

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

土壤中水合與溫度效應對於重金屬吸附與脫附行為之探討

The Effects of Temp. & Moisture Conditions in Adsorption / Desorption of Heavy Metals in Soils

計畫編號: NSC-89-2211-E-041-001

執行期限: 民國 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人: 李孫榮 嘉南藥理學院環境工程衛生系

共同研究人員: 張永明 嘉南藥理學院環境工程衛生系

執行單位: 私立嘉南藥理學院環境工程衛生系

一、中文摘要

(關鍵字: 土壤、重金屬、脫附、熱力學、非均質、地下水)

本研究針對台灣地區五種具代表性之土壤作為供試土樣，以五種水分境況與五種溫度作為操作條件，分別以五種常易發生污染之重金屬作為添加試劑，藉以探討重金屬在各種不同條件下吸附與脫附行為，並模擬天然環境之操作條件下重金屬發生污染狀況的綜合趨勢分析。實驗目的在於建立一真實資料庫，為日後土壤使用、污染預防乃至於整治提供正確訊息。溫度效應實驗結果以熱力學推算之狀態函數結合，冀以驗證熱力學參數於土壤此一非均質相系統之適切與應用。結果顯示對於不同之土壤在水分乾溼交替循環次數愈多脫附量則愈少，而在高溫條件下重金屬脫附量則會明顯增加。據此結論方可推之在高溫且乾旱少雨之地區如有高濃度的重金屬聚積，極易發生地下水體的污染。

二、英文摘要

(Keywords: Soil; Heavy metals; Organic matter; Partition coefficient ;Desorption)

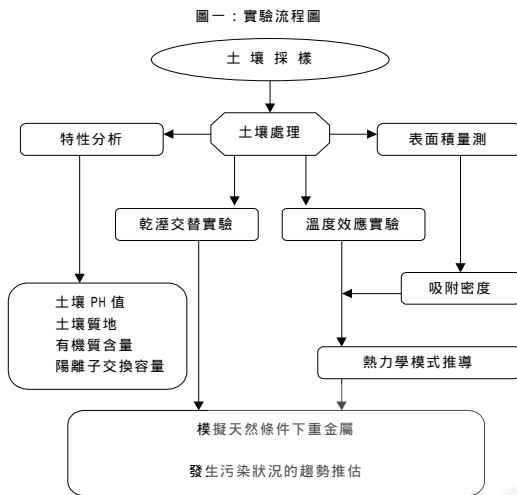
The partitioning of metals between soil and soil solution is a key to view environmental problems and the fate of metals in the environment. The transport of metals through the soil column is controlled by many parameters including the contents of organic matter, metal oxides, and

surface area. Factors such as rainfall and weathering may have great potential effect on heavy metal adsorption and desorption in native soils. The adsorption-desorption process plays an important role in assessing the behavior of heavy metals in soils. The effects of wet-dry cycles and temperature in heavy metal desorption from soils had been studied to simulate in-situ circumstance. This study had been focused on the desorption of heavy metals in a simulating field condition by treating the soil sample for a number of wet-dry cycles and temperatures. We had developed empirical expressions to explain the metal adsorption behavior.

三、計劃緣由及目的

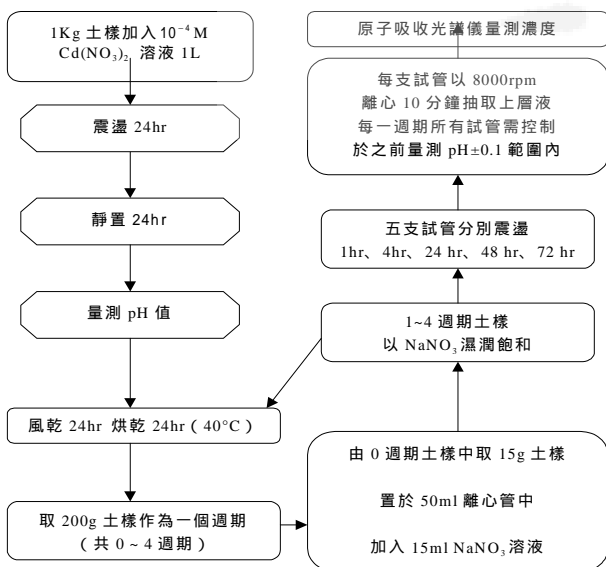
水分與溫度產生的物理、化學等效應視為影響土壤系統內所有反應最重要之因素。本研究計畫以台灣地區五種具代表性之真實土壤，模擬天然環境中溫度變異與乾濕交替之水分狀況，針對易發生污染之五種重金屬（銅、六價鉻、鉛、鎳）分別進行吸附與脫附試驗。實驗目的在於建立一模擬真實情況的資料庫，作為日後土壤使用、污染預防、污染改善乃至於整治提供正確訊息。水分與溫度效應實驗結果並以熱力學推算的狀態函數結合，冀能驗證熱力學參數對於土壤此一非均質相系統之適合與應用。研究的目的是為探討以台灣地區真實天然土壤在控制實驗條件下，模擬環境中可能發生之溫度與水份境況，以探討土壤中重金屬藉由脫附為進入生態食物鏈或進入地下水體進而造成生物之危害潛勢。

四、研究方法(圖一)



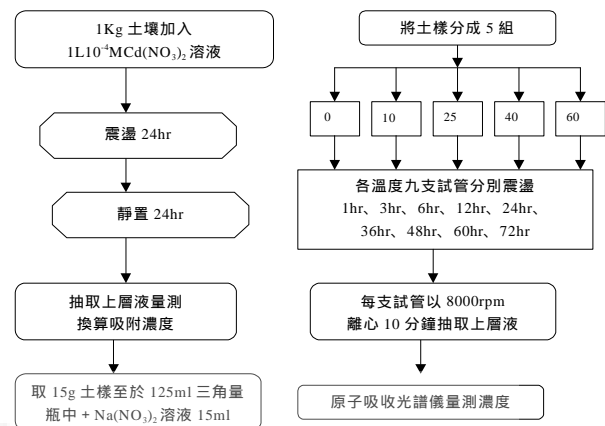
(1) 土壤前處理：五種具代表性典型台灣土壤收集之後經風乾以 2mm 的篩網過篩，之後的研究都是以粒徑小於 2mm 的顆粒為主。(2) 土壤性質分析：對於實驗土樣之粒徑分佈、質地、有機質含量、陽離子交換容量 (cation exchange capacity)、表面積等進行分析以得到土樣基本資料。(3) 乾溼交替實驗：以不同乾溼週期 (wet-day cycle) 之水分境況作為操作條件，探討於不同水分境況下重金屬脫附之行為(圖二)。

圖二：單一金屬乾濕交替試驗流程圖 (以 Cd 為例)



(4) 溫度效應實驗：以不同之溫度境況作為操作條件，探討於不同溫度環境下重金屬脫附之行為(圖三)。

圖三：單一金屬溫度效應試驗流程圖 (以 Cd 為例)



(5) 熱力學模式推估：以溫度效應實驗所得結果與土壤吸附密度資料結合，利用下列熱力學方程式評估自由能 (Gibbs free energy)、熵 (entropy)、反應平衡常數等參數並進行發生污染潛勢之預測。

$$G_{ads} = 2R_1 C_i \exp(-G_{ads} / RT)$$

$$(Van't Hoff) \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$(Gibbs free energy change) \Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$$

五、結果及討論

(一) 土壤特徵分析

表一中列出五種土壤的基本性質，其中土壤質地由砂質土至黏質土變化頗大，黏土含量由 6.4 至 34.2%；土壤酸鹼值範圍在 4.8 至 7.1；有機質含量由 1.3 至 6.7 不等。

表一 土壤基本性質

Soil number	pH	Clay (%)	CEC (Cmoi/kg)	Surface	Organic
	in water			Area (m ² /g)	Matter (%)
1	5.6	9.5	6.21	5.39	2.3
2	4.8	28.0	14.33	11.26	5.1
3	7.1	20.8	5.34	10.58	4.0
4	6.6	6.4	9.52	4.78	1.3
5	6.4	34.2	12.11	14.37	6.7

#1: Guanyin sandy loam; #2: Jente clay loam; #3: Kaohsiung silty loam; #4: Taichungsilty loam; #5: Yuenlinsilty clay loam.

(二) 乾濕效應脫附實驗

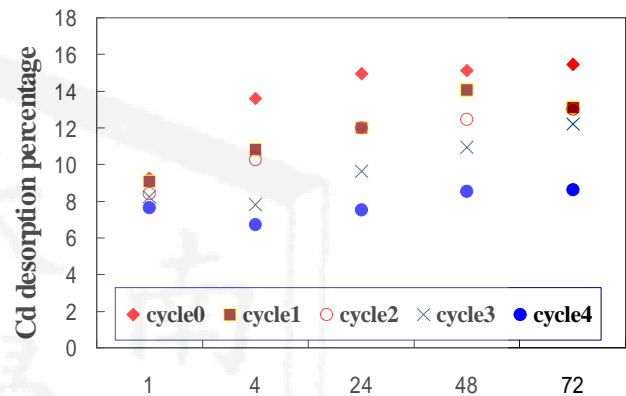
經重金屬吸附飽和之土壤，以不同之乾溼交替之水分週期作為土壤水分境況控制條件，經由震盪使其於特定時間內脫附重金屬。鎘於各土壤同時間各週期之脫附率如圖四，2號土壤在第72小時各重金屬之累積脫附量由高至低以週期排序皆為 $0 > 1 > 2 > 3 > 4$ 。結果顯示脫附量大致與週期循環次數反比，亦即水分乾溼交替次數愈多，重金屬之脫附量愈少。考慮0週期中重金屬離子與土壤顆粒表面之有機質，鐵、錳等氧化物形成錯合物，由於水分之增加使重金屬溶解於水相以致形成脫附；後續之乾燥過程使土壤團粒中孔隙水分逸散，金屬離子快速佔據原本水分子之吸附位置而不易脫附。所以乾溼頻率愈多之土壤其中重金屬脫附量愈少。圖五更顯示各種重金屬在3號土壤之脫附量於乾溼循環次數愈多之週期中，脫附量亦呈現遞減之趨勢。考慮土壤膠體為帶電荷物質，因此具有極性之水分子能夠輕易且堅固地附著於土壤膠體表面。由於水與土壤膠體各具有正、負電荷，因此形成水分子以一定的方向排列，且與膠體粒子互相連結的狀態。由於水分子與土壤顆粒十分緊密的結合，當水自土壤中蒸發後，連結之水分子長度縮短，使結合土粒力量更為強大，因此牽引膠體粒子使之更緊密的結合。當更多的水從土壤散失，膠體粒子發生進一步的脫水，而使土粒黏著或成為粒團。而脫附反應亦有最大脫附濃度，而水分交替出現於土壤，使重金屬離子由於土壤因水分蒸發而減少土壤孔隙率使其濃縮於土粒間之縫隙中而無法釋出。

(三) 溫度變化脫附實驗

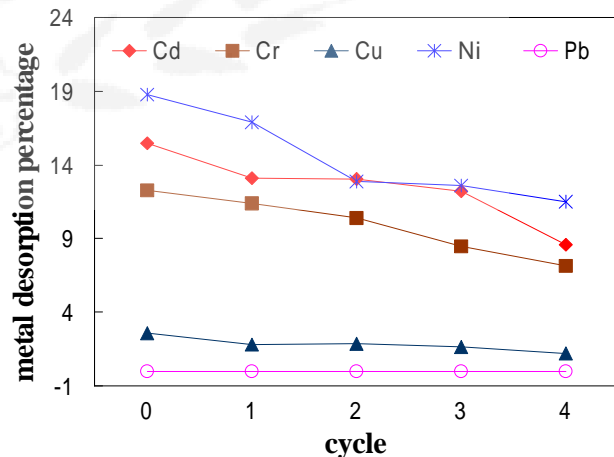
將重金屬吸附飽和之土壤以不同之溫度作為土壤脫附控制條件，經由震盪使其於特定時間內脫附重金屬。實驗結果另以熱力學計算所得之參數與中鎘、銅、鎳、鉛及六價鉻四種重金屬之實驗結果比較，以驗證熱力學之推導亦可應用於非均質相 (heterogeneous) 之土壤系統。其目的在於提供受重金屬污染之土壤藉由脫附行為進入地下水體之風險評估與後續整治之參考依據與資訊。圖六說明各種重金屬在4號土壤之脫附量隨溫度升高脫附量亦呈現遞增之趨勢。由於脫附為一吸熱反應，反應焓變化

量 (H) 應為正值；熱力學定義一自發 (spontaneous) 之反應其自由能變化量 (G) 應為負值，且反應之自發程度愈強，其值愈小 (負值愈大)。反應自發之進行亦可以反應熵之變化 (S) 加以輔助判斷 (表三)。由推導之數據顯示，鎘、銅、鎳、鉛、鉻五種重金屬於各土壤中脫附之大致遵循溫度上升而自由能愈小 (負值愈大) 之趨勢 (表二)。土壤對於鎘於不同溫度下之脫附率如圖七所示不同土壤對於鎘呈現多樣之脫附趨勢。

圖四 2號土壤中鎘在各週期脫附實驗之脫附率



圖五 3號土壤各重金屬在各週期脫附實驗之脫附率



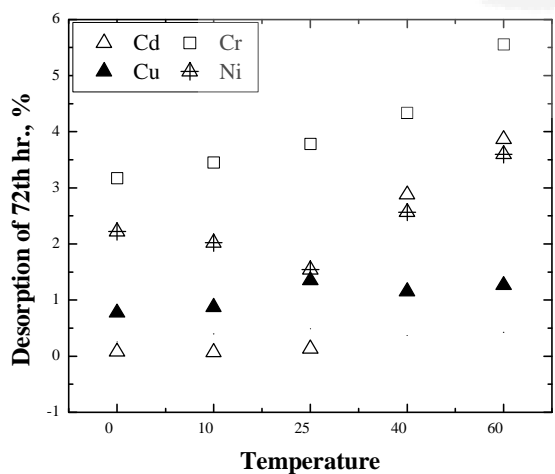
表二、不同溫度下各種金屬之 G

土壤#2	$G_{des}(KJ/mol)$				
	Ni	Cd	Cu	Pb	Cr(VI)
T()					
0	-21.90	-58.47	-25.76	-34.49	-19.61
10	-22.57	-61.33	-25.79	-35.62	-19.73
25	-23.55	-66.27	-26.12	-37.37	-20.61
40	-24.61	-68.00	-28.07	-38.79	-21.22
60	-25.77	-71.94	-29.22	-40.98	-22.08

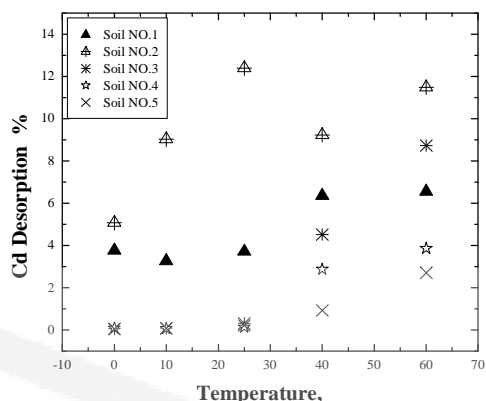
表三 鎘於土壤脫附之熱力學參數

土壤編號	溫度 (°C)	G _{des}	H	S	K
1	0	-61.04	7.68	0.34	1.027
	10	-60.69	23.50	0.56	1.026
	25	-64.53	8.27	0.33	1.026
	40	-67.43	6.00	0.30	1.026
	60	-70.85	5.21	0.28	1.026
2	0	-58.47	6.00	0.31	1.026
	10	-61.33	40.19	0.81	1.026
	25	-66.27	12.52	0.40	1.027
	40	-68.00	10.85	0.36	1.026
	60	-71.94	8.13	0.32	1.026
3	0	-58.09	5.48	0.30	1.026
	10	-60.44	38.57	0.78	1.026
	25	-64.31	14.49	0.42	1.026
	40	-66.22	11.68	0.37	1.026
	60	-69.52	9.30	0.33	1.025
4	0	-54.88	1.14	0.22	1.024
	10	-56.77	19.18	0.48	1.024
	25	-59.57	8.61	0.32	1.024
	40	-62.46	5.83	0.28	1.024
	60	-66.08	4.54	0.26	1.024
5	0	-56.18	1.52	0.23	1.025
	10	-58.61	11.63	0.38	1.025
	25	-60.90	7.02	0.30	1.025
	40	-63.30	5.70	0.28	1.025
	60	-67.09	4.32	0.26	1.025

圖六 4號土壤中各重金屬在五種溫度之脫附率



圖七 各土壤對鎘於五種不同溫度之脫附率



六、結論

1. 水分境況實驗結果顯示無論各種質地之土壤，皆表現出在水分乾溼交替循環次數愈多脫附量愈少的趨勢。
2. 溫度效應實驗結果顯示，重金屬脫附量隨溫度上升而遞增。
3. 綜合上述論點於巨觀環境考量，高溫且乾旱少雨地區如有重金屬高濃度的聚積，極易發生地下水體的污染，而後續整治尤須儘速進行。
4. 熱力學對於均質相 (homogeneous) 之反應計量可應用於土壤系統。實驗中五種重金屬對於台灣地區五種代表性土壤顯示脫附反應發生之潛勢與熱力學推導之趨勢大致符合。此證明熱力學亦能提供非均質相 (heterogeneous) 土壤系統內反應發生之預測。