



國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系

碩士論文

Department of Agricultural Chemistry

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

蛇紋岩土壤中氧化還原循環對重金屬溶解度的影響

Solubility of heavy metals controlled by
oxidation-reduction cycles in serpentine soils

陳歆妤

Hsin-Yu Chen

指導教授：陳尊賢 博士、許正一 博士

Advisors: Zueng-Sang Chen Ph.D. and Zeng-Yi Hseu Ph.D.

中華民國一百零六年七月

July, 2017

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

蛇紋岩土壤中氧化還原循環對重金屬溶解度的影響

Solubility of heavy metals controlled by
oxidation-reduction cycles in serpentine soils

本論文係 陳歆好 君(R04623016)在國立臺灣大學農業化學系
完成之碩士學位論文，於民國 106 年 7 月 6 日承下列考試委員審查通
過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳尊賢

(簽名)

(指導教授)

許正一

(指導教授)

鄒裕民

劉雨庭

王尚德



謝誌

本論文得以順利完成由衷感謝恩師 陳尊賢教授及 許正一教授的教導。研究所的兩年期間，兩位老師無論在學識或生活上都給予諄諄教誨，老師們總是提點我應有的研究態度與學術倫理，然而老師們對研究的熱忱與在專業領域的學術及推廣上犧牲奉獻未曾倦怠，實則學生們的典範。雖然研究過程中難免遇到挫折，但老師們總是給予鼓勵，一步步地將忐忑不安的我引導到正確的方向，並讓我有機會走訪臺灣其他縣市鄉鎮，甚至出國鍛鍊自己與增加國際觀，像父親般細心拉拔我長大。陳老師亦於同年榮退，能成為老師的關門弟子、進入土調大家庭是我莫大的榮幸，期許自己未來也能成為老師的驕傲。

感謝口試委員國立臺灣大學 王尚禮教授、國立中興大學 鄒裕民教授及 劉雨庭助理教授在論文上給我的建議和指正，使本研究能更加完善。感謝中興大學土壤環境科學系與臺灣大學農業化學系的老師們，大學到研究所的六年期間教導紮實的土壤相關課程，了解孕育萬物土壤之重要，使我以身為土壤人而感到光榮，以及特別感謝 黃裕銘老師及實驗室的學長姐們在大學時期的教導和鼓勵。

兩年來最珍惜和不捨的便是和土調實驗室夥伴相處的時光，一起經歷了許多場大小型研討會、上山下海的採樣行程，以及最有口福的實驗室聚餐，在此需再次感謝土調大家長 陳尊賢老師，自掏腰包照顧大家的身體健康，更有體力與精神面對未來的挑戰。感謝實驗室萬能的助理們小燕、淑鑫、家綺的日常照顧，處理實驗室許多繁雜的瑣事；感謝凍齡的阿至學姊、家興學長在研究上的指導與鼓勵，長兄如父，長姐如母般的帶領著我們；感謝特級大廚曉南的好味廣東料理和令人驚呼的臺語能力；感謝可靠的學長姐們韻圓、禎原、哲郁、子龍帶著我熟悉實驗室和實驗經驗的傳承，有土調小四寶的時光總是特別歡樂；感謝經常帶伴手禮回實驗室的畢業學長姐們，族繁不及備載，特別感謝依庭學姊許多研究和求職上的建議；感謝共體時艱的夥伴思瑄、爾璇，一起趕實驗、趕論文，共享生活中的小確幸；感謝學弟妹馳元、煜翔、芷晴、卓穎，雖然相處的時間不多，偶爾還要請你們幫忙跑腿，聽你們鬥嘴也為實驗室時光增添一點小樂趣，祝福你們未來研究順利，繼續陪伴老師和採樣團走遍台灣並放眼國際。

在實驗分析方面，感謝李達源老師實驗室的佳貞學姐、芷涵、亮宇協助，以及佳娟在學生實習課程的幫忙；感謝王尚禮老師實驗室的圓臺、學姊與學弟妹們，出借許多儀器和藥品，就算深夜和周末也不停歇的小花園是我的第二間實驗室；感謝本校地理環境資源系黃誌川老師實驗室的施學長和呂同學支援 IC 的借用和指導；感謝宜蘭大學森林暨環境資源學系蔡呈奇老師和學姐的無償幫忙，未來若有机会讓我回報大家。特別感謝國立臺灣大學、農業化學系、蘇淑芳系友、科技部等補助讓我可以到日本石川縣與阿爾巴尼亞參加國際會議與交流，拓展國際視野；以及感謝從小到大的好朋友們經常來探望、餵食，聽我傾吐苦水。

最後感謝我的家人，爸爸、媽媽及姊姊們，二十多年來的照顧，支持我的每一個選擇，放手讓我做自己想做的事，給我個遮風避雨的家。再次感謝大家。

蛇紋岩土壤中氧化還原循環對重金屬溶解度的影響

陳歆好

摘要

蛇紋岩含有高濃度的鉻、鎳和鈷，可能透過風化或氧化還原作用釋放到土壤中，進而被植物吸收或滲入地下水中，造成環境與人體健康的風險，尤其頻繁浸水的蛇紋岩水田土壤。本研究藉由模擬浸水土壤的氧化還原變化，以了解生物地球化學因子對鉻、鎳及鈷溶解度之影響，並提供蛇紋岩土壤的風險評估參考。供試土壤採自臺東縣池上鄉銅安山 (Ta) 與花蓮縣富里鄉無毛山 (Wm)，進行基本土壤特性與金屬全量分析。微系統裝置反應槽中加入風乾土與去離子水，土水比 1:8，並添加 20% 水稻稈作為微生物碳源，另以氮氣與氧氣控制 E_H 從 200 mV 還原至 -200 mV，再氧化至 250 mV，採集不同 E_H 下之泥漿樣品，經離心與過濾後，測定濾液中重金屬、可溶性有機碳 (DOC)、陰離子濃度，以及專一性紫外光吸收度 ($SUVA_{254\text{ nm}}$)。結果顯示，兩種土壤 pH 均隨 E_H 降低而提高，主要受到鐵(氫)氧化物溶解與生成以及微生物活動影響。DOC 濃度在氧化還原過程中增加，來自鐵(氫)氧化物溶解釋出、有機質降解與微生物代謝產物，由 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值可看出微生物代謝產物占 DOC 的比例隨時間增加。鉻主要以 $\text{Cr}_{2}\text{O}_{3(s)}$ 沉澱，溶解度極低，而鎳與鈷多以二價陽離子存在，受氧化還原作用影響較明顯，尤其 CEC 較大的 Ta 土壤，且當 pH 大於 8.5 時，可能發生 Co(OH)_2 沉澱。總體而言，蛇紋岩土壤中可溶性鉻濃度很低，但鉻、鎳及鈷均可能透過與 DOC 錯合而提高溶解度與穩定性，故蛇紋岩土壤地區水體中若含有高濃度 DOC，可能會增加這些重金屬的環境風險問題。

關鍵詞：蛇紋岩土壤、重金屬、微系統裝置、氧化還原電位、有機質。

Solubility of heavy metals controlled by oxidation-reduction cycles in serpentine soils

Hsin-Yu Chen



Abstract

Serpentine soils are characterized with high concentration of geogenic Cr, Ni, and Co. Although these metals are mainly bound in the mineral frameworks, they could be released into groundwater or absorbed by plant through weathering and oxidation-reduction cycles and further pose potential risk to the environment and human health, in particular paddy soil. The objectives of this study were to monitor the solubility of Cr, Ni and Co under a continuous range of pre-defined redox conditions as well as how soil biogeochemical factors regulate the dynamics of these metals, and to provide critical information on potential risk of metals released from serpentine soil. Two serpentine soils (0-20 cm in depth) were collected from eastern Taiwan and they were Ta and Wm soils. An automated biogeochemical microcosm (MC) system was used to simulate flooding condition in the soil, which equipped with an automatic-valve gas regulation system control of E_H by adding N_2 to lower E_H or O_2 to increase E_H . Each MC was filled with 300 g soil mixed with 60 g straw powder and ultrapure water in 1:8 ratio. E_H was set from 200 mV to -200 mV, then returned to 250 mV. The slurry samples were centrifuged and the supernatants were filtered. Metals, dissolved organic carbon (DOC), specific UV absorbance ($SUVA_{254\text{ nm}}$), and anions were determined in the supernatant.

The experimental results indicated that the temporal course of E_H and pH in the MCs revealed converse trends in both soils due to the consumption of H^+ accompany with the Fe-(hydr)oxides reductive dissolution. DOC increased along with straw breakdown and further complexed with Fe, Mn, Cr, Ni, and Co, and thus the soluble

metals became higher. The SUVA_{254 nm} values indicated the clear aromaticity of DOC but showed different components of DOC in two studied soils. The decline in SUVA_{254 nm} with time was resulted from the increase of organic acid generated by the growth of microbial population. Anion cycles seemed to be related to OM degradation, microbial mineralization, and immobilization. Cr existed as Cr₂O_{3(s)} in the tested soils and thus the concentration of soluble Cr was very low depending on redox change and sorption ability. Soluble Co increased with Ni particularly in the Ta soil with higher CEC, indicating that Co and Ni were both controlled by redox process because of their similar ionic diameters and the same adsorptive sites on soil colloid surfaces. However, Co might be precipitated as Co(OH)₂ when pH > 8.5 in the Wm soil. The soluble Cr, Ni, and Co trends with time were different in the two soils, because of the soil characteristics and mineral composition identified by the factor analysis. The solubility of Cr was very low and increase with DOC as well as Ni and Co, and thus we should pay attention to the water quality when DOC concentration becomes high in the study area.

Keywords: Serpentine soils, heavy metals, microcosm system, redox potential, organic matter.



目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	VII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 蛇紋岩與蛇紋石	3
2.2 臺灣蛇紋岩分布概況	5
2.3 蛇紋岩土壤特性	7
2.3.1 物理與化學性質	7
2.3.2 重金屬來源與移動性	8
2.4 鉻、鎳及鈷的毒性	9
2.5 重金屬在土壤的分佈與有效性	10
2.5.1 土壤中之鍵結型態	10
2.5.2 萃取方法與生物有效性	12
2.5.3 水稻吸收風險	13
2.6 重金屬的生物地質化學	15
2.6.1 E_H	15
2.6.2 pH	17
2.6.3 鐵錳(氫)氧化物	18
2.6.4 土壤有機質與可溶性有機碳	19
2.6.5 金屬陽離子與陰離子	20
2.7 土壤微系統	21
第三章 材料與方法	22
3.1 土壤樣品採集與製備	22
3.2 供試土壤基本性質分析	25
3.3 生物地質化學微系統試驗	31
3.3.1 生物地質化學微系統裝置	31



3.3.2 微系統操作	33
3.3.3 溶液樣品分析	34
3.3.4 土壤樣品分析	35
3.4 品質保證與品質控制	35
3.5 pH-E _H 圖與化學物種分布模擬	35
3.6 統計分析	36
第四章 結果與討論	37
4.1 供試土壤之基本性質	37
4.2 兩種土壤之重金屬與生物地質化學因子變化趨勢	39
4.3 Ta 土壤微系統	43
4.3.1 E _H 與 pH	43
4.3.2 生物地質化學因子	46
4.3.3 重金屬之溶解度	55
4.3.4 序列萃取	59
4.3.5 因素分析	62
4.4 Wm 土壤微系統	64
4.4.1 E _H 與 pH	64
4.4.2 生物地質化學因子	66
4.4.3 重金屬之溶解度	73
4.4.4 序列萃取	77
4.4.5 因素分析	79
4.5 可溶性鉻、鎳及鈷之物種變化	81
4.6 蛇紋岩水田系統重金屬溶出假說與風險評估	84
第五章 結論	87
第六章 參考文獻	88
第七章 附錄	94



圖目錄

圖 1、臺灣蛇紋岩分布地點	6
圖 2、金屬離子在土壤中的分布與移動性表現	11
圖 3、研究區域位置圖	23
圖 4、臺東地區氣溫與雨量平均分佈圖	24
圖 5、微系統裝置反應槽與微電腦控制器	32
圖 6、兩土壤微系統中重金屬及其他生物地質化學因子隨時間的變化趨勢	40
圖 7、微系統內金屬 pH-E _H 圖	42
圖 8、Ta 土壤微系統之 E _H 與 pH 變化趨勢，及泥漿樣品取樣點	45
圖 9、Ta 土壤之可溶性鐵(a)、錳(b)及鎂(c)隨 pH/E _H 變化關係	48
圖 10、Ta 土壤之可溶性 Cl ⁻ (a)、PO ₄ ³⁻ (b)及 SO ₄ ²⁻ (c)隨 pH/E _H 變化關係	51
圖 11、Ta 土壤之 DOC (a)與 SUVA _{254 nm} (b)隨 pH/E _H 變化關係	53
圖 12、Ta 土壤之可溶性鉻(a)、鎳(b)及鈷(c)隨 pH/E _H 變化關係	56
圖 13、Ta 土壤與微系統氧化還原循環前後之鉻、鎳及鈷序列萃取	60
圖 14、Ta 土壤之金屬與生物地球化學因子之因素分析結果	63
圖 15、Wm 土壤微系統之 E _H 與 pH 變化趨勢，及泥漿樣品取樣點	65
圖 16、Wm 土壤之可溶性鐵(a)、錳(b)及鎂(c)隨 pH/E _H 變化關係	68
圖 17、Wm 土壤之可溶性 Cl ⁻ (a)、PO ₄ ³⁻ (b)及 SO ₄ ²⁻ (c)隨 pH/E _H 變化關係	70
圖 18、Wm 土壤之 DOC (a)與 SUVA _{254 nm} (b)隨 pH/E _H 變化關係	72
圖 19、Wm 土壤之可溶性鉻(ab)、鎳(c)及鈷(d)隨 pH/E _H 變化關係	74
圖 20、Wm 土壤與微系統氧化還原循環前後之鉻、鎳及鈷序列萃取	78
圖 21、Wm 土壤之金屬與生物地球化學因子之因素分析結果	80
圖 22、水田系統之鉻、鎳及鈷溶解度增加假說	85



表目錄

表 1、不同岩石中之重金屬含量	4
表 2、施用有機肥前後水稻各部位中鉻、鎳及鈷濃度與土壤水萃取濃度	14
表 3、土壤中常見之氧化還原電位	16
表 4、供試土壤之物化性質	38
表 5、Ta 土壤生物地質化學因子之 Pearson 相關係數	47
表 6、Wm 土壤生物地質化學因子之 Pearson 相關係數	67
表 7、Ta 土壤溶液之鉻、鎳及鈷物種分布	82
表 8、Wm 土壤溶液之鉻、鎳及鈷物種分布	83
附錄表 A 1、鉻、鎳及鈷之序列萃取測值與回收率	94
附錄表 A 2、Ta-A 微系統土壤溶液測值	95
附錄表 A 3、Ta-B 微系統土壤溶液測值	96
附錄表 A 4、Wm-A 微系統土壤溶液測值	97
附錄表 A 5、Wm-B 微系統土壤溶液測值	98



第一章 前言

蛇紋岩 (serpentinites) 是由超基性岩類 (ultramafics) 受低度變質作用或熱水蝕變作用 (hydrothermal alteration) 後產生之蛇紋石為主的岩體。超基性岩類為二氧化矽含量低於 45%，且含有大量鐵鎂礦之火成岩，其原生礦物橄欖石及輝石變質成蛇紋石、磁鐵礦及水鎂石等礦物的過程稱為蛇紋岩化作用 (serpentinization) (克, 1988；許與蔡, 2011)。全世界從蛇紋岩母質風化而成之蛇紋岩土壤 (serpentine soil) 所占面積不到陸表的 1%，且多集中在板塊交界帶上，其特殊之土壤性質演化出獨特的蛇紋石生態系，並衍生出相關的環境問題，包括：一、地形不穩定，容易發生沖蝕 (Alexander et al., 2007)；二、鈣/鎂比值與磷鉀有效性低等，植物營養失調 (Cleaves et al., 1974; Oze et al., 2008)；三、含有石綿纖維礦物，可能引發肺癌 (Schreier et al., 1987)；四、礦物中重金屬鉻、鎳、錳與鈷等濃度高，恐造成土壤與地下水污染 (許與蔡, 2011)。

近年來，環保意識抬頭，世界各地逐漸開始關心重金屬污染環境的問題，臺灣的重金屬污染源主要是工業廢水排放、事業廢棄物棄置及掩埋與燃燒廢氣排放等，另外，土壤母質的高背景值亦有可能帶來地質來源的重金屬汙染。臺灣的蛇紋岩分布多在中央山脈以東與海岸山脈等板塊運動旺盛帶，蛇紋岩常被開採作為建材、工藝品與工業原料之用，為臺灣主要的礦產之一，增加蛇紋岩暴露於地表的機會。蛇紋岩母質風化後生成的蛇紋岩土壤具有天然的高濃度重金屬，花東地區的蛇紋岩土壤中鉻濃度可達 3,000 mg/kg，鎳濃度則可達 5000 mg/kg 以上 (Cheng et al., 2009)，且可能透過侵蝕與河水搬運作用，堆積在下游地區的土壤，擴大受蛇紋石類礦物的影響範圍 (Rinklebe et al., 2016a)。國際癌症研究署 (IARC) 將六價鉻及鎳列為確定對人體有致癌性的第一級致癌物，鈷為可能致癌的第二級，臺灣亦訂定鉻與鎳的土壤與地下水管制標準。高濃度的重金屬也會對植物造成毒害，徵狀包括黃化與生長受阻等，且根據土壤-植物障礙 (soil-plant barrier) 理論，鉻在土壤中溶解度低，極少吸收至植物體，鎳雖然能快速地被植物吸收，但達人體危害濃度前已出現植物毒害的徵狀，較少藉由攝食而進入人體，相較之下，鈷不具 soil-plant barrier，對動物或人體造成危害時還不致對植物造成毒害，較可能藉由食物鏈累積，對人體的健康風險較大 (Chaney, 1983)。

蛇紋石類礦物中的重金屬大多被固定在結晶構造當中，一般情況下，認為是低生物有效性與低移動性，但土壤與金屬的交互作用複雜，包含溶解 (dissolution)、吸持 (sorption)、錯合 (complexation)、移動 (migration)、沉澱 (precipitation)、吸收 (occlusion)、擴散 (diffusion)，以及揮發 (volatilization) 等 (Kabata-Pendias, 1993)，藉由土壤反應 (pH) 與氧化還原電位 (E_H) 的改變，可能使構造中的重金屬釋放出來，提高移動性。同時，土壤中的物質循環會受到許多生物、物理、化學性影響，稱為生物地質化學因子 (biogeochemical factors)，這些不同的因子亦隨著土壤 pH 與 E_H 改變，間接調控土壤中的重金屬。例如氾濫平原與水田等系統均會反覆地發生浸水與排水， E_H 變動頻繁，使土壤中各種作用產生時間與空間上的變異，即便是以微小的頻率、幅度與時間改變，均會對生態系統造成影響，釋出重金屬等物質 (Tockner et al., 2010)。

生物地質化學微系統 (biogeochemical microcosm system) 為模擬土壤浸水狀態與控制 E_H 的裝置，並藉由測定各種生物地質化學因子在不同 E_H 下的變化，可以了解 E_H 如何操控土壤因子間接影響重金屬的溶解度。過去透過微系統的研究已知土壤重金屬如 As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Se、Sr、V 和 Zn 等，與生物地質化學因子 pH、鐵錳氫氧化物、可溶性有機碳(DOC)、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 與專一性紫外光吸收度 (SUVA_{254 nm}) 等具有很高的相關性 (Rinklebe et al., 2016abc; Shaheen et al., 2014a)。過去多數研究對 E_H 條件的控制是由從還原條件逐漸氧化的過程，然而實際上田間的 E_H 變化多為周期性改變，例如水稻栽培的水分境況由浸水開始秧苗營養生長，而後曬田抑制無效分蘖，並在生殖生長前再次浸水幫助孕穗，最後完熟期會將水完全排乾。水稻為台灣的主要糧食作物，耕種面積占總耕種面積的三分之一，而水田中的重金屬可能被根系吸收進入食物鏈，或隨著淋洗作用進入地下水中，因此了解重金屬溶解度在 E_H 變動下的動態變化有助於瞭解食安與環境污染問題。

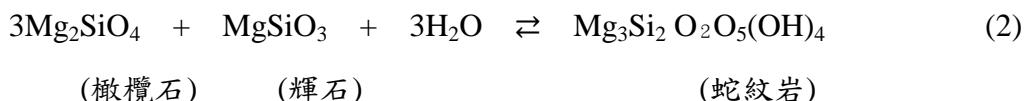
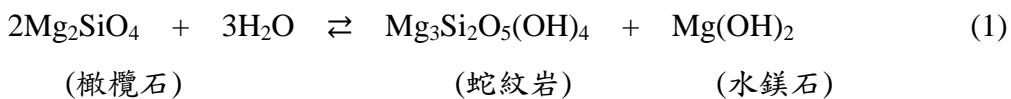
本研究目的為針對兩種重金屬背景濃度高的蛇紋岩土壤以微系統裝置進行 E_H 條件控制，測定氧化還原循環下重金屬鉻、鎳與鈷的溶解度變化，並探討其與生物地質化學因子 pH、DOC、Fe、Mn、Mg、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 與 SUVA_{254 nm} 間的相關性，以瞭解在不同土壤特性下， E_H 如何直接或間接調控重金屬的動態變化，以及提供浸水蛇紋岩土壤的環境風險評估參考。

第二章 文獻回顧

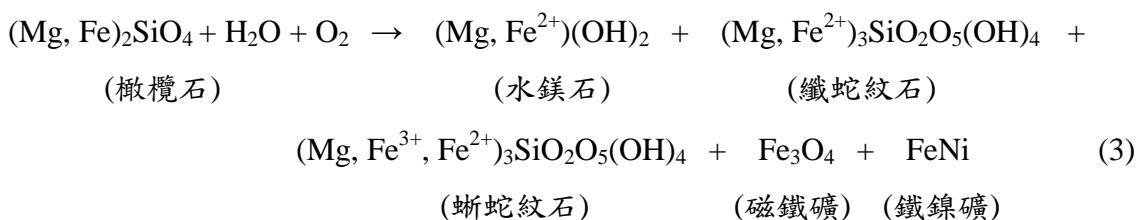


2.1 蛇紋岩與蛇紋石

蛇紋岩為橄欖岩等超基性火成岩受300–600°C熱水蝕變而成的變質岩，橄欖岩中的橄欖石(olivine)和輝石(pyroxene)等原生礦物經高溫、高壓與水作用後，逐漸轉變成蛇紋石(serpentine)、磁鐵礦(magnetite)及水鎂石(brucite)等礦物，此過程稱為蛇紋岩化作用(克，1988；許，2011)。蛇紋岩的礦物組成主要為蛇紋石(>82%)，其次是磁鐵礦(1~7%)、水鎂石(<5.9%)，及殘存的原生礦物如橄欖石、斜方輝石(orthopyroxene)、單斜輝石(clinopyroxene)、尖晶石(spinel)與鉻鐵礦(chromite)等，石英(quartz)及長石類(feldspar)等礦物則較少(劉等，2007)。蛇紋岩化作用的簡單化學反應可以下列表示之(Coleman, 1997)：



依據蛇紋岩化作用時的溫度、氧氣壓力等條件，可能生成不同種類的蛇紋石與其他產物，常見的蛇紋石種類包括葉蛇紋石、蜥蛇紋石及纖蛇紋石，分屬單斜、三斜和斜方晶系（陳等，2004），未平衡反應如下所示（Coleman, 1997）：



蛇紋岩等超基性火成岩源自地函噴發至地表，與地函的化學組成相似，具有較高濃度的 Co、Cr、Fe、Mg、Mn 及 Ni (表 1)，且部分重金屬可藉由同購置換進入橄欖石、蛇紋石等層狀矽酸鹽礦物中。蛇紋石礦物結晶構造為 1:1 型的層狀矽酸鹽，八面體中心為 Mg 離子，故為三八面體，理想之結晶化學式為 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ，但蛇紋石在土壤環境中不穩定，容易風化 (Alexander et al., 2007)，八面體發生同

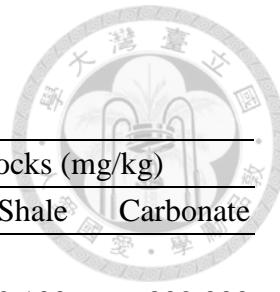


表 1、不同岩石中之重金屬含量

Table 1. The metal concentrations in different rocks.

Element	Plutonic rocks (mg/kg)			Sediment rocks (mg/kg)		
	Ultramafic	Mafic	Silicic	Sandstone	Shale	Carbonate
Al	20,000	83,000	73,000			
Ca	25,000	76,000	5,100	39,100	22,100	302,000
Co	150	48	1	0	19	0
Cr	1,600	170	4	35	90	11
Fe	94,300	86,500	14,200	9,800	47,200	3,800
Mg	204,000	46,000	1,600	7,000	15,000	47,000
Mn	1,620	1,500	390	100	850	1,100
Ni	2,000	130	5	2	68	20

(Alexander et al., 2006)

構置換後結晶化學式可表示為 $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn})_{2-3}(\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，顯示蛇紋石礦物的結晶構造中可能存在大量重金屬。



2.2 臺灣蛇紋岩分布概況

臺灣的蛇紋岩係因歐亞大陸板塊與菲律賓海板塊碰撞並伴隨火山活動而成，為雜亂的泥岩，含有橄欖岩、輝長岩及玄武岩等組合之雜岩碎塊地層（劉等，2007）。主要零星分布於中央山脈東側和海岸山脈，中央山脈東側之麓山地帶包括臺東烏石鼻、花蓮豐田、萬榮、瑞穗、玉里等地，以及海岸山脈之富里、電光、石頭山、虎頭山等地，另也產在蘭嶼火山碎屑岩所含的蛇紋岩塊之內（圖 1）。此外，蛇紋岩的金屬組成具地域性之差異，臺灣東部蛇紋岩的 Mn、Co 含量較低，其餘金屬元素如 Ni、Cr、Mg 含量之平均值與超基性岩時相近（劉等，2007）。

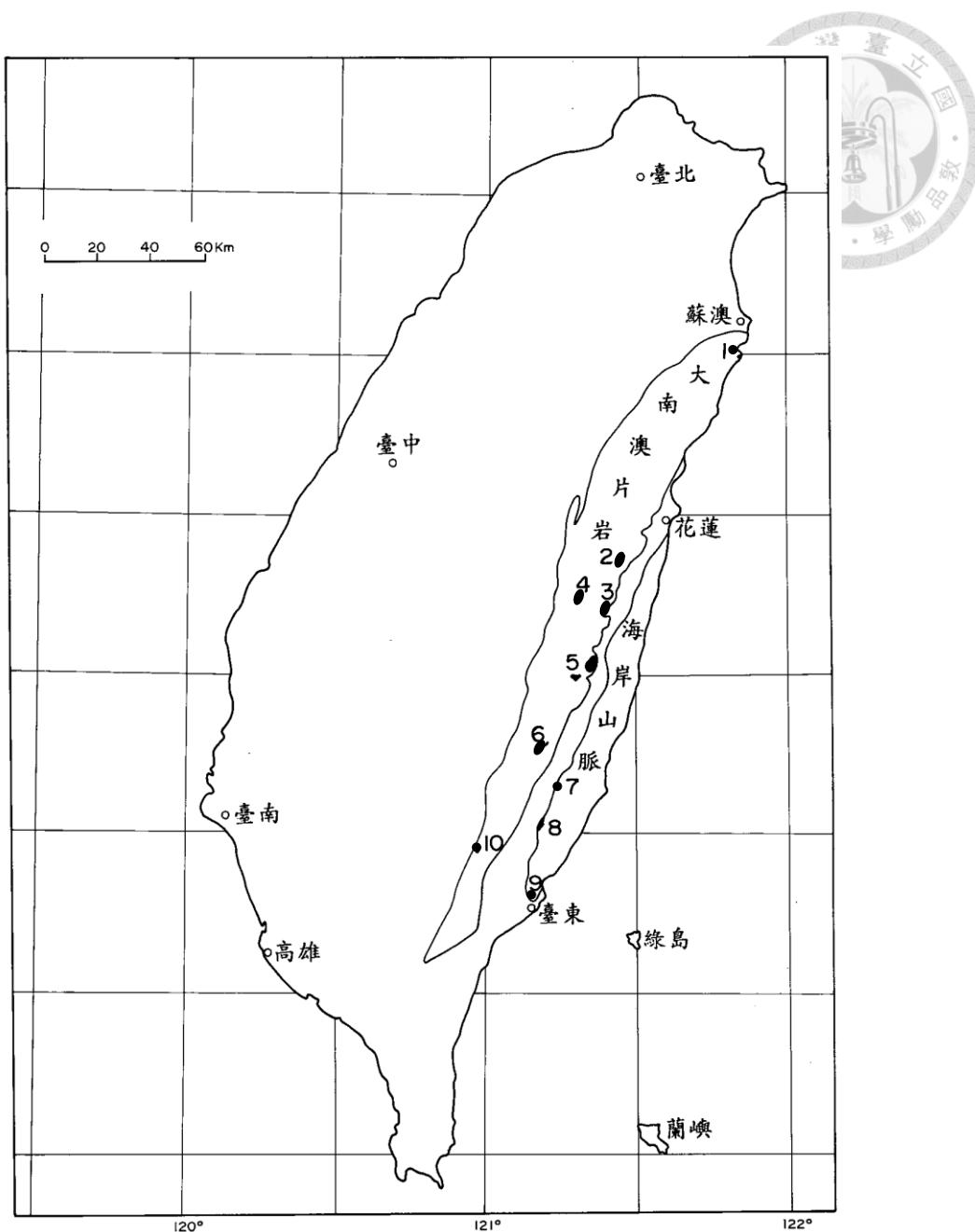


圖 1、臺灣蛇紋岩分布地點

1、烏石鼻；2、豐田；3、萬榮；4、王武塔；5、瑞穗；6、玉里；7、富里；8、關山電光；9、台東石頭山與虎頭山；10、小禿山，點面積大小不代表實際面積。
(陳，1998)

Fig. 1. Distribution of serpentinites in Taiwan.



2.3 蛇紋岩土壤特性

2.3.1 物理與化學性質

在物理方面，岩石的結構會影響地形的穩定性，蛇紋岩塊多為切面且破碎，抵抗外力的能力差，且蛇紋石等礦物抗風化能力差，即便在坡度不大的地形，也容易造成崩塌 (Alexander et al., 2006)。蛇紋石類中纖蛇紋石是一種石棉纖維礦物 (asbestos fibers)，石綿具有耐高溫、耐酸鹼、抗腐蝕、耐磨、絕緣等特質，工業用途廣泛，但吸入後可能引發肺癌等病變，國際癌症研究署 (IARC) 已將其列為第一類人體致癌物。化學方面，因蛇紋岩為超基性火成岩變質而成，其化學組成與地函較為相似，富含 Mg、Fe、Si 和 O，而一般地殼岩石中較多 Al、Ca、Na、K 和 P (Alexander et al., 2006)，因此蛇紋岩土壤常缺乏 Ca、K 和 P 等植物所需大量元素，且高風化程度的蛇紋岩土壤中的鐵氧化物含量高，容易固定含氧陰離子，如磷酸根，而使植物缺磷 (Alexander, 1985)，若為砷污染土壤，也可能吸附較多的砷酸根。然而，蛇紋岩土壤的有效性 Ca 與有效性 Mg 的比值較低 (Cleaves et al., 1974)，且多數植物對 Ca 的需求量高於 Mg，造成植物生長勢較差，或演化出耐低 Ca/Mg 比的生態系統 (Alexander, 1988)。此外，地函噴發也夾帶較高濃度的重金屬 Mn、Cr、Ni 和 Co，故低養分有效性、元素不平衡以及高重金屬濃度等被認為是限制植物生長因子，造成蛇紋岩土壤的生產力較低。另外，低容水量 (water-capacity) 也可能是限制植物與微生物生長的因素之一 (Doubková et al., 2012)。

隨著土壤的風化與淋洗作用，蛇紋岩土壤的生產力會逐漸提高。因為土壤對 Mg 的吸附力較 Ca 弱，當降雨量大且排水良好時，淋洗增加，使 Ca/Mg 比值從 0.35 提高至 1.0 以上 (Alexander et al., 1985)，且植物對 Ca 的循環利用大於 Mg，因此表土的 Ca/Mg 比較底土高，A 層甚至可達 3.0 以上 (Alexander et al., 2007a)，與其他非超基性火成岩土壤會隨淋洗肥力降低的性質相反 (Lee et al., 2003)，且移動性較高的重金屬如 Mn、Ni 和 Co 等也會一同被淋洗，使蛇紋岩土壤生產力增加 (Alexander et al., 1988)。另外，有機質造成的酸化作用也會促進蛇紋岩礦物的風化，釋放大量的 Mg 和其他元素，使表土的鹽基飽和度大於 50% (Bonifacio et al., 1997)。



2.3.2 重金屬來源與移動性

土壤中重金屬主來源包括地質生成及人為輸入，地質生成指礦物中的重金屬。在特定的土壤與植物條件下，可能具有生物有效性，人為輸入則有許多不同途徑，對植物而言，人為輸入大多屬於高移動性與高有效性，然而兩者均可能透過土壤的風化過程改變金屬的型態，且受到不同土壤性質的影響 (Kabata-Pendias, 1993)。

天然土壤中的重金屬含量受到母岩影響，蛇紋岩的重金屬來自地函物質隨著火山作用沿板塊邊緣出露地表，因此蛇紋岩土壤的 Cr 與 Ni 含量特別高 (許與蔡，2011)，且底土與母岩的濃度較表土高 (Burt et al., 2001)。一般土壤中重金屬平均濃度為 Cr 60 mg/kg、Ni 30 mg/kg、Co 10 mg/kg，而超基性蛇紋岩中重金屬濃度可高達 Cr 100,000 mg/kg、Ni 3000 mg/kg、Co 520 mg/kg (Kabata-Pendias, 2011)。

重金屬含量與移動性會受土壤礦物組成的影響，蛇紋岩土壤中 Cr、Ni 及 Co 來自不同礦物，其中與三價金屬陽離子有關的礦物抗風化能力較與二價金屬陽離子有關的礦物好，如 Cr 主要來自於抗風化能力極強的尖晶石類 (spinals)，如鉻鐵礦，而 Ni 和 Co 與 Mg 的半徑相似，以同構取代存在於蛇紋石與橄欖石，且蛇紋石與橄欖石等層狀矽酸鹽礦物的抗風化能力較氧化物的尖晶石差，故 Ni 與 Co 的溶解度、移動性及有效性遠高於 Cr (許與蔡，2011；劉等，2007)，又橄欖石的抗風化較蛇紋石差，母質變質程度低的蛇紋岩土壤其金屬移動性更高 (Kierczak et al., 2016)。此外，綠泥石也可能提供大量的 Cr，亦有少量的 Cr 因半徑與 Fe 相近而同構取代於蛇紋石八面體中 (Kierczak et al., 2016；劉等，2007)。蛇紋岩土壤中 Mn、Fe 及 Ni 移動性較高，容易隨水分移動，並累積在乾溼交替的邊界，而 Al 與 Cr 的移動性較低 (Lee et al., 2001)。由於各種礦物的抗風化能力不同，不同礦物分布於不同土壤粒徑大小，橄欖石、輝石和蛇紋石多存在於細砂粒 (500-63 μm) 中，尤其年輕的土壤和 C 層 (Alexander et al., 2007)，而石英和長石等抗風化能力好的原生礦物亦存在於砂粒中。黏粒 (<1 μm) 主要為次級矽酸鹽礦物，若風化程度強，蛇紋石礦物可能會風化成蒙特石類礦物，則黏粒組成以膨潤石和蛭石為主。因此，細砂粒中密度大的礦物為主要的重金屬來源，且黏粒對重金屬的吸脫附作用也相當重要 (Rinklebe et al., 2016a)。



2.4 鉻、鎳及鈷的毒性

適量的 Cr、Ni 及 Co 是植物、動物以及人類的必須元素，但過量時便會造成毒害，另外重金屬的物種也會影響生物有效性與毒性，因此重金屬的物種與濃度是評估毒性的重要依據。一般情況下，Cr 少以單獨的陽離子態存在，而是以水合態與含氧陰離子較多，例如 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 CrO_4^{2-} 等，故以 Cr(III)、Cr(VI) 表示。國際癌症研究署 (IARC) 將 Cr(VI) 列為確定對人體有致癌性的第一級致癌物，Cr(III) 則為第三級，無明確資料顯示 Cr(III) 是否對人體具致癌性。Cr(VI) 物種 CrO_4^{2-} 可以藉由磷酸根和硫酸根的通道蛋白進入人體，並對 DNA 造成氧化壓力，造成基因突變而形成癌細胞，目前已知 Cr(VI) 可能導致鼻癌和肺癌 (Duffus, 2005)。IARC 亦將 Ni 及其化合物列為第一級致癌物，以 Ni 物種而言，不可溶的 Ni 化合物具有較高的致癌性，如 NiS、NiO 及 Ni_3S_2 ，多由呼吸道進入人體，而環境中的可溶性 Ni 以 Ni^{2+} 及其水合離子與錯合物最多。Ni 及其化合物可能藉由鈣離子通道蛋白 (Ca^{2+} channels)、噬菌作用 (phagocytosis) 或專屬的運輸機制進入細胞，對人體造成許多影響，包括使 DNA 甲基化、基因失去表現、抑制某些蛋白質表現、體內 Ca 離子平衡失調、誘導氧化壓力，甚至引發肺癌與乳癌等 (Denkhaus and Salnikow, 2002)。IARC 將 Co 列為可能致癌的第二級，目前已有研究指出無論是可溶或不可溶性的 Co 都可能對老鼠呼吸道、腎上腺造成傷害且與血癌與胰臟癌有關 (Behl et al., 2015)，且 Co 化合物造成的氧化壓力較 Ni 化合物大 (Denkhaus and Salnikow, 2002)。

重金屬可能藉由淋洗進入地下水，臺灣訂定 Cr 與 Ni 的土壤與地下水管制標準，地下水的管制標準分別為 0.5 與 1.0 mg/L，而土壤管制標準分別為 250 與 200 mg/kg，Co 則尚未訂定管制標準。不同植物物種對重金屬的耐受性不同，毒害徵狀亦不相同，常見的重金屬毒害徵狀包括葉片黃化與生長受阻等。根據土壤-植物障礙 (soil-plant barrier) 理論，將元素在土壤、植物與動物之間的轉移分為四類：第一類為低風險元素，在土壤中溶解度低，極少吸收至植物體內，一般是因為土壤或粉塵直接汙染所致，如銀 (Ag) 與鉻 (Cr)；第二類健康風險小，易被土壤膠體固定，如果被植物吸收，也存在根部而不會立即轉運到食用部位，如砷 (As)、汞 (Hg) 與鉛 (Pb)；第三類可以立即被植物吸收，但達到植物毒害濃度時，還不致影響動物或人類健康，對動物或人類健康風險較低，如銅 (Cu)、錳 (Mn)、鎳 (Ni) 與鋅 (Zn)；第四類對動物或人類健康風險最大，其造成人體危害濃度時，還不致



造成作物毒害，為農作物食品安全上最需要關注的重金屬污染問題，如鎘 (Cd)、鉻 (Co) 及硒 (Se) 等 (Chaney, 1983)。因此，蛇紋岩土壤中，相較於高濃度的 Mn、Cr、Ni 等，Co 更容易藉由植物吸收而進入食物鏈累積，具有潛在的健康風險。

2.5 重金屬在土壤的分佈與有效性

土壤為一複雜且不均質的系統，重金屬可藉由吸附、固定、錯合等方式與土壤膠體作用，或以離子態存在於土壤溶液中，而重金屬的分布與鍵結型態會影響其移動性與生物有效性。

2.5.1 土壤中之鍵結型態

Brian (2013) 說明金屬在土壤中的分布 (圖2)， M_{inert} 表示內在的金屬，包括同構取代或抗風化較強的原生與次生礦物中，隨著礦物風化、有機質降解及氧化還原改變等作用釋放到土壤溶液中，需要數年的時間。 $M_{non-labile}$ 為吸附後便受動力學限制，很難脫附的不可逆金屬離子，稱作吸附滯留 (adsorption hysteresis)，需要經過數天至數月的時間才能釋出，且其脫附反應不需要氧化還原改變或物質的降解，可能被吸附於固相或在溶液中，包括固定在礦物構造層間、金屬共沉澱、礦物或有機質表面官能基吸附等。 M_{labile} 為可以自由發生吸附與脫附反應的可逆金屬離子，且反應快速，不會發生吸附滯留的情形，包括靜電吸附和擴散電雙層 (diffuse double layers) 中的金屬離子及溶液中可逆的無機與有機金屬錯合物，如可溶性的黃酸 (fulvic acid)、腐植酸 (humic acid)。 $M.(H_2O)^{2+}$ 代表自由的水合金屬離子，常以錯合形態 (ML_{labile} 或 $ML_{non-labile}$) 存在於溶液中，具有很高的生物有效性與移動性，故 M_{labile} 與 $M.(H_2O)^{2+}$ 為本篇研究探討氧化還原改變影響的主要金屬型態。

重金屬的分布除了受吸附劑本身的影響外，也受重金屬物種影響其固定與吸附的能力。根據土壤條件的不同，自然環境中的 Cr 物種包括陽離子與陰離子，且價態可以從 -2 至 +6 價，其中又以 +2、+3 及 +6 價最多，當 pH 大於 5.5 時，以 Cr(III) 最多且最穩定，亦存在少量不穩定的 Cr(VI)。而 Ni 與 Co 以 -1 至 +4 價存在自然界居多，其中又以二價最穩定，風化後的 Ni 可能鐵錳氧化物吸附，也與各種無機和有機配位基結合，例如：鹵化物 (halides)、硫酸鹽 (sulfates)、磷酸鹽 (phosphates)、碳酸鹽 (carbonates) 和腐植酸 (humic acids) 等。此外，Ni 具有親硫性 (sulfophilic)，易與 As 和 S 形成礦物。Co 在侵蝕與氧化環境中常氧化成負三價的陰離子 $Co(OH)_3^{3-}$ ，

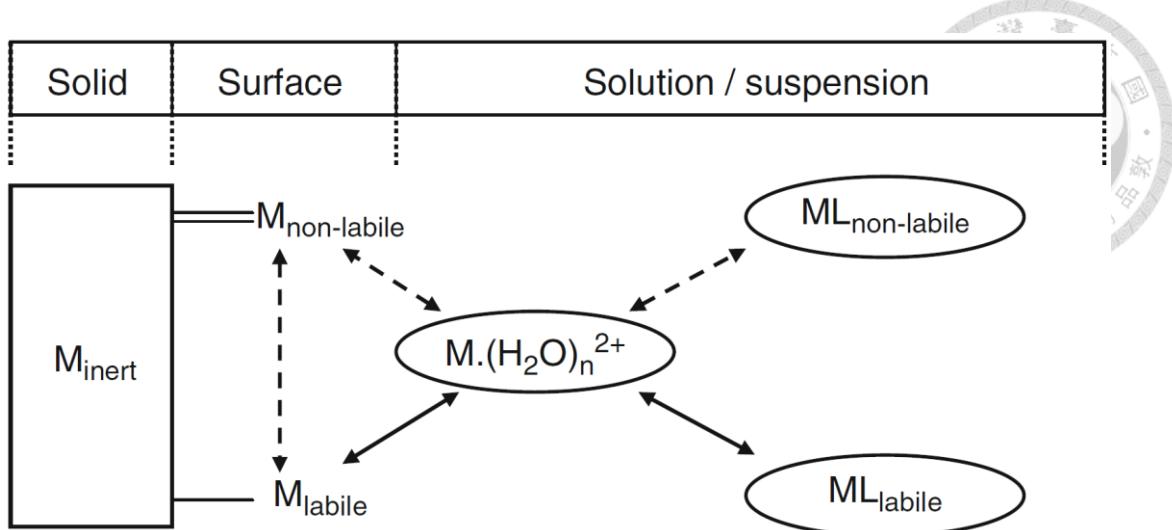


圖 2、金屬離子在土壤中的分布與移動性表現

Fig. 2. Schematic representation of three-phase divalent metal ion equilibria in soils. Broken and solid reversible arrows represent kinetically constrained and ‘instantaneous’ reactions respectively; ‘ML’ represents metal ions bound to soluble ligands. (Brian, 2013)



在酸性土壤中有較高的移動性，且與 Ni 一樣容易被鐵錳氧化物吸附 (Barałkiewicz and Siepak, 1999)。

2.5.2 萃取方法與生物有效性

土壤重金屬總量包括全部的鍵結型態，不能代表重金屬的移動性、有效性及毒性，總量中以可交換態、鐵錳氧化物鍵結態及有機質鍵結態較為重要，容易被植物和微生物吸收，或淋洗至地下水中。而重金屬在土壤中的鍵結型態可利用序列萃取來了解，常見的序列萃取方法包括 Tessier (1979) 提出將土壤中的重金屬分為可交換態、碳酸鹽鍵態、鐵錳氧化物鍵結態、有機質鍵結態與殘留態，以及歐盟提出之 BCR (Community Bureau of Reference) 序列抽出法 (Sutherland and Tack, 2003)，相較於前法少了碳酸鹽鍵結態，較適用於非碳酸鹽母質的土壤。臺東池上鄉振興村之安銅山研究中指出蛇紋岩土壤中的 Cr、Ni 之結合型態皆以殘留態為主，生物有效性與移動性低，但植體中的平均濃度仍比一般植體濃度高，表示高重金屬背景值的土壤，即便多屬於低有效性，仍有可能種出含重金屬含量偏高的作物 (陳，2005)。

另外，也可以利用單一試劑的萃取方法來了解重金屬在土壤中的有效性，Lago-Vila (2015) 在西班牙蛇紋岩土壤的重金屬有效性萃取實驗中，利用五種萃取試劑來評估蛇紋岩土壤中 Cr、Ni 和 Co 的有效性，發現利用 CaCl_2 萃取金屬的效率最好，而利用低分子量混合有機酸（醋酸：乳酸：檸檬酸：蘋果酸：甲酸以莫爾比 4:2:1:1:1 混合）萃取的金屬最能代表生物有效性，但萃取能力依不同土壤性質而異，如 pH、陽離子交換容量、有機碳與黏粒含量等也會影響金屬在土壤中的表現 (Adamo et al., 2002)。



2.5.3 水稻吸收風險

臺灣目前對食用米的重金屬管制標準僅有汞 0.05 mg/kg 、鎘 0.4 mg/kg ，以及鉛 0.2 mg/kg (行政院衛生署(現衛生福利部)，1987)，鉻、鎳及鈷仍無法規限制，而依據土壤重金屬全量管制。現行的土壤污染管制標準為鉻 250 mg/kg 、鎳 200 mg/kg ，然而依管制標準第二條「本標準所列土壤中物質濃度，受區域土壤地質條件及環境背景因素影響，經具體科學性數據研判非因外來污染而達本標準所列污染物項目之管制值，得經中央主管機關同意後，不適用本標準」，蛇紋岩土壤的天然高背景值不在管制範圍內。

吳 (2009) 研究不同施肥條件下蛇紋岩土壤中重金屬之溶出特性與水稻吸收量 (表 2)，其供試土壤亦為池上地區膨轉土，其土壤 Cr、Ni 全量濃度分別為 2060 、 2210 mg/kg ，水稻盆栽試驗的 E_H 變化約為 200 至 -200 mV ，在土壤水萃取 ($1:5\text{ w/v}$) 之重金屬溶出量均小於 1 mg/kg 。吳 (2009) 的研究結果發現水稻中的 Cr、Ni 及 Co 多累積於根部，在不施肥條件下濃度分別為 Cr 16.2 mg/kg 、Ni 143 mg/kg 及 Co 64.6 mg/kg 。然而，食用部分的穀粒以 Co 15.8 mg/kg 最高，其次為 Ni 4.90 mg/kg 、Cr 2.43 mg/kg ，顯示 Co 的生物有效性最高，且施用 0.5% 油粕堆肥後穀粒中累積的 Cr、Ni 濃度增加，可能是因為油粕堆肥分解後產生的 DOC 提高 Cr 與 Ni 溶解度，並促進植物的吸收。賴與陳 (2005) 認為在現行的法規標準下種植的糙米 Cr 濃度普遍小於 4 mg/kg ，而 Ni 濃度小於 14 mg/kg ，應是可食用之安全濃度。臺灣目前無訂定食品相關或土壤與地下水中 Co 之管制標準，國外研究認為一般植體中 Co 濃度小於 10 mg/kg (Collins and Kinsela, 2011)，與吳 (2009) 的實驗結果相似。雖然種植於蛇紋岩土壤的糙米濃度偏高，但目前仍無相關研究指出食用後可能會對人體造成健康危害。然而，經過風化與氧化還原作用釋放的重金屬除了透過作物吸收被動物與人類食用外，也需注意是否會透過逕流與淋洗進入地下水與飲用水系統，飲用水中的重金屬問題對人體的健康危害風險較大於作物吸收。

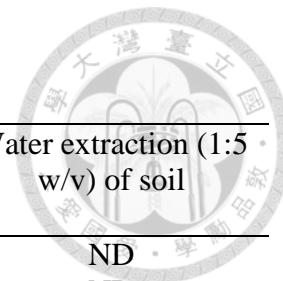


表 2、施用有機肥前後水稻各部位中鉻、鎳及鈷濃度與土壤水萃取濃度

Table 2. Concentration of Cr, Ni, and Co in rice plant and soil water extraction.

treatments	brown grain	stalk	husk	root	Water extraction (1:5 · w/v) of soil
Cr(mg/kg)					
unfertilized	2.43±0.75	1.60±1.14	1.06±2.13	16.2±7.82	ND
0.5% oilseed compost	4.03±0.45	0.99±1.20	3.56±2.00	16.4±11.4	ND
Ni(mg/kg)					
unfertilized	4.90±1.93	8.08±0.65	7.24±1.65	143±18.8	0.32±0.04
0.5% oilseed compost	6.71±1.11	6.60±1.56	7.45±1.23	198±70.4	0.25±0.14
Co(mg/kg)					
unfertilized	15.8±3.97	23.8±4.60	32.8±4.65	64.6±8.80	0.33±0.39
0.5% oilseed compost	14.4±6.23	25.5±3.81	29.3±5.13	56.3±5.63	0.95±0.07

(吳，2009)



2.6 重金屬的生物地質化學

重金屬在土壤中的循環會受到許多生物性、物理性及化學性等因素影響，統稱為生物地質化學因子 (biogeochemical factors)，因子間存在交互作用，間接調控重金屬的有效性與移動性。常見的生物地質化學因子如下，將逐一討論：

2.6.1 E_H

氧化還原是一種電子轉移反應，故氧化還原電位 (E_H) 為表達電子活性的方式，氧化還原作用同時涉及質子的轉移，受 pH 值影響，可以用 Nernst 方程式表示：

$$E = \frac{RT\ln(10)}{F} \times -\log_{10}e^- \approx -59 \log_{10}e^- \text{ (at } 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

$$E_H = E_0 - \frac{RT\ln(10)}{F} \left(\frac{n_H}{n_e} \right) pH \approx E_0 - 59 \left(\frac{n_H}{n_e} \right) pH \text{ (at } 25^\circ\text{C}) \quad (5)$$

其中，R為氣體常數，T為溫度，F為法拉第常數 (Faraday constant)，E為電位 (電動勢)， E_0 為標準氧化還原電位， n_H 、 n_e 分別代表質子和電子轉移數。每種物質都有最穩定的 E_H ，當環境 E_H 高於穩定值時，物質容易失去電子而發生氧化反應，反之，當環境 E_H 低於穩定值時，物質容易得到電子而發生還原反應。然而，土壤為不均質環境，氧氣在大小不同的孔隙中擴散，土壤 E_H 變異大，因此物質在土壤中發生氧化還原的 E_H 常以一段範圍來表示 (表3)。

土壤氧化還原的動力為微生物分解有機質時釋出電子與質子，一般而言，有機質為土壤中主要的電子供應者，而氧氣為最終電子接受者。然而，當土壤浸水後，孔隙間的氧氣減少，由其他 E_H 較高的物質作為電子接受者而發生還原反應，間接影響金屬的吸附行為。Brian (2013) 提出 E_H 藉由五種方式影響金屬的吸附，包括改變pH、溶解鐵錳氧化物、改變離子價數與種類、形成碳酸鹽與硫化物沉澱，以及生物甲基化作用等。在浸水環境中，土壤反應會趨向中性 (pH6.5-7.5)，藉由二氧化碳溶於水中形成碳酸降低pH，或藉由物質還原作用消耗 H^+ 以提升pH，影響土壤的吸附特性。此外，當 E_H 低於鐵錳(氫)氧化物的還原電位時，鐵錳(氫)氧化物還原並釋出 Fe^{2+} 與 Mn^{2+} ，同時原先吸附於鐵錳(氫)氧化物上的金屬離子也被釋出，且與 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 競爭膠體表面吸附位置。還原條件下，因為pH的提高與(氫)氧化物的溶解，會使本來吸附在(氫)氧化物上的陰離子被釋放出來到溶液中，如磷酸根、

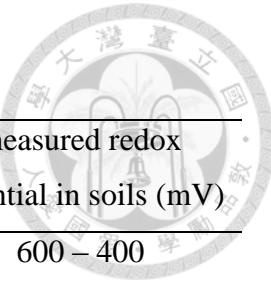


表 3、土壤中常見之氧化還原電位
Table 3 Common redox potential in soils.

reaction	E_H at pH 7 (mV)	measured redox potential in soils (mV)
$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O$	820	600 – 400
$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ = NO_2^- + H_2O$	540	500 – 200
$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	400	400 – 200
$FeOOH + e^- + 3H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$	170	300 – 100
$SO_4^- + 6e^- + 9H^+ = HS^- + 4H_2O$	-160	0 – -150
$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$	-410	-150 – -220
$(CH_2O)n = \frac{n}{2}CO_2 + \frac{n}{2}CH_4$	–	-150 – -220

(Bohn et al., 2001)



碳酸根、腐植酸與黃酸等。金屬離子與DOC錯合可能增加金屬溶解度 (Grybos et al., 2007)，亦可能因鐵錳氧化物吸附與金屬離子錯合的有機酸，反而降低金屬的移動性 (Vermeer et al., 1999)。

電子與質子的活性會影響物種穩定性， E_H 與pH能夠改變金屬離子價數與種類，並根據離子活性、溫度與壓力等熱力學參數可以繪製成各種金屬的 E_H -pH圖，亦有模式可以預測在特定 E_H 、pH及離子濃度條件下的金屬物種，如Visual MINTEQ。當土壤還原時，金屬離子得到電子，價數降低，並且可能與氫氧根、碳酸根等官能基結合而改變金屬種類，進而影響其在不同土壤中的吸附、沉澱表現，例如Cr(VI)還原成Cr (III) 的 Cr^{3+} 與 CrOH^{2+} 等，除了毒性降低外，陽離子較容易被土壤吸附而降低移動性。此外，某些厭氣微生物可能使金屬與類金屬元素被甲基化，進而改變元素的移動性、有效性，甚至是毒性，例如甲基汞的毒性較無機汞高，而甲基砷的毒性較無機砷低。

2.6.2 pH

土壤 pH 是影響金屬溶解度的主要原因之一，除了影響金屬物種與價數外，Brian (2013) 提出三點 pH 對金屬陽離子吸附的影響，以 pH 上升為例，首先，鐵錳(氫)氧化物、鋁矽酸黏粒邊緣及有機質的表面官能基去質子化，負電荷增加，提高金屬陽離子的吸附量。例如，可溶性腐植酸與黃酸在鹼性環境中負電荷增加，且親水性增加，容易與金屬離子鍵結，提高金屬的溶解度，故金屬的溶解度與可溶性有機碳 (DOC) 有很好的相關性。其次，礦物結構破壞後產生的陽離子可能重新沉澱，如 Al^{3+} 和 AlOH^+ 在中性時以 $\text{Al(OH)}_3(s)$ 沉澱，減少鋁離子的競爭吸附，而增加其他金屬離子的吸附。此外， H^+ 可以直接參與吸附與氧化還原反應 (Rinklebe and Shaheen, 2017)，高濃度的 H^+ 與金屬陽離子競爭與陰離子錯合，使金屬離子釋出，或作為優勢物種競爭膠體表面的吸附位置。

土壤 pH 愈高，有機質對金屬陽離子的吸附能力愈強，然而，其表面官能基複雜，在不同 pH 下具有不同表現，一般而言，金屬與有機質的錯合物在 pH6–7 時的溶解度較高 (Kabata-Pendias, 1993)。過去研究指出土壤 pH 與 EDTA 萃取 Cr、Ni 和 Co 有顯著相關，顯示 pH 會影響金屬元素的有效性及土壤的吸附能力 (Kierczak et al., 2016)。另外，在 pH 7 時土壤對 Ni 的吸附能力最強 (Rinklebe and Shaheen, 2017)。



2.6.3 鐵錳(氫)氧化物

被土壤中鐵錳(氫)氧化物所吸附的金屬移動性較低，對植物而言屬於非有效性的型態，例如水稻根系產生的鐵膜能夠吸附砷離子，減少砷對水稻造成的毒害 (Liu et al., 2004)。鐵錳(氫)氧化物與金屬離子的作用分為共沉澱及吸附作用，共沉澱係指當土壤從還原狀態氧化時，鐵或錳離子會再次形成(氫)氧化物，同時與鐵、錳離子半徑相似的金屬離子可能一起進入(氫)氧化物構造當中固定，如 Ni^{2+} ，且共沉澱固定的能力依金屬種類而異，已知 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni}$ (Contin et al., 2007)。吸附係指金屬離子受(氫)氧化物表面的負電荷吸引，使金屬的移動性降低，包括較強鍵結的內圈錯合 (inner-sphere complex) 與較弱鍵結的外圈吸附 (outer-sphere complex)，依金屬移動性而言，受外圈錯合者移動性最高，其次是內圈錯合，而共沉澱的移動性最差。

鐵錳(氫)氧化物受土壤 pH 影響帶電性，並改變對金屬離子的吸附能力。鐵(氫)氧化物的等電荷點 (point of zero charge, PZC) 介於 pH 7–8.5，而錳(氫)氧化物的 PZC 約 pH 1.5–4.6 (McKenzie, 1977)，在中性土壤中，鐵(氫)氧化物帶正電、錳(氫)氧化物帶負電，陰離子主要吸附於鐵(氫)氧化物，而陽離子則主要吸附於錳(氫)氧化物，當 pH>8.5 時，鐵(氫)氧化物吸附陽離子的能力提高。然而，鐵錳(氫)氧化物的溶解與形成同時受到土壤 E_H 和 pH 的影響，當土壤 E_H 下降或 pH 下降時，鐵錳(氫)氧化物還原成 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 並溶解，同時將共沉澱或吸附的金屬離子釋出，溶液中金屬濃度增加 (Shaheen et al., 2014a; Rinklebe et al., 2016)。

過去有許多研究證明鐵錳(氫)氧化物和 Co、Ni、As、V、Pb、Cr 及 Zn 相關性很高，例如 Co 和錳氧化物， Co^{2+} 可以在錳氧化物表面氧化成 Co(III)，或因 Co(III) 和 Mn(IV) 半徑相似，而發生同構置換 (McKenzie, 1977)。鐵氧化物的比表面積較錳氧化物高，對金屬的吸附量較大 (Rinklebe and Shaheen, 2017)，且 Ni 能藉由雙牙基共享邊緣的方式與鐵氧化物形成內圈錯合 (Arai, 2008)。此外，金屬與鐵錳(氫)氧化物的鍵結也受時間影響，Rinklebe and Shaheen (2017) 提出在沖積土 (Fluvisols) 短期浸水後 Ni 主要和結晶性鐵氧化物鍵結，但長期浸水的灰化土 (Gleysols)，則與無定型鐵氧化物鍵結為主，指出浸水的時間、區域與氧化還原狀態均會影響 Fe 的化學，並影響 Ni 的鍵結與有效性。



2.6.4 土壤有機質(SOM)與可溶性有機碳(DOC)

有機質上有許多負電荷的基團，且比表面積大，具有較大的陽離子交換容量(CEC)，對金屬陽離子有很高的吸附能力，在蛇紋岩土壤中，SOM 含量與 EDTA 萃取 Cr、Ni 濃度呈正相關 (Kierczak et al., 2016)。此外，微生物降解有機質後，會產生小分子的可溶性有機碳 (DOC)，例如多酚、簡單脂肪酸、醣酸與胺酸等有機酸，其中又以腐植酸 (humic acid) 和黃酸 (fulvic acid) 為主。DOC 可被土壤膠體吸附，或是與土壤膠體競爭吸附金屬離子形成錯合物，金屬與 DOC 的錯合物能夠被植物吸收或增加金屬向土壤剖面下方移動的風險 (李，2011)。Ashworth 和 Alloway (2004) 在砂質壤土的管柱淋洗試驗發現 DOC 在土壤中向下移動的情形與水相近，且 DOC 與 Ni 鍵結優先於 Cu、Zn。另有研究指出碳酸根、胺基酸和黃酸等對於 Ni 有很好的螯合能力 (Du Laing et al., 2009; Li et al., 2013)。

有機質上的各種官能基解離常數不同，官能基性質隨 pH 改變，且有機質降解後產生的 DOC 與金屬離子的親和力亦隨著 pH 與 E_H 條件改變，例如 Frohne et al. (2014) 指出在低 E_H 條件時的 DOC 與 Ni 有較高的親和性，顯示 SOM 或 DOC 與金屬離子之間的關係複雜，同時受到其他土壤性質影響。不同有機質種類對金屬的親和性不同 (Rey-Castro, 2009)，例如 Cd^{2+} 與腐植物質 (humic substances) 如黃酸和腐植酸的親和力較高，而對非腐植物質 (non-humic substances) 如醣酸、胺酸和其他小分子有機酸等的親和力較差。依照與黃酸結構上不同官能基的親和力，可將金屬離子分為三類：

- (1) 對酚類 (phenolic sites) 具較高親和力之金屬，如 Al、Pb、Hg 及 Cr。
- (2) 對羧基 (carboxylic sites) 具較高親和力之金屬，如 Ca、Mg、Cd、Fe(II) 及 Mn。
- (3) 對酚類與羧基親和力相似之金屬，如 Fe(III)、Cu、Zn 及 Ni。

Grybos et al. (2007) 在模擬浸水土壤的重金屬釋出時，利用厭氧系統作為對照組，pH 值隨 E_H 下降而增加，另以固定 pH 7 的通氣系統作為處理組，結果發現對照組的 NO_3^- 濃度隨時間減少，隨後 DOC、Fe(II) 以及 Mn(II) 濃度增加，顯示在還原過程中微生物先利用 NO_3^- 作為電子接受者，造成脫氮作用，當大部分 NO_3^- 消耗完後轉而利用鐵錳(氫)氧化物，並還原成 Fe(II) 與 Mn(II)，同時釋放出 DOC，然而在處理組的結果中發現，因為通氣而沒有發生鐵錳(氫)氧化物的溶解，Fe(II) 濃度不變，僅部分 DOC 因 pH 增加而脫附，濃度增加，且大部分的溶出重金屬濃度均與 DOC 濃度成比例增加。從兩組結果的重金屬與 DOC 比值可歸納出重金屬來

源，Ni 同時來自有機質與鐵錳(氳)氧化物、Co 主要來自鐵錳(氳)氧化物，而 Cr 除了來自有機質與鐵錳(氳)氧化物外，可能還有其他因素控制，例如沉澱與吸附作用。

2.6.5 金屬陽離子與陰離子

土壤溶液中的優勢金屬陽離子經常與微量元素競爭吸附土壤膠體表面與有機質表面的吸附位置，也可能競爭與配位基錯合及沉澱反應，呈負相關表現。例如蛇紋岩土壤中， Mg^{2+} 可能同構取代礦物晶格中離子半徑相似的 Ni^{2+} ，而增加 Ni^{2+} 的溶出量，且金屬陽離子的吸附能力大小與土壤 pH、離子與吸附劑間的親和力，以及離子濃度有關，親和力又包括水解常數、原子重量、離子半徑、水合半徑等 (Rinklebe and Shaheen, 2017)。在還原條件下，鐵錳(氳)氧化物溶解釋出的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 可能與 Ni^{2+} 等金屬離子競爭吸附位置，如腐植質、黏土礦物邊緣及再生的金屬氧化物表面等，而使其他金屬離子的溶解度增加 (Frierdich and Catalano, 2012)。

土壤中存在許多陰離子，如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 等，來自礦物溶解或有機質分解，且受母質與 pH 等土壤因子影響，在特定 E_H 與 pH 條件下，陰離子能與金屬離子發生錯合、沉澱或伴隨其他元素而與陰離子發生共沉澱。金屬離子與陰離子錯合後會改變土壤膠體吸附的選擇性，例如 Cl^- 與 Cd^{2+} 形成 $CdCl^+$ 或 $CdCl_2$ 改變其帶電性，降低土壤膠體的吸附，並提高植物的吸收。磷在鹼性和酸性土壤中的有效性較差，因為鹼性土壤中形成 Ca-P 沉澱，而酸性土壤中則有 Fe-P 與 Al-P 沉澱，且可能同時伴隨微量元素的共沉澱與吸附。硫酸根在酸性土壤中較多，浸水還原時，容易與 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 等形成金屬硫化物沉澱，例如 FeS 沉澱，且可能有微量元素 Cd、Co、Ni、Sn、Ti 和 Zn 等共沉澱 (Jenne, 1977)，然而，金屬硫化物在通氣狀態中不穩定， S^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 而溶解，使金屬離子重新釋出。氯離子和金屬形成的氯鹽溶解度很高，通常只存在於乾燥或半乾燥地區 (Kabata-Pendias, 1993)。土壤 pH 增加或 CO_2 分壓增加會使土壤中溶解的碳酸根增加，可能與金屬形成沉澱，如 $CdCO_3$ 、 $ZnCO_3$ 及 $PbCO_3$ 。然而，碳酸鹽與硫化物等的沉澱除了受離子濃度控制外，溶液的離子強度會影響離子活性，故金屬沉澱同時也受到其他離子濃度、土壤 pH 與其他土壤特性的影響。



2.7 土壤微系統

土壤 E_H 可以預測許多生物地質化學因子與重金屬的表現，美國科學家 Patrick 發明一套控制土壤 E_H 與 pH 的裝置，並將其稱作土壤微系統 (soil microcosm, MC)，模擬土壤在自然環境中的表現 (Patrick, 1966)。微系統已應用在濕地、土壤溶液、土壤氣體以及植物栽培等的生物地質化學研究，且持續改良，提高系統穩定性與測定便利性 (Yu and Rinklebe, 2011)。微系統可以控制土水比，礦物土壤以 1:4，有機質土壤以 1:10 最適。攪拌槳位於反應槽底部使土壤、水或其他添加物攪拌均勻，另可監測土壤之溫度、pH 與 E_H 變化。 E_H 可以藉由氧氣 (O_2) 與氮氣 (N_2) 的自動化供應系統調控，添加 O_2 可使 E_H 上升，反之，添加 N_2 可使 E_H 下降。此外，也可以藉由酸液和鹼液的添加調控 pH，如 0.5 N HCl 與 0.5 N NaOH。

德國土壤學家 Rinklebe 將土壤微系統大量運用在各種濕地土壤的研究上，以了解各種重金屬元素在氧化還原變動下的溶出量改變，以及溶解度如何受到生物地質化學因子的調控，研究的重金屬元素包括 As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb、Sr、Zn 與 V 等 (Frohne et al., 2014; Rinklebe et al., 2016abc; Shaheen et al., 2014a)，也可以針對土壤特性探討，例如沖積土 (Shaheen et al., 2014a)、石灰質土壤 (Abgottsporn et al., 2015)、水田土壤 (Rinklebe et al., 2016b)，以及蛇紋岩土壤 (Antić-Mladenović, 2011) 等。搭配其他儀器與技術可以更了解重金屬表現，如利用掃描式電子顯微鏡-X 光能量散佈分析儀 (SEM-EDX) 與序列萃取實驗，了解重金屬在土壤中的分布，發現 Cr 的分布與結晶性鐵氧化物相關，表示 Cr 大量吸附於鐵氧化物；搭配核磁共振光譜 (nuclear magnetic resonance spectroscopy) 可以了解土壤中有機質的組成，並認為 Pb、Cr 的吸附可能與芳香烴物質有關 (Rinklebe et al., 2016c; Orsetti et al., 2013)。

近年來，土壤微系統也應用在生物碳 (biochar) 改良污染土壤的研究上，藉由添加生物碳到微系統中，觀察重金屬在不同 E_H 和 pH 下的變化情況，了解生物碳對環境中重金屬溶出量的影響，結果顯示添加生物碳能有效降低 Al、As、Cd、Cu、Ni 與 Zn 等的溶解度 (Rinklebe et al., 2016d)。



第三章 材料與方法

3.1 土壤樣品採集與製備

銅安 (Ta) 土壤和無毛 (Wm) 土壤分別採自臺東縣池上鄉之銅安山與花蓮縣富里鄉之無毛山 (圖3)，兩地以中央氣象局臺東成功氣象站為參考點 (1981-2010年)，其年均溫為23.8°C，年平均降雨量為2104 mm (圖4)。依美國土壤新分類系統 (USDA soil taxonomy) 的分類方式 (Soil Survey Staff, 2014)，Ta樣體具一黑瘠表育層，診斷B層離為表土30 cm以下之黏聚層，但因剖面中有明顯斷面擦痕及楔形構造，符合膨轉土綱 (Vertisols)，分類至亞類為典型簡育濕潤膨轉土 (Typic Hapludert) (陳，2005)。Wm樣體具淡色表育層，但剖面中無任何診斷B層，符合新成土綱 (Entisols)，分類至亞類為石質濕潤正常新成土 (Lithic Udorthent) (張，2007)。

移除地表植株後，採集表土0至20公分。土壤採回實驗室後經自然風乾、挑除石塊後，研磨並過10 mesh過篩 (<2 mm)，混和均勻後裝入樣品罐中，以供日後土壤微系統試驗與基本理化性質分析。另取少量土壤經瑪瑙研鉢細磨並過100 mesh篩網後，進行土壤有機質測定與重金屬全量分析。

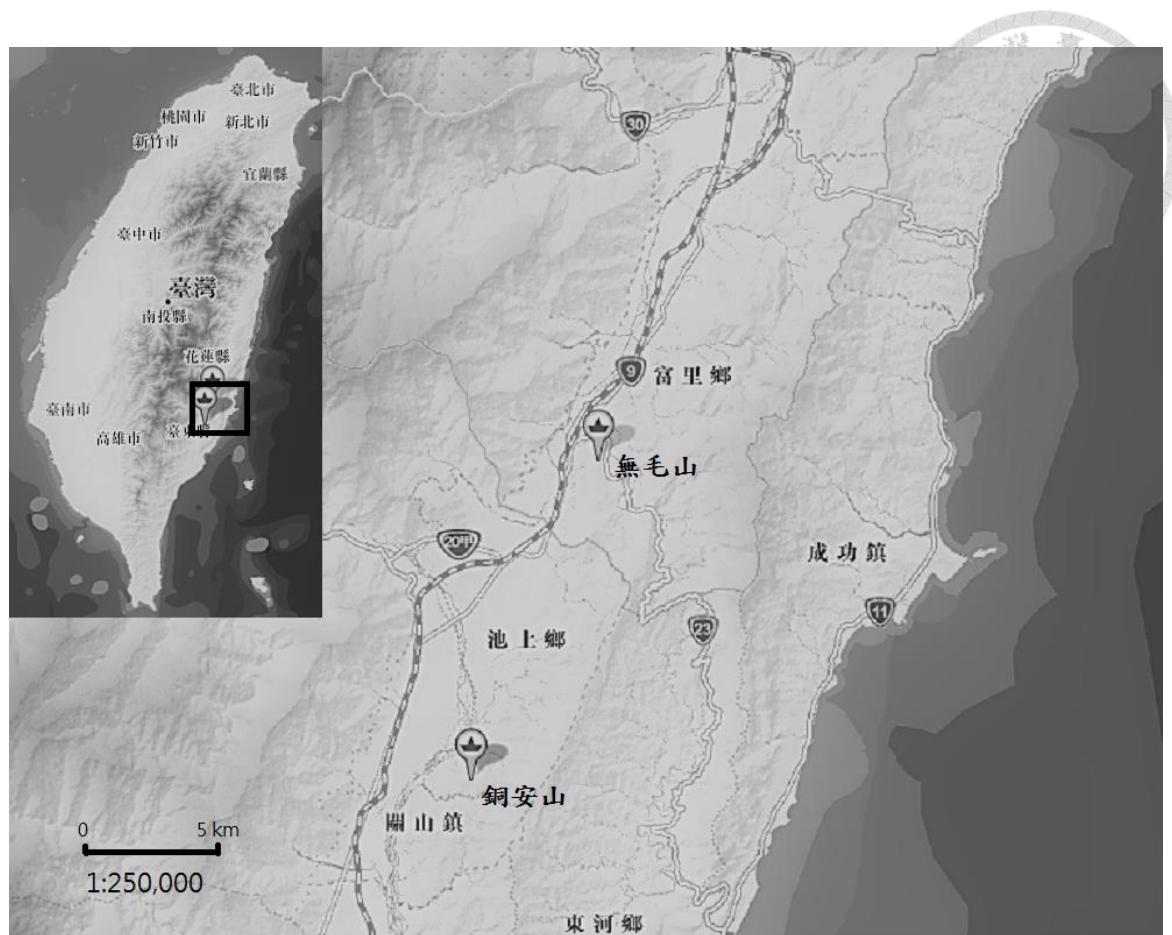


圖 3、研究區域位置圖

Fig. 3. Location sampling sites at the study area.

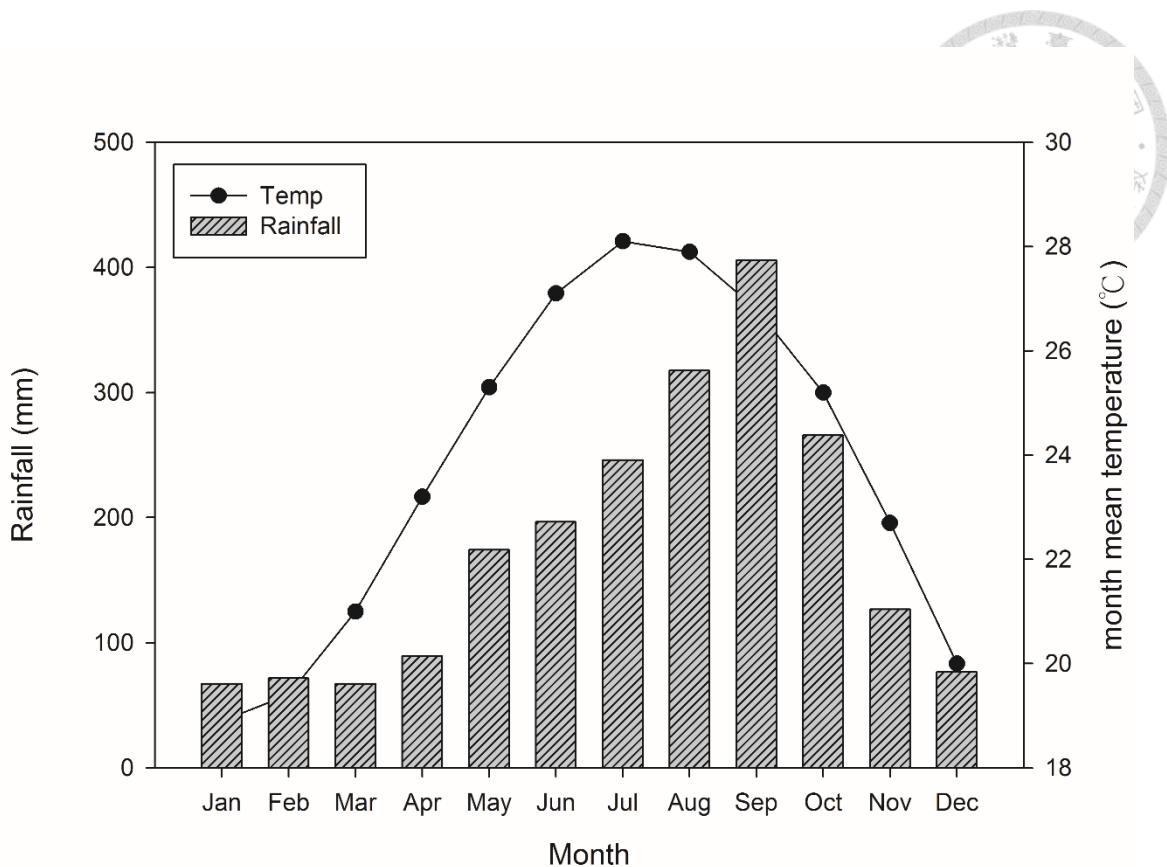


圖 4、臺東地區氣溫與雨量平均分佈圖(中央氣象局成功氣象站，1981-2010 年)

Fig. 4. Average rainfall and air temperature of Taitung study area (Central Weather Bureau, 1981-2010)



3.2 供試土壤基本性質分析

3.2.1 水分含量 (water content)：重量法(Gardner et al., 1986)

1. 秤量 25 mL 燒杯重，並記錄杯重 (W_1)。
2. 加入約 20 g 土壤至燒杯中，記錄燒杯與風乾土重 (W_2)。
3. 置於烘箱以 105°C 加熱 24 小時後，冷卻至室溫，記錄燒杯與烘乾土重 (W_3)。

水分含量百分率 (θ_{ww}) = (水重／風乾土重) × 100%

$$= [(W_2 - W_3) / (W_2 - W_1)] \times 100\%$$

4. 校正之土重 = 風乾土重 - (風乾土重 × θ_{ww} / 100)

3.2.2 土壤反應 (pH值)：玻璃電極法 (Thomas, 1996)

1. 分別以 pH4 與 7 標準緩衝溶液與溫度校正 pH 測定儀。
2. 秤取 20 g 土壤於 100 mL 塑膠燒杯中，加入 20 mL 去離子水 (土：水 = 1 : 1)，以玻棒攪拌均勻。
3. 平衡 1 小時，期間以玻棒攪拌 1 次，測量其值前再攪拌一次。
4. 將已校正之玻璃電極插入土壤懸浮液中，計時 30 秒後記錄其 pH 值。

3.2.3 粒徑分析 (particle size analysis)：吸管法 (Gee and Bauder, 1986)

1. 去除有機物

秤取 12 g 風乾土於 500 mL 燒杯中，以少量蒸餾水濕潤後，加入 30 mL 30% 雙氧水 (H_2O_2)，靜置一段時間使反應平緩，再放置加熱板上以 70 至 80 °C 加熱，期間適度搖晃以防泡沫溢出，並加入 H_2O_2 直到不再產生大氣泡且新生成的氣泡會快速消失後，再煮乾過多的 H_2O_2 。

2. 去除鐵鋁氧化物

加入約 200 mL 檸檬酸-碳酸氫鈉緩衝液 (加入 125 mL 1 M 碳酸氫鈉 (bicarbonate, $NaHCO_3$) 於 1 L 0.3 M 檸檬酸鈉 (sodium citrate, $NaC_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 中)，置入 80°C 水浴中加熱，加入 3 g 連二亞硫酸鈉 (dithionite, $Na_2S_2O_4$) (一次加入 1 g，分三次加入)，並時而攪拌約 30 分鐘後土壤顆粒成灰白色，若未成灰白色則重複此步驟。樣品移離水浴冷卻，加入 10 mL 飽和氯化鈉，混合後以 4000 rpm 之轉速離心 10 分鐘，以除去上清液。



接著分別以 50 mL 10% 氯化鈉及兩次 50 mL 去離子水清洗並離心排除清洗業（若離心無法使上清液澄清則略過此步驟）。

3. 將剩餘土壤以去離子水洗入已稱重之燒杯中，置入烘箱以 105 °C 烘乾。
4. 精稱烘乾土重 (W_0) 放入攪拌杯中，加入 10 ml 5% 偏磷酸鈉 (sodium hexametaphosphate) 溶液並以去離子水加至半滿，以中等速度攪拌約 10 分鐘後取出，濕篩過 270 mesh 篩網 (0.05 mm)，將坋粒和黏粒洗入 1000 mL 的沉降筒中，留在篩網上之砂粒經洗入燒杯中，烘乾 24 小時至恆重後，秤重 (W_1)。
5. 沉降筒中之坋粒與黏粒以去離子水定量至 1 L，根據 Stokes' Law 與土壤溶液的溫度，計算粒子沉降的時間。以 25 mL 定量吸管吸取液面下 10 cm 處之黏粒懸浮液，烘乾 24 小時至恆重後，秤重 (W_2)。
6. 分別計算砂粒、坋粒與黏粒各所佔之重量百分率。質地分級則依據美國農部土壤調查手冊質地三角形圖 (Soil Survey Staff, 1993) 求得。

$$\text{砂粒\%} = \frac{W_1}{W_0} \times 100\%$$

$$\text{黏粒\%} = \frac{W_2 \times \frac{1000}{25}}{W_0} \times 100\%$$

$$\text{坋粒\%} = 1 - \text{砂粒\%} - \text{黏粒\%}$$

3.2.4 有機碳 (organic carbon) : Walkley-Black 濕氧化法 (Nelson and Sommers, 1982)

1. 試劑製備

- 1.1 1N 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 溶液：將重鉻酸鉀於 105°C 下烘乾兩小時，秤取 49.04 g 溶於去離子水中，定量至 1 L。
- 1.2 0.5 N 硫酸亞鐵銨 ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 溶液：秤取 196.065 g 硫酸亞鐵銨溶於去離子水中，並加入大約 20 mL 濃硫酸防止沉澱產生，靜置冷卻後，定量至 1 L。
- 1.3 二苯胺指示劑：秤取 0.5 g 二苯胺溶於 20 mL 去離子水及 100 mL 的濃硫酸中。
2. 精秤 0.5 g 風乾土 (100 mesh) 於 500 mL 三角錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀溶液，充分搖盪使溶液與土壤混合均勻。



3. 加入 20 mL 濃硫酸，搖盪混合均勻後靜置 30 分鐘。若溶液呈現綠色則應將土壤減半，重覆上述步驟。
4. 加入 200 mL 去離子水、10 mL 85 % 濃磷酸及 30 滴二苯胺指示劑。
5. 以 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液滴定至終點(顏色變化：暗褐→深藍紫→鮮明藍色→深綠色)。另做兩組空白試驗計算求得土壤有機碳含量。
6. 土壤樣品中有機碳含量(O.C.) % 計算：

$$\text{有機碳含量(g/kg)} = V \times \left(1 - \frac{V_s}{V_b}\right) \times \frac{12}{4 \times 1000} \times 1.3 \times \frac{1000}{\text{烘乾土重(g)}}$$

V : 1 N 重鉻酸鉀體積 = 10 (mL)

V_s : 土壤滴定 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

V_b : 空白試驗 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

12 : 碳之原子量

4 : 碳原子之價數改變，即換算為當量

1.3 : 方法之校正係數，重鉻酸鉀氧化力

1000 : mg 與 g 之換算值，及毫當量數與當量數之換算

3.2.5 陽離子交換容量 (cation exchangeable capacity)：醋酸銨法 (pH 7)

(Thomas, 1982)

1. 試劑製備

- 1.1. 1 M 醋酸銨溶液 (pH 7) : 於 800 mL 去離子水中加入 70 mL 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 與 57 mL 冰醋酸 (CH_3COOH) 混合，再以氨水和冰醋酸調整溶液 pH 7 後，定量至 1 L。
- 1.2. 10 % 酸化氯化鈉溶液：於 800 mL 去離子水中加入 100 g 氯化鈉 (NaCl) 與 0.85 mL 37% HCl，定量至 1 L。
- 1.3. 硼酸指示劑：取 20 g 硼酸 (H_3BO_3) 溶於 700 mL 熱水中，冷卻後加入 200 mL 乙醇與 60 mL 混合指示劑 (溶解 0.3 g bromocresol green 和 0.165 g methyl red 於 500 mL 95% 酒精中)，並小心加入 0.05 N NaOH，直至 1 mL 混合液加 1 mL 去超純水洽由紫紅色變成淡綠色為止，再以超純水定量至 1 L。

2. 裁剪適當大小的濾紙於玻璃管柱中，精秤 5 g 風乾土於管柱中。



3. 加入 100 mL 1 M 醋酸銨 (pH 7) 於分液漏斗中，打開分液漏斗開關開始淋洗，土面上保持 3 mm 的淋洗液，收集洗出液可測交換性陽離子含量。
4. 加入 100 mL 95 % 酒精於分液漏斗中，淋洗土壤中多餘的醋酸銨溶液，並去除淋洗液。
5. 加入 100 mL 10 % 酸化氯化鈉溶液於分液漏斗中，交換土壤粒子表面所吸附之 NH_4^+ ，收集洗出液。
6. 吸取 10 mL 步驟 5 之洗出液，加入 5 mL 10 N 氢氧化鈉溶液進行凱式 (Kjeldahl's) 蒸餾法，以裝有 10 mL 硼酸指示劑的 125 mL 錐形瓶吸收蒸餾液，從指示劑變色起計時 5 分鐘後，移除錐形瓶並冷卻至室溫。(蒸氮裝置需事先以已知濃度之銨態氮溶液測試條件使回收率達 95–105%)
7. 取已標定之 0.1 N HCl 滴定至蒸餾液變回原硼酸的顏色且穩定不隨時間改變後，紀錄滴定值，並依下列公式計算 CEC 值，以 cmol(+)/kg 為表示單位。

$$\text{CEC (cmol(+)/kg Soil)} = \text{N} \times \frac{S - B}{A} \times \frac{100}{\text{烘乾土重(g)}} \times 100$$

N：標定之 HCl 濃度

S：土樣的滴定體積 (mL)

B：空白樣本滴定體積 (mL)

A：蒸餾時所取之體積 (mL)

100：洗出液體積 (mL) 以及 mol 與 cmol 之轉換

3.2.6 無定形鐵、鋁、錳：草酸銨萃取法 (pH 3.0) (McKeague and Day, 1966)

1. 精秤 2 g 風乾土於 100 mL 離心瓶中，加入 100 mL 0.2M 草酸銨溶液 (pH 3.0)，在黑暗中震盪 4 小時。
2. 加入數滴 0.4% superfloc (絮聚用)，劇烈震盪數十秒後，靜置約 30 分鐘。
3. 以 4000 rpm 轉速離心 10 分鐘，收集懸浮液，並 0.45 μm 微孔過濾。
4. 樣品保存在黑暗處，避免草酸根光分解造成鐵沉澱。
5. 以原子吸收光譜儀 (AAS, Perkin Elmer, AA200) 測定溶液中之鐵、錳含量，感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 2000DV) 測定溶液中之鋁含量，即分別為 Fe_o 、 Mn_o 與 Al_o 。



3.2.7 土壤游離鐵、鋁、錳：DCB萃取法 (Mehra and Jackson, 1960)

1. 精秤10 g風乾土於100 mL離心瓶中。
2. 加入40 mL 0.3M 檸檬酸鈉 (sodium citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液及5 mL 1M 碳酸氫鈉 (NaHCO_3) 溶液充分與土壤混和。
3. 置入80°C水浴中加熱15–20分鐘，玻棒間歇攪拌之，加入1 g連二亞硫酸鈉 (Sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，攪拌一分鐘使其混合均勻，並間歇攪拌；若樣品鐵含量高 (土色偏紅)，則重複上述步驟，直至土壤呈灰色。另外注意溫度不超過80°C避免dithionite分解，可能會形成FeS。
4. 樣品冷卻後加入10 mL飽和氯化鈉溶液，接著以4000 rpm之轉速離心10分鐘，收集懸浮液並過濾 ($0.45 \mu\text{m}$)。
5. 以原子吸收光譜儀(AAS)測定溶液中之鐵、錳含量，感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)測定溶液中之鋁含量，即分別為 Fe_d 、 Mn_d 與 Al_d 。

$$\text{Fe, Mn, Al} \left(\frac{\text{g}}{\text{kg}} \right) = \text{測值}(\text{mg/L}) \times \frac{\text{萃取劑體積}(\text{ml})}{\text{烘乾土重}(\text{g})} \times \text{稀釋係數} \times 10^{-3}$$

3.2.8 金屬全量分析 (total metal analysis)：微波輔助酸消化法 (USEPA, 1996)

1. 精秤0.5 g風乾土 (100 mesh) 置於鐵氟龍分解管。
2. 加入9 mL濃硝酸與3 mL氫氟酸作為基準消化酸液，再加3 mL鹽酸避免鐵離子沉澱，為避免加熱過程中壓力過大造成漏液，需待反應緩慢後才加蓋。
3. 設定公式在10分鐘內升溫至 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ ，再以 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 維持10分鐘。
4. 樣品開蓋前需移至抽氣櫃中，待冷卻後，將溶液以去離子水洗出，並定量至100 mL，以 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔過濾溶液。
5. 以ICP-OES測定溶液中鐵 (Fe)、鋁 (Al)、錳 (Mn)、鈣 (Ca)、鎂 (Mg)、鉻 (Cr)、鎳 (Ni)及鈷 (Co) 之含量。
6. 為避免樣品間的污染，每批消化樣品之間，鐵氟龍分解管需用約20 mL濃硝酸以相同微波條件操作，並於5%硝酸中靜置過夜，以去除有機質。
7. 計算樣品中重金屬含量：

$$\text{重金屬含量} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \text{測值} (\text{mg/L}) \times \frac{100(\text{ml})}{\text{烘乾土重} (\text{g})} \times \text{稀釋係數}$$

3.2.9 序列萃取(sequential extraction) : modified BCR (2003)

本論文參考歐盟提出之BCR序列抽出法 (Sutherland and Tack, 2003)，而此法於殘餘態所用萃取劑為王水，但因供試土壤母質中含有大量矽酸鹽晶格之重金屬，以王水應無法將土壤中重金屬完全消化，因此修正此方法之殘餘態所用的消化液而改以氫氟酸混合試劑取代，並配合與全量分析相同的微波消化法加熱 (USEPA method 3052)。各種結合態重金屬所使用之萃取劑及萃取條件如下：

1. 酸可溶及可交換態 (Acid-exchangeable fraction, F1)

- 1.1. 精秤2 g風乾土 (100 mesh)，置於100 mL 離心瓶中。
- 1.2. 加入40 mL 0.11M HOAc，在室溫下以150-175 rpm往復振盪16小時。
- 1.3. 以4000 rpm轉速離心20分鐘，上清液以0.45 μm微孔過濾。
- 1.4. 殘餘土壤加入20 mL去離子水，以150-175 rpm往復振盪15分鐘，再以4000 rpm之轉速離心20分鐘後，去除上清液。

2. 可還原結合態 (Fe-Mn oxide bounded fraction, F2)

- 2.1. 上一步驟之殘餘土樣加入40 mL 0.5M NH₂OH · HCl (以HNO₃調整至pH 1.5)，在室溫下以150-175 rpm 往復振盪16小時。
- 2.2. 固液相分離及其處理方式同前步驟1.3.與步驟1.4.。

3. 可氧化結合態 (Oxidation fraction, F3)

- 3.1. 上一步驟之殘餘土樣加入10 mL 8.8 M H₂O₂ (以HNO₃調整pH 2.0–3.0)。
- 3.2. 以85 ± 5 °C水浴加熱1小時，水浴加熱期間時而搖動，並使液體體積小於3 mL。
- 3.3. 加入10 mL 8.8 M H₂O₂ (以HNO₃調整pH 2.0–3.0)，同前一步驟加熱振盪
1小時並使體積小於1 mL後，冷卻至室溫。
- 3.4. 加入50 mL 1M NH₄OAc (以HNO₃調整pH 2.0)，在室溫下以150-175 rpm往復振盪16小時。
- 3.5. 固液相分離及其處理方式同前步驟1.3.與步驟1.4.。

4. 殘餘態 (Residual fraction, F4)



- 4.1. 上一步驟之殘餘土樣洗入鐵氟龍微波消化管中，並於90 °C下烘乾。
- 4.2. 微波消化之分析方法如3.2.8.金屬全量分析。

3.3 生物地質化學微系統試驗

3.3.1 生物地質化學微系統裝置 (biogeochemical microcosm system)

為模擬土壤浸水條件與控制 E_H ，參考 Yu and Rinklebe (2011) 與 Shaheen et al. (2014a) 提到之微系統 (microcosm) 裝置設備，委託協全企業有限公司設計，主機為微電腦酸鹼度/氧化還原傳送器 (PC-3110-RS, LABEL)，能夠監測 pH、 E_H 及溫度變化，加裝電磁閥根據 E_H 測值自動輸入氧氣與氮氣，並連接電腦數據紀錄器 (data logger)，紀錄 pH、 E_H 及溫度的測值與時間，整組裝置以下簡稱微系統 (MC) (圖 5)。本研究共利用兩組 MC 作為二重覆，每組微系統玻璃反應槽之直徑 12 cm、高 26 cm，體積約為 2.8 L，並加蓋防止落塵，預留直徑 2 cm 的取樣口並以橡皮塞輕蓋維持反應槽內外氣體平衡，攪拌槳由上方置於反應槽底部，以馬達控制轉速，使土壤粒子均勻分布，另各配有一組玻璃 (pH) 電極、白金 (E_H) 電極及溫度電極連接至微電腦傳送器，每一組 MC 配有兩台微電腦傳送器，彼此訊號相連，但分別監控 pH 與 E_H ，監控 E_H 的微電腦傳送器可以設定 E_H 的上限值與下限值，並根據 E_H 測值自動調節氧氣與氮氣的供應，若測定的土壤 E_H 值低於下限值時供應氧氣，反之，若測定值高於上限值時則供應氮氣，使 E_H 落在預定的範圍內。



圖 5、微系統裝置反應槽與微電腦控制器
Fig. 5. Microcosm apparatus



3.3.2 微系統操作

1. pH 電極分別以 pH 4、7 及 10 標準緩衝溶液進行三點校正； E_H 電極以 220 mV 標準緩衝溶液校正。
2. 適合微系統的土水比介於 1:4 (礦物質土壤) 至 1:10 (有機質土壤)，且為了模擬水稻田間，添加 20% 稻草稈粉末作為微生物生長所需之碳源，使微生物降解碳源並產生電子驅動微系統中的氧化還原反應，為使泥漿溶液順利攪拌，設計土水比 1:8，即添加 300 g 風乾土、2400 mL 去離子水，以及 60 g 稻草稈粉末於反應槽中，並以 MC1 與 MC2 進行兩重覆試驗。
3. 調整轉速為 150 – 250 rpm 將土壤與去離子水混合成泥漿，並使土壤粒子均勻分布，若轉速過慢會有大顆粒沉澱，若轉速過快則 E_H 不易平衡。
4. 持續攪拌 3 天，使泥漿系統平衡並孵育微生物。
5. 設定數據紀錄器每 10 分鐘紀錄 E_H 、pH 和溫度。
6. 設定適當的 E_H 上限值與下限值，以及氧氣與氮氣的流速，使泥漿 E_H 維持在 200 ± 10 mV，並持續 24 小時以上。
7. 以自動吸量管 (auto pipette) 取樣約 80 ml，再以 18000 rpm 高速離心 10 分鐘，過濾 ($0.45 \mu\text{m}$) 上清液，約得到 65 ml 溶液樣品。泥漿樣品離心後可分為土壤樣品與溶液樣品，分析方法將於下一節說明。
8. 溶液樣品分作三部分 4°C 冷藏保存
 - (1) 可溶性金屬樣品 (30 mL)，添加 1% 硝酸。
 - (2) 可溶性有機碳樣品 (15 mL)，添加 1% 磷酸。
 - (3) 陰離子樣品 (20 mL)，不做任何酸添加，取部分立即進行專一性紫外光吸收度 ($\text{SUVA}_{254\text{ nm}}$) 測定，剩餘溶液冷藏保存。
9. 完成取樣後的微系統依序設定下一個 E_H ，從 150 mV 開始下降至 -200 mV，再提高到 250 mV，每次調整 50 mV，後續處理方式同前步驟 6–8。每次取樣前須維持 ± 10 mV，經過 24 小時，實際反應天數依反應平衡時間而定。



3.3.3 溶液樣品分析

1. 可溶性金屬 (soluble metals)：以感應耦合電漿放射光譜儀或質譜儀 (ICP-OES/MS) 測定溶液中之 Cr、Ni、Co、Fe、Mn 及 Mg 含量。
2. 可溶性有機碳 (DOC)：以總有機碳分析儀 (TOC Analyzer, Systematic OI analytical Model 1030W) 測定溶液中之有機碳含量。
3. 陰離子：以離子層析儀 (IC, metrohm 883 Basic IC plus) 測定溶液中之 Cl^- 與 SO_4^{2-} 含量；以鉑藍法測定溶液中之 PO_4^{3-} 含量。
鉑藍法 (Molybdenum blue)：
 1. 混和試劑製備：15 mL 的鉑酸銨溶液、50 mL H_2SO_4 溶液、5 mL 酒石酸錦鉀溶液和 30 mL ascorbic acid 溶液，混和而成。
 - 1.1. 鉑酸銨溶液：取 4 g 鉑酸銨 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 溶於超純水中，再以超純水定量至 100 mL。
 - 1.2. H_2SO_4 溶液：將 70 mL 濃 H_2SO_4 倒入 400 mL 超純水中，再以超純水定量至 500 mL。
 - 1.3. 酒石酸錦鉀溶液：秤取 0.2728 g 酒石酸錦鉀溶於超純水中，定量至 100 mL。
 2. 檢量線製備：分別吸取 0、1、2、3、4、5 mL 的 5 mg L^{-1} 磷標準液於 25 mL 定量瓶中，加入 4 mL 混和試劑，以超純水定量至刻度並均勻搖晃，得到濃度 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 mg L^{-1} 之磷檢量線。
 3. 取 2.5 mL 溶液、4 mL 混和試劑以超純水定量至 25 mL，均勻搖晃後靜置呈色 30 分鐘。
 4. 以分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer, MACY UV-1900PC)，於波長 882 nm 測定。
 5. 對照檢量線，計算土壤抽出液中有效性磷濃度。
4. 專一性紫外光吸收度 (SUVA_{254 nm})：溶液樣品須於 24 小時內以分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer) 測定溶液於 254 nm 下之吸光度 (UVA)，並除以溶液中可溶性有機碳 (DOC) 濃度，該商數可做為可溶性有機碳之芳香性指標。(Weishaa et al., 2003)

$$\text{SUVA}_{254 \text{ nm}} (\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}) = \text{UVA} (\text{cm}^{-1}) / \text{DOC} (\text{mg L}^{-1}) \times 100 \text{ cm m}^{-1}$$

UVA Calculation: UVA = A / d



A: 254 nm下之吸光度

d: 光徑 (1 cm)

3.3.4 土壤樣品分析

泥漿樣品離心去除上清液，經過 105°C 烘乾、細磨與過篩 (100 mesh) 後，即為土壤樣品。挑選氧化還原前後兩次 E_H 為 200 mV 之土壤樣品進行序列萃取，可用来了解氧化還原循環前後之重金屬鍵結型態變化，分析方法同 3.2.9. 序列萃取。

3.4 品質保證與品質控制 (QA/QC)

為確保分析數據品質，大部分分析項目之回收率需落在 80–120% 內，少數回收率不達標者另於結果與附錄表格中呈現，各種分析之回收率採用不同標準品與方法：

1. 金屬濃度檢量線 $R^2 > 0.995$ ，且用不同廠牌之多元素標準溶液 (CLP-10, CLP-30, CLP-40, inorganic ventures) 檢定準確度。
2. 土壤金屬全量分析回收率利用土壤標準品 (BCR 146, CRM 141R, CRM 142R, NIST 2704) 計算相同實驗方法下的測定值與理論值之比值。
3. 序列萃取回收率為四個鍵結型態濃度和與全量分析濃度之比值。
4. 儀器穩定性以每 10 個樣品間隔測 1 個已知濃度，並計算回收率。主要分析儀器包括原子吸收光譜儀 (AAS, Perkin Elmer, AA200)、感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 2000DV)、離子層析儀 (IC, Metrohm, 883 Basic IC plus)、總有機碳分析儀 (TOC Analyzer, Systematic OI analytical Model 1030W)、分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer, Macy, UV-1900PC)。

3.5 pH- E_H 圖與化學物種分布模擬

pH- E_H 圖能夠了解金屬在特定 pH 與 E_H 條件下的物種，以了解金屬在土壤中的表現，可作為討論可溶性金屬隨氧化還原循環變化的參考。雖然針對不同的溶出量與離子強度，在不同時間點的 pH- E_H 圖會有些許差異，且沒有考慮 DOC 可能錯合金屬離子的影響，模擬結果與實際上存在誤差，但考慮離子強度變異不大且離子濃度低的條件下，為了討論方便仍以兩種土壤各兩重複的參數平均值作為製圖依據。根據測得的六種金屬離子與三種陰離子濃度計算微系統溶液中的離子強

度平均值與初期的可溶性金屬濃度計算六種金屬離子的活性濃度，以 geochemist's workbench (GWB) 模式繪製 Cr、Ni、Co、Fe、Mn 及 Mg 的 pH-E_H 圖。

僅利用 pH-E_H 圖無法了解金屬與其他物種間的交互作用，例如 DOC-金屬錯合、金屬硫化物沉澱等，因此為了進一步瞭解微系統中溶出之重金屬物種分布與氧化還原後的改變，利用 Visual MINTEQ 3.1 版計算土壤微系統溶液中的重金屬物種分布，設定溫度為 25°C，並輸入氧化條件 (200mV)、還原條件 (-200mV) 與對應的 pH 值，以及各項可溶性金屬離子、陰離子、DOC 濃度，DOC 與金屬錯合的公式選用內建的 NICCA-Donnan model。

3.6 統計分析

因兩種土壤特性不同，分別將其重金屬溶出量與生物地球化學因子藉由統計軟體 SAS 程式 (SAS 9.4) 進行統計分析。相關性以皮爾生相關係數 (Pearson's correlation coefficient, r) 表示，顯著水準訂為 $p = 0.05$ 。分析兩種土壤之取樣適切性量數 (Kaiser's measure of sampling adequacy, MSA) 均大於 0.6，表示因子的相關性高，故以因素分析 (Factor analysis, FA) 的主因素法 (principal factor analysis, PFA) 萃取因子間的關係性，較主成分分析法 (principal component analysis, PCA) 更能呈現因子間的共通性與變異性。

第四章 結果與討論



4.1 供試土壤之基本性質

Ta 與 Wm 土壤的母質均為蛇紋岩，但土壤特性差異大（表 4），Ta 土壤土色為極暗灰色（10YR 3/1），土壤 pH6.7，粉粒含量高，質地為壤土（loam），有機碳含量約 1.4%，陽離子交換容量約 55 cmol(+)/kg，游離鐵含量 13.8 g/kg，無定形鐵含量 3.9 g/kg，具有較多的結晶性鐵（氫）氧化物。Wm 土壤土色為橄欖灰色（5Y 5/2），土壤 pH7.7，砂粒含量高，質地為壤質砂土，有機碳含量 1.3 g/kg，游離鐵含量 1.82 g/kg，無定形鐵含量 1.1 g/kg，因有機碳含量偏低且黏粒含量較少，陽離子交換容量僅 1.7 cmol(+)/kg。

選擇性抽出之游離態係指黏土礦物生成後，包含結晶良好及結晶較差之氧化物或水化合物；不定形態則指結晶性較差之氧化物或水化合物。在通氣良好且風化作用強的地區會生成較多的氧化物與水化合物，如鐵（III）氧化物較多的土壤土色較紅，因此，游離鐵的含量可以作為土壤風化程度的指標，而 Ta 土壤的游離與不定型鐵錳含量均較 Wm 土壤高，且 Ta 土色較紅，可能有較強的風化作用。兩種土壤的水萃取 pH 均接近中性，文獻指出蛇紋岩化育的土壤偏中性（Brooks, 1987），且 pH 值受鐵氧化物、有機質含量、母質以及風化程度等的影響，風化程度越高者鹽基飽和度低，pH 值越低（Alexander et al., 1988），因此推測較高含量的鐵氧化物與有機質，以及較強的風化與淋洗作用，使土壤中的鹼基洗出，可能是造成 Ta 土壤 pH 較低的原因。此外，Ta 土壤具有較高的有機質與黏粒含量，且陳（2007）提到 Ta 土壤中黏土礦物以綠泥石及蛭石含量最多，並含有少量之蒙特石等 2:1 型層狀矽酸鹽礦物，故具有較高的陽離子交換容量。相較之下，Wm 土壤中含有許多石塊，風化程度低，且植物殘體與 2:1 型層狀矽酸鹽礦物含量少，陽離子交換容量偏低。

與其他母質土壤相比，兩種供試土壤之 Co、Cr、Fe、Mg、Mn 以及 Ni 全量濃度偏高，且 Ca/Mg 比值均小於 1，Ta 土壤為 0.76，Wm 土壤為 0.016，但植物對 Ca 的需求量大於 Mg，低 Ca/Mg 比值可能造成植物營養不平衡，此外，土壤對 Mg 的吸附力較 Ca 弱，當降雨量大且排水良好時，隨著淋洗增加，Ca/Mg 比值可以提高至 1.0 以上（Alexander et al., 1985），故 Wm 土壤的 Ca/Mg 比值偏低也能作為低風化程度的證據之一。

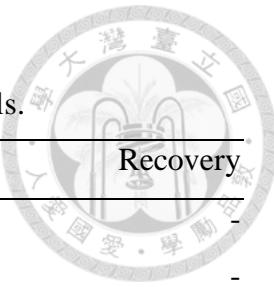


表 4、供試土壤之物化性質

Table 4. The basic physical and chemical properties of the studied soils.

Soil characteristics	Ta soil	Wm soil	Recovery
pH	6.7	7.7	-
texture	Loam	Loamy sand	-
Sand (%)	33.0 ± 5.7	76.2 ± 4.8	-
Silt (%)	44.7 ± 3.5	17.8 ± 3.0	-
Clay (%)	22.3 ± 2.1	6.0 ± 1.8	-
Organic carbon (%)	1.40 ± 0.02	0.13 ± 0.002	-
CEC (cmol(+)/kg)	55.2 ± 2.08	1.68 ± 0.03	-
Fe _d (g/kg)	13.8 ± 1.2	1.82 ± 0.03	-
Fe _o (g/kg)	3.91 ± 0.65	1.10 ± 0.31	-
Fe _t (g/kg)	57.2 ± 1.7	32.6 ± 1.1	81-86%
Al _d (g/kg)	0.92 ± 0.01	0.02 ± 0.01	-
Al _o (g/kg)	3.37 ± 0.04	0.04 ± 0.02	-
Al _t (g/kg)	34.8 ± 0.6	0.39 ± 0.04	57-68%
Mn _d (g/kg)	0.50 ± 0.01	0.12 ± 0.01	-
Mn _o (g/kg)	0.40 ± 0.01	0.24 ± 0.02	-
Mn _t (g/kg)	1.04 ± 0.03	0.98 ± 0.01	97-108%
Ca _t (g/kg)	17.1 ± 0.6	0.45 ± 0.01	72-82%
Mg _t (g/kg)	22.5 ± 0.1	27.5 ± 2.9	68-94%
Co _t (mg/kg)	81.5 ± 0.1	136 ± 0.1	135-139%
Cr _t (mg/kg)	943 ± 13	540 ± 38	75-85%
Ni _t (mg/kg)	1490 ± 11	2440 ± 12	83-85%

* Dry weight based; n=3; mean \pm std; CEC: cation exchange capacity; Fe_d, Al_d, and Mn_d: citrate-bicarbonate-dithionite sodium extractable; Fe_o, Al_o, and Mn_o: ammonium oxalate-oxalic acid extractable; Metal_t: total concentration by HF-HNO₃-HCl digestion; recovery of Metal_t were calculated by soil standard (CRM 141R, CRM 142R, and NIST 2704).

Ta 土壤之 Cr 濃度為 943 mg/kg，較 Wm 土壤之 540 mg/kg 高，然而，Wm 土壤則有較高的 Ni 與 Co 濃度，分別為 2440 與 136 mg/kg，Ta 土壤中的 Ni 與 Co 濃度則分別為 1490 與 81.5 mg/kg，重金屬濃度差異可能是由於兩種土壤的礦物組成不同。雖然兩種土壤之 Cr 與 Ni 濃度均大於土壤管制標準的 250 與 200 mg/kg，然而依據管制標準第二條「本標準所列土壤中物質濃度，受區域土壤地質條件及環境背景因素影響，經具體科學性數據研判非因外來污染而達本標準所列污染物項目之管制值，得經中央主管機關同意後，不適用本標準」，因蛇紋岩屬地質條件的天然高背景值，不在污染土壤的管制範圍內。

4.2 兩種土壤之重金屬與生物地質化學因子變化趨勢

Ta 與 Wm 土壤中各種重金屬與生物地質化學因子均隨 E_H 、pH 及時間的改變有明顯變化(圖 6)，除了 Cl^- 外，其他因子在兩種土壤中的濃度與趨勢均不同，可能是因為兩種土壤特性的差異所致，Ta 土壤為膨轉土且具有較高的黏粒含量，CEC 較高，能夠吸附較多的陽離子，而 Wm 土壤為新成土，鐵錳(氫)氧化物含量較少且 CEC 低，故重金屬及其他生物地質化學因子在兩種土壤中的表現可能不同，後續小節將分作兩種土壤逐一討論各項因子隨 E_H 改變的變化，進而探討 E_H 與 pH 如何直接或藉由生物地質化學因子間接地對重金屬溶解度造成影響。

此外，在全量分析結果中，Ta 土壤有較高的 Cr 濃度，而 Wm 土壤的 Ni 與 Co 濃度較高，但在微系統結果中卻發現 Cr、Ni 及 Co 的溶出量正好與全量濃度相反，可能是因為 Ta 土壤的風化程度較高，礦物風化後釋出較多的可溶性 Ni 與 Co，但 Cr 多存在抗風化能力強的鉻鐵礦中，受自然營力作用釋出的 Cr 含量極少，相較之下，土壤前處理過程中磨碎步驟可能會對這些難風化礦物造成機械性破壞，造成風化程度低、岩石碎屑較多的新成土 Wm 土壤在反應初期有大量 Cr 溶出的現象，雖然 Ta 土壤也可能因土壤磨碎而發生重金屬的大量溶出，但因 Ta 土壤的前期孵化時間較長，使這些溶出的重金屬重新吸附回土壤膠體上，而沒有發生反應初期高溶出量的現象。

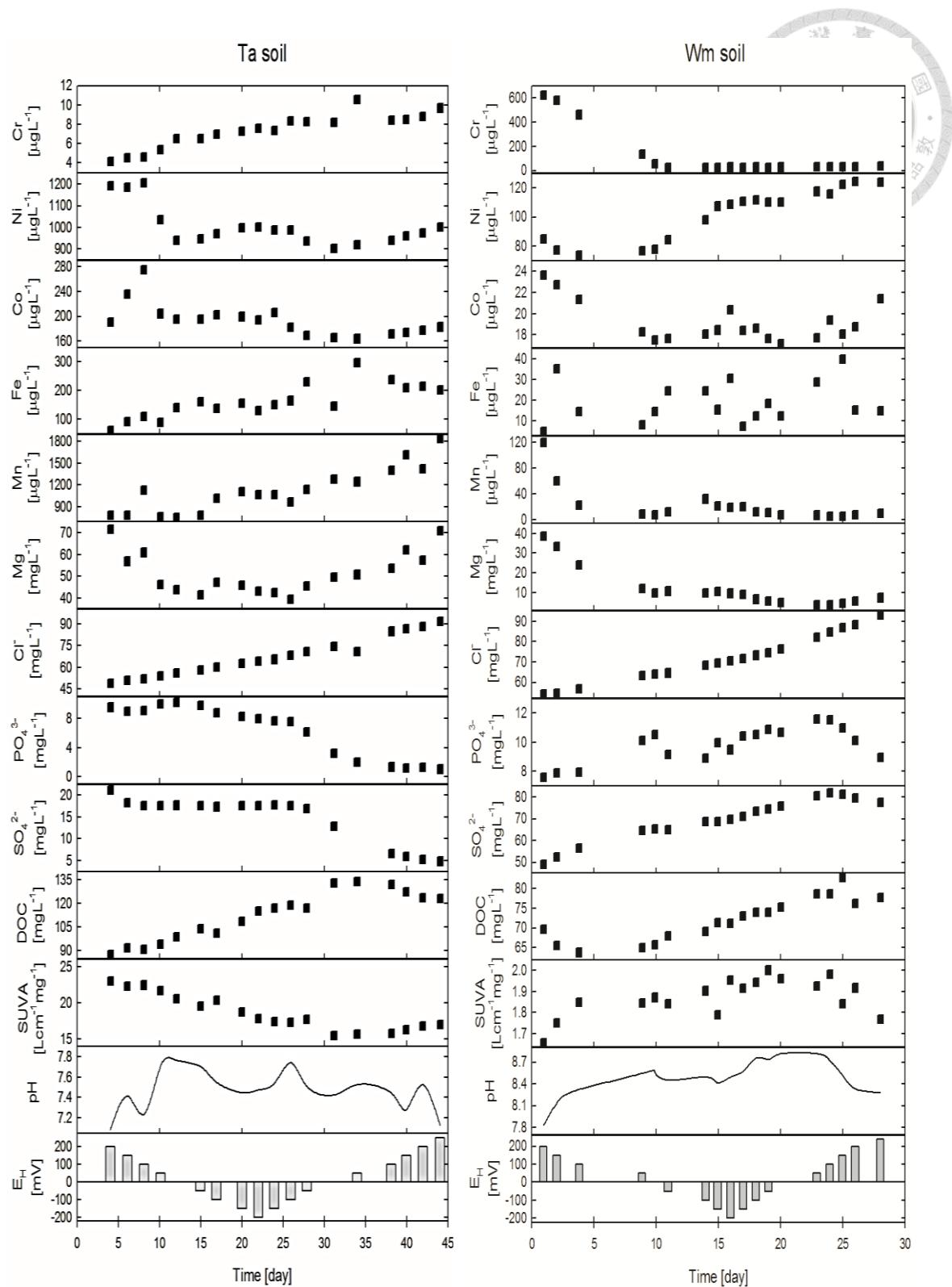


圖 6、兩土壤微系統中重金屬及其他生物地質化學因子隨時間的變化趨勢

Fig. 6. Temporal course of the average concentrations of heavy metals and other biogeochemical factors in the MCs of two soils. (n=2)

根據測得的六種金屬離子與三種陰離子濃度計算微系統溶液中的離子強度，兩種土壤各兩重複的溶液離子強度範圍為 0.004–0.007 mol/L，平均值約為 0.006 mol/L，並利用離子強度平均值與初期的可溶性金屬濃度計算六種金屬離子的活性濃度，以 geochemist's workbench (GWB) 模式繪製各金屬元素的 pH-E_H 圖（圖 7），雖然利用反應初期的金屬溶出量計算的 pH-E_H 圖解釋整個氧化還原循環下的金屬物種變化與真實情況不同，但由於反應過程中的金屬溶出量變化不大所製出的 pH-E_H 圖相似，仍以初始條件下的 pH-E_H 圖呈現。結果顯示在 Ta 與 Wm 土壤的 pH、E_H 變化範圍內 Cr、Mn 及 Mg 的優勢物種均為 Cr₂O₃、Mn²⁺ 及 Mg²⁺，但 Ni 與 Co 物種會受到兩種土壤 pH 不同而改變，Ni 約以 pH 8.5 為界，分作 Ni²⁺ 與 NiO，Co 則以 pH 7 為界，分作 Co²⁺ 與 HCoO₂⁻，顯示 pH 影響重金屬的物種，也會影響其帶電性，控制重金屬在土壤中的吸附與錯合表現。Fe 在 Wm 土壤中以赤鐵礦(hematite)為主，但在 Ta 土壤的還原條件下可能溶解為 Fe²⁺ 存在，同時 pH-E_H 圖也說明在不同 pH 條件下鐵(氫)氧化物的還原電位不同，所以可溶性 Fe 以及其他可能吸附在鐵(氫)氧化物上的金屬離子在兩種土壤中變化亦不同，詳細討論將在後續章節呈現。

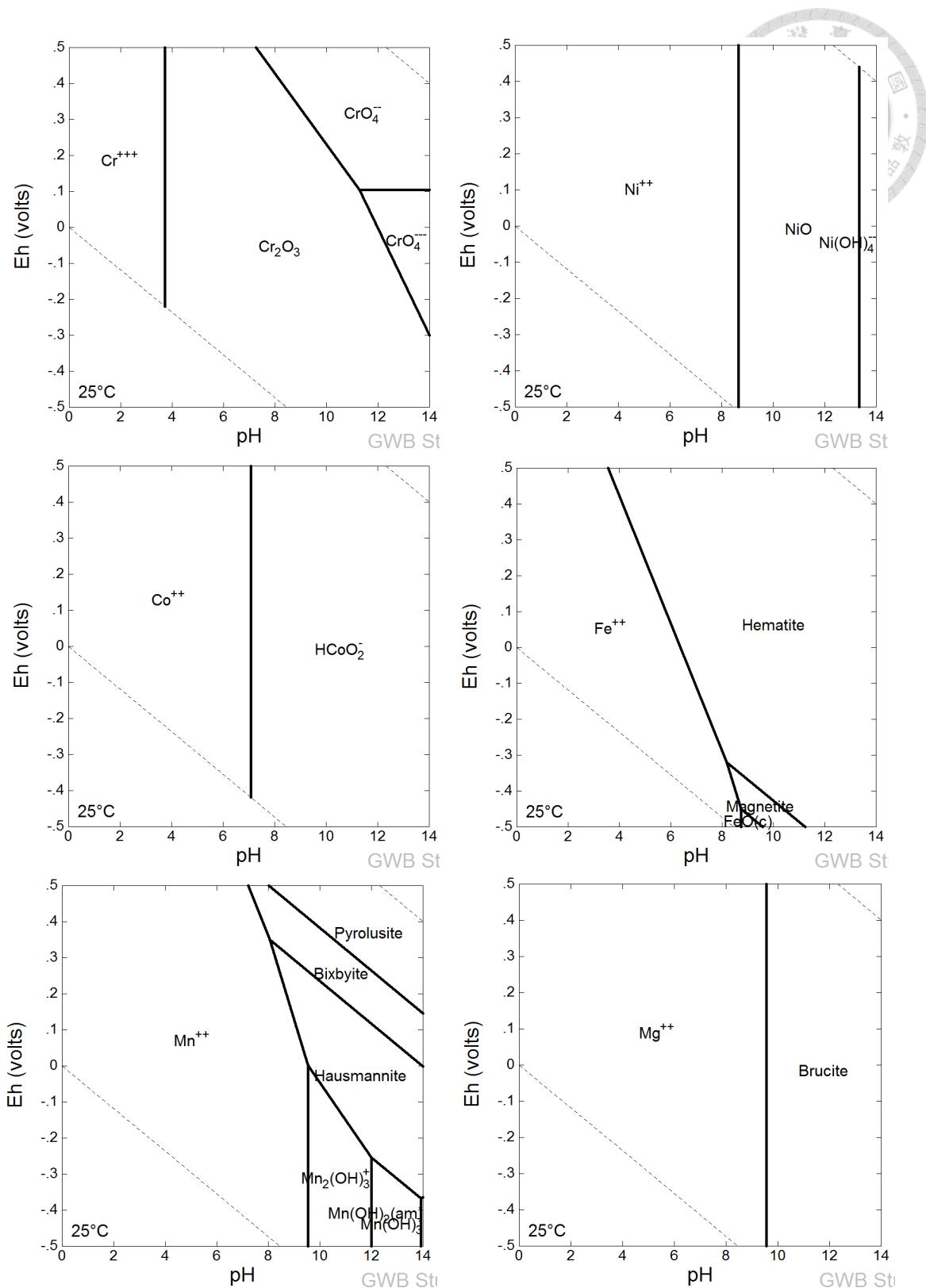


圖 7、微系統內金屬 pH-E_H 圖

Fig. 7. pH-E_H diagram of Cr, Ni, Co, Fe, Mn, and Mg in the microcosms.



4.3 Ta 土壤微系統

透過反覆測試微系統試驗條件，發現微系統能有效控制 E_H 的範圍有限，最後決定從 200 mV 還原至 -200 mV，再氧化至 250 mV。原先計畫模擬水田表土 5 cm 的 E_H 變化及水稻栽培的水分管理，設計 E_H 從 300 mV 開始模擬秧苗期浸水三周後還原至 -200 mV，曬田抑制無效分蘖一周後氧化至 0 mV，再浸水促進生殖生長一周後還原至 -200 mV，最後排水直到黃熟兩周後氧化至 300 mV，並參考前人文獻，曾經分別選用 5 g、10 g 澱粉與 25 g 水稻稈粉末添加入進 300 g 風乾土中，作為微生物碳源與電子供應者推動土壤的氧化還原作用，測試結果均顯示 E_H 控制不如預期，因為澱粉容易被微生物分解利用，若添加不足則很快被耗盡而無法持續還原，若添加過多則迅速還原且微生物大量繁殖後厭氣呼吸並產生有機酸，造成泥漿酸化。後來考慮一般水田中也會將前期作的稻草稈翻耕入土裡作為養分或作為敷蓋抑制雜草，故添加 20% 枯草桿作為碳源，並以粉末的形態希望能加速微生物分解。但無論在何種碳源種類與添加量條件下，均無法以控制氧氣供應量或調控轉速使 E_H 穩穩定提高至 300 mV，且氧化還原反應慢，無法在一周內迅速改變 200 mV，猜測田間氧化還原反應較快可能是因為田間的土壤狀態非均質，含有許多大小孔隙能保存氧氣，但微系統內為土水比 1:8 的泥漿，無法完全模擬田間的電位變化，且德國土壤學家 Jörg Rinklebe 在 2017 年 3 月訪臺期間，也提到不同土壤對 E_H 改變的緩衝能力不同，可以達到的最高電位與最低電位不同，且維持的穩定性亦不相同，因此，後續微系統試驗應挑選 E_H 變化範圍較大的土壤。另外微系統試驗經過約一個月的一次還原與氧化過程後，便無法再次還原，即使持續放置一周仍維持 200 mV 以上，可能是易分解的碳源消耗完而無法持續還原，可以透過再次添加碳源使其下降，但考慮到添加碳源會影響系統中 DOC 與其他元素的濃度，又 DOC 在本試驗中為重要的因子，故將試驗條件改為還原與氧化各一次，雖然不能完全模擬水稻栽培的條件變化，仍能作為土壤還原過程與氧化過程 Cr、Ni 及 Co 溶出變化的參考。

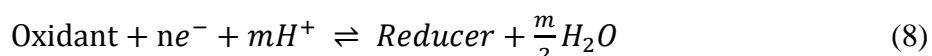
4.3.1 E_H 與 pH

E_H 從 200 mV 開始，每改變 50 mV 並平衡 24 小時後取樣，得到相對應 pH 之泥漿樣品並進行後續分析。Ta 土壤的氧化還原反應時間共 44 天，每 10 分鐘記錄一次 E_H 與 pH 測值，每組 MC 各有 5191 筆數據，兩組土壤微系統 MC1 與 MC2



之 pH 變化趨勢具有很好的重複性（圖 8）。然而因為不同氧化還原物種對白金電極的作用能力不同，即白金電極對不同物種的敏感度不同，使其測得的 E_H 數值不能代表真實的氧化還原狀態，又微系統中的組成複雜，微生物作用會影響礦物的溶解，且土壤礦物組成複雜，可能夾雜其他重金屬而影響溶解度，因此無法明確指出在某 E_H 下確實發生的氧化還原反應，但仍可用於預測反應方向。

MC1 與 MC2 的反應起始條件分別為 216 mV、pH 6.98 及 230 mV、pH 7.06，隨後設定 E_H 為 200 ± 10 mV，觀察 pH 不再明顯變化後，於第 4 天進行第一次取樣。為模擬水田的浸水排水操作，以第 22 天為界，前三周為浸水的還原過程，後三周為排水的氧化過程。兩次 pH 最大值出現在第 12 天與第 26 天，此時 E_H 分別為 0 與 -100 mV，前 12 天 pH 隨 E_H 降低而增加，且一般鐵錳(氫)氧化物的還原電位為 100 至 400 mV，故推測 pH 受鐵錳(氫)氧化物的溶解影響，因為還原過程中電子活性提高，促進 Fe(III) 與 Mn(IV) 還原成 Fe(II) 與 Mn(II)，使鐵錳(氫)氧化物溶解，且同時消耗 H^+ ，使 pH 上升，反之，當電子活性下降，溶液中的 Fe(II) 與 Mn(II) 又重新氧化生成(氫)氧化物時，會產生 H^+ ，使 pH 降低，即：



利用總體資料 ($n = 5191$) 進行 Pearson 相關分析，MC1 與 MC2 的 E_H 與 pH 相關係數分別為 -0.504 與 -0.551，顯示 Ta 土壤之 E_H 與 pH 變化呈顯著負相關，且在 250 mV 時，pH 出現最小值。然而過去文獻指出中性與鹼性土壤還原時，不如酸性土壤中有高活性的 H^+ 可以參與還原反應，而厭氣微生物降解有機質成小分子有機酸，以及代謝所產生的有機酸與 CO_2 可能使 pH 在還原過程中下降 (Shaheen et al., 2014a; Rinklebe et al. 2016c)。綜合上述，pH 除了受到 E_H 控制鐵錳(氫)氧化物的溶解與生成間接影響外，也受到微生物活動的影響，因此在氧化還原循環中，pH 的變化趨勢非連續性可能受到菌相改變的影響。

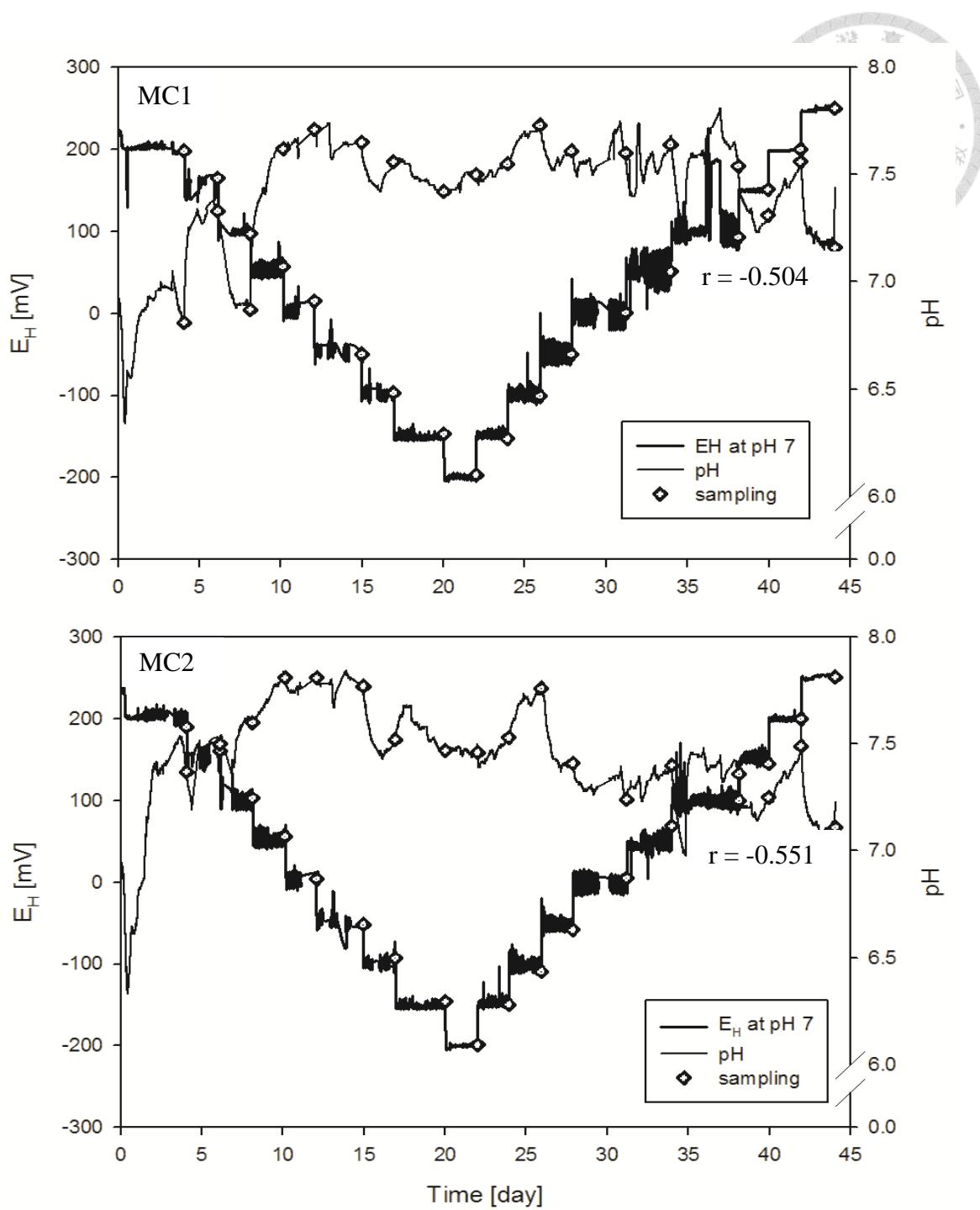


圖 8、Ta 土壤微系統之 E_H 與 pH 變化趨勢，及泥漿樣品取樣點

Fig. 8. Temporal course of soil E_H and pH in the Ta soil, and sampling points in the two microcosms (MC1 and MC2). (n=5191)

此外，在操作過程中發現，MC 之轉速會影響土壤粒子沉降與 E_H 穩穩定性，轉速愈快，土壤粒子可以均勻分布於反應槽內，但 E_H 的變動愈大，不易控制於 ± 10 mV 以內；若轉速過慢，雖然 E_H 穩定但造成較大的土壤粒子沉降於反應槽底部，影響 pH 測定。但隨著每次取樣，反應槽內的溶液體積逐漸減少，須持續降低轉速以維持 E_H 穩定，而改變轉速可能干擾 pH 的測定，造成不同時間下的 pH 誤差。

4.3.2 生物地質化學因子

Ta 土壤中各種重金屬與生物地質化學因子均隨 E_H 、pH 及時間的改變有明顯變化，且部分因子間呈顯著相關（表 5），因此以下將生物地質化學因子分作金屬離子、陰離子與 DOC 進行討論，進而探討 E_H 與 pH 如何直接或藉由生物地質化學因子間接地對重金屬溶解度造成影響。

（1）鐵、錳及鎂

兩組 MC 之可溶性鐵濃度從約 60 $\mu\text{g/L}$ 開始逐漸增加（圖 9a），最大值發生在第 34 天，約 300 $\mu\text{g/L}$ ，此時土壤條件為 E_H 50 mV、pH 7.4–7.6，依據 Fe 的 pH- E_H 圖，此時 Fe 物種正好在赤鐵礦與 Fe^{2+} 的界線附近。一般而言，土壤中鐵(氫)氧化物的還原電位約為 100–300 mV，當 E_H 下降至還原電位時，鐵(氫)氧化物會因 Fe(III)還原成 Fe (II)而導致溶解，並釋出 Fe 離子到溶液中，當環境再次氧化時，Fe 離子會重新形成(氫)氧化物沉澱而降低可溶性 Fe 的濃度。因此在 Ta 土壤中可溶性 Fe 濃度隨著 E_H 降低而增加，當 E_H 下降至 0 mV 後可溶性 Fe 濃度不變，表示微生物可能將電子傳到另一群還原電位更低的電子接受者，減少鐵(氫)氧化物的溶解。此時的 E_H 為 0 mV，較一般認為的鐵(氫)氧化物還原電位低，可能的原因包括白金電極因氧化還原物種對表面的作用能力不同而無法測得真實的電位值，以及鐵(氫)氧化物還原電位會受其組成與微生物的影響，當鐵(氫)氧化物的組成中含有 Al(III)、Cr(III)、Sn(IV)等同構置換時，這些金屬元素可能會作為 Fe 釋出的物理性屏障或阻擋電子的傳遞，使鐵(氫)氧化物難還原溶解，且影響重新氧化後的鐵(氫)氧化物再結晶性 (Friedrich et al., 2012)。當 E_H 重新氧化至 50 mV 時，出現可溶性 Fe 的最大濃度，較相同電位、pH 值相似的第 10 天高出約 200 $\mu\text{g/L}$ ，顯示 Fe 的溶解度除了受到 E_H 與 pH 影響外，亦受到其他因素控制。其中可能以 DOC 對 Fe 的影響最大，兩者相關係數為 0.70，且最大值均發生在第 34 天，前人文獻提到 DOC 中的黃酸

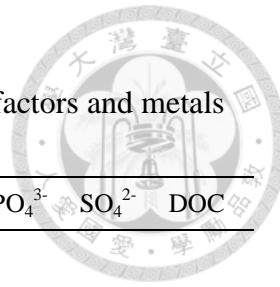


表 5、Ta 土壤生物地質化學因子之 Pearson 相關係數

Table 5. Pearson correlation coefficient (*r*) between biogeochemical factors and metals in the Ta soil.

	E_H	pH	Cr	Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	DOC
pH	-0.47**											
Cr	ns	ns										
Ni	ns	ns	-0.34*									
Co	ns	ns	-0.37*	0.86***								
Fe	ns	ns	0.81***	-0.36*	-0.36*							
Mn	0.36*	-0.54**	0.67***	ns	ns	0.53**						
Mg	0.81***	-0.87***	ns	ns	ns	ns	0.49**					
Cl	ns	ns	0.83***	ns	-0.36*	0.67***	0.86***	ns				
PO_4^{3-}	-0.43**	0.37*	-0.76***	ns	0.41*	-0.66***	-0.89*	-0.40*	-0.91***			
SO_4^{2-}	-0.50**	ns	-0.65***	ns	0.40*	-0.64***	-0.82***	-0.40*	-0.86***	0.91***		
DOC	ns	ns	0.90***	ns	ns	0.70***	0.71***	ns	0.83***	-0.83***	-0.66***	
SUVA	ns	ns	-0.90***	ns	ns	-0.69***	-0.67***	ns	-0.83***	0.77***	0.60**	-0.99***

n=34 for SO_4^{2-} and n=36 for others.

E_H : redox potential; DOC: dissolved organic carbon; ns: not significant.

*** Correlation is significant at the 0.001 level.

** Correlation is significant at the 0.01 level.

* Correlation is significant at the 0.05 level.

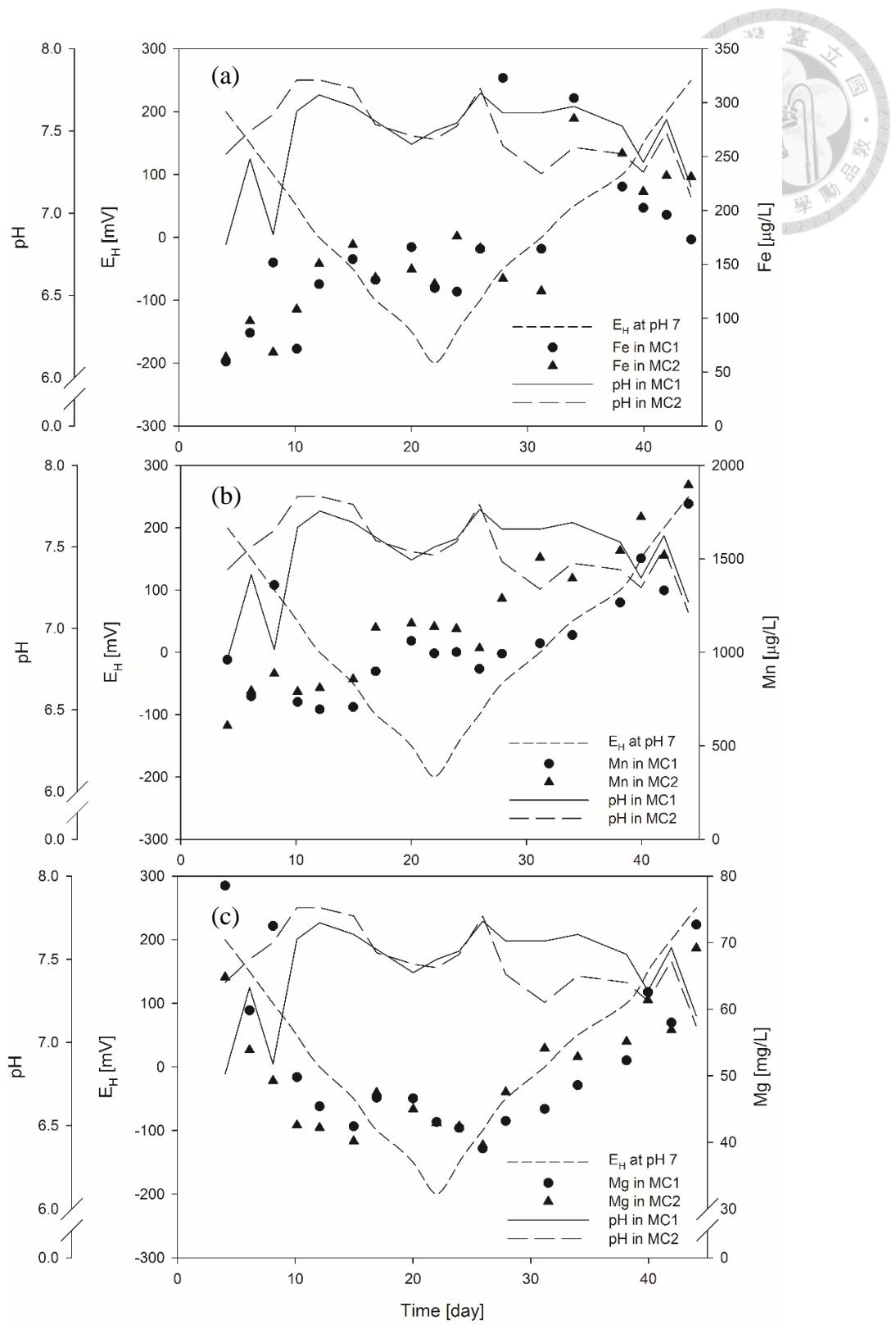


圖 9、Ta 土壤之可溶性鐵(a)、錳(b)及鎂(c)隨 pH/E_H 變化關係

Fig. 9. Relationships between soluble Fe (a), Mn (b), Mg (c) and pH/E_H in the MC1 and MC2 of the Ta soil.

對金屬離子具有很強的錯合能力，可增加鍵結金屬的溶解度，又親和力最高者為 Cr 與 Fe(III)，Mn 與 Ni 次之，而 Mg 與 Fe(II)較低 (Rey-Castro et al., 2009)，因此高濃度的 DOC 可能與 Fe 形成錯合物，並提高 Fe 溶解度。一般土壤中的 Fe 全量為 Mn 全量的十倍以上，但因為錳(氫)氧化物較鐵(氫)氧化物容易還原，還原電位約為 200–400 mV，故可溶性 Mn 的濃度較可溶性 Fe 高，且可溶性 Mn 濃度隨時間增加 (圖 9b)，最低濃度為 607 $\mu\text{g/L}$ ，最高濃度為 1895 $\mu\text{g/L}$ ，與 E_{H} 、pH 無顯著相關，而與 DOC 的相關係數達 0.71，顯示可溶性 Mn 的增加也可能與 SOM 降解釋放較有關係，且能與 DOC 形成穩定的錯合物，避免被土壤膠體吸附，另外微生物製造的多酚類有機酸，可能具有催化 Fe、Mn 還原的能力，而提高 Fe、Mn 溶解度。

相較於其他生物地質化學因子，Ta 土壤中可溶性 Mg 的變化趨勢與 E_{H} 變化最一致，而與 pH 呈負相關 (圖 9c)。土壤中的 Mg 主要來自發生同構取代的八面體以及黏土礦物的表面吸附，亦有少量來自菱鎂礦 (magnesite, MgCO_3) 等 (Gransee and Führs, 2013)。然而，八面體中的 Mg 需要長時間風化才能釋出，在試驗中釋出的 Mg 有限，且非碳酸鹽母質土壤，因此認為 Mg 多來自於黏土礦物的表面吸附。金屬離子的表面吸附取決於 CEC，CEC 又可以分為永久性電荷與 pH 依賴性電荷，永久性電荷來自四面體或八面體構造的同構取代，通常為低價陽離子取代高價陽離子於晶格中，使礦物表面帶負電；而 pH 依賴性電荷為礦物或有機質表面之官能基解離與質子化，受 pH 影響帶電性與吸附能力。土壤溶液中的 Mg 濃度為其他金屬離子的百倍以上，為優勢陽離子，膠體表面的吸附位置多被 Mg 佔據，且 Mg 與 E_{H} 、pH 相關係數分別為 0.81 與 -0.87，表示 Mg 間接受到 E_{H} 控制 pH 影響吸附與脫附反應。當土壤 pH 上升時，土壤膠體表面官能基解離而帶較多負電，對 Mg^{2+} 的吸附增加，故可溶性 Mg 濃度下降；反之，pH 下降時，土壤膠體表面官能基質子化帶正電，對 Mg^{2+} 的吸附力下降，而可溶性 Mg 濃度增加。另外，蛇紋岩中的 Mg 主要來自橄欖石與蛇紋石結構中，前人文獻指出，當橄欖石與蛇紋石風化後，會變成蒙特石等礦物，同時會釋出大量有效性的 Fe 及 Mg (Alexander et al., 2006)，因此，Ta 土壤具有較高的可溶性 Fe、Mn 及 Mg 濃度可能與 Ta 土壤風化程度較高有關。



(2) Cl^- 、 PO_4^{3-} 及 SO_4^{2-}

可溶性 Cl^- 濃度隨時間增加 (圖 10a)，最低為 48.6 mg/L、最高為 98.4 mg/L。一般情況下，氯鹽的溶解度很高，且 Ta 土壤的水分境況為 udic，在浸水條件下，幾乎不會產生沉澱，且中鹼性土壤大多帶負電，對陰離子的吸附較弱，因此，認為 Cl^- 的變化與微生物降解有機質較有關係。土壤中的有機質可能透過微生物發生氯化作用 (chlorination)，並稱作 chlorinated organic matter (Cl_{org})，然而， Cl_{org} 可能再藉由微生物礦化作用重新釋出 Cl^- ，氯化與礦化速率主要受氯化物過氧化氫酶 (chloroperoxidases) 的活性影響，氯化物過氧化氫酶可以將 Cl^- 與過氧化氫 (H_2O_2) 作用，形成 Cl^+ 進而取代有機質上的 H^+ ，使有機質氯化，且此酵素活性受土壤 E_{H} 、pH 與 Cl^- 濃度等影響 (Gustavsson et al., 2012)。在 Ta 土壤中， Cl^- 濃度隨時間增加，表示微生物的礦化作用較氯化作用強，且 Cl^- 與 DOC 呈顯著正相關 ($r = 0.83$)，證明微生物降解有機質能夠同時產生 DOC 與 Cl^- 。

溶液中 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 濃度均隨時間降低 (圖 10bc)， PO_4^{3-} 最高濃度為 11.2 mg/L、最低為 0.31 mg/L， SO_4^{2-} 最高濃度為 22.2 mg/L、最低為 1.2 mg/L，顯示兩者非受 E_{H} /pH 直接影響，而與微生物作用較相關，此結果與 shaheen et al. (2014b) 研究結果相同。磷與硫為微生物生長之必須元素，若有機質礦化速率與磷礦、硫化物等溶解速率低於微生物消耗時，溶液中 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 便會減少。此外，土壤中的鐵(氫)氧化物對砷酸根與磷酸根具專一性吸附 (specific adsorption)，能夠形成強力的內圈錯合，且不會受溶液中其他非專一性吸附質的影響，但受 pH 對專一性吸附質種及吸附劑表面電荷之影響。因此，第 34 天時鐵(氫)氧化物因 E_{H} 上升而再次沉澱，增加 PO_4^{3-} 的專一性吸附，且此時 pH 值小於鐵(氫)氧化物的等電荷點，鐵(氫)氧化物表面帶正電，對陰離子吸附較強，造成溶液中可溶性 Fe、 PO_4^{3-} 及 SO_4^{2-} 濃度均降低。

過去許多文獻指出在還原條件下， SO_4^{2-} 會與溶液中的金屬陽離子形成硫化物沉澱，例如硫化鐵，但 Ta 土壤中可溶性 Fe 與 SO_4^{2-} 的相關係數為 -0.66，無法呈現兩者形成沉澱的情況。雖然溶液中可溶性 Fe 與 SO_4^{2-} 的濃度積大於 FeS 的溶解度積 ($K_{\text{sp}} = 3.7 \times 10^{-19}$, 18°C)，應發生沉澱，但可溶性 Fe 可能被 DOC 等強配位基螯合而降低活性，或因 E_{H} /pH 等土壤條件而不利於形成硫化鐵的沉澱。總體而言，陰離子的表現主要受到微生物活動的影響，且間接受到 pH 與 E_{H} 影響其吸脫附反應，對重金屬溶解度的影響較小。

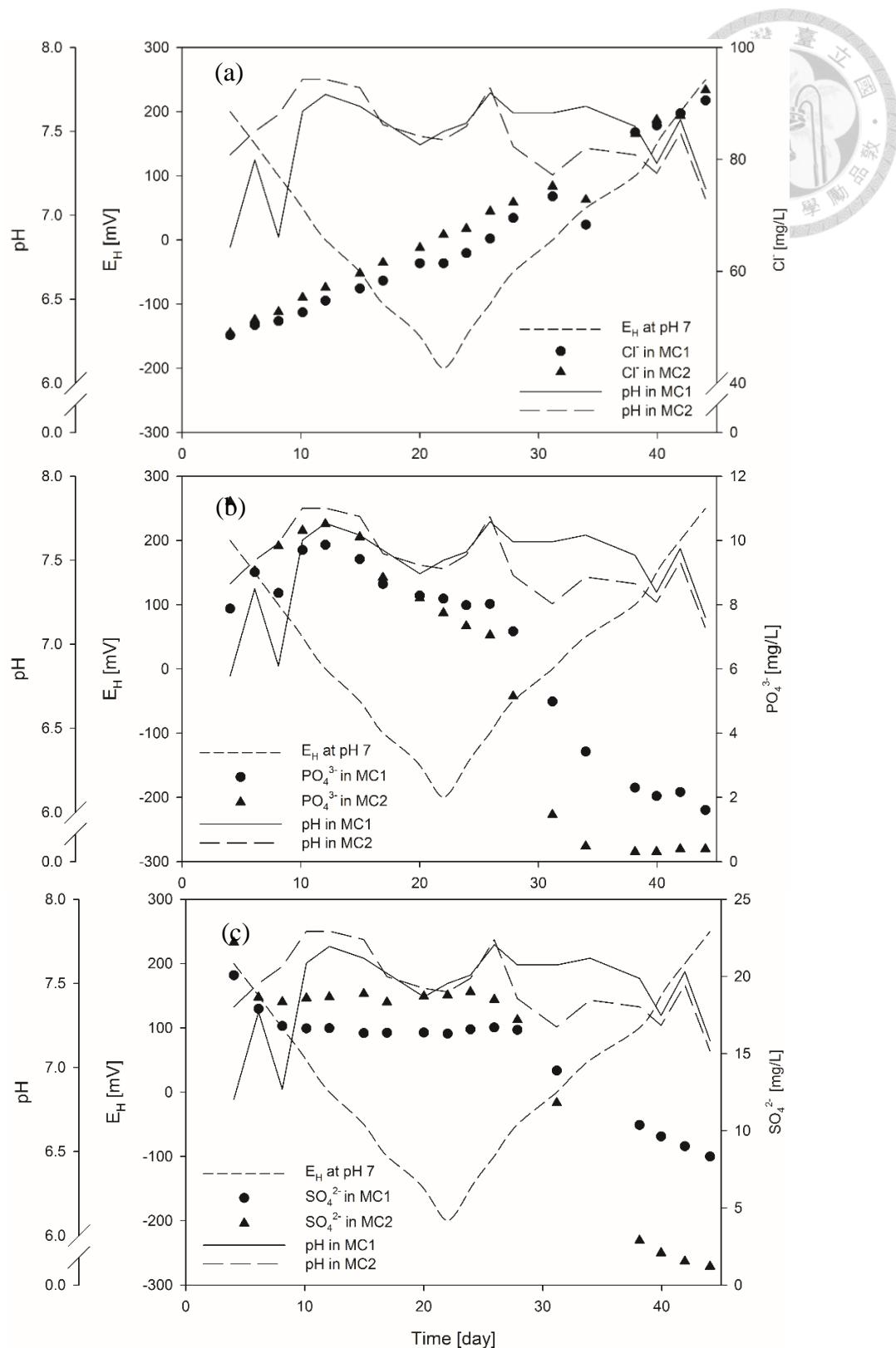


圖 10、Ta 土壤之可溶性 Cl^- (a)、 PO_4^{3-} (b) 及 SO_4^{2-} (c) 隨 pH/Eh 變化關係

Fig. 10. Relationships between soluble Cl^- (a), PO_4^{3-} (b), SO_4^{2-} (c) and pH in the MC1 and MC2 of the Ta soil.



(3) DOC 與 SUVA_{254 nm}

初始的 DOC 濃度約為 87 mg/L (圖 11a)，隨時間增加，第 31 天至第 34 天時出現最大值，約 141 mg/L，隨後下降。Shaheen et al. (2014a) 利用水田土壤操作微系統試驗結果顯示 DOC 濃度隨 E_H 上升而減少，並解釋為鐵錳(氫)氧化物在還原時溶解並釋放原先吸附的有機質，且厭氣微生物代謝產生小分子有機酸，使溶液中 DOC 濃度增加，在氧化條件下，微生物可能利用 DOC 為碳源，且重新形成的鐵錳(氫)氧化物也會吸附 DOC，使 DOC 濃度降低。DOC 多帶負電，當土壤 pH 上升時，會減少 DOC 的吸附 (Antić-Mladenović et al., 2017)，使 DOC 移動性增加，例如黃酸在低 pH 時較多被鐵錳(氫)氧化物吸附 (Fest et al., 2008)。在本研究中，雖然 DOC 與 E_H 雖無顯著相關，亦符合 DOC 濃度隨還原過程增加的趨勢，但氧化過程中 DOC 的下降趨勢發生延緩，到達第 34 天才降低，可能是因為此時形成鐵(氫)氧化物量增加而提高 DOC 的吸附量，相較之下，錳(氫)氧化物的等電荷點較低，一般約 pH 1.5–4.6，在中鹼性環境中多帶負電，對 DOC 的吸附能力較差，故認為鐵(氫)氧化物對 DOC 的影響較大。Ta 土壤中，可溶性 Fe 與 DOC 濃度相關係數為 0.70，Fe 循環與 DOC 相互影響，DOC 可以螯合 Fe 離子並使其溶解度增加，亦會被帶正電荷的鐵(氫)氧化物所吸附。

DOC 的種類和含量與土壤微生物的礦化作用有關，土壤經過乾溼交替後可促進碳的礦化，使 DOC 含量較長期浸水的土壤高 (Merckx et al., 2001)，因為改變 E_H 會影響土壤微生物相，當土壤從還原狀態再次氧化時，土壤中主要的微生物族群會從厭氧轉為好氧微生物，改變微生物的代謝產物，並降解不同的有機質種類，加速碳的礦化作用，同時使 DOC 濃度增加。

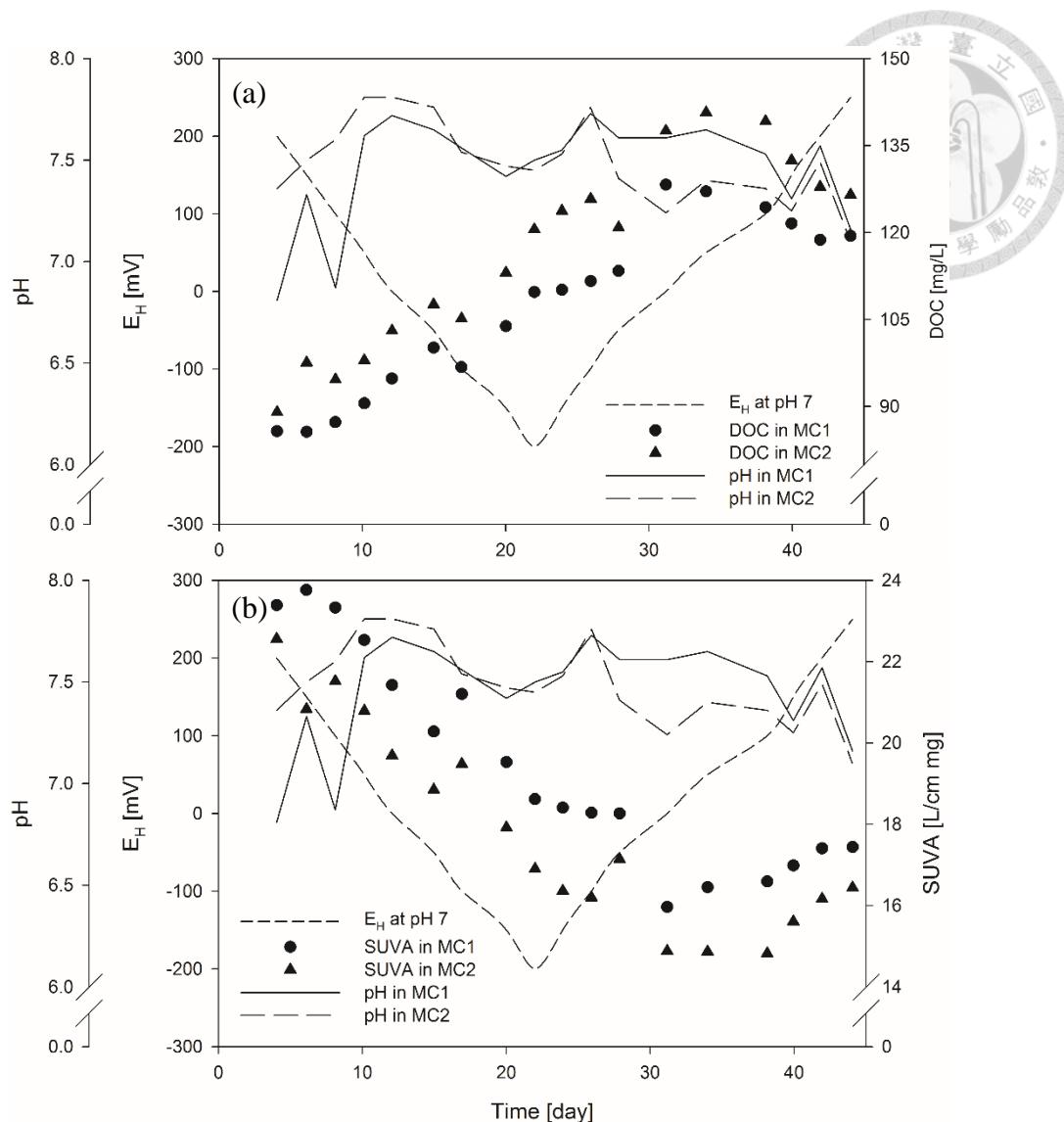


圖 11、Ta 土壤之 DOC (a)與 SUVA_{254 nm} (b)隨 pH/E_H 變化關係

Fig. 11. Relationships between DOC (a), SUVA_{254 nm} (b) and pH/E_H in the MC1 and MC2 of the Ta soil.

專一性紫外光吸收度 ($SUVA_{254\text{ nm}}$) 為 254 nm 吸光度測與 DOC 濃度的比值，可以作為 DOC 之芳香性 (aromaticity) 指標，Weishaa et al. (2003) 利用核磁共振分析 DOC 的芳香烴結構，並提出評估 DOC 之芳香性與 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 的回歸式：

$$\text{Aromaticity (\%)} = 6.52 \text{ SUVA} (\text{L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}) + 3.63 \quad (9)$$

文獻中 13 個河川水溶液樣品中測得的 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 介於 $0.6\text{--}6\text{ mg}\cdot\text{cm/L}$ ，但在本試驗中 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值可高達 $24\text{ mg}\cdot\text{cm/L}$ ，換算成芳香性則大於 100%，較不適用於 Weishaa et al. 提出的回歸式，因為複雜的溶液組成可能影響 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 測定，溶液之 pH、懸浮粒子與無機離子等，透過散射或吸收相同波長造成干擾，因此， $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值換算 DOC 成芳香性的方法不適用於 Ta 土壤，但仍可以作為趨勢變化的參考。土壤溶液中的 DOC 來源可分作兩種，一種是來自微生物的代謝產物，芳香性小於 15%；另一種是來自微生物降解有機質產生的小分子有機酸，芳香性大於 35% (Chin, 1994)，雖然無法透過 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值得到確切 Ta 土壤之芳香性，但 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值偏高仍可推測 DOC 來源多屬於有機質的降解產物。Shaheen et al. (2014a) 認為在有機質分解的過程中，簡單的有機結構先被分解，而芳香烴屬於較難分解的結構，故 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值應隨著時間增加。但結果顯示 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 值隨時間降低，可能是因為土壤中微生物族群量大幅增加，製造大量低芳香性的微生物代謝物，同時提高 DOC 濃度與降低 $SUVA_{254\text{ nm}}$ ，兩者相關係數為 -0.99。DOC 與金屬的錯合能力與芳香性有關，在 Kikuchi et al. (2017) 不同河川水溶液的研究中提到河水中的 Cu 與 Fe 濃度雖然與 DOM 濃度沒有顯著關係，但 Cu 與 Fe 濃度與 DOM 濃度的比值卻與 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 呈正相關，表示芳香性較高的 DOM 與 Cu、Fe 的錯合能力較高，此外，另有研究將河水中的 DOC 分作親水性、疏水性比較對 Zn 的錯合能力，發現親水性、低芳香性的 DOC 與 Zn 的親和力與穩定性較高 (Louis et al., 2014)。因此，重金屬與 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 之間的相關性可能會依重金屬與 DOC 種類而異，在 Ta 土壤中 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 僅與 Cr 呈負相關 ($r = -0.90$)，表示低芳香性的 DOC 與 Cr 的錯合能力較高。



4.3.3 重金屬之溶解度

(1) 鉻

可溶性 Cr 濃度隨著時間從 $4 \mu\text{g/L}$ 到增加 $10 \mu\text{g/L}$ (圖 12a)，其原因須從各項生物地質化學因子逐一探討。Ta 土壤的 Cr 全量為 943 mg/kg ，但溶液中最高 Cr 濃度僅 $10 \mu\text{g/L}$ ，因為蛇紋岩土壤中的 Cr 主要存在於抗風化能力強的鉻鐵礦構造中，溶解度很低，且根據 Cr 之 E_H -pH 圖，在反應條件下 ($\pm 250 \text{ mV}$ 、 $\text{pH} 6.8-7.8$)，主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ 沉澱為主。雖然溶液中的 Cr 含量低，但仍有少量可能吸附於固相，會隨著 E_H 變動而間接影響，例如可溶性 Cr 與 Fe、Mn 的相關係數分別為 0.81 與 0.67，呈顯著正相關，表示 Cr 可能吸附於鐵錳(氫)氧化物，或在形成(氫)氧化物時發生共沉澱，但在微系統的氧化過程中，Cr 濃度卻沒有因發生吸附或共沉澱而降低，反而隨時間增加，推測是因為形成 DOC-Cr 錯合物而提高 Cr 的溶解度，Cr 與 DOC 的相關係數為 0.90。還原狀態下，土壤中的有機質、 Fe(II) 與 S 等能作為電子供應者，將 Cr(VI)還原成 Cr(III)，增加土壤膠體與有機質的吸附，降低移動性，但隨著有機質降解可能再次以 DOC-Cr 錯合物方式重新釋放 (Kunhikrishnan et al., 2017)，例如腐植酸或黃酸錯合的 Cr 具有較高的移動性，且在高 pH 條件下與腐植酸錯合的 Cr 移動性較黃酸錯合者高 (Laborga et al., 2007)，因此可溶性 Cr 的濃度隨 DOC 濃度上升而增加。Cr 與 $\text{SUVA}_{254 \text{ nm}}$ 的相關係數為 -0.90，低 $\text{SUVA}_{254 \text{ nm}}$ 值代表低芳香性、低分子量與高親水性之 DOC (Weishaar et al., 2003)，親水性的有機酸為錯合 Cr 的主要配位基 (Guggenberger et al., 1994)，因此 $\text{SUVA}_{254 \text{ nm}}$ 值越低的 DOC 可能對 Cr 的錯合能力較高，但也有文獻指出高芳香性的 DOC 可以提高 Cr 與 As 的移動性 (Shaheen et al., 2016)。在 Ta 土壤中， $\text{SUVA}_{254 \text{ nm}}$ 值的降低是由於芳香性較低的微生物代謝物增加，且同時可溶性 Cr 濃度上升，表示微生物的代謝產物可能為親水性的有機酸，而提高 Cr 的溶解度。此外，前人文獻發現在蛇紋岩土壤中，錳(III/IV)氧化物表面存在較高濃度的 Mn(II) 與 Cr(VI)，推測錳氧化物可能將 Cr(III) 氧化成移動性較高的 Cr(VI)，並將 Mn(IV)還原成 Mn(II)釋出 (McClain et al., 2017)，也能解釋 Cr 與 Mn 間的正相關 ($r = 0.67$)。雖然 Cr 與 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的相關係數分別為 -0.76 與 -0.65，但缺乏相關文獻指出直接作用方式，而可能是透過微生物與 DOC 作用而造成間接關係。

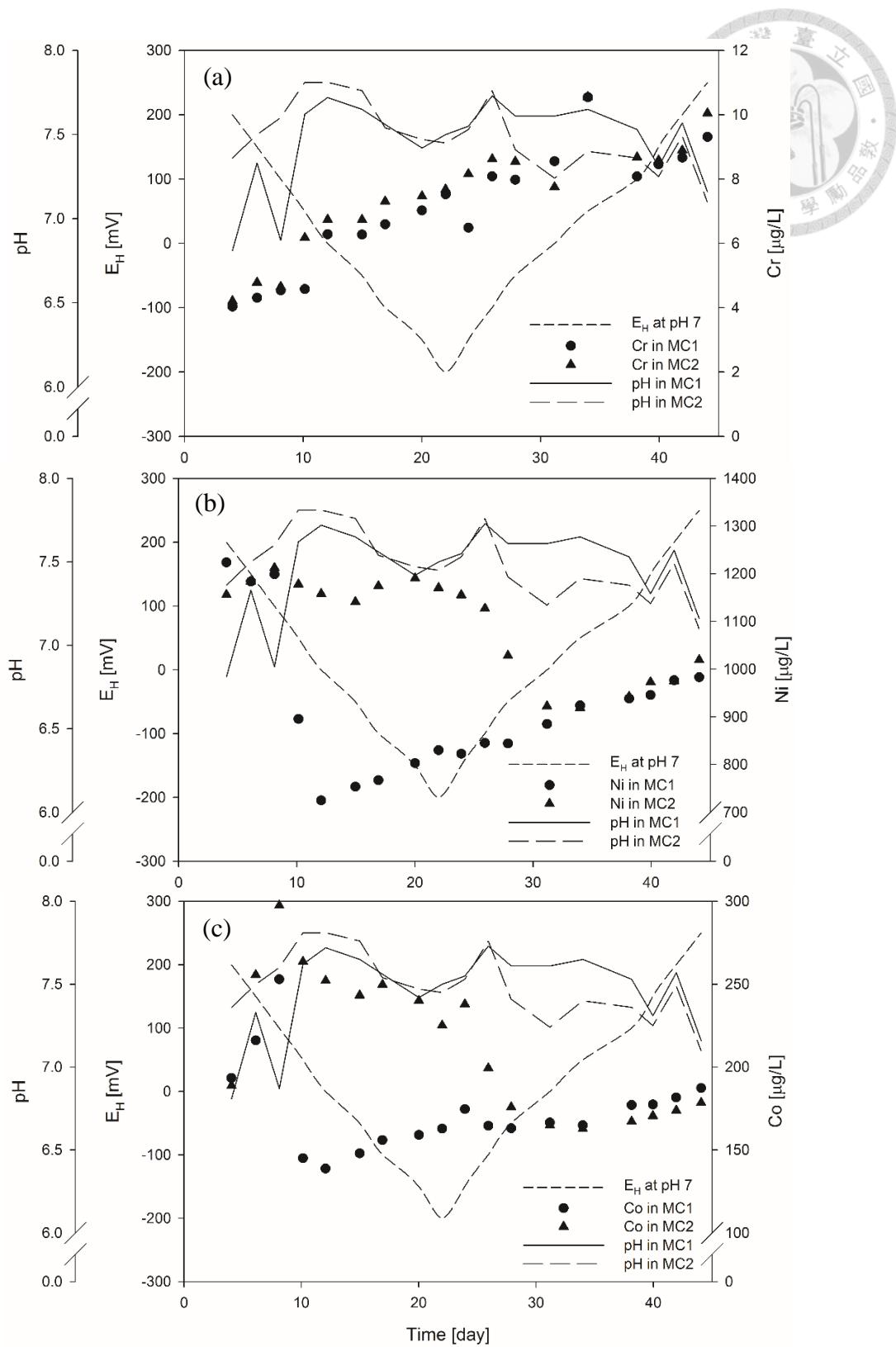


圖 12、Ta 土壤之可溶性鉻(a)、鎳(b)及鈷(c)隨 pH/ E_H 變化關係

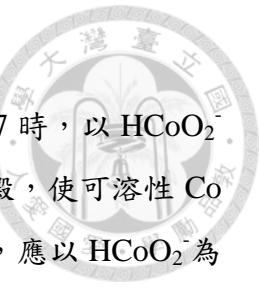
Fig. 12. Relationships between soluble Cr (a), Ni (b), Co (c) and pH/ E_H in the MC1 and MC2 of the Ta soil.



(2) 鎳

在一般土壤 E_H/pH 條件下，溶液中的 Ni 以 Ni^{2+} 穩穩定存在，但 Ni^{2+} 容易被土壤中的物質吸附，又吸附行為受到 E_H/pH 影響，故 Ni 為氧化還原敏感的元素 (Rinklebe et al., 2016a)。兩組 MC 中，可溶性 Ni 濃度在第 10 天至第 31 天有明顯差異 (圖 12b)，有別於其他生物地質因子在兩組 MC 中很好的重複性，MC2 的可溶性 Ni 可維持較高濃度，直到在第 31 天才降低，恰與 SO_4^{2-} 的趨勢相同，推測在 MC2 中較高濃度的 SO_4^{2-} 可能 Ni 錯合，形成 $NiSO_4^0$ ，減少 Ni 的吸附而增加溶解度 (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004; Rinklebe and Shaheen, 2017)。然而，MC1 中的可溶性 Ni 在第 12 天便出現最小值，此時可能發生大量的 Ni 被土壤吸附或固定，兩組 MC 中 Ni 的動態變化差異可能是由於添加的土壤取樣不均或存在其他未知的因素。Friedrich et al. (2012) 提出若原鐵氧化物構造中的金屬離子含有 Al、Cr、Sn 等難溶解的金屬，會使 Ni 的溶出量降低，且 Ni 的釋出速率與釋出量會依鐵(氫)氧化物的種類不同，因此推測 MC1 中含 Ni 的鐵(氫)氧化物可能含有較多的難溶性金屬，需要較長的時間釋放出 Ni。

Ni 會吸附於鐵錳(氫)氧化物，或於(氫)氧化物形成時發生共沉澱，而當(氫)氧化物還原溶解時，Ni 會隨著 Fe、Mn 一同釋出到溶液中 (Rinklebe et al., 2016a; Shaheen et al., 2014a)，故 Ni 應與 Fe、Mn 正相關，而與 E_H 負相關。然而，在 MC1 與 MC2 的統計結果中，Ni 僅與 Fe 呈負相關 ($r = -0.36$)，無法證明 Ni 被鐵錳(氫)氧化物吸附，反而可能存在競爭關係。Friedrich et al. (2012) 提出，以同構取代存在於氧化物中的 Ni 可能藉由 Fe(II)與 Fe(III)間的電子傳遞而釋放到溶液中，且溶液中的 Fe(II)會競爭 Ni(II)重返鐵氧化物構造的再結晶性 (recrystallized)，可能為 Ni 與 Fe 呈負相關的原因之一。此外，當溶液中 Fe 與 Mn 濃度增加時，會與 Ni 競爭形成 DOC 錯合物，使 Ni 溶解度下降，且 Ni 與黃酸的錯合能力遠小於 Fe、Mn 及 Cr (Rey-Castro et al., 2009)，故 Ni 在 Ta 土壤中受 Fe、Mn 影響主要為競爭而非鐵錳(氫)氧化物的吸附與共沉澱。Mg 與 Ni 除了同為二價陽離子競爭吸附於土壤礦物與有機質表面外，也可能競爭同構取代於礦物晶格，如蒙特石的八面體構造 (Raous et al., 2013)，故當環境中蒙特石或不穩定的橄欖石等溶解時，會同時釋放 Mg^{2+} 與 Ni^{2+} (Rinklebe et al., 2016a)，這也解釋在蒙特石含量較高的 Ta 土壤會有較 Wm 土壤高的可溶性 Mg 與 Ni 濃度。



(3) 鈷

根據 E_H -pH 圖，Co 物種分布在 pH<7 時，以 Co^{2+} 為主；pH>7 時，以 HCoO_2^- 為主，另外有研究指出當土壤 pH>8 時，可能會形成 Co(OH)_2 沉澱，使可溶性 Co 濃度降低 (Tewari and Lee, 1975)。Ta 土壤 pH 變化範圍介於 7–8，應以 HCoO_2^- 為主，pH 對 Co 物種影響較小，並隨著 pH 增加，土壤負電荷提高，對 HCoO_2^- 吸附力下降，故可溶性 Co 濃度應與 pH 呈正相關。然而，在統計上可溶性 Co 與 pH 無顯著相關，而與 Ni 的變化趨勢一致 (圖 12c)，雖然 Co 與 Ni 在兩組 MC 中重複性差的原因尚未明瞭，但兩者相關係數高達 0.86，故推測 Co 與 Ni 應有相同的來源，且均以正二價的陽離子存在於 Ta 土壤溶液中，非理論的 HCoO_2^- 型態，而在後續的 4.5 節物種分布模式計算結果也證明以 Co^{2+} 為主。Co 與 Ni 的原子序分別為 27、28，兩者具有相近的水合離子半徑，在土壤溶液中可能有相似的表現，且蛇紋岩土壤之 Co 與 Ni 均來自土壤的層狀矽酸鹽礦物，透過風化或礦物溶解的 Co 與 Ni 會競爭相同吸附位置，同時受到 E_H /pH 改變影響 (Kierczak et al., 2016)。過去文獻亦指出自氧化過程中 Co 與 Ni 具有高相關性，認為 Co 與 Ni 以吸附或共沉澱方式參與了鐵錳(氫)氧化物的還原溶解與氧化再生成(Shaheen et al., 2014 ab)，但 Ta 土壤中的 Co 與 Fe、Mn 均無顯著相關，表示除了吸附外尚有其他作用存在這些金屬元素之間，例如競爭與 DOC 或其他配位基錯合以及競爭土壤膠體表面的吸附位置等。

DOC 與金屬的錯合物可能為電中性存在於溶液中，或帶電性而被土壤膠體吸附，DOC 對金屬溶解度的影響需依 DOC 種類及土壤特性而定。例如黃酸具有錯合 Co 的能力，且低 pH 時黃酸能夠提高膨潤石類礦物對 Co 的吸附，相反地，高 pH 時會降低 Co 的吸附 (Xu et al., 2006)，因為黃酸對 Co 的錯合能力較蒙特石對 Co 的吸附能力強，且在高 pH 值時可能透過碳酸根、酚基等其他官能基促進黃酸與 Co 的錯合，而本研究的 pH 為中鹼性，黃酸等有機酸的存在可能降低重金屬吸附量。Ta 土壤中 $SUVA_{254\text{ nm}}$ 隨時間降低，表示增加的 DOC 種類主要為微生物代謝的有機酸，且一般土壤中腐植酸含量大於黃酸，這些微生物代謝酸與腐植酸均能錯合溶液中的重金屬，避免重金屬重新被土壤膠體吸附，提高重金屬的溶解度。總體而言，Ta 土壤中的 Ni 與 Co 表現相似，受到 pH 與 E_H 間接影響其吸脫附作用，並隨著 DOC 濃度上升而提高溶解度。



4.3.4 序列萃取

Ta 土壤總 Cr 含量較高，Wm 土壤則有較高總 Ni 與 Co 濃度，但土壤微系統反應中之可溶性 Cr、Ni 及 Co 表現卻相反，表示土壤金屬全量無法表示金屬的有效性與氧化還原下的溶解度，而序列萃取有助於了解金屬元素在土壤中的分布與移動潛勢，因此分析原始 Ta 土壤、添加 20% 稻草稈灰後的 200 mV 泥漿樣品及氧化還原循環後的第二次 200 mV 泥漿樣品之 Cr、Ni 及 Co 序列萃取（圖 13），後兩者之 Cr、Ni 及 Co 濃度較原始土壤低是由於添加稻草稈灰的稀釋作用，且藉由兩者間的差異可以表現氧化還原循環作用對金屬分布的影響。然而，結果顯示經過氧化還原循環後的三種重金屬總量均提高可能是分析誤差所導致，雖然在每次取樣中會移除少量溶出的重金屬，但移除量極少無法於分析結果中呈現，以 Ni 的溶出量為例，假設平均的取樣濃度為 1 mg/L，經過每次 80 ml 的 18 次取樣後，總移除的 Ni 約為 1.5 mg，而 Ni 全量濃度為 1490 mg/kg 的 300 g 土壤中含 Ni 約 450 mg，兩者相差 300 倍，而取樣與分析造成的誤差較大可能導致全量無法呈現重金屬溶出移除的變化。

F1 到 F4 分別代表酸可溶與可交換態、可還原結合態、可氧化結合態以及殘留態，Ta 土壤中，酸可溶與可交換態的 Cr 濃度均小於偵測極限 (0.3 mg/kg)，且超過 90% 存在於殘留態中 (591-761 mg/kg)，殘留態主要是緊密地與碎屑和原生礦物鍵結，在一般的地質化學作用下被認為不具有反應性。蛇紋石土壤中的 Cr 多固定於抗風化能力強的礦物中，如尖晶石類中的鉻鐵礦(許與衡，2011)，另外也可能存在綠泥石與輝石等礦物中 (Kierczak et al., 2016)，主要分布在殘留態中。可還原結合態的 Cr 偏低 (2.7-3.9 mg/kg)，可氧化結合態的 Cr 較高 (44.7-51.6 mg/kg)，顯示有機質能有效固定土壤中的 Cr，而不易透過氧化還原釋放，需要微生物長時間降解才能提高 Cr 的有效性。Ni 的分布與 Cr 相似，酸可溶與可交換態佔 1%、可還原結合態 3%、可氧化結合態 7%，以及殘留態 89%。許多文獻指出，Ni 多來自抗風化能力較弱的蛇紋石類礦物 (許與衡，2011；Kierczak et al., 2016)，容易釋放到環境中，應具有較高的溶解度，但 Ta 土壤中的 Ni 多為殘留態，表示其他抗風化能力強的礦物中可能也含有大量的 Ni。從兩次 200 mV 的結果可以知道氧化還原循環對 Cr 與 Ni 在土壤中的再分佈影響不大，可還原結合態少量增加、可氧化結合態少量減少，另 Ni 的酸可溶與可交換態亦少量增加，顯示這類固定於礦物中的金屬元素受氧化還原的影響較小，且有機質吸附量大於鐵錳(氫)氧化物吸附量，微生物

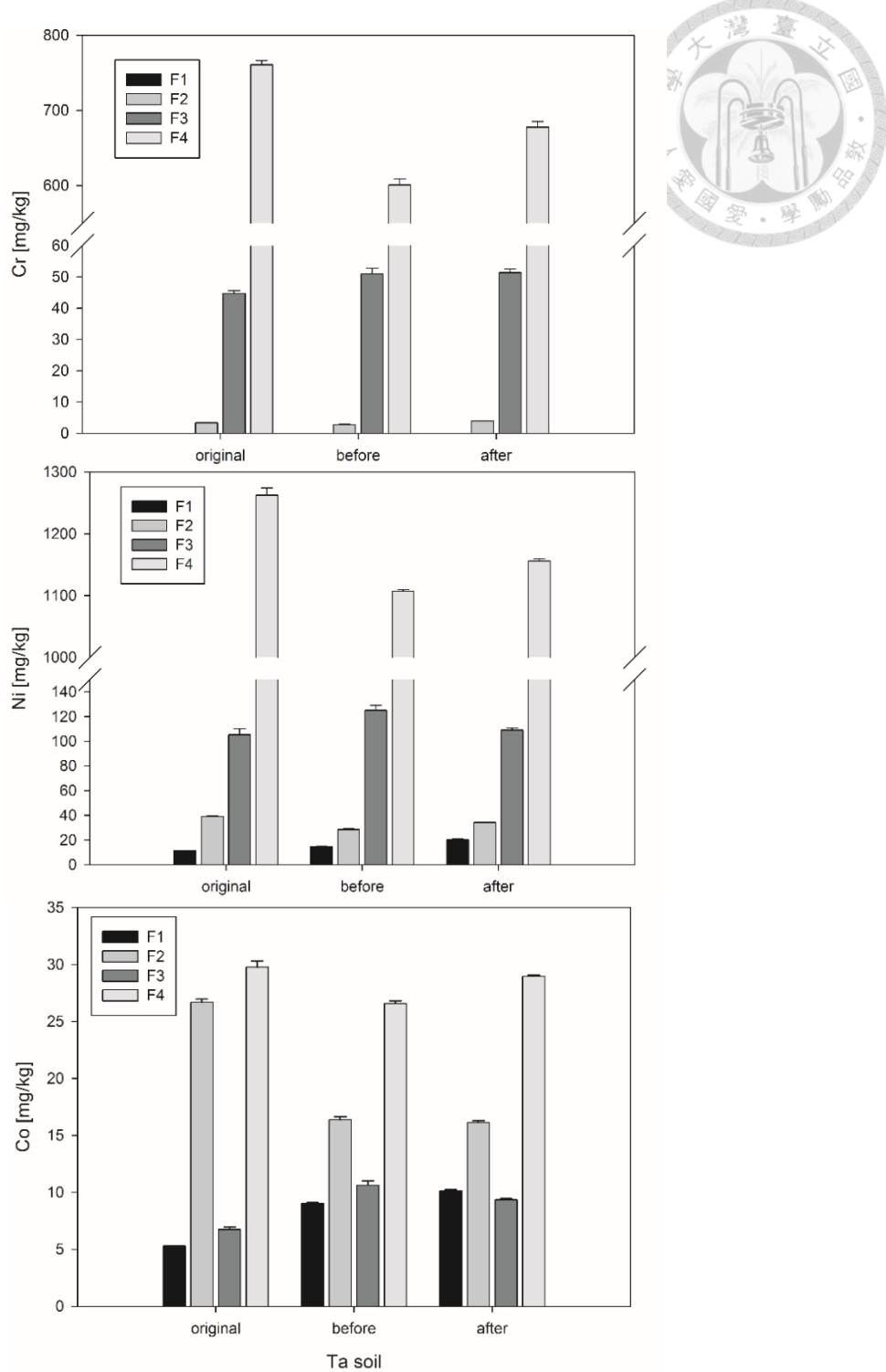


圖 13、Ta 土壤與微系統氧化還原循環前後之鉻、鎳及鈷序列萃取

Fig. 13. The sequential extraction of Cr, Ni, and Co in Ta soil, including original soil without straw addition ($n=3$), the first 200 mV sampling (before redox cycle) and the second 200 mV sampling (after redox cycle) average ($n=6$) in the MC1 and MC2. F1: acid-exchangeable fraction, F2: Fe-Mn oxide bounded fraction, F3: oxidation fraction, F4: residual fraction.



物降解有機質對 Cr 與 Ni 移動性影響應高於氧化還原作用。此外，添加水稻稈後的 Cr 序列萃取回收率較差，可能是因為 Cr 多吸附於水稻稈，而水稻稈無法透過瑪瑙研鉢磨碎所造成的取樣不均所致。

Co 多存在於殘留態，佔 43%，其次是可還原結合態 39%、可氧化結合態 10% 及酸可溶與可交換態 8%，表示除了固定在礦物中的 Co 外，Co 大部分被鐵錳(氫)氧化物吸附，(氫)氧化物對 Co 的親和性較高。然而，氧化還原循環後，可還原結合態的 Co 連同 Cr、Ni 均無明顯減少，表示雖然經過約 20 天的還原作用，當環境重新回到相同電位 (200 mV) 時，大部分的 Cr、Ni 及 Co 會重新被鐵錳(氫)氧化物吸附，或是 -250 mV 的還原條件還不足以讓 Co 釋出，相較之下，氧化還原循環後，微量的酸可溶與可交換態 Co 增加應來自微生物分解的有機質。雖然 Co 與 Ni 多來自層狀矽酸鹽礦物釋放，但 Ni 却與 Cr 一樣較多分布在可氧化結合態，僅 Co 較多分布於可還原結合態，顯示有機質對 Cr、Ni 的錯合能力大於 Co，但卻需要長時間的微生物分解才能釋放出此部分，因此仍以酸可溶與可交換態以及可還原結合態的金屬視為具有移動潛勢的型態，可以透過離子交換與氧化還原作用釋出，Ta 土壤中具有移動潛勢的濃度為 Cr 3.4 mg/kg、Ni 50 mg/kg 及 Co 32 mg/kg，雖然研究範圍 200 mV 至 -200 mV 間，這些金屬的溶出量均非常低，Cr 0.1 mg/L、Ni 1.2 mg/L 及 Co 3.6 mg/L，但真實環境中可能透過更極端或反覆地的氧化還原作用，增加 Cr、Ni 及 Co 的溶出量，故須持續注意蛇紋岩土壤重金屬的溶出問題。



4.3.5 因素分析

皮爾森相關係數僅能表達因子兩兩間的相關性，但無法了解整體數據的分布，需再利用因素分析找出主要控制重金屬溶解度的因子。因素分析是當已知變因為影響因子時，再找出因子間的最大貢獻，較主成分分析法更能描述因子間的共通性與變異性。此外，因素分析可以透過轉軸，強化每個因素(軸)與變數之間相關性，有利於因素的命名與詮釋。轉軸又可分為正交轉軸與斜交轉軸，前者用於因素間互相獨立，後者則適用於因素兼具有交互作用的分析。在本次試驗中，所有的因素都於密閉系統中受 E_H 與微生物作用調控，應選用斜交轉軸較為適當，然而，斜交轉軸結果與非轉軸結果相似，且 Ta 土壤中 factor1 與 factor2 相關性低，相關係數僅 -0.09，故仍以非轉軸因素分析結果作圖呈現。

因素分析結果顯示 factor 1 與 factor 2 共可解釋 79.36% 的變異量 (圖 14)，包括 factor 1 的 54.63% 與 factor 2 的 24.73%，且能夠再次證明重金屬溶解度與生物地質化學因子間的相關性。其中 Cr 與 Fe、Mn、DOC 及 Cl^- 分為同一群，顯示 Cr、Fe 及 Mn 的釋出與有機質有關，從序列萃取結果得知可溶性 Cr 多來自可氧化結合態的有機質，因此當有機質降解後，可能會產生 DOC-Cr 錯合物，或是由 DOC 去競爭吸附於土壤膠體表面的 Cr 離子，DOC 對 Fe、Mn 的作用亦如此。相較之下，金屬元素中， E_H 與 Mg 的相關性最高，因為 DOC 對 Mg 的錯合能力較弱，且 Mg 濃度遠大於其他元素，因此，Mg 佔據大部分土壤膠體的吸附位置，且該吸附位置受 E_H 與 pH 調控，雖然 factor 2 將 pH 與 E_H 、Mg 分開，可能是因為兩者間呈負相關。Ni 與 Co 自成一群，受生物地質化學因子的影響較不明確，可能是綜合性的影響，包括 E_H 、pH、DOC 與鐵錳(氫)氧化物等，無法找出主要調控的因子。

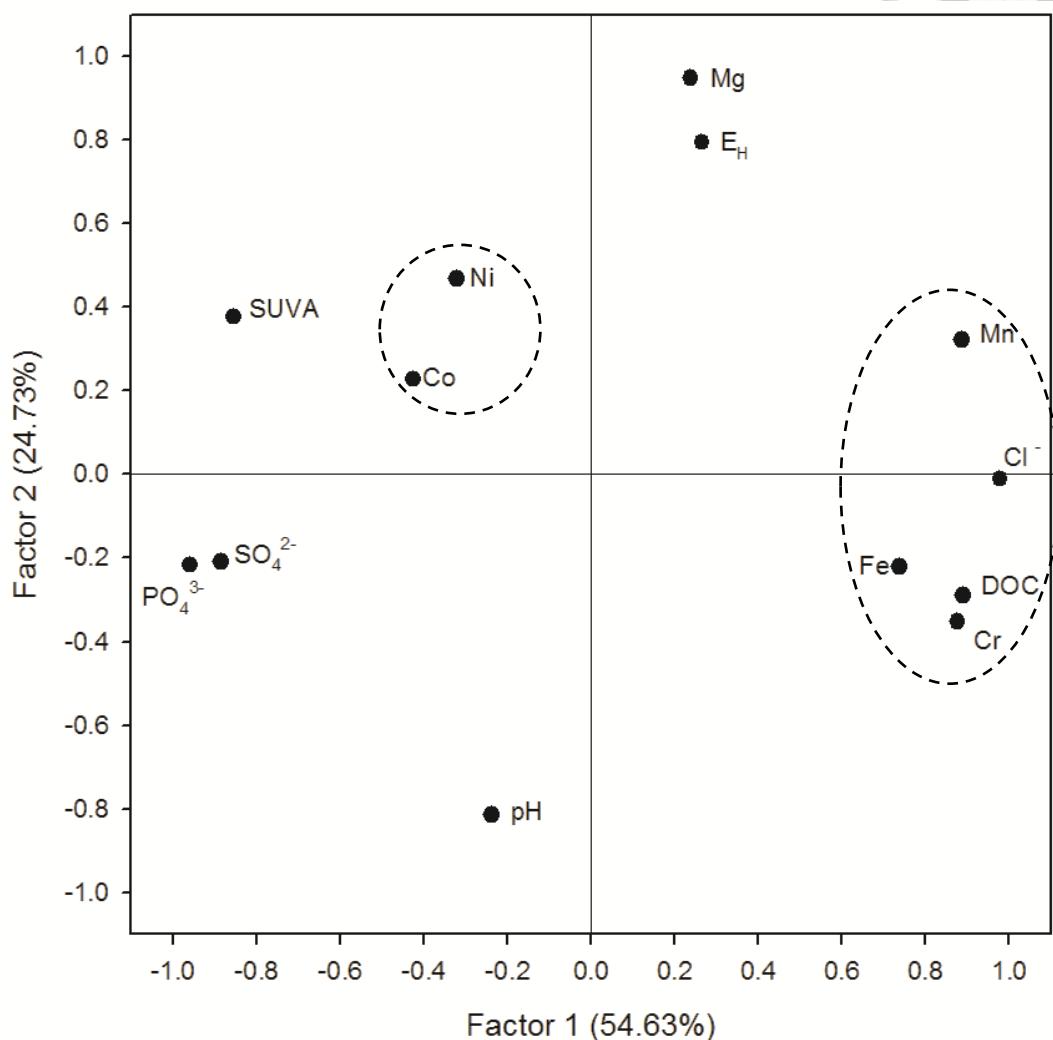


圖 14、Ta 土壤之金屬與生物地球化學因子之因素分析結果

Fig. 14. Factor analysis of metals and biogeochemical factors in two MCs of the Ta soil (n=36).



4.4 Wm 土壤微系統

4.4.1 E_H 與pH

Wm 土壤之氧化還原循環共 28 天，兩組土壤微系統 MC1 與 MC2 之 E_H 與 pH 變化趨勢相似（圖 15），模擬水田之浸水與排水，以第 16 天為界，前兩周為浸水的還原過程，後兩周為排水的氧化過程。利用 2493 筆資料進行 pearson 相關分析，MC1 與 MC2 的相關係數分別為 -0.502 與 -0.116，雖然在 MC2 中的相關性較差，仍可看出 pH 隨 E_H 下降而上升，並隨 E_H 上升而下降。Wm 土壤的第 10 天與第 23 天 pH 偏高，此時 E_H 的分別為 0 與 50 mV，pH 同樣受到鐵錳(氫)氧化物與厭氣微生物的活動影響，鐵錳(氫)氧化物溶解時消耗 H^+ ，pH 上升；鐵錳(氫)氧化物生成時產生 H^+ ，以及微生物代謝產物之小分子有機酸與 CO_2 等，使 pH 下降。故可溶性 Fe 與 Mn 濃度與 pH 應呈正相關，然而，Wm 土壤的結果相反，表示仍有其他變因影響 Fe、Mn 與 pH，而降低統計相關性。例如，有機質降解與微生物代謝的 DOC 為小分子有機酸，DOC 增加時 pH 下降，且能與 Fe、Mn 錯合，提高 Fe、Mn 溶解度。另外，pH 亦會影響土壤微生物的優勢族群，而間接改變有機質分解速度與 DOC 種類，甚至整個生物地質化學循環，微生物相的改變可能為造成 Wm 與 Ta 土壤因子變化趨勢不同的原因之一。

Ta 與 Wm 土壤之水萃取 pH (1:1) 分別為 6.7 與 7.7，在土水比 1:8 的微系統中，Ta 土壤最大 pH 為 7.81，Wm 土壤最大 pH 為 8.92，Ta 土壤之 H^+ 活性高於 Wm 土壤十倍以上，而 Wm 土壤之 OH^- 活性較高，對土壤膠體的吸附特性影響大，且在 Wm 土壤中可能生成氫氧化物沉澱。此外，實驗過程發現 Wm 土壤通入氮氣與氧氣後 E_H 快速且大幅度變動，顯示 Wm 土壤對 E_H 的緩衝能力較差，無法維持 ± 10 mV 超過 24 小時，且時間愈久愈偏離設定值，故放寬 E_H 誤差範圍為 ± 20 mV，且平衡時間為 12 小時，因此 Wm 的試驗時間較 Ta 土壤短。土壤 E_H 緩衝能力機制可能是藉由氧化還原對 (redox couple) 等電子供應者與接受者控制，如 Fe (II) / Fe (III)、Mn (II) / Mn (IV) 等快速地傳遞電子，表示土壤中可溶性的 Fe、Mn 等愈多， E_H 緩衝能力愈好，通入氮氣與氧氣後可以緩慢且穩定的改變，故認為 Wm 土壤中可溶性 Fe 及 Mn 濃度較 Ta 土壤低， E_H 緩衝能力較差，較不適合作為微系統實驗之用。

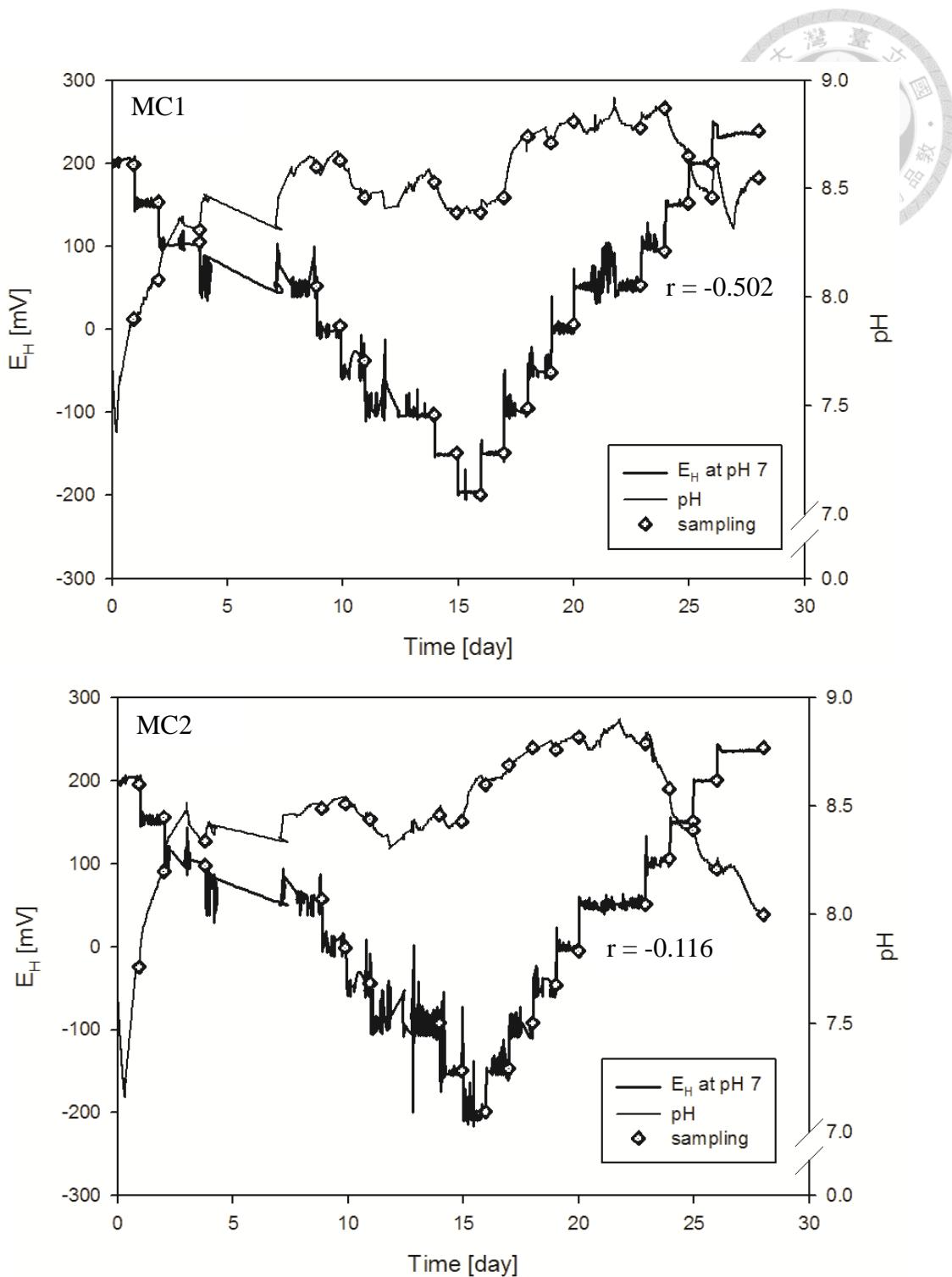


圖 15、Wm 土壤微系統之 E_H 與 pH 變化趨勢，及泥漿樣品取樣點

Fig. 15. Temporal course of soil E_H and pH in the Wm soil, and sampling points in the two microcosms (MC 1 and MC 2). ($n=2493$)



4.4.2 生物地質化學因子

Wm 土壤中各種重金屬與生物地質化學因子均隨 E_H 、pH 及時間的改變有明顯變化，且部分因子間呈顯著相關（表 6），如 Ta 土壤將生物地質化學因子分作金屬離子、陰離子與有機質進行討論，進而探討 E_H 與 pH 如何直接或藉由生物地質化學因子間接地對重金屬溶解度造成影響。

(1) 鐵、錳及鎂

有別於 Ta 土壤，Wm 土壤中的可溶性 Fe 變化較無規律（圖 16a），且兩組 MC 重複性不佳，可能是因為溶液中的 Fe(II) 在有氧氣的狀態下很容易氧化成 Fe(III) (Dorau and Mansfeldt, 2016)，且 Fe(III) 較容易被有機質與土壤膠體吸附，甚至形成赤鐵礦 (hematite, Fe_2O_3) 沉澱，造成溶出量的低估。

可溶性 Mn 與 Mg 濃度均隨時間減少（圖 16bc），兩者相關係數為 0.88，呈顯著相關，可能是因為兩者同時受土壤膠體所吸附，或 Mg 吸附於錳(氫)氧化物，故在氧化還原改變下有相同的表現。在反應第 14 天至第 17 天時，可溶性 Mn 濃度有短暫的上升，可能是因為 E_H 小於 -100 mV 後錳(氫)氧化物大量溶解，或 pH 降低使土壤膠體表面官能基質子化，造成 Mn 與 Mg 脫附。隨後因 pH 值重新提高，土壤膠體表面負電荷增加，提高金屬離子的吸附量，造成可溶性 Mn 與 Mg 濃度降低，相同的情況也發生在 Cr 及 Co。然而，第 23 天後 pH 隨土壤氧化而下降時，吸附於土壤膠體的 Mn 與 Mg 却沒有因土壤負電荷減少而釋出，可能是與土壤膠體表面的官能基形成較強的鍵結，即發生吸附量大於脫附量的遲滯效應 (hysteresis)。此外，反應前五天的高溶出量，是由於土壤風乾與磨碎等前處理過程中，可能破壞礦物結構且土壤溶液的金屬離子附著於固體表面，使土壤浸水後金屬離子快速的釋放到溶液中，反應約 10 天後，這些金屬離子會再重新吸附回土壤膠體，重新取得平衡，可溶性金屬濃度下降。因此建議後續的土壤微系統試驗之前置孵育時間應延長至兩周，降低因土壤風乾後再浸水所造成與田間真實條件不同的誤差，以釐清氧化還原作用的影響力。

表 6、Wm 土壤生物地質化學因子之 Pearson 相關係數

Table 6 Pearson correlation coefficient (*r*) between biogeochemical factors and metals in the Wm soil.

	E_H	pH	Cr	Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	DOC
pH	-0.45**											
Cr	0.42*	-0.64***										
Ni	ns	ns	-0.51**									
Co	0.45**	-0.77***	0.73***	ns								
Fe	ns	ns	ns	ns	ns							
Mn	ns	-0.74***	0.71***	-0.39*	0.68***	ns						
Mg	ns	-0.78***	0.86***	-0.66***	0.76***	ns	0.88***					
Cl	ns	ns	-0.50**	0.8***	-0.34*	ns	-0.57**	-0.71***				
PO_4^{3-}	ns	0.67***	-0.54**	0.35*	-0.43**	ns	-0.43**	-0.55**	ns			
SO_4^{2-}	ns	0.62***	-0.71***	0.83***	-0.59***	ns	-0.75***	-0.91***	0.92***	0.43**		
DOC	ns	0.34*	-0.45**	0.91***	ns	ns	-0.33*	-0.60***	0.78***	0.46**	0.80***	
SUVA	-0.39*	0.58**	-0.40*	0.39*	-0.53**	ns	-0.60***	-0.64***	0.56**	ns	0.66***	ns

n=35 for Fe; n=36 for others.

 E_H : redox potential; DOC: dissolved organic carbon; ns: not significant.

*** Correlation is significant at the 0.001 level.

** Correlation is significant at the 0.01 level.

* Correlation is significant at the 0.05 level

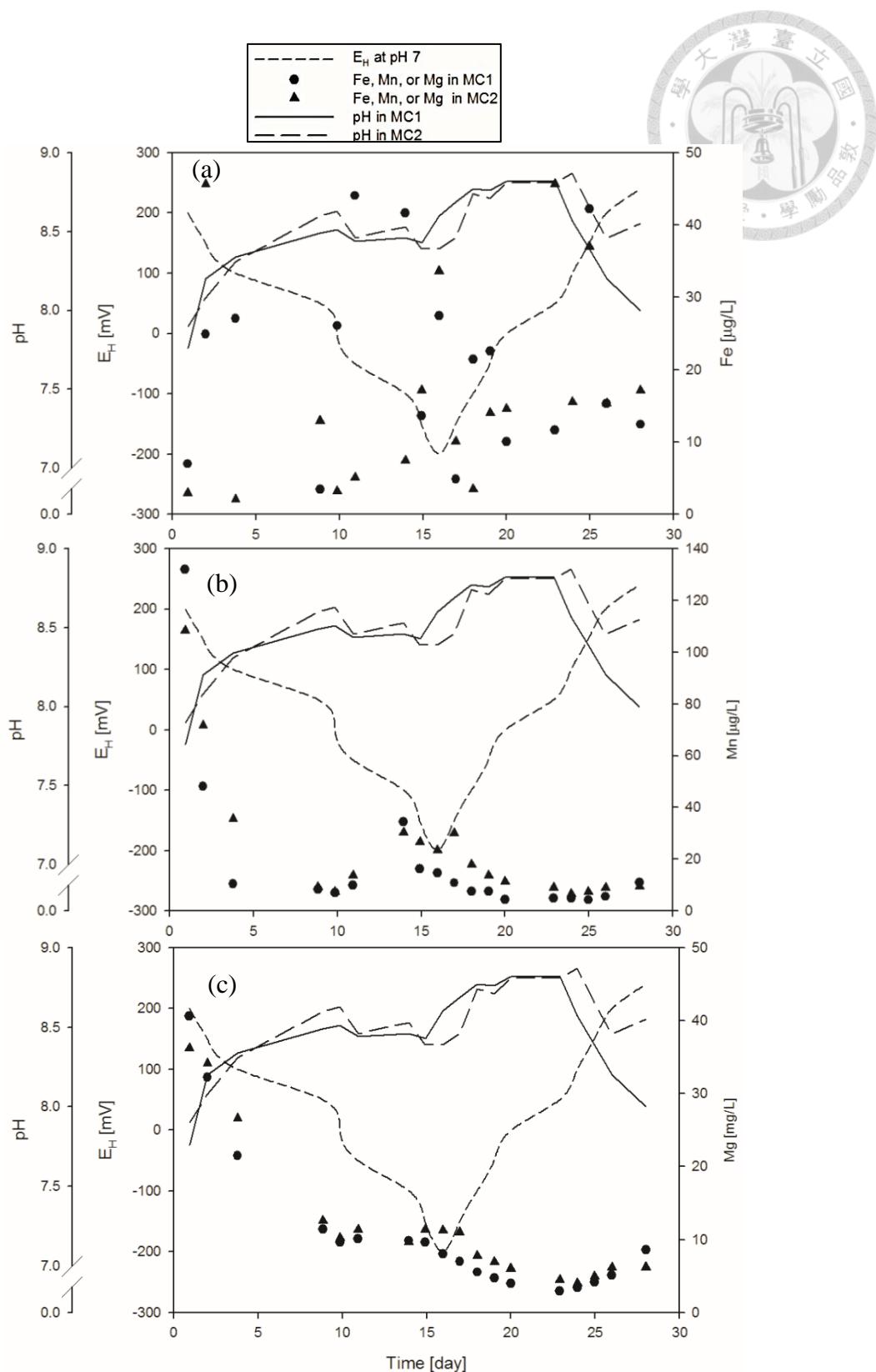


圖 16、Wm 土壤之可溶性鐵(a)、錳(b)及鎂(c)隨 pH/E_H 變化關係

Fig. 16. Relationships between soluble Fe (a), Mn (b), Mg (c) and pH/E_H in the MC1 and MC2 of the Wm soil.



(2) Cl^- 、 PO_4^{3-} 及 SO_4^{2-}

Cl^- 濃度隨時間增加 (圖 17a)，最低為 50.4 mg/L、最高為 101 mg/L，無論趨勢或濃度均與 Ta 土壤相似，表示兩種土壤中 Cl^- 來源可能相同，且在土壤膠體吸附與微生物作用上也有相似表現。因為微系統試驗使用超純水，且 Ta 與 Wm 土壤的水分境況均為濕潤 (udic)，少有氯鹽的累積，故 Cl^- 應來自微生物降解有機質，又因兩種土壤中溶出量相同，因此推測 Cl^- 主要來自添加的稻草稈粉末降解。雖然兩種土壤中的微生物菌相可能不同，但礦化作用均大於氯化作用，使 Cl^- 濃度隨時間增加，且 Cl^- 與 DOC 呈正相關 ($r = 0.78$)，亦證明微生物降解有機質會同時產生 DOC 與 Cl^- 。

兩組 MC 中之可溶性 PO_4^{3-} 濃度重複性較差，猜測是因為形成磷酸鐵沉澱或吸附在鐵氧化物上，而無法通過 0.45 μm，造成 PO_4^{3-} 的低估。 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 濃度變化趨勢相似 (圖 17bc)，均隨時間增加，第 24 天時出現最大值，分別為 11.4 mg/L 及 64.9 mg/L，而後逐漸降低。亦與 pH 趨勢相似，pH 與 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的相關係數分別為 0.67、0.62，呈顯著相關，推測可能是 pH 變化改變土壤表面電荷而影響陰離子的吸附。當 pH 下降時，土壤膠體與有機質表面官能基質子化而正電荷增加，對陰離子的吸附力增強，使溶液中的 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 濃度減少，但同為陰離子的 Cl^- 並無隨 pH 下降而降低，可能是土壤膠體對 Cl^- 的吸附能力較弱。此外，pH 與 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 的高相關性僅於 Wm 土壤中發現，是因為 Wm 土壤的 pH 值較高，而鐵(氫)氧化物的專一性吸附與膠體表面的庫倫靜電力均受 pH 值影響，在 pH 較高的土壤中影響較為明顯。

可溶性 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 的主要來源為微生物降解稻草稈，在 Wm 土壤中，磷與硫的礦化作用大於固定化作用，因此可溶性 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 濃度隨時間增加，此結果與 Ta 土壤相反，因為 pH 也會影響土壤中微生物的酵素活性以及優勢物種，造成兩種土壤中微生物的礦化速率與固定化速率不同。此外，一般認為在 -200 mV 時， SO_4^{2-} 會還原成 H_2S 氣體逸散，但兩種土壤之可溶性 SO_4^{2-} 濃度在 -200 mV 時無明顯降低，表示在 Wm 土壤中， SO_4^{2-} 的還原電位較 -200 mV 低，或真實的 E_H 值較白金電極的測定值高，且厭氣微生物礦化有機質時亦供應大量 SO_4^{2-} ，可能彌補 SO_4^{2-} 還原成 H_2S 逸散的損失。總體而言，供試土壤中陰離子的循環主要受微生物作用控制，且間接受 E_H 影響，鐵(氫)氧化物生成能夠增加 PO_4^{3-} 與 SO_4^{2-} 的吸附。

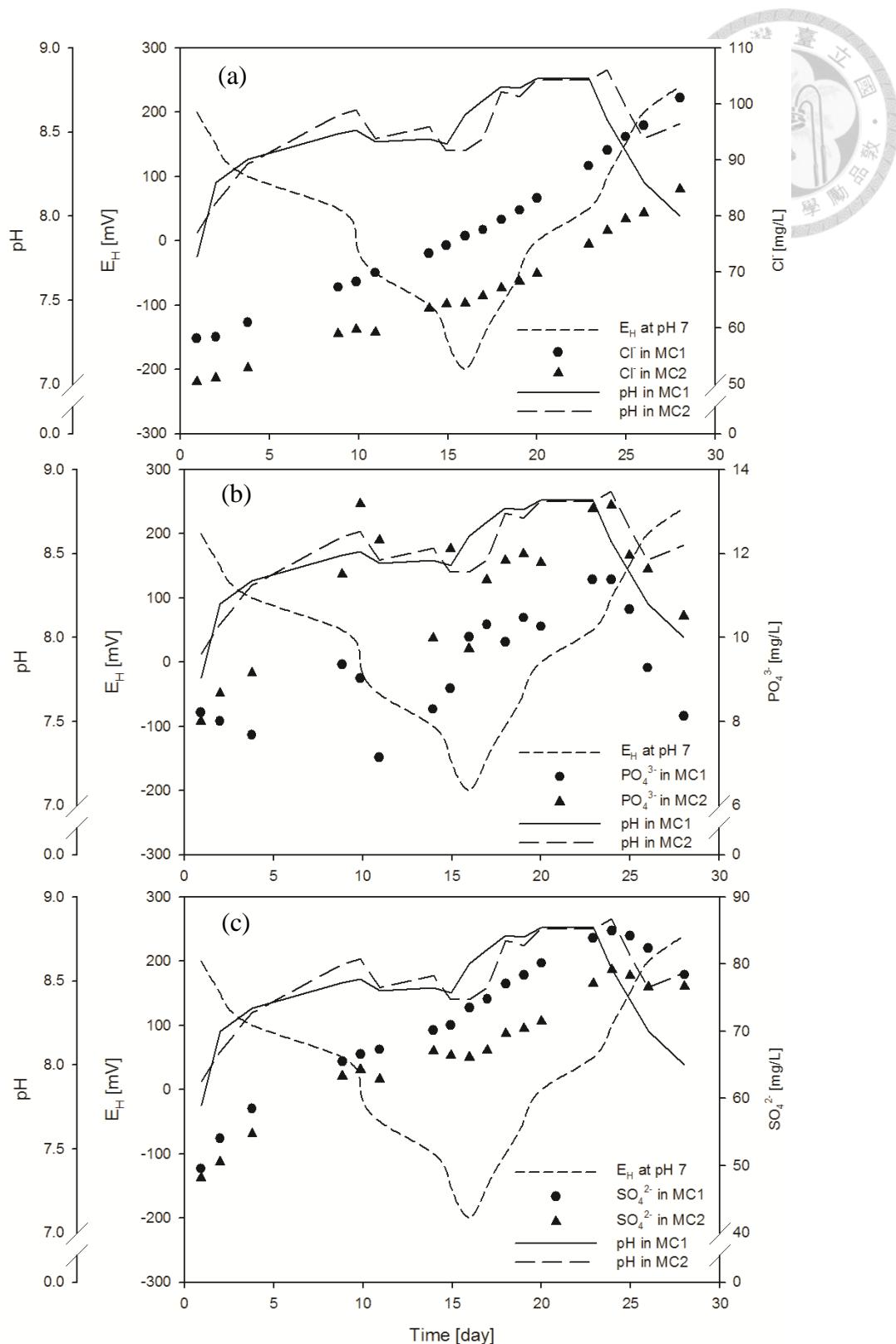


圖 17、Wm 土壤之可溶性 Cl^- (a)、 PO_4^{3-} (b) 及 SO_4^{2-} (c) 隨 $\text{pH}/\text{E}_\text{H}$ 變化關係

Fig. 17. Relationships between soluble Cl^- (a), PO_4^{3-} (b), SO_4^{2-} (c) and $\text{pH}/\text{E}_\text{H}$ in the MC1 and MC2 of the Wm soil.



(3) DOC 與 SUVA_{254 nm}

Wm 土壤起始的 DOC 濃度約為 70 mg/L (圖 18a)，前 4 天出現小幅度下降，接著持續上升至最大值約 82.8 mg/L，第 25 天後下降，與 Ta 土壤相似。一開始 DOC 的下降是由於添加碳源後微生物開始大量生長，消耗原本土壤中的 DOC，隨著菌量的增加與土壤還原，鐵錳(氫)氧化物溶解釋放原先吸附的有機質，且厭氣微生物代謝產生小分子有機酸，使溶液中 DOC 濃度較高。在氧化條件下，因為重新形成鐵錳(氫)氧化物，且 pH 下降使土壤膠體表面正電荷增加，提高對 DOC 的吸附能力，DOC 濃度下降。雖然統計結果顯示 DOC 與 pH 的相關係數為 0.34，DOC 與 Mn 的相關係數為 -0.33，而 DOC 與 Fe 無顯著相關，但 Ta 與 Wm 土壤之 DOC 濃度均在氧化過程約 50 至 100 mV 出現變化，且同時 PO₄³⁻、SO₄²⁻ 及 SUVA_{254 nm} 趨勢也出現改變，故推測 DOC 下降與鐵(氫)氧化物的吸附有關。此外，Wm 土壤的 DOC 濃度較 Ta 土壤低，除了微生物作用差異外，也顯示 Ta 土壤原本就存在較多的有機碳。過去土壤微系統文獻中，添加 2.5% 枯草稈與 5% 葡萄糖作為碳源 DOC 濃度可高達 2000 mg/L (Shaheen et al., 2014)；僅添加 2.5% 枯草稈的 DOC 濃度則與本研究相似，約 100 mg/L (Rinklebe et al., 2016b)，顯示 DOC 濃度主要受添加碳源的影響。然而，過去研究皆從還原到氧化的過程，DOC 濃度皆隨時間減少，並認為是還原條件下鐵錳(氫)氧化物溶解而釋放 DOC，以及厭氣微生物製造較多的有機酸分子，但本研究結果顯示 DOC 不完全受 E_H 調控，DOC 隨時間增加，直到 E_H 約 100 mV 時，DOC 才會因吸附而減少，可能是因為本研究添加 20% 的水稻稈能夠持續被微生物降解產生 DOC，而過去文獻因添加的有機碳較少且為易分解的種類，在反應期間內已被微生物消耗殆盡。

Wm 土壤之 SUVA_{254 nm} 值 (圖 18b) 隨 pH 提高與 E_H 降低而增加，在第 23 天以後，又隨 pH 降低與 E_H 提高而減少，SUVA_{254 nm} 與 pH 的相關係數為 0.58，此變化趨勢與 Ta 土壤不同，Ta 土壤之 SUVA_{254 nm} 值隨時間減少，並認為是因為微生物產生芳香性較低的 DOC，而在 Wm 土壤中的變化可以由兩種 DOC 來源來解釋，起始的 SUVA_{254 nm} 值增加是由於微生物降解有機質，簡單的結構先被降解後，剩下較難分解的芳香烴結構，故 DOC 芳香性提高，SUVA_{254 nm} 值增加。當土壤氧化到 100 mV 後，鐵(氫)氧化物形成，吸附這些由有機質降解而來的高芳香性 DOC，且同時優勢微生物族群改變，產生大量小分子的代謝產物，故使溶液中 DOC 芳香性降低，SUVA_{254 nm} 值下降。此外，Ta 土壤 SUVA_{254 nm} 測值為 Wm 土壤之十倍，

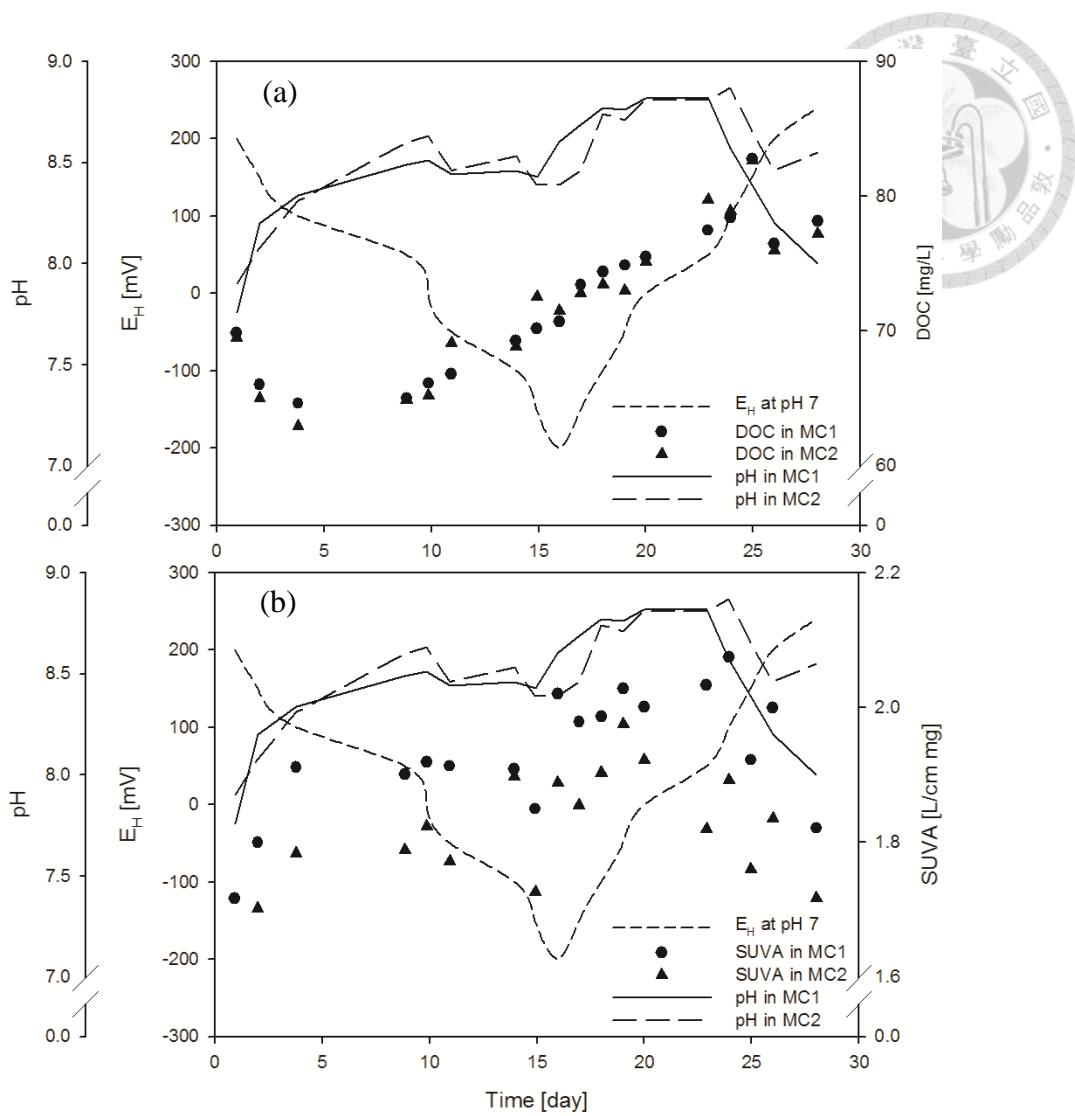


圖 18、Wm 土壤之 DOC (a)與 SUVA_{254 nm} (b)隨 pH/E_H 變化關係

Fig. 18. Relationships between DOC (a), SUVA_{254 nm} (b) and pH/E_H in the MC1 and MC2 of the Wm soil

亦能證明兩種土壤之 DOC 來源不同，Ta 土壤中的 DOC 主要是微生物降解有機質的產物，而 Wm 土壤中的 DOC 則較多微生物的代謝物，因此，兩種土壤的 SUVA_{254 nm} 變化趨勢不同可以歸因於土壤微生物相的差異，而製造芳香性不同的 DOC。另外， pH 可能會影響 SUVA_{254 nm} 值的測定，例如 DOC 官能基的(去)質子化、有機質對金屬的錯合能力，甚至在低 pH 值時，會發生有機質的團聚現象等，影響在 254 nm 的吸光度測定(Weishaa et al., 2003)，故兩種土壤 pH 不同也可能是造成 SUVA_{254 nm} 測值差異的原因之一，未來研究可藉由稀釋溶液去降低 pH 與其他雜質的干擾。

4.4.3 重金屬之溶解度

(1) 鉻

Wm 土壤之 Cr 總量雖然較 Ta 土壤少，但可溶性 Cr 却較高於 Ta 土壤的 2-80 倍，甚至可達 0.6 mg/L (圖 19a)，大於地下水管制標準的 0.5 mg/L。然而，微系統反應初期的高溶出量是由於在土壤前處理過程中磨碎可能破壞原本難風化的鉻鐵礦等礦物，當土壤浸水後，礦物表面的重金屬被快速釋出，但之後隨著反應平衡，約 10 天後這些重金屬會再重新被土壤膠體吸附或形成沉澱，相似情況也發生在 Mn、Mg 及 Co，而在真實情況下，沒有風乾與磨碎等處理過程，不會發生 Cr 大量溶出的問題，Wm 土壤中的 Cr 仍多屬於風險較小的難溶解態，平衡 10 天後較能呈現 Cr 的實際表現。平衡 10 天後可溶性 Cr 濃度隨 E_H 上升而增加 (圖 19b)，且統計結果顯示 pH、E_H 的相關係數分別為 -0.64 及 0.42，看似 Cr 受 pH/E_H 控制，但根據 E_H-pH 圖，在反應條件下 (± 250 mV、pH 7.8–8.9)，Cr 主要以 Cr₂O_{3(s)} 存在，可溶性 Cr 的濃度很低，且氧化還原循環中沒有發生物種改變，因此 pH/E_H 對 Cr 的控制可能是間接影響或是被反應前十天的數據干擾。相較之下，反應後期的濃度增加可能是透過與 DOC 錯合，雖然 Cr 與 DOC 相關係數為 -0.45，但此結果是因為計算到反應前十天未平衡的數據，若僅考慮後段的可溶性 Cr 變化趨勢仍與 DOC 相似。過去許多文獻指出 Cr 會被鐵錳(氫)氧化物吸附或形成共沉澱而降低溶解度 (Shaheen et al., 2016)，但在 Wm 土壤的統計結果中 Cr 與 Fe 無顯著相關，可能是因為可溶性 Fe 濃度低變異大且測定不易，而 Cr 與 Mn、Mg 的相關係數分別為 0.71、0.86，且三者在反應初期均有較高的溶出量，顯示可溶性 Cr、Mn 及 Mg 可能來自相同的礦物且均因磨碎造成較高的溶出量，並在平衡後重新吸附到土壤

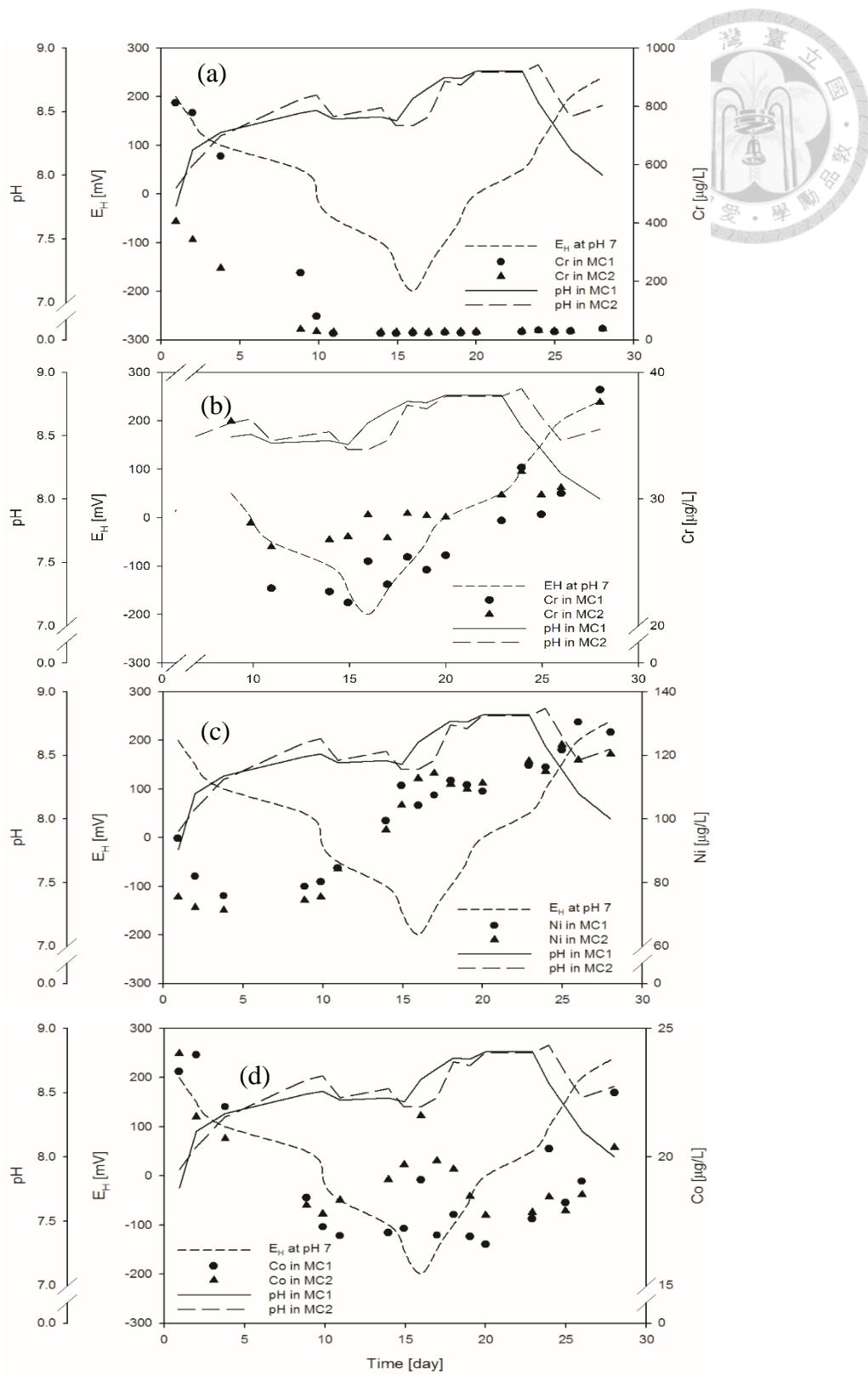


圖 19、Wm 土壤之可溶性鉻(ab)、鎳(c)及鈷(d)隨 pH/E_H 變化關係

Fig. 19. Relationships between soluble Cr (ab), Ni (c), Co (d) and pH/E_H in the MC1 and MC2 of the Wm soil.



膠體表面，隨 DOC 濃度增加而形成錯合物提高溶解度。

Grybos et al. (2007) 透過自然還原系統與通氣系統探討土壤重金屬釋出的來源，前者釋出的重金屬來源包括有機質與鐵錳(氫)氧化物的吸附，後者釋出的重金屬因通氣系統沒有(氫)氧化物的還原，僅來自有機質降解，結果發現 Cr 在通氣系統中的溶出量大於還原系統，表示除了來自有機質與鐵錳(氫)氧化物外，可能還有其他因素控制。此外，氧化還原循環中的 Cr 除了被土壤膠體吸附，也可能直接參與了氧化還原反應，透過被有機質還原成 Cr(III) 或被錳(氫)氧化物氧化成 Cr(VI)，進而改變土壤膠體與 DOC 對 Cr 的吸附與錯合能力，較其他主要以二價陽離子存在的 Ni、Co、Fe、Mn 及 Mg 複雜，但由於 Cr 的溶出量低於測定 Cr(VI) 濃度的偵測極限，僅在 4.5 節以物種分布模式模擬 Cr 物種的變化，後續研究可挑選 Cr 溶出量較高的土壤進一步針對 Cr 的物種變化探討。

(2) 鎳

Wm 土壤之 Ni 全量較 Ta 土壤高，但可溶性 Ni 濃度最大僅 $130 \mu\text{g/L}$ (圖 19c)，僅 Ta 土壤的十分之一，因為 Wm 土壤的風化程度較低，Ni 大多固定在礦物結構中，移動性較差。反應初始的可溶性 Ni 濃度約為 $85 \mu\text{g/L}$ ，前五天有小幅度的下降後隨時間增加，下降原因同樣是磨碎過程破壞礦物使 Ni 大量釋出。持續增加的濃度可能是因為 DOC 濃度增加，而藉由 DOC-Ni 錯合物提高溶解度，Ni 與 DOC 相關係數為 0.91。

Ni 在 Wm 與 Ta 土壤中之動態變化均無法證明 Ni 吸附於鐵錳(氫)氧化物，並受 pH/E_H 調控移動性的現象，與 Rinklebe et al. (2016a) 及 Shaheen et al. (2014a) 的研究不同，在 Shaheen et al. (2014a) 的研究中，DCB 萃取鐵 (Fe_d) 濃度約為 6.6-6.8 mg/kg，而 Ta 土壤為 13.8 mg/kg、Wm 土壤為 1.82 mg/kg，而 DCB 萃取錳 (Mn_d) 濃度相似，約為 0.5-0.7 mg/kg，兩研究中的游離態鐵錳的含量差異不大，表示鐵錳(氫)氧化物的含量非造成 Ni 吸附量差異的原因，而可能與鐵錳(氫)氧化物的種類與組成有關。此外，與 Shaheen et al. (2014a) 研究較大的差異為添加的碳源，其添加重量比 2.5% 的枯草稈與 5% 的葡萄糖作為碳源，而本研究選用 20% 的稻草稈，前者研究結果顯示較高的 DOC 與較低的 $\text{SUVA}_{254\text{ nm}}$ ，表示葡萄糖快速分解成結構簡單的醣酸，然而，醣酸與金屬形成錯合物的能力不如水稻稈降解成的含複雜官能基的有機酸，因此添加水稻稈後 Ni 能形成較多穩定的 DOC-Ni 錯合物，而降低鐵錳

(氫)氧化物的吸附。另外，Ni 與 SO_4^{2-} 的相關係數為 0.83，呈顯著相關，可能形成 NiSO_4^0 錯合物，降低土壤對 Ni 的吸附並提高溶解度。



(3) 鈷

Wm 土壤之可溶性 Co 濃度偏低且變化量不大 (圖 19d)，最大值發生在 200 mV，約 24 $\mu\text{g/L}$ ，最小值發生在 -50 mV 時，約 16 $\mu\text{g/L}$ ，整體趨勢呈下降、上升、再下降、再上升，且在 -200 mV 時，有最大值約 20 $\mu\text{g/L}$ 。起始的可溶性 Co 濃度偏高與先前討論提到的礦物機械性破壞相同，第 10 天後 Co 重新被土壤膠體吸附平衡，當土壤還原後鐵(氫)氧化物溶解並釋放吸附的 Co，且 DOC 濃度逐漸增加，可以與 Co 形成錯合物，使可溶性 Co 濃度逐漸增加。而當土壤再次氧化後，鐵錳(氫)氧化物重新形成，吸附 Co 離子或形成共沉澱，使可溶性 Co 濃度第二次降低，隨後因 DOC 濃度持續上升，再次提高 Co 的溶解度。此外，可溶性 Co 與 pH 的相關係數為 -0.77，呈顯著負相關，表示 pH 增加時，土壤負電荷增加，對 Co^{2+} 的吸附力增強，且第 17 天至第 25 天期間的 pH 值大於 8.5，可能形成 Co(OH)_2 沉澱 (Tewari and Lee, 1975)，使可溶性 Co 濃度降低。可溶性 Co 與 pH 的負相關性只在 Wm 土壤中出現，除了因為 Wm 土壤的 CEC 較低、對 pH 的緩衝能力較差外，也因為 Wm 土壤的 pH 偏高所致。過去文獻認為 Co 與 Ni 具有相近的離子半徑，因此在土壤中的表現相似，在 Ta 土壤結果亦然，然而，在 Wm 土壤中 Co 與 Ni 的動態變化完全不同，因為 Wm 土壤偏高的 pH 值，除了形成 Co(OH)_2 沉澱外，也可能使 Co 以陰離子態存在於溶液中，造成 Co 與 Ni 的表現不同。根據 Co 的 $E_{\text{H}}\text{-pH}$ 圖，當 $\text{pH} > 7$ 時，以 HCoO_2^- 為主，雖然在土水比與土壤條件不同的情況下，真實存在的 Co 物種不明確，但 Wm 土壤微系統的 pH 變化範圍為 7.76–8.87，Co 很可能以陰離子存在或發生沉澱，陰離子態的 Co 較不容易被 DOC 錯合，且容易被等電荷點較低的鐵錳(氫)氧化吸附。總體而言，在鹼性環境中，Co 容易被吸附或以沉澱方式存在，但隨著土壤風化程度提高與有機酸含量的增加，pH 值下降，會增加 Co 的有效性，相較之下， E_{H} 對 Co 的影響較小。



4.4.4 序列萃取

Cr 與 Ni 在 Wm 土壤中的分布與在 Ta 土壤中相似，主要為殘留態（圖 20），與岩石碎屑、原生礦物強鍵結，在一般的地質化學作用下被認為不具有反應性，Cr 主要固定於鉻鐵礦，Ni 則以同構取代於蛇紋石類礦物（許與蔡，2011）。添加 20% 水稻稈後，可氧化態的 Cr 與 Ni 增加，而酸可溶與可交換態、可還原結合態以及殘留態的 Cr 與 Ni 則因有機質的競爭吸附與稀釋而減少。Wm 土壤中的 Co 多為可還原結合態，佔 47%，其次是殘留態 45%、酸可溶與可交換態 5% 及可氧化結合態 3%，表示大多數的 Co 與鐵錳(氫)氧化物鍵結，包括吸附與共沉澱作用，酸可溶與可交換態以及可還原結合態為具移動潛力的 Co 大於 50%，約 60 mg/kg，較容易被植物吸收利用或進入地下水體。添加水稻稈後，可還原結合態 Co 減少，轉移到酸可溶與可交換態及可氧化結合態，顯示添加有機質與浸水後，因為微生物降解有機質產生的有機酸有助於鐵錳(氫)氧化物的溶解，並釋出 Co 與 DOC 錯合，相同情況也發生在 Ta 土壤，表示水田系統中因為還原與有機質的降解可改變原本吸附在鐵錳(氫)氧化物上的重金屬分布，並提高其溶解度，尤其是 Co，而 Cr 與 Ni 也有相似的情況，但是因為有機質吸附 Cr 與 Ni 的能力較強，因此減少的可還原結合態多轉移到可氧化結合態，而非可溶與可交換態，反而需要長時間的微生物降解才能釋放出來，潛在移動性下降。在應用上，在低溫浸水環境，有機質的降解速度較慢，此時若添加有機質於高濃度 Cr 與 Ni 的土壤，可能有助於固定 Cr、Ni，降低有效性，反之，若是高溫且通氣的環境，有機質降解速度快，雖然有機質能吸附 Cr、Ni，但降解後產生的 DOC 可能反而增加 Cr、Ni 的溶解度，因此臺灣的氣候高溫多雨不適合利用添加有機質的方式來減少 Cr、Ni 的釋出。

氧化還原循環對 Wm 土壤之 Cr、Ni 及 Co 再分佈影響較小，在統計上，殘留態的 Cr、Ni 及 Co 都有顯著下降，表示氧化還原循環可能會加速金屬從礦物中釋出，例如 Cr 可能變成酸可溶與可交換態及可還原結合態、Co 可能與有機質鍵結。然而，土壤微系統為一密閉系統，且保持均質、土水比 1:8，在反應過程釋放的金屬離子能夠重新被土壤固定，但真實情況下溶出的金屬離子可能會隨著土壤水分移動而帶入地下水或被植物吸收，持續從土壤中移除，並加速礦物分解，因此反覆的氧化還原循環對田間金屬溶出的影響力遠大於微系統模擬，可以藉由田間定期取樣分析監測土壤中重金屬移除量的變化。

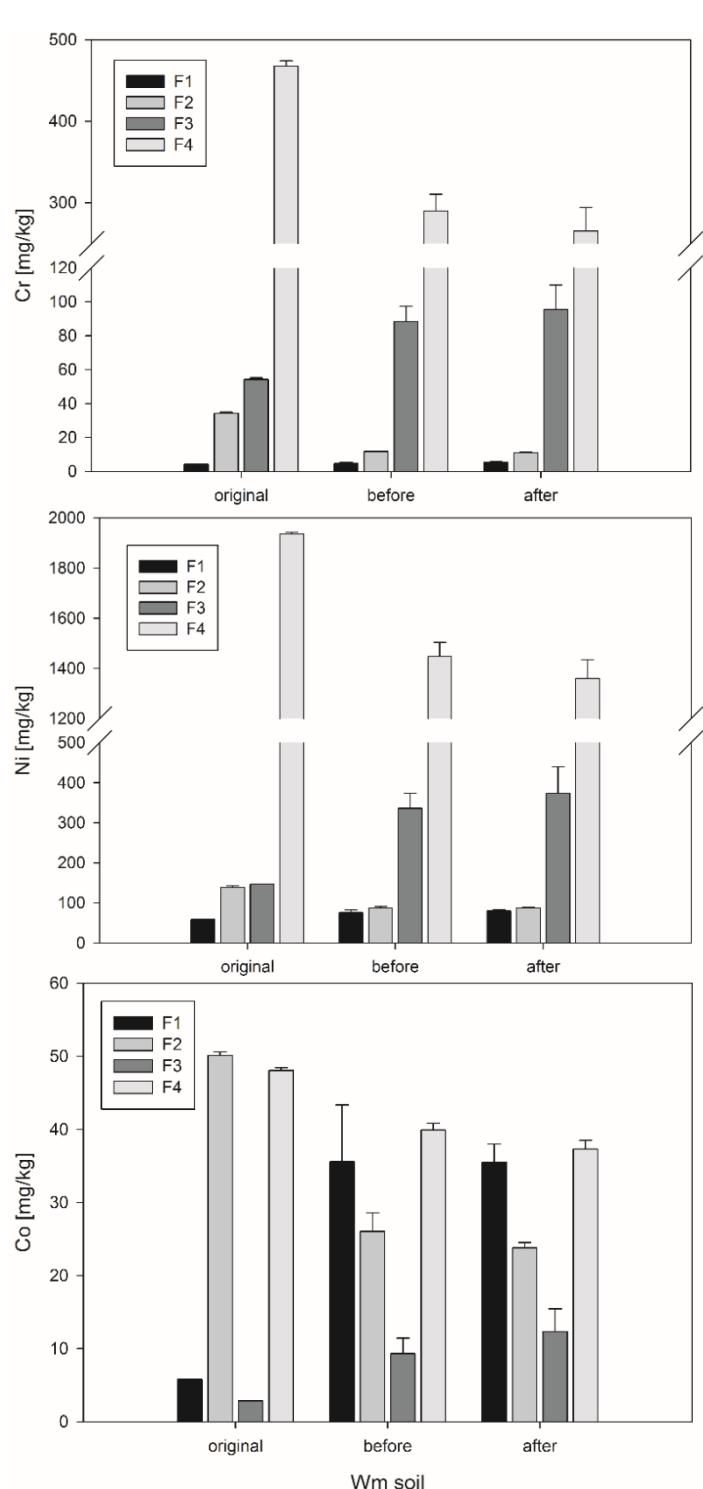


圖 20、Wm 土壤與微系統氧化還原循環前後之鉻、鎳及鈷序列萃取

Fig. 20. The sequential extraction of Cr, Ni, and Co in Ta soil, including original soil without straw addition ($n=3$), the first 200 mV sampling (before redox cycle) and the second 200 mV sampling (after redox cycle) average ($n=6$) in the MC1 and MC2. F1: acid-exchangeable fraction, F2: Fe-Mn oxide bounded fraction, F3: oxidation fraction, F4: residual fraction.

若將酸可溶與可交換態及可還原結合態的重金屬視為具有潛在移動性者，則 Wm 土壤中具有移動潛勢的濃度為 Cr 38.5 mg/kg、Ni 197 mg/kg 及 Co 55.9 mg/kg，均大於 Ta 土壤，因為 Wm 土壤中有機質含量低，重金屬較少被有機質固定。然而，土壤微系統試驗中，Wm 之可溶性 Cr 與 Ni 濃度均小於 Ta 土壤，表示除了鍵結型態外，有其他因素影響重金屬的溶解度，推測可能與 Ta 土壤具有較高的 DOC 含量與 SUVA_{254 nm} 值有關，因為高芳香性的 DOC 與 Cr、Ni 的錯合能力較高。總體而言，在氧化還原循環後，無論是 Ta 或 Wm 土壤的 Cr、Ni 與 Co 之 F1 與 F2 總和均增加，表示在 DOC 增加與微生物作用下有助於提高重金屬的潛在移動性，與微系統的溶出結果一致。

4.4.5 因素分析

皮爾森相關係數可以有效了解金屬溶解度與生物地球化學因子的相對趨勢，但無法清楚表達金屬的動態變化與成因，例如在 Wm 土壤中可溶性 Cr 與 DOC 呈負相關 ($r = -0.45$)，然而，若將土壤剛浸水且未平衡的變因考慮進去，以及觀察每個數據點的趨勢而非整體趨勢，除去極大值的干擾，平衡後的可溶性 Cr 隨 DOC 濃度上升而增加，與皮爾森相關分析結果相反。此外，某些因子之間呈顯著相關，卻可能不是直接作用，而是同受某一因子影響，產生的間接相關，例如在兩種土壤中，陰離子 PO₄³⁻ 與 SO₄²⁻ 皆與可溶性 Cr 呈負相關，並非產生交互作用，而是同樣受到土壤有機質降解、DOC 等影響。因此，皮爾森相關係數可以作為金屬溶解動態的依據之一，卻不能直接定論為成因，仍需多方考量。

因素分析為相關係數的衍伸，factor 1 與 factor 2 共可解釋 79.3% 的變異量（圖 21），包括 factor 1 的 60.6% 與 factor 2 的 18.7%，可以輔助證明重金屬與生物地球化學因子間的相關性。可溶性 Ni、DOC 及 Cl⁻ 的相關性較高，Ni 可藉由與 DOC 錯合從土壤膠體表面脫附，提高 Ni 的溶解度，或與 Cl⁻、DOC 同樣來自有機質的降解。可溶性 Cr、Co、Mn 及 Mg 另成一群，主要受機械性破壞礦物構造而有較高的初始溶出量，會隨著反應時間吸附到膠體表面取得平衡，當土壤還原、pH 降低或 DOC 增加時再次釋放到溶液中。雖然 Ta 與 Wm 的因素分析結果不盡相同，但可以歸納出重金屬 Cr、Ni 與 Co 的釋放主要與有機質降解與礦物組成有關，與 E_H、pH 及其他陰離子的相關性較低，E_H 以間接控制有機質降解速度或礦物溶解來影響重金屬的溶解度。

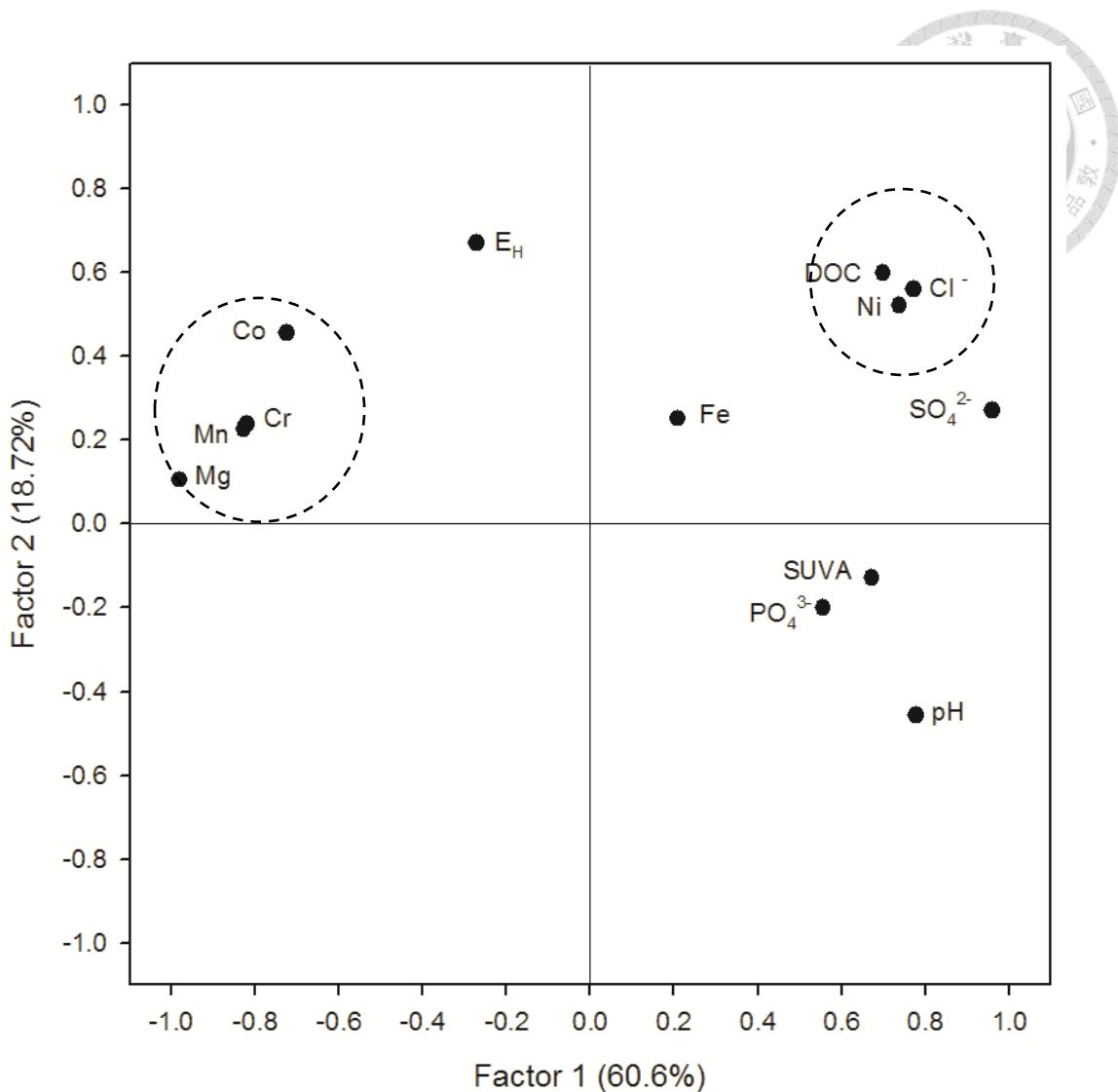


圖 21、Wm 土壤之金屬與生物地球化學因子之因素分析結果

Fig. 21. Factor analysis of metals and biogeochemical factors in two MCs of the Wm soil (n=36).



4.5 可溶性鉻、鎳及鈷之物種變化

因為重金屬的溶出量低且測定不同物種的方法較複雜，故利用 Visual MINTEQ 計算土壤微系統溶液中的重金屬物種分布結果，顯示 Ta 與 Wm 土壤中可溶性之 Fe、Mn、Mg、Ni 及 Co 以二價存在為主，Cr 以三價的 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 物種與 DOC 形成錯合物（表 7 與表 8）。Ta 與 Wm 土壤之可溶性 Cr 濃度非常低，小於 $40 \mu\text{g/L}$ ，且主要與 DOC 錯合，表示礦物結構中與吸附之 Cr 不容易受氧化還原釋放，但隨時間增加的 DOC 可以競爭 Cr 的吸附位置，並與 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 形成錯合物維持其在溶液中的穩定性，故可溶性 Cr 之穩定性受 DOC 控制，DOC 濃度愈高，則可溶性 Cr 濃度提高。

Ni 在 Ta 土壤微系統反應初期的 200 mV 時以陽離子態存在為主，約 77.4%，隨著土壤還原到 -200 mV 時減少至 63%，再次氧化後，些微上升至 64.8%，此外，Ni 的不帶電物種從平均 2.36% 逐漸下降至 0.42%，與 DOC 錯合的 Ni 則是從 20.3% 增加至 35%，且反應後期的氧化過程中可溶性 Ni 分佈幾乎不變。相較之下，Wm 土壤中可溶性 Ni 主要與 DOC 錯合，從 200 mV 時 60.2% 隨反應時間增加至 84.7%，陽離子態從 38.1% 減少至 14.9%，不帶電物種則從 1.68% 減少至 0.5%。Ta 土壤溶液之 pH 為中性故可溶性 Ni 主要以陽離子態存在，反應後期隨著 pH 上升與 DOC 濃度增加，和 DOC 錯合的 Ni 比例增加；Wm 土壤溶液為鹼性，對 Ni^{2+} 等陽離子的吸附能力較強，溶液中的 Ni 與 DOC 錯合為主，亦隨 DOC 濃度提高而增加 Ni 的 DOC 錯合比例。

Co 在 Ta 與 Wm 土壤微系統中均主要以陽離子態存在，隨著時間分別從 90.1%、79.4% 減少至 88.5%、54.2%，不帶電物種分別從 3.1%、3.7% 減少至 0.6%、2.2%，DOC 錯合態從 6.8%、16.9% 增加至 10.8%、43.6%，顯示 pH 上升與 DOC 增加使 Cr、Ni 及 Co 與 DOC 的錯合量提高。此外，僅 pH 較高的 Wm 土壤計算出可能有 $\text{Ni(OH)}_{2(aq)}$ 與 $\text{Co(OH)}_{2(aq)}$ 物種，證明在 Wm 土壤中可能發生 Ni(OH)_2 與 Co(OH)_2 沉澱，與 Ni、Co 在第 20 天時溶出量較低的推論一致。雖然 Wm 土壤中的 Ni、Co 與 DOC 錯合的比例較 Ta 高，顯示 Wm 土壤中的 DOC 與 Ni、Co 的親和力高，即低 $\text{SUVA}_{254\text{nm}}$ 值之 DOC，但可能因為 Wm 土壤的 DOC 濃度較低，而使 Wm 土壤的 Ni、Co 溶出量仍低於 Ta 土壤，故 DOC 對重金屬溶解度的影響需同時考慮 DOC 種類與濃度。

表 7、Ta 土壤溶液之鉻、鎳及鈷物種分布

Table 7 Distribution of Cr, Ni, and Co species in the Ta soil solution of microcosms.

		Ta					
		A			B		
E _H	pH	200 mV	-200 mV	200 mV	200 mV	-200 mV	200 mV
Cr(OH) ₂ ⁺					(%)		
DOC complex	FA1-Cr(III)(aq)	0.19	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06
	FA2-Cr(III)(aq)	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
	Total	100	100	100	100	100	100
Ni ²⁺					(%)		
cation	Ni ⁺²	72.1	44.9	51.1	62.7	44.5	49.1
	Ni ⁺² D	9.03	17.0	14.0	10.6	19.3	15.0
	NiOH ⁺	0.05	0.15	0.16	0.14	0.13	0.15
	NiCl ⁺	0.03	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
	NiH ₂ PO ₄ ⁺	0.02	-	-	0.01	-	-
	Total	81.2	62.1	65.3	73.5	63.9	64.3
uncharged ion	NiSO ₄ (aq)	1.20	0.79	0.44	1.26	0.91	0.07
	NiHPO ₄ (aq)	0.71	1.09	0.28	1.55	1.01	0.05
	Total	1.91	1.88	0.72	2.81	1.91	0.12
DOC complex	FA1-Ni (aq)	14.5	25.8	23.4	17.4	25.3	24.7
	FA2-Ni (aq)	2.41	10.3	10.5	6.26	8.84	10.9
	Total	16.9	36.0	34.0	23.7	34.1	35.6
Co ²⁺					(%)		
cation	Co ⁺²	81.3	59.6	69.2	75.5	59.6	67.5
	Co ⁺² D	10.2	25.8	18.9	12.8	25.8	20.7
	CoCl ⁺	0.04	0.04	0.06	0.03	0.04	0.06
	CoOH ⁺	0.08	0.28	0.35	0.27	0.28	0.34
	Total	91.6	85.8	88.5	88.6	85.8	88.6
uncharged ion	CoHPO ₄ (aq)	1.01	1.70	0.48	2.34	1.70	0.09
	CoSO ₄ (aq)	1.35	1.22	0.60	1.52	1.22	0.10
	Total	2.37	2.92	1.07	3.86	2.92	0.19
DOC complex	FA1-Co (aq)	6.03	11.2	10.4	7.50	11.2	11.2
	FA2-Co (aq)	-	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04
	Total	6.03	11.3	10.4	7.52	11.3	11.2

*D: a diffuse-layer species in fulvic acid

表 8、Wm 土壤溶液之鉻、鎳及鈷物種分布

Table 8 Distribution of Cr, Ni, and Co species in the Wm soil solution of microcosms

		Wm					
		A			B		
E _H	pH	200 mV	-200 mV	200 mV	200 mV	-200 mV	200 mV
Cr(OH) ₂ ⁺					(%)		
DOC complex	FA1-Cr(III)(aq)	0.27	0.19	0.13	0.16	0.04	0.04
	FA2-Cr(III)(aq)	99.7	99.8	99.9	99.8	100	100
	Total	100	100	100	100	100	100
Ni ²⁺					(%)		
cation	Ni ⁺²	35.5	9.7	3.5	30.2	13.2	8.89
	Ni ⁺² D(aq)	6.78	15.4	13.8	3.3	3.31	3.21
	NiOH ⁺	0.20	0.05	0.05	0.19	0.26	0.20
	NiCl ⁺	0.02	-	-	-	-	-
	Total	42.5	25.1	17.4	33.7	16.8	12.3
uncharged ion	Ni(OH) ₂ (aq)	-	-	-	0.01	0.04	0.04
	NiSO ₄ (aq)	1.49	0.71	0.29	0.66	0.42	0.33
	NiHPO ₄ (aq)	0.79	0.36	0.14	0.40	0.26	0.21
	Total	2.28	1.06	0.42	1.07	0.72	0.58
DOC complex	FA1-Ni(aq)	35.2	56.9	58.6	36.8	38.4	43.3
	FA2-Ni(aq)	20.0	17.0	23.6	28.4	44.1	43.8
	Total	55.2	73.9	82.2	65.2	82.5	87.1
Co ²⁺					(%)		
cation	Co ⁺²	66.3	23.7	10.7	70.9	51.0	39.6
	Co ⁺² D(aq)	12.7	37.7	42.0	7.76	12.8	14.3
	CoCl ⁺	0.03	0.02	-	0.02	0.02	0.02
	CoOH ⁺	0.58	0.21	0.26	0.70	1.56	1.42
	Total	79.5	61.7	53.0	79.3	65.4	55.3
uncharged ion	CoHPO ₄ (aq)	1.86	1.10	0.52	1.18	1.25	1.19
	CoSO ₄ (aq)	2.78	1.73	0.87	1.54	1.62	1.46
	Co(OH) ₂ (aq)	0.02	-	0.03	0.04	0.26	0.28
	Total	4.67	2.83	1.43	2.76	3.13	2.94
DOC complex	FA1-Co(aq)	15.7	35.4	45.4	17.8	31.3	41.5
	FA2-Co(aq)	0.07	0.08	0.14	0.10	0.26	0.30
	Total	15.8	35.5	45.5	17.9	31.5	41.7

*D: a diffuse-layer species in fulvic acid



4.6 蛇紋岩水田系統重金屬溶出假說與風險評估

水稻栽培會將前期作的水稻殘體翻入表土作為養分，或作為敷蓋抑制雜草生長，水稻稈降解後可提供土壤微生物生長所需之碳源，如本研究設計。透過研究結果提出蛇紋岩水田系統重金屬溶出假說（圖 22），在供應碳源及浸水狀態下，微生物降解有機質所產生之電子將轉移到硝酸根與鐵錳(氫)氧化物等還原電位較高的電子接受者，中性的蛇紋岩系統中以鐵錳(氫)氧化物較為重要，高電子活性使 Fe、Mn 還原，造成鐵錳(氫)氧化物的溶解，且微生物產生之有機酸與還原作用伴隨的 pH 下降也可能促進(氫)氧化物的溶解，同時釋出固定於晶格中或表面吸附的 Cr、Ni 及 Co。蛇紋岩土壤的 Cr 主要存在於抗風化能力強的尖晶石礦物，有效性低，即使少量溶出的 Cr 離子在環境中也不穩定，多被土壤膠體吸附或以 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 沉澱。Ni 和 Co 來自層狀矽酸鹽的同構取代，透過風化與反覆的氧化還原作用，部分的 Ni 和 Co 被鐵錳(氫)氧化物吸附或形成共沉澱，當鐵錳(氫)氧化物因 E_H 或 pH 下降而溶解後，會釋出到溶液中。然而，有機質分解、微生物代謝及植物分泌產生的有機酸具有錯合重金屬的能力，形成 DOC-Cr(III)、DOC-Ni 及 DOC-Co 錯合物，減少重金屬再沉澱與吸附，並提高溶解度。蛇紋岩土壤中的磷化物與硫化物含量較少，因 E_H 或 pH 改變而產生之磷酸根、硫酸根及其固定之金屬濃度較低，主要的磷酸根與硫酸根多來自有機質降解，氯離子亦然，雖然陰離子具有錯合金屬離子的能力，但有機質降解產生的陰離子濃度較低，對重金屬溶解度影響較小。

與 DOC 錯合的重金屬可避免被土壤膠體吸附，但不一定會提高重金屬的有效性，因為 DOC 需在根部被分解後釋出吸附的重金屬才能被植物吸收，因此金屬與 DOC 的錯合物是否提高生物有效性須依 DOC 種類與植物種類而定。吳 (2009) 研究不同施肥條件下蛇紋岩土壤中重金屬之溶出特性與水稻吸收量，其供試土壤為池上地區膨轉土，與本研究之 Ta 土壤相同，土壤重金屬全量濃度、水稻盆栽試驗的 E_H 變化均與本研究相似，其土壤水萃取 (1:5 w/v) 的重金屬濃度與本實驗的泥漿溶液 (1:8 w/v) 均小於 1 mg/kg，故可作為本研究之可溶性重金屬被水稻吸收的參考。在吳 (2009) 的研究結果中發現添加油粕堆肥會提高水稻植體中重金屬的累積量，呼應本研究所提出之添加有機質作為微生物碳源，可提高溶液中之 DOC 濃度，並增加重金屬的溶解度，而吳 (2009) 的研究結果更證明 DOC 的增加可能也會提高重金屬的生物有效性，但仍無超出食用安全範圍。

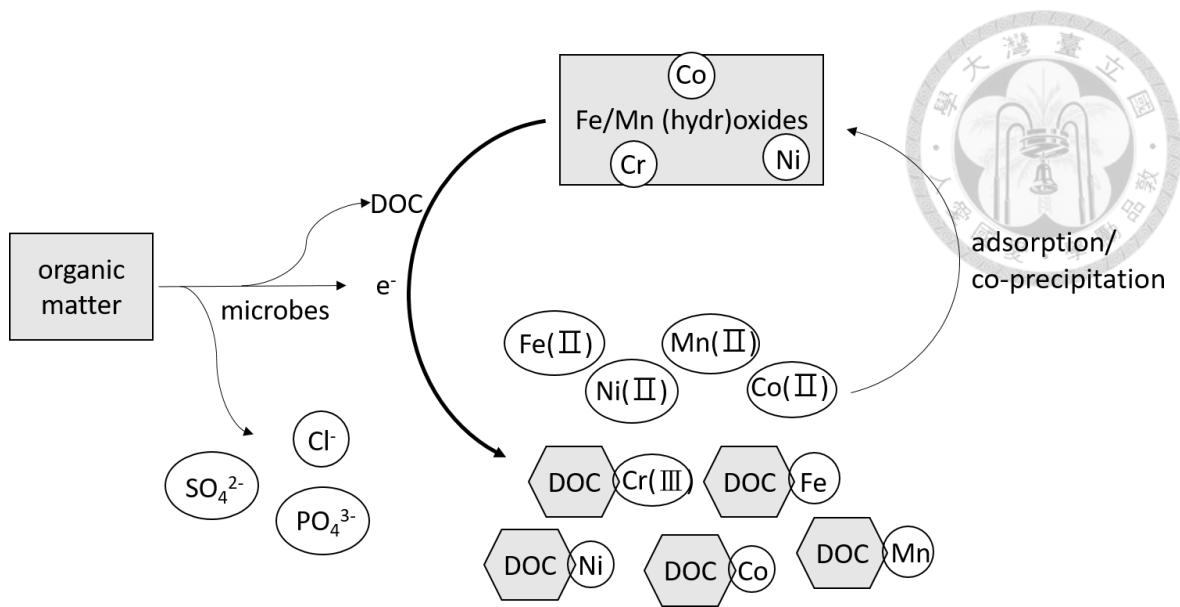


圖 22、水田系統之鉻、鎳及鈷溶解度增加假說

Fig. 22. The hypothesis of soluble Cr, Ni, and Co increasing in paddy soil

長期耕種水稻的蛇紋岩土壤因植體降解使土壤中累積較多有機質與 DOC，透過反覆地氧化還原過程會使得原先固定於(氫)氧化物的重金屬溶解釋出，並與溶液中的 DOC 形成錯合物提高其溶解度與有效性，可能被植物吸收或進入地表水體，較難移動到地下水中，因為向下淋洗的過程若遇到較氧化的環境，DOC 會被好氧微生物降解，並使重金屬重新氧化而被土壤膠體固定。此外，長期耕種的土壤可能發生酸化的問題，土壤中酸的來源包括有機質降解產生的有機酸與產酸肥料等，土壤發生酸化可能會促進礦物的溶解，並提高重金屬的有效性。總體而言，無論是水田或旱田經過長期耕作後，均可能造成重金屬有效性提高，雖然目前無研究指出種植於蛇紋岩土壤的作物有重金屬超出食用安全的問題，但作物對重金屬的吸收能力也受到作物品種與土壤特性的影響，未來研究可針對不同作物品種與土壤特性持續探討。

第五章 結論



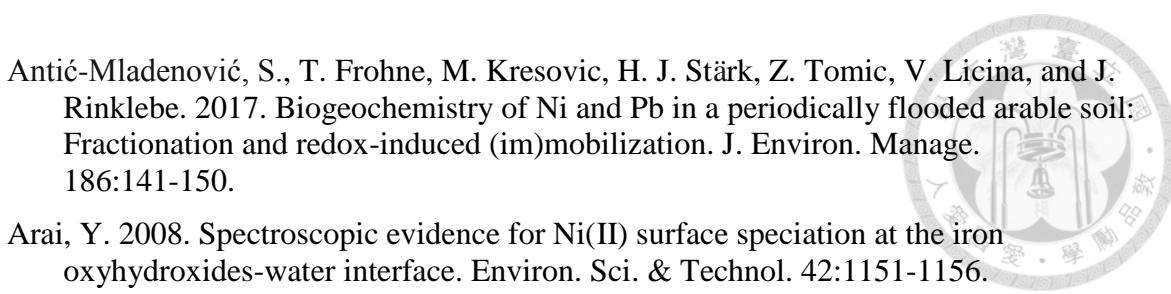
利用自動化微系統裝置並添加 20% 水稻稈能有效控制 E_H 由 200 mV 還原至 -200 mV，再氧化至 250 mV 的循環，氧化還原的控制範圍與穩定性受土壤 E_H 緩衝能力影響，CEC 與鐵錳(氫)氧化物含量較高的土壤較適合用於微系統試驗。土壤氧化還原作用影響鐵錳(氫)氧化物溶解與生成，並間接透過被鐵錳(氫)氧化物吸附或形成共沉澱降低重金屬的溶解度，且還原溶解後產生的 Fe(II)與 Mn(II)離子可能與重金屬競爭和土壤膠體或 DOC 的反應。Ni 與 Co 的物種會受到土壤 pH/ E_H 的影響，且與濃度、離子活性以及 DOC 等物質有關，且其表現受不同土壤性質影響，例如黏粒含量與 CEC 較高的土壤 pH 上升時，Ni 與 Co 吸附現象較明顯，而當 pH 大於 8.5 時，可能發生 Co(OH)_2 的沉澱。蛇紋岩土壤中的 Cr 多存在於抗風化能力高的礦物構造中，且在中鹼性環境中多以 Cr_2O_3 沉澱，溶解度非常低，兩種供試土壤中可溶性 Cr 濃度均小於 40 $\mu\text{g/L}$ ，主要以 Cr(III)型態與 DOC 錯合，可能來自有機質的降解或是有機質降解後產生的 DOC 競爭土壤膠體表面吸附的 Cr 離子。

除了氧化還原外，DOC 的增加也是改變水田土壤重金屬溶出量的重要因素，於微系統中添加 20% 水稻稈後，微生物降解有機質與產生的代謝酸使 DOC 濃度隨時間上升，一個月後增加約 20–40 $\mu\text{g/L}$ ，DOC 錯合金屬的能力高，能穩定溶液中的金屬離子不被土壤吸附，可溶性 Cr、Ni 及 Co 濃度均隨 DOC 濃度增加而上升，且 DOC 的芳香性可能與不同重金屬的親和力有關。雖然蛇紋岩土壤中 Cr、Ni 及 Co 的全量濃度偏高，但一般氧化還原作用下認為具有效性的酸可溶與可交換態以及可還原態之 Cr、Ni 及 Co 濃度較低，在兩供試土壤中大部分都小於 100 mg/kg，隨氧化還原作用與 DOC 增加而提高的溶解量有限，以 Ta 土壤的溶出鎳 1 mg/L 為最高。過去文獻指出種植於蛇紋岩土壤之作物重金屬含量偏高，但落在安全食用範圍內，因為蛇紋岩土壤中的重金屬生物有效性較低，然而蛇紋岩土壤地區的水體中若含有高濃度可溶性有機碳，仍可能提高 Cr、Ni 及 Co 的溶解度與溶液中的穩定性，並造成環境風險問題，需要持續監測與進一步的評估。

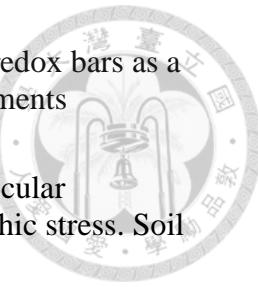
第六章 參考文獻



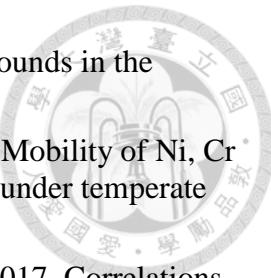
- 克思忠。1988。臺灣地區蛇紋石結晶構造與礦物化學之研究。國立臺灣大學地質學研究所碩士論文。
- 李家興。2011。可溶性有機碳對兩種土壤吸脫附銅鋅鎘之影響。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系博士論文。
- 吳景翰。2009。不同施肥條件下蛇紋石土壤中重金屬之溶出特性與水稻吸收量。國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士學位論文。
- 許正一、蔡衡。2011。蛇紋岩土壤之特性及其重金屬含量偏高問題。臺灣礦業。63(1): 12-26 頁。
- 陳怡君。2005。台東池上地區蛇紋岩土壤中鉻及鎳之生物地質化學特徵。國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士學位論文。
- 陳培源、劉德慶、黃怡楨。2004。臺灣之礦物。臺灣地質系列第 14 號。232-239 頁。
- 陳肇夏。1998。台灣的變質岩。經濟部中央地質調查所。144-179 頁。
- 張英琇。2007。海岸山脈蛇紋岩土壤金屬元素之生物地質化學性質。國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士學位論文。
- 劉滄夢、郭鴻裕、朱戩良、連深。2007。臺灣東部蛇紋岩母質化育土壤地區重金屬特性之初探。台灣農業研究。65-78 頁。
- 賴鴻裕、陳尊賢。2005。由國內外之試驗結果探討環保署土壤重金屬污染法規標準之合宜性。台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊。16: 3-12 頁。
- Abgottsporn, F., M. Bigalke, and W. Wilcke. 2015. Fast colloidal and dissolved release of trace elements in a carbonatic soil after experimental flooding. Geoderma 259-260:156-163.
- Adamo, P., S. Dudka, M. J. Wilson, and W. J. McHardy. 2002. Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). Water Air Soil Pollut. 137:95-116.
- Alexander, E. B., C. C. Ellis, and R. Burke. 2007. A chronosequence of soils and vegetation on serpentine terraces in the Klamath Mountains. Soil Sci. 172:565-576.
- Alexander, E. B., R. G. Coleman, T. Keeler-Wolf, and S. Harrison. 2006. Serpentine Geoeontology of Western North America. Oxford University Press, New York, pp. 7, 49-68, 108-110.
- Alexander, E. B., W. E. Wildman, and W. C. Lynn. 1985. Ultramafic (serpentinitic) mineralogy class. Mineral Classification of Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 16:135-146.
- Alexander, E. B. 1988. Morphology, fertility and classification of productive soils on serpentinitized peridotite in California, (USA). Geoderma 41:337-351.
- Antić-Mladenović, S., J. Rinklebe, T. Frohne, H. J. Stärk, R. Wennrich, Z. Tomić, and V. Ličina. 2011. Impact of controlled redox conditions on nickel in a serpentine soil. J. Soils Sediments 11:406-415.



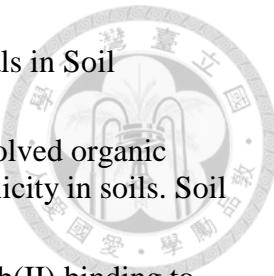
- Antić-Mladenović, S., T. Frohne, M. Kresovic, H. J. Stärk, Z. Tomic, V. Licina, and J. Rinklebe. 2017. Biogeochemistry of Ni and Pb in a periodically flooded arable soil: Fractionation and redox-induced (im)mobilization. *J. Environ. Manage.* 186:141-150.
- Arai, Y. 2008. Spectroscopic evidence for Ni(II) surface speciation at the iron oxyhydroxides-water interface. *Environ. Sci. & Technol.* 42:1151-1156.
- Ashworth, D. J., and B. J. Alloway. 2004. Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environ. Pollut.* 127:137-144.
- Barałkiewicz, D., and J. Siepak. 1999. Chromium, Nickel and Cobalt in environmental samples and existing legal norms. *Pol. J. Environ. Stud.* 8:201-208.
- Behl, M., M. D. Stout, R. A. Herbert, J. A. Dill, G. L. Baker, B. K. Hayden, J. H. Roycroft, J. R. Bucher, and M. J. Hooth. 2015. Comparative toxicity and carcinogenicity of soluble and insoluble cobalt compounds. *Toxicology* 333:195-205.
- Burt, R., M. Fillmore, M. A. Wilson, E. R. Gross, R. W. Langridge, and D. A. Lammers. 2001. Soil properties of selected pedons on ultramafic rocks in Klamath mountains, Oregon. *Commun. Soil Sci. Plan.* 32:2145-2175.
- Bonifacio, E., E. Zanini, V. Boero, and M. Franchini-Angela. 1997. Pedogenesis in soil catena on serpentine in northwestern Italy. *Geoderma* 75:33-51.
- Brain, J. A. 2013. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3rd ed). Blackie Academic & Professional, London, pp. 53-75.
- Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G. A. O'Connor. 2001. Soil Chemistry (3rd ed). John Wiley & Sons, New York, pp. 107-126.
- Chaney, R. L. 1983. Potential effects of waste constituents on the food chain. *Land Treatment of Hazardous Wastes*, NoyesData Corporation, Park Ridge, New Jersey, pp. 50-76.
- Cheng, C. H., S. H. Jien, H. Tsai, Y. H. Chang, Y. C. Chen, and Z. Y. Hseu. 2009. Geochemical element differentiation in serpentine soils from the ophiolite complexes, eastern Taiwan. *Soil Sci.* 174:283-291.
- Chin, Y. P., G. Aiken, and E. O'Loughlin. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28:1853-1858.
- Cleaves, E. T., D. W. Fisher, and O.P. Bricker. 1974. Chemical weathering of serpentinite in the eastern Piedmont of Maryland. *Geol. Soc. Am. Bull.* 85:437-444.
- Collins, R. N. and A. S. Kinsela. 2011. Pedogenic factors and measurements of the plant uptake of cobalt. *Plant Soil* 339:499-512.
- Corti, G., F. C. Ugolini, A. Agnelli, G. Certini, R. Cuniglio, F. Berna, and M. J. Fernández Sanjurjo. 2002. The soil skeleton, a forgotten pool of carbon and nitrogen in soil. *Eur. J. Soil Sci.* 53:283-298.
- Contin, M., C. Mondini, L. Leita, and M. D. Nobili. 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma* 140:164-175.
- Denkhaus, E., and K. Salnikow. 2002. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Hematology* 42:35-56.



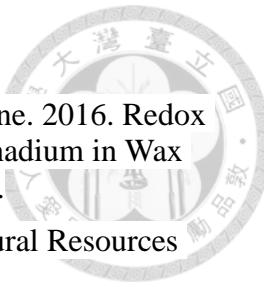
- Dorau, K., and T. Mansfeldt. 2016. Manganese and iron oxide-coated redox bars as a tool to in situ study the element sorption in wet soils. *J. Soils Sediments* 16:976-986.
- Doubková, P., J. Suda, and R. Sudová. 2012. The symbiosis with arbuscular mycorrhizal fungi contributes to plant tolerance to serpentine edaphic stress. *Soil Biol. Biochem.* 44:56-64.
- Duffus, J. H. 2005. Chemical speciation terminology: chromium chemistry and cancer. *Mineral. Mag.* 69(5):557-562.
- Du Laing, G., J. Rinklebe, B. Vandecasteele, E. Meers, and F.M.Tack. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.* 407:3972-3985.
- Fest, E. P. M. J., E. J. M. Temminghoff, R. N. J. Comans, and W. H. vanRiemsdijk. 2008. Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma* 146:66-74.
- Fischer, L., G. W. Brummer, and N. J. Barrow. 2007. Observations and modelling of the reactions of 10 metals with goethite: Adsorption and diffusion processes. *Eur. J. Soil Sci.* 58:1304-1315.
- Friedrich, A. J., M. M. Scherer, J. E. Bachman, M. H. Engelhard, B. W. Rapponotti, and J. G. Catalano. 2012. Inhibition of Trace Element Release During Fe(II)-Activated Recrystallization of Al-, Cr-, and Sn-Substituted Goethite and Hematite. *Environ. Sci. Technol.* 46:10031-10039.
- Frohne, T., J. Rinklebe, and R. A. Diaz-Bone. 2014. Contamination of floodplain soils along the Wupper River, Germany, with As, Co, Cu, Ni, Sb, and Zn and the impact of pre-definite redox variations on the mobility of these elements. *Soil Sediment Contam.* 23:779-799.
- Gransee, A., and H. Führs. 2013. Magnesium mobility in soils as a challenge for soil and plant analysis, magnesium fertilization and root uptake under adverse growth conditions. *Plant Soil* 368:5-21.
- Grybos, M., M. Davranche, G. Gruau, and P. Petitjean. 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *J. Colloid Interf. Sci.* 314:490-501.
- Guggenberger, G., B. Glaser, and W. Zech. 1994. Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in a spodosol A and B horizon. *Water Air Soil Pollut.* 72:111-127.
- Gustavsson, M., S. Karlsson, G. Öberg, P. Sandén, T. Svensson, S. Valinia, Y. Thiry, and D. Bastviken. 2012. Organic Matter Chlorination Rates in Different Boreal Soils: The Role of Soil Organic Matter Content. *Environ. Sci. Technol.* 46:1504-1510.
- Jenne, E. A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes, in Molybdenum in the Environment. Marcel Dekker, New York, pp. 555.
- Kabata-Pendias, A. 1993. Behavioural properties of traces metals in soils. *Appl. Geochem.* 2:3-9.
- Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants (4th ed). CRC Press, Boca Raton, London, New York, pp. 37-89, 181-189, 227-233, 237-245.



- Kabata-Pendias A. and W. Sadurski. 2004. Elements and Their Compounds in the Environment (2nd ed). Wiley-VCH, Weinheim. pp. 77-79.
- Kierczak, J., A. Pędziwiatr, J. Waroszewski, and M. Modelska. 2016. Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate. *Geoderma* 268:78-91.
- Kikuchi, T., Manabu F., Koumei T., Ran J., Ying-Ping L., Chihiro Y. 2017. Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluent waters: A case study in the Sagami River Basin, Japan. *Sci. Total Environ.* 576: 36-45.
- Kunhikrishnan, A., G. Choppala, B. Seshadri, H. Wijesekara, N. S. Bolan , K. Mbene, and W. Kim. 2017. Impact of wastewater derived dissolved organic carbon on reduction, mobility, and bioavailability of As(V) and Cr(VI) in contaminated soils. *J. Environ. Manage.* 186:183-191.
- Laborda, F., M. P. Gorri, E. Bolea, and J. R. Castillo. 2007. Mobilization and speciation of chromium in compost: A methodological approach. *Sci. Total. Environ.* 373:383-390.
- Lago-Vila, M., D. Arenas-Lago, A. Rodríguez-Seijo, M. L. Andrade Couce, and F. A. Vega. 2015. Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry. *Solid Earth* 6:323-335.
- Lee, B. D., R. C. Graham, T. E. Laurent, C. Amrhein, and R. M. Creasy. 2001. Spatial distribution of soil chemical conditions in a serpentinitic wetland and surrounding landscape. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65:1183-1196.
- Li, T., Q. Taoa, C. Liang, M. J. I. Shohag, X. Yang, and D. L. Sparks. 2013. Complexation with dissolved organic matter and mobility control of heavy metals in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*. *Environ. Pollut.* 182:248-255.
- Liu W. J. , Y. G. Zhu, F. A. Smith and S. E. Smith. 2004. Do iron plaque and genotypes affect arsenate uptake and translocation by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture? *J. Exp. Bot.* 55:1707-1713.
- Louis Y., B. Pernet-Coudrier, and G. Varrault. 2014. Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc(II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM–metal binding. *Sci. Total Environ.* 490:830-837.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. chem.* 51:844-851.
- Tewari, P. H., and W. Lee. 1975. Adsorption of Co(II) at the oxide-water interface. *J. Coll. Interf. Sci.* 52:77-88.
- Tockner, K., M. S. Lorang, J. A. Stanford. 2010. River flood plains are model ecosystems to test general hydrogeomorphic and ecological concepts. *River Res. Appl.* 26:76-86.
- McClain, C. N., S. Fendorf, S. M. Webb, and K. Maher. 2017. Quantifying Cr(VI) Production and Export from Serpentine Soil of the California Coast Range. *Environ. Sci. Technol.* 51:141-149.



- McKenzie, R. M. 1977. Manganese oxides and hydroxides: in Minerals in Soil Environments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 181-193.
- Merckx, R., K. Brans, and E. Smolders. 2001. Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. *Soil Biol. Biochem.* 33:235-240.
- Orsetti, S., Marco-Brown, J.L., Andrade, E.M., Molina, F.V., 2013. Pb(II) binding to humic substances: an equilibrium and spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 47: 8325-8333.
- Oze, C., C. Skinner, A. Schroth, and R. G. Coleman. 2008. Growing up green on serpentine soils: Biogeochemistry of serpentine vegetation in the Central Coast Range of California. *Appl. Geochem.* 23:391-403.
- Patrick, W. H. 1966. Apparatus for controlling the oxidation-reduction potential of waterlogged soils. *Nature* 212:1278-1279.
- Raous, S., G. Echevarria, T. Sterckeman, K. Hanna, F. Thomas, E. S. Martins, and T. Becquer. 2013. Potentially toxic metals in ultramafic mining materials: identification of the main bearing and reactive phases. *Geoderma* 192:111-119.
- Rey-Castro, C., S. Mongin, C. Huidobro, C. David, J. Salvador, J. L. Garces, J. Galceran, F. Mas, and J. Puy. 2009. Effective affinity distribution for the binding of metal ions to a generic fulvic acid in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 43:7184-7191.
- Rinklebe, J. and S. M., Shaheen. 2017. Redox chemistry of nickel in soils: A review. *Chemosphere* 79:265-278.
- Rinklebe, J., S. Antić-Mladenović, T. Frohne, H. J. Staerk, Z. Tomić, V. Ličina, H. J. Staerk, Z. Tomić, and V. Ličina. 2016a. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: Redox affected dynamics and binding forms. *Geoderma* 263:203-214.
- Rinklebe, J., S. M. Shaheen, and Yu, K. 2016b. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia. *Geoderma* 270:21-32.
- Rinklebe, J., S. M. Shaheen, F. Schroter, and T. Rennert. 2016c. Exploiting biogeochemical and spectroscopic techniques to assess the geochemical distribution and release dynamics of chromium and lead in a contaminated floodplain soil. *Chemosphere* 150:390-397.
- Rinklebe, J., S. M. Shaheen, and T. Frohne. 2016d. Amendment of biochar reduces the release of toxic elements under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. *Chemosphere* 142:41-47.
- Schreier, H., J. A. Omueti, and L. M. Lavkulich. 1987. Weathering processes of asbestos-rich serpentinitic sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:993-999.
- Shaheen, S. M., J. Rinklebe, T. Frohne, J. R. White, and R. D. DeLaune. 2014a. Biogeochemical factors governing cobalt, nickel, selenium, and vanadium dynamics in periodically flooded Egyptian North Nile Delta rice soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 78:1065-1078.
- Shaheen, S. M., J. Rinklebe, H. Rupp, and R. Meissner. 2014b. Temporal dynamics of pore water concentrations of Cd, Co, Cu, Ni, and Zn and their controlling factors in a contaminated floodplain soil assessed by undisturbed groundwater lysimeters.



Environ. Pollut. 191:223-231.

Shaheen, S. M., J. Rinklebe, T. Frohme, J. R. White, and R. D. DeLaune. 2016. Redox Effects on Release Kinetics of Arsenic, Cadmium, Cobalt and Vanadium in Wax Lake Deltaic Freshwater Marsh Soils. Chemosphere 150:740-748.

Soil Survey Staff. 2014. Keys to soil taxonomy (12th ed). USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.

Sutherland, R. A., and F. M. G. Tack. 2003. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. Adv. Environ. Res. 8:37-50.

Vermeer, A. W. P., J. K. McCulloch, W. H. van Riemsdijk, and L. K. Koopal. 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: Deviations from the additivity rule. Environm. Sci. Technol. 33:3892-3897.

Weishaar, J. L., G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii, and K. Mopper. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. Environ. Sci. Technol. 37:4702-4708.

Xu, D., D. D. Shao, C. L. Chen, A. P. Ren, and X. K. Wang. 2006. Effect of pH and fulvic acid on sorption and complexation of cobalt onto bare and FA bound MX-80 bentonite. Radiochim. Acta 94:97-102.

Yu, K., and J. Rinklebe. 2011. Advancement in soil microcosm apparatus for biogeochemical research. Ecol. Eng. 37:2071-2075.



第七章 附錄

附錄表 A 1、鉻、鎳及鈷之序列萃取測值與回收率

Table A1. The sequential extraction of Cr, Ni, and Co in the studied soil, including original soil without straw addition ($n=3$), the first 200 mV sampling (before redox cycle) and the second 200 mV sampling (after redox cycle) average ($n=6$) in the MC1 and MC2.

	sequential extraction (mg/kg)				recovery (%)
	F1	F2	F3	F4	
Ta soil					
					Co
original	5.30	26.7	6.75	29.8	81.5
before redox cycle	9.03	16.4	10.6	26.6	73.7
after redox cycle	10.1	16.1	9.34	29.0	76.6
					Cr
original	ND	3.36	44.7	761	943
before redox cycle	ND	2.73	50.9	601	689
after redox cycle	ND	3.90	51.3	678	794
					Ni
original	11.5	39.0	105	1262	1491
before redox cycle	14.8	28.5	125	1107	1312
after redox cycle	20.3	34.1	109	1156	1358
Wm soil					
					Co
original	5.79	50.1	2.87	48.1	136
before redox cycle	35.6	26.0	9.32	39.9	128
after redox cycle	35.5	23.8	12.3	37.3	129
					Cr
original	4.23	34.2	54.2	468	540
before redox cycle	4.64	11.8	88.4	290	322
after redox cycle	5.43	11.0	95.6	265	244
					Ni
original	58.5	138.8	147	1935	2440
before redox cycle	75.5	87.5	336	1447	2112
after redox cycle	80.2	86.8	374	1360	2088

ND: non-detectable (Cr<0.3 mg/kg);

F1: acid-exchangeable fraction, F2: Fe-Mn oxide bounded fraction, F3: oxidation fraction, F4: residual fraction;

Recovery = (F1+F2+F3+F4) / total x 100%

附錄表 A 2、Ta-A 微系統土壤溶液測值

Table A2. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm A of the Ta soil.

Days	ORP mV	pH	Cr	Ni	Co μg/L	Fe	Mn	Mg	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	DOC	SUVA L/cm·mg
4	200	6.81	4.04	1220	193	59.8	961	78.6	48.6	7.88	20.1	85.8	23.4
6	150	7.33	4.31	1180	216	86.5	765	59.8	50.4	9.01	17.9	85.6	23.8
8	100	6.87	4.54	1200	253	152	1360	72.5	51.1	8.36	16.8	87.3	23.3
10	50	7.62	4.58	895	145	71.5	735	49.8	52.7	9.70	16.6	90.5	22.5
12	0	7.72	6.29	725	139	132	695	45.4	54.7	9.87	16.6	94.8	21.4
15	-50	7.65	6.28	754	148	155	708	42.4	56.9	9.42	16.3	100	20.3
17	-100	7.56	6.59	767	156	135	899	46.7	58.3	8.65	16.3	96.8	21.2
20	-150	7.42	7.02	803	159	166	1061	46.6	61.4	8.28	16.4	104	19.5
22	-200	7.50	7.53	830	163	128	994	43.1	61.4	8.19	16.3	110	18.6
24	-150	7.55	6.49	822	175	125	1000	42.1	63.2	7.98	16.6	110	18.4
26	-100	7.73	8.08	845	165	164	911	39.1	65.8	8.02	16.7	112	18.3
28	-50	7.61	7.98	844	163	323	993	43.2	69.5	7.17	16.5	113	18.3
31	0	7.61	8.55	885	167	164	1050	45.0	73.4	4.98	13.9	128	16.0
34	50	7.65	10.5	924	165	304	1090	48.6	68.3	3.43	0.16	127	16.5
38	100	7.53	8.08	938	177	222	1270	52.3	84.8	2.30	10.4	124	16.6
40	150	7.31	8.45	946	177	202	1500	62.6	86.1	2.04	9.64	122	17.0
42	200	7.57	8.67	977	182	196	1330	58.0	88.2	2.17	9.00	119	17.4
44	250	7.16	9.31	983	187	173	1800	72.7	90.6	1.61	8.33	119	17.4

附錄表 A3、Ta-B 微系統土壤溶液測值

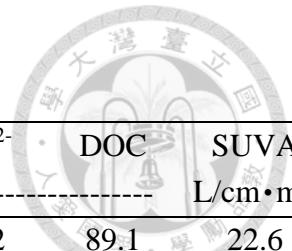


Table A3. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm B of the Ta soil.

Days	ORP mV	pH	Cr	Ni	Co μg/L	Fe	Mn	Mg	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	DOC	SUVA L/cm·mg
4	200	7.36	4.21	1160	189	63.8	607	64.8	49.0	11.2	22.2	89.1	22.6
6	150	7.50	4.78	1180	256	97.4	794	53.9	51.3	9.05	18.6	97.6	20.8
8	100	7.60	4.65	1210	297	68.5	886	49.3	52.7	9.82	18.3	94.7	21.5
10	50	7.81	6.18	1180	264	108	790	42.6	55.3	10.3	18.6	98.0	20.8
12	0	7.81	6.74	1160	252	151	810	42.2	57.1	10.5	18.7	103	19.7
15	-50	7.76	6.73	1140	243	168	857	40.2	59.6	10.1	18.9	108	18.8
17	-100	7.54	7.31	1170	250	138	1130	47.5	61.5	8.85	18.3	105	19.5
20	-150	7.47	7.47	1190	240	146	1160	45.0	64.2	8.20	18.7	113	17.9
22	-200	7.45	7.68	1170	225	132	1140	42.9	66.5	7.74	18.8	121	16.9
24	-150	7.53	8.16	1160	238	176	1130	42.4	67.6	7.33	19.0	124	16.4
26	-100	7.76	8.62	1130	199	165	1020	39.6	70.7	7.05	18.5	126	16.2
28	-50	7.41	8.54	1030	176	137	1290	47.5	72.3	5.15	17.2	121	17.1
31	0	7.24	7.75	922	165	125	1510	54.1	75.2	1.46	11.8	138	14.9
34	50	7.40	10.6	919	163	285	1400	52.8	72.8	0.48	ND	141	14.9
38	100	7.36	8.68	942	167	253	1540	55.1	84.5	0.31	2.89	139	14.8
40	150	7.25	8.58	973	170	218	1720	61.4	87.1	0.31	2.08	132	15.6
42	200	7.49	8.89	975	174	232	1520	56.9	87.8	0.39	1.54	128	16.2
44	250	7.10	10.0	1020	178	231	1900	69.2	92.4	0.39	1.20	127	16.4

*ND: non-detectable

附錄表 A 4、Wm-A 微系統土壤溶液測值

Table A4. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm A of the Wm soil.

Days	ORP mV	pH	Cr	Ni	Co μg/L	Fe	Mn	Mg	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	DOC	SUVA L/cm·mg
1	200	7.76	813	93.9	23.3	6.98	132	40.6	58.2	8.21	49.6	69.9	1.72
2	150	8.20	778	81.9	24.0	24.9	48.2	32.2	58.4	8.00	54.1	66.0	1.80
4	100	8.34	630	75.8	21.9	27.1	10.5	21.5	61.0	7.67	58.5	64.6	1.91
9	50	8.49	230	78.7	18.4	3.46	8.43	11.5	67.3	9.36	65.5	65.0	1.90
10	0	8.51	80.8	80.2	17.3	26.1	7.06	9.66	68.3	9.03	66.5	66.1	1.92
11	-50	8.44	23.0	84.6	16.9	44.0	9.96	10.1	69.9	7.14	67.3	66.8	1.91
14	-100	8.46	22.7	99.4	17.1	41.6	34.4	9.88	73.3	8.29	70.1	69.3	1.91
15	-150	8.43	21.8	110	17.2	13.6	16.2	9.62	74.7	8.78	70.9	70.2	1.85
16	-200	8.60	25.1	104	19.1	27.4	14.6	8.05	76.5	10.0	73.5	70.7	2.02
17	-150	8.69	23.3	107	17.0	4.84	10.9	7.00	77.5	10.3	74.8	73.4	1.98
18	-100	8.77	25.4	112	17.8	21.4	7.63	5.55	79.4	9.89	77.1	74.4	1.99
19	-50	8.76	24.4	111	16.9	22.6	7.64	4.77	81.0	10.5	78.3	74.9	2.03
20	0	8.82	25.6	109	16.6	10.1	4.50	3.97	83.2	10.3	80.1	75.5	2.00
23	50	8.82	28.3	117	17.6	11.6	4.99	2.93	89.0	11.4	83.9	77.5	2.03
24	100	8.57	32.5	116	20.3	104	4.86	3.39	91.7	11.4	84.9	78.4	2.07
25	150	8.39	28.8	122	18.2	42.2	4.28	4.19	94.1	10.7	84.2	82.8	1.92
26	200	8.20	30.4	130	19.1	15.3	5.58	5.09	96.1	9.28	82.3	76.5	2.00
28	250	8.00	38.6	127	22.5	12.4	10.9	8.59	101	8.13	78.4	78.1	1.82

附錄表 A 5、Wm-B 微系統土壤溶液測值

Table A5. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm B of the Wm soil.

Days	ORP mV	pH	Cr	Ni	Co μg/L	Fe	Mn	Mg	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻	DOC	SUVA L/cm·mg
1	200	7.90	405	75.4	24.0	2.96	108	36.2	50.4	8.00	48.2	69.5	1.60
2	150	8.08	342	72.1	21.6	45.7	71.7	34.2	51.1	8.66	50.6	65.0	1.70
4	100	8.31	246	71.2	20.7	2.04	35.5	26.6	52.8	9.15	54.7	62.9	1.78
9	50	8.60	36.1	74.3	18.1	12.9	9.16	12.6	59.0	11.5	63.3	64.9	1.79
10	0	8.63	28.1	75.5	17.8	3.15	7.41	10.3	59.8	13.2	64.3	65.2	1.82
11	-50	8.46	26.2	84.3	18.3	5.04	13.7	11.4	59.2	12.3	62.9	69.1	1.77
14	-100	8.53	26.8	96.5	19.1	7.42	30.2	9.67	63.5	9.97	67.0	68.8	1.90
15	-150	8.39	27.0	104	19.7	17.1	26.6	11.4	64.2	12.1	66.4	72.5	1.73
16	-200	8.39	28.8	113	21.6	33.6	23.4	11.3	64.4	9.73	66.1	71.5	1.89
17	-150	8.46	26.9	114	19.8	10.1	29.9	11.0	65.7	11.4	67.2	72.8	1.86
18	-100	8.74	28.8	111	19.5	3.45	17.9	7.76	67.2	11.8	69.6	73.4	1.90
19	-50	8.71	28.7	109	18.5	14.0	13.6	6.89	68.3	12.0	70.4	73.0	1.97
20	0	8.81	28.6	111	17.7	14.5	11.3	6.03	69.7	11.8	71.5	75.1	1.92
23	50	8.81	30.3	118	17.8	45.7	9.11	4.48	75.0	13.1	77.1	79.7	1.82
24	100	8.87	32.1	115	18.4	15.5	6.48	4.01	77.4	13.1	79.1	78.9	1.89
25	150	8.65	30.3	123	17.9	37.0	7.42	4.92	79.4	11.9	78.3	82.6	1.76
26	200	8.46	30.9	119	18.5	15.3	8.87	6.17	80.5	11.6	76.6	76.0	1.83
28	250	8.55	37.6	120	20.4	17.1	9.45	6.22	84.8	10.5	76.7	77.2	1.72