

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 土壤中重金屬污染物之宿命與傳輸行為之模式研究及其應用

The Study and Application of the Fate and Transport of Heavy Metal Contaminants in Soils

計畫編號: NSC-88-2211-E-041-003

執行期限: 民國 87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人: 李孫榮 嘉南藥理學院環境工程衛生系

共同研究人員: 黃國慶 嘉南藥理學院環境工程衛生系

執行單位: 私立嘉南藥理學院環境工程衛生系

### 一、中文摘要

(關鍵字: 土壤、六價鉻、分配係數、金屬氧化物、重金屬、有機質、分配常數)

研究台灣十五種土壤對重金屬之吸附實驗中，發現 pH 值為主要變因。土壤對金屬陽離子的吸附能力，隨著 pH 值增加而增加，六價鉻的吸附反應卻相反。除此之外，本計劃另一目的乃在檢視各種重金屬吸附與測得之土壤樣品的物理化學性質、有機質含量及金屬氧化物間之關係。模式無法成功的應用於土壤的自然 pH 值，因為金屬離子與氫離子 ( $H^+$ ) 彼此相互競爭土壤表面的吸附位置。然而在固定 pH 值下，土壤-重金屬之分配係數與有機質之間卻有相當高的關聯性。分配係數 ( $K_d$ ) 經以有機質含量正規化 (Normalization) 之後所得的分配係數 ( $K_{om}$ )，與 pH 值間的相關性大為提高，如此說明了土壤性質中影響重金屬吸附最主要的成份應為有機質含量。

### 二、英文摘要

( Keywords: Soil; Heavy metals; Adsorption; Partition coefficient; Organic matter; Metal oxides)

The metal adsorption characteristics of fifteen Taiwan soils, exemplified by Hg(II) Pb (II) and Cr(VI), were evaluated using pH as the major variable. The greater adsorption was found for soils with a higher organic matter content at constant pH and metal concentration. To better understand the mechanism of adsorption, the experimental results for Hg(II) Pb (II) and Cr(VI) were tested in a partition coefficient model to

relate the adsorption of the metals by the different soils with soil components. Partition coefficients obtained from experimental data were highly correlated with those calculated for a partition coefficient between heavy metals and organic matter alone.

### 三、計劃緣由及目的

台灣地區土壤重金屬污染防治，亟需建立合理適當的土壤重金屬含量標準做為一切土壤污染防治管制策略的基礎。國內近年來土壤之重金屬研究調查及建議標準值之資料甚豐。各研究均有其著重點、研究領域及研究範圍，互有關連但不相互重疊，惟如何更便利地以模型直接推算吸附量以推導出標準值再與目前國內現有已完成調查之暫訂土壤標準值相比較，如果兩者相差無幾，則此研究目的之一乃可提供另一種更簡易有效制訂參考值之方法。本計畫乃根據土壤-重金屬吸附實驗之數據以統計中逐步回歸方法[1,2]，導出重金屬的吸附分配常數和土壤物理-化學性質之間之關係模式。結果顯示模式所導出在固定pH下，重金屬的吸附分配常數和土壤中有機質含量有非常直接之相關性。

### 四、研究方法

此研究是以十五種具代表性典型台灣土壤為主，收集之後的土壤經風乾以 2mm 的篩網過篩，之後的研究都是以粒徑小於 2mm 的顆粒為主，土壤特徵分析包括量測有機質、土壤的酸鹼度、粒徑大小分佈及土壤氧化物。針對每種土壤分別進行 10~12 個不同 pH 值 (範圍由

2.5 至 9.5) 做土壤 重金屬的批次吸附實驗，每個實驗將 1g 的土壤加入 100ml、 $1 \times 10^{-4}$  M 之重金屬溶液中，同時以  $1 \times 10^{-2}$  M 的硝酸鈉溶液控制離子強度，經 24 小時搖晃後，以  $0.45 \mu\text{m}$  的濾紙過濾，量過濾後的上澄液之金屬濃度。其中鉛、汞以 AA 測量六價鉻以分光光度計分析，顯色劑為 1,5-diphenylcarbohydrazide。

#### 四、結果及討論

##### (一) 土壤特徵分析

表一中列出台灣十五種土壤的基本性質，其中土壤質地由砂質土至黏質土變化頗大，黏土含量由 6.4 至 44.5%；土壤酸鹼值範圍在 3.5 至 7.4；有機質含量由 0.4 至 11.2 不等。鐵、鋁、錳氧化物的分析結果，分別以 Yuenlin silty clay loam (1.142%)；Guanyin sandy loam (1.374%) 及 Keelung silty clay (0.095%) 最高。

表一 土壤基本性質

Soil Name	*pH	Clay (%)	Oxidess			Organic Matter (%)
	in		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	
	water		(%)	(%)	(%)	
Beichatianshan silty loam	3.9	44.5	1.029	0.496	0.046	8.3
Changhua loamy sand	3.5	16.1	0.121	0.079	0.017	0.8
Chiayi sandy loam	6.8	9.7	0.638	0.443	0.001	1.1
Guanyin sandy loam	5.6	9.5	0.784	1.374	0.021	2.3
Huwei loam	7.4	20.2	0.810	0.638	0.060	5.4
Jente clay loam	4.8	28.0	0.584	0.748	0.055	5.1
Kaohsiung silty loam	7.1	20.8	0.505	0.410	0.038	4.0
Keelung silty clay	6.6	27.1	0.860	0.721	0.095	5.5
Lichochoen sand	4.2	6.5	0.746	0.248	0.010	0.4
Luzhu sandy loam	4.9	7.8	1.095	0.161	0.001	1.8
Tacha silty loam	5.2	13.6	0.778	1.154	0.042	11.2
Taichung silty loam	6.6	6.4	0.417	0.144	0.003	1.3
Tenchung silty loam	6.7	24.3	0.917	0.620	0.022	3.0
Yuenlin silty clay loam	6.4	34.2	1.442	1.271	0.024	6.7
Yunlin silty loam	6.9	9.5	0.243	0.133	0.009	1.6

##### (二) 批次吸附實驗

影響土壤 重金屬的吸附因子中，最主要的為 pH 值[3]。當 pH 值降低時，水溶液中的金屬陽離子的濃度將隨之增加；相反地，Cr(VI) 的吸附卻是隨著 pH 值的增加而減少。實驗結果正如所預期的，當 pH 值上升時，六價鉻的吸附量就隨之減少，直到 pH 值約等於 7.5 時，六價鉻的吸附量達到最低，然而金屬陽離子卻有相反的趨勢（如圖一所示）。

pH 值影響重金屬的吸附性甚鉅，此乃由於 pH 值會同時會影響吸附劑之表面電荷及被吸附物的解離型態與物種[4]。

##### (三) 分配係數

分配係數( $K_d$ )為重金屬在土壤及水溶液中濃度的比值。

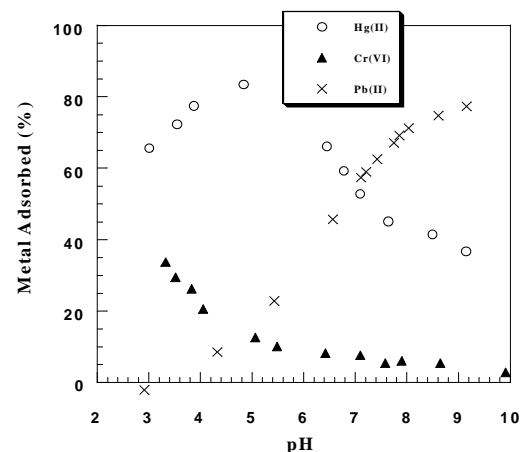
$$K_d = \frac{[HM]_s}{[HM]_w} \quad (1)$$

其中  $[HM]_s$  表示重金屬在土壤中之濃度。

$[HM]_w$  表示重金屬在水溶液中之濃度。

重金屬在土壤中的濃度乃為重金屬原始濃度與經 24 小時反應後所殘留在水溶液中濃度之差。

不同的土壤其分配係數( $K_d$ )差異頗大。圖一所示之吸附數據可用於推求在固定 pH 值下之分配係數( $K_d$ )。並可進一步地將十五種土壤之  $\log K_d$  對 pH 值作圖（圖二）。



圖一 台南仁德土壤 (Jente clay loam) 對汞、鉛及六價鉻之吸附百分比與 pH 值之關係

為了預測重金屬在土壤中的分配情況，我們試圖推導一可用於推估重金屬的吸附受土壤表面物質在固定 pH 值下之模式。首先經初步的統計分析可得知重金屬的吸附能力與土壤性質間的關聯性。

土壤的黏土含量與土壤表面積對吸附性的關聯性甚低。進一步的統計分析更顯示重金屬的吸附能力主要是受氧化鐵、氧化鋁、氧化錳及有機質的影響。

典型的重金屬與吸附物間的關係，可以方程式 (2) 表示

$$\equiv Site + HM \leftrightarrow \equiv Site - HM \quad (2)$$

其中  $K_{\equiv Site-HM}$  為此反應的條件穩定常數 (conditional stability constant)。

$\equiv Site$  為鐵、鋁、錳氧化物吸附位置的濃度。

$\equiv Site-HM$  為重金屬被不同吸附位置所吸附的量。

土壤顆粒吸附重金屬的總量 [ $\equiv Site-HM$ ] 為個別吸附成份吸附重金屬量的總和，並以方程式 (3) 表示。

$$[\equiv Site - HM] = [FeO_x - HM] + [AlO_x - HM] + [MnO_x - HM] + [OM - HM] \quad (3)$$

重新整理方程式 (3)，可得方程式 (4)。

$$\frac{[HM]}{[\equiv Site - HM]_{tot}} = \frac{1}{\sum K_{\equiv Site_i} [\equiv Site_i]} = \frac{1}{K_d} \quad (4)$$

表二 在 pH4.0 時，考慮由四種吸附成份所求得之被預測分配係數方程式條件形成常數

金屬 種類	條件形成常數			
	KOM-HM	KFeOx-HM	KAlOx-HM	KMnOx-HM
六價鉻	7.038	3.572	1.119	64.930
鉛	19.66	22.05	12.47	105.57
汞	38.90	200.66	52.70	1386.84

$K_d(\text{六價鉻}) = 7.038[OM] + 3.572[FeO_x] + 1.119 [AlO_x] + 64.930 [MnO_x]$

$K_d(\text{鉛}) = 19.66 [OM] + 22.05 [FeO_x] + 12.47 [AlO_x] + 105.57 [MnO_x]$

$K_d(\text{汞}) = 38.90 [OM] + 200.66 [FeO_x] + 52.70 [AlO_x] + 1386.84 [MnO_x]$

因此分配係數可由方程式 (5) 表示

$$K_d = \sum K_{\equiv Site_i} - HM [\equiv Site_i] \quad (5)$$

方程式 (5) 可用於處理重金屬在十五種土壤中的吸附數據。由吸附曲線以外插法將吸附在土壤中的重金屬濃度除以溶在水溶液中的重金屬濃度，求得每種土壤在固定 pH 值以及土壤自然 pH 值下的“實驗分配係數”

(experimental partition coefficients)。這些所求出的實驗分配係數可利用方程式 (5)，進一步的和土壤的吸附成份 (如有機質、氧化鐵、氧化鋁、氧化錳) 作逐步迴歸 (stepwise regression)，以獲得每一種吸附成份的條件形成常數 (conditional formation constants)，這些形成常數將可用於計算“預測分配係數”

(predicted partition coefficients)。

表二所示之方程式，即為應用形成常數而求出預測  $K_d$  的例子。例如高雄的土壤

(Kaohsiung silty loam) 包含了 4.0% 的有機質；0.51% 的氧化鐵；0.41% 的氧化鋁和 0.038% 的氧化錳，在 pH 值為 4 的條件下所預測出六價鉻的  $K_d$  值 (32.9 mL/g) 和實驗所得  $K_d$  值 (31.48 mL/g) 相去不遠。

另 Huwe loam 包含了 5.4% 的有機質；0.81% 的氧化鐵；0.64% 的氧化鋁和 0.06% 的氧化錳，在 pH 值為 4 的條件下所預測出鉛的  $K_d$  值 (138.3 mL/g) 和實驗所得  $K_d$  值 (136 mL/g) 相當接近。

又如 Luzhu sansy loam 包含了 1.80% 的有機質；1.10% 的氧化鐵；1.16% 的氧化鋁和 0.01% 的氧化錳，在 pH 值為 4 的條件下所預測出汞的  $K_d$  值 (299.2 mL/g) 幾乎和實驗所得  $K_d$  值 (296.8 mL/g) 相同。

考慮不同吸附成份模式其良窳，可用  $R^2$  評估。由表三所示在土壤的自然 pH 值下，分配係數與不同吸附成份之間的關聯性相當差，理由可能為 pH 值不同，因而造成氫離子 ( $H^+$ ) 競相爭取有效的吸附位置。

表三同時比較了 pH 值在 3.0、4.0 與 5.0，由考慮有機質含量以及考慮四種吸附成份所得模式之準確性。

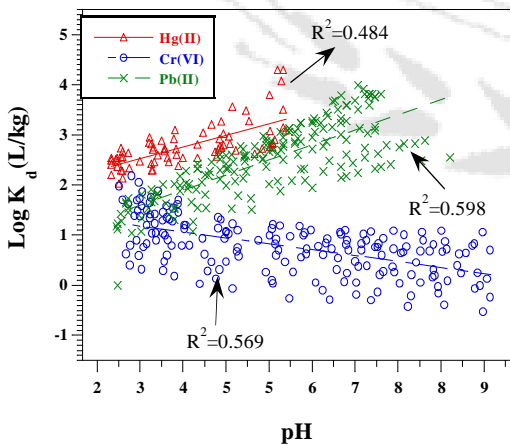
由表三中可明顯看出，只考慮有機質為吸附

成份時，即發現其與吸附間有相當高的關聯性 ( $R^2 > 0.900$ )。加入第二項以上吸附成份時，相關性僅有些微的提高，對於預測的準確性並無明顯的改善，但卻要付出相當多的人力物力，以求取該項成份之濃度。

表三 在不同pH值及土壤自然pH值下，由方程式(6)分別考慮OM及四種吸附成份所求得之預測分配係數與實驗分配係數之準確性比較

吸附成份	$R^2$			
	自然 pH	pH 3.0	pH 4.0	pH 5.0
		六價鉻		
OM	0.331	0.978	0.960	0.951
OM, Fe, Al & Mn	0.569	0.983	0.975	0.970
		鉛		
OM	0.002	0.905	0.941	0.936
OM, Fe, Al & Mn	0.586	0.929	0.977	0.975
		汞		
OM	0.295	0.891	0.947	0.806
OM, Fe, Al & Mn	0.558	0.973	0.983	0.907

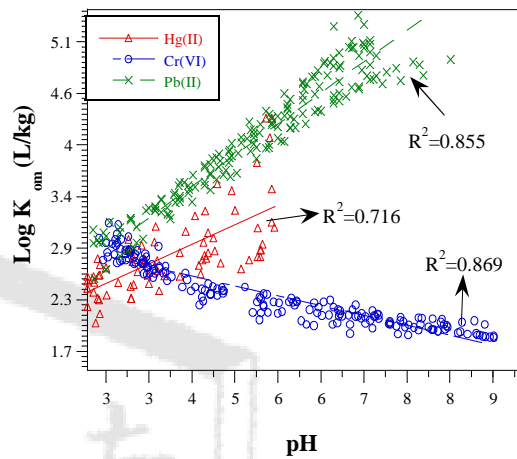
圖二為十五種土壤對鉛、汞及六價鉻分配係數隨 pH 值之變化關係圖。



圖二 十五種土壤對汞、鉛及六價鉻分配係數與 pH 值之關係

為了降低圖二中分配係數隨著 pH 值的關聯性所造成的偏差，我們將  $K_d$  以有機質含量正規化，而求得正規化之分配係數 ( $K_{om}$ )，並將其與 pH 值對每一種土壤作圖 (圖三)。

由圖三可明顯發現，各點的偏差呈顯著性的變小，其中鉛的  $R^2$  由圖二之 0.598 增加至 0.855，汞由圖二之 0.484 增加至 0.716 六價鉻亦由圖二之 0.569 增加至 0.869，此更可證明有機質是除了 pH 值外影響重金屬之吸附性最重要的成份。



圖三 十五種土壤中汞、鉻與六價鉻經有機物含量正規化後之分配係數 ( $K_{om}$ ) 與 pH 值之關係

## 六、參考文獻

1. Lee, S.Z., H. E. Allen, C. P. Huang, D. S. Sparks, P. F. Sanders, and W. J. G. M. Peijnenburg. 1996. Predicting Soil-Water Partition Coefficients for Cadmium. Environmental Science and technology, 30 ( 12 ) : 3418-3424.
2. Lee, S.Z., Chang L. and Ehrlich R.S. (1999). The relationship between adsorption of Cr(VI) and soil properties. J. Environ. Sci. Health. A34(4): 809-833.
3. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York , ( 1984 )
4. Elliot H. A., Huang C. P. Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates . Water Res. 15 : 849-853 ( 1981 ) .