

# 畜牧廢水中陰陽離子濃度組成與其導電度之 關聯性探討

## Relationship between Species of Ionic Equivalent Concentrations and Electrical Conductivity in Livestock Wastewater

國立台灣大學  
生物環境系統工程學系  
博士後研究員

林 聖 淇

Sheng-Chi Lin

國立台灣大學  
生物環境系統工程學系  
教授

張 尊 國\*

Tsun-Kuo Chang

### 摘 要

畜牧廢水長期以來都是台灣主要的環境污染負荷之一，放流後影響灌溉水質，尤以導電度值為最引人關心。本文蒐集台灣及世界各國有關畜牧廢水處理後之成分，並以導電度(EC)為主要探討對象，從陰、陽離子組成推估其理論之導電度值，再與量測值做比較。結果得知水中量測導電度值與理論計算所得之導電度值的誤差平均為 6.79% (標準偏差為 4.84%， $n = 24$ )，兩者呈現高度線性相關( $y = 0.999x$ ,  $R^2 = 0.979$ )。水中離子強度與導電度值成正比，當水中離子電荷總濃度介於 20~26 mEq L<sup>-1</sup> 時導電度值為 1.0 dS m<sup>-1</sup>；而一般畜牧廢水之放流水導電度值約 3.0 dS m<sup>-1</sup>，水中離子電荷總濃度範圍多介於 56~64 mEq L<sup>-1</sup>。分析顯示國內養豬場放流水中以碳酸氫根(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)與有機酸根(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)在所反應的理論導電度值為最大約占總導電度值的 32%，其次是銨根離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)約占 24%，再者為鎂(Mg<sup>2+</sup>)、鉀(K<sup>+</sup>)與氯離子(Cl<sup>-</sup>)各占約 7%；澳洲畜牧廢水中則以碳酸氫根與有機酸為最大約占總導電度值的 34%，其次是氯離子約 16%，而鈉(Na<sup>+</sup>)、鉀與銨根離子各有 12%左右的貢獻度。本文發現台灣與國外畜牧廢水中各種離子濃度及組成特性不盡相同，主因養殖管理及廢水處理方式不同所致，因而造成陰、陽離子濃度及組成之差異，進而影響水中導電度值。

**關鍵詞：**導電度，畜牧廢水，離子組成，畜牧放流水。

\*通訊作者，國立台灣大學生物環境系統工程學系教授，10617 台北市大安區羅福斯路 4 段 1 號，tknchang@ntu.edu.tw

## ABSTRACT

Livestock waste has long been one of Taiwan's major pollution loading, and the effluents impact irrigation water quality, especially in electrical conductivity (EC) is the most compelling concern. In this paper, the ingredients of livestock wastewater effluents were collected from Taiwan and around the world's treatment study. The goal is to explore the accuracy of theoretical values of EC estimated from the composition of its anions and cations as compared with the measured values. The results displayed high linear correlation between measured and calculated EC ( $y = 0.999x$ ,  $R^2 = 0.979$ ,  $p < 0.01$ ), and the average error was 6.79% (standard deviation 4.84%,  $n = 24$ ). Conductivity of the water is proportional to the ionic strength, the total concentration of ions in water ions ranged 20~26 mEq L<sup>-1</sup> reflect the EC about 1.0 dS m<sup>-1</sup>; while, in general, livestock wastewater effluent's EC around 3.0 dS m<sup>-1</sup>, means the total ionic charge in wastewater concentrations ranged between 56~64 mEq L<sup>-1</sup>. The results also showed that the dominated ion species in wastewater is bicarbonate(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) which reflects about 32% of EC, secondly ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) attributing about 24% of the total EC and magnesium (Mg<sup>2+</sup>), potassium (K<sup>+</sup>) and chlorine (Cl<sup>-</sup>) ions account for 7% of the total EC respectively in the effluents of pig farms in Taiwan. In Australia, the bicarbonate and acetate predominated in the effluent pond reflect the most magnitude of EC, about 34% of the total EC, secondly chlorine ion offers about 16% and ammonium, potassium and sodium(Na<sup>+</sup>) ions account for 12% respectively. This study indicated that the differences of ionic concentrations and species influenced obviously by their farm management and wastewater treatment methods and also reflected the magnitude of the EC in the aqueous solution.

**Keywords:** electrical conductivity, agricultural wastewater, ionic species, effluent.

## 一、前言

畜牧廢水長期以來都是台灣主要的環境污染負荷之一，放流後影響灌溉水質，尤以導電度值(Electrical Conductivity，簡稱 EC)為最引人關心。台灣在處理豬糞尿的程序中，有機酸、氨氮等中間產物的出現，導致畜牧廢水導電度值維持居高不下的現象。使用傳統處理污水的方式來解決此問題，非但效率不彰，且亦須耗費大量的能源，並不符合經濟效益原則的考量。本文是針對養豬場放流水導電度值是由那些離子所造成，進而解釋在現今一般處理豬糞尿的過程中，導電度值大幅增加的原由。透過蒐集台灣及世界各國有關畜牧廢水處理後之成分，從陰、陽離子組成推估其理論之導電度值，解釋各種離子濃度的大小

在畜牧放流水中所佔比例，再與實際量測值做比較。

## 二、文獻回顧

導電度是表示水傳導電流之能力，受水溫及溶解態離子之濃度所影響。水溫高或水中之陰、陽離子多時，導電度值隨之增加(Nahm, 1989)。國、內外對於畜牧廢水的離子組成分析多所著墨，荷蘭土壤肥料研究中心(Institute for Soil Fertility Research, Netherlands)調查豬隻糞水成份發現 98%以上的離子組成包含鉀(K<sup>+</sup>)、鈉(Na<sup>+</sup>)、鈣(Ca<sup>2+</sup>)、鎂(Mg<sup>2+</sup>)、氯(Cl<sup>-</sup>)、碳酸氫根(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bicarbonate)、銨根(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ammonium)與有機酸根(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, acetate)離子等 8 種(Japenga, 1990)。台灣動物科技研究所分析養豬場放流水中鉀、鈉、

鈣、鎂、氯、鉍根、硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nitrate)、亞硝酸根(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, nitrite)、硫酸根(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sulfate)與磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, phosphate)等離子的濃度分布,發現添加硼酸鹽溶液可降低廢水中約 25%的導電度值(蘇忠楨, 2001)。澳洲昆士蘭政府針對 20 座牛隻畜牧場氧化塘的放流水成份做調查發現水中以氯離子平均濃度最高達 218 mg L<sup>-1</sup>, 氮素分布以鉍根離子為主要成份, 其平均濃度值為 108 mg L<sup>-1</sup>, 而硝酸根與亞硝酸根離子平均濃度皆低於 2.5 mg L<sup>-1</sup> (Skerman, 2006)。

台灣農田以種植水稻為主, 農地土壤所受的負荷多以身體為介質進入。養豬廢水的導電度與陰、陽離子組成之成分及其濃度有關, 這些離子來自糞便之微生物分解, 糞便成份與飼料成份有密切關係(蘇忠楨, 2001)。游義德(2001)針對台灣彰化地區 16 個養豬場進行豬廠廢水採樣, 結果發現放流水之導電度介於 1.25~4.70 dS m<sup>-1</sup> · 25°C 之間。養豬場放流水的導電度值遠超過農委會所訂定的灌溉水質標準(EC < 0.75 dS m<sup>-1</sup>) (灌溉水質管理手冊, 2001)。蘇忠楨(2004)分析彰化、雲林養豬場經三段式廢水處理之放流水的導電度平均值範圍在 1.73~4.85 dS m<sup>-1</sup>, 考量灌溉渠道流水稀釋與管制成本, 建議適當放寬灌溉用水水質標準。至今台灣地區的土壤並沒有發生灌溉水質因畜牧廢水影響導致大規模土壤鹽化的情況, 沿海地區的土壤鹽害則因海水倒灌與海水入侵地下水所造成。澳洲昆士蘭地區的養牛畜牧放流水平均導電度值為 2.80 dS m<sup>-1</sup>, 其值介於 0.25~5.51 dS m<sup>-1</sup>, 顯示國外畜牧產業廢棄物對於環境的衝擊亦同。

長期以來, 許多國外專家學者針對農地施用畜牧糞肥對於土壤所造成的影響多所著墨論述。有報告持續地指出施加過量糞肥會導致土壤中含有高濃度的硝酸鹽與磷的累積性問題, 並且會增加地表水與地下水遭受污染的風險(Chang and Janzen, 1996)。土壤的鹽分是減少土壤品質與生產力最重要的因素之一。土壤中鹽分過高會降低農作物光合作用的能力, 進而導致農作物生長與發芽速率的減緩(Chatrath *et al.*, 2000)。陳旺助(1997)認為台灣地區旱田與水田由

於灌溉水量的不同, 導致水田有充分的水源來淋洗污染質, 而旱田長期缺乏水的淋洗, 故在相近的水質情況下, 旱田之土壤導電度值則有偏高的現象。美國學者利用監測土壤導電度的變化作為改善種植玉米期間所需氮肥用量, 避免土壤因施肥過量導致劣化的現象(Eigenberg *et al.*, 2002)。Clark *et al.*, (1998)發現在施用牲畜糞肥的土壤中的八年研究期間, 其土壤的導電度相對維持穩定, 土壤鹽分含量並無顯著增加的現象。導電度值亦與土壤鹽度呈正相關, 土壤溶液導電度的差異可反應該溶液營養鹽的含量(Smith and Doran, 1996), 對於偵測土壤中有機質的礦化作用亦可有效地監控(De Neve *et al.*, 2000)。

### 三、研究方法與材料

#### 3.1 研究方法

1875 年德國物理學家 Kohlrausch 發展出著名的『離子移動獨立性定律(Law of independent migration of ions)』, 此定律說明在極稀薄電解質的莫耳導電度是形成電解質的所有帶電離子移動的總合, 假設條件為離子在水溶液中移動的過程彼此不互相干擾。理論上, 水溶液中的總導電度是可以由不同離子的導電度值直接加總得到(Instrumental Methods of Analysis 7<sup>th</sup>, 1988), 公式如下:

$$\Lambda_{\infty} = \sum(\lambda_{+}) + \sum(\lambda_{-}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\Lambda_{\infty} : \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$$

$$\lambda_{+} : \text{陽離子傳導性}$$

$$\lambda_{-} : \text{陰離子傳導性}$$

莫耳導電度值的計算公式(Instrumental Methods of Analysis 7<sup>th</sup>, 1988)如下所示:

$$\Lambda = 1000 * \frac{\kappa}{C_s} \dots\dots\dots (2)$$

$$\Lambda : \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$$

$$\kappa : \text{mho cm}^{-1}$$

$$C_s : \text{mol L}^{-1}$$

表 1 畜牧廢水主要成份之理論離子當量電導率( $\Lambda$ )  
與其分子量表

	當量電導率* ( $\text{mho} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1}$ ) at 25°C	分子量
陽離子		
Ca <sup>2+</sup>	59.5	40.08
Mg <sup>2+</sup>	53.1	24.31
Fe <sup>2+</sup>	53.5	55.85
Mn <sup>2+</sup>	53.5	54.94
Cu <sup>2+</sup>	56.6	63.55
Zn <sup>2+</sup>	52.8	65.38
Na <sup>+</sup>	50.1	22.99
K <sup>+</sup>	73.5	39.10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.7	18.04
陰離子		
Cl <sup>-</sup>	76.3	39.10
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	71.8	46.01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4	62.01
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69.0	94.97
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0	96.06
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5	61.02
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	41.0	59.05

\*Source: Lange's Handbook of Chemistry 16<sup>th</sup> by James G. Speight.

各種陰、陽離子的理論  $\lambda_+$  與  $\lambda_-$  值經由 Lange's 化學手冊實驗數據得知(Lange's Handbook of Chemistry 16<sup>th</sup>, 2005), 如表 1 所示。單就考慮水溶液中特定離子的莫耳導電度值, 合併公式(1)與(2)可以得到如下的結果, 水體溫度 25°C :

$$\kappa = 1 * 10^{-3} * C_s * \Lambda \quad \dots\dots\dots(3)$$

公式(3)說明從水中特定離子的濃度與其當量電導率, 可以得知該離子的理論導電度值。茲就以鎂離子在水中濃度值 180.58 mg L<sup>-1</sup> 為例, 計算其在水中的理論莫耳導電度值如下所示 :

$$\begin{aligned} \kappa_{Mg^{2+}} &= 1 * 10^{-3} \left( \frac{l}{cm^3} \right) * \frac{180.58(mg/l)}{24.31(g/mol)} \\ &\quad * 10^{-3} \left( \frac{g}{mg} \right) * 53.06 \left( \frac{\text{mho} \cdot \text{cm}^2}{mol} \right) \\ \kappa_{Mg^{2+}} &= 394.22 * 10^{-6} (\text{mho cm}^{-1}) \\ &= 394.22(\mu S \text{ cm}^{-1}) = 0.394 \text{ dS m}^{-1} \end{aligned}$$

同理可知, 氫離子的  $\lambda_+ = (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{equiv}^{-1})$ , 在放流水中的 pH = 7、水溫為 25°C 條件下, 計算氫離子的莫耳導電度值, 發現反應在導電度值的大小為  $\kappa_{H^+} = 0.35 * 10^{-7} = 0.035 (\mu S \text{ m}^{-1}) = 3.5 * 10^{-5} (\text{dS m}^{-1})$ 。一般畜牧廢水的 pH 值範圍多介於 5~9 之間, 其導電度值是可以忽略不計。

Japenga (1990)分析豬隻糞水成份發現陰離子以有機酸根與碳酸氫根為主要成份, 超過陰離子總量的 80%, 國內研究數據卻付之闕如。大陸成都地區分析養豬場糞水的總鹼度範圍介於 2,000 至 3,500 mg L<sup>-1</sup> (朱娟玉, 2008)。有機廢水中聚合的碳氫化合物初始藉由厭氧菌的水解作用轉化為低鏈有機酸(McInerney and Bryant, 1981), 並經由乙酸菌或甲烷菌作用而產出的最終產物為醋酸根、碳酸氫根或甲烷等(McInerney, 1999; Jeris and McCarty, 1965)。文獻指出水體中溶解態的有機酸絕大部分為腐植酸(humic acid)、黃腐酸(fulvic acid)以及親水性有機酸(hydrophilic)等三種(Ma *et al.*, 2001; Shin and Lim, 1996)。其中腐植酸溶於鹼液, 但沈澱於酸液; 黃腐酸則在各種 pH 值範圍皆會溶解, 通常佔表面水體中腐植質的 80-90% (van Breemen *et al.*, 1979)。蘇忠楨(2002)等針對經過三段式養豬廢水處理設施處理後之放流水, 發現放流水中主要有機物質之分子量小於黃酸與腐植酸, 但是主要分子結構相同, 證明放流水中之主要有機物質為腐植酸類物質。本研究係針對處理完成之畜牧放流水中溶解態的陰、陽離子作為對水體導電度值貢獻的基礎, 在計算水體中陰、陽離子平衡與理論導電度值時, 假設條件如下所示 :

1. 將水樣檢測之生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)視為有機酸並以醋酸為代表, 透過化學反應方程式計算得到有機酸的濃度值。在中性水溶液中, 醋酸溶液雖然是弱電解質, 但解離度卻高達 99.4%。因此將醋酸溶液的濃度視為有機酸根的濃度, 進而反應在導電度值。此一假設的方法是以 BOD<sub>5</sub> 的測值轉換為有機酸根以解決放流水沒有檢測之遺缺, 以反映有機酸根對導電度值的影響。

表 2 廢水中之離子組成成份與平均濃度一覽表

單位：mg L<sup>-1</sup>

	台灣 <sup>a</sup>		澳洲 <sup>b</sup>	美國 <sup>c</sup>	土耳其 <sup>d</sup>	阿曼 <sup>e</sup>
	養豬場放流水	地下水	畜牧放流水	回收廢水	回收廢水	灰水
陽離子						
Ca <sup>2+</sup>	78.8	163.5	87	61	55	73.8
Mg <sup>2+</sup>	180.6	44.3	82	15	48	54.3
Fe <sup>2+</sup>	25.1	--	--	0.35	0.33	--
Mn <sup>2+</sup>	0.1	--	--	--	0.34	--
Cu <sup>2+</sup>	--	--	--	--	0.32	--
Zn <sup>2+</sup>	--	--	--	--	0.48	--
Na <sup>+</sup>	50.6	43.3	159	99	205	137.0
K <sup>+</sup>	56.9	8.0	143	12.7	60	12.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	63.7	1.4	91.3	0.76	--	--
陰離子						
Cl <sup>-</sup>	38.0	56.5	221	95	7.10	251.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	42.7	7.2	0.1	--	--	--
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45.8	3.7	1.0	3.62	--	3.0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	26.9	1.4	22.5	0.47	6.40	0.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	29.8	293.1	--	160	3.20	145
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	--	--	--	112	9.22	223
BOD <sub>5</sub>	141.6 <sup>f</sup>	--	--	--	--	52
pH	7.54	7.63	7.9	8.1	8.55	7.44
EC(dS m <sup>-1</sup> )	2.10	1.21	2.80	0.84	1.81	1.67

資料來源：<sup>a</sup>蘇忠楨(2001)與(2004)；<sup>b</sup>Skerman *et al.*, 2006；<sup>c</sup>Qian *et al.*, 2005；<sup>d</sup>Kiziloglu *et al.*, 2008；<sup>e</sup>Mushtaque *et al.*, 2013

<sup>f</sup>檢測數據為 COD 值(三段式廢水處理程序之樣本)

--：無檢測數據

2. 計算國內、外文獻資料的陰、陽離子濃度值的電荷平衡，發現水溶液中的陰、陽離子電荷濃度無法處於平衡的狀態。比較結果得知陽離子電荷濃度遠高於陰離子電荷濃度，因此假設其餘不足的陰離子電荷濃度係藉由鹼度(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)補足，而鹼度濃度值也會反映在放流水中對導電度值的影響。

氫根等離子，佔總重量 98%以上。本研究蒐集水樣的陰、陽離子濃度資訊除了涵蓋前項離子外，還包括有鐵、錳、銅、鋅、硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽與磷酸鹽等離子，各個場址檢測數據重點摘錄，如表 3 所示。資料顯示水體中導電度計量測平均值範圍介於 0.25~5.51 dS m<sup>-1</sup>，涵蓋場址達 21 個，24 組數據資料。

## 四、結果與討論

### 3.2 研究材料

本研究針對台灣、澳洲、美國、土耳其與阿曼等地區的廢水離子平均濃度資料進行分析，水樣來源包含畜牧廢水、回收水、養豬場與廢水處理場放流水等，該特性描述如表 2 所示。Japeng (1990)分析畜牧廢水所含離子種類計有 8 種，分別為鈣、鎂、鈉、鉀、銨根、氯、有機酸與碳酸

### 4.1 畜牧廢水濃度分析

台灣畜牧放流水的離子平均濃度值以銨根離子為最高達 182 mg L<sup>-1</sup>，而鉀、鈣、鎂與氯離子的平均濃度約在 100 mg L<sup>-1</sup>，至於鈉、硝酸鹽與亞硝酸鹽離子多分布在 50 mg L<sup>-1</sup>。澳洲畜牧廢水的離子平均濃度值達 150 mg L<sup>-1</sup>的有

表 3 廢水中導電度的理論計算值與量測值比較表

	導電度( $\text{dS m}^{-1}$ )		誤差 (%)	水體現況描述	樣本數
	量測值	理論計算值			
台灣				畜牧放流水	
中南部區域 <sup>a</sup>	2.10	2.26	8	50 座養豬場放流水	50
彰化 <sup>b</sup>	3.29	3.03	8	7 座養豬場放流水，採樣頻率 1 次/年	84
雲林 <sup>b</sup>	2.85	3.35	18	8 座養豬場放流水，採樣頻率 1 次/年	96
澳洲				牛隻畜牧場氧化塘的放流水	
昆士蘭 <sup>c</sup>	2.80	2.68	4	氧化塘資料的平均值(涵蓋以下 13 個)	13
	2.46	2.26	8	場址 01	1
	4.41	4.36	1	場址 02	1
	4.24	4.38	3	場址 03	1
	5.51	5.24	5	場址 04	1
	3.23	3.31	3	場址 05	1
	0.25	0.22	12	場址 06	1
	1.04	1.16	11	場址 07	1
	2.67	2.82	6	場址 08	1
	3.54	3.64	3	場址 09	1
	1.37	1.40	2	場址 10	1
	3.42	3.57	4	場址 11	1
	1.85	1.87	1	場址 12	1
	2.41	2.26	6	場址 13	1
美國				回收廢水	
科羅拉多州 <sup>d</sup>	0.84	0.84	1	來自廢水處理完後的放流水	37
土耳其 <sup>e</sup>				廢水	
	1.81	1.51	16	未處理廢水	10
	1.32	1.39	5	預備進行初級處理廢水	10
	1.22	1.17	4	初級處理廢水	10
阿曼				灰水	
Barka <sup>f</sup>	1.67	1.40	16	洗手台回收水	6
	1.43	1.50	5	盥洗回收水	6
台灣				地下水體	
彰化地下水 <sup>b</sup>	1.21	1.10	9	取自養豬場附近之地下水	84
雲林地下水 <sup>b</sup>	1.22	1.34	10	取自養豬場附近之地下水	96

資料來源：<sup>a</sup>蘇忠楨(2001)；<sup>b</sup>蘇忠楨(2004)；<sup>c</sup>Skerman *et al.*, 2006；<sup>d</sup>Qian *et al.*, 2005；<sup>e</sup>Kiziloglu *et al.*, 2008；<sup>f</sup>Mushtaque *et al.*, 2013

鈉、鉀與氯離子，而鈣、鎂與鉍根離子的平均濃度維持在  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ，硝酸鹽與亞硝酸鹽離子在水樣中濃度極低，如表 4 所示(Skerman *et al.*, 2006)。

檢視文獻數據發現台灣地區畜牧廢水的硝酸鹽、亞硝酸鹽與硫酸鹽濃度明顯高於澳洲畜牧場水塘放流水，推測可能原因是因為養殖管理及廢水處理方式不同所致。其中台灣地區畜牧廢水

的硝酸鹽與亞硝酸鹽濃度顯著偏高，達 60 倍以上，可能原因是在處理畜牧廢水過程中採用三段式廢水處理方法的曝氣程序，導致水體的鉍根離子因硝化作用使得該離子產生氧化轉變為硝酸鹽與亞硝酸鹽；澳洲畜牧場則是直接將廢水導入污水塘後利用自然處理方法降解氨氮濃度，並無借助曝氣，因此在此條件下，水樣中幾乎檢測不到硝酸鹽與亞硝酸鹽。台灣養豬場習慣使用地下

表 4 台灣與澳洲畜牧放流水中陰、陽離子平均濃度分布統計表

單位：mg L<sup>-1</sup>

		Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
台灣 <sup>a</sup>	平均值	100.2	94.1	111.3	181.7	68.3	25.1	0.1
	最大值	180.6	106.8	139.7	280.0	90.0	25.1	0.1
	最小值	59.9	78.8	56.9	63.7	50.6	--	--
澳洲 <sup>b</sup>	平均值	85.5	88.8	135.2	107.5	166.3	--	--
	最大值	254.0	187.0	604.0	297.0	377.0	--	--
	最小值	9.0	15.0	3.0	3.0	12.0	--	--
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> & HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
台灣 <sup>a</sup>	平均值	54.7	63.0	92.1	131.7	21.3	1,272*	
	最大值	69.8	80.0	132.2	200.6	26.9	1,464*	
	最小值	45.8	42.7	38.0	29.8	17.3	1,114*	
澳洲 <sup>b</sup>	平均值	1.4	0.1	217.8	--	25.7	1,291*	
	最大值	6.1	0.2	914.0	--	64.0	2,269*	
	最小值	0.3	0.1	15.0	--	3.0	111*	

資料來源：<sup>a</sup>蘇忠楨(2001)與(2004)；<sup>b</sup>Skerman *et al.*, 2006

\*：係依本文陰、陽離子電荷平衡模式之估算值

--：無檢測數據

水來清潔豬舍環境，可能是造成放流水中硫酸根平均濃度高達 130 mg L<sup>-1</sup> 的原因之一，見表 4，相關研究檢測數據佐證得知畜牧場址附近的地下水硫酸鹽平均濃度達 200 mg L<sup>-1</sup> 以上，見表 2，因此畜牧廢水雖經過廢水處理程序但無法有效降低硫酸根濃度。相關數據也顯示澳洲畜牧放流水中鈉、鉀與氯離子的平均濃度高於台灣養豬場放流水約 2~3 倍；在鈣、鎂與磷酸根的離子濃度部分，得知兩者並無顯著差異的現象；鉍根離子濃度只有台灣養豬場放流水的 50%，見表 4。

#### 4.2 離子電荷濃度平衡

根據基礎化學平衡理論得知水中的陽離子電荷濃度會與陰離子電荷濃度相等，畜牧廢水文獻資料中有機酸與碳酸氫根濃度甚缺，本研究方法中將分析 BOD<sub>5</sub> 的檢測值視為有機酸的濃度值，並假設在水體中完全解離，利用碳酸氫根離度值作為水體中陰、陽離子電荷平衡的必要條件。為進一步分析本研究理論模式建立的假設條件是否妥切，以阿曼地區(Barka)灰水回收案例中所檢測離子濃度進行陰、陽離子電荷平衡驗證 (Mushtaque *et al.*, 2013)。結果顯示有機酸濃度推

估值分別為 36 mg L<sup>-1</sup> 與 72 mg L<sup>-1</sup>，而 BOD<sub>5</sub> 實際檢測值分別為 52 mg L<sup>-1</sup> 與 118 mg L<sup>-1</sup>；鹼度濃度推估值分別為 206 mg L<sup>-1</sup> 與 162 mg L<sup>-1</sup>，而實際檢測值分別為 223 mg L<sup>-1</sup> 與 210 mg L<sup>-1</sup>。兩者計算得到的理論導電度值分別都是為 1.40 dS m<sup>-1</sup> 與 1.50 dS m<sup>-1</sup>，其所對應的導電度量測值分別為 1.69 dS m<sup>-1</sup> 與 1.43 dS m<sup>-1</sup>，如表 5 所示。此一結果亦說明本研究方法所提之假設條件大致符合。

畜牧廢水所涵蓋的陰、陽離子種類，分別有鈣、鎂、鈉、鉀、鉍根、氯、有機酸與碳酸氫根等離子(Japenga, 1990)。而國內的畜牧廢水成分變異程度會因養殖管理與廢水處理程序不同而有所差異，台灣畜牧廢水陰離子中的硝酸鹽、亞硝酸鹽、硫酸鹽與磷酸鹽等離子電荷濃度合計約佔總電荷濃度的 10% 左右，不可在衡量水中陰、陽離子電荷平衡時加以忽略，避免在計算理論導電度值過程中導致誤差的產生。澳洲畜牧放流水中並無檢測有機酸根與碳酸氫根離子濃度的資料，本文認為在分析陰、陽離子電荷平衡與計算理論導電度值時將兩者合併一起計算實屬合理，因為有機酸根與碳酸氫根離子的電荷價數一致，而當量電導率與分子量值差異不大，見表 1。

表 5 有機酸根與碳酸氫根驗證資料對照表

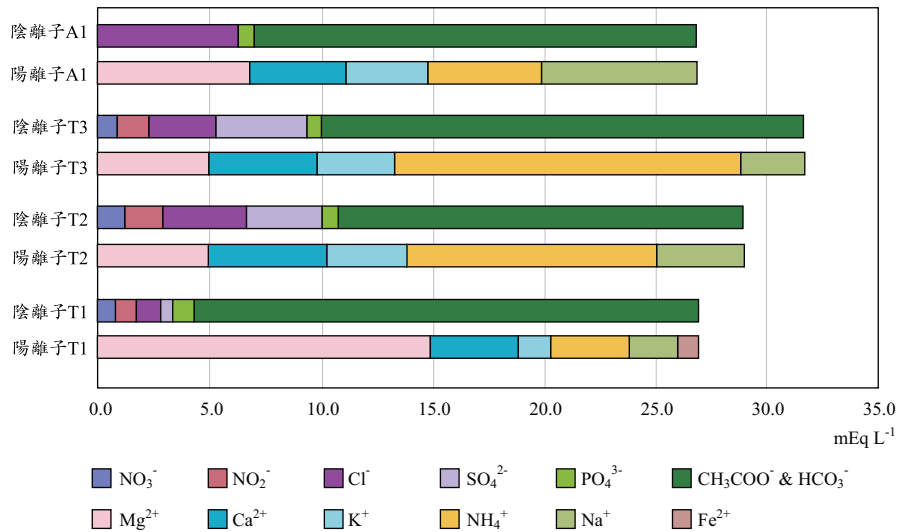
單位：mg L<sup>-1</sup>

	文獻資料之測量值 <sup>a</sup>		有機酸根推估值		碳酸氫根推估值	
	場址 A	場址 B	場址 A	場址 B	場址 A	場址 B
陽離子						
Ca <sup>2+</sup>	73.8	73.1				
Mg <sup>2+</sup>	54.3	55.8				
Na <sup>+</sup>	137	151				
K <sup>+</sup>	12.1	18.9				
陰離子						
Cl <sup>-</sup>	251	276				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.99	0.15				
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.4	0.2				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	145	136				
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	223	210			206*	162*
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	--	--	36*	72*		
BOD <sub>5</sub>	52	118				
pH	7.44	7.57				
EC(dS m <sup>-1</sup> )	1.67	1.43	1.40*	1.50*	1.40*	1.50*

資料來源：<sup>a</sup>Mushtaque *et al.*, 2013

\*：系本文陰、陽離子電荷平衡模式之估算值

--：無檢測數據



資料來源：T1：蘇忠楨(2001)；T2&T3：蘇忠楨(2004)；A1：Skerman *et al.*, 2006

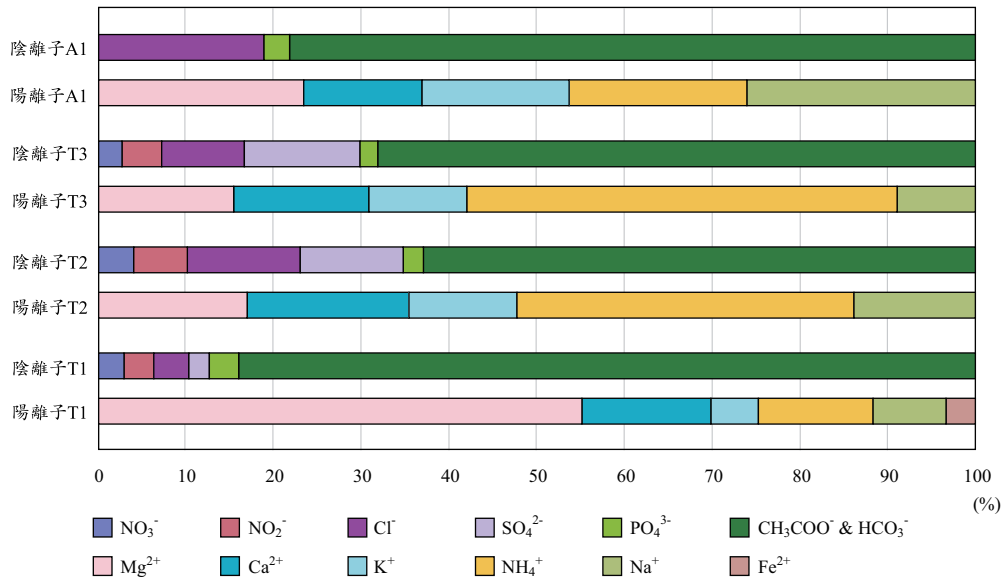
圖 1 台灣與澳洲畜牧放流水中陰、陽離子電荷濃度平衡關係圖

針對台灣養豬場與澳洲牛隻畜牧場的畜牧放流水研究報告的陰、陽離子濃度值做進一步分析，得知台灣養豬場放流水的離子總電荷濃度平均值為 58.3 mEq L<sup>-1</sup>，範圍為 53.8~63.2 mEq L<sup>-1</sup>；澳

洲牛隻畜牧場水塘的離子總電荷濃度平均值為 52.2 mEq L<sup>-1</sup>，範圍為 4.8~140.2 mEq L<sup>-1</sup>，各種陰、陽離子電荷濃度關係如圖 1 所示。

依據水中陰、陽離子平衡的概念，分析結果





資料來源：T1：蘇忠楨(2001)；T2&T3：蘇忠楨(2004)；A1：Skerman *et al.*, 2006

圖 2 台灣與澳洲畜牧放流水中陰、陽離子組成百分比關係圖

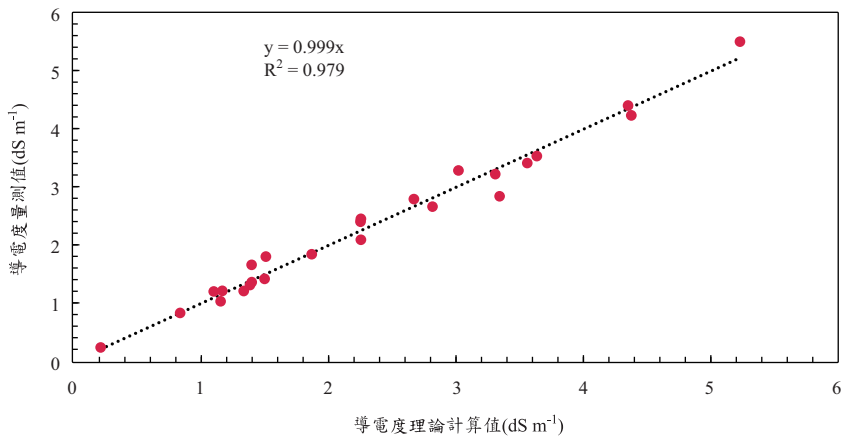
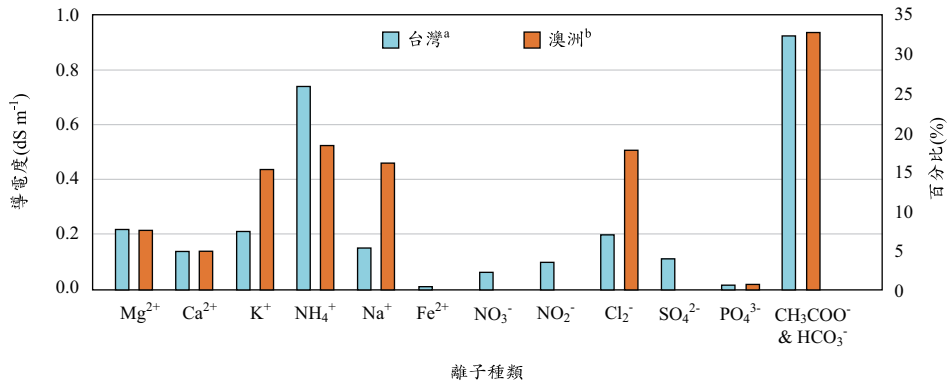


圖 3 導電度量測值與理論計算值之關係圖

顯示國內養豬場放流水中以碳酸氫根離子約佔總離子電荷濃度值的 35%為最高，其次是鎂與鉍根離子分別各佔 15%，再者為鈉、鉀、鈣、氯與硫酸根離子各佔約 5%，硝酸鹽與亞硝酸鹽合計約佔 4%左右；澳洲畜牧廢水中則以碳酸氫根與有機酸為最多約佔總離子電荷濃度值的 37%，其次是鈉與鎂離子各約佔 12%，而鉀、鈣、氯與鉍根離子各約佔 8%左右，如圖 2 所示。

#### 4.3 理論導電度值

台灣畜牧放流水系以養豬場經過三段式廢水處理後的水體進行分析，澳洲研究報告則是來自牛隻畜牧場的氧化塘，而美國、土耳其與阿曼的水體是以廢水處理場或回收水作為分析標的的數據資料。依本研究透過蒐集文獻資料檢測的放流水陰、陽離子濃度值依前述方式補足陰離子及有機酸根之資料不足後，分別計算各種離子電



資料來源：<sup>a</sup>蘇忠楨(2001)與(2004)；<sup>b</sup>Skerman *et al.*, 2006

圖 4 台灣與澳洲畜牧放流水中陰、陽離子組成之理論導電度值圖

荷濃度在水中反映的導電度值後加總得之理論導電度值。結果顯示水體中理論導電度值範圍介於 0.22~5.24 dS m<sup>-1</sup> (量測值範圍為 0.25~5.51 dS m<sup>-1</sup>)，與量測導電度值的誤差值平均為 6.79% (標準偏差為 4.84%，n = 24)，如表 3 所示，兩者呈現高度線性相關( $y = 0.999x$ ,  $R^2 = 0.979$ )，如圖 3 所示。造成理論計算數值與儀器分析數據差異的原因是本文引用數據係文獻資料中的平均值數據，參考文獻中原始資料的分布形態影響理論導電度的計算結果。依據水中離子強度與導電度值成正比的特性，水中離子電荷總濃度介於 20~26 mEq L<sup>-1</sup> 能夠反應導電度值達 1.0 dS m<sup>-1</sup>；以國、內外畜牧放流水所含離子的種類，水中導電度值達 3.0 dS m<sup>-1</sup>，此時水中離子電荷總濃度範圍應會介於 56~64 mEq L<sup>-1</sup>。

分析台灣養豬場放流水資料，理論計算之總導電度平均值約 2.88 dS m<sup>-1</sup>，從離子種類與理論導電度值的關係圖中得知，以碳酸氫根離子所反應之理論平均導電度值 0.89 dS m<sup>-1</sup> 為最高，佔總導電度值的 32%；其次是銨根離子提供約 0.74 dS m<sup>-1</sup>，佔總導電度值的 24%；而低於 10% 以下離子依序分別是鎂、鉀、氯、鈉與鈣離子等，反應的理論導電度值分別為 0.22、0.21、0.20、0.15 與 0.14 dS m<sup>-1</sup>，見圖 4。其中加總硝酸鹽、亞硝酸鹽與硫酸鹽反應的理論導電度值可達 0.27 dS m<sup>-1</sup>，佔總導電度值的 9.1%，見表 6。

澳洲畜牧場放流水之理論計算總導電度平均值約 2.68 dS m<sup>-1</sup>，各種離子反應之理論導電度值是以碳酸氫根與有機酸根離子為最多約達 0.94 dS m<sup>-1</sup>，佔總導電度值的 34.5%；其次是氯離子提供約 0.47 dS m<sup>-1</sup>，佔總導電度值的 15.6%；而其他離子依序分別是銨根、鈉、鉀、鎂與鈣離子等，反應的理論導電度值分別為 0.44、0.36、0.25、0.19 與 0.13 dS m<sup>-1</sup>，見圖 4。檢視放流水中的硝酸鹽與亞硝酸鹽濃度值大部分低於 0.2 mg L<sup>-1</sup> 以下，所反應之理論導電度值遠小於其他離子，可以忽略不計，磷酸根離子亦同。

本文認為水樣中離子種類的差異與濃度的多寡，是影響導電度值大小的重要因子。澳洲畜牧放流水為例來探討發現，銨根離子的濃度值雖然只有鈉、鉀或氯離子的 60%，反應在水中理論導電度值的大小卻與之相當。說明在水體中銨根離子濃度的單位改變量，對於水中理論導電度值的影響遠大於其他離子。依據本文建立之模式可以推算得知畜牧放流水中各種離子在濃度為 1,000 mg L<sup>-1</sup> 為例，反應出的理論導電度值以銨根離子最大，其值為 4.09 dS m<sup>-1</sup>，依序分別為鎂、鈉、氯與鉀等離子，反應的理論導電度值分別為 2.18、2.18、2.15 與 1.88 dS m<sup>-1</sup>，如表 7 所示。

## 五、結 論

水中離子成份的種類與濃度多寡反應水體

表 6 畜牧放流水中陰、陽離子反應之理論導電度值

單位：dS m<sup>-1</sup>

		Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
台灣 <sup>a</sup>	平均值	0.22	0.14	0.21	0.74	0.15	0.01	0.00
	最大值	0.39	0.16	0.26	1.14	0.20	0.02	0.00
	最小值	0.13	0.12	0.11	0.26	0.11	--	--
澳洲 <sup>b</sup>	平均值	0.19	0.13	0.25	0.44	0.36	--	--
	最大值	0.55	0.28	1.14	1.22	0.82	--	--
	最小值	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	--	--
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> & HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
台灣 <sup>a</sup>	平均值	0.06	0.10	0.20	0.11	0.02	0.92 <sup>*</sup>	
	最大值	0.08	0.12	0.28	0.17	0.02	1.06 <sup>*</sup>	
	最小值	0.05	0.07	0.08	0.02	0.01	0.81 <sup>*</sup>	
澳洲 <sup>b</sup>	平均值	0.00	0.00	0.47	--	0.02	0.94 <sup>*</sup>	
	最大值	0.01	0.00	1.97	--	0.05	1.65 <sup>*</sup>	
	最小值	0.00	0.00	0.03	--	0.00	0.08 <sup>*</sup>	

資料來源：<sup>a</sup>蘇忠楨(2001)與(2004)；<sup>b</sup>Skerman *et al.*, 2006

\*：係依本文陰、陽離子電荷平衡模式之估算值

--：無檢測數據

表 7 陰、陽離子濃度(1,000 mg L<sup>-1</sup>)對應之電荷濃度與導電度值

陽離子	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
電荷濃度(mEq L <sup>-1</sup> )	82.27	49.90	25.58	55.43	43.50	35.81	36.40
理論導電度值(dS m <sup>-1</sup> )	2.183	1.485	1.880	4.085	2.180	0.958	0.974
陰離子	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
電荷濃度(mEq L <sup>-1</sup> )	16.13	21.73	28.21	20.82	31.59	16.93	16.39
理論導電度值(dS m <sup>-1</sup> )	1.152	1.561	2.153	0.833	0.727	0.694	0.729

導電度值的大小，相對於家庭或工業廢水而言，畜牧廢水所包含的離子成份及濃度與之有極大之差異性。本文根據『離子移動獨立性定律』建立畜牧放流水中理論導電值計算模式，以探討陰、陽離子濃度與導電度值大小的關聯。並由檢測資料中陰陽離子不平衡現象，假設陰離子最主要是遺缺碳酸氫根與有機酸根離子，其在放流水中所貢獻之導電度值為最大，而鉍根與氯離子對導電度值的影響程度居次，研究結果顯示上述四種離子對總導電度值的貢獻可達 60%。如果單就考量水體中離子濃度的單位改變量，發現鉍根離子對水中理論導電度值的影響遠大於其他離子。而國、內外畜牧廢水因處理方式不盡相同，也導致水中陰、陽離子濃度及成份與濃度產生差異，進而改變水中之導電度值。本文以陰、陽離

子平衡與導電度關聯分析後，補足了以往對畜牧廢水只知導電度高而不完全了解其中組成之缺失，對爾後畜牧廢水之處理與管理策略提供重要訊息。

## 參考文獻

1. 朱娟玉、李正山、鄭良偉：「豬糞水特性的研究」，安徽農業科學 36(4)，pp. 1578-1579，2008。
2. 陳旺助，「有機廢水對作物產量、土壤及地下水質之影響」，國立台灣大學農業工程研究所碩士論文，1997。
3. 游義德、李秀蘭、蘇忠楨、顏宏達、吳繼芳，「改變飼料組成分降低養豬廢水電導度之研究」，行政院農業委員會九十年度試驗研究

- 報告－台灣地區養豬場廢水電導度之調查與研究，pp. 10-19，2001。
4. 蘇忠楨，「養豬廢水中化學需氧量之成分與電解質之定性定量分析及其降低對策研究」，台灣動物科技研究所，行政院農業委員會九十年度試驗研究計劃研究報告 90 農科-1.5.2-牧-U1(12)，2001。
  5. 蘇忠楨、張大偉、黃林慈、湯司菁、陳奇麟、彭美楨，「養豬業灌溉渠道搭排水質探討與電導度減量措施之研究」，中華農學會報 5(5)，pp. 474-492，2004。
  6. 蘇忠楨、張原志、黃林慈、湯司菁，「養豬廢水中化學需氧量與電導度的降低對策研究」，91 年度行政院農委會科技計畫研究報告，2002。
  7. 「灌溉水質管理手冊」，農田水利會聯合會發行，2001。
  8. Chang, C., and Janzen, H.H., "Long term fate of nitrogen from annual feedlot manure applications," *J. Environ. Qual.*, Vol. 25, pp. 785-790, 1996.
  9. Chatrath, A., Mandal, P.K., and Anuradha, M., "Effect of secondary salinization on photosynthesis in Fodder Oat (*Avena sativa* L.) genotypes," *Agronomy and Crop Science*, Vol. 184, pp. 13-16, 2000.
  10. Clark, M.S., Horwath, W.R., and Shennan, C., "Changes in soil chemical properties resulting from organic and low-input farming practices," *Agronomy Journal*, Vol. 90, Issue 5, pp. 662-671, 1998.
  11. Eigenberg, R.A., Doran, J.W., Nienaber, J.A., Ferguson, R.B., and Woodbury, B.L., "Electrical conductivity monitoring of soil condition and available N with animal manure and a cover crop," *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Vol. 88, pp. 183-193, 2002.
  12. De Neve, S., Steene J. Van De, Hartman, R., and Hofman, G., "Using time domain reflectometry for monitoring mineralization of nitrogen from soil organic matter," *Eu. J. Soil Sci.*, Vol. 51, pp. 295-304, 2000.
  13. Japenga, J., and Karmsen, K., "Determination of mass balances and ionic balances in animal manure," *Netherlands Journal of Agricultural Science*, Vol. 38, pp. 353-367, 1990.
  14. Jeris, J.S., and McCarty, P.C., "Biochemistry of methane fermentation using <sup>14</sup>C tracers," *J. W.P.C.F.* 37, pp. 178, 1965.
  15. Kiziloglu, F.M., Turan, M., Sahin, U., Kuslu, Y., and Dursun, A., "Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflowers (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. rubra) grown on calcareous soil in Turkey," *Agricultural water management*, Vol. 95, pp. 716-724, 2008.
  16. Ma, H., Allen, H.E., and Yin, Y.J., "Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent," *Water Research*, Vol. 35, No. 4, pp. 985-996, 2001.
  17. McInerney, M.J., "Anaerobic metabolism and its regulation," *Biotechnology* 11a, pp. 455-478, 1999.
  18. McInerney, M.J., and Bryant, M.P., "Review of methane fermentation fundamentals," in: *Fuel Gas Production from Biomass*, ed. Wise, D.L., CRC Press, Boca Raton, pp. 19-46, 1981.
  19. Mushtaque, A., Abdullah, A.B., and Ahmed, A.M., "Treatment and reuse potential of gray-water from urban households in Oman," *Wastewater treatment*, CRC Press, pp. 319-334, 2013.
  20. Nahm, K.H., "Conductivity of water-The Complete Agricultural Lab Manual," pp. 102-111, 1989.
  21. Qian, Y.L., Fu, J.M., Klett, J., and Newman, S.E., "Effects of long-term recycled wastewater irrigation on visual quality and ion concentrations of ponderosa pine," *J. Environ. Hort.*, Vol.

- 23(4), pp. 185-189, 2005.
22. Shin, HS and Lim, KH, "Spectroscopic and elemental investigation of microbial decomposition of aquatic fulvic acid in biological process of drinking water treatment," *Biodegradation*, Vol. 7, pp. 287-295, 1996.
23. Skerman, A., Kunde, T., and Biggs, C., "Nutrient composition of dairy effluent ponds," Final report of research, Queensland Government, Australia, 2006.
24. Smith, J.L., and Doran, J.W., "Measurement and use of pH and electrical conductivity for soil quality analysis. In: Doran, J.W., Jones, A.J. (Eds.), *Methods for Assessing Soil Quality*," Soil Sci. Soc. Am., Special Publication 49., SSSA, Madison, WI., 1996.
25. Speight, G.J., Lange's Handbook of Chemistry 16<sup>th</sup> ed., pp.1.408-1.410, McGraw-Hill Book Company, New York., 2005.
26. van Breemen AN, Nieuwstad, Thj and van der Meent-Olieman GC, "The fate of fulvic acids drinking water treatment," *Water Science and Technology*, Vol. 13, pp. 771+, 1979.
27. Willard, H.H., Merritt, L.L., Dean, A.J., and Settle, A.F., Instrumental methods of analysis 7<sup>th</sup>, Wadsworth Inc., ISBN 0-534-08142-8., 1988.

收稿日期：民國 103 年 5 月 1 日

修正日期：民國 103 年 7 月 9 日

接受日期：民國 103 年 9 月 18 日