

以有限混合分佈理論區分土壤鎘污染的分級 Using Finite Mixture Distribution Theory to Classify Standard of Cadmium Concentration in Soil

國立台灣大學農業工程學研究所教授

張文亮

Wen-Lian Chang

國立台灣大學農業工程學研究所碩士

楊松岳

Song-Yue Yang

摘 要

土壤污染的界定值將會是政府執行土壤污染防治的重要依據。民國八十二年行政院環境保護署試圖從各方面建立重金屬的分級。本研究是以有限混合分佈理論的觀念求得台灣地區土壤中重金屬含量的背景值及將現有土地污染程度分級，以便未來對於土壤重金屬污染的管理。最後所求得的结果可以得到台灣地區土壤中的鎘含量背景值為 $<0.368\text{mg/kg}$ ，將污染土壤區分為五級，分別為 $0.368\sim 1.123\text{mg/kg}$ 、 $0.123\sim 2.515\text{mg/kg}$ 、 $2.515\sim 4.283\text{mg/kg}$ 、 $4.283\sim 5.170\text{mg/kg}$ 及 5.170mg/kg 以上。根據研究結果台灣土壤的鎘含量背景值為 0.368mg/Kg ，離自然背景值的統計分佈界定值為 5.170mg/kg ，佔台灣農田面積的 1.68% 。

關鍵詞：鎘，土壤污染，有限混合分布理論。

ABSTRACT

The criteria of soil pollution are the legal standard for government to execute soil pollution prevention. In 1993, Environment Protection Agency of Taiwan tried to establish the classification criteria for heavy metal of soils. This study uses finite mixture distribution theory to classify cadmium concentration and establish its classification criteria. According to our analysis, the background level of the cadmium quantity of soils in Taiwan is a $<0.368\text{mg/kg}$ in background and four levels in the polluted soil, including $0.368\sim 1.123\text{mg/kg}$, $0.123\sim 2.515\text{mg/kg}$, $2.515\sim 4.283\text{mg/kg}$, $4.283\sim 5.170\text{mg/kg}$ and over 5.170mg/kg . After polluted soil can be classified into five levels, including background, second, third, fourth and fifth level. The boundary between the cadmium quantity within the normal soils and the one within the polluted soils is 0.368mg/kg . Moreover, the statistical criteria in fifth level, which exist the farthest distance with natural background as

5.170mg/kg, and 1.68% of soil are classified as this category.

Keywords: Cadmium, Soil pollution, Finite mixture distribution theory.

一、前言

鎘是極稀有元素，在地殼的元素之佔有量非常低，排第六十七位（Alloway, 1990）。鎘並不是生物所需的營養份，因此微量的鎘將會造成生物極大的毒害。1969 年在日本 Toyama Prefecture 的 Jintsu Valley 發生痛痛症（Itai-Itai disease），這是由於灌溉水受到鉛鋅礦坑排放水的污染，農田在灌溉七十年後水稻穗粒含有鎘，使得食用者產生毒害，造成 64 人死亡；為此在 1970 年，日本政府公佈農業土地污染防治法（Agricultural Land Soil Pollution Prevention Law）中，規定水稻食用米粒含鎘的最高允許濃度為 1ppm（Chino and Baba, 1981）；世界聯合國公共衛生組織（WHO）也定下每人每週經由飲食進入人體的鎘含量不得超過 400-500 μ g/week（Thornton, 1990）；但是根據調查，目前鎘的攝食量在 25-75 μ g/day。Watts（1997）指出鎘在人體的累積半衰期約 20-30 年，其產生人體的病變主要是癌症與高血壓。人體中鎘的累積主要是來自於食物鏈，土壤是植物體中鎘的主要來源。

在台灣地區鎘主要的來源為工業廢水，尤其是電鍍廢水（朱海鵬等，1992）。電鍍工廠大多集中在台北及彰化兩縣，數量多、規模小，廢水的排放並無特定之排水路，而是直接排入農田的灌溉渠道。然而不論是純灌或是灌排兩用水路，所流的水均用於農田灌溉。連名義上為純灌之水路，因為節省水源亦有回歸利用的現象，因而造成農田的污染（孫振威，1997），並且有範圍逐漸擴大之趨勢（王敏昭與王銀波，1994）。

由於對於鎘的管理為當務之急，所以政府將加速推動土壤污染防治法的立法工作，因此土壤污染的整治標準將會是影響人民權利義務的關鍵所在。鎘的背景主要適受到母岩風化的影響

（Page et al.1981），Page 與 Bingham(1973)指出發育於火成岩的土壤大約為 0.1-0.3mg/kg，發育於變質岩的土壤大約為 0.1-1.0mg/kg，而發育於沈積岩的土壤大約為 0.3-11mg/kg，所以對台灣地區重金屬的分級不適合類似水污染一般引用國外的標準。民國八十二年行政院環境保護署邀集各方學者建立台灣地區的土壤重金屬含量分級基準。王榮德(1994)依公共衛生立場，評估重金屬對人體的毒害，提出土壤中重金屬鎘建議管制量全量為 4.0mg/kg、自然含量 0.96mg/kg，0.1N HCl 萃取量建議管制量 1.0mg/kg、自然含量 0.16mg/kg，建議監測量全量為 2.5mg/kg、0.1N HCl 萃取量 0.58mg/kg；李國欽(1994)評估重金屬在作物及食物中含量與分布，建議作物中鎘含量為 0.5mg/kg；陳尊賢(1994)根據台灣地區土壤概測及調查結果評估土壤中重金屬含量，提出 0.1N HCl 可萃取之重金屬鎘自然範圍為 ND~0.43 mg/kg、全量 1.02~3.41mg/kg (1.64mg/kg)，監測值為 0.5mg/kg、全量 3.5mg/kg，管制值為 1.0mg/kg、全量 4.0mg/kg；吳先琪(1994)依保護地下水資源建議重金屬臨界值 1.0mg/kg。劉文徹(1994)依土壤物理及生物性質提出重金屬鎘監測值 1.0mg/kg、管制值 2mg/kg；趙震慶(1994)基於重金屬對土壤有益微生物產生抑制作用的濃度而建議土壤中重金屬鎘之管制值為 2mg/kg。

之前的學者由不同的角度切入來求得重金屬的分級，甚為周詳。然而以上不論是室內或是田間實驗並沒有加入機率分佈的觀念。而本研究的目的是以有限混合分布理論(Finite Mixture Distribution)，以機率分佈的觀念求得台灣地區土壤中重金屬含量的背景值及將現有土地污染程度分級，以便未來對於土壤重金屬污染的管理。

二、理論分析

Titterington (1985)定義有限混合機率分佈

(Finite mixture distribution) 為假設在一空間 $\mathcal{X}$ 中的一隨機變數或向量 X ，其分佈可以一機率分佈函數(probability density function, p. d. f.)表示

$$p(x | \psi) = \pi_1 f_1(x | \theta_1) + \dots + \pi_k f_k(x | \theta_k) \quad (x \in \mathcal{X}), \quad \dots\dots\dots(1)$$

其中 $\pi_j > 0, \quad j=1, \dots, k; \quad \pi_1 + \dots + \pi_k = 1$

$$f_j(\cdot) \geq 0, \quad \int_{\mathcal{X}} f_j(x) dx = 1, \quad j=1, \dots, k$$

則稱 X 為有限混合分佈 (finite mixture distribution)， $p(\cdot)$ 為一有限混合機率函數 (finite mixture density function)，其中 $\pi_1, \dots, \pi_k$ 為混合權重(mixing weight)， $f_1(\cdot), \dots, f_k(\cdot)$ 為組合分佈 (component density)， θ_k 為 $f(\cdot)$ 之事件參數。

Harding(1949)提出以機率分佈的機率累積曲線來判斷一常態機率分佈是否含有其他機率分佈函數。因為單一常態機率分佈函數的累積曲線在常態機率紙上呈現出一條直線，所以可以由此來判定是否為混合分佈。並且，Harding 亦提出累積曲線的變化點可視為區份混合分佈的指標。Tanner(1959)根據 Harding 的方法提出可以由機率分佈的第一差異(first difference)及第二差異(second difference)求得組成機率分佈函數的平均值 (mean) 及標準偏差 (standard deviation)。然而 Tanner(1962)認為他的方法是先由間距區分而得到的分佈函數，如果使用的間距並非為最佳間距，所求得的參數將會有問題。

張文亮 (1992) 根據 Tanner 的方法提出一包含兩個常態分佈的混合機率函數其區分値 X_0 ，可以由(2)求得

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \frac{1}{2} \left(\frac{X_0 - \mu_2}{\sigma_2} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{X_0 - \mu_1}{\sigma_1} \right)^2 - \ln \frac{\pi_2}{\pi_1} = 0 \quad (2)$$

其中 σ_1, μ_1, π_1 分別為第一組成函數的標準偏差、平均值、權重， σ_2, μ_2, π_2 分別為第二組成函數的標準偏差、平均值、權重，同理，兩個對數常

態分佈的混合機率函數其區分値 X_0 ，可以由(3)求得

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + \frac{1}{2} \left(\frac{X_0 - \mu_2}{\sigma_2} \right)^2 - \frac{X_0}{\mu_1} - \ln \frac{\pi_2}{\pi_1} = 0 \quad \dots\dots\dots(3)$$

但是起上的運算是在已知組成函數的 σ, μ, π 等參數的情況之下，因此可先由 Tanner 所提出的方法求得初始的參數，帶入(2)或(3)，之後在將區分値以下視為第一組成，以上是為第二組成，分別求出 σ, μ, π 等參數在代入(2)或(3)之後求得區分値，在重複上述步驟直至區分値為一定値。以這種求法所得的値較 Tanner 的方法更為正確。

三、材料與方法

本實驗所使用之數據為行政院環境保護署於民國七十一年底至民國七十五年底所進行「台灣地區土壤重金屬含量調查」之調查結果。

土樣採集方法為於台灣地區，每 1600 公頃農田，分別在不同地段之農田中採代表性之二十個土樣，包括表土 (0~15 公分) 及裡土 (15~30 公分)。將二十個土樣充分混合，在將其均分為四等分，取其中一份作為該 1600 公頃之代表土壤樣品，本研究採用表土 (0~15 公分) 之數據，全省共計共 1552 個土樣。

土壤之鎘濃度之分析方法為取土壤樣本 10g 至於 250ml 之三角瓶中，加入 0.1N HCl 100ml，經震盪一小時之後，以原子吸光儀分析之，鎘之最低偵測値為 0.02mg/l。

四、結果與討論

本研究的目的主要是將土壤背景値區分出來，並將有外來鎘進入部份進行程度的分級。因此將所有數據分別以 0.1~1mg/kg 為間隔區分之後，先選取以 0.1mg/kg 為間距的圖形求土壤的背景値機率分佈函數，土壤的機率分佈函數採用指數分配函數 (Exponential Distribution Function)。

$$f(x) = \theta e^{-\theta x}, 0 < x < \infty, \text{ 且 } \theta > 0 \dots\dots(4)$$

= 0, 其他區間

將全部的機率分佈扣除背景值機率分佈函數之後，即得到有外來鎘進入部份。再將所有數據分別以 0.1~1mg/kg 為間隔區分選取 0.5mg/kg 為分區的間距，再將之以常態分布函數（Normal Distribution Function）進行區分，其中常態分布函數為

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \dots\dots\dots(5)$$

$-\infty < x < \infty$ ，且 $-\infty < \mu < \infty$ ， $\sigma^2 > 0$

由模式分析與計算的結果，可以得到重金屬含量背景值的機率分布函數及五個分布函數。求出各函數所佔有區域之比例，即為函數之權重。再將函數之間的鄰近交會點求出，即為區間的界定值，其結果如下，其中 $p_n(x)$ 為機率分布函數， x 為土壤中鎘含量。

根據有限混和分佈理論計算結果，可以將台灣農田調查所得的土壤鎘含量的統計分佈圖以圖 1 示之，一共可以區分為五個族群，除了第一個族群為指數分佈之外，其餘的第二、第三、第四與第五個族群皆為常態分佈。這個檢驗結果與 Tanner（1962）與張文亮（1992）接用常態區分族群分佈結果不同。土壤重金屬的自然背景值分佈，Alloway（1990）與 Allen et al.,（1995）認為皆屬於指數分佈，而非常太分佈。本研究以台灣鎘含量分佈型態與其研究相符。而反已將調查區域分為五個族群，仍有 0.52%（8 個樣本）其直屬於極端值，無法判斷只屬於何種分佈，以致無法依據混和分佈理論去進行區分，這是根據樣本機率去區隔統計族群的不足，因為最後的 8 個樣本無法放入區分。

由統計分類的結果，第一族群與第二族群的界定值是 0.368mg/kg，第一族群的樣本值皆小於此限值，故視為背景值是合理的。定值與 Page 與 Bingham（1973）提出沈積岩風化產生的土壤

表 1 台灣土壤中鎘含量的族群分佈參數與分級表

	θ	μ	σ	π	界定值
$p_0(x)$	17.567	-	-	0.4333	
$p_1(x)$	-	0.750	0.189	0.2062	0.368
$p_2(x)$	-	1.750	0.367	0.2339	1.123
$p_3(x)$	-	3.157	0.492	0.0834	2.515
$p_4(x)$	-	4.719	0.215	0.0209	4.283
$p_5(x)$	-	8.808	1.049	0.0168	5.170
其餘部份				0.0052	

鎘限值為 0.3mg/kg 相符。台灣大部份的農地土壤為沈積土，故以 0.368mg/kg 的統計區分也有相符的土壤自然化育資料相佐證。

第二與第三族群皆屬於常態分佈，其界定值分別為 1.123mg/kg 與 2.515mg/kg，與劉文徹（1992）提到的管制值 2.0mg/kg 相似，因此第二與第三族群可以是為非自然影響下，土壤鎘濃度增加的族群，雖尚未至毒害的產生，但是已經比背景值來的高。這兩個族群的樣本比例佔調查數目的 44%，加上背景值樣本比例的 43%，台灣有 87% 的土壤皆在對農作物安全的範圍內。

第四族群也屬於常態分佈，其與第三族群的界定值為 4.283mg/kg 與 5.170mg/kg，皆低於環保署的土壤污染第五級的標準 10mg/kg，但是接近王榮德（1994）提出土壤的鎘毒害限值 4mg/kg。而有限統計區分適具有族群的特性，不是環保署的土壤污染限值，是行政裁量，而非統

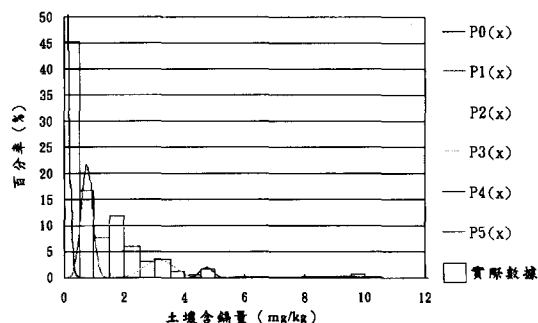


圖 1 土壤中鎘含量分級圖

計理論的根據。因此環境準則的訂定，可以考慮調查樣本的族群特性來作區分。

五、結論與建議

1. 在使用有限區分理論最大的理論試驗在組幅 (class interval) 的訂定仍是主觀的，如果組幅改變，分佈的區會與參數判斷就會改變，但是目前理論界仍決定組幅的理論。
2. 各族群的界定值點有統計意義，但不具有實際環境準則的意義，因此仍須配合毒害的實驗，才能比較後，在給界定值賦予實際的意義。
3. 本研究其最大意義在於透過機率分佈之計算，得到土壤中鎘含量之數學函數進而求得污染值，但是對於其分級結果之意義仍必須由其他更多的室內及現地實驗來加以瞭解。
4. 由於對於資料的取得有困難，所以這次所使用的資料為大範圍 (1600 公頃) 的取樣，所得到的值相較之下沒有小樣區的準確。因此未來如有較詳細的資料可以做進一步更準確的求取。另外亦可由此方法求取台灣地區土壤中其他重金屬的背景值及污染的分級。

六、誌謝

本研究的進行感謝行政院農委會計劃編號「88 科技-1.7-林-01 (2) - (1-1)」經費的支持。

七、參考文獻

- 王敏昭、王銀波，1994，污染灌溉水與灌區土壤及作物之反應 (二)，行政院農委會研究報告。
- 王榮德，1994，基於重金屬對人體的健康危害評估重金屬之容許濃度，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.33-39。
- 行政院環境保護署，1989，「台灣地區重金屬含量調查總報告」(一)~(四)，台北。
- 朱海鵬、張莉菁、吳文娟，1992，台灣地區土壤重金屬含量現況之分析及探討，第三屆土壤污

染防治研討會論文集，1-14 頁。

李國欽，1994，以台灣地區作物與食物中重金屬含量評估土壤中重金屬臨界濃度，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.33-39。

吳先琪，1994，土壤中重金屬含量分級標準-基於對環境影響之潛勢，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.20-24。

孫鎮威，1997，水田土壤重金屬負荷量之探討，國立中興大學土壤環境科學系碩士論文。

張文亮，1992，應用有限混合分佈理論評估田間作物減產的因子、時期與面積，中國農業工程學報，三十八卷，第四期，pp.44-54。

陳尊賢，1994，台灣地區農田土壤中八種重金屬含量與監測、管制之臨界濃度之訂定，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.4-8。

趙震慶，1994，土壤中鎘、銅、鋅、鉛、鎳、鉻、砷及汞八種重金屬含量分級基準之建立-基於對土壤微生物及其活性抑制效應，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.26-30。

劉文徹，1994，土壤重金屬 As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn 監測及管制值之擬定，土壤品質基準-土壤重金屬含量分級基準之建立，行政院環境保護署八十三年度研究計劃(EPA-83-E3H3-09-02)，pp.9-15。

Allen, H.E., C.P. Huang, G. W. Bailey, and A. R. Bowers. 1995. Metal Speciation and Contamination of Soil. Lewis Publishers. USA.

Alloway, B. J. 1990. Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons Inc.

Chino, M. and A. Baba. 1981. The effects of some environmental factors on the partitioning of zinc and cadmium between roots and tops of rice

- plants. *Journal of Plant Nutrition*, Vol. 3, pp. 203-214.
- Harding, J. P. 1949. The use of probability paper for the graphical analysis of polymodal frequency distribution. *J. Marin Biol. Assoc.*, Vol. 28, pp. 141-153.
- Page, A. L. and F. T. Bingham. 1973. Cadmium residues in the environment, In *Residue Reviews*, Vol.48, pp.1-44. N. Y.
- Page, A. L., F. T. Bingham and A. C. Chang. 1981. Cadmium, in *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. London.
- Tanner, F. W. 1959. Sample components obtained by the method of difference. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 29(3), pp. 408-411.
- Tanner, F. W. 1962. Components of hypsometric curve of the earth. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 67(7), pp. 2841-2843.
- Thornton, I. 1990. Soil contamination in urban areas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Vol. 82, pp. 121-140.
- Titterton, D. M., A.F.M. Smith, and U.E. Markov. 1985. *Statistical Analysis of Finite Mixture Distributions*. John Wiley & Sons. New York.
- Watts, R. J. 1997. *Hazardous Waster: Sources, Pathway, Receptors*. John Wiley & Sons. USA.

收稿日期：民國 87 年 9 月 1 日

修正日期：民國 87 年 9 月 24 日

接受日期：民國 87 年 10 月 7 日