

國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系



碩士論文

Department of Agricultural Chemistry
College of Bioresources and Agriculture
National Taiwan University
Master Thesis

施用奈米零價鐵與石灰及堆肥於鎘污染土壤

對水稻吸收鎘之影響

The Effect of Nano Zero-valent Iron, Lime, and Compost
Application on Cadmium Uptake by Rice
Grown in Cd-Contaminated Soils

李依庭

Yi-Ting Lee

指導教授：陳尊賢 博士

Advisor: Zueng-Sang Chen, Ph.D.

中華民國 103 年 7 月

July, 2014

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



施用奈米零價鐵與石灰及堆肥於鎘污染土壤
對水稻吸收鎘之影響

The Effect of Nano Zero-valent Iron, Lime, and Compost
Application on Cadmium Uptake by Rice
Grown in Cd-contaminated Soils

本論文係 李依庭 君（學號 R01623015）在國立臺灣大學
農業化學學系完成之碩士學位論文，於民國 103 年 7 月 16 日
承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳尊賢

（簽名）

（指導教授）

許正一

李達源

王尚禮


施用奈米零價鐵與石灰及堆肥於鎘污染土壤

對水稻吸收鎘之影響

李依庭

中文摘要

水田土壤鎘污染問題普遍存在於許多亞洲國家，相較於其他微量重金屬，鎘較容易被吸收而累積於水稻植體中，進而危及稻米的食用安全。在眾多的土壤污染整治技術中，現地化學固定法為一相對成本較低且較易操作的方法；奈米零價鐵具有粒徑小與大比表面積之特性，在地下水污染整治中已被廣泛應用，但其在土壤中對於重金屬固定能力之相關研究卻較少。因此，本研究目的為探討施用奈米零價鐵於鎘污染土壤中對於水稻吸收鎘之影響，並與其他常被使用的土壤改良劑（堆肥或石灰）比較施用效果，以評估此改良劑的整治效益。盆栽試驗中使用三種鎘濃度（mg/kg）分別為 2、10 與 20 之土壤，並分別進行以下幾種改良劑添加處理：(1) 對照組，(2) 堆肥，施用量為 40 ton/ha，(3) 石灰，以提高土壤 pH 值至 6.8，(4) 0.1% (w/w) 之奈米零價鐵粉與 (5) 0.2% (w/w) 之奈米零價鐵粉。研究結果顯示，不同改良劑處理在正常鎘濃度土壤中對於水稻穀粒產量皆無顯著影響；鎘污染土壤中對照組水稻生長情形不受土壤高濃度鎘影響，然而，施用奈米零價鐵卻會使水稻生長不佳、分蘗數下降，稻葉與穀粒生質量亦隨之下降，水稻穀粒產量減產比例達 15-75%，推測可能為奈米零價鐵影響土壤有效性養分或是本身毒害所致。石灰處理在所有土壤鎘濃度之下皆能降低水稻稻葉中鎘濃度，堆肥與奈米零價鐵則無顯著降低之影響。於本試驗條件下，由於盆栽長期淹水，因此即使土壤鎘濃度高達 10 mg/kg，所有處理糙米鎘濃度皆仍未超過衛生署所規範之食米中鎘限量標準（0.4 mg/kg）；高濃度鎘污染土壤中，僅石灰的施用可顯著降低糙



米鎘濃度至低於限量標準，堆肥與奈米零價鐵處理糙米鎘濃度則無顯著降低且高於限量標準。綜合以上結果，在鎘污染土壤中添加奈米零價鐵會造成水稻生長不佳，且可能由於濃縮效應使得植體中鎘濃度相對較高，因此整體而言，相較於石灰的施用，奈米零價鐵的整治效果並效果不顯著。

關鍵字：鎘、水稻、現地化學固定法、奈米零價鐵、石灰物質

The Effects of Nano Zero-valent Iron, Lime, and Compost

Application on Cadmium Uptake by Rice

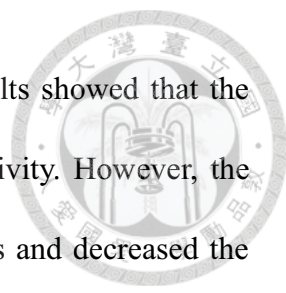
Grown in Cd-Contaminated Soils



Yi-Ting Lee

Abstract

Cadmium (Cd) contamination of paddy soils has been reported for several Asian countries. Compared to other trace metals, Cd is rather mobile in soils. Consequently, Cd is more readily taken up by rice plants, which it can be translocated into the brown rice, and might cause serious human health problems. In-situ chemical stabilization is one of the most efficient and cost-effective remediation techniques for heavy metal contamination sites. Nano zero-valent iron (NZVI) is characterized by their small particle, large specific surface and high reducing power, and it can effectively degraded the organic pollutants or stabilized inorganic toxic heavy metals. Therefore, NZVI has been widely used as one of the remediation techniques for groundwater pollution sites. However, few studies have been evaluated as the stabilization of Cd-contaminated paddy soils by using NZVI. The objectives of this study are (1) to examine the effects of NZVI application on the Cd uptake by rice grown in Cd-contaminated soil and (2) to compare the remediation effectiveness with other soil amendments (by applying lime or compost). The pot experiments were conducted with 3 levels of soil Cd concentrations (2, 10 and 20 mg/kg, sampled from the Cd-contaminated sites) and five soil amendment treatments, including (1) control, (2) by applying lime materials to control the soil pH to 6.8, (3) by applying livestock manure compost at the rate of 40 ton/ha, (4) by applying



0.1% of NVZI and (5) by applying 0.2% of NVZI. The study results showed that the high concentration of soil Cd didn't cause toxicity of rice productivity. However, the application of NZVI had severe effects on the growth of rice plants and decreased the tiller numbers of rice and also the yields of straw and grains by 15-75%. The possible reasons were proposed as the bioavailability of soil nutrition was affected by applying NZVI or NVZI was toxic to rice production. In all 3 levels of soil Cd concentration, only applying lime materials treatment can reduce the Cd concentration of rice straws. The compost and NZVI treatments can't significantly decrease the Cd concentration of rice straws. In this study, even the soil Cd concentration is high as 10 mg/kg, the Cd concentration of brown rice was lower than the regulation of brown rice in Taiwan (0.4 mg/kg) announced by Department of Health and Welfare of Taiwan, due to the longer period of soil flooding than farmer conventional treatment. When soil Cd concentration was high as 20 mg/kg, the Cd concentration of brown rice might exceed 0.4 mg/kg and might have high human risk. The effect of soil amendment application was similar to the results of rice straw, only the application of lime treatment can significantly decrease the Cd concentration of brown rice. The Cd concentration of brown rice in compost and NZVI treatments were all higher than the regulation of brown rice. In conclusions, the application of NZVI had toxic effects on the growth of rice plants and it might produce the Cd uptake in rice plant. Therefore, the remediation by NVZI was not effective compared with by applying lime materials.

Key words : Cadmium, brown rice, in-situ chemical stabilization, nano zero-valent iron, lime materials

目 錄



中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
第一節、鎘.....	3
第二節、鎘污染來源與現況.....	6
第三節、鎘污染土壤之整治技術.....	8
一、客土法與翻轉稀釋法.....	8
二、土壤清洗法.....	9
三、水份管理.....	10
四、植生萃取法.....	10
五、化學穩定法.....	12
第四節、奈米零價鐵.....	13
一、基本特性.....	13
二、土壤與地下水污染整治之應用.....	15
三、作為重金屬污染土壤改良劑之可行性.....	17
第五節、水稻與鎘污染土壤.....	19
第三章 材料與方法.....	21
第一節、試驗土壤.....	21
第二節、試驗土壤基本理化性質分析.....	22
一、土壤水分含量：重量法.....	22
二、土壤 pH 值：玻璃電極法.....	22
三、土壤質地：吸管法.....	22
四、土壤電導度：飽和土糊法.....	23
五、土壤有機碳含量：Walkley-Black 濕式氧化法.....	23



六、石灰需要量：SMP 法.....	24
七、土壤游離鐵、鋁含量：DCB 法.....	24
八、土壤全量重金屬：王水法.....	25
第三節、試驗處理.....	26
一、土壤鎘濃度.....	26
二、施用改良劑.....	26
第四節、盆栽試驗.....	27
一、水稻栽培條件.....	27
二、水稻生長期間土壤化學性質監測.....	28
三、植體前處理.....	29
四、植體分析：HNO ₃ /HClO ₄ 消解法.....	29
五、土壤分析.....	30
第五節、統計分析	31
第四章 結果與討論.....	32
第一節、試驗土壤基本理化性質	32
第二節、不同改良劑處理下水稻之生長情形.....	34
第三節、不同改良劑處理下土壤 pH 值與氧化還原電位之變化.....	39
一、土壤氧化還原電位.....	39
二、土壤 pH 值.....	43
第四節、不同改良劑處理對於水稻產量之影響.....	47
一、稻藁生質量.....	47
二、穀粒產量.....	52
第五節、不同改良劑處理下對於水稻中鎘濃度與吸收量之影響.....	56
一、稻藁.....	56
二、糙米.....	60
第六節、不同改良劑處理下對於土壤性質之影響.....	65
一、土壤 pH 值.....	65
二、0.05 M EDTA 可萃取性之土壤有效性鎘.....	68
第五章 結論.....	72

參考文獻.....

73



表目錄



表 2-1、Codex 建議之食品中格最大容許量.....	5
表 2-2、環境中可以利用奈米零價鐵進行轉化之污染物.....	16
表 3-1、水稻生長期間各次肥料施用量百分比.....	28
表 4-1、試驗土壤基本理化性質.....	33
表 4-2、不同改良劑下水稻分蘗數.....	38
表 4-3、不同處理下稻葉乾重.....	48
表 4-4、不同鎘濃度處理下稻葉相對生質量.....	49
表 4-5、不同處理下穀粒乾重.....	54
表 4-6、不同處理下稻葉鎘濃度.....	59
表 4-7、不同處理下糙米鎘濃度.....	64
表 4-8、不同處理下 0.05 M EDTA 可萃取性之土壤有效性鎘濃度.....	70

圖目錄



圖 2-1、奈米零價鐵之內核-外殼模型.....	14
圖 4-1、不同處理下水稻種植 138 天後之生長情形.....	35
圖 4-2、水稻生長期間不同改良劑處理下土壤氧化還原電位之變化情形.....	40
圖 4-3、水稻生長期間不同改良劑處理下土壤 pH 值之變化情形.....	44
圖 4-4、不同處理下稻藁乾重.....	51
圖 4-5、不同處理下穀粒乾重.....	53
圖 4-6、不同處理下稻藁鎘濃度.....	57
圖 4-7、不同處理下糙米鎘濃度.....	61
圖 4-8、水稻收成後不同處理下土壤之 pH 值.....	66
圖 4-9、不同處理下 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度.....	69




第一章 前言



鎘 (Cadmium) 為自然存在於地殼中的元素，通常會與其他元素相結合，以礦物的形式存在於環境中。然而，鎘並非人體、動物與植物的必要元素，且對於生物體具有很高的毒性。長期暴露於高劑量鎘環境下會造成慢性中毒，鎘在人體中主要會累積於腎臟與肺部；1950 年代日本富山縣廣為人知的「痛痛病」公害事件，即是由於鎘慢性中毒所引起，患者因鎘中毒導致骨骼軟化，易發生骨折而疼痛難受，便以此命名之 (Kobayashi, 1978)。國際癌症總署也在 2012 年將鎘與鎘化合物列為確定的致癌因子 (Group 1)。因此，各界持續於研究如何減少人類暴露於鎘的風險。

隨著工商業發展迅速、人口的快速增加，隨之而產生的大量廢棄物與廢水，若未經妥善處理便排放至環境中，便會對土壤與地下水造成嚴重污染。其中，又以農田土壤的重金屬污染問題最受關注，因人類暴露於鎘的途徑主要為呼吸與飲食，若作物生長於污染土壤中，便可能從土壤中吸收過量的鎘並經由食物鏈的傳遞而危害人體健康。此外，相較於其他作物，水稻被指出對於鎘具有較高的累積能力 (Chino & Baba, 1981)，又稻米為許多亞洲國家的主食，因此稻米成為亞洲地區民眾攝入鎘的主要來源，因此鎘污染水田成為許多亞洲國家亟欲解決的環境污染問題 (Arao et al., 2010)。

至今已有許多污染整治技術被發展出來，最常使用於農田土壤的整治技術包括翻轉稀釋法、土壤清洗法、現地化學穩定法與植生復育法 (Makino, 2007)。其中，現地化學穩定法 (in-situ chemical stabilization) 的優勢為成本較低、較容易操作且在整治過程中可保有農田原有的生產功能，其原理為添加改良劑至土壤中，使土壤中重金屬與改良劑產生吸附、錯合與沉澱反應，進而降低土壤中重金屬的



有效性並抑制作物對於重金屬的吸收 (Chen et al., 2000)，已有許多研究探討不同改良劑的施用效果；其中，石灰和堆肥被普遍認為是有效的改良劑，對於土壤中的重金屬有很好的固定能力。

奈米零價鐵 (nano zero-valent iron) 近十年來被廣泛應用於土壤與地下水污染整治技術中，其具有高比表面積與強還原性之特性，因此大多被用於整治有機污染物 (Lien & Zhang, 1999)；然而，近來亦有研究指出奈米零價鐵可藉由還原或是吸附反應有效地移除水體中的無機污染物，如重金屬與硝酸鹽等 (Huang et al., 1998; Li & Zhang, 2006)，但仍甚少研究探討將奈米零價鐵作為改良劑施用於土壤中，對於土壤中重金屬的有效性以及對於作物生長之影響。

本研究目的為探討施用奈米零價鐵於鎘污染土壤中對於水稻吸收鎘之影響，並與其他常被使用的土壤改良劑 (堆肥或石灰) 比較施用效果，以評估奈米零價鐵的整治效益。

第二章 文獻回顧




第一節、鎘

鎘 (Cadmium) 為自然存在於地殼中的元素，鎘元素的價電子組態為



鎘最外層的 5s 軌域有二個價電子，因此鎘在自然界中多以二價鎘 (Cd^{2+}) 形態存在；此外，鎘常與其他元素結合，在土壤中常見的鎘固相沉澱物為硫化鎘 (CdS)、碳酸鎘 ($CdCO_3$)、氫氧化鎘 ($Cd(OH)_2$) 與磷酸鎘 ($Cd_3(PO_4)_2$)，溶液態鎘物種則以自由離子 Cd^{2+} 為主，其他常見的可溶性鎘物種亦有 $CdCl^+$ 、 $CdOH^+$ 與 $CdSO_{4(aq)}$ 。(Traina, 1999)

鎘在岩石圈中屬微量元素，鮮少以單獨鎘礦物形式存在，大多與鋅、鉛天然共存於硫化礦物中，如閃鋅礦 (sphalerite) 與方鉛礦 (galena)，因此鎘多為冶煉過程中的副產物；此外，作為磷肥原料的磷礦石 (phosphate rock) 之鎘含量亦相對較高，世界各國磷礦石鎘含量一般介於 1-100 mg/kg (Alloway and Steinnes, 1999)。土壤中鎘的背景濃度主要取決於土壤母質，世界各地土壤中鎘濃度一般介於 0.06-1.1 mg/kg，但在斯洛伐克及法國等地，因地質因素而使土壤中鎘濃度較高，可達 222 mg/kg (Kabata Pendias and Pendias, 2001)。根據 1998 年完成的台灣地區農地土壤重金屬含量調查報告指出，台灣農地土壤表土 (0-15 cm) 鎘濃度最高值為 2 mg/kg，與世界各國統計結果差異不大。



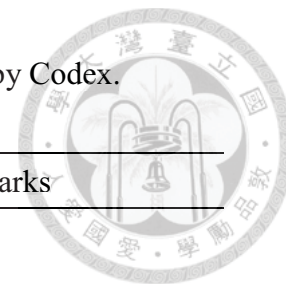
國際癌症研究總署 (International Agency for Research on Cancer) 在 2012 年已將鎘與鎘化合物歸類為確定的致癌因子 (Group 1)。鎘主要藉由呼吸與飲食進入人體，例如鎘為香菸的成分之一，而大多數食物中亦含有微量的鎘。聯合國糧農組織與世界衛生組織食品標準法典委員會 (Joint FAO/WHO Food Standards Programmed, Codex Alimentarius Commission) 建議鎘之暫定每週容許攝取量 (provisional tolerable weekly intake) 為 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。大量吸食鎘會引起急性中毒，症狀有嘔吐、頭暈、腹瀉、咳嗽和胸悶等；長期暴露於超量鎘環境下亦會造成慢性中毒，鎘在人體中主要累積於腎臟與肺臟中，長期累積會引發腎小管病變，影響人體對於鈣與鐵的吸收，導致蛋白尿、糖尿、軟骨症與骨質疏鬆症等症狀。如 1950 年代日本九州富山縣神通川流域之居民，因鄰近礦區排放含鎘廢水，而長期攝入受鎘污染的飲水與食物，導致骨質軟化及變形而易發生骨折，疼痛異常，稱之為「痛痛病」(itai-itai disease) (Kobayashi, 1978)。有鑒於鎘對於人體健康的嚴重危害，聯合國農糧組織與世界衛生組織食品標準法典委員會於 2006 年重新提議不同食品中鎘的最大容許量 (Table 2-1.)，以避免人類經由食物攝入並累積過量的鎘。

鎘非植物所需的必要元素 (essential element) 之一，植物若吸收過量的鎘會造成毒害。鎘對於植物的毒害機制包括生長抑制、光合作用抑制、改變氣孔的活動、酵素活性抑制、引起陽離子外流或是產生自由基等 (Prasad, 1995)。植物可能出現的鎘毒害徵狀有生長遲滯、根系受損、葉部黃化或葉緣與葉脈的褐化等 (Kabata Pendias & Pendias, 2000)。

Table. 2-1 Maximum levels (mg/kg) of Cadmium in food proposed by Codex.

表 2-1 Codex 建議之食品中鎘最大容許量 (mg/kg)


Product name	Value (mg/kg)	Remarks
Polished rice	0.4	
Wheat	0.2	
Cereal grains	0.1	Except rice & wheat
Beans	0.1	Except soybeans
Edible roots & stem	0.1	Except potato
Potato	0.1	Peeled
Leaf vegetables	0.2	
Other vegetables	0.05	Except tomatoes & edible fungi





第二節、 鎘污染來源與現況

自然環境中鎘的背景濃度極低，因此土壤中鎘的大量累積大多來自於人為活動且大多累積於表土層中，而人為的鎘污染來源大致可分為下列幾種：礦區開採、工業污染與磷肥、污泥的施用等 (Alloway & Steinnes, 1999)。自然界中鎘大多以硫化物形式存在於鋅、鉛礦中，因此在鋅、鉛礦的開採或是冶煉過程中皆有可能造成鎘的釋出；此外，由採礦業衍生出的相關廢棄物，如礦渣與廢水等，若未經妥善處理，亦可能成為為鎘污染的來源。鎘在工業上被廣泛應用於電鍍業、合金鑄造業等，其亦可作為塑膠製程中的安定劑或用以製造電池、顏料等 (Kirkham, 2006)，因此鎘可能藉由污染空氣的傳播、工廠廢水的排放與工業廢棄物的棄置等途徑進入到自然環境中，進而累積於土壤中造成污染。許多文獻亦指出，磷肥的施用亦為農田土壤可能的鎘污染來源，因磷肥中常含有高濃度的鎘，長期施用下可能會造成土壤中鎘的累積，美國二處長期試驗結果顯示，使用平均鎘濃度為 10 mg/kg 之磷肥，每年每公頃可貢獻 0.3-1.2 g 的鎘於土壤中，若磷肥鎘濃度達 174 mg/kg，每年每公頃的鎘累積量更可能高達 100 g (Mortvedt, 1987)；英國 Rothamsted Experimental Station 長期試驗結果亦顯示，經連續施用化學磷肥 100 年後，土壤中鎘濃度會由 0.17 mg/kg 上升至 0.44 mg/kg，每年每公頃鎘累積量則約為 7.2 g (Jones et al., 1989)。此外，大氣沉降亦為土壤中鎘的主要來源之一，冶煉廠、工業活動、焚化爐、煤炭燃燒，乃至於橡膠輪胎的磨擦等都可能造成鎘排放至大氣中 (Alloway & Steinnes, 1999)。



台灣農田土壤的重金屬污染絕大多數來自灌溉水遭受污染，由於台灣農田灌溉系統未臻完善，常因工業廢水的排入而造成灌溉用水受污染，農田長期引用受污染之水源而使得土壤或作物重金屬含量過高，如 1982 年桃園縣大潭村高銀化工鎘鉛污染、1987 年桃園縣中福村基力化工鎘污染與彰化縣和美鎮多種重金屬污染等。統計至 2013 年年底為止，環保署公告列管之農地以桃園縣面積為最大，其次為彰化縣與台中市（行政院環保署，2014）。日本與韓國農田重金屬污染則大多來自於礦區污染，在韓國，自 1980 年代起，因產業衰退造成有超過 1000 處的礦場關閉或廢棄（Ok et al., 2011），此外，日本曾於 1950 年代所爆發的「痛痛病」亦為礦區污染所致，可能的污染傳輸途徑包含：農田灌溉用水上游因礦區廢水的排入而遭受污染、冶煉過程中產生含有鎘微粒的廢氣，隨大氣流動而沈降並累積於土壤中，或是殘留於山坡上的礦渣未經妥善處理而被沖蝕至鄰近農田中造成污染（Chen et al., 2007；Arao et al., 2010）。有鑒於此，針對日趨嚴重的土壤污染問題，世界上大多數國家對於土壤中鎘濃度皆有訂定管制標準，以保障食用作物安全與維護人體健康。亞洲國家中，台灣於 2000 年公告實行「土壤與地下水污染整治法」，其中農地土壤中鎘（王水消化法）的監測標準為 2.5 mg/kg，管制標準則為 5 mg/kg。韓國「土壤環境保護法」中，農地土壤中鎘（0.1 M HCl 萃取）的監測標準為 1.5 mg/kg，整治標準則為 4 mg/kg。日本是以是否會生產出鎘濃度超過 0.4 mg/kg 的糙米作為農田土壤鎘污染之標準。



第三節、 鎘污染土壤之整治技術

農田土壤鎘污染問題與稻米食用安全為現今備受關注的環境議題之一，全世界亦已發展出許多土壤重金屬整治復育技術，然農田土壤整治技術的選擇除了須考慮成本效益 (cost-effective)，時間成本、環境衝擊以及其對於土壤肥力之影響等都須一併考量在內 (Hseu et al., 2010)。農田土壤整治的最終目標為恢復其原有的農業生產力，因此具現地操作、環境友善與資源永續利用等特性之污染整治技術應為最適選擇。本文在此前提下，選擇數個於台灣、日本與韓國被廣泛應用於鎘污染水田土壤之整治技術分別說明之。

(一) 客土法與翻轉稀釋法 (soil dressing and turnover)

客土法與翻轉稀釋法皆為簡單、有效且能快速降低土壤中鎘濃度的方法，因此為台灣與日本政府最常使用於農田土壤的重金屬污染整治方法，據統計截至 2005 年日本全國污染地中有 87.2% (7327 公頃) 使用客土法進行污染整治 (Japan MOE, 2006)，在台灣自 2003 年起亦有 312.9 公頃的農地採用翻轉稀釋法 (Taiwan EPA, 2014)。客土法是先將受污染的表土移出污染區，之後再以別處乾淨的土壤覆蓋於裡土之上，或是直接將乾淨的土壤覆蓋於污染土壤之上。(Makino, 2007)。翻轉稀釋法則是分別將污染的表層土壤與下層未受污染的裡土，上下進行攪拌混合稀釋，藉此稀釋並降低土壤重金屬濃度 (Hseu et al., 2010)。因此，此技術僅適用於中低污染程度之土壤，且其污染範圍須侷限於表土。此外，客土法與翻轉稀釋法在實行上仍有許多疑慮，包含土壤肥力降低、客土後土壤表面高於一般地面，使得原有的灌溉系統無法使用以及作物根系過深造成下層污染土壤的混合等；其中，最大的問題為耗費成本過高與乾淨土壤來源取得不易，使得其可行性於近來受到極大挑戰 (Arao et al., 2010)。



(二) 土壤清洗法 (soil washing)

土壤清洗法為一快速且能有效的將重金屬由土壤中移除的整治方法，並且適用於高濃度污染之土壤，在台灣為常用的重金屬污染整治方法之一（蘇與陳，2008）。傳統上土壤清洗法須離場作業，首先將污染土壤從場址挖除，經粒徑分離後，僅針對粒徑較小且污染程度較高之顆粒進行清洗，將土壤與萃取液混合並反應一段時間後，再進行固液分離，清洗後的土壤顆粒若符合管制標準則可回填，另外，清洗廢液經妥善處理後，可再次運用於清洗步驟中。然而，水田土壤具有犁底層（plowsole），會阻礙水的垂直接流動，使清洗液不會滲透至下層裡土或地下水中而造成二次污染，因此，在水田土壤實行現地化學清洗法是可行的。Makino et al. (2006；2007；2008) 的相關研究結果顯示，在考量萃取能力與對環境的影響後，氯化鐵（ FeCl_3 ）為最適用的萃取劑；現地土壤清洗法操作步驟如下：先將水田灌水，加入氯化鐵並以機械將其充分混勻後，再以乾淨的灌溉水清洗數次，並且利用現地廢水處理系統可有效地回收清洗液中的鎘，使清洗液的鎘濃度符合放流水標準而可現地排放回環境中。此外，雖然氯化鐵的施用會造成水田土壤 pH 值下降且會影響土壤肥力，但經適當改良後，盆栽試驗結果顯示水稻產量不受影響，且可顯著降低糙米中的鎘濃度。現地土壤清洗法所需耗費的成本僅為客土法之 60%，亦為其未來發展與應用之優勢（Arao et al., 2010）。




(三) 水分管理 (water management)

水分管理為一避免稻米累積過量鎘的農業生產管理策略。在浸水還原狀態下，土壤中的硫酸根 (SO_4^{2-}) 會還原成 S^{2-} ，並且會與可溶性的二價鎘離子 (Cd^{2+}) 形成溶解度極低的硫化鎘 (CdS) 沉澱，進而降低土壤中鎘的有效性；然而，當浸水土壤因排水而再次回復為氧化態時，硫化鎘會被氧化成為可溶性的硫酸鎘 (CdSO_4)。由以上可知，鎘在土壤中的溶解度受土壤氧化還原電位 (Eh) 影響，而土壤 Eh 值則受水分管理所調控。因此，若水稻種植期間能維持土壤於淹水狀態下則可抑制水稻對於鎘的吸收，進而達到降低穀粒中鎘濃度的目的。已有研究指出在水稻抽穗前後三週淹水對於降低糙米中鎘濃度有最好的效果 (Arao et al., 2009)。然而，延長土壤淹水時間卻會使稻米產量下降 (Hu et al., 2013)，以及造成最後水稻收成時，機械操作上的困難 (Makino, 2007)。

(四) 植生萃取法 (phytoextraction)

為植生復育法 (phytoremediation) 的一種，其原理為在污染土壤種植對於重金屬毒害具高耐受性且可在地上部累積高濃度重金屬的植物，在經一段時間生長後採收植體並焚化、掩埋之，以達到移除土壤中污染物的目的。此類具累積高濃度重金屬能力之植物稱為超累積植物 (hyperaccumulator)，定義上超累積植物的地上部必須能累積超過正常植物 100 倍的重金屬濃度，以鎘而言，超累積植物地上部鎘濃度須超過 100 mg/kg (Baker et al., 2004)。

Chen & Lee (1997) 於台灣北部鎘污染區進行現地植生復育試驗，以測試數種花卉植物之植生萃取潛能，結果顯示五彩石竹 (*Dianthus chinensis* Linn.)、孔雀草 (*Tagetes patula* Linn.)、美女櫻 (*Verbena bipinnatifida* Nutt.) 與非洲鳳仙花 (*Impatiens walleriana* Hook.f.) 等具有較高的鎘吸收能力，葉部鎘濃度皆可達 40



mg/kg 以上。由於植物的生長受限於環境因子，許多被歐洲國家證實具有植生萃取潛能的物種可能不適合種植於亞洲季風帶國家，因此 Murakami et al. (2007) 選用玉米 (*Zea mays* L.)、大豆 (*Glycine max* (L.) Merr.) 與水稻 (*Oryza sativa* L.) 等日本主要的糧食作物進行植生復育試驗，並比較不同品種的鎘吸收效率，結果顯示大豆 (Suzuyutaka) 與水稻 (Milyang 23) 具有最高的鎘吸收量，但考量大豆在開花後便會落葉，因此推薦水稻為最適合應用於日本的植生萃取作物。韓國近來則致力於發展以基因轉殖技術改善植物對於鎘、鉛的耐受性 (Lee, 2013)。此外，Park et al. (2012) 種植油菜籽 (*Brassica napus* L.) 於受重金屬污染的農田中，結果顯示油菜籽可累積高濃度的重金屬且其所提煉的油品重金屬濃度低，有作為生質能源之潛能。亦有許多研究探討添加螯合劑於土壤中，以增加土壤中重金屬的有效性，進而提昇植物吸收重金屬的效率 (Lai & Chen, 2004; Wu et al., 2004, Turgut et al., 2004, Luo et al., 2006)。

植生萃取法相較於其他傳統汙染整治技術，其優勢為成本低、適用面積大且對環境較為友善，但其所需花費的時間較長且整治效益常受限於植物生長緩慢或生質量小 (Ebbs et al., 1997)，因此在超累積植物的選擇上，須同時考慮其對於當地環境之適應性或是否能機械化栽種、採收等，以使植生萃取法能達到最大整治效益 (Chen et al., 2007)。



(五) 化學穩定法 (chemical stabilization)

現地化學穩定法原理為添加改良劑 (amendment) 至污染土壤中，使重金屬與改良劑產生吸附、錯合與沈澱作用，降低土壤中重金屬的有效性與移動性，減少作物由土壤中吸收重金屬的機會而達到整治目的 (Chen et al., 2000)。相較於其他的工程技術法或是化學整治技術，此法成本較低、較容易操作且對環境較為友善，可同時維持土壤品質並使農田土壤保有其生產功能。改良劑的選擇大多以能提高土壤 pH 值、具有高比面積且 CEC 高及能和目標重金屬產生吸附等特性作為主要考量。因此，石灰資材、磷酸鹽、鐵錳氧化物、沸石、堆肥、污泥或生物固形物等常被作為改良劑使用，並且已有許多研究探討這些改良劑於重金屬污染土壤中的施用效果 (Lee et al., 2004; Lee et al., 2009; Wang et al., 2009)。

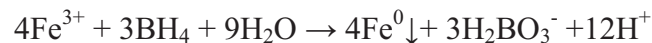
由於大多數重金屬在酸性環境下的有效性較高，石灰資材的施用則可有效地提高土壤 pH 值，因此可降低土壤中重金屬的移動性，減少作物對金屬的吸收量 (Li et al., 2007; Cieccko et al., 2001)。磷酸鹽的施用則是可與土壤中可溶性的重金屬離子形成難溶性的沉澱物，而達到整治污染土壤的目的 (Ruby et al., 1994; Boisson et al., 1999)。堆肥、污泥與生物固形物固定土壤中重金屬的機制主要為藉由有機質高比表面積與富含官能基之特性，與土壤中的重金屬產生吸附與錯合反應，而降低土壤中重金屬的有效性 (Lee et al., 2004; Bhattacharyya et al., 2006)。鐵錳氧化物與沸石主要是作為吸附劑，藉由吸附作用降低土壤中可溶性的重金屬離子，而降低作物從土壤中吸收重金屬的機會 (Edward et al., 1999; Garcia-Sanchez et al., 1999)。其中，石灰與堆肥皆為常用的農業資材，且已有許多研究指出施用石灰或堆肥可有效地降低作物對於土壤中重金屬的吸收，因而被廣泛應用於現地化學穩定法中。



第四節、奈米零價鐵 (nano zero-valent iron)

(一) 基本特性

現今奈米零價鐵的主要的製備方法為化學還原法，最先由里海大學的 Wang & Zhang (1997) 所提出，此法是利用硼氫化鈉 (NaBH₄) 作為還原劑，將氯化鐵 (FeCl₃) 中的三價鐵還原為零價鐵，其反應式如下所示：



此法相對於傳統製備方法較為簡單且在一般化學實驗室即可製備完成，但須注意在製備過程中大多需要過量的硼氫化鈉，以加速合成反應及維持零價鐵晶體生成的一致性。雙金屬奈米零價鐵則是在奈米零價鐵表面鍍上另一種反應性較低的金屬，如鉑、鎳、銀或是鈦。

奈米零價鐵的形狀大多為球形，但其亦具有膠體性質，因此很容易聚集在一起而呈長鏈狀 (Zhang, 2003)，Sun et al. (2006) 曾針對超過 400 種的奈米零價鐵進行調查，結果顯示超過 80% 的奈米顆粒小於 100 nm，50% 則小於 60 nm，而以 BET 法所測定的比表面積平均值則為 3000-35000 m²/kg。此外，奈米零價鐵在環境中主要是以內核-外殼模型存在 (圖 2-1)，內核主要為零價鐵，而外殼的組成則以鐵氧化物或是鐵氫氧化物為主，在中性環境下大多不可溶且可保護內核零價鐵不被快速氧化。金屬鐵在環境中很容易被氧化，因此零價鐵常可作為有效的電子供給者，此外，零價鐵 (Fe²⁺/Fe) 的標準還原電位 (-0.44 V) 低於許多重金屬以及含氯有機化合物，因此零價鐵可藉由還原作用來降解這些可能的環境污染物，而具有污染整治發展之潛能。

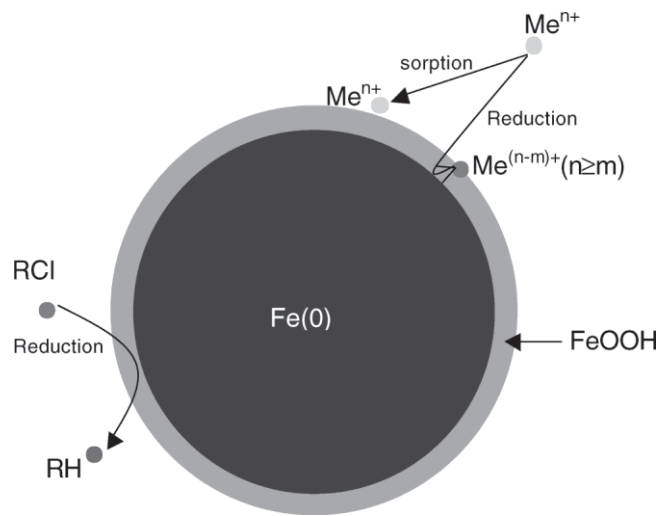


圖 2-1、奈米零價鐵之內核-外殼模型

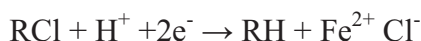
Fig. 2-1. The core-shell model of zero-valent iron nanoparticles.

(Li et al., 2006)



(二) 土壤與地下水污染整治之應用

高比表面積與強還原性為奈米零價鐵的主要特性。已有許多研究証實奈米零價鐵可有效地降解有機污染物，如含氯有機溶劑、有機氯農藥、多氯聯苯 (PCBs) 及有機染料等 (Lien & Zhang, 1999; Zhang et al., 1998)。奈米零價鐵降解含氯有機化合物的主要機制如下所示，其能藉由還原脫氯作用，將含氯有機污染物轉化為危害性較低的化合物。

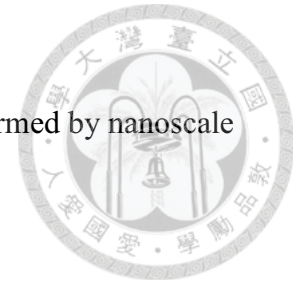


近來亦有許多研究指出，奈米零價鐵對於無機污染物，如重金屬、硝酸鹽與過氯酸鹽具有很好的整治效果 (Alowitz & Scherer, 2002; Cao et al., 2005; Huang et al., 1998; Li & Zhang, 2006)，其作用機制包括藉由還原作用將污染物轉化為危害性較低化合物，如將六價鉻還原為毒性較低的三價鉻，將硝酸鹽還原為銨態氮或是將過氯酸鹽降解為氯離子。奈米零價鐵亦可藉由還原作用使重金屬由可溶性的離子態轉變為金屬態沉澱或是表面吸附作用來降低環境中重金屬的有效性 (Li & Zhang, 2006)。

由以上可知，奈米零價鐵對於有機與無機污染物皆有很好的整治效果 (表 2-2)，因此被廣泛應用於土壤與地下水污染整治中。奈米零價鐵在地下水污染整治中主要是以現地直接注入的方式進行整治，與傳統的透水性反應牆相比，其具有較大的反應面積且可直接針對高污染源進行整治之優勢 (Zhang, 2003)；在土壤污染整治中，大多直接將奈米零價鐵施用於土壤中，使其與目標污染物進行反應，而達整治之目的 (Watanabe et al., 2009; Satapanajaru et al., 2008)。

表 2-2、環境中可以利用奈米零價鐵進行轉化之污染物

Table 2-2. Common environmental contaminants that can be transformed by nanoscale zero-valent iron.



Chlorinated Methanes	Trihalomethanes
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	Bromoform (CHBr ₃)
Chloroform (CHCl ₃)	Dibromochloromethane (CHBr ₂ Cl)
Dichloromethane (CH ₂ Cl ₂)	Dichlorobromomethane (CHBrCl ₂)
Chloromethane (CH ₃ Cl)	
Chlorinated Benzenes	Chlorinated Ethenes
Hexachlorobenzene (C ₆ Cl ₆)	Tetrachloroethene (C ₂ Cl ₄)
Pentachlorobenzene (C ₆ HCl ₅)	Trichloroethene (C ₂ HCl ₃)
Tetrachlorobenzenes (C ₆ H ₂ Cl ₄)	<i>cis</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Trichlorobenzenes (C ₆ H ₃ Cl ₃)	<i>trans</i> -Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Dichlorobenzenes (C ₆ H ₄ Cl ₂)	1,1-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Chlorobenzene (C ₆ H ₅ Cl)	Vinyl Chloride (C ₂ H ₃ Cl)
Pesticides	Other Polychlorinated Hydrocarbons
DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅)	PCBs
Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Pentachlorophenol
	1,1,1-trichloroethane
Organic Dyes	Other Organic Contaminants
Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S)	N-nitrosodimethylamine (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O)
Chrysoidin (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄)	TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Tropaeolin O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)	
Heavy Metals	Inorganic Anions
Mercury (Hg ²⁺)	Perchlorate (ClO ₄ ⁻)
Nickel (Ni ²⁺)	Nitrate (NO ₃ ⁻)
Cadium (Cd ²⁺)	
Lead (Pb ²⁺)	
Chromium (Cr(VI))	


(Zhang, 2003)



(三) 作為重金屬污染土壤改良劑之可行性

Cundy et al. (2008) 指出，鐵元素具有很高的反應性，因此在許多的污染整治技術中常會利用零價鐵及鐵礦物之吸附 (sorptive) 與還原 (reductive) 特性，來達到移除環境中有機、無機或是放射性污染物之目的。Li & Zhang (2007) 嘗試利用奈米零價鐵來移除水溶液中的重金屬離子，研究結果顯示奈米零價鐵具有內核-外殼之構造，因此可與重金屬離子同時產生吸附與還原性沈澱反應；然而，重金屬與奈米零價鐵的主要反應機制會因重金屬標準氧化還原電位 (E^0) 的不同而有所差異， Zn^{2+} 與 Cd^{2+} 的 E^0 相近於或是略低於 Fe^{2+} 之 E^0 ，因此主要的移除機制為吸附或是在殼層表面產生錯合反應； Cu^{2+} 、 Ag^+ 與 Hg^+ 之 E^0 則遠高於 Fe^{2+} ，因此主要移除機制為還原反應； Ni^{2+} 與 Pb^{2+} 之 E^0 則略低於 Fe^{2+} ，因此可同時發生吸附與還原反應；總體而言，奈米零價鐵的高比表面積使反應更快且有更好的移除效率，因此奈米零價鐵對於環境中重金屬有很好的固定效果。Boparai et al. (2011) 更進一步探討奈米零價鐵吸附水溶液中二價鎘的機制，研究結果顯示鎘的吸附反應屬化學吸附 (chemisorption)，且為吸熱與自發性反應，此外，根據穿透式電子顯微鏡附加能量散佈分析儀 (TEM-EDS) 之分析結果，可證明 Cd^{2+} 確實會吸附於奈米零價鐵的表面上，在溫度為 297 K 時，奈米零價鐵對於 Cd^{2+} 的吸附容量為 769.2 mg/kg，顯示奈米零價鐵對於鎘而言為非常有效的吸附體。

水田土壤特性為水稻種植期間週期性的氧化還原狀態改變，因此水田土壤中鎘的溶解度除了受土壤 pH 值所影響，土壤氧化還原電位 (Eh) 也是很重要的調控因子。許多文獻指出，土壤處於還原狀態時，土壤中鎘的溶解度與穀粒中的濃度皆隨之降低，推測可能原因為硫化鎘的生成，前人研究指出在 pH 7 時，Eh 須小於 -134 mV，硫化鎘才會生成 (Lindsay, 1979)，因此，若能使土壤環境處於更為還原



之靜態，便可促進硫化鎘的生成，進而降低土壤中鎘的有效性。已有許多研究指出，因奈米零價鐵的強還原性，因此施用於水環境或是土壤中皆會造成氧化還原電位顯著的下降（Yu et al., 2014；Cullen et al., 2011；Satapanajaru et al., 2008）；外，Hashimoto 與 Yamaguchi（2013）亦指出，添加奈米零價鐵於土壤中可促進硫化鎘生成。


綜合以上前人結果可知，奈米零價鐵具有的高比表面積可有效地吸附環境中的可溶性鎘離子，強還原性則可使土壤狀態較為還原而促使硫化鎘的生成，進而降低土壤中鎘的有效性；因此，奈米零價鐵確實有作為鎘污染土壤改良劑之潛能。Watanabe et al.（2009）曾將奈米零價鐵施用於鎘污染土壤中，盆栽試驗結果顯示可有效地降低水稻穀粒中的鎘濃度，土壤序列萃取結果亦顯示鎘由有效性較高的可交換態，轉變為較為穩定的鐵錳氧化物鍵結態。整體而言，探討奈米零價鐵的重金屬污染土壤整治效果以及其對於作物生長之影響的相關研究仍很少。



第五節、水稻與鎘污染土壤

水稻為世界上重要的糧食作物之一，全球有一半以上人口以稻米為主食，包括亞洲、歐洲南部、熱帶美洲與非洲部分地區。根據聯合國糧農組織的統計，2012年水稻在全球的耕地面積僅次於玉米，主要的生產地為東亞、東南亞與南亞，佔全球總產量的九成以上，其中，又以中國、印尼與印度的稻米產量為最前三多的國家(FAOSTAT, 2013)。台灣 2012 年稻米收穫面積約 26.1 萬公頃，總產量約 136.8 萬公噸；近年來隨國人飲食習慣的改變，每人每年稻米消費量逐年下降，但仍高於麵粉消費量，2012 年統計結果為 45.6 公斤，換算後每人每日稻米食用量為 125 克（行政院農委會, 2013）。

隨著工商業的迅速發展，人口增加，礦產資源的消耗等，使得土壤受污染情形日趨嚴重，其中，以農田土壤的污染最引人關注，因作物可能會從污染農地吸收過多重金屬，並經由食物鏈傳遞而影響人體健康。Chaney & Giordano (1977) 所提出的土壤-植物障礙 (soil-plant barrier) 論述指出，土壤與植物具有數種機制可限制土壤中的微量重金屬經由植物吸收而傳輸至食物鏈中，並根據此假說將污泥中的元素依照對於人體健康危害風險的不同分為數群，其中，鎘與鈷、硒被歸類為第四群，此群元素在植體中累積到會對動物或人類健康造成危害的濃度時，還不至於造成植物的毒害，因此對於人類健康危害的風險是最大的。此外，相較於其他微量元素，鎘在土壤中的移動性相對較高 (Kabata Pendias & Pendias, 2000)，因此更容易被作物吸收且累積於植體內，進而危害作物的食用安全。



Chaney et al. (1999) 指出，水稻由土壤中運輸鎘至穀粒中的行為模式與其他作物很不一樣。通常由礦區開採所造成的土壤鎘污染常同時伴隨著鋅污染，因污染源為鋅礦，土壤中鋅濃度約為鎘濃度的 100 倍；與未受污染的土壤相比，污染土壤所生產的穀粒中鎘濃度會高上 100-200 倍，然而，穀粒中的鋅濃度卻只有些微的增加 (Chino & Baba, 1981 ; Takijima & Katsumi, 1973)。其他的作物在相同的生長環境下，如小麥與大豆穀粒中鎘濃度超過 0.4 mg/kg 時，穀粒中鋅濃度亦會大幅上升，此外，土壤中鋅會對旱田作物造成毒害時的濃度大於鎘，因此作物鋅的毒害現象也可避免鎘經由食物鏈傳輸至人體或動物中；然而，水稻卻無此一植物屏障可限制鎘在土壤-植物間的傳輸，因此較其他作物更容易於穀粒中累積鎘，而對人類健康造成潛在威脅。此外，稻米亦為許多國家的主食，因此稻米可能為人體攝入鎘的最大來源，有研究指出日本人民鎘攝入量的 34-50% 是由食米所貢獻 (Kawada & Suzuki, 1998)。有鑒於稻米中的鎘對於人類健康之嚴重威脅，聯合國農糧組織與世界衛生組織食品標準法典委員會於 2006 年重新修訂白米中的鎘最大容許量，將其下修至 0.4 mg/kg；然而，台灣食米中鎘的限量標準原為 0.5 mg/kg，日本則為 1 mg/kg，皆高於新修訂之標準(二國目前都已將標準下修至 0.4 mg/kg)。因此，水田土壤的鎘污染問題成為倍受關注的糧食安全議題，已有許多學者投入於研究如何發展具有成本效益與前瞻性之土壤污染整治方法。

第三章 材料與方法



第一節、試驗土壤

本試驗土壤採集自桃園縣蘆竹鄉中福鎘污染區，此污染區源起於桃園基力化工廠長期將含鎘之工業廢水排入桃園大圳新興支流中，因此導致鄰近農田受到嚴重鎘污染，1984 年有 23 公頃的農地被劃定為休耕區。本試驗參考陳尊賢（1988）於此污染區所進行的土壤與水稻穀粒中重金屬含量調查結果，選取土壤總鎘濃度分別為 2 mg/kg (276611 mE, 2766261 mN)、10 mg/kg (276394mE, 2766331 mN) 及 20 mg/kg (276443 mE, 2766305 mN) 之樣區進行採樣，植被為福木，皆採集表層土壤 (0-15 cm)。採集所得之土壤經風乾後，挑除土壤中的石塊及植物殘體，再將土壤磨碎、混合均勻，以待後續進行盆栽試驗。另取適量風乾土磨碎、混勻並過 10 mesh 篩網 (篩孔直徑 2 mm)，以備後續進行土壤基本理化性質之分析。



第二節、試驗土壤基本理化性質分析

一、土壤水分含量：重量法（Gardner, 1986）

秤取乾淨的燒杯重量 W_1 ，秤取約 20 克的土壤於已知重量的燒杯中，並記錄重量為 W_2 。將燒杯與土壤樣品放置於烘箱中以 105°C 烘乾至恆重（約 24 小時），取出後置於玻璃乾燥器中冷卻至室溫，秤取其重量為 W_3 。依照下列公式計算重量變化以求得土壤水分含量（ θ_m ）。

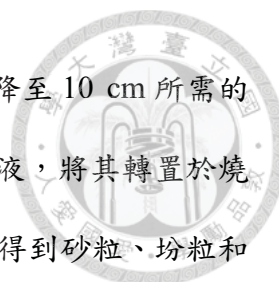
$$\theta_m = (W_1 - W_2) \div (W_3 - W_2) \times 100\%$$

二、土壤 pH 值：玻璃電極法（Thomas, 1996）

秤取 20 克土壤於 100 mL 塑膠燒杯中，加入 20 mL 去離子水，將土壤與去離子水以土水比 1:1 充分混合攪拌，靜置一小時後（間或攪拌數次），測定前再以玻璃棒攪拌均勻，最後以玻璃電極（pH meter：PHB-9901）測定。

三、土壤質地：吸管法（Gee and Bauder, 1986）

秤取約 15 克土壤，將其與 10 mL NaOAc（pH 5）和適量去離子水混合後，以 1500 rpm 轉速離心 10 分鐘後，倒棄上清液，再加入去離子水、震盪、離心、倒棄上清液，重覆上述步驟直至上清液澄清以去除土壤中的碳酸鹽和可溶性鹽類。將土壤樣品移至 500 mL 燒杯中，加入 10 mL 30% 雙氧水，並加熱至 90°C 以移除土壤中的有機質，直至溶液煮乾前，再加入雙氧水，重覆此步驟直至劇烈冒泡停止，之後持續加熱以移除多餘的雙氧水。最後，再以 DCB 法去除土壤中的游離鐵、鋁。接著將完成前處理的土壤乾燥後，秤取約 10 克樣品（ W_t ）後，置於攪拌杯中，加入去離子水至 6-7 分滿，再加入 10 mL 5% 六偏磷酸鈉，以電動攪拌機攪拌 10 分鐘後，將土壤懸浮液通過 300 mesh 篩網，並將通過篩網之土壤顆粒洗入 1 L 沉降筒中，且定量至標線，而未過篩網的砂粒則另外洗入燒杯中，烘乾並秤重（ W_s ）。



依照 Stokes' Law 計算出在該溫度下，2 μm 以下的土壤顆粒沉降至 10 cm 所需的時間，經過此時間後，以 25 mL 吸量管吸取 10 cm 處的土壤溶液，將其轉置於燒杯中，烘乾並秤重後得到黏粒重量 (W_c)，最後經下列公式計算得到砂粒、粉粒和黏粒的重量百分比。

$$\text{砂粒重量百分比 (\%)} = W_s \div W_t \times 100\%$$

$$\text{黏粒重量百分比 (\%)} = W_c \times 40 \div W_t \times 100\%$$

$$\text{粉粒重量百分比 (\%)} = 100\% - \text{砂粒百分比 (\%)} - \text{黏粒百分比 (\%)}$$

四、土壤電導度：飽和土糊法 (Rhoades, 1996)

秤取 200 克土壤於燒杯中，慢慢加入去離子水並用玻璃棒不時攪拌，直至土壤孔隙全部充滿水，此時土面有反光現象，但無多餘的水淹蓋土面，即形成飽和土糊，靜置 30 分鐘後，以布式漏斗與抽氣裝置進行抽氣過濾，收集濾液後以導電度計測定導電度。

五、土壤有機碳含量：Walkley-Black 濕式氧化法 (Nelson and Sommers, 1996)

精秤 0.5 克風乾土 (通過 100 mesh 篩網) 於 500 mL 三角錐形瓶中，以吸量管吸取 10 mL 1 N 的重鉻酸鉀加入其中，搖勻後迅速加入 20 mL 濃硫酸，搖盪混勻後靜置 30 分鐘。30 分鐘後，加入 150 mL 去離子水、10 mL 85% 磷酸及 30 滴二苯胺指示劑，混勻後以 0.5 N 硫酸亞鐵銨滴定至終點 (顏色變化為：暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→綠色 (終點))。另做空白試驗並以下列公式求得土壤有機碳含量。

$$\text{O.C.(\%)} = 10 \times \left[1 \times \left(\frac{S}{B} \right) \right] \times 1.0(N) \times \frac{12}{4000} \times \left(\frac{1}{0.77} \right) \times \frac{100}{W}$$

S：土壤樣品滴定體積 (mL)



B：空白樣品滴定體積 (mL)

W：土壤樣品重 (g)

1/0.77：本實驗方法回收率的轉換因子

六、石灰需要量：SMP 法 (Shoemaker et al., 1961)

SMP 緩衝溶液配製：秤取 p-nitrophenol 1.8 g、Triethanolamine 2.5 g、 K_2CrO_7 3.0 g、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 53.1 g 與 $Ca(CO_2CH_3) \cdot H_2O$ 2 g，溶於適量去離子水後，將溶液 pH 值調整至 pH 7.5，最後定量至 1 L。

秤取 10 克土壤於塑膠燒杯中，加入 10 mL 去離子水與 20 mL SMP 緩衝溶液，以玻璃棒攪拌均勻後，靜置 20 分鐘後，以玻璃電極 (pH meter：PHB-9901) 測定 pH 值，並根據下表決定石灰需要量。

Soil-buffer pH	6.7	6.6	6.5	6.4	6.3	6.2	6.1	6.0
Pure $CaCO_3$ ton/acre	1.4	1.9	2.5	3.1	3.7	4.2	4.8	5.4

七、土壤游離鐵、鋁含量：DCB 法 (Mehra and Jackson, 1960)

秤取 0.5 克土壤於 100 mL 塑膠瓶中，加入 40 mL 0.3 M 的檸檬酸鈉與 5 mL 1 M 的碳酸氫鈉，充分混勻後於 75-80 °C 的水浴槽中加熱 10 分鐘，並以玻璃棒間歇攪拌之。接著加入 1 克連二亞硫酸鈉，以玻璃棒攪拌一分鐘使其充分反應後，每隔五分鐘再次攪拌；若樣品游離鐵、鋁含量較高，則再加入 1 克連二亞硫酸鈉，並重覆上述步驟直至土壤反應完全為止。待樣品冷卻後進行離心，保留上清液，再加入 10 mL 飽和氯化鈉溶液混勻，進行離心後收取上清液 (重覆兩次)。將收集得到之萃取液定量、過濾及稀釋後以感應耦合電漿放射光譜分析儀 (ICP-OES) (PerkinElmer Optima 2000 DV) 測定鐵、鋁濃度。



八、土壤全量重金屬：王水法（行政院環保署，2003）

精秤 1 克風乾土(通過 100 mesh 篩網)於 50 mL 燒杯中，以少量去離子水(1-2 mL)潤濕，加入 3 mL 濃硝酸與 9 mL 濃鹽酸搖晃均勻，蓋上錶玻璃並加熱至 95 °C，使其持續迴流直至溶液約剩 5 mL，再加入 1 mL 濃硝酸與 3 mL 濃鹽酸並持續加熱迴流，重覆上述步驟直至有機物分解完全，此時土壤呈灰白色，之後持續加熱樣品直至溶液約剩 5 mL。待其冷卻至室溫後，以去離子水將土壤與溶液洗入 50 mL 定量瓶中並定量至標線，再以 0.45 μm 濾膜過濾。最後以感應耦合電漿放射光譜分析儀 (ICP-OES) (PerkinElmer Optima 2000 DV) 測定重金屬鎘、鉛、銅、鋅、鉻、鎳濃度。每一批次實驗，亦會同時分析標準土壤 CRM2003 與 CRM2004，其回收率須介於 80-120 % 之間，以確保分析數據品質。



第三節、試驗處理

本試驗共分為 15 種處理，每一處理進行 4 重覆，總盆栽數為 60 盆。本試驗處理如下：

一、土壤鎘濃度

本試驗土壤總鎘濃度分為三個等級，分別為 2、10 與 20 mg/kg，皆採集自桃園中福鎘污染區。台灣農田土壤鎘污染管制標準為 5 mg/kg，因此土壤鎘濃度 2 mg/kg 處理屬環境背景值，10 mg/kg 處理屬低濃度鎘污染土壤，20 mg/kg 處理則屬高濃度鎘污染土壤。

二、施用改良劑

土壤鎘濃度為 2、10 與 20 mg/kg 之試驗土壤分別進行下列幾種處理：

(1) 對照組 (CK)

未施用改良劑，不做任何處理。

(2) 雞糞堆肥 (Compost)

堆肥採自畜產試驗所雞糞堆肥。施用量參考陳怡君 (2010) 禽畜糞堆肥對於球莖甘藍生長之影響，研究結果顯示在堆肥施用量為 40 ton/ha 時，作物有最高的生質量且植體中不會累積過高的重金屬濃度，因此，選擇以此施用量作為本試驗中堆肥施用量。試驗盆栽使用 Wagner (1/5000a) 盆，換算後得知每一盆栽堆肥施用量約為 80 g。

(3) 石灰 (Lime)

本試驗採用 SMP 法決定土壤的石灰需要量，土壤總鎘濃度為 2、10 與 20 mg/kg 之試驗土壤石灰需要量分別為 2.62、1.75 與 1.1 ton/ha，換算後每一盆栽純



石灰添加量為 13.0、8.65 與 5.44 g。

(4) 0.1% 與 0.2% 奈米零價鐵 (0.1% NZVI 與 0.2% NZVI)

奈米零價鐵的施用量的決定則是使用與土壤比表面積有等量面積的奈米零價鐵。據文獻資料顯示，中福地區土壤粉粒含量約 39%，黏粒則為 51%，經大略估計土壤比表面積約為 24.6 m²/kg，約為奈米零價鐵比表面之千分之一倍，因此決定本試驗中奈米零價鐵的施用量為與土壤有相等比表面積的 0.1% 及為土壤比表面積二倍的 0.2%。

奈米零價鐵 (nano zero-valent iron) 由彰發環保塑木工業有限公司提供，合成步驟採化學還原法，奈米零價鐵平均粒徑大小為 35 nm，比表面積為 37.2 m²/g。奈米零價鐵施用過程如下：先以攪拌機將奈米零價鐵散布於水中，再加入土壤共同攪拌，使土壤與奈米零價鐵充份混合均勻後，將其洗出至塑膠盆中，待土壤中多餘水份蒸乾後，將土壤裝盆以備進行後續試驗。

第四節、盆栽試驗

一、水稻栽培條件

本試驗所選用的水稻品種為台南 11 號 (*Oryza sativa* L. cv Tainan 11)，台南 11 號屬中晚熟品種，為目前台灣栽種面積最廣的水稻品種，主要產區為南部與花東地區。其優點為產量高、適應性廣、肥效佳與抗倒伏性佳，缺點為耐寒性稍差與對部分病蟲害抗性弱或不具抗性。

盆栽試驗進行的地點為台灣大學人工氣候室，採自然光照，日/夜室溫為 25/20°C。水稻於移植前 2-3 週育苗，待其長至 2-3 葉後，每盆移植二株幼苗，於移植後第 16 日再疏苗至每盆一株。種植期間土壤皆維持淹水狀態。水稻於 2013



年 7 月 10 日移植，2013 年 11 月 25 日收成。

肥料施用量參考水稻新品種台南 11 號之育成（林國清，2004），推薦施用量為 $N-P_2O_5-K_2O = 160-72-84$ kg/ha，考量水稻生長空間受限於盆栽大小，不利於其根圈發展與養分吸收，因此以肥料推薦施用量的三倍作為本試驗水稻種植的施肥總量。肥料種類選用單質化學肥料，氮肥為尿素、磷肥為磷酸二氫鉀、鉀肥為氯化鉀，施用時機則分為基肥（移植前 1 日）、追肥（移植後第 22 日）與穗肥（移植後第 63 日），各次肥料施用量所佔比例如表 3-1 所示。

表 3-1、水稻生長期間各次肥料施用量百分比

Table 3-1. The application rate (% of total fertilizer amount) of chemical fertilizer at different application time.

	基肥	追肥	穗肥	Total (%)
N	45	30	25	100
P_2O_5	100	—	—	100
K_2O	40	40	20	100

二、水稻生長期間土壤化學性質監測

（一）土壤 pH 值與氧化還原電位測定

於水稻移植後第 13、28、42、69 與 85 天，以手提式酸鹼度/氧化還原電位計（SUNTEX，TS-2）測量土壤 5-10 公分深處之 pH 值與氧化還原電位。

（二）土壤孔隙水鎘濃度分析

於水稻移植後第 10、25、56、84 與 105 天，以土壤水分採樣器（Rhizon Soil Moisture Sampler，RSMS）收集土壤孔隙水約 20 mL，加入 5 滴濃硝酸，以 0.45 μ m 濾膜過濾，並於 5 °C 冰箱中保存。以原子吸收光譜儀（Hitachi 180-30）測定孔隙



水中鎘濃度。

三、植體前處理

將採收的水稻植體分為二部份：稻藁（稻稈與葉）與糙米。稻藁樣品先置於烘箱中以 70°C 乾燥三天後，以研磨機將樣品磨碎均質，並妥適保存以備後續進行分析實驗。糙米樣品製備步驟如下：先將穀粒從穗梗上分離出來，置於烘箱中以 70°C 乾燥三天後，再以脫殼機（Kett, TR-200）將稻殼與糙米分離，得到的糙米同樣以研磨機將樣品磨碎均質後備用。

四、植體分析：HNO₃/HClO₄ 消解法（Jones and Case, 1990）

秤取 0.5 克植體樣品於分解管中，加入 2.5 mL 濃硝酸，搖勻後靜置過夜。將分解管放入分解爐中，於 80°C 下分解 1 小時，取出冷卻至室溫後，再加入 2.5 mL 過氧酸，於 180-200°C 下分解 2-3 小時，直至分解液澄清。澄清分解液於 80°C 下持續加熱，直到不再冒出濃白煙。待其冷卻至室溫後將分解液洗出並定量至 25 mL，再以 0.45 μm 濾膜過濾，最後以感應耦合電漿放射光譜分析儀（ICP-OES）（PerkinElmer Optima 8000）測定稻根與稻藁鎘濃度，穀粒的鎘濃度則以 ICP-MS 測定。每一批次實驗，亦會同時分析標準植體 NIST SRM 1573a (tomato leaves) 或 NIST SRM 1568 (rice flour)，其回收率須介於 80-120 %之間，以確保分析數據品質。



五、土壤分析

(一)、土壤 pH 值：玻璃電極法 (Thomas, 1996)

秤取 20 克土壤於 100 mL 塑膠燒杯中，加入 20 mL 去離子水，將土壤與去離子水以土水比 1:1 充分混合攪拌，靜置一小時後（間或攪拌數次），測定前再以玻璃棒攪拌均勻，最後以玻璃電極（pH meter：PHB-9901）測定。

(二) 土壤全量鎘：王水法（行政院環保署，2003）

精秤 1 克風乾土（通過 100 mesh 篩網）於 50 mL 燒杯中，以少量去離子水（1-2 mL）潤濕，加入 3 mL 濃硝酸與 9 mL 濃鹽酸搖晃均勻，蓋上錶玻璃並加熱至 95 °C，使其持續迴流直至溶液約剩 5 mL，再加入 1 mL 濃硝酸與 3 mL 濃鹽酸並持續加熱迴流，重覆上述步驟直至有機物分解完全，此時土壤呈灰白色，之後持續加熱樣品直至溶液約剩 5 mL。待其冷卻至室溫後，以去離子水將土壤與溶液洗入 50 mL 定量瓶中並定量至標線，再以 0.45 μm 濾膜過濾。最後以感應耦合電漿放射光譜分析儀（ICP-OES）（PerkinElmer Optima 2000 DV）測定鎘濃度。每一批次實驗，亦會同時分析標準土壤 CRM2003 與 CRM2004，其回收率須介於 80-120 % 之間，以確保分析數據品質。

(三) 土壤有效性萃取鎘：0.05 M EDTA（pH 7.0）萃取（Mench et al., 1994）

萃取液配製：秤取 37.2 克的 $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ （EDTA-2Na），溶解於適量去離子水中，用稀醋酸與稀氨水將溶液 pH 值調整至 7.0，最後以定量瓶定量至 2 L。

萃取步驟：秤取 5 克風乾土於 100 mL 的塑膠瓶中，加入 50 mL 0.05 M EDTA 萃取液，於轉速 120 rpm 下震盪 1 小時後，先以 Whatman NO.42 濾紙過濾，再以 0.45 μm 濾膜過濾。最後以感應耦合電漿發射光譜分析儀（ICP-OES）

(PerkinElmer Optima 8000) 測定鎘濃度。



第五節、統計分析

本試驗採完全隨機設計 (Completely Randomized Design)。使用統計軟體 SPSS Version 20. 進行統計分析。先以變方分析 (ANOVA) 檢定處理均值間是否有顯著差異，若處理達 5% 顯著水準時，再以最小差異測驗法 (LSD) 進行處理均值間的兩兩比較。所有統計方法的 p value 皆定為 0.05。相關性分析則是採用皮爾森相關係數 (Pearson correlation coefficient)。

第四章 結果與討論



第一節、試驗土壤基本理化性質

本試驗選用的中福地區土壤屬大竹圍系土系 (Tachuwei series, Tw)，在美國分類系統 (Soil Taxonomy) 中屬於淋餘土土綱 (Alfisols)，亞類名稱為鐵網紋老育濕潤淋餘土 (Plinthitic Paleudalf) (Jien et al, 2004)。土壤質地分析結果顯示 (表 4-1)，三種不同鎘濃度土壤的砂粒含量分別為 12.0、20.0 與 13.5 %，粉粒含量為 53.6、48.6 與 51.3 %，黏粒含量則為 34.4、32.0 與 35.2 %，對照質地三角圖得知，土壤質地皆為粉質黏壤土 (silty clay loam)。三種土壤的 pH 值分別為 4.85、5.52 與 5.46，皆屬酸性土壤，土壤中重金屬的可溶性相對較高，然而，其他植物必需的營養元素，如氮、磷、鉀、鈣與鎂等的有效性卻較低。三種土壤的有機碳、游離鐵與黏粒含量相近，因此這三種土壤吸附重金屬的能力應差異不大。三種土壤中除了鎘以外的重金屬濃度 (銅、鋅、鉻、鎳與鉛) (表 4-1) 皆未超過行政院環保署所訂定之食用作物農地土壤重金屬管制標準 (銅 200 mg/kg；鋅 600 mg/kg；鉻 250 mg/kg；鎳 200 mg/kg；鉛 500 mg/kg)。三種土壤中僅 Cd 2 的土壤鎘濃度低於農地土壤重金屬管制標準 (5 mg/kg)，Cd 10 與 Cd 20 鎘濃度分別為 8.98 與 20.2 mg/kg，皆明顯受到鎘污染。

表 4-1、試驗土壤基本理化性質

Table 4-1. The basic physic and chemical properties of the studied soils.

Soil properties	Cd 2	Cd 10	Cd 20
Texture	Silty Clay Loam	Silty Clay Loam	Silty Clay Loam
Sand (g/kg)	120	200	135
Silt (g/kg)	536	480	513
Clay (g/kg)	344	320	352
pH _{water} , soil:water = 1:1	4.85	5.52	5.46
EC (dS/m)	0.309	0.216	0.222
O.C. (%)	1.93	1.46	1.52
Bray-1 P (mg/kg)	37.5	10.0	14.1
Menlich-1 K (mg/kg)	50.8	78.8	50.7
Fe _d § (g/kg)	14.1	17.3	18.0
Mn _d § (mg/kg)	41.0	92.9	89.4
Total Cu (mg/kg)	20.5	20.6	25.9
Total Zn (mg/kg)	60.6	71.8	102
Total Cd (mg/kg)	1.82	8.98	20.2
Total Ni (mg/kg)	21.4	23.8	27.5
Total Pb (mg/kg)	25.6	27.3	34.4
Total Cr (mg/kg)	42.5	43.2	49.9

§ Fe_d and Mn_d: DCB (dithionite-citrate-bicarbonate) extractable Fe and Mn

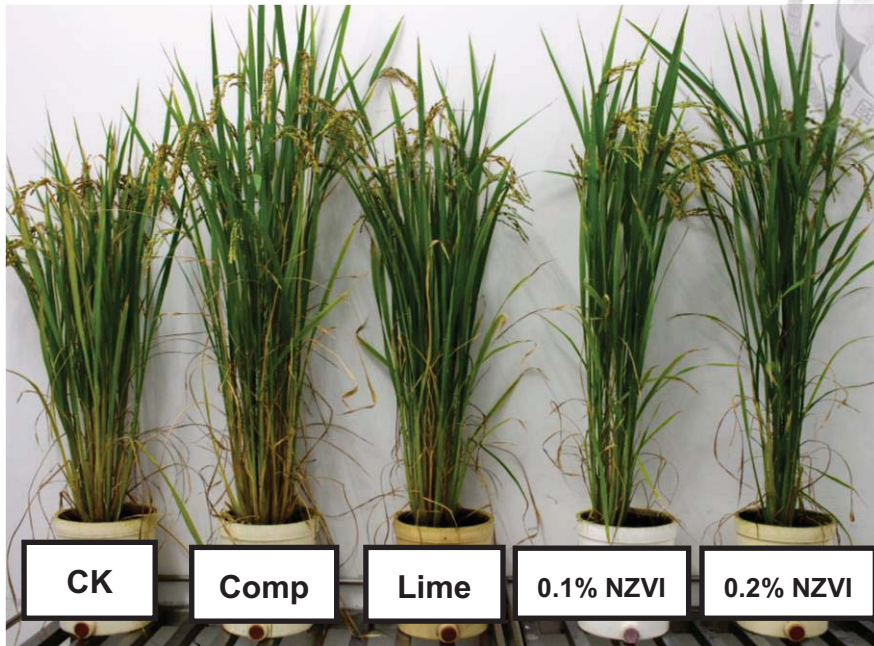


第二節、不同改良劑處理下水稻之生長情形

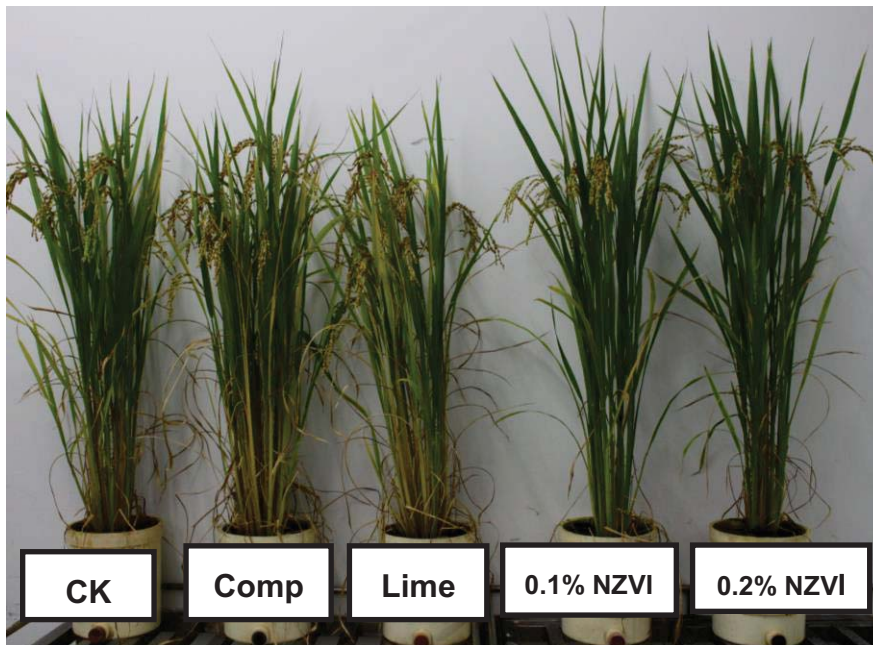
由圖 4-1 為不同改良劑處理下水稻種植 138 天後之生長情形可知，在三種不同土壤鎘濃度處理下，對照組皆能正常生長，在種植過程中，中高污染程度的 Cd 10 與 Cd 20 處理皆無明顯的鎘毒害徵狀出現，如黃化、葉片捲曲與植株矮化等 (Das P. & Rout, 1997)。此外，Cd 2 處理中對照組每一盆栽的平均分蘗數為 22.8 ± 1.92 ，Cd10 處理為 20.0 ± 1.58 ，Cd 20 處理則為 19.0 ± 1.87 ，統計結果顯示，在不同鎘濃度處理下對照組水稻分蘗數無顯著差異 ($p > 0.05$)，顯示水稻對於鎘的毒害具有高耐受性 (表 4-2)。

在正常鎘濃度處理 (Cd 2) 中，所有改良劑處理下水稻皆生長良好，每一盆栽平均分蘗數 (表 4-2) 與對照組相比，在統計上皆無顯著差異 ($p > 0.05$)。然而，在低污染鎘濃度處理 (Cd 10) 中，僅堆肥與石灰處理組之水稻可正常生長，奈米零價鐵處理 (0.1% NZVI 與 0.2% NZVI) 中，水稻雖然仍可正常分蘗、抽穗與充實穀粒且亦無鎘毒害徵狀出現，但整體生長狀況明顯不如其他處理，其中又以 0.1% NZVI 處理組生長情形最差，其每一盆栽平均分蘗數為 13.0 ± 1.87 ，顯著低於對照組的平均分蘗數 20.0 ± 1.58 ($p < 0.05$)，顯示奈米零價鐵的添加對於水稻生長會造成負面影響。高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 之結果與 Cd 10 相似，石灰與堆肥處理組皆生長良好，二種處理的平均分蘗數與對照組亦無顯著差異 ($p > 0.05$)，但奈米零價鐵處理生長狀態同樣明顯略遜於其他改良劑添加處理；0.1% NZVI 處理每一盆栽平均分蘗數為 7.50 ± 2.60 ，0.2% NZVI 處理之平均分蘗數則為 13.0 ± 2.74 ，二種處理平均分蘗數皆顯著小於對照組 ($p < 0.05$)，其中又以 0.1% NZVI 處理組平均分蘗數為最低。此外，在水稻生長後期，大多數處理水稻開始出現下位葉黃化之現象，但奈米零價鐵處理組水稻植株仍維持為鮮綠色，且此一現象持續至最後

(a) Cd 2



(b) Cd 10



(c) Cd 20

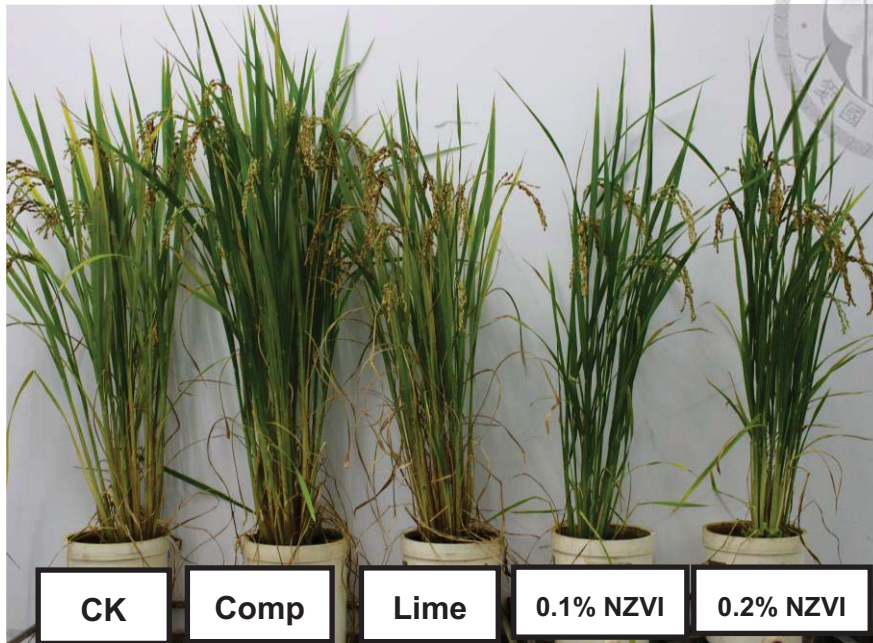


圖 4-1、不同處理下水稻種植 138 天後之生長情形。(a) Cd 2; (b) Cd 10; (c) Cd 20。
(CK=對照組；Comp=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Figure. 4-1. Pictures of rice in different treatments at DAT 143 (day after transplanting).
(c) Cd 20. (CK=no treatment ; Compost=compost application ; Lime=lime application ; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application ; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application)

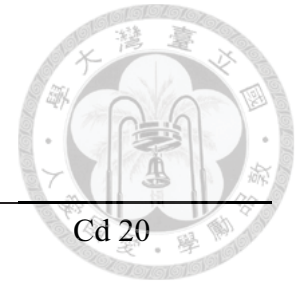


稻米收成時（圖 4-1）。

在前人研究中，同樣將奈米零價鐵作為改良劑並以重量比為 0.5、1.0 與 5.0% 之添加量施用於土壤中，結果顯示在此三種添加量之下，水稻的生長皆不受影響（Watanabe et al., 2009）；Ok et al.（2011）施用重量比為 5% 的零價鐵於土壤中，盆栽試驗結果同樣顯示零價鐵的添加對於水稻生長並無負面影響。由試驗結果可知，在所有鎘濃度處理下，對照組皆能正常生長，因此，奈米零價鐵處理組水稻生長狀況不佳應非鎘毒害所致，推測可能原因為奈米零價鐵與土壤中其他物質發生反應，進而影響植物某些必需養分之有效性，如必要元素中的鉀、鈣、鎂、銅、鋅與鎳與鎘同樣屬於金屬離子，因此不具反應專一性的奈米零價鐵亦可能與這些金屬離子產生反應，經由還原或吸附作用降低這些元素在土壤中的有效性，而使水稻的生長受到阻礙。近來，亦有其他研究指出奈米零價鐵會抑制香蒲、亞麻、黑麥草與大麥等旱田作物之發芽率、莖部與根部的生長，且透過電子顯微鏡可觀察到奈米零價鐵會附著於根部表面，少數甚至會穿透進入植物表皮細胞內（Ma et al., 2013；El-Temsah & Joner, 2012）。Kim et al.（2014）研究結果則顯示奈米零價鐵所產生的活性氧物種（ROS），可促進阿拉伯芥根部細胞的伸長；此外，也有研究指出奈米零價鐵的施用會改變土壤中微生物族群的組成（Fajardo et al., 2012），土壤酵素活性亦會受到影響（Cullen et al., 2011）。然而，整體而言奈米零價鐵對於植物與土壤微生物的毒性與影響之研究仍相對較少（Handy et al., 2008），奈米零價鐵如何影響水稻生長之機制仍不明確，須更進一步研究與探討。

表 4-2、不同改良劑處理下水稻分蘗數 (number/pot)

Table 4-2. Tiller number of rice in different amendment treatments



Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----number/pot-----		
CK	22.8 ± 1.92 ab	20.0 ± 1.58 ab	19.0 ± 1.87 a
0.1% NZVI	20.0 ± 1.87 ab	13.0 ± 1.87 c	7.50 ± 2.60 c
0.2% NZVI	19.3 ± 1.48 b	16.3 ± 2.68 bc	13.0 ± 2.74 b
Compost	24.0 ± 1.58 a	22.8 ± 3.11 a	21.8 ± 1.30 a
Lime	19.3 ± 1.48 b	19.8 ± 2.49 ab	21.0 ± 2.24 a

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



第三節、不同改良劑處理下土壤 pH 值與氧化還原電位之變化

(一) 土壤氧化還原電位 (Eh)

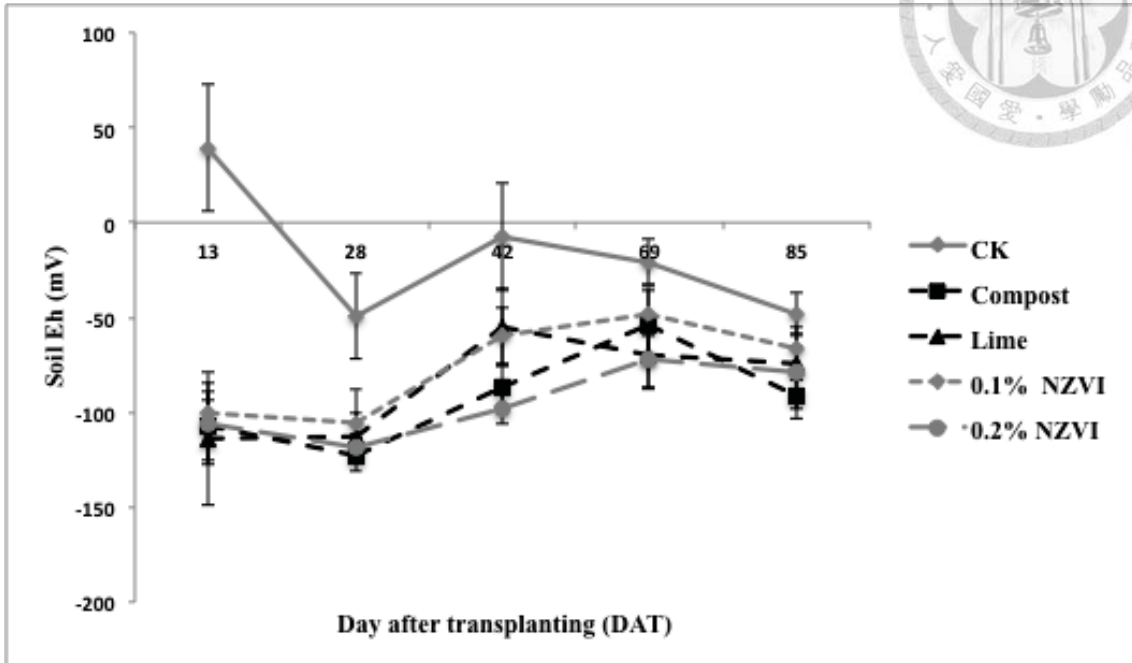
本試驗中所有處理的水分管理方式皆相同，水稻幼苗移植前 2 天先將盆栽灌水，之後水稻 138 天栽培期間盆栽也都為淹水狀態，並維持土表 3-5 公分湛水位，以充分隔絕氧氣溶解進入土壤。此一水分管理方式可確保水稻於整個生育期間皆能有充足的水分可使用以維持正常生長，且此法在人為操作管理上較容易；此外，長期浸水可降低土壤中鎘的有效性，因鎘在還原境態下會與 S^{2-} 生成溶解度極低的硫化鎘 (CdS) 沉澱。

正常鎘濃度處理 (Cd 2) 中，在水稻移植後第 13 天，有添加改良劑處理之氧化還原電位即下降至約 -100 mV (圖 4-2)，隨著淹水天數的增加，土壤氧化還原電位並無太大的變化，大多介於 -100 至 -50 mV 之間；而對照組土壤氧化還原電位則相對較高，淹水處理後氧化還原電位下降速率亦較緩慢，直至移植後第 28 天，土壤氧化還原電位才下降至低於 0 mV，之後土壤氧化還原電位則多介於 0 至 -50 mV 之間。

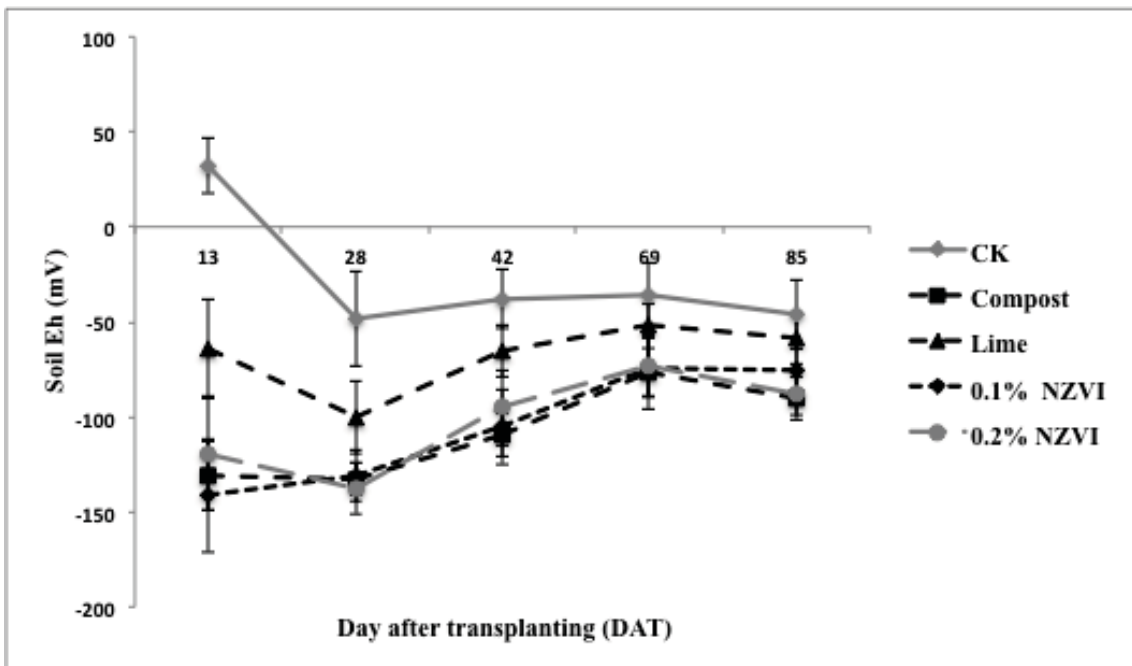
低濃度鎘污染處理中 (Cd 10)，對照組土壤氧化電位之變化情形與 Cd 2 之對照組相似；堆肥與奈米零價鐵處理在水稻移植後第 13 天，土壤氧化還原電位即下降至約 -150 mV，隨淹水天數增加土壤氧化還原電位有緩緩上升之趨勢，但在移植後第 69 天達一平衡狀態，維持在約 -100 mV；石灰處理組結果則介於對照組與堆肥處理組之間，土壤氧化還原電位多介於 -100 至 -50 mV 之間。

高污染鎘濃度處理 (Cd 20) 結果與 Cd 10 相近，所有處理中，堆肥與奈米零價鐵處理的土壤氧化還原電位下降幅度最大且為最低；石灰處理組土壤氧化還原電位數值則居中，同樣大多介於 -100 至 -50 mV 之間；而對照組的土壤氧化還原

(a) Cd 2



(b) Cd 10



(c) Cd 20

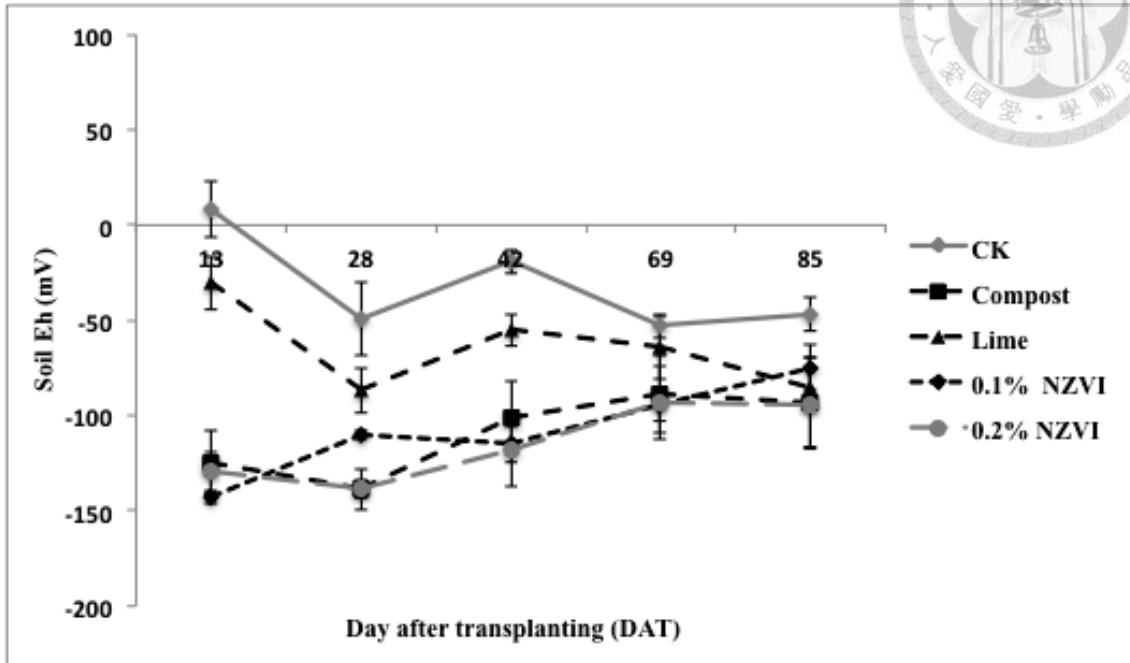


圖 4-2、水稻生長期間，不同改良劑處理下，土壤氧化還原電位之變化情形。

(a) Cd 2; (b) Cd 10; (c) Cd 20。(CK=對照組；Comp=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-2. The redox potential (mV) of soils under different amendment treatments during the rice growing period. (c) Cd 20. (CK=no treatment；Compost=compost application；Lime=lime application；0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application；0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application)



電位則亦相對較高。此外，在所有鎘濃度處理下，0.1% NZVI 與 0.2% NZVI 處理土壤氧化還原電位之變化情形差異不大，表示奈米零價鐵的添加量對於土壤氧化還原電位之改變並無顯著之影響。

相較於對照組，堆肥處理組之土壤氧化還原電位快速且大幅度的下降是由於外添加的堆肥被土壤微生物分解，又微生物於還原狀態下行無氧呼吸而造成土壤電子活性增加，因此使得土壤氧化還原電位快速下降，Kashem & Singh (2001) 盆栽試驗也顯示相似的結果，有機質添加處理在土壤浸水時有較低的氧化還原電位。此外，本試驗結果亦顯示奈米零價鐵的添加同樣具有降低土壤氧化還電位之能力；奈米零價鐵具有強還原性，已有許多研究結果顯示奈米零價鐵會降低水環境的氧化還原電位 (Wei et al., 2010; Yu et al., 2014; Cullen et al., 2011)，Hashimoto & Yamaguchi (2013) 試驗結果同樣顯示，於土壤中添加奈米零價鐵會快速地降低浸水土壤的氧化還原電位，且由於奈米零價鐵氧化生成之水合鐵礦 (ferrihydrite) 於不同結晶度與穩定度間的轉換，而使土壤氧化還原電位在浸水初期產生上下波動的現象，經 20 天反應後才會達到平衡。

硫化鎘沉澱的生成受土壤氧化還原電位所調控，pH 值為 7 之下，土壤氧化還原電位須小於 -134 mV，硫化鎘才會生成 (Lindsay, 1979)。由試驗結果可知，添加堆肥與奈米零價鐵於土壤中，在浸水環境下將可促進硫化鎘的生成，進而降低土壤中鎘的有效性，並減少植物由土壤中吸收鎘的機會；然而，土壤氧化還原電位過低卻同時可能對植物生長造成負面影響，如對植物具毒性的硫化氫 (H_2S) 的生成或是土壤中可溶性鐵、錳濃度過高而對植物造成毒害等 (Husson, 2013)，皆為可能阻礙植物正常生長的原因。



(二) 土壤 pH 值

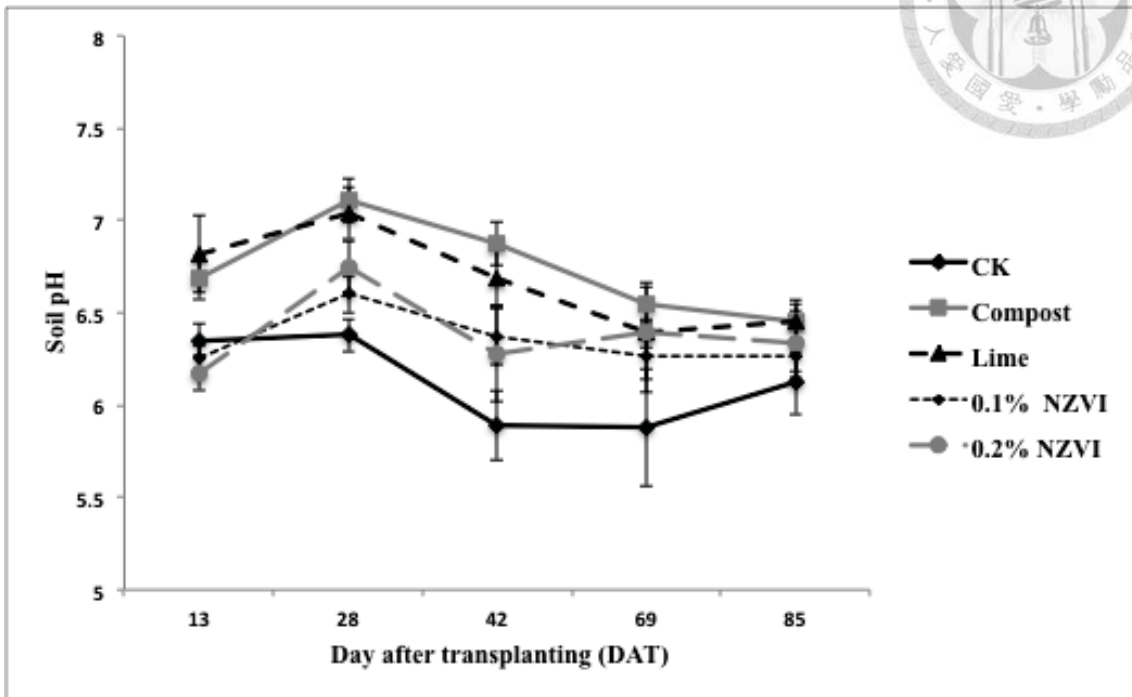
三種土壤浸水前所測定的 pH 值 (土水比=1:1) 分別為 4.85 (Cd 2)、5.52 (Cd 10) 與 5.46 (Cd 20)。正常鎘濃度處理中 (Cd 2)，對照組之土壤 pH 值大多介於 6.0 至 6.5 之間 (圖 4-3)，與之相比，堆肥、石灰與奈米零價鐵處理皆能提高土壤 pH 值，其中，又以堆肥與石灰處理組的提昇效果最好，其 pH 值大多介於 6.5 至 7.0 之間；所有處理土壤 pH 值皆會隨土壤淹水天數的增加而上下波動，但總體而言差異都不大。

低濃度鎘污染處理 (Cd 10) 中，對照組土壤之 pH 值大多都介於 6.0 至 6.5 之間，有添加改良劑之處理亦皆能提高土壤 pH 值，各改良劑處理提昇 pH 值之效果則差異不大；所有處理土壤 pH 值皆在移植後第 28 天有最高值，之後隨著淹水天數增加而逐漸下降，至移植後第 85 天時，有添加改良劑處理之土壤 pH 值約為 6.5，對照組則約為 6.2。

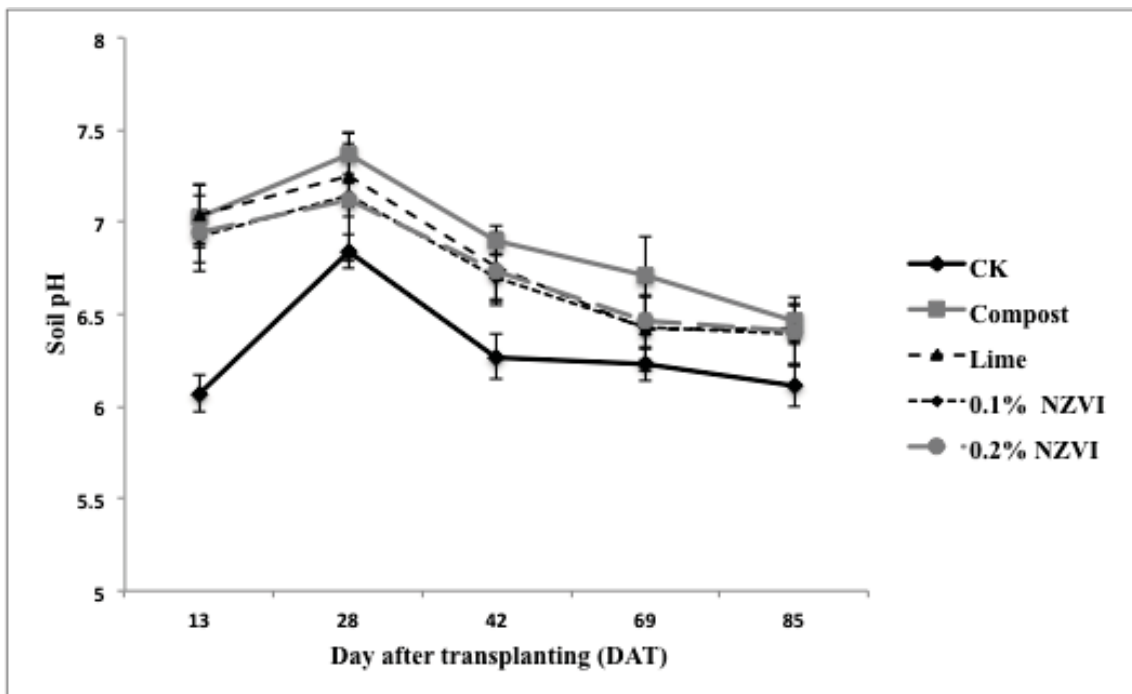
高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 土壤 pH 值隨時間變化之情形與 Cd 10 結果相近，所有處理皆在移植後第 28 天有最高值，有添加改良劑處理最終 pH 值亦約為 6.5；總體而言，對照組土壤 pH 值多介於 6.5 至 7.0 之間，堆肥、石灰與奈米零價鐵處理也都能提高土壤 pH 值，不同改良劑處理間對於土壤 pH 值提昇效果亦差異不大。此外，在所有鎘濃度處理中，0.1% NZVI 與 0.2% NZVI 處理之土壤 pH 值變化情形差異不大，此結果顯示奈米零價鐵添加量對於土壤 pH 值的改變並無顯著之影響。

綜合以上結果，三種鎘濃度處理之對照組，在浸水後土壤 pH 值皆高於浸水前土壤之 pH 值且逐漸趨近於中性 (圖 4-3)，因為大多數土壤中的還原作用皆伴隨著氫離子的消耗 (Kashem & Singh, 2001)，而使得原本 pH 值介於 4.5 至 5.5 之間的

(a) Cd 2



(b) Cd 10



(c) Cd 20

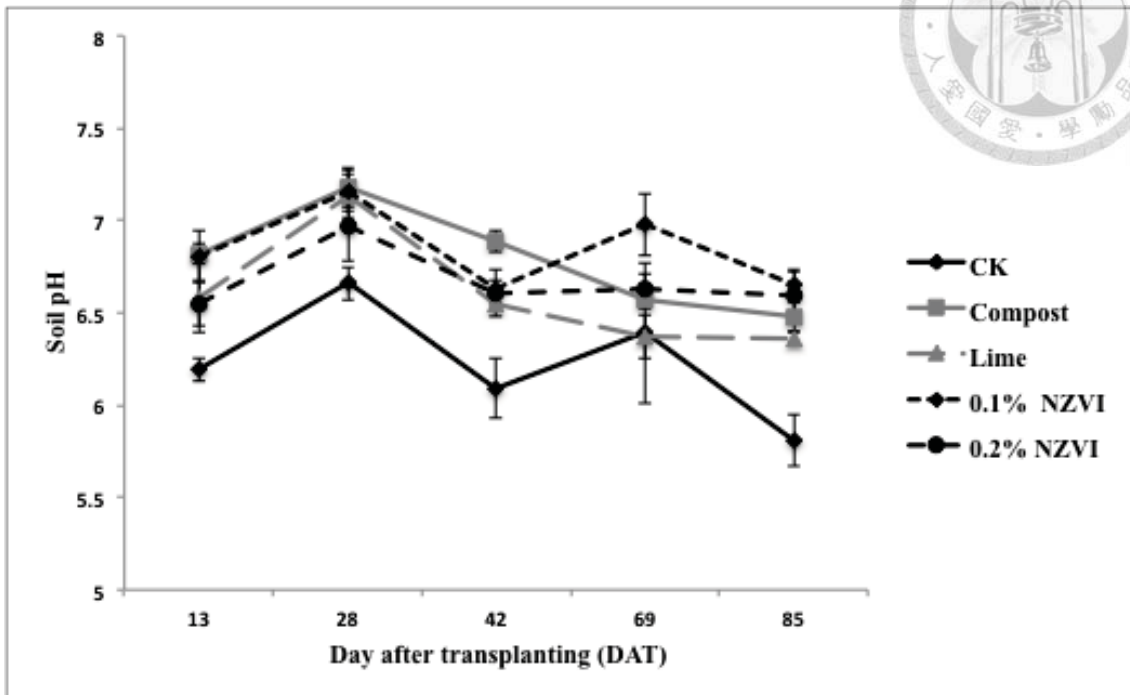



圖 4-3、水稻生長期間，不同改良劑處理下，土壤 pH 值之變化情形。

(a) Cd 2; (b) Cd 10; (c) Cd 20。(CK=對照組; Comp=堆肥添加; Lime=石灰添加; 0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加; 0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-3. The pH of soils under different amendment treatments during the rice growing period. (c) Cd 20. (CK=no treatment; Compost=compost application; Lime=lime application; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application)



酸性土壤，在經過 87 天的浸水後（水稻移植後第 85 天），土壤 pH 值提高至約為 6.5。三種鎘濃度處理下，有添加改良劑之處理反應結果相似，相較於對照組，三種改良劑皆能提高土壤 pH 值，前人研究中亦有相似的結果，於土壤中添加堆肥、石灰或奈米零價鐵皆可顯著提高土壤之 pH 值（Ok et al., 2011；Hashimoto & Yamaguchi 2013；Cullen et al., 2011）。其中，石灰處理組中因石灰（ CaCO_3 ）中的 CO_3^{2-} 會中和土壤中的氫離子，且 Ca^{2+} 亦會置換造成土壤酸性的氫離子（ H^+ ）與鋁離子（ Al^{3+} ），因此可提高土壤之 pH 值；添加有機質肥料而提高土壤 pH 值的可能機制有許多種，包含堆肥的添加會促使土壤氧化還原電位下降，伴隨發生的鐵錳氧化物還原性溶解作用會生成氫氧離子使土壤 pH 值提高（Asghar & Kanehiro, 1980）、鋁或鐵水合氧化物上的氫氧根被有機陰離子取代（Hue, 1989）或是隨有機肥料施用而加入高量的鹽基於土壤中，進而提高土壤 pH 值（Nobel et al., 1996）。前人研究指出，在地下水環境中，可溶性氧濃度通常都非常低，因此主要的電子接受者為水分子，具強還原性之奈米零價鐵與水反應後會生成二價鐵離子（ Fe^{2+} ）、氫氣與氫氧根（ OH^- ），進而提高水溶液之 pH 值（Wei et al., 2010），而在土壤中亦有觀察到相似的情形（Chang & Kang, 2009；Satapanajaru et al., 2007），表示添加奈米零價鐵於土壤中亦可能發生相同的反應，而提高土壤 pH 值。



第四節、不同改良劑處理對於水稻產量之影響

(一) 稻蘗生質量

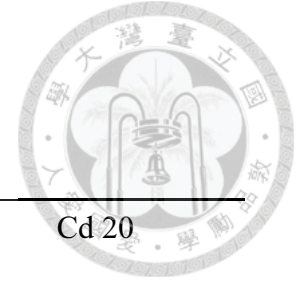
在不同的鎘濃度處理下，對照組每一盆栽的稻蘗生質量分別為 42.0 ± 2.33 (Cd 2)、 37.1 ± 3.68 (Cd 10)，與 35.3 ± 2.7 (Cd 20) 克 (表 4-3)；若以正常鎘濃度處理 (Cd 2) 作為基準來比較，低濃度鎘污染處理 (Cd 10) 與高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 對照組相對稻蘗生質量分別為 88 與 84% (表 4-4)，在統計上 Cd 20 與 Cd 2 稻蘗相對生質量雖達顯著差異 ($p < 0.05$)，但由水稻整體生長狀況可知 (圖 4-1)，即使土壤鎘濃度高達 10 與 20 mg/kg，水稻仍未受鎘毒害而可正常生長；因此，相較於其他旱田作物，如蘇丹草 (sudangrass) 在土壤鎘濃度為 10 mg/kg 即會造成地上部減產 35% (Fernandes et al., 1999)，豇豆 (cowpea) 與綠豆 (mungbean) 地上部在土壤鎘濃度為 20 mg/kg 則分別會減產 38 與 34% (Panwar et al., 1999)，本試驗結果顯示水稻對於鎘具有較高的耐受性。

在正常鎘濃度處理中 (Cd 2)，石灰與奈米零價鐵處理稻蘗生質量分別為 39.5 ± 3.06 、 37.3 ± 4.34 (0.1% NZVI) 與 38.9 ± 3.06 (0.2% NZVI) (g/pot)，三種處理皆不會造成稻蘗生質量顯著減產 ($p < 0.05$)；此外，堆肥的添加更有助於提高稻蘗生質量 ($p < 0.05$)。(圖 4-4)

低濃度鎘污染處理中 (Cd 10)，石灰處理對於稻蘗生質量同樣無顯著影響 ($p > 0.05$)，而堆肥處理稻蘗生質量為 51.5 ± 7.94 (g/pot)，統計結果亦顯示其可顯著提高稻蘗生質量；然而，奈米零價鐵處理稻蘗生質量結果卻與 Cd 2 處理大不相同，0.1% 與 0.2% 奈米零價鐵處理之稻蘗生質量皆低於對照組，分別為 26.4 ± 3.73 與 31.8 ± 5.09 (g/pot)，其中，0.1% 奈米零價鐵處理在統計上與對照組達顯著差異 ($p < 0.05$)。

表 4-3、不同處理下稻草乾重 (g/pot)

Table 4-3. Dry weight of straw (g/pot) in different treatments




Treatment§	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----g/pot-----		
CK	42.0 ± 2.33 b	37.1 ± 3.68 b	35.3 ± 2.7 b
0.1% NZVI	37.3 ± 4.34 b	26.4 ± 3.73 c	13.8 ± 3.44 c
0.2% NZVI	38.9 ± 3.06 b	31.8 ± 5.09 bc	19.2 ± 2.85 c
Compost	49.2 ± 2.26 a	51.5 ± 7.94 a	49.0 ± 5.46 a
Lime	39.5 ± 3.06 b	33.7 ± 3.49 bc	35.2 ± 2.39 b

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.

表 4-4、不同土壤鎘濃度處理下稻藁相對生質量 (%) (以 Cd 2 處理作為基準)

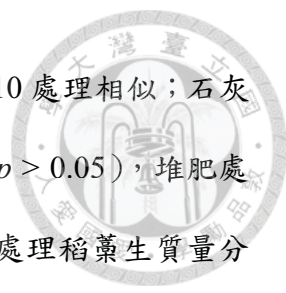
Table. 4-4 The relative dry weight of straw (%) compared to Cd 2 in different soil Cd concentration treatments



Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----g/pot-----		
CK	100 ± 5.55 a	88.2 ± 8.76 ab	84.0 ± 6.43 b
0.1% NZVI	100 ± 11.6 a	70.8 ± 10.0 b	37.1 ± 9.23 c
0.2% NZVI	100 ± 7.87 a	81.7 ± 13.1 b	49.4 ± 7.33 c
Compost	100 ± 4.59 a	105 ± 16.1 a	99.5 ± 11.1 a
Lime	100 ± 7.75 a	85.4 ± 8.84 b	89.1 ± 6.05 ab

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



高濃度鎘污染處理 (Cd 20)，不同改良劑之處理效果與 Cd 10 處理相似；石灰處理稻藁生質量為 35.2 ± 2.39 (g/pot)，與對照組無顯著差異 ($p > 0.05$)，堆肥處理組稻藁生質量同樣顯著高於對照組 ($p < 0.05$)；而奈米零價鐵處理稻藁生質量分別僅有 13.8 ± 3.44 與 19.2 ± 2.85 (g/pot)，二種不同添加量處理在統計上與對照組皆達顯著差異 ($p < 0.05$)。

表 4-4 為比較不同土壤鎘濃度下，相同改良劑處理對稻藁生質量之影響，以 Cd 2 處理作為基準，計算 Cd 10 與 Cd 20 處理之相對稻藁生質量 (%)。結果顯示，堆肥或石灰的添加在不同土壤鎘濃度中，對於稻藁生質量影響差異不大，表示不同的土壤鎘濃度對於堆肥或石灰的施用效果皆無明顯之影響。然而，奈米零價鐵的添加，在不同土壤鎘濃度處理間之結果卻差異很大，0.1% NZVI 處理在 Cd 10 與 Cd 20 處理中相對稻藁生質量僅 70.8 與 37.1%，0.2% NZVI 處理則為 81.7 與 49.4%，與 Cd 2 相比，在統計上皆達顯著差異 ($p < 0.05$)，顯示奈米零價鐵對於水稻生長之負面影響，在鎘污染土壤處理中較為明顯。

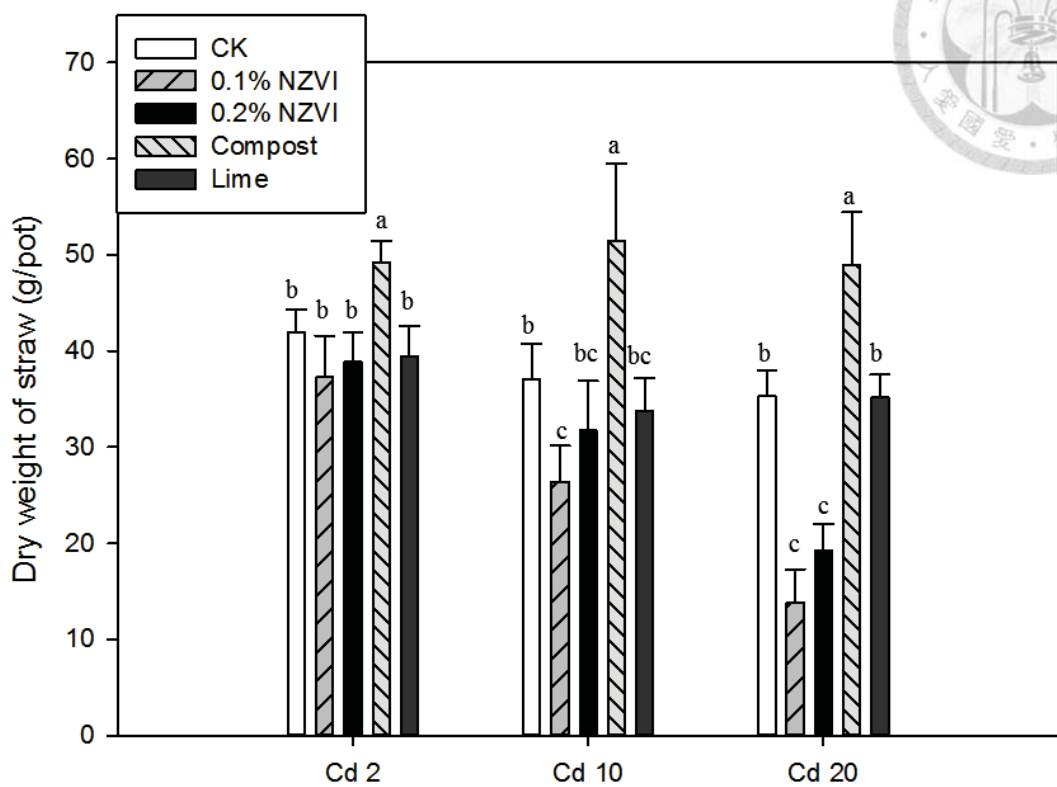
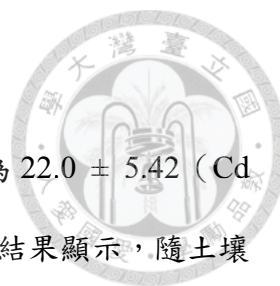


圖 4-4、不同處理下稻藁乾重 (g/pot) (CK=對照組；Compost=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-4. Dry weight of straw (g/pot) in different treatments. (CK=no treatment ; Compost=compost application ; Lime=lime application ; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application ; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application)Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation. Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



(二) 穀粒產量

在不同的鎘濃度處理下，對照組每一盆栽的穀粒產量分別為 22.0 ± 5.42 (Cd 2)、 20.8 ± 2.89 (Cd 10)，與 27.1 ± 8.05 (Cd 20) 克 (表 4-5)。結果顯示，隨土壤鎘濃度的增加，水稻穀粒產量並無明顯減產之現象，表示鎘污染土壤並不影響水稻的生長；然而，相較於水稻對於鎘的高耐受性，Ciecko et al. (2001) 研究結果則顯示，小黑麥 (triticale) 在土壤鎘濃度為 7.5 與 15 mg/kg 時，穀粒產量即會分別減產 17 與 35 %，油菜籽 (oilseed rape) 在土壤鎘濃度為 15 與 22.5 mg/kg 時則會減產 34 與 62 %。此外，本試驗中所選用的水稻品種為台南 11 號，第二期作每公頃平均稻穀產量為 5843 公斤 (林國清，2004)，換算後每一盆栽平均產量為 11.7 克；而正常鎘濃度處理中對照組穀粒產量 (22.0 g/pot) 超過此一標準，表示在本試驗條件下，所施用的化學肥料是足以供應水稻於整個生育期間所需的養分。

正常鎘濃度處理 (Cd 2) 中，堆肥、石灰或奈米零價鐵處理穀粒產量分別為 25.4 ± 7.78 、 15.1 ± 1.92 、 22.0 ± 10.5 (0.1% NZVI) 與 14.6 ± 1.92 (0.2% NZVI) (g/pot)，統計結果顯示，改良劑的添加對於水稻穀粒產量皆無顯著影響 ($p < 0.05$) (圖 4-5)。

低濃度鎘污染處理組中 (Cd 10)，與對照組相比，堆肥、石灰及奈米零價鐵處理對於水稻穀粒產量亦皆無顯著影響 ($p > 0.05$)；然而，不同改良劑處理間穀粒產量卻有所差異，石灰與堆肥處理穀粒產量為 29.8 ± 7.47 與 29.3 ± 8.63 (g/pot) 顯著高於奈米零價鐵處理組的 14.1 ± 5.12 與 17.7 ± 3.16 (g/pot)，顯示在此土壤鎘濃度之下，不同改良劑對於水稻生長之影響不同。

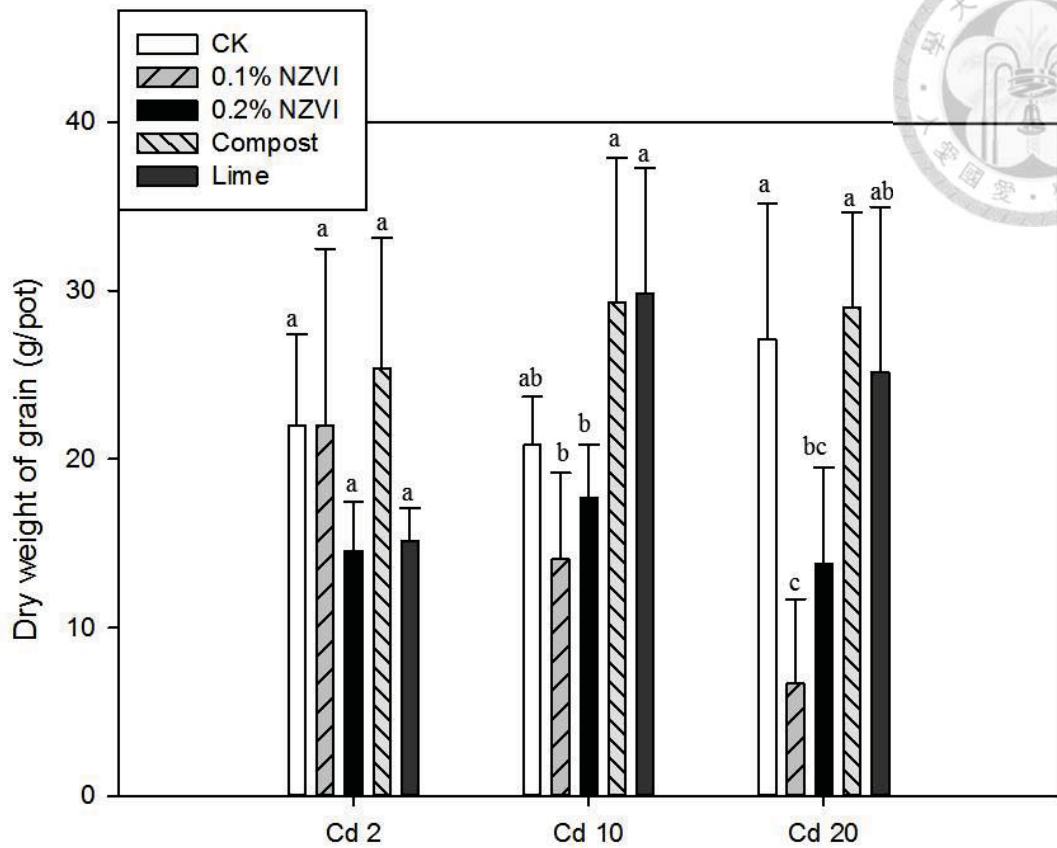
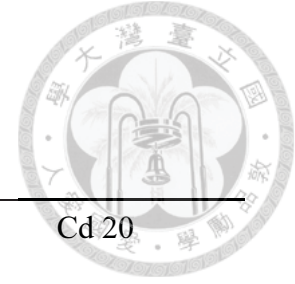


圖 4-5、不同處理下穀粒乾重 (g/pot) (CK=對照組；Compost=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-5. Dry weight of grain (g/pot) in different treatments. (CK=no treatment ; Compost=compost application ; Lime=lime application ; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application ; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application)Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation. Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.

表 4-5、不同處理下穀粒乾重 (g/pot)

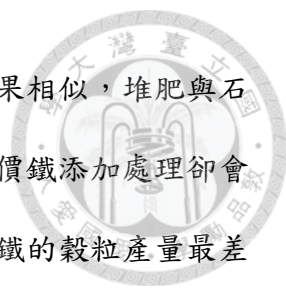
Table 4-5. Dry weight of grain (g/pot) in different treatments



Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----g/pot-----		
CK	22.0 ± 5.42 a	20.8 ± 2.89 ab	27.1 ± 8.05 a
0.1% NZVI	22.0 ± 10.5 a	14.1 ± 5.12 b	6.68 ± 5.00 c
0.2% NZVI	14.6 ± 2.92 a	17.7 ± 3.16 b	13.8 ± 5.74 bc
Compost	25.4 ± 7.78 a	29.3 ± 8.63 a	29.0 ± 5.62 a
Lime	15.1 ± 1.92 a	29.8 ± 7.47 a	25.2 ± 9.82 ab

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 穀粒產量結果與稻葉生質量結果相似，堆肥與石灰處理對於穀粒產量皆無顯著之影響 ($p > 0.05$)；然而，奈米零價鐵添加處理卻會造成穀粒產量顯著下降 ($p < 0.05$)，其中，又以 0.1% 奈米零價鐵的穀粒產量最差 (表 4-5)。

綜合以上結果，在所有土壤鎘濃度的處理中，以施用堆肥增加穀粒產量的效果最好。前人研究指出在酸性土壤中添加雞糞堆肥，可有效地提高豆科植物的生質量 (Hue, 1992)；Tagoe et al. (2008) 研究結果也顯示，大豆產量與雞糞堆肥施用量呈正相關。推測有機質肥料的添加可增加作物產量的原因為有機物的添加可改善土壤性質，如增加土壤孔隙度、通氣與保水能力，並可提供作物生長所需的之巨量或微量元素，而可促進作物的生長 (Manna et al., 2005；Choudhary et al., 1996)；Hue (1992) 與 Jokela (1992) 也指出堆肥的添加，可增進植物對於氮和鈣的吸收。在本試驗條件中，石灰處理提高水稻生質量之效果並不明顯；然而，有研究指出在酸性土壤中添加石灰物質，可促進作物之生長，進而提高作物產量 (Fernandes et al., 1999；Ciecko et al., 2001)，其作用機制包含降低鋁、鐵及錳的毒害，或是藉由提高土壤 pH 值而增加其他植物必要元素之有效性 (Grewal & Williams, 2003；Caires et al., 2008)。本試驗結果亦顯示，奈米零價鐵處理在鎘污染土壤處理中會造成水稻穀粒產量下降；然而，前人相似的盆栽試驗中卻呈現相反的結果，Ok et al. (2011) 研究結果指出，零價鐵的添加對於水稻穀粒產量無顯著影響，Watanabe et al. (2009) 亦指出，奈米零價鐵添加處理之水稻產量高於對照組；但也有其他研究提出與本試驗相似的結果，El-Temsah & Joner (2012) 指出奈米零價鐵會抑制大麥、黑麥草及亞麻等旱田作物的發芽率與莖的伸長；然而，奈米零價鐵對植物生長影響之相關研究仍相對較少，因此作用機制仍不明確。



第五節、不同改良劑處理下對於水稻中鎘濃度與吸收量之影響

(一) 稻藁

在不同土壤鎘濃度處理下，三種土壤對照組之稻藁鎘濃度分別為 0.42 ± 0.1 (Cd 2)、 0.92 ± 0.24 (Cd 10) 與 2.47 ± 0.64 (Cd 20) (mg/kg)，試驗結果顯示稻藁中鎘濃度會隨土壤中鎘濃度增加而增加，明顯地區分為三個等級 (圖 4-6)，在統計上也有達顯著差異 ($p < 0.05$)。

在正常鎘濃度處理中 (Cd 2)，奈米零價鐵與堆肥處理之稻藁鎘濃度與對照組無顯著差異，僅石灰處理可使稻藁中鎘濃度顯著下降至 0.16 ± 0.07 (mg/kg)。低濃度鎘污染處理 (Cd 10) 結果顯示，0.2% 奈米零價鐵 (0.79 ± 0.58 mg/kg) 與石灰處理 (0.43 ± 0.12 mg/kg) 稻藁鎘濃度平均值皆小於對照組，但重覆間變異大，因此在統計上皆未達顯著差異；其他改良劑處理稻藁中鎘濃度與對照組亦無顯著差異；此外，不同添加量的奈米零價鐵處理對於稻藁鎘濃度之影響亦無顯著差異 ($p > 0.05$)。高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 中，不同改良劑處理對稻藁鎘濃度影響之結果與 Cd 2 相似，所有改良劑添加處理中，與對照組相比僅石灰處理可顯著降低稻藁中鎘濃度 ($p < 0.05$)，其稻藁中鎘濃度為 1.03 ± 0.41 (mg/kg)；此外，0.2% 奈米零價鐵處理稻藁鎘濃度 (2.65 ± 0.64 mg/kg) 雖低於 0.1% 奈米零價鐵處理 (2.75 ± 0.49 mg/kg)，但在統計上卻未達顯著差異 ($p > 0.05$)。

整體而言，在三種鎘濃度處理中，僅石灰處理能有效地降低稻藁中鎘濃度，堆肥與奈米零價鐵的施用對於水稻吸收鎘的抑制效果並不明顯。施用石灰於土壤中能降低稻藁中鎘濃度的原因為土壤 pH 值顯著的提高，使可溶性重金屬離子與氫氧根或是碳酸根反應形成沉澱，進而降低土壤中重金屬的有效性。前人研究結果也顯示石灰的施用在於水田與旱田中皆可顯著地降低植體中的重金屬濃度 (Li et al.,

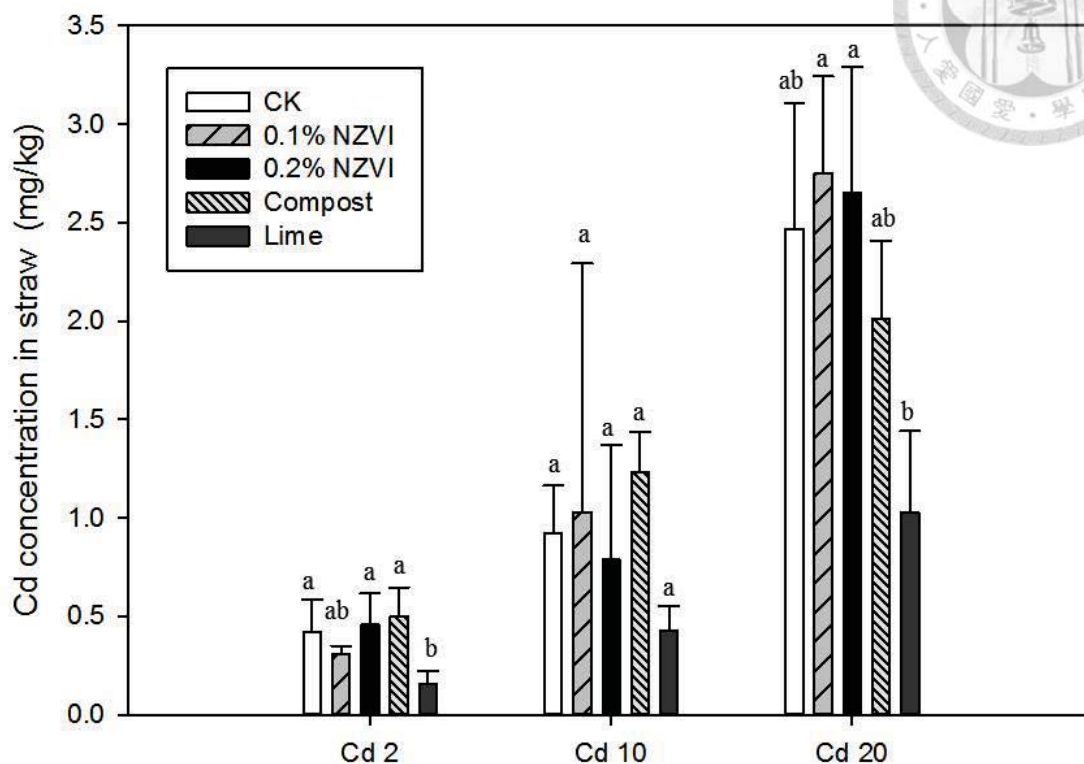



圖 4-6、不同處理下稻藁鎘濃度 (mg/kg) (CK=對照組; Compost=堆肥添加; Lime=石灰添加; 0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加; 0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

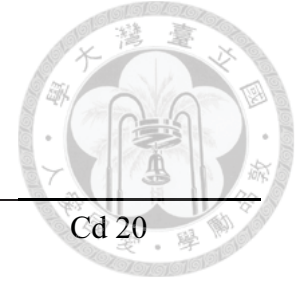
Fig. 4-6. Cd concentration of straw (mg/kg) in different treatments. (CK=no treatment; Compost=compost application; Lime=lime application; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application) Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation. Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



2008 ; Fernandes et al., 1999 ; Chen et al., 2000)。雖然有許多前人研究指出，堆肥的施用可有效地抑制作物對於土壤中鎘的吸收 (Lee et al., 2004 ; Cieccko et al., 2001 ; Sato et al., 2010)，然而，在本試驗條件下，添加堆肥於土壤中並不能顯著的降低稻藁中鎘濃度，也有研究提出相似的結果，Singh et al. (1989) 與 Putwattana et al. (2010) 皆指出有機資材的施用無法顯著的降低植體中的鎘濃度，推測可能原因為堆肥的種類眾多與植物品種上的差異，使得堆肥的施用效果不一。此外，有研究指出廢肥的添加會將大量的可溶性有機碳 (Dissolved organic carbon, DOC) 帶入土壤中 (Guo et al. 1993)，土壤中重金屬離子會與其形成可溶性的錯合物，因而增加重金屬的移動性 (Almas & Singh, 2001 ; Chirenje & Ma, 1999)，而堆肥添加使土壤 pH 值提高，亦會增加此一金屬-有機錯合物在溶液中的穩定性 (Gregson & Alloway, 1984)，因此堆肥的施用對於作物中重金屬濃度的影響可能為正面，亦可能為負面。奈米零價鐵的施用，在本試驗條件下亦無顯著之效果，與前人的試驗結果有所不同 (Watanabe et al., 2009 ; Ok et al., 2011)，推測可能的原因為施用奈米零價鐵後，水稻生長狀況不佳，稻藁生質量顯著低於其他處理，而產生濃縮效應使得植體中鎘濃度相對較高。此外，Watanabe et al. (2009) 試驗中奈米零價鐵施用量為 0.5-5% (w/w)，Ok et al. (2011) 則為 5% (w/w)，皆高於本試驗之施用量，因此使得試驗效果較不顯著。

表 4-6、不同處理下稻草鎘濃度 (mg/kg)

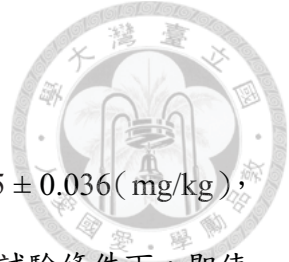
Table 4-6. Cd concentration of straw (mg/kg) in different treatments



Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----mg/kg-----		
CK	0.42 ± 0.17 a	0.92 ± 0.24 a	2.47 ± 0.64 ab
0.1% NZVI	0.31 ± 0.04 ab	1.03 ± 1.26 a	2.75 ± 0.49 a
0.2% NZVI	0.46 ± 0.16 a	0.79 ± 0.58 a	2.65 ± 0.64 a
Compost	0.50 ± 0.15 a	1.23 ± 0.21 a	2.01 ± 0.40 ab
Lime	0.16 ± 0.07 b	0.43 ± 0.12 a	1.03 ± 0.41 b

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



(二) 糙米

在低濃度鎘污染處理(Cd 10)中，對照組糙米鎘濃度為 0.115 ± 0.036 (mg/kg)，低於衛生署所訂定的食米中鎘限量標準 (0.4 mg/kg)，表示在本試驗條件下，即使土壤鎘濃度超過環保署所規範之農田土壤重金屬管制標準 (5 mg/kg)，所生產的稻米並不會有食用安全的疑慮，此結果與陳尊賢 (1988) 在本試驗土壤採集地 (桃園基力化工廠鎘污染區) 所做的穀粒中重金屬含量調查結果差異很大，調查報告指出在此污染區中穀粒中鎘平均濃度高達 2.42 mg/kg，造成此差異的可能原因為在本試驗中，水稻種植期間皆維持淹水狀態，而一般田間慣行的水份管理則會在最大分蘗期後與水稻收成前進行曬田與排水。又鎘在土壤中的有效性受土壤氧化還原境態所調控，在浸水還原狀態下，鎘會形成硫化鎘沉澱而降低其有效性，當土壤再氧化後，硫化鎘的氧化性溶解又會提高鎘在土壤中的有效性，因此，本試驗中由於試驗土壤持續浸水，使得所生產的稻米中鎘濃度較一般田間水稻穀粒低。改良劑添加處理中，石灰與奈米零價鐵的施用皆能降低糙米中的鎘濃度，而堆肥處理對於糙米中鎘濃度則無顯著影響。石灰的施用可顯著提高土壤 pH 值，降低土壤中鎘的有效性，並藉此抑制水稻對於鎘的吸收。奈米零價鐵則可提供許多吸附位置，將土壤中有效性較高的鎘形態轉變為較穩定的鎘形態，而降低水稻對於鎘的吸收 (Watanabe et al., 2009 ; Ok et al., 2011)。堆肥雖然具許多官能基可吸附重金屬且可提高土壤 pH 值，但由於其所富含的可溶性有機碳會與鎘離子形成可溶性錯合物，因此增加土壤中重金屬的移動性，而無法有效的降低糙米中的鎘濃度 (Singh et al., 1989 ; Li et al., 2009b)。

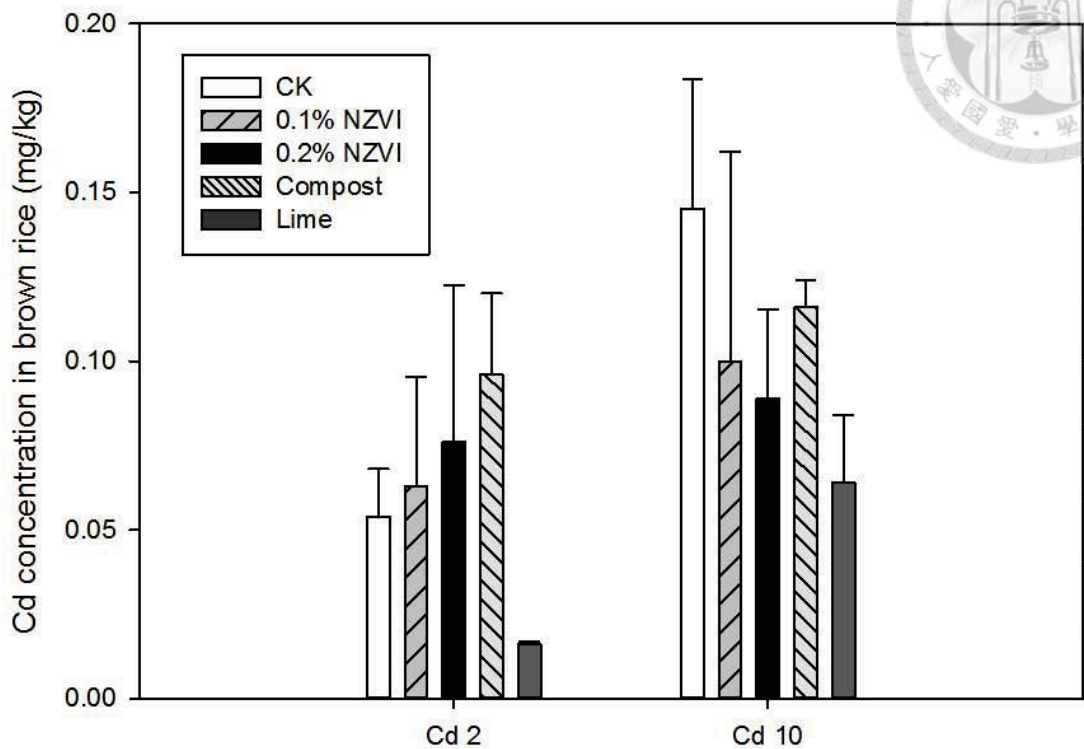


圖 4-7 (a)、不同處理下糙米鎘濃度 (mg/kg) (CK=對照組；Compost=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-7. Cd concentration of grain (mg/kg) in different treatments. (CK=no treatment; Compost=compost application; Lime=lime application; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application) Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation.

Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.

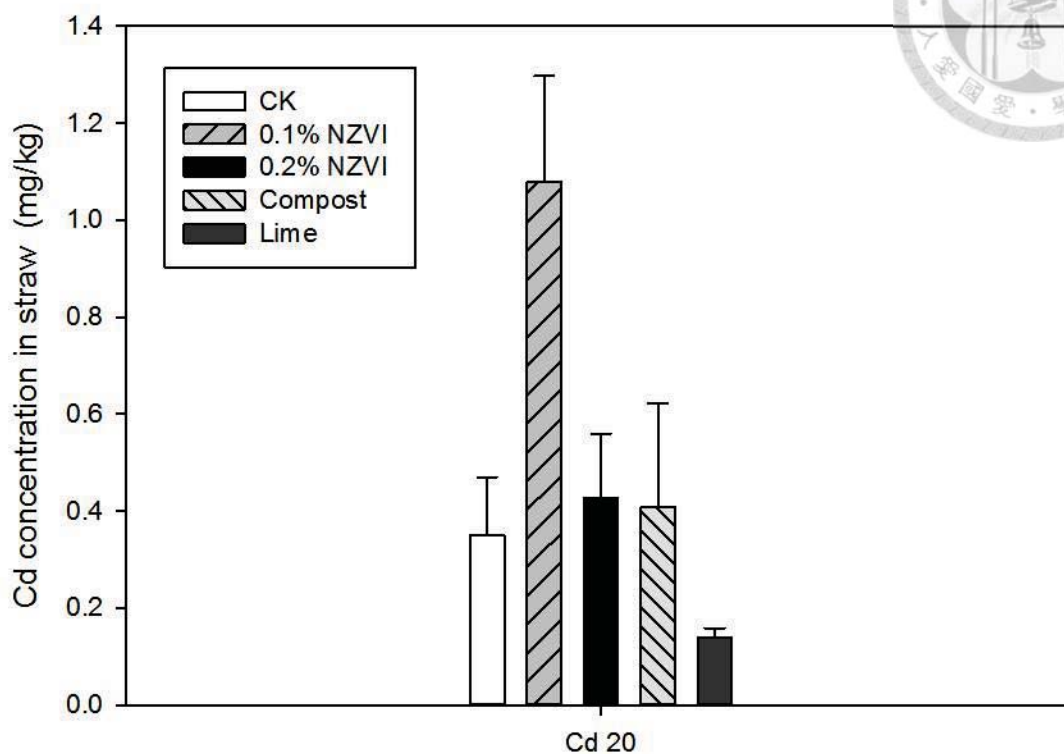
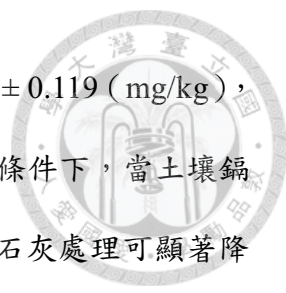


圖 4-7 (b)、不同處理下糙米鎘濃度 (mg/kg) (CK=對照組；Compost=堆肥添加；Lime=石灰添加；0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

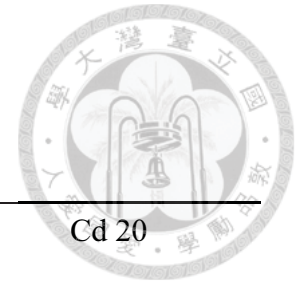
Fig. 4-7. Cd concentration of grain (mg/kg) in different treatments. (CK=no treatment; Compost=compost application; Lime=lime application; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application) Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation. Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



高濃度鎘污染處理 (Cd 20) 中，對照組糙米鎘濃度為 0.351 ± 0.119 (mg/kg)，相當接近食米中鎘的限量標準 (0.4 mg/kg)，顯示在本研究試驗條件下，當土壤鎘濃度達 20 mg/kg 時有可能生產出鎘米。改良劑添加處理中，僅石灰處理可顯著降低糙米鎘濃度至 0.139 ± 0.020 (mg/kg) ($p < 0.05$)，下降比例達 60.4%，且低於食米中鎘的限量標準，顯示石灰的施用確實能有效地降低水稻對於鎘的吸收，避免土壤中的鎘經由食物鏈傳輸而對人體健康造成危害。奈米零價鐵處理之效果明顯不如石灰處理，推測原因為施用奈米零價鐵後，水稻普遍生長不佳，穀粒產量明顯減產而因此造成濃縮效應，而使穀粒中鎘濃度相對較高，此外，有研究指出鎘在穀粒中的累積機制較一般植體複雜，抽穗後由根部直接吸收經由木質部傳輸的鎘與抽穗前先累積於其他部位後再經由韌皮部傳輸之再移動的鎘，此二途徑對於穀粒中鎘累積的貢獻都很重要 (Rodda et al., 2011)

表 4-7、不同處理下糙米鎘濃度 (mg/kg)

Table 4-7. Cd concentration of grain (mg/kg) in different treatments



Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----mg/kg-----		
CK	0.054 ± 0.014 ab	0.145 ± 0.039 a	0.351 ± 0.119 bc
0.1% NZVI	0.063 ± 0.033 ab	0.100 ± 0.062 ab	1.08 ± 0.219 a
0.2% NZVI	0.076 ± 0.046 a	0.089 ± 0.027 ab	0.426 ± 0.134 ab
Compost	0.096 ± 0.024 a	0.116 ± 0.008 ab	0.408 ± 0.214 bc
Lime	0.016 ± 0.001 b	0.064 ± 0.020 b	0.139 ± 0.020 c

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



第六節、不同改良劑處理下對於土壤性質之影響

(一) 土壤 pH 值

三種土壤在水稻種植前所測定的 pH 值（土水比=1:1）分別為 4.85（Cd 2）、5.52（Cd 10）與 5.46（Cd 20）；在浸水並種植水稻 138 天後，三種土壤 pH 值皆有上升之現象，土壤 pH 值分別上升至 5.18（Cd 2）、5.58（Cd 10）與 5.52（Cd 20）。

三種土壤鎘濃度處理下，不同改良劑處理對於土壤 pH 值的影響有相似之結果（圖 4-8）。與對照組相比，堆肥與石灰處理皆能顯著提高土壤 pH 值（ $p < 0.05$ ），堆肥處理土壤 pH 值介於 6.94 至 7.94 之間，石灰處理則介於 6.53 至 7.36 之間，皆至少高於對照組 1 個 pH 值單位；奈米零價鐵處理中，水稻收成後的土壤 pH 值與對照組無顯著差異，且二種奈米零價鐵添加量處理間亦無顯著差異。

本試驗所使用的土壤屬酸性土壤，前人研究結果同樣指出添加石灰物質於酸性土壤可有效地提高土壤 pH 值（Fernandes et al., 1999；Ciecko et al., 2001）；堆肥也被認為可有效地提高土壤 pH 值（Hue, 1992；Jokela, 1992）；然而，Cullen et al.（2011）試驗結果顯示，奈米零價鐵的添加也可提高土壤 pH 值，其他人的研究中亦有相似的結果（Chang & Kang, 2009；Satapanajaru, 2008），推測本試驗結果與前人不同的原因是奈米零價鐵添加量相對較少，相較於其他試驗，奈米零價鐵添加量大多都大於 1%（w/w），Chang & Kang（2009）批次試驗結果亦顯示，土壤 pH 值會隨添加量的增加而上升，El-Temsah & Joner（2012）也指出利用奈米零價鐵進行土壤污染整治的施用量大多介於 0.5 – 5 g/kg soil。

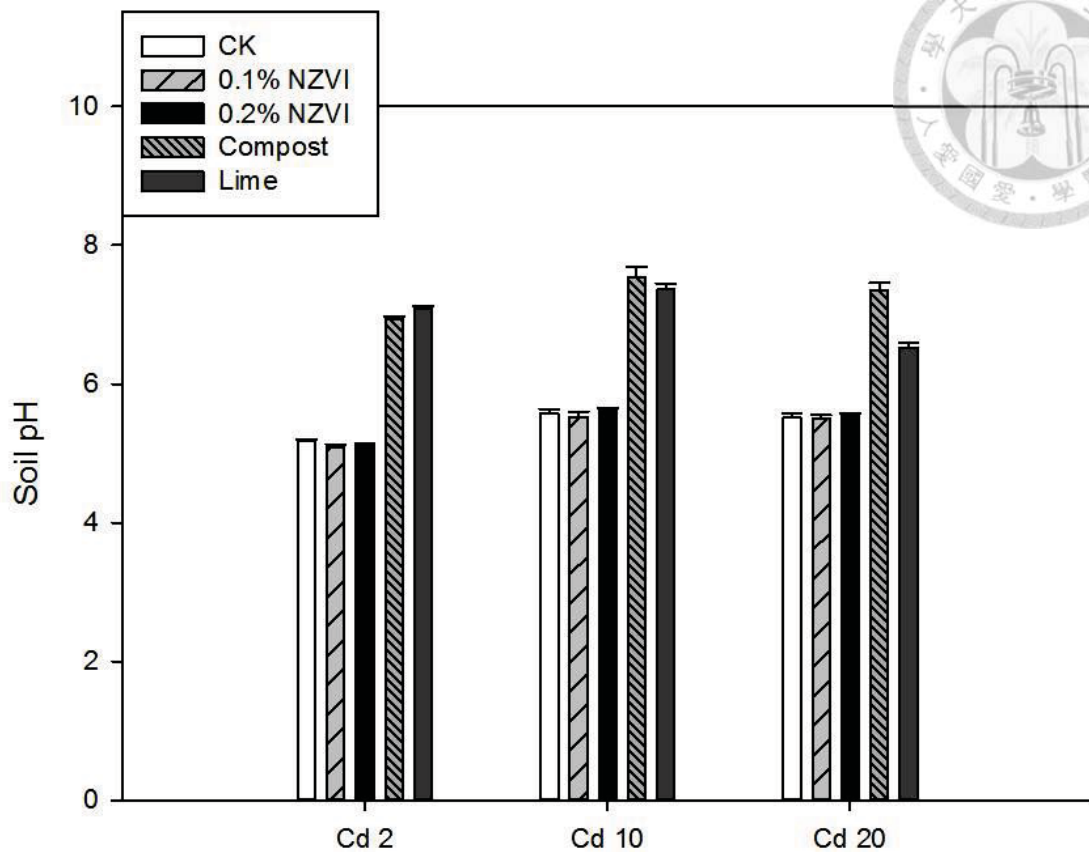



圖 4-8、水稻收成後不同處理下土壤之 pH 值 (CK=對照組; Compost=堆肥添加; Lime=石灰添加; 0.1% NZVI=0.1% 奈米零價鐵添加; 0.2% NZVI=0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-8. Soil pH of different treatments after the harvest of rice. (CK=no treatment; Compost=compost application; Lime=lime application; 0.1% NZVI=0.1% nano zero-valent iron application; 0.2% NZVI=0.2% nano zero-valent iron application) Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation.



土壤 pH 值為影響土壤中鎘的有效性的重要因子。一般而言，鎘在 pH 值介於 4.5 - 5.5 的酸性土壤中移動性較高，在石灰質土壤中鎘移動性則相對較低 (Kabata-Pendias & Pendias, 2000)；由此可知，本試驗土壤鎘移動性相對較高，因此可藉由石灰或堆肥的添加提高土壤 pH 值，進而降低土壤中鎘的有效性。鎘在土壤中的吸附作用也會影響其在土壤中的移動性，Christensen (1984) 研究結果指出，鎘在 pH 值 6 時有很高的親合力，在 pH 值 4 - 7.7 的區間，每上升一個 pH 值單位，土壤對於鎘的吸附能力會增加三倍；而土壤吸附重金屬的能力一部分受鐵錳氫氧化物、層狀矽酸鹽邊緣或是有機質上的 pH 依賴性電荷所調控，因此在土壤 pH 值較高時，這些物質表面之官能基會行去質子化作用而帶負電，而可提高土壤對於陽離子的吸附能力，進而降低重金屬在土壤中的移動性。此外，土壤中植物必要元素的有效性亦受土壤 pH 值所調控，在中性 pH 值下，大多數必要元素的有效性皆相對較高，而本試驗所選用之土壤屬酸性土壤，因此土壤 pH 值的提升可改善氮、磷、鉀、鈣與鎂等必要元素之有效性，對植物的生長具有正面效益。



(二) 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘

土壤中重金屬的型態大致可分為下列六種：(1) 水可溶態、(2) 可交換態、(3) 有機質鍵結態、(4) 鐵錳氧化物鍵結態、(5) 明確的化合物（如金屬硫化物、碳酸金屬鹽類或磷酸金屬鹽類）與 (6) 原生礦物結合態（Kabata-Pendias & Pendias, 2000）。然而，並非所有型態的重金屬都可被植物利用，一般而言，僅第一種與第二種重金屬型態可被植物所吸收，因此土壤重金屬全量並不能完全可反映土壤中重金屬的危害風險，以重金屬的有效性來評估土壤受污染程度應較為恰當。目前可用來評估土壤金屬有效性的方法很多，其中，單一萃取法為簡單且容易操作的方法，因此被廣泛使用。

本試驗中選用 0.05 M EDTA 作為萃取劑。整體而言，0.05 M EDTA 可萃取鎘濃度隨土壤總鎘濃度的上升而隨之增加（圖 4-9）。不同改良劑處理之結果則顯示在正常鎘濃度處理（Cd 2）中，有添加改良劑處理之 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度與對照組並無顯著差異，高濃度鎘污染處理（Cd 20）的結果也相同，不同處理間亦皆無顯著差異（圖 4-9）。低濃度鎘污染處理（Cd 10）中，0.2% 奈米零價鐵、堆肥與石灰處理皆能顯著降低 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度 ($p < 0.05$)，其濃度由對照組的 8.25 ± 0.11 mg/kg 分別下降至 7.59 ± 0.12 、 7.11 ± 0.34 與 7.72 ± 0.40 mg/kg（表 4-10）。

綜合以上結果，在本試驗條件下，添加改良劑於土壤中並不能有效地降低 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度，而較低的可萃取性濃度通常代表土壤中重金屬較不容易被植物所吸收，但在本試驗結果中卻無此現象；然而，前人研究結果顯示，石灰物質的添加可有效地降低土壤中 0.05 M EDTA 可萃取性鎘濃度（Chen et al., 2000；Lee et al., 2004），堆肥的施用也有相似的結果（Lee et al., 2004；Lin et

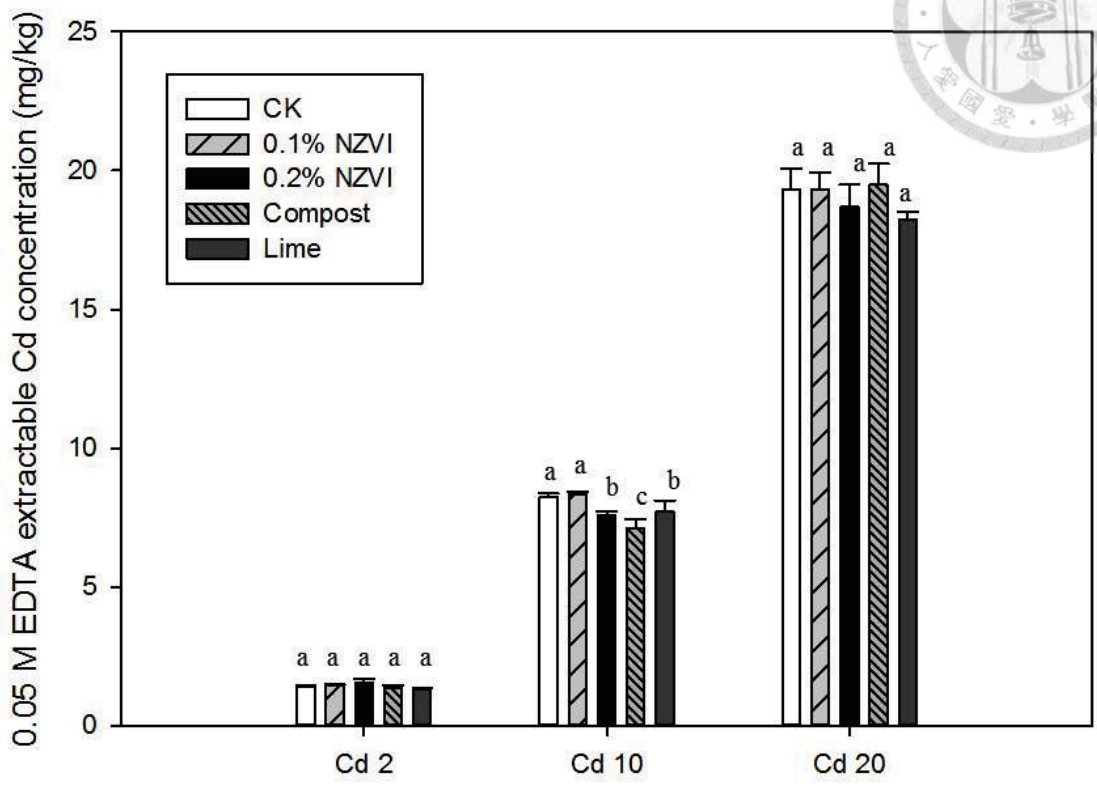


圖 4-9、不同處理下土壤 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度 (mg/kg) (CK = 對照組；Compost = 堆肥添加；Lime = 石灰添加；0.1% NZVI = 0.1% 奈米零價鐵添加；0.2% NZVI = 0.2% 奈米零價鐵添加)

Fig. 4-9. 0.05 M EDTA extractable Cd concentration (mg/kg) of soil in different treatments. (CK = no treatment ; Compost = compost application ; Lime = lime application ; 0.1% NZVI = 0.1% nano zero-valent iron application ; 0.2% NZVI = 0.2% nano zero-valent iron application) Data are expressed as means of four replicates \pm standard deviation. Different letters indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.


表 4-8、不同處理下 0.05 M EDTA 可萃取之土壤有效性鎘濃度 (mg/kg)

Table 4-8. 0.05 M EDTA extractable Cd concentration (mg/kg) in different treatments

Treatment	Cd 2	Cd 10	Cd 20
	-----mg/kg-----		
CK	1.43 ± 0.03 a	8.25 ± 0.11 a	19.3 ± 0.76 a
0.1% NZVI	1.46 ± 0.03 a	8.34 ± 0.10 a	19.3 ± 0.61 a
0.2% NZVI	1.53 ± 0.17 a	7.59 ± 0.12 b	18.7 ± 0.81 a
Compost	1.37 ± 0.10 a	7.11 ± 0.34 c	19.5 ± 0.75 a
Lime	1.34 ± 0.02 a	7.72 ± 0.40 b	19.5 ± 0.27 a

Date expressed as means ± standard deviation (n=4).

Different letters in same column indicate statistically significant differences between treatments at $p < 0.05$.



al., 2009), 但也有前人提出堆肥的添加並不能顯著降低 0.05 M EDTA 可萃取鎘濃度, 因為 EDTA 對於重金屬有很好的螯合能力, 土壤中與有機質鍵結態的重金屬也有可能被萃取出來 (Ure, 1996), 而使有效性萃取結果不如預期。前人研究中很少以單一萃取法評估零價鐵的添加對於土壤中重金屬有效性的影響, 大多都使用連續萃取法 (sequential extraction), Ok et al. (2011) 研究指出, 施用零價鐵可顯著降低土壤中可交換態與吸附態的鎘, Watanabe et al. (2009) 盆栽試驗亦有相似的結果。此外, Kumpiene et al. (2011) 於銅污染土壤施用零價鐵, 同樣可降低可交換態銅的相對比例, 由以上前人試驗結果可知, 零價鐵的施用可降低土壤中有效性較高的鎘形態之相對比例, 進而降低植物對於鎘的吸收。

第五章 結論



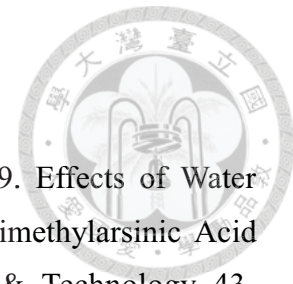
1. 水稻於正常鎘濃度土壤與受鎘污染之土壤（土壤鎘濃度為 10 與 20 mg/kg）皆能正常生長，亦無鎘毒害徵狀出現；此外，堆肥或石灰的施用不會造成水稻穀粒產量顯著的減產。奈米零價鐵的施用於正常鎘濃度土壤中對於穀粒產量無顯著之影響，然而，但鎘污染土壤中（Cd 10 與 Cd 20）卻會造成水稻生長不佳，分蘗數明顯下降，穀粒產量也隨之下降。
2. 低濃度鎘污染土壤（Cd 10）中，石灰的施用可使稻藁鎘濃度下降 53.3%，其他改良劑添加處理則無顯著影響。在此土壤鎘濃度下，對照組與所有改良劑處理的糙米鎘濃度皆未超過食米中鎘的限量標準（0.4 mg/kg）。
3. 高濃度鎘污染土壤（Cd 20）中，僅石灰處理可顯著降低稻藁中鎘濃度（ $p < 0.05$ ），堆肥或奈米零價鐵處理皆無顯著之影響。在此土壤鎘濃度下，對照組糙米鎘濃度接近限量標準，因此可能生產出鎘米；改良劑處理中，僅石灰的施用可使糙米鎘濃度顯著下降（ $p < 0.05$ ），下降比例達 60.4%，堆肥與奈米零價鐵處理反而會促使糙米鎘濃度上升且超過限量標準。
4. 在鎘污染土壤中，奈米零價鐵的施用會對水稻生長造成影響，且可能由於濃縮效應使得植體中鎘濃度相對較高，因此整體而言，相較於石灰的處理效果，奈米零價鐵的整治效果並不顯著。

參考文獻



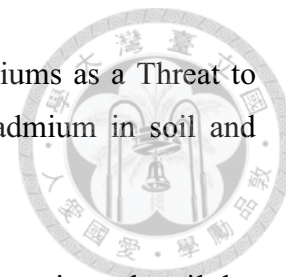
- 行政院環保署。2003。土壤重金屬檢測方法-王水消化法。NIEA S321.63B。中華民國 92 年 7 月 1 日環署檢字第 0920047102 號公告。
- 行政院環保署。2014。全國農地重金屬污染潛勢調查成果報告。土壤及地下水污染整治網。<http://sgw.epa.gov.tw/public/0501.aspx>。
- 行政院農委會。2013。101 年我國糧食供需統計結果。農政與農情第 256 期。
- 林國清。2004。水稻新品種臺南 11 號之育成。臺南區農業改良場研究匯報 45, 1-25。
- 陳尊賢。1988。桃園基力化工廠北方之水田區稻穀粒中重金屬含量調查。行政院農委會補助計劃。
- 陳怡君。2010。堆肥銅鋅濃度對球莖甘藍生長及其吸收銅鋅之影響。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系碩士論文。
- 蘇紹璋與陳尊賢。2008。土壤清洗法整治重金屬污染國內外最新研究與整治案例回顧。台灣土壤及地下水環境保護協會 27, 4-12。
- Almas, A.R., Singh, B.R., 2001. Plant uptake of cadmium-109 and zinc-65 at different temperature and organic matter levels. *Journal of Environmental Quality* 30, 869-877.
- Alloway, B.J., Steinnes, E., 1999. Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils. In: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. (Eds), *Cadmium in soil and plants.*, Kluwer Academic Publishers, pp.97-124.
- Alowitz, M.J., Scherer, M.M., 2002. Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal. *Environmental Science & Technology* 36, 299-306.
- Arao, T., Ishikawa, S., Murakami, M., Abe, K., Maejima, Y., Makino, T., 2010. Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan. *Paddy and*

Water Environment 8, 247-257.



- Arao, T., Kawasaki, A., Baba, K., Mori, S., Matsumoto, S., 2009. Effects of Water Management on Cadmium and Arsenic Accumulation and Dimethylarsinic Acid Concentrations in Japanese Rice. *Environmental Science & Technology* 43, 9361-9367.
- Bakerm A.J.M., McGrath, S.P., Sidoli, C.M., Reeves, R.D., 1994. The possibility of in-situ heavy-metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulation plants. *Resources, Conservation and Recycling* 11,41-49
- Bhattacharyya, P., Chakraborty, A., Chakrabarti, K., Tripathy, S., Powell, M.A., 2006. Copper and zinc uptake by rice and accumulation in soil amended with municipal solid waste compost. *Environmental Geology* 49, 1064-1070.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., De Koe, T., 1999. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: Evaluation by means of chemical extractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30, 365-387.
- Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* 186, 458-465.
- Caires, E.F., Garbuio, F.J., Churka, S., Barth, G., Correa, J.C.L., 2008. Effects of soil acidity amelioration by surface liming on no-till corn, soybean, and wheat root growth and yield. *European Journal of Agronomy* 28, 57-64.
- Cao, J.S., Elliott, D., Zhang, W.X., 2005. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles. *Journal of Nanoparticle Research* 7, 499-506.
- Chaney, R.L., Giordano, P.M., 1977. Microelements as related to plant deficiencies and toxicities. In: *Soils for Management of Organic Wastes and Waste Waters*, pp. 234-279.

Chaney R.L., Ryan, J.A., Li, Y-M., Brown, S.L., 1999. Soil Cadmiums as a Threat to Human Health. In: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. (Eds), *Cadmium in soil and plants.*, Kluwer Academic Publishers, pp.219-256.



Chang, M.C., Kang, H.Y., 2009. Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 44, 576-582.

Chen, Z.S., Lee, D.Y., 1997. Evaluation of remediation techniques on two cadmium-polluted soils in Taiwan. In Iskandar, I.K., Adriano, D.C. (Ed), *Remediation of Soils Contaminated with Metals.*, pp. 209–223, Science Reviews, Northwood, UK.

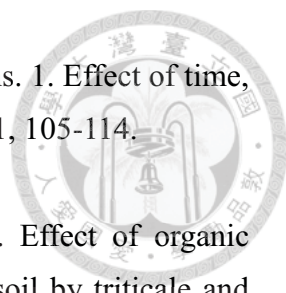
Chen, Z.S., Lee, G.J., Liu, J.C., 2000. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere* 41, 235-242.

Chen, Z.S., Su, S.W., Guo, H.Y., Tsai, C.C., Hseu, Z.Y., 2007. *New Aspects of Collaborative Research on Soil Pollution, Food Safety and Soil Remediation Techniques in Asia*, Technical Bulletin No. 175 1–35. Taipei, Taiwan: Food and Fertilizer Technology Center (FFTC).

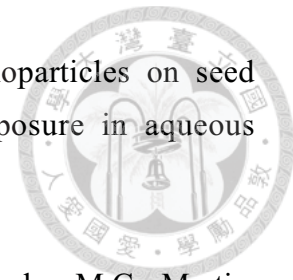
Chino, M., Baba, A., 1981. The effects of some environmental-factors on the partitioning of zinc and cadmium between roots and tops of rice plants. *Journal of Plant Nutrition* 3, 203-214.

Chirenje, T., Ma, L.Q., 1999. Effects of acidification on metal mobility in a papermill-ash amended soil. *Journal of Environmental Quality* 28, 760-766

Choudhary, M., Bailey, L.D., Grant, C.A., 1996. Review of the use of swine manure in crop production: Effects on yield and composition and on soil and water quality. *Waste Management & Research* 14, 581-595.

- 
- Christensen, T.H., 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations. 1. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water Air and Soil Pollution* 21, 105-114.
- Ciecko, Z., Wyszowski, M., Krajewski, W., Zabielska, J., 2001. Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and spring oilseed rape. *Science of the Total Environment* 281, 37-45.
- Cullen, L.G., Tilston, E.L., Mitchell, G.R., Collins, C.D., Shaw, L.J., 2011. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects. *Chemosphere* 82, 1675-1682.
- Cundy, A.B., Hopkinson, L., Whitby, R.L.D., 2008. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment* 400, 42-51.
- Das, P., Samantaray, S., Rout, G.R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environmental Pollution* 98, 29-36.
- Dunnivant, F.M., Jardine, P.M., Taylor, D.L., McCarthy, J.F., 1992. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic-carbon through columns containing aquifer material. *Environmental Science & Technology* 26, 360-368.
- During, R.A., Hoss, T., Gath, S., 2003. Sorption and bioavailability of heavy metals in long-term differently tilled soils amended with organic wastes. *Science of the Total Environment* 313, 227-234.
- Ebbs, S.D., Lasat, M.M., Brady, D.J., Cornish, J., Gordon, R., Kochian, L.V., 1997. Phytoextraction of cadmium and zinc from a contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 26, 1424-1430.
- Edwards, R., Rebedea, I., Lepp, N.W., Lovell, A.J., 1999. An investigation into the mechanism by which synthetic zeolites reduce labile metal concentrations in soils. *Environmental Geochemistry and Health* 21, 157-173.

El-Temsah, Y.S., Joner, E.J., 2012. Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil. *Environmental Toxicology* 27, 42-49.



Fajardo, C., Ortiz, L.T., Rodriguez-Membibre, M.L., Nande, M., Lobo, M.C., Martin, M., 2012. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: A molecular approach. *Chemosphere* 86, 802-808.

FAOSTAT, 2014. <http://faostat.fao.org/>

Fernandes, M.L., Abreu, M.M., Calouro, F., Vaz, M.C., 1999. Effect of liming and cadmium application in an acid soil on cadmium availability to sudangrass. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 30, 1051-1062.

Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment* 242, 179-188.

Gardner, W.H., 1986. Water content. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, Second ed., Agronomy Monography No. 9, pp. 493-544.

Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods*, Second ed., Agronomy Monography No. 9, pp. 383-411.

Gregson, S.K., Alloway, B.J., 1984. Gel-permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions heavily polluted soils. *Journal of Soil Science* 35, 55-61.

Grewal, H.S., Williams, R., 2003. Liming and cultivars affect root growth, nodulation, leaf to stem ratio, herbage yield, and elemental composition of alfalfa on an acid soil. *Journal of Plant Nutrition* 26, 1683-1696.

Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S., Hinesly, T.D., 1993. Sorption and movement of Alachlor in soil modified by carbon-rich waste. *Journal Environmental Quality* 22, 186-194



Guo, H.Y., Liu, T.S., Chu, C.L., Chiang, C.F. 2007. Prediction of heavy metals uptake by different rice species in paddy soils near contaminated sites of Taiwan. In: Chen, Z.S. (Ed.), *Proceedings of the International Workshop of ESAFS8: New Solutions to Soil Pollution and Distribution, Bioavailability and Management of Heavy Metals.*, pp. 95-116., Taipei, Taiwan: Food and Fertilizer Technology Center (FFTC).

Gupta, A.K., Sinha, S., 2006. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. *Chemosphere* 64, 161-173.

Handy, R.D., von der Kammer, F., Lead, J.R., Hasselov, M., Owen, R., Crane, M., 2008. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 17, 287-314.

Hashimoto, Y., Yamaguchi, N., 2013. Chemical speciation of cadmium and sulfur K-Edge XANES spectroscopy in flooded paddy soils amended with zerovalent iron. *Soil Science Society of America Journal* 77, 1189-1198.

Hooda, P.S., McNulty, D., Alloway, B.J., Aitken, M.N., 1997. Plant availability of heavy metals in soils previously amended with heavy applications of sewage sludge. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 73, 446-454.

Hseu, Z.-Y., Su, S.-W., Lai, H.-Y., Guo, H.-Y., Chen, T.-C., Chen, Z.-S., 2010. Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: New aspects for food safety regulation and sustainable agriculture. *Soil Science and Plant Nutrition* 56, 31-52.

Hu, P.J., Li, Z., Yuan, C., Ouyang, Y.N., Zhou, L.Q., Huang, J.X., Huang, Y.J., Luo, Y.M., Christie, P., Wu, L.H., 2013. Effect of water management on cadmium and

arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities. *Journal of Soils and Sediments* 13, 916-924.



Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C., 1998. Nitrate reduction by metallic iron. *Water Research* 32, 2257-2264.

Hue, N.V., 1992. Correcting soil acidity of a highly weathered ultisols with chicken manure and sewage-sludge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 23, 241-264.

Hue, N.V., Amien, I., 1989. Aluminum detoxification with green manures. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 20, 1499-1511.

Husson, O., 2013. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. *Plant and Soil* 362, 389-417.

Japan MOE, 2006. Enforcement status of Agricultural Land-Soil Pollution Prevention Law in 2005 fiscal year. http://www.env.go.jp/water/dojo/nouyo/jokyo_h17.pdf

Jien, S.H., Hseu, Z.Y., Chen, Z.S., 2004. Relations between morphological color index and soil wetness condition of anthraquic soils in Taiwan. *Soil Science* 169, 871-882.

Jokela, W.E., 1992. Nitrogen fertilizer and dairy manure effects on corn yield and soil nitrate. *Soil Science Society of America Journal* 56, 148-154.

Jones, J.B., Jr., Case, V.W., 1990. Sampling, handling, and analyzing plant tissue samples. In: Westerman, R.L. (Ed.), *Soil Testing and Plant Analysis*, Third ed., Soil Science Society of America, Book series No.3., pp.389-427.

Jones, K.C., Johnston, A.E., 1989. Cadmium in cereal grain and herbage from long-term experimental plots at Rothamsted, Uk. *Environmental Pollution* 57, 199-216.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace Element in Soils and Plants. Third ed., CRC Press, Boca Raton, Florida

Kashem, M.A., Singh, B.R., 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. Nutrient Cycling in Agroecosystems 61, 247-255.

Kawada, T., Suzuki, S., 1998. A review on the cadmium content of rice, daily cadmium intake, and accumulation in the kidneys. Journal of Occupational Health 40, 264-269.

Kim, J.H., Lee, Y., Kim, E.J., Gu, S., Sohn, E.J., Seo, Y.S., An, H.J., Chang, Y.S., 2014. Exposure of Iron Nanoparticles to Arabidopsis thaliana Enhances Root Elongation by Triggering Cell Wall Loosening. Environmental Science & Technology 48, 3477-3485.

Kirkham, M.B., 2006. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. Geoderma 137, 19-32.

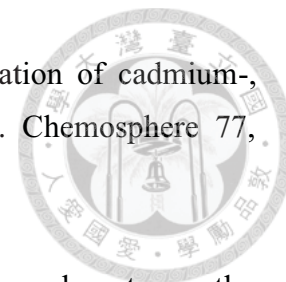
Kobayashi, J., 1978. Pollution by Cadmium and the Itai-Itai Disease in Japan. In: Oehme, F.W. (Ed.), Toxicity of Heavy Metals in the Environment., Part 1, Marcel Dekker, New York.

Kumpiene, J., Mench, M., Bes, C.M., Fitts, J.P., 2011. Assessment of aided phytostabilization of copper-contaminated soil by X-ray absorption spectroscopy and chemical extractions. Environmental Pollution 159, 1536-1542.

Lai, H.Y., Chen, Z.S., 2004. Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. Chemosphere 55, 421-430.

Lee, J.H., 2013. An overview of phytoremediation as a potentially promising technology for environmental pollution control. Biotechnology and Bioprocess Engineering 18, 431-439.

Lee, S.H., Lee, J.S., Choi, Y.J., Kim, J.G., 2009. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere* 77, 1069-1075.



Lee, T.M., Lai, H.Y., Chen, Z.S., 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere* 57, 1459-1471.

Li, P., Wang, X.X., Zhang, T.L., Zhou, D.M., He, Y.Q., 2008. Effects of several amendments on rice growth and uptake of copper and cadmium from a contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences-China* 20, 449-455.

Li, P., Wang, X.X., Zhang, T.L., Zhou, D.M., He, Y.Q., 2009a. Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil-rice system as affected by soil amendments. *Water Air and Soil Pollution* 196, 29-40.

Li, S.T., Liu, R.L., Wang, H.T., Shan, H., 2009b. Accumulations of cadmium, zinc, and copper by rice plants grown on soils amended with composted pig manure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 40, 1889-1905.

Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., 2006. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 111-122.

Li, X.Q., Zhang, W.X., 2006. Iron nanoparticles: the core-shell structure and unique properties for Ni(II) sequestration. *Langmuir* 22, 4638-4642.

Li, X.Q., Zhang, W.X., 2007. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles - A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry C* 111, 6939-6946.

Lindsay, W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley, New York.

Lien, H.L., Zhang, W.X., 1999. Transformation of chlorinated methanes by nanoscale

iron particles. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 125, 1042-1047.

Lin, D.S., Zhou, Q.X., 2009. Effects of soil amendments on the extractability and speciation of cadmium, lead, and copper in a contaminated soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83, 136-140.

Luo, C.L., Shen, Z.G., Lou, L.Q., Li, X.D., 2006. EDDS and EDTA-enhanced phytoextraction of metals from artificially contaminated soil and residual effects of chelant compounds. *Environmental Pollution* 144, 862-871.

Ma, X.M., Gurung, A., Deng, Y., 2013. Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species. *Science of the Total Environment* 443, 844-849.

Makino, T., Sugahara, K., Sakurai, Y., Takano, H., Kamiya, T., Sasaki, K., Itou, T., Sekiya, N., 2006. Remediation of cadmium contamination in paddy soils by washing with chemicals: Selection of washing chemicals. *Environmental Pollution* 144, 2-10.

Makino, T., 2007. Heavy metal pollution of soil and a new approach to its remediation: research experiences in Japan. In: Chen, Z.S. (Ed.), *Proceedings of the International Workshop of ESAFS8: New Solutions to Soil Pollution and Distribution, Bioavailability and Management of Heavy Metals.*, pp. 55-74., Taipei, Taiwan: Food and Fertilizer Technology Center (FFTC).

Makino, T., Takano, H., Kamiya, T., Itou, T., Sekiya, N., Inahara, M., Sakurai, Y., 2008. Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification. *Chemosphere* 70, 1035-1043.

Manna, M.C., Swarup, A., Wanjari, R.H., Ravankar, H.N., Mishra, B., Saha, M.N., Singh, Y.V., Sahi, D.K., Sarap, P.A., 2005. Long-term effect of fertilizer and manure application on soil organic carbon storage, soil quality and yield sustainability under sub-humid and semi-arid tropical India. *Field Crops Research*

93, 264-280.

McBride, M.B., Pitiranggon, M., Kim, B., 2009. A comparison of tests for extractable copper and zinc in metal-spiked and field-contaminated soil. *Soil Science* 174, 439-444.

Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Mineral* 7, 317-327.

Mench, M.J., Didier, V.L., Loffler, M., Gomez, A., Masson, P., 1994. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality* 23, 58-63.

Mortvedt, J.J., 1987. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. *Journal of Environmental Quality* 16, 137-142.

Murakami, M., Ae, N., Ishikawa, S., 2007. Phytoextraction of cadmium by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* (L.) Merr.), and maize (*Zea mays* L.). *Environmental Pollution* 145, 96-103.

Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks et al. D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical and Microbiological Properties*, Second ed., Agronomy Monograph No. 9, pp. 961-1100.

Noble, A.D., Zenneck, I., Randall, P.J., 1996. Leaf litter ash alkalinity and neutralisation of soil acidity. *Plant and Soil* 179, 293-302.

Ok, Y.S., Usman, A.R.A., Lee, S.S., Abd El-Azeem, S.A.M., Choi, B., Hashimoto, Y., Yang, J.E., 2011. Effects of rapeseed residue on lead and cadmium availability and uptake by rice plants in heavy metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 85, 677-682.



Panwar, B.S., Singh, J.P., Laura, R.D., 1999. Cadmium uptake by cowpea and mungbean as affected by Cd and P application. *Water Air and Soil Pollution* 112, 163-169.

Park, J., Kim, J.Y., Kim, K.W., 2012. Phytoremediation of soil contaminated with heavy metals using *Brassica napus*. *Geosystem Engineering* 15, 10-18.

Prasad, M.N.V., 1995. Cadmium toxicity and tolerance in vascular plants. *Environmental and Experimental Botany* 35, 525-545.

Putwattana, N., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., Chaiyarat, R., 2010. Immobilization of cadmium in soil by cow manure and silicate fertilizer, and reduced accumulation of cadmium in sweet basil (*Ocimum basilicum*). *Scienceasia* 36, 349-354.

Rhoades, J.D., 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. In: Sparks et al. D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical and Microbiological Properties, Second ed., Agronomy Monograph No. 9*, pp. 419-420.

Rodda, M.S., Li, G., Reid, R.J., 2011. The timing of grain Cd accumulation in rice plants: the relative importance of remobilisation within the plant and root Cd uptake post-flowering. *Plant and Soil* 347, 105-114.

Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., 1994. In-situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science & Technology* 28, 646-654.

Satapanajaru, T., Anurakpongsatorn, P., Pengthamkeerati, P., Boparai, H., 2008. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. *Water Air and Soil Pollution* 192, 349-359.

Sato, A., Takeda, H., Oyanagi, W., Nishihara, E., Murakami, M., 2010. Reduction of cadmium uptake in spinach (*Spinacia oleracea* L.) by soil amendment with animal

waste compost. *Journal of Hazardous Materials* 181, 298-304.



Singh, S.P., Takkar, P.N., Nayyar, V.K., 1989. Effect of Cadmium on wheat as influenced by lime and manure and its toxic level in plant and soil. *International Journal of Environmental Studies* 33, 59-66.

Soriano-Disla, J.M., Gomez, I., Navarro-Pedreno, J., Lag-Brotons, A., 2010. Evaluation of single chemical extractants for the prediction of heavy metal uptake by barley in soils amended with polluted sewage sludge. *Plant and Soil* 327, 303-314.

Shoemaker, H.E., Mclean, E.O., Pratt, P.E., 1961. Buffer methods for determining the lime requirement of soils with appreciate amounts of extractable aluminum. *Soil Science Society of America Journal* 25, 274-277.

Sun, Y.P., Li, X.Q., Cao, J.S., Zhang, W.X., Wang, H.P., 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 120, 47-56.

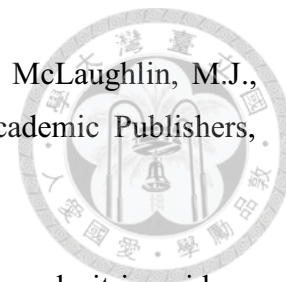
Tagoe, S.O., Horiuchi, T., Matsui, T., 2008. Effects of carbonized and dried chicken manures on the growth, yield, and N content of soybean. *Plant and Soil* 306, 211-220.

Taiwan EPA. 2014. Soil and groundwater pollution remediation web. <http://sgw.epa.gov.tw/public/en/index.htm>

Takijima, Y., Katsumi, F., 1973. Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining: I. Production of high cadmium rice on the paddy fields in lower reaches of the mine station. *soil science and plant nutrition* 19, 29-38.

Thomas, G.W., 1996. Soil pH and acidity. In: Sparks et al., D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 3. Chemical and Microbiological Properties*, Second ed., Agronomy Monograph No. 9, pp. 475-490.

Traina S. J., 1999. The environmental chemistry of cadmium. In: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. (Eds), *Cadmium in soil and plants.*, Kluwer Academic Publishers, pp.97-124.



Turgut, C., Pepe, M.K., Cutright, T.J., 2004. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. *Environmental Pollution* 131, 147-154.

Ure, A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of the Total Environment* 178, 3-10.

Wang, C.B., Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* 31, 2154-2156.

Watanabe, T., Murata, Y., Nakamura, T., Sakai, Y., Osaki, M., 2009. Effect of zero-valent iron application on cadmium uptake in rice plants grown in cadmium-contaminated soils. *Journal of Plant Nutrition* 32, 1164-1172.

Wei, Y.T., Wu, S.C., Chou, C.M., Che, C.H., Tsai, S.M., Lien, H.L., 2010. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. *Water Research* 44, 131-140.

Wu, L.H., Luo, Y.M., Xing, X.R., Christie, P., 2004. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture Ecosystems & Environment* 102, 307-318.

Yu, R.F., Chi, F.H., Cheng, W.P., Chang, J.C., 2014. Application of pH, ORP, and DO monitoring to evaluate chromium (VI) removal from wastewater by the nanoscale zero-valent iron (nZVI) process. *Chemical Engineering Journal*.

Zhang, M.K., Liu, Z.Y., Wang, H., 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil*

Science and Plant Analysis 41, 820-831.

Zhang, W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 5, 323-332.

Zhang, W.X., Wang, C.B., Lien, H.L., 1998. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today* 40, 387-395.

