

重金屬在三種不同台灣農田土壤中之動態 I. 解析法

Fate of Heavy Metals in Three Taiwan Agricultural Paddy Soils I. Analytical Analysis

農業工程研究中心
助理研究員

行政院農委會
技 正

國立台灣大學
農業化學系教授

國立台灣大學
農業化學系教授

張 大 偉
Ta-Wei Chang

陳 益 榮
Yih-Rong Chen

王 明 光
Ming-Koung Wang

賴 朝 明
Chao-Ming Lai

摘 要

爲了防制污染物質在土壤中的向下滲漏及提供農用灌溉水品質上的管理，溶質動態的預測模式常被利用作爲評估的工具。本研究採用較常被應用的一維對流、延散與擴散方程式，配合由等溫批次吸附實驗與互溶性取代實驗所測得之參數，代入以解析法爲原理的模式中計算，欲藉此模擬重金屬銅與鎘在桃園、雲林與臺東農田中的動態。

由實驗結果顯示，因爲模式理論上的限制，以解析法進行模擬時與實測結果有相當的差距。但若以任一土壤中各土層最小的分配係數與總體密度加以修正後，模擬的結果則有顯著改善，這是因爲最小的分配係數會降低 $\frac{\partial S}{\partial t}$ 在模式中的重要性，最小的總體密度則會使孔隙度與孔隙平均流速增加，使得突破曲線向左偏移。

最後，若由實驗結果來推算，以濃度 250 mg/l 的重金屬銅或鎘溶液連續淋洗三地土柱，桃園土壤在 5-10 小時間即有銅或鎘的移出，臺東土壤約需 30-50 小時，至於雲林土壤在經過 100 小時後仍未有重金屬離子移出土柱。因此，若以目前暫定的灌溉水限值標準來看，0.2mg/l 之銅與 0.01mg/l 之鎘，要將土壤完全飽和再流至深約 1m 的地下水中，可能需要一段很長的時間。

關鍵詞：解析法，重金屬，傳輸。

ABSTRACT

In order to control the pollutants transported from subsoils to groundwater and contaminated the irrigation water, the simulated model is a tool to evaluate solute of heavy metals transportation in soils and assess the quality of irrigation water. One-dimension convection-dispersion-diffusion equation was employed to compare with experimental parameters of

isothermal sorption of batch experiments and miscible displacement experiments, to substitute into analytical analyses, and simulate the movement of Cu and Cd solutes in Taoyuan, Hsilo, and Taitung soils.

The limiting factors for simulation caused the errors between the experiment of sorption, miscible displacement, and analytical analyses. The simulated model can be modified to select the low values of partition coefficient(K) and bulk density() in each soil horizon. All simulated analyses shown that the lower K value decreases the significant factor of in analytical analysis. Decreasing the bulk density increased the porosity and average velocity, and therefore, caused the breakthrough curve shifted to left hand side and closed to the practical results of experiments.

The leaching experiments of miscible displacement used 250mg/l concentration of Cu and Cd, it can be detected the Cu and Cd in effluent after 5 to 10 hours of leaching period in Taoyuan acidic soils, and 30 to 50 hours in Taitung soils. There are no Cu and Cd can examined in effluent of Hsilo soils, after 100 hours leaching experiments in soil column. Hence, according to the standard levels of contaminating irrigation water of 0.2mg/l for Cu, 0.01mg/l for Cd, and groundwater table of 1m, it is predicted to take a long period of time transported from subsoils to groundwater as pollutants.

Keywords: Analytical analysis, Heavy metal, Transport.

一、前言

臺灣近幾年來因重金屬物質在工業開發上的大量使用，加以國人環保觀念薄弱，缺乏公德心，工業廢水、廢棄物任意排放、傾倒於河川與土壤，導致重金屬物質直接或經由灌溉水路間接的進入土壤當中，雖然土壤本身具有很大的涵容力，但是重金屬為不易分解且具有累積性的物質，在土壤中除了少量的重金屬能被植物、微生物或小型生物如蚯蚓所移除外，其餘絕大部分均殘留在土壤中，如此經年的累積後，重金屬勢必會自土壤移出而有進入地下水之可能性，進而威脅河川灌溉水及人類的飲用水水質，因此這是一個非常值得注意的問題。日本在 1960 年代曾發生著名的痛痛病 (Itai-Itai disease) 案例，即是礦場將含鎘的廢水任意排放至農田灌溉水中，使水稻積聚了高量的鎘，經民眾食用後而致病。約十幾年前本省也曾發生類似的事件，桃園縣觀音鄉高銀化工廠及蘆竹鄉基力化工廠附近的農田土壤，受到工廠排放廢水的影響，使得稻米中含有高量的鎘與鉛而無法食用，稻米不能出售使農民收

入減少，農田也無法在從事食用作物的生產，以致無人照顧任其荒蕪，因此重金屬污染土壤是很嚴重的環保問題、經濟問題與社會問題。為了解決這個令人頭痛且麻煩的問題，吾人必須先瞭解重金屬在土壤中的行為與動態 (fate)，如此才能再進一步探討重金屬移除與土壤復育的工作。

溶質在孔隙介質中的動態是許多研究的焦點，在複雜的土壤體系中，溶質可隨著流體在土壤粒子間與孔隙中受到對流 (convection)、延散 (dispersion) 與擴散 (diffusion) 等物理性作用的影響而移動，並在這過程中不斷的與土壤發生各種交互作用，如吸附、脫附、沉澱與離子交換等各種化學性反應，另外還有氧化還原反應、土壤中微生物的生化代謝反應等參與，因此要預測溶質在土壤中之動態實屬不易。一般溶質在孔隙介質中傳輸的數學模式主要是以一維對流、延散與擴散方程式 (one-dimension convection-dispersion-diffusion equation) 來加以模擬，並利用方程式中溶質被孔隙介質阻制的數學描述來表示溶質受化學性作用的影響。本研究根據以往學者研究的基

礎，利用等溫批次吸附實驗(isothermal sorption of batch experiments)配合互溶性取代實驗(miscible displacement experiments)探討重金屬銅與鎘在桃園、雲林與臺東三地農田土壤中移動與分佈的情形，利用解析法(analytical analysis)來計算模擬實驗結果，並修正因模式限制所造成的誤差，以期能更準確的預測實際田間溶質傳輸的情形，以作為土壤污染防治或農田灌溉水品質管理之參考。

二、模式簡介

在本研究中將以「解析法」對溶質在土柱中的傳輸進行模擬，以下將分別對此理論簡略說明：

溶質在孔隙介質中的傳輸主要是受到對流(convection)、延散(dispersion)及擴散(diffusion)等作用的影响，但是在複雜的土壤體系中，溶質除了受到前述作用的影响外，尚會因植物根部的吸收、土壤黏粒的吸附與離子交換、溶質本身的分解、沉澱等作用而更形複雜。為了研究溶質在土壤中移動與分佈的情形，前人常以一維對流、延散、擴散方程式加以模擬(Lapidus 與 Amundson, 1952)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{dis} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) + D_{dif} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - V_p \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} \pm R$$

或

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - V_p \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} \pm R \quad (1)$$

其中C：土壤溶液中溶質的濃度(mg/cm³)

t：時間(hr)

x：軸向座標位置(cm)

θ ：土壤水分含量(cm³/cm³)

S：單位重土壤吸持溶質量(mg/g)

ρ ：土壤總體密度(g/cm³)

R：其他反應總變化量

D_{dis}：溶質延散係數(cm²/hr)

V_p：孔隙平均流速(cm/hr)

D_{dif}：溶質擴散係數(cm²/hr)

D：溶質流散係數(D=D_{dis}+D_{dif}, cm²/hr)

(一) 模式推導

假設只考慮一維(one dimension)且均質(homogeneous)飽和的(saturated)孔隙介質，在等溫的情形時，溶質在孔隙介質中的傳輸，受下列三種機制的影響：

1. 對流通量(convection flux) J_c：

對流的定義為水分隨著能量梯度的方向移動，而在一維傳輸的情況下，在本研究中只考慮水分垂直方向的流動，而對流通量則表示在單位時間、單位面積內所通過的溶質質量。在孔隙介質流的土柱實驗中，則是指溶質在單位時間、單位面積內隨著水流在土柱軸向移動所通過的質量。由達西定律(Darcy's Law) $q = -k (dH/dL)$ 可知，單位時間、單位面積內通過之水分體積即水流束(q, flux)與孔隙介質柱體的長度(dL)成反比，且與柱體兩端水頭差(dH)成正比，即流束與水力梯度(dH/dL, hydraulic gradient)間成正比，常數k則表示孔隙介質的導水係數(hydraulic conductivity)。而溶質的對流通量為J_c = qC，又因為土壤含水量為 θ 而溶液在孔隙中的流速V_p = q/ θ ，所以，溶質的對流通量為：

$$J_c = V_p C \theta \quad (2)$$

2. 擴散通量(diffusion flux) J_{dif}：

擴散是由於溶液中溶質濃度梯度所造成的，溶質由高濃度向低濃度區域移動，在水溶液中可以用Fick's第一定律來描述：

$$J = - D_0 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

但是在孔隙介質中，液相只佔孔隙介質總體積的一部分，所以溶質在單位時間、單位面積內經由擴散在土柱軸向移動所通過的質量，即擴散通量為

$$J_{dif} = - D_{dif} \theta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4)$$

其中 θ 表示孔隙介質的水分含量，負號表示沿著擴散方向擴散流束增加，代表溶質在一虛擬的單位空間中向外擴散。

3. 延散通量(dispersion flux) J_{dis}：

延散是溶液在流動的過程中因流速分佈不均

勻，而使隨溶液流動之溶質產生濃度梯度造成擴散現象，因此亦可用擴散的方式來描述延散作用。所以延散通量可以寫成：

$$J_{dis} = -D_{dis} \theta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

因此，總通量 (total flux) J_t ：

$$\begin{aligned} J_t &= J_c + J_{dir} + J_{dis} \\ &= V_p C \theta - D_{dir} \theta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - D_{dis} \theta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \\ &= -(D_{dir} + D_{dis}) \theta \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + V_p C \theta \quad (6) \end{aligned}$$

又因為在一定體積內溶質的總質量 $Q = C\theta + \rho S$ (S 為單位質量孔隙介質所吸持溶質的質量)，依質量平衡：

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{\partial J_t}{\partial x} \pm R \quad (7)$$

將方程式(6)代入方程式(7)中整理後，則一維對流、延散與擴散方程式(one-dimension convection, dispersion, and diffusion equation)可表示成方程式(1)。

在以往的研究上，方程式(1)已被用以描述 Cl^- (Nielson 與 Biggar, 1962; Elrick 等人, 1966)、 3H_2O (Nielsen 與 Biggar, 1962; Cassel 等人, 1974)、磷 (Enfield 與 Shew, 1975)、陽離子鈉、鎂 (Lai 與 Jurinak, 1972)、農藥 (Elrick 等人, 1966; Davidson 與 McDougal, 1973) 及重金屬 (Sidle 等人, 1977) 等溶質在孔隙介質中的移動。在方程式(1)中除了 D 、 V_p 、 ρ 與 θ 為固定的常數外另有 C 與 S 兩個變數，因此必須找出兩者間的關係，使得方程式(1)中只留下一個變數，如此才可以順利的求得方程式(1)之解析解。 C 與 S 間的關係可以由吸附實驗決定，而吸附反應可分為等溫吸附與動力吸附 (isothermal adsorption and kinetic adsorption) 兩種。等溫吸附反應以數學式描述溶質在土壤中的等溫平衡吸附，最常被應用的模式有三種：Linear Equation、Langmuir Equation 與 Freundlich Equation。而 Lapidus 與 Amundson (1952)、Oddson 等人 (1970) 及 Lindstrom 等人 (1971) 則提出了動力平衡吸附之理論。

除了上述的研究外，Nose (1983, 1984, 1986) 及 Hatano 與 Sakuma (1991) 將土壤溶液分為移動相 (mobile phase) 與非移動相或靜相 (immobile phase or stationary phase) 兩部分，而且 Nose 認為非移動相中溶質的部分應併入吸附量中，即

$$S = KC + WC \quad (8)$$

其中 W 為非移動相液體分率，即非移動相液體體積對總液體體積之比率。另外，van Genuchten 與 Wierenga (1976) 兩位學者除了將土壤中溶液分為移動相與非移動相外，還將土壤也分成動態的土壤範圍 (dynamic soil region) 與靜態的土壤範圍 (stagnant soil region) 兩類。動態的土壤範圍定義為與土壤溶液的移動相充分接觸的土壤，其可以與土壤溶液的移動相中溶質迅速達成平衡，靜態的土壤範圍定義為在土壤團粒內部圍繞在小孔隙周圍的土壤，溶質必須經由擴散作用才能到達這部分的土壤。由於這個原因，靜態土壤對溶質的吸附必是由土壤溶液的移動相擴散進來的。在本研究中，將試著以等溫線性吸附及 Nose 的觀點來描述土壤對重金屬銅與鎘的吸持反應，並引用 van Genuchten 與 Wierenga 兩位學者對此系統下土壤的分類，以期能較完整的描述重金屬在土壤中的傳輸機制。因為在等溫線性吸附中 $S = KC$ ，再以 Nose 修正後的結果代入前式，則得到 $S = KC + WC$ ，所以在方程式(1)中 $\frac{\partial S}{\partial t}$ 即變成：

$$\frac{\partial S}{\partial t} = (K+W) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9)$$

另外再設定一參數 f ，其定義為直接與移動相土壤溶液接觸之土壤分率，也就是動態土壤所佔的分率。因此方程式(1)變成：

$$\begin{aligned} \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} &= \theta_m D \left(\frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \right) - V_m \theta_m \left(\frac{\partial C_m}{\partial x} \right) \\ &- \rho f (K+W) \frac{\partial C_m}{\partial t} - \rho (1-f) (K+W) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} \pm R \quad (10) \end{aligned}$$

其中下標 m 與 im 分別表示移動相與非移動相，但是靜態土壤中所吸附的溶質受制於擴散作用，因此靜態土壤所吸附的溶質與移動相和非移動相土壤溶液間的濃度梯度成正比，即

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \rho(1-f)(K+W) \frac{\partial C_m}{\partial t} = \alpha(C_m - C_m) \quad (11)$$

其中 α 為質量傳送係數(mass transfer coefficient)(day⁻¹)。但是Hatano與Sakuma (1991)曾由實驗證實，當土壤粒徑小於2 mm時，動態土壤所佔的分率為1，即沒有靜態土壤與非移動相土壤溶液的存在，而在本實驗中是取小於1mm粒徑之土壤填充土柱，因此可以假設 $f = 1$ 、 $\theta_m = 1$ 、 $\theta_m = 0$ 與 $W = 0$ ，所以方程式(10)又可改寫成爲原方程式(1)，不過這是因爲本研究採用粒徑小於1mm土壤所獲得之特例。

(二) 等溫吸附模式的選用

前述常用的等溫吸附模式有Linear、Langmuir與Freundlich等三種如方程式(12)、(13)與(14)，這三種模式都會用於土壤吸附重金屬的研究上。

1. Linear Adsorption Isotherm

$$S = KC \quad (12)$$

S爲單位質量孔隙介質吸持溶質的質量，C爲土壤溶液中溶質的濃度，K是由實驗結果獲得之分配係數(partition coefficient)。

2. Langmuir Adsorption Isotherm

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (13)$$

S與C的意義同上，K與b均爲常數，b表示單位土壤的最大吸附量，K相當於鍵結能的常數。

3. Freundlich Adsorption Isotherm

$$S = KC^n \quad (14)$$

S與C的意義同上，K與n爲Freundlich平衡吸附常數。

在一般重金屬的等溫吸附反應中等溫吸附線(adsorption isotherm)通常爲一條彎曲的曲線，較適合以Langmuir或Freundlich冪次函數模式加以描述，而Linear的模式則大多用於低濃度或低吸附性物質等一階線性吸附的描述。雖然依照等溫吸附實驗的結果來看，本研究應採用Langmuir或

Freundlich的等溫吸附模式來描述較爲準確，但是由於要利用解析法來解方程式(1)時S與C之間的關係必須爲一階線性，否則無法解出解析解，因此本研究在方程式(1)的限制下採用Linear的吸附反應模式，線性迴歸所或直線的斜率即爲分配係數K值。

(三) 解一維對流、延散、擴散方程式

當加入土柱之液體與原存在土壤孔隙中的液體，在成份或濃度有所不同時，分析由土柱末端收集到的流出液，即可發現其成份會隨著時間的增加而不同，原存在土壤孔隙中的液體被後加入之液體所取代。如果這兩種液體不能互溶，則此過程即稱之爲非互溶性取代(immiscible displacement)，若這兩種液體可以互溶，此過程則稱之爲互溶性取代(miscible displacement)，而本研究即採用互溶性取代實驗。在進行互溶性取代實驗時，以流出液(effluent)中溶質的含量對時間或累計流量作圖可得到一曲線，即所謂之突破曲線(breakthrough curve)，吾人可以從溶質對土壤的突破曲線知道溶質與土壤的交互作用，以及溶質在土壤當中移動的情形，所以通常將解一維對流、延散、擴散方程式的結果亦以突破曲線來表示，如此與實測得到的突破曲線互相比較，即可得知模擬的方程式是否可以用來描述溶質在土壤中的動態。利用互溶性取代實驗可以求取實測的溶質突破曲線，將由該曲線所得到的特性參數代入一維對流、延散、擴散方程式中即可用理論模式求得理論的突破曲線，最後再加以比較實測與理論突破曲線間之差異。對於該對流、延散與擴散方程式，Lapidus與Amundson (1952)(A-1)、Lindstrom等人(1967)(A-2)、Cleary與Adrian(1973)(A-3)與Brenner (1962)(A-4)等人曾分別提出四組不同的邊界條件與解析解，其中A-1與A-2兩組的邊界條件(boundary condition)爲 $\frac{\partial C}{\partial X}(\infty, t) = 0$ ，可適用於半無限邊界(semi-infinite)的田間剖面，而另兩組A-3與A-4的邊界條件爲 $\frac{\partial C}{\partial X}(L, t) = 0$ ，則可適用於實驗室土柱。本研究爲室內土柱的模擬實驗，實驗邊界條件應爲A-4組，但是van Genuchten與Parker(1984)曾繪製

當 $P=1$ 、5與20時四組解析解的突破曲線圖，發現當 P 值愈大時四組解析解所繪製的突破曲線也愈接近，尤其A-1與A-4兩組所得的突破曲線幾乎完全重疊(當 $P=5$ 時便有此現象)，而且van Genuchten與Wierenga(1986)也認為以A-1組的解析解來計算除了方便外誤差也少，因此在本研究中則採用Lapidus與Amundson在1952年所發表的半無限邊界條件之A-1組解析解來計算，如方程式(15)：

$$C_c(T) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{P}{4RT} Y_c^2(R-T)\right) + \frac{1}{2} \exp(P) \operatorname{erfc}\left(\frac{P}{4RT} Y_c^2(R+T)\right) \quad (15)$$

該解析解中相對濃度 C_c (是淋洗液中溶質之濃度 C 與原加入溶質濃度 C_0 的比值)僅為 R 、 T 與 P 的函數，其中 T 為孔隙體積數目(the number of pore volume)即淋洗液總體積與土柱孔隙體積的比值，可由方程式(16)計算得到， P (Peclet number)為一無因次參數，其物理意義代表土柱或土壤剖面之構造狀態，其大小表示在穩定狀態下(steady state)溶質隨水流在彎曲的孔隙中流動所受對流與延擴散作用的影響程度(張大偉，1996)，其值亦可由方程式(17)計算得到。

$$T = V_p t/L = Q t/V_0 \quad (V_0 \text{ 原存在孔隙介質中的液體體積}) \quad (16)$$

$$P = V_p L/D \quad (17)$$

方程式(15)中還有一項參數 R 名為遲滯因子(retardation factor)，該參數的物理意義為溶質在孔隙介質中受到化學性吸持反應(sorption)的影響而被阻制無法移出孔隙介質的程度，其計算方式如方程式(18)所示。

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K \quad (18)$$

三、材料與方法

(一) 供試土壤

本實驗所採用之土壤為桃園縣新屋鄉大坡村(紅壤)、雲林縣二崙鄉八角亭(黏板岩沖積土)與臺東市機場旁(片岩沖積土)等三處土壤，各地土壤以10cm為一單位採集表土0至50cm內各層土壤。土壤經風乾後，磨碎過1mm篩網儲存備用。

(二) 實驗方法

1. 土壤理化性質分析

供試土壤之各種理化性質詳列於表一中，分析方法如下：

- (1) 土壤質地：比重計法 (Hydrometer method) (Gee and Bauder, 1986)
- (2) pH值：玻璃電極法(水土比為1:1)(Mclean, 1982)
- (3) 總體密度：土柱(Core)法(Blake and Hartge, 1986)
- (4) 有機質含量：Walkley-Black滴定法(Nelson and Sommer, 1982)
- (5) 陽離子交換能量(Cation Exchange Capacity)：1N醋酸銨法(Rhodes, 1982)
- (6) 土壤中重金屬含量：(Nelson等人, 1959)

2. 等溫批次吸附實驗

(1) 動力學反應時間

等量秤取每一層土壤樣品後混合均勻，粗秤土壤樣品3g裝入50ml塑膠離心管中，加入50mg/l CuCl_2 或 CdCl_2 溶液(pH = 4.0±0.2)30ml。每個處理為兩重覆，在25°C、150rpm下，以往復式震盪機震盪0.5、1、2、4、8、18.5、24、42小時，再以高速離心機(20771×g)離心10分鐘，收集上清液以原子吸收光譜儀(Perkin Elmer 3100)測定銅與鎘的含量。

(2) 等溫批次吸附實驗

精秤約3g混合均勻樣品裝入50ml塑膠離心管中，分別加入10、20、30、50、70、100、150mg/l的 CuCl_2 或 CdCl_2 溶液(pH=4.0±0.2)30ml，每個處理為兩重覆，在25°C、150rpm下，以往復式震盪機震盪24小時，再以高速離心機(20771×g)離心10分鐘，收集上清液並以原子吸收光譜儀測定銅與鎘的含量。

- (3) 由等溫吸附實驗所得結果，計算出單位土壤吸附重金屬量(S)與土壤溶液平衡濃度(C)，並以S對C作圖，線性迴歸求得溶質的分配係數(partition coefficient)。

3. 互溶性取代實驗

(1) 土柱的裝填

實驗所使用的淋洗管柱為長13cm、內徑2.54cm之透明壓克力管，裝填時先在管柱底端填入1g玻璃棉、細孔鋼網與一張Whatman No.1濾紙，使土粒不致因溶液流動而損失。依照各層土壤總體密度秤取土壤，緩慢且均勻地倒入壓克力管中，並將壓克力管輕敲桌面使填入的土壤均勻。裝填好的土柱以0.01M CaSO₄溶液由下向上慢慢飽和，以儘量避免有不連續的液相存在，待上端土壤浸水後靜置數日以達完全飽和。

(2) 互溶性取代實驗

將已飽和之土柱以0.01M CaSO₄溶液在定水頭的情況下先行淋洗，待流速穩定後開始進行互溶性取代實驗，以250mg/l CuCl₂或CdCl₂溶液(pH=4.0±0.2)進行淋洗，同時記錄時間並在土柱下方收集淋洗液，在收集一定時間或一定體積之淋洗液後，更換容器繼續收集淋洗液。當淋洗實驗結束後，以溶質的相對濃度(C/Co, Ce)為縱軸、孔隙體積數目(T)(淋洗液體積與土柱孔隙體積的比值)為橫軸作圖，即可繪出溶質流過土柱之突破曲線。

(3) 淋洗液的分析

- a. 氯離子的測定：比色法(Adriano與Doner, 1982)。
- b. 重金屬銅與鎘的測定：用0.01M HNO₃稀釋後以原子吸收光譜儀分析。

4. 土壤中銅與鎘的含量測定(Nelson等人, 1959)

淋洗實驗結束後，土柱分別依深度每隔10cm挖出風乾、磨碎，再精秤10g土壤以0.1N HCl溶液加熱沸騰一小時，抽取土壤中所含之銅或鎘，再以原子吸收光譜儀測定含量，求得各層土壤殘留重金屬之分佈圖。

(三) 求取實測及理論模擬之突破曲線

1. 實測突破曲線之求取

在互溶性取代實驗中，於不同孔隙體積或時間下

所收集到的淋洗液，經原子吸收光譜儀測定重金屬銅或鎘的濃度後，以其相對濃度對孔隙體積數目作圖，即可得到實測之突破曲線。

2. 理論模擬的突破曲線之求取

本研究採用方程式(12)之解析解以描述重金屬銅與鎘在土壤中傳輸的情形。由該方程式中各參數可發現，溶質的理論相對濃度僅與Peclet number(P)、retardation factor (R)與孔隙體積個數(T)等三個參數有關，而且P與R為一定值，因此溶質的相對濃度僅為T的函數。由此可知，欲得到理論預測的突破曲線，首先必須求得P、R與T三個參數，其個別求法詳述於張大偉(1996)所發表的『計算重金屬在土壤中分配係數的新方法』中。當求得P、R與T三個參數後，代入解析解的方程式中，即可得到不同孔隙體積數目時的相對濃度，以溶質相對濃度(Ce)為縱軸對不同孔隙體積個數(T)的橫軸作圖，即可得到理論模擬的突破曲線，以此與實測得到的突破曲線互相比較，可以看出是否可以此理論模式描述溶質在這些土壤中傳輸的情形。

四、結果與討論

本研究所使用之三種農田土壤，分別採自桃園、雲林與臺東，各地土壤之基本理化性質列於表一中，桃園為酸性的土壤，雲林與臺東則偏鹼性。土壤質地大都屬於粉質黏土、粉質壤土或粉質黏壤土，只有桃園地區土壤的表土屬壤土。比較值得注意的是，桃園與雲林土壤在20至40cm處皆有一緻密的硬盤，這可由該位置的總體密度較大而看出。三種土壤之總體密度有隨著土壤之深度而有增加的趨勢，而其有機質含量約在0.37到2.19g/kg之範圍內，陽離子交換能量均小於11.41cmol/Kg，而以臺東土壤之CEC最小。

(一) 動力學反應時間與等溫吸附實驗結果

圖一為土壤與重金屬銅、鎘之動力學實驗結果，鎘在三種土壤中達到平衡之時間都很快，在30分鐘內幾乎已達平衡狀態，而銅在三種土壤中達到平衡所需要的時間比鎘為長，由圖中顯示各種土壤

表 1 供試土壤各種理化性質

深度 (cm)	砂粒	黏粒 %	粉粒	質地*	pH	總體密度 (g/cm ³)	有機質含量 (%)	陽離子交換能量 (cmol/kg)
桃園								
00-10	16.1	42.3	41.6	SiC	3.8	1.33	2.09	7.94
10-20	16.2	42.2	41.6	SiC	4.9	1.33	2.05	7.41
20-30	19.6	38.8	41.6	SiCL	4.7	1.61	1.66	6.54
30-40	8.7	49.4	41.9	SiC	4.7	1.56	1.31	7.99
40-50	15.2	46.1	38.7	C	4.9	1.45	1.06	8.57
雲林								
00-10	15.7	32.7	51.6	SiCL	6.6	1.18	1.92	8.97
10-20	13.9	37.1	49	SiCL	7.7	1.34	1.86	8.95
20-30	0.4	47.8	51.8	SiC	8.1	1.38	1.34	9.06
30-40	0.1	51.2	48.7	SiC	8.0	1.50	1.50	11.41
40-50	1.1	47.5	51.4	SiC	8.0	1.43	1.43	11.15
臺東								
00-10	26.1	25.1	48.8	L	7.2	1.22	2.19	5.29
10-20	21.2	26.0	52.8	SiL	7.4	1.40	1.51	5.00
20-30	25.5	17.9	56.6	SiL	8.0	1.39	0.56	4.51
30-40	15.6	13.8	70.6	SiL	8.1	1.50	0.44	1.58
40-50	8.3	16.4	75.3	SiL	8.2	1.57	0.37	0.95

* SiC:Silty Clay, SiCL:Silty Clay Loam, C:Clay, CL:Clay Loam, SL:Sandy Loam, L:Loam, SiL:Silty Loam

約需要5小時的時間才能與銅離子達到吸附平衡狀態。為了確保吸附反應進行完全，在本研究中等溫批次吸附實驗乃進行24小時。圖二為供試的三種土壤與銅、鎘進行等溫批次吸附實驗的結果及線性迴歸方程式，迴歸方程式的斜率便為分配係數K值，可代入解析解中模擬重金屬動態。由圖二中各等溫吸附曲線可發現，銅與鎘兩種重金屬在三種供試土壤中被吸附的程度分別是雲林土壤大於台東土壤而桃園土壤最少。另外在雲林與台東土壤中，銅離子吸附量均較鎘離子為高，但在桃園土壤中當土壤溶液平衡濃度超過50mg/l時，鎘離子的吸附量便高於銅離子甚多。這可能與重金屬銅與鎘的化學性質及土壤酸鹼度有關，由於雲林與台東土壤pH值大約

都在7-8之間，而重金屬銅與鎘在此環境下均易產生氫氧化物沈澱Cu(OH)₂與Cd(OH)₂，這兩種化合物的溶解度積常數(solubility product constant)分別為1.6*10⁻¹⁹與5.9*10⁻¹⁵，顯示銅離子較鎘離子容易與OH⁻產生沈澱。因此在雲林與台東土壤中，重金屬銅的吸附量均大於鎘，而且可能Cu(OH)₂的沈澱量高於銅離子吸附量，然而在酸性的桃園土壤中沈澱作用並未發生，當土壤溶液的平衡濃度高於50mg/l時，鎘離子的吸附量便大於銅離子，這顯示了鎘離子對土壤的親和力(affinity)大於銅離子，這也可以由動力反應實驗中發現，在相同濃度的銅與鎘溶液與土壤進行吸附反應時，鎘離子達到吸附平衡所需的時間較銅離子為快。

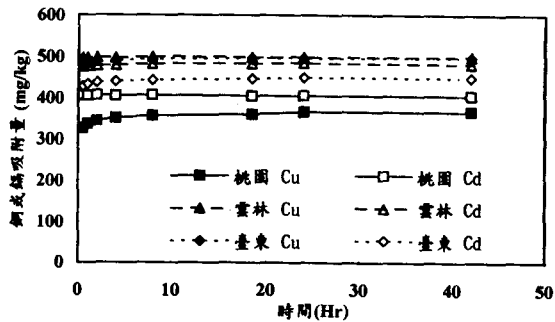


圖 1. 供試土壤與銅、鎘之化學動力反應實驗結果

(二) 互溶性取代實驗結果

互溶性取代實驗是因連續淋洗溶液會與原存於土壤孔隙間溶液混合互溶而得名，本研究即以此實驗為主幹，利用實驗結果所求得模式預測所須的各種參數如表二所示，表中所列總體密度與孔隙度均是五層土壤的平均值，分配係數K值則是以五層土壤混合後，進行等溫吸附實驗所求得的結果，其中P值與R值則是代入前述模式簡介中的公式計算求得。

在本實驗中假設Cl⁻為與土壤不發生反應的惰性物質(inert)，並以其為追蹤劑(tracer)，利用其流經土柱後在淋洗液中的相對濃度與孔隙體積的關係來推求土柱特性參數P，再計算求得重金屬銅或鎘的延擴散係數。另外，均勻混合各層土壤進行等溫吸附實驗，求得平均分配係數，代入模式中，圖三與四分別為銅與鎘在三地土壤土柱中進行互溶性取代實驗的最初結果。對同一重金屬離子而言，其流經相同地區土柱的實測突破曲線重覆性非常好(二重複突破曲線並未繪出)，表示土柱在裝填過程中並無太大的差異，而實測的突破曲線應可反映重金屬在此土柱條件下的傳輸情形。在圖三與四中除了實測的重金屬突破曲線外，尚有利用解析法模擬之理論突破曲線。以下將試著討論模擬所得之結果。

1. 銅離子的理論突破曲線(圖三)

在供試的三地土壤管柱中，以桃園及雲林土壤得到的結果較符合實測的突破曲線，臺東土壤則與實測突破曲線有較大的差距。如前所述，由於桃園土壤是屬於酸性的紅壤，重金屬離子在其中受沉澱作用的影響較雲林與臺東等鹼性土壤為低，因為在鹼性土壤中，土壤環境之pH值均會高於土壤之等電點(Zero point charge, ZPC)，因此土壤粒子表面所攜帶的負電荷將增加，會吸附較多的重金屬離子。而且在pH高的環境下，重金屬易與CO₃²⁻或OH⁻形成碳酸鹽或氫氧化物的沉澱，這些沉澱由於溶解度不高，會在土壤粒子表面附著而不易隨溶液流動，這亦可以由三地土壤之分配係數看出。而雲林地區土壤，由於分配係數太高，直到實驗結束時，液中重金屬含量均很低。另外，臺東地區的模擬結果與實測突破曲線相差甚遠，其原因可能與該地區

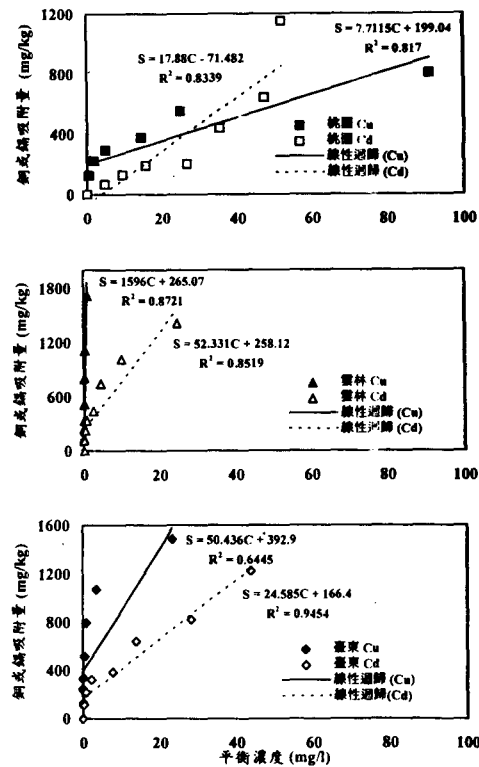


圖 2. 供試土壤與銅、鎘之等溫批次吸附曲線及線性迴歸分析

表 2. 理論估測銅與鎘相對濃度所需之參數

		桃園		雲林		臺東	
		Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
總體密度(g/cm ³)*	ρ	1.46	1.46	1.31	1.31	1.41	1.41
孔隙度(cm ³ /cm ³)*	θ	0.45	0.45	0.50	0.50	0.47	0.47
分配係數(1/kg)*	K	7.71	17.88	1595.98	52.33	50.44	24.58
Peclet 數	P	12.85	13.39	8.99	12.20	13.62	16.06
遲滯因子(retardation factor)	R	25.92	58.78	4148.14	136.98	153.45	75.31

*五層土壤平均值

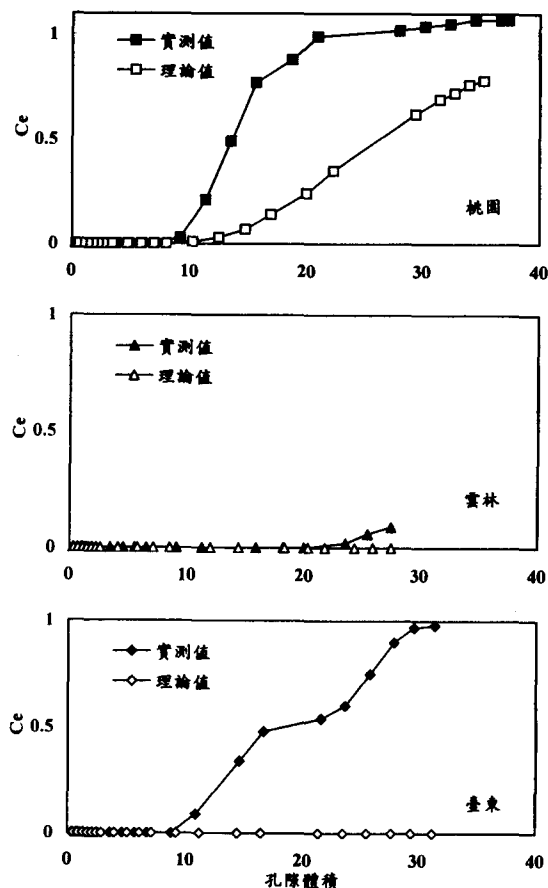


圖 3. 銅離子之實測與理論模擬之突破曲線

土柱內的土壤仍未被重金屬離子所飽和，以致淋洗土壤質地有關。該地土壤第一、二層(0-20 cm)之分配係數偏高，理應類似雲林土壤能吸持較多的重

金屬離子，但是因為下兩層(30-50cm)屬粉粒含量極高的土壤，土壤溶液在通過第一、第二層土壤後極易向下流動，而且這兩層土壤之分配係數很低，重金屬不易被土壤所吸持，因此溶質將提前淋洗出管柱，即造成了突破曲線的向左偏移。另外，在此種上密下疏的土層中，下層土壤飽和導水度大於上層，在土柱中會造成不飽和的狀態，如此突破曲線亦會向左偏移(Neilson與Biggar, 1962)。由於代入模式的參數值均無法隨時依土壤實際狀況而加以改變，因此造成了模擬值與實測值的差異。

2. 鎘離子的理論突破曲線(圖四)

鎘離子在雲林與臺東土柱中的傳輸情形大致與銅離子相同，但在桃園地區土柱中，以解析法模擬之突破曲線結果較銅離子為差，這應與其分配係數較銅離子為高有關。另外，鎘離子之突破曲線較銅離子之突破曲線向左偏移，這是因為銅離子易與土壤中之有機物質鍵結，影響其向下移動之故。而鎘之離子性質類似鈣離子，有可能在酸性土壤產生離子對(ion-pair)，而在鹼性之雲林與臺東土壤產生沉澱。

(三) 理論模式使用時的限制

由於理論與實測突破曲線間有差異，在此處必須探討使用此模式的限制。利用解析法求解一維對流、延散與擴散方程式時，必須注意該方程式的幾個限制因子：

1. 孔隙介質必須是均質的(homogeneous)
2. 溶液在孔隙介質間的流速必須維持穩定，即系統為穩定狀態(steady state)

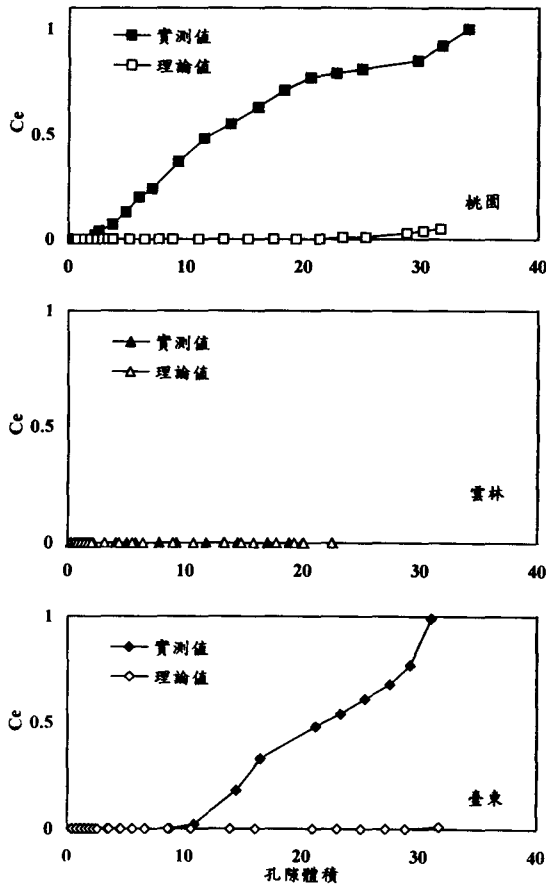


圖 4. 鎘離子之實測與理論模擬之突破曲線

3. 溶質被孔隙介質阻制情形(即 $\partial S/\partial t$)的數學描述必須是一階線性的

當上述三條件成立時，才可推導出我們所應用的方程式。但是本實驗之目的乃在以前人之研究為基礎，期望能藉著互溶性取代實驗所得到的結果，預測溶質在田間未擾動(undisturbed)土壤中的傳輸，因此在實驗設計上便無法克服這些限制因子，而使得理論之演算不完全符合實驗所得之實測值。

首先，實驗所用的土柱是依照各層土壤總體密

度而裝填的，所以土柱內之孔隙介質並不是均質的。又由於溶液流過不均勻的孔隙介質時，溶液在不同層次中的流速分佈亦不會相同，因此，無法得到一穩定的孔隙平均流速，只能以孔隙流速的平均值來代替。再者，一維對流、延散與擴散方程式是一拋物線形的二階非線性偏微分方程式，只有當溶質被孔隙介質阻制情形的數學描述為一階線性時，才能求得該偏微分方程式的解析解，所以在本實驗中只能以等溫線性吸附來描述重金屬被土壤阻制的情形，而以等溫線性吸附來描述時又會遭遇兩個問題：1. 等溫線性吸附較適合在低濃度的情形下使用。而為了加快實驗進行的速度，本實驗是採用較高的重金屬濃度(約250mg/l)，因此由等溫吸附實驗得到的分配係數會有誤差產生。2. 在進行等溫吸附實驗時，是依照傳統的批次(batch)實驗方法，但是溶質在土壤中隨溶液流動時，其在固、液相分配的情形，並不能由批次實驗中反映出來，這也會造成某些誤差。

由於無法克服限制因子所產生的誤差，對模擬的結果必有一定的影響，因此，以下將試著修正某些參數，以期能找出克服限制因子的關鍵。如果經過以下之修正，而能克服限制因子的障礙，如此只要經由室內之土柱互溶性取代實驗，便可瞭解營養元素或污染物質在田間土壤之傳輸動態，這也是本論文的主要目的。

(四) 如何修正限制因子所造成的誤差

由於在實驗設計上，無法克服的限制因子應可歸因為孔隙平均流速的不穩定與分配係數的差異，而孔隙平均流速又受土壤總體密度的影響。因此，我們將針對各層土壤的分配係數與總體密度加以修正，以期更符合實測的結果。

1. 分配係數的修正：

為了探討各層土壤分配係數對模擬結果的影響，乃進行各層土壤的等溫吸附實驗以求取分配係數(表三)，當實驗完成後，殘留在小型土柱各層土壤中的重金屬量與各層土壤的分配係數有相同的趨勢(圖五)。因為最初得到的模擬結果是利用五層

土壤等量混合後所求得的分配係數，而此分配係數無法有效地反映重金屬被土壤阻制的情形，因此在此選用五層土壤中最大與最小的分配係數，代入解

析法的模式中進行模擬，並與最初模擬結果加以比較。

表 3. 各層次供試土壤等溫線性吸附常數K值(分配係數)

	桃園		雲林		臺東	
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
平均(五層混合)	7.7	17.9	1596.0	52.3	50.4	24.6
0 - 10 cm	12.8	5.5	104.3	25.9	648.6	29.8
10 - 20 cm	9.0	4.5	129.4	28.9	225.2	25.3
20 - 30 cm	6.2	3.0	443.4	30.7	97.4	21.2
30 - 40 cm	7.0	3.3	2430.6	44.6	7.6	6.0
40 - 50 cm	7.3	3.2	7165.8	49.3	3.2	2.8

2. 總體密度的修正：

原來代入模式的總體密度是求取五層土壤總體密度的平均值，而此總體密度亦不能代表整個土體的疏密程度，因此，同樣地選擇五層土壤中最大與最小的總體密度，並且重新計算受到總體密度影響的各參數，如孔隙度(飽和時的水分含量)、孔隙流速、延擴散係數等，再代回原模式進行模擬，並與最初的模擬結果加以比較。

(五) 經修正後之突破曲線

1. 修正分配係數的結果

圖六是銅與鎘在桃園土柱中修正後的模擬情形，由圖中的結果來看，當採用較大的分配係數模擬時，得到的突破曲線差距很大，只有鎘在桃園土柱中之結果較靠近實測值，這是因為該地區土層中最大的分配係數低於混合各層求得的分配係數。因此，最大的分配係數較不適合描述重金屬在土柱中遭阻制的情形。另外在最小分配係數的修正模擬方面，所得到的突破曲線均較實測突破曲線向左偏移，只有銅在桃園土柱中之結果例外。此顯示了在修正分配係數時，應以分配係數較小的土層為參考點，而其間之誤差應該是在進行等溫吸附實驗以求取分配係數時所造成的。因為等溫線性吸附方程式在低濃度時比較適宜描述溶質在固、液相的分配情

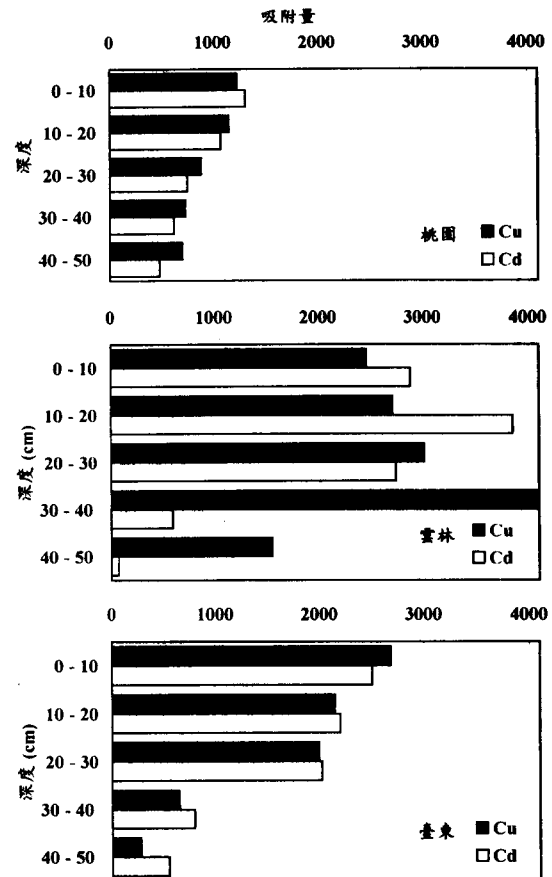


圖 5. 土柱中銅與鎘被各層土壤吸持情形

形。另外，由於雲林土柱之淋洗並未達到飽和，因此，修正後的結果與修正前及實測突破曲線的關係並沒有任何改變。

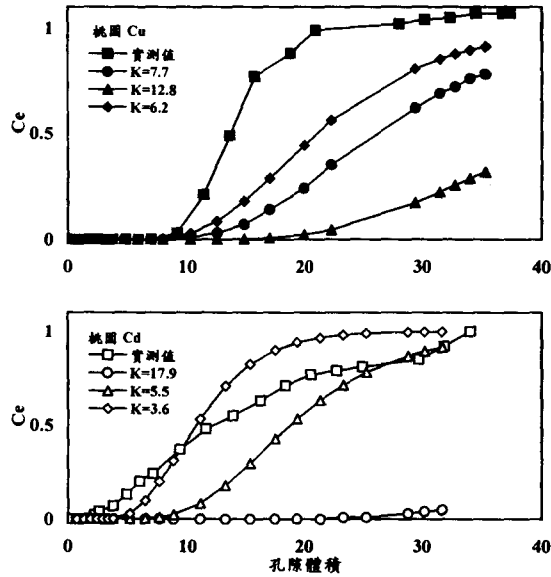


圖 6. 修正桃園土壤分配係數所獲得之銅與鎘離子突破曲線

2. 修正總體密度的結果

雖然各土層之總體密度表面上只是表示該層土壤的疏密程度，但是各層土壤的孔隙度(即飽和時的水分含量)卻由其控制，而孔隙度的改變又會引起許多參數的變化，例如孔隙體積的大小、孔隙平均流速、延擴散係數等等，因此在進行模擬時，總體密度的大小影響結果甚鉅。圖七是銅與鎘在桃園土柱中修正後的模擬情形，修正後的結果顯示，當選用最小總體密度土層為參考點時(表一)所獲之結果較佳。這是因為當總體密度降低時，土壤孔隙度增加，孔隙平均流速也隨之增快，溶質移出土柱的速度加快，即突破曲線向左偏移，誤差也因此變小而趨近於實測值。

(六) 重金屬銅與鎘污染地下水的可能性

由實測之突破曲線來看，在桃園土壤中，銅與鎘在

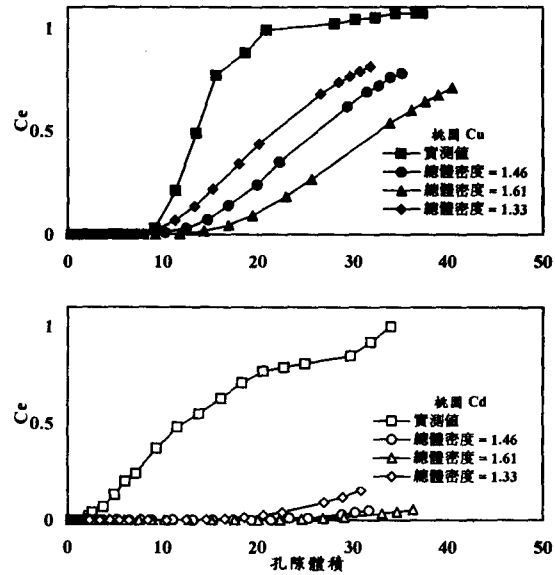


圖 7. 修正桃園土壤總體密度所獲得之銅與鎘離子突破曲線

10個孔隙體積內即會流出10公分的土柱，若以理論模式中定義的公式代換($T = V_p \times t/L$)，換算成時間，則表示在5至10小時內即會有重金屬流出土柱，這是因為以高濃度的溶液連續淋洗酸性土壤，而酸性土壤對重金屬的緩衝能力較差，因此重金屬較易被淋洗移出。鹼性的雲林土壤，其在30-50cm處有兩層對重金屬有極高緩衝力的土層，所以，即使在相當高的重金屬溶液淋洗後，經過100至120小時仍未有銅或鎘流出。至於同樣是鹼性的臺東土壤，雖然亦具有限制重金屬移動能力的土層，但受下層土壤質地粉粒含量高的影響，銅或鎘在30-50hr左右即會流出10cm的土柱。由此可知，重金屬銅與鎘自酸性桃園土壤或下層粉粒含量高的臺東土壤移出之速率較雲林土壤為快。但是在目前暫定之灌溉水限值標準中，銅與鎘之濃度僅為0.2mg/l與0.01mg/l，若以地下水深度為1.2m計算(臺東土層地下水約1.2-1.5m)，土壤完全被銅或鎘飽和後，再移至1.2m深之地下水中，可能需要一段很長的時間。另外，由化學性的影響來看，重金屬銅與鎘在酸性的桃園土壤中，受沉澱與吸附作用的影響

較小(K值較小)，其向土壤下方移動的可能性較大。而雲林與臺東土壤中的銅與鎘，因在鹼性環境下沉澱與吸附作用強烈(其K值均很高，尤其屬雲林土壤)，因此銅與鎘欲飽和所有土壤需要一段時間。不過，值得注意的是，在類似臺東這種上密下疏的土壤中，下層飽和導水度較上層土壤為高，若重金屬穿透了較密的土層後，則極易提前由土柱中淋洗出來，這對於污染地下水的可能性就提高了。

五、結 論

- 一、若欲對田間土壤中溶質進行模擬時，經由互溶性取代實驗所得到的參數，必須經過修正才較符合實測之結果。選用較小的分配係數會降低 $\partial S / \partial t$ 項的重要性，因此較接近實測的突破曲線。而選用較低的總體密度會使得孔隙度與孔隙平均流速增加，則模擬所得的突破曲線向左偏移，與實測結果較為接近。
- 二、欲以一維對流、延散與擴散方程式模擬吸附性或反應性溶質在土壤中的傳輸時，方程式中的 $\partial S / \partial t$ 即變得非常重要，而控制此項的因子即為分配係數，而桃園及臺東土壤因其分配係數較低，所以此方程式較適用於這兩地農田土壤的模擬。
- 三、由實測之突破曲線來看，以高濃度(250mg/l)銅或鎘溶液淋洗三種農田土壤土柱(長10cm)，銅離子移出桃園與臺東土柱的時間分別為6小時與10小時左右，而鎘離子則為5小時與11小時左右。但是相同的情形下，雲林土柱經過110小時後仍無銅或鎘離子移出。因此以目前農委會暫定之灌溉水限質標準來看(Cu: 0.2mg/l、Cd: 0.01mg/l)，銅與鎘要完全飽和深約一公尺的土壤後(以地下水在表土下一公尺計算)再移至地下水中，在短時間內的可能性會很低。

六、參考文獻

1. 張大偉，1996，計算重金屬在土壤中分配係數的新方法。農業工程學報，42(3):58-68。

2. Blake, G. R., and K. H. Hartge. 1986. Bulk density. p.363-375. In A.Klute et al.(ed.) Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.
3. Cassel, D. K., T. H. Krueger, F. W. Schroer, and E. B. Norum. 1974. Solute Movement through disturbed and undisturbed soil cores. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 38:36-40.
4. Davidson, J. M., and J. R. McDougal. 1973. Experimental and predicted movement of three herbicides in a water-saturated soil. J. Environ. Quality. 2(4):428-433.
5. Elrick; D. E., K. T. Erh, and H. K. Krupp. 1966. Application of miscible techniques to soils. Water Resour. Res. 2(4):717-727.
6. Enfield, C. G. and D. C. Shew. 1975. Comparison of two nonequilibrium one-dimensional models for phosphorus sorption and movement through homogeneous soils. J.Environ. Qual. 4:198-202.
7. Gee, G. W., and J. W. Bauder. 1986. Particle size analysis. p.383-410. In A.Klute et al.(ed.) Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.
8. Hatano, R. and Sakuma, T. 1991. A plate model for solute transport through aggregated soil columns. II. Experimental results and application of the model. Geoderma. 50:25-36.
9. Lai, S. H., and J. J. Jurinak. 1972. The. Transport of cations in soil columns at different pore velocities. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36:730-733.
10. Lapidus, L., and N. R. Amundson. 1952. Mathematics of adsorption in bed. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. J. Phys. Chem. 56:984-988.
11. Lindstrom, F. T., L. Boersma., and D. Stockard. 1971. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium: Isothermal cases. Soil Sci. 112:291-300.
12. Mclean, E. O. 1982. Soil pH and Lime requirement. P199-244. In A.Klute et al. (ed.) Methods of soil

- analysis. Part 2. 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.
13. Nelson, J. L., L. C. Boawn, and F. G. Viets, Jr. 1959. A method for assessing zinc status of soils using acid-extractable zinc and "titratable alkalinity" values. *Soil Sci.* 88:275-283.
 14. Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1982. Chemical and microbiological. p.539-579. In A. Klute et al. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.*
 15. Nielson, D. R., and J. W. Biggar. 1962. Miscible displacement in soil : I. Experimental information. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:216-221.
 16. Nose, K. 1983. Factors for predicting movement of a soluble chemical, Picric acid, through soil. *J. Pesticide Sci.* 8:1-7.
 17. Nose, K. 1984. Some problems on dispersion coefficient and simulation for pesticide leaching through soil. *J. Pesticide Sci.* 9:7-12.
 18. Nose, K. 1986. A method for determining the leaching property of pesticides through soil. *J. Pesticide Sci.* 11:1-7.
 19. Oddson, J. K., J. Letey, and L. V. Weeks. 1970. Predicted distribution of organic chemicals in solution and adsorbed as a function of position and time for various chemical and soil properties. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:412-417.
 20. Rhoades, J. D. 1982. Cation Exchange capacity, Chapter 8. P149-158. In "Method of soil analysis", Part2 "chemical and microbiological properties". 2nd ed., edited by Page, A. L., R.H. Miller, and D. R. Keeney, Published by Soil Sci. Soc. of Am. Wisconsin, USA. pp1159.
 21. Sidle, R. C., L. T. Kardos, and M. Th. Van Genuchten. 1977. Heavy metals transport model in a sludge-treated. *Soil J. Environ. Qual.* 6:438-443.
 22. van Genuchten, M. Th., and J. C. Parker. 1984. Boundary conditions for displacement experiment through short laboratory soil columns *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:703-708.
 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.*

收稿日期：民國 86年 03月 11日

接受日期：民國 86年 08月 23日