

重金屬在三種不同台灣農田土壤中之動態 II. 數值法

Fate of Heavy Metals in Three Taiwan Agricultural Paddy Soils II. Numerical 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

本研究利用數值分析與有限元素法為理論基礎推導重金屬在土壤中傳輸的情形，並利用 QBasic 語言撰寫一模擬性程式，配合等溫批次吸附實驗與互溶性取代實驗求取模式所需參數，期望能夠模擬預測重金屬銅與鎘在桃園、雲林與台東三地農田土壤中的動態。由實驗結果顯示，模式中參數的推求非常重要，因無法準確掌握土柱總體密度與重金屬分配係數，模擬結果並不理想，模式中亦未考慮土柱內徑太小所造成的邊界效應也產生誤差。另外模擬深度與時間的單位變化量應愈小愈好，但是執行所花費的時間會愈久，否則就要提升電腦的配備。

關鍵詞：數值分析，有限元素法，重金屬，傳輸。

ABSTRACT

In this study, numerical analysis and finite element method were used for predicting fate of heavy metal in Taoyuan, Yunlin, and Taitung area paddy soils and the parameters of QBasic program were obtained from isothermal sorption of batch experiments and miscible displacement experiments. As the results shown that estimation of parameters is very important. The bulk density of soil column and the partition coefficient between heavy metal and soil did not choose very well and did not consider the boundary effect in soil column too so that the theoretical breakthrough curves did not match the observation. On the other way, time and depth of simulation interval choose much small much better for correct simulation but it should be waste much time except promoting the equipment of computer.

Keywords: Numerical analysis, Finite element, Heavy metal, Transport.

一、前言

臺灣近年來因重金屬物質在工業開發上的大量應用，加以國人環保觀念薄弱、缺乏公德心，常將工業廢水與廢棄物任意排放與傾倒在河川及土壤上，導致重金屬物質直接或間接進入土壤中，尤其是經由灌溉水路而流入農田土壤中的重金屬，其會因為作物的截留吸收而使農產品受到污染，並且危害人體的健康。根據過去的調查結果顯示，臺灣地區有許多農地已經受到鉛、鎘、銅、鋅、鎳與鉻等重金屬的污染(行政院環保署報告，1982-1985)，雖然部分重金屬在低濃度時是動植物生長代謝所必須的重要元素，但濃度過高則反而成為毒害的物質(Scott, 1972; Bowen, 1979; Kabata-Pendias與Pendias, 1984)。

然而土壤對重金屬有極大的吸附作用，其在土壤中的移動性小，減少了污染地下水的可能性(林正鈞與陳琦玲，1988)，但是吸附於土壤粒子或有機膠體表面者卻有可能隨著水流作橫向的四面擴散與縱向的向下滲漏。Alesii等人(1980)亦認為土壤的質地、結構與總體密度等性質會影響重金屬在土壤中的移動。劉滄琴(1995)表示在土壤的平衡吸附反應中總體密度與含水量會影響最後平衡時固相的吸附量。綜合以上結果可知，土壤物理化學等基本性質會對重金屬在土壤中的吸附與移動造成很大的影響。

土壤是一種組成份非常複雜的集合體，要了解物質在其中的動態非常不易，因此近年來許多研究常以電子計算機即所謂的電腦為輔助工具進行研究，以其快速、精確與可以同時處理大量資料的特性，預測各種污染物質在土壤中移動與轉變(transformation)的情形。然而目前所發展出的電腦模式種類非常繁多，如何選用一適當的模式以得到較正確的分析結果為模式使用者所必先注意的，因此在選用前必需要對各種模式的特性加以了解。Wagnent(1986)曾依照模式之主要性質與目的而將之分成三大類：

(一) 管理性模式(Management Models)

依Wagnent所定義之管理性模式為一田間實際運用時的參考指南，它所需要的參數不用很多便可提供

短暫田間狀態下水分與溶質在土壤中移動之定性資料。例如這類模式可以模擬所施用的農藥在某一定量灌溉水排入後於沙質或黏質土壤中移動之距離，所以可以作為耕種者施用農藥之參考，但是因為所使用的資料數據較少，相對的準確度也就降低。這類型的模式如MOUSE(Pacenka與Steenhuis, 1984)及CMIS(Nofziger與Hornsby, 1984)等。

(二) 過濾性模式(Screening Models)

過濾性模式乃是一簡易的工具，它可以對許多環境中的化學污染物質進行模擬，然後依據各污染者在環境中的相對動態作初步的篩選，最後再全力針對少數特定污染者做進一步的研究，如此能夠減少相當多的時間。此類型的模式如Behavior Assessment Model(BAM)(Jury等人, 1983, 1984)、Ground Water Pollution Potential Model(GWP)(Jury等人, 1987)等。

(三) 模擬性或研究性模式 (Simulation or Research Models)

此為一種較複雜的模式，所需的資料參數最多，處理最為費時，但是所得到的結果也較為精確。這類型的模式可以提供水流與溶質在土壤中的定量估側，是目前較被廣泛使用的，如Leaching Estimation And Chemistry Model(LEACHM)(Wagnent與Hutson, 1987)，它可以對土壤中氮素、農藥或陽離子的動態進行模擬預測。

本研究乃是以傳統上常用的一維對流、延散與擴散方程式(one-dimension convection, dispersion, and diffusion equation)為基礎，利用數值分析(numerical analysis)與有限元素(finite element)等方法為工具，推導重金屬在土壤中傳輸與吸附的行為模式，並利用QBasic語言撰寫一模擬性程式，配合等溫批次吸附實驗(isothermal sorption of batch experiments)與互溶性取代實驗(miscible displacement experiments)求取模式所需參數，並以突破曲線(breakthrough curves)表示模擬之結果，期望能夠模擬預測重金屬銅與鎘在桃園、雲林與台東三地農田土壤中的動態，以作為農田土壤污染防治與灌溉水

質管理之參考。

二、模式簡介

(一) 模式推導

數值法在本研究中的利用是將欲模擬土柱假想分成若干層深度相同的單位土壤，重金屬溶液淋洗的時間也分成若干段單位時間，再利用電腦以逼近的方法模擬在某一時間、某一土壤深度下，溶質在土壤溶液中的含量，溶質傳輸的理論模式為一維對流、延散與擴散方程式如方程式(1)所示。

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

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

V_p：孔隙平均流速(cm/hr)

D：溶質流散係數(D=D_{dis}+D_{dir}, cm²/hr)

在方程式(1)中若假設土壤吸附重金屬量(S)與土壤溶液平衡濃度(C)間為一階線性的等溫吸附反應即S=KC，且不考慮其他反應所造成的溶質變化量R，則

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

Kirkham與Powers(1972)令

$$C = C' \exp \left\{ \left(\frac{V_p X}{2D} \right) - \left[\frac{V_p^2 t}{4D(1+K\rho/\theta)} \right] \right\} \quad (3)$$

並代入方程式(2)中，整理得到

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = \left(\frac{D}{1+K\rho/\theta} \right) \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} \quad (4)$$

Crank 等人(1981)認為無因次單位(non-dimensional unit)可表示任何問題中需要量測或計算所得之物理單位，對於因次複雜的參數間運算非常

方便。因此再令

$$C^* = \frac{C'}{C_s}, \quad X = \frac{x}{l}, \quad T = \frac{Dt}{(1+K\rho/\theta)l^2} \quad (5)$$

則某一溶質在孔隙介質中的傳輸可以改用方程式(6)加以表示：

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = \frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \quad (6)$$

Crank等人(1981)再以泰勒展開式(Taylor's Series)表示以上的式子可得：

$$C^*(X, T + \Delta T) = C^*(X, T) + \frac{\partial C^*}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial T^2} \right) (\Delta T)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 C^*}{\partial T^3} \right) (\Delta T)^3 + \dots + error \quad (7)$$

$$C^*(X, T - \Delta T) = C^*(X, T) - \frac{\partial C^*}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial T^2} \right) (\Delta T)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 C^*}{\partial T^3} \right) (\Delta T)^3 + \dots + error \quad (8)$$

令i代ΔX(代表距離)，j代ΔT(代表時間)，且令方程式(7)減方程式(8)得：

$$C^*_{i,j+1} - C^*_{i,j-1} = 2 \frac{\partial C^*}{\partial T} \Delta T \quad (\text{其餘項太小，忽略不計}) \quad (9)$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial T} = \frac{C^*_{i,j+1} - C^*_{i,j-1}}{2\Delta T} \quad (10)$$

同理

$$C^*(X + \Delta X, T) = C^*(X, T) + \frac{\partial C^*}{\partial X} \Delta X + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \right) (\Delta X)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 C^*}{\partial X^3} \right) (\Delta X)^3 + \dots + error \quad (11)$$

$$C^*(X - \Delta X, T) = C^*(X, T) - \frac{\partial C^*}{\partial X} \Delta X + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} \right) (\Delta X)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 C^*}{\partial X^3} \right) (\Delta X)^3 + \dots + error \quad (12)$$

方程式(11)加方程式(12)後整理得

$$\frac{\partial^2 C^*}{\partial X^2} = \frac{C^*_{i-1,j} - 2C^*_{i,j} + C^*_{i+1,j}}{(\Delta X)^2} \quad (13)$$

代回方程式(6)並令 $r = \frac{\Delta T}{(\Delta X)^2}$ 後整理得：

$$C^*_{i,j+1} = rC^*_{i-1,j} + (1-2r)C^*_{i,j} + rC^*_{i+1,j} \quad (14)$$

方程式(14)便為模擬重金屬在土壤中傳輸的關鍵計算式，其物理意義為：若以縱座標表時間(j)，橫座標表土壤深度(i)，以圖一表示溶質在土壤中移動時隨時間與深度的變化情形，則在任一節點(node)上即在某一時間、某一土壤深度下土壤溶液的濃度($C^*_{i,j}$)可以由上一單位時間時相同深度($C^*_{i,j}$)與上($C^*_{i-1,j}$)、下($C^*_{i+1,j}$)單位深度的土壤溶液濃度加權求得。但是在模擬之初必須要設定模擬的起始與邊界條件，在本研究中起始條件(initial condition, I.C.)與邊界條件(boundary condition, B.C.)之設定如下：

$$\text{I.C. } C^*_{i,0} = 0 \quad i = 1 \dots M \quad (15)$$

$$\text{B.C. } C^*_{0,j} = C_s \quad j = 0 \dots N \quad (16)$$

$$C^*_{M,j} = C^*_{M-1,j} \quad (\text{即 } = 0) \quad j = 0 \dots N \quad (17)$$

也就是設定在實驗剛要開始時，除了土柱最上層的单位距離內土壤溶液的重金屬濃度為原加入的淋洗液濃度外(C_s)，整個土柱內均沒有該重金屬的存在，而且在實驗進行中，任何時間時最上層單位距離內土壤溶液的重金屬濃度均維持為原淋洗液的濃度。另外在土柱底端的節點上，其濃度與上一節點的濃度相同，這是假設在最後這一單位距離的土柱內溶質的進出已達穩定狀態。

(二) 以計算機模擬

將上述推導結果以QBasic語言寫成程式，輸入由互溶性取代實驗所得之各項參數，包括土柱的長度l、淋洗時間t、延擴散係數D、土柱總體密度 ρ 、土柱孔隙度 θ (也就是土柱飽和時的土壤水分含量)、分配係數K、原加入淋洗液濃度 C_s 、欲輸入的單位土柱模擬長度 Δl 與單位淋洗模擬時間 Δt 等，但是在方程式(14)中有一參數r，其為各節點濃度的權重係數(weights)，r值受到參數l、D、K、 ρ 、 θ 、 Δl 與 Δt

的影響但是僅有 Δl 與 Δt 可以調整其值，在實際運用時r值必須小於0.5，如此才不至於使方程式(14)中 $C^*_{i,j}$ 項前的係數為負值，造成模擬濃度小於0的情況，這樣模擬的結果才有意義(Crank等人，1981)。最後再由計算機進行模擬，本研究中執行程式所使用的電腦配備CPU為Pentium-120、16MB RAM，並在DOS 95系統下執行。

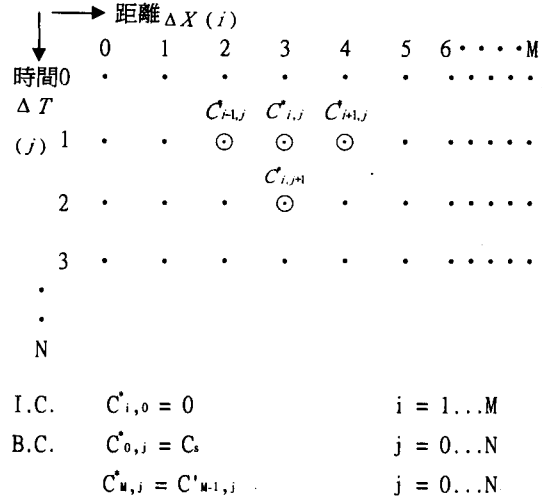


圖 1. 數值法模擬原理及其起使條件與邊界條件

三、材料與方法

(一) 供試土壤

本研究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，磨碎過篩後儲存備用。

(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1.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)

2. 等溫批次吸附實驗

(1) 動力學反應時間

等量稱取每一層土壤樣品後混合均勻，精秤土壤樣品3g裝入50ml 塑膠離心管中，加入50mg/l

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)
<u>桃園</u>								
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
<u>雲林</u>								
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
<u>臺東</u>								
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

CuCl₂或CdCl₂溶液(pH = 4.0 ± 0.2) 30 ml。每個處理為兩重覆，在25°C、150 rpm下，以復式震盪機震盪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，各層土壤之個別實驗步驟相同。

(2) 等溫批次吸附實驗

粗秤約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CuCl₂或CdCl₂溶液(pH=4.0 ± 0.2) 30ml，每個處理為兩重覆，在25°C、150 rpm下，以復式震盪機震盪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，各層土壤之實驗步驟相同。

- (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，以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10cm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250 mg/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

用0.01M HNO₃稀釋後以原子吸收光譜儀分析重金屬銅與鎘的含量。

(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

數值法是將土柱模擬分成若干層單位土壤深度，淋洗時間亦分成若干段單位時間，再利用計算機以逼近的方法模擬在某一時間、某一土壤深度下，溶質在土壤溶液中的含量(即土壤溶液的濃度)。在以QBasic語言所寫的程式中，首先輸入土柱的長度l、淋洗時間t、擴延散係數D、土柱總體密度 ρ 、土柱孔隙度 θ 、分配係數K、原加入淋洗液濃度C₀、欲模擬的單位土柱長度 Δl 與單位淋洗時間 Δt 等參數，以電腦執行程式即可得到不同相對時間與不同相對深度土壤溶液中重金屬的相對濃度，將相對時間換算回土柱孔隙體積個數，與重金屬相對濃度作圖即為理論模擬之突破曲線。本研究並以三組不同的單位土柱長度($\Delta l=1, 0.1, 0.01\text{cm}$)與三種不同的單位模擬時間($\Delta t=0.1, 0.01, 0.0001\text{hr}$)進行模擬預測，以探討模擬單位的選擇對結果之影響。

四、結果與討論

本研究利用有限元素法與數值分析方法的技巧，配合等溫批次吸附實驗與互溶性取代實驗所求取的特性參數，欲模擬重金屬銅與鎘在弱酸性的桃園坩質黏壤土(紅壤)、雲林弱鹼性坩質黏土(黏板岩沖積土)與台東弱鹼性坩質壤土(片岩沖積土)中移動的情形，供試土壤之基本理化性質已列於表一中。比較值得注意的是，桃園與雲林地區土壤在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。另外臺東地區土壤在30cm以下含有非常高量的粉粒，因此對於水分的滲漏提供較佳的環境，這對於實驗與模擬結果均有很大的影響。

本研究以QBasic語言撰寫模擬程式，其中所需輸入的各項參數由互溶性取代實驗中求得，詳細資料如表2. 所示。其中總體密度與土柱孔隙度都是由五層土壤平均值計算後代入，而重金屬銅與鎘在供試土壤中的分配係數是進行等溫批次吸附實驗後，以單位重土壤吸附重金屬量對土壤溶液平衡濃度作圖，再利用一階線性模式迴歸直線的斜率為分配係數。在模式中曾設定起始條件(I.C.) $C_{i,0}=0$ ，即在實驗開始時整個土柱內均沒有銅與鎘離子存在，其實這與實際情形並

無法吻合，尤其一般土壤中均含有較高的銅離子，但是本研究中是以250mg/l的高濃度重金屬容易淋洗，因此原存在土壤中的重金屬含量相較之下應可以忽略不計了。另外由於淋洗液的流出速度並不穩定，孔隙平均流速值以溶液總流出量除以土柱截面積、土壤孔隙度與實驗時間來計算。

圖2. 為本研究實驗結果與模擬情形之比較，三個地區模擬的結果均不理想，僅有在雲林地區實驗結果與模擬情形相近，造成如此大的差異可能是受到下列因素所造成的：

1. 總體密度：溶質傳輸的理論模式是假設溶質在一均質(homogeneous)的孔隙介質中移動，因此孔隙介質的粒徑應相差不多，而且總體密度應為一定值。在本研究中土柱的填充是以2cm為一單位，並依照田間土壤總體密度而裝填土壤的，因此10cm的土柱是五層不同總體密度的土壤所形成的，模式中所需輸入的總體密度則是採用五層的平均值來代表。由於不同的總體密度會對孔隙度與溶液流速造成影響，因此必定有誤差產生。另外值得注意的是，在台東地區土壤的質

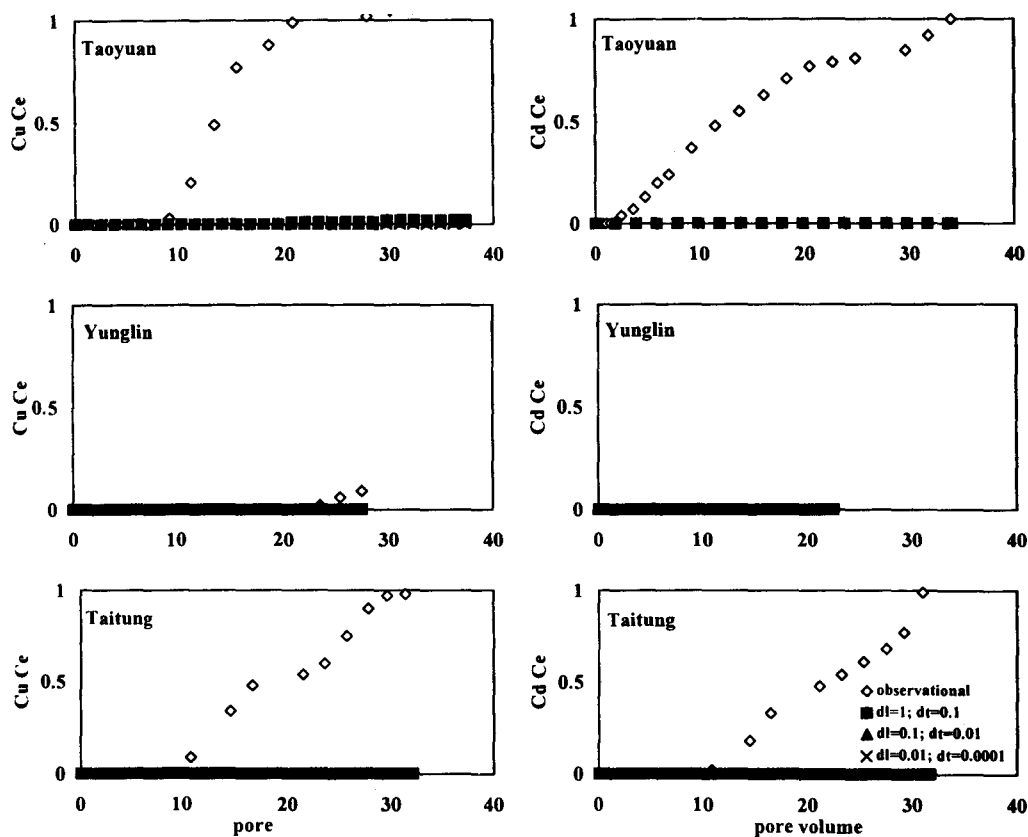


圖 2. 理論預測與實驗觀測之突破曲線

Fig 2. The breakthrough curves of theoretical and observational

表 2. 模擬程式所需之各項參數

	Taoyuan		Yunglin		Taitung		
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	
Bulk Density* (g/cm ³)	ρ	1.46	1.46	1.31	1.31	1.41	1.41
Porosity* (cm ³ /cm ³)	θ	0.45	0.45	0.50	0.50	0.47	0.47
Column Length (cm)	l	10	10	10	10	10	10
Time of Experiments (hr)	t	28.88	17.17	106.97	117.72	33.79	34.27
Partition Coefficient* (cm ³ /g)	K	7.71	17.88	1595.98	52.33	50.44	24.58
Dispersion-Diffusion Coefficient (cm ² /hr)	D	10.06	14.81	2.86	1.54	6.96	5.76
Effluent Velocity (cm/hr)	V _b	12.93	19.84	2.57	1.88	9.50	9.25

*average value of five soil horizons

地是屬於上層較黏而下層含粉粒較多，在飽和的情形下粉質土壤的導水度會大於黏質土壤，下層的土壤溶液極易向下流動，但是上層黏質土壤溶液移動較慢，如此容易造成土壤中有不飽和現象發生，而且污染物質如重金屬會提早流出土層或土柱。

2. 分配係數：一般對於吸附性低的溶質動態進行模擬預測容易獲得較好的結果，這是因為低濃度的吸附反應中，吸附質(adsorbate)平衡濃度與單位重吸附劑(adsorbent)吸附量間的反應大多可以用一階線性的模式準確描述。但是重金屬與土壤粒子間的吸附反應是非常強烈且非常快速的，只要濃度略微上升，吸附反應便成為曲線的關係，很難用適當的定值加以表示。本研究雖用一階線性模式迴歸重金屬與土壤的吸附情形以得到分配係數K值，但實在無法代表所有吸附反應濃度範圍內的分配情形。以圖二的結果來看，本研究所採用的分配係數均有可能高估了，以致高估土壤阻滯重金屬的量，使模擬結果中重金屬溶液淋洗超過30個孔隙體積後仍未有重金屬移出。Camobreco等學者(1996)指出，均質化土壤所裝填的土柱往往會低估重金屬的移動性，如此則容易高估土壤阻滯重金屬的程度。

3. 邊界效應(Boundary effect)：圓管中流體流動時，由於靠近管壁的流體受到較大的剪切應力(shear stress)，管中流體流速分布情形呈一橢圓形分佈，即靠近管壁的流體流速較慢，管中近圓心

部分流體流速較快。但是在互溶性取代實驗中，溶液流過土壤所裝填的管柱，靠近管壁部分的溶液流速卻較快，這是因為管壁與土壤間的孔隙大於土壤粒子與粒子間的孔隙，流體很容易由該處向下流動，在水溶液流過不飽和的土柱中很容易觀察到這個現象，例如所謂的指頭流(fingering)便是這個現象所造成的。一般在管徑較大的土柱中，邊界效應所造成的影響大多可以忽略，但是本研究為減少實驗所需的時間而採用直徑約2.5cm的壓克力管柱，因此邊界效應對實驗結果造成很大的影響，重金屬溶液很可能經由管壁與土壤中的孔隙快速向下流出，以致銅與鎘離子提早出現在流出液中，造成突破曲線向左偏移。

在另一方面，本研究共採用了三種不同的模擬尺度(scale)以探討其間之差異，分別是dl=1, dt=0.1; dl=0.1, dt=0.01與dl=0.01, dt=0.0001三種。圖二中模擬獲得的突破曲線並無法分別三種不同尺度間的差異，但是以理論上推論應是尺度最小的一組較為準確，即dl=0.01cm與dt=0.0001hr時所或得之突破曲線應較接近實驗結果。這是因為在方程式(5)與(6)以泰勒展開式表示的溶質傳輸式中，曾以 ΔX 與 ΔT 分別代表模擬深度與模擬時間之些微變化，並且忽略了第二(或第三)項後的餘式，因此為減少誤差的發生， ΔX 與 ΔT 的選用宜愈小愈好，模擬結果會較準確。然而模擬尺度的選用也應考慮電腦計算的時間與其配備，本研究所使用的電腦中央處理器為Pentium-

120、記憶體16MB RAM，並在DOS 95系統下執行模擬計算，以模擬銅離子在台東地區土壤中的傳輸為例，當選用 $dl=1\text{cm}$ 與 $dt=0.1\text{hr}$ 進行計算僅花費1sec的時間，但是當選用 $dl=0.01\text{cm}$ 與 $dt=0.0001\text{hr}$ 進行計算時則使用了將近24hr。由於將實驗土柱與實驗時間細分為非常微小的單位進行模擬，類似於圖一中的節點可多達數百億甚至上千億個，逐步計算所需的時間可想而知，因此無法再選用更細微的單位進行模擬，除非以配備更佳的電腦執行程式，否則不僅花費時間，儲存執行結果的檔案也太久而無法讀取完整與計算。

五、結 論

資訊工業的快速發展使電腦在各種領域的應用日漸重要，利用數值分析與有限元素法為基礎可以對許多現象進行模擬預測，然而模擬參數的推求與模擬結果的正確與否有非常大的關係。本研究的模擬結果與實際觀測之突破曲線有部分差異，這是因無法掌握較佳的土柱總體密度、重金屬與土壤間的分配係數及未考慮因土柱內徑太小所造成邊界效應等之結果。另外，研究結果中雖無法判別模擬尺度的選擇對結果造成的影響，但是依理論分析應儘量選用愈小的模擬單位代入程式執行以得到較接近實際觀測的結果，不過仍需考量電腦的配備能否配合。

六、參考文獻

1. 行政院環保署，1982-1985，台灣地區土壤重金屬調查總報告(一)、(二)、(三)、(四)。
2. 林正鈞、陳琦玲，1988，水分與溶質輸送耦合模式探討污泥重金屬在土壤中移動之適應性研究。中國農業化學會誌，26(4): 413-425。
3. 劉滄琴，1995，非線性反應系統之參數鑑定研究。國立中興大學土壤與環境科學研究所博士論文。
4. Alesii, B. A., W. H. Fuller., and M. V. Boyle. 1980. Effect of leachate flow rate on metal migration through soil. *J. Environ. Qual.* 9:119-126.
5. Blake, G. R., and K. H. Hartge. 1986. Bulk density. P.363-375. In A Klute *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis. Part I.* 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.
6. Bowen, H. J. M. 1979. *Environmental chemistry of the elements.* Academic press, London.
7. Camobreco, V. J., B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly, and M. B. McBride. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science.* 161(11):740-750.
8. Crank, J., N. R. McFarlane, J. C. Newby, G. D. Paterson, and J. B. Pedley. 1981. *Diffusion processes in environmental systems.* The Macmillan press. London.
9. Jury, W. A., W. F. Spencer., and W. J. Farmer. 1983. Behavior Assessment Model for trace organics in soil. I. Model description. *J. Environ. Qual.* 12:558-564.
10. Jury, W. A., W. F. Spencer., and W. J. Farmer. 1983. Behavior Assessment Model for trace organics in soil. II. Chemical classification parameter sensitivity. *J. Environ. Qual.* 13:573-579.
11. Jury, W. A., W. F. Spencer., and W. J. Farmer. 1983. Behavior Assessment Model for trace organics in soil. III. Application of screening model. *J. Environ. Qual.* 13:573-579.
12. Jury, W. A., W. F. Spencer., and W. J. Farmer. 1983. Behavior Assessment Model for trace organics in soil.. IV. Review of experimental evidence. *J. Environ. Qual.* 13:580-586.
13. Jury, W. A., W. F. Spencer., and W. J. Farmer. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.* 16:422-428.
14. Kabata-Pendias. A., and H. Pendias. 1984. *Trace element in soils and plants.* CRC press, Boca Raton, Florida.
15. Kirkham, D., and W. L. Powers. 1972. *Advanced soil Physics.* John Wiley & Sons, Inc. U.S.A.
16. Nofzler, D. L., and A. G. Hornsby. 1984. *Chemical*

- movement in soil; User's guide. University of Florida, Gainesville.
17. Olsen, S. R., and W. D. Kemper. 1968. A movement of nutrients to plant root. *Adv. Agron.* 20:91-151.
 18. Pacenka, S., and T. Steenhuis. 1984. User's guide for the MOUSE computer program. Cornell University, Ithaca, NY.
 19. Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity, chapter 8. P. 149-158. In A Klute et al. (ed.) *Method of soil analysis. Part II.* 2nd ed. Am. Soc. Agronomy.
 20. Scott, M. L. 1972. Micronutrients in agriculture (eds.) Mortvedt, J. J., Giordano, P. M., and Lindsay, W. L. *Soil Sci. Soc. Am. Madison Wisconsin.* 555-592.
 21. Wagnent, R. J., and J. L. Hutson. 1986. Predicting the fate of nonvolatile pesticides in unsaturated zone. *J. Environ. Qual.* 15:315-322.
 22. Wagnent, R. J., and J. L. Hutson. 1987. LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model: A process based model of water and solute movement, transformation, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. *Continuum Vol.2, Water Resour. Inst., Cornell Univ., Ithaca, NY.*
 23. Wagnent, R. J., and J. L. Hutson, and J. W. Biggar. 1989. Simulating the fate of a volatile pesticide in unsaturated soil: A case study with DBCP. *J. Environ. Qual.* 18:78-84.
 24. Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. 383 ~ 410. In A. Klute et al.(ed.) *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* 2nd ed. Amer. Soc. Agronomy.
 25. Mclean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. 199 ~ 224. In A. Klute et al.(ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* 2nd ed. Amer. Soc. Agronomy.
 26. Nelson, D.W., and L.E. Sommers, 1982. Carbon and organic matter. 539 ~ 579. In A. Klute et al.(ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* 2nd ed. Amer. Soc. Agronomy

收稿日期：民國 86 年 03 月 11 日

修正日期：民國 86 年 07 月 21 日

接受日期：民國 86 年 08 月 22 日