

由熱力學觀點模擬鎘在水—土之傳輸

Simulate Cadmium Transport in Soil-Water System by Thermodynamics Theory

國立台灣大學農業工程學研究所教授

張文亮

Wen-Lian Chang

國立台灣大學農業工程學研究所碩士

楊松岳

Song-Yue Yang

摘 要

傳統上描述離子在土壤孔隙的傳輸，是以互溶取代理論的 S 型的濃度分佈曲線。這些離子大多與土壤顆粒交感較弱，S 型的濃度分佈曲線相當接近實測結果；但交感力強的鎘離子，則不符合傳統之理論。本研究是以熱力學的觀點，重新以數學推導鎘在土壤傳輸的模式，提供在不同交感情況下鎘傳輸的變化。模式推導的結果以實驗加以驗證之，實驗的結果能與模式符合。

關鍵詞：鎘，土-水系統，熱力學，傳輸模式。

ABSTRACT

Traditionally the miscible displacement traditional theory is used to describe transport of ion in the soil. Concentration curves always are considered as an S type break through with pore volume. However cadmium ions which have strong tending to retain in soil does not fit into this traditional theory. The purpose of this study is applying concept of thermodynamics to a new model. Several experimental results are used to verify this model, which show reasonable agreements.

Keywords: Cadmium, Soil-Water System, Thermodynamics.

一、前 言

鎘是極稀有元素，在地殼的元素之佔有量非常低，排第六十七位（Alloway，1990）。鎘並

不是生物所需的營養份，微量的鎘將造成生物極大的毒性，例如 1969 年在日本 Toyama Prefecture 的 Jintsu Valley 發生痛痛症（Itai-Itai disease），主要是灌溉中含有重金屬的鎘，其來源是受鉛鋅

礦坑排放水。農田在灌溉七十年後水稻穗粒含有鎘，使得食用者產生毒害，造成 64 人死亡；為此在 1970 年，日本政府公佈農業土地污染防制法（Agricultural Land Soil Pollution Prevention Law）中，規定水稻食用米粒含鎘的最高允許濃度為 1ppm（Chino and Baba, 1981），即使如此管制，日本人每日仍平均攝鎘 1.6-1.9mg；世界聯合國公共衛生組織（WHO）也定下每人每週經由飲食進入人體的鎘含量不得超過 400-500 μ g/week（Thornton, 1990）；但是根據調查，目前鎘的攝食量在 25-75 μ g/day。鎘經過食物進入人體後，主要儲存在腎臟的皮質，其量超過 200 μ g/kg 會產生病變。Chaney et al.（1978）以鎘地種植的萵苣給老鼠食用，發現其腎臟的鎘含量為未食用組之五倍。Watts（1997）也認為鎘具有高度生物累積性（bioaccumulation）；根據每公頃的土壤中含 200mg 的鎘，其種出的豌豆食用卻含鎘量為 2.39mg/kg，遠超過自然未受污染土壤重出之豌豆含鎘量 0.06mg/kg；以鎘污染之豌豆，給雞食用二十四星期後，雞蛋含有顯著的鎘含量；因此建議肉類食物的鎘含量最高容許準則為 1mg/kg；並指出鎘在人體的累積半衰期約 20-30 年，其產生人體的病變主要是癌症與高血壓。

土壤是鎘在食物裡的主要來源。自然的土壤中鎘含量為 0.1mg/kg，鎘的負電性與離子半徑與鋅非常相似，因此含鋅高的土壤其含鎘量也相對提高；一般土壤中鋅含量約為鎘含量的 500 倍，但是土壤中含硫量增加，鎘含量也相對的提高，因為鎘與硫的結合力超過鋅與硫的結合力；另外土壤母質含磷量較高，也會產生磷化鎘的沈澱，增加土壤的含鎘量；土壤母質是由土壤缺氧情況下，風化產生，如黑色的黏板岩，其形成的二級礦物，含鎘量也會較高（Alloway, 1990）；無論是何種情形下風化成的土壤母質，其自然背景值最高也低於 1mg/kg。因此超過此值的土壤鎘含量可以確定是外來進入土壤的。

外來進入土壤的鎘來源，主要是工業廢水。氰化鎘是電鍍的材料之一；在電鍍的過程中加鎘，可以增加金屬鍍膜的延展性，耐磨抗鹼；因

此在電鍍槽中的鎘濃度可為 35000 mg/l。除此之外，鎘也是塗料中的色素、塑膠製造的安定劑，因此在電鍍、塗料染整、塑膠廢水工業中，可能有較高的鎘濃度存在。都市廢水中的含鎘，主要是銀-鎘電池或鎳-鎘電池的外露、汽油中微量的鎘含量（Watts, 1997）。

鎘進入土壤後，其化學變化非常複雜，有在土壤溶液中的溶解態，有被土壤表面吸附的轉置態，有與有機物形成的錯離子態，有與陰離子形成沈澱之固態，而且受土壤 pH 值、氧化還原狀態影響其存在的型態與濃度。在土壤溶液中，當 pH 小於 6.5 時，鎘主要存在的形式是以 Cd^{+2} ， CdSO_4^0 ， CdCl^+ 為主；反之，在 pH 大於 6.5 時，鎘的主要型態是以 CdCl^+ ， CdSO_4^0 ， CdHCO_3^+ ， CdCO_3^0 為主（Welch, 1980; Snoeyink and Jenkins, 1982）。在酸性的情況下，鎘的存在型態是以 Cd^{+2} 為主，在土壤中有很高的移動性，因此容易被作物所吸收，其移動速率比 Cu^{+2} 、 Pb^{+2} 等重金屬更快。造成這種現象的主要原因，是 Cu^{+2} 與 Pb^{+2} 比 Cd^{+2} 更容易被土壤膠體表面之負電性所吸附（Airinghieri et al., 1985）。甚至連 2:1 的礦物結構對 Cd^{+2} 的吸附力都弱（Gascia-Miragaya and Page, 1978），即使在低濃度 0.025mg/l 的情況下 Al^{+3} 比 Cd^{+2} 更具表面吸附性（Gascia-Miragaya and Page, 1977），因此 Cd^{+2} 是鎘進入土壤最容易移動，也是最具毒性的型態（Jarvis et al., 1976）。

由於土壤環境中，有這麼多因子影響鎘的不同型態，進而影響鎘在溶液中的傳輸。傳統上，描述重金屬離子在土壤孔隙的傳輸，是以濃度對時間的變化，相對於濃度對移動距離的二次偏微分方程，考慮離子隨著水分質量流動，與濃度梯度產生的擴散運動，再把離子的吸附、脫附、沈澱等反應視為一反應常數解之，並且得 S 型的濃度分佈曲線（Nielsen and Biggar, 1962）；在離子與土壤顆粒交感較弱的離子，如硝酸氮、溴、氯離子，S 型的濃度分佈曲線相當接近實測結果；但在交感力強的鈣、鎂離子理論與實測不易符合，主要的原因之一是單向反應常數無法表達參與的複雜微觀反應（Dowdy and Volk, 1983），與

土壤交感性強的鎘離子，更不符合傳統之理論 (Schnoor, 1996; Yaron et al., 1996)。

在離子與土壤表面交感強烈的傳輸機構，Sposito (1981) 與 Laidler and Meiser (1982) 都提出以熱平衡學的觀點解釋重金屬的傳輸，但是缺乏數理的推導依據，故本研究的目的是以熱平衡學的觀點，以數學推導鎘在土壤傳輸的理論，以提供在不同交感情況下鎘傳輸的變化。

二、理論與模式

重金屬鎘在土壤中、溶在水中具有離子性態的特性，可以區分兩種物相—土壤水溶液(soil solution)相與土壤表面的吸附相(adsorption)。由於土壤表面吸附的離子是能夠被土壤中陽離子置換(exchange)，土壤表面吸附相與土壤水溶液在平衡狀態下，根據熱力學原理(Laidler and Meiser, 1982)，當兩相平衡時，其中吉布斯自由能(Gibbs free energy)相等，即系統能做功的有效能量相等，定義在土壤表面吸附相，以 I 表示，土壤水溶液相以 II 表示之，當 I 與 II 相平衡時，

$$G_I = G_{II} \dots\dots\dots(1)$$

G_I 為單位摩爾的離子在系統 I 有效做功的能量(J)
 G_{II} 為單位摩爾的離子在系統 II 有效做功的能量(J)

有效做功的能量也可表示為常溫 25°C，常壓 1atm 之下化學潛能(chemical potential) μ^0 (J)與離子活度(ionic activity) a 之和

$$\mu^0 + RT \ln a_I = \mu^0 + RT \ln a_{II} \dots\dots\dots(2)$$

(2)式中，R 為理想氣體常數(8.314JK⁻¹mol⁻¹)，T 為絕對溫度(K)，(2)可簡化為

$$a_I = a_{II} \dots\dots\dots(3)$$

鎘在田間於鹼性的情況下，以 CdCO₃⁰，Cd(OH)₂⁰ 的型態存在；在酸性的情況下，則以 CdSO₄ 的型態存在。在鎘污染的田區土壤常呈酸性，其活動性態以優勢離子 Cd²⁺、SO₄²⁻ 為主。在兩個物理相中，離子活性

$$a_I = (\gamma \cdot M_{Cd^{2+}} \cdot \gamma \cdot M_{SO_4^{2-}})_I \dots\dots\dots(4)$$

$$a_{II} = (\gamma \cdot M_{Cd^{2+}} \cdot \gamma \cdot M_{SO_4^{2-}})_{II} \dots\dots\dots(5)$$

γ 為活性度係數(activity coefficient)， M 為摩爾濃度(ML⁻³)。根據(5)式

$$\frac{(\gamma)_I^2}{(\gamma)_{II}^2} \cdot (M_{Cd^{2+}})_I \cdot (M_{SO_4^{2-}})_I = (M_{Cd^{2+}})_{II} \cdot (M_{SO_4^{2-}})_{II} \quad (6)$$

令

$$\theta = \frac{(\gamma)_I}{(\gamma)_{II}} \dots\dots\dots(7)$$

θ 為在水溶液相與在離子相的活度係數比值， θ 值與土壤顆粒表面的負靜電量有關。負靜電量愈大，Cd²⁺ 愈易吸附在顆粒表面(Neal, 1986)，其吸附濃度愈高， $(\gamma)_I$ 值就愈小， θ 值就愈小。反之，在表面負電性小的砂質壤土， θ 值就較大。

由於表面負電性，Cd²⁺ 在吸附相中的濃度與 SO₄²⁻ 在吸附相中的濃度差，若以 Mp (moleL⁻³)示之

$$Z_+(M_{Cd^{2+}})_I = Mp + |Z_-|(M_{SO_4^{2-}})_I \dots\dots\dots(8)$$

(8)式中 Z_+ 與 $|Z_-|$ 分別為 Cd²⁺ 與 SO₄²⁻ 的價電數皆等於 2，(8)式可改寫為

$$\begin{aligned} (M_{Cd^{2+}})_I &= \frac{Mp}{Z_+} + \frac{|Z_-|}{Z_+} (M_{SO_4^{2-}})_I \\ &= \frac{Mp}{2} + (M_{SO_4^{2-}})_I \end{aligned} \dots\dots\dots(9)$$

將(7)與(9)式帶入(6)式得

$$\theta^2 \cdot (M_{Cd^{2+}})_I \cdot (M_{Cd^{2+}} - \frac{Mp}{2})_I = (M_{Cd^{2+}})_{II} \cdot (M_{SO_4^{2-}})_{II} \dots\dots\dots(10)$$

因為水溶液相

$$(M_{Cd^{2+}})_{II} = (M_{SO_4^{2-}})_{II} \dots\dots\dots(11)$$

故

$$\theta^2 \cdot (M_{Cd^{2+}})_I \cdot (M_{Cd^{2+}} - \frac{Mp}{2})_I = (M_{Cd^{2+}})_{II}^2 \quad (12)$$

(12)是為一元二次方程式

$$\theta^2 \cdot (M_{Cd^{+2}})_I^2 - \frac{\theta^2 \cdot Mp}{2} (M_{Cd^{+2}})_I - (M_{Cd^{+2}})_{II}^2 = 0 \quad \dots\dots\dots(13)$$

其解為

$$(M_{Cd^{+2}})_I = \frac{\frac{\theta^2 \cdot Mp}{2} \pm \sqrt{\frac{\theta^4 \cdot Mp^2}{4} + 4\theta^2 \cdot (M_{Cd^{+2}})_{II}^2}}{2\theta^2}$$

$$= \frac{\frac{\theta \cdot Mp}{2} \pm \sqrt{\frac{\theta^2 \cdot Mp^2}{4} + 4 \cdot (M_{Cd^{+2}})_{II}^2}}{2\theta} \quad \dots\dots\dots(14)$$

因為 $(M_{Cd^{+2}})_I > 0$ ，(14)式中負號無意義，故

$$(M_{Cd^{+2}})_I = \frac{\theta \cdot Mp + \sqrt{\theta^2 \cdot Mp^2 + 16 \cdot (M_{Cd^{+2}})_{II}^2}}{4\theta} \quad (15)$$

令兩相 Cd^{+2} 濃度的比值為 α ， α 值為土壤水溶液相與吸附相之分配係數

$$\alpha = \frac{(M_{Cd^{+2}})_{II}}{(M_{Cd^{+2}})_I}$$

$$= \frac{4\theta(M_{Cd^{+2}})_{II}}{\theta \cdot Mp + \sqrt{\theta^2 \cdot Mp^2 + 16 \cdot (M_{Cd^{+2}})_{II}^2}}$$

$$= \frac{4\theta \cdot \frac{(M_{Cd^{+2}})_{II}}{Mp}}{\theta + \sqrt{\theta^2 + 16 \cdot \frac{(M_{Cd^{+2}})_{II}^2}{Mp^2}}} \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$\text{令 } y = \frac{(M_{Cd^{+2}})_{II}}{Mp} \quad \dots\dots\dots(17)$$

由於 Mp 與土壤表面的負電性量有關，為一定值。故 y 值隨水溶液中 Cd^{+2} 濃度而變，(17)代入(16)式得

$$\alpha = \frac{4\theta \cdot y}{\theta + \sqrt{\theta^2 + 16 \cdot y^2}} \quad \dots\dots\dots(18)$$

由於在固定的土壤表面負電量， θ 與 Mp 是定

值，水溶液中的 $(M_{Cd^{+2}})_{II}$ 對於 y 與 α 值有決定性的影響，亦即對土壤表面吸附的 $(M_{Cd^{+2}})_I$ 有決定性的影響。

當含銅濃度之灌溉水進入水田時，其入滲率 q_{in} ，排出率 q_{out} ，單位 l/day ，經過時間 t 後，土壤的水份含量 w 可表示為

$$w = (q_{in} - q_{out}) \cdot t = \Delta q \cdot t \quad \dots\dots\dots(19)$$

土壤溶液的銅濃度又可以表示為

$$(M_{Cd^{+2}})_{II} = \frac{(m_{Cd^{+2}})_{II}}{w} \quad \dots\dots\dots(20)$$

(20)式中 $(m_{Cd^{+2}})_{II}$ 為銅在土壤溶液中的質量（單位 mg ）， w 為土壤水體積（單位 l ）。因為土壤溶液相中的銅濃度是受土壤吸附相中銅濃度而變，故

$$(M_{Cd^{+2}})_I = \frac{d(m_{Cd^{+2}})_{II}}{dw} \quad \dots\dots\dots(21)$$

由(15)式中

$$(M_{Cd^{+2}})_I = \frac{Mp}{4} + \frac{\sqrt{\theta^2 \cdot Mp^2 + 16 \cdot [\frac{(m_{Cd^{+2}})_{II}}{w}]^2}}{4\theta} \quad (22)$$

又無論土壤含水量怎麼改變，多少 Cd^{+2} 會被吸附，在土壤表面吸附的陽離子總濃度是固定的，故

$$w \cdot Mp = w_0 \cdot Mp_0 \quad \dots\dots\dots(23)$$

w_0 是原來的土壤含水量， Mp_0 是原來土壤吸附相中陰陽離子濃度的差值，故

$$Mp = \frac{w_0}{w} \cdot Mp_0 \quad \dots\dots\dots(24)$$

(24)代入(22)式

$$(M_{Cd^{+2}})_I = \frac{w_0 Mp_0}{4w} + \frac{\sqrt{\theta^2 \cdot (\frac{w_0}{w} \cdot Mp_0)^2 + 16 \cdot [\frac{(m_{Cd^{+2}})_{II}}{w}]^2}}{4\theta}$$

$$= \frac{1}{w} \left(\frac{w_0 Mp_0}{4} + \frac{\sqrt{\theta^2 \cdot (w_0 \cdot Mp_0)^2 + 16 \cdot (m_{Cd^{+2}})_{II}^2}}{4\theta} \right) \quad \dots\dots\dots(25)$$

由(21)與(25)知

$$\int \frac{1}{w} dw = \int \frac{4\theta}{\theta w_0 M p_0 + \sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16 \cdot (m_{Cd^{+2}})_H^2}} d(m_{Cd^{+2}})_H$$

.....(26)

最後可以得到模式（推導過程參閱附錄）

$$w = \exp\left[\theta \left(\ln \left| \frac{\sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16[(m_{Cd^{+2}})_H]^2}}{\theta w_0 M p_0} + \frac{4(m_{Cd^{+2}})_H}{\theta w_0 M p_0} \right| \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\theta w_0 M p_0}{4(m_{Cd^{+2}})_H} - \frac{\sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16[(m_{Cd^{+2}})_H]^2}}{4(m_{Cd^{+2}})_H} \right) \right] \dots (27)$$

三、材料與方法

本研究的實驗包括兩個部份，第一部份為互溶取代實驗所得的實驗結果，第二部份則是張大偉（1993）「銅與鎘在桃園、西螺及台東農田土壤中之傳輸」實驗所得的成果來驗證本研究所推導的模式。其所試驗土壤分別採自桃園、西螺、台東，其土壤之基本理化性質列於表 1。

第一部份實驗所用土壤樣本來源為彰化縣溪洲鄉新興段未受重金屬污染地區之水田土壤。土壤之理化性質分析共計八項，總體密度、機械分析、酸鹼值（pH）、電導度（EC）、有機值含量、陽離子交換能量（CEC）及交換性陽離子、土壤中有效性鎘含量、溶液中鎘含量。

重金屬銅之混合取代實驗步驟：

- (1)將土壤裝填入內徑 9cm，高度 10.5cm 之圓形塑膠管柱中，下方放置一多孔版及濾紙，將土壤分層均勻填入，並劃破表面以避免介面產生，並且將之壓密，最後再稱土重並計算假比重是否與田間符合，如不符合則將土壤倒掉重複一次，直至土柱假比重符合田間假比重為止。
- (2)將土柱置於定水頭裝置，以 5cm 水頭高的蒸餾水淋洗之，使土柱達到飽和。等土柱飽和且流速穩定後，配置 10mg/l 之 $CdCl_2$ 淋洗之，溶液經標定後為 8.5mg/l，在土柱下方收集液體並且記錄時間水量。並以原子吸收光譜儀測定鎘之含量，以求出鎘之濃度。

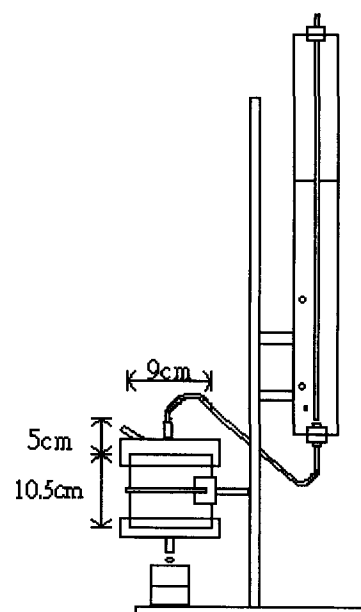


圖 1 混合取代實驗裝置

四、結果與討論

(一) 實驗結果

根據表 1 土壤理化性質分析結果可得知彰化縣溪洲鄉新興段土壤為鹼性粉質黏土，其粘粒含量高，溶液在土壤中之移動緩慢，滯留時間長。並且由於土壤中粘粒含量多，且有機質亦高，土壤粘粒及有機質表面提供重金屬之吸附位址，陽離子吸附能量高達 13.13meq/100g，造成重金屬易吸附於土壤表面。

表 1 土壤理化性質分析結果

分析項目		結果
土壤總體密度 (g/cm^3)		1.30
土壤飽和抽出酸鹼度 (pH)		7.67
土壤飽和抽出電導度 (EC) ($\mu s/cm$)		1548
機械分析	砂粒 (%)	12.0
	粉粒 (%)	41.6
	粘粒 (%)	46.4
土壤質地		粉質粘土
有機值 (%)		4.14
陽離子交換能力 (CEC) (meq/100g)		13.13
土壤中有效性鎘含量 (mg/kg)		0.52

1. 重金屬鎘混合取代實驗之模式係數

六組實驗中，土壤流速之間的差距並不大，並且土壤總體密度與土壤含水量均在一定的範圍之內。由實驗的結果可以知道鎘於低水頭以及

低濃度的情形下，移動相當的緩慢，無法求得與混合取代理論相同的 S 型分佈函數，經過 175 天的時間只有在二號 (Cd-EDTA) 及三號 (Cd-EDTA) 測到微量的鎘。

表 2 重金屬鎘混合取代實驗之模式係數

編號	1	2	3	4	5	
溶質種類	Cd	Cd-EDTA	Cd-EDTA	Cd	Cd-EDTA	Cd
V_p : 平均孔隙流速 (cm/hr)	0.435	0.583	0.555	0.547	0.452	0.429
β : 土壤總體密度 (g/cm^3)	1.30	1.31	1.30	1.32	1.29	1.31
θ : 土壤含水量 (cm^3/cm^3)	0.509	0.506	0.509	0.502	0.513	0.506
土壤單位重溶質吸附反應常數 K_d	176.0					

表 3 理論推估鎘相對濃度所需之參數

		Taoyuan	Hsilo	Taitung	Taoyuan	Hsilo	Taitung
		Column1	Column1	Column1	Column2	Column2	Column2
Bulk Density*(Mg/m^3)	α	1.46	1.31	1.41	1.46	1.31	1.41
Porosity*	ψ	0.45	0.50	0.47	0.45	0.50	0.47
Partition* Coefficient	K	17.88	52.33	24.58	17.88	52.33	24.58
Peclet number	P	13.39	12.20	16.06	13.97	12.56	16.99
Retardation factor	R	58.78	136.98	75.31	58.78	136.98	75.31

*Average value of five horizons

註：本表節錄自張大偉 (1993) 「銅與鎘在桃園、西螺及台東農田土壤中之傳輸」，第 37 頁。

表 4 供試土壤各種理化性質

Depth	Sand	Clay	Silt	Texture*	PH	Bluck Density	O.M.	CEC
Cm	%	%	%			g/cm^3	G/Kg	Coml/kg
Taoyuan								
0-10	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	26.1	38.7	C	4.9	1.45	1.06	8.57
Hsilo								
0-10	15.7	32.7	51.6	SiCL	6.6	1.18	1.92	8.97
10-20	13.9	37.1	49.0	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	0.1	47.8	51.4	SiC	8.0	1.43	1.43	11.15
Taitung								
0-10	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

註：本表節錄自張大偉 (1993) 「銅與鎘在桃園、西螺及台東農田土壤中之傳輸」，第 36 頁。

(二) 模式驗證

模式推導的結果可以繪得圖 2，發現鎘在土壤中的吸附相與溶液相的關係是隨著土壤的原本含水量 w_0 、土壤吸附相中陰陽濃度的差值 Mp_0 及水溶液相中與離子相的活度係數 θ 有關，這一個結果與一般所使用的吸附方程式例如 Linear Adsorption Isotherm Model、Langmuir Adsorption Isotherm Model、Freundish Adsorption Isotherm Model 等吸附模式並不相同，模式可描述鎘在土壤中動態吸附行為，並且可隨著不同土壤相關係數的修正而改變。以下將就模式係數加以討論。

1. w_0Mp_0

w_0 為土壤原本含水量、 Mp_0 為土壤吸附相中陰陽濃度的差值。由圖 2 可以發現當 w_0Mp_0 愈大時，同樣的 θ 的情形之下土壤的吸附量越大。

2. θ

θ 為在水溶液相與在離子相的活度係數比值， θ 值與土壤顆粒表面的負靜電量有關。由(7)及(6)式可以得到當 $(\gamma)_i$ 值愈小， θ 值就愈小，負靜電量愈大， Cd^{+2} 愈易吸附在顆粒表面，其吸附濃度愈高，所以模式推導的結果亦符合這種現象。

(三) 實驗驗證

由圖 3 至圖 10 可以發現吸附模式對於實驗的過程有不錯的驗證結果，其中不論是低濃度或是較高濃度其所得到的曲線與模式的曲線均能符合。

其中對於圖 3、圖 4、圖 7、圖 8 均位於模式的低濃度部份，所以吸附相並沒有隨著溶液相濃度的增加而增加，這是由於流入的鎘含量並未滿足吸附相的所提供平衡位址，使得溶液相的鎘濃度較低。至於圖 5、圖 6、圖 9、圖 10 所呈現的現象是由於流入的鎘含量已滿足吸附相所提供平衡位址，使得溶液相的鎘濃度到達其提供的濃度，這時候如果要再提高吸附相的平衡濃度，則必須再度提高流入的鎘濃度以達到另一次的平衡。

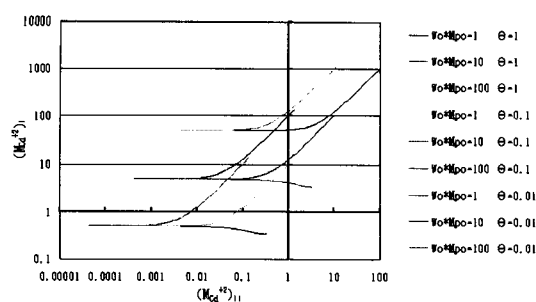


圖 2 理論式吸附相與溶液相關係圖

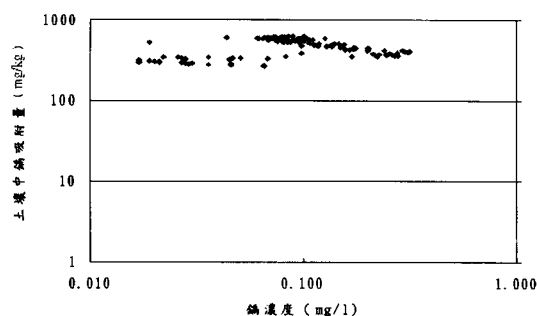


圖 3 NO.2 Cd-EDTA 鎘吸附相與溶液相關係圖

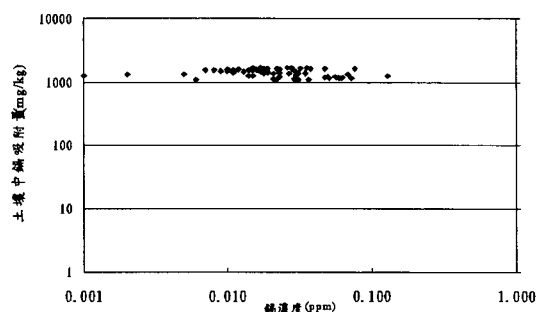


圖 4 NO.3 Cd-EDTA 鎘吸附相與溶液相關係圖

惟在實驗驗證過程中發現，模式在使用上有四個限制，

- (1) 適用於較單純的單一離子描述：模式本身只考慮單一陽離子，並沒有考慮到多種陽離子之間的競爭及交互作用。

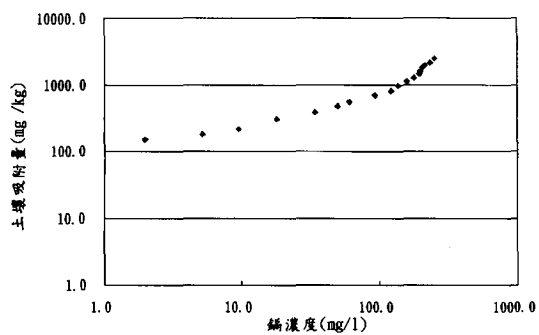


圖 5 桃園土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 1)

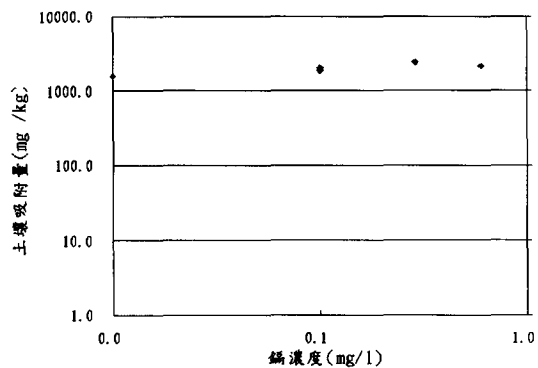


圖 8 西螺土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 2)

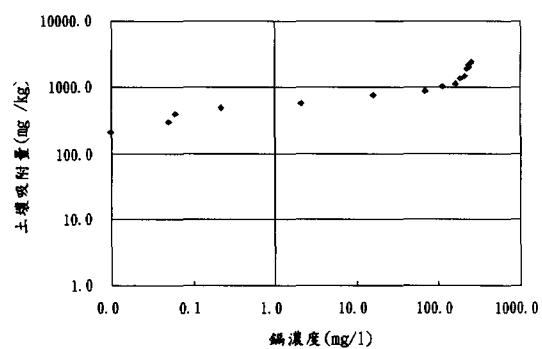


圖 6 桃園土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 2)

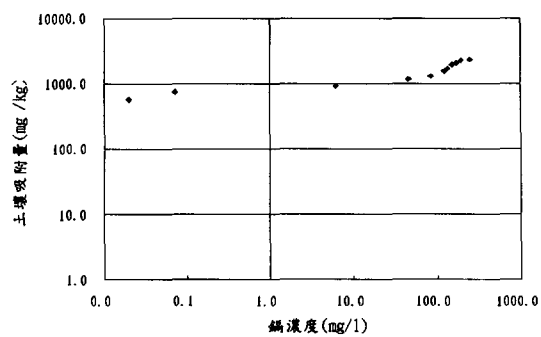


圖 9 台東土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 1)

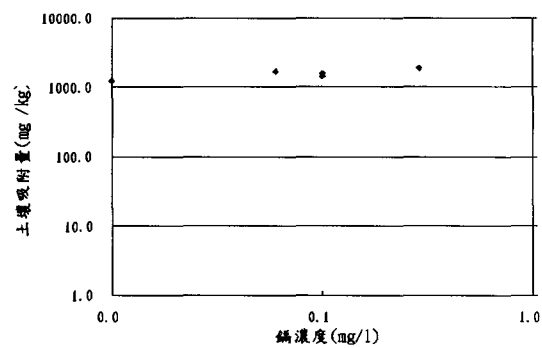


圖 7 西螺土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 1)

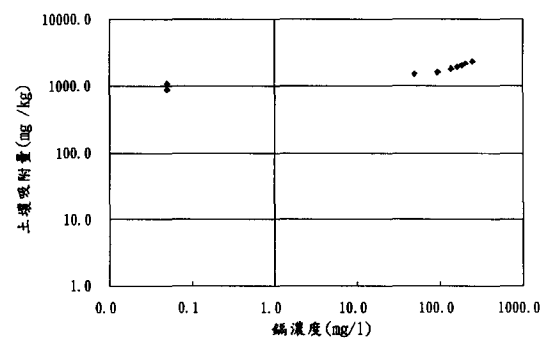


圖 10 台東土鎘吸附相與溶液相關係圖(土柱 2)

- (2)適用於較小的濃度變化範圍：因為當溶液相濃度一直提高的時候，吸附相也會一直無限提高，這整個現象理論上是不合理的。這是由於 θ ，即水溶液相與離子相的活度係數比值，本身並非為一定值， θ 值會隨著土壤顆粒表面負電量而變化。當土壤的吸附位址因為吸附作用而逐漸減少的時候， θ 值會逐漸變大直至 $\theta=1$ ，即發生沈澱作用，此時吸附相濃度將不再隨著溶液相提高。所以這模式並不適用於太大的濃度變化，但是對於濃度低且吸附性強的重金屬卻很適用。
- (3)模式並沒有描述脫附現象。
- (4)本模式最大的困難，在於難以用實驗的方法求取微觀的係數，例如 Mp_0 、 θ 。

五、結論與建議

- (1)模式推導的結果可以發現鎘在土壤中的吸附相與溶液相的關係是隨著土壤的原本含水量 w_0 、土壤吸附相中陰陽濃度的差值 Mp_0 及水溶液相中與離子相的活度係數 θ 有關，模式可描述鎘在土壤中動態吸附行為，並且可隨著不同土壤相關係數的修正而改變。
- (2)由實驗驗證的結果可以發現模式對於重金屬的傳輸過程有不錯的結果，其中不論是低濃度或是較高濃度其所得到的曲線與模式的曲線均能符合。
- (3)模式在使用上有四個限制，
- 適用於較單純的單一離子描述。
 - 適用於較小的濃度變化範圍，所以這模式並不適用於太大的濃度變化，適用於濃度低且吸附性強的重金屬。
 - 模式並沒有描述脫附現象。
 - 微觀的係數難以用實驗求得。
- (4)對於模式的係數求取或是以其他參數來替代，例如比表面積、等電位（ZPC）等，以對重金屬移動加以描述與預測將會是未來模式可以進一步研究發展的方向。

六、誌謝

本研究的進行感謝行政院農委會計劃編號「88 科技-1.7-林-01(2)-(1-1)」經費的支持。實驗的進行感謝彰化水利會林達雄先生採樣之協助，國立台灣大學農業工程學研究所吳明裕技士、廖雯慧同學、王慧萍同學、蔡宗霖同學實驗之協助，在此一並致謝。

七、參考文獻

- 張大偉，1993，銅與鎘在桃園西螺及台東農田土壤中之傳輸，國立台灣大學農業化學研究所碩士論文。
- Alloway, B. J., 1990, Heavy Metals in Soils, John Wiley & Sons Inc.
- Aringhieri, R., P. Carrai and G. Petruzzelli, 1985, Kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption by an Italian soil, Soil Science, 139(3): 197-204.
- Chaney, R. L., G.S. Stoewsand, C. A. Bache and D. L. Lisk, 1978, Cadmium deposition and hepatic microsomal induction in mice fed lettuce grown on municipal sludge-amended soil, J. Agri. Food Chem., 26(4): 992-994.
- Chino, M. and A. Baba, 1981, The effects of some environmental factors on the partitioning of zinc and cadmium between roots and tops of rice plants, Journal of Plant Nutrition, 3:203-214.
- Chino, M., K. Moriyama, H. H. Saito and T. Mori, 1991, The amount of heavy metals derived from domestic sources in Japan, Water, Air, and Soil Pollution, 57-58:829-831.
- Dowdy, R. H., and V. V. Volk, 1983, Movement of Heavy metals in Soils Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems, pp.229-240, SSSA Special Publication Number 11.
- Garcia-Miragaya, J. and A. L. Page, 1977, Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite, Soil Sci. Soc. Am. J., 41:718-

- 721.
- Garcia-Miragaya, J. and A. L. Page, 1978, Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition, *Water, Air, and Soil Pollution*, 9:289-299.
- Hinesley, T. D., L. G. Hansen, D. J. Bray and K. E. Redborg, 1985, Transfer of sludge-born cadmium through plants to Chickens, *J. Agric. Food Chem.*, 33:173-180.
- Jarvis, S. C., H. P. Jones and M. J. Hopper, 1976, Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots, *Plant and Soil*, 44:179-191.
- Laidler, K. J. and J. H. Meiser, 1982, *Physical Chemistry*, The Benjamin Cummings Publishing Company Inc.
- Neal, R. H. and G. Sposito, 1986, Effects of soluble organic matter and sewage sludge amendments on cadmium sorption by soils at low cadmium concentrations, *Soil Science*, 142(1): 164-172.
- Nielson, D. R. and J. W. Biggar, 1962, Miscible Displacement: III Theoretical consideration, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26:216-221.
- Pepper, I. L., D. F. Bezdic, A. S. Baker and S. M. Sims, 1983, Silage corn uptake of sludge-applied zinc and cadmium as affected by soil pH, *J. Environ. Qual.*, 12(2): 270-275.
- Snoeyink, V. L. and D. Jenkins, 1982, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons Inc.
- Sposito, G., 1981, *The Thermodynamics of Soil Solution* Oxford Clarendon Press, U.S.A.
- Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc.
- Thornton, I., 1990, Soil contamination in urban areas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (Global and Planetary Change Section)*, 82 (1990): 121-140.
- Schnoor, J. L., 1996, *Environmental Modeling*, John Wiley & Sons, Inc.
- Watts, R. J., 1997, *Hazardous Waster: Sources, Pathway, Receptors*, John Wiley & Sons.
- Welch, E. B., 1980, *Ecological Effects of Wastewater*, Chapman & Hall. Cambridge University Press.
- Yaron, B., R. Calvet and R. Prost, 1996, *Soil Pollution*, Springer, France.

附錄

由(21)與(25)知

$$\int \frac{1}{w} dw = \int \frac{4\theta}{\theta w_0 M p_0 + \sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16 \cdot (m_{Cd+2})_H^2}} d(m_{Cd+2})_H$$

$$\text{設 } \theta w_0 M p_0 = a, \quad m_{Cd+2} = x$$

$$\int \frac{1}{w} dw = \int \frac{4\theta}{a + \sqrt{a^2 + 16x^2}} dx$$

$$\text{設 } x = \frac{a}{4} \tan \phi \quad \text{其中 } 0 < \phi < \frac{\pi}{2}$$

$$dx = \frac{a}{4} \sec^2 \phi d\phi$$

$$\int \frac{1}{w} dw = \theta \cdot \int \frac{4 \times \frac{a}{4} \sec^2 \phi d\phi}{a + \sqrt{a^2 + a^2 \tan^2 \phi}} d\phi$$

$$\ln w = \theta \cdot \int \frac{\sec^2 \phi d\phi}{1 + \sqrt{1 + \tan^2 \phi}}$$

$$= \theta \cdot \int \frac{\frac{1}{\cos^2 \phi}}{1 + \frac{1}{\cos \phi}} d\phi = \theta \cdot \int \frac{\frac{1}{\cos^2 \phi}}{\frac{\cos \phi + 1}{\cos \phi}} d\phi$$

$$= \theta \cdot \int \frac{1}{\cos \phi (\cos \phi + 1)} d\phi = \theta \cdot \int \left(\frac{1}{\cos \phi} - \frac{1}{\cos \phi + 1} \right) d\phi$$

$$= \theta [\ln |\sec \phi + \tan \phi| - (-\cot \phi + \csc \phi)]$$

$$= \theta [\ln |\sec \phi + \tan \phi| + \cot \phi - \csc \phi]$$

其中 $\int \frac{1}{\cos \phi + 1} d\phi$

$$= \int \frac{1 - \cos \phi}{1 - \cos^2 \phi} d\phi = \int \frac{1 - \cos \phi}{\sin^2 \phi} d\phi = \int \left(\frac{1}{\sin^2 \phi} - \frac{\cos \phi}{\sin \phi} \cdot \frac{1}{\sin \phi} \right) d\phi$$

$$= \int \csc^2 \phi d\phi - \int \cot \phi \cdot \csc \phi d\phi$$

$$= -\cot \phi - (-\csc \phi) = -\cot \phi + \csc \phi$$

設 $\beta = \tan \phi$ ，並將 $a = \theta w_0 M p_0$ 帶入

$$x = (m_{Cd^{+2}})_H = \frac{a}{4} \tan \phi$$

$$\text{可得 } \tan \phi = \frac{4(m_{Cd^{+2}})_H}{\theta w_0 M p_0}$$

最後可以得到模式

$$w = \exp \left[\theta \left(\ln \left| \frac{\sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16[(m_{Cd^{+2}})_H]^2}}{\theta w_0 M p_0} + \frac{4(m_{Cd^{+2}})_H}{\theta w_0 M p_0} \right| \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\theta w_0 M p_0}{4(m_{Cd^{+2}})_H} - \frac{\sqrt{(\theta w_0 M p_0)^2 + 16[(m_{Cd^{+2}})_H]^2}}{4(m_{Cd^{+2}})_H} \right) \right]$$

符號說明

- I : 土壤表面吸附相
- II : 土壤水溶液相
- A : 離子活度(ionic activity)
- G_I : 單位摩爾的離子在系統 I (土壤表面吸附相) 有效做功的能量(J/mole)
- G_{II} : 單位摩爾的離子在系統 II (水溶液相) 有效做功的能量(J/mole)
- M : 摩爾濃度(ML⁻³)
- Mp : 為 Cd^{+2} 在吸附相中的濃度與 SO_4^{2-} 差(ML⁻³)
- Mp_0 : 原來土壤吸附相中陰陽離子濃度之差值(ML⁻³)
- R : 理想氣體常數, 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹
- T : 絕對溫度(T)
- W : 土壤中之水含量(L³)
- w_0 : 原來土壤中之水含量(L³)
- Z_+ , $|Z_-|$: 分別為 Cd^{+2} 與 SO_4^{2-} 的價電數
- α : 水溶液相與吸附相之分配係數
- γ : 活性度係數
- θ : 為 Cd^{+2} 與 SO_4^{2-} 在水溶液相與吸附相之分配係數
- π^0 : 化學潛能(chemical potential) (J/mole)

收稿日期：民國 88 年 7 月 13 日

修正日期：民國 88 年 9 月 10 日

接受日期：民國 88 年 11 月 19 日