

# 不同水分狀態下重金屬銅在土壤中分配情形之研究

## The Study of Heavy Metal Copper Distribution in Soil at Various Water Content

農業工程研究中心助理研究員

張大偉  
Ta-Wei Chang

### 摘要

在土壤中重金屬吸附之研究上，常以批次實驗或管柱實驗來求取重金屬在土壤中的分配係數，在這些實驗中均利用大量的溶液與少量的土壤進行反應，惟這與田間實際狀態並不一致。本研究係利用不同比例的氯化銅溶液與土壤進行批次實驗，以溶液與土壤的比例來表示土壤水分狀態，用以探討在不同濃度與不同水土比例下，重金屬在土壤固液兩相中分配的情形，以期更能了解土壤中重金屬的吸附作用。

由研究結果顯示，當加入的溶液經由高速離心分離後所回收的體積隨著水土比之降低而減少，這是因為土壤相對含量增加使得土壤孔隙體積也增加了，更多的溶液被土壤吸收成爲毛管水與吸著水。另外隨著水土比的降低土壤溶液流動不易，無法與土壤粒子充分混合均勻而被吸附，而且經過總土壤量予以平均後，單位重的土壤吸附量並沒有增加反而有減少的趨勢，土壤溶液平衡濃度亦降低許多，這種現象便是實際田間狀態下的土壤稀釋作用，此時重金屬離子在固液兩相中的分配係數會隨著水土比率的降低而降低，這可以用所謂的固態效應加以解釋。

關鍵詞：吸附作用，分配係數，固態效應。

### ABSTRACT

On the studies of heavy metals adsorbed by soils, batch and column experiments were used to measure heavy metals' partition coefficient in soils. Experiments were conducted by using a mass of solution and minor soil sample. However, it does not like real conditions of agricultural field. In this study, the batch experiments were conducted by using several different ratios of  $\text{CuCl}_2$  solution to soil sample which express the various soil moisture regime. Therefore, we can understand more detail of heavy metals' distribution between solid and liquid phase.

This study was shown, because of the relative amount of soil increased, more solution absorbed by soil to be capillary and hydroscopic water. Therefore, the recovery of added  $\text{CuCl}_2$  solution decreases with solution to soil ratio. According to the ratio of solution to soil decreased, soil solution would be slowly flow which result in both adsorption amount per soil weight and equilibrium concentration of soil solution decrease, partition coefficient decrease too. Soil dilution and soil effect would be a good explanation for this phenomenon.

Keywords : Adsorption, Partition coefficient, Solid effect.

## 前 言

土壤是一種組成份非常複雜的集合體，重金屬物質在進入土壤系統之後，會受到各種化學性作用的影響如吸附、脫附、沈澱與離子交換等化學反應，為了解土壤吸附重金屬的情形，傳統上常以等溫批次吸附實驗 (isothermal sorption of batch experiments) 的結果來描述，該實驗是在水土比為 10 : 1 的情形下進行的，然而在自然環境中，當灌溉水引入農田土壤中或採用旱作灌溉時，田間灌溉水與土壤的比例並非 10 : 1，而且隨著土壤水份向下滲漏或向上的蒸發散作用，水與土壤間的比例又會不同。Carski 與 Sparks<sup>(3)</sup>、Zasoski 與 Bureau<sup>(18)</sup> 及 Sparks 與 Rehcigi<sup>(13)</sup> 等就曾質疑等溫批次吸附實驗在描述土壤與重金屬間吸附反應的適用性。

重金屬在土壤中被吸附的程度常用分配係數 (partition coefficients or distribution coefficients,  $K_d$ ) 來表示，其物理意義為在平衡狀態下單位土壤吸附重金屬量  $C_s$  (mg/kg) 與土壤溶液之重金屬平衡濃度  $C_1$  (mg/l) 的比值<sup>(4)</sup>，即

$$K_d(1/\text{kg}) = C_s/C_1 \quad [1]$$

當土壤的吸附能力愈強時，單位土壤吸附重金屬量會增加，土壤溶液的平衡濃度就會降低，此時分配係數  $K_d$  值就愈大，反之分配係數就愈低。由於分配係數受系統中固液兩相重金屬的含量而變化，系統中溶液與土壤的比例便顯得極為重要，而一般在探討土壤吸附反應的研究中往往忽略了這一點。本研究期望藉由不同的水土比來表示不同的土壤水分狀態，並且觀察不同水分狀態下重金屬銅離子在土壤中分配的情形。

## 材料與方法

本研究使用之土壤係採自臺灣省桃園縣農業工程研究中心，採集 0-30cm 表層土壤，經風乾、研磨後篩選粒徑 2mm 以下之土壤儲存備用。供試土壤質地以鮑氏比重計法 (Bouyoucos Hydrometer method) 測定，pH 值以玻璃電極法 (Glass electrode pH meter method) 測定，土壤有機質則利用 Walkley-Black 滴定法決定其含量。

在等溫批次吸附實驗方面，分別精秤 1、1.6、2、3.2、5、8、10、16、20 與 32g 風乾土壤置於 50ml 離心管中，再加入 10 或 16ml 以 0.1M KCl 為背景的  $\text{CuCl}_2$  溶液，使溶液與土壤的比例分別成為 10 : 1、5 : 1、2 : 1、1 : 1 與 1 : 2， $\text{CuCl}_2$  溶液的濃度則分別是 0.5、1、2、5、10、15、20、30 與 50mg/l 等 9 種濃度，各種處理均進行三重覆。加入溶液後的離心管均以蓋封口，置於往覆式振盪機上，以 120rpm 的速度振盪三小時，然後在高速離心機 (Hitachi 18PR-52) 中，以 10000rpm 的轉速離心 10 分鐘後，計算上層液之體積並以 0.45  $\mu\text{m}$  的過濾膜 (millipore filter) 過濾之，最後再以原子吸收光譜儀 (Atomic Absorbance Spectrophotometer, Shimadzu AA-670) 在波長為 324.8nm 下測定濾液中  $\text{Cu}^{2+}$  含量。

## 結果與討論

供試土壤係取自農業工程研究中心之弱酸性粘土，其粘粒、粉粒與砂粒之含量分別為 39%、20% 與 41%。土壤 pH 值為 5.3，有機質含量則是 1.9%。表 1 為供試土壤之基本理化特性資料。由於在鹼性的環境之下，重金屬離子易與  $\text{OH}^-$  形成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的沈澱，對於吸附反應的判斷會造成誤

差，使得土壤吸附重金屬量會有高估的情形，因此本研究乃採用弱酸性的土壤進行實驗。因為Cu(OH)<sub>2</sub>沈澱之溶解度積約為 $5 \times 10^{-20}$ (12)，而整個反應系統的pH值約為5.3(即土壤之pH值)，此時系統之OH<sup>-</sup>濃度為 $2 \times 10^{-9}$ M，只要Cu<sup>2+</sup>的濃度不高於0.0125M(相當於800mg/l Cu<sup>2+</sup>濃度)，便不會產生氫氧化物沈澱而影響吸附現象的觀察，而且有研究指出，當系統的酸鹼值在6.9以下時，銅是以Cu<sup>2+</sup>的形態存在於溶液之中；當溶液pH值大於6.9時，Cu(OH)<sub>2</sub>便成為溶液中佔優勢的物種(10)。另外土壤中的有機質亦會與重金屬產生吸附作用，特別是銅離子對有機物的親和力(affinity)極大(9,14)，而本研究所採用的弱酸性土壤有機質含量僅有1.9%，因此對於實驗的干擾應可忽略不計。

表 1. 供試土壤之基本理化特性

Texture	C
Sand(%)	41
Silt(%)	20
Clay(%)	39
pH(soil:H <sub>2</sub> O=1:1)	5.3
Organic Matter(%)	1.9

等溫吸附實驗之離心管在經過高速離心機予以固液分離之後，計算不同水土比下上層液之體積，其溶液回收的平均體積與平均回收率如圖1所示。在不同水土比的情形下，溶液經由高速離心後所回收的溶液體積隨水土比之降低而減少，平均回收率由93.8%及90.7%分別降至49.1%及47.8%。這顯示當土壤的相對含量增加，即水土比降低時，水溶液將不易自土壤中移出。這是因為土壤孔隙體積增加了，更多的溶液成為難以移動的土壤吸著水與移動緩慢的毛管水(2)，雖然予以極大的外力(高速離心力，10000rpm約相當於20000餘倍的重力)仍無法將其移出。表2為土壤孔隙分佈的情形，顯示毛管孔隙體積遠大於非毛管孔隙體積(1)，當土壤所佔體積增加時，毛管孔隙體積亦隨之增加，被吸收於其中的溶液體積也增加，以致於溶液的回收率降低。van Genuchten及Wierenga(16)與Hatano及Sakuma(8)將這部份的溶液稱為靜態的土壤溶液相(stagnant phase)，而其中所含的溶

質將為土壤所吸附或被植物根部所吸收利用，因此在計算溶質於固液兩相間的分配情形時，這部份溶液所含之重金屬量應被歸納計算於固相之中，如此才不會低估了土壤吸附量而使分配係數K<sub>d</sub>值降低(4,5)。

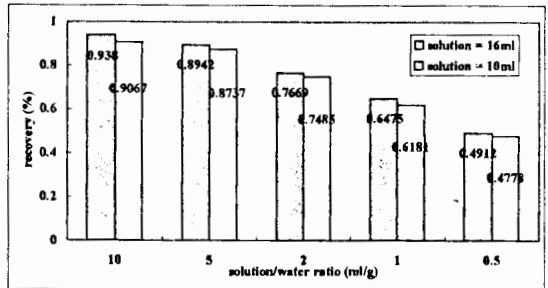


圖 1. 批次吸附實驗中重金屬溶液之平均回收體積與平均回收率

在田間實際的情形下，若以1公頃農田土壤來計算，假設其平均總體密度(bulk density)為1.25 g/cm<sup>3</sup>，則在20cm耕犁層內土壤之總重量為2500公噸；若每次引入的灌溉水為10cm高，則總灌溉用水量達1000m<sup>3</sup>。在混合均勻的情形下，以此比例計算之田間水土比應為0.4，若考慮蒸發散量與田間逕流、側流等因素，水土比可能降至更低，土壤溶液則非常不易流動，僅能藉由毛細管作用在土壤中移動。然而實際的田間狀態並非如此，引入的灌溉水覆蓋在土壤的表面，藉由重力與毛細管作用力向下滲漏，表層數公分的土壤可被完全飽和，但是愈往深處土壤所含之水分將愈少，在深度為20cm處，水土比可能較0.4更低。因此僅就土壤溶液移動的觀點來看，表層的土壤溶液較易於流動，愈往深層時，單位時間單位截面積內所通過土壤溶液的體積會愈少，這對於灌溉水中重金屬等污染物質的移動將造成阻礙。

圖2為在不同氯化銅溶液體積與土壤重量比例之下的等溫吸附曲線，由曲線的趨勢來看，當重金屬溶液平衡濃度逐漸增加時，等溫吸附曲線開始向X軸彎曲，這是典型的一種土壤等溫吸附曲線，Freundlich(7)認為這是因為固液兩相間吸附作用的能量隨著土壤表面被覆蓋面積的增加而降低，當土壤被重金屬銅離子吸附後，表面裸露部份的面積將隨之降低，而Syers(15)等學者也提出了

表 2. 土壤孔隙分佈之情形

採樣深度 (cm)	總體密度 (g/cm <sup>3</sup> )	孔隙度 (%)	毛管孔隙 (%)	非毛管孔隙 (%)	非毛管和毛 管孔隙比
0 - 20	1.27	51.2	41.2	10.0	1:4.1
20 - 40	1.49	42.8	39.1	3.8	1:10.3

(資料來源：中國科學院原土壤及水土保持研究所，1959，河南，長葛)

吸附作用有多種吸附位置 (multisite) 與多層吸附 (multilayer) 的理論，這些均可解釋等溫吸附曲線彎曲的原因。另外，由圖 2 中亦可以發現，在本實驗所使用的重金屬濃度範圍內於相同水土比之下，使用 16g 或 10g 的土壤所得到的等溫吸附曲線幾乎完全重合，這表示在大量的土壤中如田間農田土壤內，若符合上述的水土比時，重金屬銅離子的吸附作用亦會有類似的吸附曲線，不會因其土壤量太大而有明顯的差異，這也是傳統上均以等溫批次吸附實驗來描述重金屬離子在上壤中吸附情形的原因。

在另一方面，當水土比率降低時，殘存於土壤中的溶液量會增加，其所含重金屬銅的總吸附量會增加，但是在圖 2 中並未發現這種現象，反而當土壤中氯化銅溶液的平衡濃度相同時，單位重土壤所吸附銅離子的量有隨著水土比率的降低而有減少的趨勢，此時銅離子在固液兩相中的分配係數 (等溫吸附曲線的斜率) 亦隨之降低，以往已有許多學者提出此論點(6,11,17)，並且將此種現象稱之為固態效應 (solids effect)。雖然較多的土壤量確實應與總吸附量成正比，但是當水土比降低時，重金屬溶液流動愈加困難，無法與所有的土壤充分混合均勻而使土壤吸附更多的銅離子，而且因土壤量增加後所吸附的重金屬離子，經過總土壤量平均之後並不一定會增加，反而使土壤溶液平衡濃度降低許多，如圖 2 所示，當 50mg/l 的 Cu<sup>2+</sup> 溶液在水土比為 10 : 1 的情形下，單位重土壤吸附量為 205 與 215mg/kg，土壤溶液平衡濃度為 30.4 與 30.1mg/l；但在水土比為 1 : 2 的實驗中僅同為 24.2mg/kg，土壤溶液平衡濃度卻為 1.12 與 1.11mg/l，這便是實際田間狀態下所謂的土壤稀釋作用。

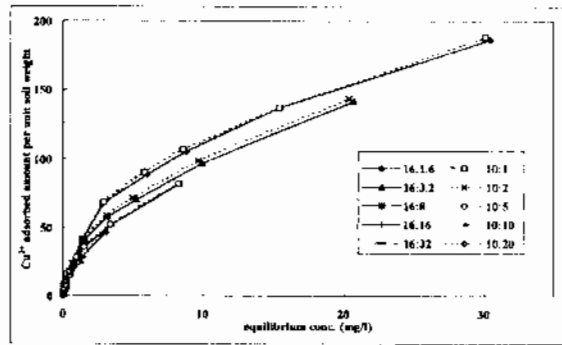


圖 2. 不同水土比下之等溫吸附曲線

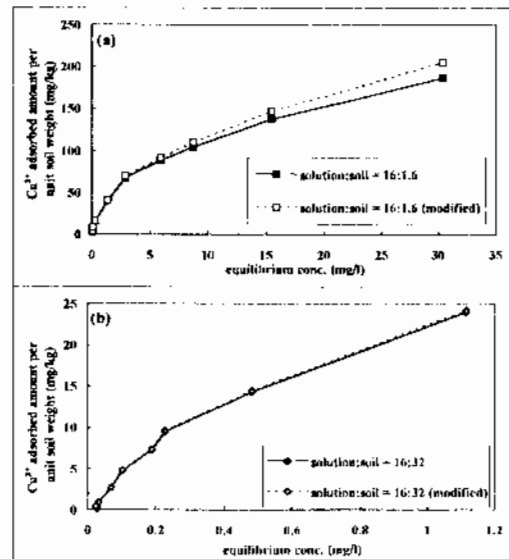


圖 3. 修正土壤殘留溶液中重金屬量計入土壤吸附量後等溫吸附曲線的變化情形 (a) 水土比 10 : 1 與 (b) 水土比 = 1 : 2。

圖 3 顯示考慮土壤殘留溶液中重金屬對等溫吸附曲線的影響，可以明顯看出，雖然在水土比率

高時土壤經離心後殘留的溶液體積較少，但是對單位土壤吸附重金屬量的影響卻較殘留溶液體積多、水土比率低者為大，由吸附曲線的斜率來看，若未考慮殘留土壤溶液中的重金屬量，則單位土壤吸附量較低，在計算分配係數時便有低估的現象發生。

由以上的討論可知，傳統批次實驗所求的之等溫吸附曲線並不能完全描述重金屬在土壤中的吸附行為，土壤溶液與土壤量的比例對批次實驗的結果有很大的影響，若以傳統的實驗方法（水土比為 10 : 1）進行批次實驗，很可能會高估了單位土壤吸附量與土壤溶液平衡濃度。

## 結 論

本研究之目的乃在探討不同水分狀態下重金屬銅離子在土壤中分配的情形，由實驗結果顯示，當水土比降低土壤水分含量降低時，土壤中毛管水與吸著水所佔的比例增加，土壤溶液不易流動，在推求重金屬於土壤中的分配係數時，應將靜態土壤水中的重金屬量併入土壤吸附量中計算，以免造成分配係數的低估。另外，隨著水土比的降低，單位土壤吸附重金屬量亦隨之下降，這是大面積田間土壤的稀釋作用所造成的現象，也就是所謂的固態效應，由於這種現象的發生，重金屬銅離子在固液兩相的分配係數會隨著水土比的降低而降低。在另一方面，以傳統批次吸附實驗方法描述重金屬在土壤中的吸附反應時，應考慮水土比例對其所造成之影響，以避免造成誤差。

## 謝 誌

本研究承蒙農委會計畫(84 科技 -5.4- 林 -18) 經費補助，特此謝意。另感謝國立臺灣大學土壤肥力研究室慨借儀器使用及許峰碩先生與實驗室同學的協助。

## 參考文獻

1. 中國科學院原土壤及水土保持研究所，1959，（摘自張仲民，普通土壤學）。
2. 張仲民，1988，普通土壤學，第七章：礦物質土壤之基本物理性質，國立編譯館，249-283。
3. Carski, T.H., and D.L. Sparks. 1985. A modified miscible displacement technique for investigating adsorption-desorption kinetics in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:197-199.
4. Celorie, J.A., S.L. Woods, T.S. Vinson, and J.D. Istok. 1989. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. *J. Environ. Qual.* 18:307-313.
5. Chang, T.W. 1995. Estimation of partition coefficient by miscible displacement experiments. *Proceeding of International Congress on Modelling and Simulation 1995.* (in press).
6. Di Toro, D.M. 1985. A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 14:1503-1538.
7. Freundlich, H. 1926. *Colloid and capillary chemistry.* (Translated from the third German edition by H.S. Hatfield.) Methuen, London.
8. Hatano, R., and Sakuma, T. 1991. A plate model for solute transport through aggregated soil columns. 1. Theoretical description. *Geoderma* 50:13-23.
9. Holtzclaw, K.M., D.A. Keech, A.L. Page, G. Sposito, T.J. Ganje, and N.B. Ball. 1978. Trace metal distributions among the humic acid, the fulvic acid, and precipitable fractions extracted with NaOH from sewage sludges. *J. Environ. Qual.* 7:124-127.
10. Lindsay W.L. 1979. *Chemical Equilibrium in Soils, Chapter 14: Copper.* John Wiley & Sons, Inc. 222-265.
11. O'Connor, D.J., and J.P. Connolly. 1980. The effect of Concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res.* 14:1517-1523.
12. Snoeyink, V.L., and D. Jenkins. 1982. *Water Chemistry, Chapter 6 : Precipitation and Dissolution.* 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc New York, 1982. 243-315.
13. Sparks, D.L., and J.E. Rechigl. 1982. Comparison of batch and miscible displacement techniques to describe potassium adsorption kinetics in Delaware soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:875-877.
14. Sposito, G., K.M. Holtzclaw, and J. Baham. 1976. Analytical properties of the soluble, metal-complexing