

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

土壤中鐵錳結核對鉻的氧化還原反應之影響

The Effects of Fe-Mn Nodules in Soil  
on Oxidation and Reduction of Chromium

徐仲禹

Chung-Yu Hsu

指導教授：李達源 博士

Advisor: Dr. Dar-Yuan Lee

中華民國九十八年六月

June, 2009

## 誌 謝

能夠順利地完成一份研究，不可能只靠自己的力量，必然是受到了許許多多人的幫助以及鼓勵。而如今得以完成我的論文，我由衷地感謝曾經幫助過、鼓勵過我的每一個人，或是事、物。若有遺漏，請原諒我的愚笨與疏失。

首先要感謝的，莫屬我的指導教授 李達源博士，老師從不對學生嚴厲要求，而讓學生學習獨立自主以及自我要求的態度，不管是課業、實驗，或是待人處事方面，都給了學生最佳的身教典範。老師讓學生在學的兩年獲益良多，並進入一個有家庭般溫暖的團隊，學生因此得以認識這裡的每一個好夥伴。也感謝老師您的處處包容，讓學生在學時亦能兼顧親情、友情與愛情。如果要以一句話來形容這兩年與老師相處的情形，學生會說：「身為老師的學生是一件很幸福的事情」。對您的感謝實在難以用短短的文字表達，由衷感謝您的關心、照顧與拉拔！

此外，要感謝我的恩師 施養信博士，感謝您在學生大學時期對學生的細心培養，讓學生對研究產生興趣，也幸運地增加很多美好的經歷，您對研究的熱誠與積極的態度，都是學生努力的目標。也感謝您讓學生有機會到不同的實驗室增加不同的經驗，雖不敢說專精，但至少接觸到各式各樣研究領域的大門，謝謝您對學生的栽培！

感謝國立中興大學土壤環境科學系鄒裕民教授，以及國立屏東科技大學環境工程與科學系許正一教授，於百忙中擔任學生的口試委員，並細心替學生校閱論文，學生沒齒難忘，有您們幫學生的論文把關，真是學生最大的福氣！感謝國立台灣大學農業化學系陳尊賢教授與何聖賓教授擔任學生的口試委員，感謝陳老師如此細心地找出學生沒有發現的錯誤，要是沒有您的細心閱讀，學生真不知該如何自信滿滿地交出論文，此外還有在觀念上的釐清等，都讓學生茅塞頓開，而在課程中也得到許多寶貴的知識，學生真的很喜歡老師資源共享的概念，還有努力培養國際觀，成為一個優秀的領導人才這樣大氣的思想！感謝何老師對於學生論文中拙見的修正，以及許多觀念的導正，讓學生體驗到學海無涯，尚有許多需要學習的地方！而在課程上學生也學到很多細微的概念，雖然目前尚無法學以致用，但謝謝您讓學生得到通往這些研究的金鑰。此外還要感謝老師教導學生如何使用許多儀器，如 AA、ICP-OES 等研究的好夥伴，讓學生在研究的路上能夠運用他們來成就實驗的完整。您學識之淵博是學生所望塵莫及的，感謝您帶給學生的種種美好！另外要感謝鍾仁賜老師、王一雄老師、顏瑞泓老師等在課業上給予學生許多啟發，撰寫論文時亦能同時運用課程中學習到的概念，在此感謝您們的教導與鼓勵。

感謝實驗室裡最善解人意、溫柔大方的紫慧學姐，你總是辛苦地幫助解決我們在研究與生活上種種的困難，還有對我們的關心、鼓勵以及愛護，讓我們喜歡這個有你的團體。實驗、論文雖不能說完美，但因為有你的加持，一切都非常順利、成功。謝謝你對我的教導與包容，也很抱歉這段時間讓你操心了！因為有學姐，讓我在研究所的日子裡體驗了許許多多未接觸過的新奇事物，請讓我抱著你說愛你吧！此外還要感謝我心中完美的典範，佳容學姐，雖然相處才一年，但你讓我看到了人性的美好，還有說不完的(冷)笑話！謝謝學姐總是叫我不要哭，也讓我跟嘿娜之間感情比姊妹還要好，學姐的功勞絕對是最大的！還有一切都很完美的瑤瓊學姐，你的一切都是我所遵循的模範，不管是課

業、實驗方面的成就還有溫文儒雅的氣質，都讓我相當崇拜，謝謝你對我的好！此外還要感謝實驗室裡把嘿娜帶給我的愷璋學長、什麼都會的天麟學長、有著天籟般嗓音的秋萍學姐、懂的東西多到數不清的雯婷學姐，以及健智學長、婉菁學姐等，還有最可愛的學妹們小茜和淳淳，謝謝可愛的你們幫了我許多的忙，學姐不才，沒能給你們什麼，請多包涵！I also would like to express my sincere gratitude to Prof. Dean Hesterberg in Department of Soil Science of North Carolina University and Clint Miller from Texas A&M University. You both helped me a lot, and made me have nice experiences of getting along with foreigners.

還要感謝前實驗室成員，侑宗、士閔、宗勳、博信、淳剛等學長，以及美雪、孟宜、希瓴等學姐，還有柏均學長、乃樺學姐、文菁學姐在這兩年間仍不忘給我鼓勵與關心，並在各方面都給予我相當多的幫助，讓我覺得很溫馨，謝謝你們！

而在這裡與我共生死共患難、如膠似漆的好夥伴，嘿娜(懿芳)，絕對是我完成論文的功臣之一。謝謝你總是和我一起修課，一起做實驗，一起去很多地方，一起拍照，一起開心，一起難過，一起歡笑，一起耍笨，一起發瘋…。現在想起來，每一件事情都是這麼美好，這麼讓我捨不得與你分離，也謝謝你對我的包容、關心和照顧，像你這麼貼心的女孩，要拿多少燈籠才找得到？！有太多話想講，但是手要拿來擦眼淚而無法打字了。謝謝你，在我的生命裡留下了這麼美麗的詩句。還要謝謝來到這之後成為我和嘿娜的好姊妹的孟好，你的善良與體貼讓我覺得自己真是幸運又幸福的人！也謝謝一直以來都很照顧我的瓊文，雖然你遠在台中，卻還是時常能感受到你對我的關心，真的很高興你一直都是我的好姊妹。還要謝謝陪我一路走來的興光幫成員們：總是能讓大家感染到快樂氣息的珮真、總是幫我解救電腦方面問題的英雄-俊廷、總是給我許多好意見也是我生命中的小老師-泊原、讓我媽咪印象深刻的好孩子-偉勝、其實很關心同學朋友的致甫，以及永遠都樂觀開朗的品潔，謝謝你們總是熱情參與同學間的活動，並且互相鼓勵與支持，讓我在這裡的日子真的很快樂。另外也要謝謝來到這裡認識的同學們，柱中、依潔和筠婷，以及摯友慧婷和婉嫻，有你們的加油和打氣，事情都會變得非常順利！

此外，還要感謝我生命中不可或缺的寶貝-立傑，謝謝你一直以來對我的支持、鼓勵、關心、幫助、容忍以及稱讚，你對我來說是最重要的寶藏，也是最甜蜜的巧克力，有你在身邊真的讓我非常幸福！也謝謝鄭爸爸與鄭媽媽，把我當自己的孩子般疼愛，讓我學習到很多學校沒有教的事。還有當我感到疲憊時的精神糧食與支柱們：牡蠣、喵哩、橘子、葡萄，以及姊姊的小米、Miko 和點點，如果沒有你們相伴，我的壓力將無從釋放，你們真是我生命中的天使。

最後要感謝一直支持我唸書的爸爸徐瑞生先生和媽媽王麗華女士，有您們辛勤的栽培與照顧，我才能在無後顧之憂的狀況下完成學業，謝謝您們給女兒的一切！還要謝謝我親愛的姊妹，家禹和幼禹，謝謝你們在生活、實驗、論文幫我這麼多，尤其是姊姊幫我修改我的論文，讓文章看起來更加地學術，謝謝你們！有你們這兩個貼心又會照顧人的姊妹，我真的很幸運！

## 摘要

先前研究中已發現具鐵錳結核的土壤具有將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 之能力，本研究欲探討於田間容水量下，鐵錳結核之含量與粒徑大小對其氧化 Cr(III) 能力之影響。並利用土壤之易還原性錳含量預估鐵錳結核之氧化能力，並與純的二氧化錳進行比較；另外亦探討鐵錳結核對有機資材復育 Cr(VI) 污染土壤之影響，觀察鐵錳結核是否具將 Cr(III) 再氧化之能力。研究鐵錳結核含量對 Cr(III) 氧化能力之影響的實驗可發現隨鐵錳結核含量增加，總 Cr(VI) 含量明顯增加，產生 Cr(VI) 之速率亦較快，但與純二氧化錳的反應能力相較，土壤中鐵錳結核僅產生純二氧化錳可氧化產生量約 30 % 的 Cr(VI)，表示土壤中鐵錳結核之氧化能力較純二氧化錳差，且易還原性錳量無法有效代表土壤中鐵錳結核之氧化能力。隨時間增加，鉻被鐵鋁氧化物吸附，其有效性 Cr(VI) 含量僅佔總 Cr(VI) 產生量之 15 %。研究鐵錳結核粒徑對 Cr(III) 氧化能力之影響的實驗中，發現鐵錳結核粒徑較小者 (0.2 mm) 相較之下容易與 Cr(III) 反應產生 Cr(VI)，推測是因鐵錳結核粒徑不同，使其具有不同之比表面積，較小的顆粒具有較大的比表面積，而可使 Cr(III) 與鐵錳結核均勻反應。但鐵錳結核粒徑較大之土壤 (4 mm) 在反應過程中最高仍可將 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> 氧化產生 27.6 % 之 Cr(VI)。本研究亦觀察鐵錳結核對添加 3 % 有機質 (大豆粕) 還原 Cr(VI) 之影響，反應第 20 天，高鐵錳結核含量之土壤比低鐵錳結核含量之土壤多測得 8 % Cr(VI)，推測是因鐵錳結核將經有機質還原 Cr(VI) 產生之 Cr(III) 再氧化，而使該土壤可測得之 Cr(VI) 含量較中、低鐵錳結核含量土壤高。經觀察得知土壤原有有機質在不同鐵錳結核含量之土壤中還原 Cr(VI) 之能力不顯著，推測是因即使土壤中之 Cr(VI) 被還原，所產生之 Cr(III) 也可能被鐵錳結核氧化。高鐵錳結核含量之土壤中低有機質添加量 (1、2 %) 還原 Cr(VI) 的實驗中可發現添加少量有機質對 Cr(VI) 之還原作用並不顯著，推測是因鐵錳結核對 Cr(III) 之氧化作用所致。

關鍵字：鐵錳結核、鉻、氧化作用、大豆粕、還原作用

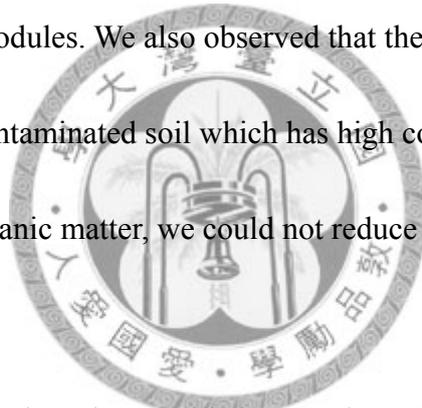
## Abstract

The previous study had found that the soil with high content of Fe-Mn nodules can oxidize Cr(III) into Cr(VI). The effects of content and size of Fe-Mn nodules on its ability of oxidizing Cr(III) were investigated in this research. Besides, we predicted the oxidizing ability of Fe-Mn nodules based on its content of easily reducible manganese ( $Mn_r$ ), and compared with that of pure manganese dioxide. Furthermore, the effects of Fe-Mn nodules on Cr(VI) reduction by organic amendment added to Cr(VI)-contaminated soil was also studied to observe whether Fe-Mn nodules could re-oxidize Cr(III) or not.

The results showed the total Cr(VI) content increased with the Fe-Mn nodules content during the oxidation of  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  by different contents of Fe-Mn nodules. Compared with pure  $MnO_2$ , Fe-Mn nodules could only produce 30 % Cr(VI) of pure  $MnO_2$  could. And we also knew that  $Mn_r$  could not evaluate the oxidizing ability of Fe-Mn nodules. Cr would be adsorbed by soil particles and the available Cr(VI) was only 15 % of total Cr(VI). The results also showed the total Cr(VI) content increased with the Fe-Mn nodules content during the oxidation of  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  by different sizes of Fe-Mn nodules, the soil with smaller Fe-Mn nodules (0.2 mm) could produce more Cr(VI) than the larger one (4 mm), because of the well mixed soil and Cr(III) solution and the larger specific surface area. The larger one could still produce 27.6 %

Cr(VI) of oxidizing 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> during the reaction.

To study the effects of Fe-Mn nodules on the reduction of Cr(VI) by organic matter, we added the soybean meal, which has confirmed its high ability to reduce Cr(VI), into the studied soils to raise 3 % organic matter and to reduce Cr(VI)-contaminated soil which has high content of Fe-Mn nodules. We found the total Cr(VI) was decreased with time and higher Cr(VI) was detected in the soil with higher content of Fe-Mn nodules. It was probably because of the re-oxidation of Cr(III) from Cr(VI) reduced by organic matter by Fe-Mn nodules. We also observed that the soil organic matter has low ability to reduce Cr(VI)-contaminated soil which has high content of Fe-Mn nodules. If we used less amount of organic matter, we could not reduce Cr(VI) obviously.



Keywords: Fe-Mn nodules, chromium, oxidation, Soybean Meal, reduction

# 目 錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
表次.....	VIII
圖次.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 鉻於自然狀態下之性質.....	1
1.2 鉻於生活之利用與污染.....	5
1.3 鉻污染之整治.....	6
1.4 鉻氧化之研究.....	7
1.5 鉻還原之研究.....	11
1.6 鐵錳結核.....	15
1.7 全量六價鉻之測定方法.....	18
1.8 錳抽出法比較.....	20
1.9 研究目的.....	21
第二章 材料與方法.....	22
2.1 試驗土壤選定、採集及製備.....	22
2.1.1 試驗土壤選定.....	22
2.1.2 試驗土壤採集.....	22
2.1.3 試驗土壤製備.....	22
2.1.4 試驗鐵錳結核製備.....	23
2.2 試驗土壤基本性質分析.....	24
2.2.1 土壤 pH 值：玻璃電極法.....	24
2.2.2 土壤水分含量：重量法.....	24



2.2.3 土壤質地：比重計法.....	25
2.2.4 土壤有機質含量.....	26
2.2.4.1 燒灼失重法.....	26
2.2.4.2 濕式氧化法.....	26
2.2.5 土壤中總鐵、錳、鉻、鋁之含量：王水消化法.....	28
2.2.6 土壤中游離性鐵、錳、鋁氧化物之含量：DCB 法.....	29
2.2.7 土壤中無定型鐵、錳、鋁氧化物之含量：草酸銨法.....	31
2.2.8 土壤易還原性錳：錳電子消耗測定法.....	33
2.3 鐵錳結核對氧化 Cr(III)之影響.....	35
2.3.1 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響.....	35
2.3.1.1 試驗土壤之製備.....	35
2.3.1.2 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響之模擬田間實驗.....	35
2.3.1.3 土壤總 Cr(VI)含量之測定.....	36
2.3.1.3.1 土壤總 Cr(VI)之抽出.....	36
2.3.1.3.2 Cr(VI)濃度之測定.....	36
2.3.1.4 KCl 可抽出 Mn、Cr 含量之測定.....	37
2.3.1.5 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI)含量之測定.....	37
2.3.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響.....	40
2.3.2.1 試驗土壤之製備.....	40
2.3.2.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響之模擬田間實驗.....	40
2.4 鐵錳結核對有機質還原 Cr(VI)之影響.....	42
2.4.1 鐵錳結核對 3 % 有機質還原 Cr(VI)之影響.....	42
2.4.1.1 試驗土壤與有機資材之製備.....	42
2.4.1.1.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1).....	42
2.4.1.1.2 有機資材之製備.....	42

2.4.1.2 鐵錳結核對 3% 有機質還原 Cr(VI)之影響之模擬田間實驗	43
2.4.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響	45
2.4.2.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1)	45
2.4.2.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響之模擬田間 實驗	45
2.4.3 不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤之 影響	46
2.4.3.1 試驗土壤與有機資材之製備	46
2.4.3.1.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1)	46
2.4.3.1.2 有機資材之製備 (同 2.4.1.1.2)	46
2.4.3.2 觀察不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核 含量土壤的影響之模擬田間實驗 (實驗期為 10 天)	46
2.4.3.3 觀察不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核 含量土壤的影響之模擬田間實驗 (實驗期為 30 天)	46
2.4.3.4 觀察添加有機資材對土壤中錳還原的影響之模擬田間實驗	47
2.5 統計分析	48
第三章 結果與討論	49
3.1 試驗土壤基本性質	49
3.2 鐵錳結核對氧化 Cr(III)之影響	55
3.2.1 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響	55
3.2.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響	68
3.3 鐵錳結核對有機質還原 Cr(VI)之影響	78
3.3.1 鐵錳結核對 3% 有機質還原 Cr(VI)之影響	78
3.3.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響	85

3.3.3 不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤之 影響.....	88
第四章 結論.....	97
第五章 參考文獻.....	98



## 表 次

表一、本國環境保護署公告與鉻相關標準。.....	4
表二、本實驗所使用之有機資材，大豆粕的基本性質 (邱，2007)。.....	44
表三、去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核之基本性質。.....	52
表四、去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核以各種抽出法測定其鐵、錳、鉻、 鋁之含量。.....	53
表五、以去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核混合得到之試驗土壤 ( $18 \text{ meq kg}^{-1}$ $\text{Mn}_r$ )，以各種抽出法測定之鐵、錳、鉻、鋁含量與理論值之比較。...	54
表六、不同鐵錳結核含量之土壤與 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ 反應後，於各反應時 間點下，各土壤之總 $\text{Cr(VI)}$ 產生量。.....	61
表七、不同鐵錳結核含量之土壤與 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ 反應第 20 天之總 $\text{Cr(VI)}$ 含量和可溶性錳，依據反應式計算之各項莫耳數比之比較。....	62
表八、不同鐵錳結核粒徑之土壤與 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ 反應後，於各反應時 間點下，各土壤之總 $\text{Cr(VI)}$ 產生量。.....	72
表九、不同鐵錳結核粒徑之土壤與 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ 反應第 20 天之總 $\text{Cr(VI)}$ 含量和可溶性錳，依據反應式計算之各項莫耳數比之比較。....	73

## 圖 次

圖一、鉻於水溶液系統中在不同 pH 值與 Eh 值下物種之變化 (Palmer and Wittbrodt, 1991)。	3
圖二、具有鐵錳結瘤之土壤之顯微照片 (Manceau <i>et al.</i> , 2003)。	17
圖三、鐵錳結核內部構造之掃描式電子顯微影像 (Gasparatos <i>et al.</i> , 2005)。	17
圖四、Cr(VI)之鹼性消化法流程圖 (USEPA, 1996)。	19
圖五、由竹圍系土壤挑出之鐵錳結核；外圍紅色為鐵氧化物，中心黑色為錳核。	23
圖六、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $9.18 \cdot 27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，產生之總 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化，曲線為利用 Elovich 方程式進行套配之結果	63
圖七、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $9.18 \cdot 27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。	64
圖八、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $9.18 \cdot 27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，pH 值隨孵育時間之變化。	65
圖九、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $9.18 \cdot 27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，0.01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 可抽出 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。	66
圖十、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $9.18 \cdot 27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，1 N KCl 可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。	67
圖十一、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，產生之總 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化，曲線為利用 Elovich 方程式進行套配之結果	74
圖十二、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。	75

圖十三、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg <sup>-1</sup> ，0.01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	76
圖十四、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg <sup>-1</sup> ，1 N KCl 可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。.....	77
圖十五、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被額外添加之 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間，總 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	81
圖十六、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被額外添加之 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間，0.01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	82
圖十七、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被額外添加之 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。.....	83
圖十八、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被額外添加之 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。.....	84
圖十九、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被土壤原有有機質還原期間，總 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	86
圖二十、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 9、18、27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被土壤原有有機質還原期間，0.01 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	87
圖二十一、含 500 mg-Cr(VI) kg <sup>-1</sup> 且易還原性錳含量 (Mn <sub>r</sub> ) 為 27 meq kg <sup>-1</sup> 之土壤被額外添加之 1、2、4% 有機質 (大豆粕) 還原期間，總 Cr(VI)含量隨孵育時間之變化。.....	90

圖二十二、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤被額外添加之 1、2 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。 .....	91
圖二十三、含 $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ 且易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $27 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤被額外添加之 1、2、4 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。 .....	92
圖二十四、含 $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ 且易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $18 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤被額外添加之 1.5 與 3 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。 .....	94
圖二十五、含 $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ 且易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $18 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤被額外添加之 1.5 與 3 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，0.01 M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 可抽出 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。 .....	95
圖二十六、含 $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ 且易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 $18 \text{ meq kg}^{-1}$ 之土壤被額外添加之 1.5 與 3 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。 .....	96

# 第一章 緒論

## 1.1 鉻於自然狀態下之性質

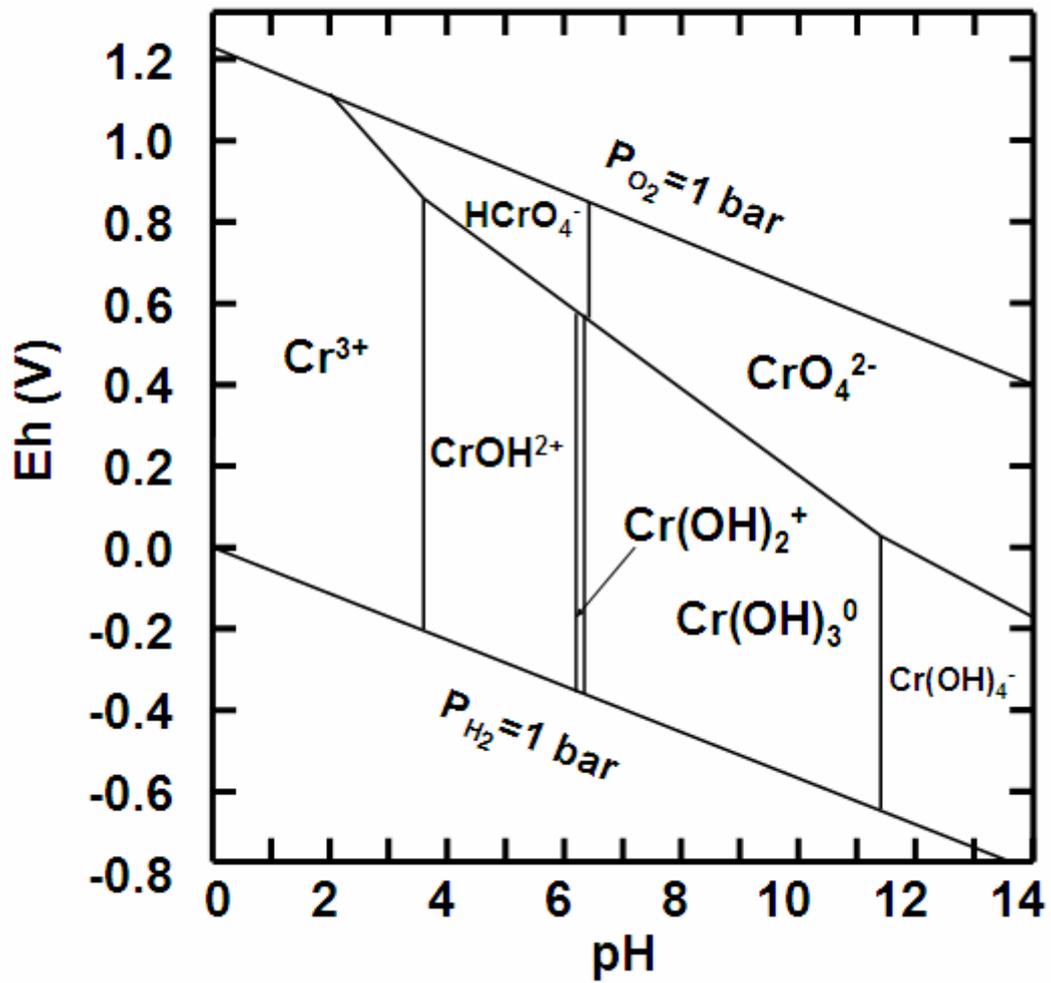
鉻 (chromium, Cr) 在自然環境中屬於常見過渡金屬元素之一。鉻在環境中有兩種主要的氧化態，分別為三價鉻 (trivalent chromium, Cr(III)) 與六價鉻 (hexavalent chromium, Cr(VI))。在不同的 pH 值與 Eh 值下，Cr(III) 多以陽離子形態存在，隨 pH 值的增加分別為  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{CrOH}^{2+}$ 、 $\text{Cr(OH)}_2^+$ 、 $\text{Cr(OH)}_3$ 、 $\text{Cr(OH)}_4^-$  等形態存在，而 Cr(VI) 則分別以  $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等陰離子形態存在 (如圖一) (Palmer and Wittbrodt, 1991)，鉻在土壤中的移動性和分佈與其形態有相當密切的關係。土壤顆粒表面多帶負電荷，因此 Cr(VI) 在土壤中的移動性較 Cr(III) 來得佳。另外，鉻會受到氧化還原 (oxidation- reduction)、沉澱溶解 (precipitation- dissolution)，與吸附脫附 (sorption- desorption) 等作用影響其於土壤中之移動性與分佈。Cr(III) 與 Cr(VI) 間係經氧化還原作用轉換，移動性小與毒性低的 Cr(III) 會經氧化作用轉變為移動性大且毒性高的 Cr(VI)，反之 Cr(VI) 亦可經還原作用轉變為 Cr(III)。

對生物體而言，Cr(III) 與 Cr(VI) 這兩種氧化態猶如一刀之兩刃，有研究證實當鉻為 Cr(III) 這種氧化態時，對生物體有相當之必要性。1950 年代末期，Schwarz 與 Mertz 證實大鼠體內的 Cr(III) 對於葡萄糖的耐受性有一定的幫助 (Schwarz and Mertz, 1959)。Mertz 總結出鉻對於人體養分而言是必要的，他提出一些觀察來證明之：(1) 鉻的缺乏會導致胰島素抗阻；(2) 胰島素抗阻可藉由補充鉻來改善；(3) 鉻的缺乏會造成人體內立即的養分問題 (Mertz, 1993)；相反地，當鉻為 Cr(VI) 時，則有研究指出其對人體具有危害性。自 1950 年起，即有許多相關研究，如 Baetjer 提出暴露於具鉻酸鹽環境之工作者，其癌症之發生率較高 (Baetjer *et al.*, 1950)。1953 年，美國職業安全及健康研究院 (National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) 證實了  $\text{CrO}_3$  致癌的可能，並於 1975 年提出更多關於鉻酸鹽毒性與致癌性的研究。鉻進入人體之可能途徑有：攝取、皮膚接觸、吸入等，其中以

吸入之途徑危害性最高，會導致癌症的發生，其他兩種途徑則不會導致癌症的發生 (Zhang and Li, 1997)。另外，亦有研究指出 Cr(III)對植物體具有較 Cr(VI)更高的毒性。

為避免生物體吸收過量的鉻，目前世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 訂定之飲用水 Cr(VI)濃度限制為  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  或是  $960 \text{ nM}$ 。本國環境保護署亦對鉻濃度有所限制，其相關標準如表一所示 (行政院環境保護署，2001；行政院環境保護署，2003；行政院環境保護署，2007；行政院環境保護署，2008a；行政院環境保護署，2008b；行政院環境保護署，2008c；行政院環境保護署，2009)。





圖一、鉻於水溶液系統中在不同 pH 值與 Eh 值下物種之變化 (Palmer and Wittbrodt, 1991)。

Fig. 1. Eh-pH diagram for aqueous chromium species in a chromium-H<sub>2</sub>O system (Palmer and Wittbrodt, 1991).

表一、本國環境保護署公告與鉻相關標準。

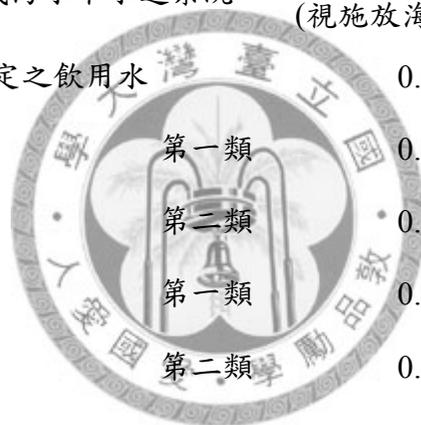
Table 1. Regulation of chromium level in Taiwan announced by TWEPA.

適用範圍	Total Cr	Cr(VI)
事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水標準	2.0	0.5
廢(污)水以管線輸送排放於離開海岸之海洋之事業或污水下水道系統 (視施放海域而定)	2-5	--
飲用水設備供應之飲用水及其他經中央主管機關指定之飲用水	0.05	--
地下水污染監測基準	0.025	--
地下水污染管制標準	0.25	--
	0.05	--
	0.5	--
土壤污染監測基準	175	--
土壤污染管制標準	250	--

單位：水體  $\text{mg L}^{-1}$ ；土壤  $\text{mg kg}^{-1}$

第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水

第二類：第一類以外之地下水



## 1.2 鉻於生活之利用與污染

日常生活中鉻的使用相當廣泛，小如我們隨身攜帶的鑰匙，會利用鉻來電鍍其表面；大如樹木砍伐後的木材防腐劑，木材防腐劑中有所謂 CCA，即含有銅 (cooper, Cu)、鉻 (chromium, Cr)、砷 (arsenic, As) 等成份。其中鉻的比例以 47.5 %  $\text{CrO}_3$  最高，其次砷 ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) 佔 34 %，銅 (CuO) 則佔 18.5 %。CCA 中的鉻在土壤中以吸附於鐵鋁氧化物的比例最高，可溶態與可交換態次之，這顯示鉻有極大的可能會進入環境中其他環節，進而危害人體健康 (BalasoIU *et al.*, 2001; Song *et al.*, 2006)。此外，鉻亦可在化學上製備為無機藥品、金屬表面加工、製鋼、採礦、塗料、釉料、石油提煉、製革等等，在在皆與我們的生活息息相關。

目前本國行政院環境保護署將鎘、鉻、銅、汞、鎳、鉛、鋅及砷列為八大重金屬，且依據『台灣地區農地土壤重金屬監測結果』，重金屬因外來污染所致而列為第五級 (鎘 10、鉻 16、銅 100、汞 20、鎳 100、鉛 120、鋅 80 及砷  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  以上) 之地區有 1,027 公頃，造成污染之主因為灌溉水遭廢污水污染，其中污染面積以 546 公頃之彰化縣最高、121 公頃之桃園縣次之。其中鉻污染面積高達 219 公頃係所有重金屬中排行第三 (行政院環境保護署，2002)。現今探討重金屬污染危害及管制標準，大多以土壤中重金屬總量為基準。但，土壤中重金屬對生物體之危害會受到重金屬本身氧化還原型態的影響，意即不同的氧化還原型態對環境與生物造成的危害也會有所不同。對環境與生物體而言，除了毒性高的 Cr(VI) 之外，Cr(III) 也可能因氧化作用轉變為 Cr(VI) 而對環境或生物體有所威脅。因此，應考量鉻之氧化態與發生污染之土壤特性來訂定其污染管制標準。

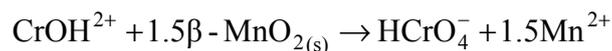
### 1.3 鉻污染之整治

重金屬污染的整治方法很多，例如固定化/穩定化處理、玻璃化法…等等。本國環境保護署考慮國內經驗、時間、效率等因素後，常是以「土壤翻土混合稀釋法」及「土壤酸淋洗法」來改善土壤重金屬污染問題。現今亦有許多方法已應用於去除 Cr(VI)之污染，例如植生復育：利用如向日葵或其他特定樹種等對鉻的吸收，來減少土壤中鉻的污染；或是生物復育：以具有還原 Cr(VI)能力之微生物將 Cr(VI)還原為 Cr(III)；亦有以化學法：以碳酸鈉與氫氧化鈉之混合物直接抽出 Cr(VI)；其他還有如電解法、電動力法、活性碳吸附、零價鐵等都是目前常用於去除或減少土壤中鉻污染的方法 (Memon *et al.*, 2004；Wilkin *et al.*, 2005；Graham *et al.*, 2006；Wanze *et al.*, 2007；Hoch *et al.*, 2008；Buchireddy *et al.*, 2009)。但這些方法並非相當完善，本國常用之土壤翻土混合稀釋法改善重金屬污染，僅是將污染物的濃度以未受污染的土壤稀釋之，並未真正將重金屬污染從土壤中移除。單純就鉻污染而言，依健康危害風險評估，降低對生物體的危害即可；對生物體而言，有危害之虞的鉻以 Cr(VI)較具威脅性，Cr(VI)可利用各種還原物質來將其還原為 Cr(III)，降低其移動性與毒性。

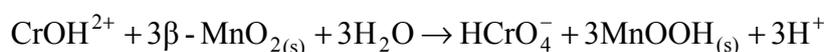
## 1.4 鉻氧化之研究

土壤中的氧化還原反應會影響鉻之氧化態，Cr(III)會經由氧化作用轉換為毒性與移動性皆較高的 Cr(VI)。在大部分的土壤以及廢棄物中僅有 O<sub>2</sub> 與 MnO<sub>2</sub> 這兩種無機氧化物能將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI)，其中 O<sub>2</sub> 必須要在高溫下才能將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI)，或是需要其他條件輔助，自然界中這種狀況極少存在 (Eary and Rai, 1987; Apte *et al.*, 2005; Apte *et al.*, 2006; Panichev *et al.*, 2008)，因此土壤中最主要能氧化 Cr(III) 的氧化物為 MnO<sub>2</sub>。有關 MnO<sub>2</sub> 氧化 Cr(III) 的研究，最早有 Eary 與 Rai 使用軟錳礦 (pyrolusite) 氧化 Cr(III)，並探討各種因子如二氧化錳、氧氣存在與否以及 pH 值等對氧化作用之影響 (Eary and Rai, 1987)。有相當多種類之錳氧化物用於將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI)，例如以構造區分有 α-MnO<sub>2</sub>、β-MnO<sub>2</sub>、ramsdellite-MnO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub>、ε-MnO<sub>2</sub>、δ-MnO<sub>2</sub>、λ-MnO<sub>2</sub>、γ-MnOOH 等，或是天然的氧化錳礦物如：水鈉錳礦 (birnessite)、軟錳礦 (pyrolusite)、鈣錳礦 (todorokite)、鋰土礦 (lithiophorite)、黑錳礦 (hausmannite)、鉀錳氧礦 (cryptomelane)、鎂-水鈉錳礦 (buserite)、水錳礦 (manganite) 等 (Eary and Rai, 1987; Fendorf and Zasoski, 1992; 陳等人, 1993; Yingxu *et al.*, 1997; Chung, 1998; Kim *et al.*, 2002; 董等人, 2006; Feng *et al.*, 2007)。

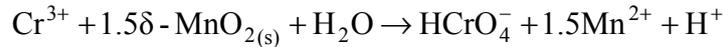
有許多研究提出純的二氧化錳將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的反應式，不同的錳氧化物之間有些許差異，但都大同小異。如 Eary 與 Rai (1987) 研究利用 β-MnO<sub>2</sub> 將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的動力學實驗中，將 β-MnO<sub>2</sub> 與 Cr(III) 的反應依不同 pH 值分為兩種反應機制，在 pH 值 3.0 至 4.7 之間為：



但實驗結果往往會發現 Cr(VI) 與 Mn(II) 的比例並非 1:1.5，而發現在較高的 pH 值或 Cr(III) 濃度下，會有 MnOOH 生成，反應式如下：



Fendorf 與 Zasoski (1992) 則是以  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化 Cr(III)，提出了下式：



反應式中 Cr(III) 與 Mn(IV) 或 Cr(VI) 與 Mn(II) 之間的莫耳數比皆為 1 : 1.5，這表示純的 MnO<sub>2</sub> 與 Cr(III) 反應時，係以 1.5 mol Mn(IV) 與 1 mol Cr(III) 進行反應。

影響 MnO<sub>2</sub> 將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的因子中，以 pH 值、溫度、離子強度、Cr(III) 濃度、MnO<sub>2</sub> 用量、表面積、性質等研究較多。pH 值會影響鉻與錳顆粒在懸浮液中的溶解度，Oze 等人 (2007) 利用水鈉錳礦氧化鉻鐵礦釋出之 Cr(III)，發現 pH 值較低時 Cr(VI) 之產生量會比高 pH 值時多 (Oze *et al.*, 2007)。而 pH 值的影響也和錳氧化物的零電點有關，在零電點以上 MnO<sub>2</sub> 表面帶有負電荷，可以吸附存在於溶液中的 Cr(III)，但是當 pH 值達到 7 左右，會有 Cr(OH)<sub>3</sub> 的沉澱，使得 Cr(III) 無法與 MnO<sub>2</sub> 發生反應；反之，在零電點以下 MnO<sub>2</sub> 表面帶有正電荷，無法吸附 Cr(III)。因此 MnO<sub>2</sub> 的零電點高低會影響其氧化 Cr(III) 的能力 (Feng *et al.*, 2006)。溫度的增加則會加速反應的進行，溫度的增加會提升 MnO<sub>2</sub> 表面電位與電荷密度，使帶負電荷的 MnO<sub>2</sub>，負電位升高，負電荷密度增加，有利於 MnO<sub>2</sub> 表面吸附 Cr(III) 以及對 Cr(VI) 的脫附 (劉等人，2003b)。另外，離子強度則是會增加 MnO<sub>2</sub> 礦物表面對 Cr(III) 的專一性吸附，於是 Cr(III) 氧化的量及還原的 Mn 量皆會增加，此外也易將氧化而來的 Cr(VI) 脫附至溶液中 (劉等人，2003b)。Cr(III) 初始濃度亦限制了 Cr(III) 被氧化的量，有研究指出在 Cr(III) 濃度小於 1 mM 時，Cr(III) 被鐵錳結核氧化產生 Cr(VI) 的量隨其濃度增加而快速增加；Cr(III) 濃度介於 1 至 2 mM 之間時，其增加速度較為緩慢；當 Cr(III) 濃度大於 2 mM 時 Cr(VI) 的產生量達到最大值 (Tan *et al.*, 2005)。

MnO<sub>2</sub> 本身之性質對其氧化 Cr(III) 的能力具有更為重要的影響。曾被探討的因子有：表面積、結晶度、晶體構造、Mn 價數、用量、Mn 之形態等。以同一種 MnO<sub>2</sub> 而言，表面積愈大 (即用量愈大) 其可供反應之位置愈多，可氧化 Cr(III) 的量愈高；但不同種類的 MnO<sub>2</sub> 之間並無法以表面積的大小來判斷氧化 Cr(III) 的能力，而

是與其所能提供之有效反應位置有關。前人研究中提出各種氧化錳礦物氧化 Cr(III) 的能力與其表面積無關，該研究顯示不同氧化錳礦物之氧化能力大小依序為水鈉錳礦 I ( $48.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) > 水鈉錳礦 II ( $35.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) > 鈣錳礦 ( $98.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Feng *et al.*, 2006)。劉等人 (2003a) 之研究結果顯示  $\text{MnO}_2$  之結晶性愈差則氧化 Cr(III) 的能力愈佳 (劉等人, 2003a)。

晶體構造亦為影響  $\text{MnO}_2$  氧化 Cr(III) 能力的因子之一，劉等人 (2003a) 探討不同土壤鐵錳結核氧化 Cr(III) 能力的研究中指出，鈣錳礦 (todorokite) 屬於兩個三鏈 Mn-O 八面體共角頂形成之隧道構造，水鈉錳礦 (birnessite) 與鋰土礦 (lithiophorite) 則是由 Mn-O 八面體通過共稜形成八面體片，就穩定性而言，前者較後者穩定，表示前者之活性較後者差，氧化還原過程中，得失電子的能力較弱，造成鈣錳礦氧化 Cr(III) 的量會少於構造相對不穩定的水鈉錳礦與鋰土礦 (劉等人, 2003a)。錳氧化物中 Mn 的價數對其氧化 Cr(III) 的能力大小有直接的關係，除了純的  $\text{MnO}_2$  的錳為 Mn(IV) 之外，天然的氧化錳礦物的錳都是由價數混合的錳組成。Oze 等人 (2007) 研究中所使用的水鈉錳礦，其化學式為  $\text{K}_{0.16}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.16}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.8}\text{O}_2$  (Oze *et al.*, 2007)，或是有研究利用實驗求得錳氧化物的平均氧化數 (average oxidation state, AOS)，而這個數值愈高，表示其可接受的電子數較多，該研究中使用三種氧化錳礦物氧化 Cr(III)，分別為水鈉錳礦 I、水鈉錳礦 II、鈣錳礦，其氧化 Cr(III) 的能力大小依序為：水鈉錳礦 I (3.96) > 水鈉錳礦 II (3.89) > 鈣錳礦 (3.82)，與平均氧化數有關 (Feng *et al.*, 2006)。雖然錳氧化物可能具有將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的能力，但並非 Mn 的量愈高愈好，而是與 Mn 之形態有關。目前有許多研究是利用錳氧化物中易還原性錳的量比較各個錳氧化物之間氧化 Cr(III) 的能力，但錳氧化物之氧化能力大小還牽涉其他性質，故劉等人的研究 (2003) 中發現氧化 Cr(III) 的能力與其易還原性錳含量不一致 (劉等人, 2003a)。Chon 等人 (2008) 的研究中利用不同還原劑定義 Mn 之形態，其中以 DCB (dithionite-citrate-bicarbonate, DCB) 抽出的 Mn 定義為  $\text{Mn}^{\text{d}}$ ，以 HAHC (hydroxylamine hydrochloride, HAHC) 抽出的 Mn 定義為

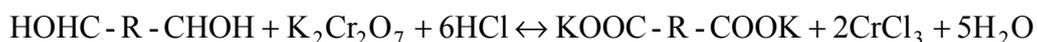
Mn<sup>h</sup>，以 NH<sub>4</sub>OAc 及 hydroquinone 抽出的 Mn 定義為 Mn<sup>r</sup>，再將不同形態的 Mn 與其氧化能力進行相關比較。這些抽出劑為還原物質，試圖將 Mn(III)與 Mn(IV)還原為 Mn(II)，各種抽出劑之還原能力不同，因此其抽出液測得的 Mn(II)量皆不同。而結果發現 Mn<sup>d</sup> 與 Mn<sup>h</sup> 較能代表錳氧化物可氧化 Cr(III)之能力。因此，在研究特定錳氧化物能否氧化 Cr(III)時，可測定 DCB 可抽出 Mn 或是 HAHC 可抽出 Mn 推估其氧化 Cr(III)的能力大小 (Chon *et al.*, 2008)。



## 1.5 鉻還原之研究

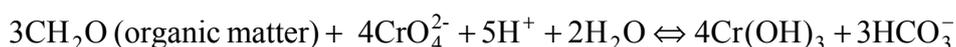
環境中的鉻污染，首要考量 Cr(III)是否曾經環境中可能的氧化過程形成 Cr(VI) 及避免其對生物體造成危害。因此需藉由各種方法將 Cr(VI)去除或還原為 Cr(III)，以降低危害。移除 Cr(VI)之方法有：利用活性碳對水體中 Cr(VI)進行吸附 (Demirbas *et al.*, 2004)；利用高嶺石、伊萊石等礦物或土壤吸附 Cr(VI) (朱，1982)。本國鉻管制污染標準 (表一) 係測定鉻之總量以區分有否受到污染，因此需利用上述吸附或其他方法將鉻由污染廠址移除，但實際上將 Cr(VI)還原為 Cr(III)同樣可降低其對生物體造成的危害。過去數十年來有許多關於還原 Cr(VI)的研究，不管是利用生物或非生物方法皆不勝枚舉。利用生物的方法多是找出可還原 Cr(VI)的菌種，如 *Vibrio fischeri* (Fulladosa *et al.*, 2006)。而非生物的方法，便是添加可還原 Cr(VI)的物質到水體或土壤中。可還原 Cr(VI)的物質相當多，2005 年，Su 與 Ludwig 利用硫酸亞鐵與連二亞硫酸鈉處理固體廢棄物之 Cr(VI)的研究中，將常用於將還原 Cr(VI)之還原劑分為三大類。第一類為含硫化合物，如 H<sub>2</sub>S、FeS、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等等；第二類為含鐵的還原劑，如 Fe<sup>0</sup>、溶解性 Fe(II)、赤鐵礦、白水雲母、磁鐵礦等含鐵礦物之 Fe(II)；第三類為有機化合物，如羥胺、抗壞血酸、草酸鹽、檸檬酸鹽、有機酸以及土壤有機物 (Eary and Rai, 1988；Su and Ludwig, 2005；Graham *et al.*, 2006；Wanze *et al.*, 2007；Hoch *et al.*, 2008)。

儘管可用於還原 Cr(VI)的方法很多，若欲處理土壤中的 Cr(VI)，使用化學物質對土壤可能會造成破壞或其他負面的影響，故若能以添加天然的有機物質還原土壤中的 Cr(VI)，一方面可以將土壤中的 Cr(VI)還原為 Cr(III)，另一方面不會對土壤性質造成破壞，在進行污染復育之後，土壤可以較快被再次利用。早在 1976 年 Bartlett 與 Kimble 兩人研究土壤中 Cr(VI)的行為時，即利用牛糞廐肥與土壤有機質還原 Cr(VI)，兩者相較之下土壤有機質比牛糞廐肥更能有效地還原 Cr(VI)。其反應式如下：



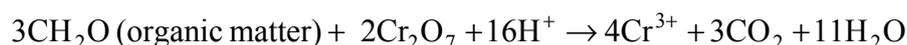
有機質扮演著電子捐贈者的角色，將 Cr(VI) 還原為 Cr(III)，且其在酸性土壤中較鹼性土壤中易發生還原作用 (Bartlett and Kimble, 1976)。

1994 年，Losi 等人研究土壤中 Cr(VI) 還原的化學與生物效應之實驗中，有機質還原 Cr(VI) 係以牛糞廐肥 (cattle manure) 作為還原劑，反應式如下：



反應式中有機質的碳為電子的來源，有機質氧化後，Cr(VI) 為最終電子接受者。廐肥的添加在有生物與無生物的狀況下都可以增加 Cr(VI) 的還原，其中有生物的狀況下更能增進 Cr(VI) 的還原 (Losi *et al.*, 1994)。

2001 年 Bolan 與 Thiagarajan 利用兩種石灰資材與有機資材觀察其對兩種土壤中鉻滯留的影響，並分別進行批次與管柱實驗。石灰資材的添加有利於降低 Cr(III) 的植物毒性，而有機資材則有利於降低 Cr(VI) 的植物毒性。受鉻污染土壤中，石灰資材與有機添加物的添加皆會降低植物吸收鉻的有效性，或減少淋洗到地下水的量 (Bolan and Thiagarajan, 2001)。而後 Bolan 等人在 2003 年的研究中使用污泥堆肥 (biosolid compost)、農家堆肥 (farmyard manure)、魚肥 (fish manure)、馬糞堆肥 (horse manure)、腐熟之香菇太空包堆肥 (spent mushroom)、豬糞堆肥 (pig manure)、家禽堆肥 (poultry manure) 等七種有機資材還原一有機質含量低的土壤中的 Cr(VI)。並提出有機質的有機碳含量才是影響一有機質還原 Cr(VI) 能力的主要因子，由於有機資材的添加可以增加微生物的活性，提供碳源，因此有機資材添加的狀況下可增進 Cr(VI) 的還原，結果與 Losi 等人 (1994) 的研究結果相符，即有機資材的添加促進微生物活性而增進其還原 Cr(VI) 的量，其反應式如下：



(Losi *et al.*, 1994 ; Bolan *et al.*, 2003)

除上述文獻中使用之有機資材外，尚有許多有機資材使用於還原 Cr(VI)，且具有良好的效果，如 (1) 榛果殼 (hazelnut shell) 不僅可有效地移除金屬離子並還原 Cr(VI) 外，並可吸附 Cr(VI) 還原後產生的 Cr(III)，pH 值 2.0 可吸附 17.7 g-Cr(III)

kg<sup>-1</sup> (Cimino *et al.*, 2000) ; (2) 豆渣餅 (soya cake) 可在 pH 值小於 1 的情況下有效地將 Cr(VI) 還原為 Cr(III) , 在體積為 75 mL 濃度為 50 mg L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 溶液中 , 最佳處理時間為 5 小時。豆渣餅的最佳使用量為每 75 mL 的溶液使用 0.7 g 豆渣餅 , 即可移除溶液中 90 % 以上的 Cr(VI) (Daneshvar *et al.*, 2002) ; (3) 小麥麩 (wheat bran) 中的木質纖維素 (lignocellulosic) 可移除 Cr(VI) , 在酸性基質中 Cr(VI) 最大吸附量為 35 mg g<sup>-1</sup>。該實驗亦利用 EXAFS (延伸 X 光吸收精細結構, extended X-ray absorption for fine structure) 證明 Cr(VI) 還原後 Cr(III) 之產生 (Dupont and Guillon, 2003) ; (4) 水生植物的殘體可固定 Cr(VI) , 該實驗以 *N. graminea*、*P. stratiotes* 的葉片以及 *P. stratiotes* 的根吸附溶液中的 Cr(VI) 。這些植物殘體可進一步將 Cr(VI) 還原為 Cr(III) , 其中有 53 至 67 % Cr(III) 為有機態 , 其餘為 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉澱物 (Hu *et al.*, 2003) ; (5) 稻殼 (rice husk) 因富含矽酸且具有高孔隙率而成為廢水中良好的重金屬吸附劑 , 實驗首先利用稻殼吸附 Cr(VI) , 接著再以 XANES (X 光近緣結構, X-ray absorption near edge structure) 分析發現反應 12 與 48 小時後 , 分別有 70 % 及 90 % Cr(VI) 被稻殼吸附。經 12 小時反應後 , 鉻的物種分佈為 41 % 有機態 Cr(III) + 27 % Cr(OH)<sub>3</sub> + 32 % CrO<sub>3</sub> ; 經 48 小時反應後 , 鉻的物種分佈為 57 % 有機態 Cr(III) + 31 % Cr(OH)<sub>3</sub> + 12 % CrO<sub>3</sub> (Hu *et al.*, 2004) ; (6) 東方櫟樹 (*Fagus orientalis* L.) 的木屑等低成本的吸附劑常用於吸附溶液中的重金屬 , 該實驗中發現其吸附量取決於溶液之 pH 值 , pH 值為 1 時具有最大 Cr(VI) 吸附量。而 Cr(VI) 初始濃度愈低則該吸附劑可吸附愈高比例的 Cr(VI) (Acar and Malkoc, 2004) ; (7) 甘蔗渣 (bagasse)、炭化稻殼 (charred rice husk)、活性炭 (activated charcoal) 以及尤加利樹的樹皮 (eucalyptus bark) 可用於移除工業廢棄物中的 Cr(VI) 。實驗發現這些吸附劑中以尤加利樹的樹皮移除 Cr(VI) 的效果最佳。pH 值為 2、Cr(VI) 濃度 250 mg L<sup>-1</sup> 時吸附量最大可吸附 45 mg-Cr(VI) g<sup>-1</sup>。廢水中若具有多種金屬如 Cr(VI)、Cr(III)、Mg 與 Ca 離子時 , 這些吸附劑會優先吸附 Cr(VI) (Sarin and Pant, 2006) ; (8) 葡萄藤 (grape stalks) 與育亨賓樹皮 (yohimbe bark) 可吸附並還原 Cr(VI) , 結果發現育

亨賓樹皮比葡萄藤更能有效地移除 Cr(VI)，兩者反應 24 小時後，加入育亨賓樹皮的溶液中有大約 65 % 的鉻被吸附；而加入葡萄藤的溶液則吸附 55 % 的鉻 (Fiol *et al.*, 2008)。



## 1.6 鐵錳結核

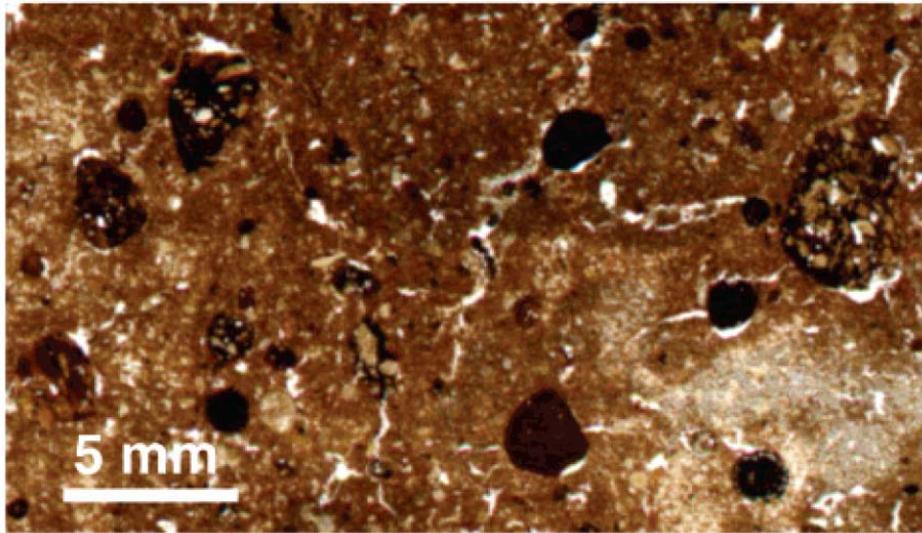
所謂鐵錳結核 (Fe-Mn nodules) 意指為中心為錳，外圍以鐵氧化物等裹覆的結核，其形成的原因為土壤中中等還原狀況以及地下水位頻繁之變動。首先在還原狀態中，受還原的錳先移動至土壤微孔隙中或不易風化之礦物表面上沉澱，形成結晶性較差之錳核。由於地下水位變動或表面灌溉水之淋洗，導致還原的鐵隨著黏粒或獨自洗入至一開始的錳核表面或該裂隙中再氧化而沉澱。經過長期乾溼交替的水文變動，鐵錳結核逐漸氧化累積增大 (圖二) (Manceau *et al.*, 2003)。因此會由一開始小粒徑之鐵錳結核為核心逐漸增大，並可由其微形態觀察之，證實鐵錳結核是現地生成的 (簡, 2006)。Gasparatos 等人 (2005) 發現鐵錳結核的內部構造是相當緊密的 (圖三) (Gasparatos *et al.*, 2005)。

早在 1960 年代左右即有關於鐵錳結核之研究，1965 年發現在海底有鐵與錳氧化物形成的結瘤 (concretion) 與硬塊 (crust)，當時觀察到該結瘤與硬塊中間有黑色的斑紋，經分析後發現其為錳氧化物 (Bonatti and Nayudu, 1965)。這些錳氧化物中的錳礦物種類相當多樣，有水鈉錳礦 (birnessite)、鈣錳礦 (todorokite)、水錳礦 (manganite) 等 (Crerar and Barnes, 1974)，表示即使同為鐵錳結核，其中的錳氧化物的種類仍可能不同，這也造成不同來源的鐵錳結核之間性質的差異。

關於鐵錳結核之詳細元素組成，Dawson 等人 (1985) 的研究中提及鐵錳結核可分為三層，外層的鐵與錳含量低，愈往中心其鐵錳含量愈高，其中亦含有 V、Co、Ni、Cu、Zn、Na、Mg、K、Ca、Rb、Sr、Cd、Cs、Ba、La、Ce、Pb 等元素，其中 Si、Al、Ti 這三個元素在錳含量高的部分含量較少 (Dawson *et al.*, 1985；Palumbo *et al.*, 2001)。然而，另有研究指出每個地方發現的鐵錳結核之鐵錳比例都不盡相同，可分為鐵含量高、錳含量高以及鐵錳含量皆高等三種情形。結核中可發現針鐵礦 (goethite) 與結晶性差的鐵氧化物，以及水鈉錳礦 (birnessite) 與複水錳礦 (vernadite) 等錳氧化物之存在。但未發現含碳酸鹽之系統中易因氧化還原波動而生成的礦物如：菱鐵礦 (siderite) 與菱錳礦 (rhodochrosite) (Sanz *et al.*, 1996)。

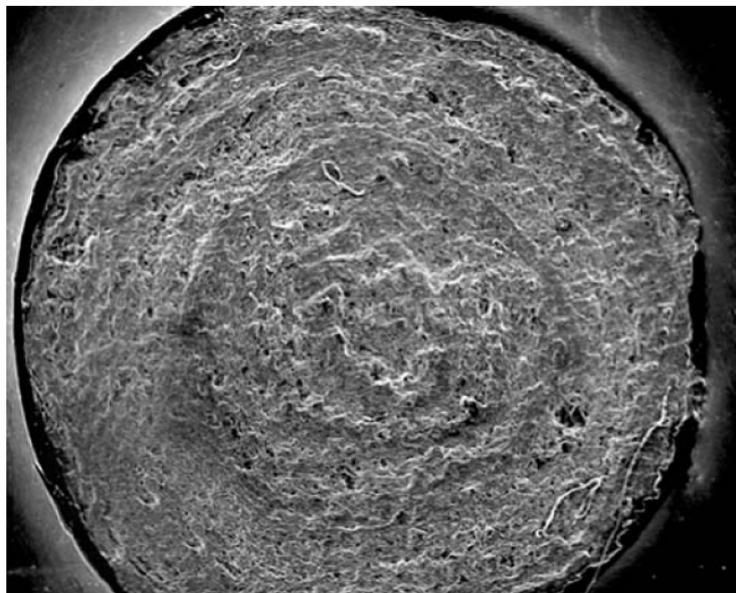
雖然研究鐵錳結核生成、型態、成分等研究相當多，但對於鐵錳結核在土壤中的作用，自 2000 年始有較完整的研究。譚等人 (2001) 研究鐵錳結核之組成與其化學性質的研究中，利用鐵錳結核中的氧化錳氧化 Cr(III)，試比較不同鐵錳結核之氧化能力大小及 pH 值、離子強度、競爭離子與氧化錳的結晶程度等因子對氧化過程的影響。鐵錳結核氧化 Cr(III)的過程僅發生在鐵錳結核中氧化錳的部分，首先是 Cr(III)吸附在氧化錳礦物的 Stern 層，並直接與氧化錳礦物表面的 O 與 OH 基產生鍵結，此時 Cr(III)之外圈電子與氧化錳礦物接觸，發生電子轉移， $Mn^{4+}/Mn^{3+}$ 還原為  $Mn^{2+}$ ，Cr(III)氧化為 Cr(VI)。其中吸附於氧化錳之擴散層的 Cr(III)則不易發生氧化還原反應 (譚，2000；譚等人，2001；劉等人，2002；劉等人，2003a；Tan *et al.*, 2005)。





圖二、具有鐵錳結瘤之土壤之顯微照片 (Manceau *et al.*, 2003)。

Fig. 2. Photomicrograph of a soil thin section (30  $\mu\text{m}$  thick) containing embedded ferromanganese concretions (Manceau *et al.*, 2003).



圖三、鐵錳結核內部構造之掃描式電子顯微影像 (Gasparatos *et al.*, 2005)。

Fig. 3. Representative scanning electron photomicrograph image showing the internal structure of a Fe-Mn nodule (Gasparatos *et al.*, 2005).

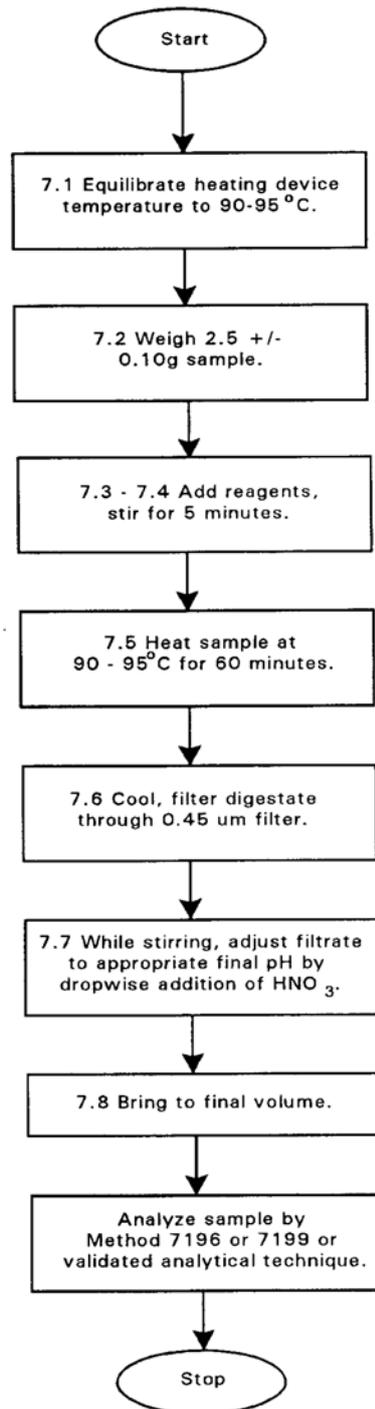
## 1.7 全量六價鉻之測定方法

受到環境中 pH 值與氧化還原電位的影響，土壤中 Cr(VI)大多以陰離子存在，如  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等形態。探討氧化錳氧化 Cr(III)後產生 Cr(VI)的研究，大多僅考慮有效性的 Cr(VI)，對於總量的 Cr(VI)鮮少討論，因而忽略了氧化錳真正可氧化 Cr(III)的量。

美國環境保護署 (United States Environmental Protection Agency, USEPA) 於 1996 年提出全量 Cr(VI)的鹼性消化法，在三個條件下，該鹼性消化法才適用於 Cr(VI)的分析，為：(1) 萃取液必須可完全溶解所有的 Cr(VI)；(2) 萃取液不會將 Cr(VI)還原為 Cr(III)；(3) 該方法並不會使 Cr(III)氧化為 Cr(VI)。在鹼性的環境中，Cr(VI)不易受還原物質如亞鐵離子、硫化物、有機質等影響而轉變為 Cr(III)，因此不需要擔心會有高估或低估的情形。

該方法是利用鹼性萃取液與待分析固體樣品進行消化，將溶解態、吸附態以及沉澱態的含鉻化合物中的 Cr(VI)溶出 (圖四)。如此一來便可比較總 Cr(VI)含量與有效性 Cr(VI)的差異。





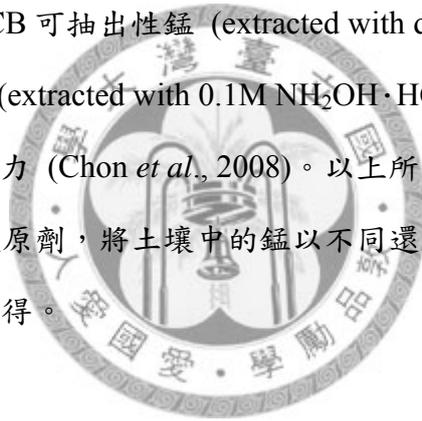
圖四、Cr(VI)之鹼性消化法流程圖 (USEPA, 1996)。

Fig. 4. Flowchart of alkaline digestion for hexavalent chromium (USEPA, 1996).

## 1.8 錳抽出法比較

許多研究指出土壤中的氧化錳礦物將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的能力大小與錳的總量無絕對的相關，因此何種方法抽出的錳與土壤中氧化錳礦物之氧化能力具有直接相關性，便為許多研究之焦點。例如依抽出劑之不同，可分為：水溶性錳 (water-soluble Mn)、可交換性錳 (exchangeable Mn)、雙酸 (鹽酸與硫酸) 可抽出的錳 (double acid extractable Mn)、二乙烯三胺五乙酸可抽出的錳 (diethylenetriaminepentaacetic acid)、易還原性錳 (easily reducible Mn)、選擇性溶解的錳 (selective dissolution of Mn-oxide) 等 (Gambrell, 1996)。

Chon 等人 (2008) 即用不同抽出劑抽出的錳與氧化錳氧化 Cr(III) 的能力大小進行比較，結果發現以 DCB 可抽出性錳 (extracted with dithionite-citrate-bicarbonate) 或是 HAHC 可抽出性錳 (extracted with 0.1M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 0.01M  $\text{HNO}_3$ ) 之大小可代表其氧化 Cr(III) 的能力 (Chon *et al.*, 2008)。以上所用於抽出土壤中錳的方法中的抽出劑，大致上為還原劑，將土壤中的錳以不同還原能力的還原劑抽出，使其還原為 Mn(II) 而可被測得。



## 1.9 研究目的

鉻之於我們生活息息相關，其移動性與毒性受其氧化態之影響。而鉻氧化態可分為 Cr(III)與 Cr(VI)，Cr(III)多以陽離子形態存在於土壤中，因此會被土壤顆粒表面負電荷吸附住，不易移動；而 Cr(VI)多以陰離子形態存在於土壤中，移動性較 Cr(III)高得許多 (Palmer and Wittbrodt, 1991)。根據 Baetjer 之研究此兩種氧化態對人體之影響，發現 Cr(VI)具有致癌性 (Baetjer, 1950)，而 Cr(III)則相對無害，亦為對人體有益之元素 (Schwarz and Mertz, 1959；Mertz, 1993)。當環境中有 Cr(VI)污染時，將威脅人體的健康安全，因此必須要進行污染的整治以降低 Cr(VI)的危害性。雖然本國於各種管制標準中都是以總鉻為基準來考量其對生物體的危害性，但實際上僅需降低 Cr(VI)的量，即可降低其危害生物體之風險。

目前已知可用於將土壤中 Cr(VI)還原為 Cr(III)的有機資材與化學物質相當多，例如堆肥、豆渣餅 (Bolan and Thiagarajan, 2001；Daneshvar *et al.*, 2002) 等。但研究亦指出將 Cr(VI)還原為 Cr(III)後，倘若與土壤中的氧化錳、鐵錳結核等具有氧化能力之物質接觸，亦有可能再被氧化為 Cr(VI) (Eary and Rai, 1987；陳等人，1993；Yingxu *et al.*, 1997)，如此一來，則復育之努力徒勞無功。因此為降低土壤中之 Cr(VI)濃度，必須考量到土壤中的錳對整個還原過程的影響，進而評估還原 Cr(VI)所需使用之有機資材及其用量。

本研究之目的係利用富含鐵錳結核的土壤與 Cr(III)進行反應，觀察鐵錳結核含量與粒徑對其氧化 Cr(III)能力之影響。利用錳電子消耗測定法 (manganese electron demand measuring method) 測得之土壤易還原性錳含量預估其氧化能力，並比較其與純二氧化錳之氧化能力差異。此外，利用已知具有還原 Cr(VI)能力的有機資材復育含鐵錳結核之 Cr(VI)污染土壤，藉此檢視鐵錳結核對有機質還原 Cr(VI)之影響，並觀察有機質還原 Cr(VI)而來的 Cr(III)會否被土壤中鐵錳結核再氧化。

## 第二章 材料與方法

### 2.1 試驗土壤選定、採集及製備

#### 2.1.1 試驗土壤選定

為研究鐵錳結核氧化 Cr(III)之情形，選擇具鐵錳結核的土壤。簡 (2006) 的研究指出，桃園中壢臺地內之湖口土系、竹圍土系、蘆竹土系等土壤因地下水位之變動而有鐵錳結核之生成，其中竹圍系土壤已證實其鐵錳結核具有氧化 Cr(III)之能力 (簡，2006；陳，2008)，因此本研究中利用竹圍系土壤進行實驗。

#### 2.1.2 試驗土壤採集

竹圍系土壤 (Chuwei Series, Cw)，採樣地點為桃園縣新屋鄉；採樣深度為 40-60 cm，採樣日期為 2007 年 12 月 5 日。該地點於春夏季種植西瓜，秋冬季種植水稻，兩種作物輪流耕種會造成暫棲水位的變動，土壤原屬紅壤，因氧化還原的作用，土壤中有鐵錳結核 (iron-manganese nodules, Fe-Mn nodules) 的形成。觀察其中的鐵錳結核，可發現其為以錳核為中心，鐵氧化物包裹在外的顆粒 (圖五)，形成良好的鐵錳結核具有較為堅固的錳核。

#### 2.1.3 試驗土壤製備

採集試驗土壤後，在風乾前將土壤中顆粒明顯之鐵錳結核取出，分裝到塑膠盆中。試驗土壤的部份直接置於通風良好處風乾，以研鉢式研磨儀 (Retsch, RM200) 研磨後通過 10 mesh 篩網 (通過者粒徑小於 2 mm)，接著以四分法將土壤充分混合均勻，保存於塑膠罐中備用。實驗前土壤皆經研磨至可過 80 mesh 篩網 (粒徑小於 0.2 mm)，同樣以四分法將土壤充分混合均勻，保存於另一塑膠罐中備用。

#### 2.1.4 試驗鐵錳結核製備

取出的鐵錳結核以蒸餾水將其外層裹覆的土壤黏粒盡量沖洗乾淨，確保顆粒大部分為鐵錳結核而非一般土塊。沖洗完畢後將鐵錳結核置於通風良好處風乾，再研磨通過 5 mesh 篩網 (通過者粒徑約為 4 mm)，接著以四分法將鐵錳結核充分混合均勻，保存於塑膠罐中備用。最後在實驗前依需求研磨至通過 5、80 mesh 篩網 (粒徑分別小於 4、0.2 mm)，各粒徑鐵錳結核皆以四分法將其充分混合均勻，分別保存於塑膠罐中備用。實驗為研究鐵錳結核粒徑對其氧化 Cr(III) 能力之影響，除了選擇與實驗中土壤相同之粒徑外，另選定與實驗土壤粒徑差異較大的大小，即 4 mm。



圖五、由竹園系土壤挑出之鐵錳結核；外圍紅色為鐵氧化物，中心黑色為錳核。

Fig. 5. The Fe-Mn nodules selected from Chuwei series soil. The core with black color is Mn concretions, and the red periphery is composed of Fe-oxides.

## 2.2 試驗土壤基本性質分析

### 2.2.1 土壤 pH 值：玻璃電極法 (McLean, 1982)

- a. 秤取 10 g 經研磨並通過 10 mesh 篩網的試驗土壤，置入乾淨的塑膠燒杯中。
- b. 加入相同重量的蒸餾水，使得土壤與蒸餾水的重量比為 1：1。
- c. 以玻璃棒攪拌使土壤與蒸餾水混合均勻，接著靜置 1 小時，使土壤沉降。
- d. 以 pH 計 (Orion, 3STAR) 測定土壤 pH 值，並紀錄之。
- e. 本實驗為三重複。

### 2.2.2 土壤水分含量：重量法 (行政院環境保護署環境檢驗所，2002)

- a. 準備附蓋秤量瓶數個，以去離子水洗淨後，放入烘箱 (YIH DER, DN-600) 以 105 °C 烘 4 小時。
- b. 將各秤量瓶與瓶蓋個別標上編號，再烘 30 分鐘，接著放入乾燥皿進行冷卻。
- c. 冷卻後快速秤取瓶重，並紀錄之，記為  $W_b$ 。
- d. 加入約 5 g 經研磨並通過 10 mesh 篩網的試驗土壤之後，再度秤重並紀錄之，記為  $W_t$ 。
- e. 以 105 °C 烘 24 小時至恆重，以除去土壤中的水分，烘乾後蓋上瓶蓋後取出，再放入乾燥皿進行冷卻。
- f. 冷卻後秤取總重，並紀錄之，記為  $W_d$ 。
- g. 計算土壤水分含量。

$$\text{風乾土壤重量含水量 (\%)} = \frac{W_t - W_d}{W_d - W_b} \times 100$$

$W_t$ ：瓶重+風乾土重 (g)，即總重，total weight。

$W_b$ ：瓶重 (g)，weight of weighing bottle。

$W_d$ ：瓶重+烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

- h. 本實驗為三重複。

### 2.2.3 土壤質地：比重計法 (Bouyoucos, 1936)

- a. 秤取 50 g 經研磨並通過 10 mesh 篩網之試驗土壤，置入 500 mL 玻璃燒杯中，加入 200 mL 蒸餾水。
- b. 將土壤與水攪拌混合後倒入金屬攪拌杯中，加入 10 mL 5 %  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$  ( $n > 3$ )<sup>①</sup>，將溶液體積加至距離金屬攪拌杯杯口 2/3 處，於攪拌器 (Eijkelkamp, S1211) 內在第一階段轉速下攪拌 10 分鐘。
- c. 攪拌完畢後將全部土壤懸浮液移入 1000 mL 量筒中，定量至 1000 mL，用攪拌槳以相同頻率攪拌 20 次。
- d. 取出攪拌槳，開始計時。20 秒後放入比重計，於 40 秒時紀錄比重計讀數 ( $P_s$ )，此為粉粒與黏粒之含量。
- e. 再以攪拌槳以相同頻率攪拌 20 次，靜置 2 小時後，放入比重計，並紀錄比重計讀數 ( $P_c$ )，此為黏粒之含量。
- f. 計算砂粒、粉粒與黏粒含量。

$$\text{砂粒 (\%)} = 100 \% - \left( \frac{P_s}{\text{烘乾土重}} \times 100\% \right)$$

$$\text{黏粒 (\%)} = \left( \frac{P_c}{\text{烘乾土重}} \times 100\% \right)$$

$$\text{粉粒 (\%)} = 100 \% - (\text{砂粒\%} + \text{黏粒\%})$$

- g. 以美國農部土壤調查手冊土壤質地分類三角圖判斷各土壤質地。
- h. 本實驗為三重複，同時進行空白試驗與溫度校正。溫度校正係以 19.4 °C 為基準。每增加 1 °C，比重計讀數應加 0.3，每減少 1 °C，比重計讀數應減 0.3。

#### ◎ 5 % $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ 配製-

秤取 5 g  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$  先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 100 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

①  $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$  ( $n > 3$ )：偏磷酸鈉 (sodium hexametaphosphate)，Nacalai Tesque，試藥級。

## 2.2.4 土壤有機質含量

### 2.2.4.1 燒灼失重法 (Ball, 1964 ; Davies, 1974 ; Rabenhorst, 1988 ; Soon and Abboud, 1991)

- a. 取附蓋坩堝數個，洗淨後以 105 °C 烘 24 小時。
- b. 烘乾後，蓋上坩堝蓋取出，放入乾燥皿使其冷卻。
- c. 冷卻後稱取坩堝重，並紀錄之，記為  $W_b$ 。
- d. 取通過 80 mesh 之試驗土壤置於坩堝內，並將樣品以 105 °C 烘 24 小時，除去水分。
- e. 105 °C 烘乾過程結束後，蓋上坩堝蓋取出，放入乾燥皿使其冷卻。
- f. 冷卻後稱取其重量，並紀錄之，記為  $W_{d1}$ 。
- g. 之後置於灰化爐 (Nabertherm, R-L3)，以 250 °C 烘 2 小時，之後升溫至 375 °C 烘 16 小時。
- h. 375 °C 烘乾過程結束後，蓋上坩堝蓋取出，放入乾燥皿使其冷卻。
- i. 冷卻後稱取其重量，並紀錄之，記為  $W_{d2}$ 。
- j. 計算土壤有機質含量。

$$\text{土壤有機質含量 (\%)} = \frac{W_{d1} - W_{d2}}{W_{d1} - W_b} \times 100$$

$W_b$ ：瓶重 (g)，weight of weighing bottle。

$W_{d1}$ ：瓶重+烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

$W_{d2}$ ：瓶重+已去除有機質之土重 (g)，weight of soil without organic matter。

- k. 本實驗為三重複。

### 2.2.4.2 濕式氧化法 (Nelson and Sommers, 1982)

- a. 稱取 0.5 g 且經研磨並通過 80 mesh 篩網之試驗土壤，置於 500 mL 三角錐瓶中，加入 10 mL 1N  $K_2Cr_2O_7$ <sup>①</sup>，搖晃使其均勻後快速加入 20 mL 濃  $H_2SO_4$ <sup>②</sup>，將土壤與溶液搖勻後，靜置隔夜。

- b. 加入約 200 mL 蒸餾水及 10 mL 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>③</sup>，放冷，再加入 3-4 滴 o-phenanthroline 指示劑<sup>④</sup>。
- c. 以 0.5 N Fe(II) 滴定土壤溶液，至溶液顏色為棕紅色，為滴定終點。滴定過程顏色變化如下：暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→深綠色→紅棕色 (終點)。
- d. 計算土壤有機質含量。

$$\text{土壤有機質含量 (\%)} = 10 \times \left(1 - \frac{V_S}{V_B}\right) \times 1.0 \times \frac{12}{4} \times \frac{1}{1000} \times \frac{1.724}{0.77} \times \frac{100}{W_d}$$

10：1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  使用量 (mL)，volume of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

1.0： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的濃度 ( $\text{meq L}^{-1}$ )，concentration of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。

12：碳的原子量 ( $\text{g mol}^{-1}$ )，atomic weight of carbon。

4：碳的價數 (eq)，valence of carbon。

1.724：有機碳與有機質轉換係數，Van Bemmelen factor。

0.77：經無數次實驗求得本方法的回收率，recovery。

$V_S$ ：以 0.5 N Fe(II) 滴定樣品溶液所需體積 (mL)。

$V_B$ ：以 0.5 N Fe(II) 滴定控制組所需體積 (mL)。

$W_d$ ：烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

- e. 本實驗為三重複，同時進行空白試驗。

◎ 1N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  配製-

稱取 4.903 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 100 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ o-phenanthroline 指示劑配製-

濃度為 0.025M，取 3.7125 g o-phenanthroline (monohydrate) 及 1.7375 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶於約 150 mL 蒸餾水完全溶解後倒入 250 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ 0.5 N Fe(II)配製-

秤取 70 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ，溶於 300 mL 蒸餾水中，完全溶解後倒入 500 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，加入濃硫酸 7.5 mL，待其冷卻後加水至刻線。

- ①  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ：重鉻酸鉀 (Potassium dichromate)，J. T. Baker，試藥級。
- ②  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ：硫酸 (Sulfuric acid)，Fluka，試藥級。
- ③  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ：磷酸 (Phosphoric acid)，85 %，merck，試藥級。
- ④  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：啡林指示劑 (o-phenanthroline)，Riedel-deHaën，試藥級。
- ⑤  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ：硫酸亞鐵銨 (Ferrous ammonium sulfate)，J. T. Baker，試藥級。

2.2.5 土壤中總鐵、錳、鉻、鋁之含量：王水消化法 (修改自行政院環境保護署環境檢驗所之方法-NIEA S321.63B)

- a. 秤取 0.5 g 經研磨且已過 100 mesh 篩網之試驗土壤，精秤至 1 mg。接著將土壤樣品倒入消化管中，並以少許蒸餾水沿管壁沖下，潤濕土壤。
- b. 以下於抽氣櫃中進行操作-每個消化管中先後加入 7.5 mL 濃  $\text{HCl}$ <sup>®</sup>與 2.5 mL 濃  $\text{HNO}_3$ <sup>®</sup>，搖盪充分混合均勻。在室溫下靜置 16 小時，並適時將消化管搖晃使其充分反應。
- c. 靜置結束後將樣品移至加熱板中 (FIRSTECK SCIENTIFIC, AT-480)，開始加熱至 140 °C，採階段式加熱、迴流 2 小時。
- d. 加熱結束後將消化管移出加熱板，冷卻樣品至室溫後，以約 10 mL 0.5 N  $\text{HNO}_3$ <sup>®</sup>沿消化管沖洗，收集於 100 mL 定量瓶中，消化管內殘餘物以 0.5 N  $\text{HNO}_3$  溶液盡量洗出，再定量至標線，以石蠟膜封住後搖勻。
- e. 接著以 Whatman no.42 濾紙將定量瓶中溶液過濾至樣品瓶中。
- f. 以感應耦合發射電漿光譜儀 (Perkin Elmer, Optima 2000 DV) 分析樣品液中待測元素之濃度，於波長 259.939 nm 下測定 Fe 濃度、於波長 257.610 nm 下

測定 Mn 濃度、於波長 267.716 nm 下測定 Cr 濃度，以及於波長 396.153 nm 下測定 Al 濃度。並分別以 1000 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>③</sup>、Mn<sup>④</sup>、Cr<sup>⑤</sup>、Al<sup>⑥</sup> 配製為 Fe 與 Al 濃度線性範圍在 0 至 50 mg L<sup>-1</sup> 之間，以及 Mn 與 Cr 濃度線性範圍在 0 至 10 mg L<sup>-1</sup> 之間的標準品，並以空白試驗之樣品做王水背景添加。

g. 計算土壤中總鐵、錳、鉻、鋁之含量。

$$\text{元素濃度 (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Conc.} \times \text{Dilut.} \times 0.1 \text{ L}}{W_d \text{ (g)}}$$

Conc.：測得之濃度 (mg L<sup>-1</sup>)，concentration measured by ICP-OES。

Dilut.：稀釋倍數，multiple。

W<sub>d</sub>：烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

h. 本實驗為三重複，同時進行空白試驗，並以標準土壤確認此方法之回收率（使用之標準土壤為 **BCR 143R**）。

◎ 0.5 N HNO<sub>3</sub> 配製-

取 32 mL 濃 HNO<sub>3</sub> 與 800 至 900 mL 之大量蒸餾水混合於 1 L 定量瓶中，待放熱後以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

① HCl：鹽酸 (Hydrochloric acid)，J. T. Baker，試藥級。

② HNO<sub>3</sub>：硝酸 (Nitric acid)，J. T. Baker，試藥級。

③ 1000 mg L<sup>-1</sup> Fe standard：1000 mg L<sup>-1</sup> 鐵標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

④ 1000 mg L<sup>-1</sup> Mn standard：1000 mg L<sup>-1</sup> 錳標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

⑤ 1000 mg L<sup>-1</sup> Cr standard：1000 mg L<sup>-1</sup> 鉻標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

⑥ 1000 mg L<sup>-1</sup> Al standard：1000 mg L<sup>-1</sup> 鋁標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

## 2.2.6 土壤中游離性鐵、錳、鋁氧化物之含量：Dithionite-Citrate-Bicarbonate method

(Mehra and Jackson, 1960；Loeppert and Inskeep, 1996；呂，2005)

a. 秤取 0.5 g 經研磨並過 80 mesh 篩網之試驗土壤，置入 50 mL 塑膠離心管中。

b. 接著添加 30 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液 (0.3 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>①</sup>- 1.0 M

NaHCO<sub>3</sub><sup>Ⓜ</sup>) 到離心管內。

- c. 將離心管置於 75-85 °C 水浴槽 (YIHDERN, VT4810) 當中，使瓶內液溫與瓶外水溫達到平衡後，加入 1.0 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>Ⓜ</sup>於離心瓶管中，持續攪拌 1 分鐘。隨後蓋上但不鎖緊，間歇攪拌 15 分鐘。
- d. 取出離心瓶後趁熱在離心機 (HSIANG TAI, CN-50) 內以 1000 r. p. m. 下離心 5 分鐘，收集上清液。
- e. 重複 b 至 d 步驟，離心後混合上清液，定量至 100 mL，並以孔徑為 0.45 μm 之微孔濾膜過濾樣品溶液。
- f. 以感應耦合發射電漿光譜儀 (Perkin Elmer, Optima 2000 DV) 分析樣品液中待測元素之濃度，於波長 259.939 nm 下測定 Fe 濃度、於波長 257.610 nm 下測定 Mn 濃度、於波長 267.716 nm 下測定 Cr 濃度，以及於波長 396.153 nm 下測定 Al 濃度。並分別以 1000 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>Ⓜ</sup>、Mn<sup>Ⓜ</sup>、Cr<sup>Ⓜ</sup>、Al<sup>Ⓜ</sup>配製為 Fe、Mn 與 Al 濃度線性範圍在 0 至 50 mg L<sup>-1</sup>之間，以及 Cr 濃度線性範圍在 0 至 25 mg L<sup>-1</sup>之間的標準品，並以空白試驗之樣品做 DCB 背景添加。
- g. 計算土壤中游离性鐵、錳、鋁氧化物之含量。

$$\text{元素濃度 (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Conc.} \times \text{Dilut.} \times 0.1 \text{ L}}{W_d \text{ (g)}}$$

Conc.：測得之濃度 (mg L<sup>-1</sup>)，concentration measured by ICP-OES。

Dilut.：稀釋倍數，multiple。

W<sub>d</sub>：烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

- h. 本實驗做三重複，同時進行空白試驗。

◎ 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液配製-

分別配製 0.3 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 與 1.0 M NaHCO<sub>3</sub>。0.3 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O 係秤取 176.46 g Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 2 L 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。1.0 M NaHCO<sub>3</sub> 係秤取 21.0025 g NaHCO<sub>3</sub>，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 250 mL

定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。接著將 0.3 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液與 1.0 M  $\text{NaHCO}_3$  溶液以體積比 8 : 1 的比例混合。最後以 1 M  $\text{HCl}$ <sup>④</sup>調整 pH 值至 7.3。

- ①  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：檸檬酸鈉 (Sodium citrate)，merck，試藥級。
- ②  $\text{NaHCO}_3$ ：碳酸氫鈉 (Sodium bicarbonate)，J. T. Baker，試藥級。
- ③  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ：連二亞硫酸鈉 (Sodium dithionite)，Fluka，試藥級。
- ④  $\text{HCl}$ ：鹽酸 (Hydrochloric acid)，30-37%，J. T. Baker，試藥級。
- ⑤ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Fe standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鐵標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。
- ⑥ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Mn standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  錳標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。
- ⑦ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Cr standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鉻標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。
- ⑧ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Al standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鋁標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

## 2.2.7 土壤中無定型鐵、錳、鋁氧化物之含量：草酸銨法 (McKeague and Day, 1966)

- a. 秤取 0.3 g 經研磨並過 80 mesh 篩網之試驗土壤，置入 50 mL 隔離光源的塑膠離心管中。再添加 30 mL 草酸銨試劑 (0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>①</sup>- 0.2 M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>②</sup>，並將 pH 值調整為 3)，放入振盪器 (YIH DER, LM-590R) 中於 25 °C 黑暗中以 125 r. p. m. 振盪 4 小時。
- b. 震盪完畢後將樣品在離心機 (HSIANG TAI, CN-50) 內以 3000 r. p. m. 下離心 5 分鐘，以取出上清液，並以孔徑為 0.45  $\mu\text{m}$  之微孔濾膜過濾之。
- c. 以感應耦合發射電漿光譜儀 (Perkin Elmer, Optima 2000 DV) 分析樣品液中待測元素之濃度，於波長 259.939 nm 下測定 Fe 濃度、於波長 257.610 nm 下測定 Mn 濃度、於波長 267.716 nm 下測定 Cr 濃度，以及於波長 396.153 nm 下測定 Al 濃度。並分別以 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Fe<sup>③</sup>、Mn<sup>④</sup>、Cr<sup>⑤</sup>、Al<sup>⑥</sup>配製為 Fe、Mn 與 Al 濃度線性範圍在 0 至 50  $\text{mg L}^{-1}$  之間，以及 Cr 濃度線性範圍在 0 至 25  $\text{mg L}^{-1}$  之間的標準品，並以空白試驗之樣品做草酸背景添加。

d. 計算土壤中無定型鐵、錳、鋁氧化物之含量。

$$\text{元素濃度 (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Conc.} \times \text{Dilut.} \times 0.03 \text{ L}}{W_d \text{ (g)}}$$

Conc.：測得之濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )，concentration measured by ICP-OES。

Dilut.：稀釋倍數，multiple。

$W_d$ ：烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

e. 本實驗做三重複，同時進行空白試驗。

◎ 草酸銨試劑 (pH 值調整為 3) 配製-

分別配製 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  與 0.2 M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。0.2 M

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  係稱取 7.1055 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 250 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。0.2 M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  係稱取 6.3035 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 250 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。接著將 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液與 0.2 M  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液以體積比 1：0.75 的比例混合，並以  $\text{NH}_4\text{OH}^{\text{®}}$  將試劑 pH 值調整為 3。

①  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：草酸銨 (Ammonium oxalate)，J. T. Baker，試藥級。

②  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：草酸 (Oxalic acid)，J. T. Baker，試藥級。

③  $\text{NH}_4\text{OH}$ ：氨水 (Ammonium hydroxide)，28-30%，Nacalai Tesque，試藥級。

④ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Fe standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鐵標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

⑤ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Mn standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  錳標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

⑥ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Cr standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鉻標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

⑦ 1000  $\text{mg L}^{-1}$  Al standard：1000  $\text{mg L}^{-1}$  鋁標準品，J. T. Baker，ICP-OES 分析級。

## 2.2.8 土壤易還原性錳：錳電子消耗測定法 (Bartlett and James, 1996)

- a. 秤取 2 g 經研磨並過 80 mesh 篩網之試驗土壤，置入 50 mL 塑膠離心管中。分別添加 12 mL 0.6 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (以  $\text{CH}_3\text{COOH}$ <sup>ⓐ</sup>與  $\text{NH}_4\text{OH}$ <sup>ⓑ</sup>配製，並以  $\text{CH}_3\text{COOH}$ <sup>ⓐ</sup>將溶液 pH 值調整 4.0)，與 4 mL 0.2 M  $\text{KI}$ <sup>ⓒ</sup>。
- b. 將樣品放入振盪器 (YIH DER, LM-590R) 中在 25 °C 下震盪 18 小時，轉速設定在 125 r. p. m. 以上。
- c. 震盪完畢後將樣品在離心機 (HSIANG TAI, CN-50) 內以 3000 r. p. m. 下離心 5 分鐘，以取出上清液，並倒入三角錐瓶中，而後滴入 4 滴馬鈴薯澱粉溶液，混合均勻。
- d. 接著以 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>ⓓ</sup> 滴定至溶液為無色，紀錄滴定體積。
- e. 計算土壤易還原性錳含量 (以當量表示)。

$$\text{土壤易還原性錳含量 (eq kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_S - V_B) \times 0.002 \times 1}{W_d \text{ (g)}}$$

$V_S$ ：以 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  滴定樣品溶液所需體積 (mL)。

$V_B$ ：以 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  滴定控制組所需體積 (mL)。

0.002： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  之濃度 (M)，concentration of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

1：滴定时硫之價數改變量，valence change of sulfur。

$W_d$ ：烘乾土重 (g)，weight of dry soil。

- f. 本實驗做三重複，同時進行空白試驗。

### ⓐ 0.6M $\text{NH}_4\text{OAc}$ (將 pH 值調整為 4.0) 配製-

首先先配製 1 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ，取 57 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99.5 %)，加水稀釋至 500 mL，再加入 69 mL 濃  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，此時先靜置一段時間，待溶液放熱，之後加水稀釋至 1 L。接著取 600 mL 醋酸銨溶液，此時 pH 值約為 7.56，再利用  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (約需 150 mL) 或  $\text{NH}_4\text{OH}$  調整溶液 pH 值為 4.0。調整完畢後稀釋至 1 L。

◎ 0.2 M KI 配製-

秤取 1.66 g KI，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 50 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ 2 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  配製-

秤取 0.2482 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (精秤至 0.1 mg)，先溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 500 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ 馬鈴薯澱粉溶液配製-

秤取 0.3 g 馬鈴薯澱粉溶於 50 mL 沸騰蒸餾水中。

①  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ：冰醋酸 (Acetic acid)，Fluka，試藥級。

②  $\text{NH}_4\text{OH}$ ：氨水 (Ammonium hydroxide)，28-30%，Nacalai Tesque，試藥級。

③ KI：碘化鉀 (Potassium iodide)，J. T. Baker，試藥級。

④  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ：硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate, pentahydrate)，merck，試藥級。

附註、ICP-OES 測定條件

Viewing mode: axial mode

Plasma gas flow:  $1.5 \text{ L min}^{-1}$

Auxiliary gas flow:  $0.2 \text{ L min}^{-1}$

Nebulizer gas flow:  $0.8 \text{ L min}^{-1}$

RF power: 1300 Watts

Sample uptake rate:  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$

Read replicates: 2 replicates

## 2.3 鐵錳結核對氧化 Cr(III)之影響

### 2.3.1 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響

#### 2.3.1.1 試驗土壤之製備

製備不同鐵錳結核含量的土壤，係以已知易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 且風乾、經研磨且通過 80 mesh 篩網的已去除鐵錳結核之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$ ) 以及鐵錳結核 ( $68.35 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$ ) 混合而成，鐵錳結核含量分為三個變級，分別為  $9 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$ 、 $18 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$  與  $27 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$ 。 $9 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$  為 100 % 去除鐵錳結核之土壤； $18 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$  則是以 15.3 % 鐵錳結核與 84.7 % 去除鐵錳結核之土壤混合而成； $27 \text{ meq kg}^{-1} Mn_r$  為以 30.6 % 鐵錳結核與 69.4 % 去除鐵錳結核之土壤混合而成。

#### 2.3.1.2 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響之模擬田間實驗

實驗模擬土壤於田間容水量下，以不同鐵錳結核含量之土壤氧化 Cr(III)之情形。Cr(III)濃度為使每公斤土壤增加  $500 \text{ mg Cr(III)}$ ，即  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，Cr(III) 溶液係以  $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配製。考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土  $500 \text{ g}$  (即風乾土  $512.87 \text{ g}$ )，實驗開始時於各實驗土壤中添加  $2500 \text{ mg-Cr(III) L}^{-1}$  溶液  $100 \text{ mL}$ ，再以蒸餾水使土壤達田間容水量 (70 % 飽和含水量)，予以均勻攪拌。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。

Cr(III)溶液添加並與土壤均勻混合後即實驗開始，於實驗第 0、2、5、10、20、30 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤 pH 值 (同 2.2.1)、土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量，以及  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  可抽出 Cr(VI) 含量。每一批次 3 重複。

### 2.3.1.3 土壤總 Cr(VI)含量之測定

**土壤總 Cr(VI)含量**係先取出試驗土壤，以鹼性消化法 (修改自 USEPA, 1996 - 3060A；行政院環境保護署環境檢驗所，2004 - NIEA T303.11C) 進行總 Cr(VI)抽出，再以二苯基二氮脲比色法 (行政院環境保護署環境檢驗所，2003 - NIEA W320.51A) 進行 Cr(VI)濃度測定。

#### 2.3.1.3.1 土壤總 Cr(VI)之抽出

鹼性消化法係取 1.5 g 試驗土壤 (濕土)，放入 50 mL 塑膠離心管中，加入 30 mL 鹼性消化液 (以 NaOH<sup>①</sup>與 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>②</sup>配製) 後，再加入 240 mg MgCl<sub>2</sub> (anhydrous)<sup>③</sup>，最後再加入 0.3 mL 磷酸緩衝溶液 (以 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub><sup>④</sup>與 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>⑤</sup>配製)。將離心管放入振盪器 (YIH DER, LM-590R) 以 125 r. p. m. 振盪 1 小時，使土壤與溶液均勻混合。1 小時後將離心管放入離心管架中，置入水浴槽中，在 90-95 °C 進行 1 小時消化，並適時振盪使其均勻混合。消化結束後將離心管取出，靜置冷卻至室溫，接著在離心機 (HSIANG TAI, CN-50) 內以 3000 r. p. m. 離心 5 分鐘，將上清液倒入 50 mL 塑膠小燒杯中，再加入 7.5 mL 消化液到離心管中，充分混合後再度以 3000 r. p. m. 離心 5 分鐘，同樣將上清液倒入 50 mL 塑膠小燒杯中。再以 5 M HNO<sub>3</sub><sup>⑥</sup>將溶液 pH 值調整為 7.5，將溶液倒入 50 mL 定量瓶中，以蒸餾水定量至刻線。接著將溶液以 0.45 μm 微孔濾膜進行過濾，溶液於樣品瓶內保存。

#### 2.3.1.3.2 Cr(VI)濃度之測定

Cr(VI)濃度測定是將樣品溶液經過適當稀釋後，取適量溶液到玻璃試管內，加入 0.1 mL 5 M HNO<sub>3</sub> 將溶液 pH 值調整到 2.0 ± 0.5，再加入 0.2 mL 二苯基二氮脲比色劑 (以 CO(NHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>⑦</sup>與(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>⑧</sup>配製)，最後定量至 10 mL，均勻混合。靜置 10 分鐘使其呈色完全，在波長 540 nm 下，以分光光度計 (Sequoia-Turner, Model 3400)，測量其吸光度值。Cr(VI)濃度計算是利用標準品 (以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>⑨</sup>配製)與吸光

度值的線性關係，將樣品吸光度值代入求得。標準曲線的線性範圍為 0 至 1.0 mg L<sup>-1</sup>。

#### 2.3.1.4 KCl 可抽出 Mn、Cr 含量之測定

**KCl 可抽出 Mn、Cr 含量**測定是先進行 Mn、Cr 之抽出，再進行 Mn、Cr 濃度測定。秤取 2.5 g 試驗土壤，置入 50 mL 塑膠離心管中，加入 25 mL 1 N KCl<sup>®</sup>，將離心管放入振盪器 (YIH DER, LM-590R) 在 125 r. p. m. 下震盪 1 小時。震盪完畢後在離心機 (HSIANG TAI, CN-50) 內以 3000 r. p. m. 離心 5 分鐘，將上清液以 0.45 μm 微孔濾膜進行過濾，溶液於樣品瓶內保存。並取出 7.5 mL 濾液與 7.5 mL 10 % HNO<sub>3</sub><sup>®</sup> 進行 1:1 混合，避免沉澱。再以感應耦合發射電漿光譜儀 (Perkin Elmer, Optima 2000 DV) 在 257.610 nm 下分析樣品液中 Mn 濃度、267.716 nm 下分析樣品液中 Cr 濃度。其中同時進行在 259.939 nm 下測定 Fe 濃度、396.153 nm 下測定 Al 濃度。



#### 2.3.1.5 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI) 含量之測定

過去有許多研究係利用銅離子飽和樹脂 (DOWEX M4195) 抽出土壤中有效性 Cr(VI)，利用銅離子飽和樹脂抽出的 Cr(VI) 與植物可吸收之 Cr(VI) 進行相關性比較，發現兩者之間具有良好相關，因此將銅離子飽和樹脂抽出的 Cr(VI) 定義為土壤中有效性 Cr(VI)。而經實驗證實 (陳，2008)，本實驗中所使用之試驗土壤，其利用 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 抽出之 Cr(VI) 濃度與銅離子飽和樹脂抽出的 Cr(VI) 結果相近，所以本實驗中利用 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 抽出之 Cr(VI) 含量來代表土壤中有效性 Cr(VI)。

**KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI) 含量**測定是先進行 Cr(VI) 之抽出，再以比色法進行 Cr(VI) 濃度測定 (同 2.3.1.3.2)。Cr(VI) 之抽出是秤取 2.5 g 試驗土壤，置入 50 mL 塑膠離心管中，加入 25 mL 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>®</sup>，將離心管放入振盪器 (YIH DER, LM-590R) 在 125 r. p. m. 下震盪 1 小時。震盪完畢後在低速離心機 (HSIANG TAI,

CN-50) 內以 3000 r. p. m. 離心 5 分鐘，將上清液以 0.45  $\mu\text{m}$  微孔濾膜進行過濾，溶液於樣品瓶內保存。

◎ 2500 mg-Cr(III)  $\text{L}^{-1}$  溶液配製-

秤取 19.2395 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  於燒杯內，溶解於蒸餾水中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，並以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ 消化液配製-

取  $20.0 \pm 0.05$  g NaOH 及  $30.0 \pm 0.05$  g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  於塑膠燒杯中，一同溶入二次去離子水中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，以二次去離子水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線，每次使用前配製 (配製 1 L 約可使用 3-4 次，pH 維持 11.5 以上即可)。

◎ 磷酸緩衝液 (0.5 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ /0.5 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 配製-

取 87.09 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  與 68.04 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  於燒杯中，一同溶入約 700 mL 蒸餾水中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線 (兩者皆不易溶，需加熱攪拌)。

◎ 5 M  $\text{HNO}_3$  配製-

取 349 mL 濃  $\text{HNO}_3$  先與約 500 mL 蒸餾水混合，待放熱後定量至 1 L。

◎ Cr(VI)標準品配製-

秤取 0.1774g 乾燥過之  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶於少許蒸餾水中，完全溶解後倒入 500 mL 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。此溶液為濃度 125  $\text{mg-Cr(VI) L}^{-1}$  的母液。將該溶液稀釋為濃度 25  $\text{mg-Cr(VI) L}^{-1}$  的標準品母液，接著以序列稀釋法，配製濃度為 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1  $\text{mg-Cr(VI) L}^{-1}$  之標準品。

◎ 二苯基二氮脲比色劑配製-

秤取 0.5 g 1,5-CO(NHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>，先溶於少量  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  中，接著以  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  定量至 100 mL。

◎ 1N KCl 配製-

秤取 74.56 g KCl，倒少量蒸餾水至燒杯中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

◎ 10 % (v/v) HNO<sub>3</sub> 配製-

取 50 mL HNO<sub>3</sub>，先與約 300 mL 蒸餾水混合，待放熱後定量至 500 mL。

◎ 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 配製-

先配製 0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，再進行 10 倍稀釋。0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 之製備應先秤取 13.609 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，倒少量蒸餾水至燒杯中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。接著取 50 mL 0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>，倒入 500 mL 定量瓶中，再以蒸餾水定量至刻線。

① Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O：硝酸鉻 (Chromium(III) nitrate)，merck，試藥級。

① NaOH：氫氧化鈉 (Sodium chloride)，J. T. Baker，試藥級。

② Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>：碳酸鈉 (Sodium carbonate)，merck，試藥級。

③ MgCl<sub>2</sub>：無水氯化鎂 (Magnesium chloride, anhydrous)，SIGMA，試藥級。

④ K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>：磷酸氫二鉀 (Dipotassium hydrogen phosphate)，merck，試藥級。

⑤ KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>：磷酸二氫鉀 (Potassium dihydrogen phosphate)，merck，試藥級。

⑥ HNO<sub>3</sub>：硝酸 (Nitric acid)，69.0-70.0 %，J. T. Baker，試藥級。

⑦ K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>：重鉻酸鉀 (Potassium dichromate)，J. T. Baker，試藥級。

⑧ CO(NHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>：二苯基二氮脒 (Diphenylcarbazide)。

⑨ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO：丙酮 (Acetone)，聯工化學試藥，特純級。

⑩ KCl：氯化鉀 (Potassium chloride)，merck，試藥級。

### 2.3.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響

先前實驗 (陳, 2008) 為了反應與取樣的均勻性, 將土壤與鐵錳結核皆磨碎並通過 80 mesh 篩網 (小於 0.2 mm), 然而, 自然環境中的鐵錳結核顆粒相當大, 根據陳 (1976) 的土壤調查報告書, 竹圍系土壤於深度 50 至 60 公分處含有 2% 徑 0.5 公分之小鐵錳結塊 (5 mm), 其中心為棕色, 而在更深處的 90 至 120 公分, 有少量直徑約 2 公分的鐵錳結塊 (20 mm), 其中心為黑棕色。由現地取回之土壤中鐵錳結核之粒徑雖大, 但僅中心部份含有明顯易見之錳核, 外圍大多是鐵氧化物。這關係著鐵錳結核中的錳是否有機會與土壤中的鉻發生反應, 因此鐵錳結核之粒徑對其氧化 Cr(III)之影響便相當重要。

#### 2.3.2.1 試驗土壤之製備

首先需準備不同粒徑之鐵錳結核, 鐵錳結核粒徑分為兩個變級, 分別為 4 mm 與 0.2 mm。而兩種土壤的易還原性錳含量相同, 皆為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$ 。具有 4 mm 鐵錳結核之土壤是將粒徑大小為 4 mm 的鐵錳結核與粒徑大小為 0.2 mm 之去除鐵錳結核之土壤混合而成; 具有 0.2 mm 鐵錳結核之土壤是將粒徑大小為 0.2 mm 的鐵錳結核與粒徑大小為 0.2 mm 之去除鐵錳結核之土壤混合而成。其混合比例皆為以 30.6% 鐵錳結核與 69.4% 去除鐵錳結核之土壤混合而成。

#### 2.3.2.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響之模擬田間實驗

實驗模擬土壤於田間含水量下, 以不同鐵錳結核粒徑之土壤氧化 Cr(III)之情形。Cr(III)濃度為使每公斤土壤增加 500 mg Cr(III), 即  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ , Cr(III) 溶液係以  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  配製。考量實驗天數與每次取樣所需用土量, 每個實驗批次土量為乾土 500 g (即風乾土 512.87 g), 實驗開始時於各實驗土壤中添加  $2500 \text{ mg-Cr(III) L}^{-1}$  溶液 100 mL, 再以蒸餾水使土壤達田間含水量, 予以均勻攪拌。反應期間內需每天觀察水量變化, 使土壤於反應期間皆維持田間含水量的狀態。

Cr(III)溶液添加並與土壤均勻混合後即實驗開始，於實驗第 0、2、5、10、20、30 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤 pH 值 (同 2.2.1)、土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.3)、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量 (同 2.3.1.4) 以及  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  可抽出 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.5)。每一批次 3 重複。



## 2.4 鐵錳結核對有機質還原 Cr(VI)之影響

受到 Cr(VI)污染之土壤，可將鉻由土壤中有效移除的方法並不多，因此大多是利用還原物質來處理受 Cr(VI)污染的土壤，藉由降低鉻在土壤中的移動性、有效性、毒性等，避免 Cr(VI)可能造成的危害。還原物質中又以天然的有機資材對環境的傷害最低，經復育之土壤亦能很快地被再次利用 (邱，2007)。利用這樣的有機資材處理 Cr(VI)污染，是將 Cr(VI)還原為 Cr(III)，因 Cr(III)多以陽離子型態存在，較易被土壤顆粒表面負電荷所吸附。然而，土壤當中亦存在有相當多量的氧化物質，如鐵錳結核等，這些氧化物質會否會將被有機資材還原產生的 Cr(III)再次氧化為 Cr(VI)，便是研究的重點。

為研究鐵錳結核影響以有機資材復育受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤的情形，需選用可有效且快速將 Cr(VI)還原為 Cr(III)的有機資材。根據前人研究，利用大豆粕 (Soybean Meal)、米糠 (Rice bran)、堆肥 (compost) 等有機資材，可還原 Cr(VI)，其中以大豆粕因分解速率快，而能有效地在較短時間內還原 Cr(VI) (邱，2007)。因此本研究選用大豆粕來進行高铁錳結核含量之土壤中 Cr(VI)污染的復育，進而探討有機質還原之後產生的 Cr(III)，被土壤中鐵錳結核再氧化之情形。

### 2.4.1 鐵錳結核對 3 % 有機質還原 Cr(VI)之影響

#### 2.4.1.1 試驗土壤與有機資材之製備

##### 2.4.1.1.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1)

##### 2.4.1.1.2 有機資材之製備

實驗中添加之有機質，為已經過實驗證實能有效還原 Cr(VI)的大豆粕 (Soybean Meal, SBM) (邱，2007)，其性質如表二。有機資材添加前放入烘箱 (Zeta, ZC-965) 內以 75 °C 烘 48 小時，研磨過 80 mesh 篩網。

#### 2.4.1.2 鐵錳結核對 3 % 有機質還原 Cr(VI)之影響之模擬田間實驗

實驗模擬土壤於田間含水量下，以不同鐵錳結核含量觀察鐵錳結核對 3 % 有機質還原 Cr(VI)之影響。Cr(VI)濃度為使每公斤土壤增加 500 mg Cr(VI)，即 500 mg-Cr(VI) kg<sup>-1</sup>，係以 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>①</sup>配製。考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土 500 g (即風乾土 512.87 g)，實驗開始時於各實驗土壤 (不同鐵錳結核含量之土壤：9 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub>、18 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub> 與 27 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub> 之土壤) 中添加 2500 mg-Cr(VI) L<sup>-1</sup> 溶液 100 mL，再以蒸餾水使土壤達田間含水量，予以均勻攪拌。接著再加入 SBM 使每公斤試驗土壤增加 30 g 之有機質，使土壤有機質含量提高 3 %。

Cr(VI)與有機資材添加後即實驗開始，於實驗第 0、3、6、10、20、30 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤 pH 值 (同 2.2.1)、土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.3)、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量 (同 2.3.1.4) 以及 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.5)。每一批次 3 重複。

##### ◎ 2500 mg-Cr(VI) L<sup>-1</sup> 溶液配製-

秤取 7.0724 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 於燒杯內，溶解於蒸餾水中，完全溶解後倒入 1 L 定量瓶中，並以蒸餾水沖洗燒杯內殘餘溶液後，定量至刻線。

① K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>：重鉻酸鉀 (Potassium dichromate)，J. T. Baker，試藥級。

表二、本實驗所使用之有機資材，大豆粕的基本性質 (邱，2007)。

Table 2. The physical and chemical properties of organic amendment (Soybean Meal) used in this experiment (邱，2007).

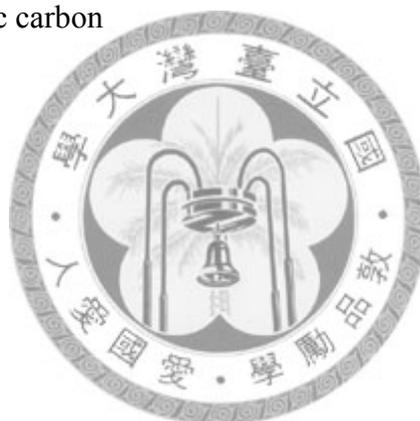
	pH†	O.M. ‡	O.C.§	Total N	DOC¶	C/N
	-----g kg <sup>-1</sup> -----					
Soybean Meal	5.7	917.8	434.0	79	54.6	5.5

†: Soil : H<sub>2</sub>O = 1 : 5

‡: O.M. = organic matter

§: O.C. = organic carbon

¶: DOC = dissolved organic carbon



## 2.4.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響

前述實驗利用已知具有還原能力之有機資材進行 Cr(VI)之還原，然而，土壤本身即具有一定量的有機質，如本實驗所使用之竹圍系土壤即有 2% 以上之有機質含量 (燒灼失重法)，因此需探討土壤原有有機質是否具有將 Cr(VI)還原為 Cr(III)之能力，此外要探討鐵錳結核含量對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響。

### 2.4.2.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1)

### 2.4.2.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響之模擬田間實驗

實驗模擬土壤於田間容水量下，以不同鐵錳結核含量觀察鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響。Cr(VI)濃度為使每公斤土壤增加 500 mg Cr(VI)，即  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ ，Cr(VI)溶液係以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  配製。考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土 500 g (即風乾土 512.87 g)，實驗開始時於各實驗土壤 (不同鐵錳結核含量之土壤) 中添加  $2500 \text{ mg-Cr(VI) L}^{-1}$  溶液 100 mL，再以蒸餾水使土壤達田間容水量，予以均勻攪拌。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。

Cr(VI)溶液添加並與土壤均勻混合添加後即實驗開始，於實驗第 0、2、5、10、20、30 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤 pH 值 (同 2.2.1)、土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.3)、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量 (同 2.3.1.4) 以及  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  可抽出 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.5)。每一批次 3 重複。

### 2.4.3 不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤之影響

#### 2.4.3.1 試驗土壤與有機資材之製備

##### 2.4.3.1.1 試驗土壤之製備 (同 2.3.1.1)

##### 2.4.3.1.2 有機資材之製備 (同 2.4.1.1.2)

#### 2.4.3.2 觀察不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤的影響之 模擬田間實驗 (實驗期為 10 天)

實驗模擬土壤於田間容水量下，添加有機資材對土壤中 Cr(VI)還原的短期影響。使用之土壤為高铁錳結核含量之土壤 ( $27 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ )，Cr(VI)濃度為使每公斤土壤增加 500 mg Cr(VI)，即  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ ，Cr(VI)溶液係以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  配製。考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土 100 g (即風乾土 102.57 g)，實驗開始時於各實驗土壤中添加  $2500 \text{ mg-Cr(VI) L}^{-1}$  溶液 20 mL，再以蒸餾水使土壤達田間容水量，予以均勻攪拌。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。接著再加入 SBM 使每公斤試驗土壤增加 10、20 g 之有機質，使土壤有機質含量提高 1、2、4%。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。

Cr(VI)與有機質添加後即實驗開始，於實驗第 0、2、5、10 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.3)、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量 (同 2.3.1.4)。每一批次 3 重複。

#### 2.4.3.3 觀察不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之中鐵錳結核含量土壤的影響之 模擬田間實驗 (實驗期為 30 天)

實驗模擬土壤於田間容水量下，添加有機資材對土壤中 Cr(VI)還原的長期影響。使用之土壤為中鐵錳結核含量之土壤 ( $18 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ )，Cr(VI)濃度為使每公斤土壤增加 500 mg Cr(VI)，即  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ ，Cr(VI)溶液係以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  配製。

考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土 100 g (即風乾土 102.57 g)，實驗開始時於各實驗土壤中添加 2500 mg-Cr(VI) L<sup>-1</sup> 溶液 20 mL，再以蒸餾水使土壤達田間容水量，予以均勻攪拌。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。接著再加入 SBM 使每公斤試驗土壤增加 10、20 g 之有機質，使土壤有機質含量提高 1、2、4 %。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。

Cr(VI)與有機質添加後即實驗開始，於實驗第 0、3、6、10、20、30 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤水分含量 (同 2.2.2)、土壤總 Cr(VI)含量 (同 2.3.1.3)、KCl 可抽出 Mn、Cr 含量 (同 2.3.1.4)。每一批次 3 重複。

#### 2.4.3.4 觀察添加有機資材對土壤中錳還原的影響之模擬田間實驗

實驗模擬土壤於田間容水量下，添加有機資材對土壤中錳還原的影響。使用之土壤為高鐵錳結核含量之土壤 (27 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub>)，考量實驗天數與每次取樣所需用土量，每個實驗批次土量為乾土 100 g (即風乾土 102.57 g)，實驗開始時於各實驗土壤中以蒸餾水使土壤達田間容水量，予以均勻攪拌。接著再加入 SBM 使每公斤試驗土壤增加 10、20 g 之有機質，使土壤有機質含量提高 1、2 %。反應期間內需每天觀察水量變化，使土壤於反應期間皆維持田間容水量的狀態。

有機資材添加後即實驗開始，於實驗第 0、2、5、10 天取出土壤進行分析。分析項目包括土壤水分含量 (同 2.2.2)、KCl 可抽出 Mn 含量 (同 2.3.1.4)。每一批次 3 重複。

## 2.5 統計分析

利用統計軟體 SAS (statistics analyse system) version 9.1.3 進行鄧氏新多變域測驗法 (Duncan's New Multiple Range Test)，比較實驗中各種數據的差異顯著性。



## 第三章 結果與討論

### 3.1 試驗土壤基本性質

本實驗土壤是選用土壤調查報告書 (陳, 1976) 中提到具有鐵錳結核之土壤, 該土壤係經證實具氧化能力的竹圍系土壤, 含鐵錳結核的 40 至 60 公分處為研究對象 (陳, 2008)。竹圍系土壤屬紅壤, 剖面呈現黃棕色, 具紅棕色斑紋及鐵錳結核。整體而言質地黏重, 而表土可能因受到沖積物之影響, 質地較粗。竹圍系土壤原為紅棕色, 但其位在台地中相對地位較低而平之處, 會受到水位變動影響, 因而有鐵錳結核的生成。取樣的 40 至 60 公分處土壤為灰黃棕色 (10 YR 5/2), 隨深度增加而變深為暗黃橙色 (10 YR 6/3)。此處土壤含有 2% 直徑 0.5 公分的鐵錳結核, 中心為棕色 (陳, 1976)。

試驗土壤採回至使用前封存於樣品袋中, 採樣日期為 2007 年 12 月, 本實驗於 2008 年 7 月使用。實驗前先將土壤中顆粒明顯且易取出之鐵錳結核挑出, 將土壤分為「去除鐵錳結核之竹圍系土壤」與「竹圍系鐵錳結核」, 接著將試驗材料風乾、磨碎, 並通過 5 mesh 篩網, 依各種需求將試驗材料進一步磨碎再進行土壤基本性質分析, 分析項目包括土壤 pH 值、土壤水分含量、土壤質地、土壤有機質含量 (燒灼失重法與濕式氧化法)、土壤中總鐵、錳、鉻、鋁之含量及其他型態如: 游離性氧化物、無定型氧化物等。另外亦針對土壤之易還原性錳 (easily reducible Mn,  $Mn_r$ ) 進行分析, 結果示於表三與表四。

由基本分析結果可發現土壤去除鐵錳結核後 pH 值為 5.7, 而鐵錳結核的 pH 值略高, 為 5.9, 這表示土壤是屬於偏酸性的土壤。根據質地分析結果可知土壤為黏土。土壤有機質含量分析, 以燒灼失重法 (Dry combustion) 及濕式氧化法 (Walkley-Black method) 測得的結果有些許差異: 以燒灼失重法測得去除鐵錳結核的土壤的有機質含量為 2.7%, 鐵錳結核則為 4.0%; 而以濕式氧化法測得去除鐵錳結核的土壤的有機質含量為 2.0%, 鐵錳結核則為 1.9%。燒灼失重法可能造成差異的原因為: 此方法係利用高溫將土壤中有機質轉變為  $CO_2$ , 但在此高溫下,

亦可能會造成其他物質之損失，而有高估的情形；另外，有機質與有機碳換算的係數 (1.724) 亦可能為差異的來源之一，並非所有土壤中的有機質組成成分皆相同，即有機質的成份因土壤而異，但為方便起見，將此差異忽略不計。濕式氧化法中，係利用  $K_2Cr_2O_7$  中的 Cr(VI) 與土壤中有機質進行反應，Cr(VI) 被有機質還原為 Cr(III) 後，再以 Fe(II) 滴定溶液中的 Cr(VI)。竹圍系土壤中的鐵錳結核之錳含量高，可能會將已被還原的 Cr(III) 再氧化為 Cr(VI)，因此 Fe(II) 可滴定到的 Cr(VI) 量較多，此方法則可能造成高估，所以這兩種方法測定鐵錳結核的有機質含量差異頗大。

土壤之重金屬總量是利用王水消化法求得。進行試驗土壤分析前，利用標準土壤 BCR 143R 確認王水消化法中各種重金屬總量的回收率，結果發現王水消化法分析錳的回收率為 97%；鉻的回收率為 100%，因此本實驗利用王水消化法分析土壤之重金屬總量。根據王水消化法求得的總鐵 ( $Fe_t$ )、錳 ( $Mn_t$ )、鉻 ( $Cr_t$ )、鋁 ( $Al_t$ ) 的含量可得知去除鐵錳結核之土壤的鐵與錳含量分別為  $29 \text{ g kg}^{-1}$  與  $0.4 \text{ g kg}^{-1}$  (即為 2.8% Fe 與 0.04% Mn)；鐵錳結核之鐵與錳的量更高達  $122 \text{ g kg}^{-1}$  與  $3.1 \text{ g kg}^{-1}$ ，即 12% Fe 與 0.3% Mn。兩者之間鐵含量差異約 4 至 5 倍，而錳含量差異約為 7 至 8 倍。去除鐵錳結核之土壤總鉻含量為  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ，顯示土壤沒有鉻污染的情形 (土壤中鉻污染管制標準為  $250 \text{ mg kg}^{-1}$ )。總鋁含量，去除鐵錳結核之土壤為  $54 \text{ g kg}^{-1}$ ，鐵錳結核則為  $48 \text{ g kg}^{-1}$ 。

許多研究指出可利用各種抽出劑定義土壤中錳氧化物的氧化能力大小 (Gambrell, 1996; Chon *et al.*, 2008)。本研究係利用醋酸銨與碘化鉀溶液抽出土壤中的易還原性錳 ( $Mn_r$ )，藉此比較去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核中氧化錳氧化能力的差異。實驗求得去除鐵錳結核之土壤其易還原性錳含量為  $253.7 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $9 \text{ meq kg}^{-1}$ )；而鐵錳結核的易還原性錳含量為  $1877.5 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $68.35 \text{ meq kg}^{-1}$ )。再者，由於試驗土壤係利用「去除鐵錳結核之土壤」與「鐵錳結核」以不同比例混合成不同錳含量變級的試驗土壤，就易還原性錳含量而言，雖然去除鐵錳結核之土壤的易還原性錳含量不高 ( $9 \text{ meq kg}^{-1}$ )，但鐵錳結核卻是去除鐵錳結核之土壤的 7 倍之

多。因此本實驗中若以土壤中總錳來區分，可能無法明顯比較出氧化能力之差異，故以易還原性錳的量計算混合所需使用的土量。

為確保混合後試驗土壤之均勻度，混合後的土壤以王水消化法求出總鐵、錳、鉻、鋁的含量，另外也以無定型鐵、錳、鋁氧化物的含量與游離性鐵、錳、鋁氧化物的含量檢視土壤混合後其性質之計算值（理論值）和實際值有無差異，列出中鐵錳結核含量之土壤 ( $18 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 之實驗結果於表五。結果顯示混合後之土壤的各種含量理論值與實際值皆相當接近，顯示土壤混合相當均勻。



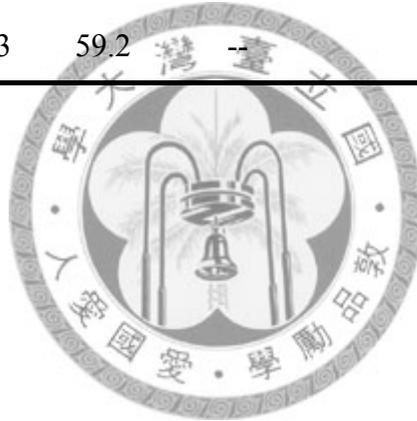
表三、去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核之基本性質。

Table 3. Physical and chemical properties of soil (Fe-Mn nodules removed) and Fe-Mn nodules.

	pH	Sand	Silt	Clay	Texture	Organic matter†	Organic matter‡
		----- % -----				----- g kg <sup>-1</sup> -----	
Soil (Fe-Mn nodules removed)	5.7	10.7	33.4	55.9	C	27	20
Fe-Mn nodules	5.9	27.5	13.3	59.2	--	40	19

†: Dry combustion

‡: Walkley-Black method



表四、去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核以各種抽出法測定其鐵、錳、鉻、鋁之含量。

Table 4. The amounts of Fe, Mn, Cr, and Al of Soil (Fe-Mn nodules removed) and Fe-Mn nodules as determined by various extraction methods.

	Fe <sub>t</sub> †	Fe <sub>o</sub> ‡	Fe <sub>d</sub> §	Mn <sub>t</sub> †	Mn <sub>o</sub> ‡	Mn <sub>d</sub> §	Mn <sub>r</sub> ¶	Al <sub>t</sub> †	Al <sub>o</sub> ‡	Al <sub>d</sub> §	Cr <sub>t</sub> †
	-----g kg <sup>-1</sup> -----										mg kg <sup>-1</sup>
Soil (Fe-Mn nodules removed)	29	0.6	19	0.4	0.2	0.3	0.3	54	1.0	2.8	60
Fe-Mn nodules	122	2.8	55	3.1	2.1	3.1	1.8	48	1.5	6.3	118

†: Total amount of iron, manganese, aluminum, and chromium as determined by aqua-regia digestion method.

‡: Amorphous iron, manganese, and aluminum oxides as determined by ammonium oxalate extraction method.

§: Free iron, manganese, and aluminum oxides as determined by dithionite-citrate-bicarbonate extraction method.

¶: Reducible manganese oxides as determined by manganese electron demand measuring method.

表五、以去除鐵錳結核之土壤與鐵錳結核混合得到之試驗土壤 (18 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub>\*)，以各種抽出法測定之鐵、錳、鉻、鋁含量與理論值之比較。

Table 5. After mixing the soil (Fe-Mn nodules removed) and Fe-Mn nodules to prepare the studied soil, comparison of amount as determined by various extraction methods between the calculated data and actual data.

		Fe	Mn	Al	Cr
		-----g kg <sup>-1</sup> -----			mg kg <sup>-1</sup>
Total amount of Fe, Mn, Al, and Cr †	Calculated data	42.86	0.835	52.65	68
	Actual data	51.73	0.784	50.23	56
Amorphous Fe, Mn, and Al oxides ‡	Calculated data	24.22	0.758	3.31	--
	Actual data	24.17	0.716	3.31	--
Free Fe, Mn, and Al oxides §	Calculated data	0.917	0.520	1.08	--
	Actual data	0.915	0.525	0.99	--

†, ‡, and §: These symbols represent the same meanings as table 4.

\* Soil with 18 meq kg<sup>-1</sup> Mn<sub>r</sub> was the mixture of 84.7 % soil (Fe-Mn nodules removed) and 15.3 % Fe-Mn nodules.

## 3.2 鐵錳結核對氧化 Cr(III)之影響

### 3.2.1 不同鐵錳結核含量對氧化 Cr(III)之影響

實驗係利用不同鐵錳結核含量的土壤與  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  進行孵育實驗，在 Cr(III)溶液加入土壤混合均勻後觀察 Cr(III)被土壤中鐵錳結核氧化為 Cr(VI)之情形(圖六)。

反應第 0 天，即土壤與含 Cr(III)溶液混合均勻後，利用鹼性消化法抽出土壤中總 Cr(VI)含量，立即發現有 Cr(VI)的產生，低鐵錳結核含量之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 有  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  之總 Cr(VI)，而高鐵錳結核含量之土壤 ( $27 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 約有  $53 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)，此時三種土壤的總 Cr(VI)的產生量已具顯著差異。反應第 2 天，各土壤之總 Cr(VI)產生量明顯增加，約為  $70$  至  $132 \text{ mg kg}^{-1}$  (佔所添加之  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  的  $14$  至  $26\%$  左右)，鐵錳結核含量最高與最低者的總 Cr(VI)產生量可相差至  $2$  倍左右，此時土壤中之氧化作用較佔優勢。反應第 5 天與第 10 天，總 Cr(VI)的產生量趨於平緩，表示鐵錳結核中的錳與 Cr(III)反應趨於緩和，鐵錳結核中的錳因為與 Cr(III)發生反應而還原、消耗。反應第 20 天各種鐵錳結核含量的土壤之總 Cr(VI)的產生量皆達反應期間最高點。反應第 30 天時，總 Cr(VI)的產生量有稍稍減少的情形，表示土壤中還原作用較佔優勢，將 Cr(III)氧化產生的 Cr(VI)再還原為 Cr(III)。而反應的第 10 至 30 天，三種鐵錳結核含量的土壤之間總 Cr(VI)含量皆具顯著差異(見表六)。

取得實驗結果後，將不同鐵錳結核含量土壤以鹼性消化法抽出之總 Cr(VI)產生量隨時間變化的數據利用 Elovich 方程式進行套配，以求得不同鐵錳結核含量土壤與  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  反應後，鐵錳結核氧化 Cr(III)產生 Cr(VI)之反應速率常數(圖六)。Chien 與 Clayton (1980) 曾利用 Elovich 方程式來描述土壤中磷吸附與釋放之作用，根據本實驗情形修飾該式後，描述本實驗中 Cr(VI)之反應速率，如下：

$$\frac{d(C_t - C_0)}{dt} = \alpha e^{-\beta(C_t - C_0)}$$

其中  $(C_t - C_0)$  為時間  $t$  內總 Cr(VI)之產生量，當  $t = 0$ ， $(C_t - C_0) = 0$ ，而可改寫上式為：

$$C_t - C_0 = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha\beta t)$$

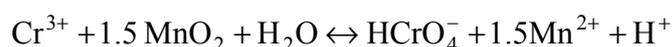
依 Chien 與 Clayton (1980) 之假設， $\alpha\beta t \gg 1$ ，則：

$$C_t - C_0 = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t)$$

將 $(C_t - C_0)$ 對 $\ln(t)$ 作圖，得到其線性關係式，該直線之斜率即為 $(1/\beta)$ ，在本實驗中代表反應速率常數。這些不同鐵錳結核含量之土壤與 $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ 反應後，根據上式求得之總 $\text{Cr(VI)}$ 產生的反應速率常數分別為：低鐵錳結核含量之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 為  $11.73 \text{ h}^{-1}$ 、中鐵錳結核含量之土壤 ( $18 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 為  $14.69 \text{ h}^{-1}$ 、高鐵錳結核含量之土壤 ( $27 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 為  $17.70 \text{ h}^{-1}$ 。除了以總 $\text{Cr(VI)}$ 含量之大小來比較不同鐵錳結核含量土壤之間氧化 $\text{Cr(III)}$ 能力的差異，亦可由其反應速率常數得知鐵錳結核含量較低的土壤，其反應速率常數較小 ( $k = 11.73 \text{ h}^{-1}$ )，意即，鐵錳結核含量較低的土壤，在反應期間可產生之總 $\text{Cr(VI)}$ 含量較低之外，其產生 $\text{Cr(VI)}$ 的速率也較為緩慢。

實驗中將土壤中鐵錳結核將 $\text{Cr(III)}$ 氧化為 $\text{Cr(VI)}$ 的過程中，錳還原為 $\text{Mn(II)}$ ，而溶出至土壤溶液的部份定義為「可溶性錳」，本實驗使用 $1 \text{ N KCl}$ 抽出土壤中可溶性錳之含量 (圖七)。在反應一開始的時候，低鐵錳結核含量之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 之可溶性錳為  $97 \text{ mg kg}^{-1}$ ，即  $1.77 \text{ mmol kg}^{-1}$ ，中、高鐵錳結核含量之土壤 ( $18$  與  $27 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 分別為  $1.87$  與  $1.94 \text{ mmol kg}^{-1}$ 。反應期間 $1 \text{ N KCl}$ 可抽出之可溶性錳的最大值出現在反應第20天，與最高的 $\text{Cr(VI)}$ 產生量趨勢相同。反應過程中可溶性錳可能產生之原因有二：一部份來自鐵錳結核將 $\text{Cr(III)}$ 氧化為 $\text{Cr(VI)}$ 之過程，本身還原為 $\text{Mn(II)}$ ，另一部份則是鐵錳結核中的錳被土壤中原有的有機質還原為 $\text{Mn(II)}$ 所致，由實驗方法測得的錳無法區分以上兩者。但根據鹼性消化法中可得知反應過程中有 $\text{Cr(VI)}$ 之產生，表示錳與鉻確實發生反應， $\text{Cr(III)}$ 氧化為 $\text{Cr(VI)}$ ，鐵錳結核中的錳還原為 $\text{Mn(II)}$ 。反應過程中，可溶性錳含量與總 $\text{Cr(VI)}$ 產生量沒有特定關係，可能表示 $1 \text{ N KCl}$ 並無法完全抽出土壤之可溶性錳，或可能受土壤其他因子影響，使還原釋出的 $\text{Mn(II)}$ 被固定而無法抽出。

利用純的氧化錳、含錳礦物等物質將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的研究甚多，以土壤中鐵錳結核與 Cr(III) 進行反應之研究相對較少，且絕大多數是在溶液或懸浮液中進行實驗 (Eary and Rai, 1987; Fendorf and Zasoski, 1992; 陳等人, 1993)，鉻被錳氧化物氧化的反應式如下：



由上式可知，Cr(III) 與二氧化錳反應會將電子轉移，而氧化為 Cr(VI)，二氧化錳則還原產生 Mn(II)，其中 Mn(II) 與 Cr(VI) 之莫耳數比為 1.5 : 1。然而，實際在土壤中的反應並不同於溶液實驗，會受到許多因子影響，例如：水分含量的不同或土壤中其他元素、物質之干擾等。換言之，在溶液實驗中，Cr(III) 與氧化錳或是鐵錳結核因溶解而釋出，而 Cr(III) 與 Mn(IV) 很容易就能接觸並發生反應，而在土壤中的 Cr(III) 要與錳氧化物反應，必須存在於土壤溶液中，才有機會與錳接觸並反應。再者，土壤中的鐵錳結核組成相較於合成而來的純氧化錳更為複雜，因此土壤中的鐵錳結核氧化能力的大小值得進一步探討。

試驗土壤係以醋酸銨溶液抽出其易還原性錳，低鐵錳結核含量土壤之易還原性錳含量為  $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$  (即  $4.6 \text{ mmol kg}^{-1}$ )，中、高鐵錳結核含量之土壤則分別為  $9.1$  與  $13.7 \text{ mmol kg}^{-1}$  (表七)。根據前述二氧化錳與 Cr(III) 之反應式中，可知 Mn(II) 與 Cr(VI) 的莫耳數比為 1.5 : 1，因此可利用易還原性錳含量計算土壤中的 Cr(III) 與鐵錳結核反應後應產生之總 Cr(VI) 量，低鐵錳結核含量之土壤應可產生約  $3.1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$  (即  $160 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI))，中鐵錳結核含量之土壤應可產生  $6.1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$  ( $317 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI))，而高鐵錳結核含量之土壤應可產生  $9.1 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ Cr(VI)}$  ( $473 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI))。反應過程中，Cr(VI) 產生量之平衡點出現在反應第 20 天，此時低鐵錳結核含量之土壤總 Cr(VI) 的產生量為  $97 \text{ mg kg}^{-1}$ ，(即  $1.9 \text{ mmol kg}^{-1}$ )，中、高鐵錳結核含量之土壤分別為  $2.5 \text{ mmol kg}^{-1}$  ( $128 \text{ mg kg}^{-1}$ ) 與  $3.1 \text{ mmol kg}^{-1}$  ( $159 \text{ mg kg}^{-1}$ )，與理論值上計算可產生的總 Cr(VI) 含量差異甚大，以上結果顯示土壤之鐵錳結核將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的能力不如純的二氧化錳強

烈，亦表示易還原性錳的量仍無法完全代表土壤中鐵錳結核的氧化能力。Chon 等人 (2008) 的研究中利用三種還原劑來抽出土壤中的錳，藉此比較何者較能代表錳之氧化能力，結果發現以 DCB (dithionite-citrate-bicarbonate) 與 HAHC (0.1M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 0.01M  $\text{HNO}_3$ ) 抽出的錳與土壤中錳氧化 Cr(III) 之能力有較好的相關性 (Chon *et al.*, 2008)。越強的還原劑可將土壤中的錳還原產生越多 Mn(II)，但就氧化 Cr(III) 之能力而言，越易還原的錳才越容易氧化 Cr(III)，因此較強還原劑較無法代表其所氧化 Cr(III)。上述反應式中，二氧化錳的錳為 Mn(IV)，但研究指出鐵錳結核中的氧化錳礦物組成相當複雜，而且這些由氧化錳礦物的錳是由價數混合的錳組成 (譚等人, 2000)，換言之，鐵錳結核中的氧化錳礦物包含 Mn(III) 與 Mn(IV)。反應過程中，Mn(III) 相較於 Mn(IV) 可接收的電子數較少，但也更易接收電子而還原為 Mn(II)。此外，由於本實驗模擬於田間含水量，土壤之水分含量將會影響土壤溶液中 Cr(III) 與鐵錳結核反應之速率，因而可能會低估鐵錳結核之氧化能力大小。

探討實驗中測得之總 Cr(VI) 含量經由上述反應式計算後，依照實驗結果求得土壤中應可測得的 Mn(II) 含量，並利用該計算結果與實驗中 1 N KCl 抽出之可溶性錳進行比較 (於此僅比較不同鐵錳結核含量之土壤間差異，各土壤之有機質對 Cr(VI) 還原情形應相似)。反應第 20 天，低鐵錳結核含量之土壤之可溶性錳為 95 mg  $\text{kg}^{-1}$ ，即 1.7 mmol  $\text{kg}^{-1}$ ，中、高鐵錳結核含量之土壤皆約為 2.1 mmol，與此時總 Cr(VI) 之產生量沒有比例上的關係。而反應第 20 天時，低鐵錳結核含量之土壤產生之總 Cr(VI) 含量為 1.9 mmol  $\text{kg}^{-1}$ ，根據反應式中 Cr(VI) 與 Mn(II) 之莫耳比為 1 : 1.5，所以應產生 2.8 mmol  $\text{kg}^{-1}$  Mn(II)，然而，低鐵錳結核含量在反應第 20 天時僅產生 1.7 mmol  $\text{kg}^{-1}$  的可溶性錳，比計算值低許多 (表七)。這可能如上所述，表示 1 N KCl 並無法完全抽出土壤之可溶性錳，或是在土壤中鐵錳結核將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 的過程中，錳還原釋出的 Mn(II) 又被吸附、固定而無法被抽出。總結上述結果可證實土壤中的鐵錳結核氧化 Cr(III) 之能力比純二氧化錳差，且易還原性錳含量

無法完全代表土壤中鐵錳結核之氧化能力。此外，亦證實 Cr(III)與錳在土壤中的反應因受到土壤水分含量的限制，並不同於溶液或是懸浮液中之情形，Cr(III)與鐵錳結核在土壤中的接觸相較於溶液相中更不容易。Cr(III)與鐵錳結核反應過程中，Cr(III)需先移動至鐵錳結核表面並吸附，接著鐵錳結核將 Cr(III)氧化為 Cr(VI)，而後 Cr(VI)由鐵錳結核表面脫附。

本實驗中亦測定反應過程中 pH 值隨時間之變化 (圖八)。結果發現反應過程中 pH 值改變並不大，三種不同鐵錳結核含量之土壤皆是在反應初始 pH 值有些微下降之情形，而反應後期則是緩緩上升。造成三種不同鐵錳結核含量之土壤間 pH 值差異的主因應是鐵錳結核含量的不同，以及較高鐵錳結核含量之土壤產生之總 Cr(VI)含量較高所致，因而其 pH 值較高。前人研究 pH 值對氧化錳礦物氧化 Cr(III)之影響的實驗中 (Feng *et al.*, 2006) 發現 pH 值與氧化錳礦物零電點之關係，而本實驗中 pH 值約在 4.2 至 4.4 之間，高於一般氧化錳礦物之零電點，當 pH 值高於氧化錳礦物之零電點時，氧化錳礦物表面為負電荷，利於吸附土壤溶液中之 Cr(III)。當 Cr(III)被吸附於氧化錳礦物表面時，氧化作用進行而產生陰離子態之 Cr(VI)，Cr(VI)將由氧化錳礦物表面脫附到土壤溶液中。而一般鐵氧化物之零電點範圍較廣，約由 3.3 至 8.5。本實驗之 pH 值則低於鐵氧化物之零電點，鐵氧化物表面帶負電荷而可吸附陰離子態之 Cr(VI)。

根據陳等人 (1993) 利用各種陰離子觀察其對 Cr(VI)的影響，發現由於磷酸根會與  $\text{HCrO}_4^-$  發生強烈的競爭作用，因此可完全抑制 Cr(VI)吸附於礦物或土壤表面 (陳等人, 1990; 陳等人, 1993)。本實驗  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  使用濃度為 0.01 M，前人研究 (陳, 2008) 已證實 0.01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  與其利用銅離子飽和樹脂抽出之有效性 Cr(VI)的結果是相近的，因此本研究中以 0.01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  抽出之 Cr(VI)含量來代表土壤中的有效性 Cr(VI)。結果發現隨反應時間的增加，有效性 Cr(VI)的量有些許波動 (圖九)，但於反應期間，最高的有效性 Cr(VI)含量僅約  $25 \text{ mg kg}^{-1}$  左右，並隨鐵錳結核含量增加而有效性 Cr(VI)含量有些許的增加。這對於土壤中的鐵錳結核將 Cr(III)氧化為

Cr(VI)的這個過程而言是相當重要的，儘管土壤中的鐵錳結核將 Cr(III)氧化為 Cr(VI)時，最高可產生  $159 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI) (高鐵錳結核含量之土壤，第 20 天)，但對生物體造成危害可能的 Cr(VI)比例並不高，有效性 Cr(VI)僅佔總 Cr(VI)含量的 15% 左右 (三種土壤，反應第 20 天)。也就是說，儘管土壤中的鐵錳結核氧化產生高量之總 Cr(VI)，僅少部份為有效性的 Cr(VI)。

實驗中以 1 N KCl 抽出土壤中的鉻 (包括 Cr(III)與 Cr(VI))，可抽出的部份代表存在於土壤溶液相的部份；無法抽出的部份則視為吸附於土壤顆粒表面的部份。結果發現不論鐵錳結核含量多寡，1 N KCl 可抽出的鉻皆隨反應時間的增加而有減少的情形 (圖十)，推測是土壤中的鉻漸漸地被鐵鋁氧化物吸附而無法被抽出。另外，比較不同鐵錳結核含量的土壤則可發現 1 N KCl 可抽出的鉻隨著鐵錳結核含量的增加而減少，即低鐵錳結核含量之土壤相較於高鐵錳結核含量之土壤可抽出較多的鉻，換言之，低鐵錳結核含量之土壤溶液中存在有較多的鉻，表示被吸附的量相對較少。土壤顆粒可供鉻吸附的位址，大多為鐵鋁氧化物。由於試驗土壤為以去除鐵錳結核的竹圍系土壤與竹圍系土壤之鐵錳結核混合而成，意即，隨著鐵錳結核含量的增加，試驗土壤中的鐵氧化物含量亦增加，因此會相對提供較多位址吸附土壤溶液中的鉻。

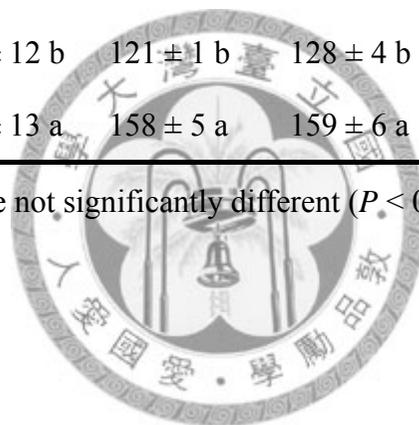
根據以上實驗結果可得知：(1) 鐵錳結核與 Cr(III)反應後，會將 Cr(III)氧化為 Cr(VI)，總 Cr(VI)的產生量與速率係隨鐵錳結核含量增加而增加；(2) 土壤中鐵錳結核的氧化能力不如純的二氧化錳；(3) 易還原性錳含量無法完全代表其氧化 Cr(III)之能力；(4) 儘管鐵錳結核會將 Cr(III)氧化為 Cr(VI)，Cr(VI)亦會被土壤吸附而降低其有效性。

表六、不同鐵錳結核含量之土壤與 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> 反應後，於各反應時間點下，各土壤之總 Cr(VI) 產生量。

Table 6. The total Cr(VI) content (mg kg<sup>-1</sup>) produced by soils which contained various amounts of easily reducible Mn as a function of time, after reacting with 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>.

Day	0	2	5	10	20	30
9 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	17 ± 6 c†	70 ± 9 c	78 ± 5 c	72 ± 11 c	97 ± 2 c	78 ± 2 c
18 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	37 ± 5 b	100 ± 19 b	107 ± 12 b	121 ± 1 b	128 ± 4 b	114 ± 6 b
27 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	53 ± 8 a	132 ± 13 a	143 ± 13 a	158 ± 5 a	159 ± 6 a	148 ± 3 a

†Within columns, means followed by the same letter are not significantly different ( $P < 0.05$ ) using Duncan's multiple range test.



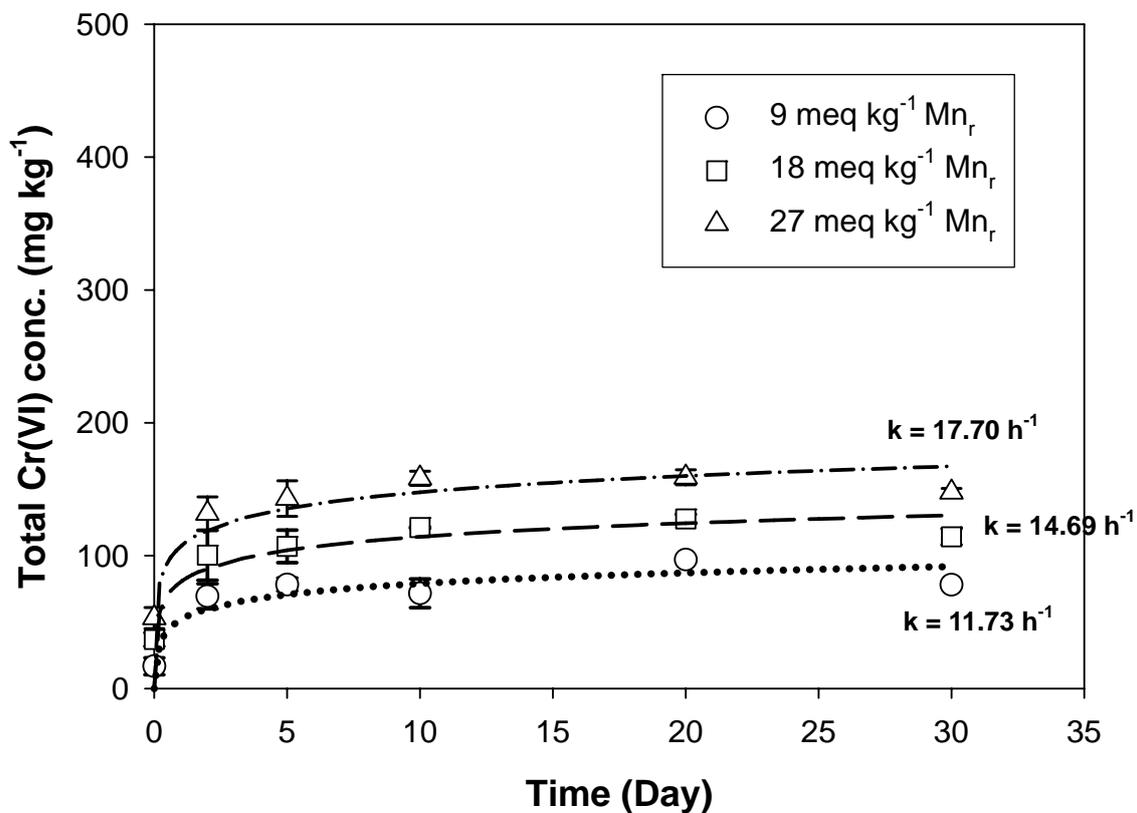
表七、不同鐵錳結核含量之土壤與 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> 反應第 20 天之總 Cr(VI) 含量和可溶性錳，依據反應式\*計算之各項莫耳數比之比較。

Table 7. Comparison among the molarity of total Cr(VI) and 1 N KCl-extractable Mn of after soils reacting with 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> for 20 days incubation, and the molarity calculated from equation\*.

	Mn <sub>r</sub> <sup>0</sup>	Cr(VI) <sub>T</sub> <sup>c</sup>	Cr(VI) <sub>T</sub> <sup>a</sup>	Mn(II) <sup>c</sup>	Mn(II) <sup>a</sup>
	-----mmol kg <sup>-1</sup> -----				
9 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	4.6	3.1	1.9	2.8	1.7
18 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	9.1	6.1	2.5	3.7	2.1
27 meq kg <sup>-1</sup> Mn <sub>r</sub>	13.7	9.1	3.1	4.6	2.1

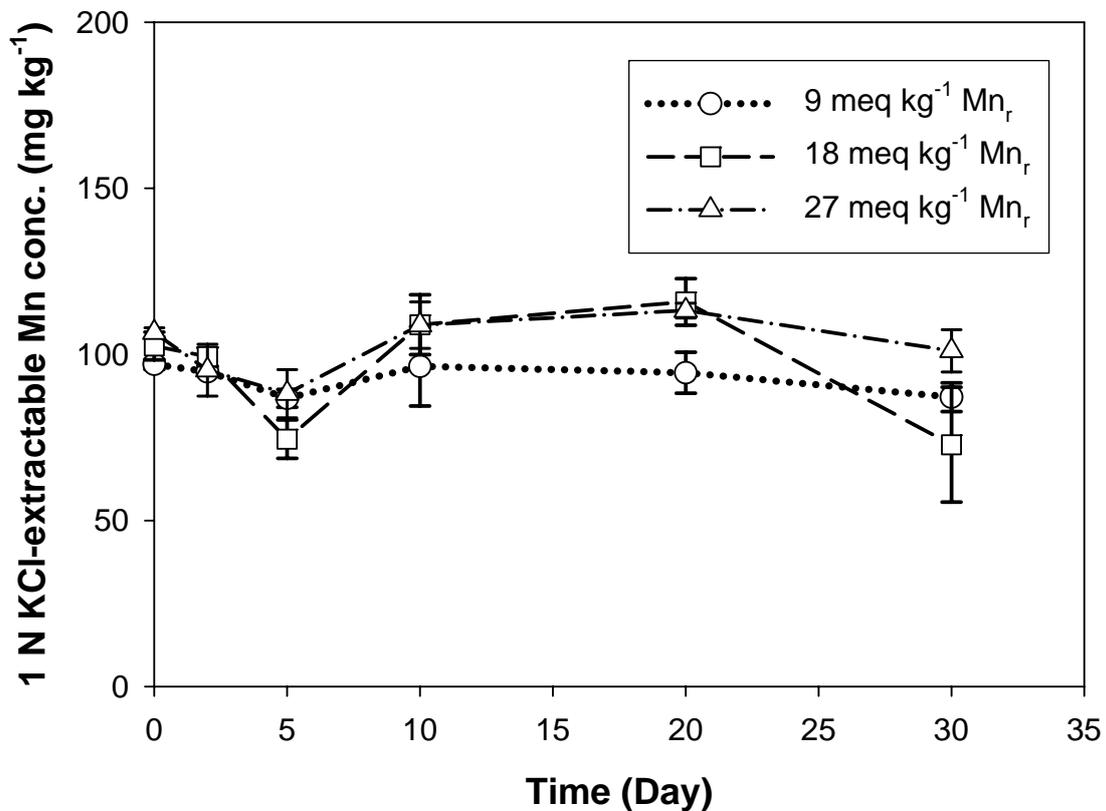
\* The equation is:  $\text{Cr}^{3+} + 1.5 \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCrO}_4^- + 1.5\text{Mn}^{2+} + \text{H}^+$  (Eary and Rai, 1987)

The superscript items, 0, represents the initial state; c represents data calculated from the above equation, a means the experiment data. The subscript items, r, represents reducible form; T represents the total amount.



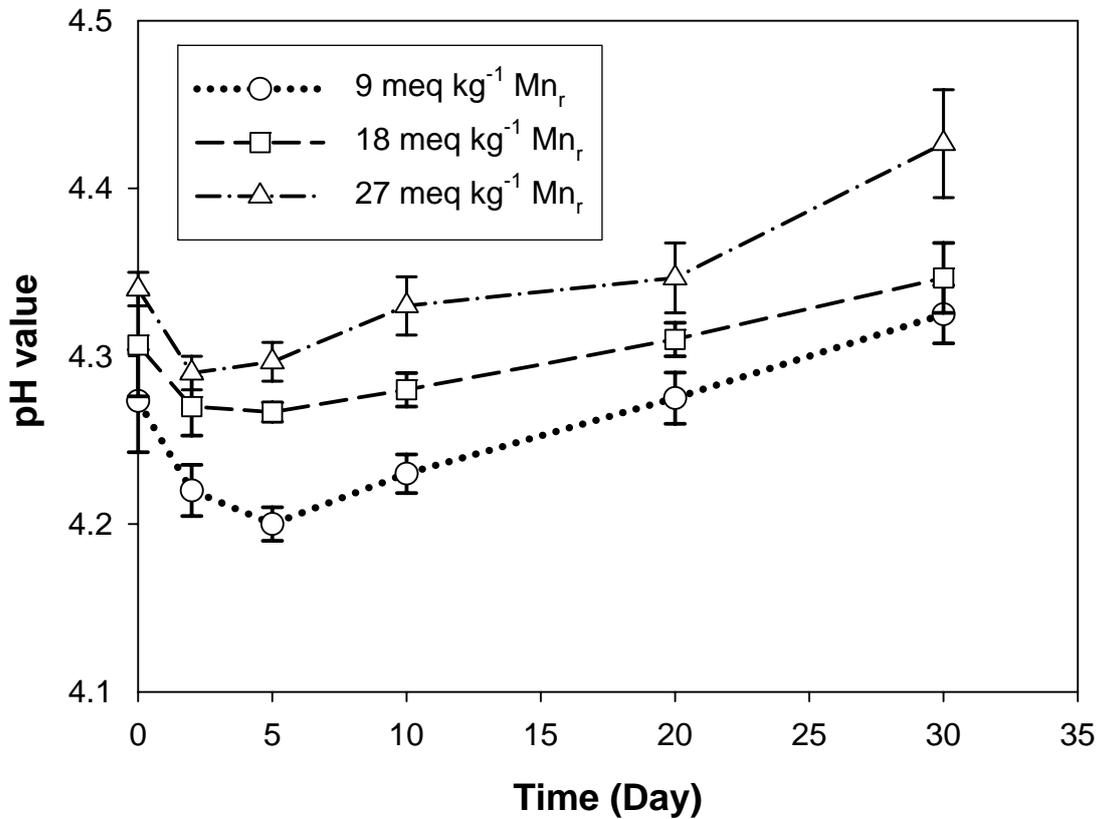
圖六、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 9、18、27 meq kg<sup>-1</sup> 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，產生之總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化，曲線為利用 Elovich 方程式進行套配之結果。

Fig. 6. The change of total Cr(VI) as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> by soils which contained 9, 18, and 27 meq kg<sup>-1</sup> easily reducible Mn, respectively. These data were described by Elovich equation.



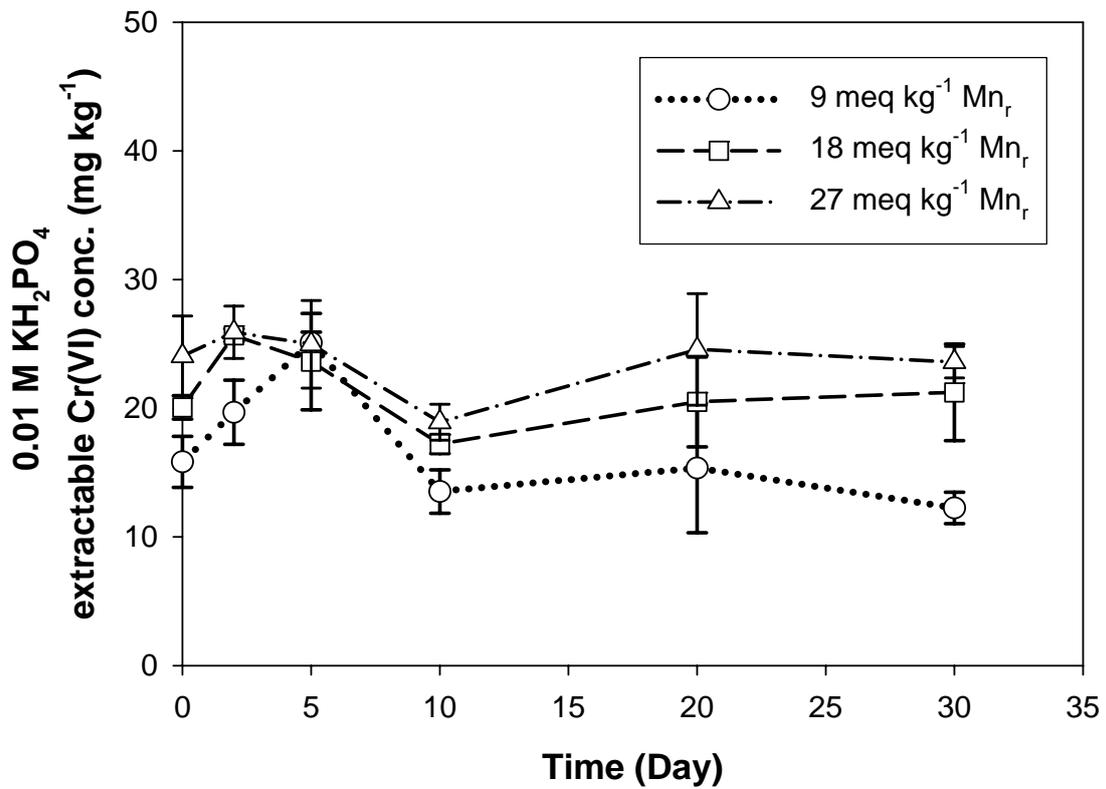
圖七、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 9、18、27 meq kg<sup>-1</sup> 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 7. The change of 1 N KCl-extractable Mn as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> Cr(III) by the soil which contained 9, 18, and 27 meq kg<sup>-1</sup> easily reducible Mn, respectively.



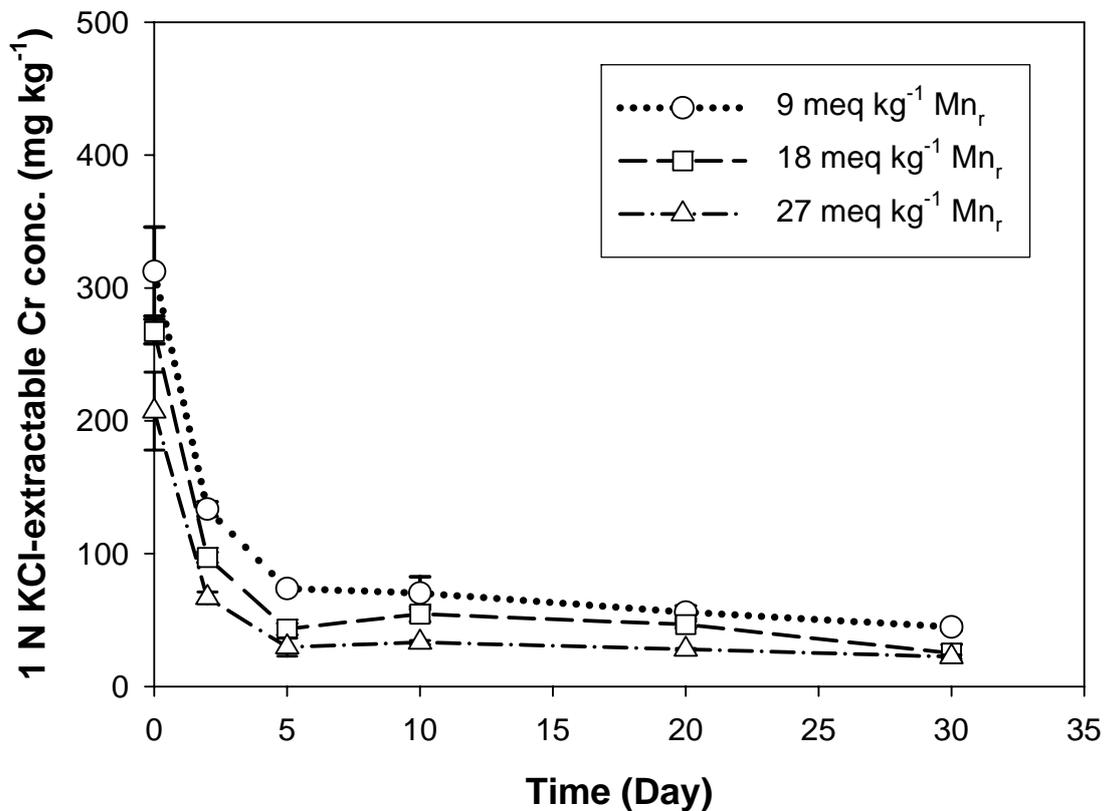
圖八、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 9、18、27 meq kg<sup>-1</sup> 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，pH 值隨孵育時間之變化。

Fig. 8. The change of pH as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> Cr(III) by the soil which contained 9, 18, and 27 meq kg<sup>-1</sup> easily reducible Mn, respectively.



圖九、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 9、18、27 meq kg<sup>-1</sup> 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 可抽出 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 9. The change of 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-extractable Cr(VI) as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> Cr(III) by the soil which contained 9, 18, and 27 meq kg<sup>-1</sup> easily reducible Mn, respectively.



圖十、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為 9、18、27 meq kg<sup>-1</sup> 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，1 N KCl 可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 10. The change of 1 N KCl-extractable Cr as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> Cr(III) by the soil which contained 9, 18, and 27 meq kg<sup>-1</sup> easily reducible Mn, respectively.

### 3.2.2 不同鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)之影響

本實驗利用相同易還原性錳含量，不同粒徑鐵錳結核之土壤觀察鐵錳結核顆粒的大小對其氧化 Cr(III)的影響。由圖十可知，反應第 0 天兩種不同鐵錳結核粒徑的土壤皆立即有 Cr(VI)的產生，鐵錳結核粒徑較大的土壤 (< 4 mm Fe-Mn nodules) 即有  $47 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)，而鐵錳結核粒徑相對較小的土壤 (< 0.2 mm Fe-Mn nodules) 則有  $64 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)的產生，顯示土壤中的鐵錳結核與添加之 Cr(III)溶液一接觸後就立即反應產生 Cr(VI)，不同鐵錳結核粒徑之土壤的 Cr(VI)產生量已具顯著差異。反應第 2 天，鐵錳結核粒徑較大的土壤已有高達  $91 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)產生；鐵錳結核粒徑較小的土壤則產生了  $137 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)，反應第 5 天後 Cr(VI)的產生逐漸緩慢，到第 20 天達到最高 Cr(VI)產生量為  $138 \text{ mg kg}^{-1}$ ，由此可知反應已逐漸趨緩，鐵錳結核粒徑較小的土壤亦有相似的趨勢。反應第 30 天，總 Cr(VI)產生量皆亦有稍微降低的情形。而兩種不同鐵錳結核粒徑的土壤之間 Cr(VI)產生量的差值在反應第 2 天時達到最大值，為  $46 \text{ mg kg}^{-1}$ ，之後兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤之間皆維持顯著差異，但差距沒有太大變化，這或許表示鐵錳結核粒徑對氧化 Cr(III)造成的影響僅在反應初始較為明顯 (表八)。

取得實驗結果後，將不同鐵錳結核粒徑之土壤以鹼性消化法抽出之總 Cr(VI)產生量，隨時間變化的數據利用 Elovich 方程式進行套配，以求得不同鐵錳結核粒徑之土壤與  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  反應後，鐵錳結核氧化 Cr(III)產生 Cr(VI)之反應速率常數 (圖十一)。不同鐵錳結核粒徑之土壤與  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  反應後，根據方程式求得之總 Cr(VI)產生之反應速率常數分別為：鐵錳結核粒徑較大的土壤為  $14.69 \text{ h}^{-1}$ 、鐵錳結核粒徑較小的土壤為  $18.92 \text{ h}^{-1}$ 。除根據總 Cr(VI)含量比較不同鐵錳結核粒徑之土壤對 Cr(III)氧化能力之間的差異，我們亦可由反應速率常數得知鐵錳結核粒徑較大的土壤，其反應速率常數較小，推測是因粒徑較大的鐵錳結核與 Cr(III)反應較不容易，因而總 Cr(VI)產生量較低。也就是說，鐵錳結核含量粒徑較大的土壤，在反應期間可產生之總 Cr(VI)含量較低之外，其產生 Cr(VI)的速

率亦較為緩慢。

先前實驗 (陳, 2008) 是直接將含鐵錳結核之土壤磨細至 0.2 mm 得到試驗土壤 (實驗過程中未將鐵錳結核挑出), 本實驗中以 0.2 mm 的鐵錳結核與 0.2 mm 去除鐵錳結核之土壤混合得到易還原性錳含量為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之試驗土壤。將鐵錳結核磨細確實會增加反應的均勻度, 本實驗中鐵錳結核粒徑較小的土壤與鐵錳結核粒徑較大的土壤相較之下, 產生了較多的 Cr(VI), 但即使是粒徑為 4 mm 的鐵錳結核, 在土壤中與  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  反應後, 仍會很快反應產生 Cr(VI), 且最高可產生  $138 \text{ mg kg}^{-1}$  總 Cr(VI)。對實驗結果而言, 為了土壤混合之均勻度而將鐵錳結核經研磨後再使用, 會增加錳核暴露之情形, 因此確實會高估現地土壤與可 Cr(III) 反應後產生之 Cr(VI) 含量。本實驗中雖未直接利用現地土壤進行實驗, 而是將土壤由現地取回後再進行處理, 但經處理後可排除其他可能之干擾因子。但由本實驗結果可知, 對於環境而言, 即使是土壤中存在的的是大顆粒的鐵錳結核, 與 Cr(III) 反應後仍會產生 Cr(VI), 因此不可因鐵錳結核粒徑較大而忽略其與 Cr(III) 反應之可能性。

本實驗中以 1 N KCl 抽出土壤中的可溶性錳含量 (圖十二), 鐵錳結核粒徑大、小之土壤在反應的一開始分別可測得 56 至  $62 \text{ mg kg}^{-1}$  之可溶性錳, 此時兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤之可溶性錳含量並沒有顯著差異。反應第 2 天, 兩種土壤之可溶性錳含量分別增加到 75 與  $102 \text{ mg kg}^{-1}$ , 此時兩者可溶性錳含量具有顯著差異, 推測是顆粒較小的鐵錳結核比較容易與 Cr(III) 接觸, 進而發生反應, 意即顆粒較小的鐵錳結核具有較大的比表面積, 而有較多的反應位置, 因此鐵錳結核粒徑較小的土壤在這段反應期間與 Cr(III) 發生氧化反應的量較多, 這點亦可由總 Cr(VI) 產生量觀察出。但是在反應第 2 天後, 可溶性錳的含量隨反應時間沒有太大幅度的增加, 而是緩緩上升, 在本實驗中, 可溶性錳的量與鐵錳結核將 Cr(III) 氧化後產生 Cr(VI) 的趨勢相符合, 顯示了土壤中的鐵錳結核將 Cr(III) 氧化為 Cr(VI) 之後, 本身會還原會 Mn(II), 釋出為可溶性錳。

根據前人研究 (Eary and Rai, 1987) 提出的反應式，於本實驗中探討鐵錳結核的氧化能力 (表九)。這兩種鐵錳結核粒徑不同之土壤具有相同的易還原性錳量 (為  $13.7 \text{ mmol kg}^{-1}$ )，因此與 Cr(III) 反應應可產生  $9.1 \text{ mmol}$  之 Cr(VI) (即  $473 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ )。但在反應產生最高量 Cr(VI) 的第 20 天，鐵錳結核粒徑較大的土壤僅產生了  $2.6 \text{ mmol kg}^{-1}$  總 Cr(VI)，而鐵錳結核粒徑較小的土壤則產生  $3.5 \text{ mmol kg}^{-1}$  總 Cr(VI)，僅達預期產生量的 29 至 39 %。除顯示土壤中鐵錳結核的氧化能力不如二氧化錳，且於土壤中反應不同於溶液或懸浮液實驗外，最重要的一點是，即使土壤之易還原性錳含量相同，鐵錳結核粒徑的大小仍是影響反應程度的重要關鍵，不同鐵錳結核粒徑的土壤反應產生之 Cr(VI) 量是具有差異性的。儘管如此，對一土壤而言，鐵錳結核的粒徑再大，依然會很快地與 Cr(III) 反應產生 Cr(VI)，因此不可因鐵錳結核粒徑大就忽略其氧化能力。而由  $1 \text{ N KCl}$  抽出之可溶性錳來比較，可發現與鹼性消化法抽出之總 Cr(VI) 仍無比例關係。但這兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤抽出之可溶性錳在反應第 20 天時是相當接近的。

由  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$  抽出土壤中有效性 Cr(VI) 的結果 (圖十三)，可觀察出在反應初始時兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤其有效性 Cr(VI) 並沒有太大的差異，約在  $3$  至  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  左右。在反應第 2 天時，隨總 Cr(VI) 含量的增加，有效性 Cr(VI) 亦大幅增加，約為  $15$  至  $21 \text{ mg kg}^{-1}$ ，接著並沒有隨時間有太大變化，而在反應末期則有下降的趨勢。在反應期間兩種鐵錳結核粒徑不同之土壤的有效性 Cr(VI) 雖然有些許差距，以鐵錳結核粒徑相對較小的土壤之有效性 Cr(VI) 較高，但是在統計上並不具顯著差異水準。

利用  $1 \text{ N KCl}$  抽出土壤中的鉻 (可抽出部份為未被吸附的鉻；無法被抽出的部份為已被吸附的鉻)，可發現隨著反應時間的增加，土壤溶液相中的鉻快速減少，而無法抽出 (圖十四)。而在兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤中都有同樣之趨勢，並未因鐵錳結核粒徑不同而有太大的差異，這是因為兩種土壤之鐵錳結核粒徑雖然不同，但各個元素總量是相同的，這二者含有的鐵鋁氧化物含量應是相同

的，因此土壤顆粒表面可提供吸附鉻的位址基本上是相近的。這應可解釋上述的結果，也就是兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤因為鐵鋁氧化物含量相同，可提供鉻吸附的位址相似，所以 1 N KCl 可抽出的鉻含量未因為鐵錳結核粒徑不同而有太大的差異。因此，可推測這兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤之 Cr(VI)雖在反應期間皆相當高，但由於鉻被土壤所吸附，因而降低其有效性 Cr(VI)，所以這兩種鐵錳結核粒徑不同的土壤因具相似量的鐵鋁氧化物，被吸附量不具顯著差異，且有效性 Cr(VI)亦不具顯著差異。

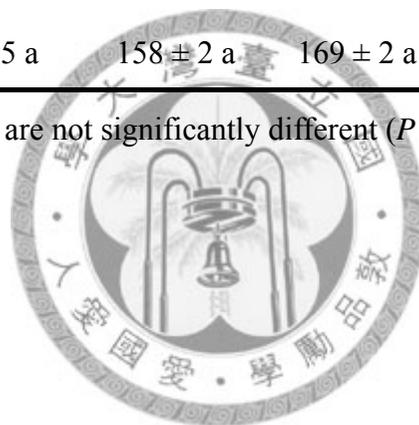


表八、不同鐵錳結核粒徑之土壤與 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> 反應後，於各反應時間點下，各土壤之總 Cr(VI)產生量。

Table 8. The total Cr(VI) content (mg kg<sup>-1</sup>) produced by soils which contained various sizes of Fe-Mn nodules as a function of time, after reacting with 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>.

Day	0	2	5	10	20	30
Fe-Mn nodules (< 4 mm)	47 ± 1 b†	92 ± 8 b	112 ± 13 b	127 ± 8 b	138 ± 11 b	119 ± 7 b
Fe-Mn nodules (< 0.2 mm)	64 ± 5 a	138 ± 5 a	158 ± 2 a	169 ± 2 a	181 ± 14 a	162 ± 8 a

†Within columns, means followed by the same letter are not significantly different ( $P < 0.05$ ) using Duncan's multiple range test.



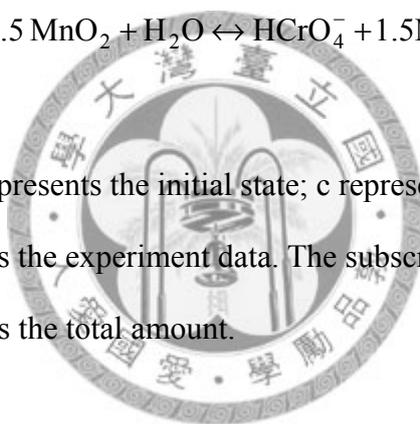
表九、不同鐵錳結核粒徑之土壤與 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> 反應第 20 天之總 Cr(VI)含量和可溶性錳，依據反應式\*計算之各項莫耳數比之比較。

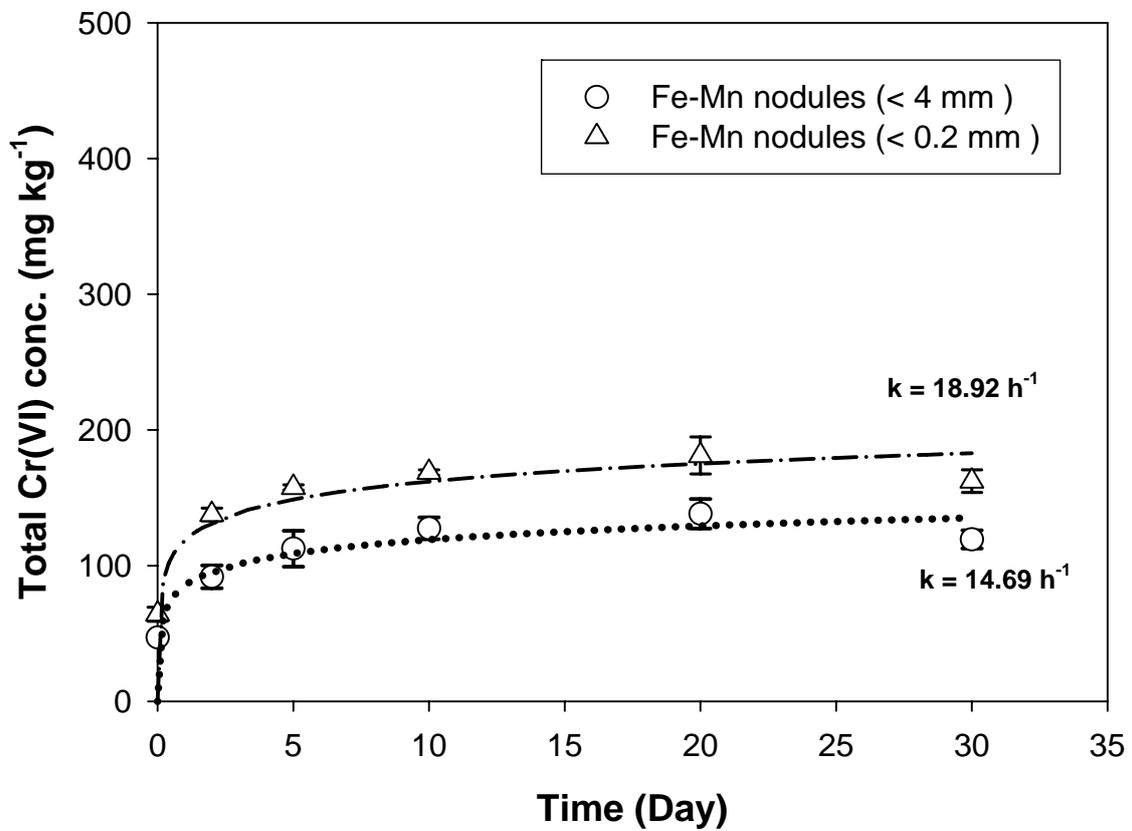
Table 9. Comparison among the molarity of total Cr(VI) and 1 N KCl- extractable Mn of after soils reacting with 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> for 20 days incubation, and the molarity calculated from equation\*.

	Mn <sub>r</sub> <sup>0</sup>	Cr(VI) <sub>T</sub> <sup>c</sup>	Cr(VI) <sub>T</sub> <sup>a</sup>	Mn(II) <sup>c</sup>	Mn(II) <sup>a</sup>
	-----mmol kg <sup>-1</sup> -----				
Fe-Mn nodules (< 4 mm)	13.7	9.1	2.6	4.0	1.7
Fe-Mn nodules (< 0.2 mm)	13.7	9.1	3.5	5.2	1.8

\* The equation is:  $Cr^{3+} + 1.5 MnO_2 + H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + 1.5Mn^{2+} + H^+$  (Eary and Rai, 1987)

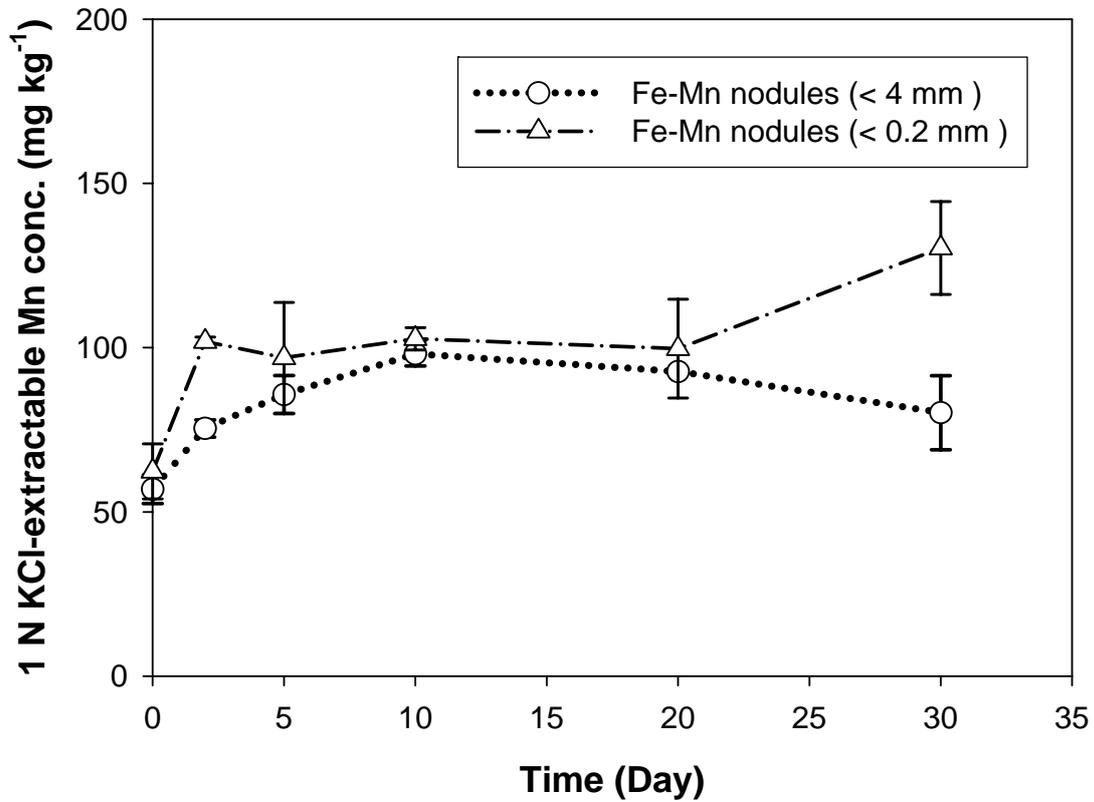
The superscript items, 0, represents the initial state; c represents data calculated from the above equation, a means the experiment data. The subscript items, r, represents reducible form; T represents the total amount.





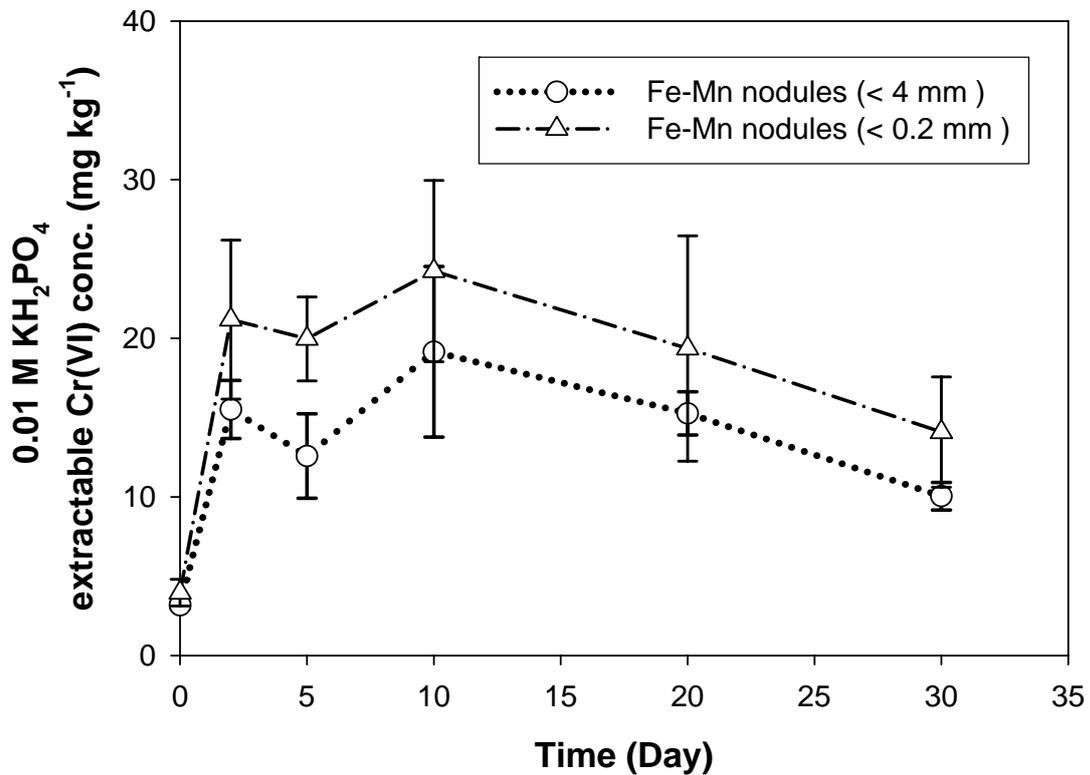
圖十一、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，產生之總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化，曲線為利用 Elovich 方程式進行套配之結果。

Fig. 11. The change of total Cr(VI) as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> by soils which contained different sizes of Fe-Mn nodules, 0.2 and 4 mm. These data were described by Elovich equation.



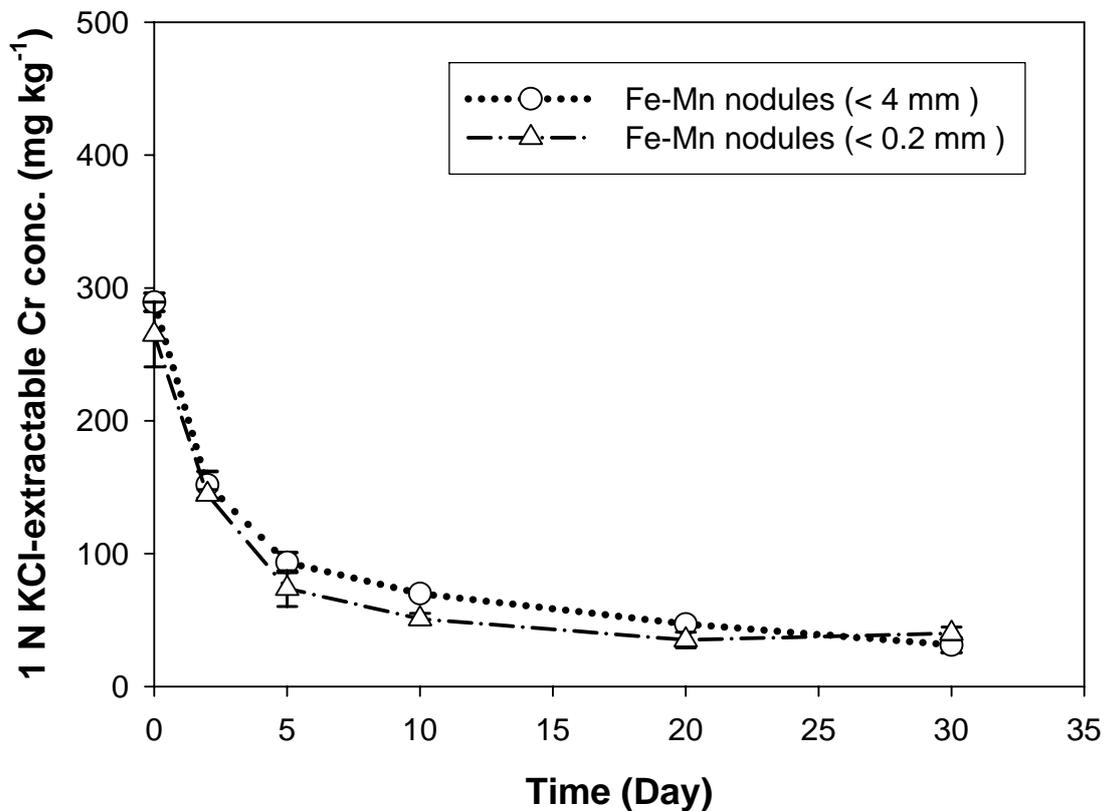
圖十二、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 12. The change of 1 N KCl-extractable Mn as a function of time during the oxidation of  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  by soils which contained different sizes of Fe-Mn nodules, 0.2 and 4 mm.



圖十三、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$ ， $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$  可抽出 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 13. The change of  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ -extractable Cr(VI) as a function of time during the oxidation of  $500 \text{ mg-Cr(III) kg}^{-1}$  by soils which contained different sizes of Fe-Mn nodules, 0.2 and 4 mm.



圖十四、鐵錳結核粒徑為 0.2、4 mm 之土壤氧化 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup>，1 N KCl 可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 14. The change of 1 N KCl-extractable Cr as a function of time during the oxidation of 500 mg-Cr(III) kg<sup>-1</sup> by the soils which contained different sizes of Fe-Mn nodules, 0.2 and 4 mm.

### 3.3 鐵錳結核對有機質還原 Cr(VI)之影響

#### 3.3.1 鐵錳結核對 3 % 有機質還原 Cr(VI)之影響

本實驗欲觀察對額外添加之 3 % 有機質 (大豆粕) 還原  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  之影響，並試圖瞭解土壤中鐵錳結核會否將額外添加之有機質還原 Cr(VI)後產生的 Cr(III)再氧化。實驗係利用相同有機質添加量，不同鐵錳結核含量之土壤進行上述實驗。反應第 0 天，包括土壤中原有的鉻與所添加之 Cr(VI)，土壤中總 Cr(VI)含量沒有太大改變，各種鐵錳結核含量的土壤之間亦無明顯差異 (圖十五)。但在反應第 3 天，土壤中總 Cr(VI)含量即有大幅度的降低，顯示土壤中的 Cr(VI)已被有機質快速地還原，以低鐵錳結核含量之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 為例，其總 Cr(VI)含量降低了約  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ，有機質有效地還原 Cr(VI)，不同鐵錳結核含量的土壤之間相比，還原程度差異不大。反應第 6、10 天，總 Cr(VI)含量持續緩緩降低，表示有機質與 Cr(VI)之作用已漸漸趨緩，但仍持續進行，以低鐵錳結核含量之土壤 ( $9 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 為例，第 10 天的總 Cr(VI)含量與第 3 天相比，差異約為  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ ，與反應初始相比，此時降低的幅度較小。另外，三種不同鐵錳結核含量的土壤差異仍不大，推測是因為有機質還原 Cr(VI)的作用過於強烈，以致於鐵錳結核將 Cr(III)再氧化為 Cr(VI)的現象不顯著。然而，在反應第 20 天，雖然總 Cr(VI)含量仍持續緩慢下降，但此時三種不同鐵錳結核含量的土壤之總 Cr(VI)含量差異最為顯著。以高鐵錳結核含量之土壤 > 中鐵錳結核含量之土壤 > 低鐵錳結核含量之土壤。Cr(VI)除了原本添加的 Cr(VI)之外，亦可能來自經還原產生的 Cr(III)被鐵錳結核再氧化產生之 Cr(VI)，實驗中無法觀察出是為何種來源，但可觀察出鐵錳結核含量多的土壤，總 Cr(VI)含量較高，推測是由於鐵錳結核將有機質還原而來的 Cr(III)再氧化為 Cr(VI)，導致於該時間點下較高鐵錳結核含量的土壤可抽出較多的 Cr(VI)，而鐵錳結核含量較低的土壤則 Cr(VI)抽出量相對較少。

前述實驗中可知，反應第 20 天時，鐵錳結核氧化 Cr(III)產生之 Cr(VI)量最高，因此本實驗中在此時可觀察到三種土壤之間差異最為顯著的情形。當鐵錳結核將

Cr(III)再氧化為 Cr(VI)時，有機質很快地又將這些 Cr(VI)還原，導致反應初期觀察不出三種不同鐵錳結核含量的土壤再氧化情形是否顯著。由於有機質還原後產生的 Cr(III)，需吸附於與鐵錳結核顆粒表面，才能進行電子轉移，而氧化為 Cr(VI)。與原添加之 Cr(VI)相比，再氧化而來的 Cr(VI)還需釋出到土壤溶液，與有機質接觸後才能進行反應，所以在反應的後期才能較明顯觀察出鐵錳結核含量不同的土壤總 Cr(VI)含量的差異。

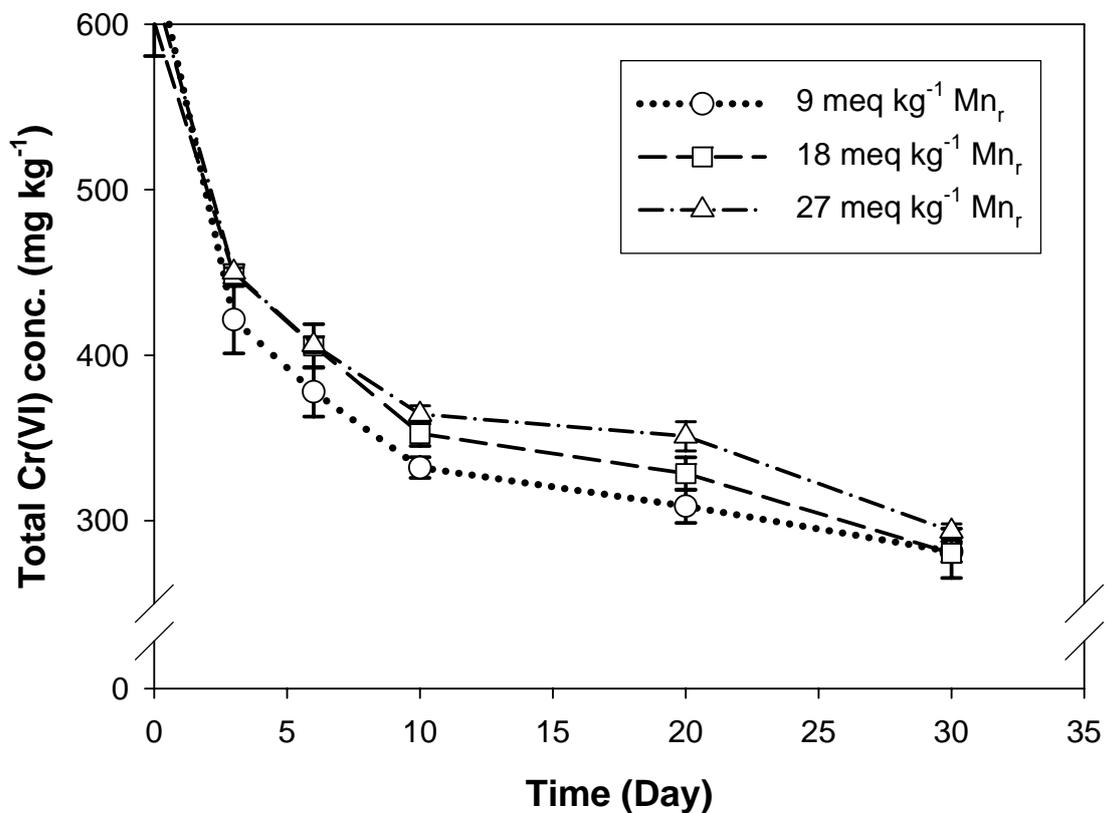
本實驗中亦利用 0.01 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  抽出土壤中有效性 Cr(VI)，在反應期間這三種土壤的有效性 Cr(VI)含量都沒有太大的差異 (圖十六)。唯中、高鐵錳結核含量之土壤可能由於鐵氧化物含量高，在反應第 10 天左右與低鐵錳結核含量之土壤的有效性 Cr(VI)含量有些許差異。觀察各個土壤之有效性 Cr(VI)隨著反應時間的變化，與總 Cr(VI)含量隨時間變化趨勢相近，即因為有機質將 Cr(VI)還原，不過在有效性 Cr(VI)的量在第 0 天至第 3 天大幅減少之後，在反應第 6 天有上升的情形，接著又繼續下降，反應最終時有效性 Cr(VI)含量在 202 至 244  $\text{mg kg}^{-1}$  之間。

利用 1 N KCl 抽出土壤中的鉻，可發現隨反應時間的增加，土壤溶液相中的鉻含量快速減少 (圖十七)，推測是因鉻被鐵鋁氧化物所吸附而無法抽出。比較三種鐵錳結核含量的土壤可發現，較高鐵錳結核含量之土壤，在反應第 0 天時即吸附了較為多量的鉻，此時三種不同鐵錳結核含量的土壤，以 1 N KCl 抽出土壤中的鉻的含量依序為低鐵錳結核含量之土壤 > 中鐵錳結核含量之土壤 > 高鐵錳結核含量之土壤。隨著反應時間的增加溶液相中鉻的含量逐漸降低，顯示鉻被吸附的量愈來愈多，而三種不同鐵錳結核含量的土壤之間的差異漸漸接近，原因可能是有機質將 Cr(VI)還原為 Cr(III)，而鐵錳結核與 Cr(III)反應，氧化產生 Cr(VI)，因而造成鐵錳結核中錳的消耗，所以可供吸附的位址減少，因此三種土壤可吸附鉻的含量愈來愈接近。

本實驗中亦測定以 1 N KCl 抽出土壤中的可溶性錳含量 (圖十八)，在反應的一開始可測得 18 至 25  $\text{mg kg}^{-1}$ ，三種不同鐵錳結核含量之土壤的可溶性錳含量有

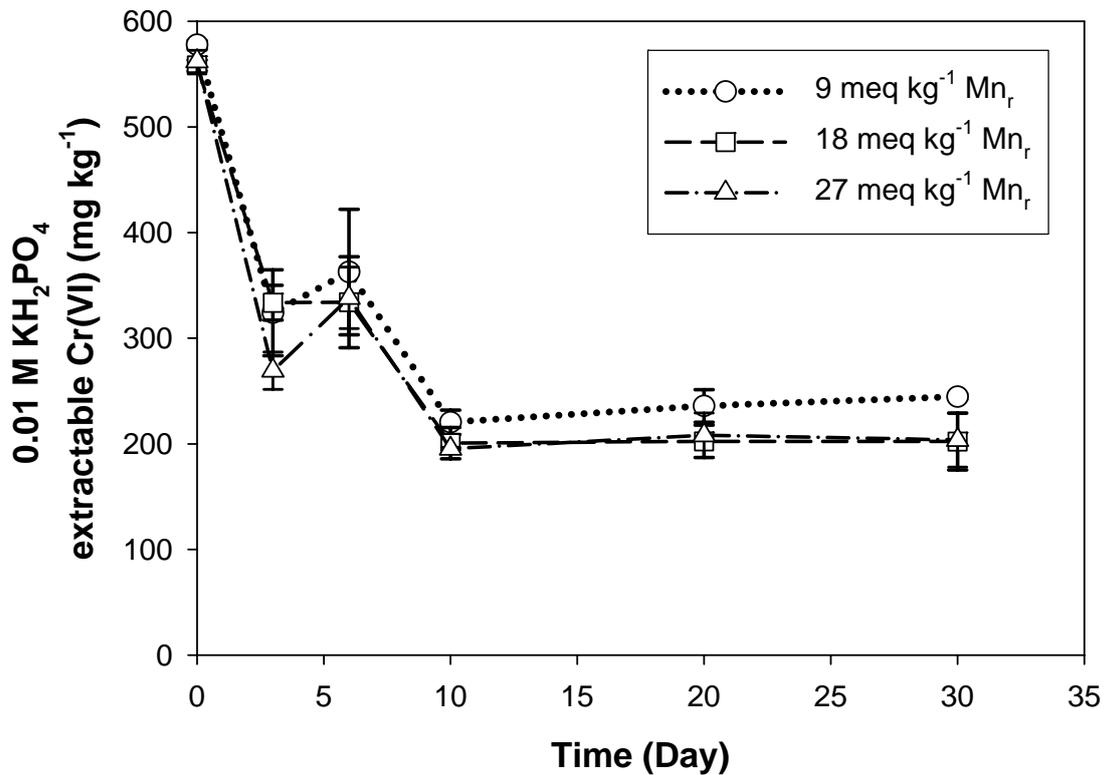
顯著差異，但係隨鐵錳結核含量降低而可溶性錳較高，這可能是由於可溶性錳會很快地被有機質鉗合，而形成無法抽出的錳。Main 與 Schmidt (1935) 觀察 Mn(II) 與蛋白質、氨基酸以及相關化合物之結合，發現 Mn(II) 會與  $\alpha$ -hydroxy acids 以及 dicarboxylic acids 形成錯合物 (Main and Schmidt, 1935)。隨反應時間增加，可溶性錳的量逐漸下降，隨著反應時間的增加，有機質鉗合錳的量亦增加，致使三種不同鐵錳結核含量之土壤的可溶性錳含量差異逐漸減小，而不顯著。





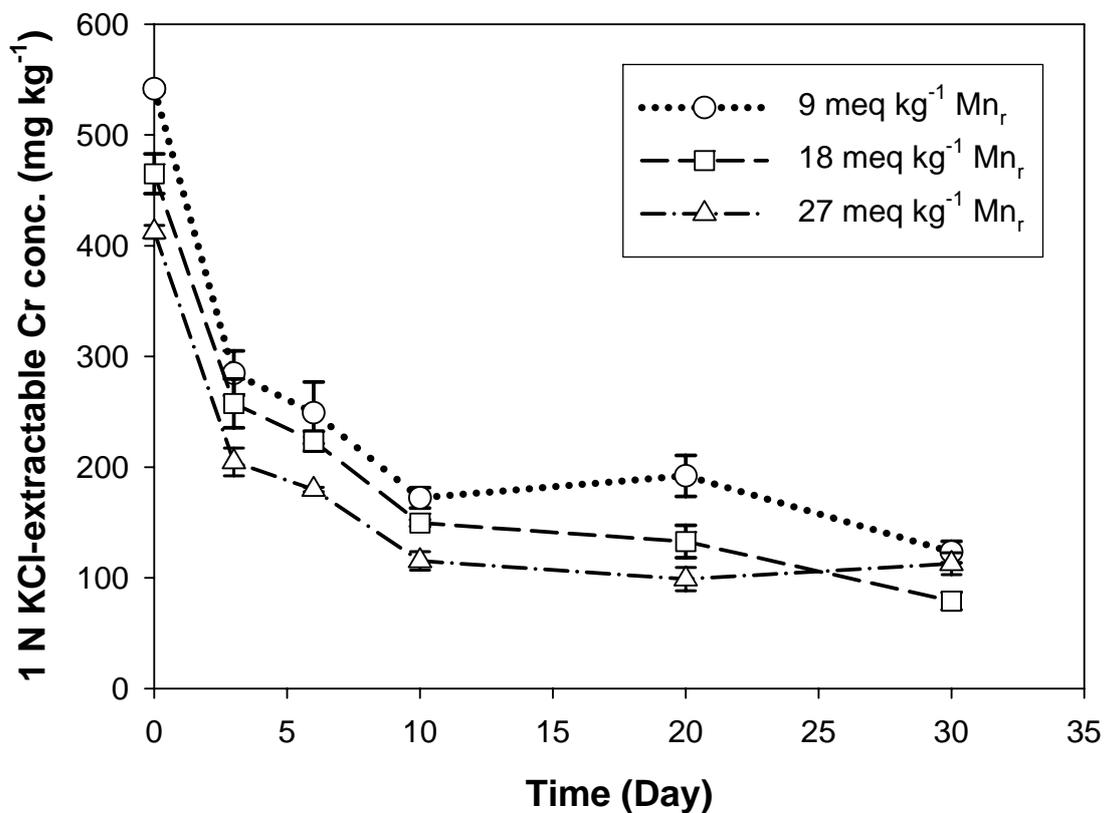
圖十五、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $9$ 、 $18$ 、 $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之  $3\%$  有機質 (大豆粕) 還原期間，總  $\text{Cr(VI)}$  含量隨孵育時間之變化。

Fig. 15. The change of total  $\text{Cr(VI)}$  as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by  $3\%$  organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $9$ ,  $18$ , and  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



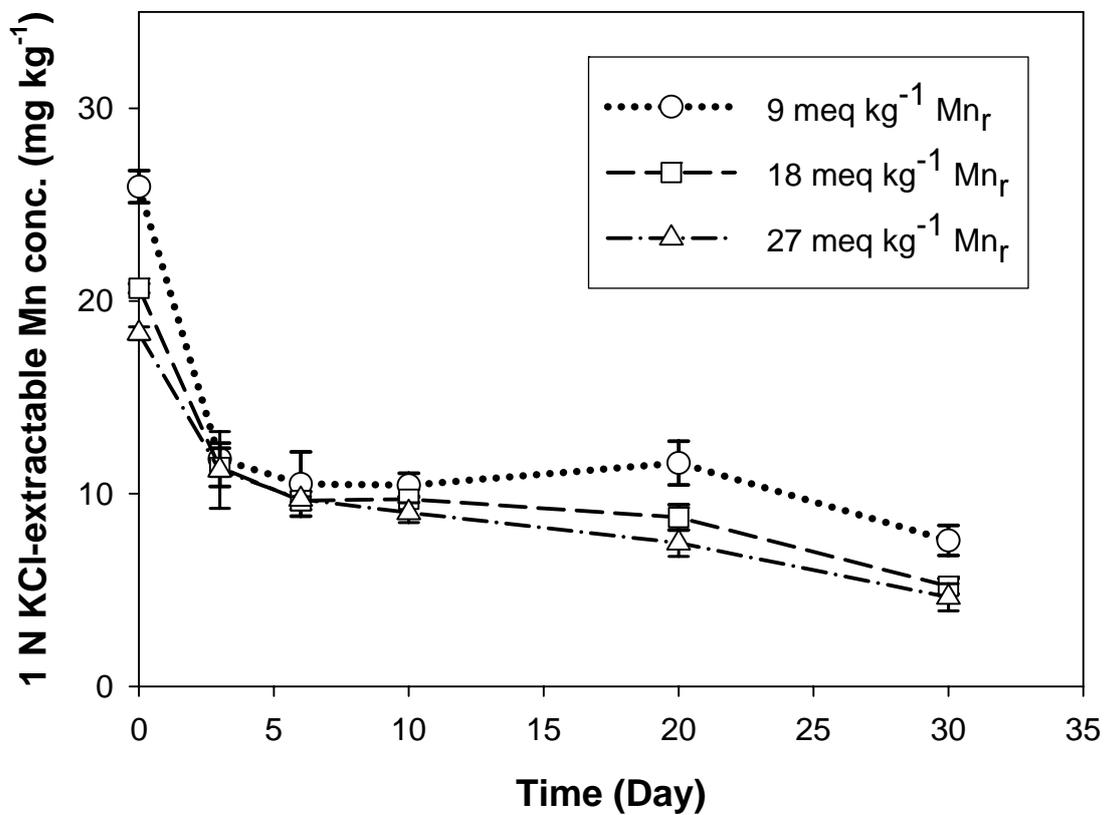
圖十六、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $9$ 、 $18$ 、 $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之  $3\%$  有機質 (大豆粕) 還原期間,  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$  可抽出  $\text{Cr(VI)}$  含量隨孵育時間之變化。

Fig. 16. The change of  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ -extractable  $\text{Cr(VI)}$  as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by  $3\%$  organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $9$ ,  $18$ , and  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖十七、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $9$ 、 $18$ 、 $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之  $3\%$  有機質 (大豆粕) 還原期間， $1 \text{ N KCl}$  可抽出 Cr 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 17. The change of  $1 \text{ N KCl}$ -extractable Cr as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by  $3\%$  organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $9$ ,  $18$ , and  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖十八、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $9$ 、 $18$ 、 $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之  $3\%$  有機質 (大豆粕) 還原期間， $1 \text{ N KCl}$  可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

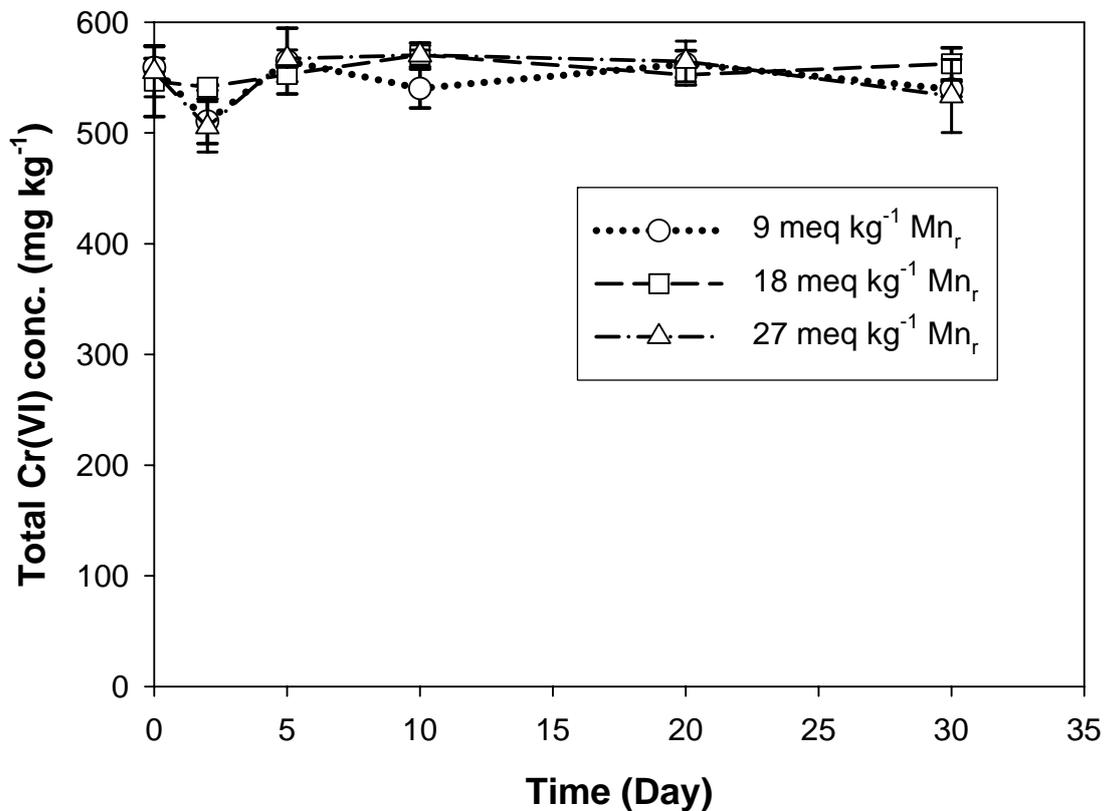
Fig. 18. The change of  $1 \text{ N KCl}$ -extractable Mn as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by  $3\%$  organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $9$ ,  $18$ , and  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.

### 3.3.2 鐵錳結核對土壤原有有機質還原 Cr(VI)之影響

本實驗於不添加任何有機資材之情形下，模擬三種不同鐵錳結核含量的土壤受 500 mg-Cr(VI) kg<sup>-1</sup> 污染之情形，並於田間含水量下進行孵育。

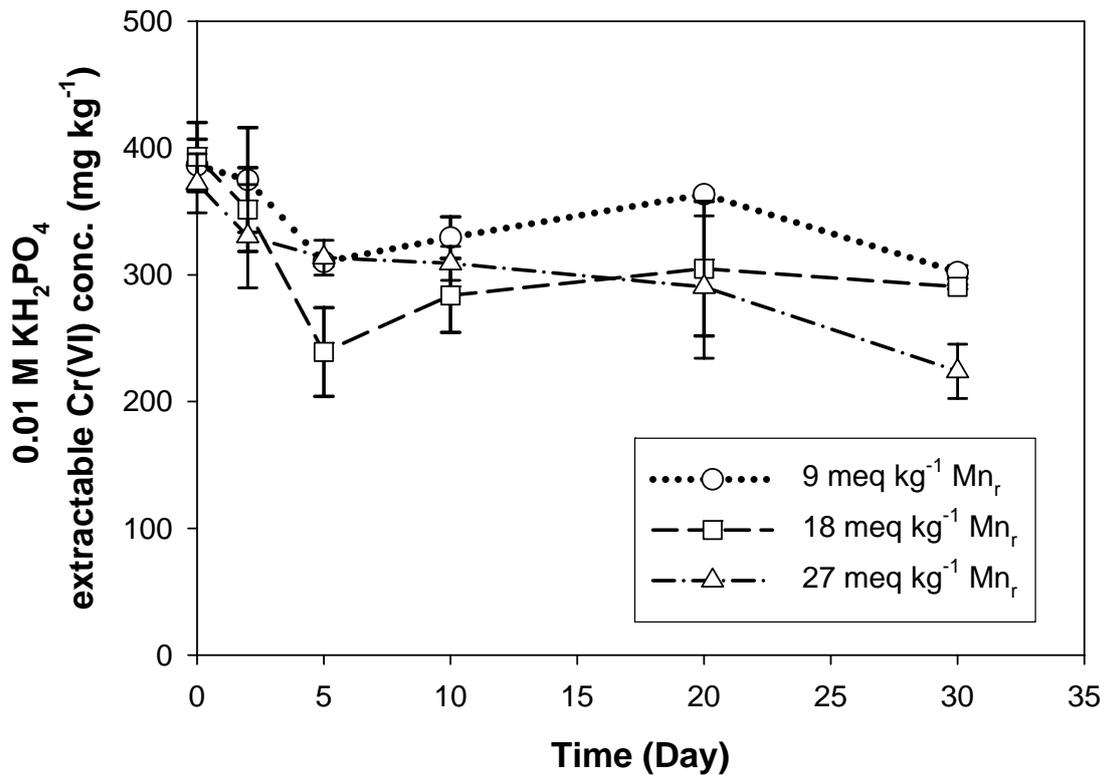
由圖十九發現反應期間內，包含土壤中原有的鉻與添加之 Cr(VI)，以鹼性消化法抽出之總 Cr(VI)量甚高，且三種不同鐵錳結核含量的土壤之間沒有太大的差異，隨時間總 Cr(VI)含量變化的情形亦無任何規律性，僅在反應第 2 天有些許下降之情形，隨後又立即上升。顯示土壤中原有有機質不具有明顯將 Cr(VI)還原為 Cr(III)的能力，推測是即使將土壤原有有機質將 Cr(VI)還原為 Cr(III)，Cr(III)也可能被鐵錳結核氧化為 Cr(VI)。由於土壤中有相當多氧化反應與還原反應同時進行，且氧化或還原反應中並沒有任何一方較為強烈，因而不易觀察出其變化情形。這顯示土壤中原有有機質無法有效地大幅降低、還原 Cr(VI)，這可能是由於土壤中原有有機質已成為穩定且不易分解的狀態，所以還原 Cr(VI)的能力低。

以 0.01 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 抽出之有效性 Cr(VI)結果 (圖二十) 顯示，隨反應時間增加，有效性 Cr(VI)含量於三種不同鐵錳結核含量的土壤皆降低，這應是由於隨反應時間增加，原來存在於土壤溶液相中的 Cr(VI)被土壤所吸附，使其有效性降低。而三種不同鐵錳結核含量之土壤的有效性 Cr(VI)含量隨著土壤中鐵錳結核含量增加而降低，可能是由於較高鐵錳結核含量的土壤具有較高含量的鐵氧化物，而可吸附較多的鉻。因此，雖然土壤中的 Cr(VI)無法被土壤中原有有機質有效地還原，但會被土壤所吸附，而降低 Cr(VI)之有效性。



圖十九、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為 9、18、27  $\text{meq kg}^{-1}$  之土壤被土壤原有有機質還原期間，總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 19. The change of total Cr(VI) as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by soil organic matter in soils which contained 9, 18, and 27  $\text{meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn, respectively.



圖二十、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $9$ 、 $18$ 、 $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被土壤原有有機質還原期間， $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$  可抽出  $\text{Cr(VI)}$  含量隨孵育時間之變化。

Fig. 20. The change of  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ -extractable  $\text{Cr(VI)}$  as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by soil organic matter in soils which contained  $9$ ,  $18$ , and  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible  $\text{Mn}$ , respectively.

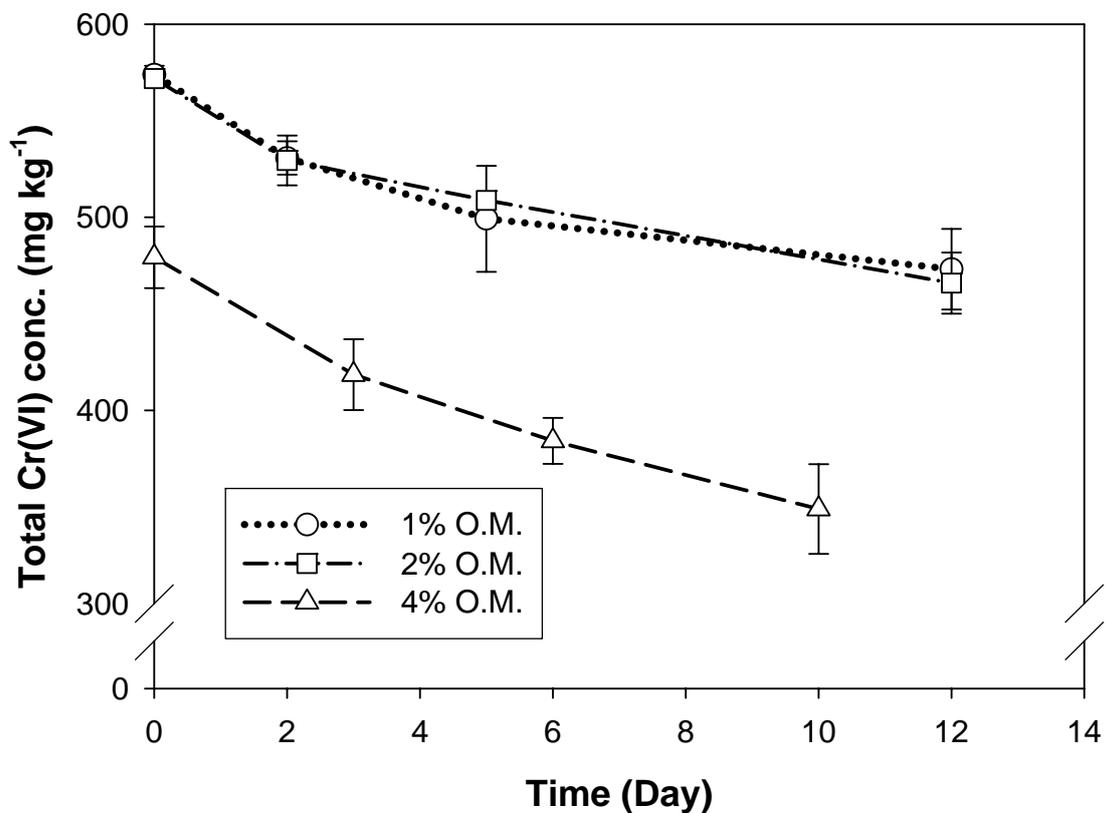
### 3.3.3 不同有機質含量對還原受 Cr(VI)污染之高鐵錳結核含量土壤之影響

前述實驗中已利用大豆粕還原土壤中之 Cr(VI)，但由於用量為使土壤增加 3% 有機質，其還原不同鐵錳結核含量之土壤中 Cr(VI) 的能力相當強烈，因此使用較低量之有機質還原高鐵錳結核含量之壤中的 Cr(VI)，並加入一組添加更高含量之有機質，藉以比較，探討不同有機質含量對還原受 Cr(VI) 污染之高鐵錳結核含量土壤之影響。使用量為使土壤增加 1、2、4% 有機質，而鐵錳結核含量則為使土壤易還原性錳量為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$ 。結果發現添加 1、2% 之有機質，這兩者所還原的 Cr(VI) 量並無太大差異，且還原的程度低，在反應第 10 天時仍有超過 85% Cr(VI) 未被還原，而添加 4% 之有機質則在反應第 6 天即可有效降低總 Cr(VI) 的量 (圖二十一)。前人研究中，添加 1、2% 之有機質到未具鐵錳結核之土壤中，試圖復育模擬 Cr(VI) 污染之土壤，結果發現在反應第 10 天左右即可大幅降低有效性 Cr(VI) 之含量 (邱，2007)。但於本實驗中，由於土壤具有鐵錳結核，可能將有機質還原而來的 Cr(III) 立即氧化，因此需添加較多量的有機質才能明顯觀察出有機質還原 Cr(VI) 的效果。

另外，為瞭解所添加之有機資材先將鐵錳結核中的錳還原的情形，進行與上述相同的實驗，添加 1、2% 之有機質，但並未添加  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$ ，以了解所添加之有機資材還原鐵錳結核中錳的情形 (圖二十二)。結果發現有機資材確實會將鐵錳結核中的錳還原，且在反應第 2 天時添加 2% 有機質的土壤中即產生了約  $76 \text{ mg kg}^{-1}$  的可溶性錳 (以 1 N KCl 抽出)，並隨反應時間增加，可溶性錳不斷增加，在反應第 10 天達  $253 \text{ mg kg}^{-1}$ ，此結果顯示所添加之有機資材會還原鐵錳結核中的錳。Cotter 與 Mishra (1968) 研究有機質對於土壤中錳平衡所扮演的角色，由於錳的有效性與其氧化還原狀態有關，有機質的存在會造成土壤呈現還原狀態，而造成可交換態的錳快速增加。另外，若添加到土壤的有機質量較少，則土壤中的錳會有再氧化 (Re-oxidation) 的情形；Misra 與 Mishra (1969) 的研究則提到有機質的增加會提高土壤中可交換態的錳 (Cotter and Mishra, 1968; Misra and Mishra,

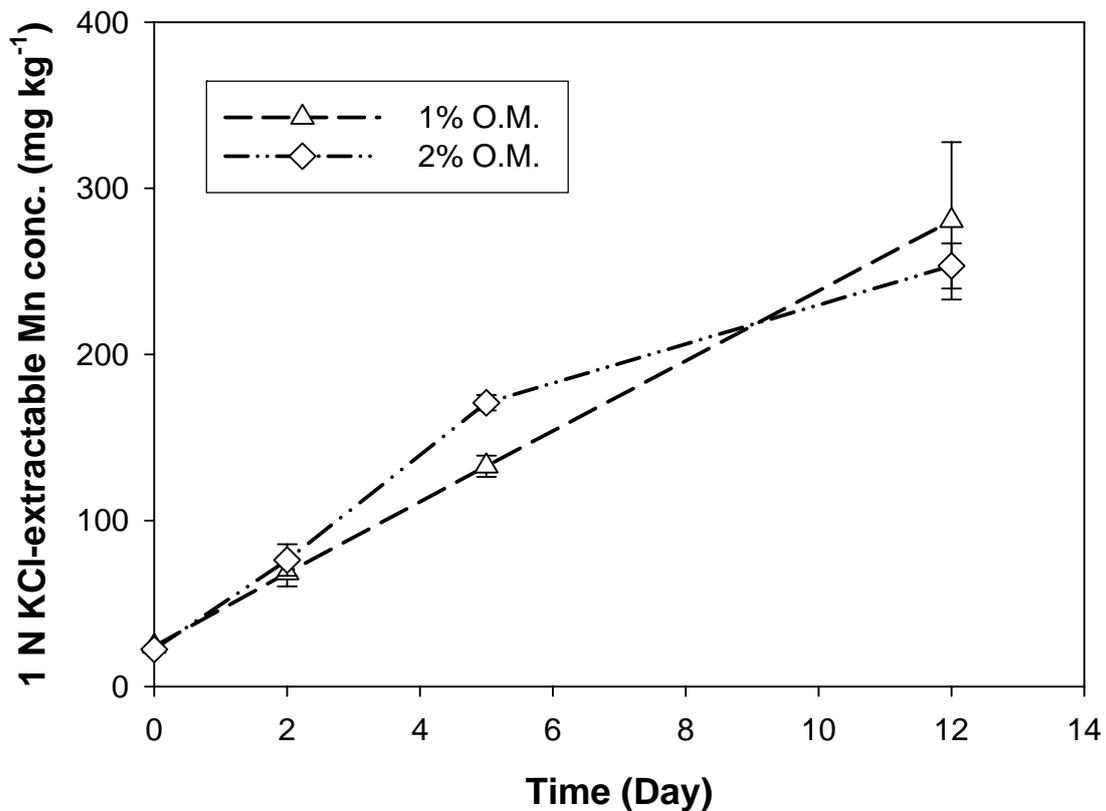
1969)。但是與有添加 Cr(VI)的實驗相較之下，有機資材還原 Cr(VI)的量遠超過其還原錳的量，應是由於土壤中的 Cr(VI)濃度遠大過錳。此外，Cr(VI)是以離子態存在於溶液中，而鐵錳結核為固體顆粒，這二者相較下，Cr(VI)較易移動且易與有機質接觸，而固體顆粒之鐵錳結核與有機質之反應則相較之下不容易。添加之有機資材雖會與土壤中的鐵錳結核發生反應，將其還原為 Mn(II)，但是當土壤中有 Cr(VI)時，有機質大部分會與 Cr(VI)反應，還原產生 Cr(III)。Dmitrenko 等人 (2006) 的研究中在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>或 Mn(IV)存在下以特定微生物還原 Cr(VI)，對該微生物而言 Cr(VI)與 Mn(IV)皆為最終電子接受者，兩者的標準還原電位 (Cr(VI)為 1333 mV，Mn(IV)為 1228 mV) 皆相當接近 O<sub>2</sub> (1228 mV)。結果發現在同一個培養基內，微生物會優先利用 Cr(VI)，且 Cr(VI)還原的速率與培養基中 Mn(IV)的存在與否無關 (Dmitrenko *et al.*, 2006)。

圖二十三為添加不同量有機質到受 Cr(VI)污染的土壤中 1 N KCl 抽出之可溶性錳含量，雖然這三種土壤皆添加相同量的 Cr(VI)並具有相同鐵錳結核含量，但可發現可溶性錳量並非隨著有機質含量的增加而增加，其次序為：2% > 1% > 4%。實驗中可溶性錳的來源可能為有機質還原而來，或是鐵錳結核將 Cr(III)氧化而來。在有機質含量高的土壤 (額外添加 4%) 中所產生的 Mn(II)可能會與存在於土壤中大量的有機質產生錯合，因此可抽出的部份相對較少。另外，比較有無添加 Cr(VI)的土壤中 1 N KCl 抽出之可溶性錳含量，發現未添加 Cr(VI)的土壤中，可溶性錳量會隨反應時間增加而增加，而模擬為受 Cr(VI)污染的土壤中，可溶性錳量隨反應時間增加而減少 (圖二十二、二十三)。



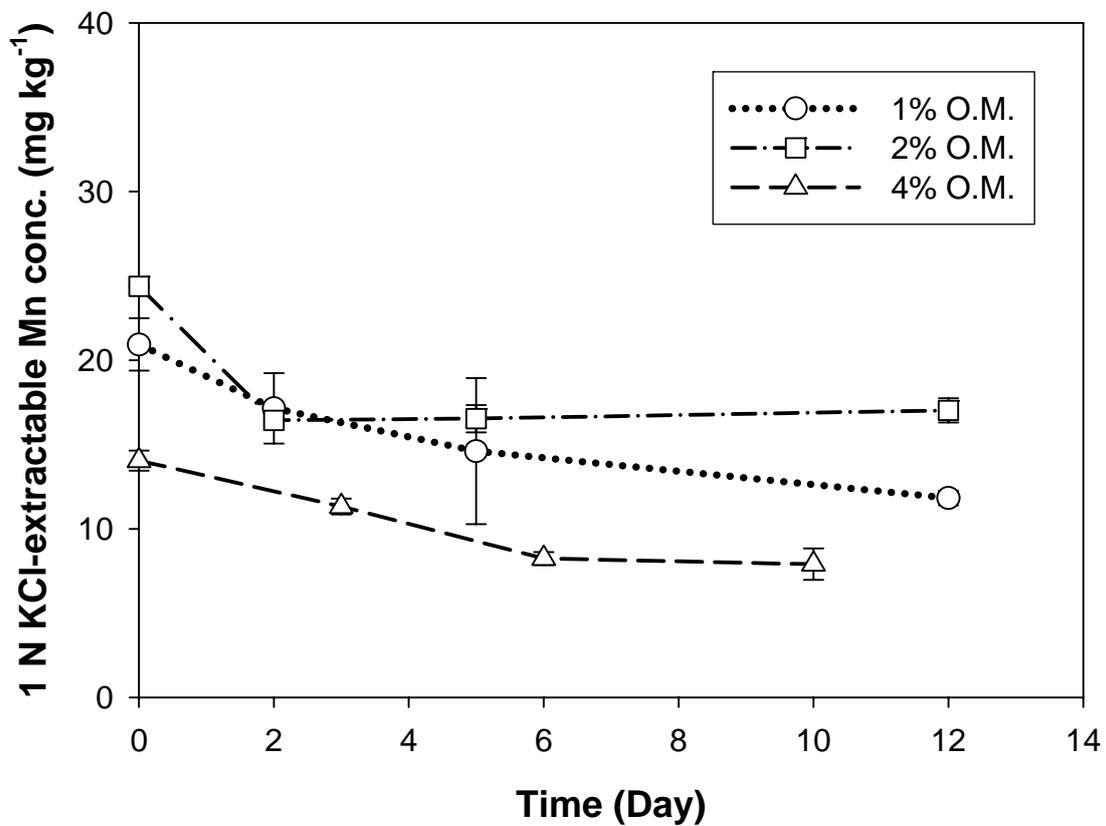
圖二十一、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1、2、4% 有機質 (大豆粕) 還原期間，總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 21. The change of total Cr(VI) as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by 1, 2 and 4 % organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖二十二、易還原性錳含量 ( $Mn_r$ ) 為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1、2% 有機質 (大豆粕) 還原期間, 1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 22. The change of 1 N KCl-extractable Mn as a function of time during the reduction by 1 and 2 % organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖二十三、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1、2、4% 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

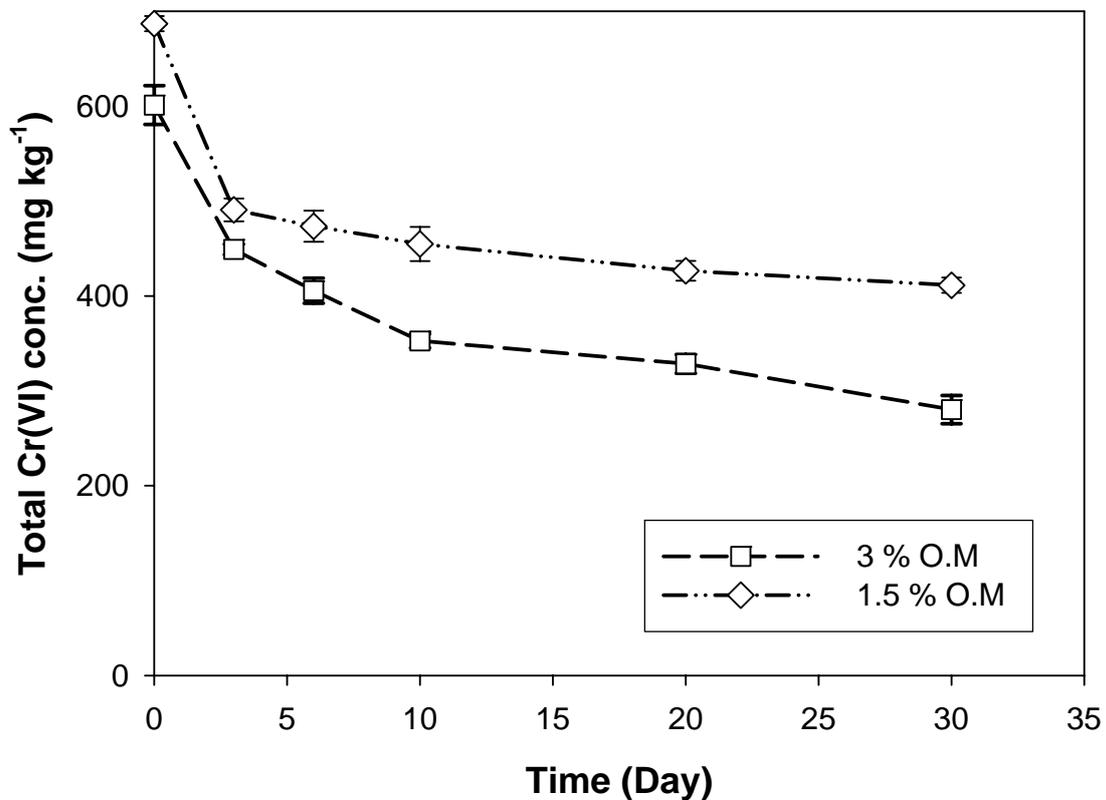
Fig. 23. The change of 1 N KCl-extractable Mn as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by 1, 2 and 4 % organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $27 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.

以上實驗為利用高鐵錳結核含量之土壤 ( $27 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 比較不同有機質含量還原 Cr(VI)之影響，且為短期反應 (10 天)，故此再選用中鐵錳結核含量之土壤 ( $18 \text{ meq kg}^{-1} \text{ Mn}_r$ ) 進行長期實驗 (30 天)，觀察不同有機質含量還原 Cr(VI)之影響。本實驗中使用之有機質含量為 1.5 與 3 % (使土壤增加 1.5 與 3 % 之有機質)。

從反應第 0 天至 30 天，這兩種有機質含量不同的土壤，還原 Cr(VI)的程度有明顯的差異，趨勢相當接近但程度差異大 (圖二十四)。有機質添加量為 1.5 % 之土壤在反應過程中總 Cr(VI)含量的共減少  $276 \text{ mg kg}^{-1}$ ，而有機質添加量為 3 % 之土壤在反應過程中總 Cr(VI)含量的變化為  $321 \text{ mg kg}^{-1}$ ，有機質含量與還原 Cr(VI)的程度並無倍數關係，這是由於土壤在反應期間不僅有有機質還原 Cr(VI)的反應發生，還有鐵錳結核將 Cr(III)氧化的反應，以及有機質還原鐵錳結核中的錳，使可用於將 Cr(III)氧化的錳量減少等許多作用同時進行之緣故。

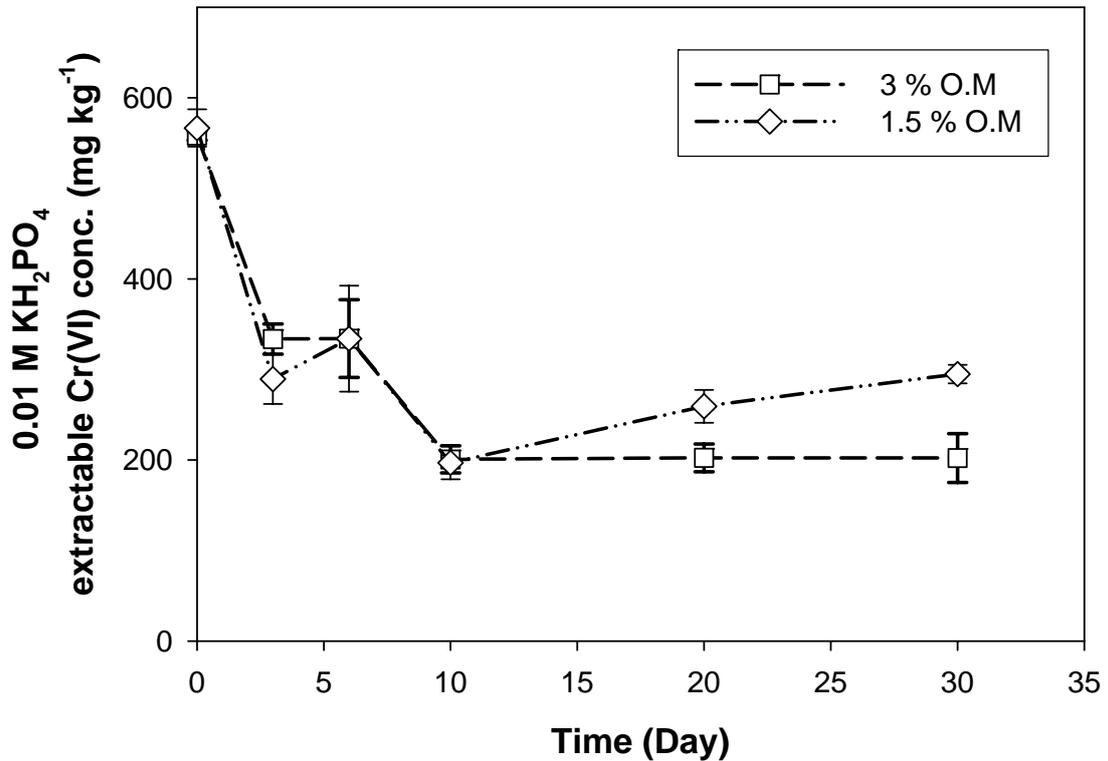
另外，比較這兩種土壤之有效性 Cr(VI)可觀察到在反應第 0 至第 10 天時，兩種土壤的有效性 Cr(VI)含量幾乎沒有差異 (圖二十五)，但在反應第 20 天後，有機質添加量為 1.5 % 之土壤的有效性 Cr(VI)緩緩增加，而有機質添加量為 3 % 之土壤則是持平，與第 10 天沒有太大差異。這可能是由於有機質添加量少，致使 Cr(VI)還原的速率低，土壤中的鐵錳結核將還原產生的 Cr(III)再氧化所致，有限的有機質將 Cr(VI)還原後被消耗，因此在反應後期有機質添加量較少之土壤 (有機質添加量為 1.5 % 之土壤) 之有效性 Cr(VI)會有緩緩增加的現象。

此實驗中，有機質添加量為 1.5 % 之土壤與有機質添加量為 3 % 之土壤的可溶性錳量同樣是隨反應時間增加而有漸漸減少的情形 (圖二十六)，反應過程中有機質含量較高的土壤之可溶性錳量較低，可印證在反應過程中鐵錳結核與還原而來的 Cr(III)反應，形成可溶性錳後快速被有機質鉗合，因此有機質含量較高的土壤可抽出的可溶性錳量反而較低。



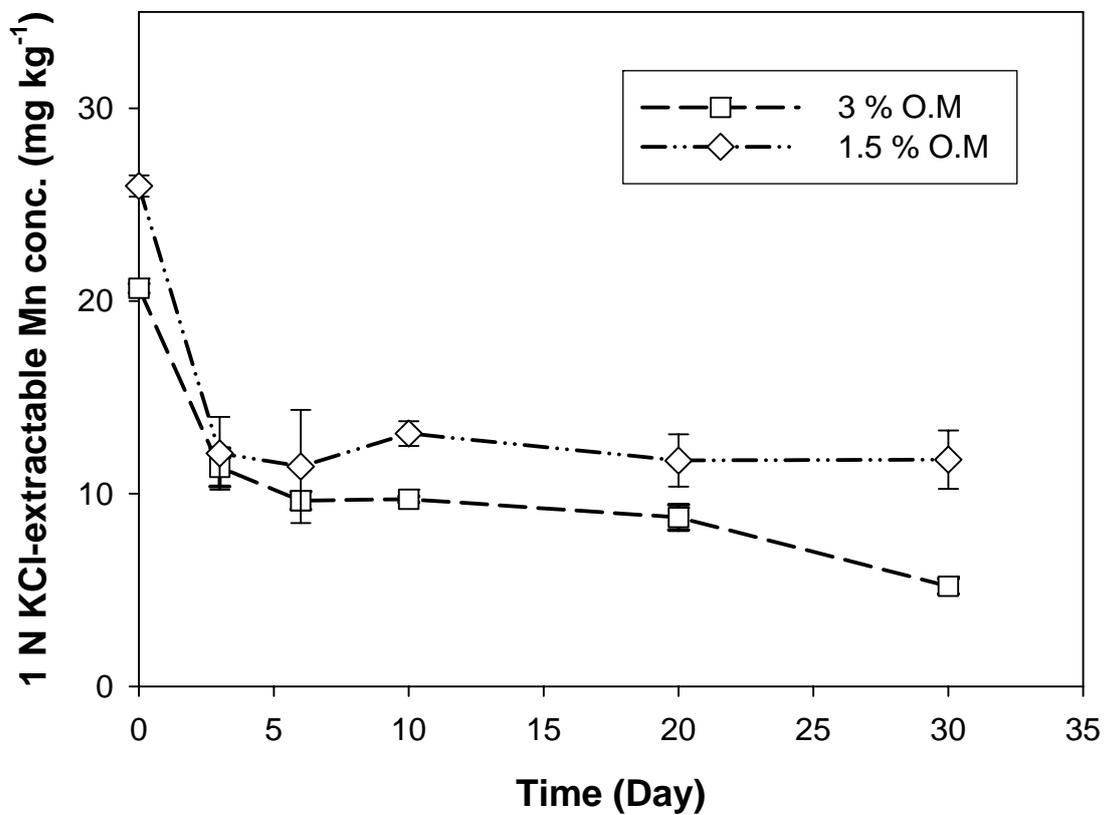
圖二十四、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1.5 與 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間，總 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 24. The change of total Cr(VI) as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by 1.5 and 3% organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖二十五、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1.5 與 3% 有機質 (大豆粕) 還原期間， $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$  可抽出 Cr(VI) 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 25. The change of  $0.01 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ -extractable Cr(VI) as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by 1.5 and 3% organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.



圖二十六、含  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  且易還原性錳含量 ( $\text{Mn}_r$ ) 為  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  之土壤被額外添加之 1.5 與 3 % 有機質 (大豆粕) 還原期間，1 N KCl 可抽出 Mn 含量隨孵育時間之變化。

Fig. 26. The change of 1 N KCl-extractable Mn as a function of time during the reduction of  $500 \text{ mg-Cr(VI) kg}^{-1}$  by 1.5 and 3 % organic matter (soybean meal, SBM) added in soils which contained  $18 \text{ meq kg}^{-1}$  easily reducible Mn.

## 第四章 結論

本研究中觀察土壤中鐵錳結核之含量與粒徑大小對其氧化 Cr(III)能力之影響，並探討利用易還原性錳量預測鐵錳結核可氧化產生 Cr(VI)的量。由不同鐵錳結核含量氧化 Cr(III)的實驗中發現，總 Cr(VI)產生量隨鐵錳結核含量的增加而增加，但與 Eary 與 Rai (1987) 提出的反應式相比可得知土壤中鐵錳結核的氧化能力並不如純的二氧化錳，且易還原性錳含量無法完全代表土壤中鐵錳結核的氧化能力。而不同粒徑鐵錳結核氧化 Cr(III)的實驗可發現，粒徑較小的鐵錳結核推測因溶液與顆粒接觸較為平均，因此可氧化產生較高量的總 Cr(VI)。以上實驗中皆觀察到較高 Cr(VI)產生量的土壤，其有效性 Cr(VI)亦較高，但是有效性 Cr(VI)僅佔總 Cr(VI)之 15 %。

添加 3 % 有機質到不同鐵錳結核含量土壤中還原 Cr(VI)的實驗中，在反應過程中由於有機質對 Cr(VI)強烈的還原，因此僅在反應第 20 天可觀察到三種不同鐵錳結核含量的土壤中，總 Cr(VI)含量差異最為顯著之情形，較高鐵錳結核含量的土壤可測得較高含量之總 Cr(VI)，推測是由於有機質還原而來的 Cr(III)被鐵錳結核再氧化所致，使得此時可測得較高含量之總 Cr(VI)。而經實驗發現土壤原有有機質對 Cr(VI)之還原效果不顯著，推測土壤原有有機質還原 Cr(VI)能力不大，即使土壤原有有機質將 Cr(VI)還原，土壤中鐵錳結核也會可能會將 Cr(III)氧化。另外，若使用較低含量之有機質 (1、2 %)，則還原 Cr(VI)之效果亦不顯著。

## 第五章 參考文獻

行政院環境保護署。2001。地下水污染監測基準。環署水字第〇〇七三六七一號。

行政院環境保護署。2002。農地土壤重金屬調查與場址列管計畫 (EPS-90-GA-13-03-90A285)。

行政院環境保護署。2003。海洋放流水標準。環署水字第〇九二〇〇八九九五七號。

行政院環境保護署。2007。放流水標準。環署水字第 0960065740 號。

行政院環境保護署。2008a。飲用水水質標準。環署毒字第 0960100652 號 (原 1998 年環署水字第〇〇四四二八號)。

行政院環境保護署。2008b。土壤污染管制標準。環署土字第 0970031435 號 (原 2001 年環署水字第〇〇七三六八四號)。

行政院環境保護署。2008c。土壤污染監測基準。環署土字第 0970091220A 號 (原 2001 年環署水字第〇〇七三六五四號)。

行政院環境保護署。2009。地下水污染管制標準。環署土字第 098003647 號 (原 2001 年環署水字第〇〇七三六八〇號)。

行政院環境保護署環境檢驗所。2002。土壤水分含量測定方法-重量法 (NIEA S280.61C)。

行政院環境保護署環境檢驗所。2003。土壤中重金屬檢測方法-王水消化法 (NIEA S321.63B)。

行政院環境保護署環境檢驗所。2003。水中六價鉻檢測方法-比色法 (NIEA W320.51A)。

行政院環境保護署環境檢驗所。2004。六價鉻鹼性消化檢測方法-比色法 (NIEA T303.11C)。

朱月珍。1982。土壤中六價鉻的吸附與還原。環境化學 5(1): 359-364。

伍淑萍。2007。六價鉻樣品保存及前處理方法之研究。正修科技大學化工與材料工程研究所碩士論文。

呂惠靖。2005。以 DCB 法萃取土壤中游离氧化鐵之探討。國立臺灣大學農業化學系碩士論文。

邱健智。2007。評估添加各種有機資材降低六價鉻污染土壤中有效性六價鉻之效果。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。

陳春泉。1976。桃園縣土壤調查報告。臺灣省農業試驗所報告第三十三號。

陳英旭、朱蔭湄、袁可能、朱祖祥。1990。土壤中鉻的化學行為研究 I. 幾種礦物對 Cr(VI)的吸附作用。浙江農業大學學報 16(2): 119-124。



陳英旭、朱祖祥、何增耀、1993。環境中氧化錳對 Cr(III)氧化機理的研究。環境科學學報 13(1): 45-50。

陳瑤瓊。2008。不同因子影響具鐵錳結核之土壤對 Cr(III)的氧化反應。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。

劉桂秋、馮雄漢、譚文峰、劉凡。2002。幾種土壤鐵錳結核對 Cr(III)的氧化特性。華中農業大學學報 21(5): 450-454。

劉桂秋、張鶴飛、劉凡、譚文峰。2003a。不同土壤鐵錳結核對 Cr(III)的氧化比較。陝西師範大學學報(自然科學版) 31(3): 110-114。

劉桂秋、譚文峰、馮雄漢、劉凡。2003b。幾種土壤鐵錳結核對 Cr(III)的氧化特性 II. pH、離子強度、溫度等因素的影響。土壤學報 40(6): 852-857。

董長勛、潘根興、蘭葉青。2006。溶液 pH 和吸附離子對水相中  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 氧化 Cr(III) 的影響研究。生態環境 15(1): 27-31。

簡士濠。2006。桃園中壢臺地不同水分境況下含鐵網紋極育土氧化還原形態特徵之鑑定與鐵錳結核生成機制。國立臺灣大學農業化學研究所博士論文。

譚文峰。2000。我國幾種土壤中鐵錳結核的物質組成與表面化學。華中農業大學資源環境與農化系博士學位論文。

譚文峰、劉凡、李永華、賀紀正、李學垣。2000。我國幾種土壤鐵錳結核中的錳礦物類型。土壤學報 37(2): 192-201.

譚文峰、劉凡、李學垣、賀紀正、胡紅青。2001。幾種土壤鐵錳結核對 Cr(III)的氧化特性(I)-氧化錳礦物類型與吸附態離子的影響。環境科學學報 21(5): 592-596。

Acar, F. N. and E. Malkoc. 2004. The removal of chromium(VI) from aqueous solutions by *Fagus orientalis L.* Bioresour. Technol. 94(1): 13-15.

Apte, A. D., S. Verma, V. Tare, and P. Bose. 2005. Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. J. Hazard. Mater. 121(2-3): 215-222.

Apte, A. D., V. Tare, and P. Bose. 2006. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. J. Hazard. Mater. 128(2-3): 164-174.

BalasoIU, C. F., G. J. Zagury, and L. Deschênes. 2001. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. Sci. Total Environ. 280(1-3): 239-255.

Baetjer, A. M. 1950. Pulmonary carcinoma in chromate workers. 1. A review of the literature and report of cases. AMA Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 2(5): 487-504.

- Banks, M. K., A. P. Schwab, and C. Henderson. 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere* 62(2): 255-264.
- Ball, D. F. 1964. Loss-on ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. *J. Soil Sci.* 15(1): 84-92.
- Bartlett, R. J. And J. M. Kimble. 1976. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.* 5(4): 383-386.
- Bartlett, R. J. and B. R. James. 1996. Chromium. p. 683-701. *In* D. L. Sparks *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis, Part 3. Number 5 in the Soil Science Society of America Book Series.* ASA and SSSA, Madison, WI.
- Bolan, N. S. and S. Thiagarajan. 2001. Retention and plant availability of chromium in soils as affected by lime and organic matter amendments. *Aust. J. Soil Res.* 39(5): 1091-1103.
- Bolan, N. S., D. C. Adriano, R. Natesan, and B. J. Koo. 2003. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *J. Environ. Qual.* 32(1): 120-128.
- Bonatti, E. and Y. R. Nayudu. 1965. The origin of manganese nodules on the ocean floor. *Am. J. Sci.* 263(1): 17-39.

- Bouyoucos, G. J. 1936. Directions for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. *Soil Sci.* 42(3): 225-228.
- Buchireddy, P. R., R. M. Bricka, and D. B. Gent. 2009. Electrokinetic remediation of wood preservative contaminated soil containing copper, chromium, and arsenic. *J. Hazard. Mater.* 162(1): 490-497.
- Chien, S. H. and W. R. Clayton. 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44(2): 265-268.
- Chon, C. M., J. G. Kim, G. H. Lee, and T. H. Kim. 2008. Influence of extractable soil manganese on oxidation capacity of different soils in Korea. *Environ. Geol.* 55(4): 763- 773.
- Chung, J. B. 1998. Chromium speciation in Cr(III) oxidation by Mn-oxides: relation to the oxidation mechanism. *Agric. Chem. Biotechnol.* 41(1): 89-94.
- Cimino, G., A. Passerini, and G. Toscano. 2000. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res.* 34(11): 2955-2962.
- Cotter, D. J. and U. N. Mishra. 1968. The role of organic matter in soil manganese equilibrium. *Plant Soil* 29(3): 439-448.
- Crerar, D. A. and H. L. Barnes. 1974. Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38(2): 279-300.

Daneshvar, N., D. Salari, and S. Aber. 2002. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake. *J. Hazard. Mater.* 94(1): 49-61.

Davies, B. E. 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38(1): 150-151.

Dawson, S. W., J. E. Fergusson, A. S. Campbell, and E. J. B. Culter. 1985. Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New Zealand. *Geoderma* 35(2): 127-143.

Demirbas, E., M. Kobya, E. Senturk, and T. Ozkan. 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA* 30(4): 533-539.

Dmitrenko, G. N., V. V. Konovalova, and T. V. Ereshko. 2006. The successive reduction of Cr(VI) and  $\text{NO}_3^-$  or Mn(IV) ions present in the cultivation medium of denitrifying bacteria. *Microbiology* 75(2): 160-164.

Dupont, L. and E. Guillon. 2003. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environ. Sci. Technol.* 37(18): 4235-4241.

Eary, L. E. and D. Rai. 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.* 21(12): 1187-1193.

Eary, L. E. and D. Rai. 1988. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.* 22(8): 972-977.

Fendorf, S. E. and R. J. Zasoski. 1992. Chromium(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 1. characterization. *Environ. Sci. Technol.* 26(1): 79-85.

Feng, X. H., L. M. Zhai, W. F. Tan, W. Zhao, F. Liu, J. Z. He. 2006. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals. *J. Colloid Interf. Sci.* 298(1): 258-266.

Feng, X. H., L. M. Zhai, W. F. Tan, F. Liu, J. Z. He. 2007. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environ. Pollut.* 147(2): 366-373.

Fulladosa, E., V. Desjardin, J. C. Murat, R. Gourdon, and I. Villaescusa. 2006. Cr(VI) reduction into Cr(III) as a mechanism to explain the low sensitivity of *Vibrio fischeri* bioassay to detect chromium pollution. *Chemosphere* 65(4): 644-650.

Fiol, N., C. Escudero, and I. Villaescusa. 2008. Chromium sorption and Cr(VI) reduction to Cr(III) by grape stalks and yohimbe bark. *Bioresour. Technol.* 99(11): 5030-5036.

Gambrell, R. P. 1996. Manganese. p. 665-682. In D. L. Sparks *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis, Part 3*. Number 5 in the Soil Science Society of America Book Series. ASA and SSSA, Madison, WI.

Gasparatos, D., D. Tarenidis, C. Haidouti, and G. Oikonomou. 2005. Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: environmental implication. *Environ. Chem. Lett.* 2(4): 175-178.

Graham, M. C., J. G. Farmer, P. Anderson, E. Paterson, S. Hillier, D. G. Lumsdon, and R. J. F. Bewley. 2006. Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Sci. Total Environ.* 364(1-3): 32-44.

Hoch, L. B., E. J. Mack, B. W. Hydutsky, J. M. Hershman, J. M. Skluzacek, and T. E. Mallouk. 2008. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium. *Environ. Sci. Technol.* 42(7): 2600-2605.

Hu, M. J., Y. L. Wei, Y. W. Yang, and J. F. Lee. 2003. Immobilization of chromium(VI) with debris of aquatic plants. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 71(4): 840-847.

Hu, M. J., Y. L. Wei, Y. W. Yang, and J. F. Lee. 2004. X-ray absorption spectroscopy study of chromium recovered from Cr(VI)-containing water with rice husk. *J. Phys.: Condens. Matter* 16(33): 3473-3478.

Kim, J. G., J. B. Dixon, C. C. Chusuei, and Y. Deng. 2002. Oxidation of chromium(III) to Cr(VI) by manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66(1): 306-315.

- Loeppert, R. H. and W. P. Inskeep. 1996. Iron. p. 639-664. *In* D. L. Sparks *et al.* (ed) Methods of soil analysis, Part 3. Chemical methods 3rd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Losi, M. E., C. Amrhein, and W. T. Frankenberger. 1994. Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 13(11): 1727-1735.
- Main, R. K. and C. L. A. Schmidt. 1935. The combination of divalent manganese with certain proteins, amino acids, and related compounds. *J. Gen. Physiol.* 19(1): 127-147.
- Manceau, A., N. Tamura, R. S. Celestre, A. A. Macdowell, N. Geoffroy, G. Sposito, and H. A. Padmore. 2003. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environ. Sci. Technol.* 37(1): 75-80.
- McKeague, J. A. and J. H. Day. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46(1): 13-22.
- McLean, E. O. 1982. Soil pH and lime requirement. p. 119-224. *In* A. L. Page *et al.* (ed) Methods of soil analysis, Part 2. 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Mehra, O. P. and M. L. Jackson. 1960. Iron oxides removed from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7(1): 317-327.

- Memon, S., D. M. Roundhill, and M. Yilmaz. 2004. Remediation and liquid-liquid phase transfer extraction of chromium(VI). A review. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 69(6): 1231-1250.
- Mertz, W. 1993. Chromium in human nutrition: A review. *J. Nutr.* 123(4): 626-632.
- Misra, S. G. and P. C. Mishra. 1969. Forms of manganese as influenced by organic matter and iron oxide. *Plant Soil* 30(1): 62-70.
- Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p. 539-579. *In* A. L. Page *et al.* (ed) *Methods of soil analysis, Part 2.* 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Oze, C., D. K. Bird, and S. Fendorf. 2007. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104(16): 6544-6549.
- Palmer, C. D. and P. R. Wittbrodt. 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environ. Health Perspect.* 92: 25-40.
- Palumbo, B., A. Bellanca, R. Neri, and M. J. Roe. 2001. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chem. Geol.* 173(4): 257-269.

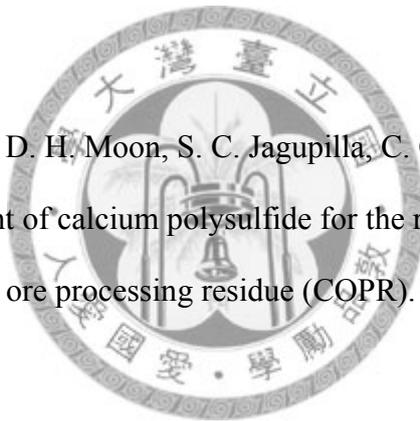
- Panichev, N., W. Mabasa, P. Ngobeni, K. Mandiwana, and S. Panicheva. 2008. The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in the environment by atmospheric oxygen during the bush fires. *J. Hazard. Mater.* 153(3): 937-941.
- Rabenhorst, M. C. 1988. Determination of organic and carbonate in calcareous soils using dry combustion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52(4): 956-959.
- Sanz, A., M. T. Garcia-González, C. Vizcayno, and R. Rodriguez. 1996. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. *Aust. J. Soil Res.* 34(5): 623-634.
- Sarin, V. and K. K. Pant. 2006. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresour. Technol.* 97(1): 15-20.
- Schwarz, K. and W. Mertz. 1959. Chromium(III) and the glucose tolerance factor. *Arch. Biochem. Biophys.* 85(1): 292-295.
- Song, J., T. Townsend, H. Solo-Gabriele, and Y. C. Jang. 2006. Hexavalent chromium reduction in soils contaminated with chromated copper arsenate preservative. *Soil Sediment Contam.* 15(4): 387-399.
- Soon, Y. K. and S. Abboud. 1991. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22(9-10): 943-954.
- Stepniewska, Z., K. Bucior, and R. P. Bennicelli. 2004. The effects of MnO<sub>2</sub> on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma* 122(2-4): 291-296.

Su, C. and R. D. Ludwig. 2005. Treatment of hexavalent chromium in chromite ore processing solid waste using a mixed reductant solution of ferrous sulfate and sodium dithionite. *Environ. Sci. Technol.* 39(16): 6208-6216.

Tan, W., F. Liu, X. Feng, Q. Huang, and X. Li. 2005. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils. *J. Colloid Interf. Sci.* 284(2): 600-605.

USEPA. 1996. Alkaline digestion for hexavalent chromium (USEPA SW-846 Method 3060A).

Wazne, M., S. C. Jagupilla, D. H. Moon, S. C. Jagupilla, C. Christodoulatos, and M. G. Kim. 2007. Assessment of calcium polysulfide for the remediation of hexavalent chromium in chromite ore processing residue (COPR). *J. Hazard. Mater.* 143(3): 620-628.



Wilkin, R. T., C. Su, R. G. Ford, and C. J. Paul. 2005. Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.* 39(12): 4599-4605.

Yingxu, C., C. Yiyi, L. Qi, H. Ziqiang, H. Hong, and W. Jianyang. 1997. Factors affecting Cr(III) oxidation by manganese oxides. *Pedosphere* 7(2): 185-192.

Zhang, J. and X. Li. 1997. Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in water. *J. Occup. Environ. Med.* 39(4): 315-319.