

六種有機介質對銅的吸附能力

黃祥益¹⁾ 林深林²⁾

關鍵字：稻殼、炭化稻殼、稻草堆肥、牛糞、金針菇堆肥、泥炭苔

摘要：不同介質對銅的吸附表現及銅的有效性受介質中的有機質、pH值、陽離子交換容量(CEC)等特性的影響，六種供試介質對銅的吸附量均有顯著的差異性，其中以牛糞最高，稻殼最低。在有機介質中添加飽和吸附量的銅溶液，由於銅吸附的狀態不同，使部分介質中的銅在淋洗過程中隨淋洗液流出，並可能在栽培植物過程中釋放成為可交換性或水溶性狀態，對植物造成傷害。

前 言

臺灣地區平均每年主要農做作廢棄物有稻草157萬多公噸，稻殼37萬9千多公噸，菇類廢棄物11萬9千多公噸，畜產廢棄物(不包含禽類廢棄物)834萬多公噸，其中主要農作廢棄物被利用為有機堆肥者僅有2.9%，而畜產廢棄物也僅有10.7%被利用於製造堆肥，利用率相當低(林及簡，1995)。這些農作廢棄物均富含大量的有機質，具改善土壤的理化性，增加保水、保肥力，增加孔隙度、通氣性、降低總體密度，並可大量吸附重金屬、降低重金屬污染等優點，不論是作為肥料或園藝栽培介質都是相當優良的資材，若能善加利用可減少對國外進口資材的依賴並可節省栽培成本。

畜產廢棄物中以豬糞尿為主，豬糞尿中常含有大量重金屬，其中以銅含量最多，平均高達1460mg/kg(陳，1995)。在使用時有造成土壤中銅等重金屬累積及對

1) 國立中興大學園藝系碩士班研究生。

2) 國立中興大學園藝系講師。

植物造成銅毒害的危險，同時也形成環境污染的問題。以農作廢棄物所製成的有機介質，具有吸附重金屬的能力，可與豬糞尿混和使用藉以吸附豬糞尿中的銅。本試驗即針對有機介質對銅的吸附特性，以人工添加銅的方式，評估六種有機介質對銅的吸附能力，作為利用之參考。

材料與方法

試驗材料：

1. 稻殼：取自台中縣大里市農會碾米廠。
2. 炭化稻殼：將取自台中縣大里市農會碾米廠的稻殼倒入500公升的圓形鋼桶中，經悶燒九小時後將炭化完成的稻殼倒出，淋水降溫並裝袋備用。
3. 稻草堆肥：取材自台中縣大里市塗城里八十三年第二期稻作之廢棄稻草。將稻草以切割機切成6cm長的片段，再以水將切割完成的稻草澆溼，使其含水量在70%左右。此時將濕潤的稻草堆積成 6m^3 的堆肥兩堆，同時在每堆稻草中均勻添加20kg尿素及20kg過磷酸鈣。每十天翻堆通氣一次，並適當的澆水保持濕潤，連續五個月使其充分腐熟後風乾備用。
4. 牛糞：取自中興大學畜牧場，堆積30天後風乾備用。
5. 金針菇堆肥：取材自台中縣大里市草湖林養菌場的廢棄金針菇堆肥，堆積30天後風乾備用。
6. 泥炭苔：由德國進口之泥炭苔(peat moss)TKS-1。

試驗方法：

一、介質之pH、EC及CEC分析

- (一)pH值：取風乾介質1g，加去離子水30ml(1:30, w/v ; v/v \div 1:3)，振盪1小時，以pH meter(Suntex SP-701)測定，每種介質5重複。
- (二)EC值：取風乾介質1g，加去離子水30ml(1:30, w/v)，振盪1小時，以EC meter(Suntex SC-120)測定，每種介質5重複。
- (三)陽離子交換容量(Cation Exchange Capacity, CEC)
 1. 取風乾介質2g，加1N NH_4OAc (pH7.0) 100ml，振盪1小時後，靜置過夜，再以Whatman No.42濾紙抽氣過濾。繼續以1N NH_4OAc (pH7.0)重複淋洗三次，倒掉濾液。再以1N NH_4Cl (pH7.0)淋洗兩次，再以0.25N NH_4Cl (pH7.0)淋洗兩次，倒掉濾液。

2. 以95%酒精洗八次以上，直到介質中無殘留的 NH_4Cl 。檢查 NH_4Cl 有無殘留，可於淋洗液中滴入0.1N AgNO_3 ，若淋洗液不產生混濁或白色沉澱，表示已淋洗乾淨。
3. 以10% NaCl (pH2.0)淋洗，收集濾液100ml。將收集之 NaCl 淋洗濾液，以氮分析儀(Alltech model 380 Inorganic Nitrogen Analyzer)，測定銨態氮的濃度(mM)。以銨態氮的濃度換算回CEC(cmole/kg)。

二、各種介質對銅的吸附量

- (一)以50ml離心管秤取風乾介質1g，分別加入1、2、4、6、8、10 mmole/l 之 CuSO_4 水溶液30ml；振盪2小時後靜置24小時；25°C下離心(6800×g)10分鐘。離心後再以Whatman No.42濾紙過濾，以PE塑膠瓶收集濾液備用。6種介質，5種濃度各5重複。
- (二)將濾液以適當的倍數稀釋，利用Varian AA. 20原子光譜吸收儀測定銅濃度。同時以1N HCl 溶液酸化待測稀釋液使 HCl 濃度為0.1N。
- (三)計算介質對各種銅濃度下的吸附量：
吸附量 = 各濃度中添加銅總量 - 濾液中剩餘量
- (四)飽和吸附量以各介質在添加不同濃度銅後以第一個銅吸附百分率顯著下降點之濃度，在該濃度下對銅之吸附量作為飽和吸附量。

三、淋洗試驗

1. 每種介質分別秤取100g，置於淋洗用寶特瓶(PET瓶)中。
2. 淋洗瓶中按不同介質依照試驗方法二所得每公斤介質之銅飽和吸附量，分別加入不同量的 CuSO_4 水溶液使每瓶中銅含量分別為稻殼4.0 mmole、炭化稻殼4.5 mmole、稻草堆肥5.0 mmole、牛糞45 mmole、金針菇堆肥5.5 mmole、泥炭苔17 mmole，每種介質5重複。
3. 加入去離子水使介質充分濕潤，同時使銅離子均勻分散。待介質粒子間水分蒸發(介質仍維持濕潤)後，再加入去離子水令介質反覆乾濕兩次，使介質中離子平衡。以500ml去離子水淋洗10次，每次淋洗後收集淋洗液，取其中50ml於PE塑膠瓶中備用，以Varian AA. 20原子光譜吸收儀測定淋洗液中銅濃度。

四、各種介質對銅的吸附狀態

1. 分別秤取與淋洗試驗中相等銅濃度處理後風乾的各種介質1g，置於125ml三角瓶中並加入1N NH_4OAc (pH7.0) 50ml，振盪1小時後，以Whatman No.42 濾紙抽

氣過濾，濾液以PE塑膠瓶收集，利用Varian AA. 20原子光譜吸收儀測定銅濃度，做為可交換性銅(ExCCu)的含量；各介質5重複。

2. 另一組則以0.1N HCl 50ml抽出，抽出液所測得之銅含量為全可抽出性銅(ExTCu)之含量。

結果與討論

一、介質之pH、EC及CEC

六種試驗介質均以有機成分為主材料，但其各種化學性狀的表現有很大的歧異性(表1)；在pH值上，除牛糞為8.76，鹼性較強，其它各介質的pH值分佈於6.06至7.68之間屬於弱酸性(稻草堆肥，金針菇堆肥，泥炭苔)及弱鹼性(稻殼、炭化稻殼)；一般較理想介質的pH值屬於弱酸性(pH5.5~6.5之間)(王，1989)，所以稻草堆肥、金針菇堆肥、及泥炭苔的pH值對盆栽而言是很適當的材料，而牛糞、稻殼及炭化稻殼可藉由與其它介質混合來調整pH值。從重金屬吸附的觀點，在pH值8.5以下，介質或土壤對銅的吸附隨著pH值的升高而增加(Baham and Sposito, 1994; Kapetainios and Loizidou, 1992; Krosshavn *et al.*, 1993)，使銅的有效性(Haynes & Swift, 1985)、移動性(李和王 1989)降低，故此六種介質中除牛糞需要調整比例，降低pH值之外，對銅的吸附而言，此六種介質是良好的介質。

各種有機介質中的EC值以稻草堆肥最高(1.530mS/cm)，泥炭苔最低(0.247mS/cm)，牛糞、金針菇堆肥的EC值分別為0.919、1.284mS/cm，在六種供試介質中EC值屬於較高的部分。而稻殼、炭化稻殼及泥炭苔之EC值較其它三種低很多。EC值代表可溶性鹽類的含量，EC值愈高者，所含鹽類愈多；介質中所含養分較多者也會導致EC值升高。稻草堆肥由於堆積過程中添加化學肥料(尿素及過磷酸鈣)，故其EC值較高；而金針菇堆肥中的成分主要是杉木屑、米糠及金針菌絲塊，因杉木屑及米糠在金針菇種植期間，受到菇菌的分解將堆肥裏有機成分中的無機鹽類釋出，故使溶液中鹽類含量增加。由於測得EC值代表總可溶性鹽類，成分複雜，對於銅的行為並無直接而顯著的影響。但是過高的EC值會影響到種子發芽及植物的生長(黃，1995)。植株受到銅的影響之前即因鹽類濃度過高而生長受到抑制。

表1. 六種供試介質之pH、EC及CEC

Table 1. The pH, EC, and CEC of six media tested

Media ^x	pH	EC (mS/cm)	CEC (cmole/kg)
RH	7.68±0.27	0.471±0.018	6.84±1.20
CH	7.48±0.08	0.272±0.012	4.10±0.99
RC	6.06±0.14	1.530±0.014	25.99±3.66
CF	8.76±0.35	0.919±0.100	15.15±1.79
GM	6.26±0.05	1.284±0.026	31.34±1.71
PM	6.44±0.10	0.247±0.016	61.00±1.37

x: RH：稻殼(Rice hull)

CF：牛糞(Cattle feces)

CH：炭化稻殼(Carbonized rice hull)

GM：金針菇堆肥(Golden mushroom compost)

RC：稻草堆肥(Rice straw compost)

PM：泥炭苔(Peat moss)

各種試驗介質中的陽離子交換容量(Cation Exchange Capacity)，依介質種類有所差異，其中以泥炭苔的CEC最大，高達61.00 cmole/kg，遠大於其它介質，最小的為炭化稻殼僅有4.10 cmole/kg；稻草堆肥及金針菇堆肥居中，分別為25.99與31.34 cmole/kg。CEC值是介質保肥力的指標(黃，1995)，同時也代表介質的緩衝能力(Sposito, 1989)，所以對介質而言是相當重要的性狀，CEC值愈高，表示其粒子表面所帶負電荷愈強，可吸附的陽離子量也愈高。泥炭苔的高CEC值即是因其在自然界中已經過長期的堆積，形成大量腐植質，使表面含大量陰離子(Hammond, 1975)。由於CEC值是介質表面吸附陽離子的能力，被認為與金屬的吸附有關，CEC值愈高者，所能吸附金屬的量也愈多(李，1993；Baker, 1990; Basta & Tabatabai, 1992)；但是CEC值所代表的是可交換性的陽離子量，此部分吸附的離子容易為植物所吸收利用；故CEC值愈大之介質也代表金屬較易累積，進而可能造成植物毒害。所以CEC值愈高者，也可能表示此種介質若含有高濃度的重金屬時，則植株較易發生重金屬毒害。

二、各種介質對銅的吸附量

在銅離子吸附的試驗當中，各種介質的飽和吸附量差異很大(圖1)，其中以牛糞450 mmole/kg為最高，泥炭苔170 mmole/kg居次，再次為金針菇堆肥及稻草堆肥分別為55及50 mmole/kg，最低的兩種為稻殼(40mmole/kg)及炭化稻殼(45 mmole/kg)。於各種不同濃度的銅處理下，在超過飽和濃度後的吸附量也隨著所添加的銅量而增加，但其吸附的比例在飽和吸附的濃度之後，其吸附比例有明顯下降的情形(圖2)。稻殼及炭化稻殼在2 mmole/l的硫酸銅處理之後吸附量即有顯著下降的情形，稻草堆肥及金針菇堆肥吸附比例則在4 mmole/l之後即呈顯著降低。而泥炭苔則在6 mmole/l之後下降，牛糞則在15 mmole/l(圖2中未顯示)，才呈現顯著下降的情形。

介質對銅的吸附受到介質本身的pH值(Baham and Sposito, 1994; Kapetainio and Loizidou, 1992; Naganuma *et al.*, 1993; Zhu and Alva, 1993)、CEC(Shuman and Hargrove, 1985)及有機質含量(Baham & Sposito, 1994; Lionello and Francesco, 1992; Zhu and Alva, 1993)等理化特性之影響。但是在本試驗結果顯示，各種介質的pH值與銅吸附量相關性並不高($r=0.232$)，而CEC則與銅吸附量有顯著正相關性($r=0.518$)，銅的吸

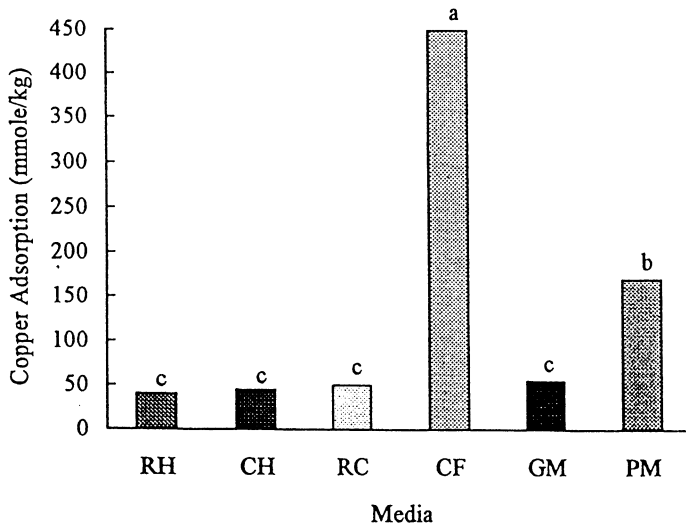


圖1. 六種供試介質之飽和吸附量

Fig 1. Copper saturated adsorption of six media tested. Name abbreviation for media were the same as in table 1.

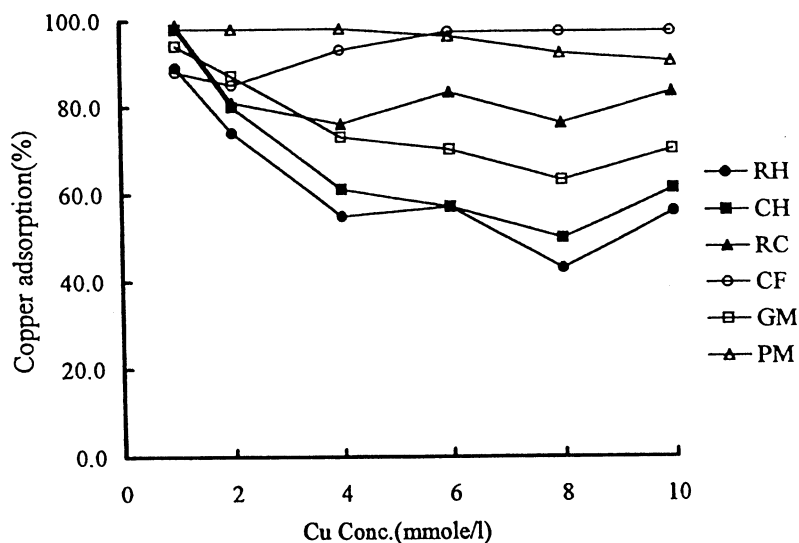


圖2. 各種供試介質對不同濃度銅溶液吸附的情形

Fig. 2. Changes of adsorbed copper in six media treated with increasing copper concentration in solutions. Name abbreviation for media were the same as in table 1.

附量隨著CEC值增加而升高。可做為對銅吸附的重要探討因子之一，但是一般而言介質對重金屬的吸附不僅受單一的特性所影響，而是受各種理化特性及作物種類及各種環境條件的交互影響。

三、淋洗試驗

各種添加飽和吸附量的硫酸銅溶液經去離子水淋洗之後發現，在經過一次淋洗(0.5公升)之後，第二次(累計1公升)的淋洗液中銅濃度即已顯著的下降(圖3)，經三次(累計1.5公升)的淋洗之後，稻殼、炭化稻殼、金針菇堆及泥炭苔等四種介質淋洗液中的銅含量已較前面兩次淋洗液的銅濃度降低很多，淋洗至2.5公升以後，淋洗液中銅濃度則維持在0.1mg/kg以下；而稻草堆肥則在淋洗2.5公升以後，銅濃度才穩定下來。直至3.5公升之後，維持在0.1mg/kg以下。

牛糞的情形較為特殊，其銅飽和吸附量高，淋洗1公升之後即大量隨著水分流失，至淋洗2公升後才逐漸的穩定下來，淋洗4公升後，淋洗液中銅濃度保持在0.1mg/kg以下；對照表四中牛糞飽和吸附量銅處理之後，其可

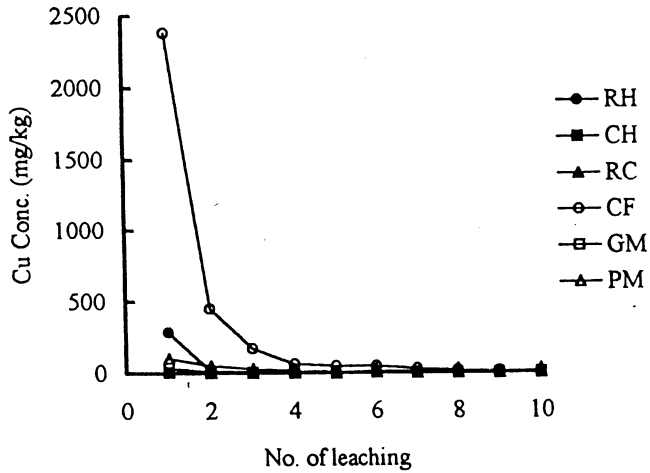


圖3. 銅處理之各種供試介質淋洗液中銅濃度的變化
Fig. 3. Copper concentration in the leachate of ten leaching treatments for six media tested. Name abbreviation for media were the same as in table 1.

換性(含水溶性)銅含量，佔全可抽出性銅含量的79.3%，在各種介質中居首位，由此可推測牛糞對銅的吸附多屬於可交換性的狀態(Levesque and Mathur, 1986, 1988)，另外，稻殼的情形也與牛糞相類似，且稻殼的可交換性銅所佔的比率顯著地高於其它各種介質(除牛糞外)。

綜合上述的情況，各種介質中的水溶性銅很快的經由淋洗流失，對於含銅量較高的介質中對於植物可能因銅濃度過高而有導致植株受"Shock"的危險。水溶性及可交換性銅是植物很容易可以利用的部分(Kapetainios and Loizidou, 1992; Liang *et al.*, 1991)，因此在銅濃度高的介質中可交換性銅比率愈高者，對於植物的危險也愈高。

參考文獻

王才義 1989 理想栽培介質之調製。第二屆設施園藝研討會專集 鳳山園藝試驗分所編印 pp.65-75

- 王銀波、黃裕銘 1991 第四章 銅 土壤中重金屬對環境影響影響之研究。行政院環境保護署出版 pp.4(1)-4(27)
- 李玉英 1985 重金屬銅、鋅和鎘在土壤中的移動。國立中興大學土壤學研究所碩士論文 150頁
- 李玉英、王銀波 1989 重金屬銅、鋅和鎘在土壤中的移動 II.銅鋅和鎘在土壤中的運移。屏東農專學報 30: 134-149.
- 李坤守 1993 土壤有機物對銅、鋅、鎘生物有效性之影響。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文 95頁
- 林財旺、簡宣裕 1995 農畜產廢棄物之處理及利用現況。有機質肥料合理施用技術研討會 臺灣省農業試驗所編印 pp.4-1—4-21
- 倪正柱、黃淑如、王才義 1991 金針菇堆肥之物理與化學性分析。中國園藝37(3): 153-167
- 張如燕 1989 銅、鋅、鎘、鉛在受污染土體中之移動及在土壤各組成成分中之分佈。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文 73頁
- 陳尊賢 1995 長期施用豬糞堆肥對土壤中重金屬之累積及合理施用量之評估。有機質肥料合理施用技術研討會 臺灣省農業試驗所編印 pp.15-1—15-22.
- 黃錦河 1995 本土化蔬菜育苗介質之開發利用。國立中興大學園藝研究所碩士論文 132頁
- 劉文徹 1993 陽離子交換能量。土壤分析手冊 中華土壤肥料學會主編 pp.10(1-13).
- Alloway, B. J. 1990. Soil processes and the behavior of metal. In: "Heavy Metal in Soils" 1st. edition, Edited by B.J. Alloway, Published by John Wiley & Sons Inc. N.Y. U.S.A. pp.7-28
- Baham, J. and G. Sposito 1994 Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. J. Environ. Qual. 23: 147-153
- Baker, D. E. 1990 Copper. In: "Heavy Metal in Soils" 1st. edition, Edited by B.J. Alloway, Published by John Wiley & Sons Inc. N.Y. U.S.A. pp.151-176
- Basta, N. T. and M. A. Tabatabai 1992 Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single-metal adsorption. Soil Sci. 153: 108-114

- Einert, A. E. and E. C. Baker 1973 Rice hulls as a growing medium component for cut tulips. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 98(6): 556-558
- Haynes, R. J. and R. S. Swift 1985 Effect of liming on the extractability of Fe, Mn, Zn, and Cu from a peat medium and the growth and micronutrient uptake of highbush blueberry plants. *Plant and Soil* 84: 213-223
- Kapetanios, E. G. and M. Loizidou 1992 Heavy metal removal by zeolite in tomato cultivation using compost. *Acta Hort.* 302: 63-71
- Krosshavn, M., E. Steinnes and P. Varskog 1993 Binding of Cd, Cu, Pb and Zn in soil organic matter with different vegetational background. *Water, Air, and Soil Pollution* 71: 185-193
- Levesque, M. and S. P. Mathur 1988 Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in histosol: A comparison of eight extractants for measuring active and reserve forms of the elements. *Soil Sci.* 145: 215-221
- Levesque, M. and S. P. Mathur 1986 Soil tests for copper, iron, manganese, and zinc in histosol: The influence of soil properties, iron, manganese, and zinc on the level and distribution of copper. *Soil Sci.* 142: 153-163
- Liang, J., J. W. B. Stewart and R. E. Karamanos 1991 Distribution and plant availability of soil copper fractions in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.* 71: 89-99.
- Lionello, B. and D.Z. Francesco 1992 Soil fertility improvement and pollution risks from use of composts refereed to N, P, K and C balance.
- Naganuma, K., M. Okazaki, K. Yonebayashi, K. Kyums, P. Vijarnsorn and Z. A. Bakar 1993 Surface charge and adsorption characteristics of copper and zinc on tropical peat soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 39(3): 455-462
- Shuman, L. M. and W. L. Hargrove 1985 Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 1117-1121
- Zhu, B. and A. K. Alva 1993 Trace metal and cation transport in a sandy soil with various amendments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 723-727

Copper Adsorption by Six Organic Media

Hsiang-Yi Huang ¹⁾ Shen-Lin Lin ²⁾

Key words: Media, Rice Hull, Carbonized Rice Hull, Rice Straw Compost, Cattle Feces, Golden Mushroom Compost, Peat moss, Copper.

Summary

Copper adsorption and availability was found affected by media factors such as organic matter, pH and cation exchange capability (CEC). There was significant difference in the adsorption quantity of six tested media. Due to the different state of copper adsorption, the addition of saturated copper to the organic media may cause plant injury by the release of exchangeable or water soluble copper from the media during the growth period of tomato plants.

1) Graduate Student, Department of Horticulture, National Chung Hsing University.

2) Instructor, Department of Horticulture, National Chung Hsing University.

