



行政院環境保護署

109年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

期末報告（定稿）

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立臺灣大學／生物環境系統工程學系(所)
專案主持人： 潘述元 助理教授
專案執行期間： 109 年 01 月 30 日起至
109 年 12 月 04 日止

中 華 民 國 109 年 12 月 印製

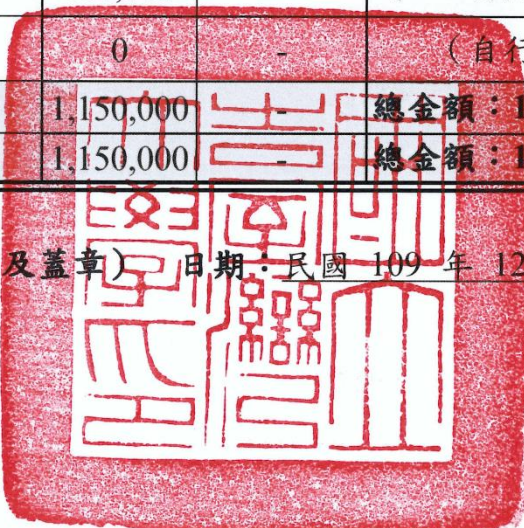


建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案技術編碼		LAB-R-I-H1-M	
專案類別		☒ 研究型 ☐ 模場型		研究主題		☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其他	
申請機構系所		國立臺灣大學／生物環境系統工程學系(所)					
機構地址		10617台北市大安區羅斯福路四段1號 臺大生工系113室					
專案主持人		潘述元		職等／職稱		助理教授	
協同主持人		林聖淇		職等／職稱		助理研究員	
協同主持人		范致豪		職等／職稱		教授	
專案名稱	中文	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式					
	英文	Establishment of Mass Balance Models of Heavy Metals in Paddy Soils					
	關鍵字	累積、銅、桃園、物質流、改善策略					
執行期程		自民國 109 年 01 月 30 日起 至民國 109 年 12 月 04 日止					
專案主持人		姓名：潘述元		E-mail：sypan@ntu.edu.tw		專線：02-3366-3453 手機：0910-606-598	
研究助理		姓名：曾譯禾		E-mail：alex514103@gmail.com		專線：02-3366-3482 手機：0963-076-168	
經費分析總表	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	516,240	-	(1~5項相加之50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	-	(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	451,560	-	(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	37,000	-	(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜項費用	30,200	-	(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	115,000	-	(1~5項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	0	-	(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		1,150,000	-	總金額：1,150,000		
計畫總金額(1~7項)		1,150,000	-	總金額：1,150,000			

專案主持人：潘述元 (簽名及蓋章) 日期：民國 109 年 12 月 25 日





研究成果中文摘要

造成水田中土壤重金屬累積因子相當多，包括：灌溉引水、大氣落塵、肥料使用等。國際上，許多研究團隊已針對水田中各種重金屬之傳輸宿命進行研析，但國內仍鮮少有研究針對水田重金屬累積進行系統性之分析。本計畫於桃園區域選定代表性已復育完成之水稻田兩處，分析關鍵生物環境系統界面（例如：水、土壤、作物及空氣）內所含銅金屬之濃度，建立銅金屬質量平衡模式，推估水田土壤重金屬累積超標年限；同時，已於十月召開兩場次專家諮詢會議，邀請十位國內專家學者，共同研擬機構面、法規面、技術面及財務面上之改善策略及行動方案，以供環保署未來施政參考依據。

本研究將針對水田中關鍵生物環境系統界面，包括：灌溉水（含懸浮固體）、表層土壤、作物、肥料使用、大氣落塵等，進行現地調查及採樣，分析其所含銅金屬之濃度。分析兩農地中 2020 年第 1 期稻作之總銅輸入為 143.0 及 364.4 mg/m² 主要的重金屬輸入為灌溉水（96.2%及 98.8%），而收割稻作約可造成重金屬移除達輸入之 8.2%及 4.9%；銅金屬累積於土壤之速率為 0.67–1.68 mg/kg/yr。土壤分析結果顯示農地 1 及農地 2 之表土銅濃度近溝渠側達 193–222 mg/kg 及 171–282 mg/kg，而較遠離溝渠側之樣本達 47–103 及 46–79 mg/kg。根據輸入率及現在的土壤銅濃度，推測最快可能於 2043 年達到食用農地監測標準。

結果顯示重金屬累積相當顯著，於水田管理時，應考慮重金屬輸入和輸出，進而研擬防治方案與風險評估。本研究之結果，顯示推動跨部會合作機制之重要性，可整合、建置資訊系統，分享河川及灌溉渠道之底泥及灌溉水質資訊。配合調查、研擬及分析整治之準則、預警值及應對方法，以確保農地生產環境之安全。加強推動灌排分離，避免產業污染影響下游灌溉水質；並瞭解上游產業分佈，進而平行推動上、下游之污染防治；完善國土計畫法與工輔法之推動，降低土壤污染之潛在風險。在模式建立上，應考慮土壤性質（例如有機質、無定型鐵鋁、pH 值等）、重金屬在土壤內、植體內、水田間傳輸的異質性和宿命進行採樣及分析。應針對田間進出水之流量（例如管流式電子流量計）、金屬濃度建立即時監控系統，以提升數據品質與模式預測之精確度。在實務上，建議評估節水農法（例：再生稻、乾溼交替灌溉法）在土壤之永續利用策略之可行性；未來啟動整治技術時，應整合循環經濟之精神，考量以綠色永續科技，進行底泥之再利用、施加生物炭進行重金屬污染之整治。提供適當補助或經濟誘因，鼓勵於農地休耕時，種植易吸收重金屬之作物，以延長土壤安全年限，並確保糧食安全。針對前述之生物炭施加、節水農法的應用提供獎勵和相對應補償策略。



研究成果英文摘要

Several factors, such as irrigation water, atmospheric deposition, and fertilizers, result in the accumulation of heavy metals in paddy soils. Although extensive studies on this issue have been carried out worldwide, little to none study systematically analyzes heavy metal fate in paddy soils in Taiwan. This project selected two remediated paddy fields (Field-1 and Field-2) in Taoyuan and analyzed the distribution and fate of copper in paddy fields. The main scope is determining the concentrations of copper in key bioenvironmental factors (e.g., water, soil, plant and air deposit) of paddy field, followed by establishing of mass balance models and estimating the year of Cu exceeding relevant regulations. This project also organized two Ad-Hoc committee meetings to propose the strategies and action plans from the aspects of institution, regulation, technology and finance for establishing remediation plan.

We sampled key bioenvironmental interfaces, including irrigation water (containing the suspended solids), soils, plants, fertilizers, and atmospheric deposition, and identified the field conditions. During the period of study from February to July 2020, the overall Cu inputs in Field-1 and Field-2 were 143.0 mg/m^2 and 364.4 mg/m^2 where the irrigation contributed (96.2% and 98.8%, respectively) the most, corresponding to a Cu accumulation rate of $0.67\text{--}1.68 \text{ mg/kg/yr}$. On the other hand, harvesting eliminated the input up to 8.2% and 4.9% in Field-1 and Field-2. Interestingly, the soil Cu concentration adjacent to the irrigation ditch of Field-1 and Field-2 reached $193\text{--}222 \text{ mg/kg}$ and $171\text{--}282 \text{ mg/kg}$, respectively, which were much higher than those samples more distant from the irrigation ditch ($47\text{--}103 \text{ mg/kg}$ and $46\text{--}79 \text{ mg/kg}$). According to the model prediction, the soil Cu concentration might exceed the regulated concentration for dietary crop farms by the year of 2043.

The results indicated that the effect of Cu accumulation in soil was quite significant. While managing a paddy field, plan formation and risk assessment should be performed based on the detailed analyses of heavy metals' inputs and outputs. Our results emphasized the importance of inter-organizational and transdisciplinary cooperation. The information of sediments in river channels and irrigation ditches should be integrated to establish a prewarning threshold, criteria and regulations. The outflow and the irrigation should be separated and monitored to avoid the pollutions from upstream. Parallel promotion of pollution elimination in upstream and downstream is of high importance. The Factory Management Act and the Spatial Planning Act should be of



研究成果英文摘要

more attention to lower the potential risk of soil pollution. A complete model to predict the fate of Cu needs further investigation in the soil properties (e.g. soil organic matter and amorphous iron/aluminium) and the heterogeneous accumulation of Cu in soils. Also, flowmeters were essential to accurately quantify the inflow and outflow of irrigation water and heavy metals. In practice, we recommended to evaluate the feasibility of implementing the water-saving management strategies (e.g., rice ratooning, alternative wetting and drying management). When initiating remediation of ditch sediments or soils, the priorities should be placed for the green technologies which incorporate the concepts of a circular economy and green sustainability. Financially, relevant organizations should provide compensation for those who lie fallow or apply sustainable strategies to ameliorate the heavy metal accumulation.





目錄

第一章、前言.....	1
第二章、研究目的.....	3
第三章、文獻探討.....	4
3.1 農地土壤重金屬污染.....	4
3.1.1 美國.....	6
3.1.1.1 自然來源.....	6
3.1.1.2 人為來源.....	7
3.1.2 歐洲.....	9
3.1.2.1 大氣落塵.....	9
3.1.2.2 污水污泥.....	10
3.1.2.3 牲畜糞尿.....	10
3.1.2.4 肥料與石灰.....	11
3.1.2.5 農業化學藥品.....	11
3.1.2.6 灌溉用水.....	12
3.1.3 亞洲.....	13
3.1.3.1 大氣落塵.....	14
3.1.3.2 肥料和農藥.....	15
3.1.3.3 灌溉引水.....	16
3.1.3.4 污水污泥.....	16
3.1.3.5 牲畜糞尿.....	17
3.1.4 臺灣.....	18
3.2 盤查清單法：原理與應用.....	20
3.3 土壤重金屬之荷載極限及超標年限.....	22
3.3.1 土壤荷載極限（Criticle Load）.....	22



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.3.2 超標年限.....	23
3.4 重金屬傳遞與累積模式研究.....	24
3.5 土壤重金屬污染整治技術.....	26
3.5.1 電動力法.....	28
3.5.2 化學穩定法.....	30
3.5.3 微生物吸附劑	33
第四章、研究方法與過程	35
4.1 整體研究架構.....	35
4.2 進行水田現地採樣與分析	36
4.2.1 灌溉引水及排水	40
4.2.2 表層土壤.....	41
4.2.3 水稻作物.....	42
4.2.4 肥料及農藥.....	42
4.2.5 大氣落塵.....	43
4.2.6 暴雨逕流.....	44
4.3 建立質量平衡模式與銅金屬物質流分析.....	45
4.3.1 灌溉引水（含水中顆粒物）	46
4.3.2 作物攝取.....	46
4.3.3 肥料.....	47
4.3.4 農藥.....	47
4.3.5 大氣落塵.....	48
4.4 研擬水田土壤重金屬污染改善策略及行動方案.....	49
4.5 研究進度說明	50
4.5.1 執行時程規劃（甘特圖）	50
4.5.2 計畫人力配置	51



目錄

4.5.3 學術論文發表	52
第五章、結果與討論	53
5.1 進行定期現地採樣與水田環境背景調查	53
5.1.1 背景灌溉水質、土壤與氣象特性	53
5.1.2 定期現地採樣及分析	54
5.1.3 設置現地水質連續監測系統	54
5.2 分析銅金屬輸入源分配	56
5.2.1 各環境界面之銅濃度	56
5.2.1.1 灌溉水（含水中懸浮固體）	56
5.2.1.2 大氣落塵	56
5.2.1.3 農藥與肥料	57
5.2.2 計算灌溉用水量	57
5.2.3 分析銅金屬輸入總量與源解析	59
5.3 分析銅金屬移出途徑分配	62
5.3.1 水稻作物攝取	62
5.3.2 推估銅金屬移除潛力	63
5.3.2.1 暴雨逕流	63
5.3.2.2 田間排水	64
5.3.2.3 推估移除量與潛力	64
5.4 土壤累積情形	65
5.4.1 土壤性質與銅分布之空間差異	65
5.4.2 表土銅濃度與作物攝取關係	68
5.5 估計土壤安全使用年限	69
5.5.1 建立水田銅金屬質量平衡	69
5.5.2 分析銅金屬累積速率與超標年限	72



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.5.2.1 銅累積深度之不確定性分析	72
5.5.2.2 現行灌溉水標準之適用性	72
5.5.2.3 未來實施不同農法之情境分析	72
5.5.3 比較銅金屬累積速率	74
5.5.4 不確定性及誤差（採樣策略）	75
5.5.4.1 田間用水難以精準掌握與水質突發變化	75
5.5.4.2 土壤銅濃度於空間上變異程度高	75
5.5.4.3 現行農法差異	76
5.5.4.4 灌溉渠道維護與底泥揚起	77
5.5.4.5 土壤性質與作物種類	77
5.6 研擬水田土壤銅污染策略及行動方案	78
5.6.1 召開專家諮詢會議	78
5.6.2 研擬改善策略及行動方案	79
5.6.2.1 建立跨部會溝通、協調與合作機制（組織面）	79
5.6.2.2 加強灌溉水質監測與水質標準（法規面）	79
5.6.2.3 完善灌渠底泥清理與處置（法規面）	79
5.6.2.4 建立土壤重金屬污染預防機制（技術面）	79
5.6.2.5 建立重金屬質量平衡模式之調查實務與監測（技術面）	80
5.6.2.6 提供獎勵措施鼓勵永續策略（財務面）	81
5.6.3 優先研究方向	84
5.6.3.1 研析底泥與土壤中重金屬樣態之關聯性	84
5.6.3.2 整合人體健康風險於土壤污染標準與灌溉水質標準之修訂	84
5.6.3.3 系統性評估沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險	84
5.6.3.4 系統性分析污染預防策略與執行污染整治手段之機會成果	85
5.7 結論與建議	86
5.7.1 結論	86



目錄

5.7.2 建議.....	88
第六章、參考文獻.....	89
附 錄	
A.1 審查意見回覆對照表.....	A-1
A.2 試驗初期各環境界面陰離子成分.....	A-14
A-3 現地採樣標準執行流程.....	A-16
A-4 訪談會議記錄.....	A-17
1. 第一次訪談會議	A-17
2. 第一次專家諮詢會議	A-19
3. 第二次專家諮詢會議	A-22
A-5 現地出差工作紀要.....	A-25
A-6 擬投稿國外 SCI 期刊之論文初稿.....	A-26



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

圖目錄

圖一、歐盟於 2019 年頒布「歐洲綠色新政」十大策略	1
圖二、灌溉用水重金屬濃縮至表層土壤示意圖	2
圖三、歐洲各國農業土壤年平均重金屬之投入量	9
圖四、英國牲畜糞尿中各項重金屬物質投入之比例	11
圖五、日本重金屬砷 (AS) 和鎘 (CD) 分佈概況	13
圖六、中國各省中大氣落塵中重金屬的每年注入量	14
圖七、中國湖南省土壤中重金屬污染來源研究分析圖	15
圖八、臺中土壤鉛濃度調查結果	19
圖九、(左) 大氣中之鉛含量 (MG/M^3) 及 (右) 稻米之鉛濃度	19
圖十、區域重金屬平衡模型通用架構 (灌溉和地表逕流是 PROTERRA-S 模型之補充)	21
圖十一、土壤中不同重金屬濃度與作物間重金屬濃度之關係	25
圖十二、浮游生物對水稻重金屬累積和種子發芽率之影響	25
圖十三、田間規模上用於土壤重金屬污染的整治技術	26
圖十四、電動整治技術處理土壤中的污染物離子之機制與概念	29
圖十五、生物炭固定重金屬之機制	33
圖十六、應用微生物吸附劑降地土壤重金屬有效濃度之機制	33
圖十七、本計畫研究整體研究架構圖 (本團隊繪製)	35
圖十八、本計畫選定之採樣農田地理背景概況	36
圖十九、桃園三塊厝測站於 2018–2019 年灌溉水銅金屬濃度	37
圖二十、本計畫水田設備架設與採樣點示意圖	38
圖二十一、現地灌溉水質自動採樣與監測設備	40
圖二十二、現地計畫水田土壤採樣與分析流程	41
圖二十三、乾燥後之水稻樣本：A 根 (ROOT)，B 磨碎及均質後之根，C 地上部 (SHOOT)，D 磨碎均質後之地上部及 E 穀粒。	42
圖二十四、本計畫現地所使用之肥料及農藥樣本	43



圖目錄

圖二十五	、本計畫現地水田高量空氣採樣儀與落塵桶佈放	43
圖二十六	、本計畫現地水田暴雨逕流罐佈設	44
圖二十七	、以水田為系統邊界進行重金屬質量平衡示意圖	45
圖二十八	、研擬改善灌溉用水致使重金屬累積之因應方案	49
圖二十九	、現地水質連續監測：水位、PH、EC 及水溫變化趨勢（非絕對數 值）	54
圖三十	、現地連續監測資料（絕對數值）：(A) PH、(B) 導電度及 (C) 溫度 ..	55
圖三十一	、日雨量及田間日灌溉水量，紅色線條為採樣日	58
圖三十二	、2020 第一期稻作桃園區之各時期之田間灌溉水用量	58
圖三十三	、農地 1 之銅金屬污染來源分配	60
圖三十四	、農地 2 之銅金屬污染來源分配	61
圖三十五	、農地 1 與農地 2 之表土與底土銅濃度於空間分布上差異（MG/KG）	67
圖三十六	、植物各部位銅濃度及土壤銅濃度之關係	68
圖三十七	、根據質量平衡模式彙整銅金屬輸入/輸出與累積之貢獻比例	69
圖三十八	、未來土壤採樣建議之佈點位置	76
圖三十九	、本計畫召開兩場次專家諮詢會議	78



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

表目錄

表一、世界各國土壤污染概況	4
表二、各國農業土壤中重金屬法規標準彙整	5
表三、美國工業廢物重金屬污染排放限制	6
表四、英國農業土壤中每年來自各種重金屬來源增加率	12
表五、農業土壤重金屬污染來源	17
表六、我國現行土壤重金屬污染管制標準	18
表七、田間土壤重金屬污染整治技術比較	27
表八、土壤重金屬污染整治技術成本比較	28
表九、化學穩定法於田間土壤重金屬污染之穩定劑	31
表十、微生物吸附劑對各重金屬之吸附效率	34
表十一、本研究選定桃園區已復育農地之灌水入口土壤重金屬分析	37
表十二、本計畫採樣期程以一期作水稻為例	38
表十三、本計畫總體分析項目與數量	39
表十四、本研究考慮水田中關於銅金屬引入、排出及累積各種途徑	45
表十五、本計畫邀請之專家學者名單	49
表十六、本計畫執行時程規劃（甘特圖）	50
表十七、本計畫執行人力配置	51
表十八、本計畫相關研究成果撰寫論文進度	52
表十九、本計畫試驗農地之現地背景環境品質彙整	53
表二十、本年度進行現地採樣及樣品分析數量彙整	54
表二十一、灌溉水中銅濃度測量結果	56
表二十二、大氣落塵中銅之測量結果	57
表二十三、施用化學物之銅測量結果及用量	57
表二十四、各期總輸入之銅元素濃度（以單位面積農田為基準）	59
表二十五、一期稻作對於水同銅輸入量之分配百分比	60



表目錄

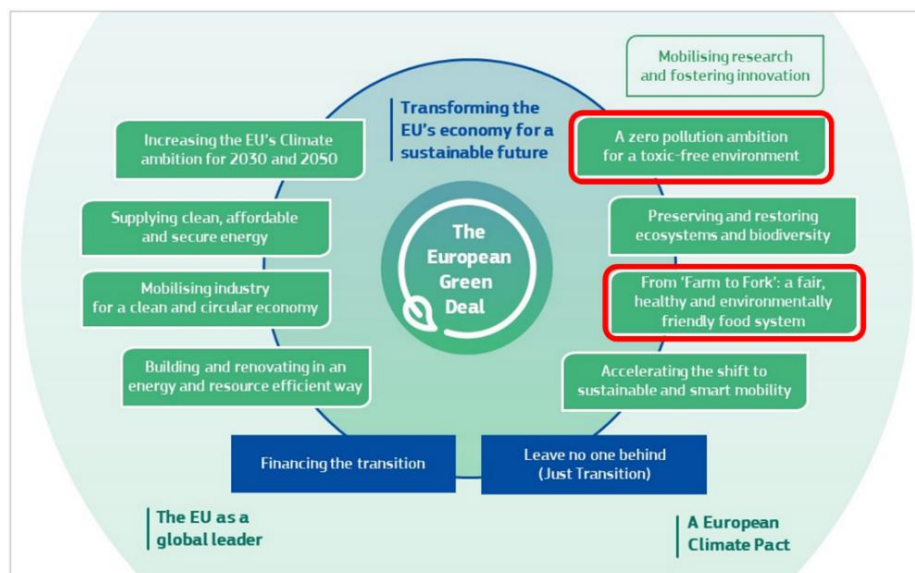
表二十六、水稻作物攝取重金屬輸出量與貢獻比例	62
表二十七、暴雨逕流水之銅金屬濃度分析結果	63
表二十八、田間排水之銅金屬濃度分析結果	64
表二十九、銅金屬濃度及銅移除潛力估計	64
表三十、現地土壤之基本性質測量	65
表三十一、109 年第一期稻作初期與終期之土壤重金屬分析結果	66
表三十二、表土銅濃度及作物銅濃度之線性迴歸結果	68
表三十三、109 年一期水稻田之銅質量平衡及損失部份	71
表三十四、應用靜態荷載模型推算超標年限	73
表三十五、彙整桃園市農地銅累積速率與超標年限	74
表三十六、建議水田土壤銅污染策略及行動方案	82
表三十七、水樣之陰離子分析結果	A-14





第一章、前言

近年來隨著人類科技不斷進步，已造成地球環境上莫大的影響與傷害，在這之中農業作物（如稻米、蔬菜與水果）、土壤與灌溉水質之重金屬污染已是世界關注的迫切環境問題之一 (Bigalke, Ulrich, Rehms, & Keller, 2017)。歐盟執行委員會 (European Commission) 於 2019 年 12 月發布「歐洲綠色新政」(European Green Deal)，共提出十大策略，詳如圖一所示，為歐盟一系列之深度轉型政策，用以減緩氣候變遷，實現潔淨環境，邁向綠色經濟體系。其中，第四項策略為「零污染」(Eliminating Pollution)，旨在於 2050 年實現無污染環境，無論是空氣、土壤或水，新舉措包括建立無毒環境的化學策略；第六項策略為「農場到餐桌」(Farm to Fork)，旨在建立一綠色健康農業體系，實現公平、健康及環境友善之糧食生產體系。此兩策略皆鏈結至農田土壤重金屬污染議題，無論是建立無污染之水土環境，亦或是實現健康安全農產品體系。



資料來源：歐盟執行委員會，2019

圖一、歐盟於 2019 年頒布「歐洲綠色新政」十大策略

臺灣水田土壤重金屬累積越來越受重視，一係直接關係糧食安全；另一方面，重金屬特性會造成許多生態環境之問題，包括：低移動性、高殘留/持久性、生物累積及放大等；同時，植物及人體亦可能經由直接或間接途徑受到危害。造成水田中土壤重金屬累積因子相當多，包括：灌溉引水、大氣落塵、肥料使用等所造成。國際上，已有水田中各種重金屬傳輸宿命之研究，例如：鎘 (Kikuchi, Okazaki, Toyota, Motobayashi, & Kato, 2007)、銅/鋅/鉛 (Ngoc, Dultz, & Kasbohm, 2009)、砷 (Kumarathilaka, Seneweera, Meharg, & Bundschuh, 2018)等；此外，不同重金屬於

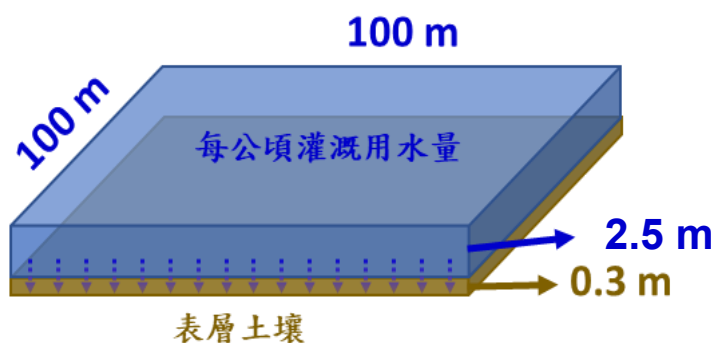


建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

水田中來源途徑相差甚大，以鉛為例，其約有 95% 來自大氣落塵；以汞為例，約有 48% 來自肥料使用；以鎘為例，約有 13% 來自灌溉引水 (Yi et al., 2018)。

農業灌溉用水每年因水情豐枯而有所變動，根據農田水利處 2018 年統計數據 (行政院農業委員會, 2018)，台灣多數地區水稻種植每年兩期收穫，而一期作與二期作收穫所需時間因氣候不同而有些微差異，第一期作通常於夏季收穫，生長期約 110–140 天左右；第二期作於秋季收穫，生長期約 100–110 天。以水稻田為例，每期作公頃田間需水量約 22,000–25,000 公噸 (甘俊二, 1997)。

以銅金屬為例，根據行政院環保署訂頒之「土壤污染管制標準」，銅於土壤中管制標準值為 400 mg/kg，於食用作物農地之管制標準為 200 mg/kg。作物受到銅金屬毒害常見現象為根系生長受阻，而對於養分及水分之吸收嚴重降低，並造成葉部黃化。根據現行公告「灌溉用水水質標準」，灌溉用水中銅金屬濃度需小於 0.2 mg/L。由於大量灌溉，即使灌溉用水符合「灌溉用水水質標準」，內含之重金屬恐仍逐年濃縮於表層土壤中，進而造成土壤重金屬污染。本計畫之研究概念，即如圖二所示，灌溉用水中所含微量重金屬濃縮至表層土壤，假設每公頃需要 25,000 公噸灌溉水，相當於每公頃 2.5 公尺高之溶質（例如：銅金屬）濃縮至表層土壤（表土及底土）約 0.3 公尺中，若假設完全吸收（無其他排出途徑），相當於灌溉用水中元素濃縮 8 倍以上。



註：本工作團隊繪製

圖二、灌溉用水重金屬濃縮至表層土壤示意圖

雖上述論述為理想上無其他排出途徑，但實際上作物攝取、垂直入滲及田間排水都會造成此濃縮倍數下降。因此，瞭解水田中土壤重金屬因環境外來因子（例如：灌溉水、大氣落塵、肥料施用等）造成逐年累積之速率相當重要，並可由此累積速率研擬一區域水田土壤重金屬改善管理之策略。有鑑於此，本計畫於桃園區域選定代表性已復育完成之水稻田至少兩處，並針對其中銅金屬之濃度、分佈及土壤累積速率等議題進行研析。



第二章、研究目的

本計畫之研究目標包括：

1. 針對本計畫選定之水田，進行系統性關鍵生物環境界面，包括：灌溉引水（含懸浮微粒）、農田排水、土壤、大氣落塵、作物、暴雨逕流及農業行為（例如：肥料及農藥）進行概況調查及現地採樣，並分析其內所含銅(Cu)金屬之濃度。
2. 考量相關物理/化學/生物性等因子，建立桃園地區銅金屬質量平衡模式及銅金屬總量動態變化分析。
3. 針對質量平衡成果推估水田土壤重金屬累積超標年限，並召開專家諮詢會議，研擬相關改善策略及行動方案。

本計畫整合多種分析技術所得之結果，鑑別土壤中銅金屬之化學型態分佈及其於土壤中吸附之分配比例，同時將根據質量平衡模式及污染動態分析，提出桃園地區已完成復育水田之土壤重金屬累積超標最低年限。本計畫所建立之質量平衡模式方法論及研究成果將可作為示範亮點案例，未來可應用至國內其他重點具高污染潛勢之農田，例如：彰化、高雄、臺中等，評估其水田中關鍵重金屬之分佈、污染潛勢及其預估因灌溉用水造成土壤重金屬超標之最短年限。



第三章、文獻探討

3.1 農地土壤重金屬污染

目前全球各國皆面臨重金屬污染農田與土壤災害，農地重金屬污染是全球環境面臨嚴峻考驗之一。全球農地重金屬污染輸入來源，主要包含：灌溉用水、土壤改良劑、化學農藥、化學肥料、除草劑、石化燃料燃燒、畜牧與養殖業排泄物（例如：牛、豬、雞及魚等）及大氣中沉澱物等。於全球土壤污染調查研究中，如表一所示，已有超過 1000 萬筆土壤場域受到污染通報，在這之中受到重金屬的污染場域已超過百分之五十的比例（超過約 500 萬筆）；此外，相關研究亦指出，重金屬對於全球農地與土壤污染，每年造成超過 100 億美元的經濟損失，土壤整治費用亦導致相當程度之開銷 (Z. He et al., 2015)。

表一、世界各國土壤污染概況

區域	受污染土壤場域數量	受重金屬污染場域之比例 (%)
全球	> 10,000,000 個	> 50 %
美國	> 100,000 個	> 70 %
歐盟	> 80,000 個	> 37 %
澳大利亞	> 5,000 個	> 60 %
中國	> 2500 萬公頃	> 80 %

資料來源：(Environmental Protection Ministry of China, 2014; European Environment Agency, 2007; Z. He et al., 2015; Tasmania Environment Protection Authority, 2012; United States Environmental Protection Agency, 2014)

各國為有效治理與防治土壤重金屬污染，近年來全球相關領域科學家與專家已根據許多生物與地球化學等性質，建立可指示土壤受重金屬污染的指標與參數，以進行農業與土壤相關重金屬量化研究調查，包含 (Z. He et al., 2015)：

- 化學指標：總體/可回收量 (Total / Recoverable Content)、可利用/可萃取含量 (Available / Extractable Content) 等
- 生化指標：酵素活性 (Enzyme Activity)、二乙酸螢光素酯 (FDA) 水解等
- 微生物指標：微生物生質量 (Microbial Biomass) 等
- 土壤動物指標：蚯蚓數量與種類等



第三章、文獻探討

- 植物指標：生物生產量、金屬吸收量和可食用部分金屬積累量等

各國政府根據各國農業與土壤研究等相關資料，制訂符合該國農業土壤中重金屬法規限制標準（表二），藉此來管制土壤中重金屬對該國農業與環境影響。

表二、各國農業土壤中重金屬法規標準彙整

單位: mg/kg

金屬 地區	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	銅 (Cu)	汞 (Hg)	鎳 (Ni)	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
臺灣	60	250	20 (5) ^a	400 (200) ^a	20 (5) ^a	200	2000 (500) ^a	2000 (600) ^a
美國	0.11	0.48	11	270	1	72	200	1100
加拿大	20	3	250	150	0.8	100	200	500
德國	50	5	500	200	5	200	1000	600
荷蘭	76	13	180	190	36	100	530	720
英國	43	1.8	N/A	N/A	26	230	N/A	N/A
中國	20-40	0.3-0.6	150- 300	50-200	0.3-1.0	40-60	80	200- 300
紐西蘭	17	3	290	>10 ⁴	200	N/A	160	N/A
澳大利亞	20	3	50	100	1	60	300	200
坦桑尼亞	1	1	100	200	2	100	200	150

^a 括弧中數字代表食用作物農地之管制標準值。資料來源：(Canadian Ministry of the Environment, 2009; Environmental Protection Ministry of China, 2014; European Environment Agency, 2007; Z. He et al., 2015; New Zealand, 2012; Tasmania Environment Protection Authority, 2012; United States Environmental Protection Agency, 2014; 行政院環境保護署, 2011)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.1.1 美國

美國已超過 70 萬筆農業土地的土壤已受到重金屬污染，其中重金屬鋅 (Zn)、鎘 (Cd) 和鉛 (Pb) 濃度超標嚴重。根據美國各區域農業土壤相關研究調查，在美國密蘇里州的東南部，農業土壤重金屬環境的背景調查中發現，其重金屬濃度變化量每年平均增加 2–31%，其中重金屬錳 (Mn) 的年平均變化量最低，而鉛 (Pb) 增長率最高，推測其變化主要原因係過量使用重金屬濃度過高的化學肥料及使用污水污泥所導致 (Bakshi, Banik, & He, 2018; Ikem, Campbell, Nyirakabibi, & Garth, 2008)。而美國南佛羅里達州之農業土壤調查中發現，該地區農業土壤中的重金屬銅 (Cu) 濃度超過 1500 mg / kg，為當地土壤背景重金屬平均值 (20–30 mg/kg) 的 50–75 倍 (Bakshi, He, & Harris, 2013)，並推測該區域的土壤可能受到工業廢水等人為生產活動污染影響所致。

根據統計，美國約有超過 60 萬公頃土地已遭受重金屬污染，美國環境保護署 (USEPA) 已將超過 50,000 筆重金屬污染場址，指定為國家優先重金屬防治區域，並採取相關防治措施。美國環境保護署已針對工業廢棄物的重金屬排放制訂相關限制 (表三)，期透過限制工業廢水和污泥之最大排放，降低農業土壤因工業生產活動所造成重金屬污染之風險 (Raskin & Ensley, 2000)。

表三、美國工業廢物重金屬污染排放限制

項目 \ 金屬	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	銅 (Cu)	鉛 (Pb)	汞 (Hg)	鎳 (Ni)	鋅 (Zn)
污泥限制濃度 (mg/kg)	75	85	3000	4300	840	57	420	7500
年平均注入量 (kg/ha)	2.0	1.9	150	75	15	0.85	21	140
累積注入量 (kg/ha)	41	39	3000	1500	300	17	420	2800

資料來源：USEPA (1993)

3.1.1.1 自然來源

自然與人為的方式均可造成土壤重金屬污染，雖然目前大多專家討論人為的污染方式較多，然而在美國土壤中的重金屬自然來源中，最主要的自然來源為岩石圈中的火成岩、變質岩和沉積岩裡含有重金屬物質的礦物。舉例來說，超基性岩石風化會導致土壤中的重金屬鉻 (Cr) 和鎳 (Ni) 濃度提升



第三章、文獻探討

(Oze, Fendorf, Bird, & Coleman, 2004)。而泥質沉積岩中（例如：頁岩、泥岩及石灰岩）具有大量的重金屬砷（As）、鎘（Cd）、銅（Cu）、鉛（Pb）和鋅（Zn）。

不同母岩中的重金屬含量亦不同，以砷（As）為例，在頁岩風化後，可形成砷（As）含量達約 900 mg/kg 之土壤；而在砂岩和石灰岩風化後，可形成砷（As）含量達約 200 mg/kg 之土壤 (Z. He et al., 2015; O'Neill, 1995)。以銅（Cu）為例，在鹼性火成岩（例如：玄武岩）風化的土壤，重金屬銅（Cu）約 30–160 mg/kg，母岩為頁岩的土壤約 20–200 mg/kg，而母岩為泥岩的土壤約 40–60 mg/kg。而鉛（Pb）在酸性火成岩和泥岩風化後的土壤中分別約含 10–25 mg/kg 和 14–40 mg/kg，而在鈣質和超鐵鎂質的火成岩風化後的土壤中分別約含 0.1–8 mg/kg 和 3–10 mg/kg，頁岩和泥岩風化後的土壤中分別約含 23 mg/kg，砂岩則為 10 mg/kg (Davies, 1995)。鋅（Zn）則主要富集於頁岩、泥岩及玄武岩中，頁岩和泥岩風化後的土壤中約具 80–120 mg/kg 的重金屬鋅（Zn），砂岩和石灰石風化後的土壤中約具 10–30 mg/kg 的重金屬鋅（Zn），而花崗岩和玄武岩風化後的土壤中約具 40 mg/kg 和 100 mg/kg 的重金屬鋅（Zn）(Kabata-Pendias, 2011)。

3.1.1.2 人為來源

美國長期以來一直關注來自於人類活動所造成的重金屬污染之來源與影響 (Bakshi et al., 2013)，農業土壤中的重金屬污染可能來自多種的來源，例如：農業廢水、肥料、農藥、大氣落塵、灌溉用水、城市污水、工業廢物、交通排放等。儘管重金屬污染來源不同，但重金屬物質進入自然環境後，仍遵循一般的生物地球化學的循環方式進行，而在傳遞與累積的過程中，傳遞的時間與累積模式會因為環境而有差異；此外，由於美國部分地區的農業區域周遭緊鄰工業區或住宅區等，常因為人為活動的污染排放，造成臨近的農業環境與土壤也受到重金屬的污染，因此在美國高度工業化和都市化的生活環境之下，為農業環境與土壤重金屬污染與累積的主要原因 (Cachada, Pereira, Da Silva, & Duarte, 2012)。

根據相關重金屬來源研究，已證實美國採礦及冶煉廠廢棄物與廢水排放，為該區域土壤重金屬鉛（Pb）和鉻（Cr）污染之主因，而當地的農作物重金屬鉛（Pb）和鉻（Cr）累積，並構成糧食安全與健康上的風險；同時，油漆使用、汽油添加劑和農藥施用，亦造成美國各地區域的土壤重金屬鉛（Pb）濃度不斷增加 (López, Peralta-Videa, Parsons, Benitez, & Gardea-Torresdey, 2007; Noll, 2003)；此外，在農業施作上使用的肥料、農藥、污泥和受污染的



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

灌溉用水也證實出會造成土壤中的重金屬鋅 (Zn) 和鎘 (Cd) 濃度增加，根據統計，人類的生產活動已造成每年約 5.6–38.0 百萬公斤之重金屬鎘 (Cd) 累積於土壤中 (Jadia & Fulekar, 2009)。

而在美國的城市活動中焚化爐所燃燒的固體廢棄物，其衍生的重金屬常隨著大氣系統傳遞至該區域的土壤之中，並造成土壤中的砷 (As) 濃度增加；在都市中的廢棄物掩埋、農藥、除草劑和殺菌劑的使用也同樣造成土壤中的重金屬砷 (As) 的污染；在河道和水庫周遭的採礦活動，也發現在該區域河川與水庫中的沉積物中重金屬砷 (As) 的濃度增加，並導致該區中下游的水體和農業灌溉引用上的重金屬污染。而在汽機車的排放中，含有四乙基鉛 ($C_8H_{20}Pb$) 的石化燃料、輪胎和潤滑油的燃燒也是大氣落塵中重金屬鉛 (Pb)、鋅 (Zn) 和鎘 (Cd) 污染的主要來源之一，並造成土壤中重金屬累積與污染 (Ning, 2002; Pierzynski, Vance, & Sims, 2005)。

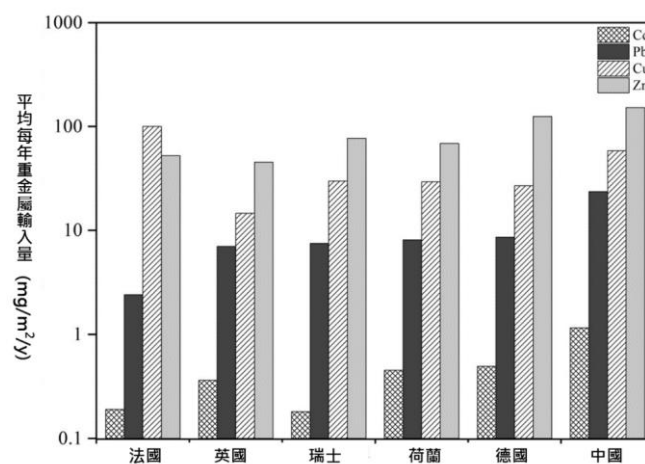
此外，在美國農業環境中，農藥和殺菌劑的成分常會含有砷酸鉛、砷 (As)、銅 (Cu) 和鉻 (Cr)，常被用來控制果樹中的寄生蟲和害蟲生長，其重金屬物質常會因過量施用而累積於土壤中 (Fan et al., 2012; Wuana & Okieimen, 2011)，此外在磷肥的施用會間接在土壤中累積重金屬鎘 (Cd)、鉛 (Pb) 和汞 (Hg)；而在污水污泥的回收過程和肥料利用上也發現，常有重金屬鉛 (Pb)、鎳 (Ni)、鎘 (Cd)、鉻 (Cr)，銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 進入土壤之情形，並造成土壤中重金屬累積 (Marques, Nogueira, Fonseca, & Marques, 2007; Nogueira, deMelo, Fonseca, Marques, & He, 2010)。

在美國重金屬污染以多種途徑影響地表水體、地下水、土壤與糧食的安全，重金屬在土壤和水體系統中常以碳酸鹽類、硫化物、氧化物或鹽類的形式存在，而植物對重金屬的吸收與積累將會導致食物鏈中生物的放大作用，並威脅人類的健康與永續發展，目前美國持續針對土壤重金屬污染的影響發展相關的最佳管理策略，未來尚需要制定相關的重金屬污染診斷和管理上的國際標準，以控制美國土壤污染源及修復污染土壤，強化農業生產環境安全 (Reicosky, 2018)。



3.1.2 歐洲

農業生產活動對於歐洲各國是重要經濟系統之一，然而農地重金屬污染已是歐洲各國面臨的主要環境問題，因此在歐洲國家也開始發展防治土壤重金屬污染的農業與環境保護政策 (Bowes et al., 2014; Oenema et al., 2011)；此外，針對各種的農業活動造成重金屬污染進行調查 (Nicholson, Smith, Alloway, Carlton-Smith, & Chambers, 2003; Shi et al., 2018)，以釐清歐洲各國家各項重金屬物質的主要來源及各項重金屬物質於歐洲各國農地之投入量。由圖三可知法國、英國、瑞士、荷蘭及德國等國為重金屬影響嚴重之國家，其中鎘 (Cd)、鉛 (Pb)、銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 等在農業環境中投入量較高，亦是歐洲各國農業土壤主要重金屬污染。



資料來源：Shi et al. (2018)

圖三、歐洲各國農業土壤年平均重金屬之投入量

歐洲農業重金屬污染的來源，透過各區域採樣之盤查清單 (Inventory)，包含：大氣落塵、污水污泥、牲畜糞尿、灌溉用水、肥料與農藥等，估計出歐洲約有 6.24% (共 13.7 萬平方公里) 之農業用地，因重金屬污染需採取相關整治與補救措施 (Nicholson et al., 2003; Tóth, Hermann, Da Silva, & Montanarella, 2016)。

3.1.2.1 大氣落塵

針對歐洲區域大氣落塵的重金屬污染來源，主要來自於能源生產、採礦、金屬冶煉和廢棄物焚燒等。這些活動所產生的重金屬物質顆粒，透過大氣運動傳輸至各種不同的界面 (如：河川、湖泊、土壤或農作物等)，而沉積於土壤表面的重金屬物質將逐漸滲入至土壤之中，進而增加土壤中重金屬的濃度，並被作物吸收；此外，若重金屬物質沉降至灌溉水體，重金屬也會透過灌溉，將大氣落塵中的重金屬輸入田間之中，而造成土壤和作物的重金屬累積，進



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

而影響糧食與作物之安全。在歐洲大氣落塵所造成的土壤重金屬污染研究調查中，重金屬鋅（Zn）為主要大氣落塵中的重金屬物質，其沉積速率約為 221 g/ha/yr，其次為銅（Cu）和鉛（Pb），在英國地區發現重金屬鋅（Zn）在各不同區域觀測的沉積速率變化很大，並發現重金屬鋅（Zn）可能是從許多不同的排放來源到大氣之中，並且可能會藉由大氣，進行遠程的跨界運輸；而其他的重金屬物質的沉降速率差異較大，可能代表不同地區之產業活動與不同外部環境條件下大氣落塵的區域性差異。

3.1.2.2 污水污泥

歐洲各國之污水與污泥主要來源為工業廢水、生活污水及地表逕流等，其中重金屬鋅（Zn）和銅（Cu）為主要重金屬。鋅（Zn）所觀測之輸入率約為 1380 g/ha/yr，來源可能為工業廢水或身體護膚產品之成份；銅（Cu）之輸入率約為 1270 g/ha/yr，可能來源為工業活動排放或管線的材料溶出等。在歐洲各國不同區域與規模的污水處理場所排放之污泥，其重金屬濃度也有明顯差異，反映出在不同城市污水系統所排放的重金屬，具有空間上分佈之異質性（Heterogeneity）。有鑑於其嚴重性，歐洲各地政府也開始強調工業與生活廢水中重金屬之處理與排放，並評估與檢討農業上污泥使用規範以及對環境永續發展之影響。

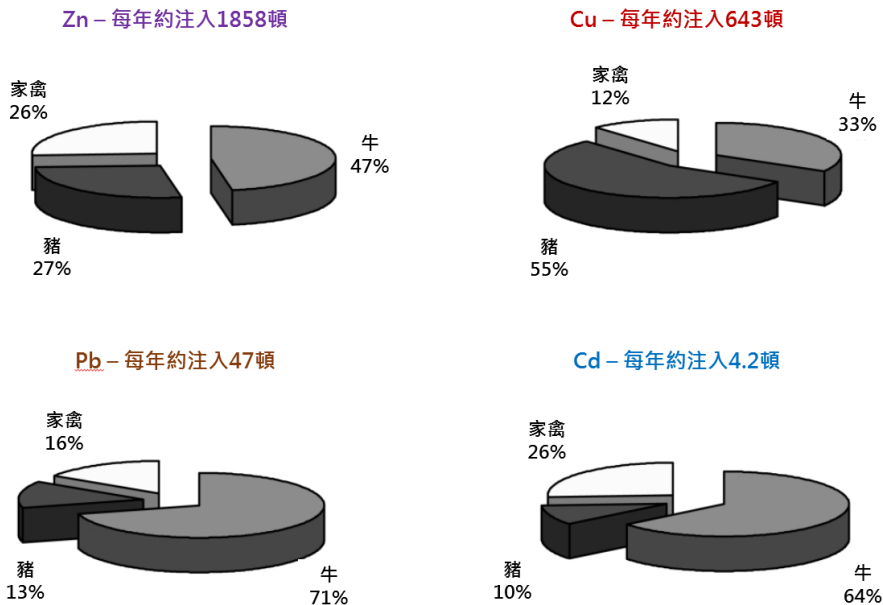
3.1.2.3 牲畜糞尿

歐洲畜牧業中，為了增加畜牧產量與提升動物的健康品質，常會添加微量元素於飼料當中，並會施用動物的生長劑或相關藥劑來促進畜牧的生長，例如銅（Cu）常被添加至豬隻飼料中，並且被認為是豬隻腸道中的一種抗菌劑，作為有效提高生產之經濟性方法。鋅（Zn）常被用於豬隻的糧食來控制豬隻斷奶，而鎘（Cd）常被用於蛋雞的飼料添加物中來補充蛋雞營養，牲畜飼料中也存在其他重金屬，因此畜牧中的糞便尿亦含有這些殘留的重金屬物質，這些重金屬可透過放流水或肥料形式，傳遞至農業土壤中，造成土壤重金屬污染。由於歐洲的畜牧業多以牛隻為主要種類，因此約有超過 60% 的畜牧糞尿中的重金屬來自於牛隻的畜養；以英國為例，發現牛糞尿、豬糞尿和雞糞尿中重金屬鋅（Zn）和銅（Cu）濃度最高（圖四），此結果亦反應了畜牧飼料中之添加物補充所含重金屬物質。儘管在豬隻和家禽的養殖數量較少，但是由於其糞便中的重金屬濃度較高，它們提供了 53% 的重金屬鋅（Zn）和 67% 的銅（Cu）進入系統；此外，亦發現牲畜糞尿中的重金屬鎳（Ni）、鉛（Pb）、鉻（Cd）、鉻（Cr）、砷（As）和汞（Hg）也是造成農業土壤重金屬污染重要



第三章、文獻探討

影響之一 (Nicholson et al., 2003)。



資料來源：Nicholson et al. (2003)

圖四、英國牲畜糞尿中各項重金屬物質投入之比例

3.1.2.4 肥料與石灰

歐洲各國目前認為在磷酸鹽肥料中的磷礦石為重金屬鋅 (Zn)、銅 (Cu) 和鎘 (Cd) 的主要來源之一，而在堆肥的使用上約有三分之一為施用於農田中的土壤改良劑，由於重金屬鎘 (Cd) 在環境中的累積對人體有潛在健康上的影響，已引起歐洲各國投入相關肥料重金屬的研究，促使使歐洲部分的肥料製造商改變相關成份並減少該原料在肥料上的投入；此外，在各種類的氮肥、鉀肥與石灰中也含有不同種類重金屬，在相關研究中發現氮肥在重金屬鋅 (Zn) 和銅 (Cu) 之輸入率分別為 2.2 g/ha/yr 和 1.6 g/ha/yr，石灰在重金屬鋅 (Zn) 和銅 (Cu) 之輸入率為 53 g/ha/yr 和 12 g/ha/yr。

3.1.2.5 農業化學藥品

目前歐洲大多數國家已禁止在農業土地上施用含有重金屬汞 (Hg) 和砷 (As) 的農藥與殺蟲劑，只有少數的農藥被批准含有其它少量的重金屬，在農藥中重金屬鋅 (Zn) 常於小麥和馬鈴薯種植上殺菌劑的次要成分，而重金屬銅 (Cu) 則是常用來作為種植水果、葡萄和啤酒花的殺菌劑，估計每年在英國的農藥和其化學產品中總共施用約 21 噸鋅 (Zn) 和 8 噸銅 (Cu)，義大利每年至少使用約 5500 噸銅 (Cu)，法國每年至少使用約 3500 噸銅 (Cu)，表示目前歐洲各國在農藥的使用上已造成大量銅 (Cu) 與鋅 (Zn) 在農業環



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

境中累積，進而造成農業土壤重金屬污染。

3.1.2.6 灌溉用水

歐洲大部分國家之灌溉僅限於特定地區與環境，主要是在砂質土壤和高價值農作物（例如：馬鈴薯或甜菜）上才會實施灌溉，目前每年使用的灌溉水量常因季節而異，通常乾旱時灌溉用水的使用量較大。在英國，平均約有 8,200 萬立方公尺的灌溉用水施用於 122,400 公頃的土地上，而大部分的灌溉用水來自於河流和溪流。灌溉用水的重金屬濃度調查中，鋅（Zn）、銅（Cu）、鎳（Ni）和鉛（Pb）的輸入率分別為 39 g/ha/yr、16 g/ha/yr、1.6 g/ha/yr 和 0.8 g/ha/yr，發現灌溉用水相較於其它重金屬投入來源更低，表示出歐洲區域在灌溉用水水質管控良好，其重金屬濃度較低，較不易造成農業土壤重金屬累積與污染。

根據歐洲調查（表四），鋅（Zn）和銅（Cu）每年於農業用地總輸入中約有 40% 來自牲畜糞尿，38–48% 來自大氣落塵，8–16% 來自污水污泥；而鎘（Cd）約有 53% 輸入來自大氣落塵，30% 輸入來自於肥料使用（主要是磷酸鹽肥料）和石灰，11% 輸入來自牲畜糞尿；此外在鎳（Ni）、鉛（Pb）和砷（As）中約 55–77% 投入來自大氣落塵，只有約 6–27% 來自牲畜糞尿；農田中鉻（Cr）的主要來源是磷肥、污水污泥和大氣落塵，而汞（Hg）輸入中超過 85% 來自大氣落塵。大氣落塵是農業土壤中重金屬的重要來源之一，雖相較於污水污泥和牲畜糞尿所造成的重金屬貢獻度小，然仍可於農業土壤中累積並造成影響。

表四、英國農業土壤中每年來自各種重金屬來源增加率

單位：(g/ha/yr)

來源	Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	As	Hg
大氣落塵	221	57	16	54	1.9	7.5	3.1	1.0
灌溉用水	39	16	1.6	0.8	0.1	0.1	1.2	N/A
污泥	1380	1270	102	45	12.5	150	N/A	0.5
牛糞	2277	602	81	94	4.0	75	29.5	0.4
豬糞	2321	1679	50	29	1.4	24	7.5	0.1
雞糞	1142	175	20	18	2.6	11	1.9	0.1
氮肥	2.2	1.6	0.2	0.7	0.1	0.5	0.1	<0.1
鉀肥	0.5	0.4	0.1	0.2	0.0	0.1	0.0	<0.1
石灰	53	12	25	10	1.4	29	0.0	0.0

資料來源：Nicholson et al. (2003)

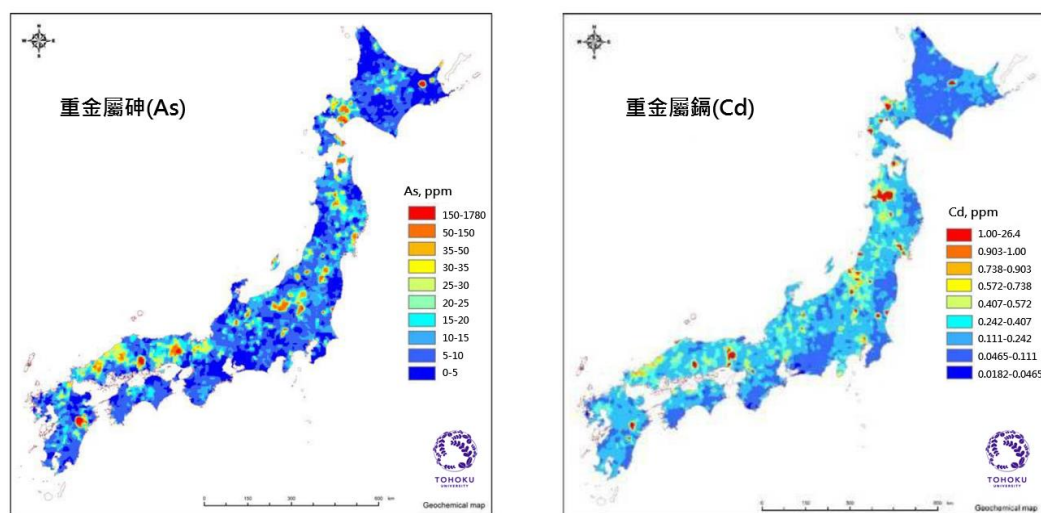


3.1.3 亞洲

根據亞洲地區國家的農業土壤重金屬污染調查研究，在韓國的稻田土壤中鎘 (Cd)、銅 (Cu)、鉛 (Pb) 和鋅 (Zn) 的平均濃度分別為 0.11 mg/kg、0.47 mg/kg、4.84 mg/kg 和 4.47 mg/kg，而在韓國的果園土壤中鎘 (Cd)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、鋅 (Zn)、砷 (As) 和汞 (Hg) 的平均濃度分別為 0.11 mg/kg、3.62 mg/kg、2.30 mg/kg、16.60 mg/kg、0.44 mg/kg 和 0.05 mg/kg (Jo & Koh, 2004)。

日本稻田土壤中的重金屬鎘 (Cd)、銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 的平均濃度分別為 446 mg/kg、19.5 mg/kg 和 96.4 mg/kg (Herawati, Suzuki, Hayashi, Rivai, & Koyama, 2000)。目前日本之農業土壤正面臨著重金屬鎘 (Cd)、砷 (As)、銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 濃度過高之問題，如圖五所示，截至西元 2014 年，日本全國農地的重金屬污染中，以鎘 (Cd) 的污染問題最為嚴重，共計有 64 處土壤記錄到鎘 (Cd) 的污染，而與銅 (Cu) 及砷 (As) 合計，污染之區域共計有 73 處，面積共計 6,609 公頃 (井上千弘, 2011)。

中國約有超過 2000 萬公頃的土壤受到重金屬污染，占中國農田面積約 20%，而中國因土壤重金屬污染的影響每年的糧食供應量約減少 1000 萬噸，並發現在土壤中重金屬鎘 (Cd)、汞 (Hg)、砷 (As)、銅 (Cu)、鉛 (Pb)、鉻 (Cr)、鋅 (Zn) 和鎳 (Ni) 的平均含量已超出規範值的 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9% 和 4.8% (W. C. Yang & Bin, 2001)，而在遼寧省的農業灌溉區中發現土壤和作物中鎘 (Cd) 超標情形最為嚴重，在其它地區的土壤中也發現鎘 (Cd) 嚴重的超標，並認為鎘 (Cd) 在土壤中最容易移動且容易被作物吸收與累積，長期以來對糧食安全造成危害 (Hang et al., 2009)。



資料來源：井上千弘 (2011)

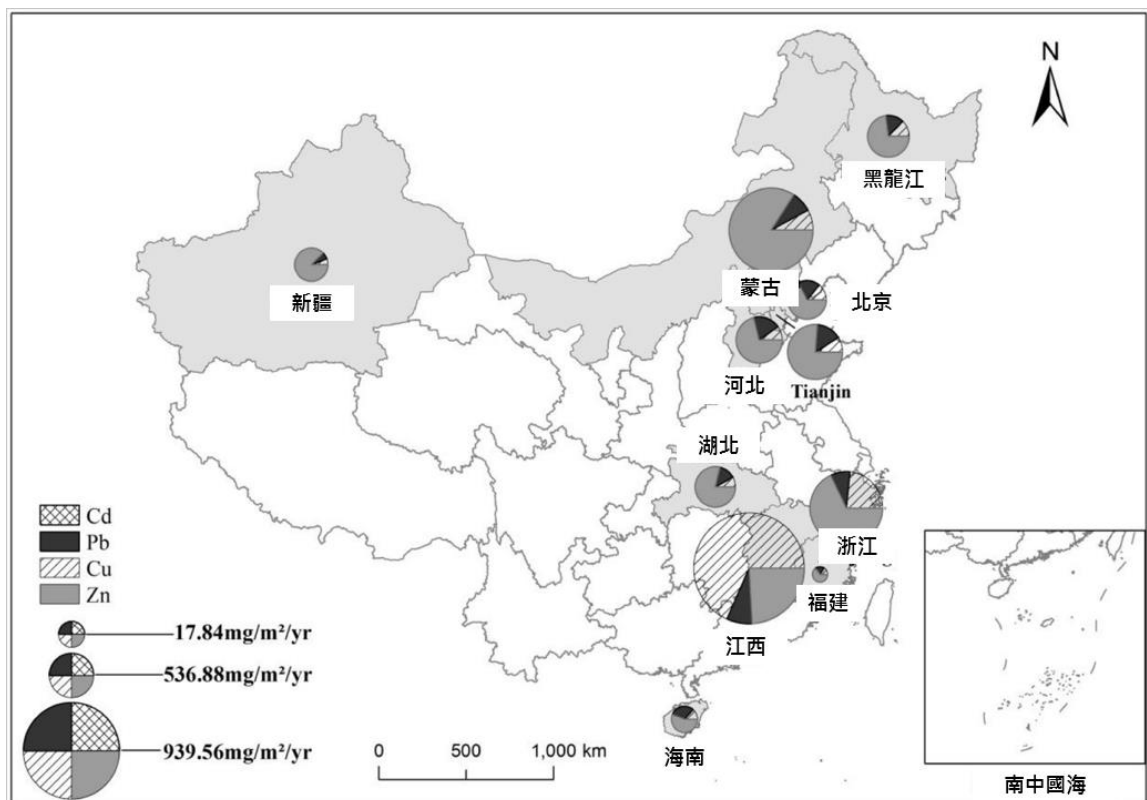
圖五、日本重金屬砷 (As) 和鎘 (Cd) 分佈概況



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.1.3.1 大氣落塵

於空氣中，大多數重金屬污染物質來自於大氣落塵所造成，而落塵主要是由人為生產活動所產生（例如：火力發電、採礦、金屬冶煉和工廠排放等），而部分由自然活動造成（例如：火山活動與噴發）。根據計算大氣落塵占中國農業土壤重金屬砷（As）、鉻（Cr）、汞（Hg）、鎳（Ni）和鉛（Pb）的總體輸入約 43–85%，在中國各地區的大氣落塵中也發現最常見的重金屬元素為鋅（Zn）、汞（Hg）、鉛（Pb）、砷（As）和鎘（Cd），其相關分佈狀況如圖六所示；此外，亦發現重金屬鋅（Zn）是中國大氣落塵中沉積於農業土壤最主要的物質，其次為重金屬鉛（Pb）和銅（Cu）(Luo, Ma, Zhang, Wei, & Zhu, 2009; Shi et al., 2018)；



資料來源：Shi et al. (2018)

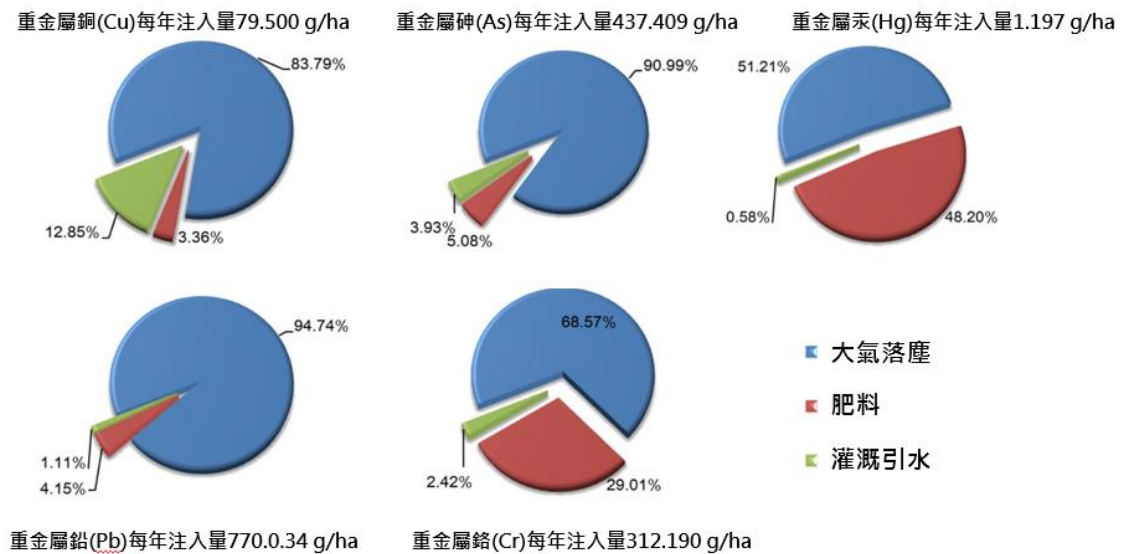
圖六、中國各省中大氣落塵中重金屬的每年注入量

舉例來說，在中國湖南省土壤重金屬調查中發現，大氣落塵為該區域在土壤重金屬銅（Cu）、砷（As）、汞（Hg）、鉛（Pb）和鉻（Cr）最主要的污染來源（圖七），其次污染源為肥料使用和灌溉引水 (Yi et al., 2018)，並指示出該地區在大氣落塵中的重金屬主要來自於燃煤發電和金屬冶煉所釋放，而在當地的嚴重空氣污染，不僅造成人民呼吸系統和人體健康上的風險，同時



第三章、文獻探討

也造成土壤中重金屬的累積，影響到農業環境與糧食的安全。



資料來源：Yi et al. (2018)

圖七、中國湖南省土壤中重金屬污染來源研究分析圖

3.1.3.2 肥料和農藥

目前在亞洲農業耕作上的肥料施用造成肥料中的重金屬物質向下傳輸與土壤之議題日益引起關注，同時肥料和農藥的過度施用也造成環境和人體健康的風險。目前在肥料的使用上，磷肥常被認為是無機肥料中最主要的重金屬物質之來源，且在中國和馬來西亞也發現磷肥的施用上常造成土壤中的重金屬鎘 (Cd) 濃度過高，此外中國和馬來西亞的農民常大量的使用肥料，常使農地土壤重金屬累積日益嚴重，相關研究也指出東南亞國家在肥料的施用上會造成農地土壤砷 (As)、銅 (Cu)、鎘 (Cd) 和鋅 (Zn) 濃度增加，增加土壤重金屬污染與累積風險 (Luo et al., 2009; Zarcinas, Ishak, McLaughlin, & Cozens, 2004)。目前農藥施用也是造成土壤重金屬污染與累積的另一種來源，儘管目前中國自 2002 年已禁用含有重金屬鎘 (Cd)、汞 (Hg) 和鉛 (Pb) 之農藥，但仍可在農藥中發現含有銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 等物質，據估計，每年將總共有約 5000 噸的重金屬銅 (Cu) 和 1200 噸鋅 (Zn) 的農藥，投入在農地土壤。而在中國湖南省的土壤重金屬研究中發現，肥料的施用為該區域土壤中重金屬汞 (Hg) 和鉻 (Cr) 的來源之一 (Yi et al., 2018)，如圖七所示，並發現在中國與印度地區因為過度的農藥和肥料施用，於特定作物中重金屬銅 (Cu)、鎘 (Cd) 和鋅 (Zn) 的濃度明顯較其它重金屬種類來的高 (例如：花生、芥末和大米)，並證實肥料和農藥中的重金屬物質透過過量的施用將會



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

造成土壤與作物健康之風險，間接影響農業環境與人體健康之安全 (Luo et al., 2009; Z. Wu, 2005)。

3.1.3.3 灌溉引水

在亞洲人口密度較高之開發中國家（例如：中國和印度），常會面臨農業灌溉用水的資源短缺的問題，因此常會引用廢水灌溉農業的土壤與作物，雖然廢水灌溉可以短暫緩解缺水問題，但同時也會給農業土壤注入重金屬等有毒性的物質，並造成嚴重的環境問題；在中國地區 2005 年的廢水排放量達到 5.25×10^{10} 噸，其中工業廢水為 2.43×10^{10} 噸，工業活動所排放之廢水約占整體廢水排放量的一半，最主要使用廢水灌溉的地區集中於北京市、瀋陽市和上海市等。而印度地區的土壤和作物因長期使用工業與生活廢水灌溉，導致印度部份地區土壤中砷 (As) 的濃度嚴重超過印度土壤重金屬濃度允許的限值 $10 \mu\text{g/L}$ ，其濃度約為 $15\text{--}825 \mu\text{g/L}$ ，而該地區的人民因長期使用受重金屬污染的灌溉水體與作物，已造成許多重金屬於人體造成的疾病案例。其最主要的問題仍是許多開發中國家的工廠與生活廢水，大多都是未經污水處理，或適當的水質淨化，就直接放流至地表水體，而該區域的人民，則直接引用含有重金屬污染之水體進行農地灌溉，才導致土壤和作物重金屬不斷輸入，進而造成人體健康上的危害的風險 (Luo et al., 2009; Patel et al., 2005)。

3.1.3.4 污水污泥

亞洲有許多國家會再利用污水污泥 (Mixtures of Wastewater and Sewage Sludge)，將其處理過後回收，並施用於農田土壤中，提供農地之必要養分來源，作為土壤與作物肥料使用；然而，即使污水污泥中的重金屬經過處理其含量已顯著降低，若持續於農田土壤之中使用污水污泥，將會造成重金屬大量的累積，並間接的影響作物生長安全。且因國家的發展，污水污泥量會不斷增加。根據統計，在中國地區 2005 年總共造成了約 4.6×10^6 噸的污水污泥，而中國於污水污泥在農業使用量上約為 4.6×10^5 噸，亦即農業上投入約占整體總量 10% 之污水污泥 (Luo et al., 2009)，其投入之總量相當龐大，造成中國有將污水污泥利用於之農地，其土壤污染的累積，常造成間接的重金屬污染，以及風險的增加。在巴基斯坦，針對長期施用污水污泥的農業土壤，進行重金屬濃度的調查後，發現在該地區之土壤，在污水污泥的施用後，其重金屬銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鉛 (Pb) 和鎘 (Cd) 之平均濃度分別為 32.2 mg/kg 、 209 mg/kg 、 67.4 mg/kg 和 4.3 mg/kg ，比較與沒有施用污水污泥之對照組土壤，其農業土壤重金屬濃度在施用污水污泥後有顯著上升，顯示若長期使用



第三章、文獻探討

污水污泥灌溉於農地之土壤，將會造成嚴重的重金屬累積，長期下來影響環境與作物之安全 (Jamali et al., 2007)。

3.1.3.5 牲畜糞尿

近年來由於亞洲地區工商業化及快速發展，人們的生活水準不斷提升，同時人們對於肉類、蛋類和奶製品的需求量有大幅的增加，因此，亞洲各國也陸續開始增加牲畜的生產量，以滿足亞洲各國大量的人口需求。其中的策略包含在牲畜的飼料中添加各種的飼料添加劑，以改善與加強牲畜的生長與控制疾病，但在其添加劑中含有微量的重金屬物質，此重金屬物質不僅會殘留至牲畜體內，也會透過牲畜的糞尿排放，進而影響周遭的水體與農業生產環境。根據中國於牲畜糞尿相關的調查中發現，家禽糞尿中重金屬的濃度會隨著飼料添加劑的使用而增加，並指出部分地區中，畜禽糞尿排放造成的各種土壤重金屬污染，分別占整體重金屬鎘 (Cd)、銅 (Cu) 和鋅 (Zn) 之總投入量的 55%、69%和 51%；此外，並發現在畜禽糞尿中的重金屬鎘 (Cd) 對於土壤表層的每年平均輸入率約為 0.004 mg/kg，為最主要從畜禽糞尿中造成土壤重金屬污染與累積的重金屬物質 (Z. He et al., 2015; Luo et al., 2009)；綜合上述整體農業土壤重金屬污染之主要來源與種類，如表五所示。

表五、農業土壤重金屬污染來源

重金屬污染來源	重金屬污染主要種類	重金屬主要物質
肥料施用	磷酸鹽肥料、硝酸鹽肥料、鉀肥、氮肥和石灰等	Cr, Cd, Cu, Zn, Ni, Mn 和 Pb
農藥施用	殺蟲劑、除草劑和殺菌劑	Cu, Zn, Cd, Pb 和 As
灌溉引水	工業、城市與生活廢水未經處理引入渠道灌溉	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As 和 Hg
污水污泥	農業、工業、城市與生活污水與污泥	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As 和 Hg
牲畜糞尿	家畜糞尿未經處理排放和堆肥	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As 和 Hg
大氣落塵	採礦、金屬冶煉、火力發電、廢棄物焚燒、運輸排放和工業活動	Ni, Cd, Pb, Cu, Zn, Hg 和 Cr

資料來源：Srivastava et al. (2017)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.1.4 臺灣

我國現行土壤重金屬標準為行政院環保署於2001年11月21日發布並於2008年5月1日及2011年1月31日修正之「土壤污染管制標準」，第5條明定重金屬污染之管制標準（表六）。目前台灣皆用其作為重金屬污染土壤之管制標準，對七種重金屬及砷進行管制，若土壤之重金屬濃度超過食用農地之標準即無法進行耕作及生產。進行環境負載力之計算時，亦將管制標準設定為負載之上限。

表六、我國現行土壤重金屬污染管制標準

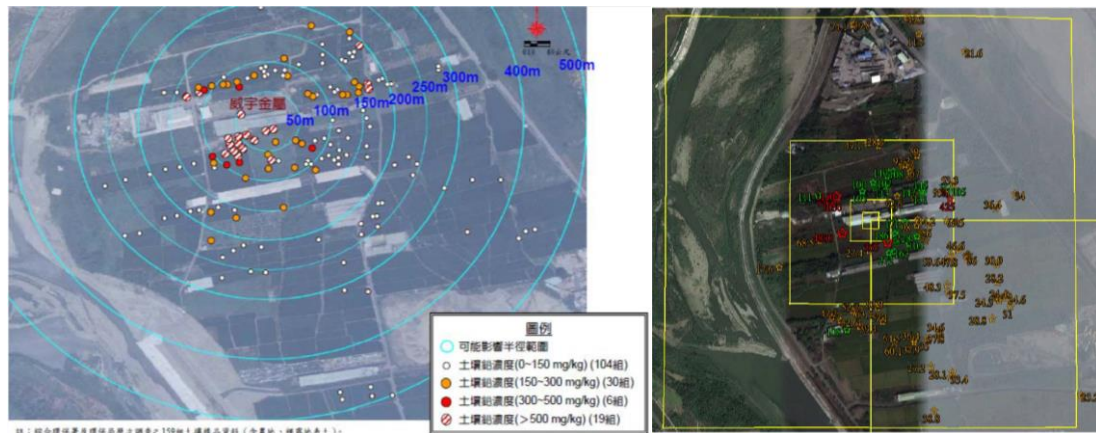
管制項目	砷 (As)*	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)*	銅 (Cu)	汞 (Hg)	鎳 (Ni)*	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
管制標準值 (mg/kg)	60	20	250	400	20	200	2000	2000
食用作物農地 管制標準值 (mg/kg)	60	5	250	200	5	200	500	600
資料來源：行政院環境保護署 (2011) *食用農地無另訂標準								

以臺中市烏日區之威 O 金屬公司鉛污染之相關調查與研究為例，李泓錡(2014)於此金屬公司周邊採集作物、大氣、灌溉水、渠道底泥進行相關性研究，結果顯示：作物中稻米與土壤之鉛含量有一定相關性 ($p=0.024$)，但較稻葉和稻米間之相關性不顯著 ($p<0.001$)。稻米及稻葉中鉛金屬含量與大氣濃度皆有一定之相關性 ($p<0.05$)，但大氣和土壤鉛含量之關聯性則不顯著，得知鉛金屬主要輸入農地途徑為受污染土壤之揚塵經由葉面進入植物體。

該研究及環保局和環保署對周遭土壤之研究之採樣皆分布於此金屬公司四周，而超過食用農地監測標準值之土壤 (300 mg/kg) 多位於距此金屬公司 200 公尺範圍內 (圖八)，因此，可以將土壤的鉛污染歸類在工廠釋出之重金屬污染，且範圍相對侷限。



第三章、文獻探討



資料來源：左圖為環保署與臺中環保局；右圖為李泓錡 (2014)

圖八、臺中土壤鉛濃度調查結果

對比受污染稻米及大氣鉛污染含量（圖九），大氣鉛污染濃度，無法與東側稻米之鉛濃度高值連結，且由於未有灌溉水之鉛濃度數據，暫無法對鉛進入稻米的途徑和來源下定結論。關於此區的鉛污染研究，若欲達到對非點源污染詳細瞭解及管制目標，需透過更有系統性之全面調查。



資料來源：李泓錡 (2014)

圖九、（左）大氣中之鉛含量（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）及（右）稻米之鉛濃度



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.2 盤查清單法：原理與應用

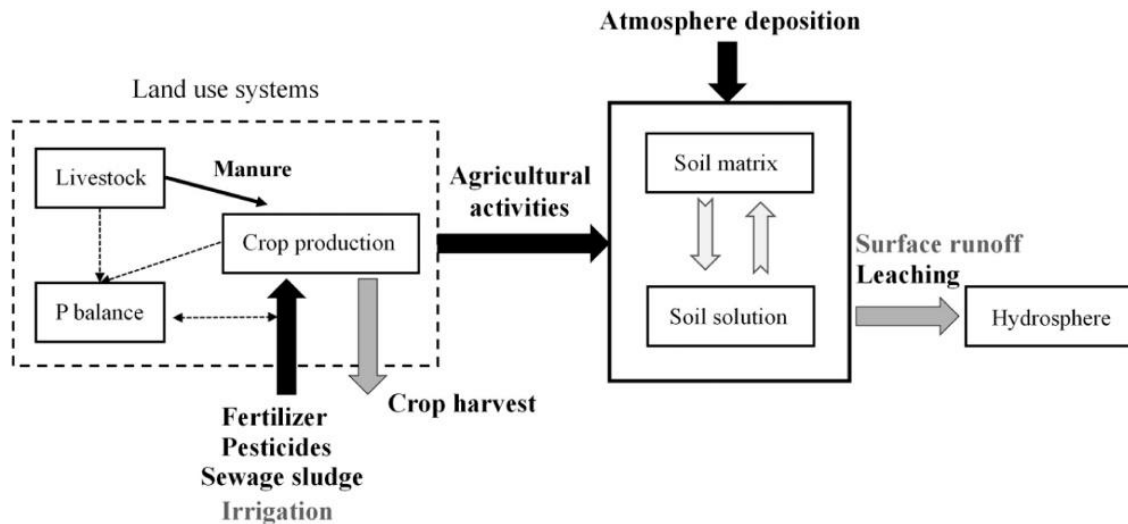
針對農業土壤中的重金屬污染與影響，許多學者與專家已投入相當多的研究在此議題上面，關於重金屬在農業土地上的輸入與輸出路徑，重金屬可透過自然和人為的過程進入水田土壤系統，例如：施用肥料、農藥、灌溉水及大氣沉降等 (Hou et al., 2014)；而水田土壤具有多種重金屬輸出途徑，例如：生質輸出 (Biomass Exportation)、淋溶 (Leaching) 及地表逕流 (Surface Runoff) 等 (Salman, Elnazer, & El Nazer, 2017)，其中農作物收成常是主要重金屬輸出的途徑管道之一。針對重金屬污染問題各國已持續重視和建立相關評估，主要在於重金屬於作物中之積累，特別是超量之重金屬量是會隨著作物吸收後，因為直接食用而轉移給人類，例如：台灣的鎘米事件以及中國湖南大米鎘污染等都有類似案例。

為了更準確量化重金屬進出農業土壤之所有數值，建立完整之重金屬輸入/輸出盤查清單 (Inventory)，並利用來源分配法 (Method of Source Apportionment) 將輸入源與輸出端等模型結合，即建立水田重金屬平衡模式 (Hou et al., 2014; Nicholson et al., 2003)。目前已應用盤查清單法之領域包括：大氣重金屬沉降至土壤中、肥料施用、有機廢棄物處理、農業生態系統重金屬平衡及鋼鐵行業重金屬排放等。盤查清單法 (Inventory) 可提供便宜、快速和初期農業土壤重金屬污染診斷方法 (Von Steiger & Obrist, 1993)。荷蘭從 1974 年開始定期記錄環境污染，並根據盤查清單法來建立第一份清單評估環境衝擊 (Misseyer & Most, 1993)，隨後許多研究分別於歐洲國家，例如：法國/德國 (Belon et al., 2012)、美國 (McGrath, Chang, Page, & Witter, 1994) 及中國 (Luo et al., 2009) 等地區進行，從農業系統建立盤查清單，分析重金屬之輸入和輸出，亦發現某些元素之累積或削減。盤查清單法可有效提供制定政策之決策者寶貴之知識基礎與建議，進一步改善農業土壤污染及給定最適之管理方針。

根據 Steiger 和 Obrist 開發 PROTERRA 的模型與研究，以評估區域農業生態系統中，對於磷和重金屬之平衡情況 (Von Steiger & Obrist, 1993)，2001 年更擴展該模型，納入重金屬溶出情境，即 PROTERRA-S 模型。隨後，Shi 等人納入灌溉和重金屬之地表逕流等情境，於 2018 年系統性地回顧盤查清單法於農業土壤重金屬之研究 (Shi et al., 2018)，並參考歐洲發展之農業生態系統，繪製水田土壤主要重金屬輸入和輸出路徑。在區域規模 PROTERRA-S 模型之重金屬平衡通常考慮輸入、內部和輸出流量 (圖十)，基本單位是由牲畜組成和耕作作物定義之土地利用系統，土壤中重金屬含量變化受農業活動、大氣沉降、溶出及地表逕流影響，通過重金屬輸入量及其與其他元素之比例，可獲得更準確之重金屬污染評估。



第三章、文獻探討



資料來源：Shi et al. (2018)

圖十、區域重金屬平衡模型通用架構（灌溉和地表逕流是 PROTERRA-S 模型之補充）

盤查清單法編制取決於適當數據之可用性及其穩健性，目前用於開發清單之資料庫主要係從統計年鑑、科學文獻、區域農業統計數據、土壤資訊系統和模型計算中獲得。主要收集數據包括：耕地面積、肥料消耗量、降雨、農作物栽種面積、灌溉量及主要農產品產量等。作物和肥料中重金屬濃度通常來自前人之研究報告，亦或通過樣品分析獲得；此外，輸入和輸出路徑之數據於空間上可能有著極高之變異度，導致影響模擬結果之精確度，因此，進行資料蒐集時，必須注意時/空間上之變異度，避免造成極大誤差。為了使估計值具有可比較性，所有輸入和輸出通量均以假設整個研究區域內類似負荷來進行，例如：單位耕地面積之作物產率 (Shi et al., 2018)。

盤查清單法雖提供控制重金屬積累及農地管理系統之基本資訊，但關於重金屬平衡研究，仍存在有許多不確定性。建構盤查清單之數據常侷限性於土壤環境管理之複雜性，難以考慮到所有影響輸入之各種通量因素，例如：風蝕、土壤滲漏、栽種作物別、種子、飼料轉化、動物糞便等及其他人為因素，所有途徑都可能因而影響重金屬累積。此外，各種途徑之數據可能架構在不同空間範圍上，所得到之結果差異性很大，例如：溶出、侵蝕和作物收成之數據可在田間獲得，但有關大氣沉降、肥料和灌溉用水之數據僅可於區域範圍內獲得；採樣和實際觀測的時間尺度差異，亦可能造成準確度有一定的限制，例如：灌溉水和大氣落塵會造成重金屬連續輸入，而研究進行時對環境界面的採樣則為間斷、任務型的。因此，由於農業耕作別和時空間變化，會因範圍使用於較小或特定區域清單模式時，造成研究重金屬來源出現不確定性及差異性。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.3 土壤重金屬之荷載極限及超標年限

3.3.1 土壤荷載極限 (Critical Load)

為瞭解土壤對重金屬之臨界荷載力 (Critical Load)，根據重金屬的危害訂定出重金屬之濃度管制標準 (表六)，選定目標重金屬並將管制標準設定其臨界濃度 (C_l , mg/kg)，並獲得土壤重金屬濃度之現況 (C_0 , mg/kg)，配合上重金屬之總輸入率 (I , mg/m²/yr)、總輸出率 (R , mg/m²/yr) 及其他之土壤參數： ρ (kg/m³) 土壤之總體密度、 z (m) 目標土層之厚度，即可建立土壤重金屬之累積模型並求得荷載極限。

根據 Feng et al. (2020) 研究，臨界荷載模型可以大致分成靜態臨界荷載 (Static Critical Load，簡稱 SCL) 模型和動態臨界荷載 (Dynamic Critical Load，簡稱 DCL) 模型。

1. 靜態臨界荷載 (SCL , mg/m²) 假設重金屬之流失與土壤濃度無關，其之計算如下：

$$SCL = \rho z(C_l - C_0)$$

其僅與目標之土壤層總體密度、厚度及臨界濃度有關。

2. 傳統動態臨界荷載 ($TDCL$, mg/m²) 之計算如下：

$$TDCL_t = \rho z(C_l - C_0 K^t) \frac{1 - K}{K(1 - K^t)}$$

於此模型中，由於土壤的重金屬濃度會影響到重金屬之流失，假設每年殘餘的重金屬濃度為前一年的 K 倍， K (%) 為此式中重要的參數-殘餘率，因而隨著時間變化，土壤對重金屬的荷載力也會跟著變化。一般而言，需透過長期對土壤之監測瞭解重金屬每年的變化以瞭解其殘餘率。

3. 新動態臨界荷載 ($NDCL$, mg/m²) 之計算考慮各環境界面之重金屬輸入及流失，並從流率 (flux) 出發，盡量減少由簡單化的假設造成之不確定性，其計算如下：

$$\rho z \frac{\partial C_t}{\partial t} = I - \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial L}{\partial t} - R$$

其中 $\partial U / \partial t$ (mg/m²/yr) 及 $\partial L / \partial t$ (mg/m²/yr) 分別為植物攝取及淋溶作用造成之重金屬流失率，由於其跟土壤重金屬濃度有相關，特別將其從 I 理獨立

出來，假設其與土壤重金屬濃度 C_t 成正比，故使用常數 A 使 $\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial t} = A \times C_t$ 。

而 I (mg/m²/yr) 及 R (mg/m²/yr) 為外部造成之輸入及輸出，與土壤的濃度獨立 (Independant)。而後計算整理後可得各時間之濃度為：



$$C_t = C_0 e^{-At} + \frac{(I - R)(1 - e^{-At})}{\rho z A}$$

而當 C_t 達到臨界濃度 C_l 時， I 即為農田可承受之最大輸入，即該模式計算而得之動態荷載力（NDCL）：

$$NDCL_t = \frac{\rho z A (C_l - C_0 e^{-At})}{1 - e^{-At}} + R$$

3.3.2 超標年限

超標年限（ T_{excess} ）為土地荷載極限衍生之概念，在重金屬的輸入和輸出皆穩定等同於觀測值，或並符合模型之假設下，即可利用三種模型推估相對應之超標年限。

1. 靜態臨界荷載（SCL）模型假設重金屬之流失與土壤濃度無關，因此其超標年限（a）即可以簡單的除法計算如下：

$$T_{excess} = \frac{SCL}{I - R} = \frac{\rho z (C_l - C_0)}{I - R}$$

2. 傳統動態臨界荷載（TDCL）模型在其他條件不變的情形下，若達超標年限，即代表無荷載力可容納額外重金屬（ $TDCL_t = 0$ ），因此：

$$TDCL_t = 0 = \rho z (C_l - C_0 K^{T_{excess}}) \frac{1 - K}{K(1 - K^{T_{excess}})}$$

整理後可得 $\rho z (C_l - C_0 K^{T_{excess}}) = 0$ ，因此超標年限可計算如下：

$$T_{excess} = \log_K \frac{C_l}{C_0}$$

3. 新動態臨界荷載（NDCL）模型在其他條件不變的情形下，若達超標年限，即代表土壤重金屬濃度達最大荷載濃度（ $C_t = C_l$ ）荷載力可容納額外重金屬，因此：

$$C_l = C_0 e^{-AT_{excess}} + \frac{(I - R)(1 - e^{-AT_{excess}})}{\rho z A}$$

整理後可得：

$$T_{excess} = \frac{1}{-A} \ln \frac{\rho z A C_l - I + R}{\rho z A C_0 - I + R}$$



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.4 重金屬傳遞與累積模式研究

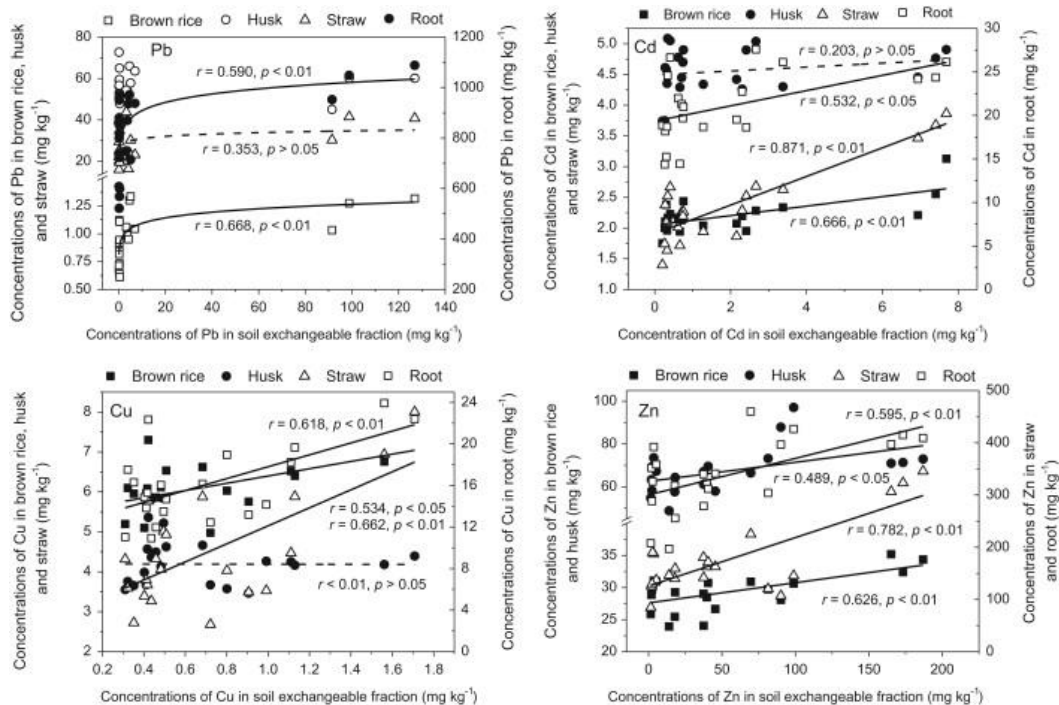
重金屬在土壤中可以與土壤各部位結合形成各種型態的化合物，例如：鐵/錳的氫氧化物、碳酸鹽的次生礦物、硫酸鹽或氧化物的晶體、有機質或矽酸鹽類的晶體等 (Yu, Tsai, Chen, & Ho, 2001)，由於土壤中重金屬吸附和固相形態會影響重金屬的傳遞和生物有效率，因此在制定土壤重金屬污染修復目標時，應考慮重金屬的化學形態以及包括土壤有機質在內的各種土壤成分相互作用 (Nyamangara, 1998)。

在土壤中重金屬生物有效率的研究中，經常使用各種的逐級萃取程序 (Sequential Extraction Procedures, 簡稱 SEPs)，此方法在操作上為使用一系列選擇性的試劑來依續萃取各種礦物中不同樣態之重金屬元素 (Guevara-Riba, Sahuquillo, Rubio, & Rauret, 2004)，而在操作上將土壤中重金屬分離為五種樣態，分別為水溶性/可交換相、碳酸鹽結合相、鐵和錳氧化物結合相、有機物結合相和殘留部分，在水溶性/可交換相被認為是最易析出之形態，在碳酸鹽、氧化物和有機物結合相則被認為是在變化的條件下潛在的生物可利用成分，而殘留部分則代表與環境相關的最穩定的形態，此被認為是植物或微生物無法利用的部分。

針對重金屬在農業土壤與作物間傳遞與累積模式，在土壤與作物中銅 (Cu)、鉛 (Pb)、鋅 (Zn) 與鎘 (Cd) 之吸附與累積分析，發現土壤中鉛 (Pb) 的濃度與可食用作物之間有顯著的冪回歸相關，並且土壤中鉛 (Pb) 超過 20 mg/kg 後作物中鉛 (Pb) 濃度達飽和無顯著上升 (圖十一)。土壤中重金屬濃度於特定範圍內鎘 ($Cd < 8 \text{ mg/kg}$)、銅 ($Cu < 1.8 \text{ mg/kg}$) 和鋅 ($Zn < 200 \text{ mg/kg}$)，可食用部位和根部的重金屬濃度皆與土壤濃度呈現部分的線性正相關；若土壤中之該三項重金屬濃度超過特定範圍，其土壤與作物之重金屬濃度的線性相關特性將會不顯著，而是會維持在某一特定濃度範圍內。指示出土壤受到重金屬污染後，作物也將吸附其土壤中的重金屬物質，並可對於特定的濃度範圍內進行土壤與作物間重金屬累積的預測與判斷，進而建立糧食與人體相關之健康風險評估 (Chen, Su, Guo, Tsai, & Hseu, 2007; Zhou et al., 2014)。Ngoc et al. (2009) 等人研究透過 Hydrus-1D 模型與非平衡溶質遷移，模擬重金屬於水稻田土壤中之遷移，重金屬可根據土壤之水力特性從中滲入土壤中，活性污染物可在相對較短時間內到達地下水層；同時，於實驗室中模擬原始土壤狀態，經研究測試後發現，與鉛 (Pb) 和鋅 (Zn) 相比，土壤中的有機物對銅離子 (Cu) 具有較強的親和力。



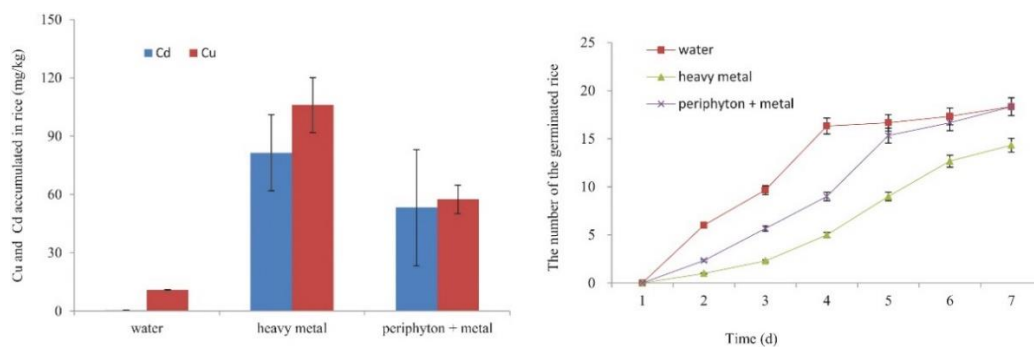
第三章、文獻探討



資料來源：Zhou et al. (2014)

圖十一、土壤中不同重金屬濃度與作物間重金屬濃度之關係

除水稻會吸收水稻田中銅和鎘外，稻田中浮游生物攝取銅 (Cu) 和鎘 (Cd) 能力亦相當強 (J. Yang, Tang, Wang, & Wu, 2016)。浮游生物主要化學成分是金屬氧化物 (鐵、錳和氧化鋁等)、有機物 (糖、蛋白質等) 和其他無機化合物 (鈣、磷和矽等)。浮游生物群落又被胞外聚合物 (EPS) 基質所包圍，該類化合物由蛋白質、多醣和其他有機物組成，可與重金屬錯合，使銅 (Cu) 和鎘 (Cd) 溶解，並從水相中去除重金屬。雖然水體中銅 (Cu) 和鎘 (Cd) 的存在，但浮游生物具有適應污染能力，而水田存在浮游生物，會使水稻種子發芽率增加，如圖十二所示。J. Yang et al. (2016) 研究顯示，稻田中天然浮游生物，可減少銅 (Cu) 和鎘 (Cd) 污染對水稻生長和食品安全影響，並減緩作物中重金屬傳遞的作用。



資料來源：J. Yang et al. (2016)

圖十二、浮游生物對水稻重金屬累積和種子發芽率之影響



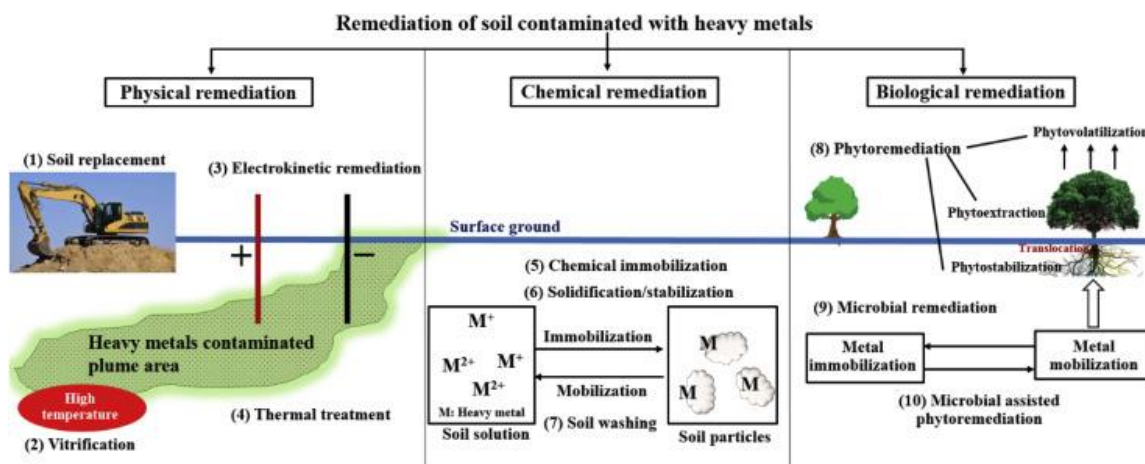
建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3.5 土壤重金屬污染整治技術

針對田間土壤重金屬污染的整治技術，可以根據重金屬類型和現場特徵應用不同的整治技術，本研究整理目前在田間較常用之物理、化學和生物的土壤整治技術，詳如圖十三所示，包含下列幾種 (Gong, Zhao, & Wang, 2018)：

- 物理技術：土壤置換法 (Soil Replacement)、玻璃化法 (Vitrification)、電動力法 (Electrokinetic Remediation)、熱處理法 (Thermal Treatment) 等。
- 化學技術：化學穩定法 (Chemical Stabilization)、固化/穩定法 (Solidification/Stabilization)、土壤清洗法 (Soil Washing) 等。
- 生物技術：植物整治法 (Phytoremediation)、微生物整治法 (Microbial Remediation)、微生物輔助植物整治法 (Microbial Assisted Phytoremediation) 等。

各種土壤重金屬整治技術，其整體整治流程與概述如表七所示。在實際土壤整治上，亦需考慮到土壤中各項條件的複雜性和污染物質的分佈，通常會結合各種整治方法來實現土壤修復的目標。



資料來源：(Gong et al., 2018)

圖十三、田間規模上用於土壤重金屬污染的整治技術

表七列出各項整治技術之優缺點，包括物理技術、化學技術及生物技術。

表七、田間土壤重金屬污染整治技術比較

整治技術		說明	特點、適用性	缺點
物理 整治 技術	土壤置換	使用非污染的土壤替代部分受污染的土壤	可在小範圍內處理少量和淺層的污染土壤	成本較高，去除的污染土壤需要再處理，由於成本較高和土壤肥力損失，不適用於農地
	玻璃化	高溫熔化土壤並穩定重金屬並在凝固玻璃體中冷卻	具良好且長期的整治效果，可減少廢棄物體積，廣泛應用	成本較高，耗能量較大，會產生廢氣，不適用於大面積土壤整治，會破壞土壤肥力
	電動力	在裝有污染土壤的電解槽兩側施加電流	用於地下水流小之飽和土壤。時間短，能耗低	處理深度有限，土壤間任何異質性都會降低此方法的效率
	熱處理	透過蒸汽、微波和紅外輻射加熱土壤，使污染物質揮發	工法簡單，具有高移動性，可有效的萃取重金屬汞（Hg）	成本較高，僅適用高濃度汞（Hg）污染之土壤，需要處理氣體，易破壞土壤結構
化學 整治 技術	化學穩定	添加固定劑降低土壤中重金屬的遷移率和生物利用度	成本較低，方法簡單，為土壤重金屬污染快速的整治方法	無法去除土壤中的重金屬物質，並會改變土壤的物理與化學性質
	固化穩定	將穩定劑添加到受污染的土壤中，將有毒廢物穩定化	成本較低，操作容易，具有良好的抗生物降解與工程適用性	處理的體積增加，且需要長期監控
	土壤清洗	用試劑萃取土壤中重金屬	可快速且永久清除土壤重金屬	成本較高，土壤結構惡化且養分會損失
生物 整治 技術	植物穩定	利用植物固定土壤重金屬	經濟效益較高，不會造成環境的二次性污染	整治能力和處理深度有限，費時較長，植物和土壤需要長期監控
	植物萃取	透過植物根系來吸收土壤中的重金屬污染物		
	微生物整治	透過細菌、真菌和藻類吸附土壤中重金屬物質		

資料來源：Gong et al. (2018)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

針對整治技術的成本效益上，物理整治方法通常會需要大量的人力與物力，化學方法需要大量化學藥品或試劑成本，通常在相近的整治條件和目標，化學整治方法會比物理整治更具成本效益，特別是對於更深層土壤。通常生物整治方法會比物理/化學整治方法更加經濟與環保，根據美國環境保護署報告指出，植物整治的總費用約為每噸土壤 25–100 美元，而物理性玻璃化整治成本約為 300–500 美元，土壤清洗成本約為 75–210 美元 (A. USEPA, 2004)；此外，在電動力法成本約為 50–117 美元/立方公尺，化學穩定法成本約為 40–65 美元/立方公尺 (Martin & Ruby, 2004)，而熱處理法成本約為 834 美元/立方公尺 (Chang & Yen, 2006)，整體土壤重金屬污染整治技術成本比較，詳如表八所示。

表八、土壤重金屬污染整治技術成本比較

整治方法	整治成本	參考資料
植物整治法 (Phytoremediation)	25–100 美元/噸	(A. USEPA, 2004)
玻璃化法 (Vitrification)	300–500 美元/噸	(A. USEPA, 2004)
土壤清洗法 (Soil Washing)	75–210 美元/噸	(A. USEPA, 2004)
電動力法 (Electrokinetic Remediation)	50–117 美元/立方公尺	(Martin & Ruby, 2004)
化學穩定法 (Chemical Stabilization)	40–65 美元/立方公尺	(Martin & Ruby, 2004)
熱處理法 (Thermal Treatment)	834 美元/立方公尺	(Chang & Yen, 2006)

3.5.1 電動力法

電動力法 (Electrokinetic Remediation) 為現今新穎有效的物理整治方法，用於整治被重金屬污染的土壤，該技術為在飽和狀態的土壤電解槽，將電極浸入含有電解液的水井中，建立適當的電場梯度進行電動反應，在該技術的電場作用下，重金屬離子會朝向帶相反電荷的電極移動，然後用各項物理或化學方法（例如：電鍍、沉澱和離子交換樹脂吸附等）處理在電極上積累之污染物 (Reddy, Xu, & Chinthamreddy, 2001)；而電動整治的主要機制包括帶電粒子的電遷移 (Electromigration)、電滲透 (Electroosmosis) 和電解 (Electrolysis) 等。電遷移相較機制反應較快為重金屬離子傳遞的主要機制，而水的電解反應是電動過程中

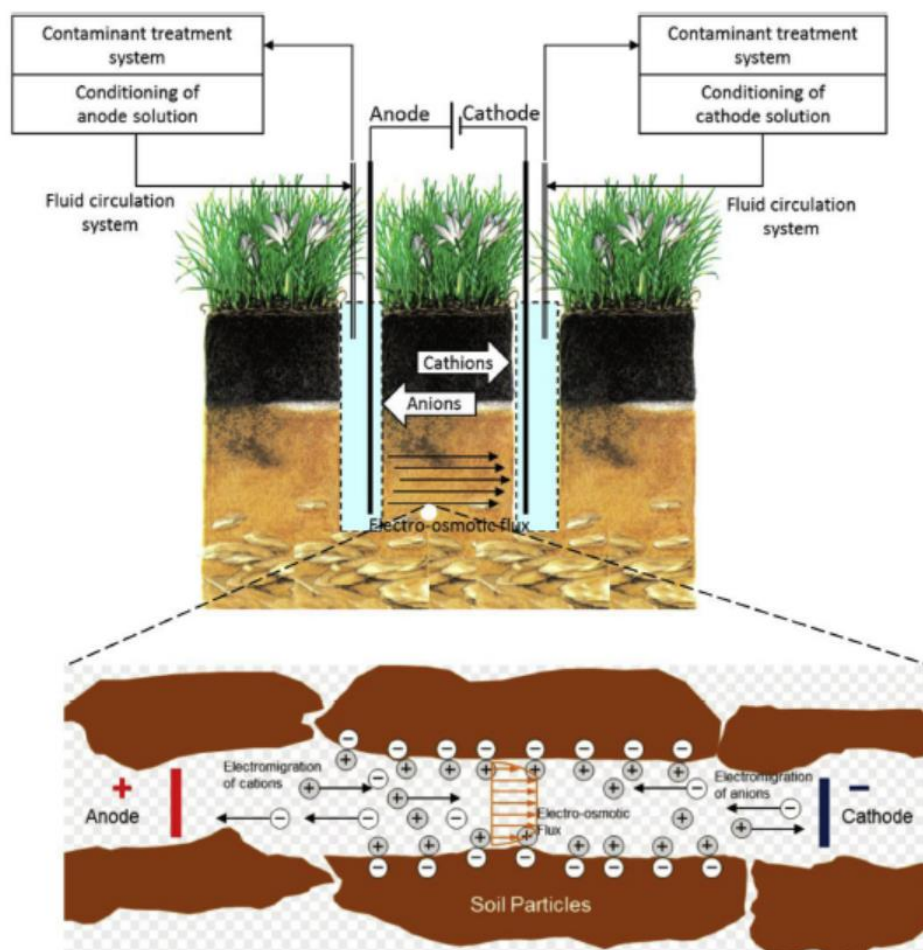


第三章、文獻探討

在電極上發生的電子轉移反應 (Virkutyte, Sillanpää, & Latostenmaa, 2002; Yao, Li, Xie, & Yu, 2012)，其電解反應式如下：



電解反應過程中，在陽極產生的氫離子而降低土壤 pH 值，此有利於重金屬陽離子從土壤中釋出，此外因為氫離子競爭加劇，使土壤表面電位更強，此會造成氧離子的吸附，例如：砷酸根；相反地，於陰極上氫氧根離子會導致土壤 pH 上升，此有利於土壤吸附重金屬離子或形成沉澱物，例如：氫氧化物；另外，陽極中的氫離子可通過土壤向陰極遷移，而氫氧根離子可向陽極遷移，並根據氫離子和氫氧根離子的遷移程度，pH 值可在整體土壤中進行變化；此外，發現在靠近陰極的高 pH 值區域，為在土壤中去重金屬離子之主要障礙（圖十四）。



參考資料：Cameselle, Gouveia, Akretche, and Belhadj (2013)

圖十四、電動整治技術處理土壤中的污染物離子之機制與概念



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

實際使用電動力整治技術的場址經過四週整治後，稻田中砷 (As)、銅 (Cu) 和鉛 (Pb) 的去除率分別為 39.8%、17.2% 及 19.4% (Kim et al., 2012)；而在受汞 (Hg) 污染的土壤中使用該技術整治後三個月發現，可去除該區域 60% 的汞 (Hg) (Rosestolato, Bagatin, & Ferro, 2015)。此外，為提高電動整治效果，常於過程中添加活性劑或錯合劑，例如：腐質質、檸檬酸、乙酸銨和乙二醇四乙酸等。研究顯示乙二胺四乙酸 (EDTA) 可以提高重金屬離子的遷移率 (Hanay, Hasar, & Kocer, 2009)，配合 EDTA 錯合劑的電動整治效果，在操作 24 週後，可從土壤中去除 40.3% 的銅 (Cu) 和 46.6% 的鉛 (Pb) (Jeon, Jung, Kim, Ko, & Baek, 2015)。該技術亦可結合穿孔的陰極反應材料，加速重金屬銅 (Cu) 離子的吸附，使用鐵粉、沸石、礦渣粉、輪胎碎屑和沙子的陰極反應材料，重金屬銅 (Cu) 離子的去除率分別可達到 68.7%、93.7%、75.0%、88.0% 及 4.7% 之去除效果 (Chung, 2009)。

電動力法之優點包括：(1) 不易產生反應後的副產物、(2) 易於安裝和操作，對於低滲透性的土壤仍有效果、(3) 不會消除土壤的原始物理化學性質、(4) 整治時間相對較短；然而，該技術仍具缺點，包括：(1) 僅適用於地下水流量較低的飽和土壤、(2) 僅能去除部分可溶出的重金屬；(3) 對於異質性較差的土壤效果較差、(4) 能源消耗與成本較高、(5) 電場施加恐導致土壤 pH 值和生物化學條件發生重大變化。

3.5.2 化學穩定法

化學穩定法 (Chemical Stabilization) 係一種將穩定劑添加至受污染土壤的整治方法，透過添加穩定劑，利用化學沉澱、離子交換、吸附和錯和等化學機制來限制重金屬在土壤中的傳輸和生物可利用度 (Porter, Scheckel, Impellitteri, & Ryan, 2004)；該技術中最常用的穩定劑包含黏土礦物、磷酸鹽、石灰材料、有機堆肥、金屬氧化物和生物炭，如表九所示 (Gong et al., 2018)，化學穩定法是一種成本較低且施作簡單的快速整治方法；然而，該方法僅能將重金屬固定而不能永久性的從土壤中移除重金屬，因此需要配合土壤長期且固定之監測。

表九、化學穩定法於田間土壤重金屬污染之穩定劑

化學穩定劑		固定機制	重金屬	施用結果	參考來源
礦物	海泡石+石灰	沉澱/表面固定	Pb, Cd, Cu, Zn	提高土壤 pH 和陽離子交換力、減緩釋出	(Zhou et al., 2014)
	坡縷石	沉澱/表面固定	Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, As, Mn, Ba, Sb	提高土壤 pH 值，降低可交換重金屬量與溶出率，Cu 和 Cd 溶出率分別降低 17%和 41%	(Liang et al., 2014; Zotiadis, Argyraki, & Theologou, 2012)
磷酸鹽類	磷酸鹽岩/ 鈣鎂磷酸鹽	Pb: 磷酸鹽沉澱 Zn、Cd: 吸附	Pb, Zn, Cd	降低重金屬水溶性可交換量: Pb 為 22–81%、Cd 為 1–30%及 Zn 為 11–75%	(Wang, Xie, Chen, Jiang, & Su, 2008)
	磷酸銨	沉澱/吸附	Cd	降低可利用率，及小麥累積之 Cd	(Qayyum et al., 2017)
	羥磷灰石鈣	沉澱/吸附	Cu, Zn	降低土壤溶出及作物吸收率，提高作物產量	(Sun, Chen, Fan, Zhou, & Wang, 2018)
石灰	牡蠣殼/蛋殼	化學沉澱	Cu, Cd, Zn, Pb	施用石灰可有效穩定土壤中重金屬	(Cui et al., 2016)
堆肥	生物固體	化學沉澱/表面固定	Cd, Zn, Pb	增加土壤的 pH 值、陽離子交換能力和腐質酸濃度，降低重金屬溶出率	(Placek, Grobelak, & Kacprzak, 2016)
生物炭	甘蔗生物炭	提升土壤 pH 值和有機碳，導致重金屬溶出率降低	Cd, Cu, Pb	增加生物炭，可交換重金屬與生物利用降低	(Nie et al., 2018)
	木炭		As, Cu, Zn, Cd, Ni	降低土壤中重金屬分餾與溶出率	(Lucchini, Quilliam, DeLuca, Vamerali, & Jones, 2014)
	橡木生物炭		As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	提升土壤中重金屬穩定性，並降低作物中濃度	(Moreno-Jiménez, Fernández, Puschenreiter, Williams, & Plaza, 2016)
	稻草生物炭		Cu, Pb, Zn	降低重金屬生物可利用度，減少蔬菜重金屬含量	(Niu et al., 2015)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

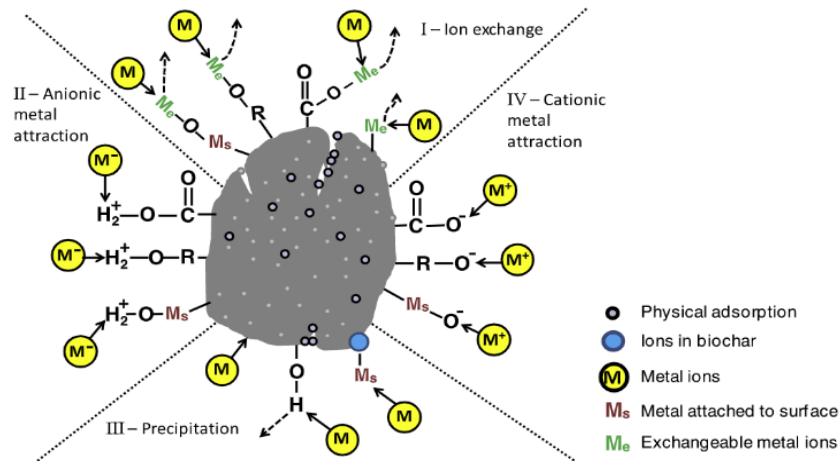
目前可溶性磷酸鹽（磷酸鹽和磷酸類的化合物）和顆粒狀磷酸鹽礦物（磷灰石和羥基磷灰石）已被廣泛應用於固定重金屬。磷酸鹽礦物直接進行重金屬吸附和取代，而可溶性磷酸鹽則會使重金屬吸附或表面吸附或與重金屬陽離子形成正磷酸鹽類的沉澱，在環境中具有高穩定性可進行重金屬的固定；此外，奈米級的材料由於粒徑較小而具有較大的表面積，可藉此提高重金屬固化的反應速率，相關研究發現，在土壤中添加奈米級羥基磷灰石（nano-HAP）可有效地將重金屬銅（Cu）和鋅（Zn）固定在土壤之中（Sun et al., 2018），該研究分別添加 1%、3% 和 5% 的 nano-HAP 可使重金屬銅（Cu）和鋅（Zn）的可萃取濃度分別降低了 67.8%、93.0% 和 97.3%，以及 63.1%、91.5% 和 98.5%，此結果證實羥基磷灰石可施用於受重金屬污染的土壤中進行土壤整治。磷酸鹽容易在土壤中與重金屬進行反應，因此較適用於重金屬高污染之土壤。在施用時大多磷酸鹽可能因地表逕流影響被沖洗到下游地區，這可能會導致二次污染，因此，施用時應需收集相關田間數據，以評估對土壤與作物之長期影響（Liu & Zhao, 2007）。

有機堆肥包括生物固體和動物糞便，生物固體是在生活污水處理過程中產生的固體殘留物，通常會應用於田間土壤的施肥，亦為重金屬污染的來源之一。而具有鹼性穩定性生物固體堆肥已被證實，施用後可降低土壤中重金屬生物有效度之方法，例如添加石灰之高穩定性生物固體，在研究中可提高土壤的 pH 值和腐質酸含量，藉此提高了對重金屬的吸附能力，降低土壤中重金屬鎘（Cd）、鋅（Zn）和鉛（Pb）溶出率和植物可利用度（Placek et al., 2016）；此外，糞便堆肥處理上，添加石灰、明礬或氯化鐵後可降低土壤中重金屬的生物可利用度，研究指出糞便堆肥添加明礬後可降低土壤中砷（As）、鋅（Zn）、銅（Cu）和鎘（Cd）濃度。

生物炭是在經過熱分解後具多孔性質的有機碳殘留物（例如：木材、農作物殘餘物和動物廢物等），根據相關研究生物炭能夠固定土壤中的重金屬（詳如圖十五所示），此效果來自於生物炭的高密度多孔結構、活性官能基、陽離子交換及吸附和沉澱等（Ahmad et al., 2014）。目前生物炭已廣泛研究、應用於土壤重金屬污染整治，在生物炭於土壤整治技術的研究中指出，在土壤中添加小麥秸稈的生物炭三年後發現該地區的土壤 pH 值和有機碳皆有提升，並使土壤中可萃取的重金屬鎘（Cd）和鉛（Pb）分別降低了 70.9% 和 79.6%，而水稻中的重金屬濃度也隨之降低，作物產量也因此提升了 18.3%（Bian et al., 2014），此外研究中也發現增加生物炭的劑量可提高土壤中重金屬固定效果。而生物炭的有效性隨著時間的流逝而降低，需要重複施用才能獲得完整的整治效果（Cui et al., 2016; Houben, Evrard, & Sonnet, 2013）。與有機堆肥相比，生物炭優勢為具有高穩定性的固定碳結構以及較高的鹼性；然而，生物炭應用受限於本身吸附能力和反應速率，且僅適用於重金屬污染之淺層土壤，而生物炭原料和性質亦會影響重金屬整治之效果。



第三章、文獻探討

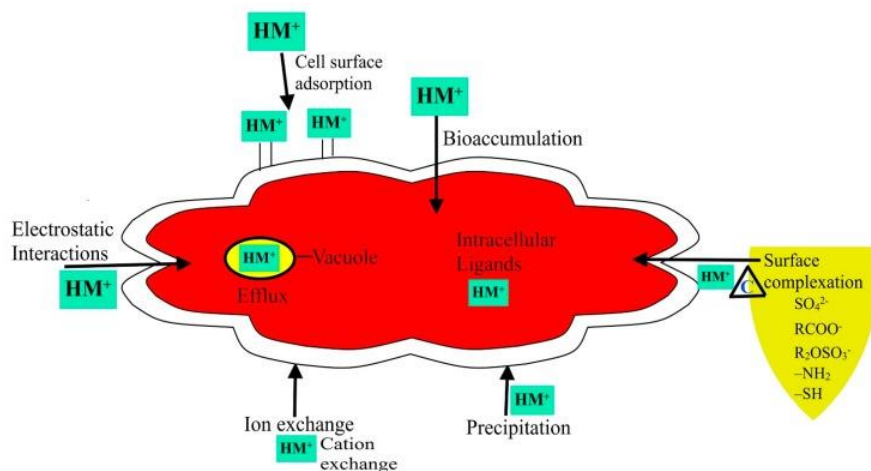


資料來源：Ahmad et al. (2014)

圖十五、生物炭固定重金屬之機制

3.5.3 微生物吸附劑

微生物吸附劑（Microbial Biosorbents）應用各種微生物具有不同之生物吸附能力，來降低土壤重金屬之有效濃度。目前已有相關研究針對不同細菌種類（例如：假單胞菌、腸桿菌、芽孢桿菌和微球菌）進行各種的重金屬吸附實驗（Ayangbenro & Babalola, 2017）。研究中發現其微生物與細菌中存在活性化學的吸附點位（例如：細胞壁上的磷壁酸），其可以捕獲重金屬離子，將其吸收於細胞壁，此過程稱為生物吸收（Biosorption）或被動吸收（Passive Uptake），與微生物本身代謝週期無關。吸附的重金屬取決於細胞表面重金屬的動力學平衡和其化學結構組成，而此機制涉及不同物理與化學作用過程，包括：靜電作用、離子交換、沉澱、氧化還原和表面電荷（圖十六）所示，此過程可於數分鐘內達到平衡，藉此達到吸附重金屬離子效果。



資料來源：(Ayangbenro & Babalola, 2017)

圖十六、應用微生物吸附劑降地土壤重金屬有效濃度之機制



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

由於微生物和細菌其生長環境較多元且具備較強的適應能力，非常適合當作重金屬吸附劑的材料，而不同的微生物吸附劑對於重金屬的吸附能力有差異，目前已有相關研究在針對不同種類的微生物吸附劑，對於重金屬吸附能力的測試比較，如表十所示，結果顯示出在重金屬吸附上微生物吸附劑可提供另一種解決重金屬污染與整治的方法，期望未來可以大規模的應用在重金屬污染的場域。

表十、微生物吸附劑對各重金屬之吸附效率

微生物群	微生物吸附劑名稱	重金屬種類	單位吸附容量 (mg/g)
細菌 (Bacteria)	Bacillus cereus	Hg	104.1
	B. laterosporus	Cd	159.5
	Desulfovibrio desulfuricans	Cu	98.2
		Ni	90.1
	Enterobacter cloacae	Pb	2.3
	Sulphate-reducing bacteria	As ³⁺ /As ⁵⁺	0.07 / 0.11
菌類 (Fungi)	Aspergillus niger	Cu	15.6
		Pb	34.4
		Cr (VI)	6.6
	Botrytis cinereal	Pb	107.1
	Phanerochaete chrysosporium	Pb	88.16
		Cu	68.73
		Zn	39.62
	Pleurotus platypus	Ag	46.7
藻類 (Algae)	Asparagopsis armata	Cd	32.3
		Ni	17.7
		Zn	21.6
		Cu	21.3
		Pb	63.7
	Sargassum muticum	Sb	5.5
	Spirogyra sp.	Pb	140

資料來源：Ayangbenro and Babalola (2017)

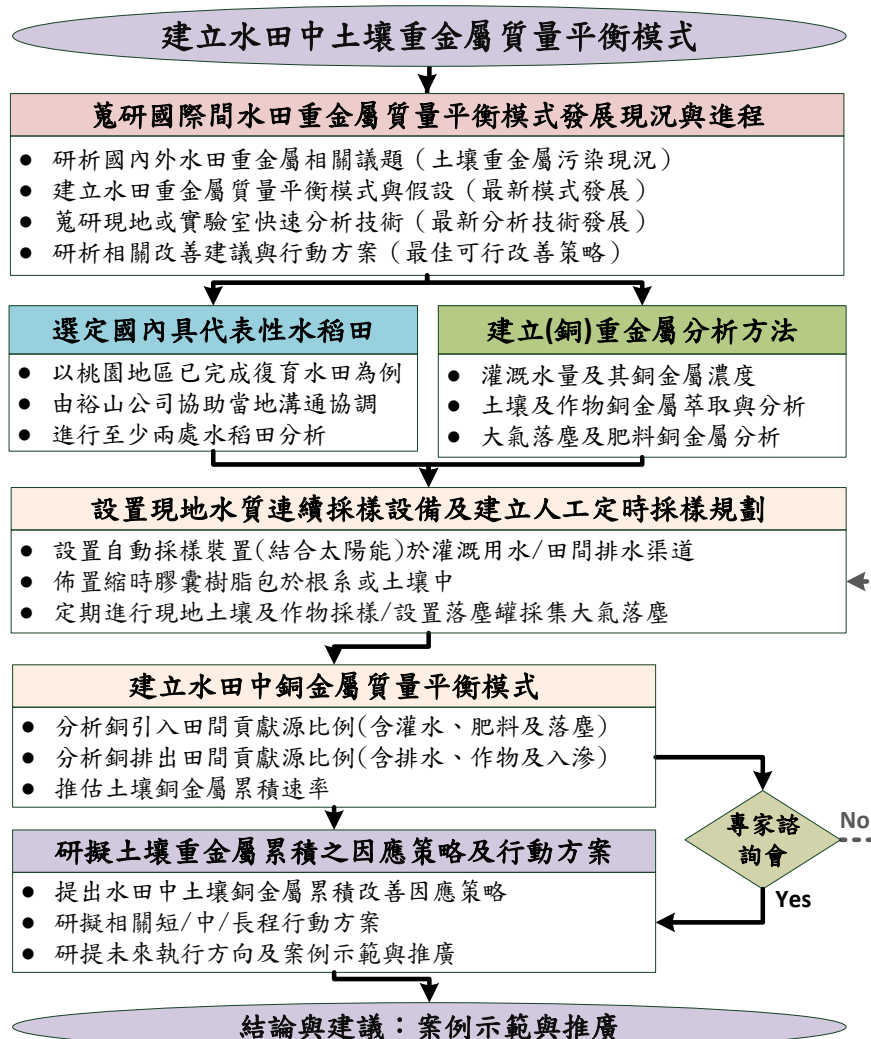


第四章、研究方法與過程

本計畫建立水田中土壤重金屬質量平衡模式，以桃園地區為例，特別針對水田中「銅」金屬分佈及消長之情況進行研析。本計畫所建立之方法及預期獲得之研究成果可作為示範亮點，未來進一步應用至國內其他重點區域之水田中重金屬分佈潛勢。關於本計畫之整體研究架構及各工作項目之研究方法於後說明：

4.1 整體研究架構

本計畫整體研究架構圖，如圖十七所示，執行重點包括：蒐研國際間水田重金屬相關議題現況及土壤重金屬質量平衡模式發展、選定桃園區已完成復育水田至少兩處進行評估、設置現地水質連續採樣設備及建立人工定時採樣規劃、建立水田銅金屬質量平衡模式等，相關計畫成果將透過召開專家諮詢會議進行評析，以研擬因應土壤重金屬累積之策略及行動方案。



圖十七、本計畫研究整體研究架構圖（本團隊繪製）



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

4.2 進行水田現地採樣與分析

本工作項目於桃園選定具代表性且已完成復育之水稻田（由裕山環境工程股份有限公司協助溝通與協調）共計兩處：

- 計畫農地 1：桃園市五塊厝下埔段農地 699-701 地號，面積約 4935.0 平方公尺（相當於 5.08 分地）
- 計畫農地 2：桃園市五塊厝下埔段農地 702 地號，面積約 831.0 平方公尺（相當於 0.86 分地）

此兩處農地臨近大園鄉五福路 697 巷（詳如圖十八），灌溉渠道為「桃園大圳第四支線」之 4-8-1-060 給排。本計畫農地距北側臨近之大園工業區約 5 公里，距南側中壢工業區約 6 公里，且距東側之北部特定工業區約 8 公里遠，可初步排除高空氣污染產業造成之系統性誤差。本項目進行現地各項生物環境界面之採樣，並分析各項生物環境界面中之重金屬銅（Cu）之總量，用以建立重金屬銅（Cu）之質量平衡模式。

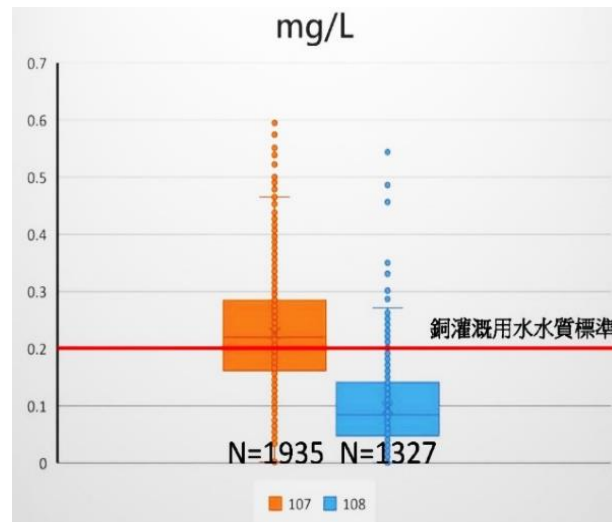


圖十八、本計畫選定之採樣農田地理背景概況

此區過去灌溉水質重金屬銅（Cu）之濃度資料，如圖十九所示，根據自 2019 年逾 1,300 筆監測統計資料顯示：桃園三塊厝測站測得灌溉水中重金屬銅離子濃度平均值小於 0.1 mg/L，低於現行公告「灌溉用水水質標準」（0.2 mg/L），但仍有許多監測數值高於灌溉用水水質標準，為突發異常事件。



第四章、研究方法與過程



資料來源：(張尊國, 2019)

圖十九、桃園三塊厝測站於 2018–2019 年灌溉水銅金屬濃度

本計畫選定農地之灌溉水入口歷史土壤重金屬濃度分析，如表十一所示，結果顯示此區土壤雖已整治復育完成，但表層土壤中銅含量仍偏高，根據 2017 年分析數據顯示重金屬銅濃度約為 120–150 mg/kg；另一方面，經過逐年灌溉用水使用與其中重金屬濃縮效應，現今重金屬銅（Cu）之濃度預估又更高。本工作項目將針對水田中關鍵生物環境系統界面（例如：灌溉水體、土壤、大氣落塵、農藥肥料與作物等）進行概況調查及現地採樣，分析其內所含重金屬銅（Cu）之濃度與型態，包括：灌溉水、表層土壤、作物（含根系）、肥料使用及大氣落塵等。

表十一、本研究選定桃園區已復育農地之灌水入口土壤重金屬分析

編號	土壤深度 (cm)	分析時間	土壤重金屬濃度 (mg/kg)							
			As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
D391	0–15	2017 / 08	11	ND	59	138	ND	49	33	139
D391	15–30	2017 / 08	10	ND	39	133	ND	35	23	93
D390	0–15	2017 / 12	14	ND	49	150	ND	39	30	144
D390	15–30	2017 / 12	9	ND	44	122	ND	41	25	110

資料來源：裕山環境工程股份有限公司 (2019)

由於農地重金屬分佈空間變異性極大，本工作項目進行採樣作業流程將遵守一定之規範程序與步驟，重金屬分析遵照環檢所「重金屬檢測方法總則（NIEA M103.02C）」進行，並建立完善實驗室分析 QA/QC 制度，期能達到相關數據對於 PARCC（Precision, Accuracy, Representativeness, Completeness, and Comparability）



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

原則之要求，包括：樣本採集需具有代表性。本工作項目採樣期程需與受測農田操作密切配合，採樣期程彙整如表十二所示。以一期作水稻之生育時期為基準，本研究於育苗期、分蘗初期、孕穗初期、抽穗期、成熟期及收成前各進行一次採樣，採樣之細節顧慮到農田的特性，設定準則，以使樣品具代表性。

表十二、本計畫採樣期程以一期作水稻為例

耕作期程	耕作日期	耕作時機	樣品數量	重點採樣分析工作
育苗期	2020/1/28~2020/2/20	插秧前 23 天	三重複為採樣	稻苗採集後速送至實驗室分析
秧苗期	2020/2/20~2020/3/7	插秧後 0-15 天		
分蘗期	2020/3/7~2020/4/21	插秧後 15-60 天	原則，具統計意義及代表性	為免邊際影響，邊緣植體不採樣 若有黃化葉片或燒灼應分別採樣
孕穗期	2020/4/21~2020/5/16	插秧後 60-85 天		
抽穗期	2020/5/16~2020/6/1	插秧後 85-100 天		
成熟期	2020/6/1~2020/7/15	插秧後 100-145 天		

資料來源：本工作團隊彙整。

本計畫配合一期稻作，分別於水田灌水前、後於周圍架設一個連續水質監測器、一個氣象儀、三個高量空氣採樣儀（TSP）、三個暴雨逕流罐、五個落塵桶，如圖二十所示。配合採集之出/入水口之水樣、土樣和大氣落塵等，並分析各生物環境界面所含重金屬銅（Cu）之濃度。



資料來源：本團隊繪製

圖二十、本計畫水田設備架設與採樣點示意圖



第四章、研究方法與過程

上述各環境界面之樣本存在一定程度之時/空間變異性，本計畫規劃透過多種不同採樣與分析之設計，以確保數據品質 (Data Quality)，並輔助其他分析儀器，進行模式驗證 (Model Verification)，相關採樣項目與數量統整，詳如表十三所示。

表十三、本計畫總體分析項目與數量

分析項目	數量	採樣地點	驗證手段
大氣落塵	5	將調查區劃分成 5 處均質的小分區設置大氣落塵桶	水田下風處進行連續抽氣，採樣周界懸浮微粒
灌溉水質	12	入水口 2 處/出水口 2 處，各 3 份灌溉水樣	人工採樣單次採集
田間土壤	18	將調查區劃分成 9 處小分區進行表裡土採樣	ICP-OES 分析銅含量
稻作植體	18	將調查區劃分成 9 處小分區進行水稻採樣	ICP-OES 分析根系、莖葉及果實銅含量
肥料與農藥	6	每批次包裝採樣，各 3 包	ICP-OES 分析銅含量
暴雨逕流	3	農田邊際 3 處	水平插入農田邊際，每月採集

資料來源：本團隊彙整

各關鍵生物環境系統界面之採樣、前處理與分析方法及細節遵循環檢所名列之各項分析方法，詳細說明如下：



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

4.2.1 灌溉引水及排水

本計畫使用現地灌溉水質自動採樣與監測設備，此採樣設備結合太陽能板可自足供電，並可即時回傳現地灌溉水質之 pH、導電度和溫度（各項測值靈敏度分別為 pH 0.1、電導度 1 $\mu\text{mho}/\text{cm}$ 、溫度 0.1 $^{\circ}\text{C}$ ），如圖二十一所示。該設備亦可進行自動灌溉水體採樣，並暫存於水樣瓶中。計畫人員每月於現地進行至少一次人工蒐集，並替換空水樣瓶，以利進行後續水質採樣工作。



資料來源：本團隊製作

圖二十一、現地灌溉水質自動採樣與監測設備

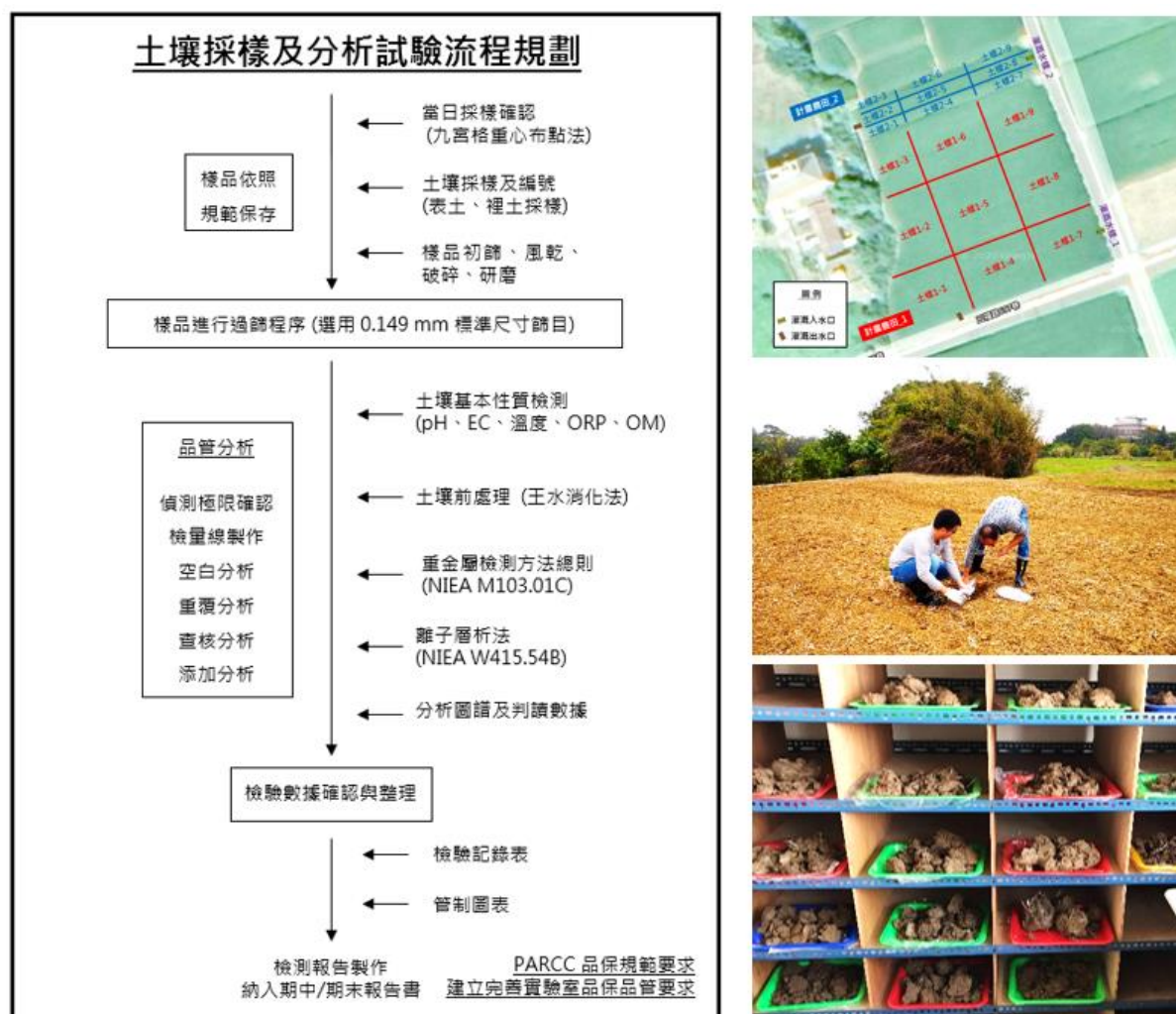
本項目將採集後的水樣攜回臺灣大學生物環境系統工程學系進行實驗室精準分析，灌溉水質分析項目包括：重金屬（使用 ICP-OES）、陰陽離子（使用 IC）、水溫、氫離子濃度指數、溶氧及導電度等；灌溉水中重金屬可分為「水溶液相」及「懸浮固體」，水樣攜回實驗室後經過 0.22 μm 之聚酯纖維過濾器過濾，而液體部分加入數滴濃 HNO_3 ，直接以 ICP-OES 分析重金屬；固體顆粒物烘乾後，透過微波輔助王水消化法（NIEAS301 61.B），以濃度 3.2% 以上王水（鹽酸:硝酸 = 3:1, v/v）10 mL 進行消化，稀釋 5 倍並過濾至 0.22 μm ，再使用 ICP-OES 分析各項重金屬濃度。



第四章、研究方法與過程

4.2.2 表層土壤

土壤樣本將定期至現地採樣，依照環保署公告 NIEA S102.63B 方法執行，採集土樣深度分別為 0-15 公分及 15-30 公分，如圖二十二所示。由於本計畫選定之場址為已完成復育之農地，因此，假設調查區域內之重金屬污染分佈相當均質，即非針對高濃度污染場址。



資料來源：本團隊製作

圖二十二、現地計畫水田土壤採樣與分析流程

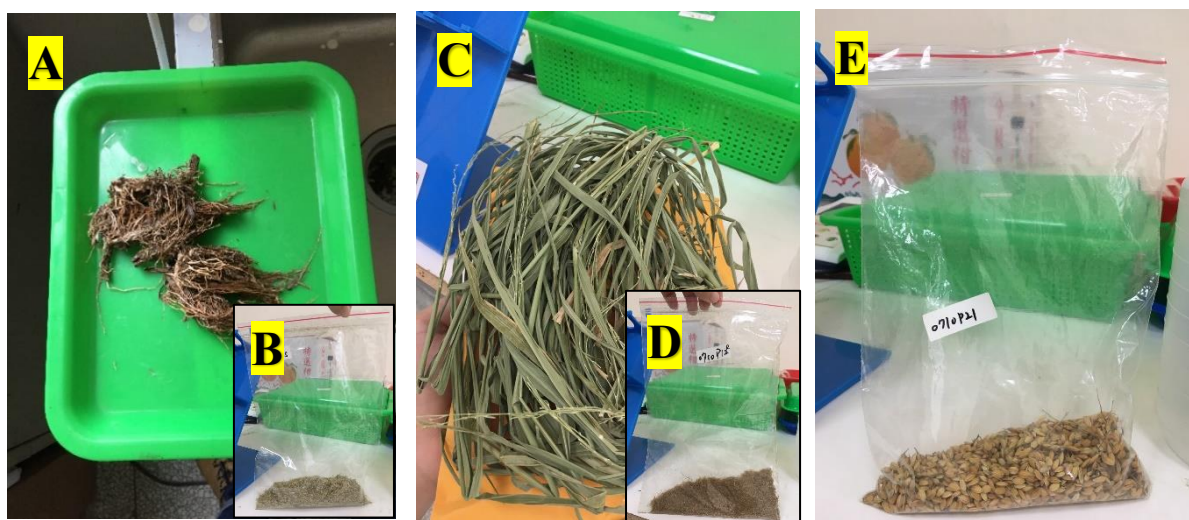
本研究規劃採用「分區採樣 (Stratified Sampling)」，將調查區劃分成九個小分區進行採樣，其結果具統計意義，容易計算平均值、濃度分佈與變異。採集之表層土壤攜回臺大生工系實驗室，乾燥後透過微波輔助王水消化法 (NIEA S301 61.B)，約 0.5 g 樣本以濃度 3.2% 以上之王水 (鹽酸：硝酸 = 3：1, v/v) 10 mL 混合物進行重金屬萃取，稀釋 5 倍並過濾至 0.22 μm ，透過 ICP 量化重金屬濃度。本項目同步測量土壤基本性質，包括：總體密度及含水量等。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

4.2.3 水稻作物

水稻作物將定期至現地蒐集，將稻米不同部分（含穀類、莖桿、及根系）分別進行採樣收集，並攜回臺大生工系實驗室。農作物樣品先以自來水洗滌，再以去離子水沖洗，接著將所有樣品置於 60 °C 烘箱中乾燥 72 小時。乾燥後測量質量，隨後使用植體研磨機，將水稻樣品研磨成小塊（如圖二十三所示）。取 0.5 g 樣本，以微波輔助消化法，加入 10 mL 之酸消化液（硝酸:過氧化氫 = 4:1, v/v）放置 1 小時（Predigestion）後，置入微波消化機，設定於 10 分鐘加熱至攝氏 165 度並持續 20 分鐘（S. Wu, Feng, & Wittmeier, 1997），混合物進行重金屬萃取，稀釋 5 倍並過濾至 0.22 μm ，隨後上機 ICP-OES 分析重金屬濃度。



圖二十三、乾燥後之水稻樣本：A 根（root），B 磨碎及均質後之根，C 地上部（shoot），D 磨碎均質後之地上部及 E 穀粒。

4.2.4 肥料及農藥

按照現地農民施肥習慣，調查水稻田使用之肥料及農藥種類及用量，攜回部分肥料及農藥樣品至實驗室進行重金屬濃度分析，以確認及比較分析實驗室所得之重金屬濃度（肥料及農藥產品照片如圖二十四所示）。分析時，將 0.500 g 肥料樣品以 10 mL 1% HNO_3 溶解後，使用去離子水稀釋至 50 mL，均勻搖動並過濾至 0.45 μm 後，上機 ICP-OES 分析重金屬。



第四章、研究方法與過程



資料來源：本團隊製作

圖二十四、本計畫現地所使用之肥料及農藥樣本

4.2.5 大氣落塵

本區水田周遭分別設置三處高量空氣採樣儀(TSP)與五處大氣落塵採集桶，如圖二十五所示，用以蒐集大氣落塵於水田中之數量及其內所含重金屬濃度（攜回實驗室萃取後使用 ICP 分析）；落塵採集筒內筒為不鏽鋼製，經 400 鏡面拋光處理，內徑約 50 cm，高度約 60 cm，並有外筒保護，外筒上端有針狀突起或其他防止鳥類於內桶邊緣停息之設計，加入 1 L 去離子水，紀錄日期後待日後採樣。本研究落塵收集與量測將參考中華民國標準環保署公告 CNS 3916:2017 K9013。



資料來源：本團隊製作

圖二十五、本計畫現地水田高量空氣採樣儀與落塵桶佈放



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

大氣落塵採樣罐放置於水田周邊約 30 天後，確保上層溶液是透明，接著虹吸上部澄清液體，然後以水樣瓶收集，並測量其總體積，加入數滴濃 HNO_3 ，攜回實驗室後經過 $0.22\ \mu\text{m}$ 之聚酯纖維過濾器過濾，直接以 ICP-OES 分析重金屬。而剩餘之沉澱物和液體亦收集至額外水樣瓶中，過濾後烘乾測量懸浮固體重，以濃度 3.2% 以上之王水（鹽酸：硝酸 = 3：1, v/v）10 mL 混合物進行重金屬萃取，稀釋 5 倍並過濾至 $0.22\ \mu\text{m}$ ，透過 ICP 量化重金屬濃度。

4.2.6 暴雨逕流

本項目為收集地表逕流所造成水田中重金屬輸出之統計，在計畫農田之邊際高處，分別以水平方式架設三個暴雨逕流罐，以收集地表逕流水樣品，共計六個暴雨逕流罐，如圖二十六所示，並於各月份至現地進行收集水樣，攜回實驗室進行重金屬濃度分析；其析項目包括：重金屬（使用 ICP-OES）、陰/陽離子（使用 IC）、水溫、pH、溶氧及導電度等；暴雨逕流水樣攜回實驗室後經 $0.22\ \mu\text{m}$ 聚酯纖維過濾器過濾，液體部分加入 1–2 mL 硝酸，進行 ICP-OES 分析重金屬。

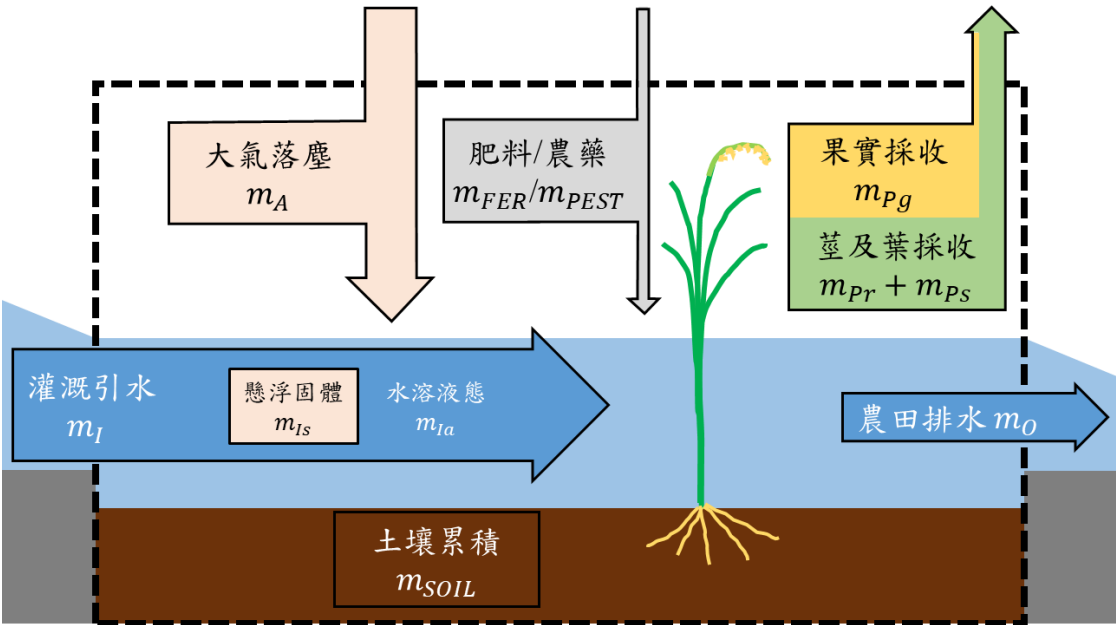


資料來源：本團隊製作

圖二十六、本計畫現地水田暴雨逕流罐佈設

4.3 建立質量平衡模式與銅金屬物質流分析

本工作項目以桃園具代表性水稻田作為系統邊界，建立銅金屬於水田中質量平衡模式，詳如圖二十七所示。建立重金屬質量平衡模式時，同時針對水平衡進行計算，以用於確認重金屬質量平衡模式之準確性及可比較性。



資料來源：本團隊製作

圖二十七、以水田為系統邊界進行重金屬質量平衡示意圖

本研究考慮水田中關於銅金屬引入、排出及累積之各種途徑，其中，田間重金屬引入來源三大途徑，如表十四所示，包括：灌溉引水、大氣落塵及肥料使用；田間重金屬排出三大途徑包括：田間排水、垂直入滲及作物攝取（水稻）；田間重金屬累積主要則為因土壤吸附或其他生物化學反應所造成銅金屬以其他型態（Speciation）存在於土壤中。

表十四、本研究考慮水田中關於銅金屬引入、排出及累積各種途徑

類別	輸入	輸出
固相	- 灌溉引水中懸浮固體 (m_{Is}) - 大氣落塵 (m_A) - 肥料施用 (m_{FER})	田間排水中懸浮固體
液相	- 灌溉引水 (m_{Ia}) - 農藥施用 (m_{PEST})	- 作物攝取 (m_P) - 田間排水 (m_O)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

本模式假設所有累積表層土壤之重金屬都在深度 30 cm 以內，以一期稻作為時間單位，研究區域內重金屬年增長率則可藉由評估「土壤重金屬濃度提高至環境質量（法規要求）極限所需之時間」來估算。根據上述質量平衡模式，可得知水田中銅元素因各環境界面累積至土壤造成之總體濃度增加量 ΔC_{soil} (mg/kg)，可由式（4）所計算：

$$\dot{m}_{SOIL} = \sum_{j=I,P,FER,PEST,A} \dot{m}_{j,l} \quad (3)$$

$$\Delta C_{SOIL} = m_{SOIL} \div d_{SOIL} \div \rho_{SOIL} \quad (4)$$

其中， ΔC_{SOIL} 為銅元素於單位土壤重量中之總量， $\sum_{j=I,P,FER,PEST,A} \dot{m}_{j,l}$ (mg/m²) 為質量流率，即淨輸入農地之銅元素， d_{SOIL} (m) 為銅金屬會累積之土壤深度， ρ_{SOIL} (kg/m³) 為土壤之體密度。

關於銅元素引入及排出途徑之流率 (mg/m²) 計算方式，說明如下：

4.3.1 灌溉引水（含水中顆粒物）

灌溉引水是水田土壤中重金屬輸入主要來源之一，根據以下公式估算灌溉水中之重金屬輸入量，主要包括灌溉水中「離子類（溶解）」及「顆粒物類」之重金屬：

$$\dot{m}_{l,l} = \dot{m}_{la,t} + \dot{m}_{ls,l} \quad (5)$$

$$\dot{m}_{la,t} = C_{la,i} \times I_i \quad (6)$$

$$\dot{m}_{ls,l} = C_{ls,i} \times V_{lsd,i} \div V_{lss,i} \times I_i \quad (7)$$

其中， $\dot{m}_{l,l}$ 是 (mg/m²) 單位面積銅輸入量， $C_{la,i}$ (mg/L) 是水中溶解性重金屬之濃度， I_i (mm 或 L/m²) 是灌溉水之用量； $C_{ls,i}$ (g/kg) 是固體消化後消化液之銅濃度， $V_{lsd,i}$ (L) 是消化固體時使用之消化液量， $V_{lss,i}$ (L) 是採固體時過濾之水量， i 則代表不同時間的採樣。

4.3.2 作物攝取

作物收成是重金屬輸出之另一重要途徑，農作物輸出重金屬之總量包括可食用部分和不可食用部分。本研究試驗區主要農作物為水稻，其攝取重金屬質量通



第四章、研究方法與過程

量需考慮水稻之根、莖及果實為：

$$\dot{m}_{P,l} = - \sum_{j=r,s,g} \dot{m}_{Pj,l} \quad (8)$$

其中， $\dot{m}_p$ (mg/m²) 為單位面積植物移除之總銅量，並可細分為根 ($j = r$)、莖葉 ($j = s$) 及果實 ($j = g$) 三部位之移除的總量。

$$\dot{m}_{P,l} = \left(C_{Pj,i} \times V_{Pj,i} \div \frac{m_{Pj,i}}{M_{Pj,i}} + \frac{m_{Pg,i}}{M_g} \right) \div A \quad (9)$$

田間採樣以一叢為單位，其中， $C_{Pj,i}$ (g/kg) 是固體消化後消化液之銅濃度， $V_{Pj,i}$ (L) 是消化固體時使用之消化液量； $\frac{m_{Pj,i}}{M_{Pj,i}}$ 代表消化的樣本的比例，其中 $m_{Pj,i}$ (kg) 為消化之樣品重 (控制在 0.5 g 附近並詳細測量精度至 10⁻⁷ kg)， $M_{Pj,i}$ (kg) 為該叢稻中該部位之總重； $\frac{m_{Pg,i}}{M_g}$ 為該叢稻作之質量比，假設各部位質量占總收成比例和果實相同進行估計， $m_{Pg,i}$ (kg) 為該叢之果實質量， M_g (kg) 為果實收成總量； A (m²) 為農地面積。

4.3.3 肥料

根據化肥用量和化肥中元素含量分析，可計算出每期於水田中輸入之單位面積銅元素總量 $\dot{m}_{FER,l}$ 為：

$$\dot{m}_{FER,l} = \sum C_{FER,i} \times V_{FER,i} \div m_{FER,i} \times R_{FER,i} \quad (10)$$

其中， $C_{FER,i}$ (mg/L) 是農藥樣品消化液中銅元素濃度， $V_{FER,i}$ (L) 是消化農藥之消化液量， $m_{FER,i}$ (kg) 為消化之農藥樣本重， $R_{FER,i}$ (kg/m²) 為固態農藥的施用量 (application rate)。

4.3.4 農藥

根據農藥用量和農藥中銅元素含量分析，可計算出每期於水田中輸入之銅元素總量 $\dot{m}_{PEST,l}$ 為：

$$\dot{m}_{PEST,l} = \sum C_{PEST,i} \times R_{PEST,i} \quad (11)$$



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

其中， $C_{PEST,i}$ (mg/L) 是農藥樣品中銅元素濃度， $R_{PEST,i}$ (L/m²) 為液態農藥的施用率 (application rate)。

4.3.5 大氣落塵

大氣落塵之沉積率變化取決於水田周圍之潛在空氣污染源，包括：採礦、工廠及道路等。本項目係根據以下方程式估算大氣沉積物中重金屬之輸入質量通量 ($\dot{m}_{A,l}$)：

$$\dot{m}_{A,l} = C_{Aa,i} \times V_{A,i} \div S_{A,i} + C_{Ab,i} \times V_{Ab,i} \div S_{A,i} \quad (12)$$

其中， $C_{Aa,i}$ (mg/L) 是銅元素濃度， $V_{A,i}$ (L) 是採樣桶中總水量， $C_{Ab,i}$ (mg/L) 為採樣桶中固態部分消化液之銅濃度， $V_{Ab,i}$ (L) 為消化液的體積， $S_{A,i}$ 是採樣桶的開口面積 (m²)。



第四章、研究方法與過程

4.4 研擬水田土壤重金屬污染改善策略及行動方案

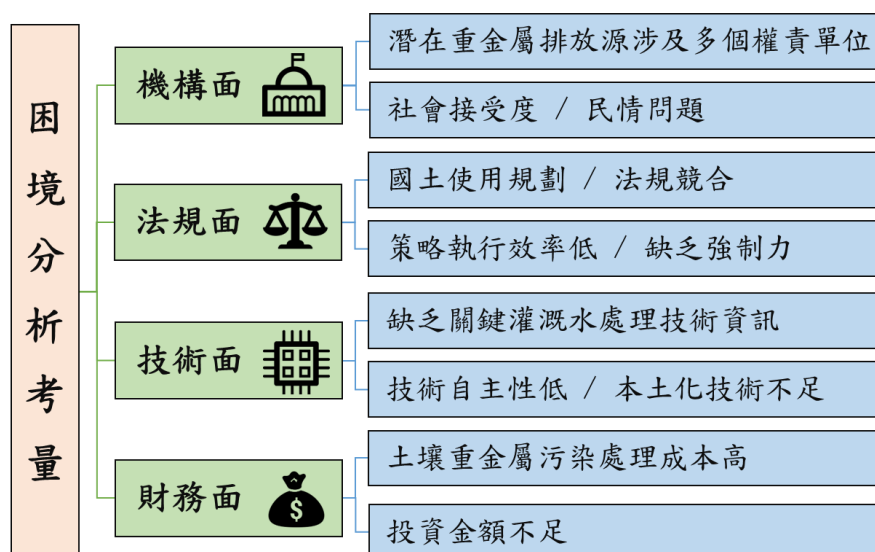
本工作項目根據水田中土壤重金屬質量平衡模式結果，推估水田土壤重金屬累積超標年限，並召開專家諮詢會議兩場次，邀請專家/學者名單如表十五：

表十五、本計畫邀請之專家學者名單

編號	代表	單位	職稱	姓名
第一場次	研究單位	國立臺灣大學農化系	教授	施養信
	研究單位	國立中興大學土壤環境科學系	優聘副教授	劉雨庭
	研究單位	國立中央大學環境工程所	副教授	林柏勳
	研究單位	淡江大學水資源與環境工程系	助理教授	王聖瑋
	研究單位	淡江大學化學工程與材料工程學系	助理教授	蘇鎮芳
第二場次	研究單位	國立清華大學分析與環境科學研究所	講座教授	董瑞安
	研究單位	國立中興大學環境工程系	特聘教授	梁振儒
	研究單位	國立臺灣大學環境工程學研究所	教授	林逸彬
	研究單位	國立成功大學環境工程學系	助理教授	林心恬
	產業界	裕山環境工程股份有限公司	總經理	莊 順

資料來源：本計畫彙整

根據專諮會建議與現地試驗結果，從四大層面包括：「組織面」、「法規面」、「工程面」及「財務面」，進行現況分析（圖二十八），以研擬相關改善策略及短/中/長程行動方案。



註：本團隊繪製。

圖二十八、研擬改善灌溉用水致使重金屬累積之因應方案



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

4.5 研究進度說明

4.5.1 執行時程規劃（甘特圖）

本計畫執行時程規劃說明如下：

表十六、本計畫執行時程規劃（甘特圖）

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
建置現地自動監測設備		※											
進行現地人工採樣/分析				※									
建立質量平衡模式									※				
研擬改善對策/行動方案												※	
召開專家諮詢會議							※			※			因新冠疫情 延後辦理
期中/期末報告													
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	15%	25%	35%	42%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中			1. 完成現地設備安裝與佈設 2. 完成至少 3 次現地人工採樣/分析									
	期末			1. 完成至少 5 次現地人工採樣/分析 2. 完成質量平衡模式建立 3. 完成研擬改善對策/行動方案 4. 召開 2 場次專家諮詢會議									
執行情況與差異說明	期末			1. 已完成現地設備安裝與佈設，包括：水質連續監測、落塵桶等（無差異） 2. 已完成 11 次現地人工採樣/分析（無差異） 3. 已召開 2 場次專家諮詢會議，惟因疫情，兩場皆於 109 年 10 月辦理（無差異） 4. 已建立質量平衡模式（無差異） 5. 已研擬改善對策/行動方案（無差異）									



第四章、研究方法與過程

4.5.2 計畫人力配置

本計畫執行人力配置說明如下：

表十七、本計畫執行人力配置

角色	姓名	單位/職稱	工作人月 ^a	具體工作項目
專案主持人	潘述元	國立臺灣大學生工系 助理教授	2.75	計畫推動、督導、執行、 管理、成果報告
協同主持人	林聖淇	國立臺灣大學水工系 助理研究員	1.65	協助計畫督導、執行、數 據分析
協同主持人	范致豪	國立臺灣大學生工系 教授	1.65	協助計畫督導、執行、現 地試驗規劃
專任助理	曾譯禾	國立臺灣大學生工系 碩士級專任助理	8	負責計畫執行、數據分 析、報告撰寫
專任助理	陳偉誠	國立臺灣大學生工系 碩士級專任助理	3	負責計畫執行、現地採 樣、報告撰寫
兼任助理	徐偉展	國立臺灣大學生工系 博士研究生	5	協助現地採樣、報告撰寫
兼任助理	黃鴻濱	國立臺灣大學生工系 大學部學生	3	協助現地採樣、樣品分析
兼任助理	魏照祐	國立臺灣大學生工系 碩士研究生	3	協助現地採樣、樣品分析
兼任助理	李瑋婷	國立臺灣大學生工系 碩士研究生	3	協助現地採樣、樣品分析
兼任助理	林育誼	國立臺灣大學生工系 碩士研究生	1	協助現地採樣、樣品分析
兼任助理	何勝惟	國立臺灣大學生工系 博士研究生	1	協助現地採樣

^a 主持人之工作人月計算原則如下：專案主持人（佔月工時 25%）、偕同主持人（佔月工時 15%）。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

4.5.3 學術論文發表

本計畫相關研究成果撰寫論文進度，說明如表十八所示。本計畫截至期末報告初稿繳交時（109 年 11 月 4 日）已發表 1 篇國內研討會論文、已投稿 1 篇國內研討會論文（將於 109 年 11 月 27-28 日於環工年會發表）、準備投稿 1 篇國外研討會論文及完成 2 篇國外期刊論文初稿（詳如附錄），預計於 109 年年底投出。

表十八、本計畫相關研究成果撰寫論文進度

項目	期刊/會議名稱	論文題目	投稿時間
國外 SCI 期刊	Critical Review in Environ. Sci. Tech.	Heavy metals in paddy field agroecosystems: perspectives and prospectives	2020/12/31 (進行中)
國外 SCI 期刊	Environ. Sci. Tech. (or Environ. Sci. Process. Impacts)	Evaluation of inventories of heavy metals on accumulation rates and the year of excess in former Cu- contaminated paddy fields	2020/12/31 (進行中)
國內 研討會	109 年度農業工程研 討會（109 年 10 月 28 日舉辦）	從質量平衡角度研析水稻 田土壤重金屬累積改善對 策	2020/07/31 (已完成)
國內 研討會	中華民國環境工程學 會第三十二屆(2020) 年會（109 年 11 月 27-28 日舉辦）	建立水田中土壤重金屬質 量平衡模式	2020/07/31 (已完成)
國外 研討會	International Conference on Green Technologies for Sustainable Development（110 年 3 月 9-11 日舉辦）	Evaluation of inventories of heavy metals: accumulation rates and regulations in former Cu-contaminated paddy rice field	2021/01/15 (進行中)



第五章、結果與討論

5.1 進行定期現地採樣與水田環境背景調查

本節說明進行定期現地採樣與水田環境背景調查結果，包括背景灌溉水質、土壤與氣象特性、定期現地採樣/分析及設置現地水質連續監測系統。

5.1.1 背景灌溉水質、土壤與氣象特性

本計畫建立累積模式係將農地各環境界面測得之銅濃度，配合農地基本參數、田間灌溉水量及土壤基本性質進行整合。相關參數經由調查地籍資料，農地 1 及農地 2 之面積分別為 4935.0 及 831.0 m²。表十九彙整本區兩塊試驗水田之背景環境資訊，包括：灌溉水、土壤及氣象特性。根據此區水田中灌溉初期土壤性質之分析結果，氧化還原電位 (ORP) 為 -8 至 -10 mV，鹽度約為 0.02%，pH 為 5.4，EC 為 850 μS/cm。本計畫於現地試驗農田設置氣象儀，背景氣候之基本性質彙整如下，例如：溫度為 20.3 ± 1.6 °C (n=1440)，風速為 0.8 ± 0.5 m/s (n=1440)，相對溼度為 89.9 ± 7.4% (n=1440)。

表十九、本計畫試驗農地之現地背景環境品質彙整

項目	性質	單位	數值
灌溉水	溫度 ¹	°C	18.3 ± 3.3
	pH ¹	-	7.4 ± 0.3
	導電度 ¹	μS/cm	480 ± 70
	亞硝酸根離子 ²	mg/L	49.9 ± 0.1
	硝酸根離子 ²	mg/L	N.D.
	磷酸根離子 ²	mg/L	N.D.
	硫酸根離子 ²	mg/L	120.1 ± 0.1
	氯離子	mg/L	N.D.
	氟離子	mg/L	N.D.
土壤	氧化還原電位	mV	-8 to -10
	pH	-	5.4
	導電度	μS/cm	850
	鹽度	%	0.02
大氣	溫度	°C	20.3 ± 1.6
	風速	m/s	0.8 ± 0.5
	相對溼度	%	89.9 ± 7.4

¹ 灌溉水基本性質數據時間為 2020 年 3 月上旬平均。

² 灌溉水陰離子採樣時間為 2020 年 3 月 17 日 (分蘗期)。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.1.2 定期現地採樣及分析

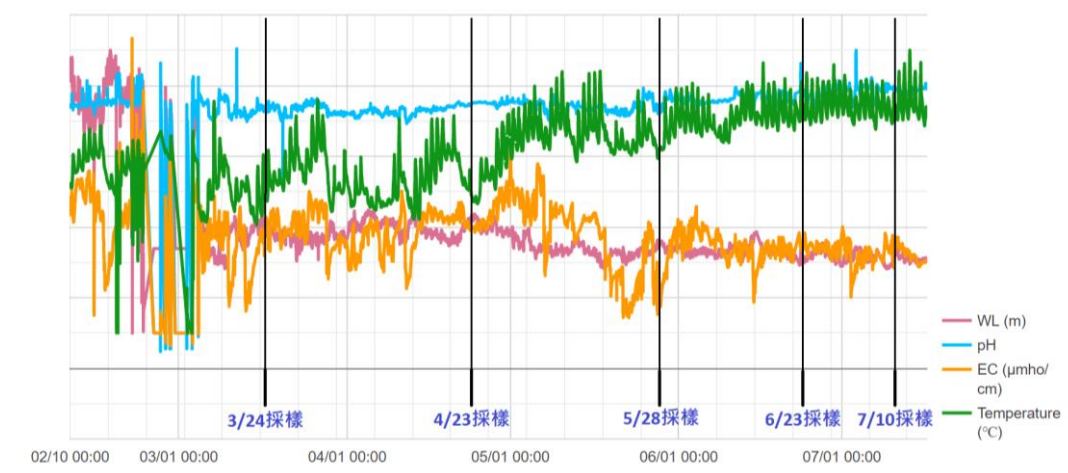
本計畫現地採樣於2020年2月初至2020年7月底共進行6趟，已完成之化學分析樣品彙整於表二十，合計14個灌溉水樣本、60個大氣落塵樣本、1種肥料、2種農藥、7個農田排水樣本、12個地表逕流樣本、30叢植體樣本及72個土壤樣本，總計有198個樣本。

表二十、本年度進行現地採樣及樣品分析數量彙整

日期	採樣項目(分析樣本數)							
	灌溉引水	大氣落塵	肥料	農藥	農田排水	地表逕流	植體樣本	土壤
2020/2/10	0	0	1	2	0	0	0	36
2020/3/17	6	15			0	0	0	0
2020/4/23	6	13			6	3	4	0
2020/5/28	0	20			1	3	4	0
2020/6/23	1	4			0	3	4	0
2020/7/10	1	8			0	3	18	36
總計	14	60	1	2	7	12	30	72

5.1.3 設置現地水質連續監測系統

本計畫於灌溉引水處設置連續水質監測設備，對2020年2月10日至2020年7月16日進行數據分析，數據約15,000筆。圖二十九為現地水質連續監測自2月10日至7月16日之pH、導電度及水位的比較（非等比例）。根據監測結果顯示，此區灌溉引水之pH變化幅度不大，導電度變化幅度較大。過去歷史數據之實際統計說明如下：酸鹼值（pH）為 7.45 ± 0.73 ，導電度為 $468 \pm 139 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，溫度的範圍為 $9.8\text{--}34.4^\circ\text{C}$ 。

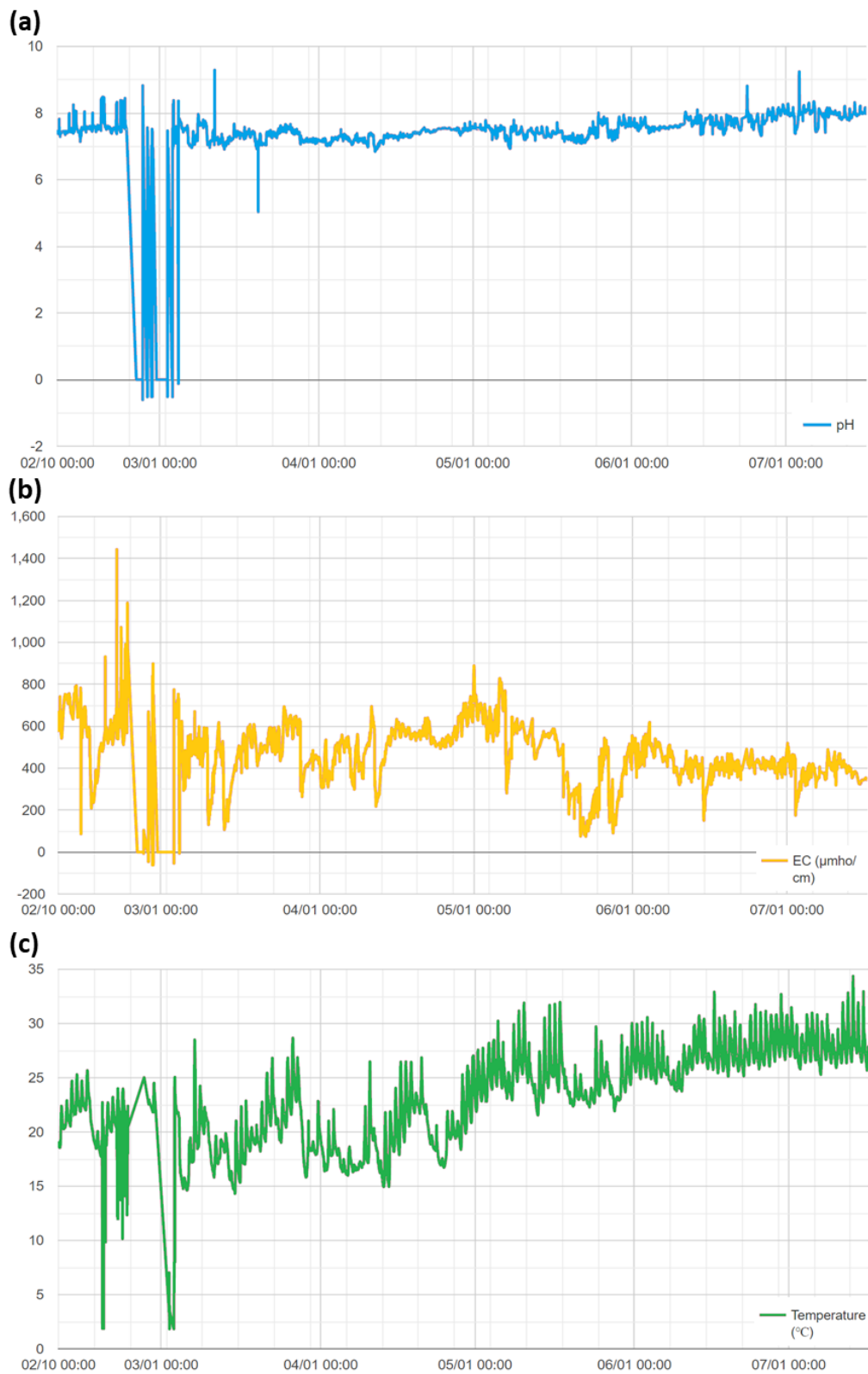


圖二十九、現地水質連續監測：水位、pH、EC 及水溫變化趨勢（非絕對數值）



第五章、結果與討論

圖三十為現地水質連續監測從 2020 年 2 月 10 日至 2020 年 7 月 16 日之資料，並以絕對數值呈現，包括 pH、導電度及溫度。



圖三十、現地連續監測資料（絕對數值）：(a) pH、(b) 導電度及 (c) 溫度



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.2 分析銅金屬輸入源分配

5.2.1 各環境界面之銅濃度

本小節說明試驗農地之各環境界面之銅濃度分析結果，包括灌溉水（含水中懸浮固體）、大氣落塵及農藥與肥料。

5.2.1.1 灌溉水（含水中懸浮固體）

本節彙整灌溉水中之銅濃度，並將銅來源分為「水中離子態」及「懸浮固體態」。表二十一為灌溉水中離子態及懸浮固體態（消化液）之銅濃度。離子態銅濃度除3月時超標（兩塊農地濃度介於0.33–0.95 mg/L），其餘時間之銅濃度測值符合標準，銅離子濃度介於0.03–0.05 mg/L。於懸浮固體態之貢獻，灌溉水中懸浮固體過濾後，消化後分析消化液中總銅濃度介於0.02–0.46 mg/L，計算懸浮固體態濃度約介於47–1402 mg/kg。其中，4月份所得測值於兩農地顯著差異，農地1測得之懸浮固體態銅濃度為 387 ± 13 mg/kg，農地2測得之懸浮固體態銅濃度卻逾3倍，約為 1402 ± 15 mg/kg，推測係因當時降雨使渠道中底泥揚起，造成位居下游農地2之灌溉水中懸浮固體銅濃度增加。

表二十一、灌溉水中銅濃度測量結果

灌溉水貢獻	採樣期間	農地 1	農地 2
離子態 (mg/L)	3 月 17 日	0.33 $\pm$ 0.10	0.95 $\pm$ 0.15
	4 月 23 日	0.05 $\pm$ 0.00	0.03 $\pm$ 0.01
	6 月 23 日*	0.04 $\pm$ 0.01	0.04 $\pm$ 0.01
	7 月 10 日*	0.05 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01
懸浮固體態 (mg/kg)	3 月 17 日	51 $\pm$ 4	47 $\pm$ 2
	4 月 23 日	387 $\pm$ 13	1402 $\pm$ 15
	6 月 23 日*	64 $\pm$ 16	64 $\pm$ 16
	7 月 10 日*	115 $\pm$ 19	115 $\pm$ 19

* 農地 1 和農地 2 並無分流，灌溉水僅同一溝渠同一點。

5.2.1.2 大氣落塵

本節彙整大氣落塵桶中之銅濃度變化，並將銅來源貢獻區分為「水中離子態」及「落塵固體態」，表二十二為大氣落塵桶中離子及落塵固體之銅元素分析結果。結果顯示，大氣落塵桶中之水溶液相銅濃度約為0–0.06 mg/L，而落塵固體之消化液（稀釋5倍）則介於0–0.58 mg/L，換算後之固體銅濃度為



第五章、結果與討論

0–57 mg/kg。於 109/5/28 樣本中，離子態無法偵測的情形可能肇因於大幅降雨過後，大氣落塵中固體部分銅含量高，然而離子相被稀釋至無法偵測。落塵桶於現地放置位置如圖二十所示，因此農地 1 及農地 2 分別採編號 1–5 及 3–4 之輸入量取平均，來進行落塵貢獻量之估計。

表二十二、大氣落塵中銅之測量結果

落塵桶編號		1	2	3	4	5
項目	採樣日	濃度				
水中離子 ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)	3/17	0.06 $\pm$ 0.03	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
	4/23	0.02 $\pm$ 0.01	n.d.	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
	5/28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	6/23	0.01 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	n.a.
	7/10	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01
落塵固體 ($\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$)	3/17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	4/23	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	5/28	57 $\pm$ 19	21 $\pm$ 11	29 $\pm$ 1	39 $\pm$ 3	35 $\pm$ 3
	6/23	n.d.	14 $\pm$ 3	14 $\pm$ 7	17 $\pm$ 6	n.a.
	7/10	n.d.	46 $\pm$ 2	57 $\pm$ 1	39 $\pm$ 2	50 $\pm$ 4

註：n.d.代表低於儀器偵測極限；n.a.代表無採樣。

5.2.1.3 農藥與肥料

本計畫農地係使用 3 種農業資材(穀豐牌黑粒王特 5 號有機質複合肥料、富農化學工業有限公司之撲滅松及雅飛有限公司之菲克利)。銅濃度經 ICP-OES 測量，施用量以農民實際施用量，求得銅濃度及每期施用量(表二十三)。

表二十三、施用化學物之銅測量結果及用量

農業資材施用	Cu	每期施用量 (單位)
肥料-黑粒王王特 5 號 (mg/kg)	5.0 $\pm$ 1.0	320 kg/分
農藥-非克利 (mg/L)	n.d.	250 mL/分
農藥-撲滅松 (mg/L)	n.d.	250 mL/分

註：n.d.代表低於儀器偵測極限。

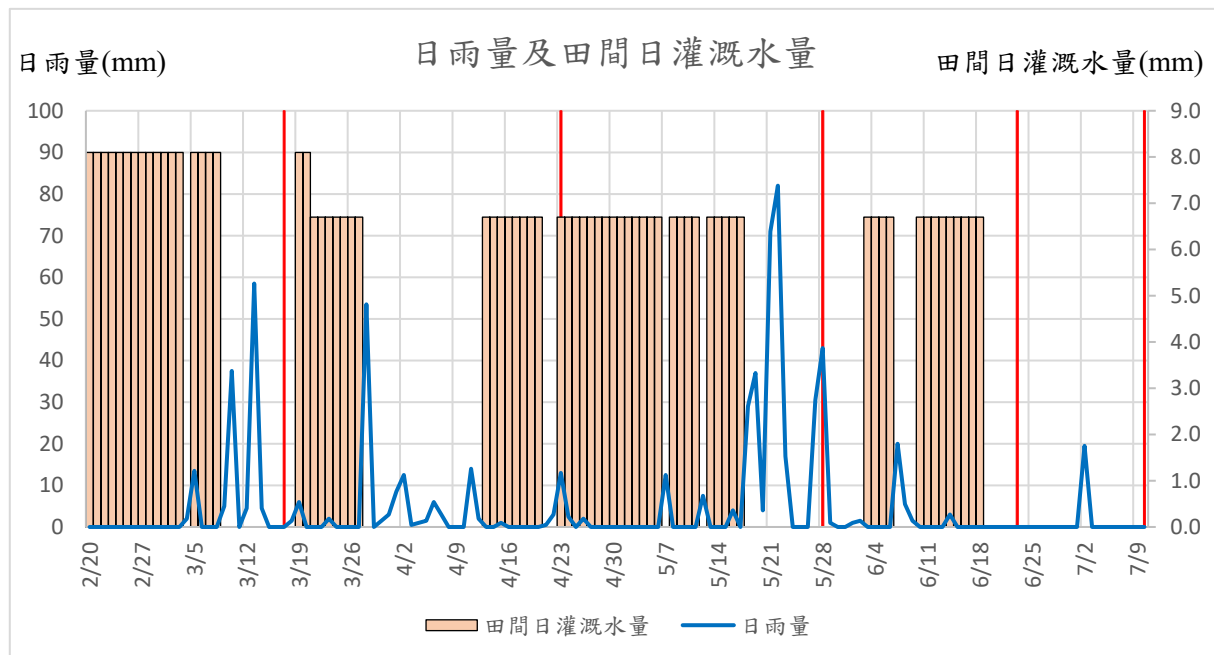
5.2.2 計算灌溉用水量

關於本期水田灌溉水用量之計算，係根據桃園農田水利會之田間需水量，配合 2020 年實際日降雨量及有效雨量推算 (Tsai, Chen, & Wang, 2005)，以灌溉排水



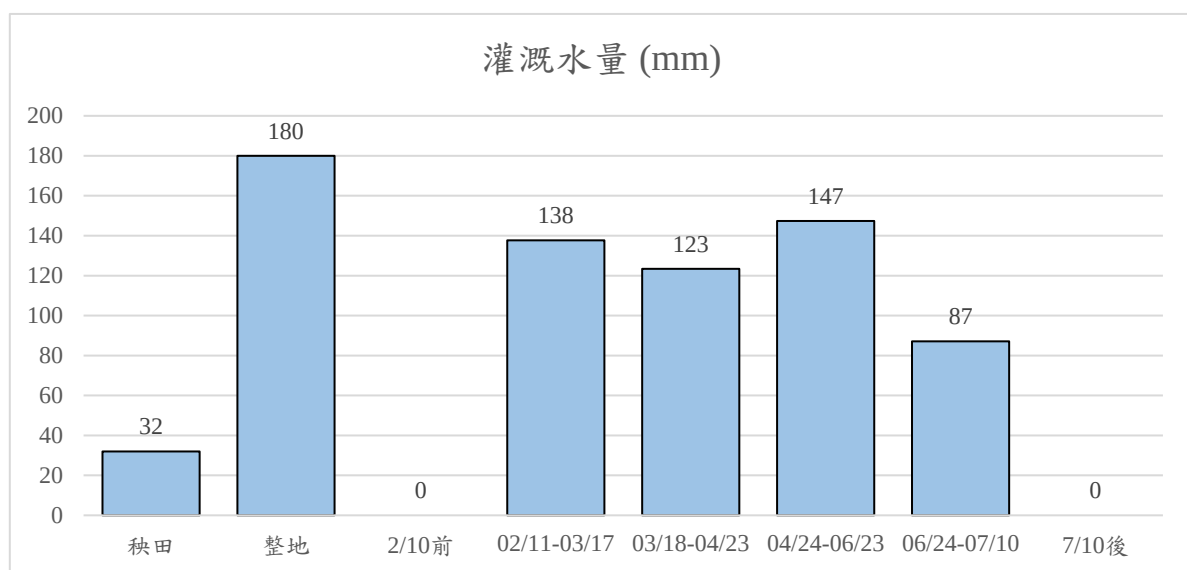
建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

營運管理 (甘俊二, 1997) 之原則估計，可得 2020 年第一期稻作桃園區之各時期之田間灌溉水用量 (圖三十一)，包含秧田及本田整地之用水總計為 708 mm。



圖三十一、日雨量及田間日灌溉水量，紅色線條為採樣日

為估算總重金屬輸入，將各採樣區間之田間灌溉水量加總可得該區間總灌溉量 (圖三十二)，其中，於 5 月 28 日現地採樣觀察，發現當時無灌溉水引入田間，故無對灌溉水進行採樣；於 4 月 23 日至 5 月 28 日之灌溉水平均濃度，則以 4 月 23 日現地採樣測得之濃度估計總量。



圖三十二、2020 第一期稻作桃園區之各時期之田間灌溉水用量



第五章、結果與討論

5.2.3 分析銅金屬輸入總量與源解析

經過換算彙整後，各時期及各界面之銅金屬輸入整理如表二十四，其中，第一期水稻之銅輸入總量主要由灌溉水所控制。結果顯示，本期農地 1 與農地 2 之銅金屬總輸入量分別為 $143.02 \pm 36.49 \text{ mg/m}^2$ 與 $364.40 \pm 51.68 \text{ mg/m}^2$ 。

表二十四、各期總輸入之銅元素濃度（以單位面積農田為基準）

環境界面		採樣日	農地 1	農地 2
			銅 (mg/m ²)	銅 (mg/m ²)
灌溉水	離子態 (水溶液相)	2020/3/17	114.70 ± 36.43	331.52 ± 51.67
		2020/4/23	12.64 ± 0.90	8.12 ± 0.00
		2020/5/28	n.a.	n.a.
		2020/6/23	3.48 ± 0.44	3.48 ± 0.44
		2020/7/10	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
		合計	130.82 ± 36.45	343.12 ± 51.67
	懸浮固體態	2020/3/17	2.45 ± 0.03	4.20 ± 0.03
		2020/4/23	4.06 ± 0.03	12.46 ± 0.03
		2020/5/28	n.a.	n.a.
		2020/6/23	0.17 ± 0.01	0.17 ± 0.01
		2020/7/10	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
		合計	6.68 ± 0.05	16.83 ± 0.05
空氣落塵	離子態 (水溶液相)	2020/3/17	3.44 ± 1.25	1.81 ± 0.34
		2020/4/23	0.95 ± 0.35	1.02 ± 0.40
		2020/5/28	n.d.	n.d.
		2020/6/23	0.16 ± 0.74	0.16 ± 0.00
		2020/7/10	0.16 ± 0.84	0.26 ± 0.45
		合計	4.71 ± 1.71	3.26 ± 0.70
	固相	2020/3/17	n.a.	n.a.
		2020/4/23	n.a.	n.a.
		2020/5/28	0.19 ± 0.00	0.33 ± 0.00
		2020/6/23	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00
		2020/7/10	0.27 ± 0.00	0.52 ± 0.00
		合計	0.48 ± 0.00	0.88 ± 0.00
農業資材施用		肥料	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.03
		合計	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.03
總計			143.02 ± 36.49	364.40 ± 51.68

註：n.d.代表低於儀器偵測極限、n.a.代表數據缺乏。



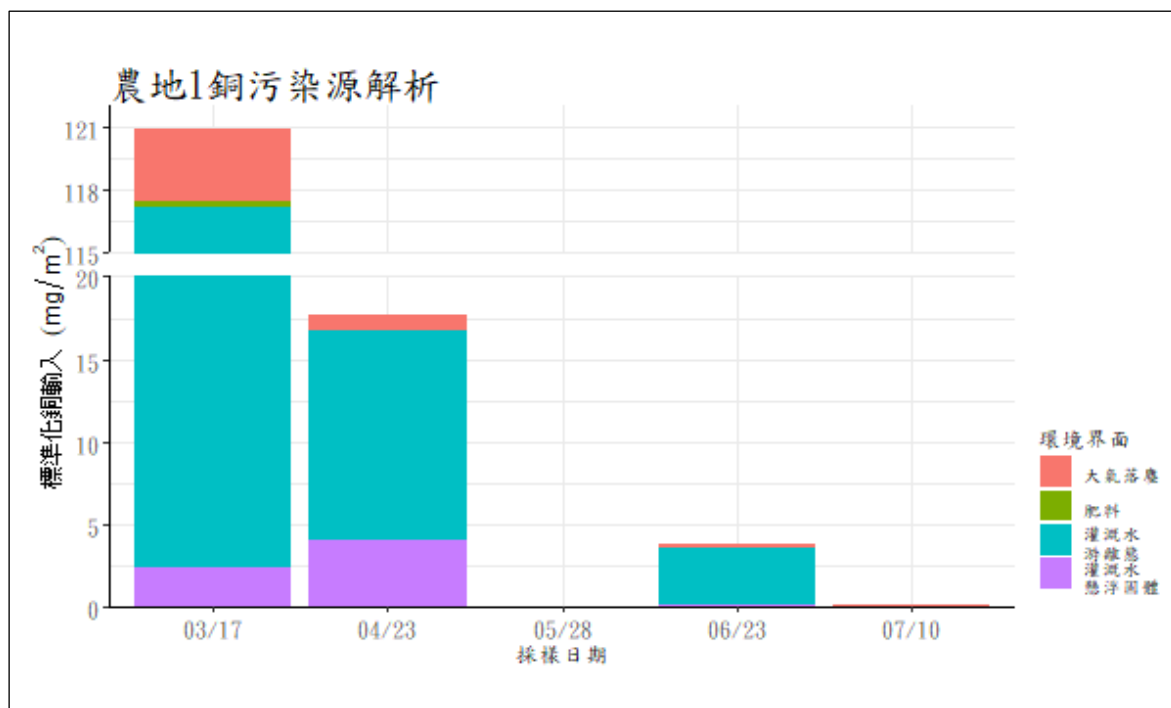
建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

經過對不同環境界面之測量，將銅重金屬輸入總量標準化至統一單位(mg/m^2)後，比較分析其輸入量之貢獻百分比，詳如表二十五所示。結果顯示，銅重金屬輸入以灌溉水貢獻為主，約佔銅總輸入之 96.2–98.8%，其中，主要係因水中離子態銅貢獻(約 91.5–94.2%)，水中懸浮固體貢獻銅輸入僅佔 4.6–4.7%。另一方面，大氣落塵與肥料之貢獻分別佔 1.1–3.6%與 0.1–0.2%。

表二十五、一期稻作對於水同銅輸入量之分配百分比

來源分配		灌溉水		肥料	大氣落塵		總計
		水溶液相	懸浮固體		水溶液相	固相	
農地 1	mg/m^2	130.8	6.7	0.3	4.7	0.5	143.0
	%	91.5	4.7	0.2	3.3	0.3	100.0
農地 2	mg/m^2	343.1	16.8	0.3	3.3	0.9	364.4
	%	94.2	4.6	0.1	0.9	0.2	100.0

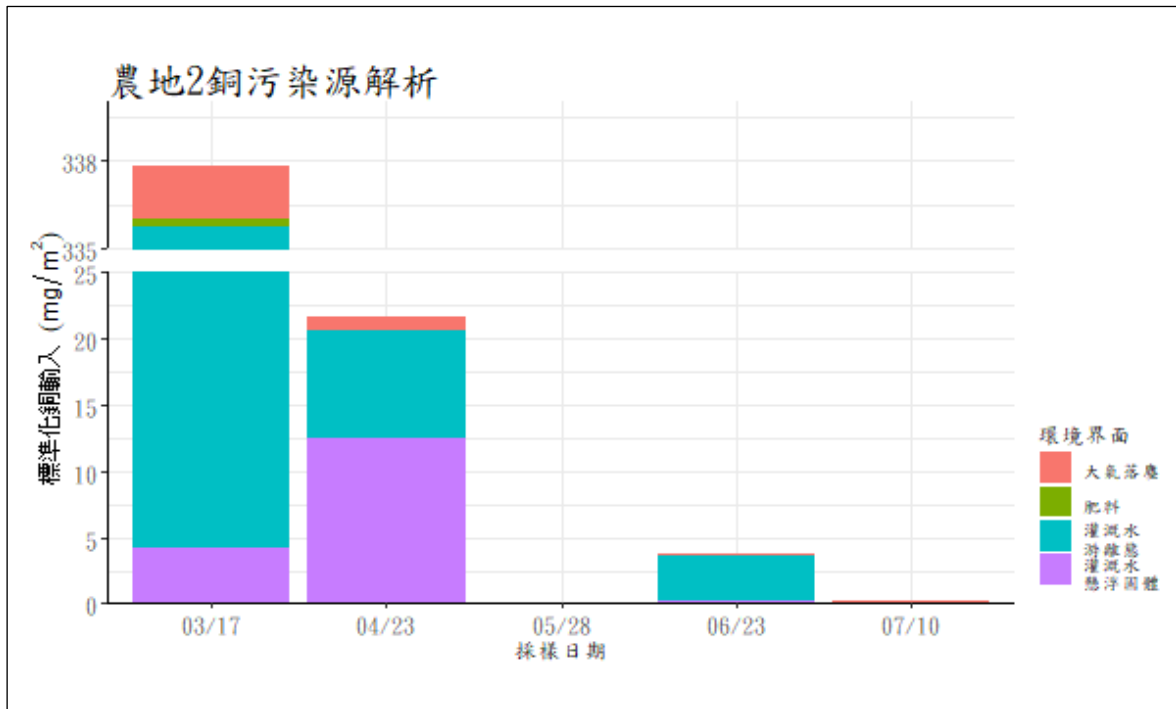
於不同時期，農地 1 及農地 2 之銅來源貢獻分配分別詳如圖三十三與圖三十四所示。其中，初期灌溉水(3 月 17 日)之離子態銅輸入佔最大比例，除其離子態之銅離子測值相較其他次採樣高外(6-30 倍)，由於插秧前之銅元素濃度並未測量，秧田的 32 mm 和本田整地期間 180 mm 之灌溉水併入初期灌溉水一併估算，因而放大其值對整體之貢獻，且得知此分配比取決於初期灌溉水採樣之代表性、再現性和精準度。



圖三十三、農地 1 之銅金屬污染來源分配



第五章、結果與討論



圖三十四、農地2之銅金屬污染來源分配



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.3 分析銅金屬移出途徑分配

本節說明銅金屬移出途徑分配，包括作物攝取及其他銅金屬移除潛力。

5.3.1 水稻作物攝取

植體吸收可造成銅元素之移出，本計畫將收割後植體採樣分析，測量結果如表二十六所示。根據此區農地管理做法，作物根部會留在農地內作自然有機物使用，因而植物移除銅元素部分僅考量莖、葉及果實。結果顯示，農地1各採樣分區的銅金屬移除量介於7.4–16.0 mg/m²（占該期總銅輸入約5.1–11.2%），平均移除量為11.8 ± 0.9 mg/m²（占該期總銅輸入約8.2 ± 0.6%）。農地2各採樣分區的銅金屬移除量介於7.5–34.7 mg/m²（占該期總銅輸入約2.1–9.5%），平均移除量為17.7 ± 3.0 mg/m²（占該期總銅輸入約4.9 ± 0.8%）。

表二十六、水稻作物攝取重金屬輸出量與貢獻比例

植物攝取		各部位植物攝取量 (mg/m ²)			植物攝取佔總銅輸入比 (%)		
採樣編號		莖葉及果實	根	全植體	莖葉及果實	根	全植體
農地 1	1	15.0	16.8	31.7	10.5	11.7	22.2
	2	16.0	1.7	17.6	11.2	1.2	12.3
	3	13.1	3.1	16.2	9.2	2.2	11.3
	4	11.5	23.4	34.9	8.0	16.4	24.4
	5	12.3	12.1	24.4	8.6	8.5	17.1
	6	10.3	5.5	15.8	7.2	3.8	11.0
	7	11.7	10.7	22.4	8.2	7.5	15.6
	8	8.7	33.1	41.9	6.1	23.2	29.3
	9	7.4	9.3	16.7	5.1	6.5	11.6
	mean	11.8 ± 0.9	12.8 ± 3.4	24.6 ± 3.2	8.2 ± 0.6	9.0 ± 2.4	17.2 ± 2.2
農地 2	1	28.9	8.0	36.9	7.9	2.2	10.1
	2	13.1	5.5	18.6	3.6	1.5	5.1
	3	34.7	20.0	54.7	9.5	5.5	15.0
	4	14.8	20.4	35.2	4.0	5.6	9.6
	5	7.6	11.8	19.4	2.1	3.2	5.3
	6	7.5	19.8	27.3	2.1	5.4	7.5
	7	19.0	22.5	41.5	5.2	6.2	11.4
	8	15.1	17.6	32.7	4.1	4.8	9.0
	9	19.0	20.4	39.4	5.2	5.6	10.8
	mean	17.7 ± 3.0	16.2 ± 2.1	34.0 ± 3.8	4.9 ± 0.8	4.5 ± 0.6	9.3 ± 1.0



第五章、結果與討論

分析結果顯示作物根部所吸收儲存之銅元素量相當可觀，變異度亦相對大，若考慮根部移除途徑，其可移除之銅量介於 $1.7\text{--}33.1\text{ mg/m}^2$ ，將近佔總輸入之 20%。根據本試驗推估，根、莖、葉及果實總體造成銅元素輸出，在農地 1 可達 41.9 mg/m^2 （約為本期銅輸入 29.3%），平均移除量為 $24.6 \pm 3.2\text{ mg/m}^2$ （約 17.2% 之總輸入）；在農地 2 可達 54.7 mg/m^2 （約 15.0% 之總輸入），平均移除量為 $34.0 \pm 3.8\text{ mg/m}^2$ （約 9.3% 之總輸入）。若納入水稻根部之移除，兩農地之平均移除效率可分別增加 9.0% 和 4.5% 之總銅輸入。因此，欲減緩土壤中重金屬累積，可考慮研擬或開發移除水稻根部之收成方法，於期作結束後一併移除水稻根部，增加植物修復（Phytoremediation）功效（S. He, Wang, Wu, Yin, & Ma, 2020）。

5.3.2 推估銅金屬移除潛力

本節推估其他可能之銅金屬移除途徑，含田間排水與暴雨逕流。由於一部分降雨會進入農地成為有效降雨，僅極少量會排出系統而造成銅金屬流失。因此，本研究以實際降雨及有效降雨，推估暴雨逕流及田間排水之銅金屬移除潛力。

5.3.2.1 暴雨逕流

暴雨逕流即由過量暴雨造成田間溢流，暴雨逕流水之銅金屬濃度係由本計畫設置之暴雨逕流罐收集分析所得，詳如表二十七所示，自 109 年 4–7 月間共蒐集 12 罐暴雨逕流水。結果顯示，暴雨逕流水之銅濃度不超過 0.2 mg/L 。

表二十七、暴雨逕流水之銅金屬濃度分析結果

種類	採樣日期	樣本編號	銅濃度 (mg/L)
暴雨逕流	109/4/23	1	n.d.
		2	n.d.
		3	n.d.
	109/5/28	1	0.03 ± 0.01
		2	0.12 ± 0.01
		3	0.05 ± 0.01
	109/6/23	1	0.02 ± 0.01
		2	n.d.
		3	0.20 ± 0.10
	109/7/10	1	n.d.
		2	0.06 ± 0.03
		3	0.06 ± 0.03

註：n.d.代表低於儀器偵測極限。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.3.2.2 田間排水

田間排水由田間固定之排水口排出，於採樣時直接採集排水出口之水樣，並攜回實驗室進行分析。田間排水之銅金屬濃度分析結果詳如表二十八所示，結果顯示田間排水之銅濃度皆未超過 0.1 mg/L。

表二十八、田間排水之銅金屬濃度分析結果

種類	採樣日期	樣本編號	銅濃度 (mg/L)
田間排水	109/4/23	農地 1	0.05 ± 0.01
		農地 2	0.06 ± 0.01
	109/5/28	農地 1	n.d.
	109/6/23	農地 2	0.10 ± 0.01

註：n.d.代表低於儀器偵測極限。

5.3.2.3 推估移除量與潛力

視降雨部份超過有效雨量者為田間排水，並以測量到最大的銅濃度進行田間排水之銅移除潛力估計（表二十九），可得整期之田間排水移除量最大可得 0.22 mg/kg（相當於銅移除量 42 mg/m²）。同樣，將 109 年 5 月 18–28 日之連續降雨視為可能造成暴雨逕流之強降雨，並以測量到最大銅濃度進行暴雨逕流之銅移除潛力估計，可推估該場降雨移除量最大約 0.25 mg/kg（相當於銅移除量 48 mg/m²）。由於田間排水之水量變因多，與田間之剩餘水量、土壤含水量及蒸散率有關，不同田之差異相當大，且無一致之估算依據。在此估算中已假設所有超過有效降雨量之水皆會完全移除，而額外蒸散與入滲皆會減少暴雨逕流水及田間排水移除之銅金屬，此結果僅代表暴雨逕流水及田間排水最大可能移除之潛力，且對比質量平衡模式造成之累積相對小。

表二十九、銅金屬濃度及銅移除潛力估計

期間	項目	總雨量	總有效雨量	排水	銅濃度	銅移除潛力	
		(mm)	(mm)	(mm)	(mg/L)	(mg/m ²)	(mg/kg)
2/10-7/10	農田排水	766	350.4	415.6	0.1	42	0.22
5/18-5/28	暴雨逕流	313.5	73.7	239.8	0.2	48	0.25



5.4 土壤累積情形

本節根據現地樣本分析結果，以土壤基本性質、土壤銅濃度、採樣點位置及植體中各部位（根、莖葉及果實）銅濃度，分析土壤銅累積情形、銅金屬於空間分布差異及表土銅濃度與作物攝取關係。

5.4.1 土壤性質與銅分布之空間差異

本小節說明土壤採樣與分析之結果，表三十彙整兩塊農地之土壤總體密度與含水量。結果顯示，農地 1 與農地 2 之表土土壤密度分別為 $1294 \pm 41 \text{ kg/m}^3$ 與 $1373 \pm 22 \text{ kg/m}^3$ ；底土土壤密度分別為 $1500 \pm 25 \text{ kg/m}^3$ 與 $1437 \pm 18 \text{ kg/m}^3$ 。農地 1 與農地 2 之表土含水量分別為 $34 \pm 3\%$ 與 $33 \pm 1\%$ ；底土含水量分別為 $26 \pm 1\%$ 與 $26 \pm 1\%$ 。

表三十、現地土壤之基本性質測量

土壤 物理性質	編號	農地 1		農地 2	
		總密度 (kg/m^3)	含水量	總密度 (kg/m^3)	含水量
表土 (0–15 cm)	1	1395	32%	1366	31%
	2	1454	28%	1451	29%
	3	1422	21%	1336	33%
	4	1408	30%	1392	32%
	5	1274	39%	1511	26%
	6	1318	35%	1370	31%
	7	1249	33%	1298	37%
	8	1123	37%	1316	37%
	9	1105	50%	1308	36%
	平均	1294 ± 41	$34 \pm 3\%$	1373 ± 22	$33 \pm 1\%$
底土 (15–30 cm)	1	1401	28%	1326	23%
	2	1622	21%	1468	25%
	3	1582	24%	1393	20%
	4	1468	23%	1360	30%
	5	1544	23%	1440	25%
	6	1476	28%	1454	26%
	7	1378	32%	1435	30%
	8	1481	29%	1508	26%
	9	1452	30%	1440	27%
	平均	1500 ± 25	$26 \pm 1\%$	1437 ± 18	$26 \pm 1\%$



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

配合上述土壤物理性質分析，表三十一推算稻作初期與終期之土壤重金屬濃度，結果顯示，土壤濃度於時/空間分布上變異性極大。於 109 年 2 月採樣分析時，農地 1 之表土與底土銅濃度範圍分別為 43–230 mg/kg 與 45–211 mg/kg；農地 2 之表土與底土銅濃度範圍為 68–98 mg/kg 與 71–138 mg/kg。於 109 年 7 月採樣分析時，農地 1 之表土與底土銅濃度範圍為 47–222 mg/kg 與 28–181 mg/kg；農地 2 之表土與底土銅濃度範圍為 46–282 mg/kg 與 19–100 mg/kg。

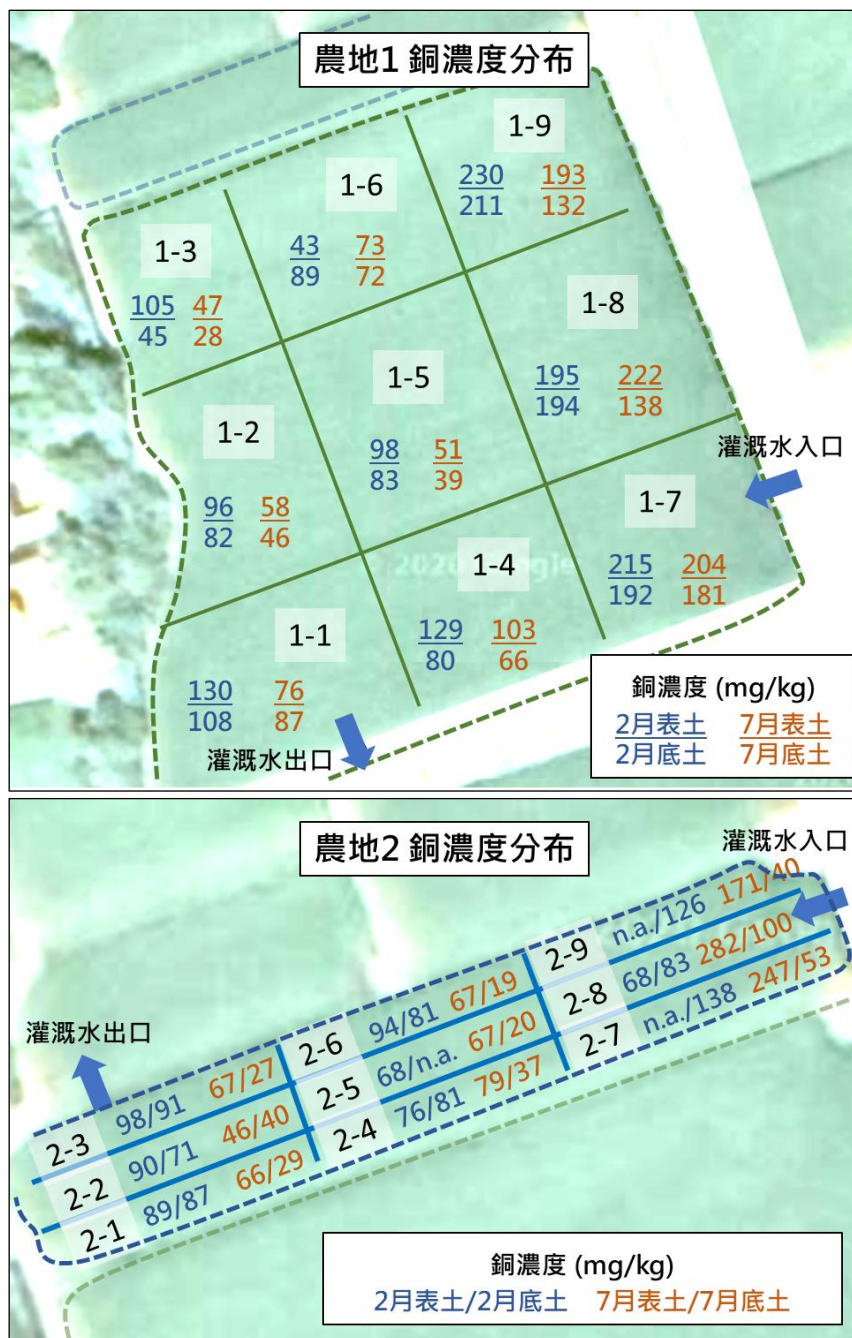
表三十一、109 年第一期稻作初期與終期之土壤重金屬分析結果

土壤測量結果		農地 1		農地 2	
採樣編號	採樣日期	銅 (mg/kg)		銅 (mg/kg)	
		2 月 10 日	7 月 10 日	2 月 10 日	7 月 10 日
表土	1	130	76	89	66
	2	96	58	90	46
	3	105	47	98	67
	4	129	103	76	79
	5	98	51	68	67
	6	43	73	94	67
	7*	215	204	遺失	247
	8*	195	222	68	282
	9*	230	193	遺失	171
	平均	138 ± 21	114 ± 24	83 ± 5	121 ± 30
底土	1	108	87	87	29
	2	82	46	71	40
	3	45	28	91	27
	4	80	66	81	37
	5	83	39	遺失	20
	6	89	72	81	19
	7	192	181	138	53
	8	194	138	83	100
	9*	211	132	126	40
	平均	121 ± 21	88 ± 17	95 ± 8	41 ± 8
備註 1：農地 1 於 2017 年 8 月之分析結果為表土 138 mg/kg、底土 133 mg/kg (裕山環境工程股份有限公司, 2019)。					
備註 2：灰底代表土壤分析之濃度增加，有累積情況。					
備註 3：紅色加粗代表土壤分析濃度超過食用農地土壤標準。					
* 代表土壤濃度分析曾超過食用農地土壤標準 (200 mg/kg)。					



第五章、結果與討論

在空間分配上，可觀察到銅濃度分配異質性相當高。於農地 1 之 1-1、1-4、1-7、1-8 及 1-9 號採樣點位（詳如圖三十五），表土及底土之銅濃度皆較其餘點位高；農地 2 之 2-7、2-8 及 2-9 號採樣點位，表土及底土之銅濃度皆較其餘點位高，上述六個點位皆係緊鄰灌溉渠道。在計畫農地周遭主要可能造成重金屬分布異質性之可能污染來源有：灌溉水造成之點源污染及使用道路排放之移動源污染，由於農地 1 之入水口位於點位 1-7，而比對各採樣點之土壤濃度，及其與入水口之相對距離，無法找到直接相關性，初步排除灌溉水為銅濃度分布異質性之主因。因此，推斷係因渠道底泥清淤時，暫時堆積於道路邊所造成。



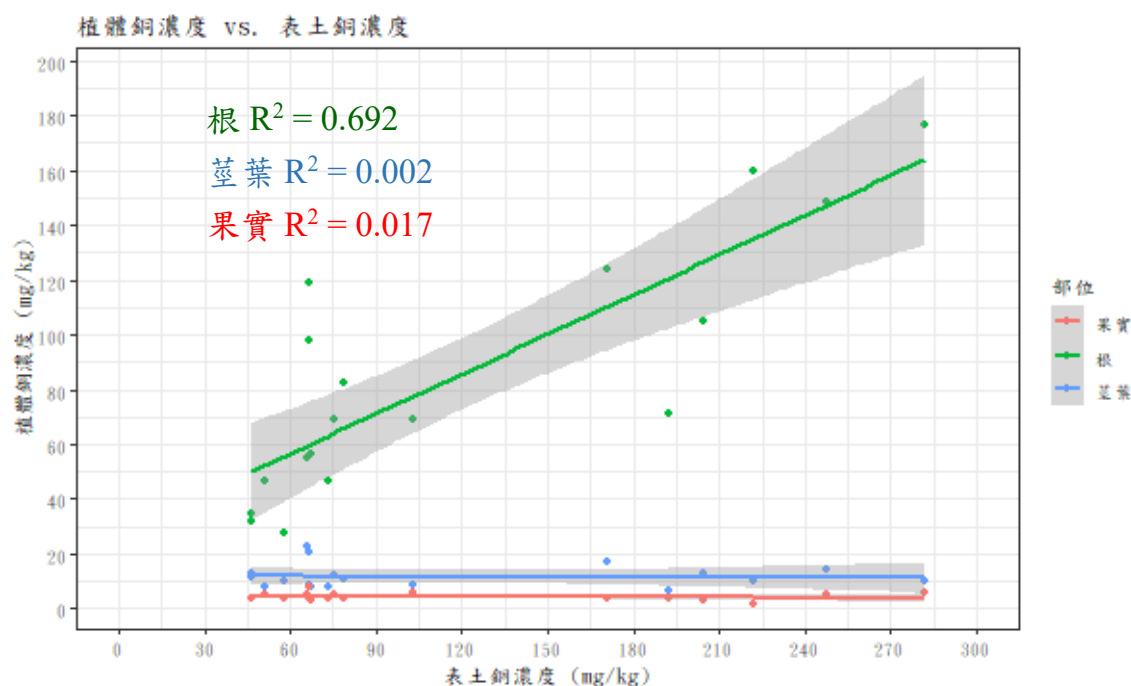
圖三十五、農地 1 與農地 2 之表土與底土銅濃度於空間分布上差異 (mg/kg)



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.4.2 表土銅濃度與作物攝取關係

本小節分析作物各部位之銅濃度與表土銅濃度之關係，分析結果詳如圖三十六所示，結果顯示：表土之銅濃度與水稻「根部」之銅濃度可部分由表土銅濃度解釋 ($R^2=0.692$)，而「果實」及「莖葉」部分與表土銅金屬濃度則無明顯相關，無法由表土銅濃度解釋之。



圖三十六、植物各部位銅濃度及土壤銅濃度之關係

表三十二彙整線性迴歸分析之參數，顯示植體部位濃度僅以根部之銅濃度與表土之銅濃度具線性相關，線性迴歸參數之斜率為 0.48 ± 0.08 ，截距為 27.76 ± 11.31 。

表三十二、表土銅濃度及作物銅濃度之線性迴歸結果

植體及土壤相關性		值	標準誤	P-value (顯著程度)
根	斜率 (a)	0.48	0.08	1.89E-05 (**)
	截距 (b)	27.76	11.31	0.026 (*)
莖葉	斜率 (a)	0.00	0.01	0.854 (不顯著)
	截距 (b)	12.04	1.98	1.55E-05 (**)
果實	斜率 (a)	0.00	0.00	0.602 (不顯著)
	截距 (b)	4.62	0.57	4.49E-07 (**)

備註：線性迴歸方程式 $y = ax + b$ ，其中，y 為表土銅濃度，x 為作物銅濃度。

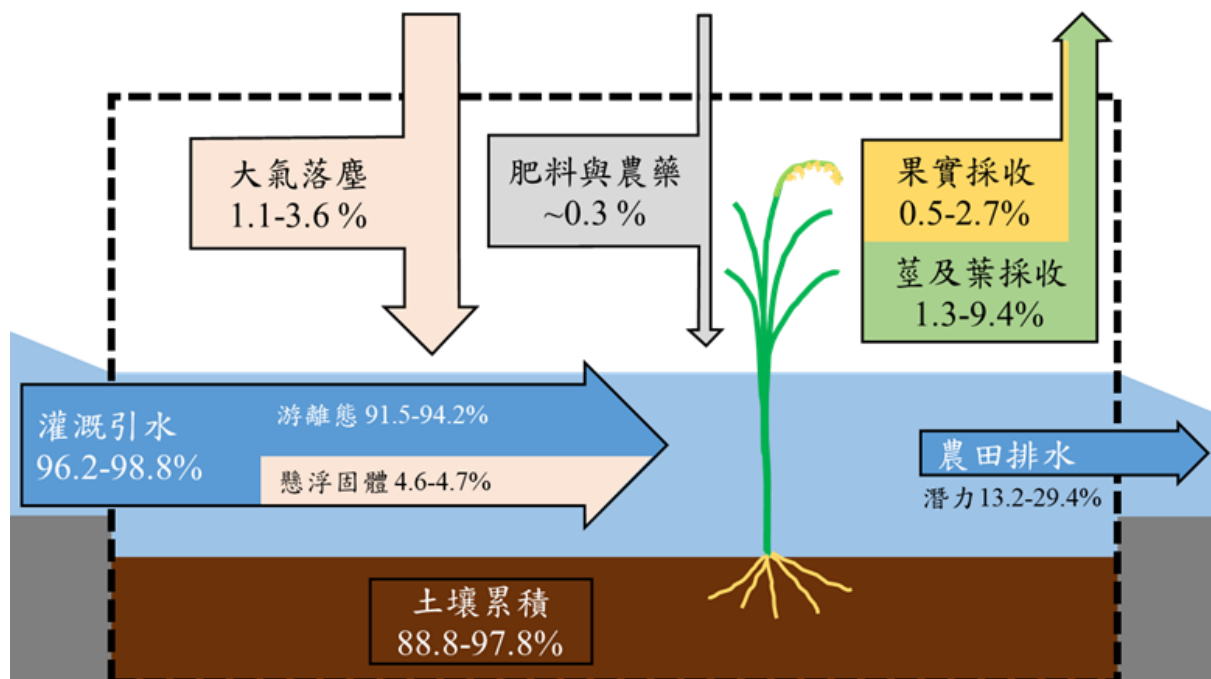


5.5 估計土壤安全使用年限

本節綜合現地樣本分析結果，建立水田銅金屬質量平衡，分析銅金屬累積速率與超標年限，並比較不同研究之銅金屬累積速率差異，同時從採樣策略改善角度說明推估之不確定性及誤差。

5.5.1 建立水田銅金屬質量平衡

根據質量平衡模式彙整銅金屬輸入/輸出與累積之貢獻比例，圖三十七綜合各環境界面之分析結果，於計畫農地 1 與農地 2 中，2020 年第 1 期稻作之總銅輸入分別為 143.0 mg/m^2 及 364.4 mg/m^2 。於農地 1 與農地 2 中，主要重金屬輸入為灌溉水之離子態銅(91.5%及 94.2%)，次要貢獻依序為灌溉水之懸浮固態銅(4.7%及 4.6%)、大氣落塵(3.6%及 1.1%)及肥料(0.3%及 0.3%)，農藥中無測得銅金屬；此外，農地 1 及農地 2 之銅移除可藉由收割移除，貢獻分別為 9.4%及 1.3%。根據上述資訊，總銅輸入約有 88.8–97.8% 比例，將持續累積於水田土壤中。



圖三十七、根據質量平衡模式彙整銅金屬輸入/輸出與累積之貢獻比例

表土及底土之差異顯示長期下來，銅金屬會累積於表土中，相較 106 年 8 月檢測結果 (裕山環境工程股份有限公司, 2019)，農田平均之銅濃度無顯著的差異。而農地 1 及農地 2 分別有 3 組 (採樣點位 1-7、1-8 及 1-9) 及 2 組 (採樣點位 2-7 及 2-8) 表土樣本已超過食用農地之土壤污染管制標準 (200 mg/kg)。本計畫所有 36 個土壤樣本中，共有 7 個點位銅濃度發現累積上升，變化量從 $0\text{--}213 \text{ mg/kg}$



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

不等；26 個點位銅濃度下降，變化量從 10–59 mg/kg 不等。

結果顯示，對一期稻作之耕作前及耕作後採樣，並無法反映長期銅累積於土壤的情形。長期之土壤銅金屬累積的情形，與本期稻作前後之土壤銅濃度變化及銅淨輸入的計算皆無一致的結論，因此，本節會討論剩於未納入質量平衡模式之重金屬輸出及輸入，約略估算其可能造成之差異，而後探討土壤性質在水田重金屬質量平衡上可能造成的誤差。

統合已取得之所有數據，計算之質量平衡模式如表三十三所示，未納入質量平衡模式之環境界面為暴雨逕流水（銅輸出）及田間排水（銅輸出）。由對於田間排水及地表逕流對於銅金屬之移除潛力估算，最大僅分別為 0.25 及 0.22 mg/kg，故判斷未納入田間排水及地表逕流並非造成低估濃度下降量之主因。入滲水並未於本計畫量測；然而，由表土分析結果顯示：土壤累積於底土之情況不顯著，亦可推測其亦非銅流失之主因。由於前面土壤分析結果，顯示底土大致上銅濃度並無明顯累積情形，故在此模式中，假設銅金屬僅累積於表土中，計算後可得一期稻作結束後，銅輸入造成土壤濃度的變化在農地 1 約為 0.5–0.8 mg/kg，在農地 2 約為 1.5–1.8 mg/kg。相較於土壤銅濃度之差異，各環境界面導致的輸入甚小。估計之銅而結果顯示 18 個表土樣本中，有 3 筆土壤中銅累積超過輸入、11 筆土壤中銅累積不足輸入及 2 筆之土壤中銅累積約略輸入（差異小於 5 mg/kg）。因此，一期稻作前後之土壤銅度差異，並無法完全由農業行為及自然現象造成之銅輸入解釋之。

然而，儘管本期耕作後之土壤銅濃度下降，長期土壤的銅金屬仍持續累積，由輸入及輸出估算而得一期的土壤濃度變化僅 0.57 mg/kg 到 1.75 mg/kg 相較土壤異質性相對小，顯示銅金屬的累積並無法在一期的稻作前後得知。而土壤本身之異質性造成之數據變異數大，可能使數據顯現不出差異。本計畫的採樣策略為一計畫農地劃分成九宮格後，對每格進行採樣，採樣格的範圍太大，亦可能導致土壤樣本並不一定能反映由質量平衡模式估算之銅累積結果，對於未來中短期的土壤重金屬累積研究，建議就採樣點位及標準方法有更嚴格的控管。

對於土壤長期銅累積分析，除透過源解析解釋，仍須考慮其他於實務上會遇到之人為操作。透過觀察和現地經驗，在灌溉過程中，灌溉水或周邊地表逕流流入渠道時，其中的固體會造成渠道的淤積。農田水利會或農民會進行清淤，以利灌溉渠道的暢通，但清淤過程會使底泥中污染物重新釋出，進而進入農田系統中，在沒有對重金屬連續監測的情況下，難以檢視其造成之輸入量。另外，近溝渠側高濃度的銅濃度，最可能之肇因為實務上挖除之渠道底泥，暫時放置於田埂間而造成，於此情境下重金屬輸入則更難以估計。



第五章、結果與討論

表三十三、109 年一期水稻田之銅質量平衡及損失部份

採樣編號		土壤分析	其他界面分析 (圖三十七)				未測得銅流失/輸入 ³ (mg/kg)
		表土濃度差 ¹ (mg/kg)	總輸入 (mg/m ²)	植物移除 (mg/m ²)	淨輸入 (mg/m ²)	淨輸入 ² (mg/kg)	
農地 1	1	-54	140.4	15.0	125.4	0.60	-55
	2	-39	140.4	16.0	124.4	0.57	-39
	3	-59	140.4	13.1	127.3	0.60	-59
	4	-26	140.4	11.5	128.9	0.61	-26
	5	-47	140.4	12.3	128.1	0.67	-48
	6	30	140.4	10.3	130.1	0.66	30
	7	-10	140.4	11.7	128.7	0.69	-11
	8	27	140.4	8.7	131.6	0.78	26
	9	-37	140.4	7.4	133.0	0.80	-38
農地 2	1	-24	360.2	28.9	331.3	1.62	-25
	2	-44	360.2	13.1	347.1	1.59	-46
	3	-32	360.2	34.7	325.6	1.62	-33
	4	3	360.2	14.8	345.5	1.65	1
	5	0	360.2	7.6	352.6	1.56	-2
	6	-27	360.2	7.5	352.7	1.72	-29
	7	n.a.	360.2	19.0	341.2	1.75	n.a.
	8	213	360.2	15.1	345.1	1.75	212
	9	n.a.	360.2	19.0	341.2	1.74	n.a.
¹ 為 109/7/10 樣本測得之土壤銅總濃度減去 109/2/10 樣本測得之土壤銅總濃度 ² 假設銅僅累積於表土 ³ < 0 及 > 0 分別為有未測得之銅流失及輸入 ³ 未納入質量平衡模式之環境界面為暴雨逕流水 (銅輸出) 及田間排水 (銅輸出)							



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.5.2 分析銅金屬累積速率與超標年限

透過本研究建立之銅質量平衡模型，以靜態臨界荷載（Static Critical Load，簡稱 SCL）估算銅累積之超標年限，分別考慮一不確定因素：銅累積深度（累積於表土或同時累積於表土及底土）及兩種情境因素：灌溉水銅濃度（本期稻作實際測得之灌溉水或灌溉水維持灌溉水標準上限）、農法（現行收割法或連根一併採收），合計八種可能的情境。配合農地基本參數（詳如表十九所示）、土壤總體密度（表三十）及總銅輸入重金屬濃度（詳如表二十五所示），並假設每年固定有 2 期稻作，且無其他之重金屬流失或輸入，分析結果彙整於表三十四。

5.5.2.1 銅累積深度之不確定性分析

假設重金屬在土壤中均勻累積，但其深度無法確定，本小節就兩種不同之可能性進行估算，分別為累積於表土（0–15 cm）及同時累積於表土及底土（0–30 cm），來瞭解表層土壤之超標年限。由於土壤同時累積於表土及底土時，輸入的濃度僅為土壤僅累積於表土之 1/2，故對估算結果影響甚鉅。根據表三十四結果顯示，若僅考慮累積在表土，則最快可能在 2043 年超過食用作物農地之土壤管制標準。

5.5.2.2 現行灌溉水標準之適用性

為了解現行灌溉水標準之適用性，本小節除本期測得之灌溉水濃度，亦使用灌溉水銅濃度標準 0.2 mg/L (行政院農業委員會, 2003)，進行超標年限推估。結果顯示：兩情境下農地 1 之超標年限相差不大，但在農地 2，本期作物灌溉水濃度較以灌溉水標準進行估計之超標年相比，提前 30 年以上，顯示突發性灌溉水質造成影響非常大。

5.5.2.3 未來實施不同農法之情境分析

為研擬削減田間重金屬累積之農法策略，本小節考慮若將根部移除，是否可以在不影響收穫量的情形下，增加銅的移除，結果顯示移除根的效率在僅累積於表土的前提下僅能延長 2-7 年，因此，初步結論為移除根並無法有效延長使用年限。於此估計下，計畫農地 2 在以本期的灌溉水水質及僅累積於表土的情境下，銅將於 2043 年超過食用農地管制標準規範（200 mg/kg）；若土壤銅亦累積於底土，則會於 2067 年超過管制標準規範。在此情境下，移除根部對於整體銅削減之貢獻不大。若灌溉水之標準做為平均濃度，最快仍將於 2076 年到達規範。因此訂定灌溉水之規範時，需一併考慮預計農地經營



第五章、結果與討論

之年限，在現行法規下，在假設灌溉水皆符合標準的最高上限下，仍可能於60年內之平均土壤濃度超過標準。其他可能人為的輸入及難以估計的因素（例如：底泥在溝渠和農田系統的傳輸），亦可能會對農田中的重金屬累積有不定之貢獻；而無法監測到的超標灌溉水則更會對土壤中銅的累積造成顯著的影響，因此，即時監測水中重金屬的濃度有其必要性。

表三十四、應用靜態荷載模型推算超標年限

銅累積分析		累積於表土及底土				僅累積於表土			
		本期		灌溉水銅上限		本期		灌溉水銅上限	
農地		1	2	1	2	1	2	1	2
總銅輸入(mg/m^2)		143	364	154	163	143	364	154	163
表土銅(mg/kg)		114	121	114	121	114	121	114	121
銅累積 (mg/m^2)	僅收割	131	347	142	145	131	347	142	145
	移除根	118	330	129	129	118	330	129	129
銅累積 (mg/kg)	僅收割	0.335	0.842	0.362	0.352	0.670	1.684	0.725	0.705
	移除根	0.302	0.803	0.330	0.313	0.605	1.606	0.659	0.626
超標年 (西元)	僅收割	2148	2067	2139	2132	2084	2043	2079	2076
	移除根	2162	2069	2150	2146	2091	2045	2085	2083



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.5.3 比較銅金屬累積速率

本節彙整桃園地區有關農地重金屬累積之報告，整理各計畫得到之銅累積速率及超標年限，詳如表三十五所示。本研究與其他兩研究之架構、研究方法及考量因素不盡相同，能反映並適用之時間尺度亦不同，以下探討本研究及其他兩研究之模型，並了解其適用性，連結三者之研究方法及結果並了解差異所在。

范致豪 (2019) 將灌溉水平均濃度及植體移除納入超標年限之計算，其模型適用於整體桃園市之區域性研究，對於尺度更大之重金屬濃度變化，例如：不同縣市間之重金屬累積及超標，能有更概括性之結論，且能有效提供檢視區域性政策的必要資訊。該報告之結論為：銅在桃園市之農田累積並不顯著，超標年限約為 180 年，此結論反映整個區域之平均結果較佳，無法反映時間上和空間上之異質性，因此，針對尺度較小的農地等污染熱區，則須仰賴更仔細及多面向之分析與測量。

瑞昶科技股份有限公司 (2020) 對於特定農地土壤樣本以 X-射線螢光分析 (X-ray Fluorescence Spectrometer) 進行長期監測，利用銅濃度之年變化來推算超標年限，有效得知土壤實際重金屬累積情形。該團隊亦分析渠道底泥，增加對點源污染位置之判斷，縮小監測之範圍。惟其超標年限需仰賴跨年度之土壤監測數據，需長期計畫支持，且無法解析其他非點源及農業行為所造成之污染。

本研究對不同來源之銅進行細部源解析，不仰賴長期監測數據來估計超標年限，且對於研析範圍小之重點污染農田相當有效。本研究未分析底泥之銅濃度，無法解釋灌溉水於時間上銅濃度之異質性，亦可能對不同時期灌溉水輸入之重金屬會有不等量低估。另外，本研究之模式仰賴對不同環境界面之仔細調查，欲將範圍擴展至區域性調查，則需大量之人力及物力，適用性較局限於特定尺度。

表三十五、彙整桃園市農地銅累積速率與超標年限

農地	灌溉水源	分析環境界面	銅累積速率 (mg/kg/yr)	超標年限	參考資料
五塊厝下埔段 699 地號等	新街溪	土壤、灌溉水 (含懸浮微粒)、大氣落塵、肥料、作物	0.67–1.68	23–64	本研究
蘆竹區內興段 731 地號等	徐厝排水河水導水路	土壤	6.78–25.3	3.2–11.8	(瑞昶科技股份有限公司, 2020)
全市境	全市境	土壤、灌溉水、作物	-	180	(范致豪, 2019)



5.5.4 不確定性及誤差（採樣策略）

本節系統性說明可能造成銅金屬累積速率與超標年限推估之不確定性與誤差，包括田間用水難以精準掌握與水質突發變化、土壤銅濃度於空間上變異程度高、現行農法差異、灌溉渠道維護與底泥揚起及土壤性質與作物種類等。

5.5.4.1 田間用水難以精準掌握與水質突發變化

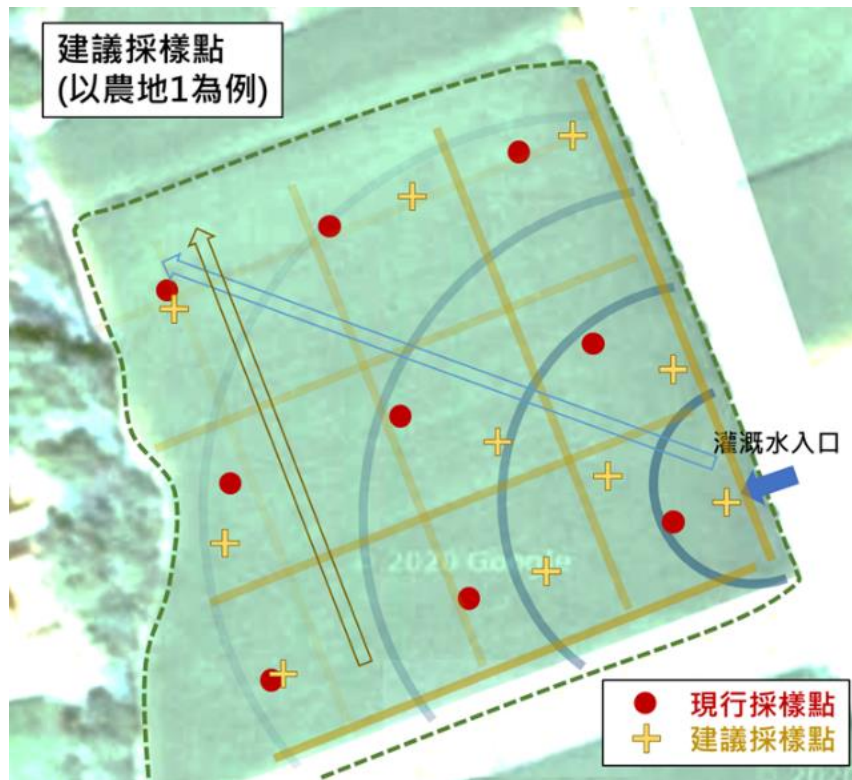
採樣分析結果顯示最終計算結果受到灌溉水中銅離子濃度及田間用水量所主導，故推估總體的銅元素輸入時需針對此兩數值有更確實之掌握。比較現行灌溉水質銅離子濃度標準之 0.2 mg/L，本期的稻作中 4-7 月之灌溉水皆低於標準值，惟 3 月之灌溉水超標達 1.5-5 倍。本次試驗由於秧田及整田時並無進行灌溉水之採樣，故與分蘖期初期之灌溉用水合併，以 3 月採樣之灌溉水銅濃度進行估算，共約 349.7 mm，即整期用水之 49%是以該次採樣之估計銅金屬之輸入量，該次灌溉水之分析即會影響到質量平衡和來源分配之分析。由於灌溉水中銅濃度之浮動為控制整體銅輸入之主因，未來類似計畫執行時需考慮增加灌溉水之分析頻率，以避免單次採樣主導分析結果。對於同步進行的即時水質監測，3/17 當日灌溉水銅濃度雖高，但無反應出異常之 EC 值，因此，無法排除直接測量重金屬濃度之重要性。欲達防範土壤中金屬污染之目的，監測灌溉水為絕對之必要。

5.5.4.2 土壤銅濃度於空間上變異程度高

土壤分析顯示銅元素分佈之異質性相當顯著，在靠近路側之銅濃度較高，農地 1 之 1-7、1-8 及 1-9（緊鄰東側道路）之採樣點銅濃度可達 200 mg/kg，而 1-1 及 1-4（緊鄰南側道路）之採樣點亦達 100 mg/kg，明顯較其餘樣點高，故採樣時，應考慮增加鄰近路側土壤採樣之數量，以增加空間上之解析度。農地 2 結果與 Hseu et al. (2010) 對於鎘及鉻污染在空間上之結果相仿，在近灌溉水入口處會有越高的土壤重金屬污染，但因為灌溉水亦鄰近道路，暫時無法區別兩者貢獻程度差異。根據本期的銅金屬污染來源解析，灌溉水佔了較高比例，可以推測農地 2 之空間分布之異質性主要由灌溉水所控制。由於現地情況較為複雜，計畫初期鄰近東側道路擺放之落塵桶已遺失，無法直接分析大氣落塵造成之銅金屬輸入，有待更多證據支持。未來應在不均質污染之傳輸方向上，增加採樣之密集度，例如將點位移至近路側及近灌溉水入口，並增加對角線上的樣本量（圖三十八）。藉由改變採樣的密度，並考慮模擬污染物的傳輸，擴展可能的研究貢獻。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式



註：本團隊繪製。

圖三十八、未來土壤採樣建議之佈點位置

此外，本研究針對大氣落塵及灌溉水對重金屬污染之貢獻，假設皆均勻分布在表土及底土，並未考慮不同來源之污染傳輸至底土之效率不同，因此，對於固相及水溶液相的污染的估計可能會發生差異。另外，灌溉水的淹溢情形應也會對污染物鉛直及水平傳輸造成影響，未來若需解析此類的因素造成土壤重金屬污染分布的差異，需在垂直方向增加採樣的密度，例如：土壤表面（0–2 cm）與表土（2–15 cm）採樣區分開，以了解無法向下傳輸的環境界面造成之土壤重金屬累積差異。針對入滲水，本研究假設田間的牛踏層會阻止銅金屬外流，而假設銅的累積會均勻分配在表土（0–15 cm）或表土及底土（0–30 cm），而實際上銅金屬傳輸至底土的情形需要評估後才能作為更精確的參考。

5.5.4.3 現行農法差異

現地施行農法，在分蘗期後會關上水源，此時灌溉水則不繼續進入田內。透過現地的觀察，農地 1 有在入水口雖無法完全閉上，但有開引水道使多餘的水流相排放溝渠；但農地 2 的入水口因無法完全閉上也無疏流用引水道，因而在預計無灌溉水的時期，仍不斷有灌溉水進入。此實務上之差異，易造



第五章、結果與討論

成銅元素在農地 2 之累積情形超過農地 1；同時，在七月土壤採樣顯示農地 2 之表土三個樣本分別為 247、282 及 171 mg/kg，而農地 1 最高不超過 222 mg/kg，亦驗證此觀點。

5.5.4.4 灌溉渠道維護與底泥揚起

除實行農法之實務和估計差異外，溝渠維護行為也可能是造成重金屬在時間和空間上分布不均的原因之一。經農民和在本計畫農地有實務經驗之工程師轉述，當地溝渠有不定期的清淤行為，而清淤時會將渠道之底泥翻起，致使底泥中之金屬散佈到水中，因此可能透過灌溉水加入農田系統；同時，清汙不慎時，也可能將溝渠的底泥直接輸入農田，致使重金屬直接進入農田土壤系統並累積。

5.5.4.5 土壤性質與作物種類

重金屬吸附和固定和其銅樣態（Speciation）與土壤之 pH 值、有機質及非晶質鐵鋁礦物含量有直接關係，直接影響植物吸收的銅金屬則與生物有效的樣態有關，因此，對於重金屬之生物有效性（Bioavailability）調查相當重要。由於銅屬於不容易進入食用部位之重金屬（根據圖三十六結果，依據參考文獻 Zhou et al. (2014) 等），我國衛生福利部 (2020) 亦無對稻米中銅濃度之標準與規範。因此，未來進行其他金屬之相關研究，建議導入相關重金屬傳遞模式及生物累積指數（Bioaccumulation factor）等，以確保食品安全。在檢視現行各環境界面（例：灌溉水、農藥）之重金屬管制標準時，須比對土壤與水稻食用部位之重金屬濃度及生物有效性，並討論與檢視超標年限之估算。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.6 研擬水田土壤銅污染策略及行動方案

本節係根據現地試驗結果與專家諮詢會議之建議，研擬我國水田土壤銅污染策略及行動方案。

5.6.1 召開專家諮詢會議

本計畫已召開兩場專家諮詢會議，針對水田常見重金屬引入來源包括：灌溉引水、肥料使用及大氣落塵等，討論並研擬初步因應方案構想，包括：(1) 建立源頭管制，以遏止水田重金屬污染；(2) 加強水質監測，發揮預警與發掘污染源功效；(3) 提升灌溉水質中重金屬處理程度，考量糧食-水-能源鏈結，建立本土化最佳可行控制綠色技術等。彙整兩場專家諮詢會議之重要建議包括：調查實務與監測及研擬改善策略及行動方案，其中涵蓋組織面、技術面、法規面及財務面之策略建議。

第一場次專諮會（109/10/15）	第一場次專諮會（109/10/15）
第二場次專諮會（109/10/19）	第二場次專諮會（109/10/19）

圖三十九、本計畫召開兩場次專家諮詢會議



5.6.2 研擬改善策略及行動方案

根據專諮會建議與質量平衡模式結果，表三十六彙整水田重金屬累積之改善策略與行動方案，並以「農地重金屬污染預防」為主，摘錄重點建議說明如下：

5.6.2.1 建立跨部會溝通、協調與合作機制（組織面）

建立跨部會溝通、協調與合作機制對於農地重金屬污染預防相當重要，例如：農田水利會進行灌溉渠道中底泥清除之頻率與期程安排，應特別考量農地用水時程，避免於高需水期進行底泥清除，造成原沉積灌渠之底泥揚起，並隨著灌溉水進入農地土壤並加強宣導和教育；此外，對於灌溉水上游之污水排放加強灌排分離的推動，以避免其他產業造成之污染排放直接累積於水田系統中。同時，瞭解農地重點污染區上游各種潛在污染產業之分佈情形，平行推動上游之重金屬污染防制與預防。

5.6.2.2 加強灌溉水質監測與水質標準（法規面）

本研究顯示灌溉水貢獻 0.29–1.66 mg/kg/yr 銅元素於土壤中，重金屬的濃縮效應相當顯著，且水中銅元素輸入明顯大於大氣落塵中，防治策略建議仍以控管灌溉水水質為主。現行灌溉水水質標準為 0.2 mg/L，依此標準（忽略可能的污水偷排），計畫農地平均土壤之銅濃度仍可能於 2080 達土壤管制標準。為永續經營農地，應訂定更嚴格之標準、監測及管理偷排之法規。

5.6.2.3 完善灌渠底泥清理與處置（法規面）

訂定灌渠底泥清理規範，例如底泥清理時程應避開田間大量用水期。渠道清淤可能使積存於底泥的銅元素再度釋放到灌溉水中，進而輸入到田間。由於水稻田之，若嚴格規定渠道的清淤行為及其他可能影響到灌溉水水質之工程施作，並避開主要灌溉時期（灌溉多集中在育苗期到分蘖期之間），可於源頭即避免重金屬污染進入農田內；此外，應建立底泥清運追蹤管理系統，建議底泥相關處理技術準則，並多元化底泥再利用去化途徑。

5.6.2.4 建立土壤重金屬污染預防機制（技術面）

為預防重金屬污染，國內外皆有在技術面的不同面向進行研究，由於研究的結果顯示本場址灌溉水輸入水主要的重金屬貢獻，建議類似本場址特性之重金屬污染潛勢農地，考慮節水、主動復育等方式來進行；此外，應同時考慮該場址將來可能遭遇之其他環境挑戰，擬定適合預防策略，例如：本研



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

究場址可積極考慮使用水稻田節水農法及入流整治之策略。

可利用的節水農法，例如：再生稻 (Ratooning Rice)，可省去整地步驟，藉由減低灌溉水的需求，控制每年期作結束之後會輸入之銅金屬，並附帶減低溫室氣體排放之優點 (Firouzi, Nikkhah, & Aminpanah, 2018)。縱使再生稻有品質、產量略差的缺點，站在控管土壤重金屬累積的角度，仍有分析其應用可行性的價值；另外，乾溼交替灌溉法 (Alternate Wetting and Drying Irrigation, 簡稱 AWD) 能達到節水與控制溫室氣體功能 (Islam et al., 2020)，且不致影響產量 (Pascual & Wang, 2017)。在以灌溉水為主要重金屬輸入之農田，此節水之農田經營方法之下，能夠期待重金屬的累積能夠紓緩，並延長農地安全使用年限。

若監測結果顯示土壤銅濃度持續上升，強烈建議在達到監測標準之前主動採取入流整治及耕種併行，例如：於灌溉水入口設置植生溝 (Grass Swale)，降低因灌溉水造成之土壤重金屬累積，減少休耕風險。施用之農藥及肥料也必須規範，以減少各方面之重金屬輸入；此外，可進行好吸收銅之物種輪作，例如：大萍或睡蓮等水生植物 (Lu, Huang, Deng, & Zheng, 2018)。

5.6.2.5 建立重金屬質量平衡模式之調查實務與監測 (技術面)

本模式之建立因為實務上的實行和估計的困難，有設定若干假設，實際上有些假設過於簡略，而影響到模式之精確度。因此，在未來研究中，應增加底泥之調查項目，以釐清清淤造成污染累積之程度。由於對灌溉水並無連續採樣，導致單次灌溉水濃度之分析結果對於模式計算的結果有非常大之影響，因此，對於現地重金屬的連續監測或採樣頻率的增加將有助於更精準的模式分析結果。針對土壤污染熱區，須對灌溉水有更仔細、完整地調查，若需要更精確瞭解重金屬的累積情形、以模式推估超標年限，並建立更適宜的灌溉水、土壤規範，連續監測設備的引進和水質調查的細緻度將佔有舉足輕重的地位。

土壤復育後監測，除土壤本身及灌溉水的調查外，應對附近污染物輸入方式有更全面性的調查。此外，由於大氣落塵造成的重金屬累積不超過灌溉水輸入的 5%，而銅離子含量更低於偵測極限，對於整體農地銅的累積影響不大，但分散在農地各處的落塵桶顯示其異質性相當顯著，可能會造成農地各處之銅累積幅度不盡相同。土壤監測時的採樣須更注意，一併考慮灌溉水造成重金屬濃度分佈的異質性 (Hseu et al., 2010)，需透過更多研究來瞭解土樣的代表性，並建立更貼近實務之規範，以對重金屬污染有更精準之了解。



第五章、結果與討論

5.6.2.6 提供獎勵措施鼓勵永續策略（財務面）

提供適當補助或經濟誘因，於農地休耕時程，種植對於重金屬吸收效果高之作物，可有效降低農地土壤之重金屬濃度，延長土壤安全年限，並確保糧食安全，例如：針對前述之生物炭施加、節水農法的應用提供獎勵和相對應補償策略。

表三十六、建議水田土壤銅污染策略及行動方案

面向	策略	行動方案
組織面	建立跨部會溝通、協調與合作機制	- 農田水利會進行灌溉渠道中底泥清除之頻率與期程安排，應特別考量農地用水時程，避免於高需水期進行底泥清除，造成原沉積灌渠之底泥揚起，並隨著灌溉水進入農地土壤並加強宣導和教育。 - 對於灌溉水上游之污水排放加強灌排分離的推動，以避免其他產業造成之污染排放直接累積於水田系統中。 - 瞭解農地重點污染區上游各種潛在污染產業之分佈情形，平行推動上游之重金屬污染防制與預防。
法規面	加強灌溉水質監測與水質標準	- 研擬獨立於灌溉水標準值之水質預警系統，納入重點水質參數例如 pH、導電度及濁度等 - 強化灌溉水質相關抽樣、檢驗或連續監測準則，以應對非常態性（突發事件）污染。 - 重新檢視農地土壤污染所定義之上限值與作物食用部位濃度之關係，考量人體健康風險，從作物最大允許濃度反推土壤污染濃度之定義，並修正灌溉水質標準濃度。
	完善灌渠底泥清理與處置	- 嚴格控管灌渠底泥流向，防範底泥可能造成之臨時且難監控的灌溉水重金屬輸入。 - 訂定灌渠底泥清理規範，例如底泥清理時程應避開田間大量用水期（以水稻為例：2-3 月與 7-8 月）。 - 建立底泥清運追蹤管理系統，建議底泥相關處理技術準則，並多元化底泥再利用去化途徑。
技術面	建立土壤重金屬污染預防機制	- 推廣節水農法（例如再生稻、乾溼交替灌溉），評估可行性及減緩重金屬累積的有效性。 - 底泥為灌溉渠道系統中最難以分析及歸納之環境界面，未來對於農田污染的整治及研究，應一併考量底泥的再利用處理，並研擬標準底泥清除方法和規範，進一步避免底泥輸入水田中。 - 整合綠色化學與循環經濟理念於重金屬污染整治（例如生物炭），進行成本效益與環境衝擊分析。

	建立重金屬質量平衡模式	- 未來農地重金屬累積預測模式之建立，應考慮當地土壤環境性質（例如有機質、無定型鐵鋁、pH 值等）、土壤吸脫附效應、和植物攝入模擬等。 - 量化不同生長期重金屬於空間流佈上之差異，並分析不同重金屬型態對於其累積於土壤潛勢之影響及其對生物之有效性。 - 針對田間進出水之流量建立即時監控系統（例如管流式電子流量計），以提升數據品質。
財務面	提供獎勵措施鼓勵永續策略	- 提供適當補助或經濟誘因，於農地休耕時程，種植對於重金屬吸收效果高之作物，可有效降低農地土壤之重金屬濃度，延長土壤安全年限，並確保糧食安全。 - 針對前述之生物炭施加、節水農法的應用提供獎勵和相對應補償策略。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.6.3 優先研究方向

根據本研究所得結果，本小節提出數點未來優先研究方向（Priority Research Directions），包括：

5.6.3.1 研析底泥與土壤中重金屬樣態之關聯性

由於灌溉渠道底泥重金屬濃度可能造成銅金屬增加，且底泥量、位置及銅濃度變異性極大，導致其難以估計及預測。因此，詳細了解底泥中重金屬之樣態（Speciation），將對瞭解其生物可利用度、對灌溉水中銅的貢獻能有更深數的瞭解。未來相似的研究，應從灌溉溝渠踏勘（Reconnaissance）開始，整合周圍集水路路線，以研擬底泥採樣及分析之點位、時間及方法。本計畫提供成果可使未來相關分析流程之設計更具有顯著性與重要性，配合灌溉水中懸浮固體及土壤之表層銅濃度，建立其與渠道底泥之關連性分析，以瞭解底泥整治之必要性及急迫性。最終，獲得之相關數據（例如：底泥重金屬貢獻比例、潛在風險評估及年輸入量等），將可做為未來設置底泥規範及整治技術準則之依據。

5.6.3.2 整合人體健康風險於土壤污染標準與灌溉水質標準之修訂

實現土壤重金屬污染預防前，應重新檢視「土壤污染標準」與「灌溉水質標準」之關聯，以明確重金屬污染之實際源頭與受體。建立農地土壤污染所定義之上限值與作物食用部位濃度之關係，並考量「人體健康風險」，從作物食用部位測得之最大允許濃度為基準，反推土壤污染濃度標準與灌溉水質標準，並修正與調整不符邏輯之規範。

5.6.3.3 系統性評估沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險

推動「沼渣液回歸農地」有助於落實「循環經濟」體系，並可有效減少畜牧廢棄物對於地表水體之負荷與化學肥料之施用，著實值得推廣；然而，沼渣液中亦含有相當濃度之重金屬（例如銅、鋅），因此，未來應系統性評估沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險。本研究分析案例係使用有機質複合肥料，其中所含銅金屬濃度約 $5.0 \pm 1.0 \text{ mg/kg}$ ，每分地施用量約為 320 kg，於此條件下得知其對於銅輸入貢獻約為 0.1–0.2%（相當於銅累積速率約為 $0.6 \text{ mg/m}^2/\text{yr}$ ）。若沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險與貢獻度過高，則應審慎思考沼渣液回歸農地前，經過特定「前處理程序」減少其內重金屬濃度，並分析此情境所需之技術成本與可獲得之環境效益。



第五章、結果與討論

5.6.3.4 系統性分析污染預防策略與執行污染整治手段之機會成果

未來長期計畫可納入前述提到之植生溝、植物整治及生物炭等綠色永續技術，進行土壤污染整治效能之評估，包含技術成本及環境效益等。由於土壤整治與監測是長期抗戰，短期內評估不易看出顯著結果，須進行長期監測及效能評估，以了解其適用性，進而歸納出最適之低擾動整治方案。最終，根據不同重金屬標的與不同性質之農地，系統性分析污染預防（例如：加嚴灌溉水質標準以實現源頭重金屬輸入減量）策略與執行污染整治手段之機會成果。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.7 結論與建議

本計畫所建立之水田重金屬質量平衡模式(方法論)及預期獲得之研究成果，可應用於農地重金屬分布，濃度推估及污染控管決策輔助等功能，具高度實用性。另一方面，相關成果將可作為示範亮點案例，未來進一步應用至國內其他重點區域，例如：彰化、高雄等，評估其水田中關鍵重金屬之分佈及污染潛勢；同時，基於綜觀且科學性之數據收集與分析，相關成果有利於未來相關政策研擬與推動之參考依據。

5.7.1 結論

本研究重點結論包括：

1. 此區灌溉引水水質符合標準，根據從二月至七月之連續監測數據，pH 為 7.45 ± 0.73 ，導電度為 $468 \pm 139 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。惟仍有發現突發污染事件，例如三月監測結果顯示灌溉水中銅濃度達監測標準值之 1.5–5 倍，顯示非常態性灌溉水超標及連續監測之重要性。
2. 對於計畫農地 1 及農地 2，2020 年第 1 期稻作之總銅輸入分別為 143.0 及 364.4 mg/m^2 ；主要重金屬輸入源貢獻為灌溉水中之離子態銅 (91.5% 及 92.5%)，其次為灌溉水中之懸浮固態態銅 (4.7% 及 4.6%)。銅金屬累積於土壤之速率為 0.67–1.68 $\text{mg}/\text{kg}/\text{yr}$ 。
3. 重金屬濃度分佈於空間上相當不均質，農地 1 及農地 2 之表土銅濃度近溝渠側達 193–222 mg/kg 及 171–282 mg/kg ，而較遠離溝渠側之樣本達 47–103 mg/kg 及 46–79 mg/kg 。根據銅金屬輸入速率及土壤銅濃度，推估最快於 2043 年達到食用作物農地之管制標準值。
4. 植物吸收銅金屬主要集中於根系，且根系銅濃度與土壤銅濃度具線性相關 ($R^2 = 0.678$)。收割稻作約可造成重金屬移除貢獻約 4.9–8.2%，假若連根系一併全株收割，則重金屬移除貢獻可提升至 9.4–17.2%，相當於延長使用年限約 2–7 年。
5. 銅累積相當顯著，於復育農地時，應考慮重金屬輸入和輸出風險；建立灌溉水質安全預警系統與指標體系，偵測到灌溉水銅金屬濃度太高時 (即使符合灌溉水質標準)，研擬緊急應變與防治方案。污染土壤復育時須審慎評估可能的重金屬來源，建立在環保署的土壤污染標準上，考慮污染物之動態變化，因地制宜設定更恰當之目標成效。



第五章、結果與討論

本研究根據現地試驗與專諮會結論，研擬之改善策略及行動方案：

1. 組織面：強化跨部會合作機制（環保署、農水署、環保局、水利署及河川局等），建置河川底泥調查資訊分享系統，加強數據之延伸分析與加值，整合河川及灌溉渠道之底泥及灌溉水質之調查、研擬整治之準則及方法，分析於確保農地生產環境之安全。
2. 法規面：訂定底泥相關規範及處理技術準則，並研擬灌溉水水質指標，例如濁度（底泥或懸浮顆粒）、導電度（離子類）等之預警值，並建立相關抽樣、檢驗或連續監測準則，以應對突發性的重金屬污染；加強推動灌排分離，避免產業污染排放影響下游灌溉水質安全，並造成重金屬累積於水田土壤；瞭解農地上游其他產業分佈情形，平行推動上游之重金屬污染防制；完善國土規劃與工輔法之推動，降低其對農地土壤污染之潛在風險。
3. 技術面（模式上）：未來農地重金屬累積預測模式之建立，應考慮當地土壤環境性質（例如有機質、無定型鐵鋁、pH 值等）、土壤吸脫附效應、和植物攝入模擬等對於金屬有效性之影響。量化不同生長期重金屬於空間流佈、及時間上之差異，應針對田間進出水之流量、金屬濃度建立即時監控系統（例如管流式電子流量計），以提升數據品質與模式預測之精確度。
4. 技術面（實務上）：考慮國內外正在研擬、推廣的節水農法（例：再生稻、乾溼交替灌溉法），評估將其作為重金屬污染土壤之永續利用策略之可行性。應一併考量底泥的再利用處理，並研擬其標準清除方法和規範；未來引進整治技術時，應考慮整合循環經濟、污染整治的精神之方法（例如：施加生物炭），來進行效益分析及全面性的評估。
5. 財務面：提供適當補助或經濟誘因，鼓勵於農地休耕時，種植對於重金屬吸收效果高之作物，以降地農地土壤之重金屬濃度，延長土壤安全年限，並確保糧食安全；針對前述之生物炭施加、節水農法的應用提供獎勵和相對應補償策略。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

5.7.2 建議

本研究根據現地試驗與專諮會結論，建議四項未來於水田重金屬污染預防與整治改善之重點研究方向：

1. **研析底泥與土壤中重金屬樣態之關聯性：**從灌溉溝渠踏勘開始，研擬底泥分析之點位、時間及方法，分析重金屬貢獻比例、潛在風險，做為底泥規範之依據。
2. **整合人體健康風險於土壤污染標準與灌溉水質標準之修訂：**建立農地土壤污染所定義之上限值與作物食用部位濃度之關係，考量「人體健康風險」，從作物食用部位測得之最大允許濃度為基準，反推土壤污染濃度標準與灌溉水質標準。
3. **系統性評估沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險：**應系統性評估沼渣液施用對於土壤重金屬污染之風險，並應審慎思考特定「前處理程序」之必要性和成本效益。
4. **系統性分析污染預防策略與執行污染整治手段之機會成果：**應研擬長期計畫進行整治技術之成本、效能評估及監測，了解其適用性，歸納出最適之低擾動整治方案。



第六章、參考文獻

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ayangbenro, A. S., & Babalola, O. O. (2017). A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents. *International journal of environmental research and public health*, 14(1), 94.
- Bakshi, S., Banik, C., & He, Z. (2018). The impact of heavy metal contamination on soil health. In (pp. 63-95).
- Bakshi, S., He, Z. L., & Harris, W. G. (2013). Particulate copper in soils and surface runoff from contaminated sandy soils under citrus production. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(12), 8801-8812.
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I., Eglin, T., Feix, I., Bispo, A., Guellier, C. (2012). An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Science of The Total Environment*, 439, 87-95.
- Bian, R., Joseph, S., Cui, L., Pan, G., Li, L., Liu, X., Chia, C. (2014). A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *Journal of hazardous materials*, 272, 121-128.
- Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., & Keller, A. (2017). Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. *Environmental pollution*, 221, 85-93.
- Bowes, M. J., Jarvie, H. P., Naden, P. S., Old, G. H., Scarlett, P. M., Roberts, C., Collins, A. L. (2014). Identifying priorities for nutrient mitigation using river concentration–flow relationships: The Thames basin, UK. *Journal of Hydrology*, 517, 1-12.
- Cachada, A., Pereira, M. E., Da Silva, E. F., & Duarte, A. C. (2012). Sources of potentially toxic elements and organic pollutants in an urban area subjected to an industrial impact. *Environmental monitoring and assessment*, 184(1), 15-32.
- Cameselle, C., Gouveia, S., Akretche, D. E., & Belhadj, B. (2013). Advances in electrokinetic remediation for the removal of organic contaminants in soils. *Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*, 210-229.
- Canadian Ministry of the Environment. (2009). *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*. Retrieved from



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

- Chang, T., & Yen, J. (2006). On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology. *Journal of hazardous materials*, 128(2-3), 208-217.
- 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*(175), 1-35.
- Chung, H. I. (2009). Field applications on electrokinetic reactive pile technology for removal of Cu from in-situ and excavated soils. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2341-2353.
- Cui, H., Fan, Y., Fang, G., Zhang, H., Su, B., & Zhou, J. (2016). Leachability, availability and bioaccessibility of Cu and Cd in a contaminated soil treated with apatite, lime and charcoal: a five-year field experiment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 134, 148-155.
- Davies, B. E. (1995). *Lead. In Heavy Metals in Soils, 2nd edn (Ed.) B. J. Alloway, Blackie Aca. & Prof., East Sussex, Great Britain*. Retrieved from
- Environmental Protection Ministry of China. (2014). National survey report of soil contamination status of China. .
- European Environment Agency. (2007). *Progress in management of contaminated sites (CSI 015/LSI 003)*. Retrieved from <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators>:
- Fan, J., He, Z., Ma, L. Q., Nogueira, T. A., Wang, Y., Liang, Z., & Stoffella, P. J. (2012). Calcium water treatment residue reduces copper phytotoxicity in contaminated sandy soils. *Journal of hazardous materials*, 199, 375-382.
- Feng, W., Guo, Z., Xiao, X., Peng, C., Shi, L., Ran, H., & Xu, W. (2020). A dynamic model to evaluate the critical loads of heavy metals in agricultural soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 197, 110607.
- Firouzi, S., Nikkhah, A., & Aminpanah, H. (2018). Rice single cropping or ratooning agro-system: which one is more environment-friendly? *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32246-32256. doi:10.1007/s11356-018-3076-x
- Gong, Y., Zhao, D., & Wang, Q. (2018). An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: technical progress over the last decade. *Water research*, 147, 440-460.
- Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R., & Rauret, G. (2004). Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment*, 321(1-3), 241-255.



第六章、參考文獻

- Hanay, O., Hasar, H., & Kocer, N. N. (2009). Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 703-710.
- Hang, X., Wang, H., Zhou, J., Ma, C., Du, C., & Chen, X. (2009). Risk assessment of potentially toxic element pollution in soils and rice (*Oryza sativa*) in a typical area of the Yangtze River Delta. *Environmental pollution*, 157(8-9), 2542-2549.
- He, S., Wang, X., Wu, X., Yin, Y., & Ma, L. Q. (2020). Using rice as a remediating plant to deplete bioavailable arsenic from paddy soils. *Environment international*, 141, 105799.
- He, Z., Shentu, J., Yang, X., Baligar, V. C., Zhang, T., & Stoffella, P. J. (2015). Heavy metal contamination of soils: sources, indicators and assessment. *Journal of Environmental Indicators*, 9, 17-18.
- Herawati, N., Suzuki, S., Hayashi, K., Rivai, I., & Koyama, H. (2000). Cadmium, copper, and zinc levels in rice and soil of Japan, Indonesia, and China by soil type. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 64(1), 33-39.
- Hou, Q., Yang, Z., Ji, J., Yu, T., Chen, G., Li, J., Yuan, X. (2014). Annual net input fluxes of heavy metals of the agro-ecosystem in the Yangtze River delta, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 68-84.
- Houben, D., Evrard, L., & Sonnet, P. (2013). Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*, 92(11), 1450-1457.
- 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 & Plant Nutrition*, 56(1), 31-52. doi:10.1111/j.1747-0765.2009.00442.x
- Ikem, A., Campbell, M., Nyirakabibi, I., & Garth, J. (2008). Baseline concentrations of trace elements in residential soils from Southeastern Missouri. *Environmental monitoring and assessment*, 140(1-3), 69-81.
- Islam, S. M. M., Gaihre, Y. K., Islam, M. R., Akter, M., Al Mahmud, A., Singh, U., & Sander, B. O. (2020). Effects of water management on greenhouse gas emissions from farmers' rice fields in Bangladesh. *Science of The Total Environment*, 734, 139382.
- Jadia, C. D., & Fulekar, M. (2009). Phytoremediation of heavy metals: recent techniques.



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

African journal of biotechnology, 8(6).

- Jamali, M., Kazi, T., Arain, M., Afridi, H., Jalbani, N., & Memon, A. (2007). Heavy metal contents of vegetables grown in soil, irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Pakistan, using ultrasonic-assisted pseudo-digestion. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 193(3), 218-228.
- Jeon, E.-K., Jung, J.-M., Kim, W.-S., Ko, S.-H., & Baek, K. (2015). In situ electrokinetic remediation of As-, Cu-, and Pb-contaminated paddy soil using hexagonal electrode configuration: a full scale study. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 711-720.
- Jo, I., & Koh, M. (2004). Chemical changes in agricultural soils of Korea: data review and suggested countermeasures. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(2), 105-117.
- Kabata-Pendias. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). New York.
- Kikuchi, T., Okazaki, M., Toyota, K., Motobayashi, T., & Kato, M. (2007). The input–output balance of cadmium in a paddy field of Tokyo. *Chemosphere*, 67(5), 920-927.
- Kim, W.-S., Park, G.-Y., Kim, D.-H., Jung, H.-B., Ko, S.-H., & Baek, K. (2012). In situ field scale electrokinetic remediation of multi-metals contaminated paddy soil: influence of electrode configuration. *Electrochimica Acta*, 86, 89-95.
- Kumarathilaka, P., Seneweera, S., Meharg, A., & Bundschuh, J. (2018). Arsenic speciation dynamics in paddy rice soil-water environment: sources, physico-chemical, and biological factors-a review. *Water research*, 140, 403-414.
- López, M. L., Peralta-Videa, J. R., Parsons, J. G., Benitez, T., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Gibberellic acid, kinetin, and the mixture indole–3-acetic acid–kinetin assisted with EDTA-induced lead hyperaccumulation in alfalfa plants. *Environmental science & technology*, 41(23), 8165-8170.
- Liang, X., Han, J., Xu, Y., Sun, Y., Wang, L., & Tan, X. (2014). In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite. *Geoderma*, 235, 9-18.
- Liu, R., & Zhao, D. (2007). In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere*, 68(10), 1867-1876.
- Lu, D., Huang, Q., Deng, C., & Zheng, Y. (2018). Phytoremediation of Copper Pollution by Eight Aquatic Plants. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(1), 175-181. doi:10.15244/pjoes/73990



第六章、參考文獻

- Lucchini, P., Quilliam, R., DeLuca, T. H., Vamerali, T., & Jones, D. L. (2014). Does biochar application alter heavy metal dynamics in agricultural soil? *Agriculture, ecosystems & environment*, 184, 149-157.
- Luo, L., Ma, Y., Zhang, S., Wei, D., & Zhu, Y.-G. (2009). An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China. *Journal of environmental management*, 90(8), 2524-2530.
- Marques, M., Nogueira, T., Fonseca, I., & Marques, T. (2007). Cr, Ni, Pb and Zn contents in sewage sludge added Red Argisol and sugarcane cropped. *Rev. Biol. Ciênc. Terra*, 7, 133-143.
- Martin, T. A., & Ruby, M. V. (2004). Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 14(3), 35-53.
- McGrath, S., Chang, A., Page, A., & Witter, E. (1994). Land application of sewage sludge: scientific perspectives of heavy metal loading limits in Europe and the United States. *Environmental Reviews*, 2(1), 108-118.
- Misseyer, M. P., & Most, P. v. d. (1993). *Decision Support Systems for Environmental Impact Assessment: Addressing the Industrial Need*. Paper presented at the Proceedings of the IFIP TC5/WG5. 11 Working Conference on Computer Support for Environmental Impact Assessment.
- Moreno-Jiménez, E., Fernández, J. M., Puschenreiter, M., Williams, P. N., & Plaza, C. (2016). Availability and transfer to grain of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in a barley agri-system: Impact of biochar, organic and mineral fertilizers. *Agriculture, ecosystems & environment*, 219, 171-178.
- New Zealand, E. P. A. (2012). *Users' Guide: National Environmental Standard for Assessing and Managing Contaminants in Soil to Protect Human Health*. Wellington: Ministry for the Environment. . Retrieved from www.esdat.net:
- Ngoc, M. N., Dultz, S., & Kasbohm, J. (2009). Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam. *Agriculture, ecosystems & environment*, 129(1-3), 8-16.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3), 205-219.
- Nie, C., Yang, X., Niazi, N. K., Xu, X., Wen, Y., Rinklebe, J., Wang, H. (2018). Impact of sugarcane bagasse-derived biochar on heavy metal availability and microbial



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

- activity: a field study. *Chemosphere*, 200, 274-282.
- Ning, R. Y. (2002). Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, 143(3), 237-241.
- Niu, L.-q., Jia, P., Li, S.-p., Kuang, J.-l., He, X.-x., Zhou, W.-h., Li, J.-t. (2015). Slash-and-char: an ancient agricultural technique holds new promise for management of soils contaminated by Cd, Pb and Zn. *Environmental pollution*, 205, 333-339.
- Nogueira, T. A. R., deMelo, W. J., Fonseca, I. M., Marques, M. O., & He, Z. (2010). Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long-term field study. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 1148-1157.
- Noll, M. R. (2003). Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. *Journal of Environmental Quality*, 32(1), 374.
- Nyamangara, J. (1998). Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. *Agriculture, ecosystems & environment*, 69(2), 135-141.
- O'Neill, P. (1995). Arsenic. In *Heavy Metals in Soils*, 2nd edn (Ed.) B. J. Alloway, Blackie Aca. & Prof., East Sussex, Great Britain.
- Oenema, O., Salomez, J., Branquinho, C., Budnakova, M., Cermak, P., Geupel, P., Erisman, J. W. (2011). Developing integrated approaches to nitrogen management.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium geochemistry of serpentine soils. *International Geology Review*, 46(2), 97-126.
- Pascual, V. J., & Wang, Y.-M. (2017). Utilizing rainfall and alternate wetting and drying irrigation for high water productivity in irrigated lowland paddy rice in southern Taiwan. *Plant Production Science*, 20(1), 24-35. doi:10.1080/1343943X.2016.1242373
- Patel, K., Shrivastava, K., Brandt, R., Jakubowski, N., Corns, W., & Hoffmann, P. (2005). Arsenic contamination in water, soil, sediment and rice of central India. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(2), 131-145.
- Pierzynski, G. M., Vance, G. F., & Sims, J. T. (2005). *Soils and environmental quality*: CRC press.
- Placek, A., Grobelak, A., & Kacprzak, M. (2016). Improving the phytoremediation of heavy metals contaminated soil by use of sewage sludge. *International journal of phytoremediation*, 18(6), 605-618.
- Porter, S. K., Scheckel, K. G., Impellitteri, C. A., & Ryan, J. A. (2004). Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilization



第六章、參考文獻

- strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical reviews in environmental science and technology*, 34(6), 495-604.
- Qayyum, M. F., ur Rehman, M. Z., Ali, S., Rizwan, M., Naeem, A., Maqsood, M. A., Ok, Y. S. (2017). Residual effects of monoammonium phosphate, gypsum and elemental sulfur on cadmium phytoavailability and translocation from soil to wheat in an effluent irrigated field. *Chemosphere*, 174, 515-523.
- Raskin, I., & Ensley, B. D. (2000). *Phytoremediation of toxic metals*: John Wiley and Sons.
- Reddy, K. R., Xu, C. Y., & Chinthamreddy, S. (2001). Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of hazardous materials*, 84(2-3), 279-296.
- Reicosky, D. (2018). *Managing soil health for sustainable agriculture Volume 2: Monitoring and management*: Burleigh Dodds Science Publishing.
- Rosestolato, D., Bagatin, R., & Ferro, S. (2015). Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). *Chemical Engineering Journal*, 264, 16-23.
- Salman, S., Elnazer, A., & El Nazer, H. (2017). Integrated mass balance of some heavy metals fluxes in Yaakob village, south Sohag, Egypt. *International journal of environmental science and technology*, 14(5), 1011-1018.
- Shi, T., Ma, J., Wu, X., Ju, T., Lin, X., Zhang, Y., Zhao, L. (2018). Inventories of heavy metal inputs and outputs to and from agricultural soils: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 164, 118-124.
- Srivastava, V., Sarkar, A., Singh, S., Singh, P., de Araujo, A. S., & Singh, R. P. (2017). Agroecological responses of heavy metal pollution with special emphasis on soil health and plant performances. *Frontiers in Environmental Science*, 5, 64.
- Sun, R.-J., Chen, J.-H., Fan, T.-T., Zhou, D.-M., & Wang, Y.-J. (2018). Effect of nanoparticle hydroxyapatite on the immobilization of Cu and Zn in polluted soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 73-80.
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment international*, 88, 299-309.
- Tasmania Environment Protection Authority. (2012). *Classification and management of contaminated soil for disposal*. Information Bulletin 105. Hobart, TAS 7001 Australia



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

- Tsai, S.-M., Chen, S., & Wang, H.-Y. (2005). A study on the practical model of planned effective rainfall for paddy fields in Taiwan. *Journal of Marine Science and Technology*, 13(2), 73-82.
- United States Environmental Protection Agency. (2014). *Cleaning up the Nation's Hazardous Wastes Sites*. Retrieved from <https://www.epa.gov/superfund>:
- USEPA. (1993). *Clean Water Act, sec. 503, vol. 58, no. 32, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.* Retrieved from
- USEPA, A. (2004). *Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment)*. Retrieved from
- Virkutyte, J., Sillanpää, M., & Latostenmaa, P. (2002). Electrokinetic soil remediation—critical overview. *Science of The Total Environment*, 289(1-3), 97-121.
- Von Steiger, B., & Obrist, J. (1993). Available databases for regional mass balances in agricultural land. In *Soil Monitoring* (pp. 35-46): Springer.
- Wang, B., Xie, Z., Chen, J., Jiang, J., & Su, Q. (2008). Effects of field application of phosphate fertilizers on the availability and uptake of lead, zinc and cadmium by cabbage (*Brassica chinensis* L.) in a mining tailing contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences*, 20(9), 1109-1117.
- Wu, S., Feng, X., & Wittmeier, A. (1997). Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi-elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(8), 797-806. doi:10.1039/A607217H
- Wu, Z. (2005). The amounts of pesticide required will increase in 2005. *China Chemical Industry News*.
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.
- Yang, J., Tang, C., Wang, F., & Wu, Y. (2016). Co-contamination of Cu and Cd in paddy fields: Using periphyton to entrap heavy metals. *Journal of hazardous materials*, 304, 150-158.
- Yang, W. C., & Bin, C. T. (2001). Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil: a review of studies in China and abroad [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 7, 023.



第六章、參考文獻

- Yao, Z., Li, J., Xie, H., & Yu, C. (2012). Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 722-729.
- Yi, K., Fan, W., Chen, J., Jiang, S., Huang, S., Peng, L., Luo, S. (2018). Annual input and output fluxes of heavy metals to paddy fields in four types of contaminated areas in Hunan Province, China. *Science of The Total Environment*, 634, 67-76.
- Yu, K.-C., Tsai, L.-J., Chen, S.-H., & Ho, S.-T. (2001). Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water research*, 35(17), 4086-4094.
- Zarcinas, B. A., Ishak, C. F., McLaughlin, M. J., & Cozens, G. (2004). Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(4), 343-357.
- Zhou, H., Zhou, X., Zeng, M., Liao, B.-H., Liu, L., Yang, W.-T., Wang, Y.-J. (2014). Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 101, 226-232.
- Zotiadis, V., Argyraki, A., & Theologou, E. (2012). Pilot-scale application of attapulgitic clay for stabilization of toxic elements in contaminated soil. *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, 138(5), 633-637.
- 井上千弘. (2011). 日本土壤重金屬污染來源報告.
- 甘俊二, 陳. (1997). 臺灣地域性作物需水量之推估研究. *農業工程學報*, 43-4.
- 行政院農業委員會. (2003). 公告灌溉用水水質標準.
- 行政院農業委員會. (2018). 107 年農田水利處之數字看板.
- 行政院環境保護署. (2011). 土壤污染管制標準.
- 李泓錡. (2014). 針對烏日環境高污染風險地區推測農作物受重金屬污染之來源與途徑. *國立中興大學環境工程學系碩士論文*.
- 范致豪. (2019). 建立農業生產環境安全之管理及監測機制. (農業生產環境安全管理開發).
- 張尊國. (2019). 建立灌溉水質自動監測網及監測技術.
- 瑞昶科技股份有限公司. (2020). 農地土壤污染源管理計畫.
- 裕山環境工程股份有限公司. (2019). 認購稻米鼓勵農民、發送吃米宣導保護農地.
- 衛生福利部. (2020). 食品中污染物質及毒素衛生標準.





附 錄

A.1 審查意見回覆對照表

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

☒申請計畫書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	109 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 調查 ☐ 整治 ☐ 其他		主持人：潘述元 助理教授
計畫名稱	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一		感謝委員建議，回覆對照條列如下：	
1. 主持人與計畫執行團隊		1.(1~3) 感謝委員肯定。	
(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。		2.(1) 感謝委員肯定。	
(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。		(2) 遵照辦理，執行成果將按照規範之期程加以詳細說明。	
(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。		(3) 已於計畫書內文第 17 頁補充說明「本年度成果對於未來模場型計畫之可能應用性」，內容包括：本計畫將建立一套水田重金屬質量平衡模式，所建立之質量平衡模式方法論及研究成果將可作為未來亮點示範區之案例參考，包含：界定污染潛勢、傳輸途徑以及污染復育之成效。本年度選定已解列重金屬污染之水田場域，配合稻作施耕期程，蒐集水田系統邊界之大氣落塵、灌溉水、土壤、肥料/農藥等，進行現場採樣與檢測分析，律定其水田中關鍵重金屬之分佈，所得數據透過統計分析進行模式建立與驗證，並預估因灌溉用水造成土壤重金屬超標之最短年限等因子。本研究將同時分析水田中銅金屬之濃度與型態，進行銅金屬物質流分析，用以未來污染推估及預測以做為決策	
2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性			
(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。			
(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。			
(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明 (確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)(原計畫書中說明：“...本計畫規劃於桃園區域選定代表性已復育完成之水稻田至少兩處，並針對其中銅金屬之濃度、			



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

分佈及傳輸宿命等議題進行研析，主要研究目標包括：針對水田中關鍵生物環境系統介面(例如：水、土壤、及作物)進行現地採樣，分析其內所含銅金屬之濃度與型態；考量物理/化學/生物性因子，建立銅金屬質量平衡模式，進行銅金屬物質流動態分析；...本研究將針對水田中關鍵生物環境系統介面進行概況調查及現地採樣，分析其內所含銅金屬之濃度與型態...根據水田中土壤重金屬質量平衡模式結果，推估水田土壤重金屬累積超標年限...)(驗證方式?)。 (4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。 (5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。 (6) 本專案計畫非屬延續性計畫。	方針。 此外，計畫書內文第 13 頁新增表三說明本研究確保數據品質與模式驗證之規劃。 (4~6) 感謝委員肯定。
委員二 1. 針對如何克服現地土壤質地變異性及重金屬於土壤中傳輸、累積不均質可能性等問題，本計畫書已研提應對策略(採樣 SOP 之建立與實驗室 QA/QC 控管品質措施)。 2. 建立「水田重金屬平衡模式」將有助於我國農地重金屬污染管制法規、策略之調整與提升。 3. 本計畫研究團隊成員與其專業背景與研究題目需求條件相等。	感謝委員建議與肯定。
委員三 1. 研究架構具體。 2. 水田現場採樣分析步驟明確，惟採樣地點、時機、樣品數及代表性未明確說明。 3. 質量平衡模式之邊界、通量及殘留之影響參數未具體說明。 4. 改善策略未提學理基礎、污染來源變異與相對重要性。	感謝委員建議，相關資訊已補充於修正稿中。各建議對應之回覆條列如下： 1. 感謝委員肯定。 2. 本工作項目採樣期程需與受測農田操作密切配合，以一期作水稻之生育時期為例，採樣地點、時機、樣品數及代表性說明補充如表二所示。 3. 質量平衡模式之影響參數補充說明於計畫書內文第 14-15 頁：「上述各項參



附錄

5. 主持人及協同主持人(2 人)分工不明確。

數依據不同環境介面，存在一定之變異性，以灌溉水中銅金屬之通量為例，其為一定時間連續引灌至水田中。因此，人工採樣單次採集至少三瓶水樣，以確認環境變異性與分析精準度/精確度；同時，安排同一採樣點安裝連續監測設備，蒐集重金屬數據至少 24 小時，以瞭解水質因為時間所具有之變異性程度。」

4. 本計畫研擬改善策略方法論說明於計畫書內文第 16 頁，主要係根據水田中土壤重金屬質量平衡模式結果，並從四大層面，包括：「組織面」、「法規面」、「工程面」、及「財務面」等，進行現況分析，並研擬改善策略；污染來源變異性則於研究方法中說明（詳如第 10-11 頁），為克服農地重金屬分佈空間變異性，本計畫進行採樣作業流程將遵守一定之規範程序與步驟，重金屬分析遵照環檢所「重金屬檢測方法總則（NIEAM103.02C）」進行，並建立完善實驗室分析 QA/QC 制度，以確保質量平衡結果可支援改善策略研擬之方案。

5. 主持人及協同主持人分工已說明於計畫書內文第 5-6 頁，並同步補充於第 20 頁之主要研究人力表。補充說明內容摘錄如下：計畫主持人潘述元博士於本計畫中負責建立水田重金屬質量平衡模式，鑑別水田中關鍵生物環境系統介面（例如：水、土壤、及作物）所含銅金屬之濃度與型態。協同主持人林聖淇博士負責建立採樣分析之品保/品管（QA/QC）制度，並預估水田土壤重金屬累積超標年限。協同主持人范致豪博士負責研擬土壤重金屬累積改善因應策略及短/中/長程



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

	行動方案。
委員四 1. 計畫書架構清晰，執行方法考慮周詳，成果應用性高。 2. 需與受測農田之操作密切配合。	感謝委員肯定，本團隊已聯繫受測農田之地主，配合水稻耕作期程，進行相關設施/設備安裝，並已安排於規劃期程進行水田中關鍵生物環境系統介面之採樣。
委員五 未見就本人初審意見作回復，建議補充： 1. 本計畫屬於研究型，國內已有相關經驗。 2. 本計畫屬於對現行國內土水污染技術的突破尚待說明。 3. 本計畫是否有專利之價值目前不易評估，待有具體的研究成果後，再加以完整的說明。 4. 本計畫的研究成果在技術轉移與實場應用性的可能性，尚待說明。 5. 本計畫書中對研究工作的構想與規劃的說明完整。 6. 本計畫對研究方法說明具體，研究工作與執行流程具可執行性。	感謝委員建議，回覆對照條列如下： 1. 感謝委員肯定。 2. 說明補充於計畫書內文第 4-5 頁：「瞭解水田中土壤重金屬因環境外來因子（例如：灌溉水、大氣落塵、肥料施用等）造成逐年累積之速率相當重要，並可由此累積速率研擬一區域水田土壤重金屬改善管理之短/中/長期行動方案。」 3. 本計畫建立之水田重金屬質量平衡模式可應用於國內其他農地解決重金屬累積管理方案決策之依據，應具高度實用性。相關研究成果與潛在專利價值將於期中報告與期末報告中完整說明。 4. 說明補充於計畫書內文第 17 頁「本年度成果對於未來模場型計畫之可能應用性」，內容包括：本計畫將建立一套水田重金屬質量平衡模式，所建立之質量平衡模式方法論及研究成果將可作為未來亮點示範區之案例參考，包含：界定污染潛勢、傳輸途徑以及污染復育之成效。本年度選定已解列重金屬污染之水田場域，配合稻作施耕期程，蒐集水田系統邊界之大氣落塵、灌溉水、土壤、肥料/農藥等，進行現場採樣與檢測分析，律定其水田中關鍵重金屬之分佈，所得數據透過統計分析進行模式建立與驗證，並預估因灌溉用水造成土壤重金屬超標之最短年限等因子。本研究將同時分析水田



附錄

	中銅金屬之濃度與型態，進行銅金屬物質流分析，用以未來污染推估及預測以做為決策方針。 5. 感謝委員肯定。 6. 感謝委員肯定。
委員六 1. 缺少保密切結書、執行同意書、專案主持人聲明書、自我檢核表、績效自評表等文件，請補充於修正稿。 2. p.36 人事費請以 11 個月編列。 3. (五)雜項費用-報告書印刷建議編列以 12,000 元為限。	感謝委員建議，已遵照辦理。修正對照摘錄如下： 1. 相關文件已補充於修正稿。 2. 為配合計畫執行期程 109/1/30 至 109/12/4，學校主計室建議人事費調整為以 10 個月編列。 3. 雜項費用-報告書印刷費已調整為新台幣 12,000 元。



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書
 ☒期中報告

☐修正計畫書
 ☐期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其它	主持人：潘述元 NO：A4	
計畫名稱	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 進展掌握明確。 2. 推估質量平衡之誤差因素宜掌握。		1. 感謝委員指教。 2. 感謝委員指教。	
委員二 1. 國際資料之搜集較為完整。 2. 執行方法之論述較為合理可行。 3. 有就論文發表具體規劃並辦理國內、外兩場研討會，由於疫情關係，是否遭遇些困難，如何克服。 4. 對於各項工作均有明確之進度描述。 5. 對於後續工作亦有明確之規劃。		1. 感謝委員指教。 2. 感謝委員指教。 3. 受疫情影響，本計畫規劃參加國內兩場研討會，包括：「109 年度農業工程研討會」及「中華民國環境工程學會第三十二屆(2020)年會暨各專門學術研討會」，將於徵稿截止日前投出摘要。 4. 感謝委員指教。 5. 感謝委員指教。	
委員三 1. P.5、41 宜加強水田中地下水與土壤重金屬之分布分析。 2. P.41、50 宜分析銅來源(如土壤或灌溉用水)及地表逕流廢水銅濃度解析。 3. P.41 宜列明各種貢獻比例驗證方式。 4. P.49、54 大氣落塵易受大氣環境影響，宜考量揚塵問題。 5. P.61 宜進行水中陰陽離子平衡分析。 6. P.63 質量輸入宜考量時間因素與季節因素。		1. 遵照辦理，目前分析結果陸續出爐，計畫農地一已觀察到土壤中同重金屬濃度之異質性，實驗數據將完整呈現於期末報告，並結合文獻(例如：Hseu et al., 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)討論與比較。 2. 遵照辦理，已測得不同環境介面之銅濃度，相關數據將於期末報告呈現與說明。 3. 遵照辦理，已測得不同環境介面之銅濃度，相關數據將於期末報告呈現與說明。	



附錄

	4. 遵照辦理，由於大氣落塵桶設置位置不同有差異（例如：離車道距離、落葉狀況等），相關數據將於期末報告呈現與說明。 5. 本計畫執行之主要內容為銅重金屬之分析，目前已於部分環境介面樣本進行陰/陽離子之分析，將嘗試於期末報告中說明。 6. 遵照辦理，灌溉水、大氣落塵、逕流水自二月起皆有定期採樣，其重新屬輸入的質量將橫跨冬末至初夏，其變化將包含季節變化造成之影響，將於期末報告呈現說明。
委員四 1. P.56 進度查核表未清楚說明或標示目前執行情形。 2. 水田中重金屬質量平衡會受不同土壤基質、作物及氣候等各項因素影響，本案係以桃園兩處水田復育場址為標的(P.42)，需在摘要中敘明，以避免遭誤解為全面性、普遍性研究。 3. P.16 表四之標題「…重金屬來源增加率」，但是計量單位又附註為 g/ha/yr 為每年每公頃增加量，並非增加率？文字是否誤植，請確認後修正。 4. 第四章 P.50 針對暴雨逕流影響，需再進一步評估目前採樣及評估方法是否適宜；因臺灣雨季差異極大，強降雨、颱風、梅雨季之降雨沖刷暴雨逕流所含重金屬量，應該會有很大差異，須列入評估考量。	1. 感謝委員提醒，將表格優化後於呈現說明。 2. 遵照辦理，將於期末報告呈現修正後之結果。 3. 感謝委員指教，為避免用詞之混淆，已將部分文字定義清楚，並修訂於報告中。 4. 感謝委員指教，由於農田範圍大，前期規劃時並無設計全面性通盤採樣，目前係採集部分逕流水之樣本測量濃度，並輔以降雨之水文模型估計因逕流造成之重金屬流失量及其誤差值。本計畫現地試驗時程為二月至七月，故會將降雨型態差異納入考量後，於期末報告呈現與說明。
委員五 1. 本計畫規劃於桃園區域選定代表性已復育完成之水稻田至少兩處，並針對其中銅金屬之濃度、分佈及傳輸宿命等議題進行研析。 2. 針對重金屬在農業土壤與作物間傳遞	1. 感謝委員指教。 2. 感謝委員指教，如委員所述，本計畫分析結果顯示，大氣落塵中所含銅濃度應可忽略不計（低於方法偵測極限），主要係因臺灣無本土大型煉銅業，且



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

與累積模式，提及大氣落塵的影響。此因素因為臺灣無相關煉銅產業，是否合理，建議加以論述。 3. 建議探討金屬離子型式(例如價數)對於傳輸宿命之影響。 4. 使用離子交換樹脂(縮時樹脂膠囊技術)進行水田中垂直入滲之重金屬通量，如何藉由分析樹脂膠囊中重金屬元素與濃度，量化垂直入滲之重金屬通量。請補充說明相關模式。 5. 呈上，重金屬濃度係利用 XRF 測量，請說明其準確性。 6. 本案僅利用質量平衡圖(圖 26)是否足以說明重金屬分布的宿命。	桃園現地試驗場域周圍亦無大型工業。本研究計畫期望能以桃園為示範案例，將此評估方法論應用於未來臺灣其他區域之重金屬累積年限預測，包括：建立盤查清單法、質量平衡模式、及現地調查採樣分析等，建立標準作業流程，因此，所需分析調查之環境介面仍考量評估之全面性。 3. 感謝委員指教，本年度研究著重於建立盤查清單法與相關模式於「銅」元素質量平衡，相關寶貴建議將納入未來優先研究方向，包括：宿命與金屬離子樣態之研究(參考 Cui et al., 2019, Distribution and speciation of copper in rice (<i>Oryza sativa</i> L.) from mining-impacted paddy soil: Implications for copper uptake mechanisms，進行 XANES 分析)、分配係數分析等。 4. 感謝委員指教。根據此區農田土壤水文特性，牛踏層阻止大部分灌溉水入滲，若假設入滲量可忽略，此縮時樹脂膠囊技術可分析土壤水份與土壤顆粒間互動，瞭解土壤對銅元素吸附之動力。未來於具有其他水文特性之廠域進行調查時，應將優化對於入滲水量測之實驗設計。相關資訊將補充於報告中說明。 5. 感謝委員指教，已於報告中補充 XRF 分析之準確性，主要參考石栢岡等人於 2019 年發表至「農業工程學報」之研究(第 65 卷，第 1 期，第 36~45 頁 http://www.twaes.org.tw/ae/htmdata/06501036.pdf)。 6. 感謝委員指教，本計畫著重於農地銅金屬總量與平衡之分析，並從區域尺度之分析銅金屬離子移動型態，藉此推測銅金屬分布宿命。本計畫對土壤及植體之採樣點散布於整個農地，對
---	--



附錄

	於農田尺度分佈之異質性能有初步討論，相關內容將於期末報告呈現與說明。
委員六 部分內容請確認： 1. 第 2 頁第 1 段第 2 行「一期作與二期作『割』所需時間…」。 2. 第 8 頁表二標題列、第 9 頁表三標題列、第 10 頁第 1 段第 4 行、第 6 行、第 2 段第 1 行及第 14 頁第 1 段第 4 行之「鉍(『Cd』)」及「鎘(『Cr』)」。 3. 第 15 頁第 2 段第 2 行的土豆是指馬鈴薯還是花生？ 4. 第 17 頁 1 段第 6 及 7 行日本稻田土壤中的重金屬鎘的平均濃度為 446mg/kg 是否為誤繕？ 5. 第 21 頁第 7 行「佔」，應為「占」。 6. 第 23 頁第 1 段第 5、7 行、第 3 段第 4、9 行、第 25 頁第 1 段第 8 行之「徑流」，應為「逕流」。 7. 第 24 頁第 3 段第 2 行「局限」應為「侷限」。 8. 第 31 頁表六第 3 行第 3 列格子內文「透過植物根『係』」應為『系』。 9. 第 44 頁第 3 段第 1 行「水『值』」應為『質』。 10. 第 44 頁第 3 段第 3 行、第 45 頁圖十九、「暴雨逕流灌」是否未寫完？ 11. 第 63 頁第 2 段第 2 行「略高於『監測標準值』0.2ppm」應為『灌溉用水水質標準』。	1. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 2. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 3. 感謝委員提醒，應為「馬鈴薯」，已修正於報告中。 4. 根據 Herawati 等人於 2000 年發表之文章「Cadmium, Copper, and Zinc Levels in Rice and Soil of Japan, Indonesia, and China by Soil Type」，調查顯示日本 111 個土壤樣本得到之幾何平均值為 445.8 mg/kg。 5. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 6. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 7. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 8. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 9. 感謝委員提醒，已修正於報告中。 10. 感謝委員提醒，應為「暴雨逕流灌」，已修正於報告中。 11. 感謝委員提醒，已修正於報告中。
專案主持人：_____（簽名及蓋章）	



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告

☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其它	主持人：潘述元 NO：A4	
計畫名稱	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 3. 灌溉水入流，排出衍生停留時間(負載效應)與累積量是否具關連性，宜請檢核。 4. 研究顯示於不同區域(距入流位置)之銅濃度距差異性，宜請解析影響參數，可供爾後研判污染負荷參考。		感謝委員建議，回覆對照條列如下： 1. 根據間接證據，負載效應並非主要影響銅元素累積之變因，在遠離入水口處，表土銅濃度從 2014 年底 (40-74 mg/kg) 到 2020 年七月土壤分析數據 (46-79 mg/kg) 並無顯著地累積，顯示遠離入水口累積並不明顯，主要累積主要仍集中靠近灌溉渠道附近之土壤。因此，初步排除因灌溉水滯留田間時間所造成累積；另一方面，土壤重金屬累積機制應可依靠長期監測分析數據來進行詳細解析。 2. 不同區域(距入流位置)之銅濃度距差異於 5.5.4 節中探討，可能肇因包括灌溉水直接輸入及底泥直接堆放等。而相關參數由於採樣點不夠密集，暫無法解析灌溉水之相關傳輸與距離相關之參數；此重點研究方向亦彙整於 5.5.4.2 節中，提出作為未來現地模廠計畫參考之採樣策略。	
委員二 1. 本計畫之執行方法非常紮實有邏輯，成果亦相當不錯，足堪其他計畫之參考。 2. 本年度以銅為研究標的，未來可以相同之模式探討其他重金屬。 3. 國內外論文發表，均相當豐碩，請追蹤未來刊出後之成果。		感謝委員建議，回覆對照條列如下： 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定，本團隊將持續向土基會更新國內外論文發表情況。	
委員三		感謝委員建議，回覆對照條列如下：	



附錄

1. 缺期中審查意見與回覆，宜再補充資料。 2. P.41：大氣落塵應區分乾沉降與濕沉降，以利解析重金屬流布。 3. P.57：部分測值為零或偏低宜列明原因。 4. P.59：宜列明銅離子另落塵固體單位有誤應為 $\text{g/m}^2/\text{day}$ 或 $\text{g/m}^2/\text{month}$，且應分析落塵中銅離子濃度。 5. P.61-70、P.73：宜分析銅金屬輸入總量、監測總量、移出總量與土壤累積總量，以利解析銅金屬流布。 6. P.75：超標年限與輸入量含流量與濃度有關，應再進一步探討影響因子，以避免誤判。	1. 已補充附於期末報告中附錄一章 (P. A-6~A-9)。 2. 感謝委員建議，研究結果發現：大氣落塵貢獻度佔銅輸入比例較低；然而，大氣落塵應區分乾沉降與濕沉降已將此考慮納入未來大型深入計畫之樣策略考量。 3. 由於環境樣本之測量差異性大，測得濃度變化量大推測為正常現象。 4. 由於各環境樣本的估算時間尺度不等且時間變異度大，故本研究並無強調每月短時間平均輸入，而是以整期輸入計算與呈現。 5. 遵照委員建議，整期之總輸入量已呈現於表二十四，農地一及農地二分別為 $143.02 \pm 36.49 \text{ mg/m}^2$ 與 $364.40 \pm 51.68 \text{ mg/m}^2$；整期之總輸入量已呈現於表二十六，平均移除總量在農地一及農地二中分別是 $11.8 \pm 0.9 \text{ mg/m}^2$ 及平均移除量為 $17.7 \pm 3.0 \text{ mg/m}^2$；而整期的土壤銅濃度變化則記錄於表三十一。而其餘有潛力移除銅金屬的農田排水及暴雨逕流則記錄於表二十九，農田排水整期造成最大可能的輸出約為 42 mg/m^2，而利用 2020/5/18-28 之連續降雨之銅移出潛力約為 48 mg/m^2。 6. 確實超標年限與輸入量含流量與濃度有關，未來應再進一步探討影響因子，考慮測量銅輸入之解析度，並考慮跨年度之測量，以增加其對長期銅累積估計之代表性。
委員四 5. 成果績效自評表中設定國內外學術投稿，說明尚進行中，請持續辦理。 6. P.52 進度查核表請補充文字說明，其中召開專家諮詢會議工作項目，備註	感謝委員建議，回覆對照條列如下： 1. 感謝委員提醒，目前國外期刊第一篇論文已完成，格式調整後預計於 109 年 12 月底前投稿至國外期刊；第二篇進度已完成 70%，規劃於 110 年 1 月中



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

因疫情延後辦理，請說明是否完成或改以視訊進行；並請同步確認研究成果摘要中第一段「召開兩場次專家諮會議」是否辦理完成。 7. P.46 暴雨逕流影響建議補強說明，因臺灣雨季差異極大，颱風、梅雨季及今年旱災少雨之沖刷所含重金屬量差異很大，建議須列入評估考量。 8. P.70 圖三十六，表土銅濃度與作物根濃度之線性迴歸結果 R^2 值為 0.692，文字敘述卻寫具有高度線性相關，建議改以一般線性迴歸 $R > 0.7$ 高度相關進行敘述；R 為相關係數、R^2 為決定係數，兩者代表意義稍有不同，請確認統計學方法是否適當，也可能兩者為二次迴歸相關性。	完成初稿。 2. 本計畫「召開兩場次專家諮會議」已如期辦理完成，並於研究成果中文摘要、研究成果英文摘要及研究進度說明中補充說明。 3. 解析各季節之重金屬輸入仰賴重金屬之連續監測及跨年度長期分析，本研究今年並無此規劃，因此，相關建議納入第 5.6.2 節研擬改善策略及行動方案，以供後續計畫參考。 4. 感謝委員提醒，已修正敘述為：表土之銅濃度與水稻「根部」之銅濃度可部分由表土銅濃度解釋($R^2 = 0.692$)，而「果實」及「莖葉」部分與表土銅金屬濃度則無明顯相關，無法由表土銅濃度解釋之。
委員五 1. 本計畫使用現地灌溉水質自動採樣與監測設備，即時回傳現地灌溉水質之 pH、導電度和溫度，請補充相關自動監測設備之靈敏度。 2. 呈上，本研究將採集後的水樣攜回臺灣大學生物環境系統工程學系進行實驗室精準分析，建議評析兩著的差異性。 3. 圖三十現地水質連續監測，於 3/1 出現 pH 值、導電度及溫度的變異，請補充說明其可能的原因。 4. 灌溉水及大氣落塵中的銅分析顯示，離子態與懸浮物中的分布差異頗大，請進一步評估其原因。 5. 70 頁，近溝渠側高濃度的銅濃度，最可能之肇因為實務上挖除之淤泥，暫時放置於田埂間而造成。未來可做為土基會整治的參考。 6. 請補充建立土壤重金屬污染預防機制之具體作法。	感謝委員建議，回覆對照條列如下： 1. 現地灌溉水質自動採樣各水質測量項目之靈敏度，碩名如下所示：pH$\pm$0.1、電導度 1 μmho/cm 及溫度 0.1°C。 2. 攜回實驗室之水樣測量，今年度皆以重金屬之分析為主。 3. 109 年度田間整水期較晚，推測係因於灌溉前期水少所造成感應器為測得灌溉水（即時有水、時無水）。 4. 離子態與懸浮物中之銅金屬分配（即溶解度）受到來源及測量當時水質影響甚大。初步研判結果，由於 109/5/28 為大幅降雨過後，大氣落塵中固體部分銅含量高，然而離子相被稀釋至無法偵測。第 5.2.1.1 節中提到，109/4/23 當時亦正在下雨，致使渠道中底泥揚起，導致可能含有更高銅濃度之底泥揚起。其餘關於底泥來源以及礦物相的分析，需仰賴未來大型計畫針對同位素及其餘因離子之分析來配合解釋。 5. 感謝委員肯定。



附錄

	6. 於第 5.6.2.4 節補充「為預防重金屬污染，國內外皆有在技術面的不同面向進行研究，由於研究的結果顯示本場址灌溉水輸入水主要的重金屬貢獻，建議類似本場址特性之重金屬污染潛勢農地，考慮節水、主動復育等方式來進行；此外，也可以考慮該場址將來會遇到的其他環境挑戰，來挑選適合的策略，例如，本研究場址可積極考慮使用水稻田節水農法及入流整治之策略。」
--	---



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

A.2 試驗初期各環境界面陰離子成分

本計畫亦同步分析分蘗期（2020/03/17）及孕穗期初期（2020/04/23）之灌溉水、落塵桶及暴雨逕流中陰離子濃度，透過離子層析儀（IC）分析水中亞硝酸根離子、硝酸根離子、磷酸根離子、硫酸根離子、氟離子、氯離子及溴離子，結果詳如表三十七所示：

表三十七、水樣之陰離子分析結果 (mg/L)

項目			NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
分蘗期 (2020/ 03/17)	農地 1 灌溉水	平均值	49.9	n.d.	n.d.	120.1	n.d.	n.d.	10633
		標準誤	0.1	n.a.	n.a.	0.1	n.a.	n.a.	0.2
	農地 2 灌溉水	平均值	43.58	n.d.	n.d.	92.2	n.d.	n.d.	10659
		標準誤	0.01	n.a.	n.a.	0.00	n.a.	n.a.	0.0
	落塵桶 1	平均值	6.8	0.21	0.69	9.30	1.12	n.d.	28166
		標準誤	0.1	0.00	0.17	0.12	0.70	n.a.	1.0
	落塵桶 2	平均值	6.58	n.d.	0.60	6.56	0.30	n.d.	4.50
		標準誤	0.11	n.a.	0.16	0.04	0.02	n.a.	0.09
	落塵桶 3	平均值	17.06	0.22	0.65	8.22	0.33	0.27	0.85
		標準誤	0.01	0.03	0.07	0.02	0.10	0.23	0.60
	落塵桶 4	平均值	43.95	0.29	1.534	12.72	0.40	0.19	15.73
		標準誤	0.01	0.03	0.003	0.01	0.01	0.10	0.01
	落塵桶 5	平均值	8.99	0.21	n.d.	7.66	0.31	n.d.	0.31
		標準誤	0.01	0.02	n.a.	0.02	0.03	n.a.	0.17
孕穗期 初期 (2020/ 04/23)	農地 1 灌溉水	平均值	45.37	0.229	0.71	89.59	0.81	1.37	5.60
		標準誤	0.01	0.003	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	農地 2 灌溉水	平均值	33.520	0.218	1.139	65.392	0.52	1.81	8.248
		標準誤	0.003	0.003	0.034	0.004	0.01	0.01	0.003
	農地 1 排放水	平均值	45.702	0.22	0.676	94.29	0.77	1.15	5.517
		標準誤	0.004	0.01	0.001	0.06	0.03	0.09	0.003
	農地 2 排放水	平均值	42.282	0.222	1.230	82.147	0.73	1.57	7.813
		標準誤	0.004	0.008	0.015	0.004	0.04	0.06	0.006
	落塵桶 1	平均值	15.12	0.24	0.53	8.257	0.32	0.10	140.0
		標準誤	0.01	0.02	0.00	0.013	0.02	0.00	1.0
	落塵桶 2	平均值	9.93	0.22	n.d.	5.708	0.29	n.d.	0.15
		標準誤	0.04	0.00	n.a.	0.012	0.02	n.a.	0.06



附錄

	落塵桶 3	平均值	31.03	0.25	n.d.	11.21	0.40	n.d.	n.d.
		標準誤	0.01	0.03	n.a.	0.01	0.01	n.a.	n.a.
	落塵桶 4	平均值	44.6	0.290	1.58	12.48	0.39	0.19	15.8
		標準誤	0.01	0.033	0.07	0.02	0.02	0.19	0.0
	落塵桶 5	平均值	9.80	0.217	n.d.	5.74	0.29	n.d.	0.2
		標準誤	0.01	0.019	n.a.	0.02	0.01	n.a.	0.1
	暴雨逕流 1	平均值	1.47	n.d.	0.42	0.68	0.24	0.21	1.01
		標準誤	0.13	n.a.	0.06	0.06	0.00	0.01	0.02
	暴雨逕流 2	平均值	17.428	0.224	19.53	16.564	n.d.	n.d.	n.d.
		標準誤	0.003	0.023	0.01	0.003	n.a.	n.a.	n.a.
	暴雨逕流 3	平均值	6.20	n.d.	8.856	5.05	0.27	0.15	0.20
		標準誤	0.01	n.a.	0.003	0.14	0.01	0.19	0.08



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

A-3 現地採樣標準執行流程

I. 準備器材：

雨鞋*2、手套*2、去離子水 5-L（每個落塵桶 1-L）、夾鏈袋至少 15 只（4 樹脂包、4 植體）、虹吸管*1、量杯*1、簽字筆*1、野外紀錄*1、尺*1、取水瓶約 40 罐（12 灌排水、20 落塵桶、4 暴雨逕流）

II. 採樣方法：

- A. 灌排水：兩農地（*2）灌排水（*2）各裝三瓶（*3），每瓶水樣分成兩份，一瓶加數滴濃硝酸，一瓶冷藏待 IC 分析（48 小時以內分析）。
- B. 大氣落塵：注意！需於採樣時以量杯一併紀錄總水量。於大氣落塵桶（*5）取樣，詳實記錄水量及桶子尺寸，以虹吸管取上部澄清液（*3），樣本取完後將澄清液排空，取底部沉澱物，待消化分析。
- C. 樹脂包：找對地方（灌溉水口*4），拿一包出來（陰陽離子*2），以密封袋保存，拿回台大後以去離子水沖洗樹脂包表面風乾，待 XRF 分析。
- D. 肥料、農藥：向地主索取，並詢問施用量（總用量?）。
- E. 植體：平時每個田（*2）採兩株（*2）回台大，收成前每個田（*2）採九株（*9），剪開根、地上部分及果實，以去離子水洗淨後烘乾（60 度至少 72 小時），待消化分析。
- F. 暴雨逕流：罐子內水裝瓶全部採回去（*3），將瓶子放回原處。每瓶水樣分成兩份，一瓶加數滴濃硝酸，一瓶冷藏待 IC 分析（48 小時以內分析）。
- G. 土壤（收割後採）：在計畫農地（*2）之小區間（*9）採集表土（0-15cm）及底土（15-30cm）處。
- H. 水樣皆須做 IC，樣本需冷藏（48 小時內分析，否則磷酸鹽硝酸鹽會變質）！



附錄圖一. 採樣點位

1. 第一次訪談會議

建立水田中土壤重金屬質量平衡模式計畫訪談

會議紀錄

- A-17



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

肯定。

2. 現地實驗的情況複雜，受天候影響大，如實驗期間之累積降雨，是否對質量平衡模式有影響；出流水的時間遲滯效應是否需考量。
3. 本研究將進行作物、土壤、水質間重金屬的分佈調查，建議未來可與多介質模式的平衡狀態下分布係數進行比對。

(四) 邱國書委員

1. 本研究執行期程規劃完善，表示肯定。
2. 暴雨逕流、研究時間期程較短，對本研究之影響，宜詳加解析。
3. 本研究灌溉用水濃縮至土壤約0.3公尺中，假設100%濃縮，宜詳加說明其適切性。
4. 現地採樣，其場址選用之條件為何？宜說明其原由。
5. 作物蒸發對本研究影響程度為何？可進一步探討。

(五) 陳以新組長

1. 本計畫署研究型計畫，惟執行過程規劃於現地試驗，難能可貴。
2. 文獻探討中提及土壤重金屬污染之來源說明（如：鎘金屬13%來自灌溉引水），惟請以「農地」為標的，收集污染來源媒介較符研究目的。（來源應絕大部分來自水源污染）
3. 文獻探討中所述，水稻中銅的樣態、鋅濃度與土壤濃度具線性關係，請補述濃度範圍。
4. 建議請補充研究稻米可能吸收銅的樣態？及水中土中銅金屬之分布樣態，以利研究生物環境系統之分布及平衡。
5. 建議空氣採樣時，一併了解周邊1~3公里內可能之污染源，及相關風速風向基本資料，以利判讀可能來源。
6. 計畫一併同步開發重金屬連續監測儀器，難能可貴，請持續開發。
7. 選擇在桃園現地實驗，是否考量及分析當地之土壤質地（砂、砂、及黏土）及與重金屬間之作用關係？
8. 通常水稻葉部不食用，TPS採樣之目的也許僅來參考。若為蔬菜或許較有價值。

七、 結論：

委員建議納入建立水田中土壤重金屬質量平衡模式計畫之參考。

八、 散會：中午12時0分



2. 第一次專家諮詢會議

「建立水田中土壤重金屬質量平衡模式」專家諮詢會議

一、會議緣起

造成水田中土壤重金屬累積因子相當多，包括：灌溉引水、大氣落塵、肥料使用等所造成。國際上，許多研究團隊已針對水田中各種重金屬之傳輸宿命進行研析，但國內仍鮮少有研究針對水田重金屬累積進行系統性之分析。本專諮會以桃園代表性已復育完成之水稻田為案例，針對其中銅金屬之濃度、分佈及傳輸宿命等議題進行討論，重點主題包括：針對水田中關鍵生物環境系統界面（例如：水、土壤、作物及空氣）進行現地採樣，分析其內所含銅金屬之濃度；考量物理/化學/生物性因子，建立銅金屬質量平衡模式，進行銅金屬物質流動態分析；根據水田中土壤重金屬質量平衡模式結果，推估水田土壤重金屬累積超標年限，研擬相關改善策略及短/中/長程行動方案。

二、會議主題

本次專家諮詢會議將針對以下議題進行討論，請各界先進與專家提出看法與建議，相關資訊將彙整作為行政院環境保護署未來施政參考依據：

1. 國外土壤重金屬污染現況、管理原則與法規、及先進整治技術
2. 國內土壤重金屬污染評估現地試驗（包括評估方法、分析結果等）
3. 研擬國內土壤重金屬污染改善之策略及行動方案

三、日期與地點

1. 會議日期：2020 年 10 月 15 日（四）下午 13:00 - 14:00。
2. 會議地點：國立臺灣大學 生物環境系統工程學系二樓 施孫富會議室

四、主辦單位：行政院環境保護署

五、執行單位：國立臺灣大學生物環境系統工程學系

六、會議聯絡人

1. 國立臺灣大學生物環境系統工程學系 潘述元助理教授



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

電話：(02) 3366 - 3453 信箱：sypan@ntu.edu.tw

2. 國立臺灣大學生物環境系統工程學系 曾譯禾研究助理

電話：(02) 3366 - 3482 信箱：yihotseng@ntu.edu.tw

八、會議議程

時間	項目
13:00 - 13:05	主席報告
13:05 - 13:25	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式 曾譯禾研究助理（國立臺灣大學生物環境系統工程學系）
13:25 - 13:55	綜合討論 議題一：國外土壤重金屬污染現況、管理原則與法規、及先進整治技術 議題二：國內土壤重金屬污染評估現地試驗（包括評估方法、分析結果等） 議題三：研擬國內土壤重金屬污染改善之策略及行動方案
13:55 - 14:00	會議結論
14:00 -	散會

九、出席名單

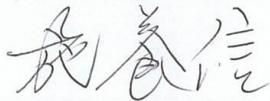
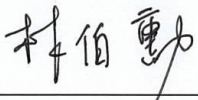
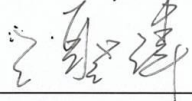
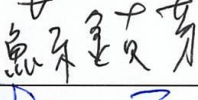
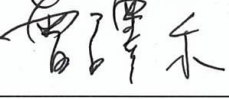
編號	代表	單位	職稱	姓名
1	研究單位	國立臺灣大學生物環境系統工程學系	助理教授	潘述元
2	研究單位	國立臺灣大學生物環境系統工程學系	研究助理	曾譯禾
3	研究單位	國立臺灣大學生物環境系統工程學系	教授	范致豪
4	研究單位	國立臺灣大學農化系	教授	施養信
5	研究單位	國立中興大學土壤環境科學系	優聘副教授	劉雨庭
6	研究單位	國立中央大學環境工程所	副教授	林柏勳
7	研究單位	淡江大學水資源與環境工程系	助理教授	王聖瑋
8	研究單位	淡江大學化學工程與材料工程學系	助理教授	蘇鎮芳



「建立水田中土壤重金屬質量平衡模式」專家諮詢會議 簽到單

會議日期：2020年10月15日（四）下午13:00 - 14:00。

會議地點：國立臺灣大學 生物環境系統工程學系二樓 施孫富會議室

委員	施養信 教授	
	劉雨庭 優聘副教授	
	林 ^伯 勳 副教授	
	王聖瑋 助理教授	
	蘇鎮芳 助理教授	
計畫執行單位	范致豪 教授	
	潘述元 助理教授	
	曾譯禾 研究助理	
	何恭慧 研究助理	

日期：109.10.15



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

3. 第二次專家諮詢會議

「建立水田中土壤重金屬質量平衡模式」專家諮詢會議

一、會議緣起

造成水田中土壤重金屬累積因子相當多，包括：灌溉引水、大氣落塵、肥料使用等所造成。國際上，許多研究團隊已針對水田中各種重金屬之傳輸宿命進行研析，但國內仍鮮少有研究針對水田重金屬累積進行系統性之分析。本專諮會以桃園代表性已復育完成之水稻田為案例，針對其中銅金屬之濃度、分佈及傳輸宿命等議題進行討論，重點主題包括：針對水田中關鍵生物環境系統界面（例如：水、土壤、作物及空氣）進行現地採樣，分析其內所含銅金屬之濃度；考量物理/化學/生物性因子，建立銅金屬質量平衡模式，進行銅金屬物質流動態分析；根據水田中土壤重金屬質量平衡模式結果，推估水田土壤重金屬累積超標年限，研擬相關改善策略及短/中/長程行動方案。

二、會議主題

本次專家諮詢會議將針對以下議題進行討論，請各界先進與專家提出看法與建議，相關資訊將彙整作為行政院環境保護署未來施政參考依據：

4. 國外土壤重金屬污染現況、管理原則與法規、及先進整治技術
5. 國內土壤重金屬污染評估現地試驗（包括評估方法、分析結果等）
6. 研擬國內土壤重金屬污染改善之策略及行動方案

三、日期與地點

1. 會議日期：2020 年 10 月 19 日（一） 上午 10:00 - 11:30。
2. 會議地點：國立臺灣大學 生物環境系統工程學系二樓 施孫富會議室

四、主辦單位：行政院環境保護署

五、執行單位：國立臺灣大學生物環境系統工程學系

六、會議聯絡人

1. 國立臺灣大學生物環境系統工程學系 潘述元助理教授
電 話：(02) 3366 - 3453 信 箱：sypan@ntu.edu.tw



2. 國立臺灣大學生物環境系統工程學系 曾譯禾研究助理
電 話：(02) 3366 - 3482 信 箱：yihotseng@ntu.edu.tw

八、會議議程

時間	項目
10:00 - 10:10	主席報告
10:10 - 10:35	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式 曾譯禾研究助理（國立臺灣大學生物環境系統工程學系）
10:35 - 11:20	綜合討論 議題一：國外土壤重金屬污染現況、管理原則與法規、及先進整治技術 議題二：國內土壤重金屬污染評估現地試驗（包括評估方法、分析結果等） 議題三：研擬國內土壤重金屬污染改善之策略及行動方案
11:20 - 11:30	會議結論
11:30 -	散會

九、出席名單

編號	代表	單位	職稱	姓名
1	研究單位	國立臺灣大學生物環境系統工程學系	助理教授	潘述元
2	研究單位	國立臺灣大學生物環境系統工程學系	研究助理	曾譯禾
3	研究單位	國立清華大學分析與環境科學研究所	講座教授	董瑞安
4	研究單位	國立中興大學環境工程系	特聘教授	梁振儒
5	研究單位	國立臺灣大學環境工程學研究所	教授	林逸彬
6	研究單位	國立成功大學環境工程學系	助理教授	林心恬
7	公 司	裕山環境工程股份有限公司	總經理	莊 順



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

「建立水田中土壤重金屬質量平衡模式」專家諮詢會議 簽到單

會議日期：2020年10月19日（一）上午10:00 - 11:30。

會議地點：國立臺灣大學 生物環境系統工程學系二樓 施孫富會議室

委員	董瑞安 講座教授	董瑞安
	梁振儒 特聘教授	梁振儒
	林逸彬 教授	林逸彬
	林心恬 助理教授	林心恬
	莊順 總經理	莊順
計畫執行單位	潘述元 助理教授	潘述元
	曾譯禾 研究助理	曾譯禾
	何恭慧 研究助理	何恭慧



A-5 現地出差工作紀要

次數	日期	人員	工作紀要
1	1月9日	潘述元、徐偉展	桃園選定試驗農地
2	2月9日	徐偉展	架設 TSP 設備、設置大氣落塵桶
3	2月10-11日	潘述元、陳偉誠、何勝惟、徐偉展	架設氣象儀、引水處流量計、土壤/水樣採樣
4	3月3日	潘述元、徐偉展	確認水質監測設備、研商開發重金屬感測器
5	3月4日	陳偉誠、徐偉展	安裝水質連續監測設備
6	3月17日	陳偉誠、徐偉展	大氣落塵採樣、佈放田間與渠道樹脂膠囊
7	3月26日	陳偉誠	回收渠道樹脂膠囊
8	4月23日	徐偉展、陳偉誠、曾譯禾	大氣落塵、灌排水、稻作植體、暴雨逕流、樹脂膠囊樣本採集
9	5月28日	曾譯禾、黃鴻濱	大氣落塵、灌排水、稻作植體、暴雨逕流、樹脂膠囊樣本採集
10	6月23日	曾譯禾、魏照祐	大氣落塵、灌排水、稻作植體、暴雨逕流、樹脂膠囊樣本採集
11	7月10日	曾譯禾、李瑋婷、林育誼、魏照祐	大氣落塵、灌排水、稻作植體、暴雨逕流、土壤樣本採集



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

A-6 擬投稿國外 SCI 期刊之論文初稿

1 Systematic Approach to Quantifying Source and Sink 2 Apportionments for Copper Metal in Paddy Fields: 3 Confronting Environmental Challenges 4 Yi-Ho Tseng, Shu-Yuan Pan*, Hung-Pin Huang, Chao-Yu Wei, Wei-Jhan Syu 5 Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University, No. 1, Section 6 4, Roosevelt Road, Taipei City, 10617 Taiwan (R.O.C.). 7 * Corresponding author. E-mail: sypan@ntu.edu.tw (SY Pan). 8 Abstract 9 The accumulation of heavy metals severely affects the health of consumers and plants, which is 10 an issue in both food safety and food security. To more effectively control the heavy metals, this study 11 analyzed Copper (Cu) in environmental media of two paddy fields in Taoyuan, Taiwan. The mass- 12 balance model, source apportionment and the derived year of excess data were established and 13 evaluated. The result indicates that irrigation water contributed the most of total Cu input, with the 14 portion 96.2% and 98.8%. The integration of all environmental media derived the estimation of the 15 year of excess (TE) with critical load models (CLs). The result indicates that the Cu might exceed the 16 national standard of soil pollution in 24 years in the most extreme case, hence, the experiment fields 17 cannot be used sustainably. For finding a possible window for eliminating Cu accumulation and 18 elongating TE, the alternative wet/dry irrigation (AWD) was incorporated in CLs. With a significant 19 reduction of water usage by about 25% and mitigation of Cu accumulation from 17% - 48%, thus, we 20 concluded that AWD is a remarkable management method to eliminating Cu risks and to adapt to 21 potential drought. Overall, with the help of mass-balance model and source apportionment, water- 22 saving management in paddy field systems are worthy to develop further when confronting 23 environmental challenges, such as climate change and food security. 24 Keywords: heavy metal, paddy field, source apportionment, year of excess, water-saving management, 25 climate change, food security. 3	26 Outlines 27 Abstract.....1 28 1. Introduction.....4 29 2. Materials and Methods.....6 30 2.1 Study area and setting6 31 2.2 Heavy metal inventory.....6 32 2.2.1 Input.....6 33 2.2.2 Output.....7 34 2.2.3 Soil accumulation.....8 35 2.3 Heavy metal determination9 36 2.3.1 Sample pretreatments9 37 2.3.2 Heavy metal measurement10 38 2.4 Dynamic Models of Copper Accumulation in Paddy Soils10 39 2.4.1 Modelling safety period.....10 40 2.4.2 Scenario and uncertainty analysis12 41 3. Results and Discussion.....14 42 3.1 Copper Source Apportionment14 43 3.1.1 Field Irrigation Requirements14 44 3.1.2 Irrigation, Atmospheric Deposit and Chemical Applications15 45 3.2 Cu removal18 46 3.2.1 PU18 47 3.2.2 Estimation of Cu removal potentials of DR and RU19 48 3.3 Spatial Distribution of Soil Cu Concentration21 49 3.4 Evaluation of Critical Loads of Copper23 50 3.4.1 Positive impact of AWD on TEs24 51 3.4.2 Feasibility of current irrigation standard24 52 3.4.3 TE difference due to root removal25 53 3.5 Uncertainty Analysis25 54 3.5.1 Irrigation and undesired irrigation input25 55 3.5.2 High spatial variation of Cu soil concentration26 56 3.5.3 Other influential factors.....27 57 3.6 Strategies to Sustaining Soil Quality and Food Safety.....27 2
58 4. Conclusion28 59 Conflicts of interest28 60 Acknowledgments28 61 References.....28 62 3	63 1. Introduction 64 Paddy rice, one of the second most needed staple crops worldwide (X He et al., 65 2018). Especially in monsoonal Asia, where over 90% of paddy rice is produced (Dong 66 & Xiao, 2016). This area is also known for the high population, which makes the 67 agricultural arable lands are sometimes inseparable from industrial areas, urban areas, 68 or mines. The pollutants from these areas can be transported to the paddy field and 69 therefore raise the concern of problems in food security and public health. 70 Among the pollutants in paddy fields, heavy metal is a group of potentially toxic 71 elements (include metallic and metalloid elements) which are accumulative (Nouri et al., 72 2009), and indecomposable (Sun et al., 2017). Some heavy metals have caused several 73 epidemic diseases in several regions. For instance, arsenic has resulted in damaging 74 mitochondria (Jomova et al., 2011) and exposed to more than 80 million residents in 75 the Bengal Delta (Williams et al., 2005), cadmium was reported harmful to the 76 respiration system, reproductive system, skeletal system and kidney (Godt et al., 2006), 77 and copper (Cu) was identified as an agent of Alzheimer's disease (Brewer, 2015) and 78 cytotoxic element to intestinal cells of human (Henson et al., 2019). Owing to these 79 potential hazards to humans, fate studies must be undergoing. Due to the inherent 80 indegradability, heavy metal's mass transfer is not less crucial than the chemical 81 characteristics 82 In a paddy field system, mass transfer of heavy metals is controlled by several 83 natural and anthropogenic behaviors. The inputs of heavy metal include irrigation, 84 atmospheric deposit (dust drop and precipitation), fertilization application, and 85 pesticide application; the outputs include plant uptake, drainage, event runoffs, and soil 86 percolation. The overall excess/shortage of input of specific heavy metals reflects on 87 the change of the content accumulated in the soil. Therefore, to prevent the heavy metal- 88 caused hazard, preventing heavy metal accumulation is a game of untangling the 89 apportionment and introducing optimal management strategies for increasing the output 90 and diminishing the input of heavy metals. As reported in some apportionment studies, 91 heavy metal input is mainly accounted for atmospheric deposits and irrigation (Feng et 92 al., 2020). Therefore, eliminating heavy metals should emphasize preventing 93 atmospheric deposits and optimizing the efficient use of irrigation. 94 The water demand of the paddy field can be roughly divided into rain feed and 95 irrigation. Continuous flooding (CF) irrigation is widely applied in southeastern Asian 96 countries (Alauddin et al., 2020; Snpthrom et al., 2019). However, because of the 97 increasing water demand, potentially increasing drought (Dai, 2013) and their impact 98 in rice production countries (Miyani, 2015), alternate dry/wet (AWD) irrigation is 4



附錄

99 developed as new water-saving technology (Alauddin et al., 2020; Ishfaq et al., 2020; Snphrom et al., 2019). Except for 25-70% water saving (Ishfaq et al., 2020), AWD also 100 benefits in reducing methane emission and global warming potentials (Snphrom et al., 101 2019), impeding arsenic and mercury uptake (Ishfaq et al., 2020) and cost reduction 102 without yield drop (Alauddin et al., 2020). Considering the contribution of irrigation 103 water of heavy metal inputs, incorporating AWD in heavy metal mass transfer models 104 could lead to heavy metal reducing management. 105 106 Several models have been published to predict the heavy metal accumulation, 107 establish regulatory and management strategies. A thorough approach is integrating all 108 the inventory of heavy metal in the defined system and resulting in the time to reach 109 the given limits (Shi et al., 2019). Furthermore, incorporating urbanization conception 110 in the regression model can predict future heavy metal in a more realistic approach and 111 have the potential of reducing laborious monitoring work (Feng et al., 2017). A 112 modified dynamic model based on a detailed mass balance model can also be used to 113 build a dynamic model for future prediction (Feng et al., 2020). These models are useful 114 to predict the concentration trend. Associated with a given upper limit of tolerance (e.g. 115 ecological capacity, standard concentration for controlling), they can also be used to 116 calculate the year of excess (YE). As part of the heavy metal balance model, source 117 apportionment is exceptionally crucial for understanding and optimizing the efficacy of 118 management. This can be achieved by receptor modeling (Guan et al., 2018), 119 multivariate regression (Qu et al., 2013), and isotopic techniques (Wang et al., 2019) 120 on a regional scale. 121 To estimate soil accumulation, building a mass balance model in a smaller system, 122 for instance, a single paddy field is a good choice for vindicating the effects of 123 management. A reason is that studying a small system can lessen the assumptions, 124 which means all factors are more controllable and tractable, therefore, it leads to a more 125 realistic approach to the system. This controllability also provides the flexibility to 126 introduce multiple scenarios differentiated by extreme climate situations and 127 management strategies. 128 To depict a more reasonable picture, this study aims to combine field observation 129 results and modeling in multiple scenarios. The following characteristics of heavy 130 metals are expected to resolve: (1) measure all phases in a paddy field system to 131 establish the source apportionment of copper, (2) model the dynamic critical load (Feng 132 et al., 2020) of heavy metals, (3) incorporate various climate scenarios (current climate 133 vs. drought), irrigation strategies (CF vs. AWD) and harvesting strategies (shoot and 134 grain removal vs. whole plant removal). 5	135 2. Materials and Methods 136 <i>2.1 Study area and setting</i> 137 Two adjacent paddy fields (Field A and Field B) were selected to conduct a field 138 experiment. Both fields are located in Wukuatsuo, Taoyuan City, Taiwan. Field A and 139 Field B span 4935.0 and 831.0 m² and are located at (25.0301°N, 121.2227°E). The 140 fields harvest once to twice a year depending on the irrigation supply. This study 141 focused on the first harvest (last February to early July). Identical conventional 142 management was applied in both fields. Furthermore, the maximum Cu concentration 143 in a dietary farm is 200 mg/kg (Soil and Groundwater Pollution Remediation Act, 2010), 144 which was used to establish a model and calculate TE. 145 The soil of Field A and Field B is classified as loamy soil. These fields are confined 146 by the surrounding walls and an underlying plow sole and underlie a barely permeable 147 plow sole, the percolation rate is usually laid in 0-1.5 cm/day (Bouman et al., 1994), 148 therefore, in this study, the percolation was neglected. 149 150 <i>2.2 Heavy metal inventory</i> 151 In the mass balance model, the irrigation (IR), atmospheric deposits (AD), 152 chemical applications (CA), and plant uptakes (PU) were included. These inventories 153 were divided into inputs and outputs. Additionally, the importance of the drainage and 154 the runoff was also evaluated. After all, we can summarize the source apportionment of 155 inventories and test several scenarios of possible methods to eliminate the accumulation 156 in paddy soils. 157 <u>2.2.1 Input</u> 158 <i>2.2.1.1 Irrigation (IR)</i> 159 Determination of heavy metals in irrigation water can divide into the aqueous 160 phase (AQ) and suspended solid phase (SS). $m_{i,IL}$ (mg/m³) represents the input of 161 heavy metals per period, can be derived by equation (1): $m_{i,RL} = (C_{AQ,IL} + \omega_{SS,IL} \times Y_{SS,IL}) \times I_i \quad (1)$ 162 where C_{IL} (mg/L) is the measured heavy metal concentration in the aqueous 163 phase, $\omega_{SS,IL}$ (mg/kg) is the heavy metal concentration in SS, $Y_{SS,IL}$ (kg/L) is the 6
164 concentration of SS and I_i (mm) is the total irrigation amount in the targeting time 165 range. 166 <i>2.2.1.2 Atmospheric deposit (AD)</i> 167 AD includes dust deposits and co-precipitation deposits as nonpoint source 168 pollution. We used the deionized water to sample AD. Therefore, the sampled AD has 169 an aqueous phase (AL) and atmospheric sediments (AS). We assumed that it distributed 170 evenly in the field, therefore, the total amount of heavy metal input can be determined 171 by (2): $m_{AL} = (C_{AL,IL} + \omega_{AS,IL} \times Y_{AS,IL}) \times V_{AL} + S_{AL} \quad (2)$ 172 where $C_{AL,IL}$ (mg/L) is the heavy metal concentration of AL, $\omega_{AS,IL}$ (mg/kg) is the 173 heavy metal concentration in AS, $Y_{AS,IL}$ (kg/L) and $V_{AL,IL}$ (L) are the solid concentration 174 and collected water in the whole bucket. $S_{AL,IL}$ is the area of cross-section of sampling 175 buckets for normalization. 176 <i>2.2.1.3 Chemical application (CA)</i> 177 Fertilizers (FER) and pesticides (PEST) are often applied in conventional 178 agricultural practices. In this harvesting period, one kind of solid fertilizer, and two 179 kinds of liquid pesticides were applied. 180 The fertilizer is solidus. With a digestion process involved, the fertilizer 181 component is calculated by (3): $m_{FER,IL} = \sum C_{FER,IL} \times V_{FER,IL} + m_{FER,IL} \times R_{FER,IL} \quad (3)$ 182 The pesticide is liquid and is therefore calculated by (4): $m_{PEST,IL} = \sum C_{PEST,IL} \times R_{PEST,IL} \quad (4)$ 183 And the total CA is (5): $m_{CAL} = m_{FER,IL} + m_{PEST,IL} \quad (5)$ 184 <u>2.2.2 Output</u> 185 <i>2.2.2.1 Plant uptake (PU)</i> 7	186 PU is the direct removal of plant tissue when harvesting. The whole plant can be 187 separated into three parts: root, shoot, and grain. Due to the traditional harvest method, 188 the PU can be roughly divided by different parts of plants, grain, shoot, and root. 189 PU of each part is expressed by (6): $m_{P,IL} = \left(C_{P,IL} \times V_{P,IL} + \frac{m_{P,IL}}{M_{P,IL}} + \frac{m_{P,IL}}{M_g} \right) \times A \quad (6)$ 190 191 Plants samples were defined by clusters (or bunch), that is, a cluster is one sample, 192 Subsamples were taken from each sample. Subsamples were divided by parts, where 193 $j = r, s, g$ represents root, shoot, and grain, respectively. During the laboratory 194 experiment, $C_{P,IL}$ (mg/L) is the Cu concentration of digested plant tissues, $V_{P,IL}$ (L) 195 is the volume of digest solvent, $m_{P,IL}$ (kg) is the digested weight of plant. For 196 estimating and normalizing the Cu concentration, grain weight of each part in each 197 field is incorporated. $M_{P,IL}$ (kg) represented the total weight of each part in each 198 sample, $m_{P,IL}$ (kg) is the grain weight of in each sample, M_g (kg) is total grain 199 produced of the field, A (m²) is the corresponding field area. And the total PU can be 200 expressed as (7): $m_{P,IL} = - \sum_{j=r,s,g} m_{P,IL} \quad (7)$ 201 202 <i>2.2.2.2 Drainage (DR) and Runoff (RU)</i> 203 Drainage and runoff are dependent on the water supply and the water capacity of 204 the target farm. The runoffs represent the overflow of ponded water in the Field. 205 Drainage outflows from fixed drainage channels. 206 <u>2.2.3 Soil accumulation</u> 207 The overall input of heavy metals ($m_{GOL,IL}^*$) eventually accumulates in the soil as 208 calculated in (8): $m_{GOL,IL}^* = \sum_{j=r,s,g,FER,PEST,A} m_{j,IL} \quad (8)$ 209 $m_{GOL,IL}^*$ decides the overall input of the unit area. This study assumes that all heavy 210 metals disperse evenly in the gridded field horizontally and between a certain range 8



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

211 vertically. Therefore the concentration change can be derived by (9) $\Delta C_{SOIL} = m_{SOIL} \cdot d_{SOIL} + \rho_{SOIL} \quad (9)$ 212 where $d_{SOIL}(m)$ is the given range of accumulation by assumption and ρ_{SOIL} is the 213 soil bulk density in each grid. 214 <i>2.3 Heavy Metal Analysis</i> 215 <i>2.3.1 Sample pre-treatments</i> 216 Water samples, soil samples, and plant samples were collected in Dayuan District, 217 Taoyuan City, and brought to National Taiwan University within one hour. Three 218 chemical samples (one FER and two PEST) were sampled directly from the package. 219 Water samples (IR, AD, DR, and RU) were collected by polypropylene bottles. IR 220 samples were filtered by 4.0 μm filter paper to separate AQ and SS. AD samples were 221 filtered by 4.0 μm filter paper to separate AL and AS. From March to July, 93 water 222 samples were collected (14 IR, 60 AD, 12 RU, and 7 DR) by polypropylene bottles. 223 After transporting to the laboratory, the water samples were filtered by Grade 40 (8 μm) 224 filter paper produced by Whatman™ to divide aqueous and liquidous phase. For 225 liquidous part, a few drops of nitric acid was added to liquidous phase, then filtered by 226 0.22 μm polytetrafluoroethylene hydrophilic welded syringe filter following by Cu 227 determination by ICP-OES. The solid phase samples were firstly oven-dried, weighed 228 then treated by microwave digestion (NIEA S301 61.B). The digested solutions were 229 diluted five times then filtered by 0.22 μm polytetrafluoroethylene hydrophilic welded 230 syringe filter following by Cu determination by ICP-OES. 231 For CA analyses, 0.500 FER was dissolved in 10 mL 1% HNO₃ and then diluted 232 to 50 mL. The solution was mixed well then filtered by 0.22 μm polytetrafluoroethylene 233 hydrophilic welded syringe filter following by Cu determination by ICP-OES. 234 Plant samples were collected in polypropylene bags. At the end of cultivation, 18 235 plants were collected by polypropylene bags. After transporting to the laboratory, they 236 were washed to remove attached soils and rinsed by deionized water. Samples were 237 dried under 60 °C for 72 hr then separated to root, shoot, and grain and weighed. The 238 dried samples were then subsampled 0.5 g and then predigested for one hour and 239 microwave-digested (Wu et al., 1997). The digested solutions were diluted five times 240 then filtered by 0.22 μm polytetrafluoroethylene hydrophilic welded syringe filter 241 following by Cu determination by ICP-OES. 9	242 Soil samples were collected by polypropylene bags twice, at the beginning and the 243 end of cultivation. Samples were firstly subsampled in 10 mL tubes and dried to 244 determine the bulk density. Later, the rest samples were airdried, smashed, and finally 245 sieved (0.149mm, No. 100 mesh). The dried samples were then subsampled 0.5 g and 246 then treated by microwave digestion (NIEA S301 61.B). The digested solutions were 247 diluted five times then filtered by 0.22 μm polytetrafluoroethylene hydrophilic welded 248 syringe filter following by Cu determination by ICP-OES. 249 <i>2.3.2 Heavy metal measurement</i> 250 Characterizing the heavy metal in paddy fields can be achieved by extractions and 251 the following quantifications. The intended method depends on the purpose of the 252 research. To delineate to heavy metal accumulation and establish corresponding 253 strategies, the complete extraction by digestion is preferable (Alsadeh et al., 2018). To 254 study the phytotoxicity and potential exposure to human, heavy metal extraction 255 method, such as sequential extraction (Wenzel et al., 2001) and single extraction (Zhang 256 et al., 2010; Zhu et al., 2012), are chosen by properties of interest. The chemical 257 quantification techniques, such as ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-VIS) and 258 inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) are performed. 259 <i>2.4 Dynamic Models of Copper Accumulation in Paddy Soils</i> 260 In this study, data extraction and analysis were conducted with the R program 261 (version 4.0.2). The functions in package base (version 4.0.2), stats (version 4.0.2), and 262 ggplot2 (3.3.2) were used to perform general statistics and generate plots. 263 <i>2.4.1 Modeling safety period</i> 264 Three models for modeling contaminants accumulation, a.k.a. Critical Load (CL), 265 were reviewed in Feng (2020). Statistic Critical Load (STL), Dynamic Critical Load 266 (TDCL), and Mass balance-based Critical Load (MDCL). These loads were calculated 267 by controlling standard concentration, e.g. regulations of maximum soil concentration 268 (C_L, mg/kg), current soil concentration (C_0, mg/kg), total annual inputs (I, mg/m²/yr), 269 total annual outputs (R, mg/m²/yr), soil bulk density (ρ, kg/m³) and assumed 270 accumulation depth (z, m). 271 We combined the models with the controlling standard concentration to obtain the 272 inferred TE. The safety periods were regarded as an indicator for judging the exigence 273 of intervening with the remediation method or introducing more sustainable land 274 management strategies. 10
275 <i>2.4.1.1 Statistic critical load (SCL)</i> 276 Statistic Critical Load (SCL, mg/m²) assumes the inputs and outputs of heavy 277 metals are independent of concentrations in soils. SCL is expressed by the following 278 formula (10): $SCL = \rho z (C_L - C_0) \quad (10)$ 280 281 The corresponding TE is calculated by introducing I and O in equation (11): $TE = \frac{SCL}{I - O} = \frac{\rho z (C_L - C_0)}{I - O} \quad (11)$ 282 <i>2.4.1.2 Dynamic critical load (TDCL)</i> 283 Traditional Dynamic Critical Load (TDCL, mg/m²) requires monitoring or 284 estimating the annual change rate of soil concentration (K). When assuming K as a 285 constant, time (t) dependent TDCL can be derived by equation (12): $TDCL_t = \rho z (C_L - C_0 K^{TE}) \frac{1 - K}{K(1 - K^{TE})} \quad (12)$ 286 If the conditions stay constant and $K > 1$ when the concentration in the soil reaches 287 C_L, TDCL reaches 0. The t under this condition indicates TE is expressed as equation 288 (13): $TDCL_t = 0 = \rho z (C_L - C_0 K^{TE}) \frac{1 - K}{K(1 - K^{TE})} \quad (13)$ 289 Therefore, $\rho z (C_L - C_0 K^{TE}) = 0$. TE can be derived by equation (14): $TE = \log_K \frac{C_L}{C_0} \quad (14)$ 290 291 <i>2.4.1.3 Mass balance-based critical load (MDCL)</i> 292 Mass balance-based critical load (MDCL, mg/m²) involves all inputs and outputs	293 in the calculation. The fluxes of all media are included, to reduce the uncertainty caused 294 by simplicities due to assumptions. The heavy accumulation rate is expressed by 295 equation (15): $\rho z \frac{\partial C_L}{\partial t} = I - \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial L}{\partial t} - O \quad (15)$ 296 where $\partial U / \partial t$ (mg/m²/yr) and $\partial L / \partial t$ (mg/m²/yr) represent the loss rate of heavy 297 metal due to PU and percolation, respectively. These loss rates are assumed to be 298 proportional to the concentration. Therefore, this model introduces a constant A which 299 expresses the ratio of $\partial U / \partial t + \partial L / \partial t$ and C_L (can be expressed by $A =$ 300 $(\partial U / \partial t + \partial L / \partial t) / C_L$). On the other hand, I (mg/m²/yr) and O (mg/m²/yr) represent 301 the rates of external inputs and outputs, respectively, which are independent of soil 302 concentration. After sorting out and solving this differential equation, the time- 303 dependent concentration is expressed by equation (16): $C_L = C_0 e^{-At} + \frac{(I - O)(1 - e^{-At})}{\rho z A} \quad (16)$ 304 When assigning C_L as $C_{0.1}$ is the maximum input that the field can resist, namely, 305 NDCL can be expressed by equation (17): $MDCL_t = \frac{\rho z A (C_L - C_0 e^{-At})}{1 - e^{-At}} + R \quad (17)$ 307 Considering the formula (eq. 7), when C_L reaches $C_{0.1}$, t represents TE, which can 308 be expressed as equation (18): $TE = \frac{1}{A} \ln \frac{\rho z A C_L - I + R}{\rho z A C_0 - I + R} \quad (18)$ 309 <i>2.4.2 Scenario and uncertainty analysis</i> 310 Because different management strategies and irrigation water characteristics affect 311 the simulation of TE. Multiple scenarios were introduced to model TEs. We 312 incorporated two scenarios in three factors, two irrigation practices, two meteorological 313 conditions, and two harvest strategies. Also, due to the unpredictable uncertainty of Cu 314 concentration in irrigation water, we included two potential conditions in CLs, 315 measured Cu concentration and assumed Cu concentration based on upper limit of 316 irrigation standard (Irrigation Act, 2020). 11



附錄

The current irrigation strategy in the experiment fields is CF. Considering the potential positive impact of water-saving strategies, both irrigation scenarios: (1) CF and (2) AWD were included. Actual application data was obtained from the suggestion of an experimental study in Pingtung, Taiwan, which implies weekly ponding depth of 40 mm as the best efficacy of utilizing AWD in paddy rice (Pascual & Wang, 2017). In addition, we assigned two scenarios considering different meteorological conditions: (1) current condition and (2) extreme drought. FIRs in various scenarios were calculated. In the current condition, we substrate FIR by effective rainfalls that were estimated by the recorded precipitation and the proposed converting method (Tsai et al., 2005). During the first harvest period, FIR of CF and AWD were 708 mm and 532 mm, respectively. On the other hand, effective rainfall in extreme drought conditions was presumed to be zero. Therefore, FIR is up to 1058 mm and 795 mm in CF and AWD management.

The current management only harvest the shoot and grain of paddy rice. Considering the removal of root could lead to more removal of Cu, two harvest strategies: (1) shoot and grain removal and (2) whole plant removal were considered in the scenarios.

Apart from scenarios, the Cu concentration can vary a wide range under different conditions which depends on temporal upstream contributions. We incorporated two uncertainties, actually measured concentrations and maximum concentration according to the national standard. Table 1 presents eight scenarios and two uncertainties that were included in the scenario and uncertainty analysis.

Table 1. Incorporated scenarios and uncertainties in TE simulation

Scenario	Drought condition	Irrigation strategy	Harvest strategy
1	Current Condition	CF	Grain and Shoot
2	Current Condition	CF	Whole Plant
3	Current Condition	AWD	Grain and Shoot
4	Current Condition	AWD	Whole Plant
5	Extreme Drought	CF	Grain and Shoot
6	Extreme Drought	CF	Whole Plant
7	Extreme Drought	AWD	Grain and Shoot
8	Extreme Drought	AWD	Whole Plant
Uncertainty Cu concentration			
Measured during experiment		Assumed based on irrigation standard (Irrigation Act, 2020)	

13

3. Results and Discussion

3.1 Copper Source Apportionment

3.1.1 Field Irrigation Requirements

In 2020, the daily precipitation and the on-farm irrigation were used to infer the irrigation influx. The daily precipitation data were retrieved from CWB Observation Data Inquire System (Central Weather Bureau, 2020), and the field irrigation requirements (FIRs, 錯誤! 找不到參照來源。) were estimated according to the irrigation plan (Taoyuan Irrigation Association, 2009). The daily precipitation is transferred to the effective rainfall according to the model and specifically verified in Taoyuan (Tsai et al., 2005), and the effective rainfall was used to calculate the on-farm irrigation (錯誤! 找不到參照來源. a). The total influx of each (錯誤! 找不到參照來源. b) was the sum of the on-farm irrigation. Redlines marked the sampling date in this research. The total flux was used for later calculations of total Cu input.

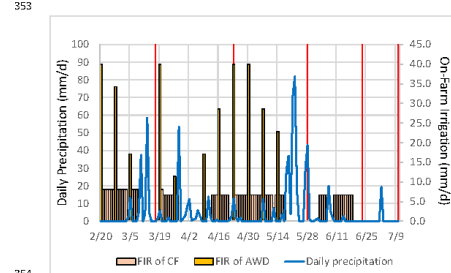


Fig. 1. Time series of daily precipitations and on-farm irrigations from February to July of 2020. The precipitation data was retrieved from CWB Observation Data Inquire System (Central Weather Bureau, 2020), on-farm irrigation was estimated according to irrigation plan (Taoyuan Irrigation Association, 2009). Redlines marked the sampling date in this research.

14

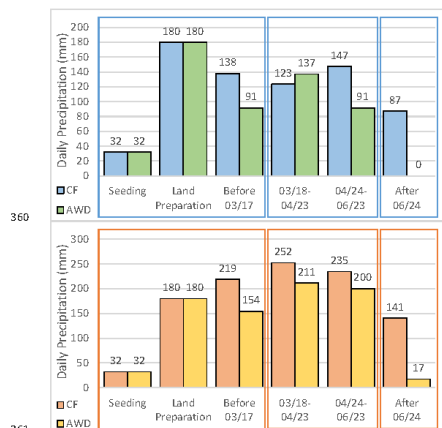


Fig. 2. FIR of each period under (a) current condition and (b) drought condition.

The overall yield of the first harvest of 2020 was 3900 kg of rice grains (3200kg from Field A and 600 kg from Field B with the assumption of even productivity) which was reported by the farmer managing these two fields. The yields were used to estimate the uptakes by the paddy rice.

3.1.2 Irrigation, Atmospheric Deposit and Chemical Applications

Table 2 presents the source apportionment data were derived by integrating IR, AD, and CA data. After normalizing, each set of data were presented chronically. Overall, the total input of Field A and Field B was $143.02 \pm 36.49 \text{ mg/m}^2$ and $364.40 \pm 51.68 \text{ mg/m}^2$, respectively. Significantly, the Cu input was dominant by AQ in IR during the first harvest.

15

Table 2. Time series of Cu input in each phase and each field

Phase	Date	Cu (mg/m ²)	
		Field A	Field B
IR	AQ	2020/3/17	114.70 ± 36.43
		2020/4/23	12.64 ± 0.90
		2020/5/28	n.a.
		2020/6/23	3.48 ± 0.44
		2020/7/10	0.00 ± 0.00
	sum	130.82 ± 36.45	343.12 ± 51.67
	SS	2020/3/17	2.45 ± 0.03
		2020/4/23	4.06 ± 0.03
		2020/5/28	n.a.
		2020/6/23	0.17 ± 0.01
		2020/7/10	0.00 ± 0.00
AD	AL	2020/3/17	3.44 ± 1.25
		2020/4/23	0.95 ± 0.35
		2020/5/28	n.d.
		2020/6/23	0.16 ± 0.74
		2020/7/10	0.16 ± 0.84
	sum	4.71 ± 1.71	3.26 ± 0.70
	AS	2020/3/17	n.a.
		2020/4/23	n.a.
		2020/5/28	0.19 ± 0.00
		2020/6/23	0.02 ± 0.00
		2020/7/10	0.27 ± 0.00
CA	sum	0.48 ± 0.00	0.88 ± 0.00
	FER	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.03
	sum	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.03
Total		143.02 ± 36.49	364.40 ± 51.68

n.d.: not detectable, n.a.: not available

After the determination of Cu in different media and normalization to mg/m^2 , the source apportionment of the entire cultivation was derived (Table 3). The result shows that IR is the major factor in inputting the Cu to target fields. IR is in total of 96.2–98.8%, as a sum of AQ (91.5–94.2%) and SS (4.6–4.7%). On the other hand, minor

16



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

factors, AD and FER contributed 1.1–3.6% and 0.1–0.2%, respectively.

Table 3. Source apportionment of accumulative Cu input

Source		IR		CA		AD		Total
Apportionment		AQ	SS	FER	PEST	AL	AS	
Field A	mg/m ²	130.8	6.7	0.3	n.a.	4.7	0.5	143.0
	%	91.5	4.7	0.2	0	3.3	0.3	100.0
Field B	mg/m ²	343.1	16.8	0.3	n.a.	3.3	0.9	364.4
	%	94.2	4.6	0.1	0	0.9	0.2	100.0

In different periods, the source apportionment of both fields is shown (Fig. 3). The sample on Mar 17 is shown to have highest portion. The AQ is as high as 6–30 time of irrigation water sampled on other dates. Because the concentration before planting was not samples, the FIR in seeding and land preparation stage also included and contributed to this input, therefore the contribution of sample on Mar 17 is magnified.

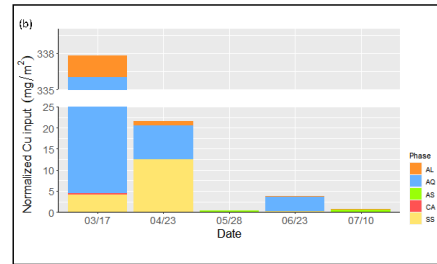
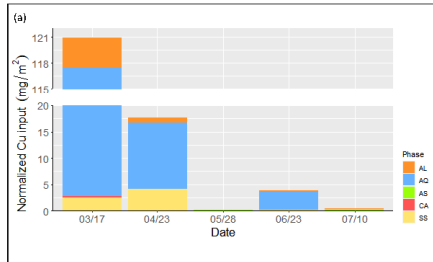


Fig. 3 Cu source apportionment in (a) Field A and (b) Field B

3.2 Cu removal

3.2.1 PU

PU can cause removal of Cu. The analyzed and normalized data (Table 4). According the applied management plan, the harvest only removes the shoot and grain parts of the whole plant whilst the root part is left in the field as organic amendments. Therefore, these parts are listed separately. In Field A, the result shows that the Cu removal is in the range 7.4–16.0 mg/m² (about 5.1–11.2% of total Cu input) and has an average 11.8 ± 0.9 mg/m² (8.2 ± 0.6% of total Cu input). In Field B, the result shows that the Cu removal is in the range 7.5–34.7 mg/m² (about 2.1–9.5% of total Cu input) and has an average 17.7 ± 3.0 mg/m² (4.9 ± 0.8% of total Cu input).

The result shows that the root absorbed abundant Cu with the normalized removal amount is 1.7–33.1 mg/m². Combining with the output carried by shoot and grain, the total removal by whole plant can reach 41.9 mg/m² (about 29.3% of total Cu input) and with the average of 24.6 ± 3.2 mg/m² (about 17.2% of total Cu input) in Field A. On the other hand, the total removal by whole plant can reach 54.7 mg/m² (about 15.0% of total Cu input) and with the average of 34.0 ± 3.8 mg/m² (about 9.3% of total Cu input) in Field B. If considering removal of root, the removal effectiveness can be increased by 9.0% and 4.5% of total Cu input in Field A and Field B, respectively. Therefore, to mitigate the Cu accumulation, developing a root-removal embedded

harvest strategies. It is potential to reinforce phytoremediation (SHe et al., 2020). In this study, the root-removal strategy was assessed in the scenario analysis of Cu accumulation to test its long-term effectiveness.

Table 4. PU amount and its ratio to total input

Plant uptake	Cu uptake in each part (mg/m ²)			Cu contribution of total input (%)			
Sample #	Shoot & Grain	Root	Total	Shoot & Grain	Root	Total	
Field A	1	15.0	16.8	31.7	10.5	11.7	22.2
	2	16.0	1.7	17.6	11.2	1.2	12.3
	3	13.1	3.1	16.2	9.2	2.2	11.3
	4	11.5	23.4	34.9	8.0	16.4	24.4
	5	12.3	12.1	24.4	8.6	8.5	17.1
	6	10.3	5.5	15.8	7.2	3.8	11.0
	7	11.7	10.7	22.4	8.2	7.5	15.6
	8	8.7	33.1	41.9	6.1	23.2	29.3
	9	7.4	9.3	16.7	5.1	6.5	11.6
	mean	11.8 ± 0.9	12.8 ± 3.4	24.6 ± 3.2	8.2 ± 0.6	9.0 ± 2.4	17.2 ± 2.2
Field B	1	28.9	8.0	36.9	7.9	2.2	10.1
	2	13.1	5.5	18.6	3.6	1.5	5.1
	3	24.7	20.0	54.7	9.5	5.5	15.0
	4	14.8	20.4	35.2	4.0	5.6	9.6
	5	7.6	11.8	19.4	2.1	3.2	5.3
	6	7.5	19.8	27.3	2.1	5.4	7.5
	7	19.0	22.5	41.5	5.2	6.2	11.4
	8	15.1	17.6	32.7	4.1	4.8	9.0
	9	19.0	20.4	39.4	5.2	5.6	10.8
	mean	17.7 ± 3.0	16.2 ± 2.1	34.0 ± 3.8	4.9 ± 0.8	4.5 ± 0.6	9.3 ± 1.0

3.2.2 Estimation of Cu removal potentials of DR and RU

Other media also have the potentials to remove Cu in the Field, such as drainage and runoffs. Since a part of precipitation enters the fields as effective rainfalls, only partial rainfall during large rainfall events can escape the system as drainage and runoffs. Due to its unpredictability and obscurity, this study estimated potential Cu removal rates of drainage and runoffs by actual precipitation and theoretical effectiveness. This was not considered in the source apportionment due to its uncertainties.

The Cu concentrations of DR ranged from not detectable to 0.10 mg/L, the Cu concentrations of RU ranged from not detectable to 0.20 mg/L (錯誤! 找不到參照來源). It varied in different samples and different sampling dates. For RU samples, because the sampling bottles were inserted on the ridge of Field A, it sampled not only the runoffs on the ridge, but also some random ingredients, such as insects, leaves, and sediments. Because no evidence clearly showed the collected runoffs originated from the overflow of ponded water from the fields, we did not include drainage into our mass balance model.

Table 5. Cu concentration of runoffs and drainage

Type	Sampling date	#	Cu concentration (mg/L)
Runoff	2020/4/23	RU1	n.d.
		RU2	n.d.
		RU3	n.d.
	2020/5/28	RU1	0.03 ± 0.01
		RU2	0.12 ± 0.01
		RU3	0.05 ± 0.01
	2020/6/23	RU1	0.02 ± 0.01
		RU2	n.d.
		RU3	0.20 ± 0.10
	2020/7/10	RU1	n.d.
		RU2	0.06 ± 0.03
		RU3	0.06 ± 0.03
Drainage	2020/4/23	DR1	0.05 ± 0.01
		DR2	0.06 ± 0.01
	2020/5/28	DR1	n.d.
	2020/6/23	DR2	0.10 ± 0.01

n.d.: not detected.

DR was estimated by the effective rainfalls and actual rainfalls. Because the effective rainfalls entered the field and absorbed by soils or plants, the portion exceeded the effective rainfalls in actual rainfalls were regarded as DR. Combining DR amount in the whole cultivation period (Feb 10 to Jul 10) and the maximum concentration, the maximum, a.k.a. the removal potential carried by DR was estimated (Table 6). The potential was around 0.22 mg/kg (or 42 mg/m²) per harvest.

Only the continuous rainfall event during May 18–28 could potentially cause the overflow. Therefore, the potential of Cu removal was calculated during the event. The

event-wise estimation could provide a more realistic view of RU. The Cu removal carried by RU of the largest event was about 0.25 mg/kg (or 48 mg/m²) in the largest.

Because of the great uncertainties of DR and RU, the total Cu removal was dependent on other factors such as remnant of ponded water, soil water content, no empirical formula was available in our field. This study only approached the ceiling of Cu removal by assuming all extra water escaped via DR or RU. It does not show a significant influence on the net input of Cu. Therefore, it explained the feasibility of excluding DR and RU in our model so far.

Table 6. Estimation of Cu removal potential by water outflow

Period	Type	Rainfall (mm)	Effective rainfall (mm)	outflow (mm)	Cu (mg/L)	Cu removal potential (mg/m ²)	Cu removal potential (mg/kg)
2/10-7/10	drainage	766	330.4	415.6	0.1	42	0.22
5/18-5/28	runoff	313.5	73.7	239.8	0.2	48	0.25

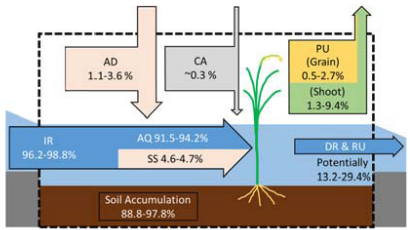


Fig. 4 mass balance model-based source apportionment

3.3 Spatial Distribution of Soil Cu Concentration

Cu concentrations (銅濃度) were determined before (sampled on February 10) and after cultivation (sampled on July 10). Within our sampling period,

the accumulation was not significant. The overall accumulation might be hindered by the intrinsic heterogeneity of soils. The average Cu concentration in topsoil and subsoil before cultivation were 138 ± 21 and 121 ± 21 in Field A and 83 ± 5 and 95 ± 8 in Field B. The average of Cu concentration in topsoil and subsoil before cultivation were 114 ± 24 and 88 ± 17 in Field A and 121 ± 30 and 41 ± 8 in Field B.

The result shows high spatial heterogeneity in both fields (Table 7). The samples closest to the eastern irrigation ditch (A-7, A-8, A-9, B-7, B-8) surpassed the standard Cu concentration of irrigation water, while others remain low. This correlates to our result that most of the Cu inputs were due to the irrigation water, and might associate with early deposition or sedimentation in the adjacent area of the irrigation gate.

Table 7. Cu concentration in topsoil and subsoil before and after the cultivation

Soil Cu	Date	Field A		Field B	
		Cu (mg/kg)		Cu (mg/kg)	
#		Feb 10	Jul 10	Feb 10	Jul 10
Topsoil	1	130	76	89	66
	2	96	58	90	46
	3	105	47	98	67
	4	129	103	76	79
	5	98	51	68	67
	6	43	73	94	67
	7	215*	204*	n.a.	247*
	8	195	222*	68	282*
	9	230*	193	n.a.	171
	average	138 ± 21	114 ± 24	83 ± 5	121 ± 30
subsoil	1	108	87	87	29
	2	82	46	71	40
	3	45	28	91	27
	4	80	66	81	37
	5	83	39	n.a.	20
	6	89	72	81	19
	7	192	181	138	53
	8	194	138	83	100
	9	211*	132	126	40
	average	121 ± 21	88 ± 17	95 ± 8	41 ± 8

* samples exceed the Cu standard of dietary standard (200 mg/kg)

p.s.
1. In 2017 August, Cu concentration topsoil and subsoil of Filed A were reported as 138 mg/kg and 133 mg/kg, respectively (YUHSAN Environmental Engineering Co., 2019).
2. n.a.: not available.

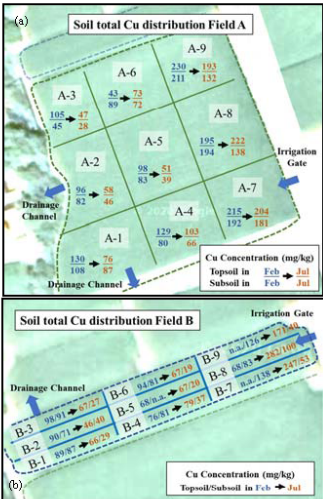


Fig. 5 Spatial distribution of Cu concentrations in topsoils and subsoils in (a) Field A and (b) Field B.

3.4 Evaluation of Critical Loads of Copper

SCL, TDCL, and MDCL were used to estimate TEs under different scenarios. The result displays TEs in different scenarios. In general, Because SCL does not reflect the dependence of the output and the concentration, it might underestimate the output of Cu and results in shorter TEs. On the other hand, TDCL gives the longest TEs. The differences between TEs in SCL and TDCL are around 40% - 43%. Because more details and fewer assumptions were incorporated in MDCL, the following discussion will be mainly based on the results of MDCL and affiliated with SCL and TDCL.

Table 8. Simulated TE in different scenarios.

Model	Field	Uncertainty	TE (a) in Scenarios							
			1	2	3	4	5	6	7	8
SCL	A	M	64	71	77	87	48	52	59	65
		E	59	65	80	91	39	41	52	57
	B	M	23	25	27	29	18	19	22	23
		E	56	63	75	89	36	39	48	53
TDCL	A	M	96	106	115	130	72	78	88	97
		E	89	97	119	135	58	62	78	85
	B	M	36	38	43	45	28	29	34	35
		E	86	97	116	137	55	60	74	82
MDCL	A	M	66	77	80	97	50	56	61	70
		E	61	70	83	101	40	43	54	61
	B	M	24	25	28	30	19	19	22	24
		E	58	69	80	102	37	41	50	57

3.4.1 Positive impact of AWD on TEs

According to the simulated results, AWD can elongate the TE from 17~48% in different scenarios. However, the effectiveness of the current condition and drought condition is not obvious. Therefore, no matter the climate condition, AWD can produce a similar grade of eliminating the accumulation of Cu in soil. The conclusion provides the first view of the benefits of AWD on soil quality and water saving. It is worthy to invest more research to adapt to AWD management. AWD can reduce water usage by about 25% and mitigate the Cu accumulation from 17~48%.

3.4.2 Feasibility of current irrigation standard

According to the collected data, if the irrigation water keeps following the



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

488 regulation, the Cu concentration can sustain 58-70 years under the current climate 489 condition. However, if irrigation water is needed under extreme drought, the TE may 490 lower to 37-43. Under this situation, regardless of the unnoticeable high Cu input, TE 491 is still not likely to be long enough to sustain the utilizing period. Therefore, this 492 regulation should be modified according to the prophet of future climate and irrigation 493 strategies. 494 TEs show inconsistent behavior in different scenarios. In Field B, using this 495 standard can severely underestimate the urgency of Cu accumulation. The non- 496 regularly high Cu input in March caused the annual input even higher than the extreme 497 case induced by irrigation standard, also, TEs can reduce 48%-70%. Under continuous 498 drought conditions, the soil concentration limit can be reached in 20 years. The AWD 499 can postpone the unwilling case from three to five years. 500 Under the current climate, TE can be 24-25 years, however, if the drought 501 continues in near future, TE might be shortened to 19 years. AWD can only extend TE 502 3-5 years, which cannot solve the current issue. However, TE can reach up to 58-69 503 years if the irrigation water quality sustains strictly but the. The gap is caused by 504 unpredictable and undetectable high Cu input. Therefore, the strict monitoring and 505 thorough understanding of pollution sources in the upstream catchment and 506 corresponding strategies for regulating is needed. 507 <u>3.4.3 TE difference due to root removal</u> 508 Under the same scenario, the root removal has an impact on TE 5%-19% and 6%- 509 27% if CF and AWD are applied, respectively. The potential is relatively small. 510 Considering the removal results in extra agricultural waste, soil loss, and machinery 511 replacement, it might be a costly strategy that has a lower benefit-cost ratio. 512 <u>3.5 Uncertainty Analysis</u> 513 Due to the observation in the fields and experiences of farmers, some factors are 514 not considered or barely estimatable. These factors are sometimes unpredictable 515 laborious to obtain, such as undesired irrigation. The others need dense sampling 516 spatially and temporally, such as uneven transportation, bottom sediment on irrigation 517 ditch, illegal disposal of wastes and runoffs. We discussed their impacts on modeling 518 and possible strategies for controlling them. 519 <u>3.5.1 Irrigation and undesired irrigation on input</u> 520 The result shows the total input is highly dependent on the Cu concentration in 25	521 irrigation water and its amount. The data shall be collected as delicate and frequent as 522 possible. For instance, the concentration is rather stable from April to July, however, 523 the concentration reaches 1.5 to 5 times the regulated concentration. This concentration 524 contributed to calculating the Cu input of seeding, land preparation, and irrigation 525 before March 17, which accounted for 40%-60% of total irrigation input. Therefore, the 526 importance of the input might be slightly exaggerated. To better representiveness, 527 irrigation sampling should be frequent. On March 17, although the Cu concentration 528 was quite high, the EC did not show a significant anomaly. Hence, instead of using EC 529 to simulate Cu concentration, we cannot forsake the importance of measurement Cu 530 concentration directly. In fields of high pollution potential, continuous monitoring of 531 Cu concentration is recommended to introduce. It can help delicate the data quality and 532 identify the time of high pollution, that is, can help form the time-dependent pollution 533 preventing strategies. 534 Under current management, after the tillering stage, the irrigation gate was closed 535 according to the observation. However, the gate was loosely closed and resulted in 536 uncalculatable irrigation input. In Field A, the extra irrigation water was guided to the 537 drainage ditch before it entered the field, but in Field B, the extra irrigation water 538 ponded the closest part of the field. Concidentally, this phenomenon can relate to the fact 539 that the topsoil Cu concentration of Field B is higher than of Field A next to the 540 irrigation gate. We, therefore, imply that the uncontrollable input of extra irrigation 541 water may cause significantly higher accumulation in parts adjacent to the irrigation 542 gate. This is worthy to delineate the actual causal relationship in the following studies. 543 <u>3.5.2 High spatial variation of Cu soil concentration</u> 544 The soil analysis shows a high heterogeneity of Cu distribution. The sampling 545 points closest to the eastern road (A-7, A-8, A-9, B-7, B-8, B-9) have the highest 546 concentrations up to 200 mg/kg; those closest to the southern road (A-1, A-4) have 547 relatively high concentrations of around 100 mg/kg. The Cu concentration distribution 548 of Field B is similar to the distribution of Cd and Chromium (Cr) in other paddy fields 549 that these elements have the highest concentration near the irrigation gate and decrease 550 by the distance from it (HSEU et al., 2010). However, because the irrigation ditch and 551 the road are close and parallel to each other, their contributions are not easy to verify. 552 According to the source apportionment result, IR contributed the most portion of Cu 553 input, we can preliminarily conclude that the heterogeneity is mainly controlled by 554 irrigation behavior. However, due to the complexities and uncertainties caused by other 555 anthropogenic behaviors. More information and detailed monitoring are needed to 556 support the observation. 26
557 <u>3.5.3 Other influential factors</u> 558 Several unmentioned factors were observed, such as sediment in the irrigation 559 ditch, illegal disposal of wastes, and runoff. These natural and artificial factors are of 560 potential influence in real situations. The amount is barely measurable. Corresponding 561 monitoring and eliminating strategies are therefore needed. Otherwise, actual TE might 562 be further shrunk due to extra inputs. 563 The sediment in the irrigation ditch is an external factor that might greatly affect 564 the Cu input. Cu may be input to the irrigation ditch by surface runoff, the effluent of 565 Cu-carrying industrial and livestock wastewater. The Cu-rich solids may deposit in the 566 ditch. If any unwilling natural and anthropogenic disturbance (e.g. flooding, dredging) 567 happens, the deposits may release extra Cu to suspended solids or ionic Cu. The extra 568 Cu can then transport to the fields. The practices of dredging could be a major and 569 unpredictable concern. Apart from disturbing the sediments in irrigation ditches, some 570 farmers also tend to transport the sediments into the paddy fields when dredging. 571 Furthermore, incomplete gate closure possibly introduces the continuous injection 572 of irrigation water, which results in unstoppable input and severe accumulation of Cu 573 in the nearest part of the irrigation gate. This phenomenon was especially notable in 574 Field B. Even after the gate was closed, the irrigation water kept flowing into Field B. 575 During the later growing stage of paddy rice, the field is dried. Extra irrigation water is 576 trapped in the nearest parts. The exceptionally high concentration of soil samples B-8, 577 B-9 reflect the possibility of this hypothesis. These soil samples have the highest 578 concentration among all samples (282, 247 mg/kg), which might be an outcome of the 579 continuous inflow of irrigation over years. No evidence can support the estimation of 580 this kind of Cu input. More observation and data need to be collected and analyzed for 581 this specific phenomenon. 582 <u>3.6 Strategies to Sustaining Soil Quality and Food Safety</u> 583 AWD is shown to be a useful strategy to eliminate Cu accumulation and save water 584 effectively. AWD can cut water usage by about 25% and mitigate the Cu accumulation 585 for 17% - 48% without a significant drop in the yields. The higher portion IR contributes 586 to, the more effective AWD can reduce the Cu accumulation. Considering different 587 scenarios of meteorological simulation, FIR may increase 3.00-13.21% in the first 588 harvest (Agricultural Engineering Research Center, 2016). Also, stable water supply is 589 an issue under changing climate. In 2020, Taiwan faced a severe drought. The irrigation 590 water supply was firstly cut among all industries (Ministry of Economic Affairs, 2020). 591 Therefore, applying AWD is surely a solution to both climate change adaptation and 27	592 risks of irrigation-borne pollution. Also, other water-saving management such as 593 ratooning (Frouzi et al., 2018), systems of rice intensification (SRI), modification of 594 water management practice (MWMP), and so forth (Agricultural Engineering Research 595 Center, 2016) are worthy to investigate for mitigating irrigation-borne pollution. 596 4. Conclusion 597 This study analyzed Copper (Cu) in two paddy fields in Taoyuan, Taiwan. The 598 source apportionment and mass-balance model of Cu was established. Irrigation water 599 contributed the most of total Cu input, with the portion 96.2% and 98.8%. The 600 integration of all environmental media derived the estimation of the year of excess (TE) 601 with critical load models (CLs). The result indicates that the Cu might exceed the 602 national standard of soil pollution in 24 years in the most extreme case, hence, the 603 experiment fields cannot be used sustainably. For finding a possible window for 604 eliminating Cu accumulation and elongating TE, the alternative wet/dry irrigation 605 (AWD) was incorporated in CLs. With a significant reduction of water usage by about 606 25% and mitigation of Cu accumulation from 17% - 48%, thus, we concluded that AWD 607 is a remarkable management method to eliminating Cu risks and to adapt to potential 608 drought. Overall, with the help of source apportionment and mass-balance model, 609 water-saving management in paddy field systems are worthy to develop further when 610 confronting environmental challenges, such as climate change and food security. 611 Conflicts of interest 612 There are no conflicts to declare. 613 Acknowledgments 614 High appreciation goes to the Soil and Groundwater Pollution Remediation Funds, 615 Environmental Protection Administration, Executive Yuan, ROC (Taiwan) for their 616 financial support. 617 References 618 Agricultural Engineering Research Center. (2016). <i>Evaluation of Cooperation for</i> 619 <i>Improving Water Resource and Irrigation Management Associated with Climate</i> 620 <i>Change Adaptation (in Mandarin)</i>. 621 Alsaadán, M., Rashed Sarker, M. A., Islam, Z., & Tisdell, C. (2020). Adoption of 622 alternate wetting and drying (AWD) irrigation as a water-saving technology in 623 Bangladesh: Economic and environmental considerations. <i>Land Use Policy</i>, 91, 28



附錄

624 104430. https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2019.104430 625 Alsaleh, K. A. M., Meuser, H., Usman, A. R. A., Al-Wabel, M. I., & Al-Farraj, A. S. 626 (2018). A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level 627 in urban soils influenced by mining and industrial activities. <i>Journal of</i> 628 <i>Environmental Management</i>, 206, 731–739. 629 https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.026 630 Bouman, B. A. M., Wopereis, M. C. S., Kropff, M. J., ten Berge, H. F. M., & Tuong, 631 T. P. (1994). Water use efficiency of flooded rice fields II. Percolation and 632 seepage losses. <i>Agricultural Water Management</i>, 26(4), 291–304. 633 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3774(94)90015-9 634 Brewer, G. J. (2015). Divalent copper as a major triggering agent in Alzheimer's 635 disease. <i>Journal of Alzheimer's Disease</i>, 46(3), 593–604. 636 https://doi.org/10.3233/JAD-143123 637 Central Weather Bureau. (2020). <i>CWB Observation Data Inquire System</i>. https://e- 638 service.cwb.gov.tw/HistoryDataQuery/index.jsp 639 Irrigation Act, Pub. L. No. Huarong (1) Jingzi 10900083031 (2020). 640 https://law.coa.gov.tw/glnrnewsout/EngLawContent.aspx?lan=E&id=388 641 Dai, A. (2013). Increasing drought under global warming in observations and models. 642 <i>Nature Climate Change</i>, 3(1), 52–58. https://doi.org/10.1038/nclimate1633 643 Dong, J., & Xiao, X. (2016). Evolution of regional to global paddy rice mapping 644 methods: A review. In <i>ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing</i> 645 (Vol. 119, pp. 214–227). Elsevier B.V. 646 https://doi.org/10.1016/j.isprsjrs.2016.05.010 647 Soil and Groundwater Pollution Remediation Act, Pub. L. No. Presidential Order Yi- 648 Yi 09900024211 (2010). 649 https://law.moj.gov.tw/ENG/LawClass/LawAll.aspx?pcode=C0110001 650 Feng, W., Guo, Z., Xiao, X., Peng, C., Shi, L., Ran, H., & Xu, W. (2020). A dynamic 651 model to evaluate the critical loads of heavy metals in agricultural soil. 652 <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i>, 197, 110607. 653 https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110607 654 Firouzi, S., Nikdab, A., & Aminpanah, H. (2018). Rice single cropping or ratooning 655 agro-system: which one is more environment-friendly? <i>Environmental Science</i> 656 <i>and Pollution Research</i>, 25(32), 32246–32256. https://doi.org/10.1007/s11356- 657 018-3076-z 658 Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Sietrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., 659 & Gronberg, D. A. (2006). The toxicity of cadmium and resulting hazards for 660 human health. <i>Journal of Occupational Medicine and Toxicology</i>, 1(1), 22. 661 https://doi.org/10.1186/1745-6673-1-22	662 Guan, Q., Wang, F., Xu, C., Pan, N., Lin, J., Zhao, R., Yang, Y., & Luo, H. (2018). 663 Source apportionment of heavy metals in agricultural soil based on PMF: A case 664 study in Heli Corridor, northwest China. <i>Chemosphere</i>, 193, 189–197. 665 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.151 666 He, S., Wang, X., Wu, X., Yin, Y., & Ma, L. Q. (2020). Using rice as a remediation 667 plant to deplete bioavailable arsenic from paddy soils. <i>Environment</i> 668 <i>International</i>, 141, 105799. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105799 669 He, X., Qiao, Y., Liang, L., Knudsen, M. T., & Martin, F. (2018). Environmental life 670 cycle assessment of long-term organic rice production in subtropical China. 671 <i>Journal of Cleaner Production</i>, 176, 880–888. 672 https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.045 673 Henson, T. E., Navratilova, J., Tennant, A. H., Bradham, K. D., Rogers, K. R., 674 & Hughes, M. F. (2019). In vitro intestinal toxicity of copper oxide nanoparticles 675 in rat and human cell models. <i>Nanotoxicology</i>, 13(6), 795–811. 676 https://doi.org/10.1080/17435390.2019.1578428 677 HSEU, Z.-Y., SU, S.-W., LAI, H.-Y., GUO, H.-Y., CHEN, T.-C., & CHEN, Z.-S. 678 (2010). Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice 679 varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: New aspects for food safety 680 regulation and sustainable agriculture. <i>Soil Science & Plant Nutrition</i>, 56(1), 31– 681 52. https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2009.00442.x 682 Ishfaq, M., Farooq, M., Zulfiqar, U., Hussain, S., Akbar, N., Nawaz, A., & Anjum, S. 683 A. (2020). Alternate wetting and drying: A water-saving and ecofriendly rice 684 production system. <i>Agricultural Water Management</i>, 241, 106363. 685 https://doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106363 686 Jomova, K., Jenisova, Z., Feszterova, M., Baros, S., Liska, J., Hudcova, D., Rhodes, 687 C. J., & Valko, M. (2011). Arsenic: Toxicity, oxidative stress and human disease. 688 In <i>Journal of Applied Toxicology</i> (Vol. 31, Issue 2, pp. 95–107). J Appl Toxicol. 689 https://doi.org/10.1002/jat.1649 690 Ministry of Economic Affairs. (2020). The Announcement of Cutting Water Supply 691 for Irrigation in Taoyuan, Hsinchu, and Miaoli Regions (in Mandarin). <i>Executive</i> 692 <i>Yuan</i>, 26(200). 693 https://www.lawbank.com.tw/news/NewsContent.aspx?NID=172187.00 694 Miyani, M. A. (2015). Droughts in Asian Least Developed Countries: Vulnerability 695 and sustainability. <i>Weather and Climate Extremes</i>, 7, 8–23. 696 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wace.2014.06.003 697 Nouri, J., Khorasani, N., Lorestani, B., Karami, M., Hassani, A. H., & Yousefi, N. 698 (2009). Accumulation of heavy metals in soil and uptake by plant species with 699 phytoremediation potential. <i>Environmental Earth Sciences</i>, 59(2), 315–323.
700 https://doi.org/10.1007/s12665-009-0028-2 701 Pascual, V. J., & Wang, Y.-M. (2017). Utilizing rainfall and alternate wetting and 702 drying irrigation for high water productivity in irrigated lowland paddy rice in 703 southern Taiwan. <i>Plant Production Science</i>, 20(1), 24–35. 704 https://doi.org/10.1080/1343943X.2016.1242373 705 Peng, C., Wang, M., Chen, W., Chang, A. C., & Crittenden, J. C. (2017). Mass 706 balance-based regression modeling of Cd and Zn accumulation in urban soils of 707 Beijing. <i>Journal of Environmental Sciences</i>, 53, 99–106. 708 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.012 709 Qu, M. K., Li, W. D., Zhang, C. R., Wang, S. Q., Yang, Y., & He, L. Y. (2013). 710 Source Apportionment of Heavy Metals in Soils Using Multivariate Statistics 711 and Geostatistics. <i>Pedosphere</i>, 23(4), 437–444. https://doi.org/10.1016/S1002- 712 0160(13)60036-3 713 Shi, T., Ma, J., Wu, F., Ju, T., Gong, Y., Zhang, Y., Wu, X., Hou, H., Zhao, L., & Shi, 714 H. (2019). Mass balance-based inventory of heavy metals inputs to and outputs 715 from agricultural soils in Zhejiang Province, China. <i>Science of The Total</i> 716 <i>Environment</i>, 640, 1269–1280. 717 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.044 718 Sinthrom, P., Chidthaisong, A., & Towprayoon, S. (2019). Effect of alternate wetting 719 and drying water management on rice cultivation with low emissions and low 720 water used during wet and dry season. <i>Journal of Cleaner Production</i>, 223, 980– 721 988. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.212 722 Sun, L., Cao, X., Li, M., Zhang, X., Li, X., & Chai, Z. (2017). Enhanced 723 bioremediation of lead-contaminated soil by <i>Solanum nigrum</i> L. with <i>Mucor</i> 724 <i>circinelloides</i>. <i>Environmental Science and Pollution Research</i>, 24(10), 9681– 725 9689. https://doi.org/10.1007/s11356-017-8637-z 726 Taoyuan Irrigation Association. (2009). <i>Irrigation Management (in Mandarin)</i>. 727 https://www.iatyu.nat.gov.tw/tw/et/c/methodwater.asp 728 Tsai, S.-M., Chen, S., & Wang, H.-Y. (2005). A Study on the Practical Model of 729 Planned Effective Rainfall for Paddy Fields in Taiwan. <i>Journal of Marine</i> 730 <i>Science and Technology</i>, 13(2), 73–82. 731 https://doi.org/10.6119/JMST.200506_13(2).0001 732 Wang, J., Su, J., Li, Z., Liu, B., Cheng, G., Jiang, Y., Li, Y., Zhou, S., & Yuan, W. 733 (2019). Source apportionment of heavy metal and their health risks in soil- 734 dustfall-plant system nearby a typical non-ferrous metal mining area of 735 Tongling, Eastern China. <i>Environmental Pollution</i>, 254, 113089. 736 https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113089 737 Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Shingeder, G., Lombi, E., & Adriano,	738 D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential 739 extraction procedure. <i>Analytica Chimica Acta</i>, 436(2), 309–323. 740 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00924-2 741 Williams, P. N., Price, A. H., Raab, A., Hossain, S. A., Feldmann, J., & Meharg, A. A. 742 (2005). Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to 743 dietary exposure. In <i>Environmental Science and Technology</i> (Vol. 39, Issue 15, 744 pp. 5531–5540). American Chemical Society. 745 https://doi.org/10.1021/es0502324 746 Wu, S., Feng, X., & Wittmeier, A. (1997). Microwave digestion of plant and grain 747 reference materials in nitric acid or a mixture of nitric acid and hydrogen 748 peroxide for the determination of multi-elements by inductively coupled plasma 749 mass spectrometry. <i>Journal of Analytical Atomic Spectrometry</i>, 12(8), 797–806. 750 https://doi.org/10.1039/a607217h 751 YUH SHAN Environmental Engineering Co., L. (2019). <i>Purchasing Rice to</i> 752 <i>Encourage Farmers and Delivering Propaganda to Protect Agricultural Field</i> 753 <i>(in Mandarin)</i>. 754 Zhang, M.-K., Liu, Z.-Y., & Wang, H. (2010). Use of Single Extraction Methods to 755 Predict Bioavailability of Heavy Metals in Polluted Soils to Rice. 756 <i>Communications in Soil Science and Plant Analysis</i>, 41(7), 820–831. 757 https://doi.org/10.1080/00103621003592341 758 Zhu, Q. H., Huang, D. Y., Liu, S. L., Luo, Z. C., Zhu, H. H., Zhou, B., Lei, M., Rao, 759 Z. X., & Cao, X. L. (2012). Assessment of single extraction methods for 760 evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in 761 contaminated acidic paddy soil. <i>Plant, Soil and Environment</i>, 58(2), 98–103. 762 https://doi.org/10.17221/358/2011-pse

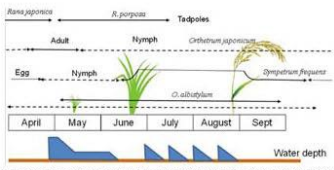


建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

1	Heavy Metals in Paddy Field Agroecosystems: Perspectives and Prospects	17	Outlines
2		18	Abstract1
3	Yi-Ho Tseng*, Kung-Hui He*, Shu-Yuan Pan,*	19	1. Introduction3
4	*Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University, No. 1, Section 4, Roosevelt Road, Taipei City, 10617 Taiwan (R.O.C.)	20	1.1 Toxicity of heavy metals for crops and human.....3
5		21	1.2 The origins and intrinsic properties of heavy metals.....3
6	*Corresponding author. E-mails: sypan@ntu.edu.tw (SY Pan).	22	1.2 The influence on soil microbial community.....4
7	Abstract	23	1.3 The paddy rice and the society.....4
8	Heavy metals are potential toxic elements which might induce problems on food safety and security.	24	1.4 The knowledge gaps in heavy metal studies.....4
9	The accumulation in soils and the influences on crops are key factors to evaluate the actual impact on society. Therefore, monitoring methods, criteria, model prediction are important to assess the sustainability of targeting systems. To achieve a better blueprint on future management plans, we reviewed and characterized different heavy metals, prophetic models and potential remediation scenarios. This review established a practical guidance for future heavy metal-related research to establish solid framework and experimental settings.	25	1.5 Objectives.....5
10		26	2. Heavy metal accumulation: models and details5
11		27	2.1 Paddy field system.....5
12		28	2.2 Sources and Receptors.....6
13		29	2.3 Modelling the heavy metal dynamic (mass balance model) (Table of inventories).....6
14		30	2.4 Dominant inventories.....7
15		31	2.5 Trade off in data quality and completeness.....7
16	Keywords: heavy metal, soil remediation, paddy field, food safety.	32	
		33	4. In-situ solutions to heavy metal-contaminated soil7
		34	4.1 In-situ physical remediation.....8
		35	4.2 In-situ chemical remediation.....8
		36	4.3 In-situ biological remediation.....9
		37	4.4 Innovative and sustainable heavy metal binder as soil conditioner.....9
		38	5. Agroecosystem Services-Heavy metals9
		39	6. Perspectives and Prospects9
		40	6.1 Uptake efficiency and saturation in biomass.....9
		41	6.2 Mismatch of strategies and dominant inventories.....9
		42	6.3 New perspectives: limiting using years.....9
		43	6.4 New prospects.....9
		44	6.4.1 Developing heterogeneity-involved sampling and remediation strategies.....9
		45	6.4.2 Positive sum game in heavy metal remediation.....9
		46	6.4.3 Thorough story of elements-Biogeochemistry.....9
		47	7. Conclusion10
		48	References10
		49	
		50	
51	1. Introduction	86	so-called "non-essential heavy metals", but affect normal operation of non-essential heavy metals including lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg), gallium (Ga), indium (In), thallium (Tl), germanium (Ge), stibium (Sb), barium (Ba), bismuth (Bi), strontium (Sr) and silver (Ag).
52	1.1 Toxicity of heavy metals for crops and human	90	1.2 The influence on soil microbial community
53	Soil is the foundation of terrestrial ecosystem, the pollution and the fertility directly affect the health of crops, livestock and humans (Bünemann et al., 2018). Paddy rice is one of the most consumed crops in the world. Among all kinds of pollutions, heavy metals are of most concern due to their intrinsic characteristics, such as bioaccumulation (Clements & Ma, 2016), carcinogenicity (ref), indecomposability (ref), etc. These indecomposable heavy metals are uptook by crops or grass and transported to humans via food chains. Heavy metals had caused several diseases, for instance, itai-itai disease caused by cadmium (Aoshima, 2016), Minamata disease induced by mercury (Ekino et al., 2007), Blackfoot disease caused by arsenic (Chen et al., 1994), etc. These raised concerns in public health. Therefore, understanding the behaviors and appropriate management methods have never ended.	91	Microbial activity plays an important role in crop productivity in term of ecosystem services, since soil microbes have beneficial functions such as decomposition, mineralization, mobilizing nutrients and immobilizing toxic chemicals (Aislabie & Deslippe, 2013). The microbes function as regulator in maintaining Carbon (C), Nitrogen (N) and Phosphorus (P) cycles. However, the input of heavy metals may modify the microbial structure and functioning in soils. In heavy metal-contaminated area, decline of several microbial indexes was reported, e.g. enzymatic activity, microbial diversity, microbial biomass C, etc (Zhang et al., 2013). With a more careful inspect of heavy metals, Cd, V and Ti were shown to have negative correlation to more microbial indexes (Bai et al., 2020). In some cases, microbes are inhibited by specific elements, for instance, methanogens are suppressed by Ni in paddy soils (Xueping et al., 2020).
54		103	1.3 The paddy rice and the society
55		104	Ingestion is a common path for human to intake heavy metals. As one of the major staple food, rice has second highest yearly consumption, XXX tons, among all crops. It is the main dietary for around XXX % of total population in the world. The uptakes of heavy metal directly affect the safety and quality of rice-based dietary culture. Paddy rice, as the most applied practices of rice cultivation, its healthiness has significant impacts on public health. Large water demands make the accumulation of recalcitrant pollutants not ignorable in paddy fields. Therefore, clear evaluating the fates of naturally and anthropogenic heavy metal is necessary to be studied. Moreover, due to the derived topics of paddy soil, for example, the productivity, greenhouse gas (GHG) emission, circular economic, etc. The studies of paddy rice can never be outdated.
56		114	1.4 The knowledge gaps in heavy metal studies
57		115	Because of the difficulties of controlling variables in field condition, the heavy metal studies in paddy soils are often limited or region-dependent. An even more vital issue is the intrinsic heterogeneity of soil as well as other related media, such as air, water and (microbial)ecosystems, etc. Mostly, previous studies are rather fragmented and conservative. There are no simple ways to synthesize all the information, however,
58		116	
59		117	
60		118	
61		119	
62			
63			
64			
65			
66			
67			
68			
69			
70			
71			
72			
73			
74			
75			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			



附錄

120 this must be reached when considering the public health in a more populated future. 121 Current regulations of heavy metals in most of countries are more about managing 122 irrigation water and soil separated. Without considering the mass dynamics of plant- 123 soil-water nexus, the effectiveness of the regulations is rather limited in terms of time. 124 1.5 Objectives 125 Better understanding of fluxes of each heavy metal can directly reflect the efficacy 126 of mitigating heavy metals. Although the information of each heavy metal is rather 127 fragmented, this also provides a direction of research. Some studies successfully 128 constructed the inventories of heavy metals input and output (Yi et al., 2018) which can 129 give a solid guidance or better suggestions. This paper synthesized studies which 130 successfully interpret the inventories of any listed heavy metals in order to 1. ameliorate 131 the data collecting processes by evaluating the data quality, 2. establish the regulations 132 considering the actual exposure by inventories and 3. evaluate remediation methods 133 particularly for paddy field to optimize the control or remediation of heavy metal 134 contaminated field. 135 2. Heavy metal accumulation: models and details 136 2.1 Paddy field system 137 As a target system, the paddy field is confined by the surrounding walls and an 138 underlying plow sole. With a low permeability of the subsoil and the plow sole, the 139 percolation rate is usually laid in 0-1.5 cm/day; yet, only extreme cases may reach 5 140 cm/day (Bouman et al., 1994). Therefore, the paddy field is able to retain water to grow 141 the paddy rice. For mass balance model, the system usually includes the paddy soil, soil 142 water, surface water and the plants. Heavy metals usually enter the system by 143 atmospheric deposition, irrigation and application of fertilizers and pesticides. These 144 heavy metal would accumulate in the soil or uptake by plants and leave the system by 145 the removal of the plant (including the crops and residues) by the end of a period of 146 cultivation. 147 A paddy undergoes 1 to 2 period of cultivation in one year. Each period includes 148 fallow stage, nursery stage (include seed stage and germination stage), vegetative phase 149 (seedling, tillering and stem elongation), reproductive phase (booting and flowering 150 stage) and ripening phase (milk, dough and mature stage). Irrigation usually applies 151 during vegetative and reproductive phases but the management may be varied due to 152 different practices by regions. The water depth varies according to different growing 153 stages (Fig. 1, Natuhara, 2013). 5	 154 Fig. Phase of paddy rice growth and water consumption (Natuhara, 2013) 155 156 2.2 Sources and Receptors 157 Heavy metals can enter the paddy field system via several pathways, 1. 158 atmospheric deposit (include dust deposits and co-precipitation deposits), 2. irrigation 159 and 3. chemical applications. During the growing season, the heavy metals enter the 160 plant by uptake and enter the soils in crystalized or adsorption forms due to the loss of 161 water. These processes are dynamic and therefore the heavy metals can exit the system 162 by 1. surface runoffs during large precipitation events, 2. overflow of irrigation water, 163 3. leaching and 4. other unpredictable pathway. Leaching is less significant in the paddy 164 field system due to the confinement by plow sole on the bottom. These component 165 constitute the crucial inputs and outputs in paddy soil systems. 166 2.3 Modelling the heavy metal dynamic (mass balance model) (Table of inventories) 167 The exposure heavy metals is the key factor to delineate the risk of heavy metal 168 induced diseases. The concentration is the crucial aspect directly linking the present 169 exposure. Relatedly, understanding the dynamics of heavy metals allows to inspect the 170 future trend of exposure. Therefore, the mass balance model provides a thorough view 171 of mass inputs, outputs and storage in a specific target in a system. A basic approach of 172 mass balance model is inventories of all inputs and outputs. This method inspects as 173 many inventories as possible, and provides detailed understanding of the contribution 174 of different input path which provides insights toward management strategies in field 175 scale (Qian et al., 2018). Mass balance model could also apply in regional scale. With 176 sufficient data of inventories, the model can help to identify dominant components 177 regarding specific heavy metal and assist in developing effective control methods (Shi 178 et al., 2019). An extensive model can provide a future trend in a regional scales, for 179 instance, Six & Smolders, 2014 reported a European Union level of estimation of future 180 Cd balance by considering inputs (atmospheric deposit, P-fertilizer application, liming, 6
181 manure application and sludge input) and outputs (plant offake and leaching) which is 182 able to predict and evaluate the efficacy of introducing a new adaptation in 2003. The 183 inventory method is powerful in sketching the potential scenario of heavy metals in the 184 future. However, the quality of models depends on enormity and completeness of 185 inventory data, such as, heavy metal input, soil properties, and plant off take and 186 hydrogeological data (Peng et al., 2017). The oversimplification or lacks of specific 187 properties (i.e. pH) might lead to an unawareness of the heterogeneity of heavy metals 188 in different regions (Six & Smolders, 2014). 189 An alternative method is using regression to delineate heavy metal behaviors. This 190 method embeds the multivariate regression in mass balance model and is able to 191 identify the contributions of heavy metals from various source (Yincian Song et al., 192 2018). Moreover, when addressing the distance into a multivariate linear regression, the 193 data can provide good prediction in terms of spatial distribution of heavy metals (Huang 194 et al., 2018, the R-squares of validation dataset of excessive As, Cd, Hg, Pb are 0.394, 195 0.401, 0.557, 0.606, respectively). 196 2.4 Dominant inventories 197 2.5 Trade off in data quality and completeness 198 The heterogeneous inputs of heavy metal sources results in spatial heterogeneity 199 of heavy metals. In paddy field, the spatial distributions of some heavy metals in soils 200 are sketched by irrigation water due to its dominance of input inventory of Cd 201 (Römke et al., 2009) and Cr (Høu et al., 2010). 202 Recently, remote sensing techniques are found to be potential to detect heavy metals by 203 using hyperspectral data to map heavy metals in soils (Z. Liu et al., 2019) and laser 204 filament to detect ppm-level heavy metals in water (H. Li et al., 2019). However, due to 205 the limitation of detecting, this is not widely applicable in most of the cases (Wang et 206 al., 2018). For such a concerned and health-relevant issue, these heterogeneities must 207 be considered. Data with higher resolution which are facilitated by sophisticated model 208 is necessary in the forthcoming challenging and changing environment. 209 4. In-situ solutions to heavy metal-contaminated soil 210 Considering the treatment location, all remediation methods of heavy metal 211 contaminated soils can be grouped to in-situ methods and ex-situ methods. The in-situ 212 remediation is needless to excavate or transport soil and thus, is beneficial to lower the 213 soil disturbance, exposure and the treatment cost (Liu et al., 2018) therefore, in-situ 214 methods are more worthy to develop and pay attention on. 7	215 According to the mechanisms the remediation methods basically be divided to 216 physical, chemical and biological (Gong et al., 2018; Liu et al., 2018). 217 4.1 In-situ physical remediation 218 The first group of physical methods, utilize the intuitive and simple concept, 219 separation. Surface capping and encapsulation by layers or barriers with low- 220 permeability isolate the contaminated site. The risk of heavy metal exposure fluctuate 221 depending on hydrological features, therefore, the evaluation and follow up monitoring 222 is needed. The overall cost ranges from \$20 m² to \$90 m² in the U.S. (Liu et al., 2018). 223 Encapsulation is an alternative of using physical separation. Isolation of contaminated 224 sites restrains the heavy metals and therefore, reducing off-site dispersion of heavy 225 metals (Mewer, 2013). 226 Next, electrokinetic remediation is a new and effective method using electricity to 227 separate heavy metals from the soil system. An adequate electric field gradient of 228 induces metal ions migrating towards the oppositely charged electrodes. The 229 contaminant-accumulated electrodes are applied with selected treatment, such as 230 electroplating, precipitation/co-precipitation, sorption with ion-exchange resins or 231 treating the adjacent heavy metal enriched in aqueous phase. (Gong et al., 2018). It is 232 worthy to mention that the efficacy of electrokinetic remediation is rather high. When 233 ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is incorporated, ion-exchange membranes 234 were performed to treat Pb-EDTA and Cd-EDTA co-contaminated red soil. The results 235 showed that 61% Cd and 83% Pb were removed after a 7-day treatment under 236 electrolyte pH at 10 (Song et al., 2019). A modified method used the pulsed and 237 successfully consumed less than half of energy in conventional way, but achieved 238 62.41% removal rate of Cu, yet Pb removal was not ideal (Usman et al., 2020). 239 Therefore, improvement of efficacy may be achieved by using alternative chelate or 240 absorbent or using alternative electricity managing strategies (Gong et al., 2018). 241 4.2 In-situ chemical remediation 242 Chemical remediation methods incorporate mechanisms such as immobilization, 243 stabilization, solidification and removal of mobilized forms (Gong et al., 2018). The 244 optimal method depends on the conditions of each site. For instance, soil wash, which 245 involves mobilization and leaching, has high efficiency to suit the highly contaminated 246 site where immediate treatment required (Edouard Ifon et al., 2019). Contrarily, some 247 techniques of adding amendments can only immobilize the heavy metals and abate their 248 bioavailability but not discharge them, therefore, is only effective in site of slight or 249 predictable contamination (Gong et al., 2018). In order to constrain the preferably 8



建立水田中土壤重金屬質量平衡模式

250 chemical remediation method, the inherent properties of amendments and the cost- 251 effectiveness must be assessed/unattached. 252 <i>4.3 In-situ biological remediation</i> 253 There are also reported methods which include across more mechanisms (ref). 254 <i>4.4 Innovative and sustainable heavy metal binder as soil conditioner</i> 255 Toward a more sustainable future, the waste or waste water may be an alternative 256 solution to lower the heavy metal uptakes. These waste may origin from husbandry 257 (chicken, swine husbandry, dairy farm, etc.), industry (charcoal, pyroigneous acid, etc.) 258 and has the potential to be incorporated in paddy rice culturing. Due to the complexity 259 of the waste, different heavy metals may behave differently. In case of input of swine 260 and chicken manure, Cd and Pb availability decrease yet total amount accumulate 261 owing to the continuous input (Wan et al., 2020). Pyroigneous acid is shown to have 262 the chelating site to adsorb heavy metal and decrease to available heavy metals in soils 263 (Benzon & Lee, 2017). These studies were not necessarily done in the paddy soils, but 264 reusing of these wastes opens a window of embodying paddy rice cultivation system in 265 circular economy. 266 5. Agroecosystem Services-Heavy metals 267 6. Perspectives and Prospects 268 <i>6.1 Uptake efficiency and saturation in biomass</i> 269 <i>6.2 Mismatch of strategies and dominant inventories</i> 270 <i>6.3 New perspectives: limiting using years</i> 271 <i>6.4 New prospects</i> 272 <i>6.4.1 Developing heterogeneity-involved sampling and remediation strategies</i> 273 <i>6.4.2 Positive sum game in heavy metal remediation</i> 274 <i>6.4.3 Thorough story of elements-Biogeochemistry</i> 275 As a synthetic subject regarding to the processes in Biosphere, Pedosphere, 276 Lithosphere, Atmosphere and Hydrosphere, Biogeochemistry is a disciplinary of 277 cruciality. Traditionally, heavy metals were of importance in toxicology, public health	278 issues. As relevant regulation and remediation techniques are gradually matured, 279 these topic are slightly cooled down. However, the heavy metals caused by the 280 excavation of mines (Li et al., 2014), fossil fuel consumptions (Kumar et al., 2019) and 281 acidification of soil (Bolan et al., 2003) keep input in Biosphere, Pedosphere, 282 Atmosphere and Hydrosphere. Due to the indegradability, the diminishing of heavy 283 metals is not expectable. Thus, the fate, element cycle and (bio)chemical path, namely 284 Biogeochemistry, of heavy metals is inevitable. 285 7. Conclusion 286 References 287 Adrees, M., Ali, S., Rizwan, M., Ibrahim, M., Abbas, F., Farid, M., Zia-ur-Rehman, M., 288 Irshad, M. K., &Bharwana, S. A. (2015). The effect of excess copper on growth and 289 physiology of important food crops: a review. <i>Environmental Science and Pollution</i> 290 <i>Research</i>, 22(11), 8148–8162. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4496-5 291 Aitlabie, J., &Deslippe, J. R. (2013). Soil microbes and their contribution to soil 292 services. In <i>Ecosystem services in New Zealand: conditions and trends</i> (pp. 143– 293 161). Manaaki Whenua Press, Landcare Research. 294 Alloway, B. J. (2013). <i>Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils BT - Heavy</i> 295 <i>Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability</i> (B. 296 J Alloway (ed.), pp. 11–50). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2 298 Aoshima, K. (2016). Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by 299 environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives. <i>Soil</i> 300 <i>Science and Plant Nutrition</i>, 62(4), 319–326. 301 https://doi.org/10.1080/00380768.2016.1159116 302 Bai, X.-T., Wang, J., Dong, H., Chen, J.-M., &Ge, Y. (2020). Relative importance of 303 soil properties and heavy metals/metalloids to modulate microbial community and 304 activity at a smelting site. <i>Journal of Soils and Sediments</i>. 305 https://doi.org/10.1007/s11368-020-02743-8 306 Becker, M., &Arch, F. (2005). Iron toxicity in rice—conditions and management 307 concepts. <i>Journal of Plant Nutrition and Soil Science</i>, 168(4), 558–573. 308 https://doi.org/10.1002/pln.200520504 309 Benzon, H. R. L., &Lee, S. C. (2017). Pyroigneous Acids Enhance Phytoremediation 310 of Heavy Metal-Contaminated Soils Using Mustard. <i>Communications in Soil</i> 311 <i>Science and Plant Analysis</i>, 48(17), 2061–2073. 312 https://doi.org/10.1080/00103624.2017.1406102 313 Bolan, N. S., Adriano, D. C., &Chintin, D. (2003). Soil acidification and liming
314 interactions with nutrientand heavy metal transformationand bioavailability 315 [Bookitem]. In <i>Advances in agronomy</i>. (Vol. 78, Issue 21). Academic Press. 316 https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)78006-1 317 Bouman, B. A. M., Woperis, M. C. S., Kropff, M. J., tenBerge, H. F. M., &Tuong, T. 318 P. (1994). Water use efficiency of flooded rice fields II. Percolation and seepage 319 losses. <i>Agricultural Water Management</i>, 26(4), 291–304. 320 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3774(94)90015-9 321 Bünemann, E. K., Bongiorno, G., Bai, Z., Creamer, R. E., DeDeyn, G., deGoede, R., 322 Flekens, L., Geissen, V., Kuypers, T. W., Mäder, P., Puleman, M., Sukkel, W., 323 vanGroenigen, J. W., &Brussaard, L. (2018). Soil quality – A critical review. In 324 <i>Soil Biology and Biochemistry</i>. https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030 325 Chen, S.-L., Dzeng, S. R., Yang, M.-H., Chiu, K.-H., Shieh, G.-M., &Wai, C. M. (1994). 326 Arsenic Species in Groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan. 327 <i>Environmental Science & Technology</i>, 28(5), 877–881. 328 https://doi.org/10.1021/es00054a019 329 Clemens, S., &Ma, J. F. (2016). Tonic Heavy Metal and Metalloid Accumulation in 330 Crop Plants and Foods. <i>Annual Review of Plant Biology</i>, 67(1), 489–512. 331 https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-043015-112301 332 Edouard Ifon, B., Crépin Finagoun Togbé, A., Arsène Sewedo Tometin, L., Suanon, F., 333 &Yessoufou, A. (2019). Metal-Contaminated Soil Remediation: Phytoremediation, 334 Chemical Leaching and Electrochemical Remediation. In <i>Metals in Soil -</i> 335 <i>Contamination and Remediation</i>. https://doi.org/10.5772/intechopen.81223 336 Ekino, S., Sasa, M., Ninomiya, T., Imamura, K., &Kitamura, T. (2007). Minamata 337 disease revisited: An update on the acute and chronic manifestations of methyl 338 mercury poisoning. <i>Journal of the Neurological Sciences</i>, 262(1), 131–144. 339 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jns.2007.06.036 340 Gong, Y., Zhao, D., &Wang, Q. (2018). An overview of field-scale studies on 341 remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical 342 progress over the last decade. <i>Water Research</i>, 147, 440–460. 343 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.024 344 Hristozkova, M., Geneva, M., &Stancheva, I. (2006). Response of Pea Plants (<i>Pisum</i> 345 <i>sativum</i> L.) to Reduced Supply with Molybdenum and Copper. <i>INTERNATIONAL</i> 346 <i>JOURNAL OF AGRICULTURE & BIOLOGY</i>, 8(2), 218–220. https://doi.org/1560-8530/2006/08-2-218-220 348 HSEU, Z.-Y., SU, S.-W., LAI, H.-Y., GUO, H.-Y., CHEN, T.-C., &CHEN, Z.-S. 349 (2010). Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties 350 in metal-contaminated soils of Taiwan: New aspects for food safety regulation and 351 sustainable agriculture. <i>Soil Science & Plant Nutrition</i>, 56(1), 31–52.	352 https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2009.00442.x 353 Huang, Y., Deng, M., Wu, S., Japenga, J., Li, T., Yang, X., &He, Z. (2018). A modified 354 receptor model for source apportionment of heavy metal pollution in soil. <i>Journal</i> 355 <i>of Hazardous Materials</i>, 354, 161–169. 356 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.006 357 Kumar, V., Panhar, R. D., Sharma, A., Bakshi, P., Singh Sidhu, G. P., Bati, A. S., 358 Karacuras, I., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., Gyan-Agyei, Y., &Rodrigo-Comino, 359 J. (2019). Global evaluation of heavy metal contentin surface water bodies: A meta- 360 analysis using heavy metal pollution indices and multivariate statistical analyses. 361 <i>Chemosphere</i>, 236, 124364. 362 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124364 363 Leysens, L., Vinck, B., Van DerStraeten, C., Wuyts, F., &Maes, L. (2017). Cobalt 364 toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects. 365 <i>Toxicology</i>, 387, 43–56. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015 366 Li, B., LIU, J., YANG, J., MA, Y., &CHEN, S. (2015). Comparison of phytotoxicity 367 of copper and nickel in soils with different Chinese plant species. <i>Journal of</i> 368 <i>Integrative Agriculture</i>, 14(6), 1192–1201. 369 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.2095-3119(14)60906-0 370 Li, H., Zang, H., Xu, H., Sun, H.-B., Baluška, A., &Polynkin, P. (2019). Robust 371 Remote Sensing of Trace-Level Heavy-Metal Contaminants in Water Using Laser 372 Filaments. <i>Global Challenges</i>, 3(1), 1800070. 373 https://doi.org/10.1002/gch2.201800070 374 Li, X., Meng, D., Li, J., Yin, H., Liu, H., Liu, X., Cheng, C., Xiao, Y., Liu, Z., &Yan, 375 M. (2017). Response of soil microbial communities and microbial interactions to 376 long-term heavy metal contamination. <i>Environmental Pollution</i>, 231, 908–917. 377 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.057 378 Li, Z., Ma, Z., van derKuip, T. J., Yuan, Z., &Huang, L. (2014). A review of soil heavy 379 metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. <i>Science</i> 380 <i>of The Total Environment</i>, 468–469, 843–853. 381 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.090 382 Liévrement, D., Berth, P. N., &Lett, M.-C. (2009). Arsenic in contaminated waters: 383 Biogeochemical cycle, microbial metabolism and biotreatment processes. 384 <i>Biochimie</i>, 91(10), 1229–1237. 385 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biochi.2009.06.016 386 Liu, L., Li, W., Song, W., &Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal- 387 contaminated soils: Principles and applicability. <i>Science of The Total Environment</i>, 388 633, 206–219. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161 389 Liu, Z., Lu, Y., Peng, Y., Zhao, L., Wang, G., &Hu, Y. (2019). Estimation of Soil



附錄

390 Heavy Metal Content Using Hyperspectral Data. In <i>Remote Sensing</i> (Vol. 11, Issue 391 12). https://doi.org/10.3390/rs11121464 392 Meuser, H. (2013). Soil Containment. In <i>Soil Remediation and Rehabilitation: 393 Treatment of Contaminated and Disturbed Land</i> (pp. 163-199). Springer 394 Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-5751-6_5 395 Missimer, T. M., Teaf, C. M., Beeson, W. T., Maliva, R. G., Woolischlager, J., & Covert, 396 D. J. (2018). Natural Background and Anthropogenic Arsenic Enrichment in 397 Florida Soils, Surface Water, and Groundwater: A Review with a Discussion on 398 Public Health Risk. <i>International Journal of Environmental Research and Public 399 Health</i>, 15(10), 2278. https://doi.org/10.3390/ijerph15102278 400 Mori, S. (1999). Iron acquisition by plants. <i>Current Opinion in Plant Biology</i>, 2(3), 401 250-253. https://doi.org/10.1016/S1369-5266(99)80043-0 402 Nishihara, Y. (2013). Ecosystem services by paddy fields as substitutes of natural 403 wetlands in Japan. <i>Ecological Engineering</i>, 56, 97-106. 404 https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.04.026 405 Paustenbach, D. J., Tvermoes, B. E., Unice, K. M., Finley, B. L., & Keger, B. D. (2013). 406 A review of the health hazards posed by cobalt. <i>Critical Reviews in Toxicology</i>, 407 43(4), 316-362. https://doi.org/10.3109/10408444.2013.779633 408 Peng, C., Wang, M., Chen, W., Chang, A. C., & Crittenden, J. C. (2017). Mass balance- 409 based regression modeling of Cd and Zn accumulation in urban soils of Beijing. 410 <i>Journal of Environmental Sciences</i>, 53, 99-106. 411 https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.012 412 Pourret, O., & Hursthouse, A. (2019). It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" 413 with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. 414 <i>International Journal of Environmental Research and Public Health</i>, 16(22), 4446. 415 https://doi.org/10.3390/ijerph16224446 416 Qian, X., Wang, Z., Shen, G., Chen, X., Tang, Z., Guo, C., Gu, H., & Fu, K. (2018). 417 Heavy metals accumulation in soil after 4 years of continuous land application of 418 swine manure: A field-scale monitoring and modeling estimation. <i>Chemosphere</i>, 419 210, 1029-1034. 420 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.107 421 Romkens, P. F., Guo, H.-Y., Chu, C.-L., Liu, T.-S., Chiang, C.-F., & Koopmans, G. F. 422 (2009). Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: 423 chemical extraction and solid-solution partitioning. <i>Journal of Soils and Sediments</i>, 424 9(3), 216-228. https://doi.org/10.1007/s11368-009-0075-z 425 Shi, T., Ma, J., Wu, F., Ju, T., Gong, Y., Zhang, Y., Wu, X., Hou, H., Zhao, L., & Shi, 426 H. (2019). Mass balance-based inventory of heavy metals inputs to and outputs 427 from agricultural soils in Zhejiang Province, China. <i>Science of The Total</i>	<i>Environment</i>, 649, 1269-1280. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.414 429 Six, L., & Smolders, E. (2014). Future trends in soil cadmium concentration under 430 current cadmium fluxes to European agricultural soils. <i>Science of The Total</i> 431 <i>Environment</i>, 485-486, 319-328. 432 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.109 433 Song, Yinxian, Li, H., Li, J., Mao, C., Ji, J., Yuan, X., Li, T., Ayoko, G. A., Frost, R. 434 L., & Feng, Y. (2018). Multivariate linear regression model for source 435 apportionment and health risk assessment of heavy metals from different 436 environmental media. <i>Ecotoxicology and Environmental Safety</i>, 165, 555-563. 437 https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.049 438 Song, Yue, Cang, L., Xu, H., Wu, S., & Zhou, D. (2019). Migration and decomplexation 439 of metal-chelate complexes causing metal accumulation phenomenon after chelate- 440 enhanced electrokinetic remediation. <i>Journal of Hazardous Materials</i>, 377, 106- 441 112. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.055 442 Syu, C.-H., Chen, P.-W., Huang, C.-C., & Lee, D.-Y. (2020). Accumulation of gallium 443 (Ga) and indium (In) in rice grains in Ga- and In-contaminated paddy soils. 444 <i>Environmental Pollution</i>, 261, 114189. 445 https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114189 446 Usman, A. K., Mu'azu, N. D., Lukman, S., Essa, M. H., Bukhari, A. A., & Al-Malack, 447 M. H. (2020). Removal of Lead and Copper from Contaminated Mixed Clay Soils 448 Using Pulsed Electrokinetics. <i>Soil and Sediment Contamination: An International</i> 449 <i>Journal</i>, 29(5), 465-480. https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1743969 450 Vithanage, M., Kumarathilaka, P., Oke, C., Karunatilake, S., Senewiratne, M., Hseu, Z.- 451 Y., Gunaratne, V., Dassanayake, M., Ok, Y. S., & Eunklebe, J. (2019). Occurrence 452 and cycling of trace elements in ultramafic soils and their impacts on human health: 453 A critical review. <i>Environment International</i>, 131, 104974. 454 https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104974 455 Wan, Y., Huang, Q., Wang, Q., Yu, Y., Su, D., Qiao, Y., & Li, H. (2020). Accumulation 456 and bioavailability of heavy metals in an acid soil and their uptake by paddy rice 457 under continuous application of chicken and swine manure. <i>Journal of Hazardous</i> 458 <i>Materials</i>, 384, 121293. 459 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121293 460 Wang, F., Gao, J., & Zha, Y. (2018). Hyperspectral sensing of heavy metals in soil and 461 vegetation: Feasibility and challenges. <i>ISPRS Journal of Photogrammetry and</i> 462 <i>Remote Sensing</i>, 136, 73-84. 463 https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2017.12.003 464 Wang, J., Lu, X., Zhang, J., Ouyang, Y., Wei, G., & Xiong, Y. (2020). Rice
466 intercropping with alligator flag (<i>Thalia dealbata</i>): A novel model to produce safe 467 cereal grains while remediating cadmium contaminated paddy soil. <i>Journal of</i> 468 <i>Hazardous Materials</i>, 394, 122505. 469 https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122505 470 Wang, T., Li, Z., Chen, X., & Long, X.-E. (2019). Effects of nickel and cobalt on 471 methane production and methanogen abundance and diversity in paddy soil. <i>PeerJ</i>, 472 7, e6274-e6274. https://doi.org/10.7717/peerj.6274 473 Xueping, C., Juan, Y., Zheng, C., Hongmei, Z., Wangda, C., Fayao, B., Yu, Z., Imran 474 Ahamed, K., Chiquan, H., & Xiaoyan, L. (2020). Acetotrophic methanogens are 475 sensitive to long-term nickel contamination in paddy soil. <i>Environ. Sci.: Processes</i> 476 <i>Impacts</i>, 22(4), 1014-1025. https://doi.org/10.1039/D0EM00029A 477 Yruea, I. (2005). Copper in plants. <i>Brazilian Journal of Plant Physiology</i>, 17, 145-156. 478 http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1677-04202005000100012&nrm=iso 479 Yruea, I. (2009). Copper in plants: acquisition, transport and interactions. <i>Functional</i> 480 <i>Plant Biology: FPB</i>, 36(5), 409-430. https://doi.org/10.1071/fp08288 481 Zhang, X., Li, F., Liu, T., Xu, C., Duan, D., Peng, C., Zhu, S., & Shi, J. (2013). The 482 Variations in the Soil Enzyme Activity, Protein Expression, Microbial Biomass, 483 and Community Structure of Soil Contaminated by Heavy Metals. <i>ISRN Soil</i> 484 <i>Science</i>, 2013, 803150. https://doi.org/10.1155/2013/803150 485 486	





**行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案**

109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109 年 12 月 25 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☐ 整治 ☒ 調查 ☐ 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系（所）	專案主持人	潘述元 助理教授
專案名稱	建立水田中土壤重金屬質量平衡模式		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

（一）學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1) 論文	0	0	0	-	
		(2) 研討會論文	1	0	2	2 (100%)	已達成
	2.國外投稿 (篇數)	(1) 期刊論文	2	0	0	2 (100%)	
		(2) 研討會論文	1	0	0	1 (100%)	原規劃出國研討會因疫情改為國內研討會，並再投稿明年國際視訊研討會
	3.報告 (篇數)	(1) 技術報告	0	0	0	-	
		(2) 研究報告	0	0	0	-	
	4.專著 (本數)		0	0	0	-	
	5.辦理學術 會議(場 數)	(1) 研討/說明會	2	0	2	2 (100%)	已達成
		(2) 成果發表會	0	0	0	-	



項目			目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
		(3) 論壇	0	0	0	-		
	6.研發改良 技術(項 數)	(1) 已開發技 術	0	0	0	-		
		(2) 技術平台	1	0	1	1 (100%)	已達成	
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1) 碩士	2	2	4	4 (100%)	已達成	
		(2) 博士	1	2	2	2 (100%)	已達成	
	8.研究團隊 (個數)	(1) 跨領域團 隊	0	0	0	-		
		(2) 跨機構團 隊	0	0	0	-		
		(3) 形成研究 中心	0	0	0	-		
		(4) 形成實驗 室	0	0	0	-		
	9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)	0	0	0	-	



(二) 產業面

項目				目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或專利、技術轉移 相關詳細資料)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	-		
			新型/設計	0	0	0	-		
			合計	0	0	0	-		
		申 請 中	發明	0	0	0	-		
			新型/設計	0	0	0	-		
			合計	0	0	0	-		
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	-		
		授權金(仟元)		0	0	0	-		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-		
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	-		
		授權金(仟元)		0	0	0	-		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-		
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	-		
		授權金(仟元)		0	0	0	-		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-		
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	-		
		(2)品種/系(件數)		0	0	0	-		
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數		0	0	0	-		
		金額(仟元)		0	0	0	-		
	7.促成投資	件數		0	0	0	-		
		投資金額(仟元)		0	0	0	-		
	8.促成取得 業界科專	件數		0	0	0	-		
		業界投資金額(仟元)		0	0	0	-		
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							



(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因 或 其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數	0	0	0	-	
		收入(仟元)	0	0	0	-	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	-	
		收入(仟元)	0	0	0	-	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1) 政策	0	0	0	-	
		(2) 法規	0	0	0	-	
		(3) 規範	0	0	0	-	
		(4) 標準	0	0	0	-	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	-	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	-	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	-	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	-	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（500字）

本計畫旨在建立水田銅金屬質量平衡模式，用於進行農地重金屬分布、濃度推估及污染控管決策輔助等。本年度成果包括：（一）鑑別水田中各環境界面之銅金屬濃度；（二）建立桃園地區水田銅金屬質量平衡與源解析；（三）推估土壤重金屬累積速率與超標年限；（四）研擬土壤重金屬累積改善策略及行動方案。本計畫發現於水稻田系統中，每期作會造成單位面積土壤之總銅輸入約 $143.0\text{--}364.4\text{ mg/m}^2$ ，且主要輸入源為灌溉水中之離子態銅，貢獻度約 $91.5\text{--}92.5\%$ ，其次為灌溉水中之懸浮固態態銅，貢獻度約 $4.6\text{--}4.7\%$ ；上述結果相當於水田系統中，銅金屬累積於土壤之速率為 $0.67\text{--}1.68\text{ mg/kg/yr}$ 。根據銅輸入速率及土壤濃度，推估於 2043 年將超過食用作物農地之管制標準值。另一方面，銅金屬濃度於土壤空間分佈上差異極大，兩試驗農地之表土銅濃度於近溝渠側約 $171\text{--}282\text{ mg/kg}$ ，而較遠離溝渠側濃度僅有 $46\text{--}103\text{ mg/kg}$ 。於學術成就上，已投稿 2 篇國內研討會論文、規劃再投稿 1 篇國外研討會論文及 2 篇 SCI 期刊論文。於技術創新上，已建立農地重金屬質量平衡模式，未來可用於污染源解析，推估累積速率及農地安全使用年限。此外，本計畫已召開兩場次專諮會，並結合試驗成果，從組織面、法規面、技術面及財務面，研擬五項策略與 17 項行動方案，期能對經濟效益與社會影響有所貢獻。