

國立臺灣大學生物資源暨農學院森林環境暨資源學系

碩士論文

Department of Forestry and Resource Conservation

College of Bio-Resources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

生物炭材料與熱解溫度對其農藝性能的影響

Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on

Agronomic Performance of Biochar



林大方

Da-Fun Lin

指導教授：鄭智馨 博士

Advisor: Chih-Hsin Cheng, Ph.D.

中華民國 102 年 2 月

February, 2013

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

生物炭材料與熱解溫度對其農藝性能的影響

Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on
Agronomic Performance of Biochar

本論文係林大方君 (r99625021) 在國立臺灣大學森林環境暨資源學系、所完成之碩士學位論文，於民國 102 年 01 月 23 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：

鄭智馨

(指導教授)

賴朝明

陳建德

洪秉宗

系主任、所長

謝誌

在研究所的兩年半中，完全能體會做學術研究的辛苦，從閱讀大量的文獻到操作繁複的實驗，無一不需付出可觀的時間與心力。在這段期間，若是沒有許多人的協助，可能無法順利的完成這本論文。首先感謝指導教授鄭智馨老師對我的指導與提攜以及在研究上的支持，也感謝老師願意在口試前再三修改我的論文。再者，承蒙兩位口試委員賴朝明老師與陳建德老師願意撥冗閱讀我的論文並給予寶貴的建議，使論文更臻至完善。

感謝張資正學長給予傅立葉紅線光譜儀原理以及操作方法的指導，使 FITR 的實驗能順利完成；感謝洪志祐學長即使在軍中也願意撥出時間閱讀我的論文，並協助我改正論文內容與格式上的錯誤；感謝黃于軒學姐願意不厭其煩的回答我論文寫作與格式上的問題；感謝俊佑、紀芃、泓銘、聖哲、震菖等研究室同仁的共同砥礪，與你們互相討論實驗方法與論文內容，一直讓我獲益良多。

感謝韓門武集韓基祥老師與徐鈺婷老師願意在我就讀研究所的期間給我行政與教學助理這份工作，讓我能減輕就學期間的經濟負擔，兩位老師的一言一行也都是我心中的模範。也感謝韓門武集教學團隊的佩盈、哈利、謝安、士杰、常駐、易聰，與你們鑽研武學與研究教學方法的時候，總是能讓我暫時忘卻學術研究的辛苦。感謝珮恂在這期間對我的包容，在我陷入低潮時總是會給我鼓勵，也因有妳一直陪在我身邊，我才能繼續努力下去。

最重要的，感謝家人在這一段時間願意支持我完成我的學業，即使對我的研究內容瞭解不多，仍願意支持我再延長一學期完成研究。最後僅以此論文獻給我親愛的家人與關心我的師長朋友，願與你們分享這份榮耀。

林大方 謹誌於

國立台灣大學森林環境計資源學系研究所

2013 年 01 月 29 日

中文摘要

生物炭的農業應用是目前熱門的環境議題，將生物炭與土壤混合後，不僅能夠改善土壤的物理及化學性質，提昇土壤的生產力，並能吸附土壤重金屬離子與有機污染物，且生物炭的穩定結構能長期將有機物儲存在土壤中，達到增加土壤固碳的效果。不過，生物炭的性質受到原料與熱解溫度的影響，因而影響生物炭的農業應用效果，若能了解材料與製作方法的差異，將可使生物炭的應用效果發揮到最大。本研究選用三種台灣常見的農林廢棄物為材料，包含稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR)，分別以 300°C (300) 與 500°C (500) 加熱製作成生物炭，除了利用傅立葉轉換紅外線光譜與碳-13 核磁共振等技術，分析生物炭的各項性質與探討原料種類與熱解溫度的影響外，並以大肚山高風化酸性紅壤為對象，進行管柱淋洗與盆栽試驗，由作物生產、養分保持能力與殺草劑效果等方面，評估生物炭農業施用的效果。研究結果顯示，生物炭受到原料種類與熱解溫度影響甚大，隨熱解溫度增加，不僅碳含量增加，芳香族構造也相對增高，植物有效性無機養分元素 (e.g., P、Ca、K) 也愈高，但 CEC 則隨溫度上升而下降。三種材料間，以田菁生物炭的養分含量與陽離子交換容量最高，而柳杉生物炭最低。管柱淋洗試驗的結果顯示，生物炭對無機態氮、磷與 K、Ca、Mg 等金屬元素的淋洗沒有顯著的影響，但 SR-300 與 SR-500 由於交換性金屬含量較高的關係，反而會使金屬離子淋洗量增加。在作物生產方面，未炭化植體在土壤中引起固定化作用，消耗土壤中的無機養分含量，因此使作物乾重顯著下降，生物炭添加則無法顯著提昇作物乾重。經過施肥處理後，除 SR-500 有較高產量外，其餘處理 (控制組、未炭化植體添加、300°C 生物炭添加與 500°C 生物炭添加) 並無顯著差異。SR-500 較高的作物生物量可能是顯著提高土壤 pH 值，使施肥處理效果增加所造成的。此外，添加生物炭會顯著降低達有龍施用效果，且 300°C 生物炭較 500°C 生物炭的影響效果更為顯著。三種材料間以田菁生物炭的影響效果最大，甚至在 6.0 mg kg⁻¹ 的施用

量下，黑麥草仍有高達超過 80% 以上的存活率。綜合各項結果，熱解溫度與生質材料的差異，其製成生物炭的性質也不同。本實驗發現以 SR-300 與 SR-500 具有較高的 pH 值、養分含量與陽離子交換容量，並在土壤中可能提高土壤 pH 值與養分有效性，使作物乾重生長上升，但卻顯著降低了殺草劑的使用效果。綜合各項結果，田菁生物炭具有提昇土壤酸鹼度的能力，且在土壤中能夠提供 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金屬離子，但在土壤中會明顯的降低殺草劑的有效性。SR-500 殺草劑施用效果下降的幅度低於 SR-300，若使用 SR-500 則可能在提高作物乾重生產的同時，保持殺草劑的施用效果。

【關鍵字】 生物炭、傅立葉轉換紅外線光譜、碳-13 核磁共振、作物生產、養分保持、淋洗作用、分配作用、吸附作用、殺草劑、達有龍



ABSTRACT

Amending biochar in soils has been proposed as a mean to sequester carbon and to mitigate the increasing atmospheric CO₂ concentration and global warming. In addition, biochar can improve soil fertility, chemo-physical properties, and crop yield. Thus, using biochar in soils has recently been implemented in many experiments worldwide. However, the properties of biochar would change with different feedstock and pyrolytical processes. It is important to understand how feedstock and pyrolytical processes influence the properties of biochar in order to have its suitable agricultural application. I selected three common agricultural wastes in Taiwan, including rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR), as the feedstock for making biochar. The feedstock was pyrolyzed at 300°C and 500°C, respectively. Firstly, the chemical and spectral (e.g., FTIR and solid-state ¹³C NMR) analyses were applied to determine the properties and structure of biochars. And then, the column leaching and pot experiments were applied to understand the nutrients release and uptake of biochars. Finally, a bioassay of herbicide efficacy experiment was conducted to evaluate the effect of amending biochar on inactivating herbicide effectiveness. The results showed that biochar properties were different under different feedstock and pyrolytical temperature. The biochar derived from CJ had the highest carbon content,

while SR biochar had the higher nutrient content. Higher pyrolytical temperature resulted in higher carbon and nutrients (e.g., P, Ca, Mg, K) content, and also altered the structure from O-alkyl C of raw feedstock to aromatic-C for biochars. Most of biochar application did not increase the dry mass of corn significantly even with fertilizer treatment except the biochar made from SR. In the soil column leaching experiment, biochar had no significant effects on nitrate-N, ammonium-N and phosphate-P. The biochar application could not change the leaching of K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} except SR biochar. SR biochar increase the leaching of K^+ and Ca^{2+} due to the high content of extractable ion. In the bioassay of herbicide efficacy experiment, 300°C biochar could decrease the bioavailability of diuron more efficient than 500°C biochar because of the combination of partition and adsorption. SR-300 and SR-500 biochar could reduce the bioavailability of diuron at 1.5 and 6.0 mg kg⁻¹. To summarize, the SR biochar had higher pH and extractable ion and it could reduce the bioavailability of diuron efficiently. However, SR-500 could retain more bioavailability of diuron efficiently than SR-300. Using SR-500 as soil amendment might increase the soil productivity and retain bioavailability of diuron efficiently.

【Keywords】 biochar, FTIR, C-13 NMR, crop production, nutrient retention, nutrient leaching, partition, adsorption, herbicides, diuron

目錄

中文摘要	i
ABSTRACT	iii
目錄	v
表目錄	vii
圖目錄	viii
1. 前言	1
2. 材料與方法	3
2.1 土壤	3
2.2 生物炭材料與製作方法	3
2.2 土壤、未炭化植體與生物炭化學性質分析	4
2.3 傅立葉轉換紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR).....	6
2.4 固態核磁共振光譜分析 (Solid state nuclear magnetic resonance, NMR)	7
2.5 植體與生物炭養分管柱淋洗試驗：	8
2.5.1 實驗裝置	8
2.5.2 淋洗與養分元素分析	8
2.6 盆栽試驗	9
2.6.1 試驗處理	9
2.6.3 盆栽試驗設計	9
2.6.4 葉片 SPAD 值與土壤 pH 值測量	10
2.6.5 土壤 pH 值、植體乾重	10
2.7 農藥試驗	10
2.8 統計分析	11
3. 實驗結果	12

3.1 生物炭性質	12
3.1.1 生物炭化學性質	12
3.1.2 FTIR 圖譜分析	13
3.1.3 NMR 圖譜分析	15
3.2 土壤管柱淋洗試驗	16
3.2.1 氮與磷的淋洗	16
3.2.2 鉀、鈣、鎂元素的淋洗	17
3.3 盆栽試驗	18
3.3.1 作物乾重與根莖比	18
3.2.2 土壤 pH 值與葉片 SPAD 值	20
3.4 農藥試驗	21
4. 討論	22
4.1 生物炭性質	22
4.1.1 化學性質	22
4.1.2 FTIR	23
4.1.3 NMR	24
4.2 植體與生物炭添加物對土壤養分淋洗的影響	25
4.2.1 未炭化植體添加對淋洗的影響	25
4.2.2 生物炭與土壤混合對淋洗的影響	26
4.3 植體與生物炭對作物生長的影響	28
4.4 農藥試驗	31
5. 總結	34
6. 參考文獻	35
附錄	61

表目錄

表 1	傅立葉轉換紅外線光譜上的吸收峰位置與其所代表的官能基.....	41
表 2	碳-13 核磁共振圖譜上的化學位移與其所代表的碳元素結構	42
表 3	稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、 300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭的化學性質	43
表 4	稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、 300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭的碳-13 NMR 化學位移分佈率	44
表 5	在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、 300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及有或無施肥處理下，玉米 作物的地上部乾重、地下部乾重、總乾重與根莖比.....	45
表 6	在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、 300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及有或無施肥處理下，玉米 作物的葉片 SPAD 值與土壤 pH 值.....	46
表 7	在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、 300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及不同達有龍施用量下的黑 麥草存活率 (%).....	47

圖目錄

圖 1	淋洗試驗裝置設計圖.....	48
圖 2	稻殼未炭化植體材料 (RH-raw)、300°C (RH-300)與 500°C (RH-500)生物炭的 FTIR 圖譜.....	49
圖 3	柳杉未炭化植體材料 (CJ-raw)、300°C (CJ-300)與 500°C (CJ-500)生物炭的 FTIR 圖譜.....	50
圖 4	田菁未炭化植體材料 (SR-raw)、300°C (SR-300) 與 500°C (SR-500) 生物炭的 FTIR 圖譜.....	51
圖 5	稻殼未炭化植體材料 (RH-raw)、300°C (RH-300) 與 500°C (RH-500) 生物炭的 ¹³ C-NMR 圖譜.....	52
圖 6	柳杉未炭化植體材料 (CJ-raw)、300°C (CJ-300) 與 500°C (CJ-500) 生物炭的 ¹³ C-NMR 圖譜.....	53
圖 7	田菁未炭化植體材料 (SR-raw)、300°C (SR-300) 與 500°C (SR-500) 生物炭的 ¹³ C-NMR 圖譜.....	54
圖 8	土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的 NO ₃ -N 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁.....	55
圖 9	土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的 NH ₄ -N 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁.....	56
圖 10	土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合	

後的 phosphate-P 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁 . 57

圖 11 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合

後的鉀元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁 58

圖 12 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合

後的鈣元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁 59

圖 13 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合

後的鉀元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁 60



1. 前言

生物炭 (biochar) 是將生物材料在氧氣受限的情況下，以較低的溫度 (< 700 °C) 熱裂解 (pyrolysis) 製作而成，具有碳含量高、多孔性結構 (porous structure) 等性質 (Lehmann et al., 2009)。生物炭和常見的木炭 (charcoal) 相似，兩者來源的差別在於木炭主要的原料是木質材料，主要作為生質燃料使用；而生物炭的原料並不限定於木質材料，也包含農業廢棄物、都市廢棄物和糞肥 (manure) 等生質材料，皆可作為生物炭的原料 (Chan et al., 2007; Bruun et al., 2012; Rajkovich et al., 2012)。生物炭的利用方式則是與土壤混合後，藉此達成不同的目的 (Lehmann et al., 2009)，包含增加土壤中的碳吸存 (Brady et al., 2008)、減緩土壤釋放 CO_2 、 N_2O 與 CH_4 等溫室氣體 (Spokas et al., 2009; 陳思昀等, 2011; Ameloot et al., 2013) 以及作為農業上的土壤改良劑 (Glaser et al., 2002) 或吸附劑 (adsorbent) (Chun et al., 2004; Sheng et al., 2005; Nguyen et al., 2007; Chen et al., 2008)。

生物炭在在農業生產的應用上，則是將生物炭與土壤混合，改善土壤性質，藉此提昇土壤的生產力 (Chan et al., 2007)。生物炭與土壤混合後，能夠改變土壤的物理及化學性質。由於生物炭本身的多孔隙結構以及廣大的表面積 (surface area)，與土壤混合後能夠使土壤的總體密度 (bulk density) 下降，孔隙度 (porosity) 上升，增加土壤的通氣性與保水力 (Yanai et al., 2007; Oguntunde et al., 2008; Karhu et al., 2011)。在化學性質上，生物炭能夠使土壤的 pH 值上升、陽離子置換容量 (cation exchange capacity, CEC) 以及可交換性養分元素 (如 N、P、K 等) 的含量上升 (Atkinson et al., 2010; Oguntunde et al., 2004)。

農業方面的另一項應用即是利用生物炭吸附土壤溶液中的污染物。由於生物炭本身的比表面積以及電荷密度 (charge density)，生物炭具有較土壤顆粒與土壤有機物強大的吸附能力 (Zheng et al., 2010)。當生物炭與土壤混合後，會大幅改變土壤體的吸附行為 (Yang et al., 2006)。可以利用生物炭的吸附能力，吸附土壤水中

的有機污染物 (Chun et al., 2004; Sheng et al., 2005; Nguyen et al., 2007; Chen et al., 2008), 減少污染物的生物有效性 (bioavailability), 藉此降低污染物進入自然環境和人體的風險。生物炭也會吸附農藥, 使殺草劑的施用效果下降 (Nag et al., 2011)。然而, 生物炭的性質會受到使用的材料種類、熱解溫度等因子的影響 (Keiluweit et al., 2010), 進而改變生物炭的應用效率 (Rajkovich et al., 2012)。因此如何選擇正確的製作方式和材料, 是將應用生物炭的效果發揮到最大的關鍵。

由於環保意識的提昇與綠能產業的發展, 廢棄物的減量與再利用, 以及如何減少社會的碳排放, 已成為未來研究的課題 (陳思昀等, 2011)。基於這項前提之下, 本實驗選用台灣常見的農林廢棄物包含稻殼 (rice husk)、柳杉木材以及田菁植體為材料, 以 300°C 和 500°C 製作成生物炭。本論文首先將對未炭化植體與經炭化生物炭進行化學性質分析以及生物炭構造的光學分析, 再利用盆栽試驗, 了解生物炭土壤施用的實際效果。

研究目的包括：(1) 了解不同生物炭在不同熱解溫度下的化學性質與構造；(2) 進行玉米的盆栽試驗與淋洗試驗, 了解以不同材料與溫度製作的生物炭對玉米生長與養分循環的影響；(3) 利用黑麥草的農藥試驗觀察各種生物炭加入土壤中, 造成殺草劑達有龍 (diuron) 施用效果的變化, 探討生物炭的施用是否具有使殺草劑施用效果下降的風險；(4) 比較生物炭結構和化學性質與淋洗或盆栽試驗的差異, 探討造成生物炭影響農藝性狀效果變化的可能原因。

2. 材料與方法

2.1 土壤

盆栽土壤採集自大肚山農地土壤，採集時已有栽種花生。採集表層 0-15 cm 的土壤。將土壤風乾並混合均勻，打碎土壤團粒後通過 2 mm 篩網。土壤質地為黏質壤土(砂粒 25 %、粉粒 33%、黏粒 42%的黏質壤土。土壤碳含量為 0.7%、氮含量 0.12%，碳氮比 5.83。土壤 pH 值為 4.74。土壤性質的測定方法於論文 2.3 中詳述。

2.2 生物炭材料與製作方法

在本實驗製作生物炭的材料為稻殼 (rice husk, RH)、柳杉 (*Cryptomeria japonica*, CJ) 以及田菁 (*Sesbania roxburghii* Merr., SR) 等三種。稻殼來自彰化縣二水鄉農會碾米廠的剩餘稻殼，品種以台梗九號為主。柳杉原料為台大實驗林疏伐柳杉林木，大徑木先於台大實驗林水里木工廠經碎木機粉碎至長度 2 - 5 cm 木片，於野外風乾後，收集植體以供製作生物炭。田菁則採集自彰化芳苑休耕農地，種植時間為 6 個月，田菁新鮮地上部植體先經 65°C 烘乾後，再將長度修剪成 2 - 5 cm 後，以供製作生物炭。稻殼、柳杉木材與田菁植體的含水率分別為 9、11 與 11%。

未炭化植體分別以 300°C 和 500°C 製作成生物炭，將未炭化植體樣品 25 g 放入不鏽鋼杯 (6.5 x 6 cm) 中，並蓋上不鏽鋼蓋子後置於在灰化爐 (L9/S27, Nabertherm, Germany) 中進行植體炭化，於 30 分鐘後升溫至目標熱解溫度 (300°C 與 500°C)，之後在目標熱解溫度維持 2 小時，最後關閉電源，至降溫後打開灰化爐。生物炭製作過程時，分別於植體炭化前秤量植體重量，經 300°C 或 500°C 炭化製成生物炭後，再秤量生物炭重量，計算製成生物炭回收率。回收率 = (生物炭重量/原料植體重) * %。

未炭化植體和製成生物炭皆以粉碎機粉碎後通過 2 mm 篩網後室溫儲存，以供後續化學分析與盆栽試驗。在本實驗中的未炭化植體與生物炭樣品共 9 種，在文

章中分別以 RH-raw、RH-300、RH-500 表示稻殼未炭化植體、稻殼 300°C 生物炭與稻殼 500°C 生物炭；CJ-raw、CJ-300、CJ-500 表示柳杉未炭化植體、柳杉 300°C 生物炭與柳杉 500°C 生物炭；SR-raw、SR-300、SR-500 表示田菁未炭化植體、田菁 300°C 生物炭與田菁 500°C 生物炭。

2.2 土壤、未炭化植體與生物炭化學性質分析

- (1) pH 值：土壤取樣品重量 8.0 g，未炭化植體與生物炭則取樣品重量 1.0 g，加入 20 ml 離子水，分別以樣品重量與水分體積比 1:2.5 與 1:20 的比例混合 (Tagoe et al., 2008; Yao et al., 2010)，經震盪一小時後，以 pH 電極計量測 pH 值 (720P, Istek, South Korea)。
- (2) 碳、氮、氫、氧元素含量：將土壤、未炭化植體與生物炭樣品再以球磨機細磨 (Retsch MM400, Haan, Germany)，細磨後取粉末樣品 (粒徑 < 2mm) 進行分析，土壤取樣品重量 15-20 mg，包於 8 x 5 mm 錫囊 (tin capsules) 中；未炭化植體與生物炭樣品則取重量 1.5-2.5 mg，包於 4 x 3.2 mm 錫囊中。以元素分析儀 (Perkin Elmer 2400, Waltham, MA, USA) 量測 C、H、N 的百分比。將未炭化植體與生物炭樣品扣除 C、H、N 與灰分的重量百分比後，可求得樣品 O 的百分比 (Chen et al., 2009)。最後計算碳氮比 (C/N ratio)、氧碳比 (O/C ratio) 與氫碳比 (H/C ratio)，其中氧碳比與氫碳比分別代表材料的極性 (polarity) 與芳香性 (aromaticity) (Ahmad et al., 2012)。
- (3) 土壤粒徑分析：以沉降法 (sedimentation) 進行量測，取土壤樣品 40 g，與 250 ml 蒸餾水及 100 ml 六偏磷酸鈉溶液 (HMP) (50 g L^{-1}) 混合。利用攪拌器攪拌五分鐘，倒入 1000 ml 沉降筒中 (內徑 6cm，表面積 113.04 cm^2)，加蒸餾水至 1000 ml。同時準備 1000 ml 蒸餾水於沉降筒中做為對照組。以攪拌棒攪拌均勻後，以鮑式比重計，量取 40 秒時的讀數。靜置 7 小時，量取比重計讀數。於

40 秒與 7 小時以比重計皆量測一次對照組。

依下式換算出土壤砂粒 (Sand)、粉粒 (Silt)、黏粒 (Clay) 比例：

i. $\text{Sand \%} = 100 - (R_{40S} - RL) \times 100/40$

ii. $\text{Clay \%} = (R_{7h} - RL) \times 100/40$

iii. $\text{Silt \%} = 100 - (\text{Sand \%} + \text{Clay \%})$

iv. $R_{40S}、R_{7h}、RL = (1000x - 1000) \times 2.65/1.65$

x 為比重計讀值，以 40 秒讀值代入式 iv. 求得 R_{40S}、7 小時讀值代入式 iv. 求得 R_{7h}、以對照組讀值代入式 iv. 求得 RL。

所得比例依美國農業部 (USDA) 土壤質地分類標準分類。

- (4) 有效性磷含量：以 Mehlich-3 溶液進行未炭化植體與生物炭樣品的萃取與有效性磷的測定 (Warnock et al., 2010; Mehlich, 1984)。萃取溶液利用鉬藍法 (molybdenum blue method) 呈色，再以分光光譜儀 (V630, Jasco, Japan) 測定樣品有效性磷濃度 (mg kg^{-1}) (Yuan et al., 2011)。
- (5) 灰分 (ash) 含量：將未炭化植體與生物炭樣品以 105°C 烘乾至絕乾重後，以乾燒法 (dry combustion) 將樣品在燃燒爐中加熱至 550°C，加熱時間 30 分鐘，維持在 550°C 2 小時。關閉電源，降溫後打開灰化爐，取出樣品灰分後同樣以 105°C 烘乾至絕乾重，量測灰分之絕乾重。灰分含量為灰分絕乾重與材料絕乾重之重量百分比 (Song and Guo, 2011)。
- (6) 鉀、鈉、鈣、鎂元素全量分析：先將已知絕乾重的未炭化植體與生物炭灰分樣品加入 5 ml 6 N HCl 溶解，靜置 10-15 分鐘後，溶液再經濾紙 (Advantec 2, 90mm) 過濾，並以 1N HCl 定量到 100 ml，以原子吸光光譜儀 (Sens AA, GBC, Australia) 量測溶液中的鉀、鈉、鈣、鎂離子全量。
- (7) 陽離子置換容量 (Cation exchange capacity, CEC) 與可交換性鹽基元素含量：未炭化植體或生物炭樣品取 0.4 g，以 1N pH 7.0 的 NH₄OAc 溶液 40ml 淋洗兩次，將淋洗液定量至 100 ml 後，以原子吸光光譜儀量測溶液中的鉀、鈉、鈣、鎂離

子含量。以 95%酒精 10ml 淋洗樣品兩次，去除附著於樣品上多餘的銨根離子。之後樣品被吸附之銨根離子再以 KCl 取代，以 2N pH 7.0 的 KCl 溶液 40ml 淋洗兩次，將淋洗液定量至 100 ml 後，利用 Kjeldahl 蒸餾法測定其中銨根離子的含量，即為材料之 CEC (張瑀芳等，2006; Brady and Weil, 2008)。

2.3 傅立葉轉換紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR)

未炭化植體與生物炭的化學構造以傅立葉轉換紅外光譜儀 (FTS-40, Bio-Rad, USA) 分析。先將細磨樣品取 1-2 mg 混入 KBr 粉末 (總共 180 mg)，放入瑪瑙研鉢混勻後，再以油壓機打錠，製作 KBr 錠劑，之後再將 KBr 錠劑置入 FTIR 分析室中，進行紅外光光譜分析。紅外光波長掃描範圍為 400-4000 cm^{-1} ，解析度為 4 cm^{-1} ，掃描次數為 16 次。

根據前人研究，FTIR 圖譜對植體與生物炭的波峰位置解析如 Table 1 所示。3600-3200 cm^{-1} 為 O-H 的伸縮振動 (Keiluweit et al., 2010; Kim et al., 2012; Wu et al., 2012); 3070-3000 cm^{-1} 為芳香性 C-H 的伸縮振動 (Kloss et al., 2011); 2980-2820 cm^{-1} 為脂肪族 C-H 的伸縮振動 (Kloss et al., 2011; Kim et al., 2012; Wu et al., 2012); 1740-1700 cm^{-1} 為羧基上 C=O 的伸縮振動 (Schwanninger et al., 2004; Uchimiya et al., 2011; Kim et al., 2012); 1610-1580 cm^{-1} 為芳香性的 C=C 與 C=O 的伸縮振動 (Kloss et al., 2011; Uchimiya et al., 2011; Kim et al., 2012); 1500-1300 cm^{-1} 為 C-H 或來自碳酸根的不對稱性 C-O 的伸縮振動 (Schwanninger et al., 2004; Kloss et al., 2011); 1200-1000 cm^{-1} 為碳水化合物上 C-O 的伸縮振動; 885-750 cm^{-1} 為芳香性 C-H 的伸縮振動或來自碳酸根的 C-O 形 (Kloss et al., 2011; Schwanninger et al., 2004); 670 cm^{-1} 為平面外 C-OH 的伸縮振動 (Schwanninger et al., 2004; Kloss et al., 2011)。不過，由於稻殼含有較高含量的 Si-O 構造，因此，1100、800、450 cm^{-1} 除了來自碳水化合物的訊號外，尚有來自 Si-O 的伸縮振動 (Schwanninger et al., 2004)。

2.4 固態核磁共振光譜分析 (Solid state nuclear magnetic resonance, NMR)

除 FTIR 分析外，也進行固態 NMR 分析，利用清華大學貴重儀器中心的固態核磁共振光譜儀 (Advance III 400, Bruker, Germany) 進行。NMR 實驗條件如下：光譜頻率 (spectra frequency, SF01) 100.631 MHz，在交叉極化魔角旋轉 (cross polarisation magic angle spinning, CP MAS) 下的自旋速度 (spinning rate) 10 KHZ，接觸時間 (contact time, P15) 1000 μ sec，遲滯時間 (delay time, D1) 1 sec，循環時間 1 sec，掃描次數 (number of scan, NS) 11,600 次，脈衝角度 (pulse angle, q2, P3) 2.70 sec，全圖範圍：-113.6~300.5 ppm。

NMR 圖譜的相對應化學結構如 Table 2 所示。對未炭化植體而言，22 ppm 為半纖維素上的甲基 (methyl) 的化學位移 (Solum et al., 1995; Freitas et al., 2001); 30 ppm 為脂肪族鍊的化學位移 (Freitas et al., 2001; McBeath et al., 2011); 56 ppm 可能來自紫丁香基木質素 (syringyl lignin) 和愈創木基木質素 (guaiacyl lignin) 單位或是半纖維素的甲氧基 (methoxy) (Solum et al., 1995; Almendros et al., 2003); 80-70 ppm 的化學位移皆來自纖維素上的碳：65 和 89 ppm 為纖維素結晶的化學位移，63 和 84 ppm 則為不定形纖維素 (Solum et al., 1995); 106 ppm 為木質素上異頭碳 (anomeric carbon) 的化學位移 (Solum et al., 1995); 148 與 128 ppm 分別為含氧與非含氧的芳香族碳氫化合物的化學位移 (Freitas et al., 2001; Almendros et al., 2003); 172 ppm 為半纖維素上羧基的化學位移 (Solum et al., 1995; Freitas et al., 2001; Almendros et al., 2003)。同時我們參考 Baldock and Smernik. (2002)、Almendros et al. (2003) 與張容蓉與鄒裕民 (2007) 的實驗結果，將 ^{13}C -NMR 的化學位移做分類，0-45 ppm 為烷基碳鍵結 (alkyl C)，45-110 ppm 為含氮或氧原子的烷基碳鍵結 (O/N-alkyl C)，110-160 ppm 為芳香族碳鍵結 (aromatic C)，160-190 ppm 為羰基碳鍵結 (carbonyl C)，190-225 ppm 為酮類炭鍵結 (ketone C)。並計算在 0-225 ppm 的區域內，脂肪族炭 (0-110 ppm) 與芳香族炭 (110-160 ppm) 的百分比。

2.5 植體與生物炭養分管柱淋洗試驗：

2.5.1 實驗裝置

實驗裝置設計 Laird et al. (2010) 的設計，如圖 1 所示。管柱淋洗試驗設計係參考，利用玻璃層析管柱 (內徑 5.5 cm, 高度 15 cm) 進行，於每週利用淋洗液淋洗土壤管柱，之後再分析淋洗溶液養分濃度以了解土壤養分淋洗動態。取 200 g 土壤製作成土柱 (soil column)，在施加生物炭處理的土柱，則先均質混合 2 g 的生物炭 ($w/w = 1\%$) 後加入玻璃層析管中。在玻璃管底部放入 0.1 g 玻璃棉 (glass fiber) 使土壤顆粒不會從底部漏出。土壤表面使用玻璃纖維濾紙蓋上，確保淋洗時不會破壞土壤表面。層析管以 parafilm 封口膜封上開口，減少蒸散量，以探針刺數個小孔保持通氣。加去離子水至 60% 最大含水量 (maximum water holding capacity, MWHC)，並記錄重量。管柱放置於生長箱中 (25°C 、相對濕度 80%) 孵育 (incubate)。

2.5.2 淋洗與養分元素分析

土壤管柱每週以 0.001 M CaCl_2 100 ml 加入土柱，層析管下方放置 150 ml 塑膠廣口瓶。收集得到的淋洗液以 100 ml 定量瓶定量，保存於塑膠廣口瓶中。淋洗時間約為 1 小時，不過會將土柱繼續置放至重量約與 60% MWHC 的重量相同後，再放回生長箱中孵育。本實驗共進行 5 週，而磷則收集到 7 週的資料。

實驗初期混入土壤土柱為 8.5 cm 高，相當土壤密度 0.99 g cm^{-3} ，淋洗後期由於受到淋洗作用影響，土柱高度減為 8 cm 高，相當土壤密度 1.05 g cm^{-3} 。另外，每次淋洗量大致為 100 ml 左右，顯示實驗過程中無明顯水分蒸發釋出。

淋洗液先以濾紙 (Advantec 2, 90mm) 過濾後，濾液再進行以下養分元素分析。

淋洗出的鈣、鎂與鉀元素以原子吸光光譜儀 (Sens AA, GBC, Australia) 測量。NO₃-N 和 NH₄-N 分別以 Modified Griess-Ilosvay 法(Broaddus et al., 1965) 和靛酚藍法 (salicylate indophenols blue)(Kempers, 1974) 測量。Phosphate-P 採用鉬藍法，呈色後以分光光度計測量。

2.6 盆栽試驗

2.6.1 試驗處理

盆栽試驗的作物為糯玉米 (*Zea may* L.) 台農四號(玉美珍)，種子向農友種苗公司購買。使用的盆栽尺寸高 16.5 cm、直徑 16.5cm。每盆裝入 2.5 kg 土壤，裝入的土壤表面積約為 201 cm²。處理分為未添加有機物以及加入不同的添加物包含稻殼、柳杉、田菁的未炭化植體、300°C 生物炭與 500°C 生物炭，共 10 種處理。另外再對每種處理分成肥料施用與未施用兩種。每種處理皆 3 重複，實驗樣品數共 60 個盆栽。在加入未炭化植體與生物炭的處理中，每盆加入 25 g 未炭化植體與生物炭，以 1% 比例與土壤混合均勻。而對肥料施用處理上，則於種植前加入 N-60 kg ha⁻¹ (NH₄NO₃)、K₂O-37.5 kg ha⁻¹ (K₂SO₄)、P₂O₅-37.5kg ha⁻¹ (Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O)，以溶於去離子水方式加入盆栽中當成土壤基肥。且在植株生長 14 天後 (株高約 30 cm 左右後)，對施肥樣區加入追肥，比例與基肥相同。

2.6.3 盆栽試驗設計

盆栽試驗於國立台灣大學森林系實驗溫室中進行，試驗期間為 2011/10/19 ~ 2011/11/30。盆栽放置於大小 2.6 x 1.5 m 的平台上，採用完全隨機設計。每盆的間隔約為 15-20 cm，避免作物的葉片後彼此遮蔭。每盆首先種植糯玉米 (*Zea may* L.

var. *ceratina* Kulesh) 種子 3 粒，生長一週後，疏苗至留下一株生長最好的植株。而對肥料施用處理，如前所述，在植株生長 14 天時，進行追肥施用。實驗過程均每日定期檢查土壤水分含量，並適時補充水分。待種植 42 天後，進行植株採收。

2.6.4 葉片 SPAD 值與土壤 pH 值測量

植株採收前，先以葉綠素計 (SPAD-502 Plus, Minolta Camera, Japan) 測量植株第一片和第二片展開葉的 SPAD 值 (soil and plant analyzer development value, SPAD value)，取葉片中肋的兩側各量測一次。土壤樣品則於植株採收前，以土壤採樣管採集，並以土水比 1：2.5 量測土壤 pH 值。

2.6.5 土壤 pH 值、植體乾重

植株採收分成地下部與地上部植株生物量分開進行，地上部作物植株生物量係利用修枝剪剪下土壤上方植株，以清水擦洗葉部表面並拭乾後，放入牛皮紙袋中，在烘箱以 70°C 烘乾至絕乾重，秤量得到地上部植體生物量乾重。地下部生物量則以洗根方式，將盆栽土壤透過水桶潤洗根系至根系沒有明顯土壤殘留後，收集並同樣放入紙袋，以 70°C 烘乾至絕乾重並秤量植體乾重。

2.7 農藥試驗

達有龍殺草劑試驗中，以黑麥草 (*Lolium perenne*) 模擬雜草，三吋黑色軟盆為試驗盆栽，每盆裝入 200 g 土壤，分別加入不同植體與炭化生物炭 (稻殼、柳杉、田菁植體與生物炭)，每種處理皆 3 重複。有添加未炭化植體與生物炭的處理中，每盆加入 2 g 生物炭 (1%)，與土壤混合均勻。達有龍溶液濃度為 60、240 mg L⁻¹，溶於丙酮 (acetone) 溶液中。在每個樣品中加入 5 ml 溶液，使土壤中含有 1.5 或

6.0 mg kg⁻¹ 的達有龍。土壤和溶液在夾鍊帶中混合均勻後，倒入塑膠盆中放置一夜，使丙酮充分揮發。每盆土壤栽植 10 株已發芽的黑麥草種子。加入去離子水到底部有水分自然流出為止。盆栽放置於生長箱中，12 hr 光照，維持在 27°C。種植 4 週後計算黑麥草植株的存活率。

2.8 統計分析

淋洗試驗所得的 NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、Phosphate-P、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 淋洗量以 R (2.15.0) 進行 two way ANOVA 分析，判斷各個生質材料之間和時間點之間是否具有顯著差異與交感作用 (p < 0.05)，並以 LSD 檢定各處理之間的差異。

盆栽試驗所得的地上部與地下部生物量、總植體乾重、根莖比、土壤 pH 與葉片 SPAD 值以 R 進行 two way ANOVA 分析，判斷各生質材料之間和有無肥料施用是否具有顯著差異與交感作用 (p < 0.05)，並以 LSD 檢定各處理之間的差異。

農藥試驗所得的存活率以 R 進行 two way ANOVA 分析，判斷各生質材料之間和達有龍施用量之間是否具有顯著差異與交感作用 (p < 0.05)，並以 LSD 檢定各處理之間的差異。

3. 實驗結果

3.1 生物炭性質

3.1.1 生物炭化學性質

Table 3 為稻殼、柳杉與田菁三種未炭化植體材料以及在 300°C 和 500°C 製作出的生物炭性質。生物炭的回收率隨著溫度的上升而減少，熱解溫度 300°C 時 RH-300 與 CJ-300 的回收率約在 69% 左右，SR-300 的回收率為 56.1%。500°C 時，SR-500 與 CJ-500 回收率約在 32% 左右，RH-500 的回收率較高，約有 40% 左右。

三種未炭化植體的 pH 值都在 5.4-5.8 左右，在製成 300°C 生物炭後稻殼與柳杉的 pH 值分別上升到 6.4 與 6.7，SR-300 的上升幅度較大，上升到 8.0。在製成 500°C 生物炭時，三種材料的 pH 值均上升至 9.7-10.2 左右。

灰分含量在 RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 分別為 12.9、0.6 與 6.2%；300°C 生物炭時 RH-300、CJ-300 與 SR-300 的灰分含量則分別是 18.7、1.0 與 12.8%；500°C 生物炭時 RH-500、CJ-500 與 SR-500 的灰分含量則則是 31.9、1.9 與 21.6%。無論在未炭化植體、300°C 和 500°C 生物炭皆以稻殼的灰分含量最高，柳杉最低。

碳含量在 RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 分別為 43.8、53.8 與 53.1%。以 300°C 製成生物炭後，RH-300、CJ-300 與 SR-300 的總碳含量分別上升到 51.3、63.1 與 60.8%。500°C 生物炭 RH-500、CJ-500 與 SR-500 的總碳含量分別上升到 56.4、86.5 與 66.9%。三種材料的總氮含量在製成生物炭後沒有明顯的變化，稻殼約在 0.4-0.5%、柳杉都是 0.1%，而田菁則是在 2.1% 左右。碳氮比則是以柳杉最高，由 538 上升到 864，稻殼則是由 109 上升到 112，田菁的碳氮比最低，由 27 上升到 31。

三種材料的未炭化植體均有最高的 CEC，RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 的 CEC 分別為 174.6、191.9 和 280.0 mmol(+) kg⁻¹。三種材料的 CEC 都在製成生物炭後下降，RH-300、CJ-300 與 SR-300 的 CEC 分別下降到 87.3、98.7 與 107.3 mmol(+) kg⁻¹，隨熱解溫度增高，RH-500、CJ-500 與 SR-500 的 CEC 更下降到 68.9、64.5 與 91.08

mmol(+) kg⁻¹。

交換性 K、Na、Ca、Mg 等鹽基陽離子的交換量與 K、Na、Ca、Mg 等金屬元素的總量隨熱解溫度上升而增加。田菁交換性 K、Na、Ca 都較稻殼與柳杉高，而交換性 Mg 則以柳杉最高。此外，鹽基元素總量 (K、Na、Ca、Mg) 同樣以田菁最高，稻殼與柳杉其次。但以交換性陽離子在總元素含量所佔的比例而言，稻殼交換性 K、Na、Ca、Mg 所佔的比例最高，而田菁最少。

未炭化植體的有效性磷在 RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 分別為 184.3、19.4 與 421.2 mg kg⁻¹。有效性磷在以 300°C 製成生物炭後大幅下降，RH-300、CJ-300 與 SR-300 有效性磷分別為 89.7、14.1 與 523.9 mg kg⁻¹；500°C 製成生物炭則是會再度上升，RH-500、CJ-500 與 SR-500 的有效性磷分別為 223.2、46.6 與 606.5 mg kg⁻¹。相較於稻殼與柳杉生物材料，田菁無論在未炭化植體、300°C 與 500°C 生物炭中，都具有最高的有效性磷含量。

整體而言，在生物炭材料的化學性質上，pH 值、總碳含量、灰分含量、有效性元素含量都隨著熱解溫度的增加而上升，回收率與 CEC 則是隨之降低，總氮含量則是沒有變化。不同材料間，碳含量以柳杉最高，田菁居次，稻殼最少，而養分濃度 (氮、磷、鉀、鈣與鎂) 則以田菁含量最高，稻殼其次，柳杉含量最少。

3.1.2 FTIR 圖譜分析

三種材料 FTIR 圖譜顯示在未炭化植體與 300°C 生物炭之間訊號的變化相當小，但 500°C 炭化生物炭則有許多訊號會消失 (圖 -圖)。就三個材料整體而言，3400 cm⁻¹ 和 2900 cm⁻¹ 的訊號在未炭化植體與 300°C 生物炭都有出現，分別代表 O-H 官能基和脂肪族碳氫化合物 (aliphatic C-H)，而這兩個訊號在 500°C 生物炭的圖譜中消失。而在 1500-1000 cm⁻¹ 之間，來自於 C=C、C=O、C-O、C-H 等鍵結的訊號，同樣在 500°C 生物炭的圖譜中消失。不過，炭化過程則逐步增加 C=C 訊號(1600 cm⁻¹)，同時也保留部分 COOH (1700 cm⁻¹) 訊號。

而針對個別材料，RH-300 與 RH-500 的圖譜之間的訊號變化較少 (圖)，未炭化植體 FTIR 圖譜訊號主要出現在 1700、1600、1100、800、450 cm^{-1} ，且這些訊號即使在 RH-500 的圖譜上仍然有保留下來。1600、1700 cm^{-1} 的訊號分別代表炭化後芳香族的 C=C 鍵結與羧基的 C=O 鍵結。而 1100、790、450 cm^{-1} 的訊號在稻殼上則是來自 Si-O 的鍵結 (An et al., 2011)。不過，1500-1300 cm^{-1} 之間有一些較不明顯的訊號存在於 RH-raw 與 RH-300 的圖譜上，這些訊號在 RH-500 的圖譜上消失。

在 CJ-raw 與 CJ-300 的圖譜上 (圖)，1700-1000 cm^{-1} 之間有許多訊號出現。在 CJ-500 只有 1700 與 1600 cm^{-1} 的訊號保留下來，CJ-500 尚有 880-750 cm^{-1} 有數個不明顯的訊號出現，主要來自芳香環平面外的 C-H 鍵結。

在 SR-raw 與 SR-300 圖譜之間的訊號變化比其他兩種材料明顯 (圖)。SR-raw 的圖譜在 1500-1000 cm^{-1} 與 670 cm^{-1} 附近有訊號出現，在 1500-1000 cm^{-1} 之間出現的數個訊號則是 C=C、C=O、C-O、C-H 等鍵結，而在 670 cm^{-1} 附近的訊號則是平面外的 C-OH 鍵結。這些訊號在 SR-300 的圖譜上訊號變得較不明顯，並在 SR-500 的圖譜上消失。在 SR-300 的圖譜上，1580、1436、1110、1030 與 875 cm^{-1} 都有訊號出現。1580 cm^{-1} 的訊號來自芳香族的 C=C 和 C=O 鍵結，1436 cm^{-1} 的訊號則來自不對稱的 C-O 伸張 (asymmetric C-O stretching) (Kloss et al., 2011)。在 1030 與 1110 cm^{-1} 的訊號來自對稱的 C-O 伸張 (symmetric C-O stretching) (Uchimiya et al., 2011)，875 cm^{-1} 的訊號代表在芳香環平面外的 C-H 結構 (aromatic C-H out of plane)。同樣地，SR-500 只有 1700、1600 與 1430 cm^{-1} 的訊號保留下來，880-750 cm^{-1} 有數個不明顯的訊號出現。

3.1.3 NMR 圖譜分析

稻殼、柳杉與田菁的未炭化植體與生物炭的 NMR 圖譜如圖 -圖 所示，三種

未炭化植體共有的訊號出現在 106、89、84、75、73、65、63、56、22 ppm 的化學位移 (chemical shift) 附近，其中 106、89、84、75、73、65、63 ppm 都代表纖維素的化學位移 (張容蓉與鄒裕民，2007)。56 ppm 與 22 ppm 分別來自半纖維素的甲氧基 (methoxy) 與甲基 (methyl) (Solum et al., 1995)。SR-raw 在 30 ppm 附近有訊號出現，來自脂肪族 (aliphatic carbon) 的結構 (McBeath et al., 2011)。三種材料經 300°C 熱解溫度下，22 ppm 的訊號消失，在 128 ppm 的化學位移附近開始出現代表芳香族結構 (aromatic structure) 的訊號；RH-raw 與 CJ-raw 在 148 ppm 的化學位移附近也出現來自含氧之芳香族結構的訊號 (Almendros et al., 2003)。SR-300 在 89、84、65、63 ppm 的訊號變得不明顯，但 RH-300 與 CJ-300 在上述四個化學位移的訊號仍保留著。三種材料的圖譜在 500°C 時都只在代表芳香族結構的化學位移上有訊號出現，各圖譜之間沒有明顯的差異。

將 ^{13}C -NMR 的化學位移做分類的結果如表 4 稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭的碳-13 NMR 化學位移分佈率所示，在未炭化植體中，以含氮或氧原子的烷基碳的結構為主，佔 67-75%，其次是芳香族碳結構或烷基碳結構，分別佔有 10-19% 和 5-15%。顯示未炭化植體以脂肪族碳結構為主，佔有 77% 以上。在 300°C 的生物炭中，含氮或氧原子的烷基碳結構的比例下降，約下降到 26-43%，其中以 SC-300 下降最多。芳香族碳結構與烷基碳結構的比例上升，分別增加到 18-31% 與 32-36%。在 500°C 的生物炭中，含氮或氧原子的烷基碳結構的比例以下降到 10% 以下，烷基碳結構的比例也在 15% 以下，而芳香族碳結構的比例卻上升到 69% 以上。顯示在 500°C 的生物炭中，以芳香族碳結構為主。而在未炭化植體到 500°C 生物炭之間，羰基碳鍵結與酮類碳鍵結的比例變動較小，其所佔的比例也都在 6% 以下。

3.2 土壤管柱淋洗試驗

3.2.1 氮與磷的淋洗

ANOVA 的分析結果顯示，NO₃-N、NH₄-N 和 Phosphate-P 在五週內的淋洗量都受到添加材料的影響 ($p < 0.05$)。

控制組在五週內的 NO₃-N 淋洗量為 $457.0 \pm 31.8 \text{ mg kg}^{-1}$ (圖)。在加入未炭化植體的處理中，三種材料加入後都能造成 NO₃-N 的淋洗量顯著下降，尤其以 SR-raw 的 NO₃-N 淋洗量下降程度最多，NO₃-N 的淋洗量顯著低於 RH-raw 與 CJ-raw。NO₃-N 的淋洗量以 SR-raw $349.0 \pm 88.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 最少，RH-raw 與 CJ-raw 分別為 347.6 ± 112.7 、 $327.7 \pm 61.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 。控制組、RH-raw 與 CJ-raw 都在 1-3 週時有較多的 NO₃-N 淋洗出來，而 SR-raw 在第二週開始就趨向平緩。在 300°C 生物炭的處理中，RH-300 與 SR-300 的 NO₃-N 淋洗量與控制組相較有顯著降低，CJ-300 則沒有顯著差異。RH-300、CJ-300 與 SR-300 的 NO₃-N 淋洗量分別為 340.7 ± 50.7 、 482.1 ± 138.3 與 $353.4 \pm 65.7 \text{ mg kg}^{-1}$ 。在 500°C 生物炭的處理中，只有 CJ-500 的 NO₃-N 淋洗量與控制組相較有顯著降低，RH-500 與 SC-500 的 NO₃-N 淋洗量與控制組則沒有顯著差異。RH-500、CJ-500 與 SR-500 的 NO₃-N 淋洗量分別為 431.5 ± 59.8 、 349.0 ± 147.8 與 $454.8 \pm 166.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 。

NH₄-N 淋洗量比 NO₃-N 淋洗量少 (圖)，控制組在 5 週的 NH₄-N 淋洗量為 $0.53 \pm 0.21 \text{ mg kg}^{-1}$ ，大幅低於 NO₃-N 淋洗量。在加入未炭化植體的處理中，三種未炭化植體處理的 NH₄-N 淋洗量都顯著高於控制組，淋洗量分別上升到 0.75 ± 0.21 、 0.98 ± 0.12 與 $1.20 \pm 0.33 \text{ mg kg}^{-1}$ ，且 RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 的 NH₄-N 淋洗量三者之間都具有顯著性的差異。在 300°C 生物炭的處理中，只有 RH-300 能使 NH₄-N 淋洗量顯著上升，上升至 $0.94 \pm 0.30 \text{ mg kg}^{-1}$ ，SR-300 則是顯著下降，下降至 $0.46 \pm 0.06 \text{ mg kg}^{-1}$ 。CJ-300 的 NH₄-N 淋洗量與控制組沒有顯著差異，淋洗量為

0.51±0.06 mg kg⁻¹。在 500°C 生物炭的處理中，有有 CJ-500 的 NH₄-N 淋洗量與控制組相較有顯著下降，下降至 0.33±0.07 mg kg⁻¹；RH-500 與 SR-500 的 NH₄-N 淋洗量分別為 0.65±0.15 與 0.42±0.09 mg kg⁻¹ 與控制組則是沒有顯著差異。

控制組的 Phosphate-P 淋洗量為 3.4±0.2 mg kg⁻¹。在添加未炭化植體的處理中，三種材料都會減少 Phosphate-P 的淋洗量 (圖)，且與控制組之間都有顯著性的差異。RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 的 Phosphate-P 淋洗量為 2.6±0.2、2.5±0.7 與 1.5±0.5，SR-raw 的 Phosphate-P 淋洗量更顯著低於 RH-raw 與 CJ-raw，呈現顯著性的差異。300°C 與 500°C 生物炭處理的 Phosphate-P 淋洗量與控制組沒有顯著差異，淋洗量約在 3.1-3.5 mg kg⁻¹ 之間。

3.2.2 鉀、鈣、鎂元素的淋洗

ANOVA 的分析結果顯示，K、Ca 和 Mg 元素在五週內的淋洗量都受到添加材料的影響 (p < 0.05)。

K 淋洗量在控制組處理時為 144.1±5.8 mg kg⁻¹ (圖)。三種添加未炭化植體的處理都能夠顯著減少 K 淋洗量，RH-raw、CJ-raw 和 SR-raw 的 K 淋洗量分別為 111.1±16.1、117.5±14.5 與 117.9±23.7 mg kg⁻¹。在 300°C 與 500°C 製成的生物炭添加處理中，SR-300 與 SR-500 能使 K 淋洗量顯著性的上升，分別上升到 227.6±19.2 與 536.5±9.7 mg kg⁻¹。K 淋洗量在 SR-300 增加了 58%，而 SR-500 的 K 淋洗量更是控制組的 3.72 倍。RH-300、RH-500、CJ-300 與 CJ-500 的 K 淋洗量分別為 143.3±5.0、159.0±14.5、140.9±6.6 與 156.7±11.7 mg kg⁻¹，顯著低於 SR-300 與 SR-500 的淋洗量。

Ca 淋洗量在控制組處理時為 197.72±5.2 mg kg⁻¹ (圖)。在添加未炭化植體的處理中，只有 SR-raw 的 Ca 淋洗量與控制組有顯著性的差異，Ca 淋洗量為 170.3±23.9 mg kg⁻¹ (Fig. 12)。RH-raw 與 CJ-raw 的 Ca 淋洗量分別為 187±20.6 與 189±10.5 mg

kg⁻¹。當添加 300°C 製備的生物炭時，三種生物炭處理的 Ca 淋洗量都與控制組有顯著性的差異，RH-300、CJ-300 與 SR-300 的 Ca 淋洗量分別上升到 236.8±9.1、226.7±8.3 與 225.6±14.5 mg kg⁻¹，而三種生物炭之間沒有顯著性的差異。添加 500°C 製備的生物炭時，只有 SR-500 的 Ca 淋洗量與控制組有顯著性的差異，Ca 淋洗量上升到 259.8±19.4 mg kg⁻¹。RH-500 與 CJ-500 的 Ca 淋洗量為 201.7±14.1 與 209.3±18.9 mg kg⁻¹，兩者的淋洗量都顯著較 SR-500 低。

Mg 的淋洗量在控制組處理時為 57.9±9.2 mg kg⁻¹ (圖)，累積淋洗量在第四週之前持續上升，第五週時的淋洗量增加的較少。添加未炭化植體的處理中，三種材料都能顯著降低 Mg 的淋洗量，RH-raw、CJ-raw 與 SR-raw 的 Mg 淋洗量分別為 47.5±6.2、49.4±1.1 與 38.3±5.9 mg kg⁻¹。

300°C 生物炭處理的 Mg 的淋洗量與控制組都沒有顯著差異，RH-300、CJ-300 與 SR-300 的 Mg 的淋洗量分別為 61.4±4.0、56.3±3.6 與 62.2±10.2 mg kg⁻¹。500°C 生物炭處理中，SR-500 會使 Mg 的淋洗量顯著上升，上升至 63.5±7.5 mg kg⁻¹，RH-500 則是使 Mg 的淋洗量顯著下降，下降至 52.1±1.7 mg kg⁻¹，CJ-500 與控制組織間未有顯著差異，Mg 的淋洗量為 55.6±12.6 mg kg⁻¹。

3.3 盆栽試驗

3.3.1 作物乾重與根莖比

盆栽試驗的作物地上部、地下部、總乾重和根莖比如表 5 所示。玉米地上部乾重則是受到添加材料、施肥與否和兩者之間的交感作用影響 ($p < 0.001$)。控制組土壤在無施肥時玉米地上部乾重為 10.5±1.1 g，有施肥處理時顯著上升至 11.9±3.0 g。在無施肥處理的盆栽中，三種未炭化植體處理的地上部乾重則顯著較控制組低，其中以 RH-raw 的下降量最多，較控制組下降了 68%，而 SR-raw 則是

下降最少，下降約 42%。加入生物炭時，地上部乾重約在 9-12 g 之間，除 CJ-300 式地上部乾重上升至 12.3 ± 1.0 g 之外，未施肥的生物炭處理之間以及與控制組之間都沒有顯著差異。當有施肥處理時，施肥都可以使平均乾重上升，特別在添加未炭化植體時呈現顯著性的增加。RH-raw、CJ-raw 和 SR-raw 分別增加到 10.0 ± 1.3 、 12.8 ± 0.6 和 12.0 ± 0.9 g，增加為原本的 2 倍以上，但 RH-raw 處理的地上部乾重仍顯著較控制組低。在施肥時的 300°C 與 500°C 生物炭處理中，SR-500 能使地上部乾重顯著上升至 14.7 ± 1.1 ，其餘施肥時的生物炭處理，地上部乾重都與控制組沒有顯著性的差異。比較施肥前後的地上部乾重，除 CJ-300 之外，在施肥後的 300°C 與 500°C 生物炭處理都較未施肥時顯著上升。

地下部乾重受到使用的材料與材料與施肥處理的交感作用影響 ($p < 0.05$)。施肥處理則對地下部乾重無顯著性的影響 ($p > 0.05$)。控制組的地下部乾重為 2.2 ± 0.3 g，施肥後顯著下降到 1.7 ± 0.4 g。在未施肥時，RH-raw 會使地下部乾重顯著下降，下降至 1.5 ± 0.1 g，CJ-raw 與 SR-raw 則是沒有顯著差異，地下部乾重分別為 1.8 ± 0.3 與 1.8 ± 0.1 g。未施肥時生物炭的處理則是只有 CJ-500 使地下部乾重顯著下降，下降至 1.5 ± 0.2 g。在施肥處理的地下部乾重中，CJ-raw 與 SR-raw 與控制組相較有顯著上升，分別上升至 2.8 ± 0.4 與 2.4 ± 0.3 g，RH-raw 則是沒有顯著性的差異。在施肥時 300°C 與 500°C 生物炭中，只有 RH-300 的地下部乾重顯著上升，上升至 2.3 ± 1.0 g，其餘處理則是與控制組沒有顯著差異。

玉米總乾重則是受到添加材料、施肥與否和兩者之間的交感作用影響 ($p < 0.05$)。控制組的總乾重為 12.7 ± 0.9 g，施肥後顯著上升至 13.6 ± 3.2 g。在未施肥的狀況下，RH-raw、CJ-raw 和 SR-raw 的處理與控制組相較，總乾重都有顯著的下降，分別下降到 4.9 ± 0.7 、 8.3 ± 2.2 與 7.9 ± 0.3 g。未施肥時 300°C 與 500°C 生物炭處理除 CJ-300 使總乾重顯著上升至 14.4 ± 0.6 g 外，生物炭處理與控制組之間都沒有顯著性的差異。在有施肥的狀況下，RH-raw 處理的總乾重仍顯著低於控制組外，CJ-raw 與 SC-raw 則是顯著上升。RH-raw、CJ-raw 與 SC-raw 處理的總乾重分別到 11.4 ± 1.2 、

15.7±0.3 和 16.5±0.7 g。施肥時 500°C 生物炭處理中，RH-500 與 SR-500 處理的總乾重有顯著性上升之外，CJ-500 處理的總乾重則是與控制組沒有顯著性的差異。RH-500、CJ-500 與 SC-500 處理的總乾重分別到 15.8±1.5、14.9±0.8 和 16.6±1.4 g。施肥時 300°C 生物炭處理則都與控制組沒有顯著性的差異。

根莖比受到添加材料、施肥與否和兩者之間的交感作用影響 ($p < 0.001$)。控制組在未施肥時的根莖比為 0.21±0.04，施肥後顯著下降到 0.15±0.04。在未施肥的狀況下，RH-raw 處理有最高的根莖比，為 0.44±0.14，與包含控制組在內的所有處理有顯著性差異。CJ-raw 與 SR-raw 處理的根莖比與控制組也有顯著增加，增加至 0.30±0.06 與 0.30±0.01。在未施肥時 300°C 與 500°C 生物炭中，只有 CJ-500 的根莖比顯著下降至 0.16±0.02。在土壤經過施肥後，CJ-raw 的根莖比與控制組相較有顯著性的上升，上升 0.22±0.04，RH-raw 與 SR-raw 則是與控制組沒有顯著差異，根莖比分別為 0.15±0.03 與 0.17±0.02。比較施肥前後的根莖比，除 300°C 生物炭外，未炭化植體與 500°C 生物炭處理的根莖比都有顯著上升。

3.2.2 土壤 pH 值與葉片 SPAD 值

盆栽試驗的土壤 pH 值與葉片 SPAD 值如表 6 所示。土壤的 pH 值受到添加材料、施肥與否和兩者的交感作用所影響 ($p < 0.01$)。控制組土壤在無施肥時的 pH 值為 6.0±0.1，施肥後則是 6.0±0.2，兩者之間沒有顯著性的差異。在未施肥處理時，RH-raw 與 SR-raw 處理都會使 pH 值顯著上升，分別為 6.3±0.1 與 6.7±0.2；CJ-raw 則是顯著下降，pH 值為 5.8±0.1。在未施肥時的生物炭處理中，CJ-300、CJ-500、SR-300 與 SR-500 都會使土壤 pH 值顯著上升，pH 值為 6.5±0.4、6.5±0.1、6.8±0.2 與 6.9±0.2；RH-500 則是顯著下降，pH 值為 5.8±0.1。在有施肥時，SR-500 的土壤有最高的 pH 值，pH 值為 6.8±0.1，並且和包含控制組的所有處理有顯著性的差異，SR-300 也能使土壤 pH 值顯著上升，上升至 6.3±0.3。

作物葉片的 SPAD 值受到添加材料、施肥與否和兩者的交感作用所影響 ($p <$

0.001)。控制組在無施肥時的 SPAD 值為 29.5 ± 3.6 ，有施肥時增加到 31.7 ± 1.0 ，兩者之間沒有顯著差異。在無施肥處理時，三種未炭化植體會使作物的 SPAD 值顯著性的下降，RH-raw、CJ-raw 和 SR-raw 處理的 SPAD 值分別下降到 13.7 ± 1.5 、 16.7 ± 4.2 與 18.1 ± 1.7 ，而三者之間沒有顯著性的差異。在未施肥的生物炭的處理中作物的 SPAD 值都比控制組低，但之間沒有顯著差異。當有經過施肥處理時，RH-500 的葉片 SPAD 值與控制組相較有顯著上升，上升至 37.8 ± 1.6 。除 RH-500 之外，其他未炭化植體、 300°C 與 500°C 生物炭的處理在施肥時都與控制組沒有顯著差異。而在比較施肥與未施肥處理的葉片 SPAD 值，除了控制組之外，其他未炭化植體、 300°C 與 500°C 生物炭的處理在施肥時都有顯著性的上升。

3.4 農藥試驗

在無施用達有龍的狀況下，除了 CJ-500 和 SR-500 在其中一個重複有一株死亡，使存活率下降到 97% 之外，黑麥草的存活率為 100% (表 7)。加入未炭化植體的處理在達有龍低施用量 (1.5 mg kg^{-1}) 和高施用量 (6.0 mg kg^{-1}) 都是全部死亡，結果和控制組沒有顯著差異。RH-300 與 RH-500 在低施用量時都可以較控制組顯著增加黑麥草的存活率，分別為 100% 和 93%，RH-300 的存活率顯著高於 RH-500。在高施用量，RH-300 與 RH-500 的處理黑麥草存活率都為 0%。CJ-300 在低施用量時黑麥草的存活率可以達到 100%，在高施用量時達到 90%；CJ-500 的效果只在低施用量時表現出來，可以達到 90% 的存活率，到高施用量時則無法使黑麥草存活。

SR-300 與 SR-500 生物炭在低用量與高用量時都能使黑麥草的存活率達到 100%，但是在高用量時 SR-300 處理黑麥草的存活率顯著高於 SR-500，存活率分別為 97% 與 83%。在低施用量與高施用量下，達有龍施用效果並沒有隨生物炭的熱解溫度降低的現象，反而是 300°C 生物炭處理時的達有龍施用效果顯著低於 500°C 生物炭。

4. 討論

4.1 生物炭性質

4.1.1 化學性質

生物炭的回收率與化學性質隨溫度變化的現象，在先前的研究中已有許多相同的結果 (Chun et al, 2004; Keiluweit et al., 2010; Uchimiya et al., 2011; Kim et al., 2011; Ahmad et al., 2012; Kim et al., 2012; Rajkovich et al., 2012; Song et al., 2012; Yao et al., 2012)，而材料之間的差異也有許多相似的結果 (Gaskin et al., 2010; Keiluweit et al., 2010; Kloss et al., 2011; Rajkovich et al., 2012; Yao et al., 2012)。

一般而言 (Keiluweit et al., 2010; Kim et al., 2012; Yao et al., 2012)，300°C 生物炭的回收率約在 33-75 % 之間，500°C 生物炭的回收率約在 15-40 % 之間，視材料種類而異。當熱解溫度大於 500°C 時，回收率以灰分含量較高的材料較高，灰分含量低的木質材料最低。

總結 Gaskin et al. (2010)、Keiluweit et al. (2010)、Brewer et al. (2011)、Kloss et al. (2011)、Rajkovich et al. (2012) 與 Yao et al. (2012) 的研究結果，在 300-600°C 的範圍內製成的生物炭中，pH 值以作物植體 (玉米、小麥與豆類植體) 的生物炭最高，其次為果實外殼 (花生殼與榛果殼) 的生物炭，而木材製成的生物炭最低。

碳含量則以木材生物炭較高、作物植體生物炭較低。果實外殼生物炭的碳含量則隨種類變化，可能較木材高 (Yao et al., 2012) 或較木材低 (Gaskin et al., 2010; Rajkovich et al., 2012)。氮含量通常以木材生物炭最低，作物植體與果實外殼生物炭則隨種類變化，約在 0.5-2.0 % 之間。在本實驗中氮含量以固氮豆科植物的田菁最高，稻殼與柳杉較低；也因此碳氮比以田菁最低。

CEC 以作物植體生物炭最高，果實外殼生物炭最低。CEC 隨熱解溫度愈高而降低的結果符合 Kloss et al. (2011) 與 Rajkovich et al. (2012) 的研究結果。本研究

的植體與生物炭 FTIR 與 NMR 構造分析則可進一步說明這樣的關係，因為隨熱解溫度增加，生物炭的官能基 (e.g., carboxylic groups) 也因此減少，而官能基正是提供生物炭 CEC 的重要位置 (Cheng et al., 2006; 2008)。

有效性磷含量以田菁植體最高，稻殼次之，柳杉木材最低。趨勢與 Warnock et al. (2010) 和 Mukherjee and Zimmerman (2013) 的結果相同。

K、Na、Ca、Mg 的總量與交換量以作物植體生物炭最高，其次為果實外殼生物炭，木材類生物炭最低。在本研究的三種材料中，以田菁未炭化植體與生物炭的 K、Na、Ca、Mg 的總量與交換量最高、柳杉最低。金屬元素的含量也影響材料中的灰分含量，而稻殼雖然金屬元素含量沒有比田菁高，但因為矽氧化物的比例較高 (13-29 wt, %)(Krishnarao et al., 2001)，使稻殼具有最高的灰分含量。

4.1.2 FTIR

未炭化的植體材料與 300°C 製作的生物炭的 FTIR 圖譜都非常相近，部分來自未炭化植體的訊號仍保留在圖譜中，表示 300°C 的溫度對植物體結構改變程度較 500°C 小。不過，圖譜上仍可以看到一些相對明顯的變化，如 O-H (3400 cm^{-1}) 與 C-H (2900 cm^{-1}) 的減少，顯示在 300°C 時纖維素與木質素因溫度上升開始脫水或降解 (Kim et al., 2012; Keiluweit et al., 2010)，而芳香族的 C=C 結構 (1600 cm^{-1}) 與羧基的 C=O 結構 (1700 cm^{-1}) 則較未炭化植體有較強吸收，顯示炭化後芳香族碳結構的出現。不同分析材料間，以 SR-300 的圖譜上的變化較多，包含 $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ 與 670 cm^{-1} 等代表木質纖維素的訊號的消失，顯示田菁的結構相對稻殼與柳杉較容易受溫度變化所影響。

在 300-500°C 生物炭的圖譜之間產生明顯變化，O-H 與脂肪族碳氫化合物在 500°C 時，已完全消失，同樣在 Keiluweit et al. (2010) 的研究中，作者以不同溫度製成的生物炭中，在 400°C 時， 3400 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 訊號都開始減少，而到了 500°C 時，這些訊號同樣消失在圖譜中，與本研究的結果相符。在 500°C 生物炭的圖譜並

沒有出現來自纖維素與木質素的結構的 C=C、C=O、C-O、C-H 等鍵結訊號 (Keiluweit et al., 2010)，顯示這些結構在 500°C 已經在高溫影響下而降解。在 300°C 生物炭的逐漸形成的芳香族 C=C 結構 (1600 cm⁻¹) 與羧基的 C=O 結構 (1700 cm⁻¹) 的訊號 (Kim et al., 2012)，則在 500°C 下，芳香族 C=C 結構更為明顯，羧基的 C=O 結構則下降，顯示炭化更為完全，有更高含量的芳香族 C=C 與較少的官能基 (Keiluweit et al., 2010; Kim et al., 2012)。同樣的現象也符合生物炭的元素組成，因為隨熱解溫度增加碳含量逐步增加，但氧含量 (提供官能基) 則逐漸下降 (Table 3)。不同於柳杉與田菁生物炭，稻殼在 RH-500 時仍保留來自 Si-O 的訊號 (450、790、1100 cm⁻¹)，顯示無機形式結構對高溫的穩定性高，在 500°C 時還不會被破壞。由於 1100 cm⁻¹ 的吸收訊號可同時來自 C-O 與 Si-O，缺乏 1100 cm⁻¹ 訊號的 CJ-500 和 SR-500 的圖譜，顯示其組成並不像稻殼般的含有矽氧化物的結構，而是主要以碳水化合物的 C-O 結構提供未炭化植體的 1100 cm⁻¹ 吸收 (Kloss et al., 2011; Schwanninger et al., 2004)。

4.1.3 NMR

相同於 FTIR 分析結果，未炭化植體 NMR 圖譜的主要化學位移來自纖維素、半纖維素與木質素等，當熱解溫度上升到 300°C 時，部分植體訊號仍然可被保留，不過，纖維素與半纖維素上含氧烷基 (O-alkyl) 的訊號消失，逐漸增加芳香族結構與含氧芳香族結構的訊號。而田菁上代表脂肪族結構的訊號出現。300°C 的圖譜顯示材料在 300°C 時，纖維素的結構尚未被高溫破壞，半纖維素對溫度的影響比纖維素敏感，在 300°C 時即會降解 (Feritas et al., 2001)。SR-300 在 89、84、65、63 ppm 訊號的消失可能顯示田菁的纖維素比較容易降解，被降解纖維素與半纖維素可能轉變成脂肪族結構的結構。三種材料在 500°C 時，只在代表芳香族碳氫化合物的化學位移上有訊號出現之外，其他訊號都消失不見，表示以此時纖維素與木質素的結構都已經被降解，500°C 製備的生物炭以芳香族碳氫化合物為主。NMR 圖譜反

映出的現象包含田菁木質纖維結構較易受溫度影響以及 500°C 時木質纖維結構的破壞等皆與 FTIR 圖譜反映出的結果相同。

當生物炭的熱解溫度上升時，含氮或氧原子的烷基碳比例大幅下降，羧基碳也隨溫度上升而下降，而烷基碳的比例則是在 300°C 時上升、500°C 時下降；芳香族碳與酮族碳則是隨溫度的增加而上升。整體而言，當溫度增加時，脂肪族碳 (0-110 ppm) 的比例會下降，芳香族碳 (110-160 ppm) 的比例上升。顯示脂肪族碳會因為高溫裂解，並轉換成芳香族碳的結構 (Freitas et al., 2001)。

4.2 植體與生物炭添加物對土壤養分淋洗的影響

4.2.1 未炭化植體添加對淋洗的影響

在本研究中混合未炭化植體的處理，皆造成土壤養分淋洗量的明顯改變，降低了 NO₃-N 與無機態氮的淋洗量，但卻使 NH₄-N 的淋洗量上升。相較於未添加土壤，施用未炭化有機物進入土壤時，其高碳氮比 (稻殼、柳杉與田菁的碳氮比分別為 109、538 與 27) 造成的微生物固定化作用，使得有較低的無機態氮淋洗量。

在 Novak et al. (2010) 的研究中，當土壤中加入 10 g kg⁻¹ 的柳枝稷 (switchgrass) 時，NO₃-N 的淋洗量與未加入柳枝稷的土壤相較，有顯著性的下降。在 Zavalloni et al. (2011) 的實驗中，加入小麥殘體 (碳氮比=70) 的土壤，孵育試驗第 7 天後，土壤中的總可溶性 N 與 NO₃-N 的量都有顯著性的下降，並持續到第 21 天，與本研究的結果相同。Zavalloni et al. (2011) 亦指出當有機物的碳氮比大於 32 時，會刺激土壤中的微生物進行固定化作用。

不過，本研究田菁植體的碳氮比雖小於 32，但仍出現明顯固定化作用，這樣的結果仍符合 Qian and Schoenau (2002) 的研究結果，作者認為當施用有機物的碳氮比大於 15 時，就會出現氮固定化作用。此外，未炭化植體較控制組土壤有較高的 NH₄-N 淋洗量，顯示植體的添加增加土壤的銨化作用 (ammonification)(Asmar et

al., 1994; Kuzyakov et al., 2000), 且施用未炭化植體所增加的鉞化作用高於 300°C 與 500°C 生物炭的添加 (圖)。

三種未炭化植體的施用同樣也造成了磷、鉀、鈣與鎂的固定化作用，即減少養分的淋洗量。顯示未炭化植體添加後的微生物作用，在短時間的孵育試驗下，不僅造成氮肥濃度下降，也同時引起其他養分的固定化作用。鉀淋洗量下降的幅度在三種植體之間沒有顯著差異，而磷、鈣與鎂淋洗量的幅度則是在田菁未炭化植體下降最多。

比較三種植體間，淋洗養分的減少量以 SR-raw 的下降幅度最大，且其釋放的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的上升幅度也最高。因此，植體添加所引起固定化作用很可能與有機物組成有關，由於田菁的組成以纖維素與半纖維素為主，而 RH-raw 與 CJ-raw 則以木質素為主，SR-raw 的結構比較容易被微生物分解利用，所造成的養分固定化作用也相對較高。

4.2.2 生物炭與土壤混合對淋洗的影響

在生物炭的處理中，RH-300、CJ-500 與 SR-300 都會使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 淋洗量顯著下降，但生物炭添加的下降幅度明顯低於未炭化植體的添加。FTIR 與 NMR 結果中顯示，三種材料在 300°C 時仍然保留來自纖維素與木質素的訊號，且脂肪族炭的比例仍在 50% 以上，因此 RH-300 與 SR-300 造成 $\text{NO}_3\text{-N}$ 淋洗量的下降的原因，可能還是來自於添加後的微生物固定化作用，不過，由於可利用碳源已大幅減少，使得淋洗量明顯低於未炭化植體的添加。

生物炭對 NO_3^- 的吸附是另外一個造成 $\text{NO}_3\text{-N}$ 淋洗量下降的可能原因 (Prendergast-Miller et al., 2011; Yao et al., 2012)。在 Yao et al., 2012 的研究中，以甘蔗渣 (sugarcane bagrass)、花生殼 (peanut hull)、巴西胡椒木 (Brazilian pepper wood) 和竹子 (bamboo) 等四種材料分別以 300、450 與 600°C 製成生物炭對 NO_3^- 、 NH_4^+ 與 PO_4^{3-} 等的吸附，結果顯示四種生物炭在 600°C 才對 NO_3^- 具有吸附能力，而

450 與 300°C 生物炭反而會釋放 NO_3^- 到溶液中。在本研究中，CJ-500 對使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 淋洗量顯著下降可能是 CJ-500 對 NO_3^- 的吸附，但需要進一步證實柳杉在以 500°C 製成生物炭後對 NO_3^- 具有吸附能力。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 的淋洗量低於 $\text{NO}_3\text{-N}$ 顯示土壤中的無機態氮以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 為主。RH-300 與 RH-500 處理的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 淋洗量較控制組高，其中 RH-300 的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 淋洗量有顯著性的上升，顯示稻殼生物炭可能會在土壤中釋放出 NH_4^+ 。在 Yao et al. (2012) 的研究也顯示以 450°C 製成的生物炭中，甘蔗渣、花生殼與竹子生物炭會釋放 NH_4^+ 到溶液中，只有胡椒木生物炭能吸附 NH_4^+ 。

CJ-300、CJ-500、SR-300 與 SR-500 的處理都會使 $\text{NH}_4\text{-N}$ 淋洗量有顯著性的下降，結果與 Lehmann et al. (2003) 的研究結果相同。其研究結果顯示生物炭在土壤中能使 NH_4^+ 的淋洗量下降，且經過施肥的土壤中，生物炭使 NH_4^+ 的淋洗量的效果更為明顯。Lehmann et al. (2003) 則指出土壤使養分淋洗量下降的原因可能是生物炭對養分的吸附或是因土壤保水力上升，連帶使養分一起保留在土壤中。

相較於未炭化植體引起的磷固定化作用，300°C 或 500°C 的生物炭添加並不會改變磷的淋洗量，這與 Laird et al. (2010) 的研究結果相同，在沒有加入糞肥的處理中，48 週的淋洗試驗期間，生物炭添加並不會對磷的淋洗量產生影響。本研究中的生物炭本身含有有效性磷，尤其以田菁生物炭最多，有 160 mg kg^{-1} 以上，卻無法影響磷的淋洗量，這可能與本研究使用土壤有關，由於大肚山紅壤本身含有較高的黏粒含量與鐵鋁氧化物，這些成份可能對土壤水中的磷酸根離子的吸附能力較強 (Addiscott and Thomas, 2000)，因而減少了離子的淋洗。

對鉀、鈣與鎂元素而言，生物炭添加明顯增加這些陽離子元素的淋洗，結果相近於 Laird et al. (2010) 的研究結果，作者指出生物炭添加能增加 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的淋洗。本研究進一步指出，500°C 生物炭的淋洗量可明顯高於 300°C 生物炭的淋洗量，顯示熱解溫度愈高，愈容易將這些陽離子轉變成（或礦化）可溶性離子而被淋洗出來。在三種材料製成的生物炭中，SR-300 與 SR-500 能夠使鉀與鈣元素淋洗

量顯著上升，其高淋洗量可能與田菁生物炭的元素含量有關。因為田菁生物炭的鉀與鈣元素，無論是總含量或是交換性元素含量，其濃度均遠高於稻殼與柳杉生物炭。

4.3 植體與生物炭對作物生長的影響

本研究控制組的玉米乾重無論是地上部乾重、地下部乾重、總乾重和根莖比在無施肥與有施肥處理之間都有顯著差異。地上部乾重與總乾重上升的結果與其他研究結果施肥處理使作物乾重增加相同 (Chan et al., 2007; Hossain et al., 2010)。施肥處理後總乾重雖然有顯著性的上升，但只上升 0.9 g，可能是因為大肚山土壤的低 pH 值降低土壤的養分有效性，使施肥效果受到限制。

在本研究中，加入未炭化植體的處理並不能增加玉米乾重的生產，反而會使玉米乾重降低，顯示在土壤中添加植體會造成降低作物生長。根據管柱淋洗試驗的結果，未炭化植體的處理可能會降低土壤中氮與鉀的含量。顯示加入未炭化植體可能成為土壤微生物的有機碳來源，刺激微生物而產生固定化作用，減少土壤中植物可利用的養分，進而使乾重生產下降。

土壤未施肥時只有 CJ-300 能顯著提昇玉米地上部乾重與總乾重，而在土壤經過施肥後，只有 SR-500 能顯著提昇地上部乾重與總乾重。並非所有種類的生物炭能使玉米的地上部和總乾重顯著上升，顯示生物炭添加無法有效地增加大肚山農地土壤的作物生長。同樣的結果也出現在 Chan et al. (2007) 的研究中，作者以農業廢棄物為材料製成生物炭，以 0-100 t ha⁻¹ 的比例施用至土壤，種植蘿蔔 (radish, *Raphanus sativus* var. Long Scarlet) 並進行 6 週的盆栽試驗，量測作物乾重，其試驗結果顯示，無論土壤是否經過施肥，當生物炭的施用量為 10 t ha⁻¹ 時，無法使蘿蔔的乾重顯著上升；而當生物炭施用量為 50、100 t ha⁻¹ 時，蘿蔔乾重才在有施加氮肥的狀況下顯著增加，且生物炭對作物乾重生產量的效果會隨著生物炭的施用量上升。因此本研究的添加量 (1% w/t，相當於 12 t ha⁻¹) 可能尚不足使作物乾重

有明顯的上升。不過，許多的研究卻顯示生物炭的添加可提高作物產量 (Chan et al., 2007; Chan et al., 2008; Rajkovich et al., 2012)。CJ-300 在土壤無施肥處理時能顯著提昇地上部乾重與總乾重。在管柱淋洗試驗的結果中，CJ-300 不會使土壤的無機態氮顯著下降，沒有引起氮的固定化作用。可能土壤中的無機態氮含量較其他 300°C 與 500°C 生物炭的處理高，因此作物的地上部乾重與總乾重顯著上升。

SR-500 在土壤經過施肥時能顯著提昇地上部乾重與總乾重，其原因可能為 SR-500 處理的土壤 pH 值顯著高於其他施肥時的未炭化植體、300°C 與 500°C 生物炭處理的 pH 值，加入 SR-500 生物炭能使土壤的 pH 值上升，改善養分的有效性 (Glaser et al., 2002)。另外適合糯玉米栽植的土壤 pH 值約為 5.5~7.0 之間，pH 值上升到適合糯玉米生長的 pH 值，因此乾重顯著上升。

在 Chan et al. (2008) 後續的研究中，將禽畜糞以 450-550°C 製成生物炭，具有較農業廢棄物高的 pH 值與養分含量。在施用量為 10 t ha⁻¹ 時，即可在經過施肥的土壤中，將作物乾重提昇到 42%；施用量為 50 t ha⁻¹ 時，甚至能提高到 96%。Chan et al. 的結果顯示材料的差異對施用效果的影響力。由於本研究所使用的生物炭來源，屬於低養分含量 (e.g., 柳杉與稻殼)，因此提昇作物生產力的效果可能較低。

類似的研究也在 Rajkovich et al. (2012) 研究，作者使用玉米桿 (corn stover)、榛果殼、橡樹與松樹木材等材料以 300-600°C 製成生物炭，以 0.2-7% 的比例加入土壤中，在溫室中以玉米為對象進行盆栽試驗，所有盆栽都有經過施肥處理 (12 kg N ha⁻¹, 10 kg P ha⁻¹, 10 kg K ha⁻¹)。結果顯示在相同的施用量下，依生物炭種類的不同而會有不同效果，可能使作物的乾重上升或沒有顯著差異。如使用 300°C 生物炭時，四種生物炭在施用量 2.0% 時都不會使作物乾重顯著上升；使用 500°C 生物炭時，只有乾燥玉米桿製成的生物炭能使作物乾重顯著上升。同時 Rajkovich et al. 也指出，與熱解溫度相較，製作生物炭材料的種類對作物乾重生產的影響較為重要。

此外，Jeffery et al. (2011) 也提出對土壤黏粒較高土壤，會降低施用生物炭對作物產量增加的效果，大肚山土壤的高黏粒含量 (黏粒 42%) 確實降低生物炭的施

用效果。由於土壤性質可能是影響添加生物炭的重要關鍵之一，也並非所有種類的土壤都能獲得明顯的改善，但目前的研究大多集中在沙土和壤土上 (Jeffery, 2011; Asai, 2009; Chan et al., 2008; Chan et al., 2007)，以黏質土壤為對象的研究仍相當的少 (Noguera et al., 2010; Asai, 2009)。未來應以黏粒含量高的土壤為對象，進一步了解生物炭在土壤改良上的應用範圍。

300°C 與 500°C 生物炭處理中，土壤未施肥時，CJ-500 會顯著降低玉米地下部乾重，而在土壤經過施肥後，RH-300 能顯著提昇地上部乾重與總乾重，其他生物炭處理都沒有顯著性的差異，與 Noguera et al. (2010) 的結果相同。在 Noguera et al. (2010) 研究將生物炭分別加入以肥沃土壤與貧瘠土壤中，而貧瘠土壤又分為未施肥和有施肥兩種處理，在溫室中以稻 (*O. sativa* cv. Linea 30) 為對象進行盆栽試驗。10 週後量測地上部與地下部乾重，並計算根莖比。其結果顯示，在三種土壤環境下，地下部乾重在加入生物炭的土壤與控制組的土壤之間都沒有顯著的差異。

在根莖比方面，無施肥處理中未炭化植體添加較控制組相較有顯著性的增加，可能是因為未炭化植體添加固定化作用造成土壤養分減少，使作物增加地下部的養分分配，用以加強根系的發展與擴大吸收範圍，也造成地上部的生長減緩，根莖比上升。在 Grechiet al. (2007) 的研究中同樣也觀察到當土壤氮含量減少時，地上部的生長量降低而地下部的生長量上升。在經過施肥處理後，由於養分不虞匱乏，不需增加根系分配，且更多養分可分配至地上部，因此未炭化植體處理的根莖比顯著下降。

在葉片 SPAD 的結果中，在未炭化植體的處理中都會使作物葉片的 SPAD 值顯著下降，葉片 SPAD 值反映出作物的葉綠素含量。由於植物的合成葉綠素時需要氮元素，因此葉片 SPAD 值的下降，也顯示出土壤中有效性氮的減少 (Asai et al., 2009)。在土壤未施肥時，CJ-300 會使葉片 SPAD 值顯著上升，其他未施肥處理的生物炭處理並不會對葉片 SPAD 值造成顯著性的影響。在 Asai et al. (2009) 的研究中顯示，當生物炭以 8-16 t ha⁻¹ 的施用量在土壤中時，會使作物葉片的 SPAD 值顯

著下降，並指出生物炭的高碳氮比影響氮的固定化作用可能是減少植物吸收氮元素的原因。在本研究中可能是因為在沒有施肥時土壤中的低氮含量 (0.12%)，加入生物炭不會對土壤中的有效性氮含量產生明顯的影響。

在有施肥處理時，土壤獲得額外的有效性氮，因此除了控制組與 CJ-300 的處理外，未炭化植體、300°C 與 500°C 生物炭處理的葉片 SPAD 值與未施肥時相比有顯著的上升。添加未炭化植體的結果如前文所述，施肥補充因微生物固定化作用失去養分，使葉片 SPAD 值顯著的上升；生物炭的結果則可能顯示生物炭能提高施肥效率。除了稻殼未炭化植體處理的葉片 SPAD 值仍較控制組顯著下降之外，其他處理與控制組之間沒有顯著差異。然而稻殼未炭化植體的處理的碳氮比只有柳杉的 1/5，除了高碳氮比影響氮的固定化作用之外，可能仍有其他機制影響土壤中的有效性氮含量或是實驗上不能解釋的誤差。

在本次實驗中，無論土壤是否經過施肥，植體與生物炭的施用對提升作物生產力的效果並不明顯，也因此無法看出各材料之間的差異。在該土壤中施用 1% 生物炭無法將土壤性質改善到適合玉米生長的程度，使玉米的乾重生產沒有明顯上升。

4.4 農藥試驗

在農藥試驗中以黑麥草模擬雜草，觀察生物炭的處理是否會是殺草劑的施用效果下降。結果顯示，三種未炭化植體的處理無論在達有龍低施用與高施用量的存活率都為 0%，顯示未炭化植體混入土壤後並不會影響對達有龍的農藥生物有效性。在達有龍低施用量下，六種生物炭的處理都可以使黑麥草的存活率上升，並且存活率都在 90% 以上，顯示生物炭能吸附一定程度的達有龍，降低達有龍的殺草效果。在 Chun et al. (2004) 的研究中以小麥 (*Triticum aestivum* L.) 未炭化植體與 300-700°C 製成的生物炭吸附非極性的苯 (benzene) 與極性的硝基苯 (nitrobenzene)，其實驗結果也顯示植體的吸附量低於 300°C 以上製備的生物炭。

稻殼生物炭在低施用量時能使黑麥草存活，但高施用量時無法提高黑麥草的存活率，顯示稻殼生物炭的吸附能力較低。Yang et al. (2003) 的研究中將麥稈的灰分利用鹽酸 (HCl) 與氫氟酸 (HF) 比例 0.1:0.3M 的混合溶液去除可溶性鹽類與矽氧化物，得到灰分中的含碳物質 (carbon fraction)，之後以麥稈灰分與其中的含碳物質吸附達有龍。結果顯示，含碳物質對達有龍的吸附量是麥稈灰分的 6.5-45 倍，並佔灰分總吸附量的 60% 以上。Yang et al. 認為灰分中的含碳物質才是吸附達有龍的主要成份。

在 Sheng et al. (2005) 的研究中使用麥稈生物炭吸附達有龍。Sheng et al. 也認為出生物炭以其中的含碳物質吸附達有龍，而生物炭中的矽氧化物與水接觸時會水解 (hydrate)，而矽氧化物表面上的吸附位置 (sorption sites) 會被水份佔據，無法吸附達有龍。稻殼生物炭的含量以矽氧化物為主，而碳含量無論在 300°C 或 500°C 生物炭中都比柳杉、田菁生物炭低。可能稻殼生物炭表面上的吸附位置較少，因此無法在高施用量時吸附足以使黑麥草存活的達有龍。

本研究中的柳杉生物炭在 CJ-300 時即可在低施用量與高施用量下提昇黑麥草的存活率，但 CJ-500 時卻無法在高施用量時使黑麥草存活，與 Yu et al. (2006) 研究中指出的高溫製備的生物炭有較高的吸附量不符，然而卻與 Chun et al. (2004) 與 Chen et al. (2008; 2009) 的研究結果相近。

Chen et al. (2008) 將松針 (pine needles) 以 100-700°C 製作成生物炭吸附硝基苯，結果顯示 300°C 製作的生物炭對硝基苯的吸附量都高於 100-250°C 與 400-600°C 製作的生物炭，只低於 700°C 製作的生物炭，Chen et al. 認為這是因為低熱解溫度下的木炭的直鏈碳鏈貢獻了較高的分配作用 (partition)，使得溶質有較多的吸附量。若單純以吸附作用吸附現象而言，溶質吸附量低於 400°C 以上製作出的生物炭。Chen et al. 之後在 2009 年的研究以橘子皮 (orange peel) 以 150-700°C 製作成生物炭吸附極性的 1-萘酚 (1-Naphthol)。結果也顯示 200-250°C 製成的生物炭對 1-萘酚吸附量最大，大於以 300°C 製成的生物炭。Chun et al. (2004) 的研究中也顯示 300

°C 製作的生物炭對硝基苯吸附量高於 400°C 以上製成的生物炭，並指出當熱解溫度越高時生物炭以吸附作用吸附溶質的比例越高，且吸附量越大。而 300°C 生物炭同時以吸附作用和分配作用的機制吸附硝基苯，因此具有較大的吸附量。

田菁生物炭的結果也顯示 300°C 的生物炭因為分配作用的影響，使得吸附量大於 500°C 的生物炭，但 SR-500 的生物炭在高施用量時也能使黑麥草存活。田菁生物炭在 SR-300 與 SR-500 對降低達有龍生物有效性的能力都較柳杉生物炭強。Yang et al. (2006) 的研究中指出，當土壤與 1% 的麥稈生物炭混合時，可以將土壤對達有龍的吸附能力提升到 7-80 倍，且即使在達有龍施用量為 6.0 mg kg^{-1} 時，1% 生物炭混合的處理仍然能讓稗草 (barnyardgrass) 的存活率達到 80%，與本研究中田菁生物炭處理的結果相符。

Ahmad et al. (2012) 指出生物炭的對疏水性有機物的吸附能力受到自身的炭化程度與表面上的極性官能基影響，吸附量隨碳含量的增加而上升；隨氧含量、氫碳比和氧碳比等性質的增加而上下下降。氧含量、氫碳比和氧碳比降低時因為生物炭的極性位置減少，對疏水性物質具有較高的吸附能力。CJ-500 的碳含量為 81.1%，但卻無法高施用量下使黑麥草存活，而碳含量為 62.9% 的 SR-500 卻能使黑麥草存活率上升。可能是因為 CJ-500 具有較高的氧含量與氧碳比 (表 3)，可能在生物炭表面的極性較強，影響生物炭的吸附能力。整體而言，三種材料在製成生物炭後，田菁生物炭對降低達有龍生物有效性的能力遠大於柳杉，而柳杉生物炭的能力又比稻殼生物炭強。

5. 總結

綜合 FTIR 與 ^{13}C -NMR 的結果，當溫度上升時，生物炭上出現的變化包含材料的脫水、脂肪族 C-H 鍵破壞，以及醣類或木質纖維構造官能基的消失或降解，但芳香族碳氫化合物則隨熱解溫度增加而逐漸生成，不過稻殼中的 Si-O 的結構則對熱解溫度上升具有較高的穩定性。同時生物炭的碳含量、碳氮比、pH 與交換性元素含量也隨溫度的增加而上升。

在本研究中三種原料製成的生物炭中，以田菁生物炭最有可能具有較出色的農藝性能。田菁生物炭具有較高的 pH 值、總氮含量、有效性磷與交換性金屬含量，且 SR-500 高於 SR-300。盆栽試驗的結果中，SR-500 也因為提昇土壤 pH 值，改善土壤的養分有效性，在施肥時仍能顯著提昇作物的乾重生產。

養分保持能力上，生物炭對無機態氮與無機態磷的淋洗都沒有造成影響。在金屬元素的淋洗上，除了 300°C 生物炭會使 Ca 的淋洗下降之外，稻殼與柳杉生物炭都不會對 K、Ca、Mg 的淋洗產生影響；而田菁生物炭反而會使 K、Ca、Mg 的淋洗明顯的上升。

然而在農藥試驗中，SR-300 與 SR-500 在 1.5 與 6.0 mg kg^{-1} 的達有龍施用量下都能顯著提昇黑麥草的存活率。RH-300 與 RH-500 只能在 1.5 mg kg^{-1} 的施用量產生效果，柳杉生物炭只有在 CJ-300 時能有效提昇黑麥草的存活率。雖然田菁生物炭可能具有提昇作物乾重生產力的效果，但是在土壤中卻可能具有使殺草劑的施用效果下降的風險。綜合各項結果，田菁生物炭具有提昇土壤酸鹼度的能力，且在土壤中能夠提供 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金屬離子，但在土壤中會明顯的降低殺草劑的有效性。然而 SR-500 殺草劑施用效果下降的幅度低於 SR-300，若使用 SR-500 則可能在提高作物乾重生產的同時，保持殺草劑的施用效果。

6. 參考文獻

- 張容蓉、鄒裕民，2007，炭化稻草對於 2-氯酚之吸附，台灣農業化學與食品科學，第四十五卷第四/五期，206-217。
- 張瑀芳、林世宗、蔡呈奇，2006，臺灣東北部柳杉人工林土壤有機碳儲量的推估，台灣林業科學 21, 383-93.
- 陳思昫、賴朝明、柯光瑞，2011，稻殼生物炭改良劑對土壤性質、碳貯存及溫室氣體排放之影響，台灣農業化學與食品科學，第四十九卷第三期，131-140。
- Addiscott, T.M., Thomas, D., 2000, Tillage, mineralization and leaching: phosphate, Soil & Tillage Research 53, 255-273.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.K., Yang, J.E., Ok, Y.S., 2012, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, Bioresource Technology 118, 536-544.
- Almendros, G., Knicker, H., Francisco, J. González-Vila, 2003, Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive thermal oxidation as determined by solid-state ¹³C- and ¹⁵N-NMR spectroscopy, Organic Geochemistry 34, 1559-1568.
- Ameloot, N., Neve, D. S., Kanagaratnam Jegajeevagan, K., Yildiz, G., Buchan, D., Funkuin, Y.N., Wolter Prins, W., Bouckaert, L., Steven Sleutel, S., Short-term CO₂ and N₂O emissions and microbial properties of biochar amended sandy loam soils, Soil Biology & Biochemistry 57, 401-410.
- An, D., Guo, Y., Zou, B., Zhu, Y., Zichen, w., 2011, A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash, Biomass and Bioenergy 35, 1227-1234.
- Asai, H., Samson, B.K., Stephan, H.M., Songyikhangsuthor, K., Homma, K., Kiyono, Y., Inoue, Y., Shiraiwa, T., Horie, T., 2009, Biochar amendment techniques for upland rice production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, leaf SPAD and grain yield, Field Crops Research 111, 81-84.
- Asmar, F., Eiland, F., Nielsen, N.E., 1994, Effect of extracellular-enzyme activities on solubilization rate of soil organic nitrogen, Biology and Fertility of Soils 17, 32-38.
- Atkinson, C. J., Fitzgerald, J.D., Hipps N.A., 2010, Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review, Plant and Soil 337, 1-18.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J., 2002, Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood, Organic Geochemistry 33, 1093-1109.

- Brady, N., and Weil, R., 2008, *The Nature and Properties of Soils*, 14th Edition. Prentice Hall Inc, New Jersey, USA.
- Brewer, C.E., Unger, R., Schmidt-Rohr, K., Brown, R.C., 2011, Criteria to select biochars for field studies based on biochar chemical properties, *Bioenergy Research* 4, 312-323.
- Broadbuss, G.M., York, J.E., Moseley, J.M., Factors affecting the levels of nitratel nitrogen in cured tobacco leaves, *Tobacco Science* 9, 149-157.
- Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H., Hauggaard-Nielsen, H., 2012, Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics, *Soil Biology and Biochemistry* 46, 73-79.
- Chan, K. Y., Zwieten, L. Van, Meazaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2007, Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment, *Australian Journal of Soil Research* 45, 629-634.
- Chan, K.Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., Joseph, S., 2008, Using poultry litter biochars as soil amendments, *Australian Journal of Soil Research* 46, 437-444.
- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008, Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, *Environmental Science & Technology* 42, 5137-5143.
- Chen, B., Chen, Z., 2009, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere* 76, 127-133.
- Cheng C.H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D., Engelhard, M.H., 2006, Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes, *Organic Geochemistry* 2006, 1447-1488.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., Engelhard, M.H., 2008, Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1598-1610.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T., Xing, B., 2004, Composition and sorptive properties of crop residue-derived chars, *Environmental Science & Technology* 38, 4649-4655.
- Freitas, J.C.C, Bonagamba, T.J., Emmerich, F.G., 2001, Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR, *Carbon* 39, 535-545.
- Gaskin, J.W., Speir, R.A., Harris, K., Das, K.C., Lee, R.D., Morris, L.A., Fisher, D.S., 2010, Effect of Peanut Hull and Pine Chip Biochar on Soil Nutrients, Corn Nutrient Status, and Yield, *Agronomy Journal* 102, 623-633.

- Glaser, B., Lehmann, J., Zech, W., 2002, Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal—a review. *Biology and Fertility of Soil* 35, 219–230.
- Grechi, I., Vivin, P., Hilbert, G., Milin, S., Robert, T., Gaudillère, J.P., 2007, Effect of light and nitrogen supply on internal C:N balance and control of root-to-shoot biomass allocation in grapevine, *Environmental and Experimental Botany* 59, 139-149.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Nelson, P.F., 2010, Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*), *Chemosphere* 78, 1167–1171.
- Jeffery, S., Verheijena, F.G.A., van der Veldea, M. Bastos, A.C., 2011, A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis, *Agriculture, Ecosystems & Environment* 144, 175–187.
- Karhu, K., Mattila, T., Bergström, I., Regina, K., 2011, Biochar addition to agricultural soil increased CH₄ uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 140, 309–313.
- Keiluweit M., Peter S., Mark G.J., Markus K. 2010, Dynamic molecular structure of plant biomass-driven black carbon (biochar), *Environment Science Technology* 44, 1247-1253.
- Kempers, A.J., 1974, Determination of sub-microquantities of ammonium and nitrates in soils with phenol, sodiumnitroprusside and hypochlorite, *Geoderma* 12, 201-206.
- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M.H., Soja, G., 2012, Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties, *Journal of Environmental Quality* 41, 990-1000.
- Kim, K. H., Kim, Jae-Young, Cho, Tae-Su, Choi, J.W., 2012, Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), *Bioresource Technology* 188, 158-162.
- Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K.N., Kyritsi, A., Kasselouri-Rigopoulou, V., Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash, *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 189-196.
- Krishnarao, R.V., Subrahmanyam, J., Kumar, T.J., 2001, Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash, *Journal of the European Ceramic Society* 21, 99-104.
- Kuzyakov, Y., Friedel, J.K., Stahr, K., 2000, Review of mechanisms and quantification of priming effects, *Soil Biology & Biochemistry* 32, 1485-1498.

- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., Karlen D., 2010, Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil, *Geoderma*, 158:436-442.
- Lehmann, J., de Silva J.P. Jr, Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., Glaser, B., 2003, Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments., *Plant and Soil* 249, 343–357
- Lehmann, J., Joseph S., 2009, *Biochar for environmental management: science and Technology*, EarthScan, London.
- McBeath, A.V., Smernik, R.J., Schneider, M.P.W, Schmidt, M.W.I, Plant, E.L., 2011, Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR, *Organic Geochemistry* 42, 1194-1202.
- Mehlich, A., 1984. Mehlich 3 Soil Test Extractant: a modification of Mehlich 2 Extractant. *Commun. Soil. Sci. Plan.* 15, 1409–1416.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., 2013, Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures, *Geoderma* 193–194, 122–130.
- Nag, S. K., Kookana, R., Smith, L., Krull, E., Macdonald, L. M., Gill, Gurjeet, 2011, Poor efficacy of herbicides in biochar-amended soils as affected by their chemistry and mode of action, *Chemosphere* 84, 1572-1577.
- Nguyen, T.H., Cho, H.H., Poster, D.L., Ball, W.P., 2007, Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char, *Environmental Science & Technology* 41, 1212-1217.
- Noguera, D., Rondón, M., Laossi, K.R., Hoyos, V., Lavelle, P., Cruz de Carvalho, M.H., Barot, S., 2010, Contrasted effect of biochar and earthworms on rice growth and resource allocation in different soils, *Soil Biology and Biochemistry* 42, 1017-1027.
- Novak, J.M., Busscher, W.J., Watts, D.W., Laird, D.A., Ahmedna, M.A., Niandou, M.A.S., Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiudult, *Geoderma* 154, 281-288.
- Oguntunde, P.G., Abiodun, B.J., Ajayi, A.E., Van De Giesen, N., 2008, Effects of charcoal production on soil physical properties in Ghana, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 171, 591–596.
- Oguntunde, P.G., Fosu, M., Ajayi, A.E., Van De Giesen, N., 2004, Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil, *Biology and Fertility of Soils* 39, 295–299.

- Prendergast-Miller, M.T., Duvall, M., Sohi, S.P., 2011, Localisation of nitrate in the rhizosphere of biochar-amended soils, *Soil Biology and Biochemistry* 43, 2243-2246.
- Qian, P. and Schoenau, J.J., 2002, Availability of nitrogen in solid manure amendments with different C:N ratios, *Canadian Journal of Soil Sciences* 82, 219-225.
- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A.R., Lehmann, J., Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil, *Biology and Fertility of Soils* 48, 271-284.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B., 2004, Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy* 36, 23-40.
- Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Yang, K., 2005, Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char, *Environmental Pollution* 134, 457-463.
- Solum, M.S., Pugmire, R.J., Jagtoyen, M., Derbyshire, F., 1995, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon* 33, 1247-1254.
- Song, W., Guo, M., 2012, Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 138-145.
- Spokas, K.A., Koskinen, W.C., Baker, J.M., Reicosky, D.C., Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil, *Chemosphere* 77, 574-581.
- Tagoe, S.O., Horiuchi, T., Matsui, T., 2008, Effects of carbonized and dried chicken manures on the growth, yield, and N content of soybean, *Plant Soil* 306, 211-220.
- Uchimiya, M., Wartelle, L.H., Lima, I.M., Klasson, K.T., 2010. Sorption of deisopropylatrazine on broiler litter biochars, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 12350-12356.
- Warnock, D.D., Mummey, D.L., McBride, B., Major, J., Lehmann, J., Rillig, M.C., 2010, Influences of non-herbaceous biochar on arbuscular mycorrhizal fungal abundances in roots and soils: Results from growth-chamber and field experiments, *Applied Soil Ecology* 46, 450-456.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012, Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment, *Biomass and Bioenergy* 47, 268-276.
- Yanai, Y., Toyota, K., Okazaki, M., 2007, Effects of charcoal addition on N₂O emissions from soil resulting from rewetting air-dried soil in short-term experiments, *Soil Science and Plant Nutrition* 53, 181-188.

- Yang, Y., Sheng, G., 2003, Enhance pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns, *Environmental Science & Technology* 37, 3635-3639.
- Yang, Y., Sheng, G., Huang, M., 2006, Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char, *Science of the Total Environment* 354, 170-178.
- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., Zimmerman, A.R., 2012, Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil, *Chemosphere* 89, 1467-1471.
- Yao, F.X., Arbestain, M.C., Virgel, S., Blanco, F., Arostegui, J., Maciá-Agulló, J.A., Macías, F., 2010, Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor, *Chemosphere* 80, 724-732.
- Yu, X.Y., Ying, G.G., Kookana, R.S., 2006, Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 8545-8550.
- Yuan, J.H., Xu, R.K., Zhang, H., 2011, The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures, *Bioresource Technology* 102, 3488-3497.
- Zavalloni, C., Alberti, G., Biasiol, S., Vedove, G.D., Fornasier, F., Liu, J., Peressotti, A., 2011, Microbial mineralization of biochar and wheat straw mixture in soil: A short-term study, *Applied Soil Ecology* 50, 45-51.
- Zheng W., Mingxin G., Teresa C., Douglas N. B., Nandakishore R., 2010, Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, *Journal of Hazardous Materials* 181, 121-126.
- Zimmerman, A. R., 2010, Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar), *Environmental Science & Technology* 44, 1295-1301.

表 1 傅立葉轉換紅外線光譜上的吸收峰位置與其所代表的官能基

Table 1 Fourier transform infrared spectroscopy peak assignments.

Peaks (cm^{-1})	Groups	Reference
3600-3200	O-H stretching	Kim et al. (2012), Wu et al. (2012), Keiluweit et al. (2010)
3070-3000	aromatic C-H stretching	Kloss et al. (2011)
2980-2820	aliphatic C-H stretching	Kim et al. (2012), Wu et al. (2012), Kloss et al. (2011)
1740-1700	carboxyl or carbonyl C=O stretching	Uchimiya et al. (2011), Kim et al. (2012), Schwanninger et al. (2004)
1610-1580	aromatic C=C stretch and C=O stretching	Kim et al. (2012), Uchimiya et al. (2011), Kloss et al. (2011),
1500-1300	C-H stretching or asymmetric C-O stretching from carbonate	Kloss et al. (2011), Schwanninger et al. (2004)
1200-1000	C-O stretching from carbohydrate	Kloss et al. (2011), Schwanninger et al. (2004)
1100, 800, 450	Si-O internal vibration	Kordatos et al., 2008
885-750	aromatic C-H out of plane C-O out of plane from carbonate	Kloss et al. (2011), Keiluweit et al. (2010)
670	C-OH out-of-plane bending mode	Schwanninger et al. (2004)

表 2 碳-13 核磁共振圖譜上的化學位移與其所代表的碳元素結構

Table 2 Peak assignments of solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy

Chemical shift (ppm)	Groups	Reference
172	carboxyl resonances	Almendros et al. (2003), Freitas et al. (2001), Solum et al. (1995)
148	oxygenated aromatic carbon	Freitas et al. (2001), Almendros et al. (2003)
128	non-oxygenated aromatic carbon	Freitas et al. (2001),
106	anomeric carbon in cellulose	Solum et al. (1995)
89, 66	cellulose crystalline material	Solum et al. (1995)
84, 63	cellulose amorphous material	Solum et al. (1995)
80-70	resonances from cellulose	Solum et al. (1995)
56	methoxy groups	Solum et al. (1995), Almendros et al. (2003)
30	aliphatic group	McBeath et al. (2011), Freitas et al. (2001)
22	methyl resonances	Freitas et al. (2001), Solum et al. (1995)

表 3 稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300 °C (300) 與 500 °C (500) 生物炭的化學性質

Table 3 The chemical properties of rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR) in raw material (raw), 300 °C (300) and 500 °C (500) biochar.

	RH			CJ			SR		
	raw	300 °C	500 °C	raw	300 °C	500 °C	raw	300 °C	500 °C
Yield (%)	-	68.4	41.2	-	69.3	31.4	-	56.1	34.4
pH	5.6	6.4	10.0	5.8	6.7	9.7	5.37	8.04	10.2
Ash (%)	12.9	18.7	31.9	0.6	1.0	1.9	6.2	12.8	21.6
C (%)	43.8	51.3	56.4	53.8	63.1	86.5	57.1	60.8	66.9
H (%)	5.0	3.9	2.3	6.6	4.9	2.3	7.3	4.3	1.8
N (%)	0.4	0.4	0.5	0.1	0.1	0.1	2.1	2.1	2.1
O (%)	38.0	25.7	9.0	38.9	30.9	9.2	27.3	20.1	7.7
C/N ratio	109	127	112	538	631	864	27	29	31
H/C ratio	0.87	0.50	0.16	0.72	0.49	0.11	0.48	0.33	0.11
O/C ratio	0.11	0.08	0.04	0.12	0.08	0.03	0.13	0.07	0.03
CEC									
(mmol(+) kg ⁻¹)	174.6	87.3	68.9	191.8	98.7	64.5	280.0	107.4	91.1
Available P									
(mg kg ⁻¹)	184.3	89.7	223.2	19.4	14.1	46.6	421.2	525.9	606.5
Exchangeable cations (mmol(+) kg ⁻¹)									
K	14.8	11.5	18.4	9.4	9.2	11.2	47.8	95	124.4
Na	1.5	2	2	1.4	1.5	2.1	2	3.1	3.9
Ca	21.3	15.6	46.2	19.8	40.5	117.2	121.3	117.3	197.5
Mg	3.8	1.7	2.4	5.3	4.7	9.8	1.6	1.9	1.6
Total amount (mmole(+) kg ⁻¹)									
K	42.3	55.5	81.7	26.9	44.9	105.5	346.3	517.7	1099.5
Na	3.6	4.4	4.7	9.2	4.7	29.4	154.5	208.7	371.5
Ca	23.6	33.3	49.0	45.5	71.2	164.2	150.1	294.9	853.8
Mg	14.8	21.6	30.8	18.6	29.9	61.9	88.1	147.7	338.3
Exchangeable cation/total amount ratio									
K	0.35	0.21	0.23	0.35	0.20	0.11	0.14	0.18	0.11
Na	0.42	0.45	0.43	0.15	0.32	0.07	0.01	0.01	0.01
Ca	0.90	0.47	0.94	0.44	0.57	0.71	0.81	0.40	0.23
Mg	0.26	0.08	0.08	0.28	0.16	0.16	0.02	0.01	0.00

表 4 稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭的碳-13 NMR 化學位移分佈率

Table 4 Integration results of solid-state CPMAS ¹³C-NMR spectra for rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR) in raw material (raw), 300°C biochar (300) and 500°C biochar (500).

Material	0-45	45-110	110-160	160-190	190-225	Aliphatic C ¹	Aromatic C ²
	alkyl C	O/N-alkyl C	aromatic C	carbonyl C	Ketone C	%	%
RH-raw	5	75	15	4	2	80	15
RH-300	20	43	32	2	3	63	32
RH-500	13	7	75	1	4	19	75
CJ-raw	5	71	19	2	2	77	19
CJ-300	18%	41	35	2	4	59	35
CJ-500	15	10	69	1	4	25	69
SR-raw	15	67	10	6	2	81	10
SR-300	31	26	36	4	3	57	36
SR-500	13	8	73	2	4	21	73

¹Aliphatic C was calculated by expressing as the ratio of aliphatic C (0-110 ppm) to total regions (0-225 ppm).

²Aromatic C was calculated by expressing as the ratio of aromatic C (110-160 ppm) to total regions (0-225 ppm).

表 5 在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及有或無施肥處理下，玉米作物的地上部乾重、地下部乾重、總乾重與根莖比

Table 5 Dry weight (g) of shoot biomass, root biomass and total biomass and R/S ratio of corn planted with (+F) and without (-F) fertilizer application in soil amended with rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR) in raw material (raw), 300°C biochar (300) and 500°C biochar (500).

treatment	Shoot biomass (g)		Root biomass (g)		Total biomass (g)		R/S ratio (%)	
	-F	+F	-F	+F	-F	+F	-F	+F
Control	10.5±1.1b ¹ , A ²	11.9±3.0bc, B	2.2±0.3ab, A	1.7±0.4cd, B	12.7±0.9b, A	13.6±3.2c, B	0.21±0.04c, A	0.15±0.04bc, B
RH-raw	3.4±0.2d, A	10.0±1.3d, B	1.5±0.5c, A	1.5±0.1d, A	4.9±0.7d, A	11.4±1.2d, B	0.44±0.14a, A	0.15±0.03c, B
RH-300	9.3±1.0b, A	11.1±2.5c, B	1.9±0.3bc, A	2.3±1.0b, B	11.1±1.0b, A	13.4±3.0c, B	0.20±0.04c, A	0.21±0.09bc, A
RH-500	10.7±1.8b, A	13.7±1.2ab, B	1.9±0.2bc, A	2.2±0.3bc, B	12.6±2.0b, A	15.8±1.5ab, B	0.18±0.02c, A	0.16±0.01a, B
CJ-raw	6.4±1.9c, A	12.8±0.6b, B	1.8±0.3bc, A	2.8±0.4a, B	8.3±2.2c, A	15.7±0.3ab, B	0.30±0.06b, A	0.22±0.04ab, B
CJ-300	12.3±1.0a, A	12.8±0.7bc, A	2.2±0.5ab, A	1.7±0.3cd, B	14.4±0.6a, A	14.5±1.0bc, A	0.18±0.05c, A	0.13±0.02ab, B
CJ-500	9.8±2.1b, A	12.8±0.7bc, B	1.5±0.2c, A	2.1±0.3bc, B	11.3±2.3b, A	14.9±0.8abc, B	0.16±0.02d, A	0.17±0.02a, A
SR-raw	6.1±0.2c, A	12.0±0.9ab, B	1.8±0.1bc, A	2.4±0.3ab, B	7.9±0.3c, A	16.5±0.7a, B	0.30±0.01b, A	0.17±0.02ab, B
SR-300	9.5±1.2b, A	11.5±0.3c, B	2.0±0.3b, A	1.5±0.2b, B	11.5±1.3b, A	12.9±0.4cd, B	0.21±0.04c, A	0.13±0.02ab, B
SR-500	9.5±0.3b, A	14.7±1.1a, B	2.5±0.1a, A	1.9±0.3bcd, B	12.0±0.4b, A	16.6±1.4a, B	0.27±0.01bc, A	0.13±0.01a, B

¹The small letter shows the differences among treatments in column.

² The capital letter shows the differences between with and without fertilizer in row.

表 6 在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及有或無施肥處理下，玉米作物的葉片 SPAD 值與土壤 pH 值

Table 6 soil pH of each plot and SPAD values of corn with (+F) and without (-F) fertilizer application in soil amended with rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR) in raw material (raw), 300°C biochar (300) and 500°C biochar (500).

Treatment	pH		SPAD	
	-F	+F	-F	+F
Control	6.0±0.1d ¹ , A ²	6.0±0.2c, A	29.5±3.6a, A	31.7±1.0bc, A
RH-raw	6.3±0.1c, A	6.0±0.2c, B	13.7±1.5b, A	27.2±1.3c, B
RH-300	5.9±0.1de, A	5.7±0.1cd, B	28.1±1.3a, A	31.8±1.5bc, B
RH-500	5.8±0.1e, A	5.9±0.1cd, A	26.3±3.3a, A	37.8±1.6a, B
CJ-raw	5.8±0.1e, A	5.9±0cd, A	16.7±4.2b, A	35.2±0.7ab, B
CJ-300	6.5±0.4bc, A	6.1±0.1c, B	26.8±1.1a, A	33.0±3.9ab, B
CJ-500	6.5±0.1c, A	5.9±0.1cd, B	27.4±2.8a, A	35.6±2.2a, B
SR-raw	6.7±0.2b, A	6.2±0.1bc, B	18.1±1.7b, A	35.2±1.7ab, B
SR-300	6.8±0.2ab, A	6.3±0.3, b B	25.8±1.9a, A	32.9±2.5ab, B
SR-500	6.9±0.2a, A	6.8±0.1a, A	24.3±2.9a, A	35.7±2.8a, B

¹The small letter shows the differences among treatments in column.

² The capital letter shows the differences between with and without fertilizer in row.

表 7 在稻殼 (RH)、柳杉木材 (CJ) 與田菁植體 (SR) 的未炭化植體材料 (raw)、300°C (300) 與 500°C (500) 生物炭處理，以及不同達有龍施用量下的黑麥草存活率 (%)

Table 7 Survival rate (%) of ryegrass seed after planting under different application rate of diuron in soil amended with rice husk (RH), *Cryptomeria japonica* woods (CJ) and *Sesbania roxburghii* (SR) in raw material (raw), 300°C biochar (300) and 500°C biochar (500).

Treatment	Application Rate of Diuron (mg kg ⁻¹)		
	0.0	1.5	6.0
Control	100a ¹ , A ²	0d, B	0d, B
RH-raw	100a, A	0d, B	0d, B
RH-300	100a, A	100a, A	0d, B
RH-500	100a, A	93±0.6b, B	0d, C
CJ-raw	100a, A	0d, B	0d, B
CJ-300	100a, A	100a, A	90±1b, B
CJ-500	97±0.6a, A	90±1c, B	0d, C
SR-raw	100a, A	0d, B	0d, B
SR-300	97±0.6a, A	100a, A	97±0.6a, B
SR-500	100a, A	100a, A	83±1.5c, B

¹The small letter shows the differences among treatments in column.

² The capital letter shows the differences between diuron application rate in row.

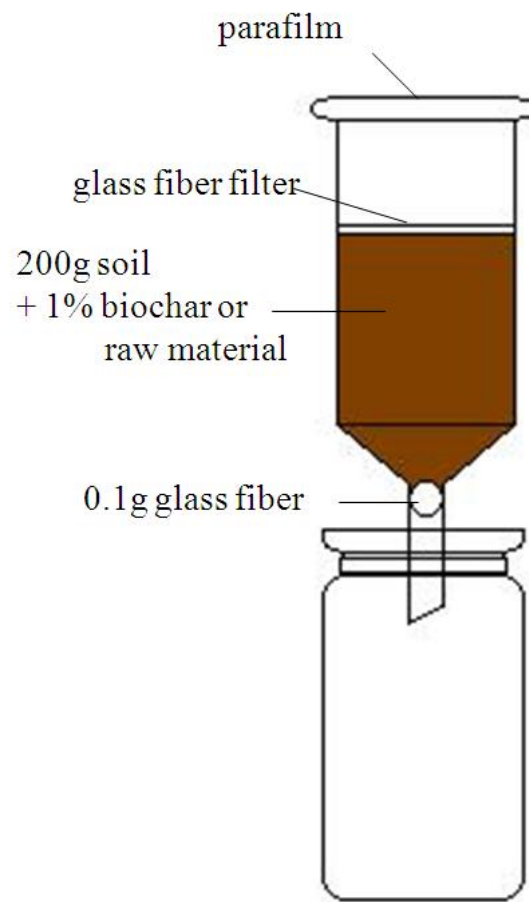


圖 1 淋洗試驗裝置設計圖

Fig. 1 The design of soil column leaching experiment equipment

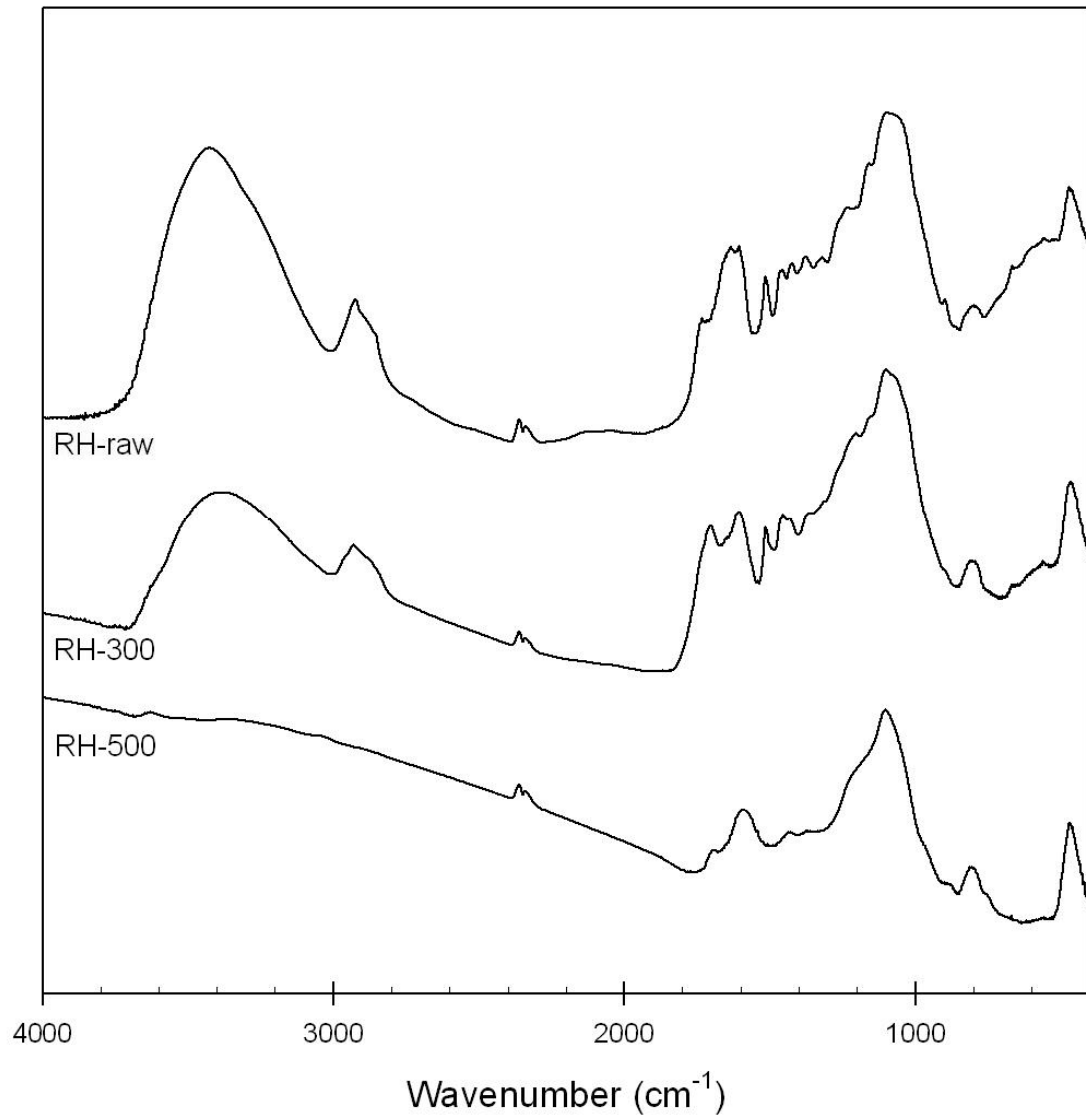


圖 2 稻殼未炭化植體材料 (RH-raw)、300°C (RH-300) 與 500°C (RH-500) 生物炭的 FTIR 圖譜

Fig. 2 FTIR spectra of rice husk raw material (RH-raw), 300°C (RH-300) and 500°C biochar (RH-500).

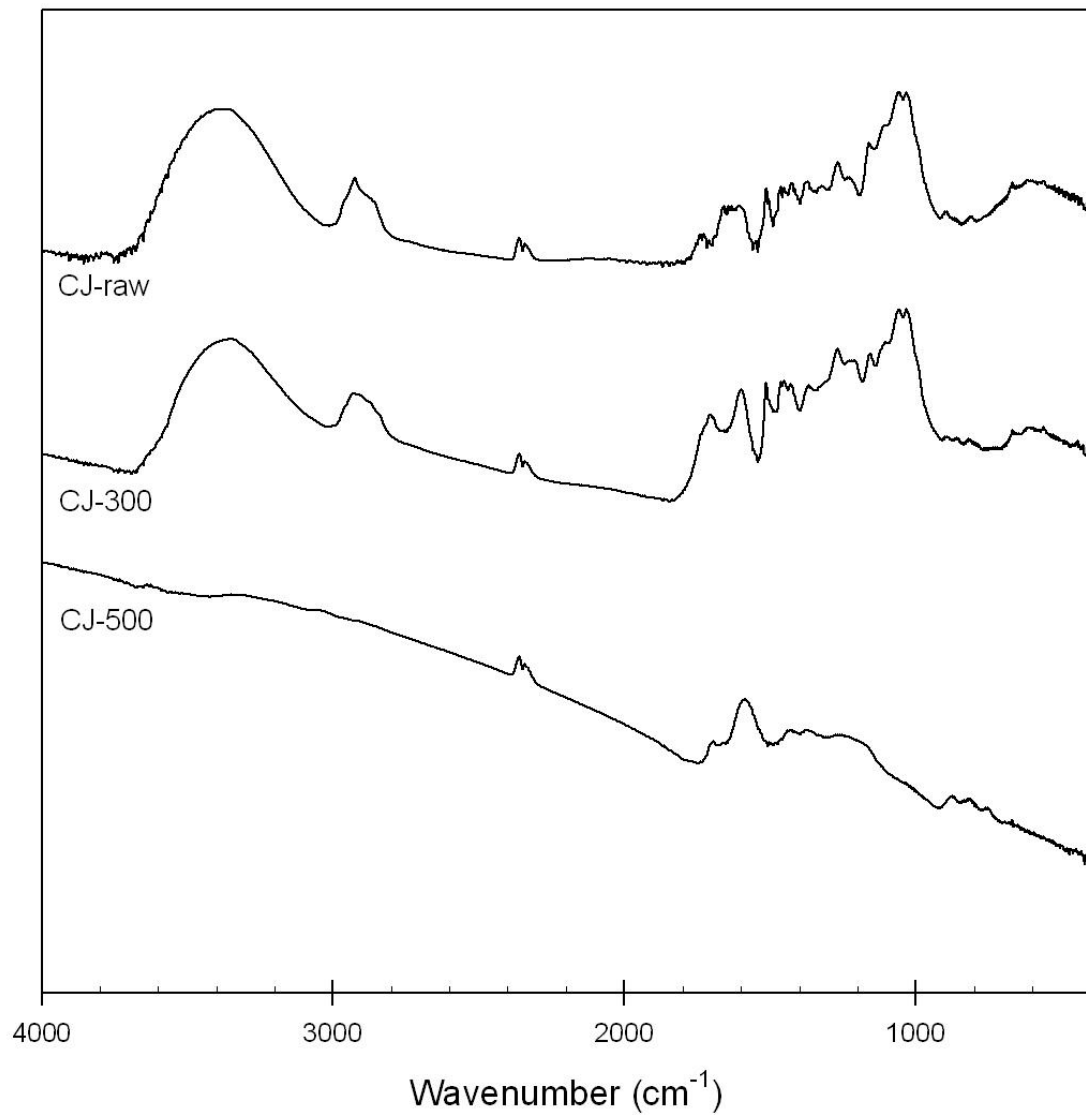


圖 3 柳杉未炭化植體材料 (CJ-raw)、300°C (CJ-300) 與 500°C (CJ-500) 生物炭的 FTIR 圖譜

Fig. 3 FTIR spectra of *Cryptomeria japonica* woods raw material (CJ-raw), 300°C biochar (CJ-300) and 500°C biochar (CJ-500).

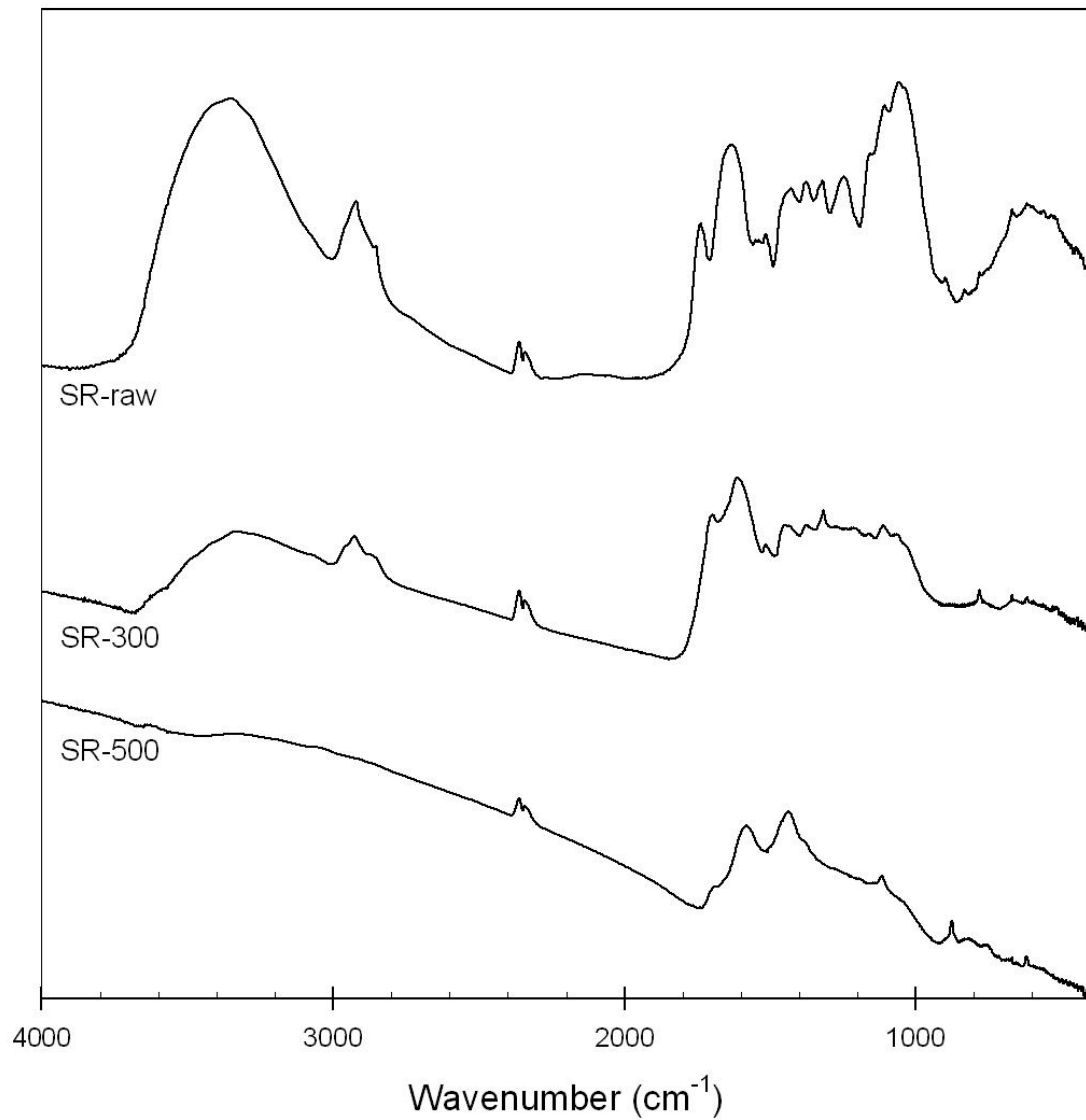


圖 4 田菁未炭化植體材料 (SR-raw)、300°C (SR-300) 與 500°C (SR-500) 生物炭的 FTIR 圖譜

Fig. 4 FTIR spectra of *Sesbania roxburghii* raw material (SR-raw), 300°C biochar (SR-300) and 500°C biochar (SR-500).

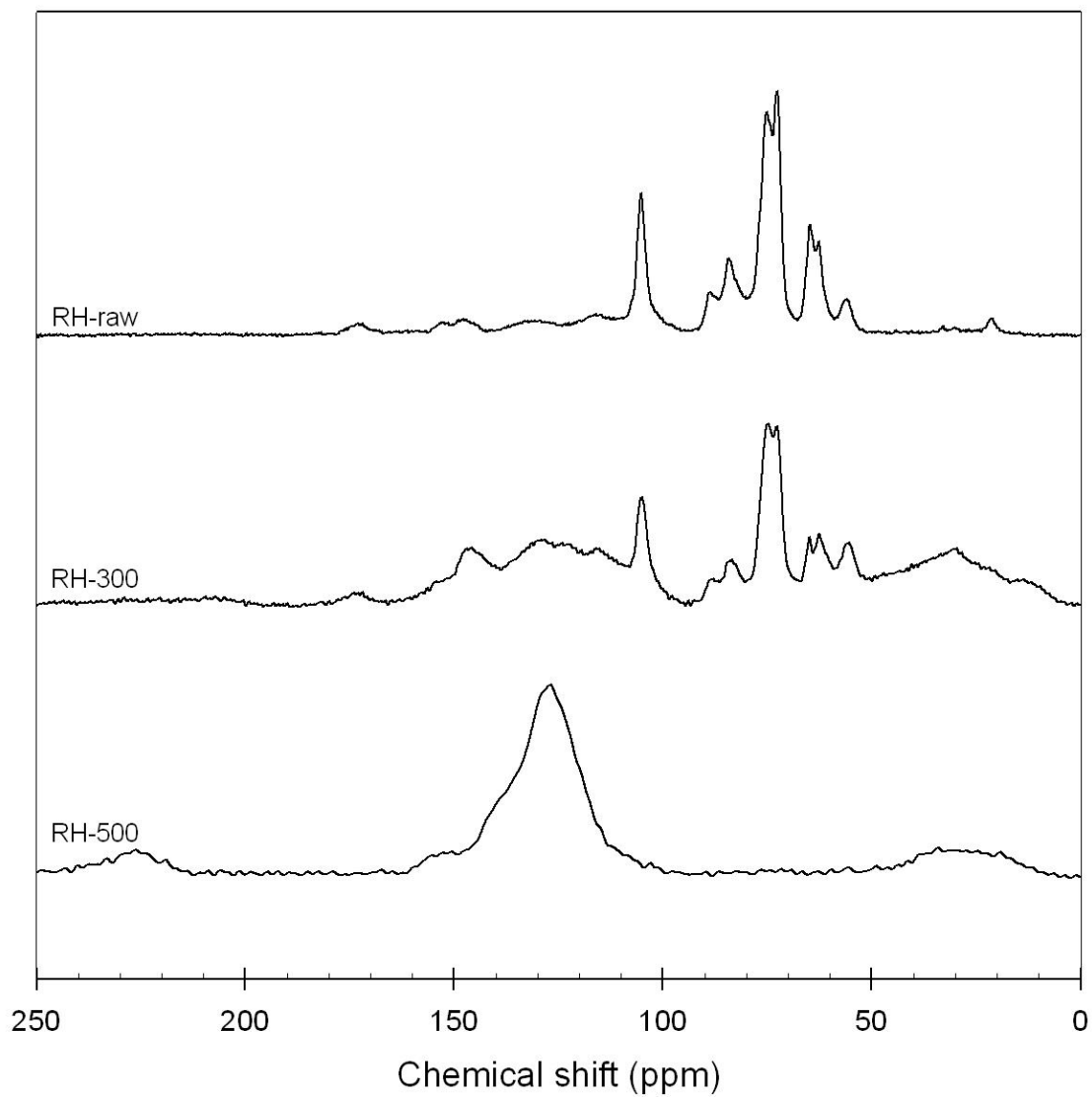


圖 5 稻殼未炭化植體材料 (RH-raw)、300°C (RH-300) 與 500°C (RH-500) 生物炭的 ^{13}C -NMR 圖譜

Fig. 5 ^{13}C -NMR spectra of rice husk raw material (RH-raw), 300°C biochar (RH-300) and 500°C biochar (RH-500).

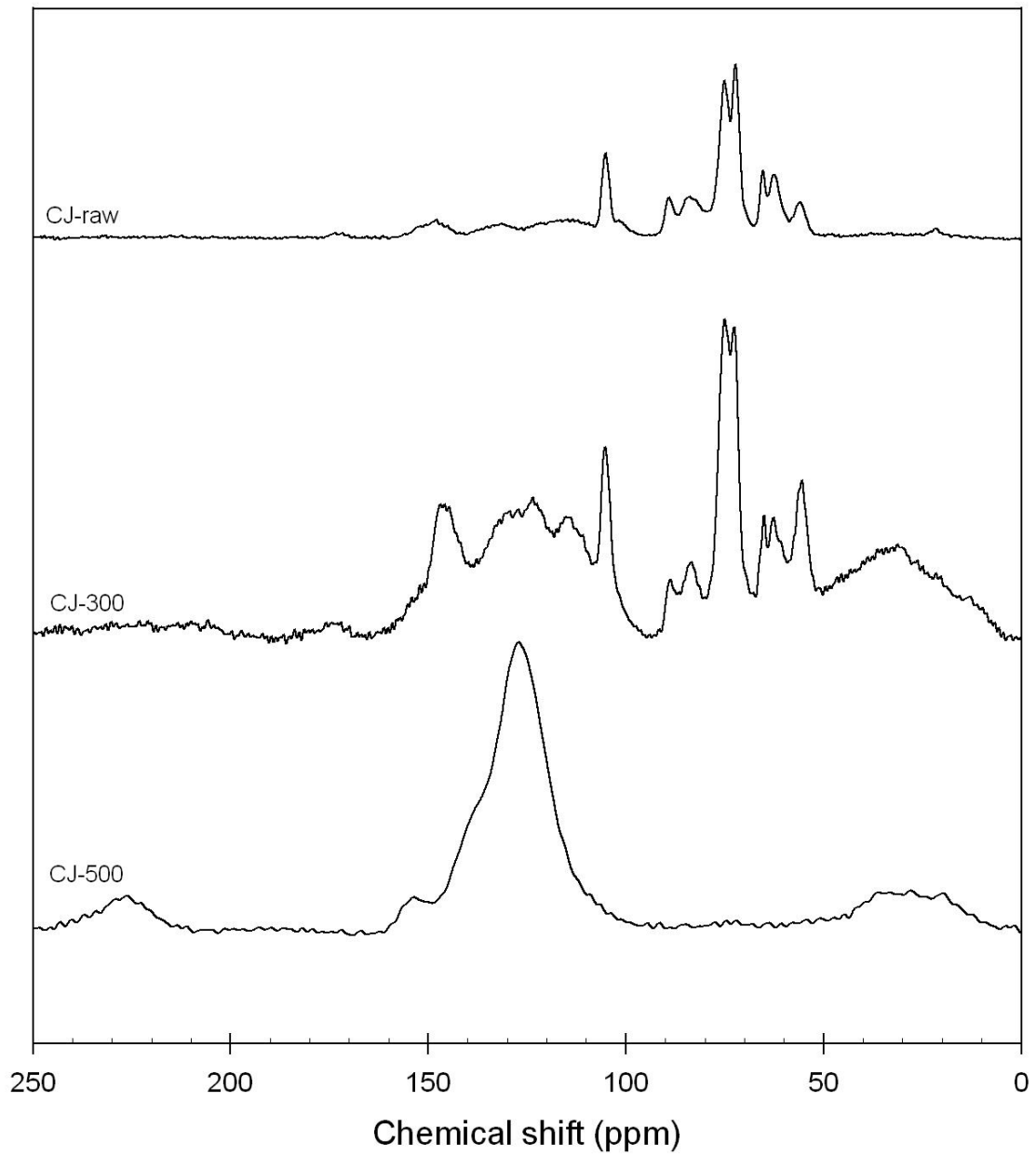


圖 6 柳杉未炭化植體材料 (CJ-raw)、300°C (CJ-300) 與 500°C (CJ-500) 生物炭的 ^{13}C -NMR 圖譜

Fig. 6 ^{13}C -NMR spectra of *Cryptomeria japonica* woods raw material (CJ-raw), 300 °C biochar (CJ-300) and 500°C biochar (CJ-500).

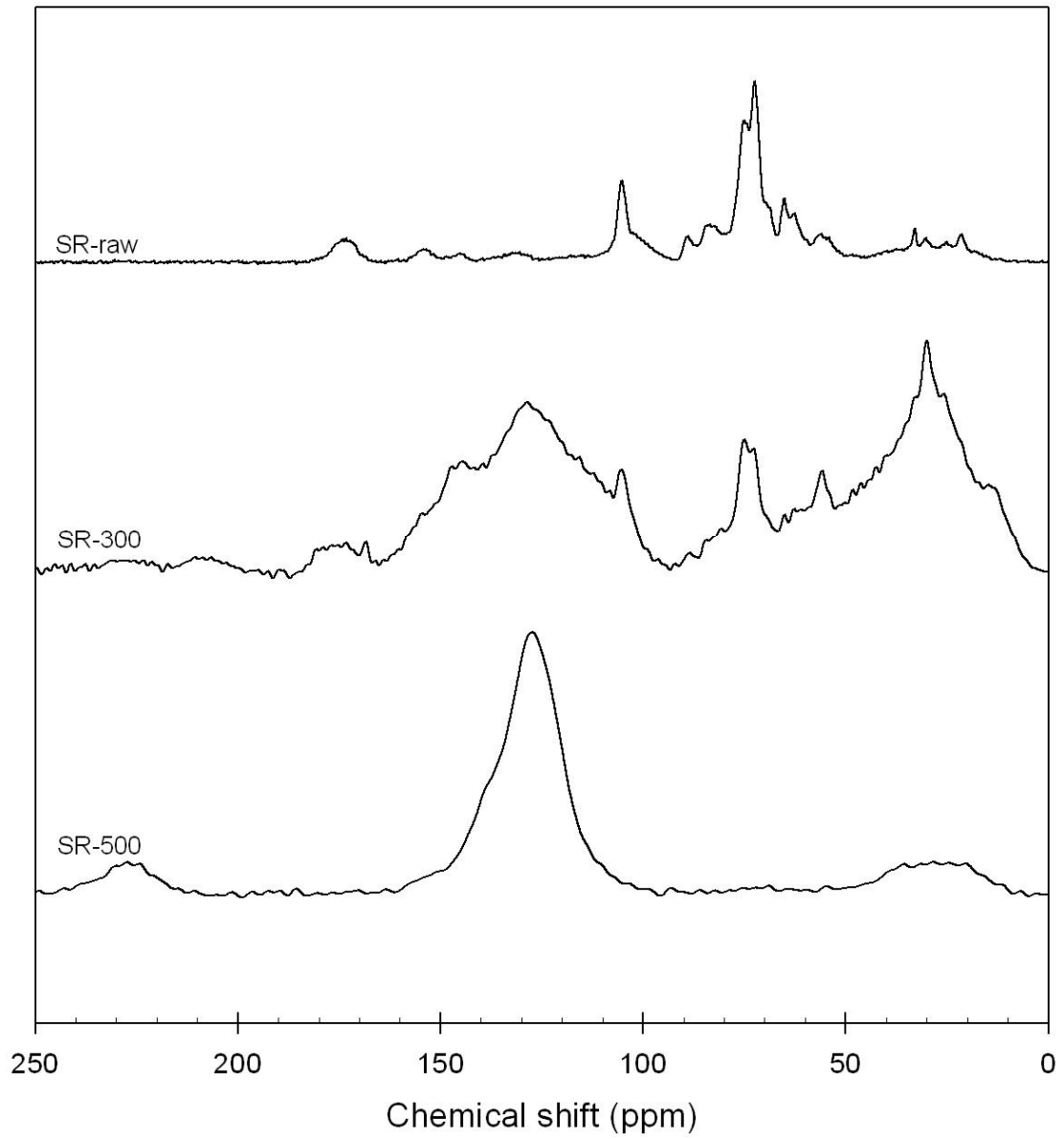


圖 7 田菁未炭化植體材料 (SR-raw)、300°C (SR-300) 與 500°C (SR-500) 生物炭的 ^{13}C -NMR 圖譜

Fig. 7 ^{13}C -NMR spectra of *Sesbania roxburghii* raw material (SR-raw), 300°C biochar (SR-300) and 500°C biochar (SR-500).

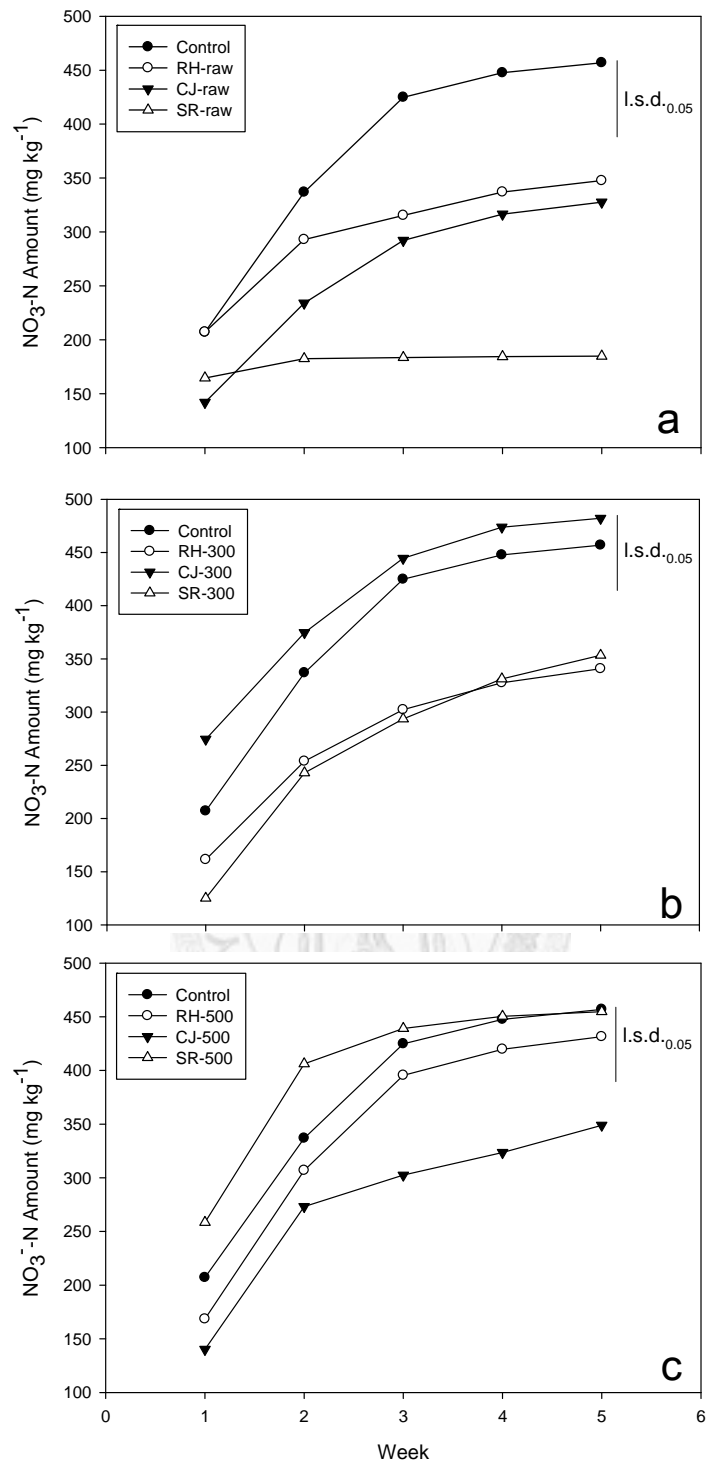


圖 8 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 8 Cumulative amounts of $\text{NO}_3\text{-N}$ in the leachate form soil and soil mixed with (a) raw material, (b) 300°C biochar and (c) 500°C biochar. RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

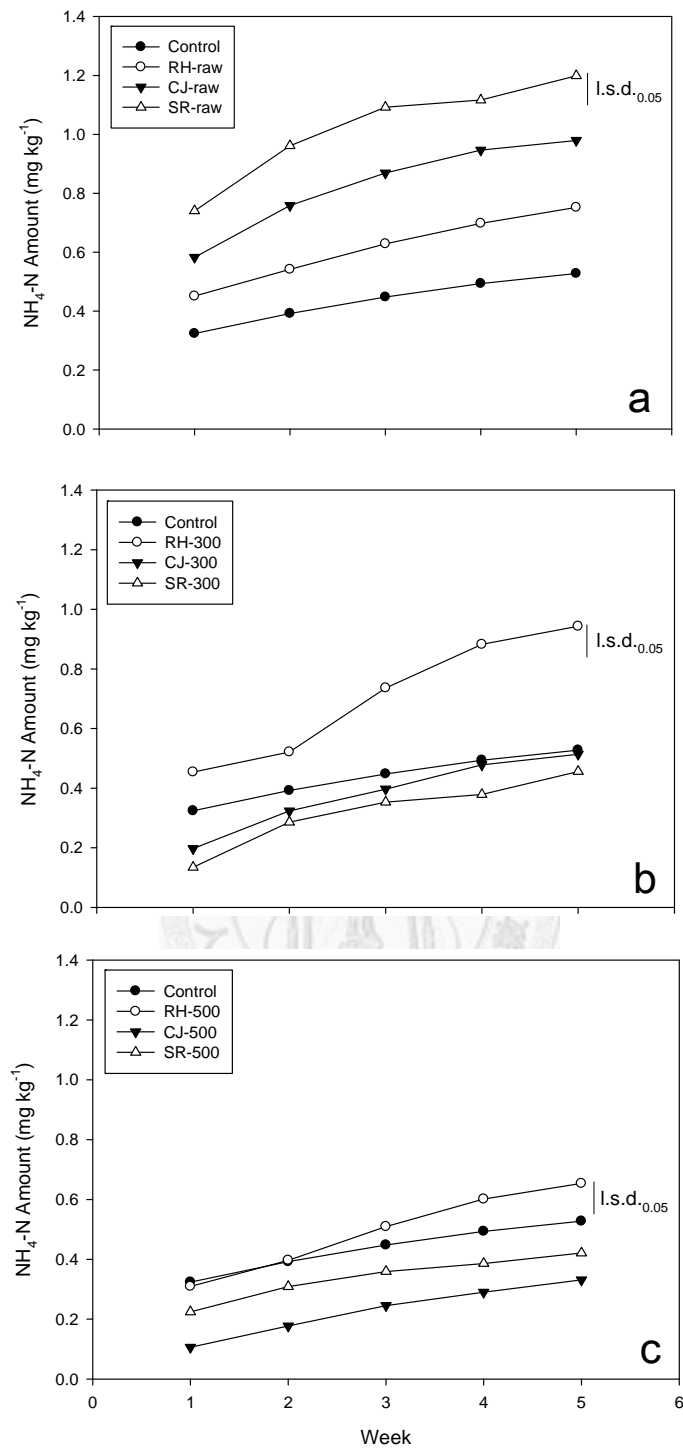


圖 9 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 9 Cumulative amounts of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in the leachate form soil and soil mixed with raw material (a), 300°C biochar (b), 500°C biochar (c). RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

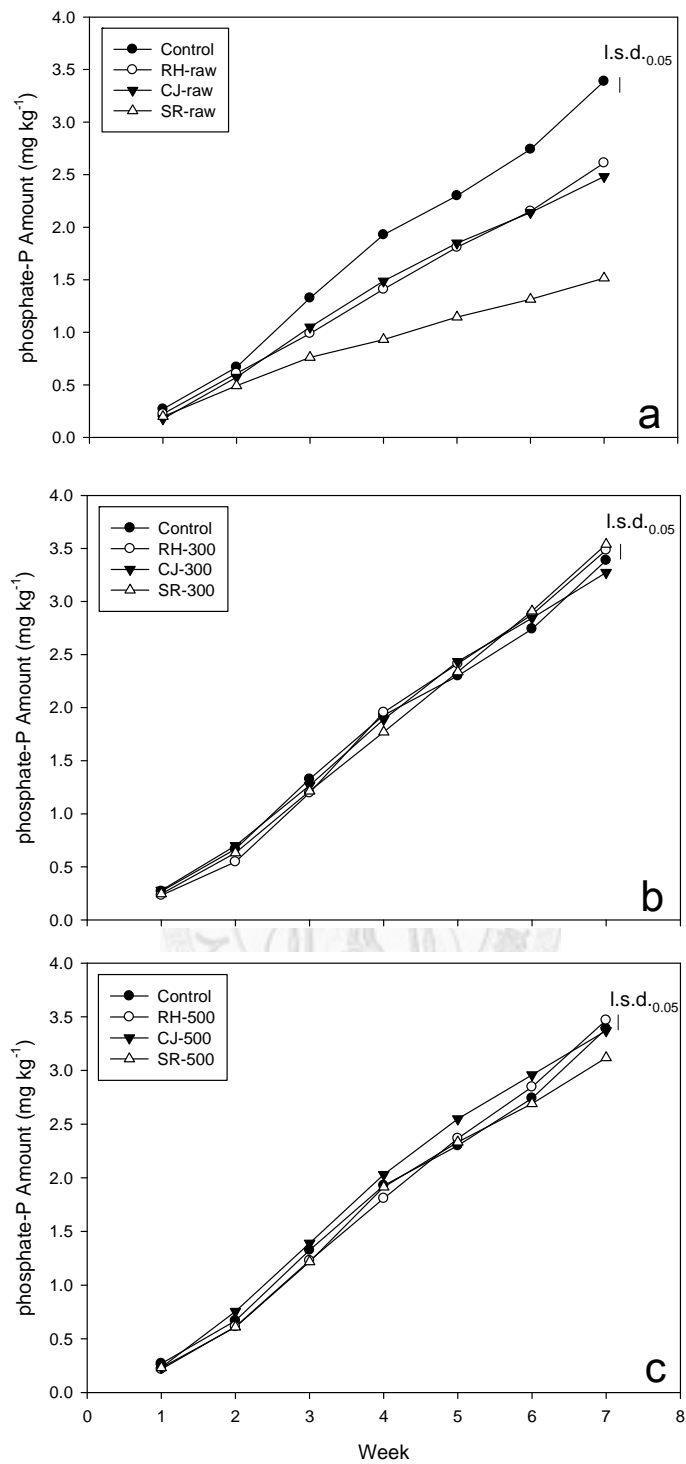


圖 10 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的 phosphate-P 的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 10 Cumulative amounts of phosphate-P in the leachate form soil and soil mixed with raw material (a), 300°C biochar (b), 500°C biochar (c). RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

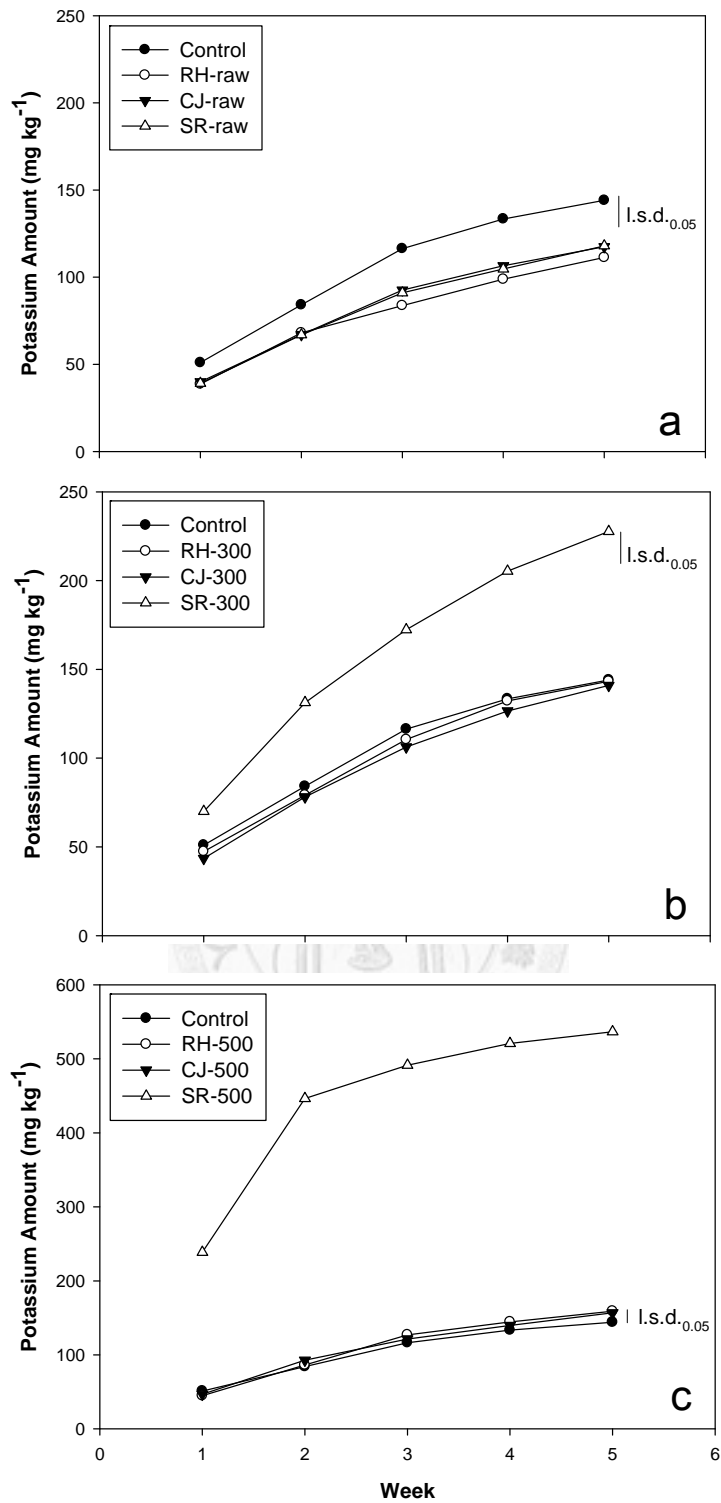


圖 11 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的鉀元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 11 Cumulative amounts of potassium in the leachate form soil and soil mixed with raw material (a), 300°C biochar (b), 500°C biochar (c). RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

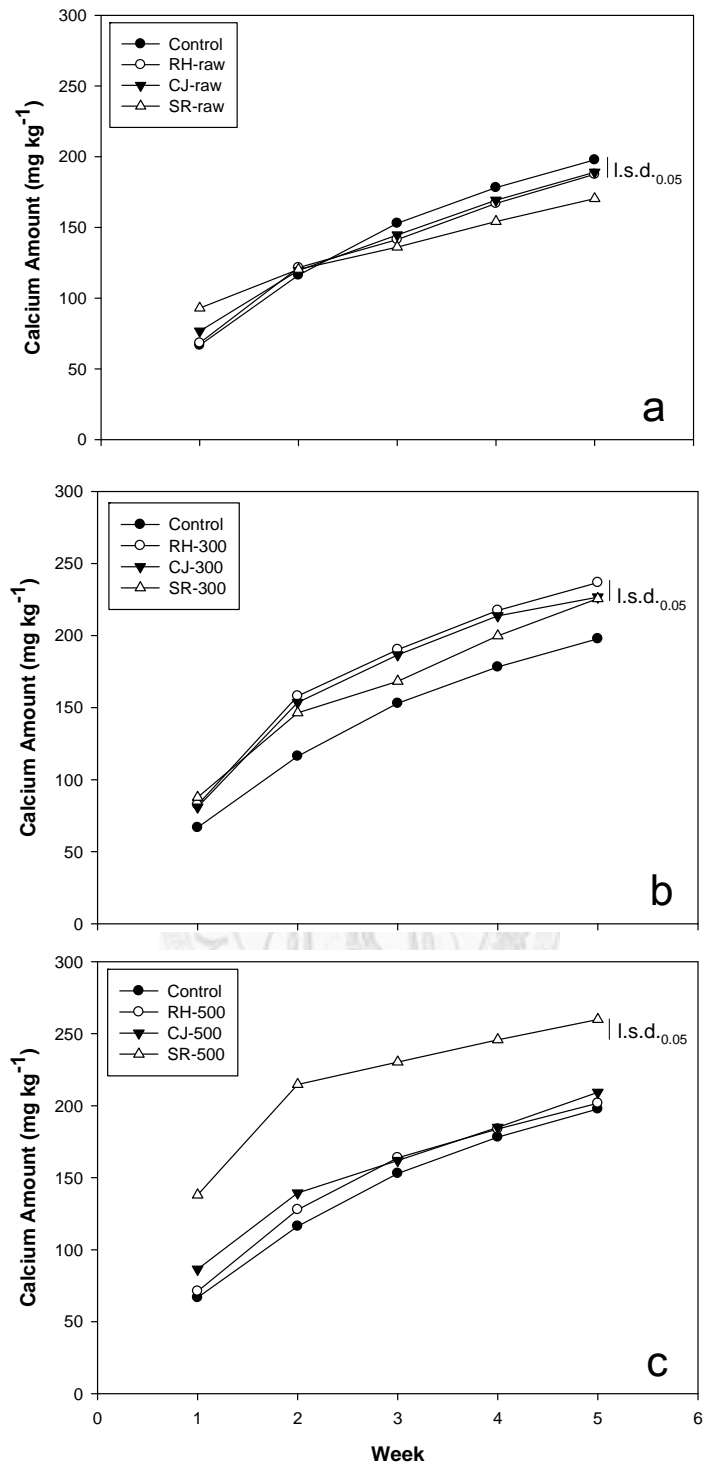


圖 12 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的鈣元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 12 Cumulative amounts of calcium in the leachate from soil and soil mixed with raw material (a), 300°C biochar (b), 500°C biochar (c). RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

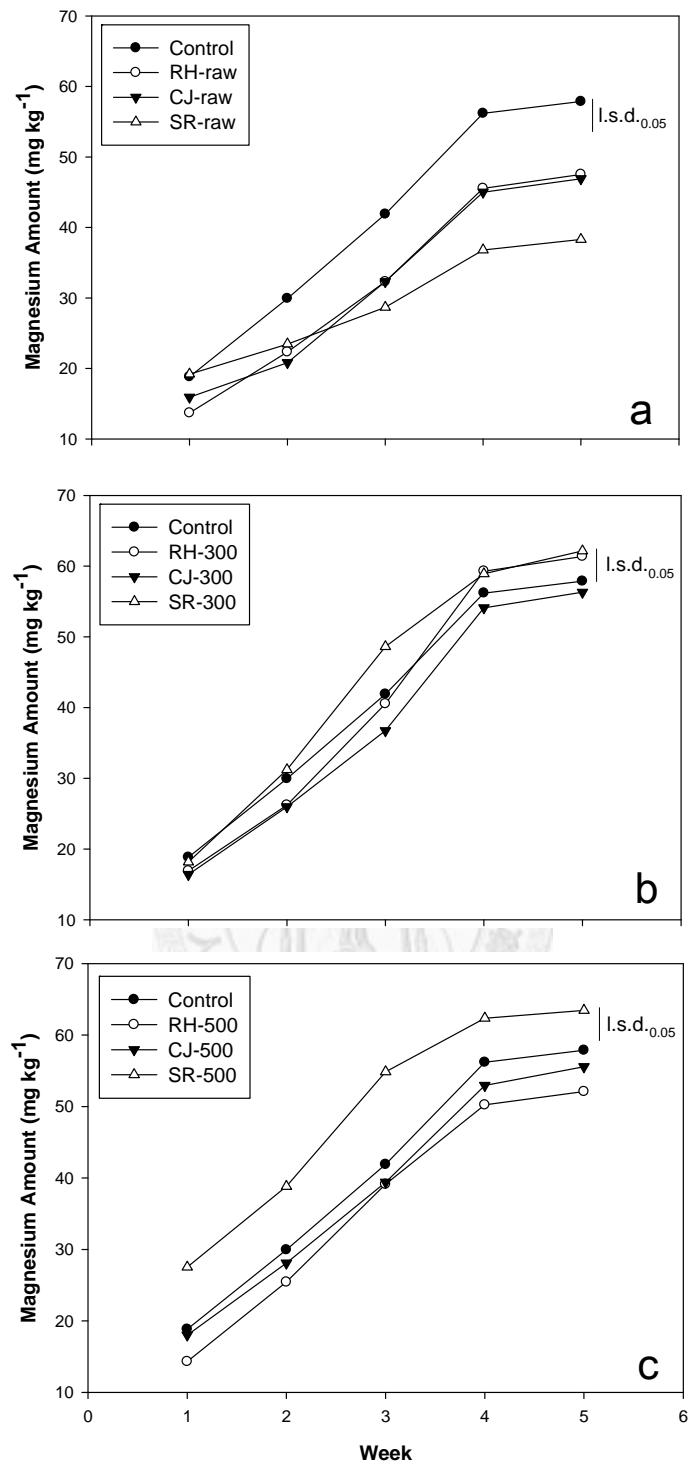


圖 13 土壤與未炭化植體材料 (a)、300°C 生物炭 (b) 與 500°C (c) 生物炭混合後的鉀元素的累積淋洗量。RH：稻殼；CJ：柳杉；SR：田菁

Fig. 13 Cumulative amounts of magnesium in the leachate form soil and soil mixed with raw material (a), 300°C biochar (b), 500°C biochar (c). RH: rice husk; CJ: *Cryptomeria japonica* wood; SR: *Sesbania roxburghii*.

附錄

Summary of two-way ANOVA by *R* for dry mass, R/S ratio, soil pH, leaf SPAD value, nutrient of leachate (NO₃-N、NH₄-N、phosphate-P、K、Mg、Ca), and ryegrass survival rate.

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1

Aboveground drymass

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	154.47	17.16	12.046	6.46e-09 ***
fertilizer	1	198.02	198.02	138.977	1.37e-14 ***
material: fertilizer	9	103.95	11.55	8.106	1.02e-06 ***
Residuals	40	56.99	1.42		

Underground drymass

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	3.177	0.3530	2.532	0.02110 *
fertilizer	1	0.064	0.0641	0.460	0.50166
material: fertilizer	9	4.508	0.5009	3.593	0.00235 **
Residuals	40	5.576	0.1394		

Total drymass

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	181.23	20.14	8.911	3.26e-07 ***
fertilizer	1	222.19	222.19	98.327	2.46e-12 ***
material: fertilizer	9	113.54	12.62	5.583	5.62e-05 ***
Residuals	40	90.39	2.26		

R/S ratio

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	0.11641	0.01293	5.685	4.71e-05 ***
fertilizer	1	0.10628	0.10628	46.709	3.19e-08 ***
material: fertilizer	9	0.10669	0.01185	5.210	0.000109 ***
Residuals	40	0.09101	0.00228		

pH

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	5.980	0.6645	24.318	1.54e-13 ***
fertilizer	1	0.895	0.8955	32.774	1.15e-06 ***
material: fertilizer	9	0.817	0.0908	3.322	0.00408 **
Residuals	40	1.093	0.0273		

SPAD

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	400.0	44.4	4.793	0.000232 ***
fertilizer	1	1490.3	1490.3	160.694	1.36e-15 ***
material: fertilizer	9	504.3	56.0	6.043	2.56e-05 ***
Residuals	40	371.0	9.3		

NO₃-N

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	702403	78045	8.002	2.30e-09 ***
week	1	598787	598787	61.391	1.46e-12 ***
material: week	9	77196	8577	0.879	0.546
Residuals	130	1267970	9754		

NH₄-N

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	8.540	0.9489	43.602	<2e-16 ***
week	1	1.975	1.9748	90.741	<2e-16 ***
material: week	9	0.198	0.0220	1.009	0.436
Residuals	130	2.829	0.0218		

PO₄-P

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	18.21	2.02	37.66	<2e-16 ***
week	1	187.60	187.60	3492.84	<2e-16 ***
material: week	9	9.13	1.01	18.89	<2e-16 ***
Residuals	130	10.20	0.05		

K

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	1651747	183527	315.28	< 2e-16 ***
week	1	252848	252848	434.37	< 2e-16 ***
material: week	9	58009	6445	11.07	1.07e-12 ***
Residuals	130	75674	582		

Ca

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	86840	9649	24.88	<2e-16 ***
week	1	270528	270528	697.41	<2e-16 ***
material: week	9	6911	768	1.98	0.0466 *
Residuals	130	50427	388		

Mg

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	4589	510	12.319	5.89e-14 ***
week	1	28757	28757	694.783	< 2e-16 ***
material: week	9	990	110	2.658	0.00732 **
Residuals	130	5381	41		

Survival rate

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
material	9	617.4	68.6	10.697	3.04e-10 ***
application rate	1	698.0	698.0	108.842	6.67e-16 ***
material: application rate	9	240.2	26.7	4.162	0.00025 ***
Residuals	70	448.9	6.4		