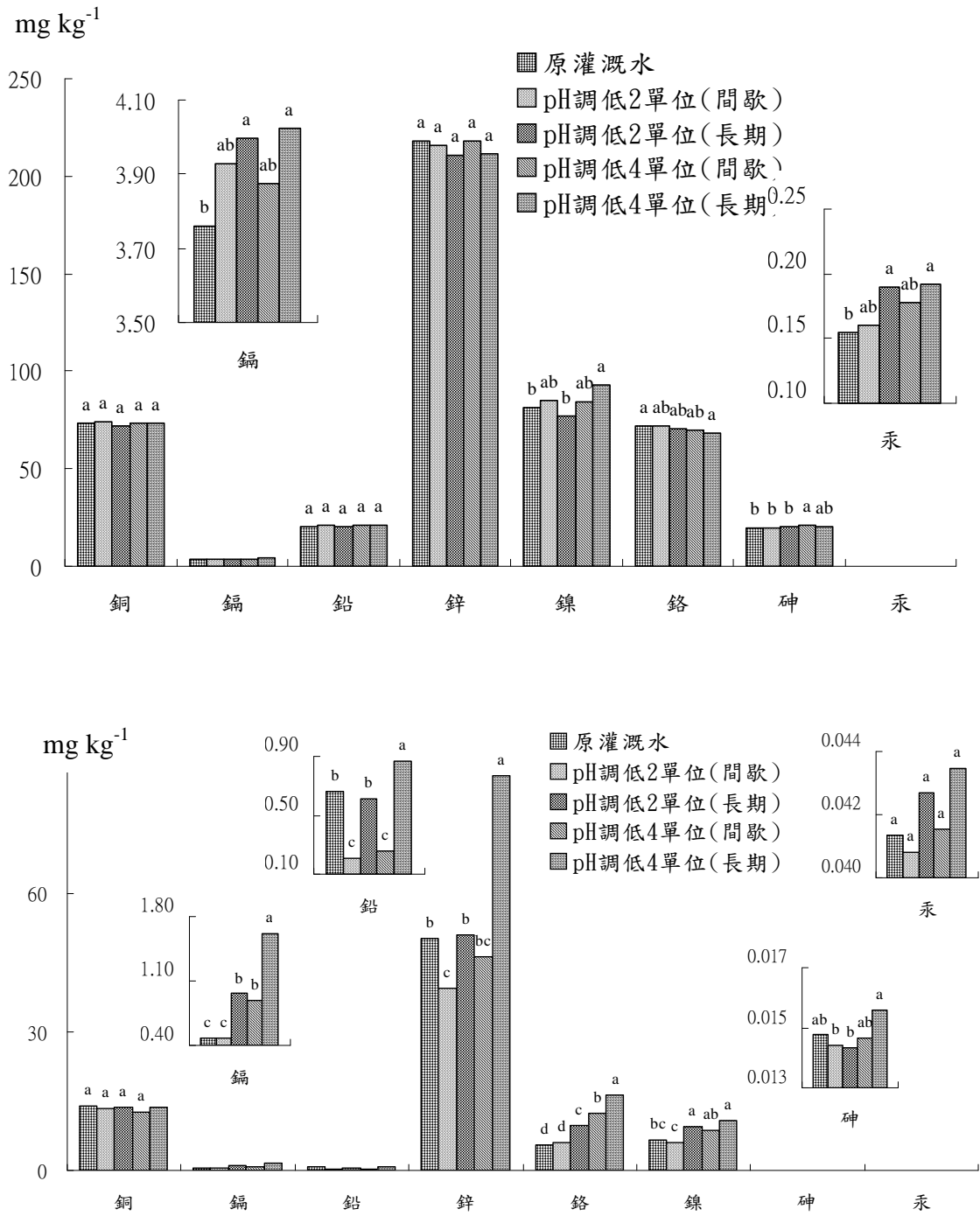


圖 3 糙米中重金屬含量

依據 SAS 之 GLM 步驟進行 ANOVA 分析，字母若相同則表示無顯著差異($p < 0.05$)。小寫字母為各處理間同一時間之比較。

四、結論

結果顯示 0.1M 鹽酸萃取量以鎘、鋅與鎳三種重金屬在 pH 調低 4 單位長期灌溉時有顯著溶出量；王水全量以鎘、鎳兩種重金屬在 pH 調低 4 單位長期灌溉下有顯著溶出量；水稻中糙米的部份則是鎘、鉻、鉛、鎳與鋅五種重金屬在 pH 調低 4 單位長期灌溉下有顯著的重金屬溶出量。顯示出酸性灌溉水對於水稻中重金屬含量增加的趨勢是成正相關的，因此建議試驗設計取消長期性灌溉處理，並且加大間歇性灌溉之間距，以進一步探討偶發性酸性灌溉水對農地重金屬污染之影響。

參考文獻

- 王一雄，土壤環境污染與農藥，明文書局，臺北，第16、229-260頁(1997)。
- 黃俊憲，「污染農地中鎘的去除」，碩士論文，國立中興大學環境工程研究所，台中(2004)。
- 行政院環境保護署，土壤及地下水污染整治網(2004)
- 行政院環境保護署，土壤酸鹼值測定法，NIEA S410.61C。
- 行政院環境保護署，土壤中陽離子交換容量-醋酸鈉法，NIEA S202.60A。
- Gee, G. W., J. W. Bauder., and A. K. In. 1986. Methods of soil analysis. Part I. 2nd ed. Agronomy 9: 383-409.
- 行政院環境保護署，土壤中重金屬檢測方法—王水消化法 NIEA S321_63B。