

計算重金屬在土壤中分配係數的新方法

A New Method for Calculating Partition Coefficient of Heavy Metals in Soils

農業工程研究中心助理研究員

張 大 偉
Ta-Wei Chang

摘 要

以往的研究常利用互溶性取代實驗求取重金屬在土壤中的分配係數，但是這個方法的原理與田間實際狀態並不相同，而且土壤粒子與土壤溶液間交互作用的面積、時間、力量與方向等亦與田間狀態不同。本研究顯示，利用互溶性取代實驗求取重金屬在土壤中的分配係數較傳統的等溫批次吸附實驗為佳。在另一方面，由實驗結果概略計算得知，在一般情形下，重金屬污染物質可能要經過一段很長的時間才會到達地下水層。

關鍵詞：互溶性取代實驗，等溫批次吸附實驗，分配係數。

ABSTRACT

Although isothermal sorption of batch experiments was used to measure heavy metals' partition coefficient, its principle is not only different from real agricultural field but is also different from area, time, force, and direction of interaction between soil particle and soil solution. This study has demonstrated that the partition coefficient is better determined by miscible displacement experiments than isothermal sorption of batch experiments. On the other hand, in normal conditions, groundwater may not be polluted by heavy metals in a short period of time.

Keywords: Miscible displacement experiments, Isothermal sorption of batch experiments, Partition coefficient.

前 言

土壤是一組成分非常複雜的集合體，固相中含有砂粒、粉粒、粘粒、鐵鋁錳氧化物……等無

機礦物、有機物、植物根部與小型動物等；液相則為水與溶解於其中的溶質；氣相則包括空氣、水汽、 CO_2 、 H_2S 、 CO 、 CH_4 ……等。因此土壤遭受外來的物質污染後，我們很難瞭解污染物在其

中的動態(fate)，由於田間實際觀察與測定有其困難性，因此數學模式(mathematics model)的應用便成為一可行的辦法。以往許多研究人員利用一維對流、延散與擴散方程式(One-dimension convection, dispersion, and diffusion equation)來描述溶質在孔隙介質中傳輸的情形(1, 2, 4, 6, 7, 10, 13, 16, 17, 18, 23)如方程式(1)，該方程式中對於溶質所受之物理及化學作用，均依其理論予以數學模式表示之，研究人員僅需測定部分特性參數(characteristic parameters)代入其解中，如此便可瞭解溶質穿過土層時的情形。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_p \cdot \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \pm B \dots\dots\dots (1)$$

- 其中 C：土壤溶液中溶質的濃度 (mg/l)
- x：縱向座標位置 (cm)
- θ：土壤水分含量 (cm³/cm³)
- ρ：土壤總體密度 (g/cm³)
- D：溶質延、擴散係數 (cm²/min)
- v_p：孔隙平均流速 (cm/min)
- S：溶質被土壤吸持 (sorption) 的量 (mg/kg)
- B：其它反應總變化量 (mg/kg)

當重金屬物質進入土壤後，吸附、脫附、沈澱與離子交換等化學性反應對於重金屬的動態有非常大的影響，傳統上常利用等溫批次吸附實驗(isotherm sorption of batch experiments)來求取重金屬在土壤與土壤溶液間的分配係數(partition coefficient)(1, 2, 5, 19, 20, 23)，並以此作為一化學性綜合指標，代表重金屬在土壤中受化學性作用被土壤阻滯而減緩移動的特性參數。但是，等溫線性吸附模式僅適用於低濃度溶質的狀態下，當溶質濃度升高時，吸附量與溶液平衡濃度間的關係便成二維或二維以上的非線性關係，而且在批次實驗中，土壤溶液粒子間的交互作用機制，如作用力大小、方向與接觸時間等均與實際田間土壤狀態不同。另外，Carski 與 Sparks⁽⁹⁾、Sidle 等人⁽²⁰⁾及 Zasoski 與 Burau⁽²⁵⁾曾提出：以互溶性取代實驗描述土壤與黏土礦物之吸脫附現象較傳統的批次吸附實驗為佳，其優點有四：1.土壤與土壤溶液間的比例接近於田間狀態。2.可以測定剛開始時之

反應情形。3.被取代的物種(species)是由反應位置(reaction site)的附近移出的。4.當反應進行中，被吸附物質(adsorbate)的濃度不會改變。本研究乃針對傳統批次實驗的缺點，利用一系列不同濃度之重金屬溶液進行互溶性取代實驗，期望於實驗中獲致與真實狀態相近的綜合性化學指標，對於重金屬於土壤中傳輸的情形能有更精確的預測。

材料與方法

一、供試之孔隙介質特性：

供試之孔隙介質包括石英砂(quartz sand)、玻璃珠(glass bead)、沸石(zeolite)與農工中心弱酸性土壤，各介質裝填於直徑 5cm、長 30cm 之透明壓克力管柱中，其各項特性參數如表 1 所示。

表 1. 各孔隙介質之特性參數

	石英砂	玻璃珠	沸石	土壤
平均粒徑(cm)	0.111	0.192	0.271	<0.2
粒子密度(g/cm ³)	1.66	1.50	1.30	1.21
管柱密度(g/cm ³)	2.50	2.37	3.65	2.27
水含量(%)	0.205	0.004	0.015	2.91
孔隙度(cm ³ /cm ³)	0.336	0.367	0.644	3.467
孔隙體積(cm ³)	198	216	379	275

二、互溶性取代實驗：

各孔隙介質均裝入透明壓克力管柱中，實驗裝置如圖 1 所示。將上述各孔隙介質均勻裝入管柱中，依裝入孔隙介質的質量與管柱的體積計算整支管柱的總體密度(bulk density)。管柱裝填完成之後，以 0.01M CaCl₂ 溶液予以緩向反向飽和，使孔隙介質被鈣離子所飽和而成絮聚狀態(flocculation)，增加孔隙介質間的通透性(permeability)，待頂端介質達飽和後，靜置數日以達完全飽和並使其穩定。將完全飽和之管柱置於固定架上，先以 0.01M CaCl₂ 溶液連續淋洗之(水頭高度維持在 65cm)，待流速達到穩定之後再進行互溶性取代實驗。

石英砂、玻璃珠與沸石管柱以含 275.58mg/l Cu²⁺ 及放射能比度約為 240dpm/g H₂O (重水, tritiated water) 溶液(離子強度為 0.1MKCl)連續淋洗(水頭高度維持在 65cm)，並以 fraction

collector(Gilson, Model 203) 等體積收集流出液。土壤裝填之管柱則分別以 97.22、145.35、193.02、265.30 與 275.58mg/l Cu^{2+} 溶液 (亦各含有放射能比度相同之重水及離子強度) 淋洗各管柱 (水頭高度亦維持在 65cm)，流出液亦由 fraction collector 以孔隙體積為單位分瓶收集之，當流出液之 Cu^{2+} 濃度與淋洗液相同時，即表示整個系統已達到動態的平衡狀態，便可終止實驗。實驗所收集之流出液分別利用低背景值液體閃爍計數器 (Low Level Liquid Scintillation Counter, LKB Wallac 1220 Quantulus) 及原子吸收光譜儀 (Atomic Absorbance Spectrophotometer, Shimadzu AA-670) 測定各瓶 H^+ 與 Cu^{2+} 之含量。

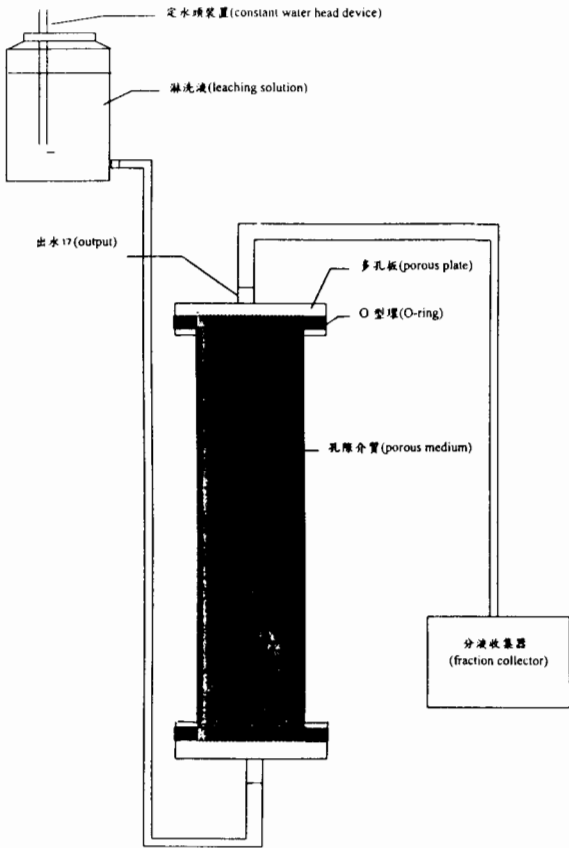


圖 1. 實驗裝置圖

三、繪製突破曲線 (Breakthrough curve, BTC) 與計算化學性綜合指標 (Combined chemical index)：

將低背景值液體閃爍計數器與原子吸收光譜

儀所測定的結果，以相對濃度表示並置於縱軸，橫軸則以孔隙體積的個數表示，如此便可繪得突破曲線，利用該曲線的形狀即能大致瞭解淋洗液中的溶質與孔隙介質間作用的情形，並且可以藉由 Cu^{2+} 在各孔隙體積時之濃度，計算銅離子在固液兩相中分佈 (partition) 的情形，再累積加總銅離子在土壤中與流出液中的總量。將一系列互溶性取代實驗所得的結果，以土壤總吸附量對平衡總濃度作圖，經直線迴歸後可得一直線，利用該直線即可求得不同濃度 Cu^{2+} 在土壤與溶液間的分配情形，如此便可求得分配係數，亦就是本實驗的化學性綜合指標。

四、求取特性參數並代入模式預測：

(一) 模式概述：

Lapidus 與 Amundson(1952)⁽¹⁴⁾ 兩位學者曾用方程式(1)，來預測溶質在土壤中之動態。此方程式將溶質在土壤中所受之物理及化學作用合併表示之，對流、延散與擴散現象係屬物理作用，化學作用則以溶質在土壤中被吸持 (sorption) 的量 (包括化學性吸附及沈澱等現象) 來加以表示。(1)式為一種二階非線性方程式，並假設孔隙介質吸附溶質的量與溶液平衡濃度間為線性關係，其解析解相當複雜，Lapidus 與 Amundson(1952)⁽¹⁴⁾、Lindstrom、Boersma 與 Stockard(1971)⁽¹⁵⁾、Cleary與Adrian(1973)⁽¹²⁾ 及 Brenner(1962)⁽⁸⁾ 等學者，曾利用不同的邊界條件 (boundary condition) 求得該方程式的解析解，如方程式(2)為 Lapidus 與 Amundson 所提出方程式(1)在半無限系統 (semi-infinite system) 下的解析解。在此解之中有三個經變數合併所得到新的變數：

$$C_e(T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} (R-T) \right] + \frac{1}{2} \exp(P) \cdot \operatorname{erfc} \left[\left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} (R+T) \right] \quad (2)$$

$$P = \frac{V_p \cdot L}{D} \quad (3)$$

$$T = \frac{V}{V_0} = \frac{V_p \cdot t}{L} = \frac{Q \cdot t}{A \cdot \theta \cdot L} \quad (4)$$

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot K \quad (5)$$

其中 P 稱為 Peclet 數 (Peclet No.)，它的物理意義代表土柱或土壤剖面之構造狀態，是一無因次的參數，表示在穩定狀態下 (steady state)，溶質隨

水流在彎曲的孔隙中流動受對流作用與延擴散作用之程度，當 P 值愈大時表溶質受縱向的對流作用愈大， P 值較小時則代表溶質受延擴散作用的情形較強。 T 是孔隙體積數，為通過土柱之溶液體積與土壤孔隙體積的比值，亦為一無因次的參數。 R 值稱為阻滯因子 (retardation factor)，其代表溶質在土壤中被阻滯而無法移出的程度。以上各項參數均可藉由互溶性取代實驗求出，然後再代入解析解中，便可繪出溶質在土壤中的突破曲線，模擬預測溶質在土壤中的動態。

(二) 特性參數的推求

方程式(2)中有三個未知的參數 P 、 T 與 R ，雖然在方程式(3)、(4)與(5)中列有計算方法，但實際求取時則甚為困難，一般均利用其它方法計算這三個參數。

1. P 值的求法：

Van Genuchten 與 Wierenga(1986)⁽²⁴⁾曾提出 P 值的求法有好幾種，在此僅就本研究所採用者加以概略說明。這兩位學者係利用非反應性溶質 (本研究使用氬) 流經土柱時實測的突破曲線，繪製 Log-normal 圖，即以 $\text{inverfc}(2C_e)$ (inverse complementary error function) 為縱軸對 $\ln(T)$ 為橫軸作圖，所得直線的斜率再經校正後即為該互溶性取代實驗的 P 值。

2. T 值的求法：

T 值的計算方法可利用方程式(4)代入參數求得，亦可依照所收集淋洗液的體積除以孔隙體積求得，當在實驗中維持溶液的流速，也就是孔隙平均流速一定時，上述兩種計算方法所得的結果會完全相同。

3. R 值的求法：

方程式(5)中所列即可求得實驗土柱的 R 值，但是需要先行計算 K 值，即溶質在土壤與溶液間的分配係數。以往的研究大多採用等溫批次吸附實驗來求取分配係數，本研究則採用另一種新的方法來計算，可以得到溶質在近似真實田間土壤狀態下於固液兩相間分配的情形。

4. 分配係數 K 值的求法：

傳統的批次吸附實驗係在數隻離心管中加入少許定量的土壤，再添加等體積不同濃度的重金

屬溶液，密閉震盪一段時間，隨即離心過濾，分別測定土壤與溶液中重金屬的含量，然後以土壤吸附重金屬量為縱軸，對土壤溶液平衡濃度為橫軸作圖，迴歸所得直線的斜率即是分配係數。本研究為改進以往傳統方法的缺點，乃將離心管換成體積較大的透明壓克力管柱，其內填入足量土壤，再以重金屬溶液連續淋洗之，當實驗完成後繪製突破曲線，並利用微軟公司 (Microsoft Cooperation CO.) EXCEL 5.0 版中「趨勢預測」 (tendency prediction) 項目，迴歸突破曲線的方程式，然後再以定積分的方法求得曲線下與 X 軸間所夾的面積，此即代表淋洗的總平衡濃度。而土壤中所吸持重金屬的量亦利用定積分的方法，計算突破曲線與相對濃度為 1 時的直線間的面積，此則代表了土壤吸持重金屬的總量。將一系列不同濃度重金屬溶液淋洗不同土壤管柱後所得的結果作圖 (土壤吸附重金屬總量對總平衡濃度)，亦可以迴歸的方式繪出一直線，則直線的斜率即代表該土壤的分配係數 K 值。

結果與討論

一、孔隙介質特性

供試的四種孔隙介質為石英砂、玻璃珠、沸石與農工中心弱酸性土壤，部份特性參數已列於表 1 中。石英砂、玻璃珠與沸石皆屬惰性 (inert) 的氧化矽型礦物，而且粒徑大、比表面積小，在水溶液中其結晶表面不易解離而帶有電性，溶質亦不易與之起化學性反應，尤其是吸附性的化學反應，若調整溶液的酸鹼值於適當範圍，沈澱反應亦可控制使其不會發生。因此在進行互溶性取代實驗中，溶質所遭受的均屬物理性的對流、延散與擴散等作用。另一方面，土壤亦為一多孔性介質，由砂粒、粉粒、黏粒與有機物所共同組成。土壤黏粒與有機膠體其粒徑較小、比表面積非常大，且其內部有同構置換作用 (isomorphous substitution) 所產生的永久負電荷 (permanent negative charge) 與會隨環境酸鹼值而變化的 pH 倚賴電荷 (pH-dependent charge)，所以在一般環境酸鹼值常高於孔隙介質零點電荷 ZPC (zero-point charge) 的情形下，土壤粒子表面常帶有電荷 (通常為負電荷)，故離子性溶質便會與之發生化學性的

吸附反應，尤其在鹼性條件下，若土壤屬鹼性，酸鹼度高於 ZPC 甚多，離子性溶質除了會被土壤粒子所吸附外，更易形成氫氧化物或碳酸鹽類等沈澱性物質，所以溶質在土壤中的反應情形的確較為複雜。此外，為了瞭解溶液流經孔隙介質時的動態，本研究採用一種氫元素的放射性同位素—氚 (tritium) 為示蹤劑 (tracer)，由於其被視為不會與孔隙介質進行反應，因此亦為一種惰性物質。

圖 2 即為本研究中 ${}^3\text{H}_2\text{O}^+$ 與 Cu^{2+} 流經惰性孔隙介質管柱之突破曲線，由該圖中可看出，溶質在各孔隙介質中流出管柱的時間相差不遠，大多在一個孔隙體積左右，不過 Cu^{2+} 的突破曲線均較為向右偏移 (shift)，這是因為在水溶液狀態下，矽氧化物亦會少量解離而帶有負電荷，因此使得 Cu^{2+} 會有一小部份被吸附，造成突破曲線較為向右偏移，即受到些微的阻礙而較慢移出管柱。在另一方面 Nielsen 與 Biggar(1962)⁽¹⁵⁾ 指出，當穩定水流通過組成均勻的孔隙介質，且溶質與孔隙介質間沒有交互作用的情況下，在一個孔隙體積時，所收集之淋洗液 (effluent) 濃度應為原濃度的一半，即相對濃度為 0.5。由於本研究所採用的惰性介質均為粒徑相似，且均勻填入管柱中，符合兩位學者所描述的條件，因此實驗結果亦與其非常近似。

圖 3 為 ${}^3\text{H}_2\text{O}^{2+}$ 與 Cu^{2+} 流經農工中心弱酸土壤所得到的突破曲線，雖然土壤為一種吸附性強的介質，但氚仍不受其影響，早在五個孔隙體積前即已貫穿整個土壤管柱而達到平衡了。而 Cu^{2+} 則受到土壤粒子的吸附作用，相對濃度隨著孔隙體積的增加而增加，直到 30 個孔隙體積左右才達到平衡，顯示土壤粒子對於 Cu^{2+} 有強烈的吸附能力。

二、互溶性取代實驗

本研究係利用一系列含不同濃度之銅離子溶液，連續淋洗填充土柱，表 2 即各濃度銅溶液淋洗土柱時所測得的部分參數。

圖 4 為一系列不同濃度 Cu^{2+} 溶液流經土壤管柱時所得到的突破曲線，由圖中顯示，銅離子濃度愈低者，其突破曲線愈向右偏移，這是因為在淋洗實驗初期，溶液中所含銅離子的量尚不足以飽和土柱中土壤的吸附位置，以致銅離子均被吸附在土壤表面，流出的淋洗液未含有銅離子。當

一定體積之溶液流過土柱後，土柱中土壤被銅離子所飽和，淋洗液逐漸有銅離子出現，並且不斷上升，當流出淋洗液濃度達到初濃度時即停止實驗，此時表示土柱內銅離子的量達到一種動態的平衡狀態。因此，低濃度銅離子溶液需要有較多的體積流過土壤才可達到平衡，高濃度溶液則僅需較少體積即可達到平衡。

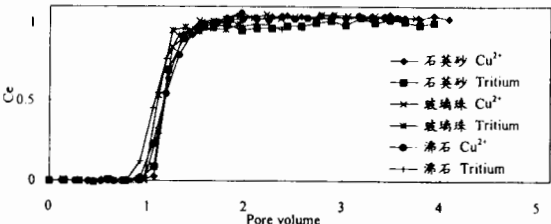


圖 2. 銅與氚流經惰性介質管柱之突破曲線

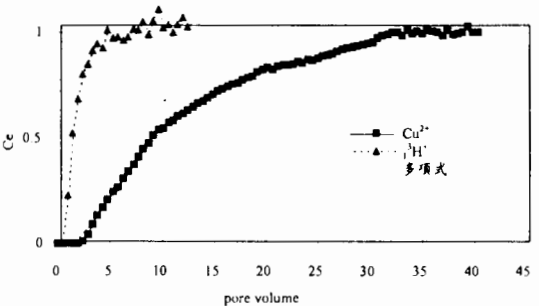


圖 3. 銅與氚流經土壤管柱之突破曲線

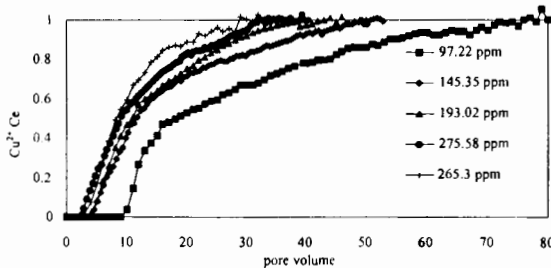


圖 4. 不同濃度銅離子溶液流經土柱之突破曲線

表 2. 模式所需之各項參數

	惰性孔隙介質			反應性孔隙介質					
	石英砂	玻璃珠	沸石	土					
濃度	275.58	275.58	275.58	97.22	145.35	193.02	265.30	275.58	
V ₀	0.3726	0.2465	0.1567	0.0543	0.1546	0.0687	0.0711	0.1255	
P	95.954	290.51	96.649	3.0895	3.6389	3.2014	4.1409	4.7214	
D	0.1165	0.0255	0.0486	0.5273	1.2746	0.6438	0.5151	0.7974	
C _i	275.58	275.58	275.58	63.15	99.64	126.70	166.50	183.65	
S	0	0	0	854.05	881.51	1023.1	1143.2	1241.0	
R		1				16.7699			

以下以一互溶性取代實驗為例，計算模式中所需的各項參數如 V_p 、 P 、 D 、 C 、 S 、 K 與 R 等。

(一) V_p 的計算

平均孔隙流速 V_p 的計算可由下式得到：

$$V_p = \frac{Q}{A \cdot \theta} = \frac{1.151}{\left(\frac{S}{2}\right)^2 \cdot \pi \cdot 0.467} = 0.1255 \text{ cm/min} \quad (6)$$

其中 Q 為淋洗液的流量 (cm^3/min)， A 為管柱截面積 (cm^2)， θ 為管柱孔隙度，因此即可由以上資料求得 V_p ，在此 V_p 為 0.1255 cm/min 。

(二) P 與 D 值的計算

利用 ${}^3\text{H}_3\text{O}^+$ 之實測突破曲線資料繪製 Log-normal 圖，將 ${}^3\text{H}_3\text{O}^+$ 之相對濃度取 inverfc 後對 $\ln(T)$ 作圖，如圖 5 示，該直線的斜率經過換算後 ($P = 4 \cdot (\text{slope})^2 - \nabla$ ， ∇ 為校正因子) 即為此互溶性取代實驗的 P 值，在此 P 值為 4.7214 。而 inverfc 的定義如下：

$$\text{inverfc}(y) = \begin{cases} f(P) & P = \{-\ln(y/2)\}^{1/2} \quad (0 < y < 1) \\ f(P) & p = \{\ln(1-y/2)\}^{1/2} \quad (1 \leq y < 2) \end{cases} \quad (7)$$

而

$$f(P) = P - \frac{1.881796 + 0.9425908 P + 0.0546028 P^3}{12.356868 P + 0.3087091 P^2 + 0.0939563 P^3 + 0.0219104 P^4} \quad (8)$$

另外，當求得 P 值以後，利用方程式(3)即可求得延擴散係數 D 值。

$$D = V_p \cdot L / P = 0.1255 \cdot 30 / 4.7214 = 0.7974 \text{ cm}^2/\text{min} \quad (9)$$

(三) C 與 S 的計算

圖 3 為 275.58 mg/l Cu^{2+} 流經土柱之突破曲線，經曲線迴歸後所得之結果如圖 6 所示，迴歸方程式為：

$$C_e = -1E - 7I^4 + 3E - 5I^3 - 0.0024I^2 + 0.0837I - 0.1099 \quad (10)$$

其中 C_e 為 Cu^{2+} 之相對濃度 (C_e)， T 為孔隙體積數 (pore volume)，該迴歸方程式的相關係數為 0.9928 。由圖中可看出，當孔隙體積數達 35 時，淋洗液之相對濃度約等於 1 ，即達飽和平衡之狀態，因此，流出淋洗液之總濃度為：

$$C = \frac{\int_0^{35} y dx}{35} \cdot 275.58 = 183.65 \text{ mg/l} \quad (11)$$

而被土壤吸持之單位土壤中重金屬量 S 為：

$$S = \frac{\int_0^{35} (1-y) dx}{0.713} \cdot 275.58 \cdot 35 \cdot 0.275 = 1240.98 \text{ mg/kg} \quad (12)$$

其中 275.58 (mg/l) 為淋洗液的濃度， 35 為達到平衡時之孔隙體積數， 0.275 (l) 為一個孔隙所佔的體積， 0.713 (kg) 則為土柱中所填土壤的重量。

(四) K 與 R 值的計算

當各組互溶性取代實驗與等溫批次吸附實驗完成後，利用前述的方法可以求得不同的 C 與 S 值，以 S 對 C 作圖，經過迴歸後所得直線的斜率即為 K 值，如圖 7 所示，即為本研所得到的兩種 K 值，分別為 $6.091/\text{kg}$ 與 $2.841/\text{kg}$ ，相關係數為 0.87 與 0.93 。

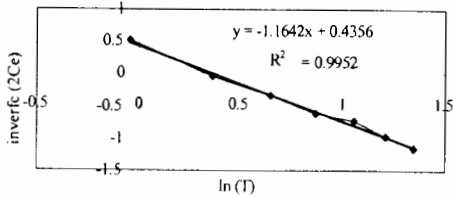


圖 5. 實測氬的突破曲線之 Log-normal 圖
($275.58 \text{ mg/l Cu}^{2+}$)

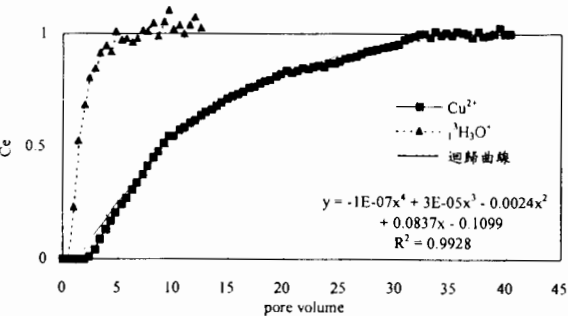


圖 6. 突破曲線之迴歸圖及迴歸方程式
($275.58 \text{ mg/l Cu}^{2+}$)

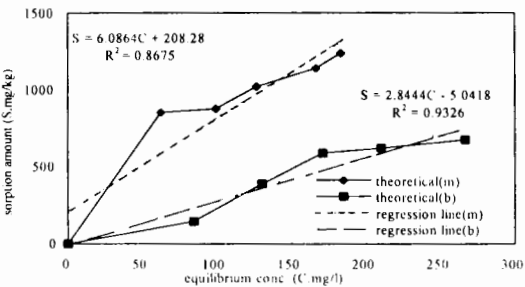


圖 7. Cu^{2+} 在固液兩相之分配。(m) 互溶性取代實驗與 (b) 等溫批次吸附實驗。

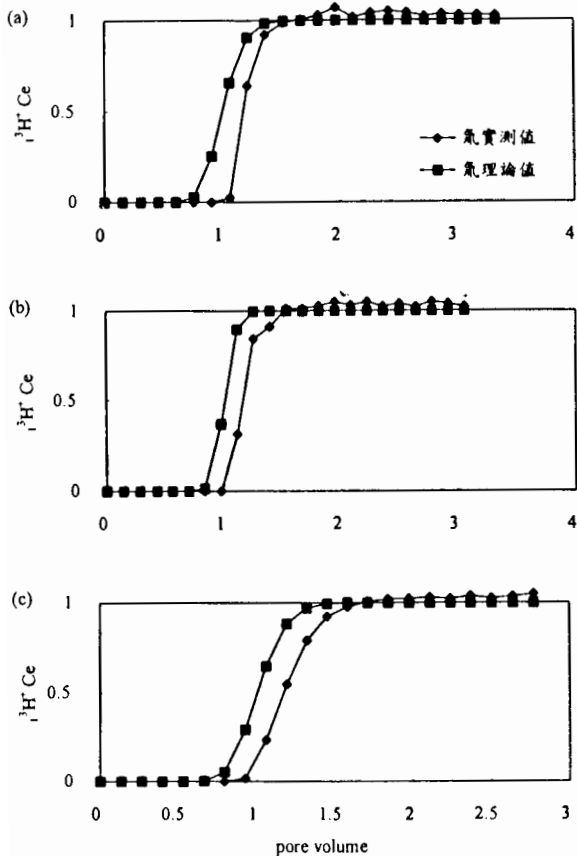


圖 8. 不同濃度下 Cu^{2+} 與 ${}^3\text{H}^+$ 之突破曲線、迴歸突破曲線與迴歸方程式。(a)97.22、(b)145.35、(c)193.02、(d)275.58 與 265.3mg/l Cu^{2+}

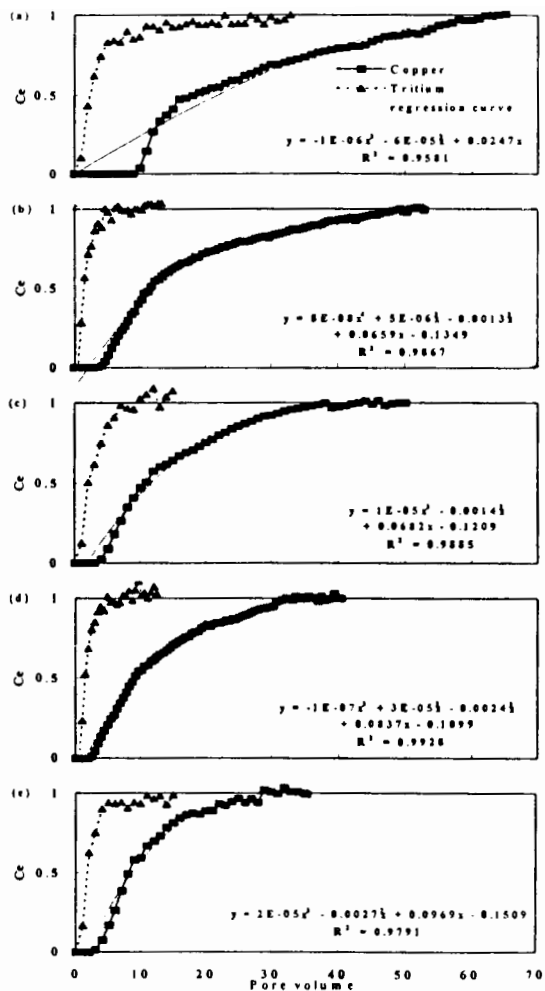


圖 9. 氣流過 (a) 石英砂、(b) 玻璃珠與 (c) 沸石之實測與理論之突破曲線

至於 R 值則依方程式(5)計算之。

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot K = 1 + \frac{1.21}{0.467} \cdot 6.09(2.84) = 16.77(8.36) \dots (3)$$

其餘各濃度 Cu^{2+} 所進行之互溶性取代實驗，其突破曲線、迴歸曲線與迴歸方程式則如圖 8 所示，各迴歸曲線的相關係數均在 0.95 以上，顯示迴歸曲線可以準確地描述實際測得的突破曲線。

三、理論突破曲線的求取與繪製。

依前述計算方法，將表 2 中所求得之各項特性參數代入方程式(2)之中，則溶質的相對濃度 C_e 僅為孔隙體積數 T 的函數，代入不同的 T 值便可得到不同的 C_e 值，以此數據資料即可繪出理論的突破曲線。

(一) 惰性孔隙介質

圖 9 為氣流過石英砂、玻璃珠等沸石的實測突破曲線與理論估測的理論突破曲線圖。由該圖中可以清楚看出在氣流過三種惰性孔隙介質時，實測的突破曲線均較理論估測的突破曲線向右偏移，這個原因與 Cu^{2+} 流過這三種惰性孔隙介質時突破曲線亦偏向右邊一樣。雖然將以上三種孔隙介質定義為不參與化學反應的惰性物質，但是其在弱酸性的環境下（管柱中土壤與淋洗溶液混合時為弱酸性），多少會有部份粒子表面解離，形成帶有 pH-dependent charge 的負電荷，而放射性的氚元素在水溶液中亦會解離成 ${}^3H_3O^+$ ，被負電荷所吸引，因此 ${}^3H_3O^+$ 會略慢移出，突破曲線會略向右偏移。由於 ${}^3H_3O^+$ 被吸附的量很少而不易求出，所以其 S 值與 R 值則分別為 0 與 1，其實真正的 S 與 R 值應略大於 0 與 1 的，這也就造成實測與理論曲線間有誤差的原因。另一方面理論計算所得的突破曲線，其在一個孔隙體積時氚的相對濃度均為 0.5，這與 Nielsen 與 Biggar⁽¹⁷⁾ 兩位學者的研究相當一致，顯示在模擬非反應性溶質與孔隙介質間的突破曲線時，各項特性參數的計算均屬合理正確。

在此三組互溶性取代實驗中，有一些現象是值得繼續深入探討的，或許可以對溶質在孔隙介質中傳輸的機制提供更多、更清楚的線索。由於沸石本身即是多孔性的氧化矽礦物，內部擁有比粒子間孔隙更細小的孔道，溶質要進入這些孔道

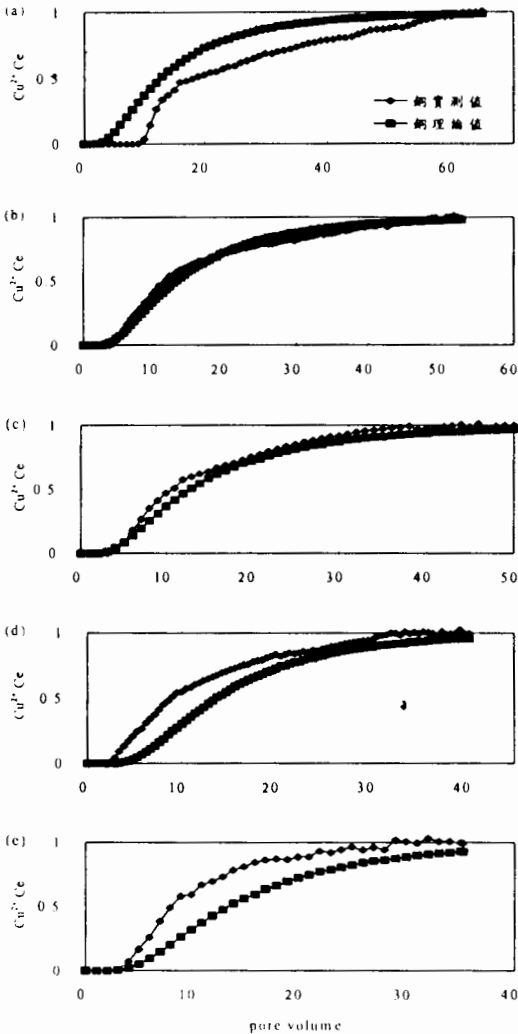


圖 10. (a)97.22、(b)145.35、(c)193.02、(d)275.58 與 (e)265.3mg/l Cu^{2+} 溶液流過土壤之實測與理論突破曲線

應是以擴散的方式進入⁽²³⁾，但在本研究中，沸石管柱的P值很大，即流過管柱的溶液中溶質多靠對流作用傳輸，利用延擴散作用來傳輸的情形較少，這可由延擴散係數D值非常小得知。另外，流過沸石管柱的突破曲線與其它兩組的突破曲線間，不論在形狀上或位置上的差異並不大，是否暗示在快速流動的溶液中，流質僅在粒子間的孔隙移動，而來不及擴散進入粒子內部的細小孔道中，這是一個非常值得深入研究的問題。

(一)反應性孔隙介質

基於前段在惰性孔隙介質中，特性參數計算求取的結果均屬合理的情形下，對於反應性孔隙介質理論突破曲線的模擬時，若能準確求得土壤吸持重金屬的量，也就是S值，則必能準確的繪出理論突破曲線，並且與實測突破曲線應相當接近。圖10為不同濃度銅離子溶液流過土壤管柱時，實測與理論的突破曲線圖。這些理論突破曲線與實測突破曲線間的差異並不大，在濃度200mg/l以下時，兩條曲線的重覆性非常高，尤其在145.3mg/l時，理論與實測的突破曲線更是幾乎完全重疊，顯示本研究所採用的方法確實可以求取較準確的分配係數。

四、計算分配係數K值的探討

以往傳統使用等溫批次吸附實驗來測定溶質在固相與液相中分配的情形，等體積而不同濃度的溶液，分別加入等量的土壤中，震盪平衡後土壤會吸附或沈澱部份的溶質，溶液中溶質的濃度亦會降低，然後以單位重土壤吸附溶質量對土壤溶液平衡濃度作圖，便可得到一吸附等溫線(adsorption isotherm)，圖11即為典型的吸附等溫線。

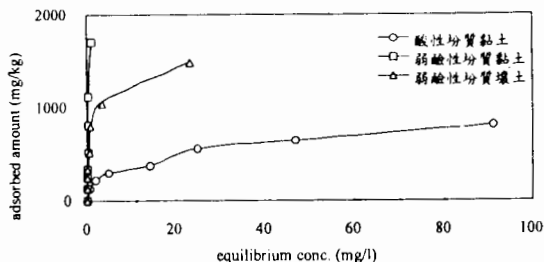


圖 11. 典型的土壤吸附重金屬之吸附等溫線⁽⁴⁾

在圖11中有幾點是值得注意的，首先是酸性的矽質黏土部份，由於黏土對重金屬有極大的吸附能力，但因為屬於酸性的緣故，沈澱作用並不強烈，因此較之另兩種鹼性土，土壤平衡溶液中重金屬濃度會較高，也就是土壤吸持的總量較低。反觀另兩種鹼性矽質黏土與壤土，土壤的總吸持量就較高，土壤溶液的平衡濃度較低，而造成鹼性矽質黏土與壤土兩者間之差異是因為土壤質地的關係，矽質黏土由於質地較細粒子表面積大，而且總體密度也大，溶液在其間流動的速度緩慢，重金屬有充分的時間與接觸面積進行吸附反應，因此土壤總吸持量高於矽質壤土者，土壤溶液平衡濃度也就相對降低了。

再者由曲線形狀觀察，等溫吸附線在低濃度時為一通過原點的直線，隨著土壤溶液平衡濃度愈高，曲線也就愈彎曲而漸漸向x軸趨近，最後會形成一條近似平行x軸的漸近線，這是因為土壤吸附量逐漸趨於飽和了。所以只有在低濃度時，單位土壤吸附重金屬量與土壤溶液平衡濃度間的關係為線性的，若要由低濃度至高濃度範圍下利用線性迴歸進行分析，必然會引起誤差。

在本研究中於估算分配係數K值時，除了以五組互溶性取代實驗所得到的土壤總吸附量(S)與土壤溶液總平衡濃度(C)繪圖外，另外亦加入原點，共計以六點的數據迴歸計算分配係數K值，這是一個理論上的假設，因為在實際的實驗中，若加入不含溶質的純水，土壤沒有溶質可以吸附，則土壤溶液平衡濃度及土壤吸附溶質量均等於零之故。由於本研究中為縮短實驗進行時間，所採用的重金屬溶液濃度較高，因此該五點資料應已靠近或屬於彎曲曲線的部份，當與原點一起進行迴歸分析時，相關係數乃降低了許多，僅有0.86左右。

再由圖10中觀察，淋洗液濃度於97.22mg/l時銅離子的理論突破曲線實測突破曲線靠左，顯示本研究所計算出的分配係數K值與遲滯因子R值略為低估，而在淋洗液濃度為275.58與265.3mg/l時，K值與R值又有高估的情形，使得理論突破曲線較實測突破曲線靠右，僅有在淋洗液濃度為145.35mg/l時，理論與實測的突破曲線幾乎完全重

疊。若於計算分配係數時僅採用互溶性取代實驗所得到的五組數據而忽略原點時，則分配係數 K 值與持滯因子 R 值將會降低，如此在模擬預測較高濃度 (275.58 與 265.3mg/l) 的理論突破曲線時會較為準確，但是在低濃度 (97.22mg/l) 的預測上可能會差距擴大。Syers 等人⁽²²⁾認為土壤吸附溶質的機制可能有兩種甚至更多種，以致等溫吸附線由低濃度至高濃度時會出現轉折，所以在估測分配係數時應在低濃度與高濃度下分別迴歸計算，如此才會有較佳的預測。

另外，我們可以由實驗的結果推估 Cu^{2+} 貫穿土層而污染地下水的可能性，經由計算的結果顯示，若 Cu^{2+} 濃度為 97.22mg/l 時，其貫穿 30cm 土柱所需的時間約為 92.1 小時，然而：(1)一般污染的濃度很少高達 97.22mg/l，而且不會整日連續淋洗，(2)大量土壤有平均稀釋的功用，(3)地下水深度不會僅有 30cm，(4)若是鹼性土壤會有沈澱作用發生，阻礙重金屬向下滲透。這些原因將使得重金屬污染地下水的時間延後許多。

結 論

經由實驗證明，利用互溶性取代實驗來求取重金屬在土壤中的分配係數，確實較等溫批次吸附實驗為佳，因為互溶性取代實驗的操作條件與真實狀況近似，較能反應重金屬在土壤的分配情形。若能配合等溫批次吸附實驗，對土壤吸附機制有進一步的瞭解，則更能夠合理的預測重金屬在土壤中傳輸的情形。另一方面，在正常合理的條件之下，污染廢水中的重金屬，大部分會被土壤所吸附或沈澱，重金屬可能要經過長時間不斷的連續淋洗才會達到地下水層。

謝 誌

本研究承行政院農業委員會八十四年度 84 科技－5，4－林－18 計畫經費補助。於研究期間，承農委會陳益榮技正多所關切與指導，使研究內容更趨完善，在此特致謝忱。另外感謝本中心資源組慨借低背景值液體閃爍計數器使用，助理研究員簡傳彬先生與研究助理彭美禎小姐，指導儀器操作技術，在此一併致謝。

參考文獻

1. 林素禎，1989，四種農藥污染地下水可能之探討。國立中興大學土壤學研究所碩士論文。
2. 張碧芬，1989，鎘及鉛在垃圾層及土壤層中移動之研究。國立臺灣大學農業化學研究所博士論文。
3. 杜政榮，1991，除草劑草脫淨、草滅淨及草沙淨在土壤中之消失與移動。國立臺灣大學農業化學研究所博士論文。
4. 張大偉，1993，銅與鎘在桃園、西螺與臺東農田土壤中之傳輸。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。
5. Amemi, M.H., D.A. Goldhamer., and D.R. Nielsen. 1991. Modeling selenium transport in steady-state, unsaturated soil columns. *J. Environ. Qual.* 20:89-95.
6. Biggar, J.W., and D.R. Nielsen 1961. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:125-128.
7. Biggar, J.W., and D.R. Nielsen 1963. Miscible displacement: V. Exchange Processes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:623-627.
8. Brenner, H. 1962. The diffusion mode of longitudinal mixing in beds of finite length. *Numerical values. Chem. Eng. Sci.* 17:229-243.
9. 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.
10. Celorie, J.A., S.L. Woods, T.S. Vinson, and J.D. Istok. 1989. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficient using batch and centrifugation methods. *J. Environ. Qual.* 18:307-313.
11. Chang, T.W. 1995. Estimation of partition coefficient by miscible displacement experiments. *International congress on modeling and simulation 1995 proceeding. Vol.3: Water resources and ecology. Newcastle, Australis.* pp.169-172.
12. Cleary, R.W., and D.D. Adrian. 1973. Analytical solution of the convective-dispersive

- equation for cation adsorption in soils. Soil. Soc.Am. Proc. 37:197-199.
13. Gaber, H.M., W.P. Inskeep, S.D. Comfort, and J.M. Wraith. 1995. Nonequilibrium transport of Atrazine through large intact soil cores. Soil Sci. Soc. Am. J. 59: 60-67.
 14. Lapidus, L., and N.R. Amundson. 1952. Mathematics of ad-sorption in beds. IV. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange chromatographic columns. J. Phys. Chem. 56:984-988.
 15. Lindstrom, F.T., R. Hague, V.H. Freed, and L. Boersma. 1967. theory on the movement of some herbicides in soils: linear diffusion and convection of chemicals in soils. Environ. Sci. Technol. 1:561-565.
 16. Nielsen, D.R., and J.W. Biggar. 1961. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25:1-5.
 17. Nielsen, D.R., and J.W. Biggar. 1962. Miscible Displacement: III. Theoretical considerations. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26:216-221.
 18. Nielsen, D.R., and J.W. Biggar. 1963. Miscible displacement: IV. Mixing in glass beads. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27:10-13.
 19. Nose, K. 1983. Factors for predicting movement of a soluble chemical, picric acid, through soil. J. Pesticide Sci. 8:1-7.
 20. Side, R.C., L.T. Kardos, and M.Th. van Genuchten. 1977. Heavy metals retransport mode in a sludge-treated soil. J. Environ. Qual. 6:438-443.
 21. Sparks, D.K., 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.
 22. Syers, J.K., M.G. Browman, G.W. Smillie, and R.B. Corey. 1973. Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 37:358-363.
 23. van Genuchten, M.Th., and P.J. Wierenga. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 40:473-480.
 24. van Genuchten, M.Th., and P.J. Wierenga. 1986. Solute dispersion coefficients and retardation factors. p1025-1054. In A. Klute et al. (ed.) Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Amer. Soc. Agronomy.
 25. Zasoski, R.J. and R.G. Burau. 1978. A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:372-374.

收稿日期：民國 85 年 3 月 12 日

修正日期：民國 85 年 5 月 15 日

接受日期：民國 85 年 5 月 18 日