



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

過硫酸鹽化學氧化法對蛇紋岩及重金屬污染土壤

重金屬之釋出

Release of heavy metals from serpentine and heavy
metals-polluted soils by chemical oxidation using persulfate

戴思瑄

Sih-Syuan Dai

指導教授：陳尊賢 博士、許正一 博士

Advisors: Dr. Zueng-Sang Chen and Dr. Zeng-Yei Hseu

中華民國 一百零六年七月

July, 2017

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

過硫酸鹽化學氧化法對蛇紋岩及重金屬污染土壤
重金屬之釋出

Release of heavy metals from serpentine and heavy
metals-polluted soils by chemical oxidation using
persulfate

本論文係戴思瑄君 (R04623018) 在國立臺灣大學農業化學學系完成之碩士學位論文，於民國 106 年 7 月 6 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳尊賢

(簽名)

(指導教授)

許正一

(指導教授)

李進峰

鄒裕昆

劉雨廷



謝誌

在土調實驗室的七百多個日子，感謝很多人的幫助，才能使本論文順利完成以及擁有精彩的研究生生活。要感謝的人太多了，其中最要感謝的是兩位恩師陳尊賢教授與許正一教授的指導，不僅教我專業知識還有做研究應有的謹慎態度，也很關心學生的生活，常與我們分享寶貴的生活經驗，還有給我出國參訪學習及交流的機會，身為兩位老師的學生真的很幸運也很幸福，非常感謝兩位老師兩年多的照顧！

感謝國立臺灣大學李達源教授、國立中興大學鄒裕民教授與劉雨庭助理教授擔任口試委員，以及在論文上的建議與指正，使本研究能更加完善。特別感謝鄒老師在大學時期的勉勵和教誨，並給予我考研究所的信心，還有在 4B06 學到的實驗基礎及技巧，使我兩年的研究生生活更順利。同時也要感謝在國立中興大學土壤環境科學系的老師們，於老師們的教導下學習土壤知識，更讓我瞭解土壤的重要性。

感謝土調實驗室大家這兩年的照顧及幫忙，研究室的氛圍也很棒，使我的研究生生活更佳豐富，在實驗室的生活與共同歷經的採樣及研討會，都是很寶貴的回憶。謝謝凍齡阿至學姊教我使用統計及數據處理，還有生活大小事分享。謝謝家綺常告訴我實驗方法以及拎著我去吃午餐還有聊天。感謝曉南常告訴哪裡有好吃的，也常準備好吃的給大家。感謝小燕和淑鑫在生活上細心的提點。感謝前輩阿丸、子龍、哲郁與韻圓的實驗與生活經驗分享，有你們在的實驗室真的很歡樂。也特別感謝許老師帶我們去花蓮採我的實驗土樣，還有謝謝阿至學姊、曉南、哲郁、子龍、爾璇及歆妤幫忙採樣，有你們的幫忙讓採樣更加有趣，也使我的實驗能順利進行。還有感謝被我使喚的馳元、芷晴及卓穎，祝福你們的研究生涯也多彩多姿。

感謝李老師實驗室的佳貞、芷菡和亮宇，除了要顧自己的實驗外還得幫忙上機，讓本研究可以順利進行。感謝婷勻在我進 4B06 時有耐心的教我很多，也常給我鼓勵和信心。感謝身邊的朋友常互相吐苦水，讓我知道當學生還是幸福的。感謝怡婷和文亭，認識六年來大家都沒變，常常聽我講些無厘頭的話，你們也都很捧場，甚至特地送食物來分享，都讓人感到溫暖。特別感謝實驗室夥伴歆妤，兩年多來可以說是朝夕相處，謝謝妳常容忍我問莫名其妙的問題，以及在實驗上與生活上的幫忙與照顧，研究生生活有妳能互相取暖我才不孤單。

最後，我要感謝我無怨無悔的爸媽辛苦的工作還得照顧我，以及叔叔一家給予我機會，感謝你們的愛，有你們支持與陪伴，讓我有個無後顧之憂的研究生生活！

過硫酸鹽化學氧化法對蛇紋岩及重金屬污染土壤重金屬之釋出

戴思瑄

摘要

過硫酸鹽是整治油品污染土壤之現地化學氧化法 (In situ chemical oxidation, ISCO) 常用的氧化劑，可透過活化產生氧化還原電位 (Redox potential, Eh) 較高的自由基以降解有機污染物。蛇紋岩土壤具有高背景值濃度的鉻、鎳與鈷，其中六價鉻在環境中較三價鉻易移動且是已知的致癌物。許多研究指出使用 ISCO 後土壤 pH 或 Eh 值會改變，可能使土壤重金屬的溶出及價態變化，但使用過硫酸鹽整治蛇紋岩土壤或重金屬污染土壤時，其重金屬釋出動態機制至今尚未明瞭，因此本研究目的為添加不同活化處理的過硫酸鹽與土壤反應，以瞭解重金屬釋出情形。蛇紋岩土壤來自臺灣東部，重金屬污染土壤則採自彰化縣。批次實驗於土壤分別添加只有過硫酸根之未活化、兩種 Fe^{2+} 濃度活化及鹼活化過硫酸根等四種處理反應並取樣測定。結果顯示過硫酸鹽濃度會隨時間消耗而減少並釋出 H^+ ，使溶液 pH 值下降，影響土壤膠體的表面電荷及吸附性，增加重金屬溶出，而重金屬的溶出量亦取決重金屬鍵結型態。在本研究條件下，過硫酸根殘留量較實際高，所以重金屬釋出量可能較高，污染土壤溶液可有鉻 55.9 mg/L、鎳 59.5 mg/L、銅 112 mg/L 及鋅 168 mg/L 的釋出量，蛇紋岩土壤溶液，以鹼活化的處理可釋出最高濃度為 5.9 mg Cr (VI)/L，因為高 pH 值下鉻主要以六價存在。於此研究條件及結果下，並僅以氧化能力與移動性較高的六價鉻為考量，可知 105 mM Fe^{2+} 活化過硫酸鹽之處理有較佳氧化能力，雖然會使土壤釋出較高濃度的重金屬，但因為 Fe^{2+} 濃度較高，會與目標污染物競爭自由基且也會還原六價鉻，導致生成六價鉻的濃度較低，雖然過硫酸根的殘留量較現地應用時高出許多，會較推薦 105 mM Fe^{2+} 活化過硫酸鹽處理於整治應用上。

關鍵詞：鉻、鎳、現地化學氧化法、過硫酸鹽、蛇紋岩土壤。

Release of heavy metals from serpentine and heavy metals-polluted soils by chemical oxidation using persulfate

Sih-Syuan Dai



Abstract

Persulfate is a common oxidant used for in situ chemical oxidation (ISCO), and it is usually activated by amendments such as Fe^{2+} , EDTA-Fe^{2+} or alkaline to generate free radical which had higher redox potential to degrade the target pollutants. Serpentine soils contain high natural background concentrations of Cr, Ni and Co. However, Cr (VI) is carcinogenic and more mobile than Cr (III). Soil pH and Eh change after using ISCO and thus affect the mobility of heavy metals in soils. Three serpentine soils were collected from eastern Taiwan and anthropogenic polluted soils were sampled from Changhua county in western Taiwan. To explore heavy metals released from serpentine soils and polluted soils with different persulfate treatments, soils were spiked persulfate activated by two concentrations of Fe^{2+} and alkaline. The results showed that the concentration of remained persulfate decreased with time and generated H^+ caused pH decreased, and thus increased heavy metals released. In this study, the polluted soils released 55.9 mg Cr/L, 59.5 mg Ni/L, 112 mg Cu/L, and 168 mg Zn/L were higher than serpentine soils because of the high level exchangeable fraction. Additionally, released Cr (VI) was higher from serpentine soils than polluted soils, and the alkaline activated treatment had highest content (5.9 mg Cr (VI)/L) because of high pH value. Under the condition of this study, heavy metals may release more than in real condition because of higher concentration of persulfate remained. However, concerning about redox potential and Cr (VI) release, 105 mM Fe^{2+} activated treatment is better than other treatments because it had higher redox potential and Fe^{2+} may compete free radical and reduce Cr (VI).

Keywords: Chromium, nickel, in situ chemical oxidation, persulfate, serpentine soil.

目錄



中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
表目錄	V
圖目錄	VI
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	2
2.1 現地化學氧化法	2
2.1.1 過硫酸鹽	5
2.1.2 以 Fe ²⁺ 活化過硫酸鹽	5
2.1.3 螯合鐵活化	6
2.1.4 鹼活化	7
2.1.5 熱活化過硫酸鹽	7
2.2 現地化學氧化法造成土壤中重金屬溶出	8
2.3 蛇紋岩土壤	10
2.3.1 蛇紋岩	10
2.3.2 蛇紋岩土壤特性	10
2.4 重金屬特性	13
2.4.1 鉻	16
2.4.2 鎳	18
2.4.3 鈷	19
2.4.4 銅	21
2.4.5 鋅	21
2.4.6 鈳	23
第三章 材料與方法	26
3.1 供試土壤之採集	26
3.2 土壤基本特性分析	28
3.3 化學氧化法對土壤重金屬之釋出	34
3.4 統計分析	36
第四章 結果與討論	37
4.1 供試土壤基本特性	37
4.2 過硫酸根化學氧化法與土壤反應試驗	43
4.2.1 溶液中過硫酸根殘留量	43
4.2.2 溶液中 pH 值與 Eh 值之變化	45



4.2.3 土壤中金屬之釋出	53
4.2.3.1 鉻釋出	53
4.2.3.2 鎳釋出	65
4.2.3.3 鈷釋出	72
4.2.3.4 鈇釋出	78
4.2.3.5 銅釋出	82
4.2.3.6 鋅釋出	88
第五章 結論	94
第六章 參考文獻	95

表目錄



表 1、常見氧化劑之氧化電位	4
表 2、世界各地蛇紋岩土壤中鉻、鎳與鈷含量	12
表 3、環保署公告多種金屬之土壤與地下水標準	12
表 4、供試土壤之基本特性	40
表 5、BCR 序列萃取供試土壤之鉻、鎳、鈷與鈾的不同化學型態分布	41
表 6、BCR 序列萃取供試土壤之銅與鋅的不同化學型態分布	42
表 7、溶液中過硫酸根之殘留量	44
表 8、溶液中六價鉻含量	61
表 9、溶液中六價鉻佔總鉻之比例	64
表 10、蛇紋岩土壤與不同處理反應後溶液中鈾濃度隨時間之變化	79
表 11、關山土壤與不同處理反應後溶液中鋅濃度隨時間之變化	89



圖目錄

圖 1、鉻在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化.....	17
圖 2、鎳及鈷在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化.....	20
圖 3、銅及鋅在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化.....	22
圖 4、鈳在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化.....	25
圖 5、實驗流程圖.....	27
圖 6、關山土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化.....	48
圖 7、萬榮土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化.....	49
圖 8、富里土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化.....	50
圖 9、雅溝土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化.....	51
圖 10、和美土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化.....	52
圖 11、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化.....	55
圖 12、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化.....	56
圖 13、富里土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化.....	57
圖 14、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化.....	58
圖 15、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化.....	59
圖 16、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化.....	67
圖 17、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化.....	68
圖 18、富里土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化.....	69
圖 19、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化.....	70
圖 20、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化.....	71
圖 21、關山土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化.....	73
圖 22、萬榮土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化.....	74




圖 23、富里土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化.....	75
圖 24、雅溝土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化.....	76
圖 25、和美土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化.....	77
圖 26、雅溝土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈳濃度隨著時間之變化.....	80
圖 27、和美土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈳濃度隨著時間之變化.....	81
圖 28、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化.....	83
圖 29、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化.....	84
圖 30、富里土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化.....	85
圖 31、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化.....	86
圖 32、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化.....	87
圖 33、萬榮土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化.....	89
圖 34、富里土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化.....	90
圖 35、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化.....	91
圖 36、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化.....	92



第一章 前言

根據經濟部能源局統計資料，臺灣至 2016 年 12 月底為止，共有約 2700 多站加油站，其中花東地區共有 122 座加油站，而一座加油站平均有四個地下儲存槽，儲油槽可能因為地震、使用 10 年以上或是大型儲槽較易破裂而使油品滲漏至環境中，造成土壤或地下水的污染。臺灣花東地區中央山脈東側及海岸山脈因板塊交界及變質作用而有蛇紋岩的零星分布 (陳, 1998)。蛇紋岩土壤的特色為鉻、鎳、鈷與錳的重金屬含量較其他母質土壤高且已超出土壤管制標準 (許與蔡, 2011)，這些重金屬多存於礦物晶格，移動性相對較差，但仍可能因風化作用釋放到環境中，所以仍有其潛在風險。除自然高背景值的鉻與鎳含量外，也可能因人為活動如任意傾倒電鍍、製革工廠之廢水或廢棄物，而將污染輸入土壤，且根據美國超級基金 National Priority List 報告指出約有 43% 有害廢棄物場址出現鉻的共同污染物。

現地化學氧化法是土壤或地下水遭有機物污染的整治方式之一，而過硫酸鈉是常用於整治油品污染的氧化劑，有許多文獻指出添加氧化劑如過氧化氫、過錳酸鉀及過硫酸鹽在應用上對土壤中鉻和鎳的釋放都有研究，所以使用此法整治有機污染物時，有可能使土壤中的金屬溶出，不僅提高生物有效性，亦可能經淋洗至地下水造成二次污染 (Rock et al., 2001; Kaur et al., 2014)。

當同時受有機污染物與重金屬污染的複雜場址，或是有機污染物場址發生於高背景值重金屬之土壤環境中，若選用過硫酸鈉的現地化學氧化法整治時，可能會使本來存在土壤中的重金屬溶出。然而過硫酸鹽造成高自然背景值濃度及人為污染的土壤中重金屬釋出狀況尚未明瞭，因此本研究目的為選用過硫酸鈉於現地整治時使用之濃度及三種常用的活化方式，與蛇紋岩土壤與人為污染土壤反應，瞭解可能造成重金屬溶出之潛在性，可提供使用過硫酸根的化學氧化法整治時，對於土壤釋出重金屬潛勢及造成二次污染之參考。




第二章 文獻回顧

2.1 現地化學氧化法

根據經濟部能源局統計資料，至 2016 年 12 月底為止，臺灣共有約 2700 多站加油站，而一座加油站平均有四個地下儲存槽，表示全臺約有 10000 餘座地下儲油槽，其中花東地區共有 122 座加油站，而使用超過 10 年以上或是大型儲槽較易破裂使油品滲漏至環境中，造成土壤或地下水的污染。常用的整治方式可分為物理、化學及生物處理三種，污染場址不易以單一技術完成整治，利用整治列車 (Treatment train) 的概念，串聯或並行不同的整治技術會較有效率。根據 2007 年行政院環保署土污基管會的統計，常用來整治碳氫化合物污染的方法主要有土壤氣體抽除法、空氣曝氣法、開挖處理法、生物通氣法及現地化學氧化法等。

現地化學氧化法是利用化學劑注入土壤或地下水，使有機污染物氧化成二氧化碳或其他無害化合物的整治方式，目前常見的氧化劑種類有過氧化氫、過錳酸鹽、臭氧與過硫酸鹽等。相較於其他整治技術，現地化學氧化法具有整治成本較低、不需大面積開挖、可處理之污染物種類較多，以及整治所需時間較短等優勢，但氧化劑的反應速率所受到許多因子影響，例如溫度、pH 值、污染物濃度、催化劑、副產物及有機質等 (ITRC, 2005)，所以提高氧化劑效率是很重要的。

過氧化氫在酸性條件下經 Fenton 反應會產生氫氧自由基 (Hydroxyl radical, OH•)，其氧化能力較強 (表 1)，但因為可和有機物發生電子轉移、脫氫 (Hydrogen abstraction)、加成 (Addition) 等多種反應，所以氫氧自由基的消耗速率較快，而於整治添加於土壤或是地下水時不利於傳輸 (Siegrist et al., 2003; 梁, 2007)。過錳酸鹽在處理烯類污染物效果佳，除了可應用於較廣的 pH 值範圍且不須添加催化劑，但所產生的二氧化錳沉澱可能會堵塞土壤孔隙，降低滲透性使傳輸效率降低 (梁, 2007)，且一般試藥級的過錳酸鉀中含有微量的砷、鉻與鉛等重



金屬，在使用上會有污染之疑慮 (US EPA, 2004)。臭氧是氣態氧化劑，當臭氧注入土壤或地下水並與有機物反應後會產生氧氣，可增加好氧微生物的生物降解。但臭氧反應性高且腐蝕性強，通常於現地製造並立即使用，所以製造臭氧所需的設備及電力使成本較高 (Siegrist et al., 2003)。過硫酸鹽具較高的持久性而有利於傳輸的長效型氧化劑，所以影響半徑較大，透過活化會產生氧化還原電位較高的硫酸根自由基 (Sulfate free radical, $\text{SO}_4^{\bullet-}$)，並以電子轉移與有機物反應，所以消耗速度較氫氧自由基慢。但因不具選擇性，所以除了目標污染物外，也可能與非目標化合物反應，例如有機碳、還原態金屬等可氧化性物質 (Siegrist et al., 2003; 梁, 2007)。所以應用 ISCO 時若要提高氧化劑的降解效率，除了考慮目標污染物外，尚需考量氧化劑本身自我降解量，與土壤中其他可氧化物質的消耗等土壤氧化劑需求量 (Soil oxidant demand, SOD)。

根據環保署土壤與母質品質背景調查計畫之統計資料 (賴與何, 2013)，至 102 年底共有 221 間加油站被環保署列管，取得其中 105 處污染場址之報告書，共計有 23 處已實際使用現地化學氧化法，其中 18 處使用過氧化氫，12 處使用過硫酸鈉，2 處使用臭氧，剩餘 5 處則使用兩種以上氧化劑。而依據污染程度不同，使用過硫酸鈉藥劑濃度大於 10% 的場址僅有 1 處、使用 5~10% 之場址有 6 處、使用 1~5% 之場址有 7 處，而使用小於 1% 只有 1 處，由統計資料可知在整治油品污染的現地化學氧化法中，過氧化氫及過硫酸鹽較常被使用。

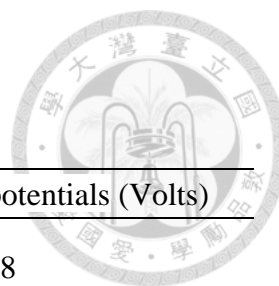


表 1、常見氧化劑之氧化還原電位。

Table 1. Standard redox potentials of oxidants.

Oxidants	Standard redox potentials (Volts)
Hydroxyl radical (HO•) $2\text{HO}\cdot + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	2.8
Sulfate free radicals (SO ₄ • ⁻) $\text{SO}_4\cdot^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2.5
Ozone(O ₃) $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.1
Persulfate (S ₂ O ₈ ²⁻) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.0
Hydrogen peroxide (H ₂ O ₂) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.8
Permanganate (MnO ₄ ⁻) $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.7
Chlorine	1.4
Oxygen	1.2

(ITRC, 2005)



2.1.1 過硫酸鹽

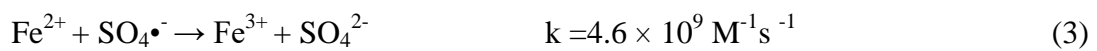
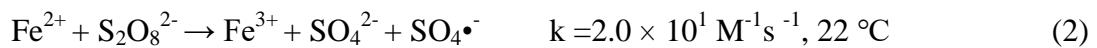
相較於其他氧化劑，過硫酸鹽是較新的氧化劑所以研究相對較少。過硫酸鹽適用於氧化三氯乙烯 (TCE)、甲基第三丁基醚 (MTBE)、BTEX 及酚 (Phenol) 等污染物 (ITRC, 2005)，故適用於整治油品污染場址。過硫酸鹽因為電子轉移的速率較慢、具選擇性且其與有機質作用所需之反應活化能較大等缺點，所以在應用上常除了直接應用，亦會藉活化劑活化產生氧化力較強且不具選擇性之硫酸根自由基或氫氧自由基，增加降解有機污染物的效率。過硫酸根的化學反應很複雜，包含自由基的產生步驟分為起始 (Initiation)、傳播 (Propagation) 及終止步驟 (Siegrist et al., 2003)，而產生之自由基亦會與自由基清除劑反應而消耗。常見的過硫酸鹽有過硫酸銨、過硫酸鉀與常用的過硫酸鈉，因過硫酸銨在應用時所產生之銨離子會被過硫酸鹽氧化成硝酸或亞硝酸，有污染之疑慮而較少使用，過硫酸鉀則因溶解度較低且價格較高而較少使用，所以考量價格及溶解度，以過硫酸鈉較為常用。過硫酸鹽可直接還原產生硫酸根離子 (式 1) (House, 1962)，但此反應速率慢：



2.1.2 以 Fe^{2+} 活化過硫酸鹽

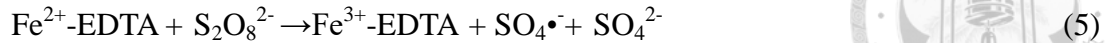
利用添加過渡金屬離子如 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 或 Ag^+ ，可將電子轉移以活化過硫酸根 (House, 1962)，土壤或地下水環境中存在的過渡元素，可幫助活化過硫酸根並於室溫下快速生成硫酸根自由基，由於環境中的含量、潛在毒性及價格等考量，較常使用 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 活化。在中性 pH 值時 Fe^{2+} 會氧化成 Fe^{3+} ，並產生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱，所以需在低 pH 下活化效果較好，以 Fe^{2+} 活化過硫酸根之半反應式 (2) (3) 與全反應式 (4) 如下 (Kolthoff et al., 1951)，所需的活化能為 12 kcal/mol，低於熱活化方式所需的能量。Liang et al. (2004a) 指出以 Fe^{2+} 活化過硫酸根時，當過硫酸根:TCE 的莫耳比為 20:1，固定此比例但改變活化劑 Fe^{2+} 的莫耳數，發現隨著 Fe^{2+} 莫耳數增加而提高降解效率，但 Fe^{2+} 超過一定比例 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Fe^{2+} : TCE= 20:15:1)

時，過硫酸根的消耗量增加但 TCE 的降解效率卻下降，表示過多的 Fe^{2+} 也會與目標污染物競爭硫酸根自由基 (式 3)。亦有研究顯示，當 MTBE: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Fe^{2+} 之莫耳數比介於 1: 100: 3.1 ~ 1: 100: 100 間時，於 1: 100: 3.1 和 1: 100: 15.5 之莫耳數比下，去除 MTBE 之速率無明顯差異，表示使用低濃度 Fe^{2+} 也能有活化效果，但是 MTBE: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: Fe^{2+} 莫耳比為 1:100:100 時，因 Fe^{2+} 濃度較高與 MTBE 競爭硫酸根自由基，使降解 MTBE 之反應速率下降 (Chen et al., 2009)。潘 (2011) 以 100 mM 過硫酸根分別以 0.5~20 mM 之 Fe^{2+} 活化以降解 2,4-D 時，10 mM 與 20 mM Fe^{2+} 活化之降解效率無明顯差異，但過硫酸根消耗量以添加 20 mM Fe^{2+} 較多。所以由上述前人研究可得知，雖然由 4 式可得知 Fe^{2+} 與過硫酸根的莫耳比為 2:1，但應用上於成本及降解效率考量下， Fe^{2+} 所添加的量不應過多。



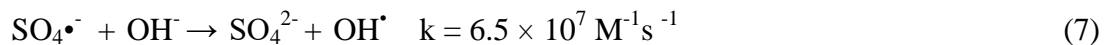
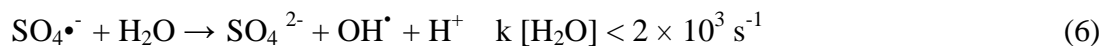
2.1.3 螯合鐵活化

從前人研究可知，添加過量的 Fe^{2+} 會與目標污染物競爭過硫酸根自由基而降低氧化能力 (Chen et al., 2009; Liang et al., 2004a)，利用螯合劑則可控制 Fe^{2+} 在溶液中的濃度並使鐵在中性環境下不會沉澱，增加鐵的有效性使活化效率提高 (式 5)，所以系統中螯合劑和鐵的比例相當重要。根據 Liang et al. (2004b) 研究，過硫酸鹽以不同比例的檸檬酸-Fe (II) 降解三氯乙烯時，檸檬酸和 Fe (II) 體積莫耳比例至少要 1:5 才能維持一定濃度的有效性 Fe^{2+} ，且螯合劑的加入使過硫酸鹽降解效率變好。當系統 pH 為中性， Fe^{2+} 在有螯合劑的條件下會較只有 Fe^{2+} 的活化效果好，而在酸性條件下 (pH 2)，兩者效果相當。但 EDTA 會和鉻生成可溶性複合物 Cr (III)-EDTA，增加鉻的移動性，且 EDTA 於環境中不易分解且價格昂貴，所以於現地較少使用。



2.1.4 鹼活化

過硫酸鹽可應用之 pH 範圍較廣，如上述 Fe^{2+} 活化需於酸性條件下 ($\text{pH} < 3$)，添加螯合劑則可於中性條件下應用，或是添加氫氧化鈉或氫氧化鉀將反應系統之 pH 值調整至大於 10 之鹼性條件 (Siegrist et al., 2003)，亦會活化過硫酸根產生硫酸根自由基，且反應速率隨著 pH 值越高而越快。在所有 pH 值下，硫酸根自由基可與水反應產生氫氧自由基 (式 6)，但反應速率慢，而在鹼性條件下，硫酸根自由基會和氫氧根反應產生氧化還原電位較高的氫氧自由基 (式 7)，優點為可中和過硫酸鹽產生的酸，但也可能因 pH 值降低影響活化效果。有研究 pH 值對過硫酸根降解 TCE 之影響，加入緩衝液將 pH 控制於 4、7 以及 9，並加入自由基清除劑 (Radical scavenger)，發現在酸性條件下主要以硫酸根自由基為主，在鹼性條件下以氫氧自由基為主。根據 Lipctnska-Kochany et al. (1995) 研究發現，於鹼性條件下許多陰離子會影響 Fenton 試劑降解 TCE 效率，表示過硫酸鹽產生之硫酸根離子亦可能消耗 OH^{\bullet} 。



2.1.5 熱活化過硫酸鹽

於現地必須搭配可提升地表下溫度的技術，如蒸氣注入或是六相加熱法加熱至約 30~60 °C 提供活化能，活化過硫酸根 (Huling and Pivetz, 2006)，溫度依目標污染物而定，活化後可產生過硫酸根自由基 (式 8) (House, 1962)，且溫度提高可提升降解反應速率並隨著溫度增加而增加 (Huang et al., 2002; Liang et al., 2003)，亦會增加污染物自身降解及揮發反應，但溫度過高時過硫酸根可能無法產生自由

基而耗盡，如Tsitonaki (2008) 使用4 g/L的過硫酸根分別加熱15~50 °C後，與1 mg/L的MTBE反應48小時，結果發現以35 °C以上活化時皆完全移除MTBE，但是50 °C活化之過硫酸根的殘留量卻是最少的，表示溫度過高會消耗過硫酸根而可能使效率降低。




$$k = 5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (70 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 1.3) \text{ or } k = 1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 1.3)$$

2.2 現地化學氧化法造成土壤中重金屬溶出

現地化學氧化劑的注入會影響土壤 pH 值和 Eh 值的改變，可能造成土壤中重金屬釋出，因此在 ISCO 使用過硫酸鹽時要注意是否會導致土壤中重金屬的釋放而超出管制標準。Rock et al. (2001) 研究在電鍍廢水污染土、含鉻鐵礦處理後殘渣土、製革廠以及蛇紋岩礦場土壤中添加過氧化氫，模擬以現地化學氧化法整治方式，了解土壤中鉻釋出的情形，其中電鍍廢水污染的表土總鉻含量為 61 g/kg，施用 2.4 mM H₂O₂ 反應 90 分鐘後約有 50% H₂O₂ 被消耗，釋出之 Cr (VI) 為四個土壤中濃度最高，約為 71 mg/kg；而蛇紋岩礦場土壤中總鉻為 2.5 g/kg，施用 H₂O₂ 後未測得 Cr (VI) 的溶出。前人研究 (Kaur et al., 2014; Kaur et al., 2015) 於 ISCO 添加過硫酸鹽對土壤中鎘及鉻之溶出，已知鎘較鉻對氧化還原較不敏感但移動性較高，結果顯示使用濃度較高的過硫酸鹽，除土壤釋出的鎘和鉻會較多之外，以 EDTA-Fe²⁺活化過硫酸鹽的處理對於鎘的釋出量最多，而以鹼活化過硫酸鹽處理釋出最多的鉻，使用 42 mM 過硫酸鹽與添加 50 mg/kg 的鉻土壤反應，於 6 個月後會造成 36 mg/kg 的 Cr (VI) 溶出。由前人研究可知現地化學氧化法會造成人為污染土壤之重金屬釋出，有二次污染之疑慮。

謝 (2012) 研究添加 Fenton-like 試劑於柴油污染之蛇紋岩土壤對於重金屬溶出的影響，鉻溶出濃度為 11.6~80.0 mg/kg，鎳溶出濃度 2.80~512 mg/kg，並以 X



光吸收近邊緣結構 (XANES) 分析添加氧化劑後之蛇紋岩土壤，發現仍有高濃度 Cr(III) 存於礦物晶格中。比較未污染土壤及人工添加柴油之污染土壤，發現後者具有較高濃度的重金屬溶出現象，可能原因為微生物降解柴油至低碳數時，產生的有機酸增加重金屬溶解性，或者破壞鐵氧化物結晶而使重金屬釋出。許 (2010) 研究添加過錳酸鉀及過硫酸鹽等氧化劑，與人工製備柴油污染的臺灣東部蛇紋岩土壤反應，並測定鉻和鎳的溶出量，結果顯示添加 0.15 M 酸化過錳酸鉀的處理在反應 14 天後，於台東土壤溶液中可測得鎳濃度 13.8 mg/L，而添加 0.22 M 過硫酸鈉的處理測得 34.0 mg/L 的鎳。酸化過錳酸鉀與過硫酸鈉處理皆會造成兩種土壤釋出鉻，甚至超過臺灣地下水管制標準 20~210 倍，而與酸化過錳酸鉀及過硫酸鈉反應後之土壤中六價鉻濃度分別可高達 184 mg/kg 及 26.1 mg/kg。表示 ISCO 會造成蛇紋岩土壤之重金屬釋出。

2008 年臺灣澎湖統一精工加油站公告為土壤及地下水污染控制場址，因土壤受 3880 mg/kg 總石油碳氫化合物，地下水受苯污染而公告。以整治列車的概念使用土壤氣體抽除法搭配過氧化氫的現地化學氧化法改善污染。經整治後土壤污染降至管制標準下，地下水中苯濃度下降但卻測得鎳濃度超過管制標準，因土壤母質為含有高鎳濃度之玄武岩，氧化劑注入後造成鎳溶出。之後改以氣體抽除法搭配高真空度的雙相抽除法及地下水抽出法，並於 2015 年公告解除。世界各地陸續發現有許多污染場址是受有機化合物與重金屬所共同污染，或是發生在高背景值重金屬之土壤環境中的有機污染物污染，從前人研究可以與 ISCO 的實際應用上，確實會造成金屬的溶出，因此對於研究過硫酸根化學氧化應用於含有高濃度鉻與鎳之蛇紋岩土壤及人為污染土壤，其重金屬之釋出有其必要性。



2.3 蛇紋岩土壤

2.3.1 蛇紋岩

超基性岩的二氧化矽含量小於 45%，組成以橄欖岩及輝長岩等鐵鎂質火成岩為主，其經熱水蝕變作用後所產生之低度變質岩稱為蛇紋岩，其主要成分為蛇紋石、磁鐵礦及少量水鎂石、鉻尖晶石與綠泥石等，而以蛇紋石為主取代原有岩體的過程則稱為蛇紋石化作用 (Serpentinization) (許與蔡，2011)。蛇紋石的外觀顏色為淡綠色至深綠色，有油脂光澤。理想組成為 $[MgSi_2O_5(OH)_4]$ ，屬 1:1 型的三八面體礦物，不同的原岩種類、變質程度影響蛇紋石之化學組成，不同離子取代四面體或八面體會生成不同礦物，如纖蛇紋石 (Chrysotile)、葉蛇紋石 (Antigorite)、蜥蛇紋石 (Lizardite) 與鋁鎂蛇紋石 (Amesite) 等不同蛇紋石 (王，2000)。

2.3.2 蛇紋岩土壤特性

超基性岩及蛇紋岩因結晶構造較易風化，由兩種岩類風化之土壤稱為蛇紋岩土壤，隨著不同的成土因子生成不同性質的土壤，其特性大致如下：

- (1) 土壤中鉻、鎳、鈷及錳等高潛在毒性重金屬濃度較其他母質土壤高；
- (2) 缺乏植物營養元素，如磷及鉀可能被土壤中鐵與鉻氧化物固定；
- (3) 鎂含量高導致鈣鎂比值低，土壤肥力差植物生長不佳；
- (4) 於蛇紋岩土壤發現之植被主要分為可在蛇紋岩土壤生長，但在其他土壤可生長較佳或是只生長於蛇紋岩土壤，未在其他土壤發現 (Freitas et al., 2004)；
- (5) 地形的穩定性差，即便在坡度不大的地形，也容易造成崩塌 (Oze et al., 2004)。全世界的蛇紋岩及蛇紋岩母質土壤所占的面積不到地表的 1%，主要集中在板塊交界帶上，例如美國西岸、地中海地區與太平洋西岸島弧等，而臺灣的蛇紋岩零星分布於中央山脈東側與海岸山脈，蘭嶼西北



部也有零散蛇紋岩分布 (陳, 1998)。

蛇紋岩因自然母質不同的地質條件而具高濃度背景值，一般土壤及岩石中的鉻含量最高約 200 mg/kg (Becquer et al., 2003)，鎳含量約 20 mg/kg，但東部海岸山脈地區蛇紋岩土壤的鉻濃度最高達 3300 mg/kg，而在世界各地亦有蛇紋岩土壤中鉻與鎳含量大於 1% 以上 (表 2)，臺灣各地蛇紋岩土壤的鎳濃度範圍約在 400-5800 mg/kg (Cheng et al. 2009)，雖然皆已高於臺灣土壤及地下水污染整治法對土壤重金屬鉻及鎳的管制標準 (表 3) (環保署, 2011)，但主要受地質條件及環境背景因素影響，並非外來污染超標，所以不適用此標準。

蛇紋石化過程中，金屬離子可能進入蛇紋石晶格內，鉻主要分佈於尖晶石類的磁鐵礦與鉻鐵礦中， Cr^{3+} 因離子半徑與 Fe^{2+} 相似可進入礦物晶格同構取代 Fe^{3+} ，所以在磁鐵礦中鉻濃度可達 8.2~10.3 wt.%，鉻鐵礦的鉻濃度可達 10.8 wt.% (Oze et al., 2004)，但因尖晶石類較不易風化所以鉻釋出的速率緩慢。而鎳與鈷則是以同構取代 Mg^{2+} 存在矽酸鹽晶格中 (Alloway, 2013)，與鉻鐵礦相比較易風化且鉻易被黏粒吸附，所以鎳與鈷的溶解度與移動性較鉻高 (許與蔡, 2011)。Kierczak et al. (2016) 研究不同變質程度的蛇紋岩土壤中礦物相不同對鉻、鎳與鈷的移動性影響，發現鉻的移動性最低且不因礦物相不同而有明顯變化，而鎳與鈷在蛇紋岩化過程中，會從橄欖岩中釋出後又組成抗風化能力較強的蛇紋石，所以移動性隨變質程度增加而下降。劉等人 (2007) 研究台灣東部蛇紋岩土壤以 0.1 N 鹽酸抽出及王水消化法，得知表層土壤之鉻、鎳與鈷的含量與全量之比值，發現鎳比值約為 2.4~12%，鈷為 2.1~5.0%，而鉻比值小於 0.1%，表示鎳與鈷的有效性大於鉻，主要與礦物風化程度及離子鍵結強度有關。根據前人以連續萃取分析臺灣東部蛇紋岩土壤之鉻及鎳的型態得知，鉻與鎳主要存於礦物晶格中，但潛在較易移動的酸可萃取、可還原態及可氧化態的鉻與鎳的濃度會隨著地形序列改變，趾坡濃度高於背坡及山肩，而鎳的濃度又高於鉻 (Cheng et al., 2011)。McClain et al. (2017) 研究美國加州蛇紋岩土壤，並推估六價格的產生速率為 0.3~4.8 kg/km²/yr，而滲

表 2、世界各地蛇紋岩土壤中鉻、鎳與鈷含量。

Table 2. Chromium and nickel concentrations in worldwide serpentine soils.


Location	Cr (g/kg)	Ni (g/kg)	Mn (g/kg)	Co (mg/kg)
Coastal Range, Taiwan	0.4-3.3	0.4-5.8	0.2-2.1	-
Maryland, United States	0.1-6.0	0.1-20	-	-
Oregon, United States	<0.1-4.2	<0.1-4.5	-	-
Southwestern Oregon	0.6-2.3	1.1-3.4	-	-
California, United State	2.0-3.5	1.5-2.5	0.8-5.5	-
British Columbia, Canada	0.8-5.5	0.2-1.7	-	-
Santa Elena, Costa Rica	1.4-3.6	3.2-7.2	1.5-2.6	152-325
Niquelândia, Brazil	5.1-17	2.3-6.0	1.0-8.3	-
Savona, Italy	1.0-8.3	0.6-5.1	0.8-5.7	-
Tra´s-os-Montes, Portugal	0.2-4.3	<0.1-1.6	-	-
Szklary Massif, Poland	2.7-4.2	1.3-4.1	1.8	-
Bavaria, Germany	0.7	0.5	-	-
France	0.1-3.9	0.2-3.6	-	-
Harsin and Khoy, Iran	0.2-0.4	0.8-1.2	-	-
New Caledonia	17-19	7.0-8.5	4.9-5.5	-
New Zealand	7.9	6.1	-	-
Transvaal, South Africa	0.5-2.6	2.0-5.0	-	-
Pogradec, Albania	0.6	2.4	0.3	259

Summarized by Cheng et al. (2009)

表 3、環保署公告多種金屬之土壤與地下水標準。

Table 3. Regulation of metals level of soil and groundwater in Taiwan.

	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn
Soil pollution monitoring standards (mg/kg)	175	130	220	1000	-
Soil pollution control standards (mg/kg)	250	200	400	2000	-
Groundwater pollution monitoring standards (mg/L)	0.025	0.05	0.5	2.5	0.025
Groundwater pollution control standards (mg/L)	0.05	0.1	1.0	5.0	-




漏速率為 0.01~3.9 kg/km²/yr，雖然土壤溶出的鉻超過世界衛生組織訂定的飲用水標準，但在進入地下水或是河水後容易被還原且稀釋，所測得的六價鉻濃度常低於管制標準。透過上述前人研究可知蛇紋岩土壤有高濃度重金屬含量不代表具高移動性。

蛇紋岩土壤中鉻、鎳與鈷的含量高，但有效性低，不過亦可能因風化而釋出重金屬累積於土壤，而被植物吸收。Gough et al. (1989) 分析美國加州的超基性岩的植被中鉻與鎳的濃度，發現植體葉片中鎳濃度較高，可是鉻卻無此現象，作者解釋為鎳溶解性與移動性較高。大部分的鎳超累積植物都是在蛇紋岩土壤上發現，於阿爾巴尼亞的蛇紋岩土壤上發現植物 *Hemiaria hirsuta* 可同時累積鉻 275 mg/kg、鎳 808 mg/kg 以及鈷 63 mg/kg，而發現 *Alyssum markgrafii* 可累積最高的鎳 12,600 mg/kg (Shallari et al., 1998)。農糧署農地食用作物鎳鉻含量監測計畫中 (陳與李，2012)，採集臺東礦場附近及下游的蛇紋岩母質土壤與花蓮萬榮及瑞穗蛇紋岩土壤所種植之食用作物，並分析植體中的鉻與鎳，發現蛇紋岩土壤上糙米之鉻與鎳累積濃度略高於臺灣北部農地所種植的，但作物之食用部位中的鉻與鎳濃度與土壤有效性並無顯著相關。吳 (2009) 以盆栽試驗方式種植水稻於蛇紋岩土壤，並分析稻米各部位鉻與鎳之吸收量，結果顯示鉻與鎳主要累積於根部，而穀粒中鉻累積 4.48 mg/kg，鎳累積 6.71 mg/kg，但與台灣其他地區水稻比較並無特別高，表示蛇紋岩土壤之高濃度鉻與鎳與水稻累積並無太大相關。

2.4 重金屬特性


重金屬定義為密度大於 5 g/cm³ 之金屬，土壤中重金屬可能是因自然地質生成或人為活動產生而流布於環境中。其中自然生成可能出現較高濃度金屬含量的生物地質化學異常現象，如蛇紋岩土壤之鉻與鎳含量可高達 1%。雖然土壤中重金屬因為母質而有偏高的情形，但是土壤重金屬的全量不等於生物有效性，唯有水



溶性、易溶解的或吸附較弱的型態才會被生物所吸收，或較容易經由淋洗作用移動至地下水體中而可能危及飲用水源，所以如何界定金屬的有效性或移動性相對重要。如蛇紋岩中鉻因同構取代礦物晶格中的鐵而主要存於抗風化能力較強的尖晶石類，而鎳與鈷則同構取代晶格中的鎂並主要存於蛇紋石類礦物，不同礦物之抗風化能力不同，影響金屬之釋出及其移動性 (劉等人, 2007)；而人為活動輸入之重金屬，其移動性或生物有效性相對較高，但也可能土壤經長時間的乾濕交替，使外來重金屬因黏土礦物的膨脹而進入礦物層間，使有效性及移動性降低。

其中有些元素為動植物或人體所需元素，但當濃度過高時則可能產生毒害，且植物對於不同金屬之吸收也有不同的反應。Chaney (1983) 提出之土壤與植物障礙(Soil-plant barrier) 理論，將元素在土壤、植物之間的轉移分為四種：第一種為風險較低之元素，因在土壤中溶解度低所以較少吸收至植體，一般是因為土壤或粉塵直接污染所致，如銀與鉻；第二種較容易被土壤固定，如果被植物吸收也將存於根部而不會立即轉移至食用部位，如砷、汞與鉛，所以對於人類之健康風險較小；第三種會被植物立即吸收，但當達到植物毒害濃度時並不致影響人類健康，所以對人類健康風險也低，如銅、錳、鎳與鋅；第四種類有鎘與鈷，其對人體有危害濃度時，卻不致造成作物毒害，所以對動物或人類健康風險最大，當農地受此類元素污染時，需特別注意農作物之食品安全。


而土壤中的重金屬會受到多種因子影響，如土壤 pH 值、Eh 值、有機質、鐵錳氧化物、黏土礦物或是微生物等交互作用的調控重金屬於土壤中的移動性 (Harter, 1983; Huang et al., 1997; Alloway, 2013)。微生物為得到能量而消耗土壤中氧氣，造成土壤 Eh 與 pH 值的改變，而 pH 值與 Eh 值會影響到金屬或礦物的溶解度或改變金屬離子的價態等，所以可以利用繪製 Eh 及 pH 圖得知重金屬於特定條件下存在型態的物種分布圖。有機質的特性為比表面積大且帶負電，陽離子交換容量高所以吸附能力較好，有機質經分解後會產生可溶性有機碳 (Dissolved organic carbon, DOC)，其中的腐植酸以及黃酸為主要的配位基可與金屬錯合，有



機質的官能基也會隨 pH 改變而帶不同電荷。鐵錳氧化物表面帶電性為 pH 依賴性電荷，在不同 pH 值下及本身的 PZC 不同會質子化或去質子化而帶不同電荷，影響其吸附的帶電離子。黏土礦物依照不同的成土條件而有不同的礦物種類，也會有不同的陽離子交換容量，仍有其他因素的調控，土壤是一不均質複雜系統，由化學、物理及生物性因子的交互作用影響金屬於土壤中的狀態。

固相中主要討論重金屬化學型態的劃分或是被吸附或沉澱於土壤膠體、腐植質 (Humus)、鐵、錳或鋁的氫氧化物等表面，金屬吸持或溶解反應會受到 pH、Eh、土壤組成、陽離子交換容量 (Cation exchange capacity, CEC) 等多種因素影響。其中鐵、錳氧化物之表面帶電量會隨 pH 及本身之 PZC 點而改變 (Point of zero charge)，pH 值高時會帶負電並吸附陽離子，pH 低時則帶正電而吸附陰離子值改變而影響所吸附之離子，鐵氧化物之 PZC 點約落在 pH 7~8.5 表示在大部分土壤中是帶正電的，而錳氧化物的 PZC 點較低約 pH 1.5~4.6，表示在土壤中是帶負電 (Alloway, 2013)。Fischer et al. (2007) 使用 10 種金屬研究針鐵礦 (Goethite) 隨 pH 值變化的吸附情形，發現金屬吸附量皆隨 pH 上升而增加，但隨著金屬本身的親和力不同而有不同吸附曲線。亦有研究指出鐵氧化物及錳氧化物對於鈷、鎳、砷、鈮、鉛、鉻及鋅的相關性高，且以鈷與錳氧化物的吸附較強 (Kumpiene et al., 2008)。

土壤重金屬的總量並不代表其生物有效性及移動性，重金屬以多種型態存在如以自由金屬離子或可溶性金屬複合物存於土壤溶液中、吸附於礦物表面、與有機物鉗合形成錯合物、沉澱或不溶物，或被固定於礦物中等多種型態，所以可利用其鍵結型態作為指標，而鍵結型態的劃分有多種操作型定義，可以分為序列萃取或是單一試劑萃取。常見的序列萃取方法有 Tessier et al. (1979) 所提出將土壤中重金屬劃分為易交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物鍵結態、有機質鍵結態與殘留態等五種，但碳酸鹽鍵結態應微鹼性土才有，並不適用於所有土壤。所以本研究使用歐盟 1992 年提出之 BCR 序列萃取法 (The European Community Bureau



of Reference)，僅分為酸可容與易交換態、鐵錳氧化物鍵結態、有機質鍵結態與殘留態等四種。余 (2013) 使用 BCR 法萃取臺灣東部地區關山、瑞穗、萬榮等地的蛇紋岩土壤中的鉻與鎳，結果顯示主要存於礦物晶格的殘留態中。而目前常使用單一試劑萃取法評估土壤重金屬生物有效性，如 Kumarathilaka et al. (2016) 使用 DTPA (Lindsay and Norvell, 1978) 及 0.01 M CaCl₂ 萃取斯里蘭卡兩處蛇紋岩土壤，發現可萃取鉻與鈷的含量小於 10 mg/kg，而鎳可高達約 150 mg/kg。

2.4.1 鉻

土壤鉻的來源主要因電鍍、染整工業排放的含鉻廢水而受污染，根據美國超級基金 National Priority List 報告指出約有 43% 有害廢棄物場址出現鉻的共同污染物；除了人為污染，也有因母質不同的地質條件而具高濃度背景值的蛇紋岩，世界土壤鉻平均濃度約為 84 mg/kg (Alloway, 2013)。自然界中鉻主要以正三價或正六價之水合離子或含氧陰離子穩定存在，鉻在低 pH 值下主要以三價存在，在 pH 較高且 Eh 值也較高的條件下，則以六價陰離子存在 (圖 1)。但兩種型態的鉻對人體的毒性差異卻很大，三價鉻是人體的必須微量營養素，主要參與胰島素代謝醣類，而六價鉻為已知的致癌物。六價鉻主要是以 HCrO₄⁻ 和 CrO₄²⁻ 陰離子存在，但因鹼性或弱酸性土壤表面為帶負電會吸附陽離子，所以陰離子移動性較高，但仍有可能與鐵鋁氧化物等帶正電膠體形成內圈錯合 (Fendorf, 1995)。而三價鉻對土壤的吸附較強且高 pH 條件下易形成氫氧化鉻沉澱或是被有機物鉗合，所以移動性較低。

雖然鉻主要以難溶解之氫氧化物或氧化物存於土壤中，但隨著土壤風化且鉻是對氧化還原較為敏感的金屬，所以土壤不同的 pH 和 Eh 條件與氧化劑或還原劑的存在等都會影響鉻的價態，如自然環境中存於土壤的還原劑為有機質、二價鐵及可還原硫等 (Bartlett and James, 1988)。Fe²⁺ 還原 Cr (VI) 時，會生成氫氧化鉻沉

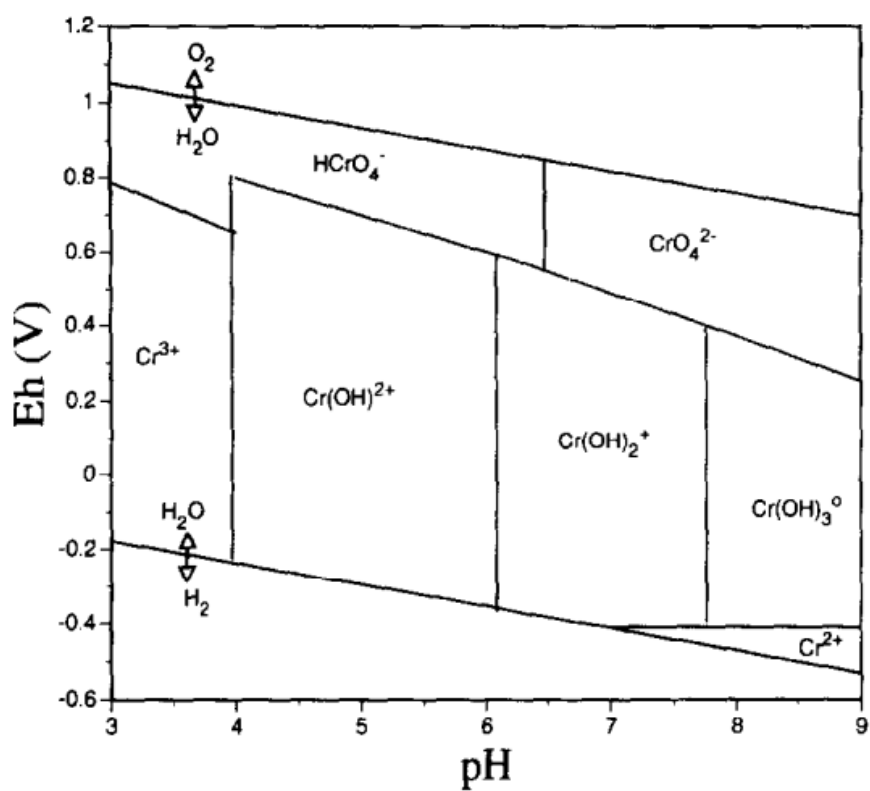
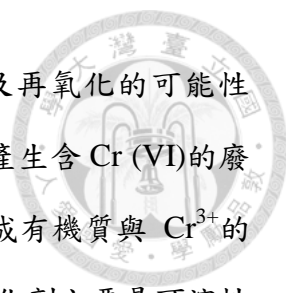


圖 1、鉻在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化。

Fig.1. Eh-pH diagram for chromium. (Fendorf, 1995)



澱或與 Cr^{3+} 產生共沉澱 $[\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3]$ ，降低鉻的移動性以及再氧化的可能性 (Sahss and Rai, 1987; Fendorf, 1995)，所以 Fe^{2+} 是在處理工業所產生含 Cr (VI) 的廢棄物的主要還原劑。有機質作為還原劑還原 Cr (VI) 時，會生成有機質與 Cr^{3+} 的可溶性錯合物，有可能被錳氧化物再氧化成 Cr (VI)。而無機氧化劑主要是可溶性氧氣以及錳氧化物 (Bartlett and James, 1988)，但是 Cr^{3+} 需在高溫下才會被可溶性氧氣氧化為 Cr (VI)，所以土壤中主要是錳氧化物氧化 Cr^{3+} ，且鉻的氧化速率隨著錳氧化物的含量增加而增加，在錳氧化物含量高且有機質含量低的土壤，氧化鉻的能力會高於有機質含量高且錳氧化物低的土壤 (Kim et al., 2002)。前人研究使用水鈉錳礦 (Birnessite)、黑錳礦 (Hausmannite) 及氧化錳等礦物氧化 Cr^{3+} ，發現在 pH 值小於 4 時，氧化 Cr^{3+} 反應較快。Nangung et al. (2014) 研究 Mn^{2+} 對 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的氧化作用，發現 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 表面會催化 Mn^{2+} 的氧化，而錳氧化物再將 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 氧化成 Cr (VI)，表示不易溶解的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 仍有被氧化成 Cr (VI) 的污染潛勢。Cr (VI) 陰離子與磷酸根離子半徑相似，前人研究於新喀裡多尼亞之超基性岩土壤施用磷肥 (6 tons P_2O_5 /ha)，發現磷酸根離子會置換出與鐵錳氧化物鍵結的 Cr (VI) 離子，並於土壤溶液測得 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 之 Cr (VI)。而蛇紋岩土壤對於磷的固定能力極強，於種植時若施用大量磷肥，可能有 Cr (VI) 被置換而增加有效性之疑慮 (Becquer et al., 2003)。土壤中鉻含量為 100~150 mg/kg 時，會對植物造成毒害，出現葉黃化且跟生長受阻之毒害徵狀，而鉻主要累積於植物根部 (Adriano, 2001)。

2.4.2 鎳

鎳在土壤環境中濃度變異極大，在砂岩土壤中濃度約為 2 mg/kg ，但在超基性岩土壤鎳濃度超過 5000 mg/kg 是很常見的 (Adriano, 2001)，而世界土壤平均濃度約為 34 mg/kg (Alloway, 2013)。鎳是植物生長所需之必須微量元素，為植物酵素的成分，鎳缺乏時植物的生長點會黃化而導致發芽受阻；鎳過多時則會使幼葉葉脈間黃化且根系無法產生鬚根。除了土壤本身高背景值濃度，亦有可能因採礦場、

電鍍廠以及製造不鏽鋼的廢水排放而污染。人類接觸過多則會干擾免疫系統及皮膚過敏的症狀，美國環保署已將 Ni_3S_2 列為人類致癌物。鎳和土壤有機質及無機配位基的親和力很高，所以在土壤溶液濃度較低，在蛇紋岩土壤溶液約為 500-900 $\mu\text{g/L}$ (Johnson and Proctor, 1981)，但與有機酸鉗合之鎳則容易被植物吸收。土壤中的鎳主要是以正二價存在，由圖 2 可知在 pH 8 以下主要型態為 Ni^{2+} ，風化後釋出之鎳易與氫氧根、硫酸根或磷酸根等配位基形成錯合物也易吸附於鐵錳氧化物上，但相較於鈷是吸附較弱的 (Kabata-Pendias, 2001)，pH 值 8 以上則是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉澱，如前人研究以 0.01 N 鹽酸萃取土壤的鎳，發現隨 pH 值上升，可萃取之鎳會下降，表示 pH 值下降時鎳的溶解度及移動性皆增加 (Harter, 1983)。

2.4.3 鈷

鈷常用於製作合金、染料與塗料等，放射性鈷則常用於醫療設備的消毒或是癌症患者的放射性治療，在生理上鈷是維生素 B_{12} 成分之一。在自然界中常伴隨著鎳、銅、鉛或鐵礦出現，存在於砷鈷礦 (Smaltite)、輝砷鈷礦 (Cobalite)，在超基性岩中的濃度可高達 100~200 mg/kg ，但在酸性岩含量僅有 1~15 mg/kg ，而地殼中平均濃度約 25 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001)。而鈷在環境中主要以正二價及正三價存在(圖二)，當 pH 值升高時易與配位基形成外圍錯合，在 pH 4-7 時，水鈉錳礦會將二價鈷氧化成三價鈷，但超過 pH 8 時則會產生 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉澱於氧化物表面 (Alloway, 2013)。鈷易被錳氧化物吸附，且隨著 pH 值增加而增加，因此鈷於土壤中的有效性與溶解度與錳氧化物高度相關 (McKenzie, 1977)，而土壤中的有機質與黏粒含量亦會影響鈷的分布。於台灣土壤及地下水管制標準中，尚未有對於鈷的規範，但蛇紋岩土壤中，鉻與鎳濃度雖遠高於鈷，但依據土壤與植物障礙理論，鈷更容易藉由植物吸收進入食物鏈累積。

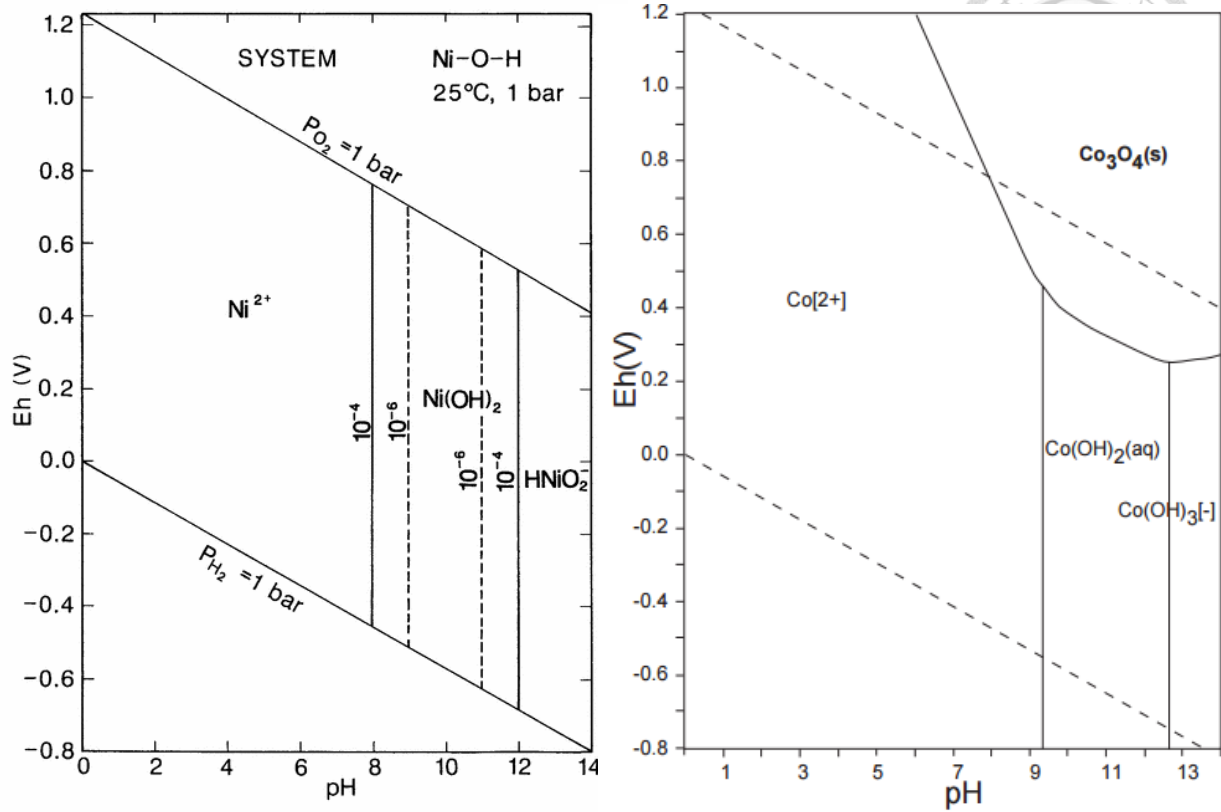
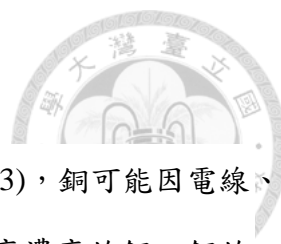


圖 2、鎳(左)及鈷(右)在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化。

Fig. 2. Eh-pH diagram for nickel (left) and cobalt (right) (Takeno, 2005).



2.4.4 銅

銅在於土壤中的濃度範圍為 0.2~5000 mg/kg (Alloway, 2013)，銅可能因電線、電子電路板及電鍍工業的廢水排至環境中，使土壤或地下水有高濃度的銅。銅的移動性主要取決於土壤 pH 值，主要以 Cu^{2+} 或 CuOH^+ 吸附於膠體表面，而銅在土壤溶液中則主要與可溶性的有機配位基錯合存在 (Kabata-Pendias, 2001)，且與鐵錳氧化物與有機質之親和力高且吸附力強，所以銅的序列萃取結果常存於鐵錳氧化物鍵結態或與有機質鍵結態，且銅易累積於表土並隨深度遞減，下層土壤的銅濃度則取決於蛭石含量。而在中偏鹼性環境下銅的移動性最低，隨著 pH 上升則會與 OH^- 生成錯合物 (圖 3)。銅與有機質的親和力亦高，如果是可溶性有機碳，銅的移動性會隨腐植酸與黃酸的增加而增加，而非可溶性有機質則會降低移動性 (Kumpiene et al., 2008)。銅是人類的必須元素，於生理上主要參與免疫系統、神經系統、鐵的合成及紅血球的生成等 (Alloway, 2013)。銅也是植物生長的必須微量元素，為植物光合作用及呼吸作用中氧化酵素的成分，銅缺乏時植物幼葉葉緣會有白化卷曲甚至變黑之現象。從 Hseu et al. (2010) 統整之資料顯示於臺灣土壤銅全量約為 122~145 mg/kg，甚至可高達 900 mg/kg，但其糙米中銅含量皆小於 6.0 mg/kg，當土壤銅全量為 600 mg/kg 時可能造成水稻減產 50%，但所種出來的白米中銅含量均在 17 mg/kg 以下，仍可食用之安全濃度。

2.4.5 鋅

鋅在於土壤中的濃度範圍為 2~10000 mg/kg (Alloway, 2013)，鋅可能因冶煉、鍍鋅電鍍工業的廢水排至環境中，使土壤或地下水含有高濃度的鋅。鋅與銅的移動性受到之土壤因素控制大致相同，主要受到土壤有機質及黏土礦物影響，但鋅較銅易形成可溶型態且鐵錳氧化物吸附的影響較小 (Kabata-Pendias, 2001)。鋅於土壤中以正二價存在(圖 3)，當 pH 值為弱酸性時鋅容易因競爭吸附能力弱而脫附，

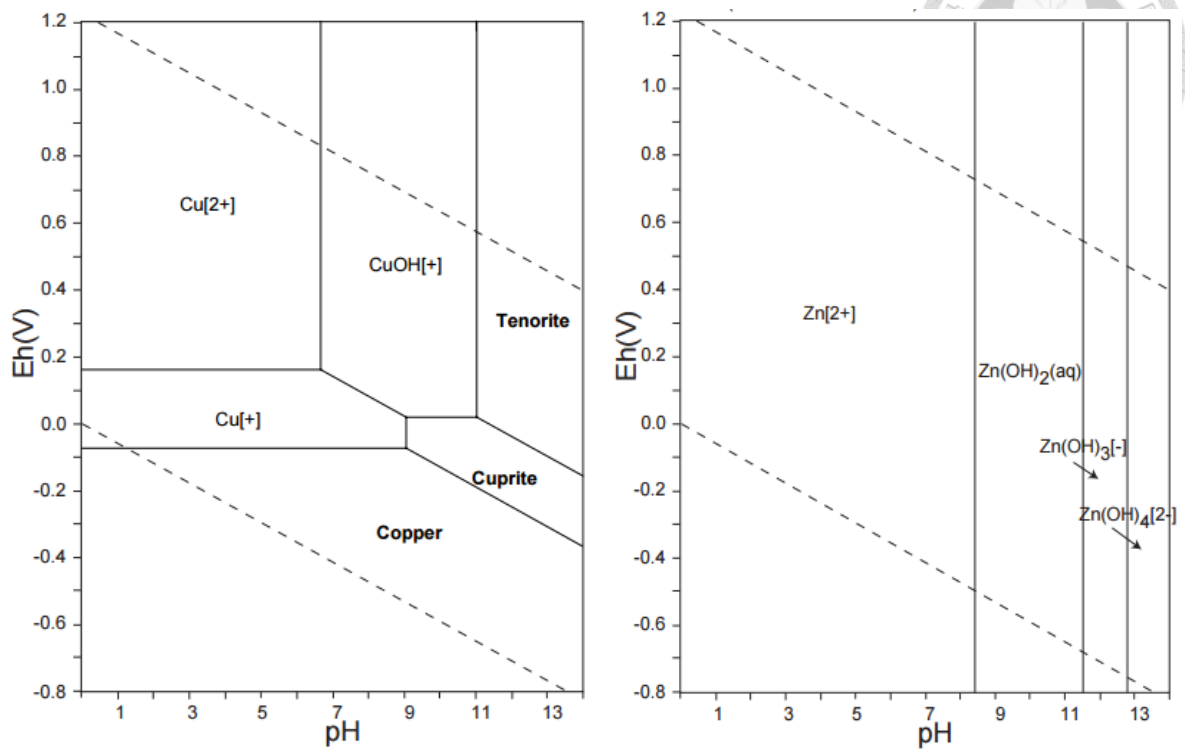


圖 3、銅(左)及鋅(右)在不同 pH 及 Eh 值的物種變化。

Fig. 3. Eh-pH diagram for copper (left) and zinc (right) (Takeno, 2005).

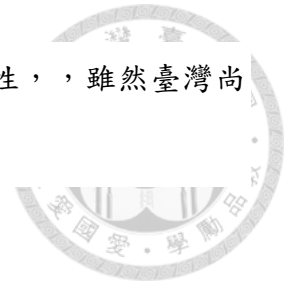
並隨著 pH 值增加而沉澱，但鋅為兩性物質，所以在高 pH 值下，氫氧化鋅會溶解成 $Zn(OH)_4^{2-}$ 。

鋅是植物的必須微量元素，為植物生理作用之輔酶並參與合成生長激素及醣類代謝。植物鋅缺乏時葉片會呈黃色或帶有斑點，且新葉叢生；過量時則會使葉尖及幼葉葉脈間黃化，植物生長受阻。根據 Hseu et al. (2010) 統整之資料顯示，於污染農田土壤中鋅全量為 60~960 mg/kg 時，其所種出之白米中鋅累積量約 20~80 mg/kg，而當土壤中鋅含量達 800 mg/kg 時，可能造成水稻減產 50%，但所種出來的白米中鋅含量仍在 30 mg/kg 以下，為可食用之安全濃度。

2.4.6 釩

釩主要存於釩鉛礦 (Vanadinite) 與釩雲母 (Roscoelite) 中，全球土壤中的釩濃度根據母質不同約為 10-220 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001)。釩常用於增加航太或建築使用的合金或鋼鐵的強度及硬度，釩也存於在石油與煤礦中，如燃燒煤炭產生的灰燼中約含有釩 19-126 mg/kg。釩是對氧化還原敏感的元素，在環境中以正三價與正四價陽離子及正五價的含氧陰離子穩定存在 (圖 4)，可知在 pH 較低且 Eh 值較高時或是 pH 值大於 8 時主要以五價釩存在。環境中的有機質可將五價釩還原成四價釩，而可溶性硫可四價釩還原成三價釩，而三價釩與四價釩可生成不可溶的氫氧化物。四價釩的移動性較五價釩低，因為四價釩易形成氧化物或與有機質以共價鍵鍵結，且五價釩毒性較高，主要是因為五價釩陰離子與磷酸根相似而競爭，抑制磷酸酶及磷酸根有參與之生理反應。少量的釩對於植物而言是有益元素，但過量釩會產生毒害。釩於成岩或變質等風化過程中會進入黏土礦物層間以取代八面體層中的 Al^{3+} ，三價釩離子半徑與三價鐵相近，所以可能取代礦物中的鐵，亦有少量的四價釩會取代 (Alloway, 2013; Huang et al., 2015; Wanty and Goldhaber, 1992)，在風化程度較低的土壤中，釩的分布與主要與次生鐵氧化物

有關。釩於土壤中背景濃度不低，對環境氧化還原敏感且具毒性，，雖然臺灣尚未對土壤及地下水中的釩定訂出規範，是一值得關注的元素。



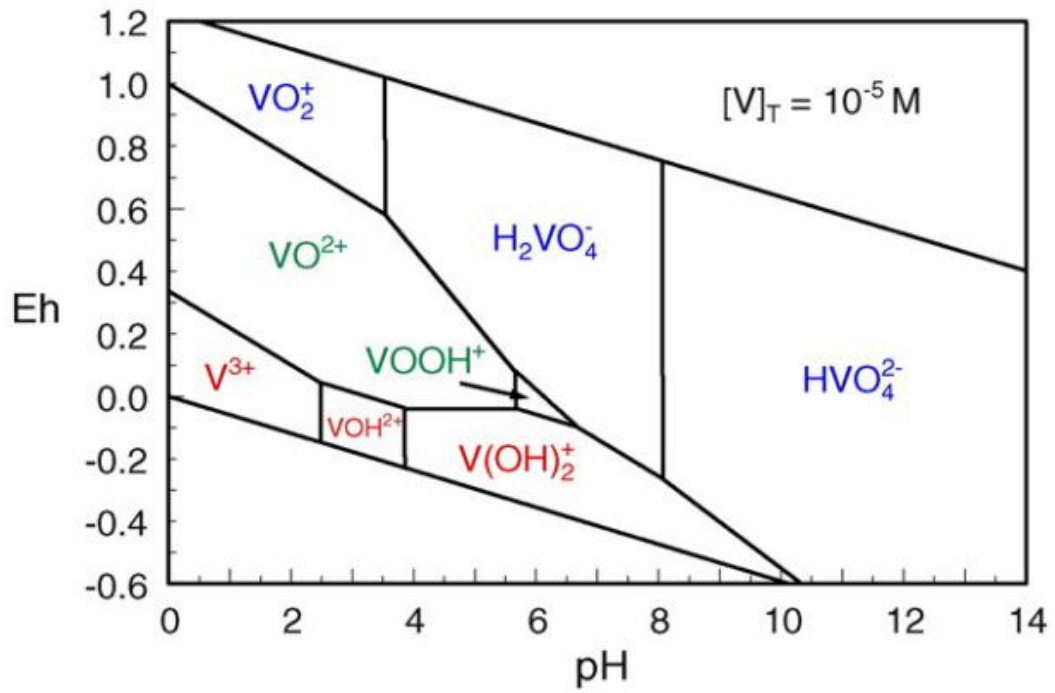


圖 4、鈮在不同 pH 及 Eh 值下的物種變化。

Fig.4. Eh-pH diagram for vanadium. (Wanty and Goldhaber., 1992)

第三章 材料與方法



3.1 供試土壤之採集

3.1.1 蛇紋岩土壤

臺灣的蛇紋岩零星分布於中央山脈和海岸山脈，並參考環保署農地土壤母質品質背景調查計畫結果，選用三處已知鉻及鎳全量較高的土壤剖面。關山土壤 (KS)採集於臺東縣池上鄉銅安山山腰土壤 50~70 公分處，在美國土壤分類系統上將土壤分類為典型簡育濕潤膨轉土 (Typic Hapludert)，土色為紅棕色。萬榮土壤 (WR)採集於花蓮縣萬榮北長漢山山腰處，蛇紋岩體礦區旁之邊坡 10~30 公分土壤，土壤分類為石質濕潤正常新成土 (Lithic Udorthent)，土色為淡橄欖棕色。富里土壤 (FL)採集於花蓮縣富里鄉無毛山西側坡地 20~30 公分土壤，母質為蛇紋岩崩積物，土壤分類為典型高鹽基濕潤弱育土 (Typic Eutrudept)，土色為橄欖色。

3.1.2 彰化土壤

雅溝土壤(YG)採集於彰化縣和美鎮大雅段約 0~20 公分表土，土壤分類為浸水濕潤正常新成土 (Aquic Udorthent)，土系為雅溝系。和美土壤(HM)採集於彰化縣和美鎮新盛段約 0~20 公分表土，土壤分類為典型濕潤正常新成土 (Typic Udorthent)，土系為和美系。兩處土壤母質皆為砂頁岩及黏板岩混合沖積土。

所有土壤經風乾後，磨碎過 10 mesh 篩網 (篩孔直徑 2 mm)後裝罐保存，並進行土壤基本特性分析及過硫酸鹽氧化實驗。

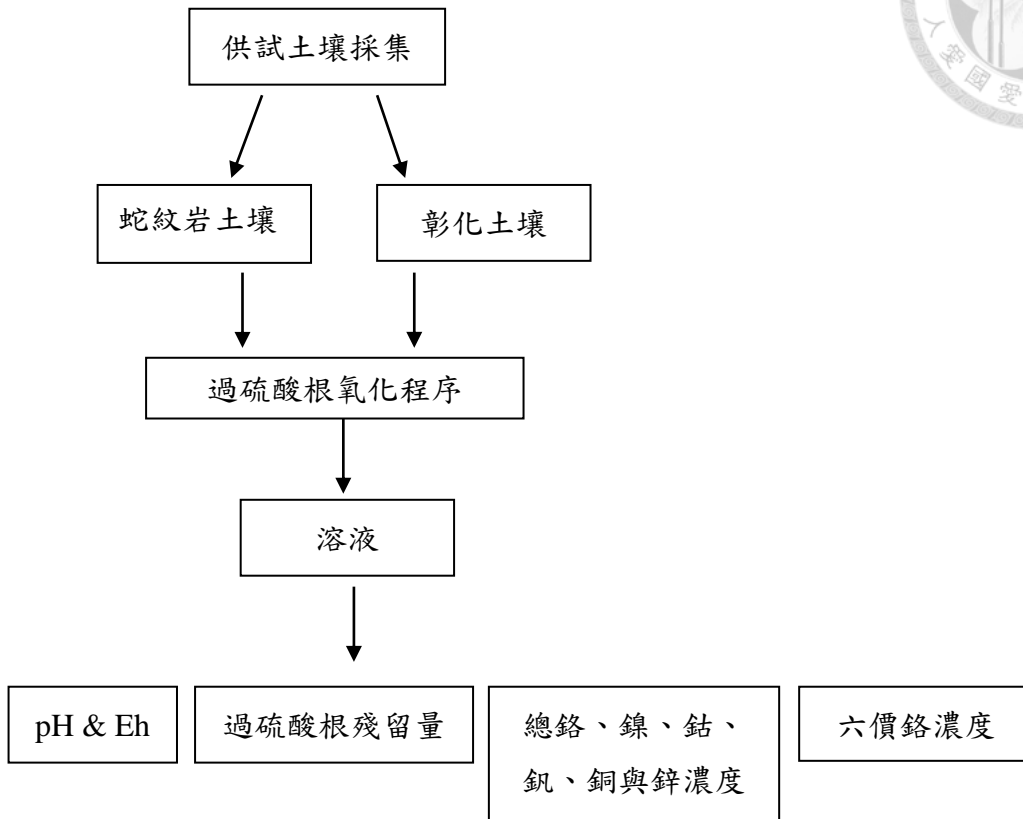


圖 5、實驗流程圖

Fig. 5. The flow chart of this study.



3.2 土壤基本特性分析

3.2.1 土壤水分含量:重量法 (Gardner, 1986)

紀錄燒杯空重 (W_1)，取約 20 g 土壤至燒杯並稱重 (W_2)後置烘箱，於 105 °C 下烘乾 24 小時至恆重後移出並稱重 (W_3)，並依式 9 與 10 計算水分含量。

$$\text{水分含量 } \theta_{ww} (\%) = [(W_2 - W_3) / (W_2 - W_1)] \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{校正土重} = \text{風乾土重} - (\text{風乾土重} \times \theta_{ww} / 100) \quad (10)$$

3.2.2 土壤 pH 值：玻璃電極法 (McLean, 1982)

取約 20 g 土壤於塑膠燒杯中加入 20 mL 去離子水，即土:水為 1:1 (w/v)。以玻璃棒攪拌均勻，平衡 1 小時並於 30 分鐘時攪拌 1 次，酸性土以 pH 4 與 7 校正液校正，鹼性土以 pH 7 與 10 標準緩衝校正液校正 pH 測定儀後，將電極插入測定土壤懸浮液 pH 值，並於 1 分鐘記錄讀值，每測定 10 個樣品會再測定校正液，確保數據品質。

3.2.3 土壤粒徑分析：吸管法 (Gee and Bauder, 1986)

(1) 去除碳酸鹽類與可溶性鹽類

稱取約 15 g 風乾土於 100 mL 離心瓶中，加入 50 mL 去離子水混合均勻後，再加入 10 mL 1 M pH 5 之醋酸鈉(Sodium acetate, NaOAc) 混勻，以轉速 3000 rpm 離心 10 分鐘後倒除上清液。再以 50 mL 去離子水清洗，搖勻後離心倒掉清洗液。

(2) 去除有機物

以去離子水將上述土壤轉移至 600 mL 燒杯，加入 10 mL 30% 雙氧水 (H_2O_2)，置於加熱板上並緩慢加熱至 90°C 且間歇攪拌，並注意反應是否過於激烈很使泡沫溢出，加熱至快乾時，重覆加入雙氧水直至無大體積氣泡產生，或氣泡產生速度變慢且較綿密時，繼續加熱至近乾即完成大部分的有機物分解。



(3) 去除鐵鋁氧化物

將上述土壤以約 50 mL 之檸檬酸-碳酸氫鈉緩衝液 (Citrate-bicarbonate buffer : 125 mL 1 M 碳酸氫鈉 (Sodium hydrogen carbonate, NaHCO_3) 加至 1 L 0.3 M 檸檬酸鈉 (Sodium citrate, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)) 而得轉移至 100 mL 離心瓶，加入約 1 g 連二亞硫酸鈉 (Sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，在 80 °C 水浴中加熱 20 分鐘且間歇攪拌，重覆加入 3 次連二亞硫酸鈉後，此時土壤顏色會較淡或呈灰白色，若仍帶有黃棕色則須重覆前述步驟，去除完成後將樣品移離水浴並加入 10 mL 飽和氯化鈉，混合後以 3000 rpm 轉速離心且倒除上清液。接著分別以 50 mL 10% 氯化鈉及 50 mL 去離子水清洗且離心後排除上清液。用去離子水將剩餘土壤仔細洗入 250 mL 燒杯並放入烘箱以 105 °C 烘乾。

精秤 10 g 烘乾土壤，以去離子水洗入金屬攪拌杯中，加入 10 mL 5 % 偏磷酸鈉 (Sodium hexametaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_6$) 溶液以及去離子水至半滿，以電動攪拌機攪拌約 10 分鐘後，將樣品以 325 mesh 篩網進行濕篩，篩網下接 1 L 沉降筒，粉粒與黏粒被洗入沉降筒。將留在篩網上的砂粒洗入已知重量的燒杯中，烘乾至恆重後秤重，即為 10 g 土壤中砂粒含量。沉降筒以水定量至標線並至於恆溫房中，經攪拌槳充分攪拌後根據 Stock's Law 計算該溫度下應靜置時間，測定當天溫度為 26°C，需靜置約 6 小時 57 分鐘。

靜置待粒子沉降後，用定量吸管在液面下 10 cm 處吸 25 mL 懸浮液，烘乾 24 小時至恆重後秤重，將重量乘上 40 倍即為 10 g 土中黏粒含量。分別計算砂粒、粉粒與粘粒各所佔之重量百分率，並根據美國農部土壤調查手冊質地三角形圖 (Soil Survey Staff, 1993) 得知土壤質地分級。

3.2.4 土壤有機碳：Walkley-Black 濕式氧化法 (Nelson and Sommers, 1982)

精秤 0.5 g 通過 100 mesh 篩網的土壤於 500 mL 錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液後快速加入 20 mL 濃硫酸後充分搖勻，並做未加土壤之空

白試驗，靜置反應三十分鐘後，若溶液呈現綠色則再重複上述步驟（即加入 2 倍藥劑）。接著加入 200 mL 去離子水與 10 mL 85% 之磷酸，待其冷卻後，添加 30 滴二苯胺指示劑，以 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) 滴定至綠色即達滴定終點，並依公式 11 計算：

$$\text{土壤有機碳含量 (g/kg)} = 10 \times (1 - S/B) \times (1.0) \times 1/4 \times 12 \times (1/1000) \times 1.3 \times (1000/W) \quad (11)$$

10：1 N 重鉻酸鉀體積 (mL)

S：土壤滴定 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

B：空白試驗滴定 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

12：碳之原子量

4：碳原子之價數改變，即換算為當量

1.3：方法之校正係數，重鉻酸鉀氧化力

1000：mg 與 g 換算值

W：烘乾土重 (g)

3.2.5 土壤陽離子交換容量: 1 N 中性醋酸銨法 (Thomas, 1982)

稱取 5 g 土壤至裝有濾紙之玻璃管柱，倒入 100 mL 1 N 醋酸銨 (NH_4OAc) (pH 7.0) 至分液漏斗，打開控制閥控制流速，並使土面上保持少量淋洗液慢速淋洗，接著以 100 mL 95% 酒精洗去土壤多餘的 NH_4^+ ，再加入 100 mL 10% 酸化氯化鈉於分液漏斗，交換出土壤表面吸附的 NH_4^+ 並收集洗出液。之後以 Kjeldahl 蒸餾法測定淋洗液中 NH_4^+ -N 的含量，吸取 10 mL 之酸化氯化鈉洗出液，並加入 5 mL 10 N 之氫氧化鈉溶液於蒸餾瓶中進行蒸餾，並以裝有 10 mL 硼酸指示劑 (0.3 g bromocresol green 和 0.165 g methyl red 溶於 500 mL 95% 酒精中) 之錐形瓶接收蒸餾液，從指示劑開始由紅色變綠色時計時 5 分鐘後，將錐形瓶移除並待溶液冷

卻，利用標定後之 HCl 滴定至溶液顏色變回硼酸指示劑之紅色，記錄 HCl 滴定量。
根據式 12 計算陽離子交換容量。



$$\text{土壤陽離子交換容量 (cmol}_{(+)}\text{/kg soil)} = N \times \frac{S-B}{V} \times \frac{100}{W} \times 100 \quad (12)$$

N： HCl 標定濃度

S： 土樣的滴定體積 (mL)

B： 空白樣本滴定體積 (mL)

V： 蒸餾時所取之體積 (mL)

100： 洗出液體積 (mL)

W： 烘乾土重 (g)

3.2.6 可交換性六價鉻 (Bartlett and James, 1982)

取 10 g 土壤於 100 mL 離心瓶中，加入 30 mL 0.01 M 磷酸緩衝溶液 (pH 7.2) 並震盪五分鐘後，以 3000 rpm 離心 5 分鐘，並以 Whatman No.42 濾紙過濾收集於塑膠瓶，取出 5 mL 濾液至 25 mL 定量瓶，加入 4 mL 二苯基二氮脲 (s-Diphenylcarbazide, DPC) 溶液後以去離子水定量至標線並靜置 20 分鐘後，利用比色法在 UV/Vis 分光光度計 (MACY, UV1900PC) 波長 540 nm 下測定，檢量線以重鉻酸鉀製備，檢量線製作完成後，以第二來源六價鉻標準品配製接近檢量線中點濃度，確認檢量線，且每分析 10 個樣品做檢量線查核，回收率均介於 80~120% 間。

3.2.7 土壤無定型鐵與錳含量：草酸銨抽出法 (Loeppert and Inskeep, 1996)

精秤 0.5 g 風乾土壤於 100 mL 離心瓶中，加入 30 mL 草酸銨溶液 (pH 3.0)，在黑暗中震盪 2 小時避免草酸銨光分解使鐵沉澱，以 4000 rpm 離心 10 分鐘並以

0.45 μm 濾膜過濾後收集，將樣品保存於黑暗處，以原子吸收光譜儀 (AAS, Perkin Elmer, AA200) 測定溶液中鐵及錳含量。會以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，確認檢量線，且每分析 10 個樣品做檢量線查核，回收率均介於 80~120% 間。

3.2.8 土壤游離態鐵、錳含量：DCB 抽出法 (Mehra and Jackson, 1960)

精秤 0.5 g 土壤，加入 40 mL 0.3 M 檸檬酸鈉溶液及 5 mL 1 M 碳酸氫鈉溶液，在 80 °C 水浴下加熱約 20 分鐘後，加入 1 g 連二亞硫酸鈉，並持續攪拌約 15 分鐘，再加入 10 mL 飽和氯化鈉溶液攪拌，接著以 3500 rpm 離心 15 分鐘並收集上清液，重複上述步驟直到土壤呈灰白色。合併所有過濾上清液並定量至 100 mL，以 0.45 μm 濾膜過濾後，以原子吸收光譜儀測定溶液中鐵及錳含量。會以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，確認檢量線，且每分析 10 個樣品做檢量線查核，回收率均介於 80~120% 間。

3.2.9 土壤重金屬全量分析：微波輔助酸消化法 (NIEA, 2011)

稱取 0.5 g 通過 100 mesh 之風乾土壤於鐵氟龍消化管中，加入 9 mL HNO_3 與 3 mL HF 作為消化酸液，再加入約 2 mL HCl 後將消化管加蓋，並移至微波消化裝置中。加熱程序為 10 分鐘內升溫至約 $180\pm 5^\circ\text{C}$ 並持續 10 分鐘。待加熱步驟結束並降溫至室溫後，取出消化管並移至抽氣櫃繼續待溶液冷卻後，將溶液倒入 100 mL 塑膠定量瓶中，以去離子水洗出分解管內殘餘液體並定量至刻度，加蓋後搖勻，再以 0.45 μm 濾膜過濾。同時分析標準品 SRM2704、SRM1646a 及 SRM2710 於相同條件進行消化，確定此消化方法及過程是否消化完全，並做空白試驗驗證可能之交叉污染，每種土壤皆做三重複。樣品經適當稀釋後，以 ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2000DV) 測溶液中鐵、錳、鈣、鎂、鉻、鎳、鈷及鈾的濃度。檢量線以標準溶液製作完成後，均會以第二來源標準品配製接近檢量線

中點濃度之標準品確認，且每分析 10 個樣品就做 1 次檢量線查核，確保數據品質，回收率均介於 80~120% 間。標準品 SRM2704、SRM1646a 及 SRM2710 之回收率為鈣：91%-103%、鎂：71%-80%、鐵：105%-113%、錳：105%-110%、銅：102%-109%、鋅：78%-114%、鈷：128%、鉻：93%-94%、鎳：91%-102%、鋁：66-71%，以及鈾：87%-100%。

3.2.10 重金屬 BCR 序列萃取

參考歐盟提出之 BCR 序列抽出法(Sutherland and Tack, 2003)，但因供試土壤之礦物晶格中含有大量金屬，以王水應無法將土壤完全消化，因此將此方法之殘留態萃取劑改以氫氟酸取代以利破壞矽酸鹽礦物 (NIEA S355.00C)。各種結合態重金屬所使用之萃取劑及條件如下：

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

精秤風乾土壤樣品 1 g，置於 100 mL 離心瓶中，加入 40 mL 0.11M HOAc，在室溫下以 150 rpm 震盪 16 小時後以 3000 rpm 之轉速離心 20 分鐘，上清液以 0.45 μ m 濾膜過濾並收集於塑膠瓶。將殘餘土壤樣品加入 20 mL 水清洗，經震盪 15 分鐘後離心倒除上清液。

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

將上一步驟之殘餘土樣加入 40 mL 0.5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (以 HNO_3 調整溶液 pH 至 1.5)，在室溫下以 150 rpm 震盪 16 小時，取得上清液及清洗樣品之處理方式同前步驟。

(3)易氧化結合態(Oxidation fraction, F3)

將上一步驟之殘餘土樣加入 10 mL 8.8 M H_2O_2 (以 HNO_3 調整至 pH 2.0~3.0)，以 85 ± 3 °C 水浴加熱 1 小時，期間時而搖動並使液體體積小於 3 mL，接著再加入 10 mL 8.8 M H_2O_2 (以 HNO_3 調整至 pH 2.0~3.0)，再次於 85 ± 3 °C 水浴加熱 1 小時並使體積小於 1 mL 後，冷卻至室溫。上述樣品加入 50 mL 1 M NH_4OAc 溶



液 (以 HNO_3 調整至 pH 為 2.0)，在室溫下以 150 rpm 震盪 16 小時，取得上清液之處理方式同前步驟。

(4)殘餘態 (Residual fraction, F4): 微波輔助酸消化法 (NIEA, 2011)。

將上一步驟之殘餘土樣洗至鐵氟龍消化管中，並在約 80°C 烘至近乾。微波消化之條件與操作與 3.2.9 金屬全量分析相同。

經適當稀釋後以 ICP-AES 測 F1~F4 之銻、鎳、鈷、鈾、銅與鋅之濃度。以式 13 計算序列萃取法回收率:

$$\text{Recovery (\%)} = (\text{F1} + \text{F2} + \text{F3} + \text{F4}) / \text{重金屬全量} \times 100 \quad (13)$$

3.3 化學氧化法對土壤重金屬之釋出

臺灣對於總石油碳氫化合物物 (Total petroleum hydrocarbons, TPH) 的管制標準為 1000 mg/kg，依據許 (2010) 之計算，若土壤受 10000 mg/kg 之 TPH 污染，至少需添加 210 mM 之過硫酸鈉才可能完全降解污染物，並參考實際於現地整治時使用之過硫酸鈉濃度，決定使用 210 mM 過硫酸鈉。本研究未添加額外污染物與土壤進行孵育，因土壤中有機質的含量等級常超過污染物的含量，故不進行人工添加，所以可評估若有金屬溶出其可能溶出之最大潛勢。活化過硫酸鹽與 Fe^{2+} 濃度之比例，雖然於反應式之莫耳數比為 1:2，但從前人研究得知此比例會有過多 Fe^{2+} 消耗過硫酸根，因此參考前人選用過硫酸根與 Fe^{2+} 比例分別為 2:1 及 10:1 以利活化；鹼活化處理，氫氧化鈉之施用量於現地使用時須考慮其土壤氧化需求量，根據不同土壤性質其添加量不同，但本研究於所有供試土壤皆使用同樣的氫氧化鈉施用量。

所以本研究共分為 210 mM 不活化過硫酸鹽、以 105 mM Fe^{2+} 活化、以 21 mM Fe^{2+} 活化及 420 mM NaOH 四種氧化劑處理組，並有僅加入超純水與土壤反應之對照組之批次實驗。秤取 5 克的供試土壤添加土：水=1：6 之上述氧化劑或超

純水於 60 mL 反應瓶，並以鋁箔紙包覆反應瓶並蓋上黑布避光，模擬土壤狀況且避免光降解，於室溫下以 150 rpm 連續震盪，並於反應 7、15、30 與 60 天後，將樣品以 0.45 μm 濾膜過濾得濾液，供試土壤之每批次實驗於 4 種處理下的不同反應時間點皆為三重複，並於每次取樣時更換反應瓶於震盪器上擺放之位置。測定濾液之 pH 與氧化還原電位，部分溶液經適當稀釋後，測定 Cr (VI) 濃度及過硫酸根殘留量，以 ICP-AES 與 AAS 測定溶液中鉻、鎳、鈷、鈇、銅與鋅的濃度。

3.3.1 溶液 pH 與 Eh 值

pH 測定儀與電極校正方式與溶液 pH 值測定方式同 3.2.2。而溶液 Eh 值則以 220 mV 標準液校正之白金複合電極插入液面下測定，且於 1 分鐘時記錄讀值。每測定 10 個樣品會再測定校正液，確保數據品質。

3.3.2 溶液中過硫酸鹽殘留量 (Kolthoff *et al.*, 1951)

以碘量滴定法 (Iodometric method) 測定，利用過硫酸根離子與碘離子反應，生成碘及硫酸根，使用硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 滴定，將碘還原成碘離子之原理測量。吸取 3 mL 濾液至 250 mL 錐形瓶中後，並加約 30 mL 去離子水，秤取約 4 g 碘化鉀 (Potassium iodide, KI) 及約 0.2 g 之碳酸氫鈉後加入，搖晃錐形瓶使碘化鉀溶解，靜置 15 分鐘反應，滴入數滴的 6 N 鹽酸酸化溶液。以碘酸鉀 (Potassium iodate, KIO_3) 標定過之 0.01 N 硫代硫酸鈉滴定樣品，待樣品褪色或呈黃色時加入 1-2 mL 澱粉指示劑，滴定至樣品由藍黑色轉為無色即達滴定終點，記錄滴定量且依式 14 計算過硫酸根濃度：

$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{mg/L}) = \frac{(A+B)}{2} \times N \times 238.13 \times 10^3 \times \frac{1}{\text{mL sample}} \times \text{DF} \quad (14)$$

A：硫代硫酸鈉之滴定量 (mL)



B：空白滴定量 (mL)

N：硫代硫酸鈉之當量 (mL)

mL sample：樣品取用量 (mL)

DF：稀釋倍率

3.3.3 溶液中六價鉻含量 (Bartlett and James, 1982)

取 5 mL 稀釋濾液於 25 mL 定量瓶中，加入 4 mL 二苯基二氮脲 (s-Diphenylcarbazide, DPC) 溶液後，以去離子水定量至標線並靜置反應 20 分鐘，利用比色法於 UV/Vis 分光光度計波長 540 nm 下測定樣品吸光值。檢量線以重鉻酸鉀配置，再以第二來源之六價鉻標準溶液配製接近檢量線中點濃度，確認檢量線，回收率皆介於 80~120%。每測定 10 個樣品就做 1 次檢量線查核，確保數據品質。

3.4 統計分析

使用統計軟體 SAS 9.4 程式進行統計分析，五種供試土壤與不同活化處理下，土壤釋出鉻、鎳、鈷、鈾、銅與鋅之濃度，以重複測量變異數分析 (Repeated measure ANOVA) 檢定處理組間及組內不同時間是否有顯著差異再以 Student-Newman-Keuls test 進行同時時間點下不同處理之均值比較以及單一種處理下不同時間點之均值比較，顯著水準為 $P=0.05$ 。

第四章 結果與討論



4.1 供試土壤基本特性

表 4 為五種供試土壤之基本特性，其中關山 (KS)、萬榮 (WR) 及富里 (FL) 土壤之母質為蛇紋岩，雅溝 (YG)、和美 (HM) 土壤之母質皆為砂頁岩及黏板岩混合沖積土。富里土 pH 值為中性，而關山、雅溝與和美土都為弱酸性，萬榮土壤 pH 值為弱鹼性，表示萬榮土風化程度較低，從土壤分類也可得知關山土為膨轉土風化程度較萬榮新成土高。有機碳是土壤氧化劑需求量的因子之一，會消耗本研究所以添加之過硫酸鈉，而彰化兩處土壤之有機碳含量皆高於蛇紋岩土壤，其中以雅溝土含 35.6 g/kg 為最高，可能因為關山、萬榮與富里土選用非表層土壤所以有機碳含量較低。CEC 為陽離子交換容量，表示單位土壤可吸附之陽離子，亦可當作土壤的緩衝能力指標，關山土雖分類為膨轉土，但可能因風化較久且選用之土壤為 Bss2 層之土壤，黏粒含量雖高但有機碳含量少，所以 CEC 仍低，雖然萬榮土之有機質含量及黏粒含量都不是最豐富，但 CEC 卻高達 35.3 cmol(+)/kg，可能因土壤為新成土，較多 2:1 型黏土礦物所致。游離鐵與游離錳的含量為晶格外的氧化物或水合物，包含晶性良好以及草酸可抽出之不定型物，於風化程度較高的土壤中含量較多，發現除了雅溝土壤，其餘 4 種土壤的鐵大部分是存在於晶性良好的氧化物中，其中關山土的游離鐵含量高達 54.9 g/kg，因風化程度較高，不定型鐵含量以雅溝土與和美土之較高，表示可吸附陽離子的位置也較多。而土壤中游離錳除關山土壤外，則主要以不定型錳存在。質地則因關山土風化程度高為黏土，萬榮土壤風化程度較低為壤土，其餘土壤則為黏質壤土或粉質壤土。五種土壤之可交換性 Cr (VI) 濃度皆低於偵測極限 (<0.01 mg/kg)，表示土壤中 Cr (VI) 生物有效性極低，且若有易交換性鉻則主要以 Cr (III) 存在。從土壤鈣與鎂的全量分析可知，三種蛇紋岩土壤之鎂含量遠高於非蛇紋岩土壤，且有蛇紋岩土壤鈣鎂

表 4、供試土壤之基本特性。

Table 4. The basic characteristics of studied soils.

Soil characteristics	KS ^{&}	WR	FL	YG	HM
pH	6.0±0 [†]	7.8±0	6.7±0	6.0±0	5.9±0
Organic carbon (g/kg)	10.1±0.1	13.4±0.5	21.3±0.2	35.6±0.4	25.1±0.8
CEC (cmol(+)/kg)	6.86±0.3	35.3±1.4	24.1±0.5	15.1±0.2	14.1±0.1
Free Fe (g/kg)	54.9±0.1	11.5±0.2	21.4±1.1	14.4±0.8	15.6±0.4
Amorphous Fe (g/kg)	1.73±0.02	1.09±0.08	2.59±0.03	8.48±0.1	6.47±0.45
Free Mn (g/kg)	1.02±0.02	0.36±0.01	0.67±0.01	0.19±0.02	0.25±0.01
Amorphous Mn (g/kg)	0.30±0.01	0.25±0.02	0.45±0.01	0.14±0	0.17±0.01
Texture	Clay	Loam	Clay loam	Clay loam	Silt loam
Sand (g/kg)	294	429	325	336	113
Silt (g/kg)	300	448	373	433	630
Clay (g/kg)	406	123	302	231	257
Exchangeable Cr (VI) (mg/kg)	ND [§]	ND	ND	ND	ND
Total Ca (g/kg)	6.92±0.45	12.4±1.2	2.78±0.17	1.04±0.07	1.06±0.36
Total Mg (g/kg)	24.1±3.1	32.9±3.4	52.9±4.1	3.33±1.69	3.30±0.5
Total Fe (g/kg)	108±6	30.8±3.0	44.4±2.9	36.6±4.2	41.9±3.3
Total Al (g/kg)	44.0±3.4	12.9±1.1	21.2±1.3	19.9±6.5	20.8±3.8
Total Mn (g/kg)	1.45±0.01	0.97±0.02	1.03±0.03	0.24±0.02	0.29±0.01

& KS:關山；WR:萬榮；FL:富里；YG:雅溝；HM:和美

§ ND: not detectable. (<0.01 mg/kg)


† Values are mean ± SD (n=3).



比較低之特徵。蛇紋岩土壤之錳含量明顯較高，非蛇紋岩土壤的錳主要都以無定形物存在，關山土之鐵含量高達 108 g/kg，但游離鐵含量只占一半，表示剩餘的鐵存於礦物中。

由土壤基本特性分析可知，蛇紋岩土壤與污染土壤性質差異極大，並進一步由 BCR 序列萃取結果，瞭解土壤重金屬的移動性及生物有效性的潛在風險。主要關注可交換態鍵結之金屬(F1)，被帶負電荷的土壤黏粒、有機質以及非結晶礦物以靜電吸引吸附於表面，因鍵結力較弱，易受環境改變而吸附或脫附，生物有效性高。關山土中鉻的全量為 1340 mg/kg，鎳全量高達 3880 mg/kg，為五種土壤含量最高，但鉻、鎳、鈮、銅與鋅主要存於礦物晶格中的殘留態 (F4)，雖然會隨著土壤風化或是礦物的溶解度不同而有不同的釋出速率，但風險較其他鍵結態低，其中銅和鋅只於殘留態測得，鈷存於鐵錳氧化物結合態的比例亦高 (表 5 與表 6)，也與前人研究之鈷與錳的氧化物的吸附較強 (Kumpiene et al., 2008) 相符。金屬和有機物以鉗合方式鍵結，有機質上的官能基隨 pH 和 Eh 值變化有不同溶解度，而影響與金屬的親和力，在氧化條件下有機物可能被降解而釋出而增加金屬可溶性，本研究添加之過硫酸鈉為強氧化劑，所以需更加關注易氧化態 (F3) 與有機物形成鍵結之金屬含量，當添加氧化劑時可能氧化有機質而釋出金屬。關山土壤中，鉻與鎳存於易氧化態的含量分別為 89.7 及 250 mg/L，而鈷主要存於易還原態及殘留態中。萬榮土中六種重金屬主要都存於殘留態，其中鎳在易氧化態的含量有 75.2 mg/kg；富里土中可交換態鎳的濃度較關山及萬榮土高，而可交換態鈮、銅與鋅皆未測得。雖然蛇紋岩土壤之鉻與鎳全量皆超過臺灣土壤重金屬管制標準，但受地質條件及環境背景因素影響，並非外來污染超標，所以不適用此標準。

雅溝與和美土壤中鉻、鎳和銅的濃度已超過土壤重金屬管制標準，而鋅含量超過土壤重金屬監測標準。雅溝與和美土壤中除鈮之外，其餘金屬之可交換態皆高於蛇紋岩土壤，尤其銅與鋅最為明顯，可交換態銅約占總量的 30%，而鋅約佔 18%，鉻於易氧化態佔約 50%，表示釋出風險極高，因土壤受人為輸入之重金屬



多吸附於黏粒表面，其移動性或生物有效性相對較高，除非經長時間的乾濕交替，使重金屬因黏土礦物的膨脹而進入礦物層間，才有可能分布於其他型態中。蛇紋岩土壤中鈷的含量皆高於彰化土壤，因為蛇紋岩母質鈷含量較高。而蛇紋岩與彰化土壤中鈳的總量均於土壤平均濃度 10-220 mg/kg 範圍內 (Kabata-Pendias et al., 2014)，且五種土壤鈳之殘留態占總量的 86~91%，表示多存於殘留態。

表 5、BCR 序列萃取供試土壤之鉻、鎳、鈷與鈮的不同化學型態分布。

Table 5. Fractional concentrations of Cr, Ni, Co, and V in the soils by the BCR sequential extraction.

Elements	Fractionations	KS	WR	FL	YG	HM
Cr	F1 (mg/kg)	0.88±0.09 [†]	0.74±0.07	0.99±0.1	4.64±0.14	4.99±0.01
	F2 (mg/kg)	3.78±0.1	2.41±0.07	7.63±0.06	52.0±6.3	70.2±0.5
	F3 (mg/kg)	89.7±1.1	30.2±0.2	101±0	283±7	242±6
	F4 (mg/kg)	1170±23	875±28	564±7	113±0	156±1
	Total (mg/kg)	1340±12	805±3	607±20	487±18	495±7
	Recovery (%) [#]	95	113	111	93	96
Ni	F1 (mg/kg)	26.1±0.4	30.9±0.1	56.2±0.6	74.7±1.6	42.9±0.5
	F2 (mg/kg)	92.5±0.1	47.4±1.0	118±0	112±6	95.6±0.5
	F3 (mg/kg)	250±3	75.2±0.9	134±1	134±2	101±2
	F4 (mg/kg)	3130±29	879±21	640±7	72.2±10.5	127±3
	Total (mg/kg)	3880±101	1040±24	1010±23	450±17	389±7
	Recovery (%)	90	99	94	87	94
Co	F1 (mg/kg)	6.13±0.05	5.09±0.01	2.10±0.09	1.31±0.02	2.14±0.07
	F2 (mg/kg)	57.6±2.1	11.9±0.3	23.2±0.2	1.11±0.07	2.40±0.02
	F3 (mg/kg)	13.6±0	2.29±0.07	2.13±0	1.61±0.31	1.55±0.06
	F4 (mg/kg)	52.0±0.5	47.2±0.9	32.8±0.2	11.0±0.3	13.1±0.2
	Total (mg/kg)	134±0	71.0±1	65.7±0.3	17.5±0.3	22.2±0.3
	Recovery (%)	96	93	92	86	86
V	F1 (mg/kg)	ND [§]	ND	ND	ND	ND
	F2 (mg/kg)	3.45±0.35	ND	ND	1.78±0.27	2.21±0.13
	F3 (mg/kg)	ND	ND	1.65±0.05	ND	ND
	F4 (mg/kg)	99.1±0.6	81.8±0.8	84.1±0.3	70.0±1.0	85.6±0.4
	Total (mg/kg)	110±1	89.5±0.9	97.7±0.5	81.6±0.2	96.7±0.7
	Recovery (%)	93	91	88	88	91

§ ND: not detectable (Cr<0.24, Ni<0.62, Co<0.15, and V<0.17 mg/kg)

† Values are mean ± SD (n=3).

Recovery (%)= (F1+F2+F3+F4)/ Total×100

F1: Exchangeable fraction, F2: Reduction fraction, F3: Oxidization fraction, and F4: Residual fraction.

表 6、BCR 序列萃取供試土壤之銅與鋅的不同化學型態分布。

Table 6. Fractional concentrations of Cu and Zn in the soils by the BCR sequential extraction.

Elements	Fractionations	KS	WR	FL	YG	HM
Cu	F1 (mg/kg)	ND [§]	ND	ND	148±1	222±1
	F2 (mg/kg)	ND	ND	ND	107±11	194±2
	F3 (mg/kg)	ND	5.60±0.31	ND	193±1	202±5
	F4 (mg/kg)	75.9±0.9 [†]	29.1±0.6	26.9±0	45.1±6.7	86.8±1.3
	Total (mg/kg)	84.3±0.3	38.5±0.2	30.6±0.4	523±17	714±15
	Recovery rate (%) [#]	90	90	88	94	99
Zn	F1 (mg/kg)	ND	2.67±0.78	ND	272±1	252±1
	F2 (mg/kg)	ND	6.33±1.23	ND	293±12	301±2
	F3 (mg/kg)	ND	4.49±0.13	2.48±0.21	305±18	233±4
	F4 (mg/kg)	51.3±0.3	50.2±1.1	77.7±2.1	251±34	259±6
	Total (mg/kg)	50.8±1.5	62.3±1.1	83.2±1.1	1510±62	1350±35
	Recovery rate (%)	101	102	96	74	78

§ ND: not detectable (Cu<0.06 , and Zn<0.02 mg/kg)

† Values are mean ± SD (n=3).

Recovery (%)= (F1+F2+F3+F4)/ Total×100

F1: Exchangeable fraction, F2: Reduction fraction, F3: Oxidization fraction, and F4: Residual fraction.



4.2 過硫酸根化學氧化法與土壤反應試驗

4.2.1 溶液中過硫酸根殘留量

在所有處理中於反應 60 天後皆有過硫酸根之殘留，根據 Sra 等人 (2010) 於不同質地或是碳酸鈣含量高的未受污染含水層 (Aquifer material) 中添加 1~20 g/L 之未活化過硫酸鹽，得知過硫酸鹽降解是一級反應，且半衰期為 2~600 天；而 Kaur et al. (2014) 添加 42 mM 過硫酸鹽與土壤反應，因土壤特性及過硫酸鹽活化方式不同，六個月後過硫酸根殘留量最高達 79%。從實驗結果可知，供試土壤與四種過硫酸根處理反應後的過硫酸根殘留量，其濃度隨反應時間增加而減少 (表 7)，但蛇紋岩土壤的過硫酸根殘留量約為 25-69%，而重金屬污染土壤的過硫酸根殘留量約為 7-35%，但於現地整治時，會與有機污染物反應消耗，且反應時間可能不止兩個月，所以實際情形並不會有此較極端之殘留量，從此實驗結果可得知金屬最大溶出潛勢。以整體而言，蛇紋岩土壤中以 Fe^{2+} 活化處理比未活化所殘留的量較低，而富里土壤以 105 mM Fe^{2+} 的處理反應 60 天後，所殘留之過硫酸根量較少為 71.3 mM，因 Fe^{2+} 也會競爭過硫酸鹽。污染土壤中的過硫酸根濃度皆低於蛇紋岩土壤，因為有機碳含量較高，會消耗較多過硫酸鹽。所有土壤與以鹼活化過硫酸根處理反應後，溶液中殘留的過硫酸根濃度為所有處理中最低，因為活化劑中以氫氧化鈉濃度較高，會消耗較多過硫酸鈉，此處理中又以彰化人為污染土的殘留濃度最低為 15.6 mM，因有機質含量較高會消耗較多氧化劑。

當過硫酸根以 Fe^{2+} 活化時， Fe^{2+} 會被氧化成 Fe^{3+} ，但根據前人研究得知當 100 mM 過硫酸根分別以 0.5~10 mM Fe^{2+} 活化降解 2,4-D 時，過硫酸根消耗量隨 Fe^{2+} 濃度增加而增加，且在反應前 1 小時過硫酸根消耗較快，並產生過硫酸根自由基，而 Fe^{2+} 也於半小時內快速消耗被氧化成 Fe^{3+} ，但並未被完全消耗完，且隨著 Fe^{2+} 添加濃度越高，循環再生之 Fe^{2+} 濃度也越高，可再進行活化反應持續消耗過硫酸



根產生自由基 (潘, 2011)。但本研究人為污染土中, 以較高濃度的 Fe^{2+} 活化處理所殘留的過硫酸根濃度卻最高。

表 7、溶液中過硫酸根之殘留量。

Table 7. The concentration of remaining persulfate in leachates.

Soils	Treatments	7 days	15 days	30 days	60 days
-----mM-----					
KS	210 mM PS	178±1 [†]	162±5	147±0	119±4
	210 mM PS+ 105 mM Fe^{2+}	149±2	133±3	120±1	107±0
	210 mM PS+ 21 mM Fe^{2+}	143±1	128±0	116±0	105±11
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	106±1	103±0	95.2±2.2	86.8±1.9
WR	210 mM PS	180±2	163±0	139±5	115±3
	210 mM PS+ 105 mM Fe^{2+}	168±3	146±4	131±0	112±4
	210 mM PS+ 21 mM Fe^{2+}	160±1	137±1	125±1	107±3
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	117±11	110±4	86.3±4.3	73.3±5.7
FL	210 mM PS	177±1	169±0	160±1	145±1
	210 mM PS+ 105 mM Fe^{2+}	159±2	138±3	101±2	71.3±1.5
	210 mM PS+ 21 mM Fe^{2+}	159±1	142±4	127±4	109±1
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	80.3±2.9	74.2±1.0	61.7±0.9	53.6±3.0
YG	210 mM PS	128±2	85.4±1.3	51.6±5.8	26.1±0.9
	210 mM PS+ 105 mM Fe^{2+}	125±2	88.8±2.2	77.6±2.9	74.0±3.5
	210 mM PS+ 21 mM Fe^{2+}	113±3	73.6±3.3	43.6±1.4	36.6±5.2
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	50.7±1.9	44.3±0.5	22.6±0.5	17.0±2.7
HM	210 mM PS	148±1	109±7	90.4±0.7	55.5±0.9
	210 mM PS+ 105 mM Fe^{2+}	139±2	109±0	85.2±2.4	72.1±1.2
	210 mM PS+ 21 mM Fe^{2+}	136±2	109±2	74.5±0.5	47.3±1.8
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	56.1±2.4	50.1±1.0	25.4±1.5	15.6±1.1

[†] Values are mean ± SD (n=3).

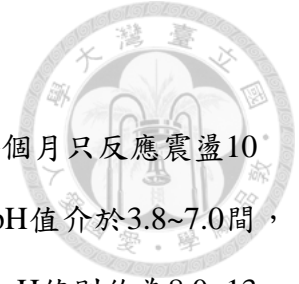


4.2.2 溶液中 pH 值與 Eh 值之變化

所有土壤與水反應後之對照組溶液pH值多維持於中性，由於鹼性土壤浸水後，二氧化碳溶解會形成碳酸，而使pH值接近中性，而酸性土壤浸水後，因氫離子被消耗於還原反應，所以pH值會上升。供試土壤與過硫酸根以氫氧化鈉活化的處理反應後，溶液pH值有較明顯隨時間下降，其中蛇紋岩關山土壤反應60天後，溶液pH值降至9.7，而萬榮土壤之溶液pH值下降至11.8，富里土壤反應溶液pH值下降至8.6，而污染土壤雅溝土之溶液pH下降至4.5，和美土反應溶液pH值下降至5.1。得知蛇紋岩土壤之溶液pH值可維持於8.0以上，可能是因為萬榮土與富里土本身之CEC較高，pH值較高時土壤表面會帶更多負電，所以緩衝能力較好，可以緩和溶液pH之劇烈改變，而兩污染土則因較多過硫酸鹽解離，且土壤本身緩衝力差，使pH值快速下降。雖然前人研究多表示以鹼活化過硫酸根時，環境之pH要維持在10以上才會有活化效果 (Siegrist et al., 2003)，所以應依據每種土壤的氧化需求量選用添加濃度，但本研究選用同一種添加濃度做討論。Miraglio (2009) 研究顯示當pH因過硫酸根解離而逐漸下降至小於10時仍有活性氧化物質存在 (Reactive oxygen species, ROS)，只是含量較低。

而供試土壤與過硫酸根及兩種濃度 Fe^{2+} 活化反應的三種處理中，溶液pH值皆隨時間並無明顯變化，其中污染土壤較蛇紋岩土壤之溶液pH值略低，但皆維持在pH 2.0左右；而蛇紋岩土壤中未活化處理的溶液pH值略高於以 Fe^{2+} 活化之處理，而於污染土中則無此現象，因過硫酸根解離時會產生氫離子而使溶液pH值降低(式15)，但消耗過硫酸根的量不同所產生不同濃度之氫離子。也可能因為添加之過硫酸根來源為過硫酸鈉，鈉離子也可能競爭吸附而交換出原本吸附於膠體表面的氫離子進入溶液相，且污染土的潛勢酸含量可能較蛇紋岩土壤高而有較多的氫離子被置換出。





Kaur et al. (2014) 添加42 mM過硫酸鹽與土壤反應，且每個月只反應震盪10分鐘1次，六個月後未活化之過硫酸鹽處理，因土壤特性不同pH值介於3.8~7.0間，以4.2 mM Fe²⁺活化後的pH值約為3.5~7.0之間，以鹼活化的處理pH值則約為8.0~13之間。許 (2001) 之研究中以210 mM過硫酸鹽與柴油污染土反應30天後之pH值約為2.5。由前人研究及本研究可知使用過硫酸鹽與土壤反應時會使土壤pH值降至酸性甚至強酸性，所以整治完需添加改良劑調整土壤pH值以恢復地力。

所測之溶液 Eh 值皆未達到如表 1 的標準氧化還原電位，因為標準電位是在有效濃度 1 M 之水溶液下以氫標準電極當作參考電極所得，且與氧氣含量及其 pH 值有關，而實驗中的各種參數皆與標準氧化電位有落差，且 Nernst 方程式是於平衡狀態下計算，但土壤中的氧化還原反應是不平衡的，所以實驗中測值與標準電位不同 (Bohn et al., 2001)。Kaur et al. (2014) 添加 42 mM 過硫酸鹽與土壤反應，因土壤特性不同，於六個月後未活化之過硫酸鹽處理及 4.2 mM Fe²⁺活化處理的 Eh 值約為 0.2~0.6 V，而以鹼活化的處理 Eh 值則約 0.2~0.4 V。

由蛇紋岩土壤於不同處理下，溶液 Eh 值隨時間變化結果可發現 (圖 6~8)，使用 Fe²⁺活化的處理因產生自由基而略高於未活化處理，但過硫酸鹽因與有機質或 Fe²⁺消耗而濃度降低，使 Eh 值隨時間下降，但未活化處理之溶液 Eh 值則有隨時間上升之趨勢，有文獻指出在 pH 值小於 3 的條件下，過硫酸根也可能被酸催化而產生硫酸根自由基，只是此反應速率較慢 (House, 1962)，所以酸催化可能是未活化處理 Eh 值升高之原因。鹼活化處理之 Eh 值僅高於對照組，並隨時間有上升趨勢，供試土壤以鹼活化反應 60 天後 Eh 約介於 230~380 mV 範圍間，遠低於未活化及以亞鐵活化處理組，由 Nernst 方程式(式 16)可知，因高 pH 值表示氫離子活性低而 Eh 也會較低，而當 pH 降低時 Eh 值會上升。三處蛇紋岩土壤於反應後之溶液 Eh 值皆高於兩污染土，其中又以萬榮土之 105 mM Fe²⁺之 Eh 值最高為 728 mV (圖 7)，因有機質含量較低，過硫酸根殘留量較多。而污染土因有機碳含

量高所殘留之過硫酸根濃度較低，Eh 值都較蛇紋岩土壤低，鹼活化處理則因 pH 值低使 Eh 值略高於蛇紋岩土壤。除鹼活化外，其中以雅溝土中 21 mM Fe²⁺活化處理最低為 477 mV (圖 9 與 10)。在酸性條件下，需要較高的 Eh 值才有可能將三價鉻氧化成六價鉻，而在鹼性條件下則需要較低的 Eh 值，所以溶液 pH 及 Eh 值結果會影響鉻的物種分布。

$$Eh(mV) = E^{\circ} - \frac{59}{n} \log \frac{Red}{Ox} + 59 \frac{m}{n} pH \quad (16)$$

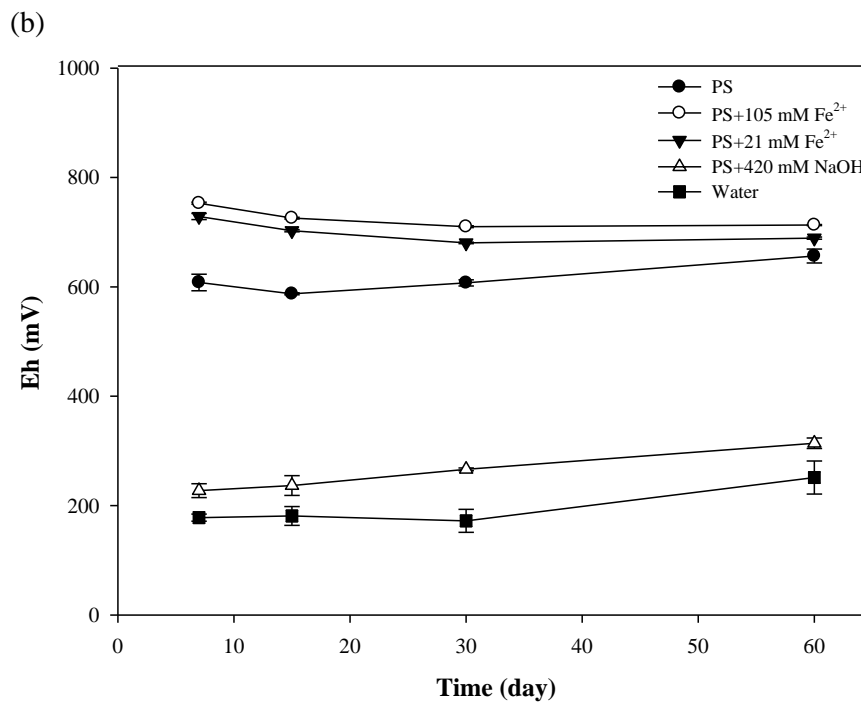
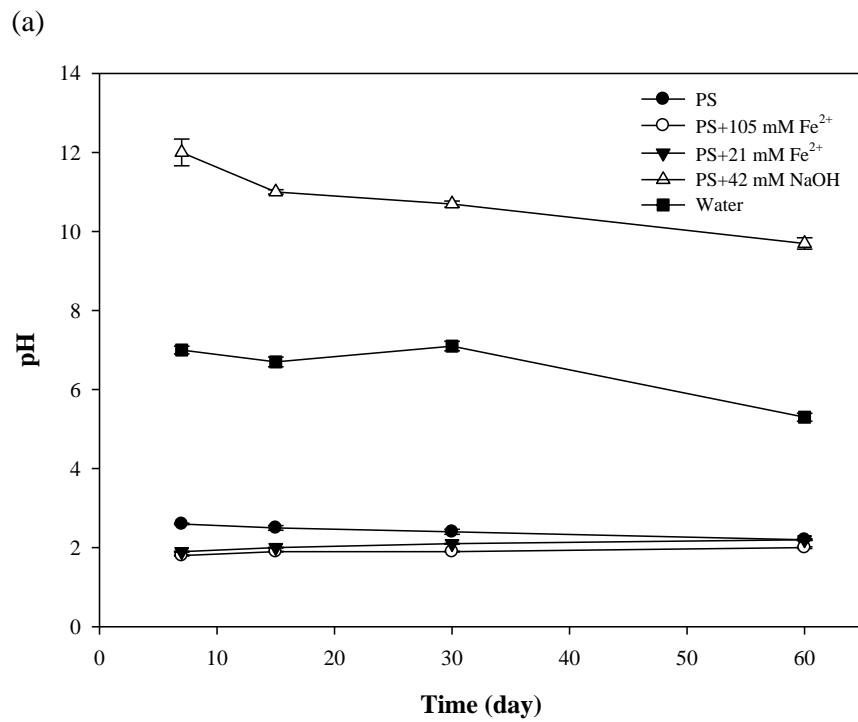
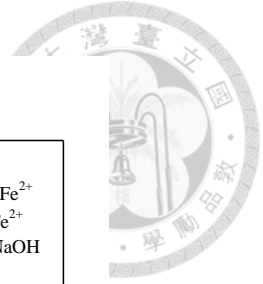


圖 6、關山土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化。(n=3)
Fig. 6. The (a) pH values and (b) Eh values of KS leachates with different treatments and time. Values are mean \pm STD (n=3).PS means persulfate.

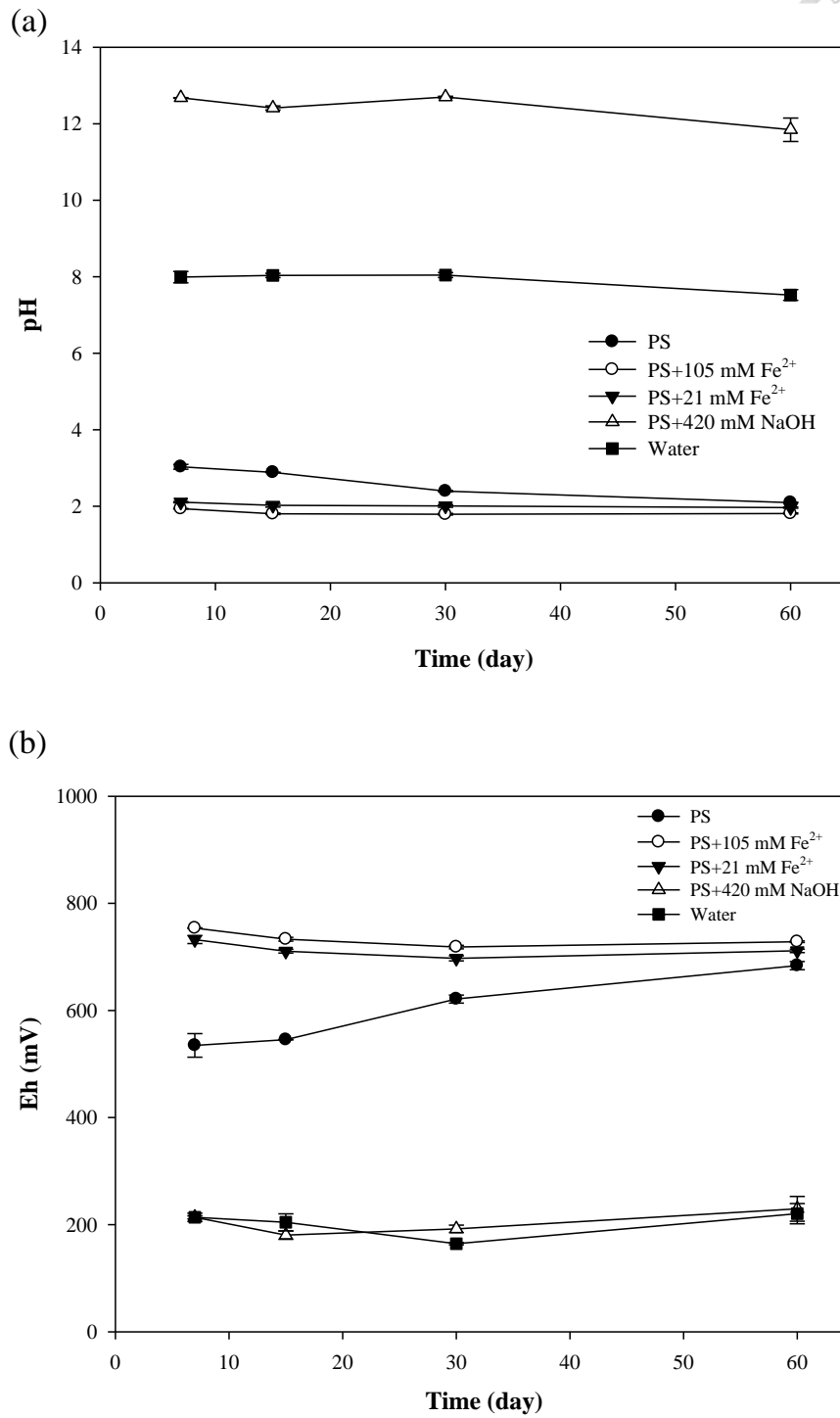


圖 7、萬榮土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化。(n=3)

Fig. 7. The (a) pH values and (b) Eh values of WR leachates with different treatments and time. Values are mean \pm STD (n=3). PS means persulfate.

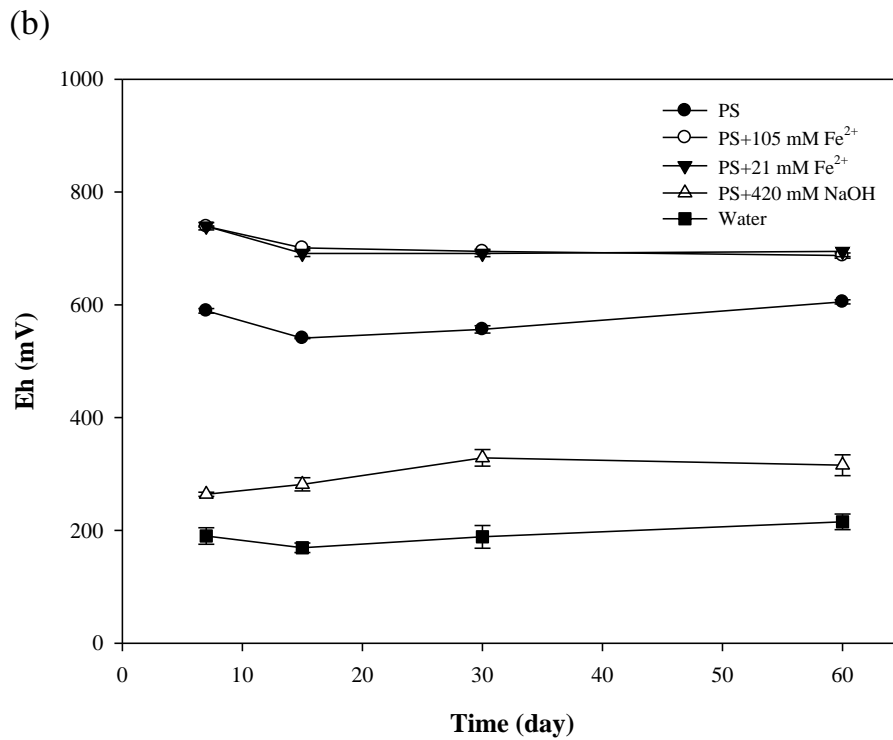
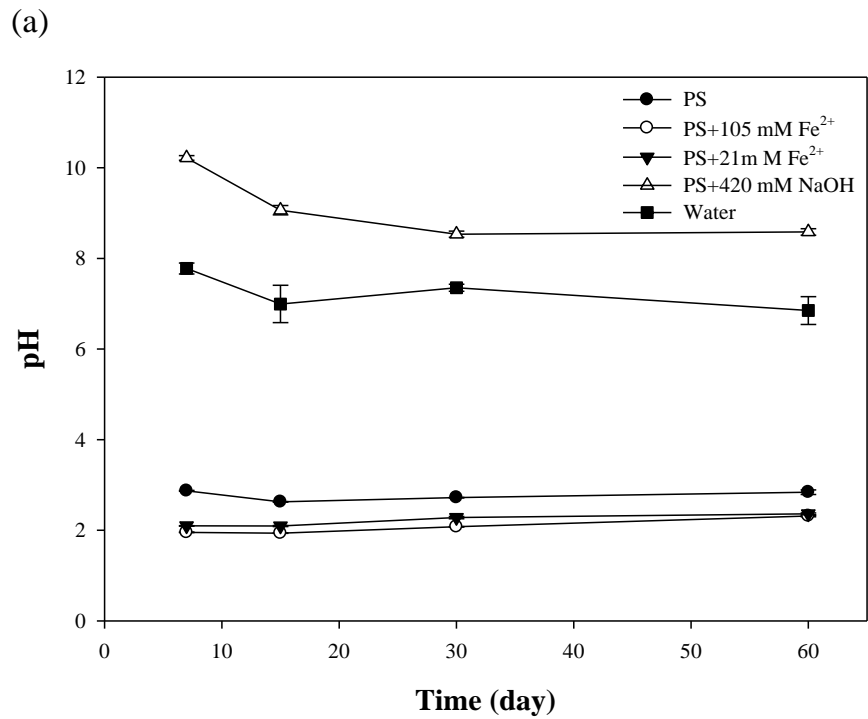
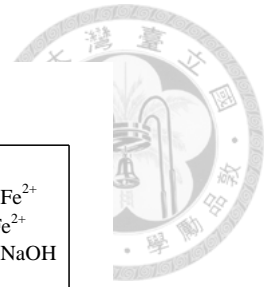


圖 8、富里土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化。(n=3)

Fig. 8. The (a) pH values and (b) Eh values of FL leachates with different treatments and time. Values are mean \pm STD (n=3). PS means persulfate.

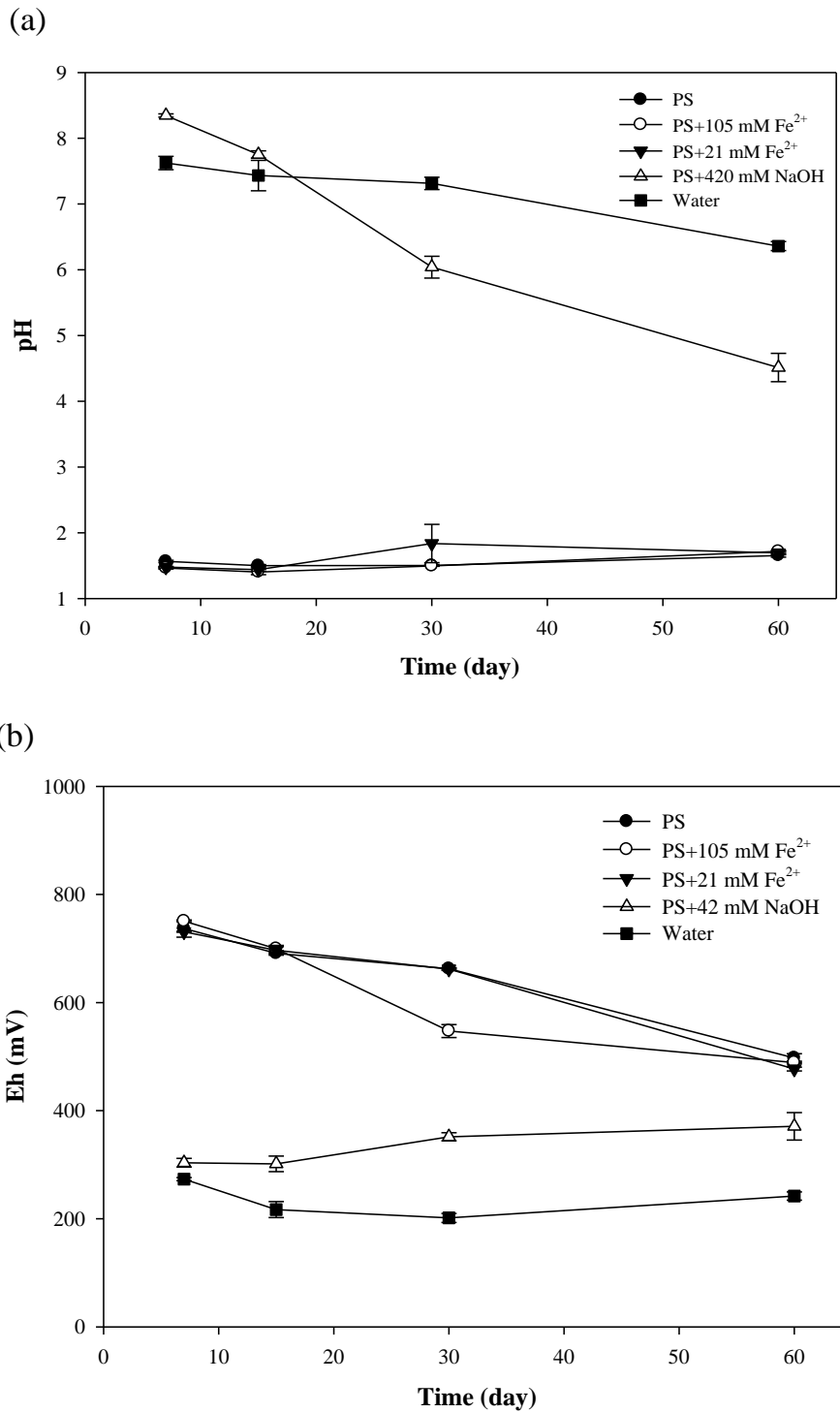
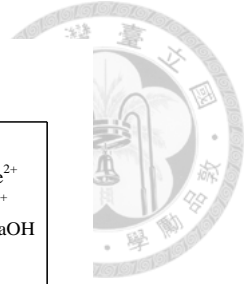


圖 9、雅溝土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化。(n=3)
Fig. 9. The (a) pH values and (b) Eh values of YG leachates with different treatments and time. Values are mean \pm STD (n=3). PS means persulfate.

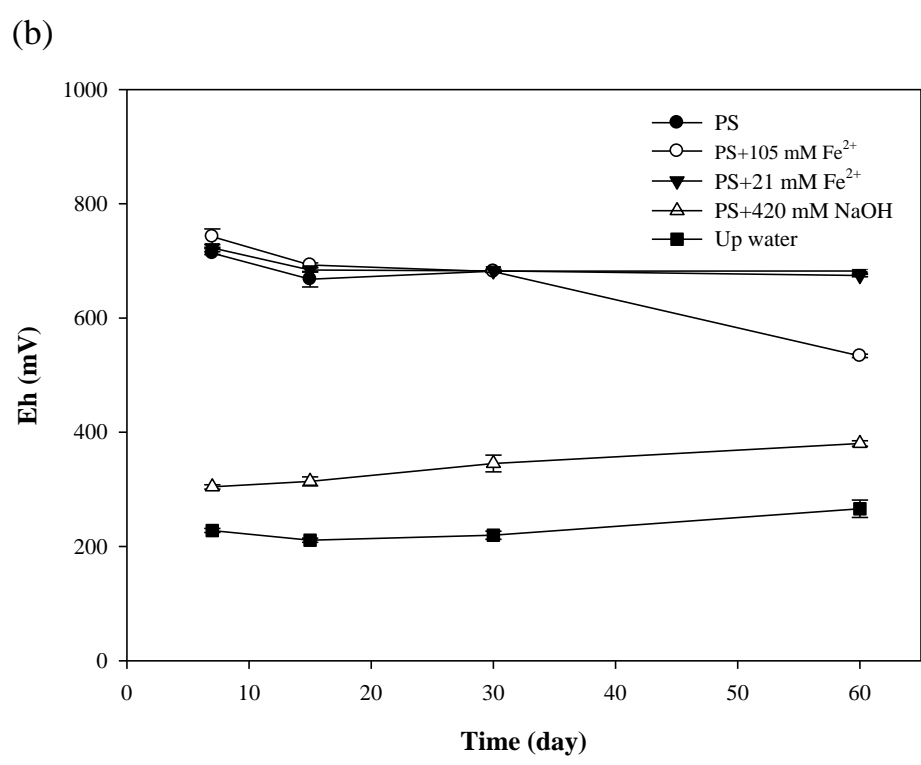
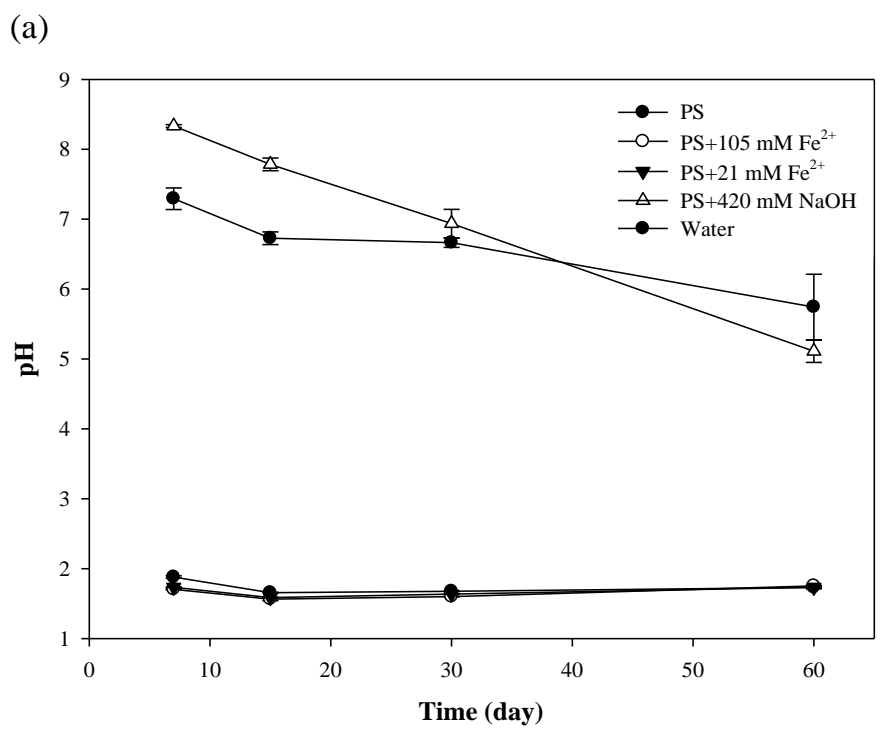


圖 10、和美土壤於不同處理下溶液(a) pH 值及(b) Eh 值隨時間之變化。(n=3)
Fig. 5. The (a) pH values and (b) Eh values of HM leachates with different treatments and time. Values are mean \pm STD (n=3). PS means persulfate.




4.2.3 土壤中金屬之釋出

4.2.3.1 鉻釋出

使用四種處理過硫酸根與五種土壤反應，觀察溶液中隨時間的變化。結果顯示五種土壤除了過硫酸根以 420 mM NaOH 活化之處理外，其餘三種處理之鉻釋出量皆隨著時間增加而有顯著增加 (圖 11~15)，因為鉻於土壤中主要以三價鉻存在，且被土壤強吸附或是以氫氧化鉻沉澱存在，只有當 pH 值小於 4.5 時，或者三價鉻被氧化成含氧六價鉻陰離子，因吸附較弱，易被專一性吸附的陰離子置換而脫附才會被釋出 (Lim et al., 2004)。隨著過硫酸根的解離，溶液 pH 值有下降趨勢，而 pH 值下降會使土壤膠體的 pH 依賴電荷改變，土壤帶正電量增加，而釋出所吸附的三價鉻，且溶解度低的氫氧化鉻也會隨著 pH 值下降而增加溶解度，或是有機碳的官能基改變而釋出 (Bohn et al., 2001)。關山土之過硫酸根以 420 mM NaOH 活化之處理在反應 15 天後，鉻釋出量趨緩，且溶出的鉻濃度較其他處理高 (圖 11)，於反應 60 天後釋出 6.9 mg/L，但此溶出量與全量相比，僅溶出約 3% 的鉻。除了過硫酸根消耗而釋出 H^+ 外，微生物利用與分解有機質後形成小分子的可溶性有機碳，並以腐植酸 (Humic acid) 和黃酸 (Fulvic acid) 為主，而鹼可溶出有機質中的腐植酸以及黃酸而使可溶性鉻增加 (Kabata-Pendias, 2001)，且由表 6 的序列萃取結果可知，關山土中鉻存於易氧化態的含量也較高，富里土的易氧化態的鉻也高，但可能有機質相對關山土壤而言，不易溶於鹼所以釋出量不高。

在蛇紋岩土壤處理中，萬榮土於反應 60 天後釋出最少鉻 (圖 12)，最高濃度則為富里土釋出 16.3 mg/L (圖 13)，約溶出總量的 16%。兩種 Fe^{2+} 活化處理也較未活化處理所釋出的鉻有顯著差異，其中萬榮土與富里土又以 105 mM Fe^{2+} 活化產生較高溶出量，可能原因為添加 Fe^{2+} 活化劑時，置換出原本吸附於土壤膠體上之鉻，溶出量亦與鍵結型態有關，又以其中的可交換態與易氧化態鍵結的鉻最相



關，因所添加之過硫酸鈉為強氧化劑，可能氧化有機質而釋出與有機質鍵結之金屬。雖然關山土壤含有最高之鉻全量，但主要存於殘留態，而在 105 mM Fe²⁺ 活化處理下，溶出量佔序列萃取結果所劃分之可交換態與易氧化態鍵結之鉻約 42%，而萬榮土及富里土溶出量則分別佔 F1 與 F3 總和的 95% 及 96%，表示關山土壤的 pH 依賴性電荷對於鉻釋出之影響較小。污染土所釋出的鉻高於蛇紋岩土，原因亦為存於非殘留態之鉻的含量較高，以雅溝土壤之 21 mM Fe²⁺ 處理所釋出 55.9 mg/L 為最高 (圖 14)，約佔全量的 11%，而佔 F1 與 F3 之比例超過 100%，表示可能殘留態因組成礦物的溶解度不同而有些許溶出。雅溝土於反應 60 天後未活化與以亞鐵活化的三種處理間，所釋出之鉻濃度並無顯著差異，可能因為土壤可釋出之鉻含量已達最大值，鹼活化處理經反應 60 天後之 pH 為 4.5，高於其他處理之 pH 值，而溶出較少量的鉻。和美土壤以 21 mM Fe²⁺ 處理則釋出 48.3 mg/L，佔全量 10% (圖 15)，佔 F1 與 F3 之比例亦超過 100%。除了萬榮土與未活化過硫酸根反應 7 天後無測得鉻之外，其餘的土壤在不同處理下，反應 7 天所釋出的鉻皆超過臺灣地下水管制標準 0.05 mg/L，此實驗溶出量不一定會進入地下水層而造成污染危害，可能於向下傳輸過程中沉澱或是再吸附等作用阻斷傳輸，但於現地土壤使用此過硫酸根濃度時，仍須注意鉻釋出潛勢。

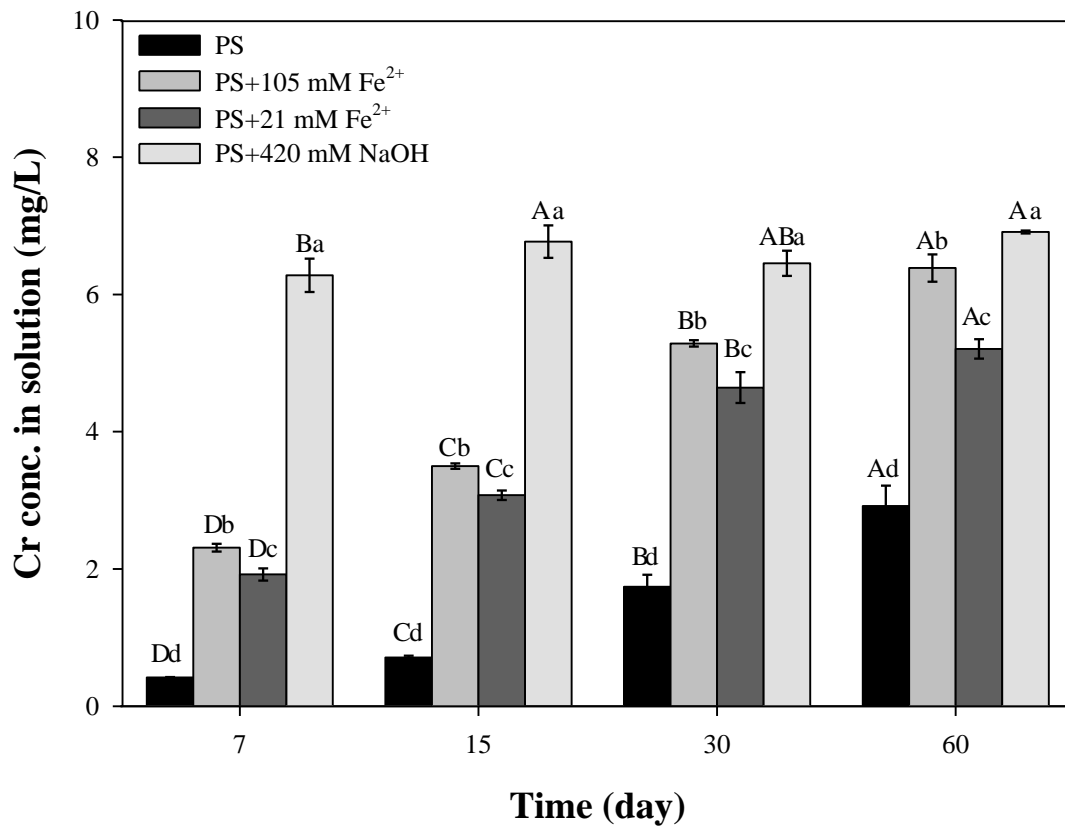


圖 11、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；小寫字母
表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 11. The change of Cr concentration in solution with different treatments of KS soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

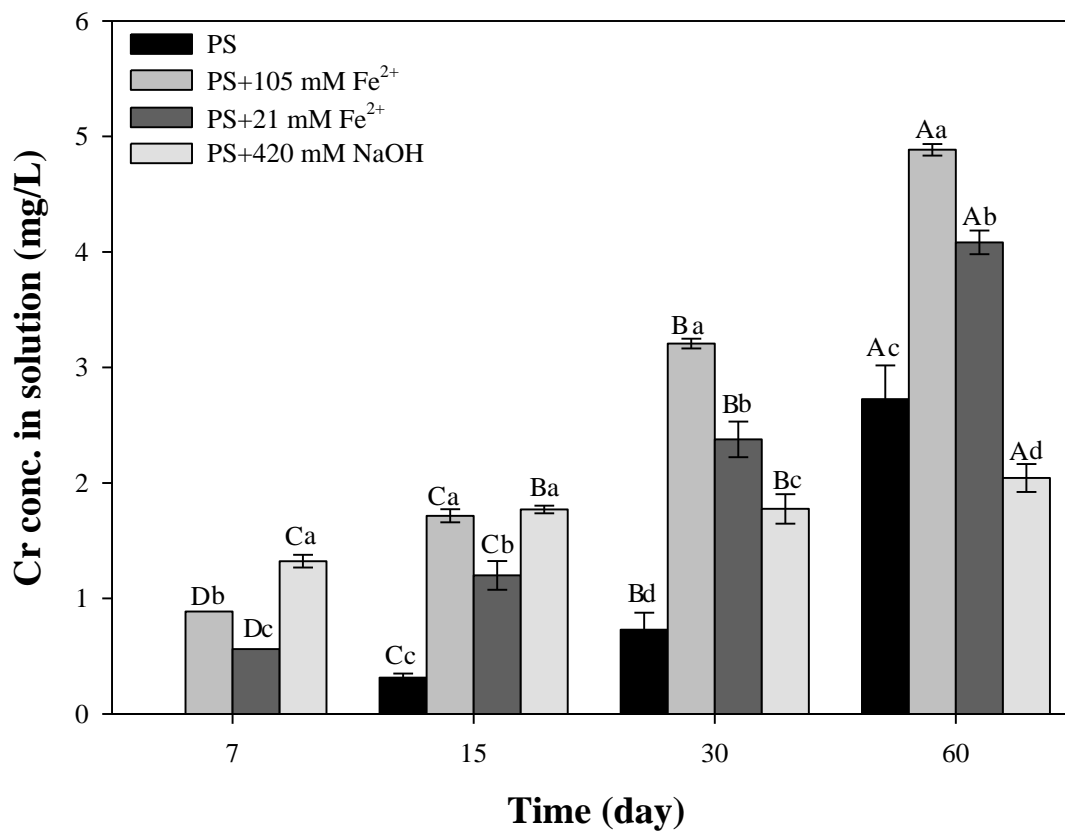


圖 12、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 12. The change of Cr concentration in solution with different treatments of WR soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

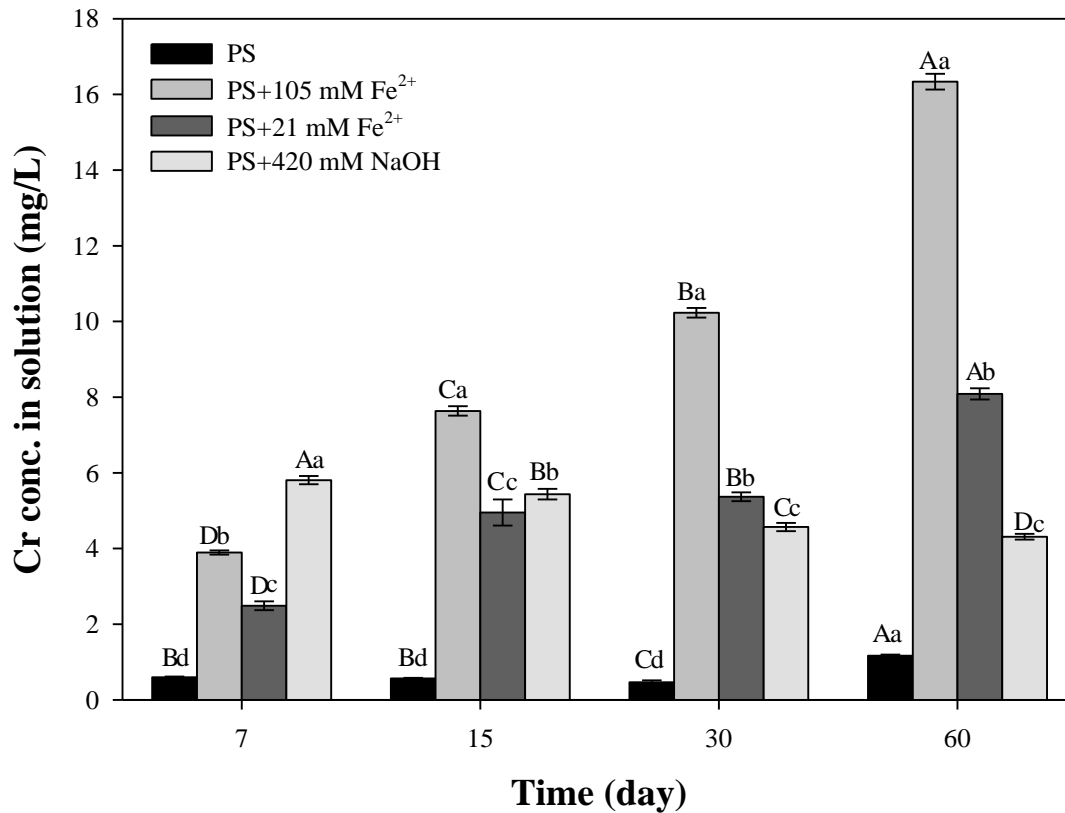


圖 13、富里土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異 ($p < 0.05$)。

Fig. 13. The change of Cr concentration in solution with different treatments of FL soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

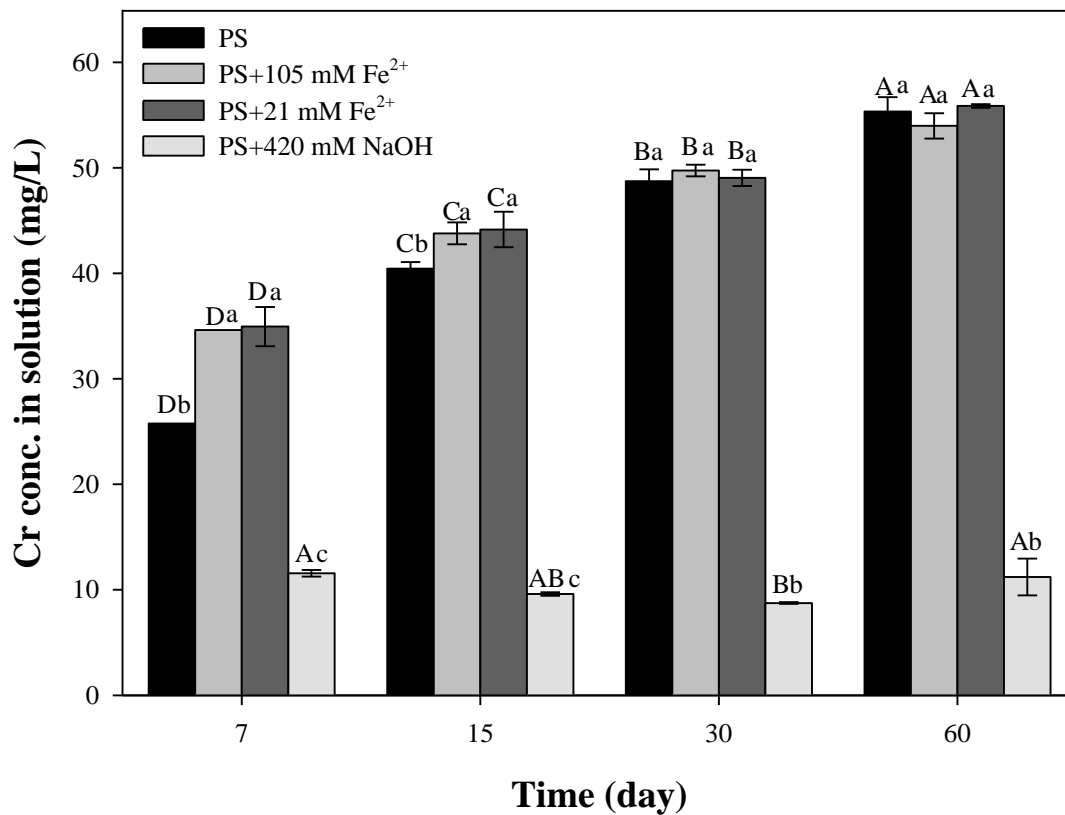


圖 14、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 14. The change of Cr concentration in solution with different treatments of YG soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

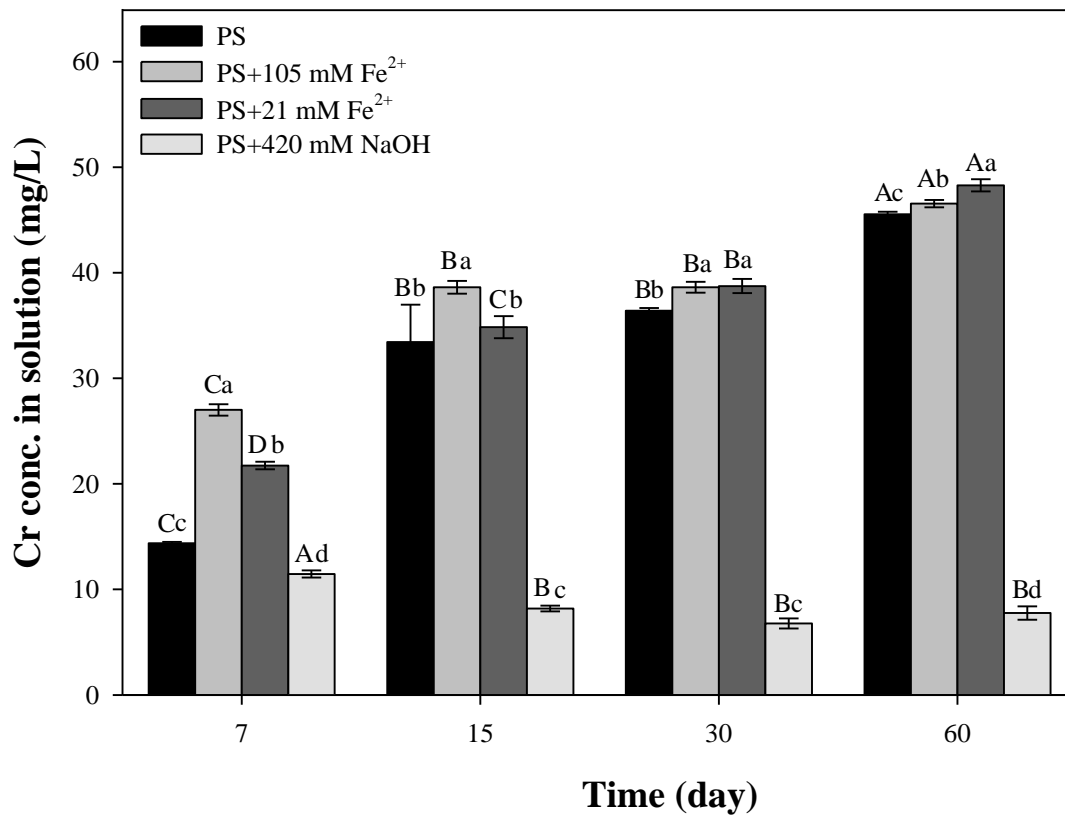



圖 15、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鉻濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 15. The change of Cr concentration in solution with different treatments of HM soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.



雖然地下水管制標準規範的是總鉻，鉻的物種中 Cr (VI)為已知人類致癌物，且以陰離子存在，所以在土壤中移動性較 Cr³⁺高，但是鉻於土壤中主要以三價存在，若鉻從土壤被釋出至溶液相，鉻會受到 pH 以及 Eh 以及氧化劑或還原劑的存在與否改變其存在之價態，如試驗中添加之過硫酸鈉氧化劑可能將三價鉻氧化成 Cr (VI)而使鉻從土壤脫附。雖然在低 pH 值高 Eh 值下，鉻由土壤釋出至溶液相因環境條件以 Cr (VI)陰離子型態存在時，可能以陰離子型態再吸附於帶正電之膠體上，如許 (2010) 研究使用 210 mM 過硫酸根與柴油污染之蛇紋岩土壤反應 30 天後，於土壤測得 1.06 mg/kg 之六價鉻，並以 0.01 M KH₂PO₄ 抽出之生物有效性六價鉻為 0.15 mg/kg，約佔土壤總六價鉻之 14%。但本研究於實驗期間連續震盪反應，僅探討可能淋洗出之最高六價鉻濃度，所以只測定由土壤釋出至溶液相的六價鉻，無測定吸附於土壤之六價鉻。

Kaur et al. (2014) 以人工添加氯化鉻於土壤進行孵育，使土壤中含有 50 mg/kg，反應 6 個月後，土壤與 2.1 mM 過硫酸鹽反應下釋出 5 mg/L，在 42 mM 過硫酸鹽下則釋出 19 mg/L 的鉻，表示高濃度的過硫酸鹽會增加鉻的釋出，但 pH 和 Eh 的條件，使鉻物種以 Cr³⁺為主並吸附於土壤或以 Cr(OH)₃ 沉澱。在以 Fe²⁺活化下造成 17 mg/L 鉻溶出，因為 Eh 和 pH 值改變使鉻以 Cr (VI)為主，表示可能 Cr³⁺被氧化成 Cr (VI)而釋出；在鹼活化處理下釋出 38 mg/L 的鉻，且以 Cr (VI)存在，作者解釋在鹼活化的 pH 值高時只需要較低的氧化還原電位即可氧化 Cr³⁺。Kumarathilaka et al. (2016) 選用不同濃度的過氯酸氧化劑與蛇紋岩土壤反應，結果鉻溶出率隨著過氯酸根的濃度增加而增加，雖然過氯酸根為氧化劑但溶液中的優勢物種為三價鉻而非六價鉻，即是因為溶液 pH 過低且六價鉻較不穩定。


由土壤釋出至溶液相的六價鉻濃度可知 (表 8)，蛇紋岩土壤中，除了以鹼活化的富里土處理中，Cr (VI)的濃度皆隨反應時間增加而增加，由鉻的物種分布圖可知，當 pH 值較低時需較高的氧化還原電位才有可能將 Cr³⁺氧化成 Cr (VI)，對照 Eh 值變化的結果可發現，未活化及以 Fe²⁺的活化處理中 Eh 值較高。雖然總鉻

表 8、溶液中六價鉻濃度。

Table 8. The concentration of Cr (VI) in the solutions.


Soils	Treatments	7 days	15 days	30 days	60 days
-----mg/L-----					
KS	210 mM PS	0.25±0.02	0.58±0.02	1.56±0.14	2.58±0.10
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.29±0.04	0.75±0.13	0.88±0.26	1.30±0.31
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	0.66±0.06	2.10±0.20	2.14±0.48	4.83±0.33
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	4.97±0.11	5.42±0	5.85±0.20	5.87±0.20
WR	210 mM PS	ND [§]	0.12±0.09	0.49±0.12	2.54±0.31
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.23±0	0.29±0.07	0.34±0.09	0.78±0.22
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	0.27±0.09	0.53±0.05	0.96±0.32	2.79±0.15
	210 mM PS+420 mM NaOH	0.88±0.06	1.31±0.04	1.75±0.12	1.74±0.12
FL	210 mM PS	0.25±0.03	0.43±0	0.55±0.07	1.00±0.08
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	1.43±0	1.33±0.01	1.55±0.07	4.20±0.40
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	1.82±0.08	2.13±0.05	4.51±0.15	5.34±0.17
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	5.80±0.12	4.81±0.13	3.55±0.09	2.34±0.31
YG	210 mM PS	0.73±0.04	0.17±0.02	ND	ND
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.14±0.02	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	0.51±0.11	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	2.36±0.07	0.74±0.07	0.34±0.07	0.22±0
HM	210 mM PS	3.56±0.12	1.25±0.95	0.47±0.04	1.28±0.4
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.36±0.02	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	1.85±0.17	0.46±0.05	0.18±0.07	0.95±0.43
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	3.73±0.71	2.02±0.36	0.90±0.24	ND

§ ND: not detectable (<0.11 mg/L)



的濃度在所有處理中皆隨反應時間增加，但富里土壤以鹼活化處理以及兩污染土的所有處理中，Cr (VI)濃度卻隨反應時間下降，因為富里土之鹼活化處理中過硫酸鹽消耗較多且本身緩衝能力差，pH 值隨時間降至 8.6，但氧化還原電位不足以氧化鉻而導致 Cr (VI)濃度隨時間降低。在蛇紋岩中，以關山土之鹼活化處理反應 60 天後的 Cr (VI)含量最高為 5.87 mg/L，以 Fe²⁺活化的處理雖然 pH 值為強酸性但 Eh 值高，所以釋出的鉻大多以 Cr (VI)存在，萬榮土中則以 21 mM Fe²⁺處理存在 2.79 mg/L 之最高濃度，富里土鹼活化處理於 7 天時有 5.8 mg/L 之 Cr (VI)，但隨反應時間下降，反應 60 天後以 21 mM Fe²⁺活化處理有 5.34 mg/L 為最高，所以可以發現在蛇紋岩土壤中，除鹼活化處理高 pH 值外，當溶液 pH 值為酸性時，皆以 21 mM Fe²⁺活化過硫酸根使 Cr (VI)濃度較高，可能過多的 Fe²⁺會競爭自由基，和前人研究以 Fe²⁺活化過硫酸根時，當 Fe²⁺超過一定比例時，過硫酸根的消耗量增加但降解效率卻下降，表示過多的 Fe²⁺也會與目標污染物競爭硫酸根自由基 (Liang et al., 2004a) 的結論相符，且溶液中的 Fe²⁺亦有可能還原 Cr (VI)而使濃度降低 (Eary and Rai, 1988)；重金屬污染土中，皆以鹼活化處理於反應 7 天後有最高的 Cr (VI)濃度，雅溝土為 2.36 mg/L，和美土為 3.73 mg/L，因高 pH 值時鉻主要以六價存在。其他處理因過硫酸鹽消耗，使 pH 值為強酸性，且 Eh 值也不如蛇紋岩土壤高，氧化較少 Cr (III)所以 Cr (VI) 含量較低。

表 9 為溶液中 Cr (VI) 佔總鉻之比例，從此表可得知釋出之總鉻中主要價態，及於不同供試土壤於不同處理下對於鉻的氧化力。蛇紋岩土壤在總鉻釋出量遠低於污染土壤，但六價鉻的濃度卻較高，所以表中 Cr (VI) 比例以蛇紋岩土壤高於污染土。蛇紋岩土壤中，關山土壤的比例略高於萬榮及富里土壤，可能原因為關山土壤的游離態錳含量較高。但三種土壤的未活化及以 21 mM Fe²⁺活化處理之比例有明顯增加，但以 105 mM Fe²⁺活化處理則無明顯變化甚至下降。在萬榮與富里土壤中，又以未活化處理有略高的 Cr (VI) 比例，除總鉻釋出量的不同，可能添加之 Fe²⁺濃度較高會競爭自由基而被氧化成 Fe³⁺，使 Cr (III)被氧化的量較少，



且存於溶液中的 Fe^{2+} 亦有可能還原 Cr (VI)。重金屬污染土中，所有處理之 Cr (VI) 比例皆低且隨時間下降，因為過硫酸鹽隨時間消耗並釋出氫離子，使溶液 pH 呈酸性，且 Eh 值又較蛇紋岩土壤低，所以 Cr (VI) 含量較低，但隨時間釋出的鉻較蛇紋岩土壤多，導致 Cr (VI) 比例隨時間降低。四種處理之間又以 105 mM Fe^{2+} 活化處理之比例最低，可能原因亦為 Fe^{2+} 濃度較高會競爭自由基，使 Cr (III) 被氧化的量較少，且 Fe^{2+} 亦會還原 Cr (VI)。

表 9、溶液中六價鉻佔總鉻之比例。

Table 9. The ratio of Cr (VI) to Cr in the solutions.

Soils	Treatments	7 days	15 days	30 days	60 days
		-----%-----			
KS	210 mM PS	60.8	81.0	89.4	88.5
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	12.7	22.0	16.6	20.6
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	34.4	68.2	46.0	92.7
	210 mM PS+420 mM NaOH	79.2	80.1	90.6	85.0
WR	210 mM PS	- [§]	39.2	66.6	93.1
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	26.3	17.0	10.6	15.9
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	47.3	44.4	40.3	68.4
	210 mM PS+420 mM NaOH	66.3	74.3	98.7	85.3
FL	210 mM PS	42.2	76.5	118.7	85.9
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	36.8	17.4	15.2	25.7
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	73.0	43.1	83.9	66.1
	210 mM PS+420 mM NaOH	99.9	88.5	77.6	54.3
YG	210 mM PS	2.40	0.41	-	-
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.41	-	-	-
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	1.47	-	-	-
	210 mM PS+420 mM NaOH	20.4	7.7	3.9	2.0
HM	210 mM PS	24.8	3.7	1.3	2.8
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	1.3	-	-	-
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	8.5	1.3	0.5	2.0
	210 mM PS+420 mM NaOH	32.5	24.6	13.3	-


§ -: Cr (VI) is not detectable.



4.2.3.2 鎳釋出

已知在一般條件下土壤中鎳主要以正二價吸附於土壤膠體或是以氫氧化鎳沉澱存在，取決於 pH 值及 Eh 值，且鎳與鐵及硫的親和力高易產生沉澱 (Kabata-Pendias, 2001)。從供試土壤於不同處理下，溶液相中鎳濃度隨時間的變化結果可知，除了以 420 mM NaOH 活化處理之關山土於反應 30 天後才測得鎳 (圖 16)，以及萬榮土於反應期間皆無測得鎳之外 (圖 17)，鎳的溶出皆隨反應時間有顯著增加，且於反應 60 天後土壤釋出鎳未有趨緩現象。許 (2010) 以 210 mM 過硫酸鹽與柴油污染土壤反應後，鎳溶出亦隨反應時間增加。經由比較蛇紋岩土壤與污染土壤之溶液 pH 變化圖可知，蛇紋岩土壤之鹼活化處理於反應 60 天後 pH 值仍高於 8.0，且已知當 pH 大於 8.0 時會產生氫氧化鎳沉澱，尤其萬榮土之 CEC 高且緩衝能力較好，所以過硫酸根分解解離所產生的酸影響溶液 pH 值變動較小，且萬榮土之過硫酸根殘留量是最多的，表示所產生的 H^+ 也相對少。關山土壤中以 21 mM Fe^{2+} 活化處理釋出較多之鎳約 36.1 mg/L，溶出量約為總量的 6%，佔序列萃取結果所劃分之可交換態與易氧化態鍵結之鎳約 78%。而萬榮土壤及富里土壤也都以 105 mM Fe^{2+} 處理有最大釋出量，分別佔總量的 14% 及 31%。蛇紋岩土壤中以富里土壤中 105 mM Fe^{2+} 活化處理所溶出的鎳最高 52.7 mg/L (圖 18)，高於關山土及萬榮土，原因亦可由序列萃取結果解釋，富里土中的可交換態鎳含量較關山及萬榮土高。可以發現蛇紋岩土壤皆以 Fe^{2+} 活化處理溶出較高的鎳，可能原因為 Fe^{2+} 置換出原本吸附於土壤膠體上之鎳，所以溶出的鎳也較多。

重金屬污染土則因緩衝能力較差，及消耗較多過硫酸根導致生成較多 H^+ ，使溶液 pH 值隨時間下降至 4.5~5.1，所以鎳溶出增加。當土壤 pH 值較低，土壤表面的 pH 依賴性電荷會傾向帶正電，因此原本吸附於土壤的 Ni^{2+} 容易脫附至溶液相，pH 值下降也會增加氫氧化鎳的溶解度而釋出鎳，但鹼活化處理造成土壤鎳溶出仍顯著低於其他三種處理。雅溝土壤反應 60 天後以未活化的處理釋出最高量為 59.5 mg/kg (圖 19)，約溶出總量的 79%，未活化及亞鐵活化處理並無顯著差



異，僅顯著高於鹼活化處理，表示影響雅溝土壤釋出鎳的主要原因為低 pH 值。而和美土則以 21 mM Fe²⁺活化處理有最 41.6 mg/kg 的最高釋出量 (圖 20)，但顯著高於其他處理。除了萬榮土於鹼活化過硫酸根反應 60 天期間，鎳濃度都小於偵測極限 (0.08 mg/L)外，其餘的土壤在不同處理下，反應 60 天所釋出的鎳皆超過臺灣地下水管制標準 (0.1 mg/L)，若於現地土壤使用此過硫酸根濃度時須注意鎳釋出，不僅增加生物有效性，亦增加可能進入地下水體而造成污染，對於生態環境以及人類健康風險危害的潛在可能性高。

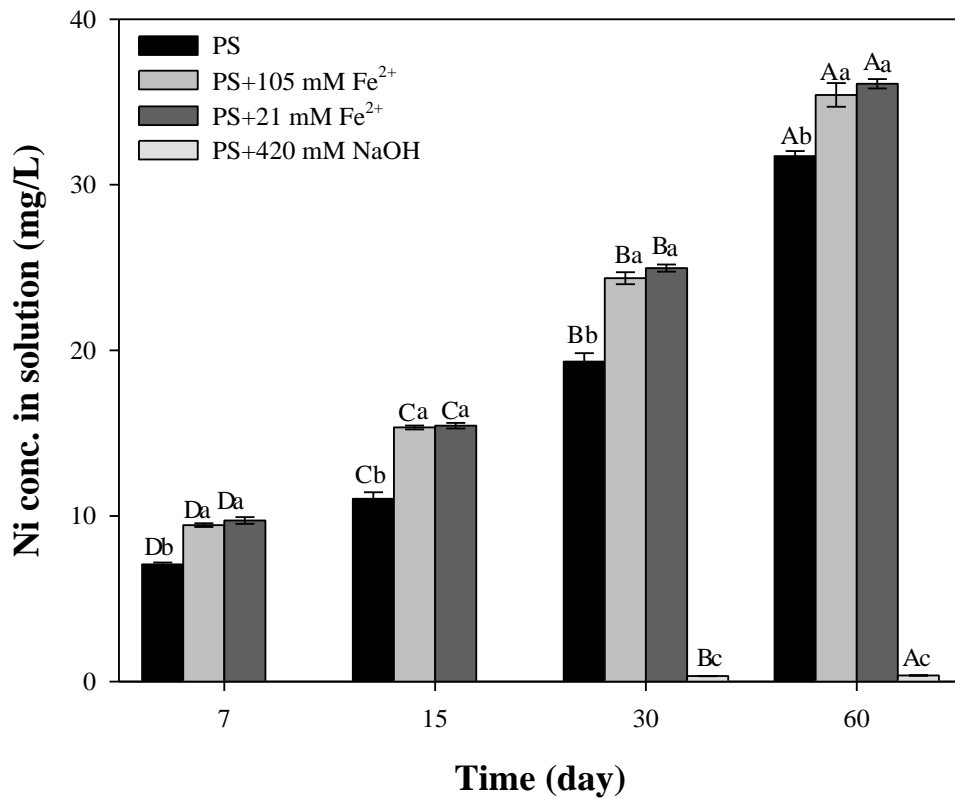


圖 16、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化。
 (n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
 字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 16. The change of Ni concentration in solution with different treatments of KS soil.
 Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
 significance difference with time under same treatments while different small
 letters represent the significance differences with treatments under same time at
 the level of $p < 0.05$.

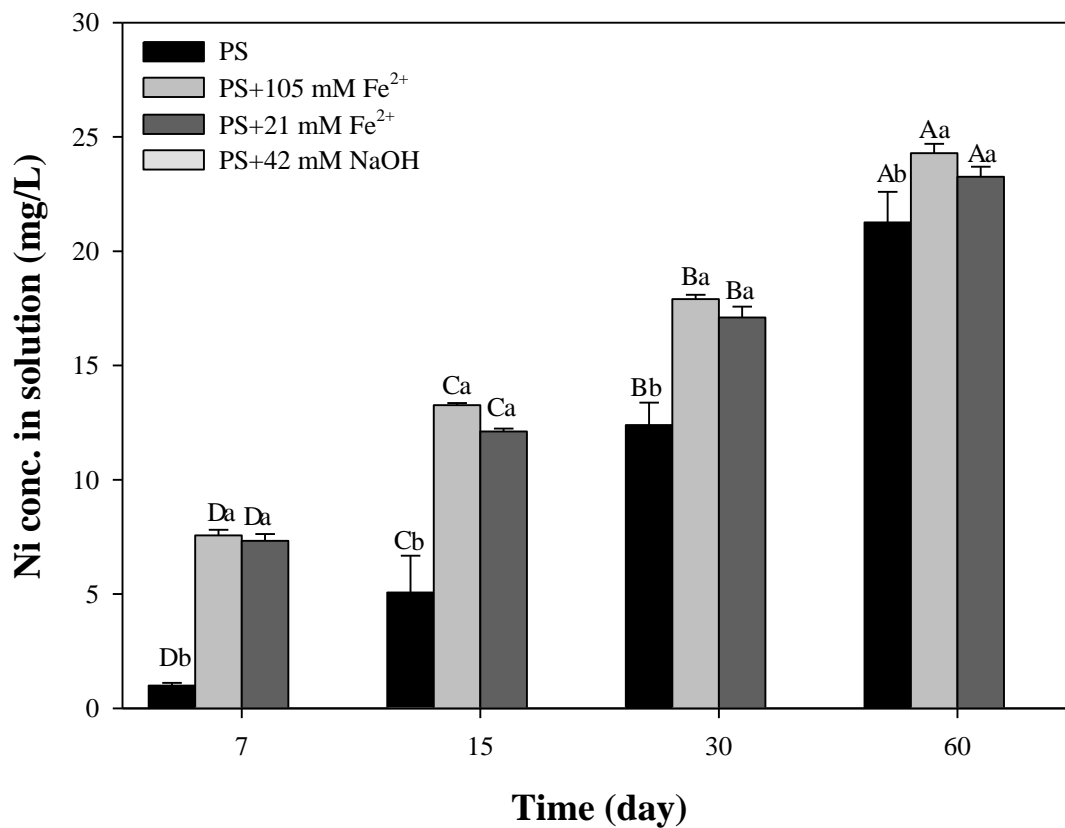


圖 17、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 17. The change of Ni concentration in solution with different treatments of WR soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

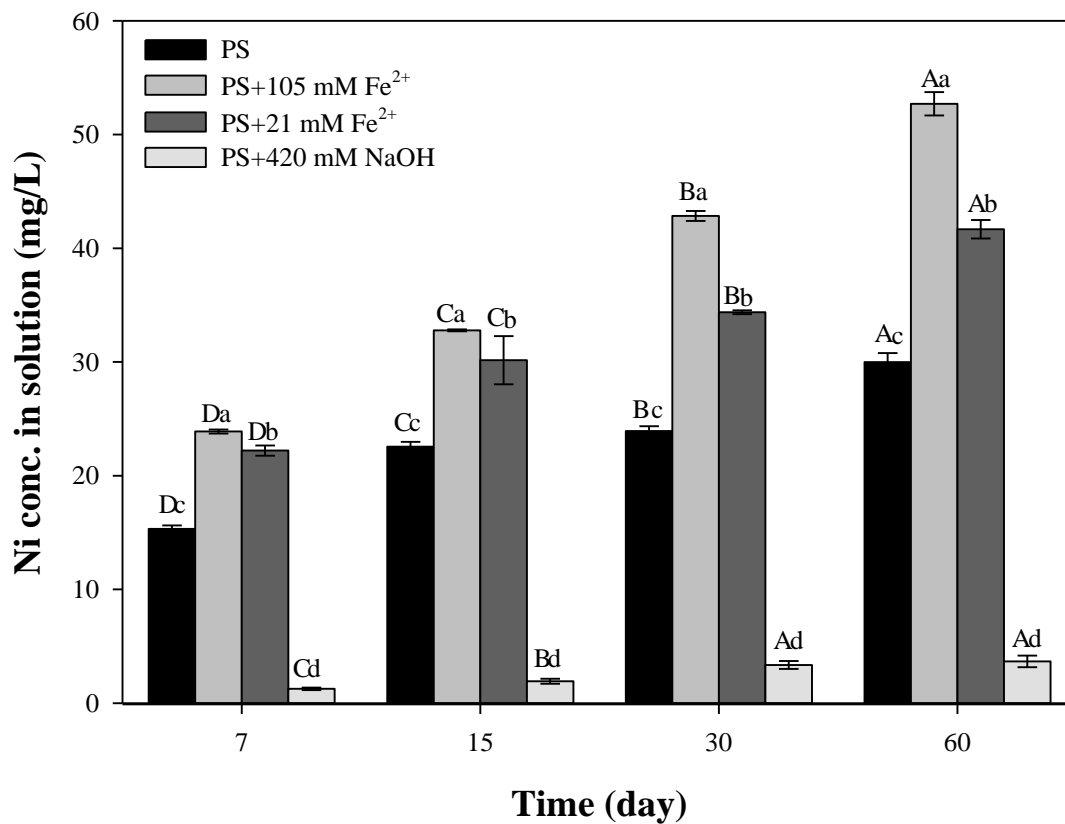


圖 18、富里土與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化。(n=3) 不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 18. The change of Ni concentration in solution with different treatments of FL soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

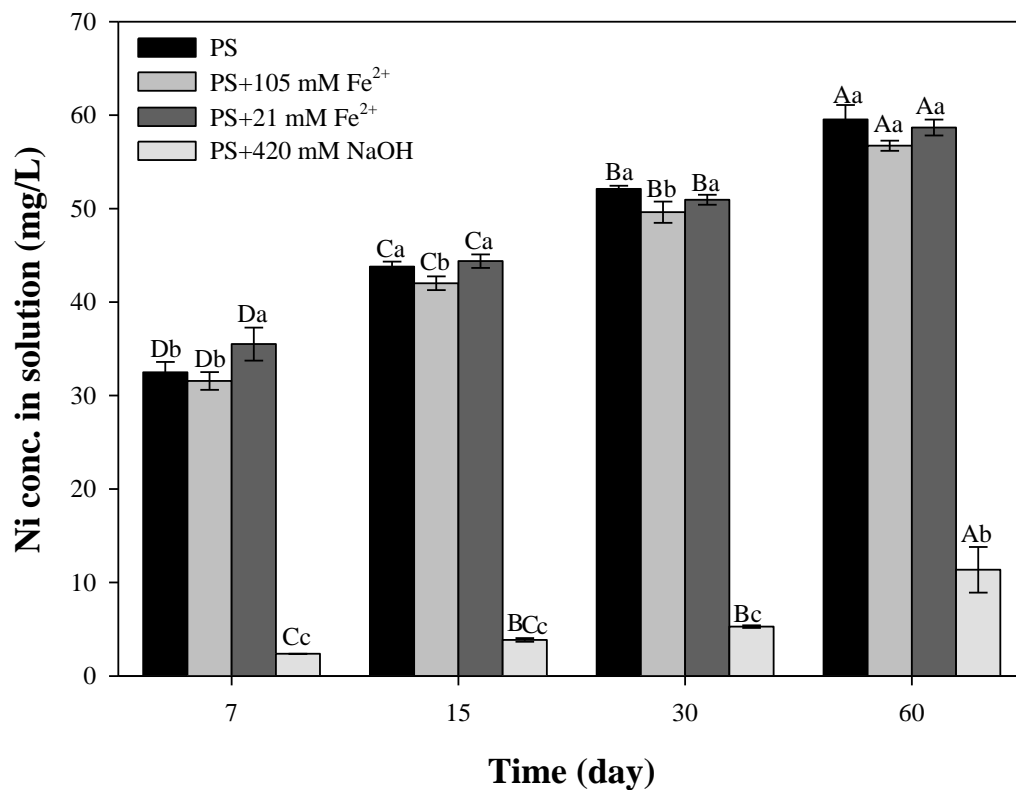


圖 19、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 19. The change of Ni concentration in solution with different treatments of YG soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

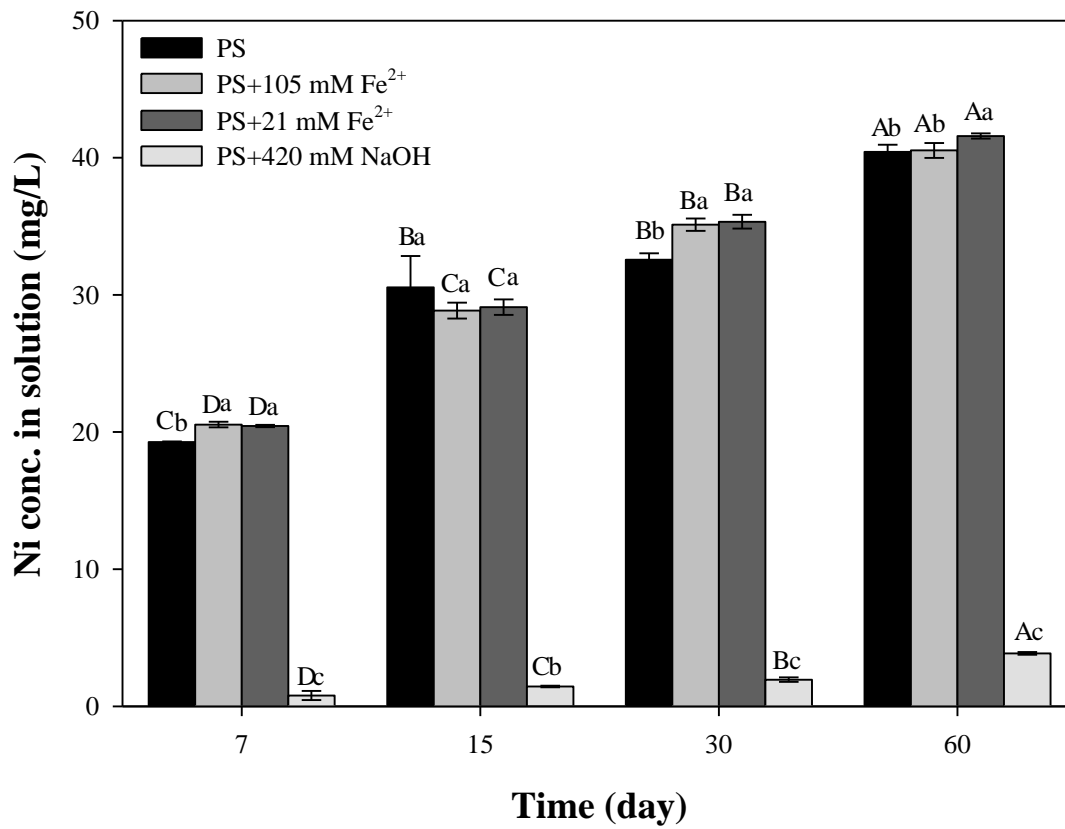
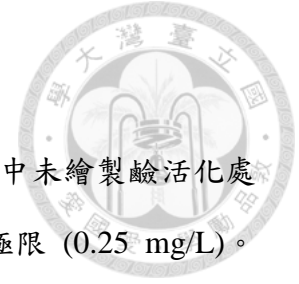


圖 20、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鎳濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 20. The change of Ni concentration in solution with different treatments of HM soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.



4.2.3.3 鈷釋出

供試土壤於不同處理下，溶液相中鈷濃度隨時間的變化圖中未繪製鹼活化處理之結果，因為所有土壤於反應的 60 天中鈷濃度皆小於偵測極限 (0.25 mg/L)。前人研究當 pH 小於 6 時， Co^{2+} 會隨 pH 上升而吸附於鐵(氫)氧化物的量增加，當 pH 7 時 Co^{2+} 的吸附量會急遽增加 (Adsorption edge) (Bohn et al., 2001)，蛇紋岩土壤中鹼活化處理的 pH 值於反應 60 天後仍維持於 8.0 以上，所以溶出量低於偵測極限。Kumarathilaka et al. (2016) 使用不同濃度的過氧酸氧化劑與蛇紋岩土壤反應，結果鈷溶出率與生物有效性皆隨著過氧酸根的濃度增加而增加，因為氫離子影響金屬溶出率，但序列萃取的結果顯示鈷總量較鉻與鎳低，且主要存於鐵與錳氧化物鍵結態及殘留態，因此溶出濃度並不高。從序列萃取結果可知，供試土壤的鈷主要存於易還原態及殘留態，儘管土壤與未活化及以 Fe^{2+} 活化處理反應 60 天後，溶液 pH 值為強酸性下，因 Co^{2+} 鍵結型態的關係，所有供試土壤溶出的鈷較鉻及鎳少，但皆隨時間而有顯著增加，且蛇紋岩土壤中可交換態的鉻較鈷少，但釋放量卻較多可能因為 Co 與 Ni 兩者水合離子半徑相近，並以正二價離子態存在於溶液中，所以在土壤溶液中的表現相似而競爭吸附。

關山土壤的鈷總量最高，且以未活化釋出 2.72 mg/L，溶出量約為總量的 12%，而萬榮土與富里土壤以 105 mM Fe^{2+} 釋出最高的鈷，分別為 2.04 mg/L 及 2.81 mg/L，分別佔總量的 17% 及 25%。反應 60 天後，蛇紋岩土壤釋出的鈷濃度高於污染土壤，其中以富里土壤之 Fe^{2+} 活化處理所釋出的濃度 2.81 mg/L 最高，原因亦由序列萃取結果可知，蛇紋岩中的可交換態高於污染土。重金屬污染土壤的鈷大部分存於殘留態，所以釋出較少。於台灣土壤及地下水管制標準中，尚未有對於鈷的規範，但蛇紋岩土壤中，鉻與鎳濃度雖遠高於鈷，但依據土壤與植物障礙理論 (Chaney, 1983)，鈷更容易藉由植物吸收進入食物鏈累積。

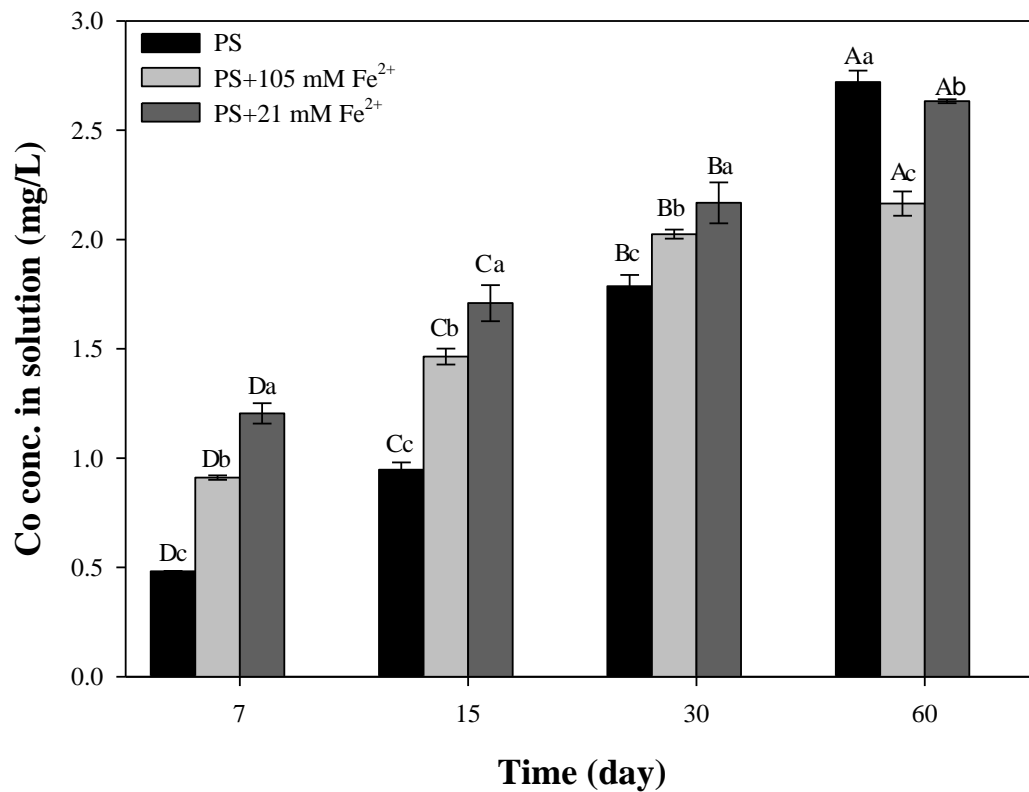
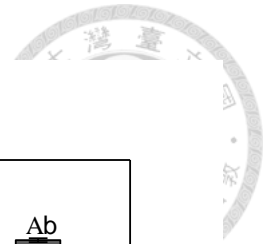


圖 21、關山土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 21. The change of Co concentration in solution with different treatments of KS soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

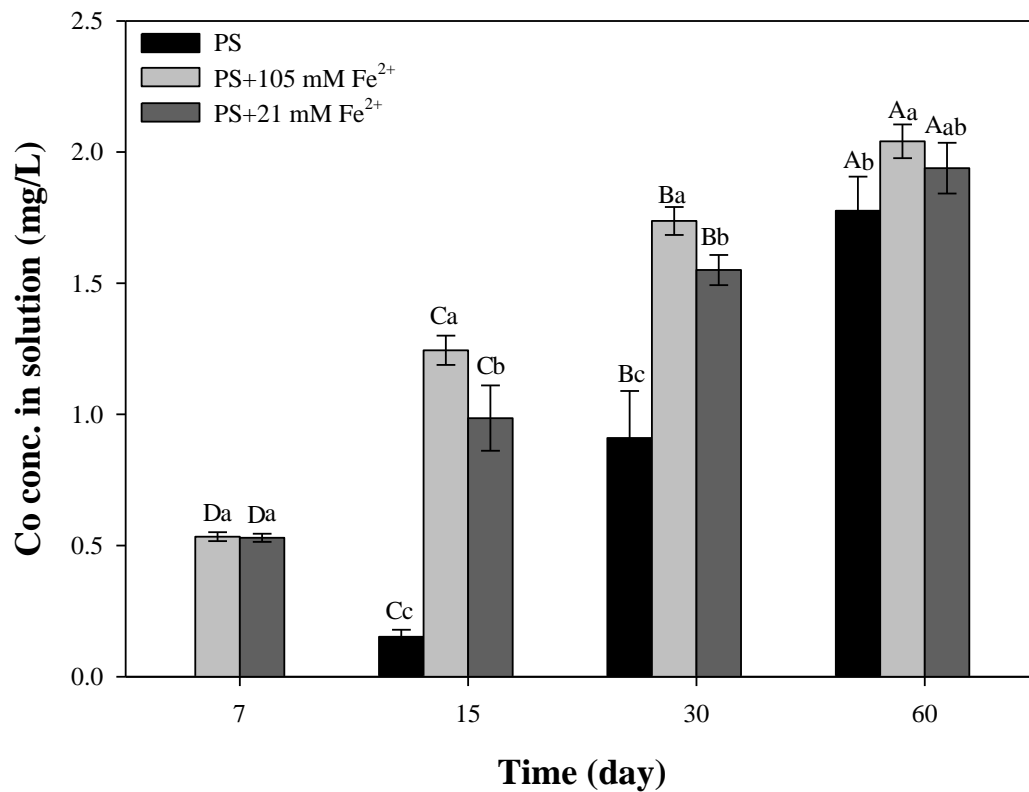
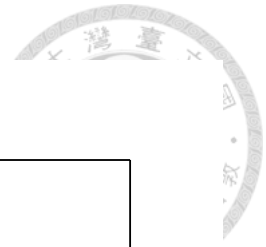


圖 22、萬榮土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 22. The change of Co concentration in solution with different treatments of WR soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

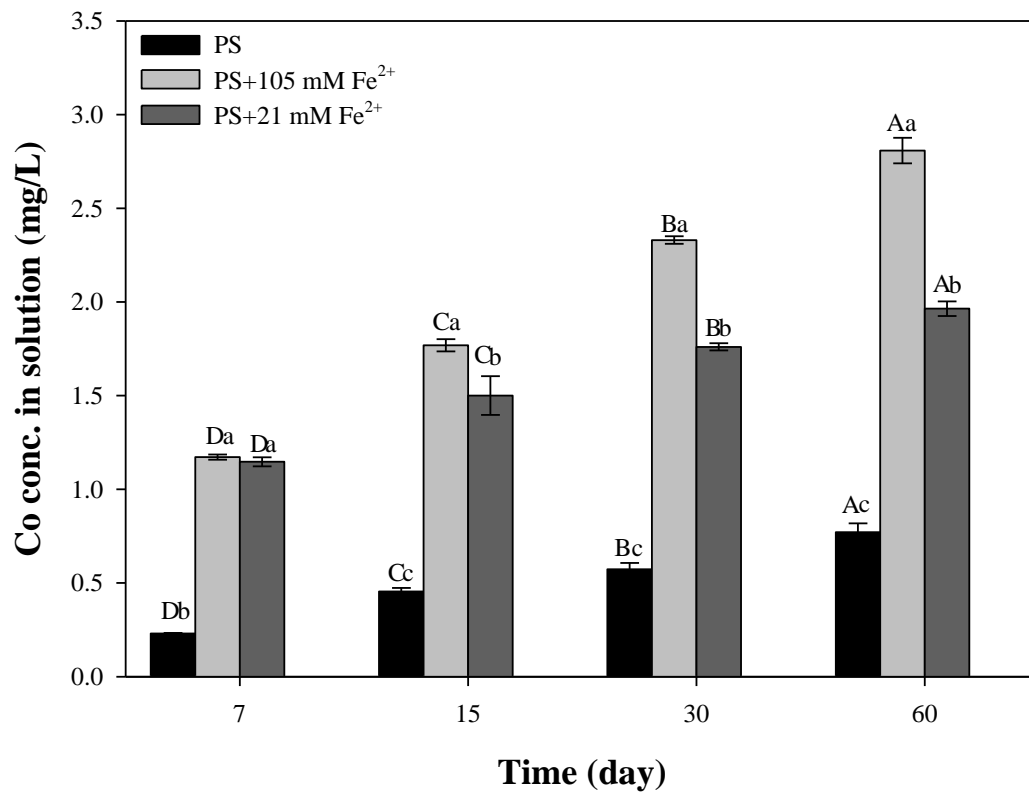


圖 23、富里土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 23. The change of Co concentration in solution with different treatments of FL soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

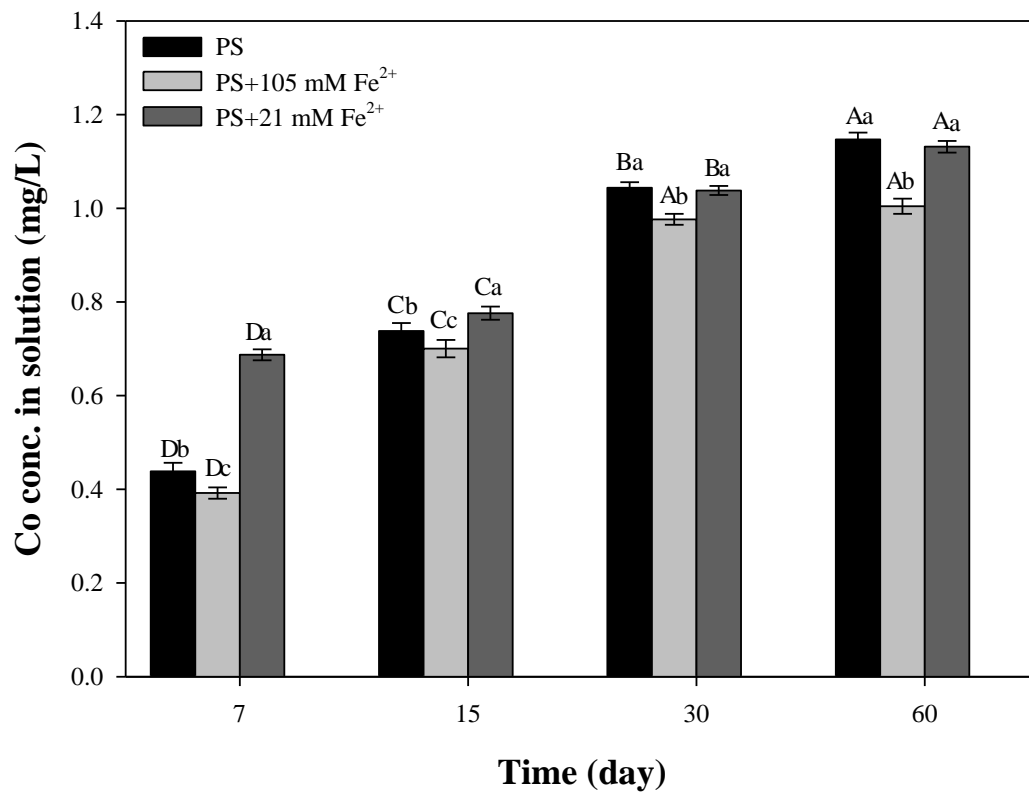


圖 24、雅溝土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 24. The change of Co concentration in solution with different treatments of YG soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

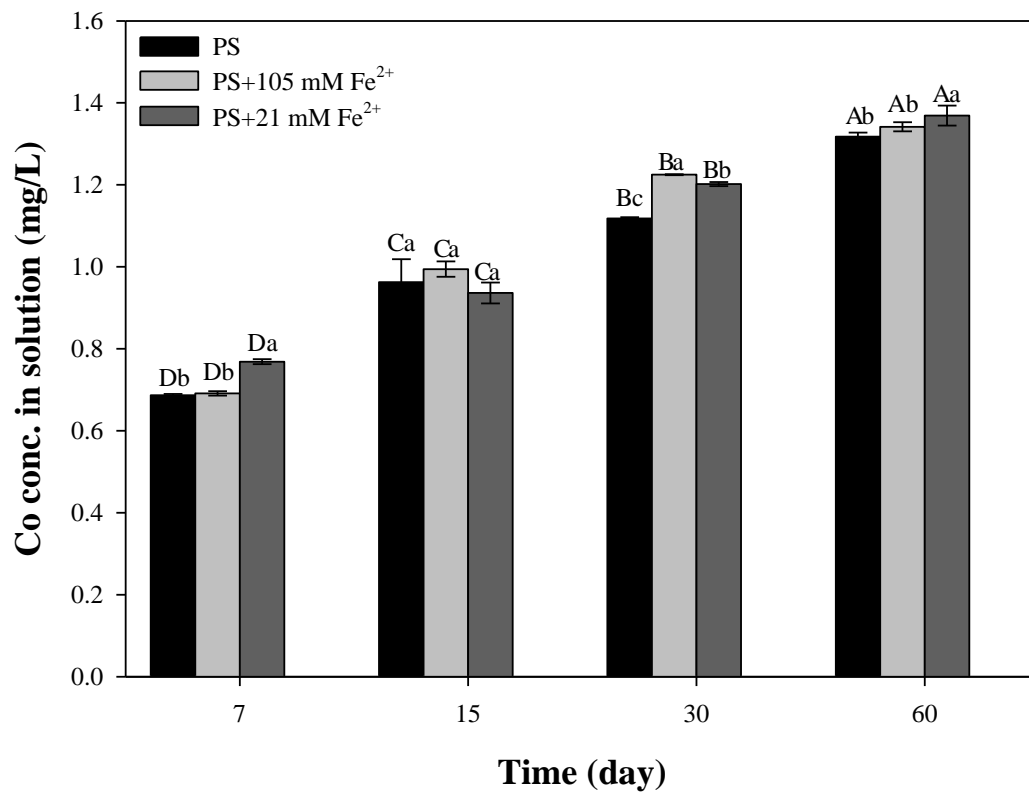
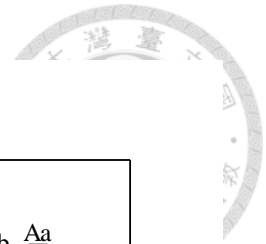


圖 25、和美土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈷濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 25. The change of Co concentration in solution with different treatments of HM soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.



4.2.3.4 釩釋出

蛇紋岩土中於所有處理中只有鹼活化測得釩，其他處理於反應期間釩釋出濃度皆小於偵測極限 (0.04 mg/L)，所以亦未繪製蛇紋岩土釩之變化圖，僅以表 10 呈現，其中萬榮土壤的鹼活化處理溶出 0.3 mg/L，但從序列萃取結果可知，僅於殘留態測得釩，表示可能有礦物溶解而釋出。在未活化及以 Fe^{2+} 活化處理中皆未測得釩，且關山土與富里土之溶液中的釩隨著時間減少，可能原因由釩物種分布圖可知五價釩在一般土壤中多以 H_2VO_4^- 陰離子存在，四價釩則主要以 VO^{2+} 陽離子存在，溶液 pH 值降低釩以四價存在，容易和土壤有機質形成強力的共價鍵或和鐵錳(氫)氧化物吸附，或是與硫酸根錯合生成 VOSO_4 等作用皆導致四價釩的溶解度降低 (Alloway, 2013)。Reijonen et al. (2016) 利用土壤有機質含量不同的土壤，調整 pH 值調整於 4.0~6.9 發現土壤有機質會將五價釩還原成四價釩且吸附，降低土壤中釩的有效性，pH 上升則會使釩的有效性和溶解度增加。

圖 26 與圖 27 分別為雅溝土與和美土於不同處理下，溶液相中釩濃度隨時間的變化，圖中未繪製鹼活化處理之結果，因為土壤於反應的 60 天中釩濃度皆小於偵測極限。雅溝土與和美土的釩濃度在 pH 較低的情形下亦隨時間顯著增加，可能原因為低 pH 使土壤膠體表面帶正電而釋出四價釩，其中以雅溝土的 21 mM Fe^{2+} 活化處理有最高 1.4 mg/L 之釋出量，顯著高於其他處理，而和美土則為 105 mM Fe^{2+} 活化處理顯著高於其他處理，釋出量為 0.79 mg/L。從序列萃取結果可知，供試土壤的釩於可交換態皆未測得，主要是殘留態，所以即使溶液 pH 值為強酸性下，因釩與土壤鍵結型態的關係，供試土壤釩溶出量少。

表 10、蛇紋岩土壤與不同處理反應後溶液中鈎濃度隨時間之變化。

Table 10. The change of V concentration in solution with different treatments of serpentine soil.

Soils	Treatments	7 days	15 days	30 days	60 days
		-----mg/L-----			
KS	210 mM PS	ND [§]	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	0.99±0.18 [†]	0.50±0.03	0.17±0.03	0.06±0.02
WR	210 mM PS	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	0.05±0
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	0.22±0	0.25±0.01	0.25±0	0.30±0.02
FL	210 mM PS	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	ND	ND	ND	ND
	210 mM PS+ 420 mM NaOH	0.08±0.01	ND	ND	ND

§ND: not detectable. (<0.04 mg/kg)

†Values are mean ± SD (n=3).

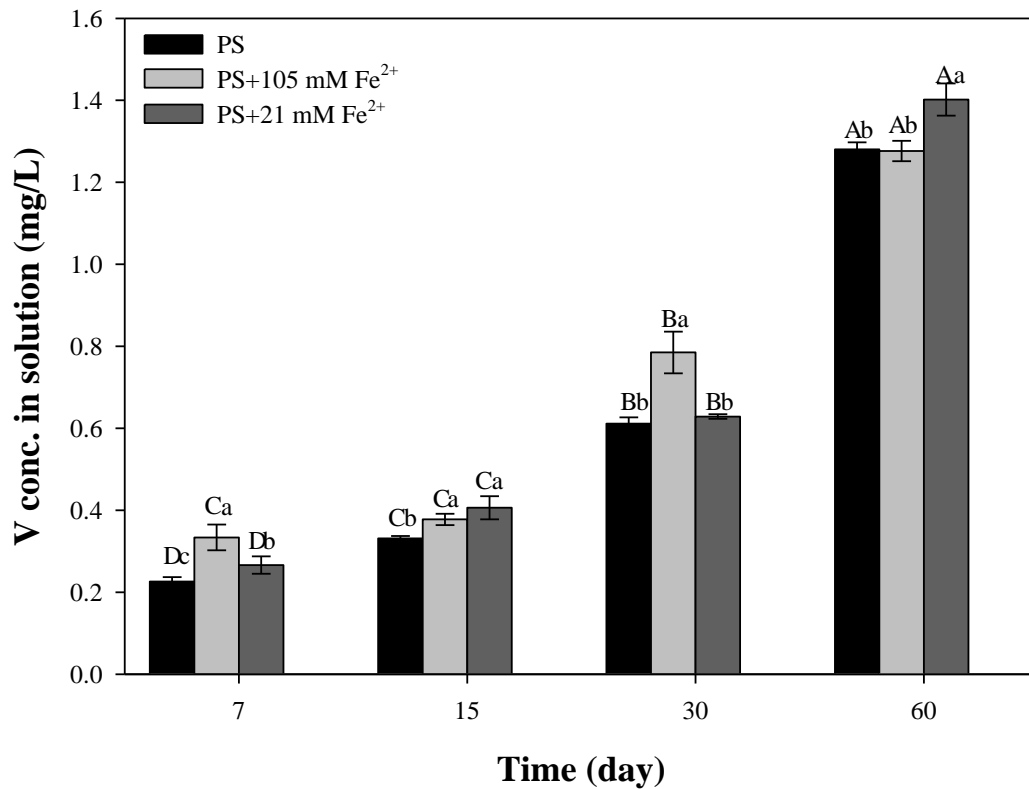
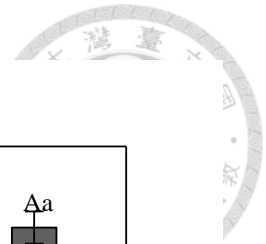


圖 26、雅溝土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈳濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig.26. The change of V concentration in solution with different treatments of YGsoil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

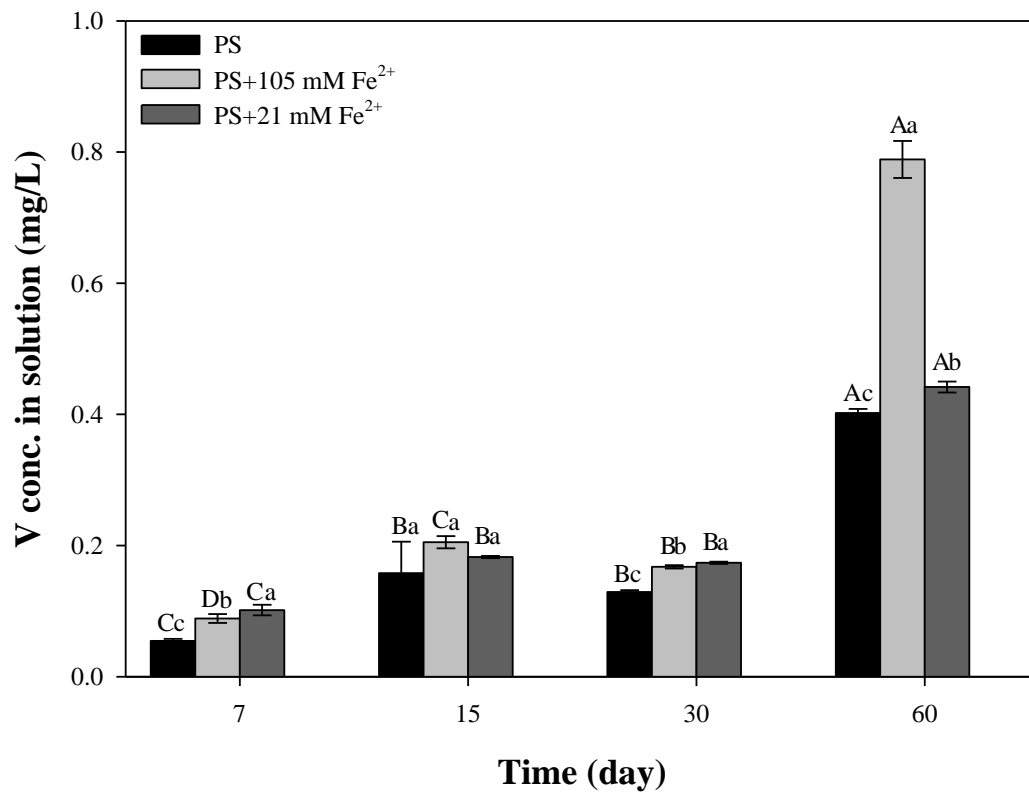


圖 27、和美土壤與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鈎濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 27. The change of V concentration in solution with different treatments of HM soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.



4.2.3.5 銅釋出

由供試土壤與不同處理下反應，銅隨時間之變化結果圖可知，蛇紋岩土壤之銅溶出量約落於 0.4~2.7 mg/L (圖 28~30)，遠低於雅溝與和美重金屬污染土壤 31.3~112 mg/L (圖 31 與 32)。由序列萃取的結果可知，蛇紋岩土壤銅主要存於殘留態，土壤銅全量也是土壤背景值，而雅溝土與和美土之可交換態銅較高，因土壤受人為輸入之重金屬多吸附於黏粒表面，其移動性或生物有效性相對較高，只有經長時間的乾濕交替才有可能進入礦物層間，有效性才會降低。而未活化及 Fe^{2+} 活化處理皆與鹼活化處理有顯著差異，雖然鹼活化反應後的 pH 值由 8.3 下降至 4.5，且銅溶解度會隨 pH 值降低而增加 (Harter, 1983)，但鹼活化釋出之銅仍較其他處理少。

反應 60 天後，關山土與萬榮土皆以 105 mM Fe^{2+} 之釋出量顯著高於其他處理，釋出量分別為 1.1 mg/L 與 2.7 mg/L，已超過銅的地下水管制標準 (1 mg/L)。富里土壤的銅隨時間變化較無規律，可能脫附後又吸附現象發生，且未活化處理僅於 30 天有測得，其餘皆小於偵測極限 (0.06 mg/L)。但雅溝土的未活化及 Fe^{2+} 活化處理所釋出之銅於 15 天、30 天與 60 天並無顯著差異，表示釋出量趨緩達平衡，以 21 mM Fe^{2+} 活化釋出最大量 82.7 mg/L，但此三種處理於 30 天後所造成的釋出量彼此間無顯著差異。和美土以 21 mM Fe^{2+} 活化釋出 112 mg/L 的銅，溶出量大於雅溝土，因為和美土中可交換態的銅較多。兩污染土於本試驗條件下反應 60 天後，從土壤釋出的銅遠超過地下水管制標準約 160~220 倍，進入地下水體而造成污染潛勢高。

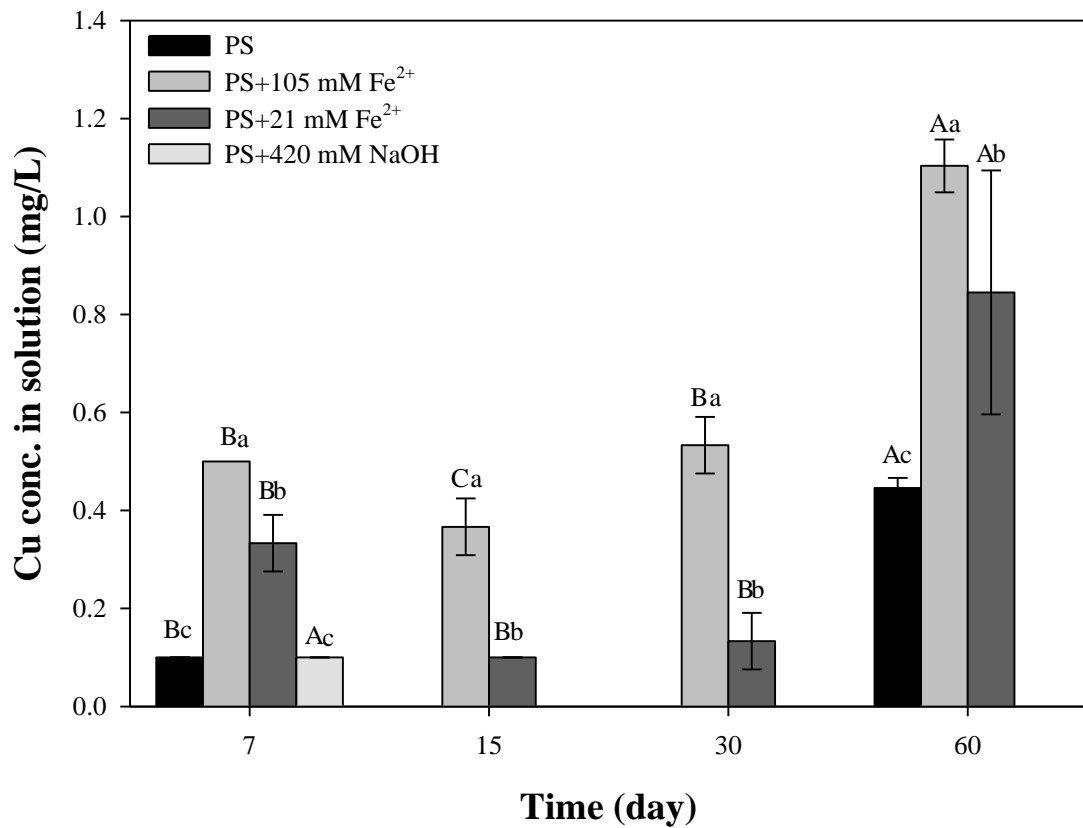
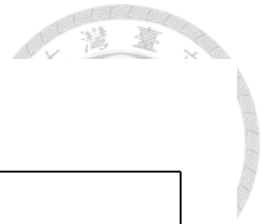


圖 28、關山土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 28. The change of Cu concentration in solution with different treatments of KS soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.

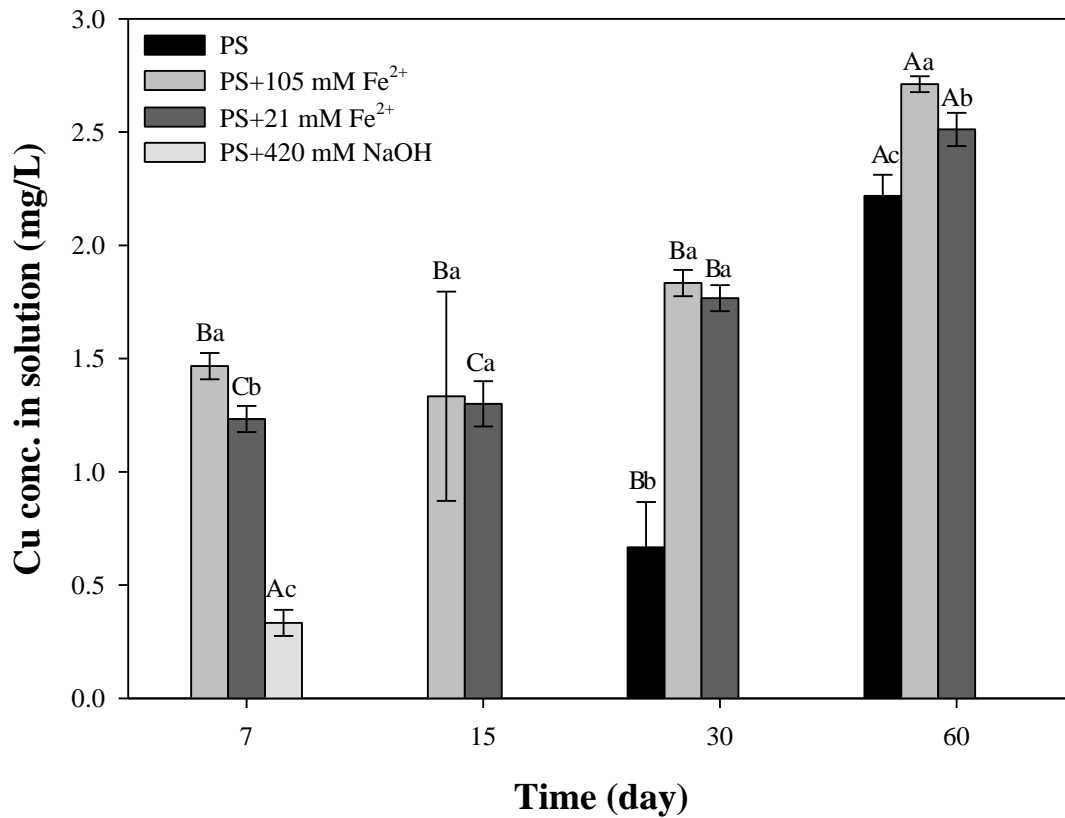


圖 29、萬榮土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 29. The change of Cu concentration in solution with different treatments of WR soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

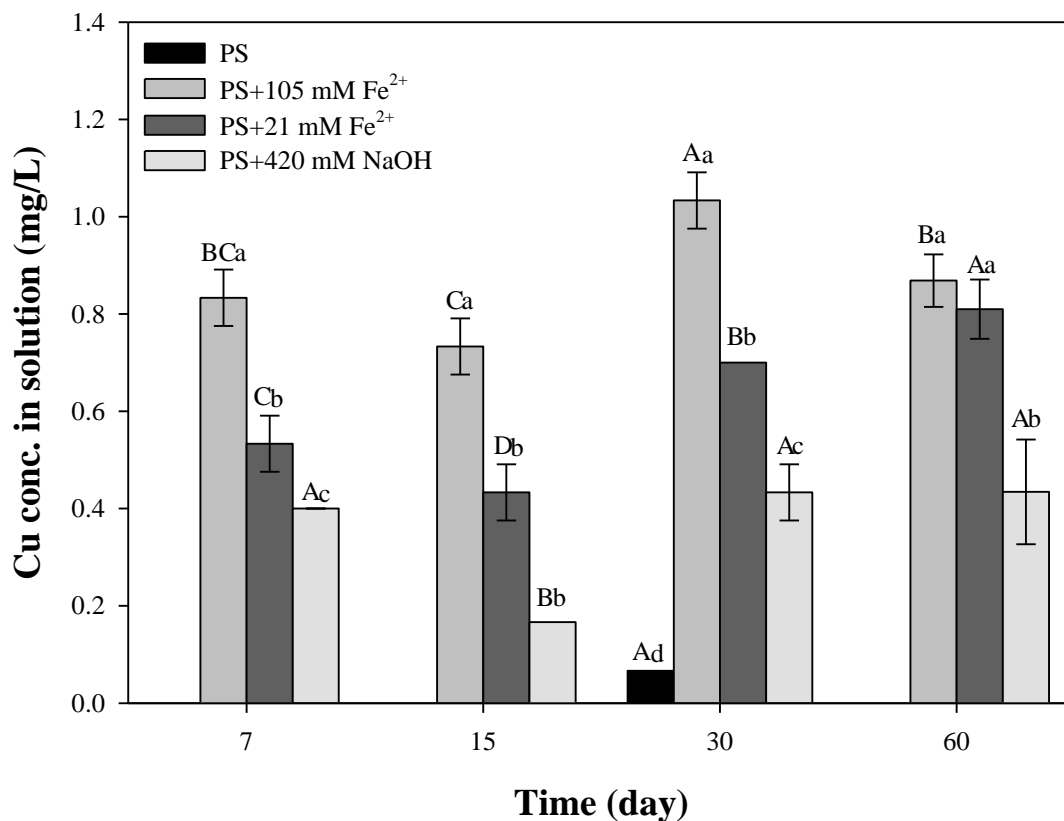


圖 30、富里土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 30. The change of Cu concentration in solution with different treatments of FL soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

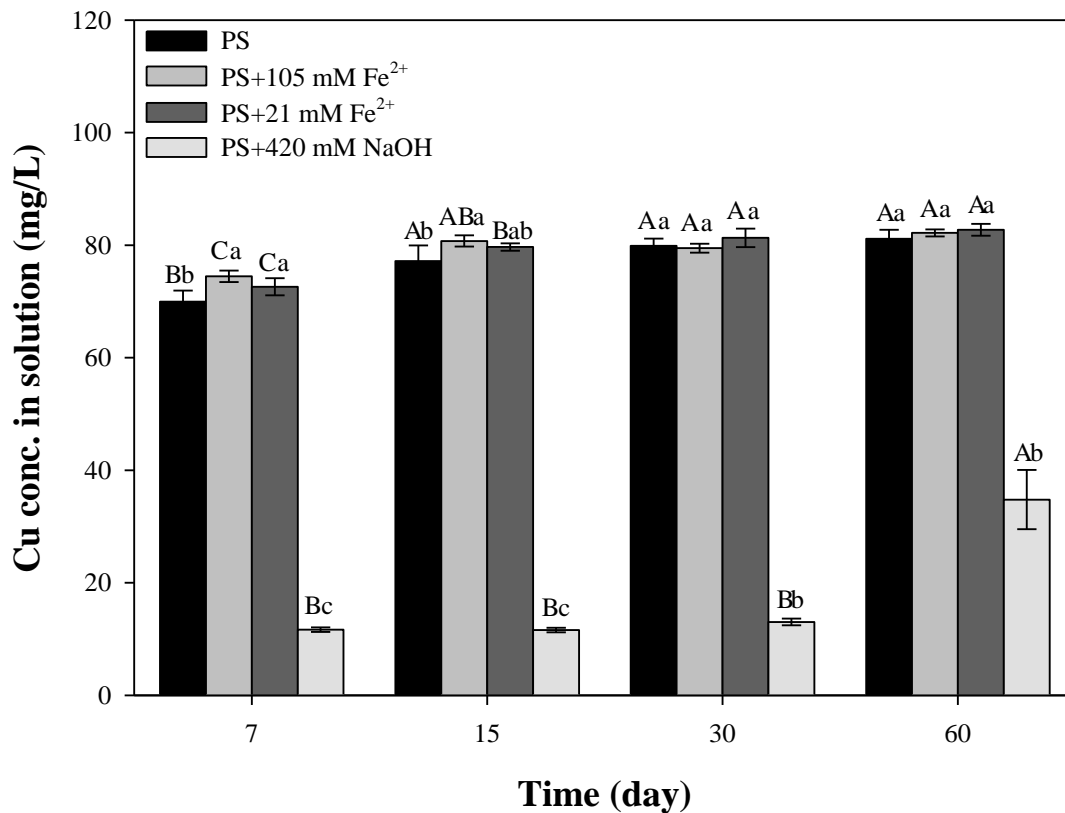


圖 31、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化。
 (n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
 字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 31. The change of Cu concentration in solution with different treatments of YG soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

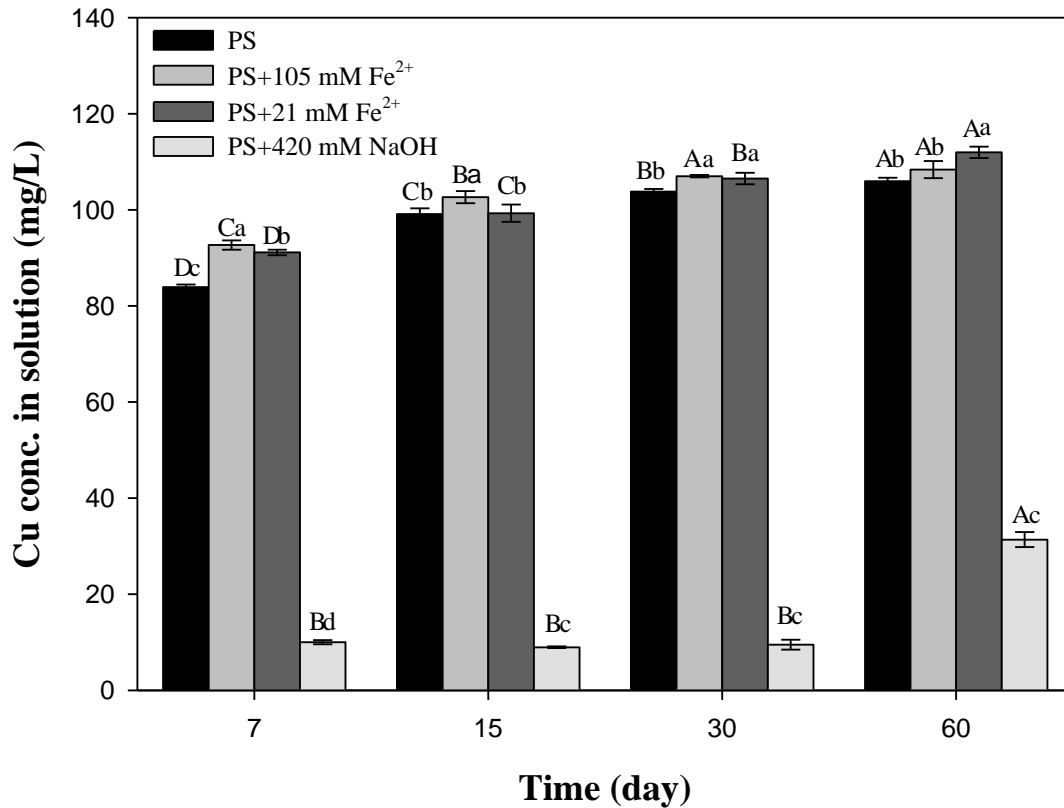


圖 32、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中銅濃度隨著時間之變化。
(n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫
字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 32. The change of Cu concentration in solution with different treatments of HM soil.
Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the
significance difference with time under same treatments while different small
letters represent the significance differences with treatments under same time at
the level of $p < 0.05$.



4.2.3.6 鋅釋出

圖 33~36 為四種供試土壤於不同處理下，溶液中鋅濃度隨時間之變化。蛇紋岩土壤中因鋅濃度全量為土壤平均背景含量，且於蛇紋岩土壤中主要存於礦物晶格中，表示難透過離子交換至溶液相，而關山土僅有以 Fe^{2+} 活化的兩種處理於反應 15 天內有測得鋅，而濃度僅有 0.1 mg/L，其餘皆低於偵測極限 (0.02 mg/L) (表 11)。萬榮土反應 60 天後鋅最高釋出量為以 21 mM Fe^{2+} 之活化處理 (圖 33)，濃度為 2.5 mg/L，且皆無測得以鹼活化處理所溶出之鋅，比較未活化和 Fe^{2+} 活化過硫酸鹽處理並無顯著差異。富里土則以 105 mM Fe^{2+} 之活化處理釋出 3.1 mg/L 之鋅，且顯著高於其他處理(圖 34)。蛇紋岩土壤在不同處理下所溶出的鋅皆小於臺灣地下水管制標準 (5.0 mg/L)。

污染土壤因鋅存於可交換態的含量高，所以釋出量也高，雅溝土於反應 60 天後以未活化及 105 mM Fe^{2+} 活化處理皆釋出 168 mg/L 的鋅 (圖 35)，但在統計分析上與低濃度 Fe^{2+} 處理並無顯著差異，因為隨 pH 值降低而鋅溶解度會增加 (Harter, 1983)，所以三種處理皆顯著高於鹼活化，但隨反應時間增加，鹼活化處理的 pH 值逐漸降低，所以增加鋅的釋出。和美土隨著反應時間增加釋出量增加，並於反應 60 天後以 21 mM Fe^{2+} 活化處理釋出 154 mg/L 的鋅 (圖 36)，因為雅溝土可交換態的鋅較和美土多，且隨 pH 值降低而鋅溶解度會增加，所以三種處理皆顯著高於鹼活化。但隨反應時間增加，鹼活化處理的 pH 值逐漸降低，所以鋅的釋出顯著增加。從污染土壤釋出的鋅超過地下水管制標準約 60 倍，使鋅進入地下水體而造成污染較蛇紋岩土壤所釋出的潛勢高。

表 11、關山土壤與不同處理反應後溶液中鋅濃度隨時間之變化。

Table 11. The change of Zn concentration in solution with different treatments of KS soil.

Treatments	7 days	15 days	30 days	60 days
210 mM PS	ND [§]	ND	ND	ND
210 mM PS+ 105 mM Fe ²⁺	0.1±0	0.1±0	ND	ND
210 mM PS+ 21 mM Fe ²⁺	0.1±0	0.13±0	ND	ND
210 mM PS+ 420 mM NaOH	ND	ND	ND	ND

§ND: not detectable. (<0.02 mg/L)

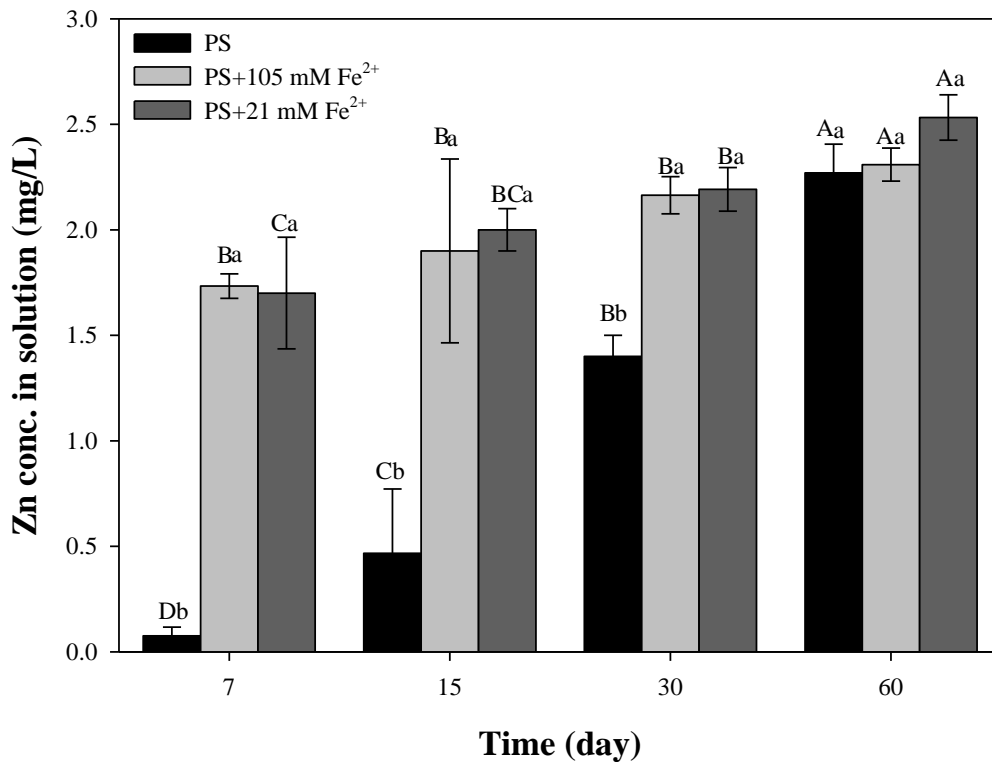


圖 33、萬榮土與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化。(n=3) 不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 33. The change of Zn concentration in solution with different treatments of WR soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

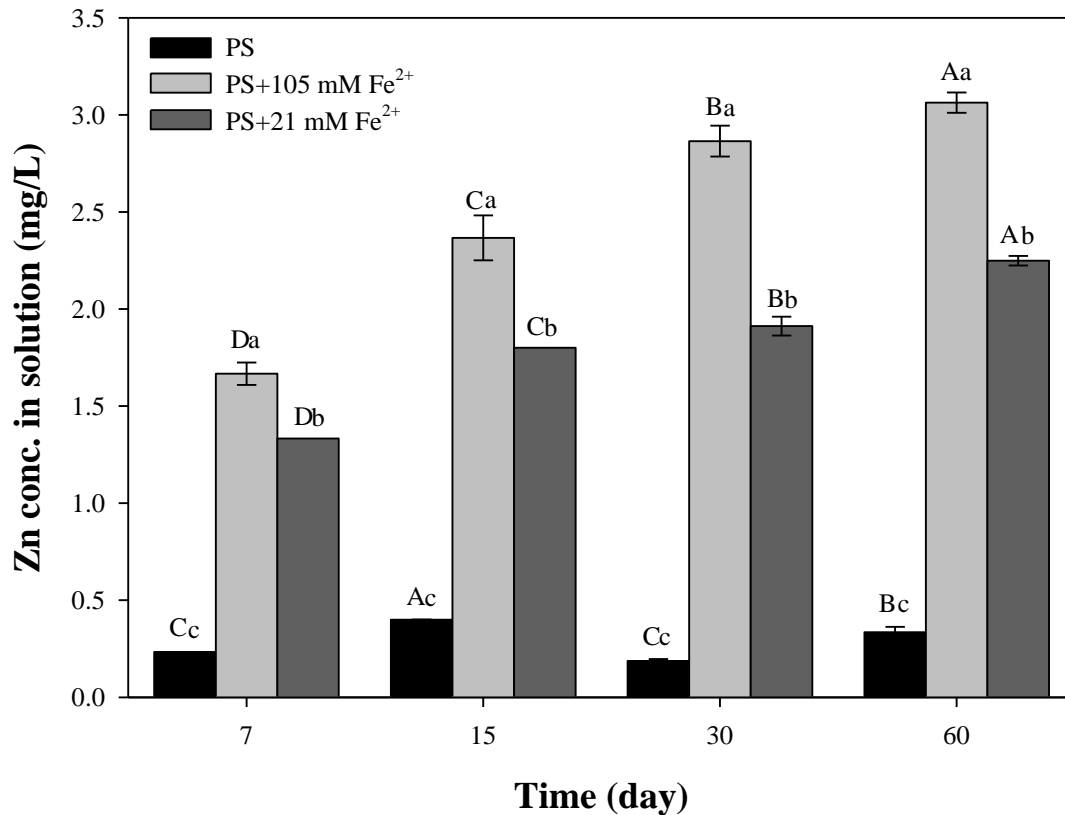


圖 34、富里土與三種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化。(n=3) 不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 34. The change of Zn concentration in solution with different treatments of FL soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

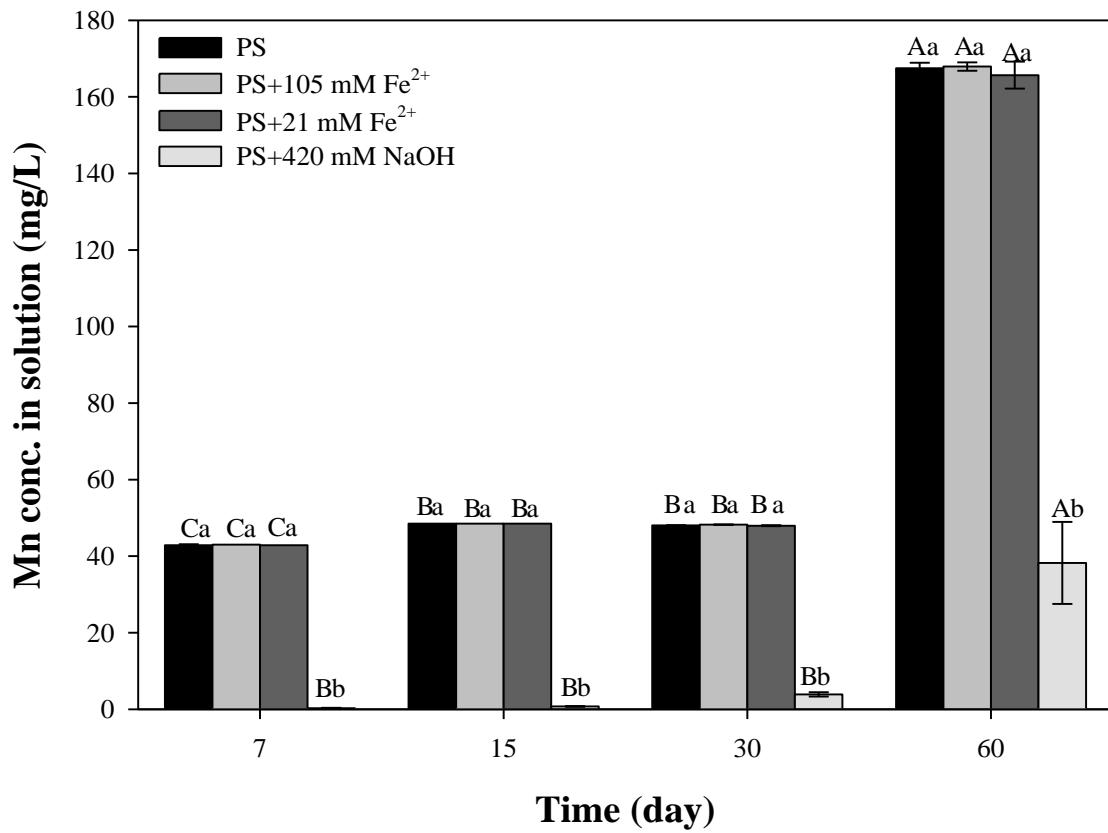


圖 35、雅溝土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中錳濃度隨著時間之變化。
 (n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 35. The change of Zn concentration in solution with different treatments of HM soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.

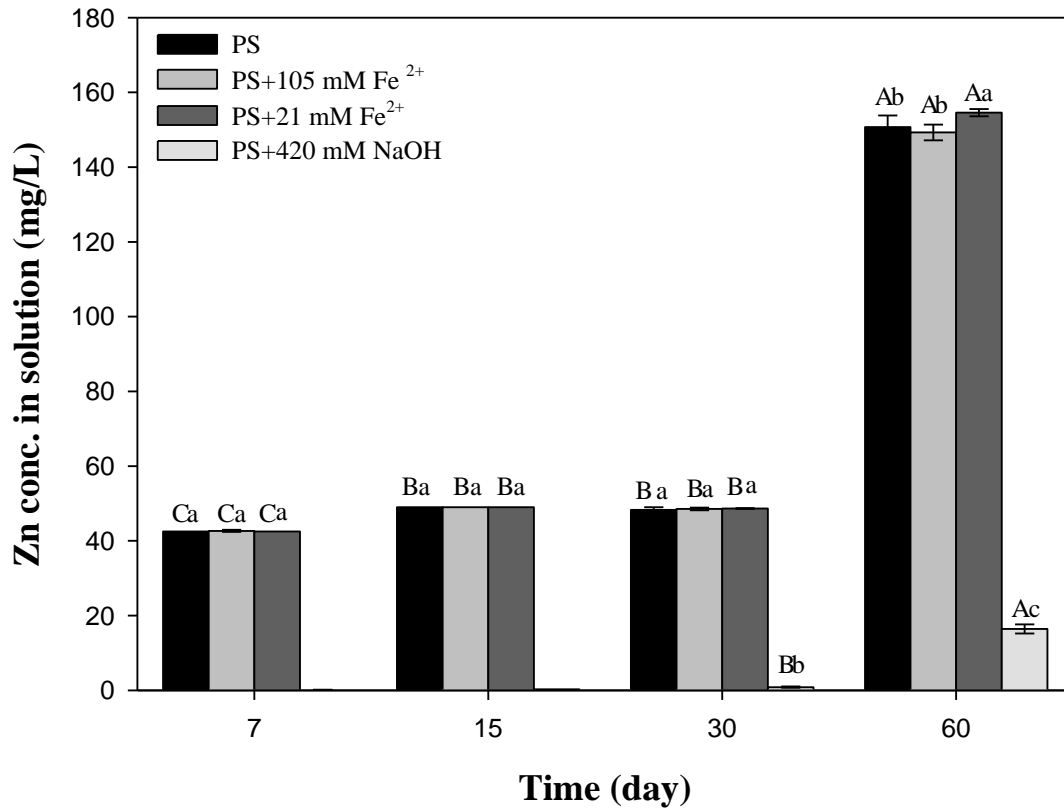
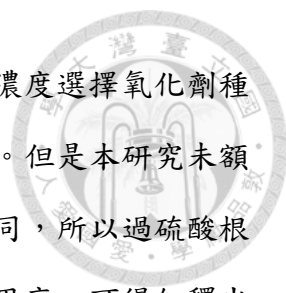


圖 36、和美土壤與四種過硫酸根處理反應期間溶液中鋅濃度隨著時間之變化。
 (n=3)不同大寫字母表示同一處理下，隨時間變化有顯著差異；不同小寫字母表示於同一時間內，不同處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 36. The change of Zn concentration in solution with different treatments of SS soil. Values are mean \pm STD (n=3). Different capital letters represent the significance difference with time under same treatments while different small letters represent the significance differences with treatments under same time at the level of $p < 0.05$.



於現地化學氧化法之實際應用上，應會針對污染物種類及濃度選擇氧化劑種類及施用濃度，並選擇氧化效果佳且負面效果較少的處理方式。但是本研究未額外添加有機污染物於供試土壤，使本研究與實際應用之情形不同，所以過硫酸根的殘留量較真實情況高出許多，所造成的金屬溶出會比實際應用高，可得知釋出的最大潛勢。且無法得知具最佳氧化效果之處理，但理論上氧化還原電位越高其氧化能力越強，所以以測定之氧化還原電位結果作為判斷氧化效果之依據進行探討。僅考慮本研究所測定之鉻、鎳、鈷、鈾、銅及鋅等六種重金屬，除鉻之外的重金屬主要以陽離子存在，但鉻以三價鉻陽離子及六價鉻陰離子存於環境中，而陰離子於帶負電的土壤中相對較易傳輸，所以優先考慮移動性高的 Cr (VI)，在此前提及研究結果下，鹼活化的氧化還原電位最低，雖然鹼活化處理與所有供試土壤反應後，釋出最低濃度的重金屬，但於蛇紋岩土壤因為高 pH 值而生成較高濃度的 Cr (VI)，而重金屬污染土則是於反應前期有較高濃度 Cr (VI) 生成，所以從本研究條件及結果可知，較不建議於此五種類型土壤使用鹼活化的過硫酸鹽氧化法整治；於此研究條件及結果下，可知以 105 mM Fe²⁺活化過硫酸鹽之處理有最高的氧化還原電位，表示氧化能力較佳，雖然五種供試土壤會釋出相對未活化或鹼活化處理較高濃度的重金屬，但因為 Fe²⁺濃度較高，雖會與目標污染物競爭自由基但也會還原 Cr (VI)，所以生成六價鉻的濃度較低，所以以氧化力及六價鉻生成量而言，會較推薦 105 mM Fe²⁺活化過硫酸鹽處理於整治應用上。



第五章 結論

本研究中所添加之過硫酸鈉與三種蛇紋岩土壤及兩種重金屬污染土壤反應後，隨著過硫酸根的消耗產生 H^+ ，使溶液 pH 值下降，過硫酸根未活化處理及以兩種濃度 Fe^{2+} 活化處理會使溶液 pH 值為強酸性，並影響土壤膠體的表面電荷而增加重金屬溶出，而鹼活化則依土壤特性有不同 pH 值。

本研究未添加有機污染物於供試土壤，所以過硫酸根的殘留量較現地應用時高出許多，所造成的金屬溶出會比實際應用高。由於鉻、鎳、銅與鋅於污染土壤中之可交換態高於蛇紋岩土壤，釋出潛勢較蛇紋岩土壤高，但所有供試土壤可交換態鈣與鈷，則因含量少而釋出量較少，對於環境影響之風險較低。此研究條件下，污染土壤之溶液中，可能有鉻 55.9 mg/L、鎳 59.5 mg/L、銅 112 mg/L 及鋅 168 mg/L 的釋出量，已超過臺灣環保署訂定之地下水管制標準（鉻: 0.05 mg/L、鎳: 0.1 mg/L、銅: 1.0 mg/L 與鋅: 5.0 mg/L），溶出不代表一定會進入地下水層而造成污染危害，但於現地土壤使用此過硫酸根濃度時，仍須注意其釋出潛勢。

從土壤釋出至溶液相的總鉻中，蛇紋岩土壤以鹼活化的處理中 Cr (VI) 濃度較高，因為高 pH 值下主要以六價鉻存在，過硫酸根未活化處理及以兩種濃度 Fe^{2+} 活化處理之 Eh 值高但 pH 低，且 Fe^{2+} 亦會競爭自由基，所以 Cr (VI) 含量較少，於本研究條件下，蛇紋岩土壤可能釋出最高濃度為 5.9 mg Cr (VI)/L，人為污染土壤可能釋出最高濃度為 3.7 mg Cr (VI)/L，均高於臺灣地下水管制標準。

於此研究條件及結果下，僅考慮本研究所測定重金屬，除鉻之外主要皆以陽離子存在，所以優先考慮移動性高的 Cr (VI)，可知以 105 mM Fe^{2+} 活化過硫酸鹽之處理有最高的氧化還原電位，表示氧化能力較佳，雖然五種供試土壤會釋出相對未活化或鹼活化處理較高濃度的重金屬，由於 Fe^{2+} 濃度較高，會與目標污染物或三價鉻競爭自由基但也會還原 Cr (VI)，所以生成六價鉻的濃度較低，而以氧化力及六價鉻生成量而言，會較推薦 105 mM Fe^{2+} 活化過硫酸鹽處理於整治應用上。



第六章 參考文獻

- 土壤污染管制標準。中華民國 100 年 1 月 31 日行政院環境保護署環署土字第 1000008495 號令修正發布。
- 王明光。2000。高嶺石和蛇紋岩礦物。土壤環境礦物學。藝軒圖書出版社。 pp. 199-236.
- 余俊德。2013。玄武岩及蛇紋岩母質土壤之性質與六價鉻生成之比較。國立屏東科技大學環境工程與科學研究所碩士論文。
- 吳景翰。2009。不同施肥條件下蛇紋石土壤中重金屬之溶出特性與水稻吸收量。國立屏東科技大學環境工程與科學研究所碩士論文。
- 許正一、蔡衡。2011。蛇紋岩土壤之特性及其重金屬含量偏高問題。臺灣礦業。 63:12-26。
- 張育禎、陳谷汎。2015。過硫酸鹽氧化法技術發展及污染整治應用。土壤地下水污染整治。2:231-241。
- 許淳淳。2010。各種化學氧化法處理柴油污染蛇紋岩土壤鉻及鎳之溶出。國立臺灣大學農業化學系所碩士論文。
- 梁振儒。2007。淺談土壤及地下水污染現地過硫酸鹽化學氧化整治法。台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊。23:13-20。
- 陳尊賢、李依庭。2012。農作物中重金屬與有機污染物檢測技術及調查評估-農作食用作物鎳鉻含量監測。行政院農委會農糧署委託計畫 (計畫編號:101 農科-14.2.3-糧-Z1(3))。期末報告。
- 陳尊賢、林季燕、邱相禎。2014。土壤環境管理及肥料開發與利用技術研究-土壤銅鋅標準放寬對水稻吸收銅鋅之影響。行政院農委會農糧署委託計畫 (計畫編號: 103 農科-8.1.1-糧-Z1(1))。研究成果報告。

陳肇夏。1998。臺灣的變質岩。臺灣地質系列第 11 號，經濟部中央地質調查所編印。144 頁。

微波輔助酸消化法。中華民國 100 年 1 月 31 日行政院環境保護署環署土字第 1000008495 號令修正發布。

潘昱睿。2011。過硫酸鹽活化反應對處理農藥 2,4-D 污染之適用性試驗。國立中央大學環境工程學系碩士論文。

劉滄琴、郭鴻裕、朱戩、連深。2007。台灣東部蛇紋岩母質化育土壤地區重金屬特性之初探。臺灣農業研究。56:65-78。

賴允傑、何秉宜。2013。農地土壤母質品質背景調查計畫。(計畫編號: EPA-100-GA-103-02-A240)。期末報告。

賴允傑、何秉宜。2014。農地土壤母質品質背景調查計畫(第二期)。(計畫編號: EPA-102-GA13-03-A128)。期末報告。

謝明昇。2012。Fenton-like 試劑對蛇紋岩土壤中溶解重金屬與產生六價鉻之影響。國立屏東科技大學環境工程與科學研究所碩士論文。

Alloway, B. J. 2013. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3rd ed). Springer, Netherlands, pp. 53-75, 313-327.

Adriano, D. C. 2001. Trace elements in terrestrial environments (2nd ed.). Springer, New York, pp. 678-702.

Bartlett, R. J. and B. R. James. 1982. Chromium. In A.L. Page et al. (eds.) Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties(2nd ed). Agronomy Monograph. Madison, Wisconsin, USA, pp. 683-693.

Becquer, T., C. Quantin, M. Sicot, and J. P. Boudot. 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. Sci. Total Environ. 301:251-261.

Bohn, H. L., B. L. McNeal, and G. A. O'connor. 2001. Soil chemistry (3rd ed). John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 109-125.

Brady, N. C. and R. R. Weil. 2010. Elements of the nature and properties of soil (3rd ed).
New Jersey, Pearson Education, Inc.

Chen, K. F., C. M. Kao, L. C. Wu, and S. H. Liang. 2009. MTBE degradation by ferrous
iron-activated persulfate oxidation: Feasibility and kinetics studies. *Water Environ.*
Res. 81: 687-694.

Cheng, C. H., S. H. Jien, H. Tsai, Y. H. Chang, Y. C. Chen and Z. Y. Hseu. 2009.
Geochemical element differentiation in serpentine soils from the ophiolite
complexes, eastern Taiwan. *Soil Sci.* 174:283-291.

Cheng, C. H., S. H. Jien, Y. Iizuka, H. Tsai, Y. H. Chang and Z. Y. Hseu. 2011.
Pedogenic chromium and nickel partitioning in serpentine soils along a
toposequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 75:659-668.

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

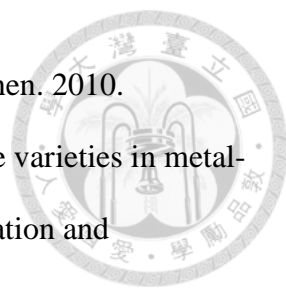
Fendorf, S. E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*
67:55-71.

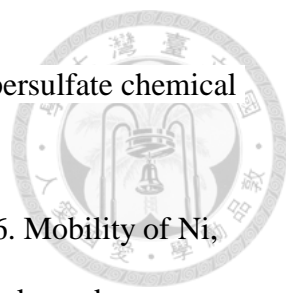
Gardner, W. H. 1986. Water content. In A. Klute et al. (eds.) *Methods of soil analysis.*
Part 1. Physical and mineralogical method (2nd ed). Agronomy monograph,
Madison, Wisconsin, USA, pp. 503-505

Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. In A. Klute et al. (eds.)
Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. (2nd ed).
Agronomy monograph, Madison, Wisconsin, USA, pp. 383-411.

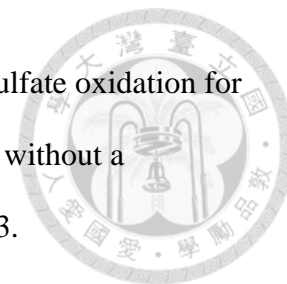
Harter, R. D. 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil*
Sci. Soc. Am. J. 47:47-51.

House, D.A. 1962. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem.*
Rev. 62:185-203.

- 
- Hseu, Z. Y., S. W. Su, H. Y. Lai, H. Y. Guo, T. C. Chen and Z. S. Chen. 2010. Remediation techniques and heavy metal uptake by different rice varieties in metal-contaminated soils of Taiwan: new aspects for food safety regulation and sustainable agriculture. *Soil Sci. Plant Nutr.* 56:31-52.
- Huang, J. H., F. Huang, L. Evans, and S. Glasauer. 2015. Vanadium: Global (bio)geochemistry. *Chem. Geol.* 417:68-89.
- Huang, C. P., H. A. Ellistt, and R. M. Ashmes. 1997. Interfacial reactions and the fate of heavy metals in soil-water systems. *J. Water Poll. Control Fed.* 49:745-756
- Huang, K.C., R. A. Couttenye, and G. E. Hoag. 2002. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl-tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 49:413–420.
- Huling, S.G., B. E. Pivet., 2006. Engineering issue: in-situ chemical oxidation, USEPA Office of Research and Development, Cincinnati, OH. (EPA/600/ R-06/072.)
- ITRC (International Technology and Regulatory Cooperation). 2005. Technical and regulatory guidance for in-situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater (2nd ed). Washington, D.C.
- Johnson, W. R., and Proctor, J. 1981. Growth of serpentine and nonserpentine races of *Festuca rubra* in solutions simulating the chemical conditions in a toxic serpentine soil. *J. Ecol.* 69:855–869.
- Kabata-Pendias, A. 2001. Trace elements in soils and plants (3rd ed). CRC Press, Boca Raton, NY, pp121-131, 146-150, 266-272, 325-330.
- Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue. *Geoderma* 122:143-149.
- Kaur, K. and M. Crimi. 2015. Cadmium mobility with persulfate chemical oxidation: effects of soil properties and activation methods. *J. Environ. Eng.* 141:04014084-1-7.

- 
- Kaur, K. and M. Crimi. 2014. Release of chromium from soils with persulfate chemical oxidation. *Groundwater* 52:748-755.
- Kierczak, J., A. Pędziwiatr, J. Waroszewski, and M. Modelska. 2016. Mobility of Ni, Cr and Co in serpentine soils derived on various ultrabasic bedrocks under temperate climate. *Geoderma* 268:78-91.
- Kim, J. G. and J. B. Dixon. 2002. Oxidation and fate of chromium in soils. *J. Soil Sci. Plant. Nutr.* 48:483–490.
- Ko, C. H., P. J. Chen, S. H. Chen, F. C. Chang, F. C. Lin, and K. K. Chen. 2010. Extraction of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood using biodegradable chelating agents. *Bioresour. Technol.* 101:1528–1531.
- Kolthoff, I. M. and E. M. Carr. 1953. Volumetric determination of persulfate in the presence of organic substances. *Anal. Chem.* 25:298-301.
- Kolthoff, I. M., A. I. Medal, and H. P. Raaen. 1951. The reaction between ferrous iron and peroxides. IV. Reaction with potassium persulfate. *J. Am. Chem. Soc.* 73:1733-1739.
- Kumarathilaka, P., C. Oze, and M. Vithanage. 2016. Perchlorate mobilization of metals in serpentine soils. *Appl. Geochem.* 74:203-209.
- Kumpiene, J., A. Lagerkvist, and C. Maurice. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments—A review. *Waste Manag.* 28:215-225.
- Liang, C., Bruell, M. C. Marley, and K. L. Sperry. 2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil Sediment Contam.* 12:207–228.
- Liang, C. J., C.F. Huang, N. Mohanty and R. M. Kurakalva. 2008. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere* 73:1540-1543.

Liang, C., C. J. Bruell, M. C. Marley, and K. L. Sperry. 2004a. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55:1213-1223.



Liang, C., C. J. Bruell, M. C. Marley, and K. L. Sperry. 2004b. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. *Chemosphere* 55:1225-1233.

Lim, T. T., J. H. Tay, and J. Y. Wang. 2004. Chelating-agent enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. *J. Environ. Eng.* 130:59–66.

Liptnska-Kochany, E., G. Sprah, and S. Harms. 1995. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the fenton reaction. *Chemosphere* 30:9-20.

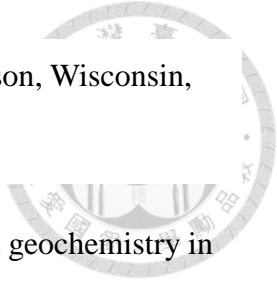
Loeppert, R. H. and Inskeep W. P. 1982. Iron. In A.L. Page et al. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed). Agronomy Monograph, Madison, Wisconsin, USA, pp. 649-650.

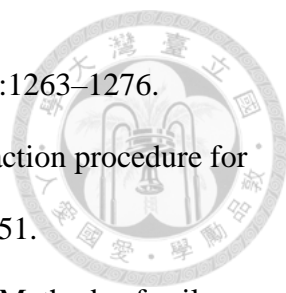
McLean, E. O. 1982. Soil pH and lime requirement. In A.L. Page et al. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed). Agronomy Monograph, Madison, Wisconsin, USA, pp. 199-224.

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.* 7:317-327.

Namgung, S., M. J. Kwon, N. P. Qafoku, and G. Lee. 2014. Cr(OH)₃(s) oxidation induced by surface catalyzed Mn (II) oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 48:10760-10768.

Nelson, D. W., and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In A.L. Page et al. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and*

- 
- microbiological properties(2nd ed). Agronomy Monograph, Madison, Wisconsin, USA, pp. 539-579.
- Oze, C., S. Fendorf, D. K. Bird, and R. G. Coleman. 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *Am. J. Sci.* 304:67-101.
- Reijonen, I., M. Metzler, and H. Hartikainen. 2016. Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: The underlying basis for risk assessment. *Environ. Pollut.* 210:371-379.
- Rock, M. L., B. R. James, and G. R. Helz. 2001. Hydrogen peroxide effects on chromium oxidation state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. *Environ. Sci. Technol.* 35:4054-4059.
- Sass, B.M. and D. Rai. 1987. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorg. Chem.* 26: 2228-2232.
- Siegrist, R. L., M. Crimi, and T. J. Simpkin. 2003. In-situ chemical oxidation for groundwater remediation. Springer, NY, USA, pp.147-191.
- Shallari, S., C. Schwartz, A. Hasko, and J. L. Morel. 1998. Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. *Sci. Total Environ.* 209:133-142.
- Sra, K. S., N. R. Thomson, and J. F. Backer. 2010. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* 44:3098-3104.
- Sutherland, R. A. and F. M. G. Tack. 2003. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Adv. Environ. Res.* 8:37-50.
- Takeno, N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open file report No.419.
- Taylor, M., J. Van Staden. 1994. Spectrophotometric determination of vanadium (IV)

- 
- and vanadium (V) in each other's presence: Review. *Analyst* 119:1263–1276.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- Thomas, G. W. 1982. Exchangeable cation. In A.L. Page et al. (eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties* (2nd ed). Agronomy Monograph, Madison, Wisconsin, USA, pp. 149-157.
- U.S. EPA. 2004. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: A guide for corrective action plan reviewers, EPA 510/R-04/002.
- Wanty, R.B., and M. B. Goldhaber. 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56:1471–1483.