

# 土壤污染物化合型態分佈之影響因子及其傳輸機制之研究

黃富昌<sup>1</sup> 陳慶和<sup>1</sup> 邱英嘉<sup>1</sup> 劉偉麟<sup>2</sup>  
蕭博瑞<sup>3</sup> 劉家福<sup>3</sup> 盧麒丞<sup>3</sup> 顏冠忠<sup>3</sup> 林嘉鴻<sup>3</sup> 詹晏權<sup>3</sup> 龔豐智<sup>3</sup>

1 南亞技術學院土木與環境工程系 副教授

2 南亞技術學院土木與環境工程系 講師

3 南亞技術學院土木與環境工程系 學生

## 摘要

化學萃取法為一相當有效之土壤重金屬復育技術，但重金屬及土壤間之交互作用使得重金屬在土壤中之吸附性難以預估，加上萃取操作條件不明確而侷限其應用性。本研究以桃園中福土為吸附劑，以無機污染物(鎘、鉛)為吸附質，進行一系列不同濃度的吸附實驗，探討不同濃度下，土壤吸附鎘、鉛的情形，藉以模擬土壤受到重金屬(鎘、鉛)污染之傳輸機制；並利用 Tessier 逐步萃取試驗，探討鎘、鉛在中福土中之化學型態分佈，以進一步瞭解重金屬在土壤中之宿命與傳輸。本研究獲得初步成果：(1)重金屬鎘、鉛在土壤中的化學型態分佈均以鐵-錳氧化物聯結型態為主；(2)酸性消化、生物利用型態的濃度含量受土壤中不同重金屬型態分佈的影響；(3) 鎘、鉛在土壤中之生物不可利用型態含量愈高，Kd 值愈大。

關鍵字：吸附、逐步萃取、化學型態分佈

## 一、前言

民國 76 年，桃園縣蘆竹鄉中福村及觀音鄉大潭村爆發稻米受重金屬鎘(Cd)、鉛(Pb)污染事件後，桃園縣政府多年來一直戮力於農田土壤重金屬污染之調查與處理。積極研究重金屬在土壤中之宿命、對土壤性質的影響及對土壤環境之衝擊，以利於擬定一套有效且完整的整治復育方案。

本研究之主要目的：(1)探討桃園縣蘆竹鄉中福村受污染土壤中重金屬(Cd、Pb)之化學型態分佈，以評估受污染土壤中重金屬之移動性及植物有效性；(2)中福土壤在水系統中對無機污染物(Cd、Pb)吸附與傳輸行為之研究。研究結果除可作為瞭解 Cd、Pb 一旦進入土壤後，在土壤環境中之宿命及對環境可能的衝擊，期能有效

掌握 Cd、Pb 在土壤中的動向外，更希望藉由這一系列的研究成果，提供發展去除 Cd、Pb 污染的有效技術，作為未來對該類污染進行整治復育工程的參考。

## 二、文獻回顧

土壤的吸持作用可能是影響污染物在環境中之傳輸與宿命最重要的因素。

### 1. 土壤吸附重金屬污染物的機制

重金屬在土壤中之吸附、移動及轉變，除與重金屬本身之種類、化學型態及溶解度相關外，也受到土壤中固相(土壤無機礦物粒子與有機質)、液相中之理化特性(pH、氧化還原電位及陰陽離子種類與濃度)等之影響。土壤吸持重金屬離子的方式主要有：(1)與有機質形成穩定的鉗合物；(2)氧化物的吸附；(3)黏粒礦物的吸附；與(4)形成硫化物沉澱：重金屬元素鉛及鎘與土壤中的  $S^{2-}$  形成 PbS 及 CdS 等沉澱，對於解除它們的毒性起很大的作用。

### 2. 等溫吸附特性

氣體等溫吸附曲線圖係在定溫條件下，描述氣體在達到吸附平衡時之量與氣體壓力的關係圖。通常使用縱座標為每單位重量土壤所吸附有機氣體的重量(Q)，橫座標為相對氣體壓力( $P/P_0$ )，此處的 P 為平衡後的氣體分壓，而  $P_0$  則是系統溫度下有機氣體的飽和蒸氣壓。Brunan(1940)依照吸附的相互作用將吸附等溫線(adsorption isotherms)分為五種等溫吸附曲線類型，而 Noll 等人[1]及 Ertl[2]提出第六種吸附型態之等溫吸附曲線，如圖 1 所示。

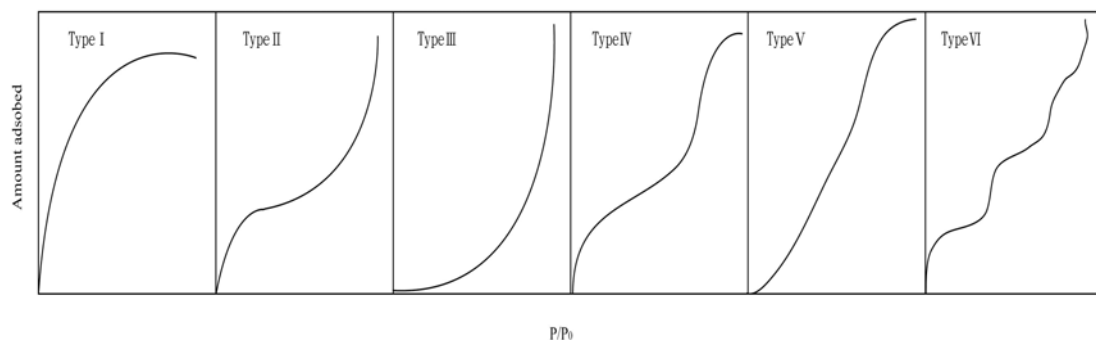


圖 1 吸附等溫曲線基本型態示意圖

#### (1) Type I 等溫吸附曲線

係為micropores吸附劑之吸附行為。表示當壓力增至極限時，氣體之吸附量會快速增加至一水平最大值，由於單層分子覆蓋了整個表面，而逐漸填滿孔隙，此種吸附情形多屬於單層吸附，又名Langmuir-type isotherms。通常發生在具有微小孔洞的多孔性固體中。在相對壓力值( $P/P_0$ )遠小於1時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿；在壓力遠低於飽和蒸氣壓值時，一般的化學吸附作用大體也近似此種吸附類型。Type I特徵是很平穩地接近吸附極限，亦即相當於一完整單層的吸附。

## (2) Type II 等溫吸附曲線

係為nonpores吸附劑之吸附行為。第II型為常見之等溫吸附狀況，如在無孔性固體表面上進行多層物理吸附，基於曲線之形狀又名S型等溫吸附曲線。曲線上的轉折點代表單層吸附形成，曲線的其他部份則代表無孔隙固體之多層吸附現象，會接近吸附無限厚的膜，是因為粒子間發生凝結效應的緣故。毛細凝結作用發生在相對壓力約為0.4以上的部份。當氣體在多孔性的固體表面上進行物理吸附時，也可形成此第II型的等溫吸附曲線，轉折點代表氣體在固體表面完成單層吸附後在孔隙中進行凝結作用。

## (3) Type III 等溫吸附曲線

係為nonpores或macropores吸附劑之吸附行為。此類的吸附曲線呈凹形，發生於當氣體分子和固體間之吸附力遠小於氣體分子間作用力時。一但氣體分子被吸附，則吸附分子和吸附分子間的作用力則會促進其他分子吸附之能力，故相對壓力值愈高，多層吸附現象愈明顯。此類曲線發生的特徵似乎是吸附作用之反應熱等於或小於吸附質的液化熱。

## (4) Type IV 等溫吸附曲線

係為mesopores吸附劑之吸附行為。當相對壓力很小時其圖形和Type II相似；但是隨著壓力增加，氣體分子於孔洞中開始凝結而發生毛細凝結現象(capillary condensation)，造成吸附量驟增。其脫附曲線常具有遲滯現象(hysteresis)。

## (5) Type V 等溫吸附曲線

係為mesopores或micropores吸附劑之吸附行為。其發生原因和Type III相似，且在高相對壓力時則有孔隙凝結的現象。通常此類型的等溫吸附曲線較為少見。在相對壓力增加的情況，會因為孔隙表面積的限制使曲線轉平緩，

被認為是毛細冷凝現象的反映，因為在達到飽和壓力前就平緩下來，而且出現遲滯效應。

### (6) Type VI 等溫吸附曲線

當固體為均勻粒徑的無孔洞結構物質，如碳粒子，以低飽和蒸氣壓之氣體，如Ar或Kr於液態氮溫度下進行吸附時，才會發生的多層吸附。每一段趨於平緩的等溫線表示固體表面剛好吸滿單層的被吸附氣體，此種情形目前也相當少見。

Dural & Chen [3]提出VOCs的等溫吸附亦呈現BET第II型吸附曲線。相對壓力小於0.4時，作用為表面之選擇性吸附；較高相對壓力時，則為多層吸附，吸附質液化冷凝於表面。

### 3.pH 對土壤吸附 Cd、Pb 之影響

對鉛而言，各種 pH 值環境下的型態如圖 2(a)所示，pH 值在 8~13 間會產生  $Pb(OH)_2$  的沉澱物。在其他 pH 值環境下的鉛大都是可動的離子態，所以較容易去除。對鎘而言，各種 pH 值環境下的型態如圖 2(b)所示，pH 值在 9~13 間會產生  $Cd(OH)_2$  的沉澱物，其他大部分的 pH 值環境下都是離子型態存在，從低 pH 值的  $Cd^{2+}$  到高 pH 值的  $Cd(OH)_4^{2-}$

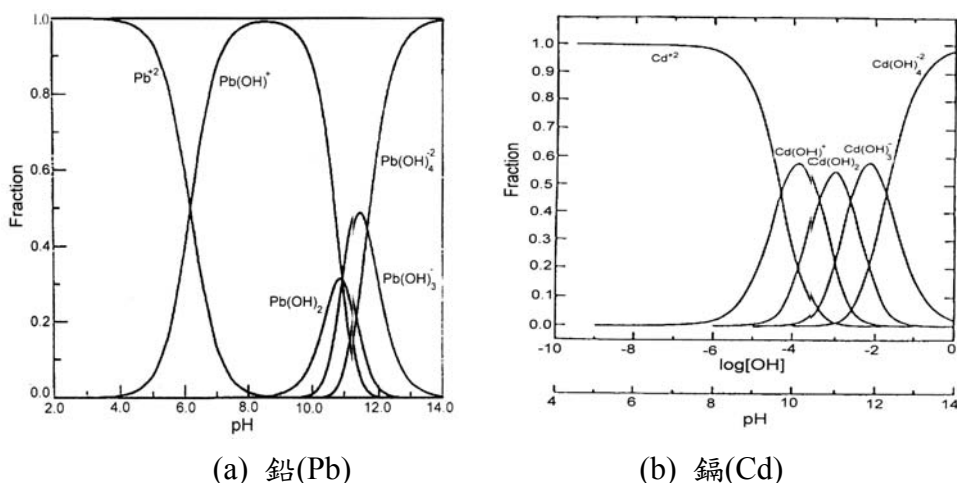


圖 2 鉛、鎘在不同 pH 值下的型態分佈

### 4. 逐步萃取(Sequential Chemical Extractions, SCE)

土壤中重金屬利用逐步萃取測定結果可表現出重金屬的不同組態，對重金屬溶出的難易可更深入的瞭解以及能更客觀的評估其對環境可能造成的衝擊。其結

果可同時提供更多的資訊，例如判定樣品中重金屬的來源、瞭解重金屬之移動性及其輸送特性等。

一些常見的逐步萃取法彙整如表 1 所示。最多具有六個萃取步驟。利用表中所建議的萃取流程，可以將重金屬依其溶出的難易程度依序萃取出來，主要的組態有水可溶解態、離子可交換態、碳酸鹽態、鐵錳氧化態、易還原態、中度還原態、有機態、殘留態等。就萃取程序而言，除了 Meguellati(1983)建議的萃取步驟將有機態排在碳酸鹽態及鐵錳氧化態之前，其他各法都是按照水可溶解態→碳酸鹽態→鐵錳氧化態(或易還原態和中部還原態)→有機態→殘留態的順序來進行重金屬的萃取，萃取流程如圖 3 所示。

表 1 各種常用的逐步萃取方法

萃取程序	Gibbs法 (1973)	Tessier法 (1979)	Meguellati法 (1983)	Salomons and Förstner法 (1984)	Förstner法 (1985)	Kersten and Förstne法 (1986)	BCR法 (1992)
1	1M MgCl <sub>2</sub> pH=7.0 (可交換態)	1M MgCl <sub>2</sub> pH=7.0 (可交換態)	BaCl <sub>2</sub> pH=7.0 (可交換態)	0.1M NH <sub>2</sub> OH · HCl (易還原態)	1M NaOAc (碳酸鹽態)	0.1M NH <sub>4</sub> OAc PH=7.0 (可交換態)	0.1M HOAc
2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Na citrate (鐵錳氧化態)	1M NaOAc pH=5.0 (碳酸鹽態)	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HNO <sub>3</sub> (有機態)	30%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH=2.0 NH <sub>4</sub> OAc (有機態)	0.2M NH <sub>2</sub> OH · HCl (易還原態)	1M NaOAc pH=5.0 (碳酸鹽態)	0.1M NH <sub>2</sub> OH · HCl pH=2.0
3	NaClO pH=8.5 (有機及硫化態)	0.04 M NH <sub>2</sub> OH · HCl in 25% HOAc (鐵錳氧化態)	0.1M NaOAc pH=5.0 (碳酸鹽態)	HF/HClO <sub>4</sub> (殘留態)	0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / 0.2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (中度還原態)	0.01M NH <sub>2</sub> OH · HCl 0.01 M HNO <sub>3</sub> (易還原態)	8.8M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3.2 M NH <sub>4</sub> OAc
4	LiBO <sub>2</sub> 1000°C (殘留態)	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / HNO <sub>3</sub> pH=2.0 1M NH <sub>4</sub> OAc (有機態)	0.2M NH <sub>2</sub> OH · HCl in 25% HOAc (鐵錳氧化態)		30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> pH=2.0 1 M NH <sub>4</sub> OAc (有機態)	0.1M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pH=3.0 (中度還原態)	
5		HF/HClO <sub>4</sub> (殘留態)	HF/HClO <sub>4</sub> (殘留態)		HNO <sub>3</sub> (殘留態)	30%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub> pH=2.0 1 M NH <sub>4</sub> OAc(有機態)	
6						HNO <sub>3</sub> (殘留態)	

資料來源：(Tessier, 1979 ; Chester, 1988 ; Förstner, 1992 ; Ure, 1992 ; Rauret, 1997)

### 三、研究方法

本研究計畫以桃園土系中福土壤為吸附劑，以無機污染物(Cd、Pb)為吸附質，進行一系列土壤-水系統吸附實驗、進一步探討中福土壤對無機污染物(Cd、Pb)之吸附行為。本研究計畫透過 BET 表面積及電子顯微鏡所觀察之土樣表面影像以獲得土壤之基本結構參數；配合實驗所獲得污染物在土樣上之等溫吸附曲線及吸附速率曲線。詳細探討中福土壤及污染物的吸附影響因子，釐清吸附實際發生之位置或選擇性，闡釋吸/脫附機制。

## 1. 吸附劑

本研究採取桃園土系中福土壤後，先經風乾、敲碎、研磨，再通過 20 號篩後將土樣收集，保存於室溫下。同時進行 pH 試驗、水份試驗、有機質分析、陽離子

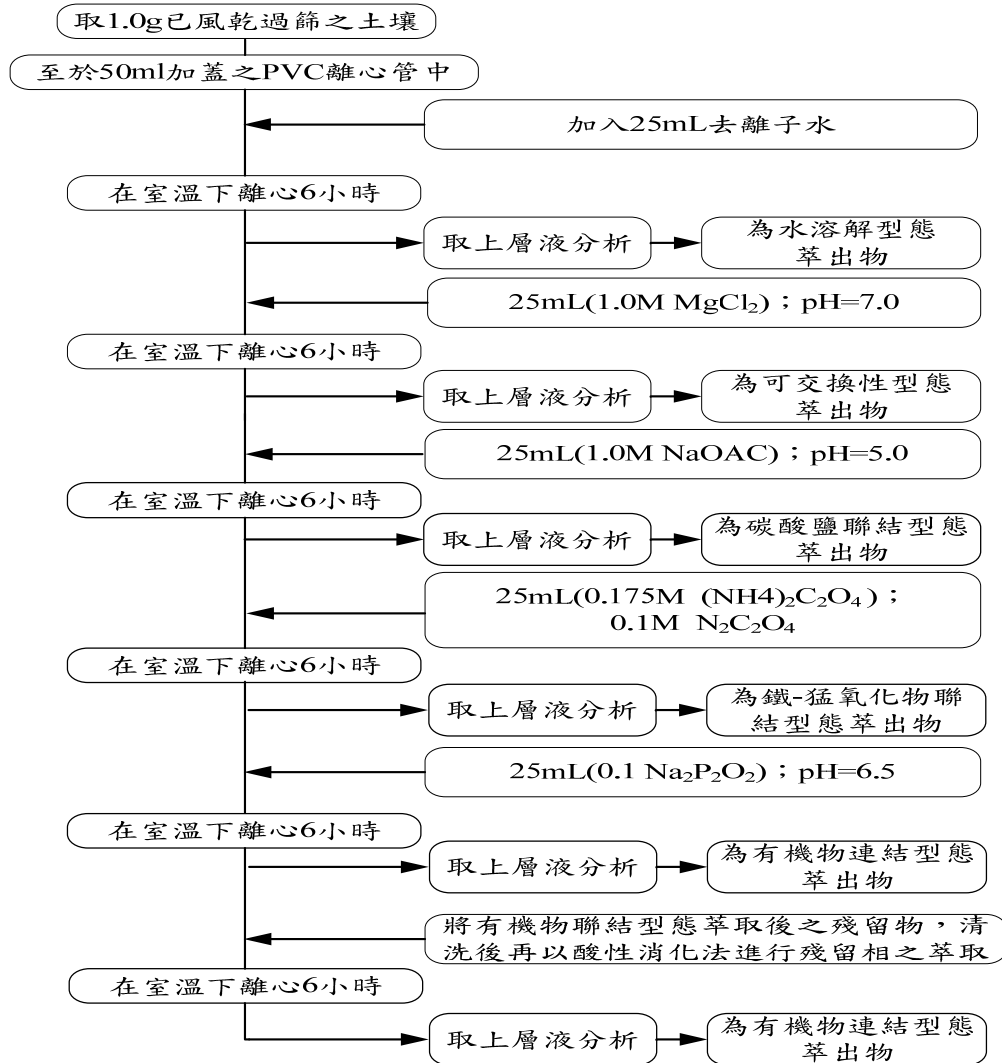


圖 3 Tessier 逐步萃取流程示意圖

交換容量及相關吸附實驗，進一步探討土壤對污染物之吸附行為。

## 2. 吸附質

本研究吸附質，在無機污染物方面選擇對農作物影響較大之鎘、鉛做為吸附質；污染物之管制值如表 2 所示。

表 2 污染物之管制標準值

管制項目		管制標準值
重金屬	鉛 (Pb)	2000 毫克/公斤(食用作物農地之管制標準值為 500)
	鎘 (Cd)	20 毫克/公斤(食用作物農地之管制標準值為 5)

資料來源：行政院環保署網站 <http://www.epa.gov.tw/>

## 四、研究結果與討論

### 1. 土壤之基本性質

重金屬在土壤中的行為與其基本理化性質有密切關係，故土壤基本性質分析，有助於進一步瞭解鎘、鉛在土壤中之傳輸、吸附與聚積型態等特性。本研究供試土壤桃園中福土壤之基本性質如表 3 所示。

表 3 桃園中福供試土壤之基本性質

土壤性質	有機質含量 (%)	BET 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	CEC (cmol/kg)	pH
中福土	12.5	26.87	16.8	7.1~8.6

#### (1) 土壤陽離子交換容量

陽離子交換容量(CEC)和土壤吸附力之大小有密切之關係，CEC 值大小常與礦物種類、土壤質地、有機質含量以及土壤 pH 值有關，pH 低時，負電荷量會降低，則 CEC 值因而變小；有機質含量高時，CEC 值亦較高；細質地土壤通常有較高之 CEC 值；礦物之風化程度低時，CEC 值較高。

#### (2) pH 值

土壤酸鹼度會影響重金屬之溶解度、活性和吸附性；在低 pH 值時重金屬易以離子態存在，而在高 pH 值下則易形成沉澱。在極端的 pH 值下，離子交換和土壤吸附均較為不易。同時 pH 值的大小亦會影響到土壤微生物的多樣性和活性。本研究供試土壤之 pH 值介於 7.1 至 8.6 之間。

#### (3) 有機質含量

土壤有機質除了會影響 pH 值外，亦會影響重金屬之型態和移動性，有機質愈高，CEC 值愈大，對重金屬的吸附能力愈強。

#### (4)表面結構影像

透過掃描式電子顯微鏡拍攝所得之影像如圖 4 所示，可以明顯觀察到土壤之層隙空間極大，故推測可吸附較多之污染物。

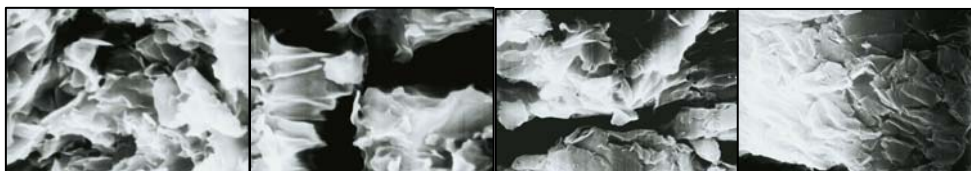


圖 4 桃園中福土壤表面放大 2 萬倍之影像示意圖

#### 2.桃園中福土壤中重金屬型態分佈

本研究依據相關文獻研究結果將土壤中重金屬分佈型態區分為五種：(1)水溶解型態；(2)可交換性型態；(3)碳酸鹽聯結型態；(4)鐵-錳氧化物聯結型態；(5)有機物聯結型態；以及(6)殘留物型態。進行土壤中重金屬酸性消化萃取量與生物可利用性型態(水溶解型態、可交換性型態、碳酸鹽聯結型態)含量差異之探討。

##### (1)鎘(Cd)

由表 4 及圖 5 顯示，土壤中鎘之化學型態主要以鐵-錳氧化物聯結型態(76.64%)存在，而殘留物型態(0.08%)含量最少。亦即鐵-錳氧化物聯結型態(76.64%)>可交換性型態(11.69%)>有機物聯結型態(5.76%)>水溶解型態(2.92%)=碳酸鹽聯結型態(2.92%)>殘留物型態(0.08%)。

表 4 桃園中福土壤中 Cd 逐步萃取型態分佈

型態	萃出量 (mg/kg)	萃出百分率 (%)	累積萃出量 (mg/kg)	累積百分率 (%)
水溶解	0.3456	2.92	0.3456	2.92
可交換性	1.3823	11.69	1.7279	14.61
碳酸鹽聯結	0.3456	2.92	2.0735	17.53
鐵-錳氧化物聯結	9.0642	76.64	11.1377	94.17
有機物聯結	0.6808	5.76	11.8185	99.92
殘留物型態	0.0091	0.08	11.8276	100.00



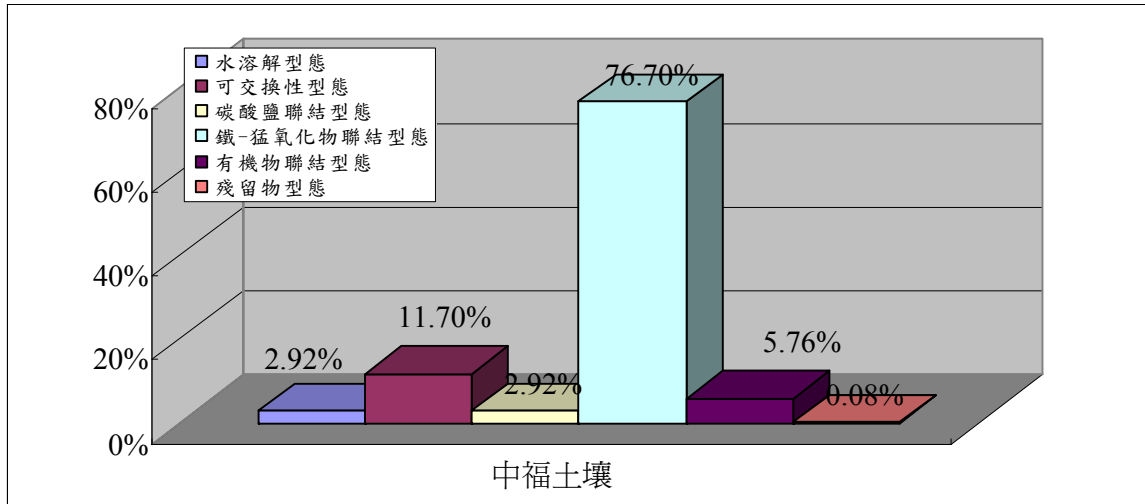


圖 5 桃園中福土壤 Cd 之化學型態分佈示意圖

(2)鉛(Pb)

由表 5 及圖 6 顯示，土壤中鉛之化學型態主要以鐵-錳氧化物聯結型態 (74.63%) 為主，而殘留物型態 (0.12%) 含量最少。亦即鐵-錳氧化物聯結型態 (74.63%) > 有機物聯結型態 (21.38%) > 碳酸鹽聯結型態 (1.66%) > 可交換性型態 (1.38%) > 水溶解型態 (0.83%) > 殘留物型態 (0.12%)。

表 5 桃園中福土壤中 Pb 逐步萃取型態分佈

型態	萃出量 (mg/kg)	萃出百分率 (%)	累積萃出量 (mg/kg)	累積百分率 (%)
水溶解態	1.0367	0.83	1.0367	0.83
可交換性	1.7278	1.38	2.7645	2.22
碳酸鹽聯結	2.0734	1.66	4.8379	3.88
鐵-錳氧化物聯結	93.123	74.63	97.9609	78.50
有機物聯結	26.6777	21.38	124.6386	99.88
殘留物型態	0.1445	0.1	124.7831	100.00

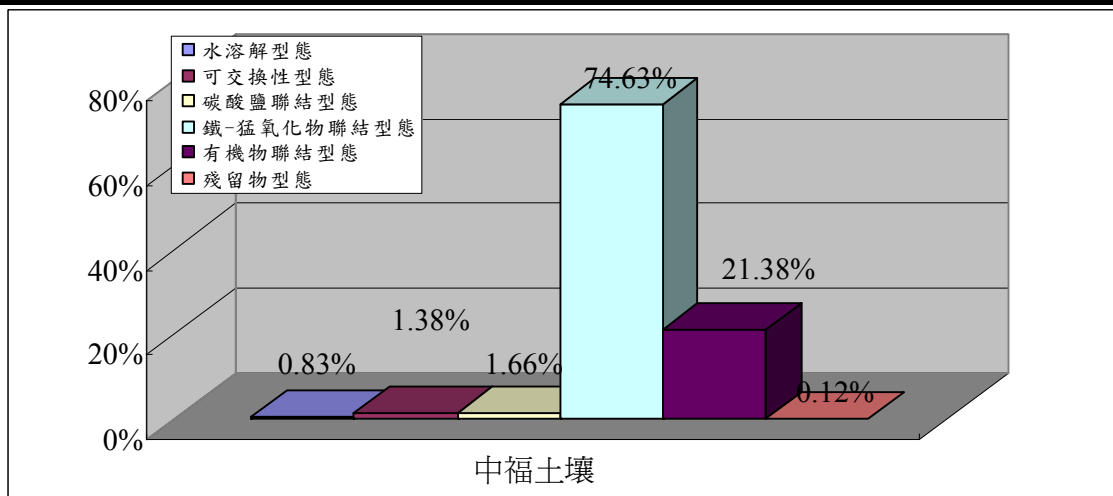


圖 6 桃園中福土壤 Pb 之化學型態分佈示意圖

### 3.桃園中福土壤吸附重金屬污染物

圖 7 顯示不同吸附質濃度下，土壤吸附重金屬的情形，可以發現土壤吸附鎘或鉛污染物不會互相影響，土壤吸附 Cd 之吸附量，以 Cd 為吸附質或以(Cd+Pb)為吸附質時，吸附量接近。

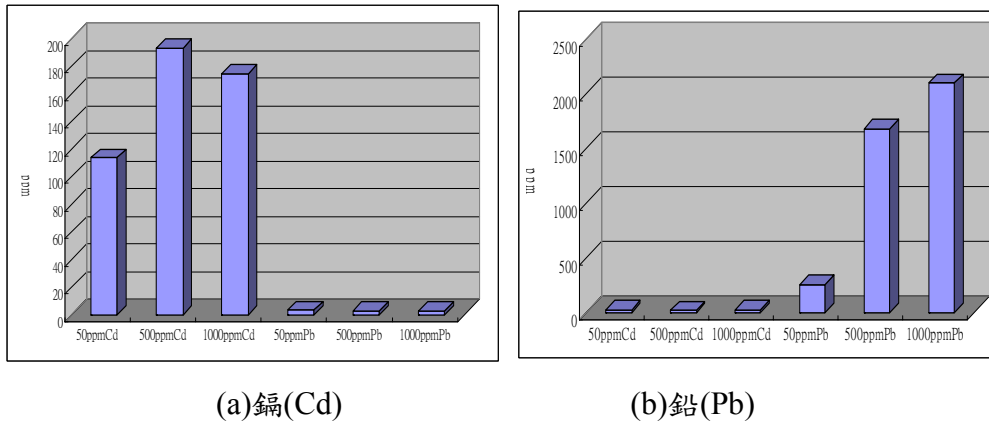


圖 7 不同濃度下土壤吸附重金屬污染物之吸附量

圖 8 顯示不同濃度土壤中重金屬之化學型態分佈，由圖可看出在初期(0.5hr)時，鎘與鉛之化學型態分佈相差甚大，鎘之化學型態較集中於水溶解態與可交換性態，而鉛之化學型態則以鐵-錳氧化物態為主。

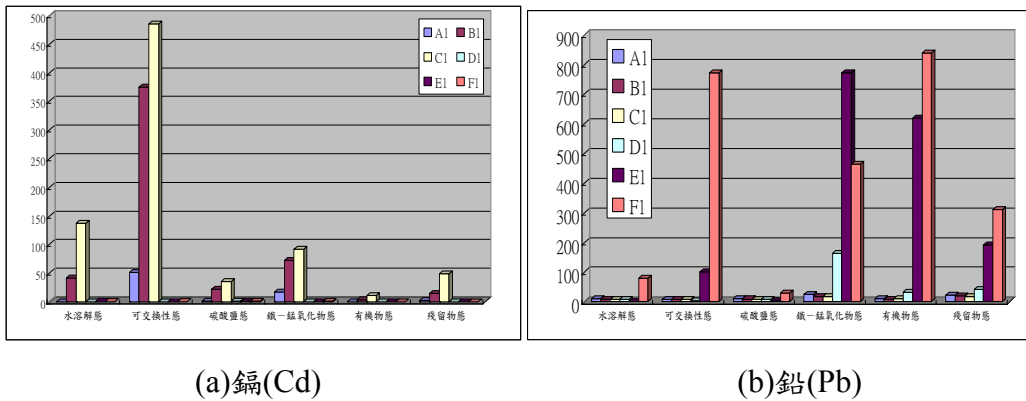


圖 8 不同濃度土壤重金屬型態之分佈

圖 9 顯示在不同時間下，土壤中重金屬之化學型態分佈，由圖 9 發現，在土壤浸泡不同濃度的污染物 2 小時以後鎘與鉛在土壤中之化學型態分佈均趨於穩定。

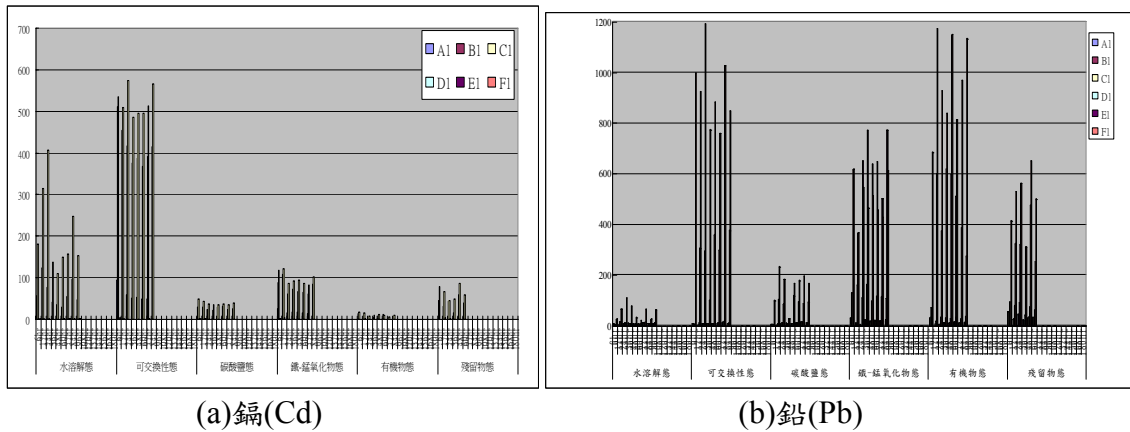


圖 9 不同時間土壤重金屬之型態之分佈

## 五、結論與建議

1. 利用逐步萃取法，獲得重金屬鎘(Cd)、鉛(Pb)在土壤中之化學型態分佈均以鐵-錳氧化物聯結型態為主。
2. 酸性消化、生物利用型態的濃度值的高低皆會受到逐步萃取法各型態重金屬中水溶解型態、可交換性型態、碳酸鹽聯結型態、鐵-錳氧化物聯結型態及有機物聯結型態含量的影響。
3. 鎘(Cd)、鉛(Pb)在土壤中之型態分佈等溫線吸附試驗結果接近，生物不可利用型態含量愈高，等溫吸附之  $K_d$  值亦愈高。
4. 利用逐步萃取法萃取濃度較高之土壤，生物可利用性濃度亦較高。亦即外來污染物濃度較高時，植物利用吸收效果會較好。相對的，藉由食物鏈進入人體的機會較高。
5. 以逐步萃取法萃取濃度較高之中福土壤，鐵-錳氧化物聯結型態之比例較高，亦即顯示外來之重金屬污染物會以鐵-錳氧化物聯結型態存在於土壤中。

## 參考文獻

- [1] 黃富昌, “土壤結構及化性對有機污染物吸/脫特性之研究”, 國立中央大學環境工程研究所, 博士論文, 中壢(2004)。
- [2] 李俊福、黃富昌、曾文妮等, “土壤吸附有機污染物之回顧與評析”, 國立中央大學環境工程研究所, 環工學刊, 中壢(2000)。
- [3] 陳雍程, “土壤樣品鉛、鎘的逐步萃取”, 國立中興大學環境工程研究所, 碩士論文, 台中(2000)。
- [4] 賴朝明, “重金屬在台灣土壤中動態之研究—鎘鉛污染物進入台灣土壤後其存在形式變化之探討”, 台灣省政府環境保護處委託研究報告, 計畫編號: DEP-81-05-R-002(1992)。
- [5] 陳尊賢、張如燕, “鎘、鉛、鋅在台灣污染土壤中存在之形態與分佈”, 第二屆土壤污染防治研討會論文集, 131-146(1990)。
- [6] 莊佩祺, “土壤重金屬污染物化合物型態分佈之影響因子探討”, 逢甲大學環境工程與科學系, 碩士論文, 台中(2003)。
- [7] Chen, Z. S., “*Cadmium and lead contamination of soils near plastic stabilizing materials producing plants in Northern Taiwan*”, *Water, Air, and Soil Pollution*, 57, 745-754(1991).
- [8] Chiou, C. T., T. D. Shoup, and P. E. Porter, “*Mechanistic Roles of Soil Humus and Minerals in the Sorption of Nonionic Organic Compounds from Aqueous and Organic Solution*,” *Org. Geochem.*, 8, 9-14(1985).
- [9] Kango, R. A., and J. G. Quinn, “*Adsorption Studies of Xylenes and Ethylbenzene on Soil and Humic Acid by a Purge Trap Gas Chromatographic Method*,” *Chmosphere*, 19, 1269-1276(1989).
- [10] Ma, L. Q., and G. N. Rao, “*Chemical fractionation of cadmium copper, nickel, and zinc in contaminated soils*”, *J. Environ. Qual.*, 26, 259-264(1997).
- [11] Ramos, L., L. M. Hernandez, and M. J. Gonzalez, “*Sequenital fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana National Park*”, *J. Environ. Qual.*, 23, 50-57(1994).
- [12] Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “*Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*”, *Analytical Chemistry*, 51, 844-851(1979).
- [13] Zytner, R. G., “*Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media*”, *Journal of Hazardous Materials*, 38, 113-126 (1994).

## **Abstract**

Chemical extraction is a quite effective remediation technology for heavy metal in contaminated soils. But the reciprocation among the heavy metal and soil makes the transport path of pollutant in the soil difficult to estimate in advance, in addition, it is indeterminate to extract the condition of operating and its application of limitation. This study regards the inorganic pollutant (cadmium and lead) as adsorbant and the Zhong-Fu soil (Taoyuan County) as adsorbent, carry on a series of adsorbing experiments under different concentration, use to imitate the transport mechanism of the heavy metal. In addition, understand the speciation of heavy metals in the polluted soils by sequential extraction to define the conceptual idea of bioavailability of heavy metal pollutants in the soil. This study obtains the preliminary results : (1)the speciation of cadmium and lead in contaminated soils are mainly on the Fe-Mn oxide bound; (2)the influence of concentration of the acid digestion and bioavailability on speciation of cadmium and lead in contaminated soils; (3)the  $K_d$  increasing with the content of cadmium and lead in contaminated soils unbioavailability increasing. And these results can provide the quantified relationship of the concentration of heavy metal.

**Keyword : adsorption 、 Sequential Extraction**