中華農業研究（Jour. Agric. Res. China）46(1)：82～98（1997）

應用非線性迴歸方法於土壤吸附重金屬動態反應模式之參數決定[1]

劉滄棪[2]　林正錡[3]

摘要：本研究針對溶質輸送現象及表面化學中，常被引用之非線性吸附反應爲對象，利用統計和數值方法研究模式參數鑑定的方法，嘗試檢視並改進各種傳統鑑定方法可能隱含的誤差，以有效規範系統反應行爲。

本研究使用吸附能力不同的四個大度山紅壤分別與 50ppm 和 100ppm 的銅離子或鎘離子溶液混合，在吸附反應的過程中，測定未平衡狀態不同時間的金屬離子濃度，可以得到動態吸附現象的數據。利用數值分析軟體，求解非線性動態吸附方程式的參數，探討求解條件，及參數在吸附反應中的意義。

由研究結果得知，三種模式所得之曲線代表性均高（>0.95），但以擬二級吸附反應（pseudo second order adsorption reaction）在部分試驗數據求得之最大吸附量竟小於觀測得到的吸附量，顯示擬二級吸附反應不能完全代表土壤與離子吸附反應的現象。經加入反應級數修正後的模式，則均未發現此不合理的狀況。

同一試驗條件在不同時間下取得之數據，因本身之自相關（autocorrelation）太大，所求得之參數雖可將數據模擬得十分吻合，但參數的偏差太大，因此仍不能得到有代表性的參數。在本研究中，最大吸附量（R）至少要有兩組不同濃度條件的動態吸附數據，才能使所得的參數有意義，反應吸數（n）則至少需要四組以上不同反應條件的數據，而反應速率常數（k）需要八組以上不同反應條件的數據，才能使所得的參數有意義。

關鍵詞：參數鍵定、微分方程式、模式。

自從 Forrester[15,16] 及 Meadow et al.[29] 等，麻省理工學院爲首的學者，提出動態系統分析方法與概念之後，系統分析與模擬研究，隨著數位計算機的發展，在各領域都有廣泛的應用，在生物與環境科學方面的研究自不例外[11,14,21]。

目前國內也有部分土壤學者從事利用動態系統分析方法進行生物環境系統分析模擬工作[1,2,6,22,23,24,25,26,27]。這些研究工作應用系統分析方法所建立的系統模式，有屬於簡單之非線性代數式者，也有屬於非線性常微分方程式組，甚至有屬於非線性偏微分方程式組者，就參數及狀態變數種類而言，甚至有屬於非線性偏微分方程式組者，就參數及狀態變數種類而言，有的系統僅有兩個參數，兩個變數，有的則高達數十個參數與狀態變數。參數較少的系統模式可藉試驗設計及統計方法的輔助求取參數值，但參數多，且部分變數爲不可測得之系統模式，則僅能以試誤法求取爲主。試誤法固然可

1. 臺灣省農業試驗所研究報告 1888 號。
2. 本所農業化學系助理。臺灣省　臺中縣　霧峰鄉。
3. 國立中興大學土壤環境科學系教授。臺灣省　臺中市。

行但其缺點在於不易確定所得之解是否具廣泛之代表性，而且無法規範出一定的法則，成爲擴展應用上的阻礙。目前國外在生物環境方面的系統分析工作也仍侷限在這個範圍爲主，但有部分學者則早已注意這個問題[31,32,34]。

從連續性線性模式本身的數學性質看來，系統分析者所遭遇的問題，也就是以非線性微分方程式組的問題爲首。這類性質的模式，在工程數學上相關性的問題很多，而且大部分都可以近似法求得解決，許多參考文獻都有詳盡分析。但工程上的問題與生物環境方面的問題有截然不同的特性，其差異在於許多工程系統參數都有明確定義，並有一定測量方法[13,31]，而生物環境系統變因很多，而且不易做定量測試[34]，或甚至有無法測量之變數或參數者[19,28]。因此直接引用工程數學方面的系統分析工具仍有其限制，必須依賴使用者對問題的了解，並透過試驗設計方法，輔助設立解析之條件。此直接引用工程數學方面的系統分析工具仍有其限制，必須依賴使用者對問題的了解，並透過試驗設計方法，輔助設立解析之條件。

無論所建立的模式規模是大或是小，其中必定包含或多或少的參數值，參數值之設定就是一個重要的分析工作。就實際意義而言，所謂參數值的意義與設定，以 Langmuir Adsorption Isotherm 爲例，其中的最大吸附量與吸附能量就是系統參數；以 Michalis-Menton Equation 爲例，其中的最大反應速率常數及半反應速率常數對應之基質濃度常數值，就是系統參數；又例如達西定律中之導水係數或同位素退變之半衰期常數，也都是模式參數的一種。這些簡單模式之變數及參數少又單純，且爲穩定狀態方程式，藉數學轉換的技巧，可以明確的找到特定條件下的參數值。然而當系統模式逐漸複雜，爲使其適用性擴大，而增加變因之後，系統變數或參數亦隨著增加。所建立之模式如又以動態分析爲目的，則模式中各參數的鑑定，已非簡單之轉換方法可以解決，況且，在土壤環境問題這方面之研究工作以動態系統分析理念進行者，尚不多見。固然有部分土壤學者結合其他學者所進行之所謂作物生長模式之建立[20,36]，然而其中當仍有許多機制與參數待進一步鑑定。這方面的動態系統模式參數之鑑定，除了學理上有明確定義，可以進行測量者外，目前許多由於測量不易及誤差不易控制的參數仍以試誤法爲主要檢定方法。

有關土壤一水複合物的模式包括兩方面，第一方面是溶質在土體中的移動模式；第二方面是溶質在移動過程中的理化反應模式。溶質在土體中移動之模式型態屬拋物線型偏微分方程式（parabolic partial differential equation），已廣泛被接受且使用，並已有多種方法可以鑑定在飽和或不飽和流動狀態下之系統參數[8,9,10,12,17,18,30,33,35]；溶解質在移動過程中的理化反應模式則有平衡反應和動態反應模式，二者都有相當多的假說，而有不同型態的模式被討論和應用。

溶質在土壤中的理化反應，在上述土壤一水複合物模式中佔有重要的地位，因爲其反應速率直接影響溶質在土體中的移動速率及移動量。林與陳[2]曾就重金屬在土壤中滯留在自污泥中釋出之反應提出一動態模式，其後並對模式中影響反應參數的因子進行修正[3,5,6]，同時也利用此一模式模擬土壤中肥料養分反應現象[7]。此動態模式因係非線性微分方程式，雖然在特定假設條件下可以動態模擬法解連立方程式求出反應速率常數，但求得之參數有隨反應時間及溶液濃度不同而改變的缺點[4]，經修正後的模式更增加了次方位置的參數，使參數鑑定工作更困難，往往只能以試誤法得到參數。

本文即爲解決鑑定動態吸附模式參數時，非線性微分式組參數求解的問題，並消除反應濃度對反應速率常數之影響，故測定未平衡狀態溶液中之離子濃度，利用數值分析軟體，探討在模式修正後之非線性方程式求解條件，同時比較參數數目的多寡對參數鑑定的影響，及各參數在吸附反應中的意義。

材料與方法

一、材　　料

採樣地點位於東海大學旁之臺中工業區內，整個採樣區面積約16公頃，形狀近似梯形，坡度平緩

，採樣時已經整平，爲雜草地，土地利用形態均勻，土壤屬大肚山紅壤。

本試驗中選擇以銅離子和鎘離子爲試驗對象。同時希望能瞭解吸附能力不同的土壤，在動態吸附時的表現，因此由過去的資料中選取對銅吸附量最小的土壤樣品編號1，吸附量最大的樣品編號2，對鎘吸附量最小的樣品編號3，和對鎘吸附量最小的樣品編號3，和對鎘吸附量最大的樣品編號3，共四個土壤樣品進行試驗。

二、設計與方法

㈠由於本研究中僅考慮反應濃度和土壤性質的影響，因此所有試驗均在相同溫度、水土比等環境條件下進行。

㈡由前人研究中已知道土壤的吸附反應極爲迅速，在兩小時內即趨向平衡，本研究則希望能取得未平衡狀態下溶液中之離子濃度，爲使反應在瞬間停止，需迅速分離溶液和土壤粒子，所以過濾時使用抽氣裝置。

㈢爲取得未平衡狀態溶液中之離子濃度，故需在反應進行過程中取出溶液，但使用震盪器時，取出樣品需費較多時間，不易計取得較短時間之數據，所以在實驗中 5 分鐘以內之樣品以手搖，20分鐘以上之樣品則以震盪器震盪。

㈣以 100ppm 之 Cu^{2+}、Cd^{2+} 標準溶液稀釋，製備 50ppm 和 100ppm 之 Cu^{2+}、Cd^{2+} 溶液。

㈤取 10g 土置於 50ml 塑膠廣口瓶中，加入 50ml 溶液震盪，每組實驗之設計條件列於表1 。

㈥於約1、2、5、20、40及60分鐘取出懸浮液過濾，並以碼錶計算時間。

㈦取濾液以原子吸光儀測定濾液中 Cu^{2+}、Cd^{2+} 離子濃度。

表 1. 實驗條件

Table 1. Experimental conditions

Experimental code	Ion	Concentration	Soil no.
1	Cu	50ppm	1 (銅吸附量少)
2	Cu	50ppm	2 (銅吸附量多)
3	Cu	100ppm	1 (銅吸附量多)
4	Cu	100ppm	2 (銅吸附量少)
5	Cd	50ppm	3 (鎘吸附量少)
6	Cd	50ppm	4 (鎘吸附量多)
7	Cd	100ppm	3 (鎘吸附量多)
8	Cd	100ppm	4 (鎘吸附量少)

三、模式理論

根據化學動力學和物質反應原理，以及前人研究所建立之模式，假設土壤與離子反應之機制爲單一步驟可逆反應，其模式爲

$$Mi+S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} Mi-S$$

其反應動力式表示如下：

$$\frac{\partial Mi}{\partial t}=-K_1\rho(Mi)(R-MiS)+\rho/\theta K_2(MiS) \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\frac{\partial MiS}{\partial t}=-K_1\theta(Mi)(R-MiS)+K_2(MiS) \quad \cdots\cdots(2)$$

MiS：吸附在土壤表面的溶質（$\mu g/g$）

Mi：土壤溶液中溶質的含量（$\mu g/m^3$）

R：土壤表面最大吸附量（$\mu g/g$）

θ：含水量（ml/cm^3）

ρ：總體密度（g/cm^3）

K_1、K_2：反應速率常數

以上動力學模式係基於下列幾點假設：

1. 反應離子在系統中分爲水溶液相與吸附相兩種。
2. 反應速率方程式爲 pseudo second order equation。
3. 模式中（R-MiS）作爲土壤吸附不飽和度的機制。

在反應平衡時，即$\frac{\partial Mi}{\partial t}=0$ 時(1)、(2)式與 Langmuir adsorption isotherm 模式之數學方程式相同。由陳[6]之研究中得知，前述反應速率方程式求出之反應速率常數常爲變數，而林等[4,5]認爲若修正爲非線性方程式可以把實驗結果模擬得更好。修正後的方程式如下：

$$\frac{\partial Mi}{\partial t}=-K_1\theta^{n1-1}(Mi)^{n1}\left[\rho(R-MiS)\right]^{n2}+K_2(\rho MiS)^{n3}/\theta \quad \cdots\cdots(3)$$

$$\frac{\partial MiS}{\partial t}=K_1\theta^{n1}(Mi)^{n1}\rho^{n2-1}(R-MiS)^{n2}-K_2\rho^{n3-1}(MiS)^{n3}/\theta \quad \cdots\cdots(4)$$

n_1、n_2、n_3：反應參數

在(3)、(4)式中若 n_1、n_2、n_3 皆等於1，即爲(1)、(2)式。又若 n_1、n_2、n_3 爲相等但不一定爲1的數值，則當$\frac{\partial Mi}{\partial t}=0$時仍與 Langmuir adsorption isotherm 模式之數學方程式相同。

在前述研究中多以 CEC 爲土壤的最大吸附量（R），事實上R值可能因選擇性吸附或多層吸附等因素而不等於 CEC，因此本文在模式中將R視爲變動之參數，並就以下幾種情況進行參數求解，並加以比較：

1. $n_1\neq n_2\neq n_3\neq 1$ 模式一
2. $n_1=n_2=n_3\neq 1$ 模式二
3. $n_1=n_2=n_3=1$ 模式三

四、參數鑑定方法

由觀測得到的數據來求解非線性方程式參數，主要係根據最小平方和法，求使離差平方和最小的參數，即爲最佳參數值。

假設非線性方程式系統 $\underline{f}(\underline{x})=\underline{0}$，其中

$$\underline{f}=\left[f_1,f_2,\cdots f_n\right],\underline{x}+\left[x_1,x_2,\cdots x_k\right]$$

欲求$\underline{x}$，使之能最小化$F(\underline{x})$

$$F(\underline{x})=\sum_{i=1}^{n}\left[f(\underline{x})\right]^2。$$

設有$\underline{x}$使$\frac{\partial F(\underline{x})}{\partial x_j}=0$，j=1,2,…,K，則$\underline{x}$即爲所求，成爲非線性方程式組求解問題。在實際求解參數時除考慮求解方法外，也要考慮所得參數是否具有物理意義，以及在使用參數進行預測時是否有代表性。

㈠Powell 演算法（Powell's algorithm）

Powell 演算法是綜合應用 Gauss-Newton 和 steepest descent 的方法去求解非線性方

程式組。 Gauss-Newton 和 steepest descent 法二者均是利用 Jacobian 矩陣（J），其定義爲

$$J_{ij}=\frac{\partial f_i}{\partial x_j}。$$

在當時估計值（current estimated）爲x時之 Gauss-Newton 校正值（v）爲 $\underline{v}=-J^{-1}\underline{f}$，而 steepest descent 的校正值（g）爲 $\underline{g}=-J^T\underline{f}$。在每次重覆運算時 $\underline{v}$ 及 $\underline{g}$ 二者均會被計算，同時實際校正值（$\underline{\delta}$）也會在其中被使用，此實際校正值（actual estimated）爲 $\underline{v}$ 及 $\underline{g}$ 二者之線性結合。精確的線性結合決定於當時校正步驟的範圍（△）。

實際校正值（$\underline{\delta}$）受當時校正步驟的範圍（△）的控制，一般而言有三種情況：

⑴如果 $\Sigma\underline{V}^2\leqq\triangle$ 然後讓 $\underline{\delta}=\underline{V}$，此時是在解(solution)的附近，則使用 Gauss-Newton 校正；

⑵如果 $\underline{x}$ 在 steepest descent 方向上之預測最小值的距離大於 $\triangle$（$\mu\Sigma g^2\geqq\triangle$），此時設定 $\underline{\delta}=\triangle g/\Sigma g^2$，所預測的最小值在 $\underline{x}+\mu g$，而 $\mu=\Sigma g^2/\Sigma(Jg)^2$；

⑶如果不是上述二情況時，則選擇 $\underline{\delta}$ 爲 μg 與 $\underline{V}$ 的線性結合（$\underline{\delta}=(1-\theta)\mu g+\theta)\underline{V}$，使得 $\Sigma\underline{\delta}^2=\triangle$。

由上述可了解在運算過程中△是一重要的數量指標，△越大則越能快速達到收斂。因此 Powell 的策略是評定 Jacobian 去預測 $F(\underline{x}+\underline{\delta})$ 的能力和使△之值盡可能的大使得 $F(\underline{x}+\underline{\delta})$ 的 Jacobian 預測變爲合宜。因此如果 $F(\underline{x}+\underline{\delta})>F(\underline{x})$（此校正導致較差的 $\underline{x}$ 估計），則△會變小；同樣地，如果F的減少比預期要小的很多的話，△也會變小。所使用之評斷標準如下：設F爲給定校正情況之的預測平方總合，也就是

$$\Phi=\Sigma(\underline{f}+J\underline{\delta})^2$$

然後如果

$$F(\underline{x})-F(\underline{x}+\underline{\delta})<0.1\times(F(\underline{x})-\Phi)$$

△的大小會被減半。因此由 Jacobian 去預測之F至少會減少10%。

㈡參數求解與數據之設定

本研究使用 SCIENTIST 軟體作爲參數求解的工具，此一軟體進而在兩個領域上擴充了原 Powell 演算法的領域，一是在方程式組多過未知數的情況下，去求得離差平方合最小化的解；另一是在問題本身包含數量差距極大幅度的參數時，可自動訂定出變數分布的範圍，使得演算變爲更有效率。此外在特定的情況下，可限定已知參數的值或值之分布範圍，以減少重覆演算的時間。

將八組實驗所得之數據分別代入上述三個模式，由 SCIENTIST 軟體進行參數逼近解得之反應參數列於表2。爲瞭解溶液中離子起始濃度對反應參數的影響，將同一土壤樣品，同一金屬離子，不同起始反應濃度之數據合併於同一資料庫，假設其反應參數不受反應物濃度或反應時間的影響，以 SCIENTIST 軟體進行參數逼近，解得之反應參數列於表3。再將同一金屬離子，不同土壤樣品，不同起始反應濃度之數據合併於同一資料庫，假設其反應參數相同但不同土壤有不同的最大吸附量，以 SCIENTIST 軟體進行參數逼近，解得之反應應參數列於表4。最後爲測試模式是否可以同時模擬不同離子與不同土壤的吸附現象，甚至將所有數據合併，解得之反應參數亦列於表4。

表 2. 不同離子、不同濃度、不同土壤實驗結果，以三種模式解得之參數值及決定係數

Table 2. Estimated parameters and coefficient of determination by three models of different ions, concentrations, and soils.

code	model	k_1	k_2	n_1	n_2	n_3	R	r^2
	1	2.337E-05	8.454E-03	1.283	1.230	0.914	314.251	0.987
		(1.824E-01)	(7.183E+01)	(9.360E+03)	(8.283E+03)	(2.126E+03)	(1.191E+06)	
1	2	1.057E-04	3.650E-03	1.115			220.248	0.987
		(5.132E-03)	(2.062E-02)	(3.475)			(3,775.754)	
	3	1.905E-04	7.272E-03				278.573	0.986
		(1.048E-03)	(2.308E-02)				(1,363.982)	
	1	2.446E-05	2.609E-03	1.169	1.255	1.259	466.530	0.997
		(6.981E+00)	(7.812E+02)	(5.714E+04)	(8.044E+04)	(1.132E+05)	(6.842E+08)	
2	2	5.294E-05	3.777E-03	1.146			402.647	0.997
		(2.137E-03)	(5.177E-03)	(2.128)			(7,095.288)	
	3	1.354E-04	7.770E-04				499.211	0.997
		(4.891E-04)	(8.340E-03)				(1,9347.802)	
	1	2.383E-05	1.767E-02	1.241	1.169	1.137	629.883	0.966
		(3.183E-03)	(6.399E+00)	(9.553E+02)	(9.283E+02)	(7.920E+01)	(1.414E+05)	
3	2	9.144E-06	1.143E-02	1.268			809.722	0.965
		(1.346E-03)	(7.721E-01)	(16.115)			(9,492.640)	
	3	7.148E-04	1.706E-03				165.148	0.967
		(2.083E-03)	(1.160E-01)				(398.084)	
	1	4.499E-05	9.757E-03	1.109	1.273	1.260	572.896	0.972
		(9.441E-03)	(5.174E+00)	(2.812E+03)	(2.783E+03)	(1.227E+02)	(1.134E+05)	
4	2	3.173E-05	1.259E-02	1.209			669.829	0.972
		(4.350E-03)	(3.039E-01)	(8.993)			(26,721.630)	
	3	9.015E-04	3.932E-04				203.206	0.972
		(2.699E-03)	(1.247E-01)				(464.002)	
	1	7.932E-01	9.559E-01	0.793	0.956	0.880	2,690.592	0.994
		(2.345E-05)	(7.718E+04)	(2.345E+05)	(7.718E+04)	(2.236E+03)	(4.832E+09)	
5	2	2.343E-05	1.370E-02	0.997			3,614.335	0.994
		(1.184E-01)	(8.023E+00)	(1.623E+02)			(1.203E+07)	
	3	2.510E-05	1.415E-02				3,417.317	0.994
		(7.152E-03)	(9.857E-02)				(9.614E+058)	
	1	4.440E-05	5.95E-03	1.636	1.127	0.852	384.769	0.999
		(5.721E-02)	(2.467E+02)	(1.606E+04)	(1.798E+04)	(1.181E04)	(4.659E+06)	
6	2	6.043E-04	5.498E-03	1.004			342.546	0.999
		(3.173E-02)	(9.854E-02)	(5.180)			(3,933.652)	
	3	6.215E-04	5.574E-03				341.528	0.999
		(3.745E-03)	(1.571E-02)				(1,398.237)	
	1	3.958E-06	1.708E-03	1.391	1.316	1.333	834.432	0.945
		(6.760E-03)	(1.606E+00)	(1.092E+03)	(1.092E+03)	(2.405E+02)	(8.282E+05)	
7	2	5.270E-06	1.746E-03	1.329			785.286	0.945
		(2.224E-03)	(2.495E-01)	(35.793)			(49,576.706)	
	3	4.248E-01	1.061E-04				253.034	0.947
		(3.292E-04)	(8.695E-03)				(140.315)	
	1	2.695E-05	5.748E-03	1.116	1.135	1.202	2,055.433	0.978
		(8.533E-01)	(1.507E+02)	(1.816E+03)	(1.325E+03)	(6.066E+03)	(33.819E+07)	
8	2	2.406E-50	6.484E-03	1.161			1,738.226	0.978
		(8.629E-04)	(3.998E-02)	(1.633)			(28,493.458)	
	3	1.040E-04	1.499E-02				1,974.827	0.977
		(1.090E-03)	(1.750E-02)				(19,415.566)	

( ) : standard error of upper parameter

表 3. 相同土壤、相同離子不同濃度數據合併，以三種模式求解之參數值及決定係數

Table 3. Estimated parameters and coefficient of determination by three models of different ions, but same concentrations, and soils.

code	model	k_1	k_2	n_1	n_2	n_3	R	r^2
	1	1.493E−04	8.938E−02	1.241	1.116	0.230	191.072	0.995
1		(7.174E−04)	(1.162E−00)	(0.825)	(1.930)	(4.022)	(55.473)	
+	2	5.344E−10	2.771E−06	2.856			207.832	0.996
3		(1.456E−02)	(3.106E−06)	(0.125)			(15.834)	
	3	4.865E−04	1.305E−02				223.089	0.995
		(4.338E−05)	(1.271E−03)				(9.299)	
	1	7.197E−04	2.062E−03	1.293	0.596	1.443	228.838	0.994
2		(4.041E−02)	(5.348E−01)	(10.742)	(0.971)	(74.956)	(1,011.585)	
+	2	9.807E−11	6.762E−07	3.091			261.476	0.996
4		(1.361E−02)	(8.868E−07)	(0.151)			(22.257)	
	3	5.837E−04	1.371E−02				280.734	0.994
		(5.436E−05)	(1.304E−03)				(11.012)	
	1	9.943E−11	2.069E−03	1.685	2.871	1.248	1,463.628	0.972
5		(1.488E−01)	(1.175E−02)	(2.219)	(3.301)	(2.549)	(10,710.641)	
+	2	7.107E−07	7.236E−04	1.554			788.149	0.964
7		(3.138E−06)	(1.774E−03)	(0.512)			(280.451)	
	3	2.612E−05	1.210E−02				3,230.308	0.970
		(4.281E−05)	(1.283E−03)				(5,172.054)	
	1	1.344E−05	E3.840−03	1.154	1.561	1.181	692.690	0.988
6		(4.010E−04)	(4.371E−02)	(1.090)	(5.477)	(2.834)	(2,369.031)	
+	2	8.352E−07	1.554E−04	1.777			529.112	0.989
8		(2.288E−06)	(2.797E−04)	(0.351)			(40.710)	
	3	4.588E−04	9.557E−03				547.558	0.988
		(5.991E−05)	(8.440E−04)				(45.241)	

( ) : standard error of upper parameter

表 4. 相同離子、不同土壤、不同濃度實驗數據合併及所有數據合併，以三種模式求解之參數值及決定係數

Table 4. Estimated parameters and coefficient of determination by three models of combined data of same ions, different concentrations, different soil and total data respectively.

code	model	k_1	k_2	n_1	n_2	n_3	R				r^2
							soil 1	soil 2	soil 3	soil 4	
1	1	1.448E−13	9.917E−04	3.463	4.709	0.716	212.42	261.99			0.997
+		(7.767E−02)	(4.263E−03)	(1.237)	(2.610)	(1.403)	(28.93)	(29.93)			
2	2	2.208E−10	1.170E−06	2.989			201.88	260.59			0.997
+		(1.181E−02)	(1.201E−06)	(0.115)			(13.65)	(16.97)			
3	3	5.482E−04	1.341E−02				214.34	285.44			0.990
+		(3.445E−05)	(8.788E−04)				(5.94)	(8.16)			
4											
5	1	3.334E−08	4.651E−03	1.136	1.920	1.220			3,604.23	5,395.01	0.977
+		(4.437E−02)	(9.236E−03)	(0.621)	(2.689)	(0.684)			(34,219.7)	(54,888.6)	
6	2	2.219E−06	2.456E−03	1.328					1,488.12	2,754.74	0.977
+		(6.533E−06)	(3.930E−03)	(0.323)					(1,183.88)	(2,305.21)	
7	3	3.022E−05	1,291E−02						2,943.92	5,757.59	0.969
+		(3.623E−05)	(9.070E−04)						(3,408.79)	(6,797.09)	
8											
	1	1.126E−05	4.644E−03	1.421	1.409	1.141	258.01	338.29	428.93	702.17	0.987
total		(3.968E−05)	(7.258E−03)	(0.410)	(0.606)	(0.387)	(53.16)	(61.90)	(79.25)	(187.31)	
	2	6.492E−05	5.013E−03	1.200			256.66	343.55	442.27	751.00	0.987
data		(1.337E−04)	(6.166E−03)	(0.247)			(18.26)	(25.68)	(38.43)	(78.37)	
	3	3.485E−04	1.379E−02				260.48	350.58	455.12	783.80	0.986
		(2.874E−05)	(7.863E−04)				(13.28)	(18.43)	(27.52)	(54.37)	

( ) : standard error of upper parameter

結果與討論

本研究之主要目的在於瞭解修正後之非線性方程式是否可充份模擬動態吸附現象，並消除反應濃度對反應速率常數之影響。同時比較參數數目的多寡對參數求解的限制，及各參數在吸附反應中的意義。

一、三種模式對吸附反應的代表性

由表 2 可看出八組實驗所得結果分別代入上述三個模式，由 SCIENTIST 軟體進行參數逼近解得之反應參數，每組參數之 r^2 值都達到 0.95 以上。可知三種模式對單一條件下的吸附反應曲線均有相當代表性。三種模式間 r^2 值的關係以模式三的 r^2 值最高，模式一的 r^2 值最低。

表 3 所列爲將同一土壤樣品，同一金屬離子，不同起始反應濃度之數據合併於同一資料庫，進行參數逼近，可看到每組參數之 r^2 值仍可達到 0.95 以上。再將反應參數及起始條件代入模式，比較實驗所得離子濃度和由模式模擬所得（圖 1 至圖 3），三種模式對不同起始濃度的反應曲線，均有相當良好的模擬效果。三種模式間 r^2 值的關係亦以模式三的 r^2 值最高，模式一的 r^2 值最低。

表 4 所列爲將同一金屬離子，不同土壤樣品，不同起始反應濃度之數據合併，但不同土壤假設有不同的最大吸附量，進行參數逼近解得之反應參數。每組參數之 r^2 值仍可達到 0.95 以上，三種模式間 r^2 值的關係亦以模式一的 r^2 值最高，模式三的 r^2 值最低。將反應參數及起始條件代入模式，比較測定所得離子濃度和由模式模擬所得，Cu 離子之實驗結果和模式模擬之反應曲線亦頗爲符合（圖 4），但 Cd 離子之反應曲線有一組（條件六）模擬值偏離觀測值（圖 5）。

再進一步將所有數據合併，同樣進行參數逼近求解（表 4），所得三種模式之 r^2 值雖然仍大於 0.95，但將反應參數及起始條件代入模式，比較測定所得和由模式模擬所得離子濃度（圖 6），可見到偏離的數據更多（條件二、五、六）。觀察表 2 中相同離子，不同土壤所得反應參數，在模式一和模式二中，各 n 值之差異不大，但 k_1/k_2 之差異可達 10 的四次方倍之多，可見此偏離的結果可能是不同土壤的平衡常數不同所致，反應級數的影響則較不明顯。

二、不同起始反應濃度對參數之影響

林、陳（1987）的研究中雖曾將反應速率常數（k_1、k_2），設爲土壤溶液中重金屬離子起始濃度的函數，本研究則進一步指出有效的參數鑑定可以整合起始條件的差異，使模式更具代表意義。由表 3 可看出將同一土壤樣品，同一金屬離子，不同起始反應濃度之數據合併進行參數逼近，解得之反應參數，每組參數之 r^7 值仍可達到 0.95 以上。將反應參數及起始條件代入模式，比較測定所得離子濃度和由模式模擬所得（圖 1），三種模式對不同起始濃度的反應曲線，均有相當良好的模擬效果。

在陳[6]的研究中，使用動態模擬法先由實驗結果求 $Mi=f(t)$ 之迴歸式，再對 t 求微分，當取不同時間之$\frac{\partial Mi}{\partial t}$值進行求解時，得到不同的參數值（$k_1$、$k_2$）。林、陳[2]的研究中，使用相同的方法而利用起始濃度校正 k_1、k_2。但由以上的觀察可見在相同環境條件（溫度、水份含量、總體密度）下，起始濃度對反應參數應該不會造成影響。造成前人研究中動態模擬法不能有效估計反應速率的原因可能有以下三點：1. 研究中使用之模式爲未經修正之 pseudo second order equation；2. 假設土壤的最大吸附量爲 CEC；3. 研究中所使用之迴歸式爲 $Mi=EXP(A+Bt^{0.1}+Ct^{0.2})$，此迴歸式雖與實驗結果有相當高的代表性，但經微分後所得速率在代表濃度隨時間的變化率時，仍有可能造成很大的誤差。

三、求取參數的限制條件

由表 2 中各參數之估計值與標準偏差比較可知除少數例外，參數估值之變異範圍很大，使參數估值之 95%信賴區間往往包含 0，意即數據雖已多於求參數所需，所包含的資訊仍不足以準確地估計出

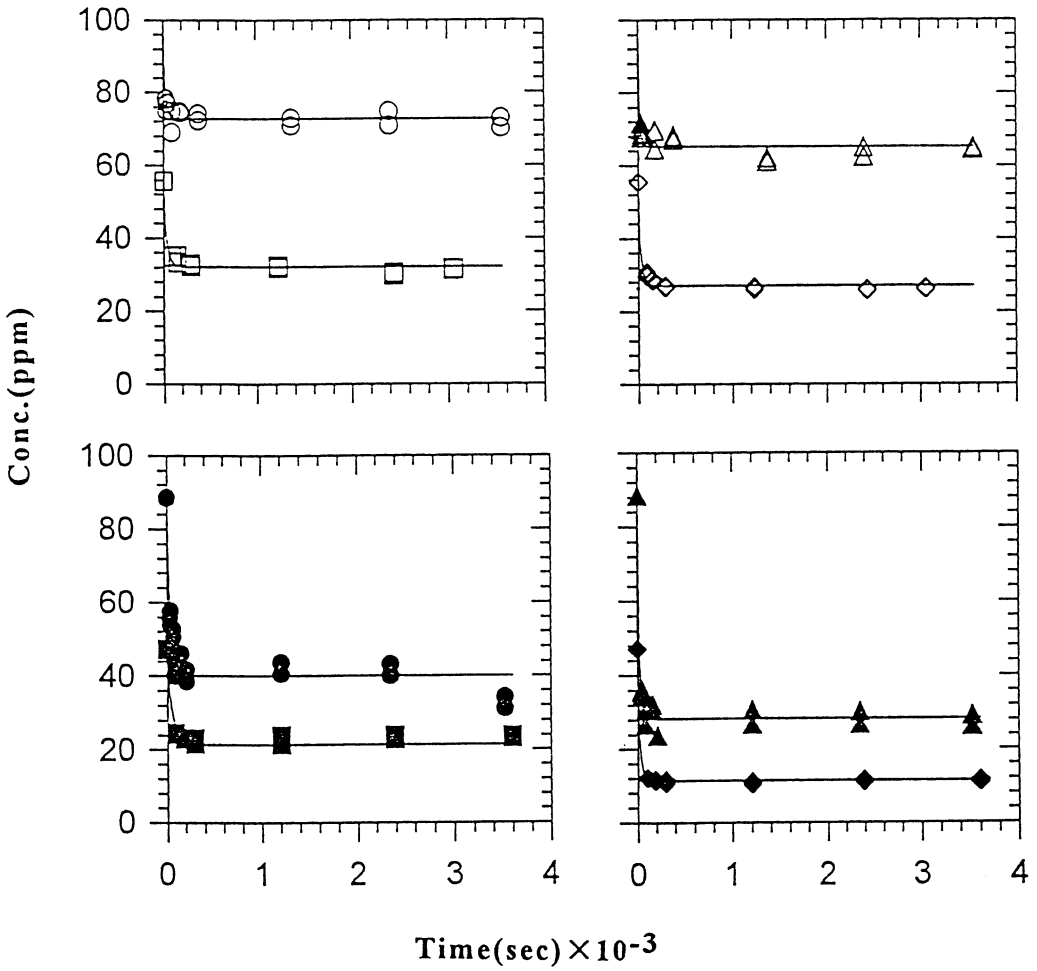


圖 1. 相同土壤、相同離子不同濃度實驗數據合併，以模式一模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 1. Combining simiar soil, similar ions, different concentration experimental data and use Model 1 to simulate concentration of solution changes with time.

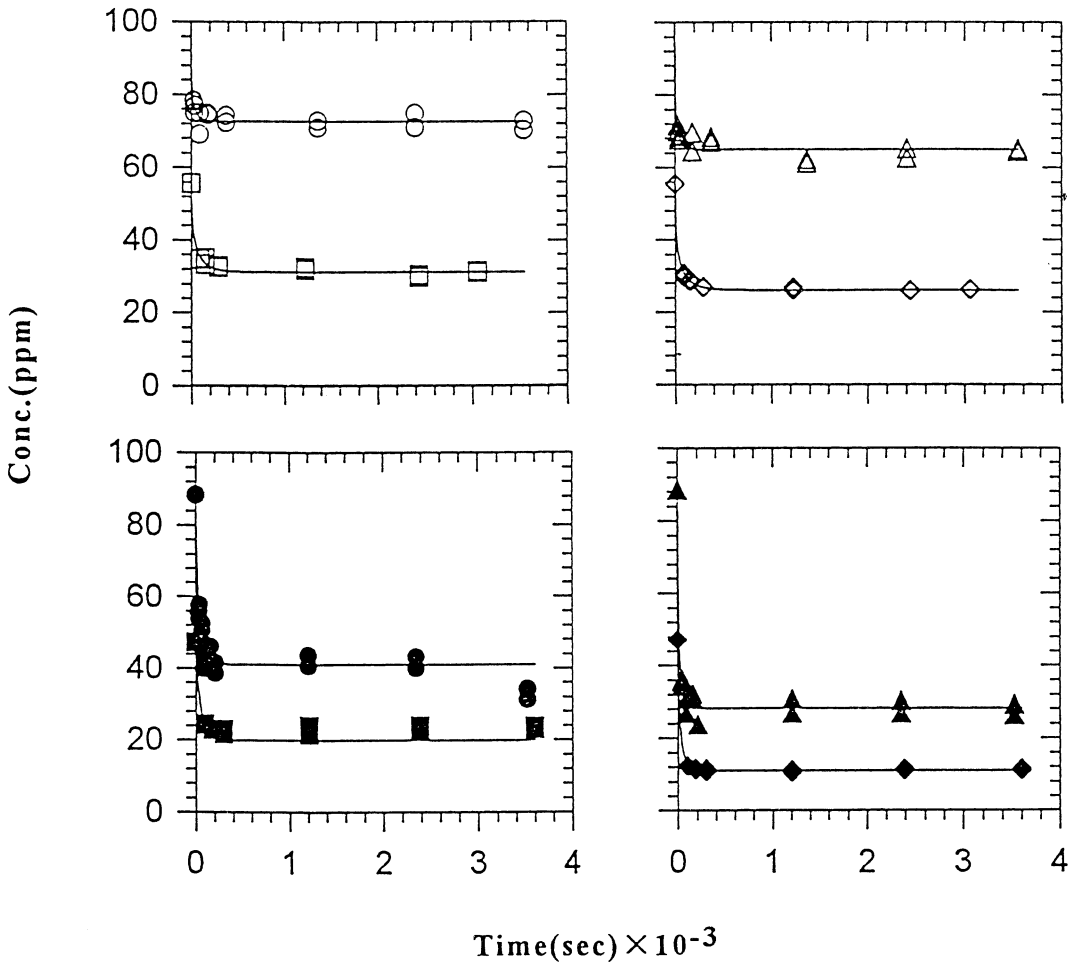


圖 2. 相同土壤、相同離子不同濃度實驗數據合併，以模式二模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 2. Combining simiar soil, similar ions, different concentration experimental data and use Model 2 to simulate concentration of solution changes with time.

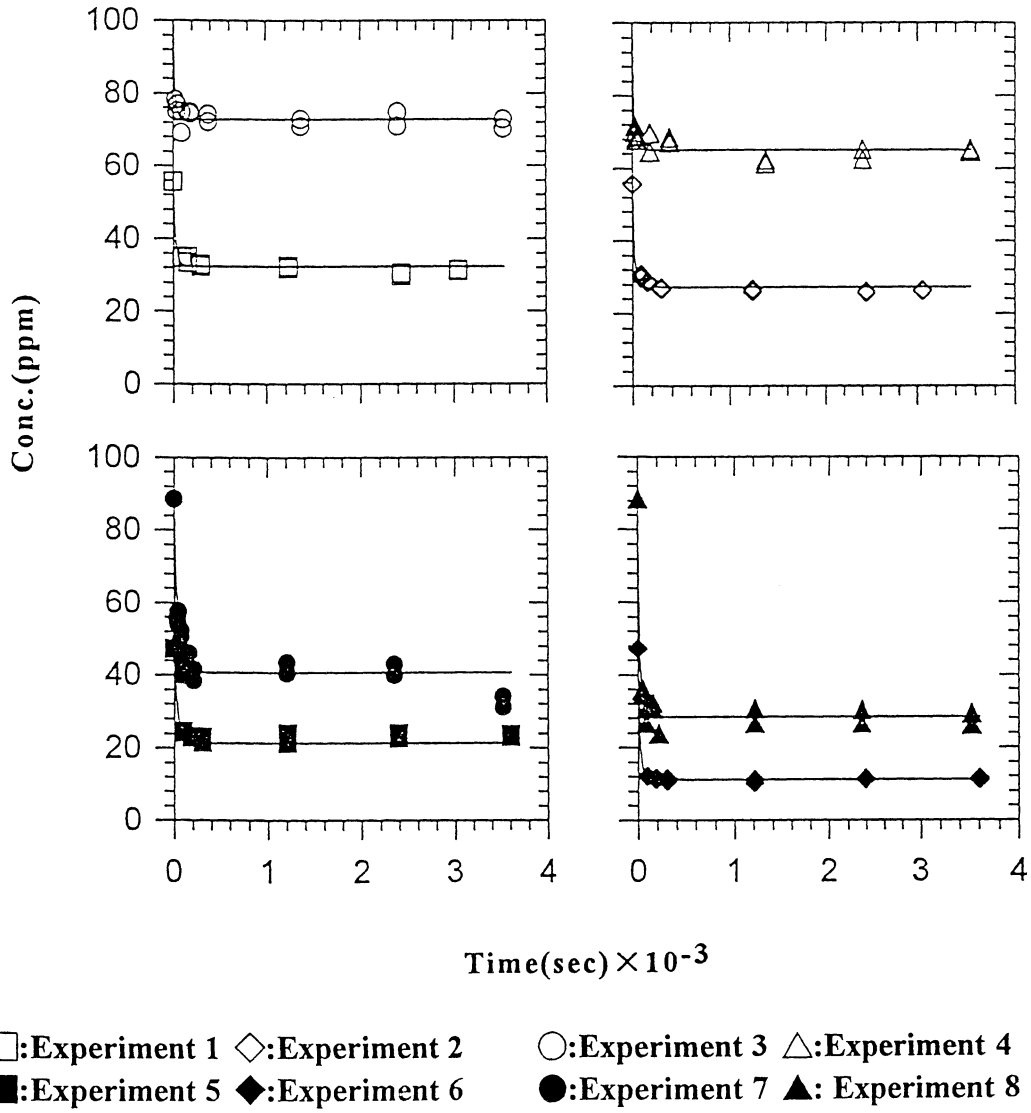


圖 3. 相同土壤、相同離子不同濃度實驗數據合併，以模式一模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 3. Combining simiar soil, similar ions, different concentration experimental data and use Model 3 to simulate concentration of solution changes with time.

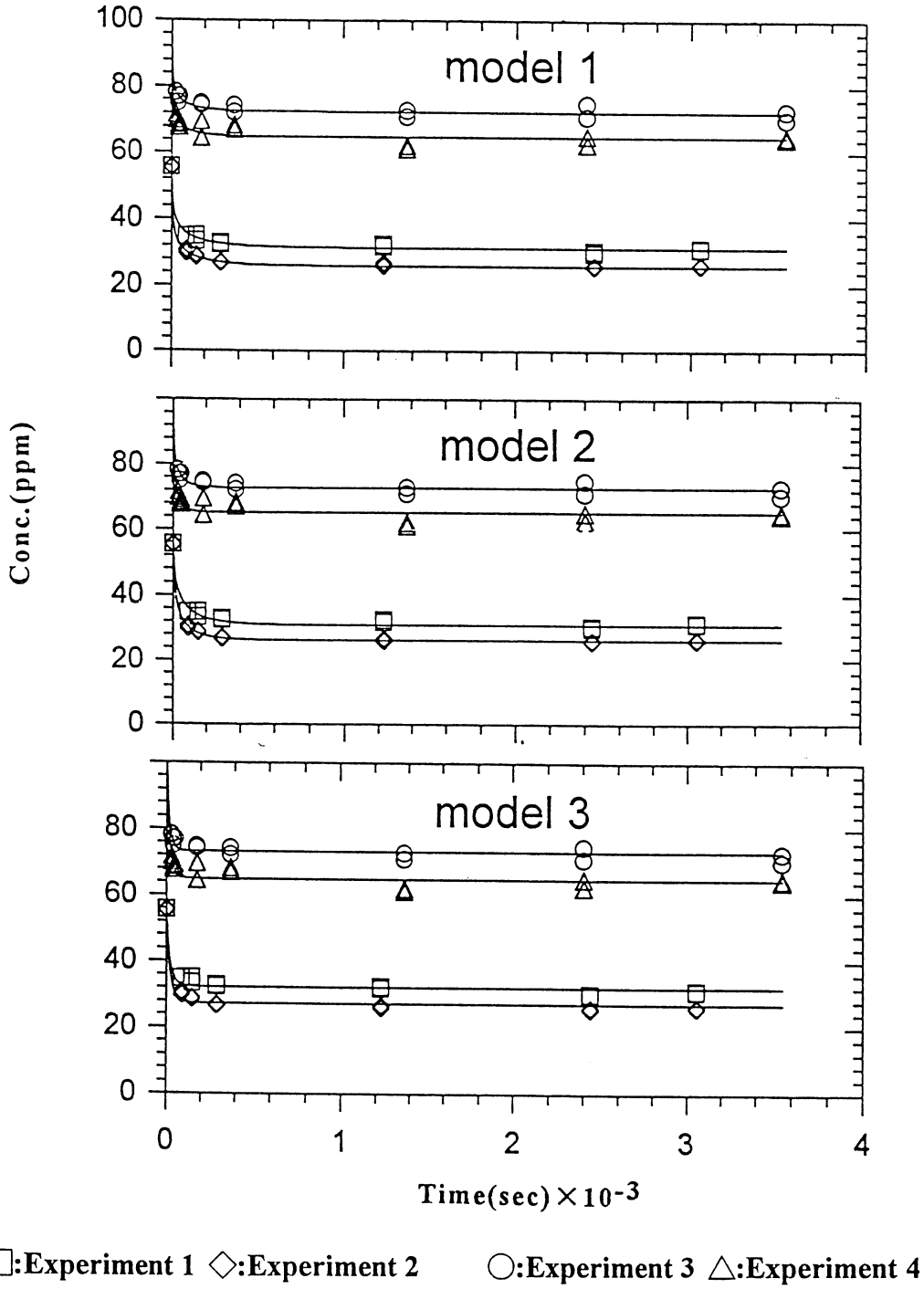
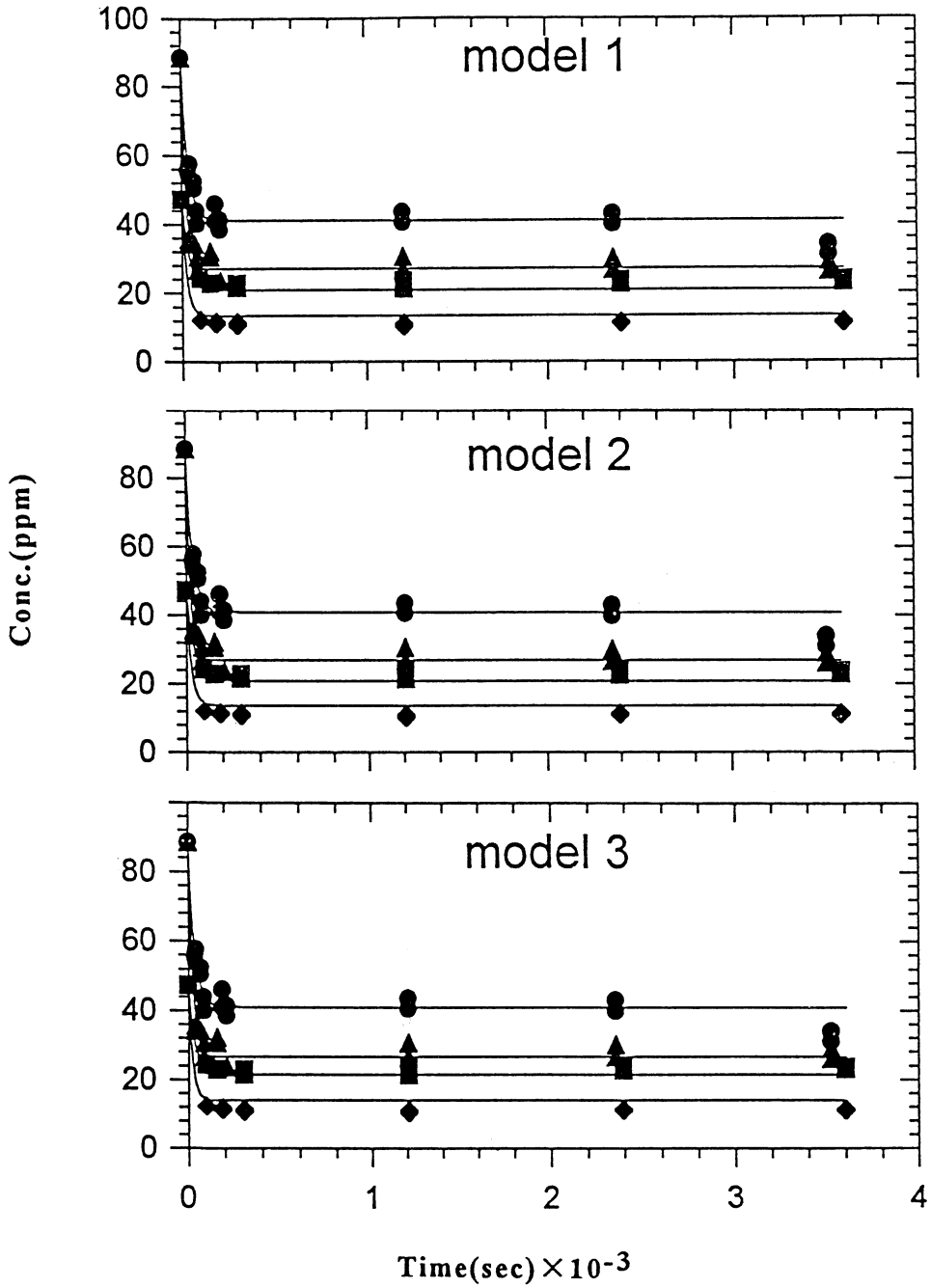


圖 4. 銅離子之不同濃度、不同土壤實驗數據合併，以三種模式模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 4. Combining different concentration of copper ions, different soil experimental data and using three models to simulate concentration of solution changes with time.



■:Experiment 5 ◆:Experiment 6 ●:Experiment 7 ▲: Experiment 8

圖 5. 銅離子之不同濃度、不同土壤實驗數據合併，以三種模式模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 5. Combining different concentration of cadmium ions, different soil experimental data and using three models to simulate concentration of solution changes with time.

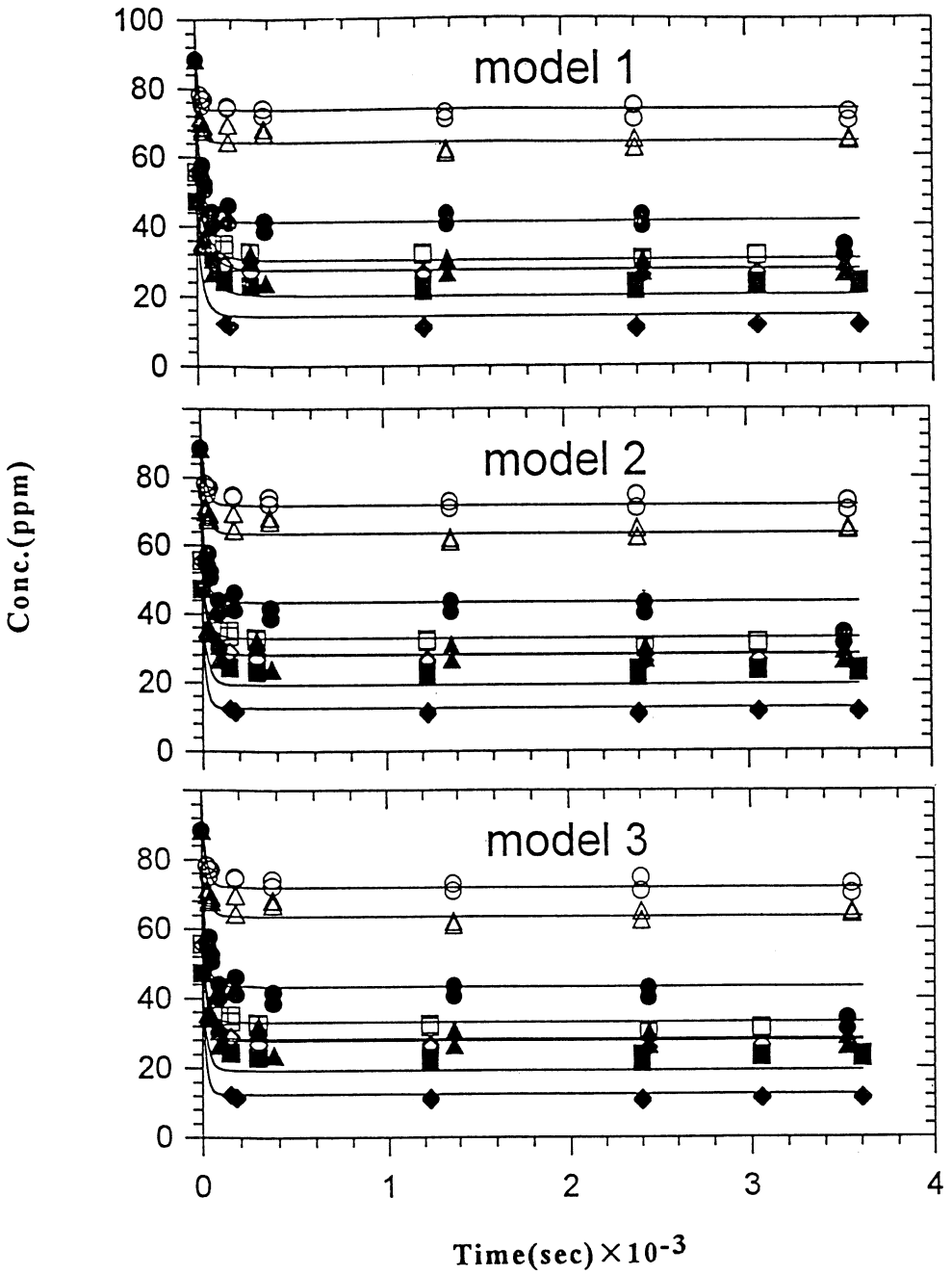


圖 6. 銅、鎘離子之不同濃度、不同土壤實驗數據合併，以三種模式模擬溶液中濃度隨時間變化情形……

Fig. 6. Combining different concentration of copper and cadmium ions, different soil experimental data and using three models to simulate concentration of solution changes with time.

參數。表 3 中所列參數之標準偏差雖已較小，95 %信賴區間仍包含 0。若先不考慮參數所代表的意義，由表 3 到表 4 可看出數據愈多，所得參數估值與之標準偏差愈小，至以八組數據估計所得之標準偏差與估計值比較已遠小於估計值，即其參數估值的準確性已提高。

比較求得之參數中的最大吸附量（R），各組數據分別求得之數值差距很大，即使爲同一組數據由不同模式所求出之值也不相同。與在平衡吸附研究中由平衡吸附模式 Langmuir isotherm 求得之最大吸附量比較，部分 R 值接近在平衡吸附研究時徵求之之總離子最大吸附量（Rtotal），部分 R 值接近單一離子之最大吸附量，另有少部份則在二者之間。

比較求得之參數中的 n 值，模式一與模式二以各組數據所分別求得之數值均接近 1。但以兩組以上數據合併後求得的數值，則銅離子以模式一在吸附力弱的土壤中所得之 n_3 較小，而在吸附力較強的土壤中所得之 n_2 較小。以模式二求得之 n 值均較大，尤以銅離子部分較明顯。

綜合以上所述，似乎各組實驗結果以不同模式之求得之參數值並無一定的趨勢，但相同土壤相同離子之數據合併後，所得數值較有規則。以三種模式所求得之最大吸附量均很接近，同時與將相同離子數據再合併，及全部數據合併後求得之結果也相近似，因此要得到穩定的最大吸附量，至少需要兩組不同條件的實驗數據。反應物級數（n）則至少需要四組以上不同反應條件的數據，而反應速率結言數（k）需要八組以上不同反應條件的數據，才能使所得的參數有意義。

引用文獻

1. 林正錡、余伍洲、于迺文。1986。利用電腦程式模擬地下水位及耕犁層深度對作物吸收水分之影響。中華農學會報新 135：63—74。
2. 林正錡、陳琦玲。1986。危害性污泥土地處置時其重金屬移動之模式建立與模擬。中國農化會誌 24：237—247。
3. 林正錡、葛中光、劉滄琴。1987 a。廢水污泥釋出重金屬之影響因子的整合研究。457—471 頁。中國土木工程學會第十二屆廢水處理技術研討會論文集。
4. 林正錡、葛中光、陳琦玲。1989。土壤滯留重金屬之複因子反應動力學研究。中國農業化學會誌 27：175—186。
5. 林正錡、葛中光、劉滄琴。1987。廢水污泥釋出重金屬之影響因子的整合研究。457—471 頁。中國土木水利工程學會第十二屆廢水處理技術研討會論水集。
6. 陳琦玲。1985。廢水污泥土地處置量的初步估算。國立中興大學土壤學研究所碩士論文。
7. 張愛華。1987。土壤中肥料養份供應之動力學研究。國立中興大學土壤學研究所碩士論文。
8. Bresler, E., and A. Noar. 1987. Estimating transport parameters in soils by maximum lidelihood approach. Soil Sci. Soc. Am. J. 51：870—875.
9. Bresler, E. 1973. Anion exclusion and coupling effects in nonsteady transport through unsaturated soils. I. Theory. Soil Sci. Sco. Am. Proc. 37：663—669.
10. Bresler, E., and G. Dagan. 1981. Convective and pore scale dispersive solution transport in unsatured heterogeneous fields. Water Resour. Res. 17：1683—1693.
11. Dent, J. B. and M. J. Blackie. 1979. System simulation in agriculture. Applied Sci. Publishers LTD, London.
12. Elprine, A. M., and P. R. Day. 1977. Fitting solute break-through equations to data using two adjustable parameters. Soil Sci. Soc. Am. J. 41：39—41.
13. Fan, L. T., C. L. Hwang, and F. A. Tillman. 1969. A sequential simpplex pattem search solution to production planning problems. AIIE Transaction 1：267—273.
14. Ferrari, Th. J. 1978. Elements of system dynamics simulation. John Wiley & Sons, New York.
15. Forrester, J. W. 1961. Industrial dynamics. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
16. Forrester, J. W. 1969. Urban dynamics. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
17. James, R. V., and J. Rubin. 1972. Accounting for apparatus-induced dispersion in analysis of miscible

displacement experiments. Water Resour. Res. 8 : 717—721.

18. James, R. V., and J. Rubin. 1986. Transport of chloride ion in a water- unsaturated soil exhibiting anion exclusion. Soil Sci. Soc. Am. J. 50 : 1142—1149.
19. Jenkinson, D. S. and J. H. Rayner. 1977. Turnover of soil organic matter. Soil Sci. 23 : 298—305.
20. Jones, C. A. and J. R. Kiniry. 1986. CERES-Maize a simulation model of maize growth and development. Texas A & M University Press, College Station Texas.
21. Jones, J. W., J. W. Mishoe and K. J. Boote. 1987. Introduction to simulation and modeling. Technical Bull. No. 100. FFTC/ASPAC.
22. Lin, C., W. J. Busscher and L. A. Douglas. 1983 a. Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acidic soils : I modeling and simulation. Soil Sci. Soc. Am J. 47 : 1097—1103.
23. Lin, C., H. L. Motto, L. A. Douglas, and W. J. Busscher. 1983 b. Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acidic soils : II experimental curve fitting. Soil Sci. Soc. Am. J. 47 : 1103—1109.
24. Lin, C., W. J. Busscher and L. A. Douglas. 1983 c. Simulated effects of flow rate on phosphate retention in soils. Math. Comput. Simulation 25 : 430—435.
25. Lin, C., L. A. Douglas, H. L. Motto, and W. J. Busscher. 1986. Phosphate reaction models for the lakehurst soil in the New Jeersey pine barrens. Soil Sci.142 : 125—131.
26. Lin, C. 1987. Modeling the flow of immiscible fluids in soils. Soil Sci.143 : 293—301.
27. Lin, C., T. S. Liu, and T. L. Hu. 1987. Assembling a model for organic residue transformation in soils. Proc. Natl. Sci. Counc. B. ROC. 11 : 175—186.
28. Mansell, R. S., H. M. Selim, and J. G. A. Fiskell. 1977. Simu lated transformations and transport of phosphorus in soil. Soil Sci. 124 : 102—109.
29. Meadows, E. H. 1972. The limits to growth. Potomac Associates, New York.
30. Passioura, J. B. 1971. Hydrodynamics dispersion in aggregated media. I. Theory. Soil Sci. 111 : 339—344.
31. Richter, G. R. 1981 a. An inverse problem for the steady state difffussion equation. SIAMJ. Appl. Math. 41 : 210—217.
32. Richter, G. R. 1981 b. Numerical identification of a spatially varying diffusion coefficient. Math. Comput. 36 : 375—382.
33. Sun Ne-Zheng, and W. W-G Yeh. 1985. Identification of parameters structure in groundwater inverse problem. Water Resour. Res. 21 : 869—883.
34. Taha, H. A. and F. M. Stephen. 1984. Modeling with imperfect data : a case study simulating a biological system. Math. Comput. 39 : 109—115.
35. Wagner, B. J., and S. M. Gurelick 1986. A statistical methodology for estimating transport parameters : theory and application to one-dimensional advective-dispersive system. Water Resour. Res. 22 : 1303—1315.
36. Wilkerson, G. G., J. W. Jones, K. J. Boote, K. T. Ingram, and J. W. Mishoe. 1983. Modeling soybean growth for crop management. Transactions of the ASAE 63—73.

Application of Non-Linear-regression Method in the Determination of Parameters of Kinetic Adsorption Model of Heavy Metal in Soil[1]

Tsang-Sen Liu[2] and Chen-Fang Lin[3]

Summary

As the nonlinear adsorption model was often quoted in the study of phenomenon about solute transport and surface chemistry. Statistics and numetrical analysis, involved in the nonlinear model, were used in this research to inspect and minimize some errors might hidden in various conventional methods of parameter identification, for effectively regularizin greaction behaviors of system. Four kinds of red oxisols (fine, mixed, acid, hyperthermic paleusult) , with diverse capacity of adsorption, were mixed with 50 ppm and 100 ppm Cu^{+2}/Cd^{+2} and measured the ion concentrations of Cu^{+2}/Cd^{+2} under inequilibrium state at different time during the adsorption process. With the aid of numerical analysis software to obtain the parameters of nonlinear differential eqaution, the required conditions for solution of the equation can be investigate, and the meaning of parameters can be identified, too.

All the curves derived from 3 models were representative and significant (>0.95). According to the pseudo 2 nd order adsorption reaction, some tests came out the fact that the maximum amount of adsorption was irrationally smaller than the observed one, it implied the pseudo 2 nd adsorption can not completely or ideally explain the phenomenon of adsorption between heavy meatal ions and soil. After the model modified by reaction order, the irrational situation above was eliminated.

Due to the rather high auto-correlation of data attained at different time under the same experimental codition, the derived parameters were coincident with the simulated ones, but the variance caused was too large to acquire the efficient parameters. Hence, to make the derived parameters meaningful, the maximum amount of adsorption derived from kinetic adsorption model should base on at least 2 sets of different concentrations, 4 sets of various conditions for reaction order (n) , and more than 8 sets of different of coditions of reaction rate costants.

Key words : Parameter identification, Differential equation, Model.

1. Contribution No. 1888 from Taiwan Agricultural Research Institute.
2. Research Assistant, Department of Agricultural Chemistry, TARI, Wufeng, Taichung, Taiwan, ROC.
3. Professor, National Chung Hsing University, Taichung City, Taiwan, ROC.