

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

施用稻殼生物炭於污染土壤中探討氧化還原作用對
土壤重金屬溶解度的影響

Effects of rice husk biochar on heavy metals solubility
under dynamic redox-conditions in a contaminated soil

鄭宇晴

Yu-Ching Cheng

指導教授：許正一 博士

Advisor: Zeng-Yi Hseu Ph.D.

中華民國一百零八年七月

July, 2019

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



施用稻殼生物炭於汙染土壤中探討氧化還原作用
對重金屬溶解度的影響

Effects of rice husk biochar on heavy metals
solubility under dynamic redox-conditions in a
contaminated soil

本論文係 鄭宇晴 君(R06623006)在國立臺灣大學農業
化學系完成之碩士學位論文，於民國 108 年 7 月 9 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：

許正一

(簽名)

(指導教授)

鄭裕民

許正一

王尚禮

陳尊賢

誌謝

時光匆匆，兩年的研究所生活稍縱即逝，非常感謝恩師 許正一 教授這兩年的教導，不管是學習上的知識或是心靈上的支持，都給我滿滿的正能量，讓我有努力往前的動力，才能勇敢地完成這本論文。求學階段，也很感謝老師提供我出國交流的機會，讓我也能夠遇到來自世界各國的人，看到更寬廣、更不一樣的世界。

感謝國立臺灣大學 陳尊賢教授、王尚禮教授、國立中興大學 鄒裕民教授及國立嘉義大學 莊愷瑋教授擔任口試委員，給予我很多建議及改正，使論文能夠更加地完善，也很感謝中興大學土壤環境科學系與臺灣大學農業化學系的各位老師，有您們的教導才能讓我在這片土壤海中盡情的探索，特別感謝國立中興大學黃政華副教授在大學時的提點及教誨，教會我做人做事的道理及做實驗的正確態度，同時也感謝行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所 謝奉家博士的叮嚀，做研究要耐得住煩耐得住寂寞，求學過程中，何其有幸能夠有這麼多老師的幫助，給予我向前邁進的決心及毅力。

在土調實驗室的這兩年，謝謝淑鑫姊、小燕姐日常的關心還有教我處理事情的方法，謝謝家綺常常陪我聊心事，伴我度過做實驗的生活，謝謝芷晴學姊、馳元學長帶我熟悉實驗室，分享生活大小事。謝謝祐熙、胤中教我使用統計軟體，謝謝學弟妹睿元、玟錠、岳軒、尚桓、珮珊的幫忙，很喜歡聽你們分享生活中有趣的事，為平淡無味的生活增加很多樂趣，也很感謝承頤和羽俊常常陪我一起做實驗，一起吃飯、打鬧，為我的研究生生活增添不一樣的色彩，特別感謝歆妤學姊一直不厭其煩地教我做實驗，常常鼓勵我並給我很多建議。在實驗分析及採樣上，感謝業興公司金蓓伶學姊幫忙採樣；感謝李達源老師實驗室的珮雯、紹耘協助；感謝王尚禮老師實驗室出借器材供我時用，也謝謝陪我一起在假日做實驗的所有學長姊、學弟妹；更感謝本校地理系黃志川老師實驗室效率超好的偉倫無償幫忙我分析數據。

感謝身邊的一群好朋友一直默默的鼓勵我，幫我加油打氣，即便大家各自在不同的崗位上打拼，身處他鄉依舊可以感受到你們的溫暖。也謝謝文歷、靖宜、秀清常常找我一起出去玩耍、運動、聊天，讓我的臺北生活處處充滿驚奇、充滿歡樂，能夠遇到你們真的很開心。

最後，特別要感謝我的家人，謝謝您們做我最堅強的後盾，永遠支持我做的每一個決定，沒有您們時時刻刻的關心及付出就沒有今天的我，能夠跟您們當一家人，真是我上輩子修來的福氣。

施用稻殼生物炭於污染土壤中探討氧化還原作用對 土壤重金屬溶解度的影響

鄭宇晴

摘要

汙染土壤中的潛在有毒元素(Potentially toxic elements, PTEs)，例如鉻、鎳、銅和鋅等重金屬，可能會透過淋洗或氧化還原作用從土壤固相中釋出，進一步地被植物吸收或滲入至地下水體中，影響到作物安全性以及人體健康，尤其是被 PTEs 污染的水稻田土壤。生物炭可用來改善 PTEs 污染土壤，但氧化還原循環對 PTEs 釋出的知識仍不充足，因此，本研究藉由模擬浸水土壤的氧化還原變化，探討施用稻殼生物炭時，生物地球化學因子對鉻、鎳、銅、鋅溶解度之影響。研究目的為：(1) 量化預設氧化還原條件下，生物炭的添加對供試土壤鉻、鎳、銅、鋅溶解度之影響，(2) 了解 5% 生物炭的添加及氧化還原電位(Eh)和其他因子，包括 pH 值、可溶性有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)、專一性紫外光吸收度(Specific ultraviolet absorbance, SUVA_{254 nm})、Fe、Mn、Cl⁻、PO₄³⁻ 和 SO₄²⁻ 等如何對動態氧化還原條件下重金屬從土壤固相釋出產生影響。供試汙染土壤採自彰化縣和美系 20 公分表土，實驗分為供試土壤處理組(S)和試驗土壤-稻殼生物炭處理組(S+BC)，以土水比 1:8 在微系統反應槽(microcosm)進行孵育實驗，生物炭處理組(S+BC)額外添加 5% 的稻殼生物炭，並控制氧化還原電位從 250 mV 還原至 -200 mV，再氧化至 250 mV，供試土壤處理組(S)和生物炭處理組(S+BC)孵育時間分別為 35 天及 48 天。在預設氧化還原電位平衡 24 小時候，收集不同氧化還原電位之土壤溶液樣品，經離心後，在通氮操作檯中進行過濾，並測定濾液中 PTEs、可溶性有機碳(DOC)、陰離子濃度及專一性紫外光吸收度(SUVA_{254 nm})。研究結果顯示，在兩種處理土壤中，土壤 pH 值和氧化還原電位兩者呈負相關，推測主要受到錳(氫)氧化物釋出及微生物活動有關，DOC 和 PTEs 間存在顯著正相關性，表示金屬可能會因為 DOC 的溶解釋出而增加其溶解度。陰離子濃度大多隨反應時間的增加而增加，且陰離子可能會和金屬離子反應生成可溶性錯合物，間接增加金屬溶解度。本研究結果為系統性改變 Eh，會促進兩種處理土壤中溶解態 Cr、Ni、Cu、Zn、Fe 及陰離子的釋放，添加 5%

生物炭後，液相重金屬的溶解度大幅增加，主要是因為可溶性有機碳會和金屬形成可溶的錯合物，因此，在供試土壤中施用 5%稻殼生物炭可能會釋出較多的重金屬。



關鍵詞：潛在有毒元素、水稻田土壤、微系統、氧化還原電位、生物炭。

Effects of rice husk biochar on heavy metals solubility under dynamic redox-conditions in a contaminated soil

Yu-Ching Cheng



Abstract

Soil contamination with potentially toxic elements (PTEs) in Taiwan is still a noteworthy environmental issue, such as chromium, nickel, copper, and zinc. These PTEs may be absorbed by plants or infiltrated into groundwater through weathering, leaching or redox conditions, and affecting the safety of food crops, microbial community abundance and human health risks, in particular PTEs contaminated paddy soil. Biochar (BC) as a carbon-rich material, is a cost-effective soil amendment that has been recommended for remediation of PTEs contaminated soils. However, the efficiency of BC to immobilize PTEs in contaminated paddy soils under dynamic redox conditions has not been clearly up to date. Thus, in this study, we have (i) quantified the impact of pre-defined redox conditions on the release dynamic of dissolved Cr, Ni, Cu, and Zn in the studied soil as affected by biochar addition, (ii) determined the impact of biochar addition, redox potential (Eh), pH, dissolved organic carbon (DOC), metals, anions and specific UV absorbance ($SUVA_{254\text{nm}}$) on dynamics of heavy metals. In this study, the soil was collected from the alluvial plain of Changhua county in western Taiwan, and the soil was analyzed for basic soil characteristics and total metal content corresponding to the sequential extraction. An automated biogeochemical microcosm system was added with 300 g soil mixed with 30 g straw powder and ultrapure water in 1:8 ratio. The range of the pre-defined redox conditions was 250 mV to - 200 mV, and oxidized to 250 mV. The total incubation period was approximately 35 to 48 days. The pre-set EH windows were achieved at least 24 h before sampling and automatically maintained with the flushing of N_2 and O_2 . Incubated soil samples were collected at different oxidation-reduction potentials, after centrifugation, filtering in a nitrogen glove box, and measuring heavy metal, dissolve organic carbon, anion concentration and specific ultraviolet absorbance ($SUVA_{254\text{nm}}$) in the filtrate. According to the experimental results, the range of the pre-defined redox

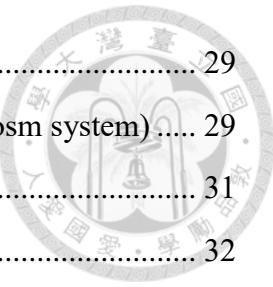
conditions was +250 mV to - 200 mV, and oxidized to +250 mV. The temporal course of Eh and pH in the MCs revealed converse relationship in S and S+BC was detected, which was presumed to the reduction and dissolution of Mn hydroxides and microbial activity. The concentration of DOC in S and S+BC under reducing conditions increased might be due to release of the bounded organic matter onto the reductively dissolved-Fe/Mn and the release of DOC from soluble organic metabolites produced by reducing bacteria under reductive conditions. Moreover, the concentration of DOC has consistent trends with metals. The increase in SUVA_{254nm} with time related to the community of microbial population. Anions had a significant positive relationship with DOC. Biochars have the potential to immobilize heavy metals in contaminated soils; however, in this study, the solubility of metals in S+BC were much higher than in S. It might be due to DOC, more DOC could provide more sites for metals to complex. When Eh declined, DOC released by reduction and dissolution; thus, the solubility of metals increased. To sum up, adding 5% rice husk biochar might increase the concentration of PTEs.

Keywords: Potentially toxic element, paddy soil, microcosm apparatus, redox potential, biochar.

目錄



摘要	I
Abstract.....	III
圖目錄	VII
表目錄	VIII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 重金屬來源與移動性	3
2.2 重金屬在土壤中的鍵結型態	5
2.3 鉻	6
2.4 錳	7
2.5 銅	7
2.6 鋅	8
2.7 生物炭	9
2.7.1 生物炭概述及特性	9
2.7.2 生物炭影響之土壤微生物群落組成	10
2.8 水稻田土壤氧化還原電位	11
2.9 土壤性質對重金屬溶解的影響	13
2.9.1 氧化還原電位(Redox potential, Eh).....	13
2.9.2 pH	14
2.9.3 鐵錳(氫)氧化物	15
2.9.4 可溶性有機碳(DOC)及專一性紫外光吸收度(SUVA _{254nm}).....	16
2.9.5 金屬陽離子與陰離子	17
2.10 土壤微系統	18
第三章 材料與方法	20
3.1 供試土壤樣品採集與製備	20
3.2 供試生物炭製備	20
3.3 供試土壤基本性質分析	22



3.4 生物地球化學微系統供試	29
3.4.1 生物地球化學微系統裝置 (biogeochemical microcosm system)	29
3.4.2 微系統操作	31
3.4.3 溶液樣品分析	32
3.4.4 土壤樣品分析	33
3.5 品質保證與品質管制 (QA/QC).....	35
3.6 Eh-pH 圖與化學物種分布模擬	35
3.7 統計分析	36
第四章 結果與討論	37
4.1 供試土壤及生物炭基本特性	37
4.2 鉻、鎳、銅、鋅之序列萃取結果	40
4.3 供試土壤處理組(S)與稻殼生物炭處理組(S+BC)之土壤微系統.....	42
4.3.1 Eh 與 pH.....	42
4.3.2 生物地球化學因子	46
4.3.3 鉻、鎳、銅、鋅之溶解度	60
4.3.4 主成分分析 (Principal component analysis, PCA).....	70
4.3.5 微生物多樣性及群落組成	73
4.4 可溶性鉻、鎳、銅、鋅之物種變化	75
第五章 結論	78
第六章 參考文獻	79
第七章 附錄	87



圖 目 錄

圖 1、台農 71 號第一期作栽培防治曆(中華民國物流協會，2005).....	12
圖 2、採樣區域地籍圖 (彰化縣彰化市平和段 363-366 地號).....	21
圖 3、採樣區域範圍 (紅色框框處).....	21
圖 4、微系統裝置玻璃反應槽與微電腦控制器	30
圖 5、供試土壤(S)微系統之 Eh 與 pH 變化趨勢，及土壤懸浮液採樣點	44
圖 6、生物炭處理組(S+BC)土壤微系統之 Eh 與 pH 變化趨勢圖，及土壤懸浮液 採樣點	45
圖 7、微系統中(a)(c)供試土壤組(S)與(b)(d)生物炭處理組(S+BC) Fe、Mn 之 pH- Eh 圖	48
圖 8、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之可溶性 Fe 隨 Eh/pH 之變化關係	51
圖 9、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之可溶性 Mn 隨 Eh/pH 之變化關係	52
圖 10、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 DOC 隨 Eh/pH 之變化關係	55
圖 11、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 SUVA _{254 nm} 隨 Eh/pH 之變化關係	56
圖 12、供試土壤(S)之 Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 隨 Eh/pH 之變化關係.....	58
圖 13、生物炭處理土壤(S+BC)之 Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 隨 Eh/pH 之變化關係	59
圖 14、微系統中(a)(c)供試土壤組(S)與(b)(d)生物炭處理組(S+BC) Cr、Ni 之 pH- Eh 圖	61
圖 15、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Cr 隨 Eh/pH 之變化關係	62
圖 16、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Ni 隨 Eh/pH 之變化關係	64
圖 17、微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Cu、Zn 之 pH-Eh 圖	66
圖 18、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Cu 隨 Eh/pH 之變化關係	67
圖 19、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Zn 隨 Eh/pH 之變化關係	69
圖 20、供試土壤(S)之金屬與生物地球化學因子之主成分分析結果	71
圖 21、生物炭處理土壤(S+BC)之金屬與生物地球化學因子之主成分分析	72
圖 22、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Shannon 多樣性指數	74
圖 23、供試處理(S)及生物炭處理土壤(S+BC)微生物群落豐富度之主座標分析.	74

表目錄



表 1、環保署公告重金屬之土壤與地下水標準(行政院環境保護署).....	6
表 2、土壤氧化還原電位表.....	14
表 3、供試土壤之基本特性.....	38
表 4、供試生物炭基本特性.....	39
表 5、BCR 序列萃取供試土壤鉻、鎳、銅與鋅的不同化學型態分布	41
表 6、供試土壤溶液(S)生物地球化學因子之皮爾森相關係數.....	49
表 7、生物炭處理土壤溶液(S+BC)生物地球化學因子之皮爾森相關係數	50
表 8、供試處理土壤溶液(S)生物地球化學因子之前三個主成分負荷量.....	71
表 9、生物炭處理土壤溶液(S+BC)生物地球化學因子之前三個主成分負荷量	72
表 10、供試土壤(S)溶液之鉻、鎳、銅及鋅物種分布	76
表 11、生物炭處理土壤(S+BC)溶液之鉻、鎳、銅及鋅物種分布	77
附錄表 A 1、供試土壤(S-A)微系統土壤溶液測值	87
附錄表 A 2、供試土壤(S-B)微系統土壤溶液測值	88
附錄表 A 3、生物炭處理土壤(S+BC-A)微系統土壤溶液測值	89
附錄表 A 4、生物炭處理土壤(S+BC-B)微系統土壤溶液測值	90

第一章 前言



臺灣西部農田土壤重金屬的主要來源是電鍍廠及冶煉廠產生的高濃度鉻、鎳、銅、鋅的工業廢水，這些金屬在環境中移動性小，殘留性高，可能透過風化、淋洗或氧化還原作用釋放到土壤中，進而被植物吸收或滲入至地下水，直接或間接影響到糧食作物的安全性、微生物群落豐富度及人體健康風險 (Antoniadis et al., 2017; Sarkar et al., 2017; Shaheen et al., 2017)。

生物炭是高溫裂解的含碳物質，由於其較大的比表面積、錯縱複雜的孔隙度、表面官能基，因此，生物炭普遍被作為土壤改良劑，生物炭還可以透過固定養分來提高 CEC、多孔特性達到保水通氣的功能、增強酵素和微生物活性、碳的蓄存，以及中和酸性土壤的 pH 值，達到污染物穩定化和提升土壤品質 (Aham et al., 2014)。

重金屬在土壤中會因為沉澱、吸附、分解作用與轉變反應或氧化還原等作用影響其在土壤中的移動 (郭，1992)，影響重金屬移動的地球生物化學因子有土壤 pH 值、Eh 值、有機質、微生物代謝、土壤膠體性質、鐵錳(氫)氧化物等 (Sherene, 2010)。改變土壤氧化還原電位會影響提供或接收電子的能力，影響金屬或礦物的溶解、價態及其在土壤中的移動性，例如水稻田土壤會頻繁的發生浸水與排水，促進植物生長，但當重金屬經由灌溉水滲入到土壤中，再被水稻吸收到植體中，重金屬很可能會累積在穀粒當中，長期攝食含有重金屬的稻米可能會對人體健康造成極高的風險，因此，透過生物地球化學微系統預測重金屬的動向是很重要的 (Rinklebe et al., 2016c)。

生物地球化學微系統 (biogeochemical microcosm system) 為一土壤孵育過程而模擬自然反應的設計，藉由測定各種生物地質化學因子在不同 Eh 下的變化，可以了解 Eh 如何間接影響重金屬的溶解度，其中常見的地球生物化學因子有 pH、鐵錳(氫)氧化物、可溶性有機碳(Dissolved organic carbon, DOC)、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 與專一性紫外光吸收度 (Specific ultraviolet absorbance, SUVA_{254 nm})。目前，已有針對不同來源類型的土壤進行微系統的研究，已知土壤重金屬如 As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Se、Sr、V 和 Zn 等 (Shaheen et al., 2017; Rinklebe et al., 2016a,b)。許多研究表示生物炭對氧化條件下潛在有毒元素(包含重金屬)的移動有影響 (Ahmad et al., 2017; Lu et al., 2017; Qi et al., 2018)，但只有少數研究厭氧和動態氧化

還原條件，在汙染土壤中，施用不同原料、裂解溫度、施用量的生物炭也會對土壤中重金屬的釋出有不同的影響 (Beiyuan et al., 2017)。

因此，本研究目的為：(1)量化預設氧化還原條件下，生物炭的添加對研究土壤中 Cr、Cu、Ni 和 Zn 的溶解度之影響，及(2)確定生物炭的添加及 Eh 和受 Eh 影響之控制因子，如 pH 值、可溶性有機碳(DOC)、可溶性芳香烴碳 (Dissolved aromatic carbon, DAC)、Fe、Mn、Cl⁻、PO₄³⁻和 SO₄²⁻對動態氧化還原條件下元素釋放的影響，並作為農田土壤環境風險評估之參考。

第二章 文獻回顧



2.1 重金屬來源與移動性

重金屬的定義是指比重大於 5.0 的金屬，土壤中重金屬來源主要分為地質條件所造成土壤重金屬自然背景值偏高及工業廢水排放、事業廢棄物污染灌溉棄置、掩埋、廢氣排放、採礦等人類活動。地函主要組成元素是密度較大的鉻、鎳等重金屬，地函物質伴隨火山作用沿板塊邊緣出露成為蛇紋岩的伴生礦物，因此蛇紋岩土壤的鉻、鎳含量就會特別高（許與蔡，2011）。位於台北的關渡平原與北投、士林一帶，受到安山岩質火山灰母質的影響，土壤砷的含量也略微偏高（許，2011）。潛在有毒元素(Potentially toxic elements, PTEs)除了涵蓋常見的八大重金屬外，也包含類金屬砷及其他有害物質，對環境和人類健康有極高風險，因此受潛在有毒元素污染的土壤和地下水是一個全球性的議題 (Antoniadis et al., 2017; Sarkar et al., 2017; Shaheen et al., 2017)。例如，中國因為快速工業化和城市化導致大約有 19 % 的農業土壤被潛在有毒元素污染 (Zhao et al., 2014)。在台灣地區人類為重金屬汙染以電鍍業為大宗，電鍍完的廢水含有大量的鉻、鎳、銅、鋅甚至是劇毒的氰化物，當這些含重金屬的工廠廢水隨著灌溉水流進農地，由於其在環境中具有移動性小，殘留性高的特性，可能透過風化、淋洗或氧化還原作用釋放到土壤中，進而被植物吸收或滲入至地下水，便會使農地土壤及地下水遭到重金屬汙染，當重金屬被作物吸收或是藉由生物累積作用殘留在動植物中，會對糧食安全及人體健康造成很大的傷害。

有些重金屬可能是生物生長所需的微量營養元素，適量的微量元素對動植物有益，但大量則會帶來毒害，根據 Chaney(1983)所提出的土壤-植物屏障效應理論 (Soil-plant barrier)，將元素在土壤與動植物間的轉移分成以下四類：第一類為風險低的元素，如銀與鉻，由於其在土壤中溶解度較低較不易被植物吸收，一般是由土壤或粉塵直接汙染所致；第二類是對人類健康風險較小的元素，較容易被土壤膠體吸附固定在土壤中，如砷、汞及鉛，當這類元素進入到植物體中，會被儲存在根部不回立刻被轉運至食用部位；第三類元素如銅、錳、鋅與鎳，可以立即被植物吸收，但達植物毒害濃度時，卻不至於會影響到人類及動物的健康，故對動物及人類健康風險較低；第四類則是對動物及人類健康危害風險最高的元素，如鎘與鈷，其對人類及動物健康風險以達危害，卻尚未造成作物的毒害。

人為輸入汙染其移動性及有效性相對較高，可能會藉由土壤風化或是長時間乾溼交替而改變金屬型態 (Kabata-Pendias, 1993)。張 (1989) 及 Alloway (1995) 等研究結果顯示，重金屬的移動與土壤性質及重金屬特性有關，在粗質地及吸附能力較低的土壤較在黏質地的土壤中移動。重金屬不像有機化合物會在土壤中慢慢地被微生物分解，重金屬在土壤中會因為沉澱、吸附、分解作用與轉變反應或氧化還原等作用影響其在土壤中的移動 (郭，1992)，影響重金屬移動的因素有土壤 pH 值、Eh 值、有機質、微生物代謝、土壤膠體性質、鐵錳(氫)氧化物等 (Sherene, 2010)。改變土壤氧化還原電位會影響提供或接收電子的能力，影響金屬或礦物的溶解及價態。一般來說，pH 值越低，金屬的溶解度越大，pH 值也會影響固體粒子中膠體表面的吸附電荷。有機物分解後會產生腐植質，腐植質、腐植酸具有酚基、氫氧根、羧基等酸性官能基，可以和重金屬形成錯合物；亦或是溶解礦物質，增加重金屬釋放。鐵錳(氫)氧化物表面為 pH 依賴性電荷，會隨著表面官能基質子化作用或去質子化作用而影響其帶電性 (程與劉，2003)，並改變對金屬離子的吸附能力。鐵(氫)氧化物的等電點 (point of zero charge, PZC) 介於 pH 7–8.5，而錳(氫)氧化物的等電點約 pH 1.5–4.6 (Alloway, 2013 ; McKenzie, 1977)，表示在大部分土壤中，鐵(氫)氧化物帶正電，可以吸附陰離子；而錳(氫)氧化物帶負電，會吸附陽離子。



2.2 重金屬在土壤中的鍵結型態

全量可以表示土壤中重金屬的總含量，但無法表現出潛在移動性和生物可利用性，唯有可溶於水、分子間鍵結較弱容易分解的或弱吸附的型態才能被生物所吸收（許，2011）。知道重金屬全量固然重要，但要評估重金屬是否會對環境造成潛在的危害，因此，了解重金屬在土壤中的鍵結型態更能清楚的知道重金屬的動向。序列萃取常用來評估金屬以不同鍵結型態分佈在固相土壤中的方法 (Silveira et al., 2006)。常見的序列萃取方法有 Tessier et al. (1979) 提出的五步驟序列萃取方法，將重金屬在土壤中區分為可交換吸附在土壤表面金屬的可交換態，易與碳酸鹽類發生化學反應的碳酸鹽結合態，鐵錳氧化物結合態表示與水合氧化鐵、錳表面結合形成配位化合物，有機質結合態為金屬以不同形式進入或吸附在有機物裸粒上，殘餘態則是除了上述幾種型態外，存在於土壤礦物晶格中的重金屬元素。

本論文擬採用 Rauret et al. (1999) 最佳化之 BCR (Community Bureau of Reference) 序列萃取法，此方法以前法為基礎，將土壤重金屬劃分為四態，分別是酸可溶可交換態、可還原結合態(鐵錳氧化物結合態)、可氧化態及殘餘態，相較於前法去除碳酸鹽結合態，較適用於酸性或是不含碳酸鹽類的土壤中。此外，也可以利用單一萃取法來評估重金屬移動性，Zhang et al. (2010) 預測中國東莞市污染土壤中重金屬對水稻的生物有效性供試中，採用六種萃取劑來評估汙染土壤中鎘、銅、鉛和鋅對水稻的生物有效性，並提出以 0.05 M Na-EDTA 萃取土壤中重金屬的能力最好，以 1 M NH₄OAc 和 0.01 M CaCl₂ 來萃取水稻中的重金屬，最能代表生物有效性，但萃取效果會依土壤和氣候條件、植物基因型等因素控制，包括主動/被動運輸過程、氧化還原狀態，植物根系類型 (Kabata-Pendias and Pendias, 2011; Lindsay, 1979)。



2.3 鉻

鉻在電鍍工業中用作防鏽劑和抗污劑，也用於鋼鐵生產和汽車製造。在自然環境條件下，鉻通常以正三價或正六價狀態存在。三價鉻是人體必需微量元素，可以促進葡萄糖、膽固醇和脂肪酸的代謝，六價鉻的具有高毒性會造成皮膚粗糙、肝臟受損，具有致癌性並會在體內累積。Cr(III)的相對移動性及毒性遠低於Cr(VI)，但在通氣狀態下，Cr(III)會氧化成Cr(VI)，Cr(VI)以 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-} 陰離子形式存在於環境中，由於其帶負電荷不易被土壤吸附，加上水溶性高的特性，會經淋洗滲入到地下水，使土壤及地下水受到汙染，因此，USEPA(1974)訂定飲用水中允許的最大鉻濃度為 0.10 mg L^{-1} ，根據台灣環保署資料(表 1)顯示台灣農地土壤鉻管制標準濃度為 $250 (\text{mg kg}^{-1})$ ，地下水管制標準濃度為 $0.05 (\text{mg L}^{-1})$ 。土壤組成和物理化學特性是影響鉻移動的主要因素 (Zachara et al., 1989)。在鹼性至微酸性環境下，三價鉻會形成 Cr(OH)_3 或 $[\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3]$ 沉澱在土壤中(Wittbrodt and Palmer, 1995)。在土壤中鉻的主要化學反應是水解、氧化、還原和沉澱。六價鉻作為中性(H_2CrO_4^0)或陰離子物種存在於水中(HCrO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)(Imai and Gloyna, 1990)。三價鉻和水形成八面體自由離子 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，其水解形成單核羥基錯合物。影響鉻氧化還原的因素有氧化還原電位、pH 值、鐵錳氧化物含量、微生物活性、有機質等。還原條件有利 Cr(III)的形成，錳氧化物具有高表面積和高陽離子交換能力，且是鉻的強還原劑 (Weaver and Hochella, 2003)。土壤中 Cr(III)氧化隨著土壤中 Mn(IV)氧化物含量的增加而增加 (Kim and Dixon, 2002)。土壤的乾溼交替可以誘導還原條件使有機質的溶解性提高 (Bartlett, 1991) 降低土壤中 Cr(VI)的含量。pH 和 Eh 是影響鉻離子移動和轉化的條件 (朱，1982)，且鉻在不同 pH 與 Eh 值條件下，會呈現不同的物質型態 (Palmer and Wittbrodt, 1991)。

表 1、環保署公告重金屬之土壤與地下水標準(行政院環境保護署)

Table 1 Regulation of metals level of soil and groundwater in Taiwan.

	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn
Soil pollution monitoring standards (mg kg^{-1})	175	130	220	1000	-
Soil pollution control standards (mg kg^{-1})	250	200	400	2000	-
Groundwater pollution monitoring standards (mg L^{-1})	0.025	0.05	0.5	2.5	0.025
Groundwater pollution control standards (mg L^{-1})	0.05	0.1	1.0	5.0	-



2.4 鎳

鎳是動物必需營養素，也是植物的有益元素。當土壤中含有高濃度鎳時會對生物產生負面影響，從而增加土壤中鎳的風險。Ma and Hooda (2010) 指出污染土壤中鎳的濃度已達 $26,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ，污染的地表水中的濃度也達 0.2 mg L^{-1} ，和台灣農地土壤鎳管制標準濃度(200 mg kg^{-1})及地下水管制標準濃度為(0.05 mg L^{-1})相比是超標很多的。土壤中的鎳來自土壤母質和人為汙染物。鎳可以以 $+1 \sim +4$ 價存在，但在大範圍 pH 及氧化還原電位環境下，土壤中只有 Ni(II)可以穩定存在(Ma and Hooda, 2010)。在許多研究中發現 Ni 主要相態為在殘餘態，這可能是因為 Ni^{2+} 具有二價金屬最大的結晶場穩定能，因此很容易在粘土礦物中發現(Rinklebe and Shaheen, 2017a)。Rinklebe et al. (2016a) 探討 Ni 與土壤氧化還原電位的關係，並提出土壤中 Ni 的行為會受土壤類型、Eh / pH 變化以及鐵、錳、鎂、可溶性有機碳、硫酸鹽等化學因素控制。Ni 具有地球化學親鐵性，在風化過程中，Ni 易移動，主要與 Fe 氧化物共沉澱 (Kabata-Pendias, 2011)。Rinklebe et al. (2016a) 使用自動化生物地球化學微系統研究大範圍 Eh (-196 mV ~ 604 mV) 對富含蛇紋石的沖積土中 Ni 釋出的影響，結果顯示，在低 Eh 期間，Ni 在浸水條件下，由於鐵錳氧化物及礦物質溶解，進而使 Ni 脫附並釋放到土壤溶液中。此外，Ni 在溶液中會與無機和有機配體錯合，或與懸浮礦物膠體結合 (Uren, 1992)。

2.5 銅

銅是人類的必須元素之一，也是植物生長和發育的必須微量元素，但在較高濃度下對植物有毒，在人體方面主要參與免疫系統、神經系統、紅血球的生成以及鐵的合成等 (Alloway, 2013)；植物方面主要參與植物體內氧化還原反應，是呼吸作用的催化劑、構成銅蛋白並參與光合作用，也是木質素合成中許多酵素的活化劑，銅缺乏時植物新葉生長點生長緩慢，葉緣會白化卷曲。銅在於土壤中的濃度範圍為 $0.2 \sim 5000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Alloway, 2013)，主要累積在表層土壤，累積銅濃度反映金屬的生物累積以及近期人為輸入。銅汙染土壤的生成可能因電線、電子電路板及電鍍工業的廢水排至環境中，或是動物飼料中含有硫酸銅等添加劑，經由淋洗、滲漏，使土壤或地下水含有高濃度的銅。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，在土壤溶液中則主要與可溶性的有機配位基錯合存在，Cu

離子也與各種陰離子如硫化物、硫酸根、碳酸鹽和氫氧化物一起沉澱或移動，例如：污染土壤中的硫酸鹽還原形成富含銅的硫化物膠體來降低 Cu 移動。藉由 Fe^{2+} 或 H_2S 電子轉移將 Cu(II)還原成 Cu(I)。銅和 Fe-、Mn-和 Al-(氫)氧化物、無定形 Fe 與有機質親和力高且吸附力強，可以有效地形成沉澱被吸附住。銅在土壤中的化學反應主要是與腐植酸和黃酸螯合和錯合，且高度依賴土壤 pH。pH 7-8 時，陽離子和陰離子形式的 Cu 的總溶解度降低，pH < 7 時，以 Cu 的水解產物(CuOH^+ 和 Cu^{2+})為主，而 pH > 8 時為的 Cu 的陰離子羥基錯合物 (Kabata-Pendias, 2011)。

2.6 鋅

鋅是人體不可缺的營養元素，有助於人體細胞的代謝、生長、生殖、改善免疫功能，也是體內抗發炎、抗氧化酵素的重要成份，鋅也是植物的必要元素，與蛋白質及葉綠體合成有關，也是許多酵素的構分子及酵素的活化劑，植物缺鋅症狀出現前，植物生長激素吲哚乙酸 (IAA) 的量會顯著降低，出現嫩葉變成小葉和簇葉的現象，或是葉片黃化，鋅的過量除了土壤自然高濃度的自然背景值，大部分是由於電鍍和印刷產業污染所致，一般而言，土壤以 0.1 M HCl 抽出之鋅濃度小於 1.5 mg kg^{-1} 時植物可能會有缺乏症狀，大於 80 mg kg^{-1} 則可能對作物造成毒害，並經由食物鏈進入人體，像是鋅濃度約為 70~80 mg kg^{-1} 時就水稻會產生毒害。農產品是人類主要營養的來源，受鋅污染的土壤所生產的農產品鋅濃度可能偏高，但國內尚未訂定農產品 Zn 污染管制標準，僅規範農地污染標準之鋅含量為 600 mg kg^{-1} (陳，2001)。

鋅在風化過程中移動性高，其易溶性化合物會與碳酸鹽形成沉澱，或被礦物質和有機化合物吸收。土壤中鋅主要以游離和複合離子的形式移動，且受土壤 pH、金屬型態、土壤有機質及黏土礦物影響 (Kabata-Pendias, 2011)，與銅的移動性大致相同。Zn 在土壤中可分為兩種不同的吸附機制：一種在酸性環境中與陽離子交換位點相關；另一種則是鹼性環境中被化學吸附並受到有機配體的影響。此外，Fe、Al 和 Mn 的(氫)氧化物在土壤中也會和 Zn 結合，像是針鐵礦 (αFeOOH) 對 Zn 吸附具有很大的親和力，黏土表面上形成的氫氧化鋅會在土壤中產生強烈的 pH 依賴性讓 Zn 保留。當 pH 值為弱酸性(pH < 7)時，鋅容易因陽離子競爭吸附能力弱而脫



附，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 $Zn(OH)_4^{2-}$ 。

2.7 生物炭

2.7.1 生物炭概述及特性

根據國際生物碳倡議組織 (International Biochar Initiative, IBI) 所定義，作為農業資材之生物炭為一種纖細且具有多孔性結構的顆粒，外觀與一般燃燒所產生之焦炭(charcoal) 類似，並且由木材、樹葉等有機物質，在限制氧氣的密閉空間中以反應溫度小於 700°C 的環境下加熱分解所產生之固態物質，將這些物質應用在農業土壤以及環境保護上，即可稱為生物炭 (蔡與吳, 2016)。生物炭的品質會依裂解速率、裂解溫度、產品原料的不同而有所變化，慢速熱裂解 (slow pyrolysis) 是未經磨碎的原料在低溫($<700^{\circ}\text{C}$)、低加熱速率和長滯留時間(residual time)以產生具有高表面酸度和極性，但低疏水性和芳香性的生物炭；相反，在快速熱解 (fast pyrolysis) 中，磨碎的原料在適度溫度和較短的滯留時間以產生高質量的生物炭，由於滯留時間短，快速熱解過程中生物炭的產量要比慢速熱解少得多 (Yuan et al., 2017)。生物炭和酸性官能基 (即-COOH 和-OH) 的產率會隨著熱裂解溫度的升高而降低，而基本官能基和灰分含量的產率則增加 (Zhang and Liu, 2015)。傳統上，生物炭由於其在土壤中穩定性高而用於碳封存以緩解氣候變遷，將農業廢棄物燒製成生物炭可以減少農業廢棄物的產生。生物炭已被廣泛研究於如何提高土壤養分利用率以及植物生長，但近年來生物炭普遍被作為土壤改良劑，修復污染土壤和地下水，並固定汙染物 (Ahmad et al, 2014)。生物炭具有較高的比表面積、錯綜複雜的孔隙度以及表面有很多官能基，故能保留土壤中的污染物。

生物炭可以藉由以下特性來改善土壤理化性質：(1) 加熱製成的生物炭讓酸性物質揮發，剩下鹼性物質，因此生物炭大部分為鹼性的($\text{pH} > 7$)，可以改良酸性土壤；(2)生物炭多孔結構可降低土壤總體密度，有助於增加土壤通透性及有效水分的保存；(3)生物炭具有較大的「比表面積」(單位重量之表面積)，吸附使養分保留，再慢慢釋出供給作物所需，延長肥效；(4)生物炭表面有許多大小孔隙，可以作為土壤微生物的生長空間，提高族群數量及多樣性，維持土壤生態作用；(5)在污染土壤中添加生物炭，可暫時將污染物吸附在生物炭的孔隙中，避免污染物持續擴大 (倪, 2014)。在中國，生物炭已被用作修復金屬污染稻田的改良劑，在廣西、福建、

湖南、江西、四川和江蘇等地做供試，結果顯示施用生物炭，不僅降低土壤中金屬生物有效性也降低稻米中金屬的含量 (Pan and Li, 2013; Huang et al., 2013)。

不同裂解溫度、原料製成的生物炭其物理化學特性還包括 pH、表面電荷、電導度值、灰分含量、顆粒結構、表面型態和可溶性有機碳。生物炭對土壤中金屬行為的影響與其物理化學特性有關。生物炭可以藉由靜電吸附、離子交換、共沉澱以及和含氧官能基或 π 電子的錯合來結合和吸附金屬 (Ahmad et al., 2014)。此外，多孔特性可以讓吸附的金屬離子從生物炭的表面移動到內部 (Yin et al., 2014)。在酸性條件下金屬陽離子是不穩定的，在鹼性環境下則相反，生物炭中含有碳酸鹽和官能基如： $-COO^-$ 、 $-COOH$ 、 $-O^-$ 和 $-OH$ ，可以提高 pH 值來改善土壤中金屬的穩定性；同時，這些官能基也是負責提供生物炭負電荷 (Yuan et al., 2011)。增加生物炭誘導的 DOC 含量和其他溶解物質可以促進微生物活動，微生物活動的生化反應可能會改變氧化還原條件，間接對污染物產生影響。Zhou et al. (2013) 在單一重金屬汙染系統中添加四種不同原料製成的生物炭 (竹子、甘蔗渣、山核桃木和花生殼)，發現鉛和鎘因為生物炭的孔隙結構而被吸附，銅則是藉由表面官能基被移除；而 Zn (II) 的吸附量總是隨著 pH 增加而增加。Tong et al. (2011) 透過界達電位 (Zeta potential) 和傅立葉變換紅外光聲光譜 (Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy, FTIR-PAS) 分析，發現隨著 pH 的增加生物炭表面負電荷增加，表面官能團 (例如： $-COOH$ 和 $-OH$) 會進一步解離，促進複合物的生成和增加與金屬結合的能力。在多重重金屬汙染系統中，可能會有競爭吸附產生，Chen et al. (2011) 的吸附研究中發現當 Cu 和 Zn 共存於一個系統中時，吸附能力會受彼此影響。當初始金屬濃度較低 (0.1 mmol L^{-1}) 時，Cu 或 Zn 的吸附僅受另一種金屬輕微影響，而在初始金屬濃度較高時，Cu 的濃度 $> 1 \text{ mmol L}^{-1}$ 時，Zn 的吸附能力會下降約 75-85 %，表示金屬可以被相同的位點和官能基吸附，同時與其他金屬競爭產生相互抑制，使金屬間存在不同的機制和鍵結方式。

2.7.2 生物炭影響之土壤微生物群落組成

重金屬污染會影響植物生長和遺傳變異，改變土壤微生物群落的組成，並減少微生物活動 (Xie et al., 2016)。許多研究顯示生物炭的施用會改變微生物生質量、群落組成和多樣性等 (Xu et al., 2018)。生物炭的添加會改變土壤 pH、可溶性有機

碳含量、碳氮比(C : N)進而影響土壤中的微生物群落結構 (Choppala et al, 2016)。生物炭的多孔特性可以提供微生物棲息 (Awad et al., 2018)，然而，不同原料、裂解溫度、裂解速率製成的生物炭對微生物群落組成也會產生負面影響，例如，Khodadad et al. (2011) 指出無論低溫或是高溫裂解製成之生物炭，都會使土壤微生物多樣性降低，其原因可能是生物炭可供微生物利用的養分單一化，造成土壤中有機質和養分缺乏，從而影響微生物生長。但，影響微生物群落的組成很大程度取決於生物炭的施用量 (Elzobair et al., 2016)，例如，生物炭施用量從 0.5%增加至 5.0 %會降低土壤中細菌總磷脂脂肪酸含量和其相對豐富度；當生物炭施用量為 0.5% 時，則可以增加土壤微生物胞外酵素活性，如 β -D-纖維二糖苷酶 (β -D-celllobiosidase)、 β -葡萄糖苷酶(β -glucosidase)和 N-乙醯- β -氨基葡萄糖苷酶(N-acetyl- β -glucosaminidase) (Wang et al., 2015)。

2.8 水稻田土壤氧化還原電位

水稻從播種到插秧 (即秧苗期)，大約需要 20-30 天的時間；從插秧到收割，大約需要 120 天，中間經過營養生長期 (主要為分蘖期，約 50 天)、生殖生長期(幼穗形成到開花，約 30 天)和成熟期 (從開花到收割，約 40 天)。整田期與稻穗生長階段需使用深水灌溉；在稻子生長進入分蘖期的時候，重複進行灌水、斷水和放乾田水，在分蘖終期至幼穗形成始期供給足夠的氧氣和養分，以促進稻根向下生長 (林, 2013)，示意圖如圖 1 (中華民國物流協會, 2005)。這種重複灌水、斷水和放乾田水的水稻種植方式，會牽涉到化學元素在土壤中的型態，進而影響到元素在土壤中的移動及固定。一般旱地土壤的 Eh 為 200~750 mV，若大於 750 mV，則土壤完全處於氧化狀態，有機質容易消耗，肥料容易失去其有效性，應適當灌水降低其 Eh。若小於 200 mV，表示土壤水分過多，通氣不良，應排水或鬆土以提高其 Eh。水田土壤 Eh 變動較大，在淹水期間 Eh 值可低至 -150 mV；在排水、曬田期間，Eh 可增至 500 mV 以上。稻田適宜的 Eh 值 200 - 400 mV 之間，若 Eh 經常在 180 mV 以下或低於 100 mV，則水稻分蘖或生長發育受阻。若長期處於 -100 mV 以下，水稻會嚴重受害甚至死亡 (伍等, 2007)。

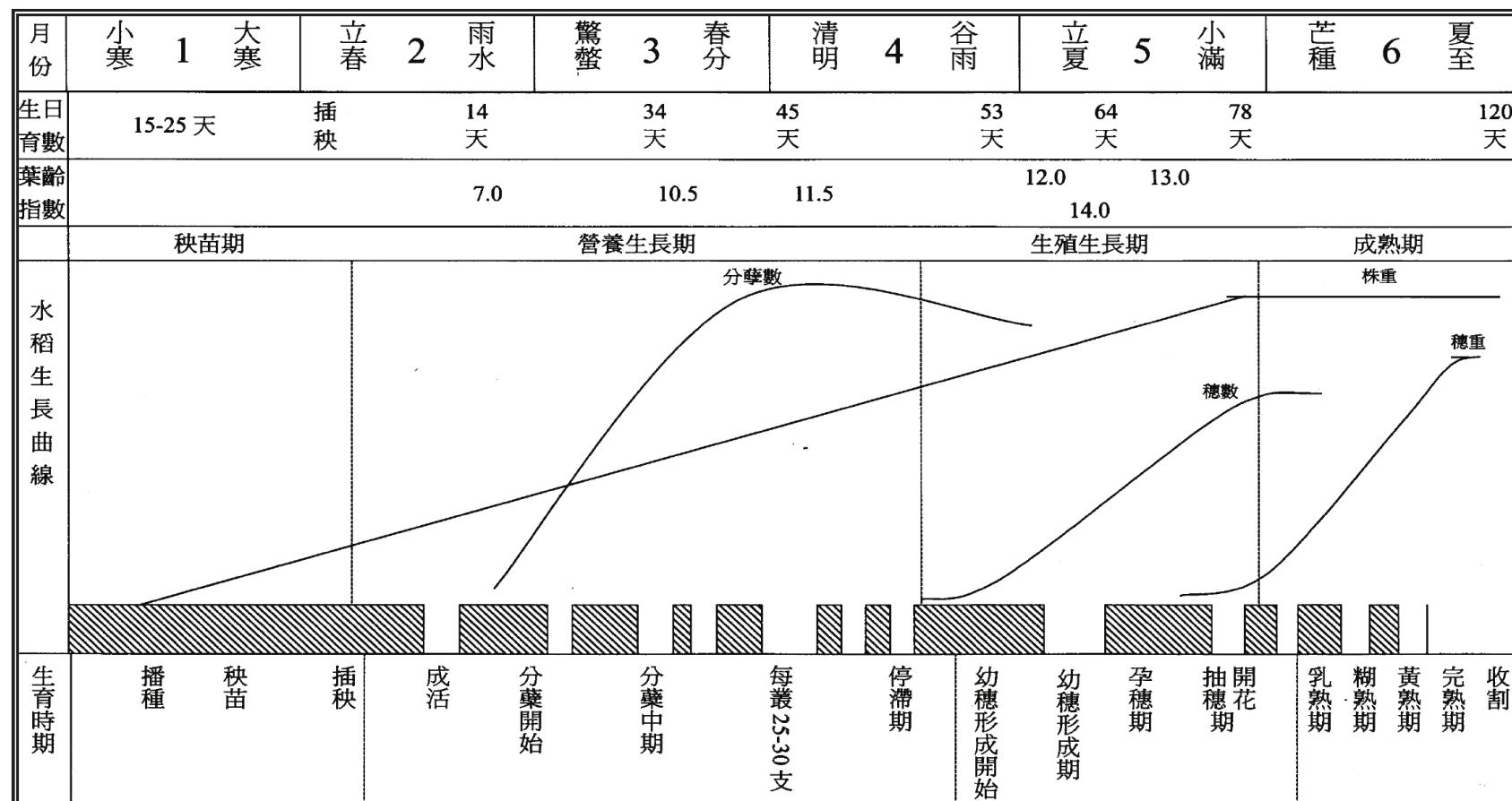


圖 1、台農 71 號第一期作栽培防治曆(中華民國物流協會，2005)。

Fig. 1. The cultivation and pest control manner of the paddy rice (*Oryza sativa L.* TNG71)

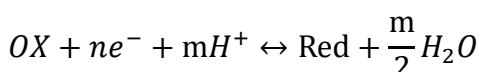


2.9 土壤性質對重金屬溶解的影響

土壤性質依據不同生化和物理條件將物質轉化為不同形式的因子，即為生物地球化學因子。常見的生物地球化學因子包含氧化還原電位 (Eh)、土壤 pH 值、鐵錳(氫)氧化物、有機質含量、陰陽離子以及微生物活性等：

2.9.1 氧化還原電位(Redox potential, Eh)

氧化還原反應是一物質電子得失的化學或生化反應，是以電位反映土壤溶液中氧化還原狀況的一項指標，用 Eh 表示，單位為 V 或 mV，Eh 越高表示氧化強度越大，值越低表示為還原情況。土壤氧化還原電位的高低，取決於土壤溶液中氧化態和還原態物質的相對濃度，根據教育部國家教育院研究辭書定義，土壤氧化還原電位的改變直接影響土壤中某些變價重金屬污染物價數、移動能力及生物毒性。土壤溶液的氧化還原反應與土壤溶液 pH 關係密切，當氫離子直接參與氧化還原反應時，土壤氧化還原電位可以下列半反應式及 Nernst equation 表示：



$$Eh = E_0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{Red}{OX} \right) = E_0 - \frac{RT}{nF} \times \log \frac{Red}{(OX)(H^+)^m} \quad (at \ 25^\circ C)$$

$$Eh = E_0 - \frac{0.059}{n} \times \log \left(\frac{Red}{OX} \right) - 0.059 \frac{m}{n} pH \quad (at \ 25^\circ C)$$

其中 Eh：電極電位

E_0 ：標準電極電位

R：氣體常數 ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T：絕對溫度 (298°K)

n：氧化物與還原物間電子數的差異

F：法拉第常數 (96500 庫侖)

OX ：氧化物濃度

Red ：還原物濃度

高等動植物僅能利用 O_2 做為電子接受者，而土壤微生物則尚能利用氮、硫、鐵、錳，以及其他元素的氧化狀態，來進行氧化還原反應，促進能量循環。土壤中氧化還原反應主要的電子提供者是土壤有機質(SOM)，氧氣是最強的電子接受者，當土壤中氧氣供不應求時，土壤微生物會利用其他的電子接受者，驅動一連串的電



子反應，土壤中主要氧化還原物質的標準電位如表 2。一個土壤之 Eh 值會隨著地下水位的高低而有所變動，例如：氾濫平原、水稻田等等。在土壤浸水數小時內，可溶性氧及氣態氧會先被好氧型微生物利用，隨後是厭氣型微生物，浸水改變土壤氧化還原電位，影響 pH 值、元素(氮、鐵、錳、硫、碳)的循環，進而影響到元素在環境中的化學型態、生物利用度、毒性和移動性，離子強度的改變使得被靜電力吸附住或被共價鍵之離子釋放到土壤溶液中，此外，其他非氧化還原活性元素和化合物的生物地球化學作用可以間接地與天然有機物質(Natural organic matter, NOM)和礦物相的氧化還原轉化相結合，特別是鐵錳(氫)氧化物，含鐵黏土礦物和硫化鐵，與腐植質和礦物表面相關的氧化還原活性官能基可以進一步催化離子和分子的氧化或還原 (Borch et al., 2010)。

表 2、土壤氧化還原電位表
Table 2 Redox potential in soils.

反應	pH 7 時的 Eh (mV)	土壤中測的氧化 還原電位(mV)
$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ = H_2O$	820	600 – 400
$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ = NO_2^- + H_2O$	540	500 – 200
$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$	400	400 – 200
$FeOOH + e^- + 3H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$	170	300 – 100
$SO_4^{2-} + 6e^- + 9H^+ = HS^- + 4H_2O$	-160	0 – -150
$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2$	-410	-150 – -220
$(CH_2O)n = \frac{n}{2}CO_2 + \frac{n}{2}CH_4$	–	-150 – -220

(Bohn et al., 2001)

2.9.2 pH

酸性土壤透過還原作用消耗氫離子使 pH 增加，鹼性土壤則是藉由有機質分解生成二氧化碳，溶於水形成碳酸因而降低 pH 值，故大部分土壤在浸水環境中， pH 值會介於 6.5-7.0。氫離子是氧化還原反應中的反應物 (Rinklebe and Shaheen, 2017a)，高濃度的 H^+ 與金屬陽離子競爭使金屬離子釋出，或與陰離子錯合，或作為優勢物種競爭膠體表面的吸附位點，因此土壤 pH 值會影響金屬的氧化還原和金屬化合物

在土壤中的溶解度，此外，pH 值會改變金屬離子的表面電荷特性和形態，影響金屬離子在土壤中的吸附和脫附。酸性浸水土壤中普遍可以觀察到 pH 值會伴隨著氧化還原電位的下降而上升，兩者間呈負相關，這是因為還原過程中會消耗 NO_3^- 、 Mn^{4+} 和 Fe^{3+} 還原所需的質子 (Yu et al., 2007)。pH 值對浸水土壤中的氫氧化物、碳酸鹽、硫化物、磷酸鹽等平衡關係密切。pH 值接近中性時，會增加有機質(DOM)的溶解，從而促進有機錯合物的形成和增加金屬溶解度。還原可能導致土壤部分負電荷增加，會讓更多金屬吸附並降低其溶解度，且大多數金屬陽離子的吸附作用會隨 pH 增加而增加 (Kabata-Pendias, 1993)。在氧化環境時，土壤 pH 較低，會因為酸性溶解作用將吸附在有機質或在黏土礦物上的金屬釋出，增加金屬的溶解度 (Rinklebe and Shaheen, 2017a)。

2.9.3 鐵錳(氫)氧化物

金屬的溶解度和氧化還原電位及 pH 有很大的關係。氧氣充足的情況下，N、Mn、Fe、S 主要是以氧化態存在，且 Fe、Mn 的氧化態是難溶於水的，浸水還原狀態下，還原溶解作用增加 Fe、Mn 的溶解度，Fe 主要是由 Fe^{3+} 轉換至 Fe^{2+} ，Mn 主要是由 Mn^{4+} 轉換至 Mn^{2+} ，然後，當 Eh 進一步降低或氧化時， Fe^{2+} 可以以 FeCO_3 (菱鐵礦)、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (藍鐵礦) 或硫化鐵化合物如 FeS (硫鐵礦) 和 FeS_2 (黃鐵礦) 沉澱型式存在於土壤，鐵錳(氫)氧化物可以提供固定微量金屬的吸附位點，在厭氧條件下藉由還原溶解作用釋放，並且在再氧化階段微量金屬再次吸附並形成結晶度低的(氫)氧化物而沉澱 (Du Laing et al., 2009)，因此，鐵錳氧化物的溶解度應伴隨著重金屬的釋出(Brown et al., 1989)。在動態氧化還原的條件下，鐵錳(氫)氧化物被視為金屬元素的重要粘合劑，與鐵錳(氫)氧化物結合的元素可能在氧化環境下因為酸性溶解而釋放(Rinklebe et al., 2017b)。Kabata-Pendias (1993)提出微量金屬的分佈和植物有效性都受到金屬在土壤特定吸附的影響，特別是 Fe 和 Mn 的含水氧化物，且鐵錳結核中 Cu、Co、Zn、Ni 和 Pb 的濃度遠高於土壤有機質中的，此外，被鐵錳(氫)氧化物固定的金屬移動性較低，對植物而言也屬於非有效性的型態，例如，As (III)和 As (V)對鐵礦物表面有很大的親和力 (特別是氧化物和氫氧化物)，可以藉由配體交換形成鍵結強的複合物，鐵錳氧化物結合的 As 在還原條件下伴隨著鐵錳氧化物還原溶解過程中釋放出來 (Guo et al., 2014)，水稻根系的鐵(氫)氧化

物和土壤中的砷密切相關，砷酸鹽和亞砷酸鹽吸附在 Fe 氧化物表面，形成內圈錯合物，將砷固定住，避免對水稻造成毒害。Rinklebe and Shaheen (2017a) 指出 Ni 在氧化條件下的吸附或共沉澱是與鐵錳(氫)氧化物結合。因此，當氧化物還原溶解時，吸附在上面的 Ni 也會跟著溶解，而在氧化條件下，鐵錳(氫)氧化物沉澱，Ni 被分離出。Tack et al (2006)也發現，當 Ni 沉積在土壤中時，Ni 主要與氧化物或氫氧基礦物相關，且經由還原溶解使 Ni 在土壤溶液中釋放。低 pH 的土壤和底泥無法固定鎳，而具有較高 pH 值且含有氫氧化鐵的土壤可能會限制 Ni 釋放到環境中。因此，在氧化條件下觀察到可溶性鎳的減少可能是吸附/沉澱與再氧化鐵錳(氫)氧化物和 pH 值相互作用的結果 (Du Laing et al., 2009)。

2.9.4 可溶性有機碳(DOC)及專一性紫外光吸收度(SUVA_{254nm})

土壤有機質是由動植物殘體分解而成的，其具有較大的表面積、陽離子交換容量(CEC)高、錯合能力高、表面具有許多帶負電的官能基，如羧基、酚基等，是固定金屬的關鍵物質，可以降低金屬移動性和生物有效性。土壤有機質一般，將土壤有機質分為可溶性有機碳(DOC)、腐植酸 (humic acid)及黃酸 (fluvic acid)。DOC 在土壤溶液中的溶解能力受 pH 依賴性電荷的影響，土壤吸附 DOC 的主要機制分為物理吸附和化學吸附，包含表面錯合、配位體交換、離子交換、靜電吸引、氫鍵結合、凡得瓦爾力及陽離子橋接等(黃等，2015)。Sherene (2010)指出在高 pH 值下，腐植酸的溶解度會增加，當弱酸官能基解離後會提升形成有機質金屬錯合物的能力，金屬離子與可溶性腐植酸和黃酸錯合，可以避免金屬被土壤固體吸附，從而增加金屬的移動性 (Du Laing et al., 2009)，此外，金屬與 DOC 的錯合物能夠被植物吸收或增加金屬相土壤剖面下方移動的風險 (李，2011)。元素與 DOC 的比值可以作為金屬與 DOC 的錯合強度的指標 (Frohne et al., 2014)，且有機質降解後產生的 DOC 與金屬離子的親和力會隨著 Eh 和 pH 的改變而有所影響。

在土壤中，有機質可以作為碳源供微生物生長，尤其是在浸水環境下，更加速氧化還原的下降。Shaheen et al. (2014) 在滲透儀中模擬不同水位高度對金屬釋出時，指出在還原條件下土壤中的 DOC 比在氧化條件下更高，且 DOC 含量和 Eh 呈顯著負相關，可能是由於 (i) 和鐵錳(氫)氧化物鍵結的有機物質因還原溶解作用釋放出 DOC 或是(ii) 在還原條件下，優勢種還原菌產生可溶性有機代謝物，增加還

原條件下 DOC 的含量。DOC 的釋出對金屬的固定有很大的影響，Du Laing et al. (2009) 指出低至中等分子量的羧酸、氨基酸和黃酸等有機配位基和 Ni 形成相對穩定的錯合物，因此增加有機質的溶解，會提升 Ni 的溶解度。Rinklebe et al. (2016b) 在模擬不同氧化還原電位下水稻田中 As、Ba、Cd、Cu、Pb 和 Sr 的釋出，結果顯示 As 和 Sr 與 DOC 之間呈顯著正相關，其餘金屬則不具相關性。在氧化條件下金屬與 DOC 結合，還原時 DOC 被微生物分解附著在 DOC 上的金屬被釋放，表示有機質在增強土壤中金屬釋放具有其重要性。

專一性紫外光吸收度可以作為土壤中可溶性芳香烴碳 (DAC) 的指標。低 SUVA 表示有較少的 DAC，這是由於在還原條件下低分子有機碳較易分解 (Weishaar et al., 2003)，高 SUVA 表示有較多不易分解的 DAC。El-Naggar et al. (2018) 模擬在不同氧化還原電位施用生物炭對礦區土壤中金屬的移動性實驗時，結果顯示在氧化/鹼性條件下有較高的 SUVA，表示在高 Eh 和高 pH 下芳香性 DOC 與脂肪 DOC 的比例高於低 Eh 和低 pH，可能是由於氧化還原循環期間 pH 的變動導致有機質從有機土壤複合物中脫附。在低 Eh-pH 條件下，-OH 因質子化作用在礦物相的表面上產生正電荷，進而誘導有機質吸附並形成具有帶負電和較少芳香性有機分子的錯合物。在高 Eh 時，金屬會和 DAC 分子形成可溶性金屬芳香烴碳錯合物，增加其溶解度，使 SUVA 值變大。

2.9.5 金屬陽離子與陰離子

pH 值、離子強度、表面官能基的性質決定該離子與其他離子吸附位點的強烈程度。金屬離子與土壤表面發生吸附的作用方式隨礦物種類、土壤質地、有機質含量以及土壤 pH 值而異，金屬離子間可能產生競爭吸附、錯合、沉澱等。在多重金屬汙染系統中，可以觀察出金屬間會互相影響吸附量，Chen et al. (2011)研究指出 Cu 的濃度大於 1 mmol/L 時，Zn 的吸附量會減少 75-85%，意味著金屬可以被相同的位點和官能團吸附，同時與其他金屬競爭產生相互抑制。Rinklebe et al. (2016a) 觀察蛇紋岩土壤中 Mg 和 Ni 之間存在競爭關係，會因為 Eh 的改變而去競爭吸附位點，此外，Mg 和 Ni 還有可能取代 Fe (III) 在八面體當中的位置。

土壤中存在許多陰離子，主要為硫酸鹽、磷酸鹽、碳酸鹽及氯鹽等，會影響金屬的吸附，陰離子可以和金屬離子形成錯鹽增加金屬溶解度或是產生沉澱降低其

移動性。金屬離子與陰離子錯合後會改變土壤膠體吸附的選擇性，例如 Cl^- 與 Cd^{2+} 形成 CdCl^+ 或 CdCl_2 改變其帶電性，降低土壤膠體吸附。改變氧化還原電位會影響硫的型態，在氧化環境下，硫主要以硫酸根存在於環境中，可以和金屬形成可溶的硫酸鹽化合物，浸水還原條件下，硫酸根離子被還原成硫化物形式，可能與 Cd、Ni 和 Zn 形成錯合物，形成不可溶的錯合物，沉澱於土壤溶液中如 CdS 。磷酸根在土壤中受 pH 值影響很大，在酸性環境下，容易被鐵、鋁固定形成磷酸鐵、磷酸鋁，在鹼性環境下，形成碳酸鈣沉澱，惟有在 pH 5-7 其有效性最大，故氧化還原電位的變動會間接影響 pH 值，進而改變土壤帶電性，導致陰陽離子吸附相的改變。

2.10 土壤微系統

土壤中的大多數生物地球化學過程涉及氧化還原變化，可以透過測量 Eh 更合理地預測各種生物地球化學物質的穩定性。Patrick (1966) 設計一個可以控制氧化還原電位和 pH 的裝置，因為其孵育過程如同自然環境中土壤的縮影，因此被稱為“土壤微系統”(Soil microcosm, MC)，土壤微系統的應用有助於我們更了解土壤、底泥、植物，水和大氣之間的生物地球化學過程，特別是在濕地生態系統中 (Yu and Rinklebe, 2011)。和通氣土壤不同的是，浸水土壤缺乏大氣中氧氣供應，在土壤微生物消耗剩餘氧氣後變會形成厭氧條件。為了解浸水環境中土壤的生物地球化學變化，Rinklebe、Shaheen 等人針對不同類型、特性的土壤做微系統實驗，探討土壤中元素隨氧化還原電位不同其釋出量的變化，例如：沖積三角洲 (Shaheen et al., 2017)、蛇紋岩土壤 (Rinklebe et al., 2016a)、水稻田土壤 (Rinklebe et al., 2016a) 等。為了解氧化還原電位及生物地球化學因子的變化，依照不同性質的土壤，選擇適當的土水比例，Yu and Rinklebe (2011) 提出礦物質土壤適合土水比為 1:4，有機質土壤則可以調整成 1:10，本次實驗用為一般農田土壤，為取得足夠取樣量，再加上水太多會稀釋金屬濃度也無法準確模擬土壤的型態，水太少機器會無法攪動，使土壤溶液混合不均，故將土水比調整成 1:8，為降低氧化還原電位以模擬真實環境，可以再額外添加澱粉、葡萄糖、稻草稈等碳源，以供微生物利用，驅動氧化還原的進行。

近年來，添加生物炭以修復汙染土壤是日益增加的，添加生物炭於汙染土壤中，期望可以藉由生物炭吸附重金屬的特性修復汙染土壤，Beiyuan et al. (2017) 施用松



木屑生物炭於 As 和 Pb 汚染土壤中，觀察重金屬在不同氧化還原電位和 pH 下其變化情形，了解生物炭如何影響金屬的移動性及植物有效性，結果顯示添加生物炭後會稍微降低 As 和 Pb 的移動性，這是因為生物炭表面有含氧官能機可以吸附 As 和 Pb，但 El-Naggar et al. (2018) 指出在礦區土壤中添加生物炭會增加鎘、銅、鎳、鋅的釋放，因此，未來研究可以嘗試施用不同的生物炭於土壤中，期望可以找出適合的生物炭以達改善環境。

第三章 材料與方法



3.1 供試土壤樣品採集與製備

本論文之土壤採自彰化縣彰化市平和段363-366地號約表土0~20公分(圖2、圖3)，土系為和美土系，選擇和美土系是因為其分佈面積大，具代表粘板岩沖積土之重要土系，且和美地區有近300公頃之多種重金屬汙染。

移除地表植株後，採集表土0-20公分。土壤經自然風乾、挑除植物殘體及石礫後，研磨並過10 mesh篩網 (<2 mm)，混和均勻後裝入樣品袋中，供日後土壤微系統實驗與基本理化性質分析使用。另取少量10 mesh土壤混合均勻後用瑪瑙研鉢細磨並過100 mesh篩網，測定其有機質含量、序列萃取與重金屬全量分析。

3.2 供試生物炭製備

本論文之稻殼生物炭來自韓國生物炭研究中心(Korea Biochar Research Center)，稻殼生物炭是以 500 °C熱裂解製成。在定性和應用之前，將稻殼生物炭在研鉢中細磨並過 2 mm 篩網，使用馬弗爐(MF21GS, JEIO TECH, Korea) 進行近似分析方法 (Proximate analysis)以估計灰分、固定碳、水分和揮發性物質的含量 (Aham et al., 2013))。使用元素分析儀 (Eurovector, Redavalle, Italy)進行元素分析。在 15 keV 下，使用能量色散 X 射線光譜 (EDX)，並用掃描電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4800, ISIS 310, Japan) 研究生物炭的表面特性。使用 XPS 光譜儀 (K-Alpha, ThermoFisher, USA)進行 X 射線光電子能譜(XPS)分析。使用在 284.5 eV 的 C1s 峰校正 C 的結合能。高斯-洛倫茲合函數用於 XPS 光譜解釋 (El-Naggar et al., 2018)。由 Kim (2016) 提供有關生物炭特性的詳細資訊。

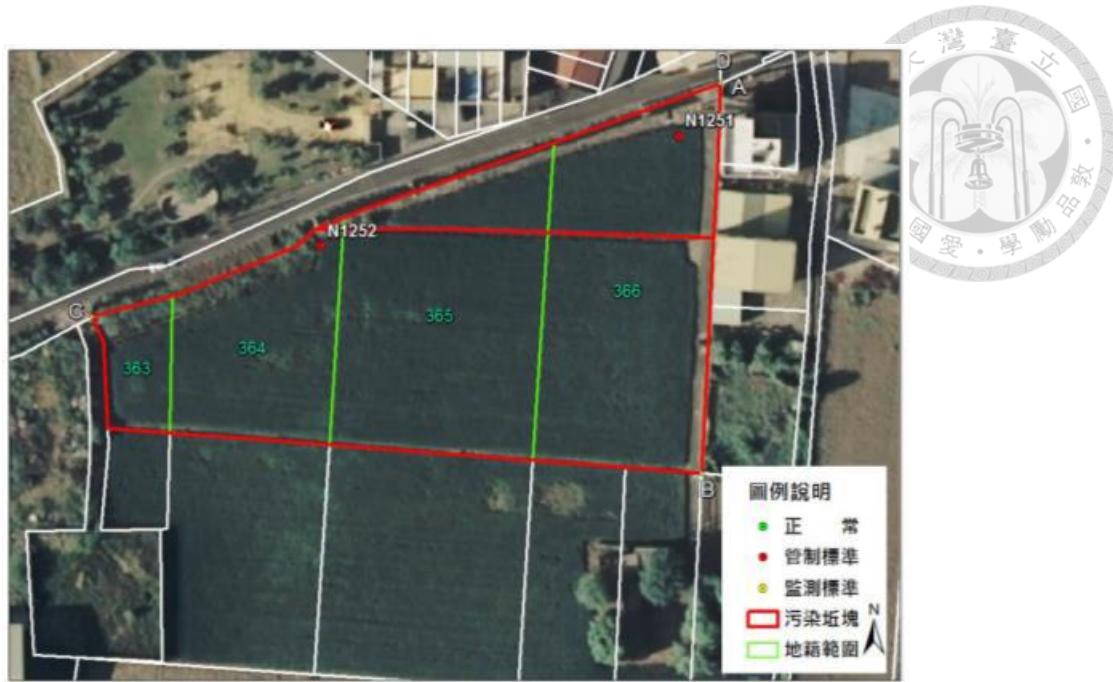


圖 2、採樣區域地籍圖（彰化縣彰化市平和段 363-366 地號）。
Fig. 2. The cadastral map of the sampling area.

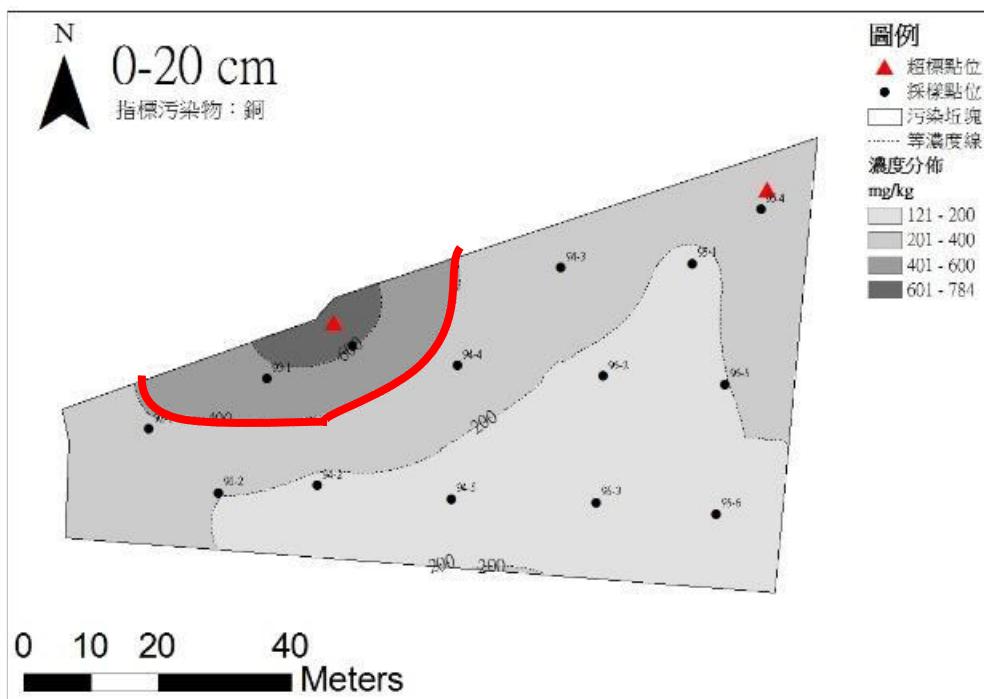


圖 3、採樣區域範圍（紅色框框處）。
Fig. 3. The range of sampling area.



3.3 供試土壤基本性質分析

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

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

$$\text{水分含量百分率 } (\theta_{ww}) = \frac{\text{水重}}{\text{風乾土重}} \times 100\% = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

$$4. \text{ 校正之土重 (g)} = \text{風乾土重} - \frac{\text{風乾土重} \times \theta_{ww}}{100}$$

3.3.2 土壤反應 (pH 值)：玻璃電極法 (Thomas, 1996)

1. 秤取 20 g 土壤於 100 mL 塑膠燒杯中，加入 20 mL 去離子水，使土水比為 1:1，以玻棒攪拌均勻，並平衡 1 小時，每 30 分鐘攪拌 1 次，測量前再攪拌一次。
2. 分別以 pH 4 與 7 標準緩衝溶液與溫度校正 pH 測定儀。
3. 將已校正之玻璃電極插入土壤溶液中，測定其 pH 值。

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

1. 去除有機物

秤取 15 g 風乾土壤於 600 mL 燒杯中，以少量蒸餾水潤濕後，加入 5 mL 35% H_2O_2 ，靜置一段時間使反應穩定，至於加熱板上以 90 °C 緩慢加熱並間歇攪拌，再重複上述步驟，直到大部份有機物被分解（若加入 H_2O_2 後，氣泡體積較大且持續脹大不破裂，表示有機質尚未分解完全；若加入 H_2O_2 後產生之氣泡較小且迅速破掉，表示有機質已分解完全），之後加入些許去離子水，並以 90 °C 持續加熱至近乾，即完成大部分有機物分解。

2. 去除鐵鋁氧化物

將上述土樣加入約 200 mL 檸檬酸-碳酸氫鈉緩衝液 (Citrate-bicarbonate buffer：將 125 mL 1 M 碳酸氫鈉 (bicarbonate, $NaHCO_3$) 與 1

L 0.3 M 檸檬酸鈉 (sodium citrate, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合均勻) , 攪拌均勻後在 80°C 水浴中加熱，再加入 3 g 連二亞硫酸鈉 (dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (一次加入 1 g, 分三次加入)，間歇攪拌約 30 分鐘後土壤顆粒成灰白色，若未成灰白色則重複此步驟。去除鐵鋁氧化物後，將樣品從水浴移出並冷卻，並加入 10 mL 鮑和氯化鈉，混合均勻後，將樣品移至 100 mL 離心瓶中以 4000 rpm 之轉速離心 10 分鐘，以除去上清液。接著分別以 50 mL 10% 氯化鈉及兩次 50 mL 去離子水清洗並離心排除清洗液，以去離子水將剩餘土樣洗入已秤重之 250 mL 燒杯中，並放入烘箱以 105°C 烘乾。

3. 精秤烘乾土重 (W_0) 放入攪拌杯中，加入 10 ml 5% 偏磷酸鈉 (sodium hexametaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_6$) 溶液，使土壤顆粒均勻分散，並以去離子水加至半滿，以土壤攪拌器中等速度攪拌約 10 分鐘後，將樣品濕篩過 325 mesh 篩網 (0.05 mm)，篩網下接 1000 mL 沉降筒，將粉粒和黏粒洗入 1000 mL 沉降筒中，留在篩網上之砂粒以去離子水洗入 250 mL 燒杯中，烘乾 24 小時至恆重後，並秤重 (W_1)。沉降筒中之粉粒與黏粒以去離子水定量至 1 L，根據 Stokes' Law 與土壤溶液的溫度，計算粒子沉降的時間(測定當日為 26°C ，需靜至 6 小時 57 分鐘。待粒子沉降後，以 25 mL 定量吸管吸取液面下 10 cm 處之土壤溶液，烘乾 24 小時至恆重後，秤重 (W_2)。
4. 分別計算砂粒、粉粒與黏粒各佔之重量百分率。質地分級則依據美國農部土壤調查手冊質地三角形圖 (Soil Survey Staff, 1993) 求得。

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

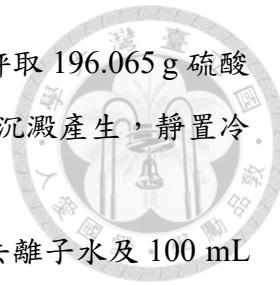
$$\text{黏粒\%} = \frac{W_2 - W_{Bk}}{W_0} \times \frac{1000}{25} \times 100 \%$$

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

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

1. 試劑製備

- 1.1 1 N 重鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 溶液：將重鉻酸鉀於 105°C 下烘乾兩小時冷卻後，秤取 49.04 g 溶於去離子水中，並定量至 1 L。



- 1.2 0.5 N 硫酸亞鐵銨 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液：秤取 196.065 g 硫酸亞鐵銨溶於去離子水中，並加入 20 mL 濃硫酸防止沉澱產生，靜置冷卻後，定量至 1 L。
- 1.3 二苯胺指示劑：秤取 0.5 g 二苯胺粉末溶於 20 mL 去離子水及 100 mL 的濃硫酸中。
2. 精秤 0.5 g 風乾土 (100 mesh) 於 500 mL 三角錐形瓶中，以定量吸管精準加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀溶液，充分搖晃使溶液與土壤混合均勻，再加入 20 mL 濃硫酸，搖晃混合均勻後靜置 30 分鐘。若溶液呈現綠色則應將土壤減半，重覆上述步驟。
3. 加入 200 mL 去離子水、10 mL 85 % 濃磷酸及 30 滴二苯胺指示劑，攪拌均勻後，以 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液滴定至終點(顏色變化：暗褐→深藍紫→深藍色→淡藍色→深綠色)。另做兩組未加土壤之空白供試計算求得土壤有機碳含量。
4. 土壤樣品中有機碳含量(O.C.) % 計算：

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

V : 1 N 重鉻酸鉀體積 = 10 (mL)

V_s : 土壤滴定 0.5 N 硫酸亞鐵銨之體積 (mL)

V_b : 空白供試 0.5 N 硫酸亞鐵銨之體積 (mL)

12 : 碳原子量

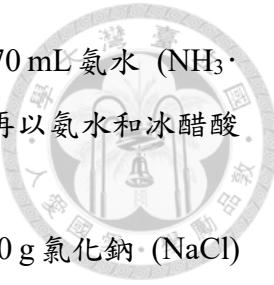
4 : 碳原子之價數改變，即換算為當量

1.3 : 方法之校正係數，重鉻酸鉀氧化力

1000 : mg 與 g 之換算值，及毫當量數與當量數之換算

3.3.5 陽離子交換容量 (cation exchangeable capacity)：醋酸銨法 (pH 7) (Thomas, 1982)

1. 試劑製備



- 1.1 1 M 醋酸銨溶液 (pH 7) : 於 800 mL 去離子水中加入 70 mL 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 與 57 mL 冰醋酸 (CH_3COOH)，混合均勻後，再以氨水和冰醋酸調整溶液至 pH 7，並定量至 1 L。
- 1.2 10 % 酸化氯化鈉溶液：於 800 mL 去離子水中加入 100 g 氯化鈉 (NaCl) 與 0.85 mL 37% HCl ，混合均勻後，並定量至 1 L。
- 1.3 硼酸指示劑：取 20 g 硼酸 (H_3BO_3) 溶於 700 mL 热水中，冷卻後加入 200 mL 乙醇與 60 mL 混合指示劑 (溶解 0.3 g bromocresol green 和 0.165 g methyl red 於 500 mL 95% 酒精中)，並小心加入 0.1 N NaOH ，直至 1 mL 上述溶液加 1 mL 超純水之混合液由紫紅色變成鐵灰色或淡綠色過渡色為止，再以超純水定量至 1 L。
2. 裁剪適當大小的濾紙於玻璃管柱中，以些許醋酸銨潤濕濾紙，精秤 5 g 風乾土於管柱中。
 3. 加入 100 mL 1 M 醋酸銨 (pH 7) 於分液漏斗中，打開控制閥並控制流速，使土面保持少量醋酸銨溶液，收集之洗出液可以原子吸收光譜儀(AAS)測定溶液中可交換性鹽基(Exchangeable bases)含量，即交換性鉀、鈉、鈣、鎂含量，單位以 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ 表示。
 4. 加入 100 mL 95 % 乙醇於分液漏斗中，將土壤中殘餘的醋酸銨溶液洗出，並去除淋洗液。
 5. 加入 100 mL 10 % 酸化氯化鈉溶液於分液漏斗中，以 Na^+ 交換土壤粒子所吸附之 NH_4^+ ，並收集洗出液。
 6. 吸取 10 mL 步驟 5 之洗出液，加入 5 mL 10 N 氢氧化鈉溶液(上樣品前才加，避免銨態氮遇鹼變成氨氣跑掉)進行凱式 (Kjeldahl's) 蒸餾法，以裝有 10 mL 硼酸指示劑的 125 mL 錐形瓶吸收蒸餾液，從收集到第一滴蒸餾液起計時 5 分鐘後，移除錐形瓶並冷卻至室溫，顏色為藍綠色。(測定樣品前，需事先用已知濃度之銨態氮溶液測試使回收率達 95-110%)
 7. 取已標定之 0.1 N HCl 滴定至蒸餾液變回原硼酸指示劑的顏色(紫紅色)且穩定不隨時間改變後，紀錄滴定值，並以下列公式計算 CEC 值，以 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ 為表示單位。

$$\text{土壤陽離子交換容量 (cmol(+)/kg Soil)} = N \times \frac{S-B}{A} \times \frac{100}{\text{烘乾土重(g)}} \times 100$$

N : HCl 之標定濃度

S : 土樣的滴定體積 (mL)

B : 空白樣本滴定體積 (mL)

A : 蒸餾時所取之體積 (mL)

100 : 萃取液體積 (mL) 以及 mol 與 cmol 之轉換



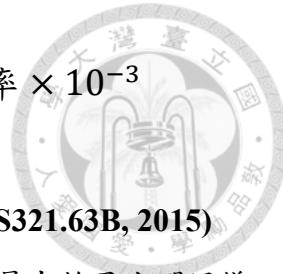
3.3.6 無定形鐵、鋁、錳：草酸銨萃取法 (pH 3.0) (McKeague and Day, 1966)

1. 精秤 2 g 風乾土於 100 mL 離心瓶中，加入 100 mL 0.2 M 草酸銨溶液 (pH 3.0)(0.2 M 草酸銨溶液和 0.2 M 草酸溶液以 1:0.75 的比例配置而成)，並在黑暗中震盪 4 小時(避免草酸根因光分解造成鐵沉澱)。
2. 加入 4 滴 0.4% superfloc (絮聚用)，劇烈震盪數秒後，靜置約 30 分鐘，並以 4000 rpm 之轉速離心 10 分鐘，收集上清液(樣品須保存在黑暗中)，並用 0.45 μm Millipore 過濾，再以原子吸收光譜儀 (AAS, Perkin Elmer, AA200) 測定溶液中之鐵、錳含量，以感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-AES, Perkin Elmer, Optima 2000DV) 測定溶液中之鋁含量，即分別為 Fe_o、Mn_o 與 Al_o。

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

1. 精秤 1 g 風乾土於 100 mL 離心瓶中，加入 40 mL 0.3 M 檸檬酸鈉 (sodium citrate, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) 溶液及 5 mL 1M 碳酸氫鈉 (NaHCO₃) 溶液，將土樣混和均勻。
2. 在 80°C 水浴中加熱 15–20 分鐘，並以玻棒間歇攪拌，加入 1 g 連二亞硫酸鈉 (Sodium dithionite, Na₂S₂O₄)，並間歇攪拌使其混合均勻，直至土壤呈灰色。另外注意溫度不超過 80°C 避免 dithionite 分解，可能會形成 FeS。
3. 樣品冷卻後加入 10 mL 鮑和氯化鈉溶液，接著以 4000 rpm 之轉速離心 10 分鐘，收集上清液並以 0.45 μm Millipore 過濾，並以原子吸收光譜儀 (AAS) 測定溶液中之鐵、錳含量，感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-AES) 測定溶液中之鋁含量，即分別為 Fe_d、Mn_d 與 Al_d。

$$\text{Fe, Mn, Al} \left(\frac{g}{kg} \right) = \text{測值} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{\text{萃取液體 (mL)}}{\text{烘乾土重 (g)}} \times \text{稀釋倍率} \times 10^{-3}$$



3.3.8 金屬全量分析 (total metal analysis)：王水消化法 (NIEA S321.63B, 2015)

1. 精秤 3 g 風乾土 (100 mesh) 置於 50 mL 燒杯中，以少量去離子水潤濕樣品。
2. 緩慢加入 21 mL HCl，在慢慢加入 7 mL HNO₃，充分混合均勻，若樣品加酸會產生氣泡，則需小心加入。
3. 室溫下，靜置至少 16 小時。
4. 加熱，蓋上錫玻璃使之可迴流，使溶液在沸騰下維持 2 小時。
5. 冷卻至室溫，用約 10 mL 0.5 N 稀 HNO₃，將樣品洗入 100 mL 定量瓶中，以 0.45 μm Millipore 過濾，並定量。
6. 以原子吸收光譜儀(AAS)測定溶液中鐵(Fe)、錳(Mn)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、銅(Cu)及鋅(Zn)之含量，感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-AES)測定溶液中之鋁(Al)含量。

※王水的量只能消化 3 克土壤中約含 0.5 克的有機碳，若有機碳超出此限，每超出 0.1 克有機碳需加入 1 mL 濃 HNO₃ 的量，且額外超出的濃 HNO₃ 量不得超過 10 mL。

計算樣品中重金屬含量：

$$\text{重金屬含量} \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{A \times V \times f \times 1000}{W \times 100 / (100 + W_{H_2O})}$$

A：檢量線求得之濃度(mg/L)。

V：樣品最後定量之最終體積(L)，0.1 L。

W：風乾土壤取樣量(g)。

W_{H2O}：土壤水分含量(%)。

f：稀釋倍率

1000： g 與 kg 之轉換

7. 以標準土 CRM 141R 驗證金屬全量之回收率，回收率需落在 80-120%。



3.3.9 序列萃取(sequential extraction)：BCR (Sutherland and Tack, 2003)

各種結合態重金屬所使用之萃取劑及萃取條件如下：

1. 酸可溶可交換態 (Acid-exchangeable fraction, F1) :

精秤 2 g 風乾土 (100 mesh)，置於 100 mL 離心瓶中，加入 40 mL 0.11 M HOAc，在室溫下以 150-175 rpm 振盪 16 小時，並以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘，上清液以 0.45 μm Millipore 進行過濾並收集於塑膠瓶中，在殘餘土樣中加入 20 mL 去離子水清洗，以 150-175 rpm 振盪 15 分鐘，再以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘後，去除上清液。

2. 鐵錳氧化物結合態 (Fe-Mn oxide bounded fraction, F2) :

將上一步驟之殘餘土樣加入 40 mL 0.5 M NH₂OH · HCl (以 HNO₃ 調整 pH 1.5)，在室溫下以 150-175 rpm 振盪 16 小時，並以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘，上清液以 0.45 μm Millipore 進行過濾並收集於塑膠瓶中，在殘餘土樣中加入 20 mL 去離子水清洗，以 150-175 rpm 振盪 15 分鐘，再以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘後，去除上清液。

3. 氧化態 (Oxidation fraction, F3) :

上一步驟之殘餘土樣加入 10 mL 8.8 M H₂O₂ (以 HNO₃ 調整 pH 2-3)，並以 85±5 °C 水浴加熱 1 小時，水浴加熱期間時而搖動，並使液體體積小於 3 mL，再加入 10 mL 8.8 M H₂O₂ (以 HNO₃ 調整 pH 2-3)，再次於 85±5 °C 水浴加熱 1 小時並使體積小於 1 mL 後，冷卻至室溫，冷卻後加入 50 mL 1M NH₄OAc (以 HNO₃ 調整 pH 2.0)，在室溫下以 150-175 rpm 振盪 16 小時，並以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘，上清液以 0.45 μm Millipore 進行過濾並收集於塑膠瓶中，在殘餘土樣中加入 20 mL 去離子水清洗，以 150-175 rpm 振盪 15 分鐘，再以 4000 rpm 之轉速離心 20 分鐘後，去除上清液。



4. 殘餘態 (Residual fraction, F4) :

上一步驟之殘餘土樣洗入玻璃燒杯中，並於 90 °C 下烘乾，消化之分析方法如 3.2.8. 金屬全量。消化後之樣品經稀釋後以原子吸收光譜儀(AAS)測定溶液中鐵(Fe)、錳(Mn)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、銅(Cu)及鋅(Zn)之含量，感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-AES)測定溶液中之鋁(Al)含量，以下列公式計算序列萃取法之回收率。(標準土為 CRM 141R)

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{F_1+F_2+F_3+F_4}{\text{重金屬全量}} \times 100$$

3.4 生物地球化學微系統供試

3.4.1 生物地球化學微系統裝置 (biogeochemical microcosm system)

為模擬水稻田土壤浸水條件與控制 Eh，採用 Yu and Rinklebe (2011) 提到之微系統裝置(microcosm apparatus)，委託協全企業有限公司設計，主機為微電腦酸鹼度/氧化還原傳送器 (PC-3110-RS, LABEL)，可以監測 Eh、pH 及溫度，藉由氧氣與氮氣自動控制氧化還原電位，使 Eh 控制在 ± 10 mV 內，並連接電腦數據紀錄器 (data logger)，每 10 分鐘紀錄一次 pH、Eh 及溫度 (圖 4)。本研究共使用兩組 MC 作為二重複，每組微系統玻璃反應槽之直徑 12 cm、高 26 cm，體積約為 2.8 L，並加氣密蓋防止落塵，預留直徑 2 cm 的取樣口並以橡皮塞稍微塞住，使反應槽內外氣體平衡，以馬達控制攪拌槳轉速，添加適當水量，使土壤溶液均勻分散，另各配有一組玻璃 pH 電極、白金 Eh 電極及溫度電極連接至微電腦傳送器，每一組 MC 配有兩台微電腦傳送器，彼此訊號相連，但分別監測 pH 與 Eh。



圖 4、微系統裝置玻璃反應槽與微電腦控制器。

Fig. 4. Microcosm apparatus.



3.4.2 微系統操作

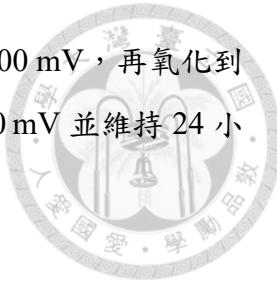
1. 校正電極：

分別以 pH 4、7 及 10 校正液對 pH 電極進行三點校正；Eh 電極以 220 mV 標準緩衝溶液校正。

2. 實驗步驟：

- 2.1 在微系統反應槽中加入 300 g 風乾土、2400 mL 去離子水，以及 30 g 稻草稈粉末，即土水比 1:8，額外添加 10% 稻草稈粉末是為了模擬水稻田間氧化還原，同時也是作為微生物生長所需之碳源，微生物也能利用氮、硫、鐵、錳，以及其他元素的氧化狀態作為電子接收者或是提供者，進而使微系統中的氧化還原電位達預設值，實驗為兩重複，以 MC1 與 MC2 表示。添加生物炭的處理則是在微系統反應槽中加入 300 g 風乾土、2400 mL 去離子水、30 g 稻草稈粉末，以及 5% 稻殼生物炭，生物炭施用量雖不符和田間施用情形，但在研究中為明顯與對照組相比，故添加 5% 生物炭。
- 2.2 將轉速設為 300 rpm，持續攪拌使土壤溶液混合均勻，使土壤粒子均勻散布，持續攪拌 7 天，使土壤溶液系統平衡並培養微生物。
- 2.3 設定數據紀錄器每 10 分鐘紀錄 Eh、pH 和溫度。
- 2.4 設定預設 Eh 上限值與下限值，以及氮氣與氧氣的流速，使土壤溶液的 Eh 維持在 250 ± 10 mV，並持續 24 小時以上。
- 2.5 以自動吸量管 (auto pipette) 取樣約 70 ml，再以 12000 rpm 高速離心 20 分鐘，並於通氮手套箱中進行過濾 ($0.45 \mu\text{m}$) 以獲得上清液，約得到 55 ml。
- 2.6 溶液樣品分作三部分 4°C 冷藏保存
 - (1) 可溶性金屬樣品 (30 mL)。
 - (2) 可溶性有機碳樣品 (10 mL)。
 - (3) 陰離子樣品 (15 mL)，取部分立即進行專一性紫外光吸收度 ($\text{SUVA}_{254 \text{ nm}}$) 測定，剩餘溶液冷藏保存。

2.7 微系統依序設定下一個 Eh，從 250 mV 開始還原至 -200 mV，再氧化到 250 mV，每次調整 50 mV。每次取樣前 Eh 須維持 ± 10 mV 並維持 24 小時，實際反應天數則需依反應平衡時間而定。



3.4.3 溶液樣品分析

1. 可溶性金屬(soluble metals)：以感應耦合電漿放射光譜儀或質譜儀(ICP-AES) 測定溶液中之Cr、Ni、Cu、Zn、Co、Fe、Mn及Mg含量。
2. 可溶性有機碳 (DOC)：以Walkley-Black濕氧化法 (Nelson and Sommers, 1982)測定溶液中之有機碳含量。
3. 陰離子：以離子層析儀 (IC, ICS-1100) 測定溶液中之Cl⁻與SO₄²⁻含量；以鉑藍法測定溶液中之PO₄³⁻含量。

鉑藍法 (Molybdenum blue)：

1. 混和試劑製備：15 mL 的鉑酸銨溶液、50 mL H₂SO₄溶液、5 mL 酒石酸錫鉀溶液和 30 mL ascorbic acid 溶液，混和而成。
 - 1.1 鉑酸銨溶液：取 4 g 鉑酸銨 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) 溶於超純水中，再以超純水定量至 100 mL。
 - 1.2 H₂SO₄ 溶液：將 70 mL 濃 H₂SO₄ 倒入 400 mL 超純水中，再以超純水定量至 500 mL。
 - 1.3 酒石酸錫鉀溶液：秤取 0.2728 g 酒石酸錫鉀溶於超純水中，定量至 100 mL。
 - 1.4 ascorbic acid 溶液：秤取 1.76 g ascorbic acid 溶於超純水中，定量至 100 mL。(ascorbic acid 易因光照而分解，要用時在配置)
2. 磷標準液：將磷酸二氫鉀於 105 °C 下烘乾兩小時冷卻後，秤取 0.4393 g 溶於超純水中，並定量至 1 L，即為 100 mg L⁻¹ P 之標準原液，再以超純水稀釋至 5 mg L⁻¹ P 之標準液。
3. 檢量線製備：分別吸取 0、1、2、3、4、5 mL 的 5 mg L⁻¹ 磷標準液於 25 mL 定量瓶中，加入 4 mL 混和試劑，以超純水定量至刻度並均勻搖晃，得到濃度 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 mg L⁻¹ 之磷檢量線。
4. 取 2.5 mL 溶液、4 mL 混和試劑並以超純水定量至 25 mL，均勻搖



晃後避光靜置呈色 30 分鐘。

5. 以分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer, MACY UV-1900PC) 測定，波長為 882 nm 。
6. 對照檢量線，計算土壤抽出液中有效性磷濃度。
4. 專一性紫外光吸收度 ($SUVA_{254\text{ nm}}$)：溶液樣品須於 24 小時內以分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer) 測定溶液於 254 nm 下之吸光度 (UVA)，並除以溶液中可溶性有機碳 (DOC) 濃度，該商數可做為可溶性有機碳之芳香性指標。(Weishaa et al., 2003)

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

UVA Calculation: $\text{UVA} = A / d$

A: 254 nm下之吸光度

d: 光徑 (1 cm)

3.4.4 土壤樣品分析

1. 土壤溶液樣品離心去除上清液後之土壤即為土壤樣品。挑選氧化還原電位為 250 mV、 -200 mV 及 250 " mV 之土壤樣品進行土壤 16S metagenomic NGS(次世代定序)，可用來了解氧化還原循環前後微生物菌相及豐富度變化。
2. 土壤微生物 DNA 萃取 (Qiagen DNeasy PowerSoil kit Protocol)：
 - 2.1 在 PowerBead Tube 加入 0.25 g 土壤後，以 Vortex 進行初步混勻，加入 60 μL solution C1，上下翻轉反覆搖勻後裝在特定的水平 Vortex Adaptor，Max Vortex 10 分鐘，以轉速 10000 xg 離心 30 秒，將上清液移至 Kit 所附之新的 2 mL Tube (約 400~500 μL ，仍帶有部分土壤粒子)。
 - 2.2 加入 250 μL solution C2，Vortex 5 秒確保混和均勻後，放入 4 °C 冰箱 5 分鐘，以轉速 10000 xg 離心 1 分鐘，將 600 μL 上清液移至 Kit 所付之新的 2 mL Tube 。

- 2.3 加入 200 μL solution C3，Vortex 5 秒確保混和均勻後，放入 4°C 冰箱 5 分鐘，以轉速 10000 xg 離心 1 分鐘，將 750 μL 上清液（吸取時會有些勉強，盡量到此體積即可）移至 Kit 所付之新的 2 mL Tube。
- 2.4 加入 1200 μL solution C4，此時管子會很滿，須小心溢出，將管子蓋緊後翻轉搖晃均勻，並用 Vortex 混合，將混合溶液取 675 μL 加入 column 後，以轉速 10000 xg 離心 1 分鐘，去除廢液。
- 2.5 重複 3 次 2.4 步驟，將溶液過完 column，加入 500 μL solution C5，以轉速 10000 xg 離心 30 秒，去除廢液，再以轉速 10000 xg 離心 1 分鐘，徹底移除 solution C5，將 column 換到新的 2 mL Tube。
- 2.6 加入 500 μL solution C6，放置 10 分鐘，以轉速 10000 xg 離心 30 秒，即完成 DNA 萃取。

3. 16S PCR 擴增

- 3.1 使用 Nano 300 將萃取 DNA 稀釋至 5 ng/ μl 。
- 3.2 PCR 配置 Master Mix 比例如下表，操作時須全程使用 Filter Tip 並盡量避免汙染。

PCR 添加之藥品	1	12
2x KAPA HiFi HotStart ReadyMix (μL)	12.5	150
Primer(F) 1 μM (μL)	5	60
Primer(R) 1 μM (μL)	5	60
DNA (5 ng/ μl)	2.5	
Total Volum (μL)	2.5	



3.3 PCR Program 如下表：

95 °C	3 分鐘	
95 °C	30 秒	25 cycles
95 °C	30 秒	
72 °C	30 秒	
72 °C	5 分鐘	
15 °C	∞	

3.4 次世代定序所需之 Library 製備

Library 製備依照 Illumina 手冊建議操作，採用 2-step PCR & dual-indexing 16S rRNA targeting Library Preparation，1st PCR 針對高變異區 (V3/V4) 擴增，2nd PCR 接上標記樣品的 index，樣品製備完成後使用 Qubit 定量 dsDNA，根據濃度 Pool 樣品，建庫後濃度約為 20~60 ng/ μL，並以 Illumina MiSeq 平台進行 16S rRNA 總體基因體定序(16S metagenomics sequencing)。

3.5 品質保證與品質管制 (QA/QC)

每測定 10 個樣品就做一次檢量線查核，且需確保實驗分析項目檢量線之回收率皆介於 80 – 120%，以確保實驗數據品質：

1. 檢量線的 R^2 值須大於等於 0.995，使用多元素標準溶液檢定準確度。
2. 土壤金屬全量回收率利用土壤標準品 (CRM 141R) 來計算，元素與回收率如：鐵(76%)，鋁(85%)，錳(99%)，鉻(59%)，鎳(100%)，銅(89%)，鋅(90%)。
3. 序列萃取回收率為四個鍵結型態濃度加總與全量分析濃度之比值。
4. 主要分析儀器包括原子吸收光譜儀 (AAS, Perkin Elmer, AA200)、感應耦合電漿放射光譜儀 (ICP-AES, Perkin Elmer, Optima 2000DV)、離子層析儀 (IC, ICS-1100) 及分光光度計 (UV-Vis spectrophotometer, Macy, UV-1900PC)。

3.6 Eh-pH 圖與化學物種分布模擬

根據土壤溶液測得的金屬及陰離子濃度，轉換成離子活度，再使用 Geochemist's Workbench 繪製不同氧化還原條件之 pH-Eh 圖，可以推估金屬離子的



物種形式。再以 Visual MINTEQ 3.2 版預測土壤微系統中的重金屬物種分布，設定溫度為 25°C，並輸入氧化條件 (250mV)、還原條件 (-200mV) 與對應的 pH 值，以及各項可溶性金屬離子、陰離子、DOC 濃度，DOC 與金屬錯合的公式選用內建的 NICA-Donnan model。

3.7 統計分析

藉由統計軟體 SAS 9.4 進行統計分析，以皮爾森相關係數來判斷兩種處理土壤之重金屬溶出量與生物地球化學因子間之關係，顯著水準訂為 $p=0.05$ 。使用統計軟體 R Studio 繪製主成分分析圖 (principal factor analysis, PCA) 來解釋重金屬溶出量與生物地球化學因子之變異，使用主座標分析 (PCoA, Principal Co-ordinates Analysis) 來解釋樣本間的變異。

第四章 結果與討論



4.1 供試土壤及生物炭基本特性

本研究供試土壤特性如表 3 所示，pH 為 5.9，屬弱酸性土壤，砂粒、粉粒含量較高，供試土壤質地等級為壤土，有機碳含量 2.3 %，陽離子交換容量為 15.6 cmol(+)/kg，游離鐵含量為 15.2 g/kg，無定型鐵含量為 8.30 g/kg，草酸銨萃取之無定型鐵含量低於 DCB 萃取之游離鐵，表示大部分的鐵以結晶型態存在。礦物經風化後產生次生性的游離鐵後，在自然環境中易形成氧化物或水合物。供試土壤主要受電鍍等表面處理業排放之鉻、鎳、銅、鋅等廢水汙染，表層土壤中 Cr 全量濃度為 299 mg kg^{-1} 、Ni 濃度為 358 mg kg^{-1} 、Cu 濃度為 1080 mg kg^{-1} 、Zn 濃度為 1010 mg kg^{-1} ，均高於台灣農地土壤汙染管制標準值(Cr : 250 mg kg^{-1} ；Ni : 200 mg kg^{-1} ；Cu : 200 mg kg^{-1} ；Zn : 600 mg kg^{-1})。

供試生物炭特性如表 4 所示，El-Naggar et al. (2018) 曾分析該稻殼生物炭的 pH 值為 10.2，屬鹼性改良劑，EC 為 0.8 dS m^{-1} ，此外，稻殼生物炭有高比例的灰份含量，灰份主要由金屬碳酸鹽類、矽酸鹽類、磷酸鹽類、硫酸鹽類及氫氧化合物所組成，可作為酸性土壤改良劑。由 SEM-EDX 觀察出，此稻殼生物炭的表面具有多孔結構和不規則凸起的粗糙/無定形結構，土壤經混和該稻殼生物炭後，與孵育前相較，可發現生物炭顆粒的表面被礦物覆蓋，與新鮮生物炭表面呈現明顯不同的形態 (El-Naggar et al., 2018)。XPS 的分析結果顯示，生物炭表面的官能基包含 sp^2C 、 C-C-H (脂肪族/芳香族 C)、 C-OH / C-O (羥基 C) 和 C=O (羧基 C)，可以藉由控制電子的轉移來增加土壤接受或提供電子的能力，有助於增加土壤懸浮液中陽離子和元素的保留 (El-Naggar et al., 2018)。



表 3、供試土壤之基本特性

Table 3 The soil properties at study soil.

Item	value
pH	5.9
texture	Loam
Sand (%)	38.6±1.3
Silt (%)	39.1±1.0
Clay (%)	22.3±2.3
Organic carbon (%)	2.25±0.08
CEC (cmol/kg)	15.6±1.52
Fe _d (g/kg)	15.2±0.44
Fe _o (g/kg)	8.30±0.25
Fe _t (g/kg)	28.1±0.49
Al _d (g/kg)	0.95±0.04
Al _o (g/kg)	0.46±0.05
Al _t (g/kg)	15.5±0.69
Mn _d (g/kg)	0.30±0.01
Mn _o (g/kg)	0.10±0.003
Mn _t (g/kg)	0.23±0.002
Cr _t (mg/kg)	299±25
Ni _t (mg/kg)	358±4
Cu _t (mg/kg)	1,080±9
Zn _t (mg/kg)	1,010±18

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



表 4、供試生物炭基本特性

Table 4 Properties of the studied rice hull biochar.

Item	value
Pyrolysis temperature (°C)	500
Moisture (%)	22.22
Mobile matter (%)	40.58
Fixed Matter (%)	1.29
Ash (%)	35.90
pH*	10.2 ± 0.02
EC* (dS/m)	0.82 ± 0.01
C (%)	20.50
N (%)	2.60
Surface area (m ² /g)	24.64
Pore volume (cm ³ /g)	0.0189
Pore size (nm)	4.8338

*1:5 v:v biochar to deionized water.

* Data are obtained from Kim et al. (2016).



4.2 鉻、鎳、銅、鋅之序列萃取結果

土壤中 Cr 全量濃度為 299 mg kg^{-1} 、Ni 濃度為 358 mg kg^{-1} 、Cu 濃度為 1080 mg kg^{-1} 、Zn 濃度為 1010 mg kg^{-1} ，其中，酸可溶可交換態(F1)是在序列萃取中最被關注的型態，此型態主要是藉由靜電吸引力將元素吸附，容易透過離子交換特性，將表面吸附之金屬離子置換出來，產生吸附-脫附作用 (Tessier et al., 1979)，Cu、Zn 的酸可溶可交換部分占全量的 29 %，其次是 Ni (11 %)，最後則是 Cr (0.13 %) (表 5)。潛在移動性部分可視為 F1 到 F3 的總和，由表 5 可知供試土壤中 Cr (240 mg kg^{-1})、Ni (246 mg kg^{-1})、Cu (1000 mg kg^{-1})、Zn (802 mg kg^{-1}) 的潛在移動性部分，分別佔其全量的 80 %、69 %、92 %、80 %，其中以鐵錳氧化物結合態(F2)比例較高。殘餘態(F4)會穩定的存在於礦物晶格中，在自然條件下不易釋出(Tessier et al., 1979)。供試土壤中鉻、鎳、銅、鋅殘餘態的比例和其他型態相較之下含量較低，由此可推斷供試土壤這些元素確實是以人為輸入土壤的來源為主，而 F1-F3 的總和高，表示金屬元素潛在移動性及生物可利用性高，其中又以銅、鋅為最主要汙染元素。



表 5、BCR 序列萃取供試土壤鉻、鎳、銅與鋅的不同化學型態分布

Table 5 Fractional concentrations of Cr, Ni, Cu, and Zn in the soils by the BCR sequential extraction (F1: Acid-exchangeable fraction, F2: Fe-Mn oxide bounded fraction, F3: Oxidation fraction, and F4: Residual fraction).

Element	Fraction				Total ^c	Recovery ^a (%)
	F1	F2	F3 (mg kg ⁻¹)	F4		
Cr	0.38±0.1 ^b	118±1.5	119±4.0	59±2.3	299±25	99
Ni	38±0.1	144±1.3	76±3.3	112±6.1	358±4	103
Cu	319±7.0	537±2.9	113±2.8	84±3.8	1,080±9	97
Zn	294±10.8	370±13.0	88±6.9	207±8.6	1,010±18	95

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

^b Dry weight based; n=3; mean ± std.

^cTotal metal content: Aqua regia method



4.3 供試土壤處理組(S)與稻殼生物炭處理組(S+BC)之土壤微系統

水稻田土壤在排水後的 Eh 值介於 200 - 400 mV，而在淹水期間 Eh 值可低至-150 mV 甚至是-200 mV，但曬田後，Eh 可提高至 500 mV 以上。為模擬水稻田氧化還原作用對金屬溶解度釋出的影響，本研究甫配製好的土壤懸浮液 Eh 值為 250 mV，通氮氣使 Eh 值降低至-200 mV，以模擬秧苗期浸水三週，然後再比照曬田方式逐步氧化，亦即使 Eh 值上升至 250 mV。實驗過程中添加 10 % 稻草稈來增加微生物的碳源，加速氧化還原反應進行，使氧化還原電位達到預設範圍(+250 mV~-200 mV)，不選擇低分子有機碳源，如澱粉或葡萄糖是因為低分子有機碳很容易被微生物利用，易造成土壤酸化，且無法在孵育全程使土壤氧化還原電位降至實驗設定值。

在生物炭處理組土壤(S+BC)中，氧化還原電位設計和供試土壤處理組(S)相同，僅額外添加 5 % 稻殼生物炭，選用稻殼製成的生物炭除了高 pH 值可以中和酸性土壤並降低金屬溶解度外，可溶性矽含量高，可以促進作物生長，還可以減少農業廢棄物的產生。由於實際模擬田間情形須花費較多的時間，再者礙於微系統槽體容量有限，且氧化還原電位可能因為碳源不夠，不足以讓微生物生長以利於氧化還原作用的進行，因此只能將試驗設計為先還原再氧化，雖無法完全仿效水稻田中氧化還原電位的改變，但仍可以觀察金屬溶解度是否會隨著氧化還原作用的進行而有所變化。

4.3.1 Eh 與 pH

供試土壤處理組(S)和生物炭處理組(S+BC)土壤懸浮液中 Eh 和 pH 隨孵育時間的變化如圖 5、圖 6 所示。供試土壤處理組(S)中整個孵育階段約為 35 天，每 10 分鐘記錄一次 Eh 和 pH，共收集 3981 次數據，氧化還原電位範圍為-200 mV 至 +290 mV，土壤懸浮液的 pH 值為 5.68 至 6.96。另外，在 19 個不同 Eh 時取樣分析溶液組成。生物炭處理組(S+BC)孵育時間為 48 天，每 10 分鐘記錄一次 Eh 和 pH，共收集 6033 次數據，氧化還原電位範圍為-203 mV 至 +348 mV，土壤懸浮液的 pH 值為 5.65 至 7.04，另外，在 19 個不同 Eh 時取樣分析溶液組成。實驗過程中 MC2 的 Eh 值較不穩定，因為氮氣輸送管有阻塞情形，因此在第 25 天時 Eh 值上升，經調整過後，Eh 值又恢復穩定下降。

兩種處理土壤的 pH 值在孵育前期時有大幅度上升，這是因為酸性土壤受到浸水影響（郭，1992），孵育中期 pH 值會穩定介於 6.5-7.0，孵育後期則隨著 Eh 的增加 pH 有逐漸降低。在還原條件下 pH 值皆有些微上升，後期在氧化條件下 pH 值也都有呈現下降的趨勢，表示兩者間關係是相反的，由皮爾森相關係數分析得知 Eh 和 pH 呈顯著負相關(S: MC1: $r = -0.406$, MC2: $r = -0.338$, $p < 0.001$; S+BC: MC1: $r = -0.299$, MC2: $r = -0.450$, $p < 0.001$) (Rinklebe et al., 2016bd)。與 Rinklebe et al. (2016d) 所提出之結果相符，即在氧化反應時，pH 降低，是由於氧化過程中 H^+ 的形成，在還原反應時，pH 值上升，是因為消耗 NO_3^- 、Mn 和 Fe 進行還原反應所需的質子。

與供試土壤處理組(S)相比，在生物炭處理組(S+BC)中發現還原條件下需要花較長的時間才可以使氧化還原電位到達預設值，推測可能是因為生物炭表面具有很多含氧官能基，如羥基 C (C-O)和羧基 C (C=O)，可能有助於土壤懸浮液中陽離子和元素的保留，會增加土壤緩衝能力，因此，耗費較多時間才能達到預設的還原狀態。在孵育後期，pH 值的下降除了因為電子活性降低產生 H^+ 之外，Cheng and Lehman. (2009)也提出可能是生物炭在氧化過程中，生物炭表面會產生具有可以釋出 H^+ 的酸性官能基，例如羧酸(carboxylic)、內酯(lactonic)和酚基(phenolic)等新的官能基。

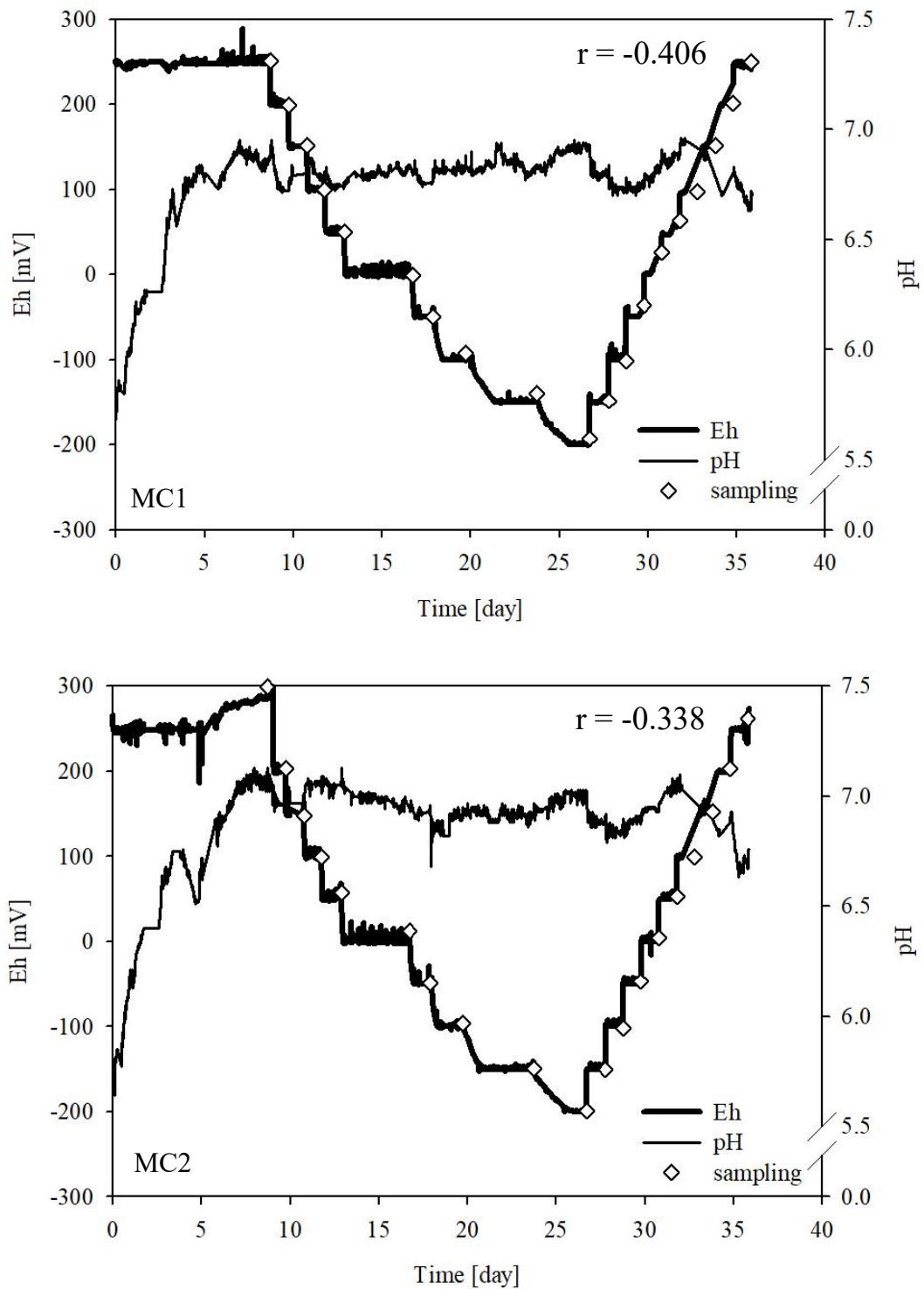
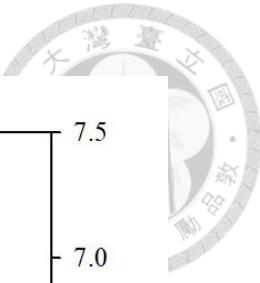


圖 5、供試土壤(S)微系統之 Eh 與 pH 變化趨勢，及土壤懸浮液採樣點。

Fig. 5. Temporal course of soil Eh and pH in the non-treated soil, and sampling points in the two microcosms (MC1 and MC2). (n=3981)

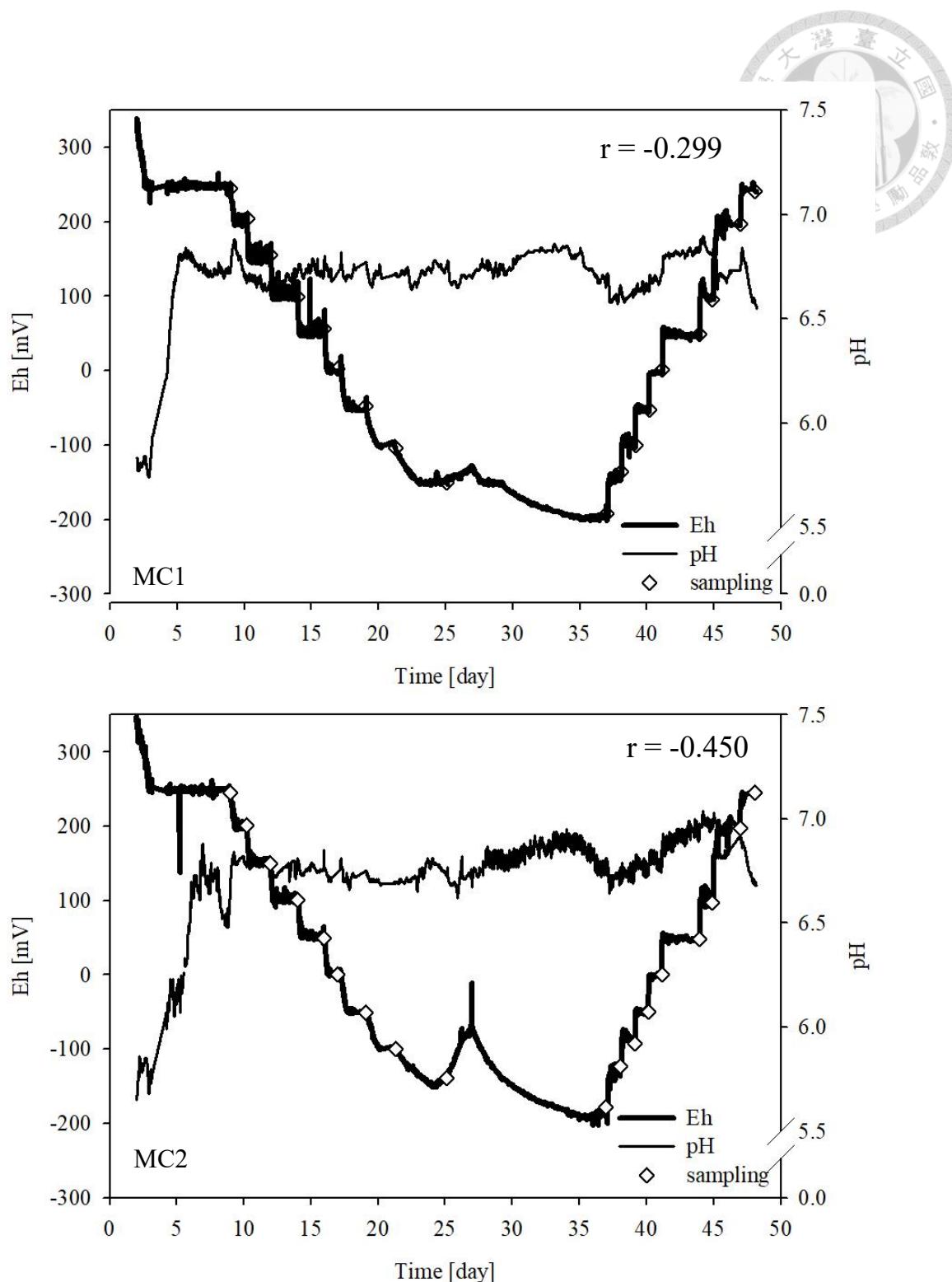


圖 6、生物炭處理組(S+BC)土壤微系統之 Eh 與 pH 變化趨勢圖，及土壤懸浮液採樣點。

Fig. 6. Temporal course of soil Eh and pH in the biochar-treated soil, and sampling points in the two microcosms (MC1 and MC2). (n=6033)



4.3.2 生物地球化學因子

兩種處理土壤中重金屬溶解度與生物地球化學因子皆會隨著孵育時間、氧化還原電位及 pH 的改變而有所變動，根據皮爾森相關係數分析可以清楚知道各因子間相關性程度的高低，表 6、表 7 分別為供試土壤(S)與生物炭處理組(S+BC)土壤各因子間相關係數表，以下也會敘述各因子間是如何受 Eh 和 pH 直接或間接影響，進而改變金屬的溶解度。

(1) 鐵、錳

圖 7 分別是利用 Geochemist's Workbench 所繪製的微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) 鐵錳之 pH-Eh 圖，由於在不同氧化還原電位下 Eh-pH 圖大致上分布結果是相同的，故以 Eh 為 250 mV 來呈現。由圖 7 可以觀察到兩種處理的土壤隨著 Eh 的下降，浸水還原轉變成 Fe(II)，錳在孵育期間不管 Eh 和 pH 如何變動皆不會影響錳的型態，均以二價錳離子為優勢物種。

圖 8 分別為供試土壤(S)和生物炭處理組土壤(S+BC)之可溶性 Fe 隨孵育時間、Eh 和 pH 之變化關係。起初供試土壤(S)的可溶性 Fe 濃度約從 0.2 mg L^{-1} 開始逐漸上升，而生物炭處理組(S+BC)則是從 2 mg L^{-1} 開始逐漸上升；在還原階段兩種處理的可溶性 Fe 隨著氧化還原電位的下降而上升，除了 Fe(III)會因為浸水還原形成 Fe(II)，增加可溶性鐵含量，此外，微生物在此階段也扮演傳遞電子的角色，催化還原反應的進行，且重新建立兼性厭氧菌和厭氧菌微生物群落。有機質含量的改變也會影響到 Fe 含量，且供試土壤(S)和生物炭處理組土壤(S+BC)之 Fe 和 DOC 的相關係數分別高達 0.62 和 0.84，呈顯著正相關，在還原條件時 DOC 溶解，會伴隨著鐵(氫)氧化物的溶出，生物炭處理組(S+BC)在還原至 -200 mV 後可溶性鐵含量和試驗處理組相比大幅增加，可能是因為添加生物炭後土壤緩衝能力較大，需要增加土壤溶液浸水時間才能到達預設 Eh 值，讓更多可溶性 Fe 可以從土壤膠體或是 DOC 中溶解出；Eh 從最還原狀態逐漸氧化，兩種處理中可溶性 Fe 含量日益增加，直到 Eh 為上升至 250 mV 時，可溶性鐵含量驟降，推測是由於還原溶解的 Fe(II)會逐漸重新再氧化形成鐵(氫)氧化物，因而降低鐵溶出量。在孵育期間，生物炭處理組(S+BC)與供試土壤(S)相比，可溶性鐵含量是增加的，除了浸水時間相對較長外，也有可能是添加生物炭會增加酚類與羧基等酸性官能基，降低 pH 值，高濃度有機

質增加對 Fe 的錯合能力，此外，在微酸至中性環境中，土壤中磷的有效性最高，增加磷酸鐵的釋出，因此生物炭處理組(S+BC)和供試土壤組(S)相比會因為酸性官能基和 DOC 含量的增加以及陰離子等生物地球化學因素，使可溶性 Fe 含量增加。

圖 9 分別為供試土壤(S)和生物炭處理組土壤(S+BC)之可溶性 Mn 隨孵育時間、Eh 和 pH 之變化關係。雖然錳(氫)氧化物較鐵(氫)氧化物容易發生氧化還原反應，但一般土壤中鐵含量較錳豐富，故可溶性 Mn 含量較可溶性 Fe 含量少，在供試土壤(S)中可溶性 Mn 濃度約從 $16 \mu\text{g L}^{-1}$ 開始逐漸上升，而生物炭處理組(S+BC)可溶性 Mn 濃度約從 $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ 開始逐漸上升，隨著孵育時間增加，可溶性 Mn 含量和 Eh 呈現相反趨勢，兩種處理在 Eh 為 -200 mV 時有最大值，供試土壤(S)為 $632 \mu\text{g L}^{-1}$ ，生物炭處理組(S+BC)則是 $679 \mu\text{g L}^{-1}$ ，試驗處理(S)中 DOC 和可溶性 Mn 之間無顯著相關，而在生物炭處理中(S+BC)可溶性 Mn 和 DOC 之間相關係數為 0.42，表示可溶性 Mn 含量的增加和 DOC 的溶解釋放有關，隨後供試土壤(S)在 Eh 約為 -150 mV 時，可溶性 Mn 含量逐漸減少，生物炭處理組(S+BC)約在 Eh 為 100 mV 時，可溶性 Mn 含量開始減少，雖然 pH-Eh 圖顯示二價錳離子為優勢物種，但還是會有部分可溶性錳因 Eh 的改變而氧化呈錳(氫)氧化物或是與陰離子交互作用形成沉澱。孵育期間，可溶性 Mn 含量和 Eh 呈顯著負相關，與 pH 值之間沒有顯著影響，表示氧化還原反應的進行和 Mn 比較有直接的關係，Shaheen et al. (2014)在乾溼交替循環實驗中也提出 Mn 對氧化還原反應較為敏感，Negra et al. (2005)指出 Mn-氧化還原循環的順序：(1)透過生物(還原菌)及非生物反應(Fe^{2+} 、 Cr(III) 、S、酚類、有機質等)將 Mn (III)還原成 Mn (II)，(2)在好氧和厭氧條件下透過生物傳遞或是自生催化將 Mn 氧化： $\text{Mn (II)} \rightarrow \text{Mn (III)} \text{、Mn (IV)}$ ，且有機配位基和磷酸鹽配位基也會參與 Mn 的氧化還原循環。

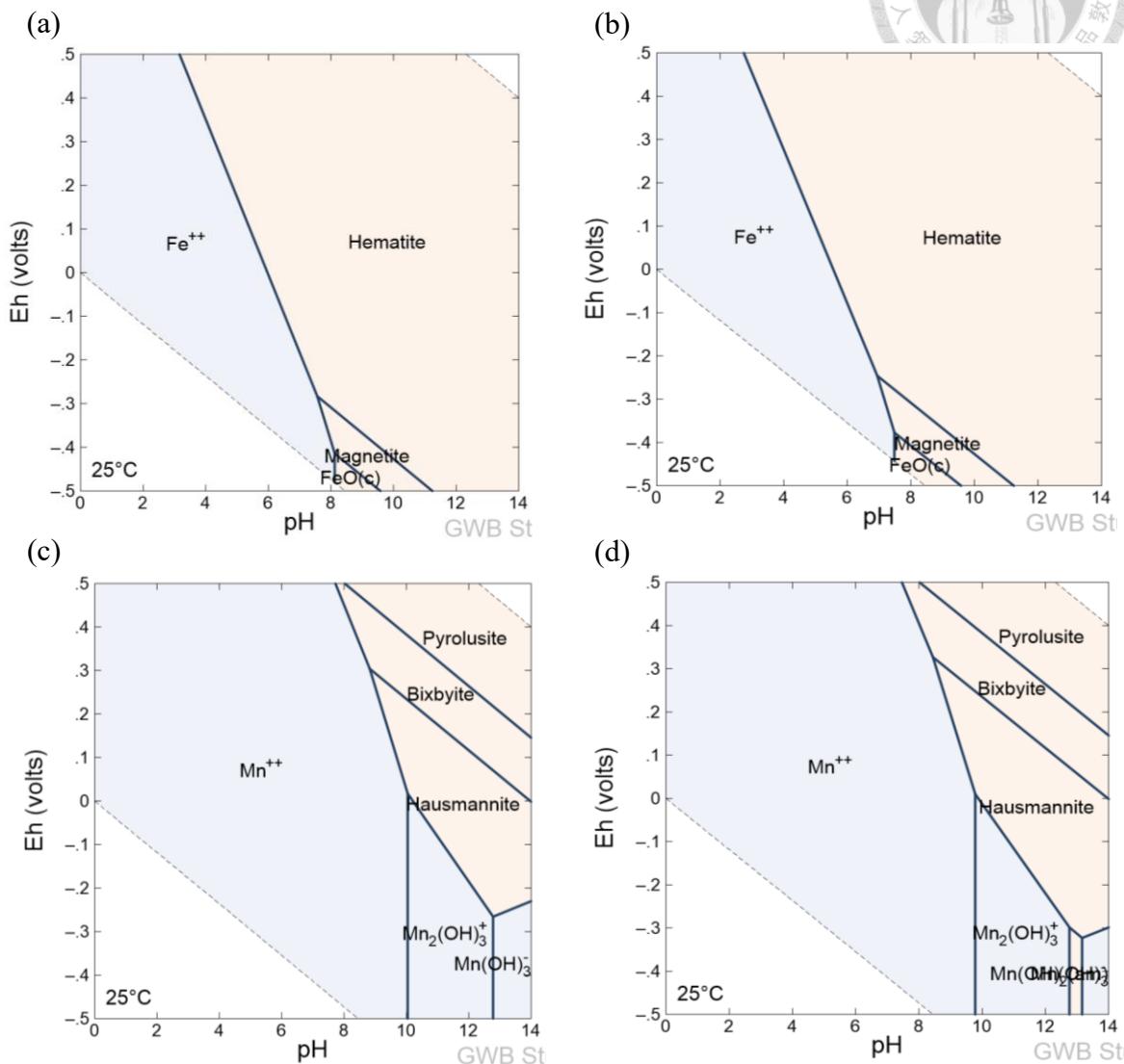


圖 7、微系統中(a)(c)供試土壤組(S)與(b)(d)生物炭處理組(S+BC) Fe、Mn 之 pH-Eh 圖。
 Fig. 7. pH-Eh diagram of Fe and Mn in the (a)(c) non-treated soil (S) and (b)(d) biochar-treated soil.

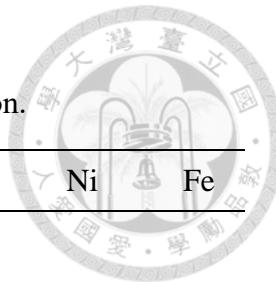


表 6、供試土壤溶液(S)生物地球化學因子之皮爾森相關係數

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

	Eh	pH	DOC	SUVA	PO_4^{3-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Cu	Zn	Cr	Ni	Fe
pH	ns											
DOC	ns	ns										
SUVA	ns	ns	-0.69 ***									
PO_4^{3-}	-0.62 ***	ns	ns	ns	ns							
Cl^-	ns	ns	0.54 ***	ns	0.52 **							
SO_4^{2-}	ns	ns	0.53 ***	ns	0.55 ***	0.88 ***						
Cu	ns	ns	0.74 ***	ns	0.45 **	0.82 ***	0.77 ***					
Zn	ns	ns	0.64 ***	ns	0.33 *	0.73 ***	0.72 ***	0.83 ***				
Cr	ns	ns	0.52 **	ns	ns	0.58 ***	0.65 ***	0.71 ***	0.81 ***			
Ni	-0.81 ***	ns	ns	ns	0.83 ***	ns	ns	0.43 **	ns	ns		
Fe	ns	ns	0.63 ***	ns	ns	0.59 ***	0.63 ***	0.76 ***	0.95 ***	0.78 ***	ns	
Mn	-0.71 ***	ns	ns	ns	0.42 *	0.34 *	ns	0.40 *	ns	ns	0.65 ***	ns

n=38

Eh: redox potential; DOC: dissolved organic carbon;

ns: not significant; *, **, and ***: significance level at $p < 0.05$, $p < 0.01$, and $p < 0.001$.

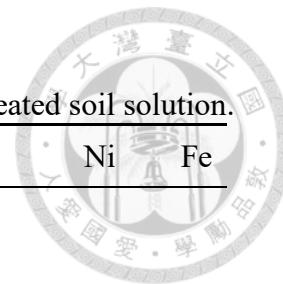


表 7、生物炭處理土壤溶液(S+BC)生物地球化學因子之皮爾森相關係數

Table 7. Pearson linear correlation coefficient (*r*) between biogeochemical factors and metals in the biochar-treated soil solution.

	Eh	pH	DOC	SUVA	PO_4^{3-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Cu	Zn	Cr	Ni	Fe
pH	ns											
DOC	ns	ns										
SUVA	ns	0.36 *	ns									
PO_4^{3-}	ns	0.37 *	0.72***	0.73***								
Cl^-	ns	ns	0.79***	0.51**	0.77***							
SO_4^{2-}	ns	ns	0.83***	0.49 **	0.78***	0.97***						
Cu	ns	0.36 *	0.84***	0.55***	0.83***	0.74***	0.81***					
Zn	ns	0.38 *	0.85***	0.56***	0.81***	0.76***	0.84***	0.95***				
Cr	0.81***	0.51 **	0.75***	ns	0.53 **	ns	0.65***	0.87***	0.99***			
Ni	ns	ns	0.89***	0.50 **	0.85***	0.77***	0.83***	0.96***	0.96***	0.95***		
Fe	ns	0.39 *	0.84***	0.55***	0.79***	0.73***	0.81***	0.93***	1 ***	0.99***	0.95***	
Mn	-0.57***	ns	0.42 *	ns	0.50 **	0.57***	0.51 **	0.52 **	ns	-0.53**	0.48**	ns

n=36

Eh: redox potential; DOC: dissolved organic carbon;

ns: not significant; *, **, and ***: significance level at $p < 0.05$, $p < 0.01$, and $p < 0.001$.

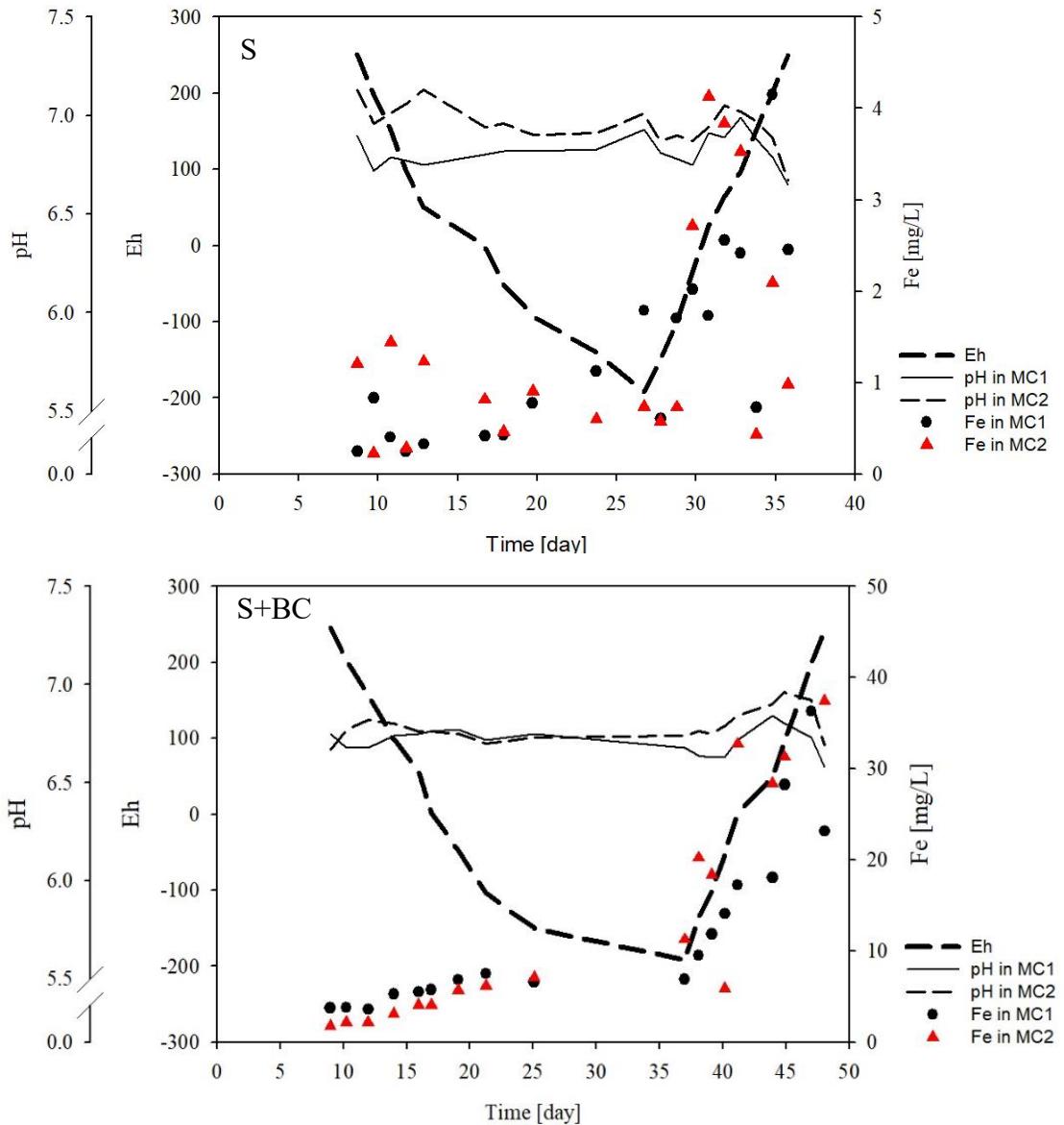


圖 8、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之可溶性 Fe 隨 Eh/pH 之變化關係。
 Fig. 8. Relationship between soluble Fe and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and biochar-treated soil.

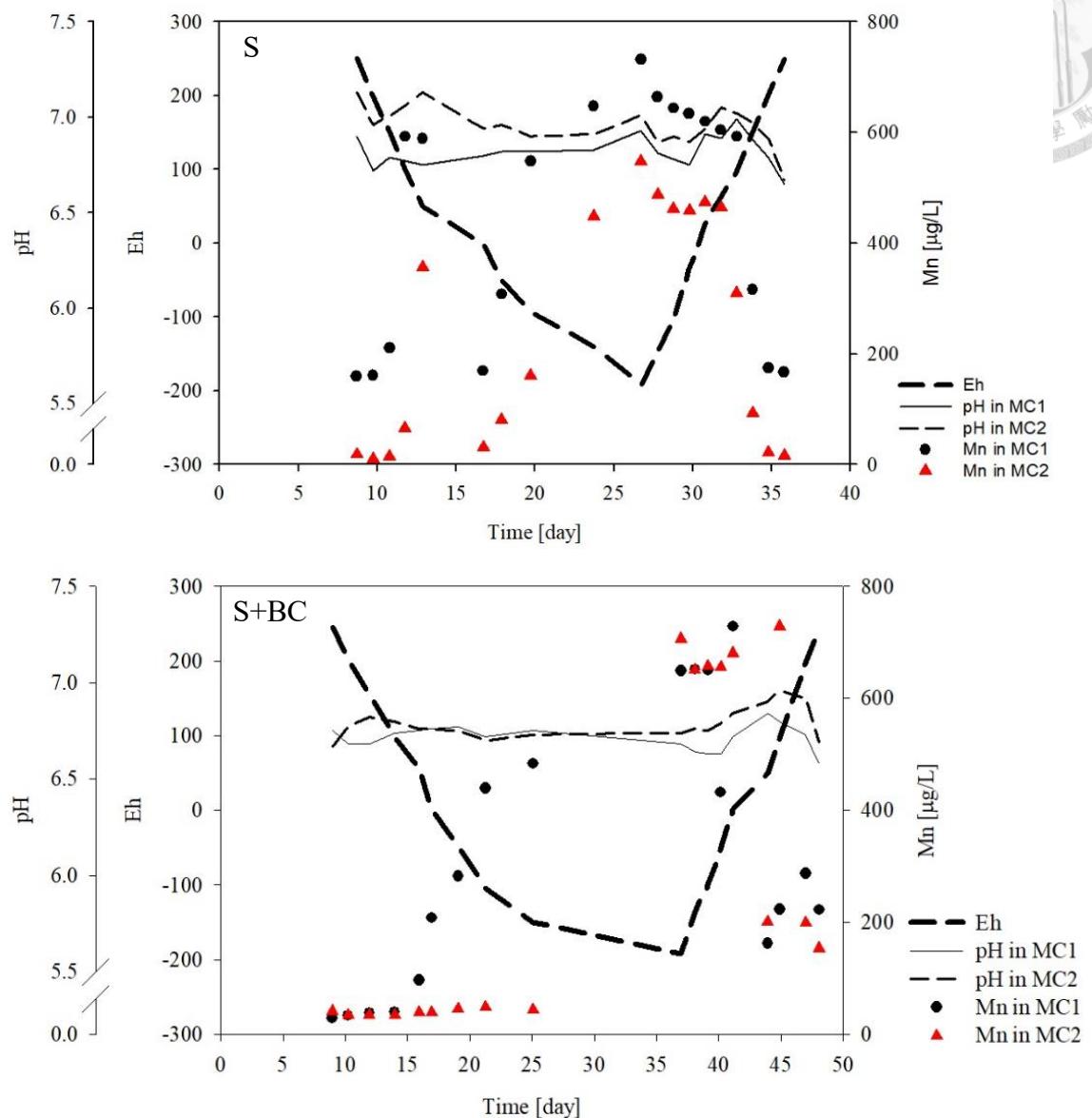
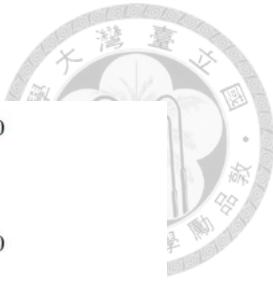
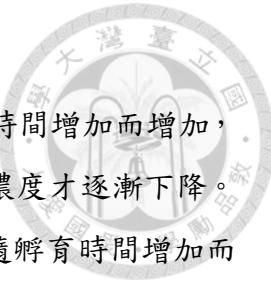


圖 9、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之可溶性 Mn 隨 Eh/pH 之變化關係。
Fig. 9. Relationship between soluble Mn and Eh/pH in the MC1 and MC2 non-treated soil and biochar-treated soil.



(2) DOC 與 SUVA_{254 nm}

供試處理土壤(S)初始濃度為 45 mg L^{-1} ，且 DOC 濃度隨孵育時間增加而增加，在第 30 天出現最大值，濃度為 180 mg L^{-1} ，直到第 35 天，DOC 濃度才逐漸下降。生物炭處理土壤(S+BC)初始濃度約為 123 mg L^{-1} ，DOC 濃度亦隨孵育時間增加而上升，在第 47 天出現最大值，濃度為 339 mg L^{-1} ，隨後 DOC 濃度下降(圖 10)，由圖 10 可知生物炭的添加會增加土壤懸浮液中 DOC 之含量。Shaheen et al. (2014) 觀察出不論是 pH 偏中鹼性的三角洲沖積平原或是偏弱酸性的水稻田土壤，與氧化條件下相比較，其 DOC 濃度皆在還原條件下有最大值，Shaheen et al. (2014) 並做出兩個假設，第一個假設是假定可溶性有機物質(DOM)是從與鐵錳(氫)氧化物具有很強吸附性質的有機質(OM)中溶出的，當土壤浸水飽和時，通常使用氧氣作為 OM 氧化最終電子受體的微生物將轉變為錳和鐵的電子受體，導致鐵錳(氫)氧化物的還原溶解，促進 OM 等相關物質的釋放。第二個假設是，假定 DOM 釋放是由於在還原條件下，土壤微生物產生可溶性有機代謝物。Kalbitz et al. (2000) 也認為微生物代謝產物可能佔土壤 DOM 很大的比例，此外，微生物體也提供潛在 DOM 的重要組成 (Yavitt and Fahey., 1984)。

從圖 10 雖然可以觀察到 DOC 濃度隨 Eh 降低而逐漸增加的情形發生，但 Eh 和 DOC 之間相關性並未達顯著水準，且再氧化階段 DOC 濃度也未如預期快速下降，可能是因為鐵(氫)氧化物量增加而提高 DOC 的吸附量，在供試土壤(S)中 DOC 和 Fe 之間具有顯著相關性，生物炭處理土壤(S+BC)中，DOC 則是和 Fe、Mn 皆呈正相關，且可溶性 Fe 的影響大於可溶性 Mn，再次證明 DOC 的釋出和鐵錳的移動是具有關聯的。

專一性紫外光吸收度(SUVA_{254 nm})定義為水樣在特定 UV 光波長下的吸光度對可溶性有機碳(DOC)濃度標準化，可以作為土壤中可溶性芳香烴碳(Dissolved aromatic carbon, DAC)的指標。SUVA_{254 nm} 值越低表示有較多低碳鏈小分子有機碳，較高則表示有比較多結構較複雜的芳香碳化合物 (Weishaar et al., 2003)。在供試土壤(S)中，水樣在特定 UV 光波長下的吸光度是日漸上升的，表示有越多 sp^2 的碳生成，包含芳香烴類、烯類物質，但由於 DOC 濃度的不穩定，再進行標準化後 SUVA_{254 nm} 值呈現不規則跳動，僅在第 30-35 天可以明顯看出 SUVA_{254 nm} 隨孵育時間的增加而增加，表示隨時間增加，有較多不易分解的物質生成。在生物炭處理土壤

(S+BC)中，SUVA_{254 nm}隨孵育時間增加而增加，SUVA_{254 nm}的增加符合微生物先分解結構簡單的有機質，剩下結構較複雜的芳香烴物質，增加至 Eh 為 100 mV 時有最大值，隨後 SUVA_{254 nm}開始下降，與供試土壤(S)結果不一致，在氧化階段，pH 值下降，-OH 因質子化作用使土壤礦物相表面帶正電荷，進而誘導有機質吸附並形成具有帶負電和較少芳香性有機分子的錯合物 (Shaheen et al., 2014)，且 SUVA_{254 nm}與其他金屬及陰離子皆成正相關，金屬和陰離子可能也會吸附結構較複雜的芳香烴物質，同時優勢微生物族群的改變，分泌之小分子代謝物質的量也會有所不同，進而降低 SUVA_{254 nm}。

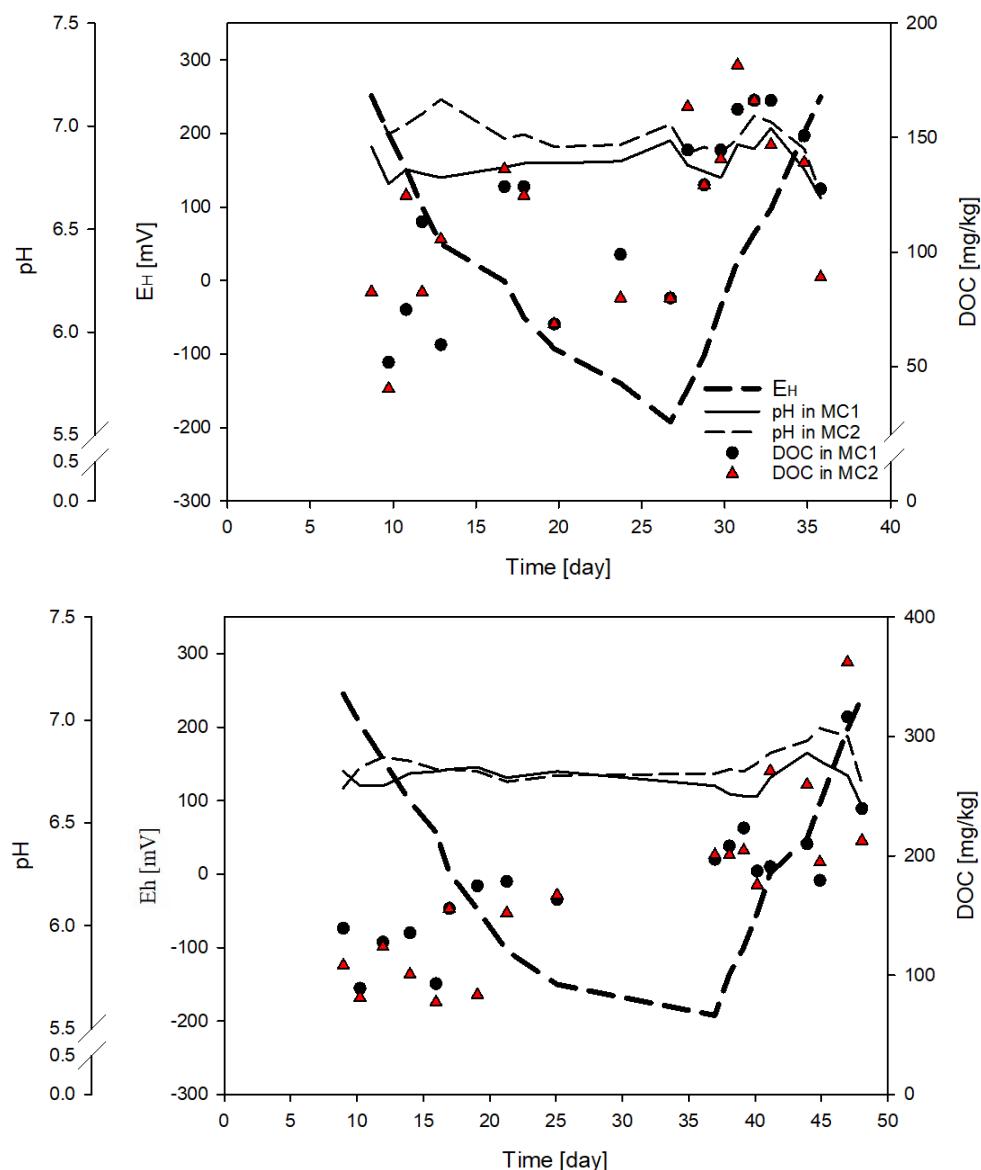
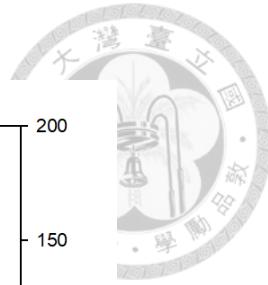


圖 10、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之DOC隨Eh/pH之變化關係。
Fig. 10. Relationship between DOC and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.

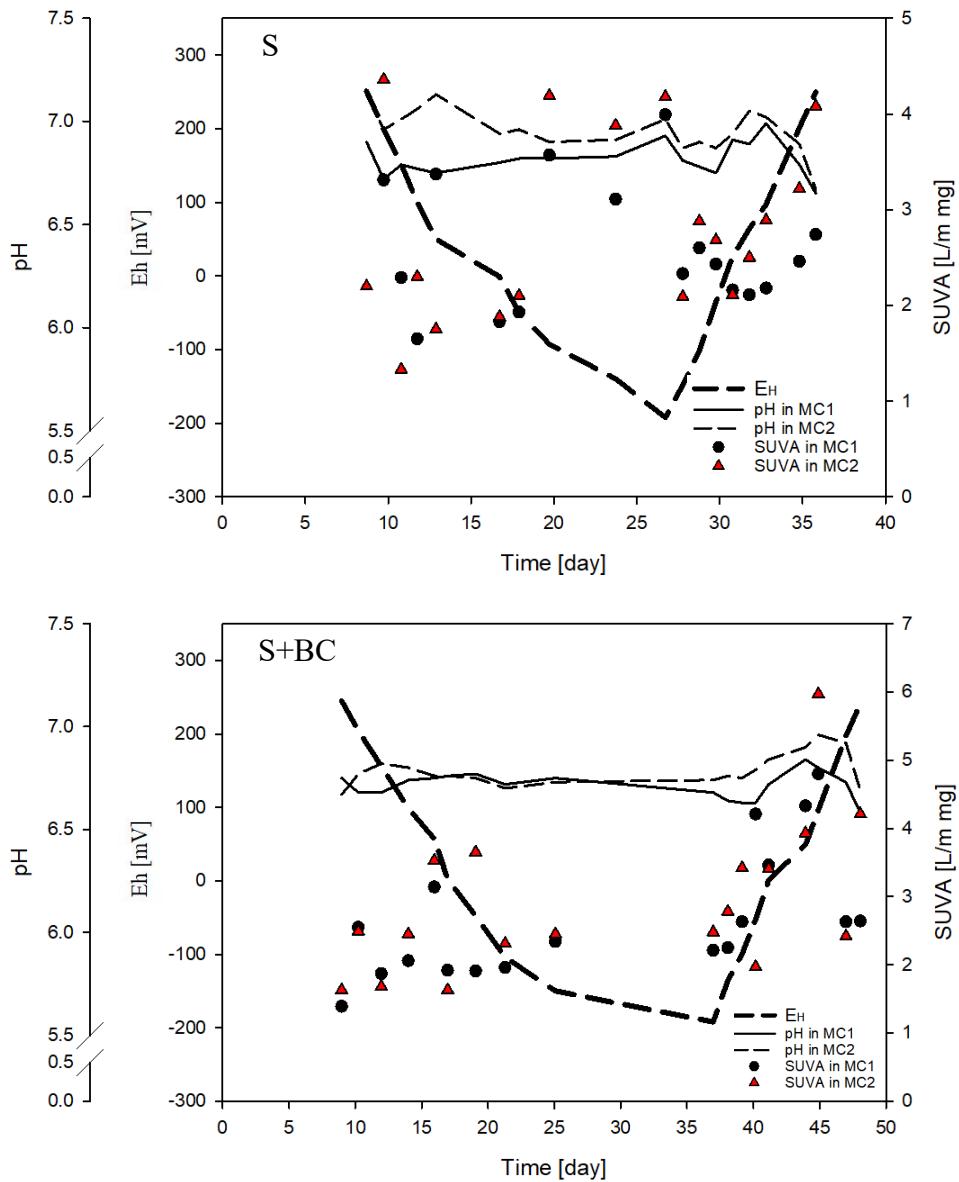
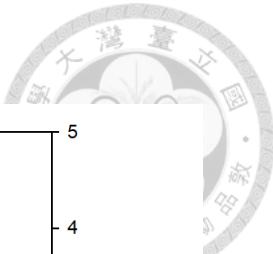
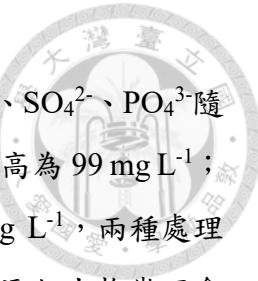


圖 11、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 SUVA_{254 nm} 隨 Eh/pH 之變化關係。
Fig. 11. Relationship between SUVA_{254 nm} and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.



(3) 陰離子濃度變化

圖 12、13 分別為供試土壤(S)和生物炭處理土壤(S+BC)其 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 隨 Eh/pH 之變化關係圖。供試土壤(S)中 Cl^- 濃度最低為 60 mg L^{-1} ，最高為 99 mg L^{-1} ；生物炭處理土壤(S+BC)中 Cl^- 濃度最低為 47 mg L^{-1} ，最高為 89 mg L^{-1} ，兩種處理 Cl^- 濃度皆隨孵育時間增加而增加，且處理間濃度差異不大，表示添加生物炭不會影響土壤溶液中 Cl^- 的存在。氯鹽在水體中主要以 Cl^- 的形式存在，在孵育環境中， pH 多為弱酸性偏中性，對陰離子的吸附力較弱。兩種處理間 Cl^- 不受 Eh 、 pH 的影響，彼此間無顯著差異，但 Cl^- 和 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 會藉由吸附反應與 DOC 競爭土壤中的吸附位點，影響土壤溶液 DOC 的含量，且 Cl^- 也有可能會參與金屬的動態平衡反應， Cl^- 和金屬離子反應，可以是形成錯鹽增加金屬溶解度或是產生沉澱降低其移動性，故彼此間呈顯著正相關。

供試土壤(S)中 SO_4^{2-} 濃度最低為 107 mg L^{-1} ，最高為 132 mg L^{-1} ；生物炭處理土壤(S+BC)中 SO_4^{2-} 濃度最低為 93 mg L^{-1} ，最高為 126 mg L^{-1} ，兩種處理 SO_4^{2-} 濃度皆隨孵育時間增加而增加，且處理間濃度差異不大。兩處理中， SO_4^{2-} 和 Eh 之間無顯著關係，另外， SO_4^{2-} 的濃度與 DOC 正相關，這可能是由於土壤中的 S 某一部分以有機形式存在，且 S 對 OM 具有很強的親和力，在好氧和厭氧條件下有異營微生物有助於有機硫的礦化，會增加 SO_4^{2-} 在土壤還原和氧化條件下的溶解度，因此 SO_4^{2-} 與 OM 轉化和土壤微生物的活性密切相關。

供試土壤(S)中， PO_4^{3-} 初始濃度為 0.77 mg L^{-1} ，隨著 Eh 的還原在 $\text{Eh} = -200 \text{ mV}$ 時， PO_4^{3-} 最高為 5.10 mg L^{-1} ，隨後 PO_4^{3-} 濃度開始下降；生物炭處理土壤(S+BC)中 PO_4^{3-} 初始濃度最低為 0.99 mg L^{-1} ，在 Eh 再氧化為 100 mV 時有最大值，濃度為 7.19 mg L^{-1} ，隨後 PO_4^{3-} 濃度亦開始下降。供試土壤中 PO_4^{3-} 與 Eh/pH 無顯著關係，在生物炭處理中 PO_4^{3-} 與 Eh 無顯著關係但與 pH 有相關性。在氧化還原條件中可以透過影響土壤中活性鐵的含量，間接影響土壤對磷吸脫附特性，在 Eh 再氧化為 100 mV 時， PO_4^{3-} 有最大值，是因為氧化重新生成之鐵(氫)氧化物具有較大的比表面積，有利於增加磷的吸附位點 (陳等，2010)，因此 PO_4^{3-} 含量減少。

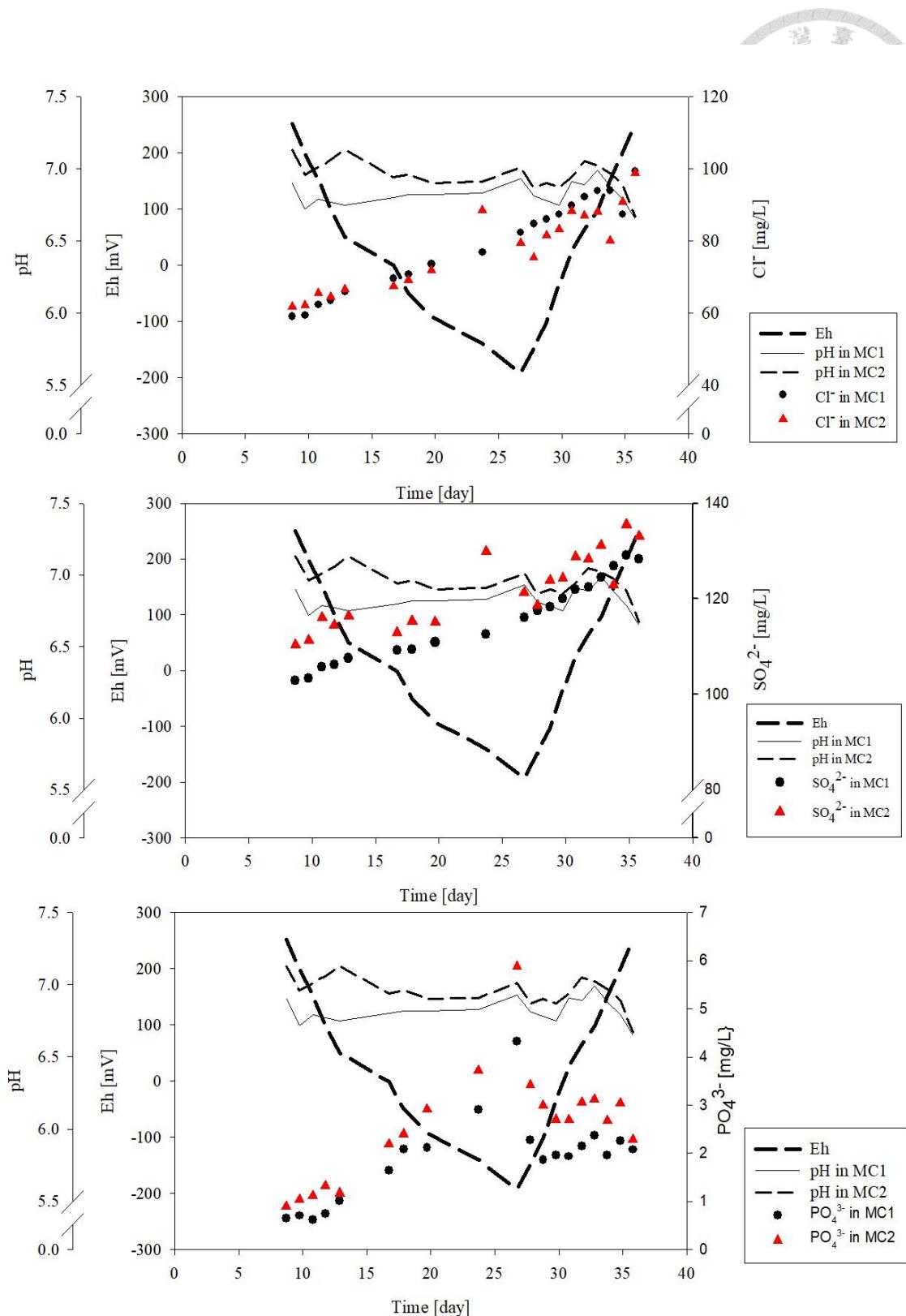


圖 12、供試土壤(S)之 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 隨 Eh/pH 之變化關係。

Fig. 12. Relationship between Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil.

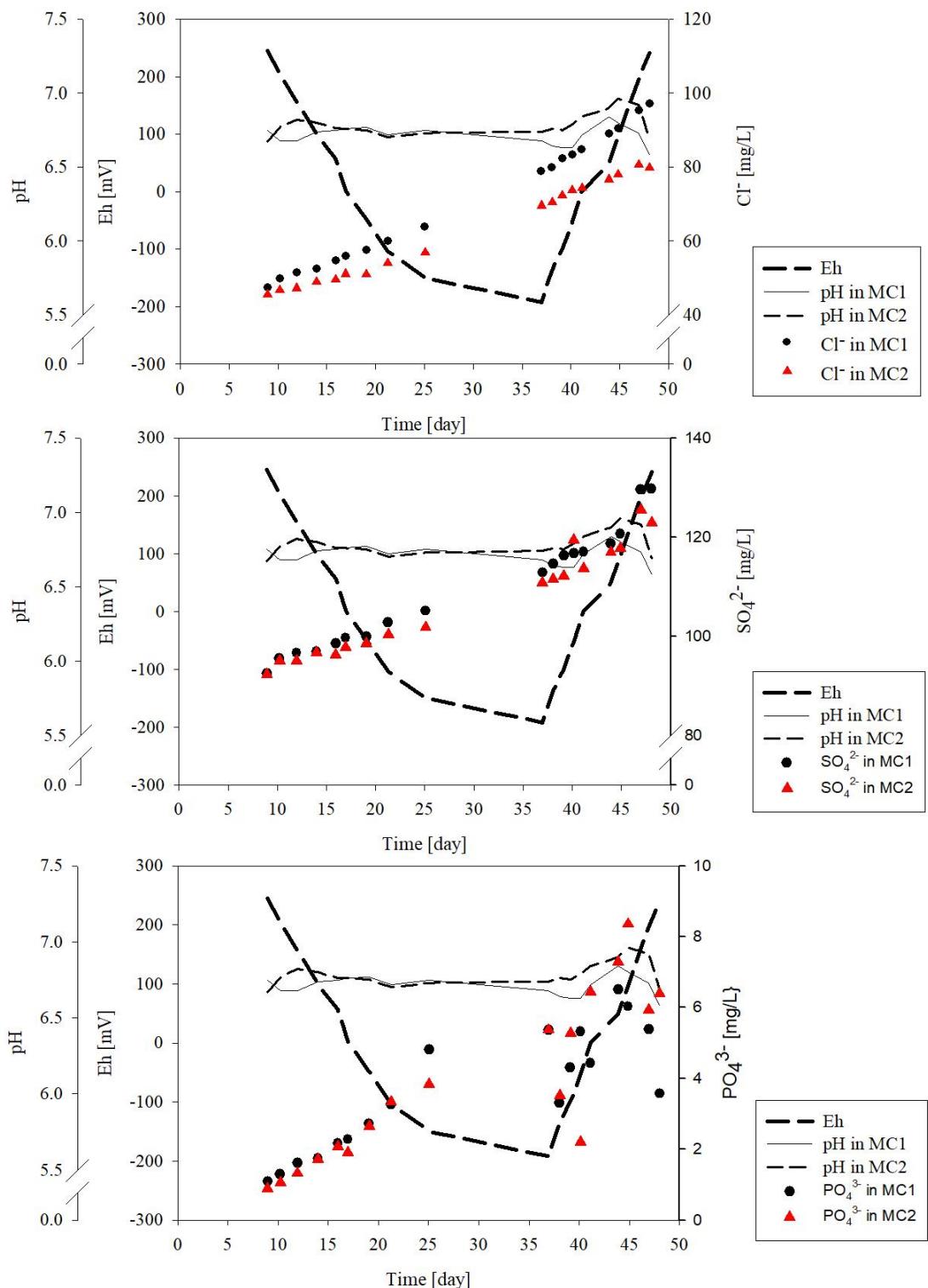


圖 13、生物炭處理土壤(S+BC)之 Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻隨 Eh/pH 之變化關係。
 Fig. 13. Relationship between Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the biochar-treated soil.



4.3.3 鉻、鎳、銅、鋅之溶解度

(1) 鉻

在微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Cr 之 pH-Eh 圖中(圖 14)，得知 Cr 在兩種處理土壤孵育實驗中，皆以 Cr_2O_3 為優勢物種，在序列萃取中，Cr 主要分布在鐵錳氧化物結合態(F2)及可氧化結合態(F3)，推測 Cr 會因為氧化還原作用而釋出。供試土壤(S)及生物炭處理(S+BC)土壤之 Cr 隨 Eh/pH 之變化關係如圖 16，在供試土壤(S)中，Cr 的溶出量先隨著 Eh 下降而下降，當 Eh < 0 mV 時，Cr 濃度隨孵育時間增加開始上升，最大值約為 $120 \mu\text{g L}^{-1}$ ，反應初期，Cr 的溶出量高，但隨著 Eh 下降，Cr 濃度降低，在低 Eh 值時，因為腐植酸可以作為電子傳遞者或微生物與金屬之間的載體，使吸附在有機質表面上的 Cr 伴隨著 DOC 的釋放而溶出，Cr 可以和有機質錯和形成 Cr (III)有機配體錯合物保留在土壤溶液中，增加土壤溶液中可溶性 Cr 含量，Cr 和 DOC 之間呈正相關，證實 Cr 和 DOC 之間會互相反應，抑或是 Cr 會吸附在鐵(氫)氧化物及有機質的表面，隨著還原溶解作用間接將 Cr 釋出，增加 Cr 在還原條件下的溶出。

在生物炭處理組(S+BC)中，Cr 和 Eh 之間具有高相關性，起初 Cr 的溶出量幾乎沒有釋出，可能是在 Eh 較高時主要物種為移動性相對較低的 Cr (III)，或是在氧化狀態下，Cr 會吸附鐵氧化物的表面，或與鐵氧化物發生共沉澱反應，故 Cr 濃度低 (Shaheen et al., 2014)，直到 Eh 還原至-150 mV 下時，才有少量的 Cr 因 DOC 還原溶解作用釋出，之後隨 Eh 的上升，Cr 的溶出量急遽上升，最大溶出量約為 $1200 \mu\text{g L}^{-1}$ ，遠大於供試土壤(S)，主要是因為添加生物炭後 DOC 的含量及鐵的釋出均大於未添加生物炭時，增加與 Cr 形成錯合物的能力，進而增加 Cr 的溶解度。

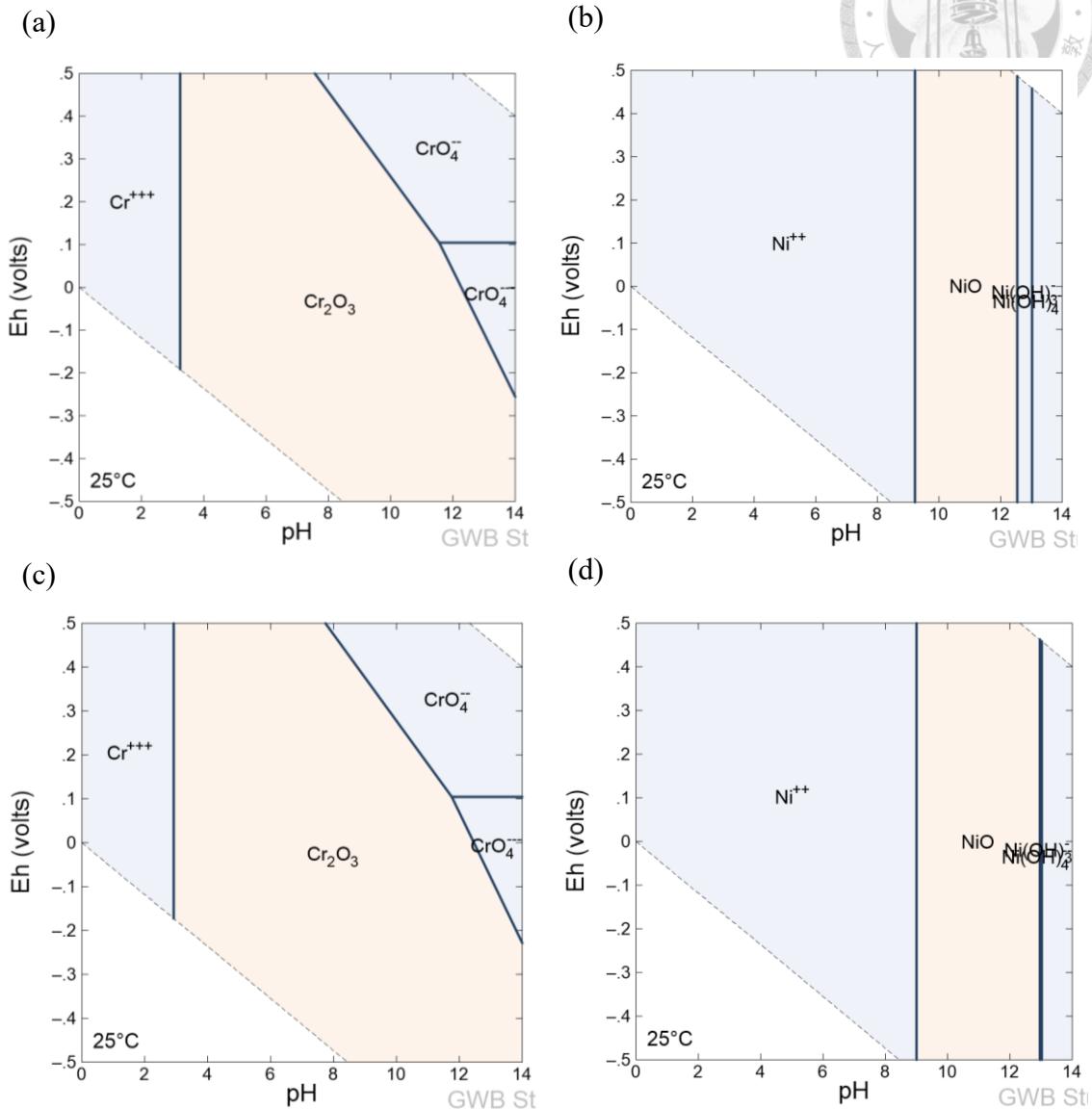
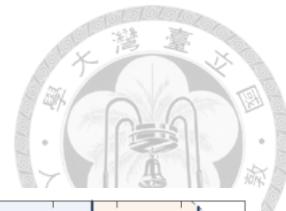


圖 14、微系統中(a)(c)供試土壤組(S)與(b)(d)生物炭處理組(S+BC) Cr、Ni 之 pH-Eh 圖。

Fig. 14. pH-Eh diagram of Cr, Ni in the (a)(c) non-treated soil (S) and (b)(d) biochar-treated soil.

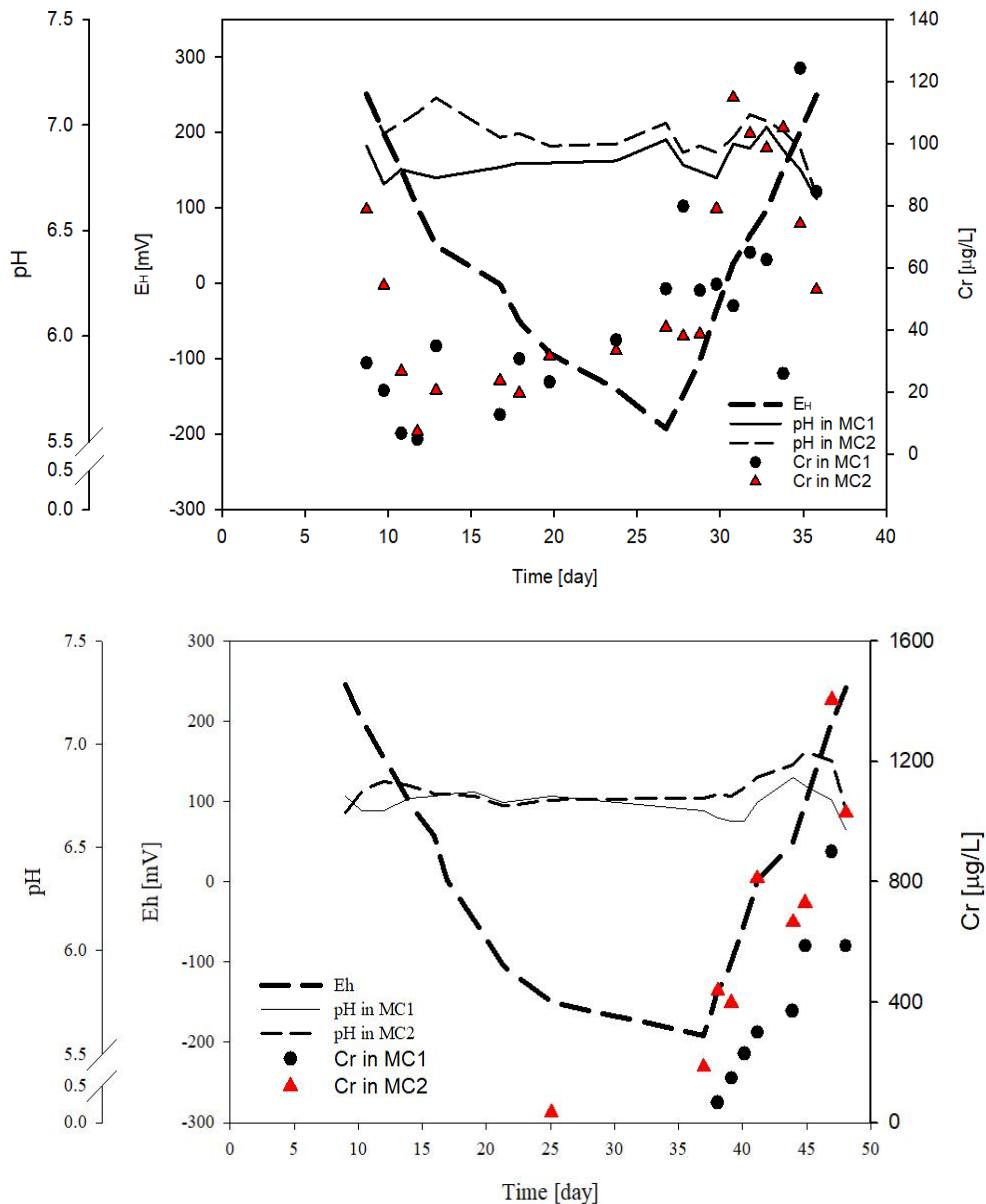
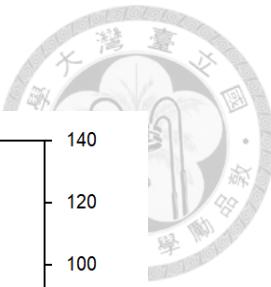


圖 15、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Cr 隨 Eh/pH 之變化關係。
 Fig. 15. Relationship between Cr and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.



(2) 鎳

微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Ni 之 pH-Eh 圖(圖 14)，從圖 14 得知，Ni 在兩種處理土壤孵育實驗中，皆以 Ni(II)為優勢物種，在序列萃取中，Ni 主要分布在鐵錳氧化物結合態(F2)及殘餘態(F4)，推測 Ni 也會因為氧化還原作用而釋出。在供試土壤(S)中，Ni 的溶出量先隨著 Eh 還原而上升，當 Eh 為 -200 mV 時，有最大值約為 $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ，隨後，Ni 濃度隨孵育時間增加及 Eh 氧化後開始下降，與 Eh 呈顯著負相關，且 Ni 整體趨勢和 PO_4^{3-} 是相同的，推測可能是和磷酸鹽反應，使 Ni^{2+} 沉澱，降低其溶出；與試驗處理不同的是，生物炭處理組(S+BC) 中，Ni 的溶出量皆隨著孵育時間的增加而增加，最大濃度約為 $400 \mu\text{g L}^{-1}$ (圖 16)。

Ni 在土壤溶液中以 Ni^{2+} 形式存在為親水性離子，可以與無機和有機配體錯合，或與懸浮的礦物膠體結合，也可以與鐵錳氧化物形成共沉澱或吸附到其表面。可溶性有機配位基有許多帶負電的官能基團，如小分子的羧酸、氨基酸和黃酸，在土壤溶液中具有高錯合和吸附陽離子的能力 (Du Laing et al., 2009)，鐵錳氧化物被視為土壤中與 Ni 重要的黏合劑，故 Ni 有機錯合物的形成取決於 DOC、Fe、Mn 的量 (Kabata-Pendias, 2011; Uren, 1992)。由於 Ni 與有機配體形成相對穩定的錯合物，因此，在還原階段 DOC、Fe、Mn 的大量釋出促進 Ni 的釋放 (Ma and Hooda, 2010)，在供試土壤(S)中，Mn 和 Ni 之間呈正相關，在生物炭處理(S+BC)中，Fe、Mn 和 Ni 之間有顯著相關性，因此，可以證明 Ni 會被 DOC 及鐵錳氧化物吸附。S 在氧化還原循環中遵循其化學反應，氧化時形成 SO_4^{2-} ，還原時則形成硫化物，Ni 和 SO_4^{2-} 之間的正相關可能由於酸性揮發性硫化物的氧化，使得 Ni 從土壤中釋放出來 (Du Laing et al., 2009)。在還原期間，Ni 濃度的增加和前人研究相似，但在氧化條件下卻是相反的，在 Frohne et al. (2011) 假設在氧化條件下 Ni 溶出量增加的原因有二：(1)弱酸性環境可以避免金屬與鐵錳氧化物形成共沉澱，(2) 在氧化條件下形成可移動的金屬-DOC 錯合物可能抑制金屬與鐵(氫)氧化物共沉澱。

在生物炭處理組(S+BC)中，Ni 濃度的升高比較近似於和 DOC 形成錯和物，因為在實驗階段，pH 值改變的幅度不大，故推測 pH 的影響較小。

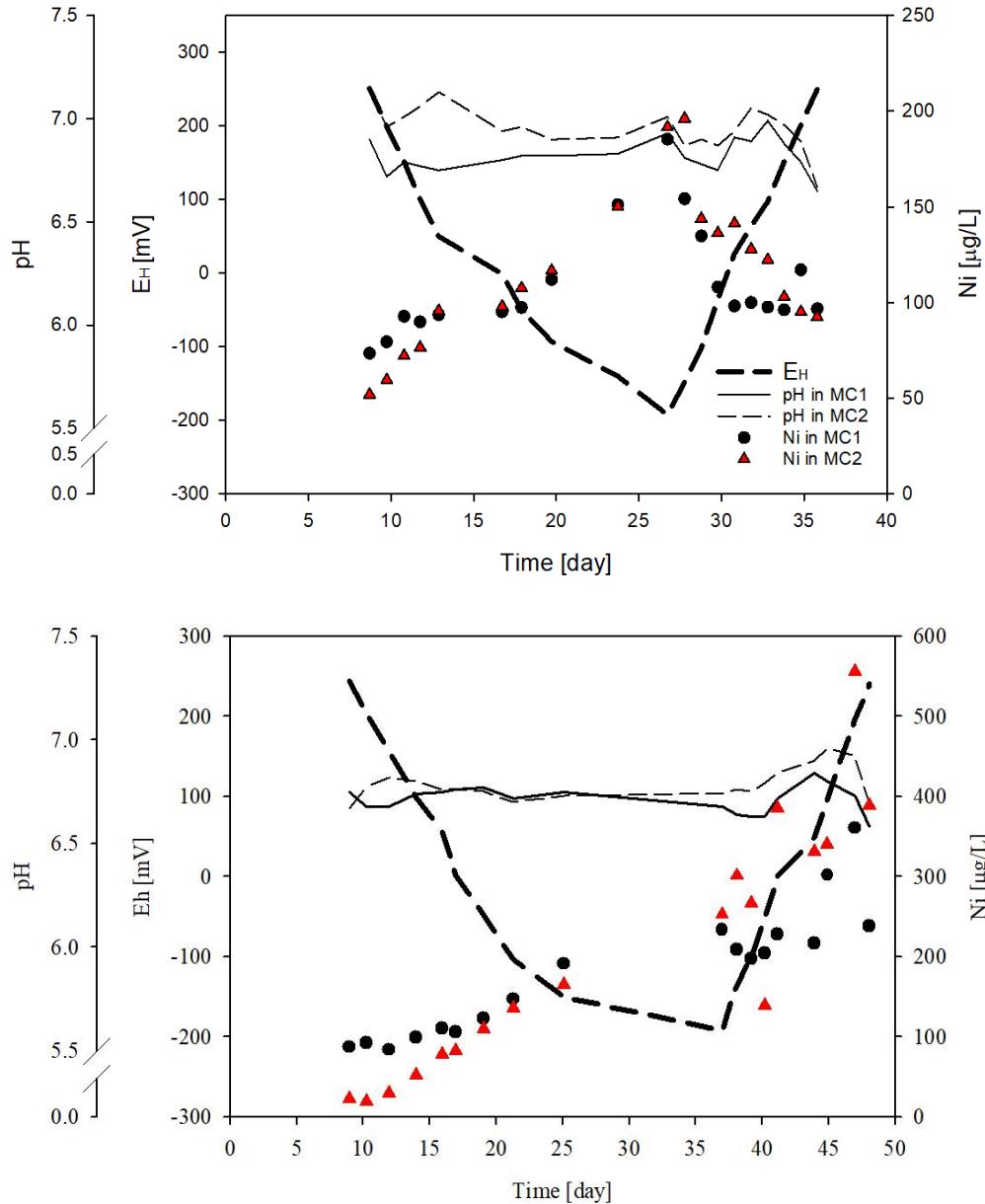
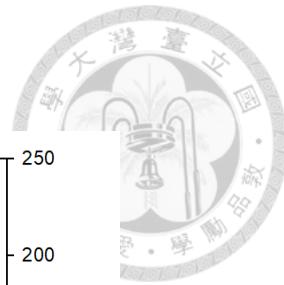


圖 16、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Ni 隨 Eh/pH 之變化關係。

Fig. 16. Relationship between Ni and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.



(3) 銅

微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Cu 之 pH-Eh 圖(圖 17)，從圖 17 得知，Cu 在兩種處理土壤孵育實驗中，pH 小於 6，Eh 大於 200 mV 時，皆以 Cu^{2+} 為優勢物種，隨 pH 增加及 Eh 的下降，優勢物種轉變為赤銅礦(Cuprite, Cu_2O) 或是銅(Copper, Cu)存在。在序列萃取中，Cu 主要分布在酸可溶可交換態(F1)及鐵錳氧化物結合態(F2)，表示 Cu 會因為環境 pH 值及氧化還原作用的改變影響其釋出量。不論是在供試土壤處理(S)或是生物炭處理中(S+BC)中，Cu 的濃度皆隨孵育時間增加而增加，但供試處理(S)在後期氧化時，可溶性 Cu 含量有略微下降(圖 18)。

在還原條件下，Cu (II)可以接收 Fe (II)和微生物的電子，可以還原為移動性較高的 Cu (I)，故在兩種處理中可溶性 Cu 濃度皆隨 Eh 下降而上升。Cu 的移動和 Fe、Mn 的釋出具有一定關係，表示 Cu 可能會和鐵錳氧化物形成共沉澱或釋放到土壤溶液中，由表 6、表 7 中的相關係數可知 Fe 對 Cu 的影響大於 Mn，故隨著 Eh 的逐漸增加，理論上可溶性 Cu 會和鐵氧化物形成共沉澱，降低土壤溶液中可溶性 Cu 的含量，但由於 Cu 和 DAC 的親和力高於 Fe、Mn，故可能會抑制 Cu 與鐵錳氧化物產生沉澱或吸附反應。

在後期氧化條件下，DAC 的作用可能可以解釋 Cu 增加的原因。與試驗處理(S)相比，生物炭處理組(S+BC)有較高的 SUVA_{254 nm}，表示含有較多的芳香烴化合物，且與 DOC 相比，Cu 和 SUVA 之間存在強烈的正相關關係，此外，DAC 具有更高的反應性和更高的 Cu 錯合能力，故在氧化條件下可能形成具移動性的 Cu-芳香族碳化合物錯合物，增加 Cu 的溶出量 (Frohne et al., 2011)。金屬/DOC 的比值可以表示金屬與 DOC 的錯合強度 (Jansen et al., 2002)。Cu 與 DOC 的比值影響 Cu 與 DOC 錯合的強度，在低 Cu/DOC 比值時，Cu 與強配位體如含氮或含硫之官能團結合，在高 Cu/DOC 比值時，Cu 可能與較弱的羧基和酚基團結合，因此，在氧化條件中 Cu 的濃度會高於還原條件。

Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 也可能參與土壤中 Cu 的釋放。可溶性 Cu 與 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 呈正相關，由於可溶性 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 濃度的增加，金屬可以作為可溶性陰離子錯合物從土壤中釋出。

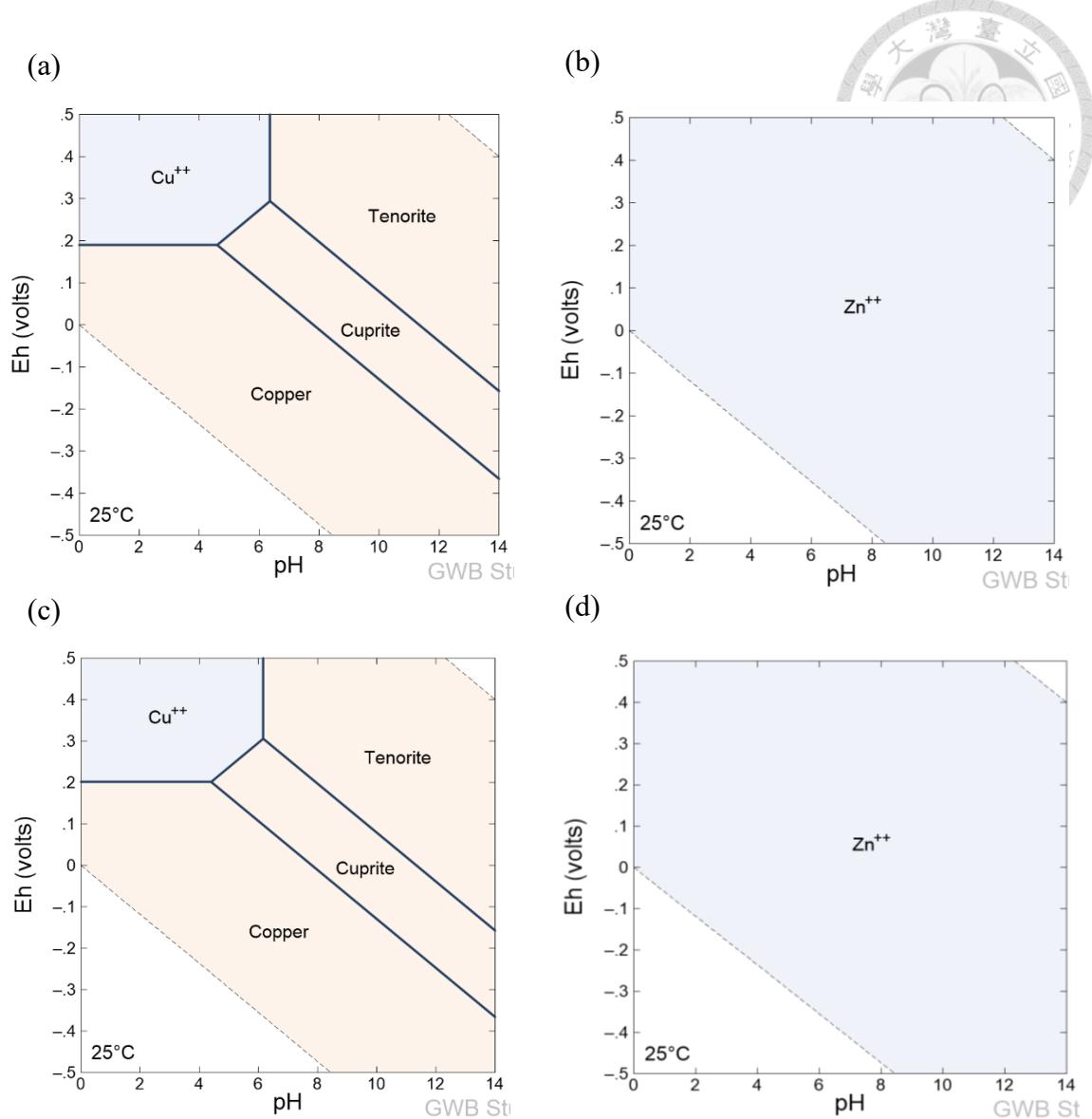


圖 17、微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Cu、Zn 之 pH-Eh 圖。
 Fig. 17. pH-Eh diagram of Cu, Zn in the (a)(c) non-treated soil (S) and (b)(d) biochar-treated soil.

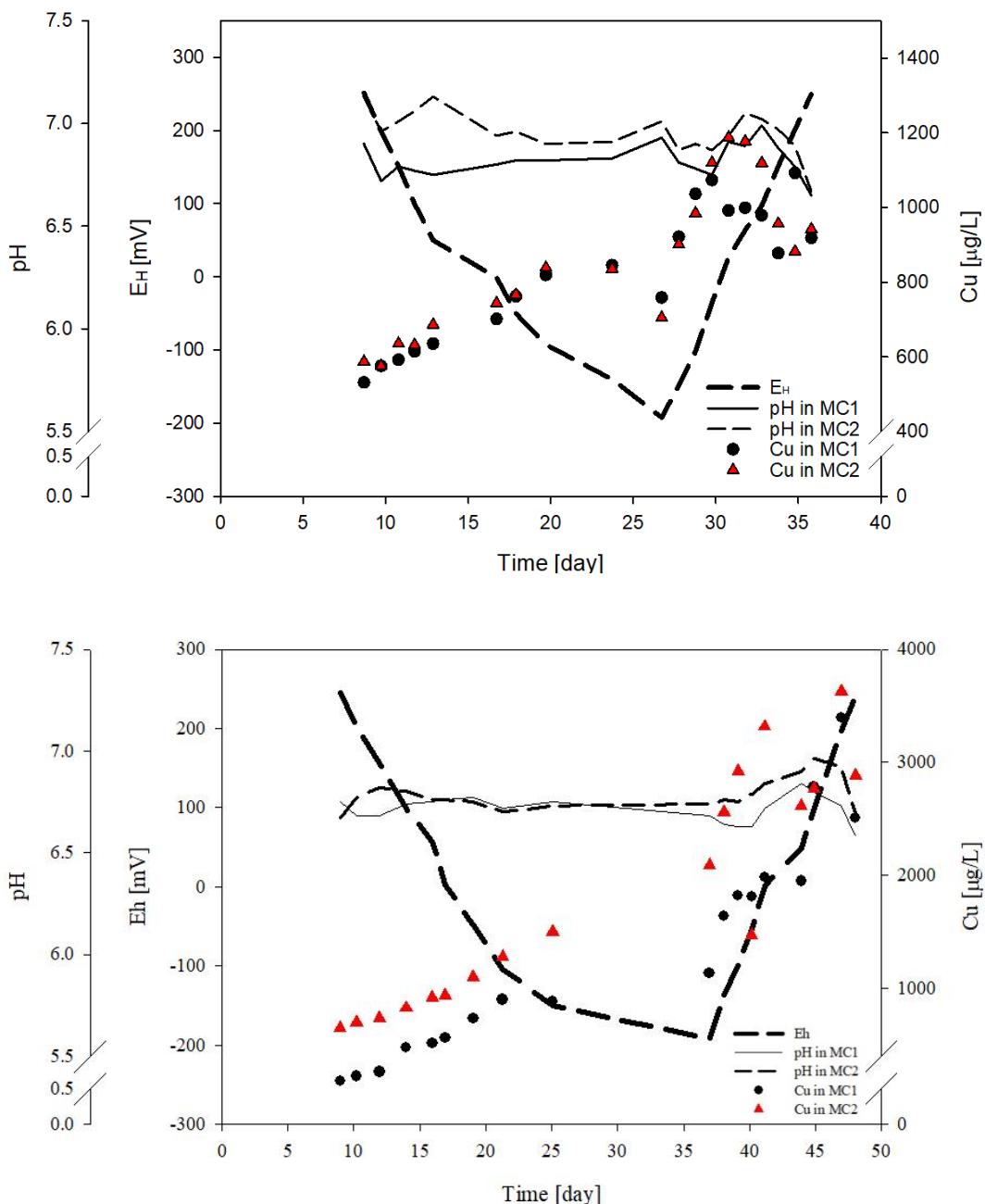
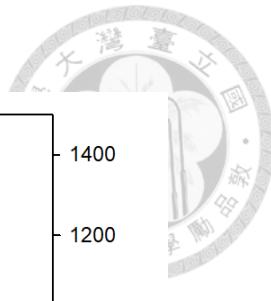


圖 18、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Cu 隨 Eh/pH 之變化關係。
Fig. 18. Relationship between Cu and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.



(4) 鋅

微系統中供試土壤組(S)與生物炭處理組(S+BC) Zn 之 pH-Eh 圖(圖 17)，從圖 17 得知，Zn 在兩種處理土壤孵育實驗中，不論 Eh 及 pH 如何變動，皆以 Zn^{2+} 為優勢物種，由於其來源和銅一樣均為高濃度人為汙染，故 Zn 在序列萃取中主要分布亦是在酸可溶可交換態(F1)及鐵錳氧化物結合態(F2)中，表示 Zn 也會因為環境 pH 值及氧化還原作用的改變影響其釋出量，且釋出的濃度會較鉻、鎳來的高。圖 19 的結果表示，Zn 在試驗處理(S)初期濃度較高，且濃度隨著 Eh 下降而下降，當孵育時間為 15 天後，Zn 濃度隨孵育時間增加而持續上升，與 Cu 相同，皆在氧化後期，可溶性 Zn 濃度有略微下降；在生物炭處理(S+BC)中，Zn 的濃度皆隨孵育時間增加而增加，但在 Eh 為 -200 mV 時濃度急遽上升。

在兩種處理中，Zn 和 Eh 皆無顯著關係，在生物炭處理中則是和 pH 有正相關性，pH 值為弱酸性($pH < 7$)時，鋅容易因陽離子競爭吸附能力弱而脫附。在供試土壤(S)中，Zn 的移動與 Fe 呈顯著正相關，故在還原時隨著還原溶解作用而釋出，而在後期氧化 Fe 重新形成鐵氧化物與 Zn 共沉澱，降低 Zn 的溶解度；在生物炭處理組(S+BC)中，Zn 的移動與 Fe、Mn 呈正相關，表示 Fe 和 Mn 的化學性質對於可溶性 Zn 的釋出可能是重要的。當氧化物還原溶解時，附著在鐵錳氧化物上的 Zn 會被溶解釋出，而在後期氧化條件下，和其他金屬相似，因為大量的 DOC，可能會促使生成移動性較高的 Zn-DOC 錯合物防止 Zn 與鐵錳(氫)氧化物共沉澱或吸附，此外，在還原階段時，與 Fe 相比，Cr、Ni、Cu 和 Zn 更容易作為硫化物沉澱，當 Eh 升高時，由於硫化物氧化成硫酸鹽，可以釋放與硫化物共沉澱的金屬 (Du Laing et al., 2009)。

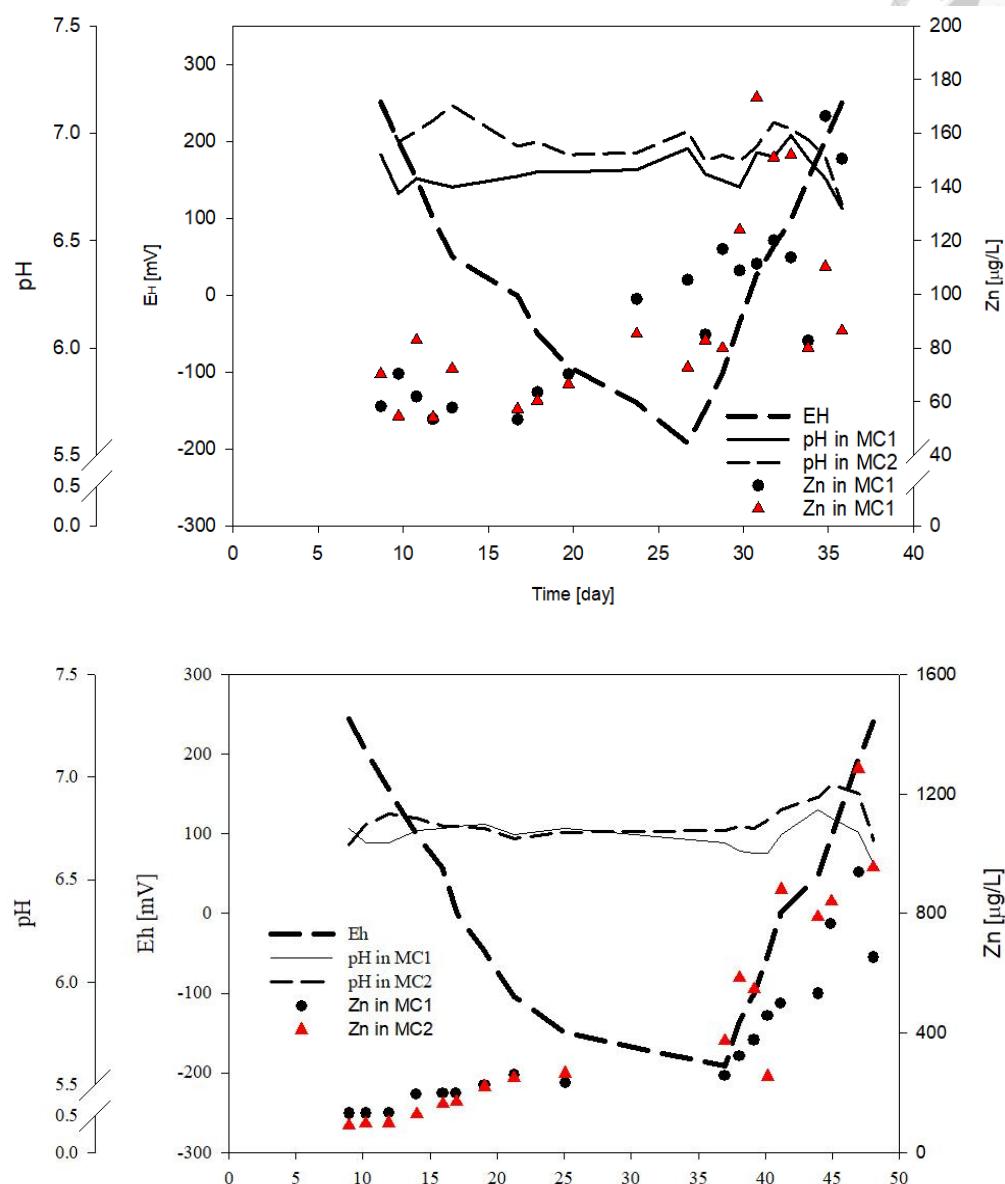
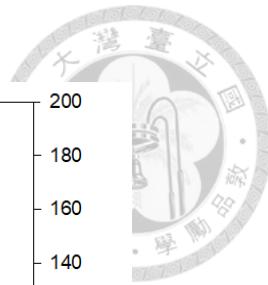


圖 19、供試土壤(S)及生物炭處理(S+BC)土壤之Zn隨Eh/pH之變化關係。
Fig. 19. Relationship between Zn and Eh/pH in the MC1 and MC2 of the non-treated soil and the biochar-treated soil.



4.3.4 主成分分析 (Principal component analysis, PCA)

供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之金屬與生物地球化學因子之主成分分析結果(圖 20)。從圖 21 得知，在供試土壤(S)中，PC1 和 PC2 可以解釋 66.2%樣品與金屬及生物地球化學因子的變異，除了 SUVA 及 Eh 外，其餘生物地球化學因子皆與 PC1 呈正相關，Ni、Mn、PO₄³⁻和 PC2 呈正相關，Cr、Cu、Zn 和 DOC 被歸類為同一群，與前述金屬會和 DOC 錯合或是從有機質降解推論相互應證，僅有 Ni 未和 DOC 劃分為同一群，而是和 Mn 劃分在一起，證明 DOC 和 Ni 之間相關性較低，Ni 主要是吸附於錳(氫)氧化物表面上。

生物炭處理土壤(S+BC)則可以解釋 75.6%之變異(圖 21)，除了 Mn 以外，其餘金屬與生物地球化學因子皆和 PC1 呈正相關，且金屬也都跟 DOC 有較佳的相關性，說明 DOC 的含量是影響金屬元素釋出極大的變因。

在兩種處理中，雖然 PC1、PC2 主成分負荷量皆不高，但還是可以歸納出大多數金屬都和 DOC 劃分在一起，在孵育過程中，pH 值幾乎無太大大變動，故可推論 pH 值不是影響金屬釋出的主因，浸水還原促進 DOC 的釋放，生物炭的添加提供更豐富的 DOC，增加金屬和 DOC 形成可溶的金屬錯合物，因此，推斷 Eh 間接調控 DOC 的釋出，進而去影響有機質分解的速率及金屬的溶解度。



表 8、供試處理土壤溶液(S)生物地球化學因子之前三個主成分負荷量

Table 8. Loading of principal component analysis between biogeochemical factors and metals in the non-treated soil solution.

	PC1	PC2	PC3
Eh	-0.11	-0.57	0.08
pH	0.01	0.01	-0.21
DOC	0.31	-0.05	-0.46
SUVA	-0.14	-0.04	0.75
PO ₄ ³⁻	0.26	0.33	0.24
Cl ⁻	0.35	-0.06	0.21
SO ₄ ²⁻	0.34	-0.14	0.15
Cu	0.38	-0.05	0.00
Zn	0.36	-0.20	0.07
Cr	0.31	-0.26	0.11
Ni	0.23	0.46	0.16
Fe	0.33	-0.25	-0.03
Mn	0.19	0.40	-0.07

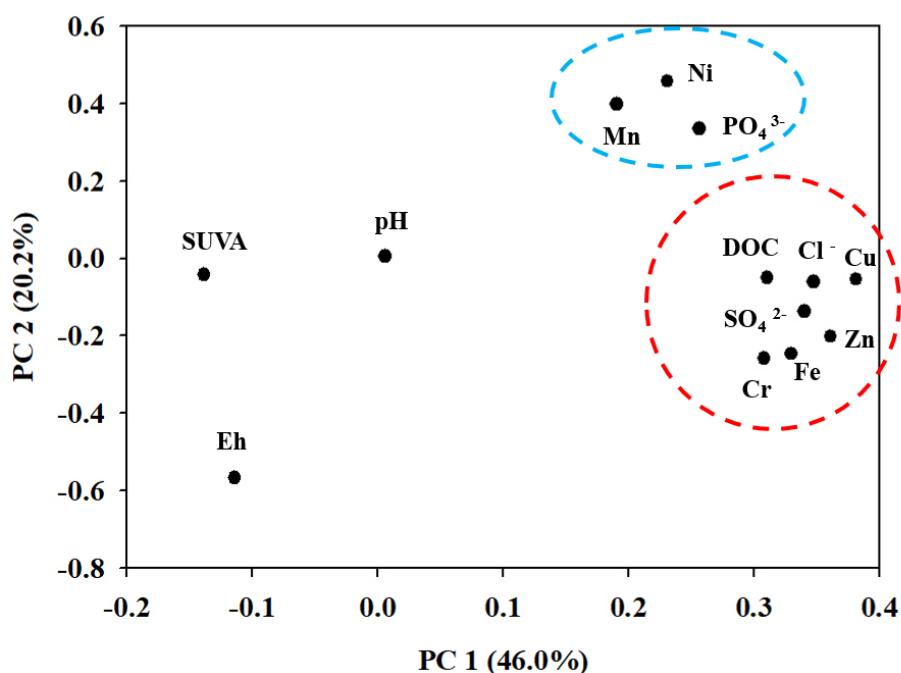


圖 20、供試土壤(S)之金屬與生物地球化學因子之主成分分析結果。

Fig. 20. Principal component analysis of metals and biogeochemical factors in two MCs of the non-treated soil. (n=38)



表 9、生物炭處理土壤溶液(S+BC)生物地球化學因子之前三個主成分負荷量
 Table 9. Loading of principal component analysis between biogeochemical factors and metals in the biochar-treated soil solution.

	PC1	PC2	PC3
Eh	0.31	-0.26	0.19
pH	0.21	0.46	0.07
DOC	0.27	-0.14	-0.37
SUVA	0.10	0.27	0.62
PO_4^{3-}	0.23	0.35	0.36
Cl^-	0.15	-0.48	0.30
SO_4^{2-}	0.26	-0.43	0.14
Cu	0.30	0.21	-0.24
Zn	0.36	0.03	-0.07
Cr	0.36	0.01	-0.10
Ni	0.33	0.12	-0.24
Fe	0.36	0.02	-0.08
Mn	-0.22	0.15	-0.22

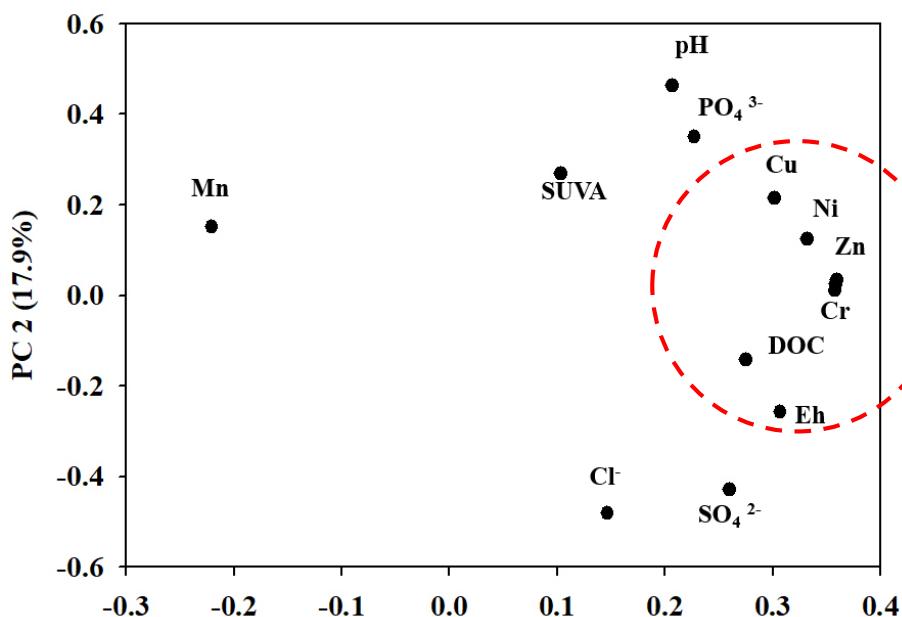


圖 21、生物炭處理土壤(S+BC)之金屬與生物地球化學因子之主成分分析結果。
 Fig. 21. Principal component analysis of metals and biogeochemical factors in two MCs of the biochar-treated soil. (n=36)



4.3.5 微生物多樣性及群落組成

供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Shannon 多樣性指數(圖 22)。利用 Shannon 多樣性指數之 α 歧異度比較不同 Eh 之物種多樣性，土壤微生物群落結構的多樣性意味著養分被有效地轉移至植物中或保留在土壤中。從圖 22 得知，在兩種處理中，反應初期(Eh: 250 mV)有最高之 α 歧異度，再者反應中期(Eh: -200 mV)，最低則是反應後期(Eh: 250" mV)，反應初期稻草稈粉末的添加提供碳源供微生物利用，但隨著孵育時間增加，易分解的碳源減少，氧化還原電位的改變，皆會影響到微生物的組成，進而影響 α 歧異度。不論在哪種反應階段，供試土壤(S)之 α 歧異度均高於生物炭處理(S+BC)，表示在未添加生物炭之環境其物種多樣性較高，即物種分布越均勻，Khodadad et al. (2011) 指出無論低溫或是高溫裂解製成之生物炭，都會使土壤微生物多樣性降低，其原因可能是生物炭中可供微生物利用的養分單一化，造成土壤中有機質和養分缺乏，從而影響微生物生長。

供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之微生物群落豐富度之主座標分析結果(圖 23)。主座標分析結果樣品距離越接近，表示物種組成結構越相似，因此微生物群落結構相似度高的樣品會聚集在一起，反之則分開，已知波動的環境條件會影響微生物群落結構 (Neubauer et al., 2005)，因此在不同 Eh 值時，樣品間的貢獻率也是明顯不同的，而在添加生物炭後可以明顯將處理分成兩群，表示添加生物炭會改變微生物群落的組成，進而影響到氧化還原的進行。

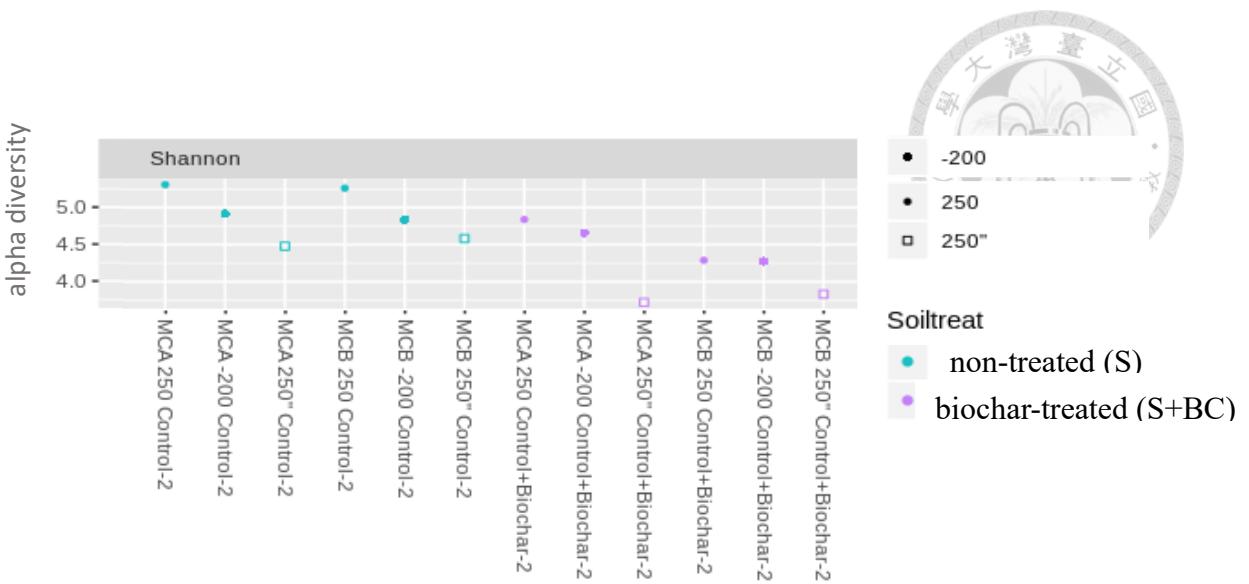


圖 23、供試土壤(S)及生物炭處理土壤(S+BC)之 Shannon 多樣性指數。

Fig. 22. The Shannon diversity indexes (H) in two MCs of the non-treated soil and the biochar-treated soil.

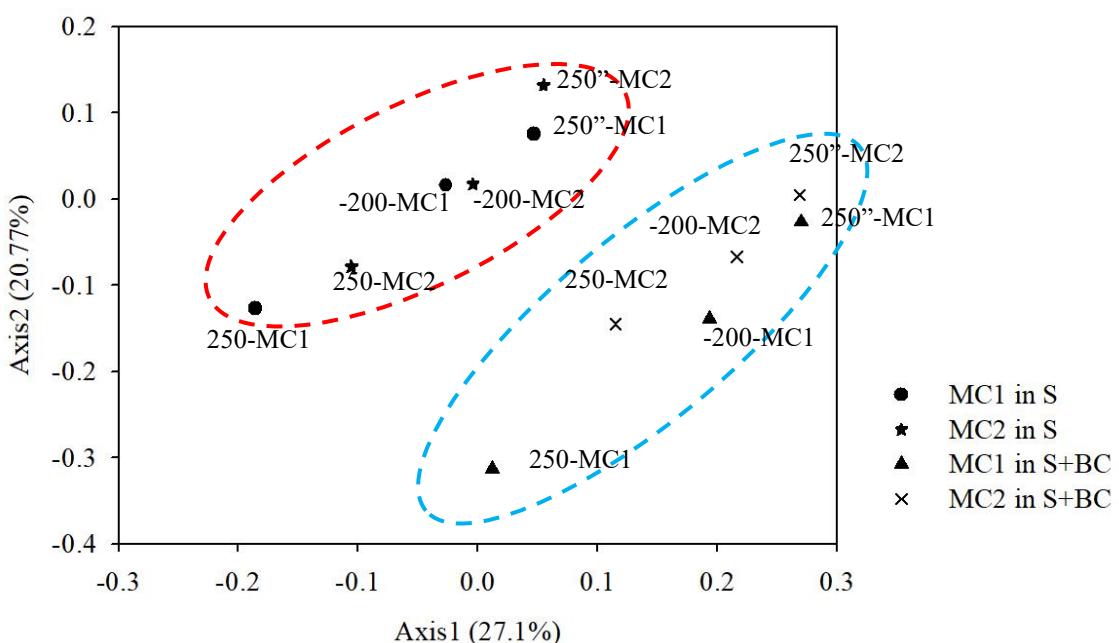


圖 22、供試處理(S)及生物炭處理土壤(S+BC)微生物群落豐富度之主座標分析結果。

Fig. 23. Principal co-ordinates analysis of microbial community abundance in two MCs of the non-treated soil and biochar-treated soil



4.4 可溶性鉻、鎳、銅、鋅之物種變化

利用 Visual Minteq 計算土壤懸浮液中無機離子和配合物的型態，以了解目標元素物種分布，在供試處理(S)及生物炭處理(S+BC)中，可溶性 Cr 以三價的 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 與有機質形成錯合物，而 Ni、Cu、Zn 主要是和帶負電荷的黃酸形成電雙層。在兩種處理中可溶性 Cr 均和黃酸形成可溶的錯化物，在生物炭處理(S+BC)中，可溶性 Cr 與含羧機的黃酸根離子錯合的量增加，可能與前述生物炭表面氧化產生酸性官能基有關。

可溶性 Ni、Zn 均以離子態存在，與 pH-Eh 圖結果一致，在土壤溶液中不易受 Eh 影響，Ni、Zn 與黃酸根形成電雙層，易受 pH 值影響，但孵育過程中 pH 變動幅度不明顯，故與黃酸根吸附之 Ni、Zn 含量變化不大。

在供試處理(S)中，和黃酸根錯合之可溶性 Cu 隨孵育時間增加而增加，且 DOC 和 Cu 之間具有較強的親和力，可以抓住較多的 Cu，和 Cu 形成錯合物，增加其溶解度。在生物炭處理(S+BC)中，與 DOC 錯合之 Cu 雖隨孵育時間增加而下降，但沒有和其他陰離子或是氫氧跟形成沉澱，而是吸附在黃酸根表面，易受土壤中電荷影響。



表 10、供試土壤(S)溶液之鉻、鎳、銅及鋅物種分布

Table 10. Distribution of Cr, Ni, Cu, and Zn in the non-treated soil solution of microcosms.

		Non-treated soil (S)		
Eh	pH	250 mV	-200 mV	250" mV
		7.02	6.97	6.66
		%		
Cr(OH) ₂ ⁺¹	FA2-Cr(III) (aq)	25.76	27.49	27.20
	FA1-Cr(III) (aq)	74.23	72.51	72.80
Ni ⁺²	Ni ⁺² D (aq)	97.67	98.13	97.41
	FA1-Ni (aq)	2.33	1.86	2.59
Cu ⁺²	FA2-Cu (aq)	0.21	0.22	0.22
	Cu ⁺² D (aq)	60.11	58.70	57.92
	FA1-Cu (aq)	39.67	41.09	41.86
Zn ⁺²	Zn ⁺² D (aq)	99.87	99.87	99.87
	FA1-Zn (aq)	0.13	0.13	0.13

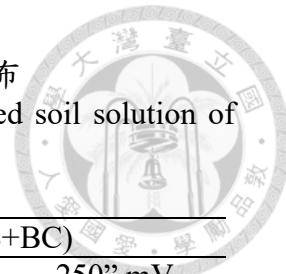


表 11、生物炭處理土壤(S+BC)溶液之鉻、鎳、銅及鋅物種分布

Table 11. Distribution of Cr, Ni, Cu, and Zn in the biochar-treated soil solution of microcosms.

Eh pH	Biochar-treated soil (S+BC)			
	250 mV	-200 mV	250" mV	
	7.02	6.97	6.66	
%				
Cr(OH) ₂ ⁺¹	FA2-Cr(III) (aq)	-	28.47	17.87
	FA1-Cr(III) (aq)	-	71.53	81.94
	Cr ⁺³ D(aq)	-	-	0.19
Ni ⁺²	Ni ⁺² D (aq)	96.84	97.66	97.62
	FA1-Ni (aq)	3.15	2.34	2.37
Cu ⁺²	FA2-Cu (aq)	0.29	0.22	0.19
	Cu ⁺² D (aq)	52.45	57.65	60.42
	FA1-Cu (aq)	47.23	42.13	39.39
Zn ⁺²	Zn ⁺² D (aq)	98.94	99.33	99.9
	FA1-Zn (aq)	0.14	0.17	0.1
	ZnCl ³⁻	0.03	0.02	-
	ZnCl ₄ ²⁻	0.89	0.48	-

*D: a diffuse-layer species in fulvic acid

*FA1: the acidic fraction, fulvic acids containing carboxylate, and

FA2: the basic fraction, fulvic acids containing phenolate

第五章 結論



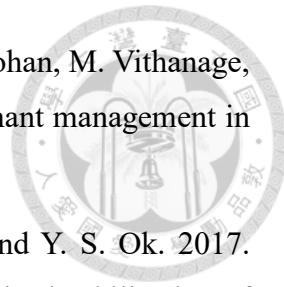
在本研究中，研究系統性氧化還原循環及稻殼生物炭的添加如何影響汙染土壤中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 的釋放。系統性氧化還原和生物炭的添加間接影響土壤 pH、DOC、DAC、鐵錳(氫)氧化物和陰離子，導致 Cr、Ni、Cu 和 Zn 溶解度的改變，也影響 Cr、Ni、Cu 和 Zn 在固相中的潛在移動性。研究結果顯示：

1. 利用自動化微系統裝置調控土壤氧化還原電位，會改變重金屬在土壤溶液中的釋出。
2. 在氧化後期，重金屬的溶解度都有些微下降，是因為重金屬會和鐵氧化物共沉澱，而在添加 5% 生物炭後，液相重金屬含量大幅增加，主要是因為可溶性有機碳含量增加會和重金屬形成可溶的錯合物。
3. 除 DOC 外，土壤氧化還原電位和 pH 之間呈負相關，浸水時間增加也會改變鐵錳(氫)氧化物的溶解與生成，改變吸附在鐵錳(氫)氧化物上重金屬的溶解度。
4. 原預期生物炭的添加可降低重金屬移動性，但施用生物炭後，可溶性重金屬濃度卻提高，因此，在試驗土壤中施用此種生物炭可能會產生潛在的環境風險，也說明在潛在有毒元素污染的土壤中仔細選擇土壤改良劑是有其必要性的。

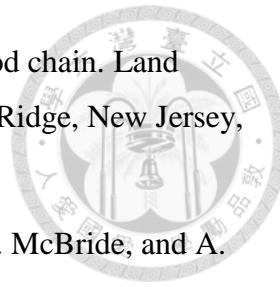


第六章 參考文獻

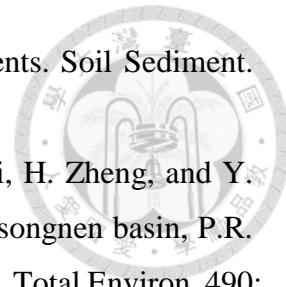
- 中華民國物流協會。2005。稻米(非有機)良好農業規範 TGAP-生產履歷制度。中華民國物流協會編印。台北市。台灣。
- 朱月珍。1982。土壤中六價格的吸附與還原。中國環境化學 1(5):359-364 頁。
- 伍光和、王乃昂、胡雙熙，田連恕、張建明。2007 自然地理学。高等教育出版社。
- 李家興。2011。可溶性有機碳對兩種土壤吸脫附銅鋅鎬之影響。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系博士論文。
- 林宜諄。2013。走進稻香的世界 - 稻米小學堂。行政院農業委員會農糧署。
- 倪禮豐。2014。生物炭在農業上之利用。豐年雜誌。64 (19)。
- 張如燕。1989。銅、鋅、鎬、鉛在受污染土體中之移動性及在土壤各組成分中之分佈。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。
- 郭魁士。1992。土壤學。270-271 頁。中國書局。
- 陳鴻堂。2001。土壤與作物的鋅元素。台中區農業改良場八十九年度試驗研究暨推廣學術研討會報告摘要-特刊第 49 號。
- 許正一。2011，12 月。土壤重金屬知多少。科學發展 468：54-59 頁。
- 許正一、蔡衡。2011。蛇紋岩土壤之特性及其重金屬含量偏高問題。臺灣礦業 63(1): 12-26 頁。
- 陳亞東、梁成華、王廷松、李月瑤、郭寶東、張永紅。2010。氧化還原條件對濕地土壤磷吸附與解吸特性的影響。生態學雜誌。29(4): 724-729 頁。
- 程淑芬、劉仁煌。2003。污染場址中不同粒徑土壤對重金屬吸附特性之研究。第一屆環工學會土壤與地下水技術研討會論文集。
- 黃倩、吳靖霆、陳杰、蔡武、王昊、陳書、何云峰。2015。土壤吸附可溶性有機碳研究進展。土壤 47(3): 446 – 452 頁。
- 蔡佳儒、吳耿東。2016。臺灣農業廢棄物製備生物炭之未來與展望。農業生技產業季刊 46: 24-28 頁。



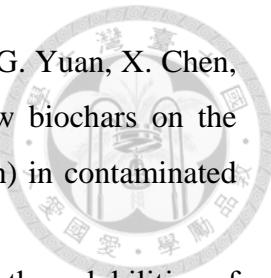
- Ahmad, M., A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99: 19–33.
- Ahmad, M., S. S. Lee, S. E. Lee, M. I. Al-Wabel, D. C. Tsang, and Y. S. Ok. 2017. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *J. Soils Sediments*. 17: 717–730.
- Alloway, B. J. 1995. Heavy Metal in Soils. 2nd ed. John Wiley & Sons. New York.
- 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.
- Antoniadis, V., E. Levizou, S. M. Shaheen, Y. S. Ok, A. Sebastian, C. Baum, M. N. Prasad, W. W. Wenzel, and J. Rinklebe. 2017. Trace elements in the soil-plant interface: phytoavailability, translocation, and phytoremediation—a review. *Earth Sci. Rev.* 171: 621–645.
- Awad Y. M., Y. S. Ok, J. Abrigata, J. Beiyuan, F. Beckers, D.C. Tsang, and J. Rinklebe. 2018. Pine sawdust biomass and biochars at different pyrolysis temperatures change soil redox processes. *Sci Total Environ.* 625:147–154.
- Bartlett, R. J. 1991. Oxidation-reduction status of aerobic soils. In: Chemistry in the soil environment. Wiley and Sons, New York, pp. 90–94.
- Beiyuan, J., Y. M. Awad, F. Beckers, D. C. W. Tsang, Y. S. Ok, and J. Rinklebe. 2017. Mobility and phytoavailability of As and Pb in a contaminated soil using pine sawdust biochar under systematic change of redox conditions. *Chemosphere* 178: 110-118.
- Borch, T., R. Kretzschmar, A. Kappler, P. V. Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin, and K. Campbell. 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.* 44: 15–23.
- Brown P. H., L. Dunemann, R. Schulz., and H. Marschner. 1989. Influence of redox potential and plant species on the uptake praveen of nickel and cadmium from soils. *Pflanzenernahr Bodenk.* 152: 85–91.



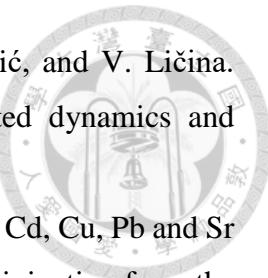
- Chaney, R. L. 1983. Potential effects of waste constituents on the food chain. Land Treatment of Hazardous Wastes, NoyesData Corporation, Park Ridge, New Jersey, pp. 50-76.
- Chen, X. C., G. C. Chen, L. G. Chen, Y. X. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride, and A. G. Hay. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 102: 8877–8884
- Cheng, C. H., and J. Lehmann. 2009. Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere* 75: 1021–1027.
- Choppala, G., N. Bolan, A. Kunhikrishnan, and R. Bush. 2016. Differential effect of biochar upon reduction-induced mobility and bioavailability of arsenate and chromate. *Chemosphere* 144:374–381.
- DeAngelis, K. M., W. L., Silver, A. W. Thompson, and M. K. Firestone. 2010. Microbial communities acclimate to recurring changes in soil redox potential status. *Environ. Microbiol.* 12(12): 3137-3149.
- Du Laing, G., J. Rinklebe, B. Vandecasteele, E. Meers, and F. M. Tack. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.* 407: 3972-3985.
- Du Laing, G., D. R. J. Vanthuyne, B. Vandecasteele, F. M. G. Tack, and M. G. Verloo. 2007. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sedimentderived soil. *Environ Pollut.* 147: 615–625.
- El-Naggar, A., S. M. Shaheen, Y. S. Ok, J. Rinklebe. 2018. Biochar affects the dissolved and colloidal concentrations of Cd, Cu, Ni, and Zn and their phytoavailability and potential mobility in a mining soil under dynamic redox-conditions. *Sci. Total Environ.* 624:1059–1071.
- Elzobair K. A., M. E. Stromberger, J. A. Ippolito, and R. D. Lentz. 2016. Contrasting effects of biochar versus manure on soil microbial communities and enzyme activities in an Aridisol. *Chemosphere* 142:145–152.
- Frohne, T., J. Rinklebe, and R. A. Diaz-Bone. 2014. Contamination of floodplain soils along the Wupper River, Germany, with As, Co, Cu, Ni, Sb, and Zn and the impact



- of pre-definite redox variations on the mobility of these elements. *Soil Sediment. Contam.* 23: 779-799.
- Guo, H., D. Zhang, D. Wen, Y. Wu, P. Ni, Y. Jiang, Q. Guo, F. Li, H. Zheng, and Y. Zhou. 2014. Arsenic mobilization in aquifers of the southwest songnen basin, P.R. China: evidences from chemical and isotopic characteristics. *Sci. Total Environ.* 490: 590–602.
- Huang, Y.Z., X. W. Hao, M. Lei, and B. Q. Tie. 2013. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil. *J. Agro-Environ. Sci.* 32: 409–417.
- Igalavithana, A. D., S. E. Lee, Y. H. Lee, D. C. W. Tsang, J. Rinklebe, E. E. Kwon, Y. S. Ok. 2017. Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils. *Chemosphere* 174: 593-603.
- Imai, Q., and E. F. Gloyna. 1990. Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process. *Water Res.* 24: 1443–1450.
- Jansen, B., K. G. J. Nierop, and J. M. Verstraten. 2002. Influence of pH and metal/carbon ratios on soluble organic complexation of Fe(II), Fe(III) and Al(III) in soil solutions determined by diffusive gradients in thin films. *Anal Chim Acta.* 454: 259–270.
- Kabata-Pendias, A. 1993. Behavioural properties of traces metals in soils. *Appl. Geochem.* 2:3-9.
- Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants (4th ed). CRC Press, Boca Raton, London, New York, pp. 181-189, 237-245, 253-267, 275-286.
- Kalbitz, K., S. Solinger, J. H. Park, B. Michalzik, and E. Matzner. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soil: a review. *Soil Sci.* 165: 277–304.
- Kim, J. G., and J. B. Dixon. 2002. Oxidation and fate of chromium in soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 48: 483–490.
- Kim, H. S., K. R. Kim, J. E. Yang, Y. S. Ok, G. Owens, T. Nehls, G. Wessolek, and K. H. Kim. 2016. Effect of biochar on reclaimed tidal land soil properties and maize (*Zea mays L.*) response. *Chemosphere* 142: 153–159.
- Khodadad, C. L. M., A. R., Zimmerman, S. J. Green, S. Uthandi, and J. S. Foster. 2011. Taxa-specific changes in soil microbial community composition induced by pyrogenic carbon amendments. *Soil Biol. Biochem.* 43(2): 385-392.
- Lindsay, W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. New York: John Wiley and Sons.

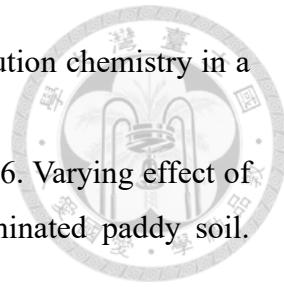


- Lu, K., X. Yang, G. Gielen, N. Bolan, Y. S. Ok, N. K. Niazi, S. Xu, G. Yuan, X. Chen, X. Zhang, and D. Liu. 2017. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *J. Environ. Manag.* 186: 285–292.
- Mattigod, S. V., G. Sposito, and A. L. Page. 1981. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. pp.203-222.
- Ma, Y., and P. S. Hooda. 2010. Chromium, nickel and cobalt. In: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace Elements in Soils*, first ed. John Wiley & Sons Ltd, PO19 8SQ, UK, pp. 461-480.
- McKenzie, R. M. 1977. Manganese oxides and hydroxides: in *Minerals in Soil Environments*. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 181-193.
- Negra, C., D. S. Ross, and A. Lanzirotti. 2005. Oxidizing behavior of soil manganese: interactions among abundance, oxidation state, and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 87–95.
- Neubauer, S. C., K. Givler, S. K. Valentine, and J. P. Megonigal. 2005. Seasonal patterns and plant-mediated controls of subsurface wetland biogeochemistry. *Ecology*. 86: 3334–3344.
- Niazi, N.K., I. Bibi, M. Shahid, Y.S. Ok, E.D. Burtonc, H. Wang, S.M. Shaheen, J. Rinklebe, and A. Lüttege. 2018. Arsenic sorption to perilla leaf biochar in aqueous environments: an advanced spectroscopic and microscopic examination. *Environ. Pollut.* 232: 31–41.
- Palmer, C. D., and P. R. Wittbrodt. 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environ Health Perspect.* 92: 25-40.
- Pan, G., and L. Li. 2013. The remediation technology for metal contaminated soil. *China Rural Sci. Technol.* 40–41.
- Qi, F., D. Lamb, R. Naidu, N. S. Bolan, Y. Yan, Y. S. Ok, M. M. Rahman, and G. Choppala. 2018. Cadmium solubility and bioavailability in soils amended with acidic and neutral biochar. *Sci. Total Environ.* 610–611: 1457–1466.
- Rai, D., B. M. Sass, and D. A. Moore. 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of Chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* 26:345-349.
- Rauret, G., J. F. Lo 'pez-Sa 'ncchez, and A. Sahuquillo. 1999. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1: 57–61.



- Rinklebe, J., S. Antić-Mladenović, T. Frohne, H. J. Staerk, Z. Tomić, and V. Ličina. 2016a. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: redox affected dynamics and binding forms. *Geoderma* 263: 203-214.
- Rinklebe, J., and S. M. Shaheen, and K. Yu. 2016b. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb and Sr under pre-defined redox potentials in different rice paddy soils originating from the U.S.A. and Asia. *Geoderma* 270: 21-32.
- Rinklebe, J., S. Antić-Mladenović, T. Frohne, H. J. Stärk, Z. Tomić, and V. Ličina. 2016c. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: Redox affected dynamics and binding forms. *Geoderma* 263: 203–214.
- Rinklebe, J., S. M. Shaheen, and T. Frohne. 2016d. Amendment of biochar reduces the release of toxic elements under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. *Chemosphere* 142: 41–47.
- Rinklebe, J., and S. M. Shaheen. 2017a. Redox chemistry of nickel in soils and sediments: A review. *Chemosphere* 179: 265-278.
- Rinklebe, J., J. Kumpiene, G. Du Laing, and Y. S. Ok. 2017b. Biogeochemistry of trace elements in the environment – editorial to the special issue. *J. Environ. Manag.* 186: 127–130.
- Sarkar, S. K., P. Mondal, J. K. Biswas, E. E. Kwon, Y. S. Ok, and J. Rinklebe. 2017. Trace elements in surface sediments of the Hooghly (Ganges) estuary: distribution and contamination risk assessment. *Environ. Geochem. Health.* 1–14.
- Schmidt, R. L. 1984. Thermodynamic properties and environmental chemistry of chromium. Battelle Pacific Northwest Laboratory Report, PNL-4481, Richland, WA.
- Sherene, T. 2010. Mobility and transport of heavy metals in polluted soil environment. *Biological forum—an international journal* 2 (2): 112-121.
- Shaheen, S. M., J. Rinklebe, H. Rupp, and R. Meissner. 2014. Temporal dynamics of pore water concentrations of Cd, Co, Cu, Ni, and Zn and their controlling factors in a contaminated floodplain soil assessed by undisturbed groundwater lysimeters. *Environ. Pollut.* 191:223-231.
- Shaheen, S. M., T. Frohne, J. R. White, R. D. DeLaune, and J. Rinklebe. 2017. Redox-induced mobilization of copper, selenium, and zinc in deltaic soils originating from Mississippi (U.S.A.) and Nile (Egypt) River Deltas: A better understanding of biogeochemical processes for safe environmental management. *J. Environ. Manage.* 186: 131-140.

- Silveira, M. L., L. R. F. Alleoni, G. A. O'Connor, and A.C. Chang. 2006. Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils. Chemosphere 64: 1929–1938.
- 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.
- Tack, F. M. G., E. Van Ranst, C. Lievens, and R. E. Vandenberghe. 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: the role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* 137: 83-89.
- 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.
- Tong, X.J., J. Y. Li, J. H. Yuan, and R. K. Xu. 2011. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. *Chem. Eng. J.* 172: 828–834.
- Uren, N.C., 1992. Forms, reaction, and availability of nickel in soils. *Adv. Agron.* 48: 141-203.
- US Environmental Protection Agency, 1974. Safe Drinking Water Act, Fact Sheet. Available from: <http://www.ehso.com/ehso3.php?URL=http%3A%2F%2Fwww.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/chromium.html>.
- Wang X., D. Song, G. Liang, Q. Zhang, C. Ai, and W. Zhou. 2015. Maize biochar addition rate influences soil enzyme activity and microbial community composition in a fluvo-aquic soil. *Appl Soil Ecol.* 96:265–272.
- Weaver, R. M., and M. F. Hochella. 2003. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr-aq(3+): a comparative analysis of a complex, aq environmentally important redox reaction. *Am. Mineral.* 88: 2016–2027.
- Wittbrodt, T., and C. D. Palmer. 1995. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1–25.
- Xie Y., J. Fan, W. Zhu, E. Amombo, Y. Lou, L. Chen, and J. Fu. 2016. Effect of heavy metals pollution on soil microbial diversity and bermudagrass genetic variation. *Front. Plant Sci.* 7: 1–12.
- Xu Y., B. Seshadri, B. Sarkar, H. Wang, C. Rumpel, D. Sparks, M. Farrell, T. Hall, X. Yang, and N. Bolan. 2018. Biochar modulates heavy metal toxicity and improves microbial carbon use efficiency in soil. *Sci Total Environ.* 621:148–159.



- Yavitt, J. B., and T. J. Fahey. 1984. An experimental analysis of solution chemistry in a lodgepole pine forest floor. *Oikos*. 43:222-234.
- Yin, D. X., X. Wang, C. Chen, B. Peng, C. Y. Tan, and H. L. Li. 2016. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere* 152: 196–206.
- Yu, K., F. Bohme, J. Rinklebe, H. U. Neue, and R. D. DeLaune. 2007. Major biogeochemical processes in soils – a microcosm incubation from reducing to oxidizing conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71: 1406–1417.
- Yu, K., and J. Rinklebe. 2011. Advancement in soil microcosm apparatus for biogeochemical research. *Ecol. Eng.* 37: 2071-2075.
- Yuan, J. H., R. K. Xu, and H. Zhang. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* 102: 3488–3497.
- Yuan, Y., N. Bolan, A. Prévostea, M. Vithanage, J. K. Biswas, Y. S. Ok, and H. Wang. 2017. Applications of biochar in redox-mediated reactions. *Bioresour. Technol.* 246: 271-281.
- Zachara, J. M., C. C. Ainsworth, C. E. Cowan, and C. T. Resch. 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 418–428.
- Zhang, M. K., Z. Y. Liu, and H. Wang. 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 41:7. 820-831.
- Zhang, W., S. Mao, H. Chen, L. Huang, and R. Qiu. 2013. Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions. *Bioresour. Technol.* 147: 545–552.
- Zhou, Y. M., B. Gao, A.R. Zimmerman, J. Fang, Y. N. Sun, and X. D. Cao. 2013. Sorption of heavy metals on chitosan-modified biochars and its biological effects. *Chem. Eng. J.* 231: 512–518.
- Zhao, F. J., Y. Ma, Y. G. Zhu, Z. Tang, and S. P. McGrath. 2014. Soil contamination in China: current status and mitigation strategies. *Environ. Sci. Techno.* 49 (2): 750–759.

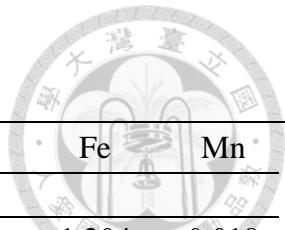


第七章 附錄

附錄表 A 1、供試土壤(S-A)微系統土壤溶液測值

Table A1. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm A of the non-treated soil solution.

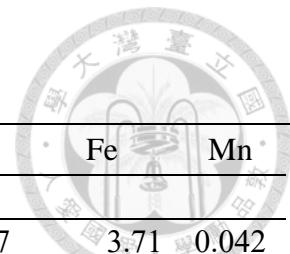
Days	Eh mV	pH	DOC (mg L ⁻¹)	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu	Zn (mg L ⁻¹)	Cr	Ni	Fe	Mn
9	251	6.9	29.8	5.17	0.65	59.0	102.8	0.532	0.058	0.029	0.074	0.244	0.015
10	199	6.72	51.8	3.31	0.70	59.3	103.4	0.576	0.070	0.020	0.079	0.835	0.018
11	151.33	6.79	74.8	2.29	0.62	62.4	105.8	0.592	0.062	0.007	0.093	0.404	0.079
12	100	6.77	113.2	1.65	0.74	63.4	106.2	0.614	0.053	0.005	0.090	0.243	0.546
13	50	6.75	59.5	3.37	1.01	65.9	107.5	0.635	0.058	0.035	0.094	0.327	0.542
17	-1	6.8	128.6	1.83	1.64	69.6	109.2	0.701	0.053	0.013	0.095	0.416	0.027
18	-50	6.82	128.6	1.93	2.08	70.7	109.4	0.762	0.064	0.031	0.097	0.423	0.197
20	-92.67	6.82	68.5	3.57	2.12	73.6	110.9	0.819	0.070	0.023	0.112	0.774	0.492
24	-140	6.83	98.9	3.11	2.90	76.9	112.5	0.845	0.098	0.037	0.151	1.126	0.613
27	-192.33	6.93	79.9	3.99	4.32	82.3	116.0	0.759	0.105	0.053	0.185	1.789	0.717
28	-148.33	6.81	144.5	2.33	2.27	84.8	117.4	0.921	0.085	0.080	0.154	0.603	0.634
29	-102	6.78	129.3	2.60	1.87	86.0	118.3	1.036	0.117	0.053	0.135	1.702	0.609
30	-35.67	6.75	144.5	2.43	1.96	87.4	120.0	1.073	0.109	0.055	0.108	2.018	0.597
31	26.33	6.91	162.3	2.16	1.94	89.7	121.9	0.992	0.111	0.048	0.098	1.733	0.579
32	63.67	6.89	166.2	2.11	2.15	92.2	122.4	0.999	0.120	0.065	0.100	2.553	0.561
33	97	6.99	166.2	2.18	2.37	93.9	124.5	0.979	0.114	0.063	0.098	2.414	0.546
34	151	6.88	65.7	4.87	1.95	93.9	126.9	0.878	0.083	0.026	0.096	0.732	0.207
35	201	6.79	150.7	2.46	2.26	87.4	129.2	1.092	0.166	0.124	0.117	4.149	0.034
36	249.67	6.65	127.6	2.74	2.08	99.3	128.3	0.918	0.151	0.084	0.097	2.452	0.025



附錄表 A 2、供試土壤(S-B)微系統土壤溶液測值

Table A2 Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm B of the non-treated soil solution.

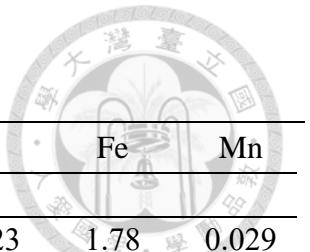
Days	Eh mV	pH	DOC (mg L ⁻¹)	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu	Zn (mg L ⁻¹)	Cr	Ni	Fe	Mn
9	299	7.13	82.5	2.20	0.90	61.7	110.3	0.587	0.070	0.079	0.052	1.204	0.018
10	203	6.96	40.3	4.36	1.03	62.2	111.3	0.576	0.055	0.054	0.060	0.224	0.009
11	147.33	7.01	124.7	1.33	1.12	65.6	116.0	0.635	0.083	0.027	0.072	1.440	0.013
12	99	7.06	82.5	2.30	1.32	64.6	114.4	0.632	0.054	0.007	0.077	0.282	0.065
13	57	7.13	105.5	1.75	1.17	66.6	116.3	0.686	0.072	0.021	0.096	1.229	0.356
17	12	6.94	136.2	1.88	2.19	67.5	112.9	0.744	0.057	0.024	0.098	0.813	0.030
18	-49	6.96	124.7	2.10	2.40	69.0	115.3	0.766	0.060	0.020	0.108	0.463	0.081
20	-96	6.9	68.5	4.19	2.91	71.8	115.1	0.839	0.066	0.032	0.117	0.900	0.160
24	-149	6.91	79.9	3.88	3.72	88.4	129.8	0.836	0.085	0.033	0.150	0.602	0.448
27	-199	7.01	79.9	4.18	5.88	79.5	121.2	0.705	0.073	0.041	0.192	0.737	0.547
28	-150	6.87	163.5	2.09	3.42	75.4	118.5	0.901	0.083	0.038	0.196	0.571	0.487
29	-102	6.9	129.3	2.88	3.00	81.4	123.8	0.984	0.080	0.039	0.144	0.729	0.462
30	-47	6.87	140.7	2.68	2.70	83.3	124.3	1.120	0.124	0.079	0.136	2.710	0.459
31	4	6.94	181.7	2.11	2.69	88.3	128.8	1.187	0.173	0.115	0.141	4.126	0.474
32	52.67	7.05	166.2	2.50	3.05	87.1	128.3	1.177	0.151	0.103	0.128	3.830	0.464
33	99	7.02	146.9	2.89	3.12	88.1	131.1	1.119	0.152	0.098	0.122	3.523	0.309
34	152	6.97	127.6	2.76	2.68	80.1	122.8	0.956	0.080	0.105	0.103	0.430	0.092
35	203	6.89	139.1	3.22	3.04	90.9	135.5	0.882	0.110	0.074	0.095	2.094	0.022
36	261.67	6.67	88.9	4.08	2.29	98.7	133.0	0.942	0.086	0.053	0.092	0.975	0.015



附錄表 A 3、生物炭處理土壤(S+BC-A)微系統土壤溶液測值

Table A3. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm A of the biochar-treated soil solution.

Days	Eh	pH	DOC (mg L ⁻¹)	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Cu	Zn	Cr	Ni	Fe	Mn
												·	·
9	245	6.75	139.3	1.39	1.10	47.5	92.5	0.727	0.130	.	0.087	3.71	0.042
10	204	6.68	89.0	2.55	1.29	49.8	95.5	0.754	0.131	.	0.093	3.78	0.035
12	156	6.68	127.7	1.87	1.60	51.5	96.7	0.775	0.133	.	0.084	3.59	0.034
14	99	6.74	135.4	2.06	1.74	52.5	97.0	0.904	0.195	.	0.099	5.26	0.034
16	57	6.75	92.9	3.14	2.17	54.6	98.5	0.927	0.199	.	0.111	5.51	0.039
17	2	6.76	155.8	1.92	2.28	55.9	99.7	0.953	0.199	.	0.106	5.73	0.039
19	-48	6.77	174.8	1.91	2.72	57.5	99.9	1.055	0.227	.	0.123	6.82	0.045
21	-104	6.72	178.6	1.96	3.26	59.9	102.8	1.156	0.258	.	0.147	7.49	0.049
25	-150	6.75	163.4	2.34	4.82	63.8	105.1	1.145	0.231	.	0.192	6.60	0.044
37	-192	6.68	196.9	2.21	5.36	78.9	112.9	1.294	0.257	.	0.234	6.88	0.706
38	-136	6.64	208.2	2.25	3.31	79.9	114.6	1.596	0.322	0.066	0.209	9.51	0.651
39	-100	6.63	223.2	2.63	4.31	82.3	116.2	1.704	0.376	0.146	0.198	11.81	0.657
40	-53	6.63	187.1	4.21	5.32	83.3	116.7	1.697	0.458	0.228	0.204	14.10	0.656
41	1	6.72	190.9	3.46	4.43	84.7	117.0	1.798	0.500	0.299	0.228	17.22	0.681
44	49	6.84	210.0	4.33	6.51	89.1	118.7	1.780	0.532	0.369	0.217	18.04	0.201
45	95.67	6.8	179.4	4.80	6.03	90.5	120.7	2.278	0.764	0.586	0.302	28.26	0.729
47	197	6.73	316.1	2.63	5.38	95.3	129.5	2.638	0.937	0.899	0.361	36.31	0.200
48	241	6.58	239.5	2.64	3.57	97.2	129.7	2.111	0.652	0.586	0.239	23.12	0.154



附錄表 A 4、生物炭處理土壤(S+BC-B)微系統土壤溶液測值

Table A4. Biogeochemical factors and metals concentration in microcosm B of the biochar-treated soil solution.

Days	Eh	pH	DOC	SUVA	PO_4^{3-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Cu	Zn	Cr	Ni	Fe	Mn
	mV		(mg L ⁻¹)	(L m ⁻¹ mg ⁻¹)					(mg L ⁻¹)				
9	245	6.67	108.3	1.63	45.5	45.5	92.3	0.652	0.091	.	0.023	1.78	0.029
10	201.33	6.77	81.3	2.49	46.8	46.8	95.1	0.697	0.097	.	0.020	2.19	0.033
12	150.33	6.82	123.8	1.68	47.2	47.2	95.0	0.737	0.099	.	0.030	2.20	0.038
14	101.33	6.8	100.6	2.45	48.9	48.9	96.7	0.825	0.128	.	0.052	3.15	0.040
16	50	6.76	77.4	3.53	49.6	49.6	96.2	0.920	0.162	.	0.078	4.04	0.097
17	1	6.76	155.8	1.63	51.1	51.1	97.7	0.937	0.171	.	0.083	4.10	0.208
19	-50.33	6.75	83.6	3.65	51.0	51.0	98.5	1.099	0.220	.	0.110	5.70	0.282
21	-99.33	6.7	152.0	2.31	54.0	54.0	100.4	1.277	0.248	.	0.135	6.15	0.440
25	-139	6.73	167.2	2.45	56.9	56.9	101.8	1.501	0.264	0.032	0.165	7.10	0.484
37	-178	6.74	200.7	2.48	69.5	69.5	110.7	2.094	0.373	0.183	0.253	11.28	0.649
38	-123	6.76	200.7	2.78	70.5	70.5	111.5	2.554	0.584	0.439	0.301	20.23	0.652
39	-93	6.75	204.4	3.42	72.3	72.3	112.1	2.920	0.547	0.397	0.267	18.40	0.649
40	-49.33	6.79	175.6	1.97	73.8	73.8	119.4	1.467	0.254	.	0.139	5.87	0.432
41	0	6.84	271.1	3.41	74.4	74.4	113.6	3.316	0.881	0.809	0.385	32.72	0.729
44	48	6.9	259.6	3.93	76.7	76.7	116.9	2.611	0.789	0.664	0.331	28.40	0.162
45	96.67	6.96	194.7	5.97	78.0	78.0	117.7	2.770	0.841	0.727	0.340	31.31	0.223
47	198	6.92	362.1	2.42	80.7	80.7	125.4	3.627	1.285	1.402	0.556	51.08	0.287
48	245	6.69	212.7	4.21	79.9	79.9	122.8	2.883	0.954	1.027	0.389	37.48	0.222