



行政院環境保護署

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

利用具環境友善之地球化學調控及吸附材 添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬 (汞和鎘)之植作生物有效性

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：中央大學／環境工程研究所
專案主持人：林居慶 副教授
專案執行期間：107 年 01 月 10 日起至
107 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 107 年 12 月 印製



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

期末報告

行政院環境保護署

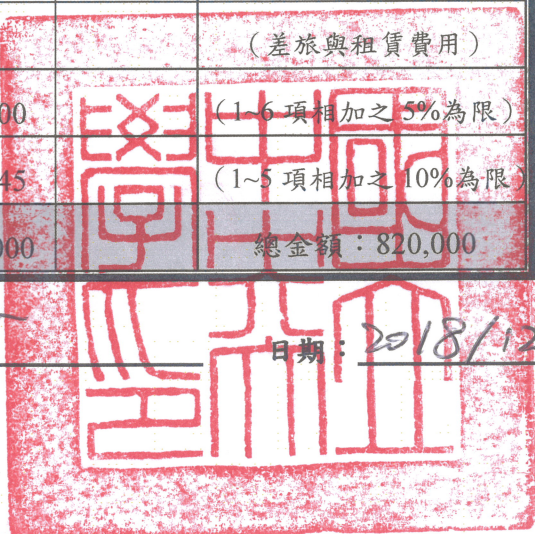
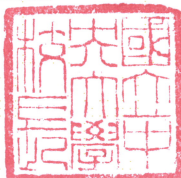


專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別 (單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他					
申請機構系所		中央大學環工所					
機構地址		32001 桃園市中壢區中大路 300 號					
計畫主持人		林居慶		職等／職稱		副教授	
協同主持人		趙煥平		職等／職稱		教授	
專案名稱	中文	利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性					
	英文	Mitigating phytoavailability of chalcophile metals (Hg & Cd) in contaminated paddy soils through <i>in situ</i> eco-friendly geochemical- and sorbent-amendments					
	關鍵字	親硫金屬、稻田、地化調控、吸附材添加、植作生物有效性					
執行期程		自 民國 1 0 7 年 0 1 月 1 0 日 起 至 民國 1 0 7 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		姓名：林居慶		Email：chuching@ncu.edu.tw		專線：(03) 422-7151 x 34654 手機：0937-991-256	
專任助理		姓名：		Email：		專線： 手機：	
經費分析總表	專案預估經費		第一年金額		第二年金額		編列說明
	1.	人事費用	350,800				(1~5 項相加之 50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	111,000				(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	273,655				(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	0				(差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	10,000				(1~6 項相加之 5%為限)
	6.	行政管理費	74,545				(1~5 項相加之 10%為限)
	專案計畫申請總金額		820,000				總金額：820,000

專案主持人(簽名及蓋章)：

日期：2018/12/17





(本頁留白)



中文摘要

本計畫藉由零價鐵與硫酸鹽添加的地化調控，以及利用農業廢棄物經由不同合成方法所製成的碳系吸附材料的添加調控，希望能有效限制親硫重金屬鎘與汞在稻作覆水生長時的生物有效性，以期最終能降低鎘與汞在米粒的累積。從地化調控的稻作植栽試驗結果裡雖可觀察到孔隙水的重金屬濃度不論是鎘、汞、鋅、銅等在稻田覆水時期皆有顯著降低的趨勢，即使整個過程硫酸鹽並未受到微生物的利用而生成硫化物，代表零價鐵本身對於這類重金屬的土壤穩定作用具有一定的效果；不過當檢驗所收成的糙米內的鎘與汞含量時，卻仍然發現具有金屬累積的現象，代表孔隙水中鎘濃度的大幅度降低仍無法顯著降低稻作對於鎘的攝取量。而在碳材方面，含有較多官能基的水熱合成碳及生物碳在對於高濃度鎘的吸附能力雖表現出較活性碳優的情形，但在低鎘濃度時活性碳於去離子水環境的鎘吸附能力卻普遍較其餘兩者佳；不過，當環境改為低鎘濃度的孔隙水時反而讓水熱合成碳的鎘吸附能力有所提升，推測或許跟溶解性有機碳與重金屬配位錯合後所造成的吸附行為轉變有關。另外，當碳材在去離水中對於鎘的等溫吸附試驗所得的分配系數套用在平衡模式時，雖預測出孔隙水中的鎘濃度將顯著降低，但此預測值在活性碳組別中卻無法於縮模試驗中驗證。



英文摘要

In this study, we attempted to minimize phyto-availability of mercury (Hg) and cadmium (Cd) to rice plants during the growth phase when rhizosphere is under anaerobic conditions via (i) addition of zero-valent iron particles and sulfate into rice paddies – the geochemical amendment approach, as well as (ii) addition of carbon-based adsorbents synthesized using agricultural wastes – the sorbent amendment approach. After geochemical amendments on the pot soils, while Cd and Hg concentrations in pore water were significantly decreased during the soil submergence phase, such decreases in the phytoavailability of metals to rice roots did not significantly lead to the mitigation on the accumulation of both Cd and Hg in the harvested brown rice, suggesting that the decreasing fold might not be enough to decrease Cd-uptake by rice. As for the interaction of Cd vs. carbonaceous sorbents in DI-water, it was observed that surface functional groups played a key role in Cd adsorption when Cd concentrations were at the ppm level, resulting in hydrochar exhibiting higher sorption capacity than biochar and activated carbon. However, at the ppb level, the trend was reverse, except when the adsorptive experiments were carried out in the porewater environment. Using the equilibrium distribution model, it was predicted that application of these agricultural waste-derived sorbents in situ to the contaminated soil may result in significant decreases in Cd concentrations in porewater. Yet, this prediction was not able to be completely validated by the results from activated carbon-treated soil incubation experiments.



目錄

第一章 前言	1
1.1 計畫緣起	1
1.2 研究目的	4
第二章 文獻探討	5
2.1 稻田重金屬污染	5
2.2 濕地為汞甲基化之熱區場址	6
2.3 環境因子對汞甲基化作用之影響	8
2.4 稻米的汞與鎘累積問題	13
2.5 降低底泥親硫金屬生物有效性之方法	16
2.6 活性碳、生物碳與水熱合成碳應用於吸附金屬離子	18
2.7 合成材料對污染物之可能吸附機制	19
2.8 吸附之影響因子	20
第三章 研究方法	21
3.1 土壤配製	21
3.2 稻作育苗、轉植與栽培	22
3.3 孔隙水採集	24
3.4 植栽試驗所需之化學分析	26
3.4.1 土壤有機質含量(燃燒法)	26
3.4.2 土壤粒徑分析(比重計試驗法)	26
3.4.3 土壤陽離子交換容量(醋酸鈉法)	27
3.4.4 土壤/孔隙水 pH 與 ORP 量測	29
3.4.5 可被稀鹽酸溶萃之土壤總鐵與亞鐵分析	29
3.4.6 土壤酸揮發性硫化物(acid-volatile sulfide, AVS)分析	29
3.4.7 土壤鎘分析(王水消化法)	30
3.4.8 土壤總汞分析(US EPA Method 1631)	31
3.4.9 土壤序列萃取(鎘)	31
3.4.10 孔隙水硫酸鹽與硝酸鹽濃度定量	32
3.4.11 孔隙水 DOC 濃度定量	32
3.4.12 孔隙水硫化物濃度定量	32



3.4.13 孔隙水亞鐵濃度定量	33
3.4.14 孔隙水鎘濃度定量	33
3.4.15 孔隙水汞濃度定量(US EPA Method 1631)	33
3.4.16 米粒鎘濃度定量	33
3.4.17 米粒汞濃度定量	34
3.5 吸附材樣品前處理	34
3.6 碳材料製作程序	35
3.6.1 水熱碳製作方式	35
3.6.2 生物碳製作方式	36
3.6.3 活性碳製作方式	36
3.7 樣品表面性質分析	37
3.7.1 SEM (scanning electron microscopy).....	37
3.7.2 BET (Brunauer-Emmett-Teller)表面積	37
3.7.3 元素分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	38
3.7.4 FTIR(Fourier transformed infrared spectra).....	38
3.8 使用的儀器設備	38
3.9 吸附平衡實驗	39
3.10 研究進度及預期完成之工作項目	40
第四章 結果與討論.....	41
4.1 試驗土壤性質	41
4.2 稻作生長	42
4.3 土壤孔隙水之生地化參數分析	44
4.4 地化調控對於鎘與汞的穩定性影響	49
4.5 地化調控對於鎘與汞累積在私稻糙米的影響	51
4.6 碳材料表面性質分析	53
4.7 碳材料對於高濃度鎘於去離子水環境中的等溫吸附	59
4.8 碳材料對於低濃度鎘在去離子水及孔隙水環境中的吸附作用	65
4.9 結論與建議	70
參考文獻.....	71



圖目錄

圖 3-1 植栽含鎘土壤之(A)日曬乾燥與(B)木槌粉碎等預備處理	21
圖 3-2 稻作經農改場五週預苗後插秧轉植於試驗盆栽中	23
圖 3-3 土壤盆栽培養的(A)秧苗配置與(B)頂樓露天配置	24
圖 3-4 稻作盆栽培養期間所觀察到的(A)蟲害與(B)所架設遮陽	24
圖 3-5 孔隙水採集器於針筒所得之(A)對照組與(B)零價鐵添加組水樣	25
圖 3-6 USDA 土壤三角座標分類法	28
圖 3-7 AVS 之 purge and trap 配置	30
圖 3-8 合成碳材料之實驗規劃流程	35
圖 4-1 植栽土壤所含的汞、鎘、鋅、銅濃度。括弧內的數字代表此金屬的農地管制標準值(ppm).....	41
圖 4-2 稻作插秧於盆栽後，在(A)栽培至第二十五日尚未施用農藥時，與(B)栽培至第二十五日已施用農藥後的生長情形。各盆栽所含的試驗土壤由左至右分別為：第一排的 High Fe/High Sulfate 試驗組、第二排的 Low Fe/High Sulfate 試驗組、第三排的 High Sulfate only 試驗組、第四排的 High Fe only 試驗組、第五排的 Low Fe only 試驗組，以及第六排無做任何添加的 Control 對照組。最右排(Pots #25, 26)亦為對照組，但為當初葉面受風雨影響較深的盆栽。	42
圖 4-3 稻作於盆栽內生長(A)2 週、(B)3 週、(C)4 週、(D)5 週、(E)6 週、(F)7 週之相片記錄	45
圖 4-4 稻作於盆栽內生長第(A)8 週、(B)10 週、(C)11 週、(D)14 週、(E)16 週、(F)18 週之相片記錄.....	46
圖 4-5 稻作土壤植栽一個月與兩個月後所測得的處理組與對照組的孔隙水鎘濃度比值。紅色長虛線標示比值 1。	50
圖 4-6 稻作土壤植栽一個月與兩個月後所測得的處理組與對照組的孔隙水汞濃度比值。紅色長虛線標示比值 1。	50
圖 4-7 各盆栽的稻米收成量，以每盆糙米重量表示	51
圖 4-8 各盆栽收成之糙米含鎘濃度。紅線標示食米鎘標準 0.4 ppm.....	52
圖 4-9 各盆栽收成之糙米含汞濃度。紅線標示食米鎘標準 0.05 ppm.....	52
圖 4-10 柚木製成碳材料之 SEM 圖像.....	53
圖 4-11 黃金革製成碳材料之 SEM 圖像.....	54
圖 4-12 洋蔥製成碳材料之 SEM 圖像.....	55
圖 4-13 黃金革之 FTIR 圖譜	57



圖 4-14 柚木製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線	61
圖 4-15 黃金革製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線	62
圖 4-16 洋蔥製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線	63
圖 4-17 利用樟樹樹葉(L)與玉米梗(C)所製成的(上)活性碳(AC)、(中)生物碳(BC) 與(下)水熱合成碳(HC)的 FTIR 分析結果	65
圖 4-18 以樟樹樹葉(leaf)所製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及水熱合成碳(HC) 在去離子水環境中對於接近孔隙水環境中所測得的低濃度範圍鎘的等溫 吸附	67
圖 4-19 以玉米梗(corn cub)所製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及水熱合成碳(HC) 在去離子水環境中對於接近孔隙水環境中所測得的低濃度範圍鎘的等溫 吸附	68
圖 4-20 以樟樹樹葉(Leaf)及玉米梗(Corn cub)製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及 水熱合成碳(HC)在去離水環境中對於低鎘濃度所表現出的線性等溫吸附 行為	69
圖 4-21 吸附材以 5%土壤質量施用於農地時，以分配平衡所預測的孔隙水鎘濃度	69



表目錄

表 3-1 植栽試驗對照組與實驗組土壤所需之零價鐵及硫酸鹽的最終添加濃度 ..	22
表 3-2 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)	40
表 4-1 稻作栽培日誌記錄	43
表 4-2 盆栽根圈土壤的相關生地化參數測值	47
表 4-3 盆栽根圈孔隙水的相關生地化參數測值	48
表 4-4 合成碳材料之比表面積與孔洞特性	56
表 4-5 合成碳材料之主要元素組成	59
表 4-6 碳材料對於 Cd 吸附之 Langmuir 模式參數	64
表 4-7 樟樹樹葉(L)與玉米梗(C)所成的吸附材表面特性分析與等溫吸附結果	66



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

(本頁留白)



第一章 前言

1.1 計畫緣起

隨著工業發展與人為活動的增加，許多有害物質被蓄意或無意地排放至環境中，最終構成生態及人體健康的威脅。其中，土壤重金屬污染即是備受關注與令人困擾的議題之一，主要在於重金屬(也包括類金屬如砷與硒等)由於不具備如同有機污染物那般可在環境中被光解或生物降解而使其濃度或總量減少之特性，因此當重/類金屬污染物在土壤達危害濃度時，除可直接毒害或轉嫁累積於栽種其上的植作物與生長其中的微生物外，污染土壤也可能成為固定污染源，使得重/類金屬隨土壤基質的逕流或從而滲出，導致污染範圍更為擴大的問題(Huang et al., 1997; Lao et al., 2007)。除此之外，土壤介質由於不同於水及空氣，通常具有極高的質地不均勻的特性，因此一旦受污染後，往往無法成功且有效地預測污染物在土壤環境中的傳輸與宿命，使得復育工程相當困難，不僅所需的經費極為龐大、所耗的時間也較久。這當中，受污染的土壤如屬於仍具生產力的農業用土時，後續所引發的食安與資源受損等問題將更為棘手。

在所有的農作裡，稻米由於一直是亞洲地區(特別是許多身處其中的開發中國家)人民的主食，因此當稻田土壤遭受重金屬污染時，自污染土栽種所得之米粒其內重金屬的累積程度即格外引人注意。而除了農政單位外，此議題也受到學界的關注，主要的原因在於多數品種的稻米有別於其他農作，在栽種期間對於土壤環境的要求同時包括了覆水時期如同濕地底泥(wetland sediments)一般、以及退水時期如同高地土壤一般(highland soils)兩種截然不同的情況，使得主要可攝取到重/類金屬的稻作根部其所處環境涵蓋著厭氧與好氧兩種狀態，而如此特殊的環境需求也加深探討重/類金屬污染物在此獨特的生態系統內傳輸與化性轉換時的複雜度(Liesack et al., 2000)。截至目前為止，世界各地常見污染稻米的重金屬包括鎘、鉛、砷，以及汞等(Qian et al., 2010; Tatlow, 2014; Shraim, 2017)，為了解這些重金屬如何自土壤介質進入稻作植體，以及在同時顧及土壤資源如何保留的考量下，從而衍伸出可實質有效地預防及減少重金屬米(如鎘米、砷米等)問題的環境友善解決之道，國內外各單位無不投入許多心力(Dittmar et al., 2014; Neumann et al., 2014; Rothenberg et al., 2014; Su et al., 2014; Lee et al., 2016; Li et al., 2016; 以及環保署補助農試所、美商傑明等單位之成果報告書)。

本研究群自 2013 年開始，先後在環保署(土基會)與國科會的補助下進行永在水田土壤的甲基化作用以及稻作攝取/累積甲基汞的生物化學機制探討，希望能



針對「造成無機汞與甲基汞生物有效性提高的關鍵地球化學因子為何」，以及「主要操控汞甲基化的現地微生物族群為何」等問題先尋求解答後，再從中思考具備簡易且環境友善的相關農地管理與整治的方案。我們隨著第一期稻作的生長期間採集並分析北投垃圾焚化爐與台中火力發電廠附近的水田根際土及其孔隙水中的相關生地化參數後，從中發現：(1)即使土壤中的總汞與甲基汞濃度於整個稻作生長期並未明顯改變，孔隙水中的兩者濃度卻在稻作生長中期時達顛峰，且此趨勢與根圈環境的厭氧程度有明確的相關性，暗示著隨著稻作的生長，農地的覆水狀態及農作根部有機酸的釋放可能使得原先存於固相(即土壤)的無機汞傾向分配至水相(即孔隙水)，並同時刺激根圈環境中的汞甲基化菌群的活性，兩者的協同作用下提高無機汞的生物可利用性以及微生物對汞的甲基化潛勢；而(2)藉由分子生物技術的幫忙，確實可從根圈的土壤樣品中測得汞甲基化基因 *hgcA* 的存在，且從根圈土壤混合孔隙水的縮模培養實驗並搭配諸如即時聚合酶鏈鎖反應(qPCR)及總體基因體學(metagenomics)與次世代定序(NGS)等技術的分析結果，進一步得知與確認硫酸鹽還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)與鐵還原菌(iron-reducing bacteria, FeRB)是研究場址內主要與次要的汞甲基化菌群；此外，(3)藉由操控培養液中甲基汞的化學物種組成的水耕試驗結果顯示，稻作可能同時以主動運輸及被動擴散的方式自根部攝取到甲基汞(Su et al., 2016；廖等，2017)。

上述的這些對於汞在水田環境的生地化循環轉化的調查結果皆有助於讓我們可分別從生物性(即微生物與植作層面)及非生物性(即地球化學層面)的角度切入思考對於汞這類親硫金屬(chalcophile metals)的農地管理。舉例來說，汞如同多數的微量元素一般，在厭氧還原狀態時的水溶解性與移動性較好氧狀態強烈，故此時的生物可接觸性(bioaccessibility)也相對提高，容易造成進入生物體的機率也跟著提高(即生物有效性 bioavailability)，因此若能從簡單的灌溉水引灌方式的調整，藉此改變稻田根圈系統整體的氧化還原狀態，無疑地將會是最容易的解決之道(Gillispie et al., 2015)。然而，此舉雖能因為同時影響無機汞的生物有效性以及厭氧微生物的生長代謝而降低糙米所含的汞濃度(Wang et al., 2014)，但事實上這樣的處理只有讓稻田長時間的處在低相對濕度(即非水飽和)的情況下才可見功效(因少次數的土壤間歇性乾溼交替的澆灌尚不足以顯著影響甲基汞最後在米粒累積的程度外，也被 Eckley 等人(2017)證實容易造成甲基汞擴散的問題發生)，不過此時稻作的收成也將嚴重受到影響，故無法被視為是解決汞米問題的有效方法(Rothenberg et al., 2016)。由此可知，如能找到當稻田根際土壤處於厭氧狀態時可顯著降低汞的生物可接觸性或生物有效性的方案，將會是較佳的解決之道。而類似的問題可從 Ulrich 與 Sedlak (2010)的研究中獲得想法。兩位學者藉由亞鐵的現地添加使得河海交接處(故硫酸鹽濃度相對較高)的底泥孔隙水中的無機汞最終吸



附在因 SRB 的代謝所生成的硫化鐵沈澱物上，進而降低無機汞的生物有效性。這樣的做法近期也應用在解決稻米汞累積的問題上，並也再次證明此法確實可有效降低「白米」中的甲基汞濃度，且也無損稻米的整體收成(Zhong et al., 2017)。此方法若從鐵為地殼主要構成元素的角度去思考的話，可算是既能大範圍施用又能具備環境友善的現地工法。然而，此法對於土壤/底泥中微生物的生態是否受到衝擊並無著墨(Gomez-Sagasti et al., 2012; Song et al., 2017)，也無「糙米」汞含量降低與否的說明，因此其環境友善的程度與實質帶來的效應為何，值得進一步的評估。即使如此，這些研究已對添加亞鐵在可能降低水田環境中親硫金屬之生物有效性所帶來的益處，提供了極具參考價值的初步成果。另值得說明的是，過往的文獻已證實覆水下的土壤其基本的物化特性其實與一般河川、湖泊等水體的底泥相近，代表重金屬在兩環境介質(即水田土壤與水體底泥)間的傳輸分配行為應當雷同(Kile et al., 1995)。

親硫金屬的農地整治管理從底泥的甲基汞問題著手所帶來的另一個啟發，主要在於提供了適切的現地處理的工法(Ulrich and Sedlak, 2010)。相對於離地(*ex situ*)工法，現地(*in situ*)的方式遠較經濟且易施行(Ghosh et al., 2011; Randall and Chattopadhyay, 2013; Ahamd et al., 2014)，也較能維持土壤原本的利用價值(Kwon et al., 2010; Tang et al., 2013)，這對於資源較為匱乏的地區而言(如新南向政策所及的東協國家)，將會是較具吸引力的整治方法(Patmont et al., 2014)。而近期底泥污染現地處理的發展重點在於活性覆蓋法(active capping)的應用，此法與傳統的現地覆蓋法最主要的差異在於覆蓋底泥時所使用的材料並非僅是單純的泥沙，而是可與污染物產生化學互動，使得污染物與覆蓋物之間的鍵結更為顯著的諸如活性碳、生物炭或其表面改質後的吸附材，讓絕大比例的污染物停留在固相，藉此加強降低孔隙水中污染物的生物有效性(Wang et al., 2012; He et al., 2015)。活性覆蓋法在受汞污染的底泥整治應用上，不僅在實驗室的規模已看出成效(Gilmour et al., 2013; Gomez-Eyles et al., 2013; Bussan et al., 2016; Lewis et al., 2016; Yin and Zhu, 2016)，在實際污染場址的施用上也都有成功的案例可循(Patmont et al., 2014; Lewis et al., 2016; Zhang et al., 2016; Liu et al., 2017)，因此未來的研究發展重點不在於此技術的成功與否，而是在於吸附材經濟與環境成本的降低(Han et al., 2016; Thompson et al., 2016; Alhashimi and Aktas, 2017)、與現地的地化條件的搭配程度(Bigham et al., 2016)，以及長期下來吸附材於現場的耐受度(Men et al., 2016)，跟對於底棲生態的影響程度(Janssen and Beckingham, 2013; Koltowski and Oleszczuk, 2016; Sigmund et al., 2017)。除了底泥之外，活性覆蓋法的技術也已應用水田土壤(Park et al., 2011)，不僅在汞的農地整治上(Shu et al., 2016a,b)，在鎘方面的整治也極為常見(Cui et al., 2011; Park et al., 2011; Bian et al., 2013; Sun et al., 2015; Bian



et al., 2016; Chen et al., 2016; Yang et al., 2016; Liang et al., 2017; Tang et al., 2017; Yin et al., 2017), 且都得到的正面的污染穩定的效應。即使如此, 目前文獻所得的成果皆尚未有系統且全面的評估活性覆蓋法應用於農地時其吸附材的環境友善程度。

1.2 研究目的

相較於汞, 台灣農地更容易遭遇鎘米的問題, 常發生即使土壤中的鎘濃度未達管制標準, 但仍舊有鎘米事件的發生, 造成農政與環保單位的困擾。有鑑於此, 本研究以過去幾年我們對於與鎘化性相近的汞在水田系統的生物地質化學循環轉換的機制調查結果為基礎, 進一步以文獻上相對應的底泥汞污染現地整治的方法與學理為依據, 並在保留土壤資源及無損稻作生長收成的考量下, 以施加亞鐵(但藉由零價鐵的施用間接的於現地生成)及硫酸鹽的地球化學調控法、以及施用由農業廢棄物轉製而成且對金屬與溶解性有機物有不同吸附特性的活性碳、生物炭與水熱合成炭等的吸附材添加法, 藉由土壤植栽與縮模吸附試驗, 有系統的同時探究此等具環境友善的現地工法對於有效降低受污染稻田土中親硫金屬汞、鎘的植作生物可利用性之潛力, 藉此整合農業廢棄物資源化與農地污染整治。除此之外, 本研究也將同步評估兩種農藝技術的整合對於推廣至資源較為匱乏的發展中國家之可能性, 以呼應國家政策的推動。本研究所得的成果預期可作為未來國內外農地污染管理與整治的參考。



第二章 文獻探討

2.1 稻田重金屬污染

隨著工業發展與人為活動的增加，許多有害物質被蓄意或無意地排放至環境中，最終構成生態及人體健康的威脅。其中，土壤重金屬污染即是備受關注與令人困擾的議題之一，主要在於重金屬(也包括類金屬如砷與硒等)由於不具備如同有機污染物那般可在環境中被光解或生物降解而使其濃度或總量減少之特性，因此當重/類金屬污染物在土壤達危害濃度時，除可直接毒害或轉嫁累積於栽種其上的植作物與生長其中的微生物外，污染土壤也可能成為固定污染源，使得重/類金屬隨土壤基質的逕流或從而滲出，導致污染範圍更為擴大的問題(Huang et al., 1997; Lao et al., 2007)。除此之外，土壤介質由於不同於水及空氣，通常具有極高的質地不均勻的特性，因此一旦受污染後，往往無法成功且有效地預測污染物在土壤環境中的傳輸與宿命，使得復育工程相當困難，不僅所需的經費極為龐大、所耗的時間也較久。這當中，受污染的土壤如屬於仍具生產力的農業用土時，後續所引發的食安與資源受損等問題將更為棘手。

在所有的農作裡，稻米由於一直是亞洲地區(特別是許多身處其中的開發中國家)人民的主食，因此當稻田土壤遭受重金屬污染時，自污染土栽種所得之米粒其內重金屬的累積程度即格外引人注意。而除了農政單位外，此議題也受到學界的關注，主要的原因在於多數品種的稻米有別於其他農作，在栽種期間對於土壤環境的要求同時包括了覆水時期如同濕地底泥(wetland sediments)一般、以及退水時期如同高地土壤一般(upland soils)兩種截然不同的情況，使得主要可攝取到重/類金屬的稻作根部其所處環境涵蓋著厭氧與好氧兩種狀態，而如此特殊的環境需求也加深探討重/類金屬污染物在此獨特的生態系統內傳輸與化性轉換時的複雜度(Liesack et al., 2000)。截至目前為止，世界各地常見污染稻米的重金屬包括鎘、鉛、砷，以及汞等(Qian et al., 2010; Tatlow, 2014; Shraim, 2017)，為了解這些重金屬如何自土壤介質進入稻作植體，以及在同時顧及土壤資源如何保留的考量下，從而衍伸出可實質有效地預防及減少重金屬米(如鎘米、砷米等)問題的環境友善解決之道，國內外各單位無不投入許多心力(Dittmar et al., 2014; Neumann et al., 2014; Rothenberg et al., 2014; Su et al., 2014; Lee et al., 2016; Li et al., 2016; 以及環保署補助農試所、美商傑明等單位之成果報告書)。



2.2 濕地為汞甲基化之熱區場址

汞(Hg)俗稱水銀，為目前環境中最毒的微量元素之一，一旦被排放到環境後，由於其遠程傳輸的特性因此能夠讓非鄰近汞排放源的地區仍然遭受到汞污染，故被視為是全球性的污染物。環境中的汞來源主要來自於自然與人為排放，自工業革命年代後人為的汞排放開始為環境中汞污染的最主要因素，其中在 1983 年人為排放的汞污染量已經超越了自然排放約 1.4 倍，而到 2010 年環境中總共有 1960 噸的無機汞是來自於人為排放所產生(Kirby et al., 2013)。在人為的排放源中，以精煉廠、小規模的淘金活動以及燃煤發電廠為主，約占了人為排放來源總額的 61 % (Kirby et al., 2013)。這當中尤以燃煤發電廠最受到注意，主要是由於 UNEP (2013) 的報告已指出，隨著亞洲地區發電量的增加與工業活動的盛行，煤的燃燒量將持續增加，因此可能導致更多的汞藉此而釋放到環境中。

燃煤設備運作所產生的汞主要為無機汞，其中的 20~50 % 屬零價型態的汞(Hg^0)，而二價型態的汞(Hg^{2+})則約占 50~80 % (Carpi, 1997)。相較於一般氣相元素汞(即 Hg^0)，二價型態的汞(主要以 HgCl_2 為主)雖較不具長程傳輸的特性，但卻有較高的水溶性與反應性，以及較快的沉降速率等特性 (Landis et al., 2014)，因此一旦排出後，在大氣中一般僅能停留約數天甚至只有數分鐘之久(Fitzgerald and Mason, 1997)，之後便受到空氣中的乾沉降或降雨等濕沉降作用而帶回鄰近的地表場址。

地表環境中的無機汞在某些條件下，會被特定的異營性厭氧微生物轉化成甲基汞。相較於無機汞，甲基汞具有能直接穿透人體的血腦及胎盤屏障而到達中樞神經(如大腦)，進一步對其造成不可逆的神經毒害之潛力(Clarkson, 1993)。不僅如此，由於其親脂及易與具硫醇官能基之蛋白質鍵結等特性，使得生物體一旦暴露到甲基汞後，會因其易於生物體內停留及食物鏈的傳遞作用而造成汞在生態系統中的生物累積與生物放大效應，對食物鏈上層的生物體帶來嚴重深遠的衝擊。過去文獻中提到的甲基汞在大型魚體的累積濃度相較於常態水體可高達 10^6 倍 (Stein et al., 1996)，以及在水相中底泥甲基汞僅占總汞的不到 0.5%，但在大型魚體中的總汞幾乎是有 85-90% 是以甲基汞型態所構成等數據(Bloom, 1992)，即證明甲基汞相較於其他型態的汞更具強烈的生物放大特性。由於一般人為活動不會產生或排出含甲基汞之廢水、廢氣或廢棄物，因此人體暴露至甲基汞的主要途徑為透過食物的攝取。而人體一旦暴露到甲基汞後，身體對於甲基汞的平均吸收率可高達 95 %，暗示著甲基汞對於人體健康可能產生的高風險危害(Organization, 1990)。事實上，從上個世紀的日本水俣灣事件、伊拉克的毒糧災害危機以及其他地區的汞中毒等事件中，皆已顯示出甲基汞對於環境與人體健康的衝擊。也由於



這些事件的發生，與汞有關的環境污染問題開始受到關注，並進而制定相關的環境法規(Bakir et al., 1973)。

由於自然或人為活動所釋放到環境中的汞大多為無機型態的汞，因此環境中甲基汞的生成機制對於汞在環境中所造成的衝擊扮演著關鍵性的角色。早期學者們在瑞典的淡水流域底泥所做的實驗發現，當此水域的底泥添加無機態的氯化汞並進行培養後，所添加的無機汞確實會轉換成甲基汞，且發現底泥經由滅菌後再添加的無機汞時，並未有汞甲基化的反應產生(Jensen and Jernelöv, 1969)。另有學者指出即便來自於大氣環境的濕沉降樣品並未含有高濃度的甲基汞，但一旦這些降雨進入到湖泊生態系後，湖泊中魚體內甲基汞濃度確實有顯著的上升(Gilmour and Henry, 1991)；後續實驗指出由於酸雨造成湖泊硫酸鹽濃度上升，刺激了湖泊中的硫酸鹽還原菌的生成，而硫酸鹽還原菌之後被證實為能將汞甲基化的元兇之一(Compeau and Bartha, 1985)，因此使得甲基汞的生成量間接的顯著提升。上述研究例子即證明了甲基汞的污染並非直接來自於外來的自然或人為污染，而是由於環境中的微生物間接的將進入生態系統的無機汞現地轉化而成。

過去的研究除了指出甲基汞的生成主要來自於環境內部的現地轉化外，也指出在含有缺氧沉澱物的條件下，這類環境有更高的汞甲基化趨勢，尤其是濕地場址，在過去十年來已被指出是具有將汞甲基化能力的高潛勢場址。St. Louis et al. (1994)發現當在濕地地區時其單位面積的甲基汞產率約為一般不含濕地地區的26~79倍，並且發現在其逕流水中總汞與甲基汞濃度並未有顯著的關係，暗示著甲基汞的生成可能是因為環境的變因與其他環境條件所造成。Hurley et al. (1995)則調查威斯康辛州的河流，發現當河流流域覆蓋濕地場址時，其甲基汞的產率會遠高於其他未有濕地的組別，且發現濕地所覆蓋的面積亦與甲基汞的生成量有一顯著正相關。此外，針對南佛羅里達州大沼澤國家公園的濕地生態系，學者們指出影響甲基汞的生成潛勢因子可能包含無機汞進入到此環境系統的總量與其生物可用性、環境的氧化還原狀態、酸鹼值與溶解性有機碳含量的多寡等(Miskimmin et al., 1992; Aiken et al., 2011)。而 Gilmour et al. (2007)則指出由於此濕地具有高濃度無機汞沉降，因此現地具有高濃度的甲基汞與高度的甲基汞累積潛勢。Orem et al. (2011)進一步綜合了許多影響因子後指出，此南佛州濕地生態系之所以具有高汞甲基化潛勢的原因，主要是由於具有下列將汞甲基化的理想環境條件，包含：(a)現地屬於缺氧的濕地，(b)現地具有高濃度的無機汞沉降，(c)高濃度的溶解性有機碳在孔隙水中，(d)此場址酸鹼值約為中性，(e)水溫高，與(f)具有高濃度的硫酸鹽等。



2.3 環境因子對汞甲基化作用之影響

由前述的環境因子可知，一般來說汞甲基化的反應主要受到(1)無機汞的生物可利用性，與(2)環境中能將汞甲基化菌群的數量及活性兩條件所主導，因此現地的環境條件如溫度、酸鹼值、氧化還原狀態、硫與鐵循環等因子皆有可能直接或間接的影響上述主導汞甲基化反應的條件而衝擊了環境中的汞甲基化反應。目前已知在低 pH、低鹽度、具有可分解有機物與厭氧的條件下皆有助於汞甲基化的反應。此外，上述環境參數並不能被單一看待，因為這些參數彼此間往往會有協同或互相抵制的相互作用，進而使得環境系統更為複雜。以下則對於影響汞甲基化反應的因子加以討論：

微生物因子

微生物已被認定為環境中甲基汞生成的關鍵，而目前環境中已知能將汞甲基化的菌群以分類學中的變形菌門(即 Proteobacteria)內的 Deltaproteobacteria 為主，且大多為厭氧菌，主要包含了硫酸鹽還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)與鐵還原菌(iron-reducing bacteria, FeRB)兩大菌群。前者最早是由 Compeau and Bartha (1985)所證實，其實驗以鹽沼地區當作縮模試驗之究場址，將底泥添加無機汞、鉬酸鹽(著名的 SRB 抑制劑)與 2-Bromorthane sulfonate (BESA) (著名的甲烷生成菌抑制劑)一起進行培養後，發現添加鉬酸鹽的組別會大幅降低甲機汞的生成，而加入 BESA 的組別並沒有抑制甲基汞生成的現象被觀察到，部分組別反而還增加了甲基汞的生成量，暗示著現地環境中主要行汞甲基化的菌群為 SRB。而在此文獻確立了 SRB 為其實驗環境中主要的汞甲基化菌群後，陸續由其他學者的研究結果也證實在絕大部分的淡水生態系統裡，SRB 確為汞甲基化最主要的菌群。

鐵還原菌的部分則最早由 Fleming et al. (2006)所提出，作者發現當對於湖泊底泥添加了與現地硫酸鹽濃度等濃的 SRB 抑制劑鉬酸鹽後，現地汞甲基化並沒有完全被抑制的跡象，甚至還有超過一半的甲基汞生成速率，暗示著此環境中除了 SRB 外亦有其他種菌群主導著汞甲基化反應。此研究群隨後從該湖泊中篩出 *Geobacter* sp. strain CLFeRB 此 FeRB 菌株，並發現此菌的汞甲基化能力與過去著名的另一純菌株 *Desulfobulbus propionicus* strain 1pr3 相比齊鼓相當，因此確立了 FeRB 亦為環境中主導甲基化反應的菌群之一。隨後 Kerin et al. (2006)對於數株的異化鐵還原菌進行了純菌的汞甲基化能力評估培養試驗，發現屬名為 *Geobacter*、*Desulfuromonas* 的鐵還原菌在電子接受者不論為三價鐵或 fumarate 的情況下皆具有汞甲基化能力，而屬於 *Shewanella* 菌屬的鐵還原菌則不論在何種電子接受者的存在下皆未有汞甲基化能力，因此證實了鐵還原菌群確實可將汞甲基化，但並非



全數的菌群。此外，近期的文獻也指出在弗吉尼亞州的湖泊底泥中觀察到 SRB 與 FeRB 兩種菌群能共存於同一環境中，並可同時進行汞的甲基化反應(Yu et al., 2012)。

而除了 SRB 與 FeRB 之外，Hamelin et al. (2011)表示在含有大量沉水植物的淡水湖中，汞甲基化的反應主要來自其水生植物上的生物膜，並進一步進行縮模試驗後發現添加甲烷生成菌抑制劑 BESA 的組別幾乎完全抑制了汞的甲基化，相反的添加了鉬酸鹽卻造成甲基汞濃度的上升，顯示了甲烷生成菌在此環境系統中反而是主導汞甲基化反應的菌群。接著 Yu et al. (2013)的純菌實驗結果也證實了甲烷菌 *Methanospirillum hungatei* 與過去著名可甲基化汞的 SRB 與 FeRB 純菌株相比，具有不分軒輊的汞甲基化能力，也確定了甲烷菌亦可能為環境中主導著汞甲基化的菌群，並由親緣樹的建立發現仍有許多的甲烷菌與 *M. hungatei* 為近親關係，因此推測其他尚未被研究的甲烷純菌可能也具有同水平的汞甲基化能力。

然而值得一提的是，為了釐清環境中汞甲基化菌屬與甲基化能力之間的關係，學者們在過往的汞甲基化菌群研究中，對於高汞甲基化潛勢的場址利用如 16S rRNA 的演化基因或硫酸鹽還原之功能基因 *dsrAB* 等特定的分生指標進行定序，並藉由如親緣樹等工具試圖找出其相對應關係(Yu et al., 2010; Hamelin et al., 2011; Yu et al., 2012)，卻發現對於某些菌群即使被歸類在同屬或同種等如此親近的情況下仍然有可能表現出完全不同的汞甲基化能力，因此對於汞甲基化菌群之親緣性與其甲基化能力之間的關係無法歸納出一定的法則，亦即表示在此種無規律可循的情況下，即便獲知現地場址微生物的菌群結構細微到「種」的階層，仍舊難以藉此準確評斷出現地汞甲基化的潛勢(Gilmour et al., 2011)。

會造成上述環境中甲基汞的生成無法以分子生物標記(molecular biomarkers)作為診斷預測工具的主要原因，在於即使與汞相關的研究自日本水俣灣事件後算起已投入超過半個世紀，期間涵蓋各個層面，但歸根究底於微生物細胞內操縱汞甲基化的基因系統在這段期間內仍然無法明確鑑定(Lin et al., 2012)。不過，這個情形在 2013 年終於獲得改善，因為 Parks et al. (2013)發現了汞甲基化菌群間的共同基因: *hgcA* 與 *hgcB*。他們藉由比較全基因組學(comparative genomics)以及結構生物學(structural biology)等工具，將過去兩株最具代表性的汞甲基化純菌株 *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 與 *Geobacter sulfurreducens* PCA 的細胞執行基因剔除與補償實驗後，發現 *hgcA* 與 *hgcB* 這兩群集基因的存在對於上述兩菌株進行汞甲基化反應來說是必要的，且對於其他能行汞甲基化反應的微生物進行測試後，也發現這些微生物一旦失去了這兩基因，汞甲基化反應則停止作用。此兩基因的發現確實找到了汞甲基化菌群的主要共同點，有助於後續學者利用此兩基因



當作生物探針或預測現地甲基化潛勢，對於環境汞甲基化的問題與研究無疑帶來長足的進展。的確，Gilmour et al. (2013)隨後即利用此兩基因篩選了數千種菌株，發現含有 *hgcAB* 的菌群除了以往所熟知的 Deltaproteobacteria 外，產酸菌如 Firmicutes 與 Clostridia，以及某些甲烷古生菌 Archaea 內皆有部分菌種含有此兩基因，並由實驗證實了這些微生物也確實含有甲基化汞的能力。Gilmour et al. (2013)的研究結果除了發現有別於以往的汞甲基化菌群外，亦由這些所發現的新穎菌群普遍存在的環境推測，除了以往所認知的湖泊底泥與濕地外，亦有許多新穎的環境如極端鹽類環境、動物腸道等皆有可能是汞甲基化高潛勢的環境。另外，Liu et al. (2014)也證實了環境中 *hgcA* 的豐裕程度與現地行汞甲基化的趨勢有強烈的正相關，暗示著含有此基因的微生物確實為現地環境中汞甲基化的主要元凶，也證實了此基因群應用於現地實驗的可信賴性，提供更強而有力的調查資訊。

硫物種因子

汞由於在地質化學的分類上屬於親硫性的軟性金屬，因此汞在環境地化的循環常與硫的循環密不可分。一般在環境中常見的硫的型態有以較氧化態的硫酸鹽與較還原態的硫化物形式存在，但何者系統內為主要的型態則須取決於當下的環境狀況，而不同的形態可能會對汞的生物可利用性與主導現地汞甲基化的菌群造成不同的影響，說明如下。

當環境中含有適度的硫酸鹽存在時，硫酸鹽會刺激環境中的硫酸鹽還原菌生長，而由於硫酸鹽還原菌為主要的汞甲基化菌(Compeau and Bartha, 1985)，故會提高此環境中汞甲基化反應的可能性。因硫酸鹽的增加而刺激汞甲基化反應的實例，除了前述的酸雨研究外，Branfireun et al. (1999)在加拿大的泥炭濕地中也發現，當在現地額外添加硫酸鹽後，泥炭濕地中孔隙水的甲基汞濃度有著顯著的提升。而 Gilmour et al. (2007)根據現場觀察、實驗室實驗與模擬現地的圍隔試驗的結果，歸納指出當沼澤地硫酸鹽濃度落在 0.5-20 mg/L 的範圍時，其淨甲基汞產量與地表水的硫酸鹽濃度呈一顯著的正相關。然而，當環境中硫酸鹽濃度過高時，一來會被微生物轉化成含有毒性的硫化物，進而可能對現地汞甲基化的菌群造成毒害而減少甲基汞的生成，二來高濃度的硫化物亦改變汞的優勢物種，影響了汞的生物可利用性，使得甲基汞的生成量降低。

汞物種的此種「被動擴散」式的生物可利用性理論(即不帶電且小分子的毒性金屬物種易因單純的擴散作用而穿過細胞膜脂雙層的障礙後進入細胞內)最早由 Benoit 等人從現地的調查結果歸納而得，並從理論的化學平衡演算與實驗室的縮模實驗結果發現，當在酸鹼中性的環境條件下，硫化物濃度的增加會使得 $\text{HgS}^0_{(\text{aq})}$



濃度下降，並使得帶負電的 HgHS^{2-} 成為優勢物種，此時系統整體汞甲基化的反應受到抑制(Benoit et al., 1999a; Benoit et al., 1999b)。同一團隊接著由純菌實驗及不同汞物種的 K_{ow} 實驗觀察到相同的結果後提出解釋，即硫化物對於甲基汞生成的抑制主要是因汞與硫化物兩者間形成了「硫化物-汞」之 binary 或在有機碳的狀態下形成「硫-溶解有機碳-汞」的 tertiary 錯合物，此些胞外汞化學物種組成的改變可使最符合「被動擴散」要求的 $\text{HgS}^0_{(aq)}$ 的濃度降低，進而限制了生物對於汞的利用性而最終造成甲基化產率的下降(Benoit et al., 2001)。

另外，Scheidt and Kalla (2007)也指出沼澤地中甲基汞濃度雖然確實與硫酸鹽濃度有著顯著相關，但一旦孔隙水中的硫化物濃度大於 1 mg/L 時，所生成的硫化物濃度將會與甲基汞的濃度呈現負的相關性，呼應了「被動擴散」的汞攝取理論。事實上，當學者將過往許多現地調查所得的硫酸鹽濃度對於汞甲基化趨勢的資料整合後也發現，當硫酸鹽濃度在 $200\sim 500 \mu\text{M}$ 的範圍時，硫酸鹽濃度的多寡與甲基汞的生成呈一非線性的正相關；而當硫酸鹽濃度過低($< 200 \mu\text{M}$)時，環境中的硫酸鹽含量則無足夠的能力去刺激現地 SRB 的活性，使得汞甲基化能力下降；但是當環境中硫酸鹽濃度過高時($> 500 \mu\text{M}$)，則會因 SRB 受刺激生長而代謝出較多的硫化物，進而使得生物可利用性高的 $\text{HgS}^0_{(aq)}$ 濃度降低，最後造成汞甲化的抑制；不僅如此，硫化物濃度的上升也會對甲基化菌群帶來毒性衝擊(Gilmour and Henry, 1991; Rothenberg and Feng, 2012)。

鐵物種因子

鐵為土壤中最豐富的元素之一，其在環境中的循環對於汞來說亦具有相當密切的關聯性，包含了對於汞的吸附、錯合以及氧化還原反應皆有可能會影響汞對於汞甲基化微生物的生物可利用性；此外，有鐵存在環境中亦會刺激鐵還原菌的生成，進而促進汞的甲基化。不過整體而言，鐵在汞的環境循環所扮演的角色之重要性，是近十年才逐漸被體認出來。

當環境的氧化還原狀態傾向於氧化態時，鐵大多以三價的形式存在，而這類型的鐵在一般趨於酸鹼中性的環境下非常容易以固相的鐵氧礦物存在。早期研究發現當在 pH 值大於 5.5 的情況下，二價汞容易被鐵氧化物給吸附，故基於汞與鐵礦之間此種極強的親和力，一旦有鐵礦的產生將會造成微生物對於二價汞的生物可利用性下降，使得汞的甲基化反應遭受抑制。事實上，學者們在美國紐澤西州含有豐富鐵氧化物的地下水層中也觀察到汞被氫氧化鐵吸附的現象與機制(Barringer and Szabo, 2006)。但另一方面，由於近期研究已證實了鐵還原菌為環境汞甲基化的主要元兇之一(Fleming et al., 2006)，而此菌群於三價鐵礦存在的環境



中可利用胞外呼吸作用將此類礦物當作電子接受者，藉此刺激這些鐵還原菌的生長，因此如果從生物活性的角度來看，某些鐵礦存在的條件下反而會促進汞的甲基化作用。

而一旦環境中氧氣被耗盡，在較還原的狀態下鐵則傾向以溶解性的二價鐵存在。Barringer and MacLeod (2001)指出當在氧氣消耗殆盡的狀況下，鐵氧化物會被還原而溶解成二價鐵，造成原先吸附在鐵氧化物的汞被釋放至溶液中，使得溶解態汞的濃度上升，進而使得汞的生物可利用性上升。但 Mehrotra and Sedlak (2005)發現當添加了二價鐵鹽於純菌縮模試驗後，系統內水相硫化物與可過濾性的無機汞降低，暗示著添加亞鐵導致 $\text{FeS}_{(s)}$ 的生成，使得無機汞黏附於此固體物而造成總汞下降，最後使得甲基汞生成率反而被顯著抑制。而 $\text{FeS}_{(s)}$ 生成亦可能使得 $\text{HgS}^0_{(aq)}$ 、 $\text{Hg}(\text{HS})^0_{2(aq)}$ 等生物可利用性高的汞物種之組成比例下降，進而減少汞的甲基化。此外，吸附型與結晶型態的亞鐵也被觀察到可改變汞的氧化還原狀態，例如 Charlet et al. (2002)指出環境中的亞鐵離子可能會吸附於環境中的黏土礦物表面上，而此種吸附於黏土礦物上的吸附型亞鐵會進一步的將二價型態的汞還原成元素汞；Wiatrowski et al. (2009)則指出在厭氧、暗反應下磁鐵礦(magnetite)在數分鐘內即可將二價汞還原成零價汞，暗示著某些結晶型態的亞鐵亦對無機汞具有強還原能力。由於微生物行甲基化反應的基質為二價型態的汞，因此上述吸附型與結晶型的亞鐵使二價汞減少的機制，也會導致汞甲基化潛勢降低。

最後，如前面所述，環境中的地化參數並不能被單獨的看待，因為彼此之間的交互作用也都會影響到汞甲基化反應的進行：Slowey and Brown (2007)的實驗即指出當環境中存在著還原態的硫化物與鐵氧化物下，硫化物會將三價鐵氧化物還原，並隨後釋出了原本黏附在鐵氧化物上的汞於液相中，使得汞的生物可利用性上升；而 Yu et al. (2012)也指出了鐵還原菌與硫酸鹽還原菌的共存，皆顯示了硫與鐵之間的協同作用。

有機質因子

一般來說在含有溶解性有機碳(DOC)環境的情況下，這類有機營養物質可當做異營微生物的電子供給者，進而刺激現地微生物的活性而促進汞甲基化的反應(St. Louis et al., 1994)。但有學者指出溶解性有機碳的存在對於環境的汞甲基化反應具有抑制的效應。Miskimmin (1991)發現在高濃度 DOC 的環境下汞的甲基化會被抑制，學者推測可能是由於二價汞與現地的有機物質鍵結，使得汞的生物可利用性下降，並發現甲基化反應的上升伴隨著酸鹼值的下降，指出在酸性條件下部分氫離子會與二價汞離子競爭與有機物的鍵結，使得部分二價汞被釋出回液相中，



進而增加生物可利用性。Barkay et al. (1997)利用微生物生物探針的方法，亦證實了 DOC 的存在下會使得汞的生物可利用度下降，且 DOC 在中性環境對汞的抑制效應較酸性條件要來的顯著。Cutter and Krahforst (1988)則指出當 DOC 等有機物存在於水相環境時，此類有機物的降解可能會導致低分子量且具有還原硫基的物種生成，這類含還原態硫基的化合物會與環境中的汞鍵結，進而影響汞的生物可利用性。有趣的是，不同種類的含硫醇基有機物對汞甲基化的影響也不盡相同，Schaefer and Morel (2009)發現當 cysteine 的濃度低於 0.1 mM 時，*G. sulfurreducens* 對於汞的利用性隨著 cysteine 濃度的增加而上升，指出汞與 cysteine 形成的錯合物促進了微生物於汞的利用。而其他含有硫醇的有機物如 DTE (dithioerythritol)、L/D-penicillamine 的添加卻未對汞的甲基化有著顯著的影響，學者們指出可能與這些硫醇物質在微生物細胞內的結構與分佈有關。Ndu et al. (2012)利用生物探針探討不同配位基的汞對於微生物 *E. coli* 的影響，亦發現了「Hg-cysteine」的錯合物確實顯著提升了微生物攝入汞的程度，學者們指出 cysteine 是藉由為生物表面特定的傳輸蛋白攝取到微生物體內，因此攝取的機制應為主動運輸；而汞與 glutathione 的錯合物卻降低了生物的可利用性，學者們指出當在沒有主動運輸的條件下，這類含硫醇基物種具有體積大、極性且可能帶電的特性，以被動擴散角度來看確實會造成生物可利用性的下降。此外，土壤中有機質的存在也會刺激環境中的微生物，進而可能促進汞甲基化的反應(Munthe et al., 2007)。

除了上述參數外亦有許多的環境因子會影響著汞甲基化反應，如許多學者已指出在較低的酸鹼值下確實有助於汞甲基化的反應(Spry and Wiener, 1991; Wiener et al., 2006)，其影響機制可能伴隨著汞的生物可利用性改變或是硫酸鹽濃度的上升導致菌群活性的上升等。而汞在環境中的滯留時間(即 Hg “aging”)亦會對影響著汞的甲基化反應，即環境中停留較長的汞可能會漸漸的改變其化學特性以及其在環境中的分佈，進而影響微生物對於汞的生物可利用性(Munthe et al., 2007)；亦有學者指出較年輕的無機汞(即在環境中停留時間較短的汞)較容易被微生物甲基化(Harris et al., 2007)。此外，其他如現地的氧化還原狀態、溫度等等皆會影響著汞的甲基化反應。

2.4 稻米的汞與鎘累積問題

現有文獻雖指出硫酸鹽還原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)、鐵還原菌(iron-reducing bacteria, FeRB)以及甲烷生成菌(methane-producing archaea, MPA)是環境中主要可將無機汞轉化成毒性更高的甲基汞的元兇，但並非所有的 SRB、FeRB 與 MPA 都具有生成甲基汞的能力，而是以一種至今仍不明白的隨機、無脈絡可



循的方式分散於各群體中(Parks et al., 2013)。以往的觀念裡，由於陸域生態系統的生物累積效應並不明顯，因此人類及野生動物暴露於甲基汞的主要途徑是以攝食水域相中的大型魚類為主。然而近期的研究卻發現陸域相中的稻米可能是人類暴露於甲基汞的另一重要途徑，例如 Horvat et al. (2003)發現自受無機汞污染的區域收穫所得的稻米，其內所含的甲基汞濃度較未受污染的地區為高；Zhang et al. (2010)指出隨著離汞排放源距離的增加，稻米內的甲基汞濃度也隨之減少；而 Feng et al. (2008)則發現某些居住在中國內陸汞礦區附近不以海鮮為食的居民體內的甲基汞濃度卻比一般民眾還高，隨後在 Meng et al. (2014)的研究中證實，這些居民毛髮中的汞含量和自稻米攝取到的甲基汞量有顯著的正相關，因甲基汞極易穿越麩皮的阻礙進到白米中累積；同期的研究亦指出稻米中甲基汞的濃度相較於其他作物高出許多(10~100 倍)，且甲基汞於稻米所造成的生物累積因子(BAF)遠大於無機汞的生物累積因子(約莫 800 倍) (Zhang et al., 2010)；不僅如此，Meng et al. (2011)在分析稻作不同部位的甲基汞濃度後，發現相較於其他部位(如根、莖、葉等)，米粒中所含的甲基汞濃度最高，且 Meng et al. (2012)指出不同於無機汞主要是從稻作的地上部位進入其組織，甲基汞主要是從根部進入稻作植體。

為回答「造成無機汞與甲基汞生物有效性提高的關鍵地球化學因子為何」，以及「主要操控汞甲基化的現地微生物族群為何」等問題，我們於 2013 與 2014 年隨著稻作生長期採集並分析北投垃圾焚化爐與台中火力發電廠附近的水田根際土及其孔隙水中的相關生地化參數，從中發現：(1)即使土壤中的總汞與甲基汞濃度於整個稻作生長期並未明顯改變，孔隙水中的兩者濃度卻在稻作生長中期時達顛峰，且此趨勢與根圈環境的厭氧程度有明確的相關性，暗示著隨著稻作的生長，農地的覆水狀態及農作根部有機酸的釋放可能使得原先存於固相(即土壤)的無機汞傾向分配至水相(即孔隙水)，並同時刺激根圈環境中的汞甲基化菌群的活性，兩者的協同作用下提高無機汞的生物可利用性以及微生物對汞的甲基化潛勢；而(2)藉由分子生物技術的幫忙，確實可從根圈的土壤樣品中測得汞甲基化基因 *hgcA* 的存在，且從根圈土壤混合孔隙水的縮模培養實驗並搭配諸如即時聚合酶鏈鎖反應(qPCR)及總體基因體學(metagenomics)與次世代定序(NGS)等技術的分析結果，進一步得知/確認 SRB 是研究場址內主要的汞甲基化菌群；此外，(3)藉由操控培養液中甲基汞的化學物種組成的水耕試驗結果顯示，稻作可能同時以主動運輸及被動擴散的方式自根部攝取到甲基汞(Su et al., 2016；廖等，2017)。

而在鎘米方面，相較於其他重/類金屬，鎘或許在一般的淡水環境由於其物種組成主要以自由離子(即 Cd^{2+})的型態為主(Crea et al., 2013)，因此較易被植作攝取而有較高的生物累積特性(Kupper and Leitenmaier, 2013)。事實上，台灣的農地相對之下也的確較容易有鎘米的事件發生，常見於彰化、新竹、桃園等地區。鎘米



的問題在農試所郭(鴻裕)組長的團隊有系統的調查下，發現水稻對於鎘的攝取顯著受到土壤 pH 值的影響：當 pH 從略為酸性的 6.5 降至 4.5 時，稻米中的鎘濃度即顯著上升；此外，不同的水稻品種對於土壤鎘的累積能力也有所不同：與粳稻相比(即由日本人所引進且俗稱的蓬萊米-Japonica rice)，秈稻品系(即在來米-Indica rice)整體而言更容易培育出含高鎘濃度的米粒，使得即使試驗區稻田土壤的鎘濃度未達現行食用作物農地之監測基準，許多秈稻類的糙米鎘濃度已超出我國的食米重金屬管制標準。除此之外，農試所團隊也注意到鋅含量較高的土壤會抑制作物對於鎘的吸收，且二期稻作的鎘累積問題較一期稻作嚴重；而當團隊進一步以石灰添加的方式提高土壤的酸鹼度時，可觀察到秈稻的收成米粒中的鎘濃度確實明顯下降，但此時其他金屬在土壤溶液中的濃度也明顯降低，尤以鎳及鋅降低的程度最為明顯(農試所成果報告，2005-2010)。由於鋅是多數生物生長所需的微量元素，因此長期單獨藉由添加石灰以調高土壤 pH 值並進而改善鎘米的農藝工法，對於稻作的生長與收成衝擊或許需要進一步的確認(Sebastian and Prasad, 2014)。

農試所郭組長團隊的調查結果事實上也與文獻所記載的相符。Liu et al. (2003) 的研究顯示即使同是秈稻或粳稻，但不同品種的稻作對於鎘的攝取以及鎘自根部被攝取後在植體地上部位的組織分佈也不同，且無特定品種的對應關係或規則可循；雖是如此，純秈稻、或是混有秈稻的品種所培育出來的米粒最後所測得的鎘濃度皆十分一致地高於粳稻品種。由於目前已知除了某些海洋浮游生物可將鎘作為鋅的替代品外(Lane et al., 2005)，鎘對於大多數的生物體而言不具備任何生物性功能，也因此稻作如何攝取到鎘，以及鎘在植體內最後如何易位(translocate)進穀粒，一直以來都是熱門的研究課題。

截至目前為止，雖然植作單獨針對鎘的運輸蛋白(transporter)尚未被鑑定出來(也可能原本就不存在)，但許多研究已觀察到鎘極可能因為化性或親和力相近的關係，能藉由與其他必需微量元素(如鋅、鐵或錳等)的運輸蛋白之間的結合，而被攝取進植體並進而累積(Liu et al., 2003; Andresen and Kupper, 2013; Sebastian and Prasad 2014)。這樣的推測主要是基於當稻作培育時，米粒中所含的高鎘濃度可在其他微量元素維持供應充裕的情況下而顯著降低，即使是針對矽的調控也能得到類似的結果(Nwugo and Huerta, 2008)。這些現象或許可從微量元素在米粒的分佈而獲得初步的解釋，例如當 Meng et al. (2014)在調查汞於糙米的分佈與物種組成時發現，雖然無機汞幾乎止步於麩皮，但甲基汞卻與硒相同，能深入並累積於白米，呼應了為何當土壤中的硒濃度提高時，稻作攝取與累積甲基汞的能力也跟著明顯降低 (Zhang et al., 2012)。有趣的是，若進一步細究 Meng et al. (2014)的數據圖，也可看出糙米中的鎘就跟無機汞一樣，幾乎只分佈在多種微量元素兵家必爭之地的「麩皮」處，某種程度說明了提升或滿足稻作對於其他微量元素的需求可



減少稻作對於鎘攝取之因。

除了微量元素外，鎘似乎也能藉由鈣、鎂等主要元素的通道而進入及在植體內易位傳輸(Andresen and Kupper, 2013)，但此現象僅止於二價金屬，因培養液中鉀、鈉濃度的高低已被證實並不影響稻作根部對於鎘的攝取、以及鎘對稻作生長所造成的毒性效性(Kim et al., 2002)。而不僅微量元素與鈣、鎂等主要金屬具有影響稻作攝取與傳輸鎘的能力，土壤或孔隙水環境中硫含量的多寡也有相同的效果，主要在於稻作可因此生成較多諸如 glutathione 與 phytochelatins 的硫醇蛋白，以捕捉並限制鎘在植體的進入與傳輸，最終可降低鎘在米粒中的累積(Cao et al., 2018)。這些資訊加總起來，對於稻作生長時該如何搭配營養源的調控以限制鎘的攝取及植體傳輸，提供了極為寶貴且有用的資訊。

2.5 降低底泥親硫金屬生物有效性之方法

本團隊前期對於調查汞在水田環境循環轉化所得的結果皆有助於讓我們可分別從生物性(即微生物與植作層面)及非生物性(即地球化學層面)的角度切入思考對於汞這類親硫金屬(chalcophile metals)的農地管理。舉例來說，汞如同多數的微量元素一般，在厭氧還原狀態時的水溶解性/移動性較好氧狀態強烈，此時的生物可接觸性(bioaccessibility)也相對提高，容易造成進入生物體的機率也跟著提高(即生物有效性 bioavailability)，因此若能從簡單的灌溉水引灌方式的調整以改變稻田根圈系統整體的氧化還原狀態時，無疑地將會是最容易的解決之道(Gillispiet et al., 2015)。事實上，此舉雖能因同時影響無機汞的生物有效性以及厭氧微生物的生長代謝而降低糙米所含的汞濃度(Wang et al., 2014)，但這樣的處理唯有讓稻田長時間的處在低相對濕度(即非水飽和)的情況下才見功效(因少次數的土壤間歇性乾溼交替的澆灌尚不足以顯著影響甲基汞最後在米粒累積的程度外，也被 Eckley 等人(2017)證實容易造成甲基汞擴散的問題發生)，然此時稻作的收成也將嚴重受到影響(Rothenberg et al., 2016)。不過，若考量到覆水時期的稻田就如同一般的底泥，則或許可仿效 Ulrich 與 Sedlak (2010)在河海交接處(故硫酸鹽濃度相對較高)所施行的底泥整治方法一樣，藉由亞鐵的現地添加使得孔隙水中的無機汞最終吸附在因 SRB 的代謝所生成的硫化鐵沉澱物上，進而降低無機汞的生物有效性。這樣的做法近期也應用在解決稻米汞累積的問題上，並也再次證明此法確實可有效降低白米中的甲基汞濃度，且也無損稻米的整體收成(Zhong et al., 2017)。此方法若從鐵為地殼主要構成元素的角度去思考的話，可算是既能大範圍施用又能具備環境友善的現地工法。然而，此法對於土壤/底泥中微生物的生態是否受到衝擊並無著墨(Gomez-Sagasti et al., 2012; Song et al., 2017)，也無糙米汞含



量降低與否的說明，因此其環境友善的程度與實質帶來的效應為何，值得進一步的評估。即使如此，這些研究已對添加亞鐵在可能降低水田環境中親硫金屬之生物有效性所帶來的益處，提供了極具參考價值的初步成果。另值得說明的是，過往的文獻已證實覆水下的土壤其基本的物化特性其實與一般河川、湖泊等水體的底泥相近，代表重金屬在兩環境介質間的傳輸分配行為應當雷同(Kile et al., 1995)。

親硫金屬的農地整治管理從底泥的甲基汞問題著手所帶來的另一個啟發，主要在於提供了適切的現地處理的工法(Ulrich and Sedlak, 2010)。相對於離地(*ex situ*)工法，現地(*in situ*)的方式遠較經濟且易施行(Ghosh et al., 2011; Randall and Chattopadhyay, 2013; Ahamd et al., 2014)，也較能維持土壤原本的利用價值(Kwon et al., 2010; Tang et al., 2013)，這對於資源較為匱乏的地區而言(如新南向政策所及的東協國家)，將會是較具吸引力的整治方法(Patmont et al., 2014)。近年底泥污染現地處理的發展重點在於活性覆蓋法(active capping)的應用，此法與傳統的現地覆蓋法最主要的差異，在於覆蓋底泥時所使用的材料並非僅是單純的泥沙，而是可與污染物產生化學互動，使得污染物與覆蓋物之間的鍵結更為顯著的諸如活性碳、生物炭或其表面改質後的吸附材，讓絕大比例的污染物停留在固相，藉此加強降低孔隙水中污染物的生物有效性(Wang et al., 2012;; He et al., 2015)。活性覆蓋法在受汞污染的底泥整治應用上，不僅在實驗室的規模已看出成效(Gilmour et al., 2013; Gomez-Eyles et al., 2013; Bussan et al., 2016; Lewis et al., 2016; Yin and Zhu, 2016)，在實際污染場址的施用上也都有成功的案例可循(Patmont et al., 2014; Lewis et al., 2016; Zhang et al., 2016; Liu et al., 2017)，未來的重點不在於此技術的成功與否，而在於吸附材經濟與環境成本的降低(Han et al., 2016; Thompson et al., 2016; Alhashimi and Aktas, 2017)、能否搭配現地的地化條件(Bigham et al., 2016)，以及長期下來吸附材於現場的耐受度(Men et al., 2016)，跟對於底棲生態的影響程度(Janssen and Beckingham, 2013; Koltowski and Oleszczuk, 2016; Sigmund et al., 2017)。除了底泥之外，活性覆蓋法的技術也已應用水田土壤(Park et al., 2011)，不僅在汞的農地整治上(Shu et al., 2016a,b)，在鎘方面的整治也極為常見(Cui et al., 2011; Park et al., 2011; Bian et al., 2013; Sun et al., 2015; Bian et al., 2016; Chen et al., 2016; Yang et al., 2016; Liang et al., 2017; Tang et al., 2017; Yin et al., 2017)，且都得到的正面的污染穩定的效應。即使如此，目前文獻所得的成果皆尚未有系統且全面的評估活性覆蓋法應用於農地時，其吸附材的環境友善程度。

根據上述本研究團隊前期計畫的成果以及文獻所得的資料，本研究針對水田環境汞與鎘污染/累積的問題，分別從地化調控(即亞鐵與硫酸鹽的添加)與吸附材添加(即農業廢棄物回收再利用所得之炭系顆粒)兩方面著手，執行吸附試驗與稻作土壤盆栽試驗，有系統的調查與評估這些現地穩定方法除了對於親硫金屬生物



有效性的降低程度為何外(即微生物甲基汞的生成,與稻作收成後糙米中所含的總汞/總鎘濃度),也將探討對於生態衝擊的程度(即微生物組成的改變,與稻作生長的影響),期能發展出簡易且相對綠色的農地重金屬整治技術,讓此技術未來也可於一般資源較為匱乏的發展中國家推廣。

2.6 活性碳、生物碳與水熱合成碳應用於吸附金屬離子

一般如欲以吸附的方式處理重金屬離子時會優先考慮使用離子交換樹脂,但離子交換樹脂主要由石化原料製成,因此製作過程容易產生污染,且製作成本高。近年來有許多研究考慮改以農業廢棄物為原料製成吸附材,包括直接以農業廢棄物製作吸附劑或是利用農業廢棄物製作成碳材料,但目前已知直接使用農業廢棄物吸附量較低,且容易自吸附劑上脫附,因此近年來有許多文獻考慮使用農業廢棄物製作之碳材料吸附重金屬離子。這當中,常見的碳材料包括活性碳(activated carbon)、生物碳(biochar or pyrochar)與水熱合成碳(hydrochar)。以活性碳為例,文獻中有許多研究是利用農業廢棄物製作而成,並以所合成的活性碳吸附重金屬離子,如 Selvi et al. (2001)指出使用椰殼製備之活性碳吸附劑,於 pH 3 的環境中對於六價鉻的吸附能力可達 3.46 mg/g,顯示出活性碳用於吸附六價鉻是可行的路徑; Kadirvelu et al. (2001)曾利用農業廢棄物製作活性碳,再以其吸附廢水中的 Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Cu(II)等金屬離子,並認為以此種方式可以製作出低成本的吸附劑; Kobya et al. (2005)以及 Lo et al. (2012)同樣也利用農業廢棄物製作活性碳,並以其吸附重金屬離子。整體而言這些研究雖然無法產生極高吸附容量的吸附劑,但卻可以獲得製作成本相對較低的吸附劑,因此目前仍有許多研究者著眼於利用不同的農業廢棄物進行此方面之研究。

需注意的是,若以製作成本為考量的話,使用生物碳的製作成本將較活性碳低,此乃由於活性碳需經過碳化與活化兩種程序,而通常生物碳只需考慮碳化程序,因此相對製作成本較低。此外,由於生物碳表面仍保有部分官能基,因此對於重金屬的吸附量並不會比活性碳低,如 Abdelhadi et al. (2017)在 300°C 下熱解橄欖油產生生物碳,並以此生物碳吸附 Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II)與 Zn(II)等金屬離子,結果顯示合成的生物碳可獲得相當良好的吸附效果; Tran et al. (2017a)進一步利用合成的生物碳同時去除染料與重金屬離子,結果顯示其去除機制相當複雜,有相當多可以討論的空間。生物炭除了可吸附水或廢水中的金屬離子外,近年來也有一些研究將其應用在土壤與地下水的復育整治,如近年來的研究中就有學者將合成的生物炭直接用於復育受污染的土壤(Zhang et al., 2016; Jia et al., 2017),因為生物炭本身是由天然的物質產生,並無產生二次污染的問題,甚至有可能提供



部分養分供植物生長所需，雖然土壤表面帶負電可以吸附重金屬離子，但因土壤中黏土礦物的成分較低，因此並無法對重金屬產生高吸附容量，加入生物碳可以協助對於重金屬的吸附效率。

至於水熱合成碳方面，主要為利用水熱合成的方式產生碳材料。由於水熱合成的溫度一般較常控制在 150~190°C，因此所產生的碳材料性質與前兩種碳材料明顯不同。水熱合成碳最大的特性為可以保有較多的官能基，同時不具備高比表面積但相對製作成本較低，近年來也有學者利用此方式去除水中污染物，如 Regmi et al. (2012) 將柳枝稷(switchgrass)利用水熱合成的方式製作出碳材料，吸附 Cd(II) 與 Cu(II)等離子；另外也有學者利用此方式所合成的碳材料吸附有機污染物(Tran et al., 2017b)。雖然水熱合成碳的比表面積並不高，但因為仍包有許多原先農業廢棄物上的官能基，因此依舊能有效吸附有機物，特別是陽離子態的有機物，甚至可產生高吸附容量，因此在本研究中也考慮利用生物碳去除重金屬離子。

2.7 合成材料對污染物之可能吸附機制

本研究所合成活性碳、生物碳與水熱合成碳對於重金屬 Cd 的吸附機制大致可以分成：(1)離子交換、(2)錯合反應(complexation)、(3)表面沉澱(surface precipitation)，以及(4)特殊作用力四部份(Li et al., 2017)。以下為對其可能的吸附機制所做的簡介。

(1) 離子交換。由於富含纖維素的農業廢棄物所合成的碳表面均具備 OH 與 COOH 官能基，因此可能以離子交換的形式，吸附重金屬離子 Cd。

(2) 錯合反應。錯合反應形成的原因主要為具備未共用電子對的元素，將電子與其他元素共用。一般要形成錯合反應需有具備未共用電子對的元素，在有機化合物中 O、N 與 S 等元素較容易產生錯合反應，而一些金屬元素具備空的軌域也容易形成錯合反應，在本研究中預計將篩選富含纖維素或具含 S 官能基(即 thiols)的農業廢棄物進行實驗，預期可以利用此反應吸附重金屬離子。

(3) 表面沉澱。表面沉澱屬於較特別的去除機制，當吸附劑表面具備 CO_3^{2-} 或 OH 配位基時，金屬離子可能在吸附劑表面與其反應進而形成沉澱，藉由此項作用機制可以增加對於重金屬離子的去除效率。

(4) 特殊作用力。特殊作用力的涵蓋範圍較廣，一般如靜電吸引力(electrostatic attraction)與還原反應(reduction)等均可列入特殊作用力中，不過前述兩項作用機制主要針對陰離子重金屬，特別是六價鉻，會有較佳的吸附效果。當靜電吸引力主要為吸附劑表面吸附陽離子金屬時，可以因為靜電吸力使陰離子重金屬與吸



附劑表面陽離子結合進而造成吸附作用。還原作用則是由於碳本身可以視為還原劑，因此重鉻酸鹽或鉻酸鹽在溶液中可能被碳元素還原成三價鉻，當形成三價鉻後，由於吸附劑表面的離子交換或其他反應可以使陽離子的三價鉻吸附於吸附劑上，因而達到去除效果，但這兩種吸附機制在本研究中較不適用，因此將其歸類在特殊作用力。

由前述內容可以了解所合成的碳材料本身性質將對其吸附重金屬的能力有直接之影響。除此之外，環境的條件與溶液的 pH 也都將直接影響對重金屬離子的吸附效率。

2.8 吸附之影響因子

本研究依合成碳材料的特性以及參考吸附模式，整理歸類出幾項影響碳材料吸附效率之因子，可以分三大類：(1)吸附劑表面性質(2)吸附質物理化學特性(3)環境因素影響吸附效率，依照上述方式區分，將影響碳材料吸附之因子敘述如下。

(1) 吸附劑。碳材料其表面性質、孔隙結構分布與比表面大小為探討方向，若碳材料表面具備大量之 O、與 N 等元素、表面極性較高，除表面極性以外，吸附劑孔洞的大小也是吸附的影響重要因子，如以微孔為主的吸附劑，對於吸附小分子有高吸附容量的可能性，而以中孔為主的吸附劑，則傾向於吸附大分子的有機物，如染料類的大分子有機物，在本研究中考慮部分水體中的有機物也可能吸附於碳表面，因此這些因子亦為考慮的因素之一。另外，以重金屬方面來說，碳材料表面之 O 元素形成 COOH 或 OH 等官能基，其易與重金屬形成螯合作用，重金屬陽離子可藉由離子交換吸附於活性碳上，因此元素組成亦為重要因子。

(2) 吸附質。一般若吸附劑上所含官能基愈複雜或愈豐富可使重金屬容易結合，不管是離子交換能力，或是與吸附劑表面產生錯合作用，表面官能基如 COOH 皆可能增加重金屬在吸附劑上的吸附容量，若本研究中所選擇的吸附劑具備較高的 S 元素含量，亦可能產生錯合反應吸附重金屬離子。

(3) 環境因素。主要是 pH 值之影響，特別是對重金屬吸附時，若在太低 pH 值的環境下， H^+ 可能與重金屬競爭吸附位置，導致吸附量下降，但若在高 pH 值的溶液中，重金屬可能產生沉澱，故為了避免沉澱作用干擾，通常 pH 值會控制在酸性。除 pH 值外，溫度也是影響吸附的重要環境因子，但究竟是增加吸附量或減少吸附量需視吸附機制決定，若是以凡得瓦耳力為吸附機制，則溫度增加將使吸附量降低，若是以離子交換為吸附機制，則溫度增加可能導致吸附容量增加。



第三章 研究方法

3.1 土壤配製

本期計畫在經由土基會、桃園市環保局以及台境公司的協助之下，最後順利取得桃園蘆竹、大園等地受鎘污染之農地土壤。此土壤在農地現場利用 XRF 所測得的鎘濃度介於 5-10 mg/kg，符合本研究擬探討之土壤污染濃度，即已達管制標準 5 ppm，但通常可藉由現地之翻轉稀釋法使其整體鎘濃度回覆至仍可栽種之範圍。土壤經台境公司採集後運回實驗室，先置於頂樓日曬乾燥(圖 3-1 A)，接著以帆布包裹後或直接用木槌予以粉碎(圖 3-1 B)，並以 10 mesh 過篩至粒徑小於 2 mm 之土壤顆粒後，填入直徑 27 cm、高 33 cm 之 PP 塑膠桶內，使其最後的土深約 20 cm(相當於每桶所含的平均土重約 11.5 kg)，以此做為後續所需之盆栽設置。剩餘的土壤則保存於-80°C 冷凍庫中，以待後續進行相關的初始土壤的特性分析。

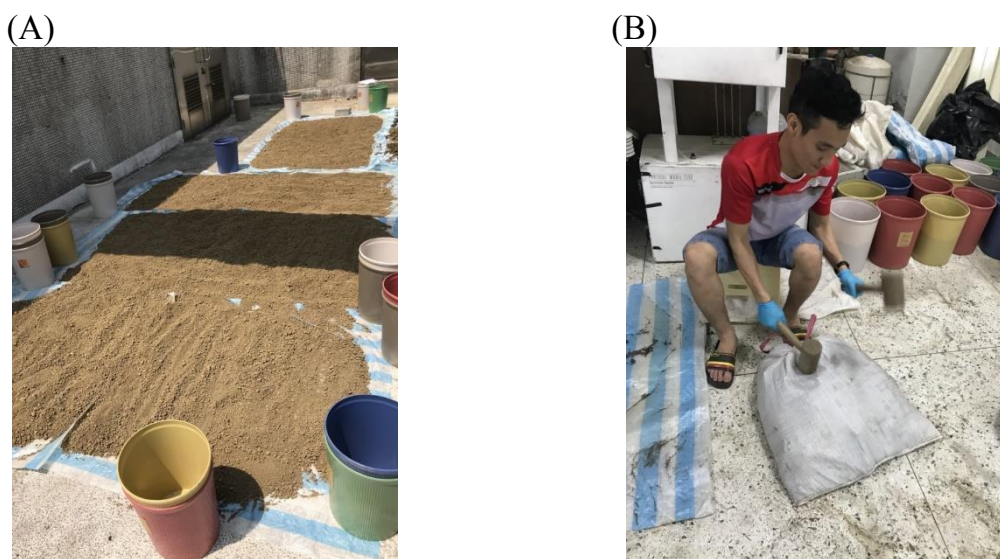


圖 3-1 植栽含鎘土壤之(A)日曬乾燥與(B)木槌粉碎等預備處理

由於本期之植栽試驗旨在探討是否可藉由地化調控的手法來降低鎘與汞在稻作生長期間的生物有效性，因此除了有不做任何添加處理的對照組土壤外，尚有添加零價鐵(J.T. Baker，粒徑約為 0.044 mm)與硫酸鹽(Na_2SO_4 , Sigma Aldrich)的試驗組土壤。零價鐵的添加除了基於鐵自身不論是何種價態所成的礦物對於鎘、汞類之重金屬皆具有一定的吸附作用外，其本身的化性不論在厭氧或好氧狀態下皆容易水解，且水解時所釋放的氫氧根離子有助於提高根圈孔隙水環境的 pH 值



(Huo et al., 2015)，進而改變重金屬離子的物種組成，提高其沉澱性；添加硫酸鹽的部分原因是基於稻田覆水時根圈土壤之 SRB 若能對其行呼吸作用的話，所產生的硫化物將能有效的與鎘、汞反應並使其沉澱，限制兩金屬被稻作根部攝取的可能性(Fulda et al., 2013; Cao et al., 2018;)。零價鐵的添加濃度參考 Lewis et al. (2016)所提，當其為 5 倍土壤「易受酸萃取並還原的鐵」(i.e., 0.5 N HCl-extractable iron)的背景值時將不影響孔隙水的整體水化學特性，因此根據本團隊前期計畫在北投與台中水田所量測到的 $\sim 10 \mu\text{mol/g}$ 土壤鐵含量(Su et al., 2016)之 2 倍與 5 倍量做添加，使其在土壤的濃度分別為 0.6 g/kg 與 1.4 g/kg；而硫酸鹽的添加濃度則參考 Fulda et al. (2013)的建議，當土壤的硫酸鹽濃度約為 6 mmol/kg 時，在厭氧條件下可使得孔隙水中的鎘濃度顯著降低，因此本研究所施用的最終硫酸鹽濃度為 0.4 g/kg。所有土壤與盆栽的配製/置如表 3.1 所示。

表 3-1 植栽試驗對照組與實驗組土壤所需之零價鐵及硫酸鹽的最終添加濃度

Pot #	Designation	Fe(0)-spike (g/kg)	S(VI)-spike (g/kg)
1-4*	Control	0	0
5-8	Low Fe(0)	0.6	0
9-12	High Fe(0)	1.4	0
13-16	High S(VI)	0	0.4
17-20	Low Fe(0)/High S(VI)	0.6	0.4
21-24	High Fe(0)/High S(VI)	1.4	0.4

*對照組除編號#1-4 外，尚有#25, 26

在配製含有零價鐵的試驗組土壤時，先將已置入盆栽之土壤倒出，於帆布袋中與零價鐵顆粒均勻混合後再放回盆栽中。硫酸鹽試驗組則是將所需的硫酸鹽粉末總量先溶於稻作植栽時所需的培養液中(先從對照組盆栽中決定溶液體積)，待溶解後將培養液體全數倒入盆栽中。如遇零價鐵與硫酸鹽皆需添加的試驗組時，則是先將零價鐵與土壤混勻後，再添加額外含硫酸鹽之培養液。每個試驗組別除皆以四重複進行植栽實驗(即每種土壤有四個同樣的盆栽配置)。

3.2 稻作育苗、轉植與栽培

根據文獻(Liu et al., 2003 與農試所的報告)，秈稻相較於粳稻更容易有鎘累積其米粒並使含量超標的問題，因此本研究的水稻稻種經與桃園農改場的人員討論後，決定採用今年的「台中秈 10 號」做為模式秈稻品種，並商請農改場的簡先生



協助於年後開始育苗。稻作經五週的育苗後，於 4 月 24 日傍晚送達中央大學，並於 4 月 25 日清晨插秧轉植於已與培養液及所添加的零價鐵或/和硫酸鹽預平衡一晚的試驗土盆栽中(圖 3-2)。每個盆栽配有 3 樣稻，每樣有 3-5 株稻苗並保持距離置於盆栽中(圖 3-3 A)。所有盆栽的土壤表面皆含有 3 cm 深的覆水，且因盆栽顏色不一，為避免對於光照的吸收程度不同而造成不必要的影響，外圍皆以錫箔紙包覆並皆置於頂樓進行露天培養(圖 3-3 B)。培養液的配方則參照 Yin et al. (2017)，使每個盆栽含有 3.15 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 與 6.23 g KH_2PO_4 。

稻作培養期間除在添加肥料時需以培養液澆灌外，其餘時候皆僅以去離子水早晚澆灌一至兩次，使其維持在含有 3-5 cm 的覆水深度。所用的肥料除了上述的培養液外(第三週)，也添加商用的化肥(第二週，花寶 2 號水溶性肥料)及有機肥(第四週，宜農 43 號中性複合肥料)，所施用的份量皆依包裝上所建議的濃度酌量添加。植栽期間如有觀察到蟲害(圖 3-4 A)，初期先以手動方式除蟲，但如發現稻葉開始出現異樣(如漸漸枯黃或當啃咬的痕跡有擴大時)，則依症狀或蟲害的種類開始噴灑所需的市售農藥。此外，稻作於頂樓露天植栽期間因強風及大雨之故，在發現部分稻葉有出現折損的現象後，於培養第二週後先移至三樓室內避雨，之後移至三樓戶外陽台，並以具 50%遮陽(也可同時避風、避雨)效果之黑網遮蔽培養(圖 3-4 B)。稻作生長期間除做影像觀察記錄外，也定期量測植作高度。



圖 3-2 稻作經農改場五週預苗後插秧轉植於試驗盆栽中



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

(A)



(B)

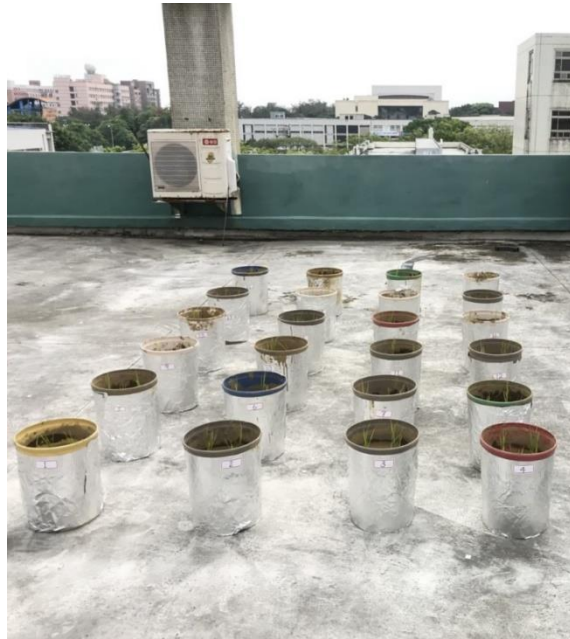


圖 3-3 土壤盆栽培養的(A)秧苗配置與(B)頂樓露天配置

(A)



(B)



圖 3-4 稻作盆栽培養期間所觀察到的(A)蟲害與(B)所架設遮陽

3.3 孔隙水採集

本研究由於盆栽體積較小，在有限的空間內如果藉由多管底泥鑽芯的方式採



取根圈土壤，之後經由厭氧高速離心以取得孔隙水時(如 Su et al., 2016)，將會讓盆栽內的土壤受到顯著地擾動而影響到根圈系統原有的氧化還原狀態，故決定利用荷蘭的 Rhizosphere Research Products 公司所售的 MacroRhizons 採集孔隙水。此孔隙水採集器應用在飽和土壤時可以垂直的方式直接插入土壤(~10 cm 深處)而完成架設(如應用在非飽和土壤時，則需以 30-45 度角的方式插入)，不過由於頂端插入進根圈土壤介質中的孔洞孔徑只有 0.15 μm ，因此需利用注射針筒對其採集器管徑內部產生負壓，並以木塊將針筒推進器固定住，以使土壤孔隙水隨著時間得以進入採集器，最後流至注射針筒內方便採樣(圖 3-5 A)。此外，由於孔洞孔徑小於 0.45 μm ，故從傳統膠體化學的觀點來看，採集所得的水樣已可視為是溶解態的樣品。然而，在採集的過程中從有添加零價鐵的組別中(即 Pots#5-12, #17-24，參見表 3-2)，觀察到流至針筒內的孔隙水除顏色呈現黃棕色外，也明顯混濁(圖 3-5 B)，因此注射針筒內的孔隙水水樣在移入棕色樣品瓶前，仍舊會先以孔徑 0.2 μm 的 cellulose acetate 針筒濾膜(syringe filters)過濾後再予以收集。

保存的孔隙水樣品除了相關的金屬分析外(即總汞、甲基汞與鎘)，也需進行與汞/鎘循環關係密切的相關生地化參數的分析。當中的某些參數如亞鐵(ferrous-iron)，總硫化物(total sulfide)等，由於具氧化還原敏感的特性，因此對於這類樣品的收集，必須先將厭氧血清瓶準備好(即經高純氮曝氣後封瓶)，之後將孔隙水樣自注射針筒移出時，隨即過濾並以針頭注入厭氧血清瓶內，但自針頭排出的最初 2-3 mL 的水樣因需藉此排除原先存於濾膜與針頭內的氧氣，故不予以收集。所收集的水樣如無法於一天內完成分析先置於冷凍庫保存，直到要進行分析的前一晚才從冷凍庫取下轉置於冷藏室，解凍後即進行相關參數的分析。

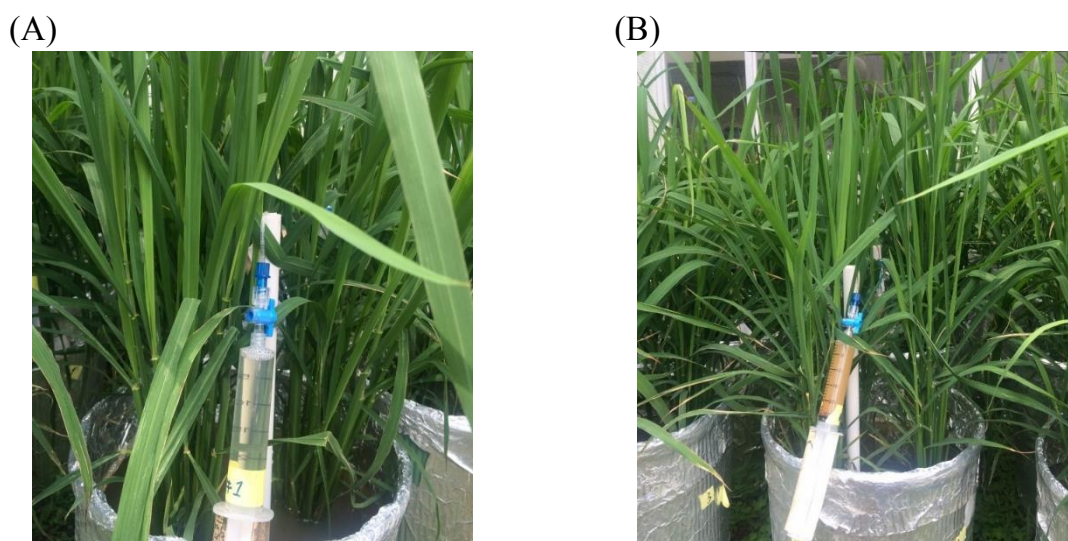


圖 3-5 孔隙水採集器於針筒所得之(A)對照組與(B)零價鐵添加組水樣



3.4 植栽試驗所需之化學分析

3.4.1 土壤有機質含量(燃燒法)

- (1) 將土壤以 10 mesh 過篩使其粒徑 < 2 mm 後，取約 2 g 陰乾。
- (2) 取乾淨的坩鍋和鍋蓋以 $900 \pm 5^\circ\text{C}$ 空燒後，將其移置烘箱以 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘乾 1 hr，然後移置乾燥器冷卻 45 min 後，秤重(標示為 m_0)。
- (3) 取 1 g 土壤置入坩鍋中，秤重(標示為 m_1)後放入烘箱，以 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘乾 16~24 hr 後，移到乾燥器冷卻 45 min，秤重(標示為 m_2)，需乾燥到恆重。
- (4) 將此乾燥後含樣品之坩鍋移置高溫爐，以 $550 \pm 5^\circ\text{C}$ 加熱 2 hr 後取出，放置乾燥器冷卻 45 min，秤重(標示為 m_3)。
- (5) 利用公式底下公式求得土壤有機質含量，以重量百分比(%, w/w)表示：

$$\text{有機質含量(\%)} = (m_2 - m_3) \div (m_2 - m_0) \times 100\%$$

3.4.2 土壤粒徑分析(比重計試驗法)

此法利用 Stoke 顆粒沉降原理來決定粉土及黏土等細粒土壤(粒徑小於 0.074 mm)之顆粒大小分佈，亦即應用不同粒徑大小的顆粒在水中沉澱速率不同的原理，量測較小顆粒間的大小分佈狀況。分析步驟如下：

- (1) 土壤以 10 mesh 過篩陰乾後，取 50 g 置於 250 mL 錐形瓶中。
- (2) 取 40 g 的六偏磷酸鈉(NaPO_3)₆ 配製成 1000 mL 的溶液(配製完為透明無色溶液)。
- (3) 取 125 mL 已配製好的(NaPO_3)₆ 和 50 g 的土壤到 250 mL 錐形瓶，混合均勻，此為 Sample。
- (4) 另單取 125 mL 已配製好的(NaPO_3)₆ 到 250 mL 錐形瓶，混和均勻，作為 Blank。
- (5) 將錐形瓶放置於振盪器上，以 250 rpm 振盪 20~24 hr。
- (6) 取出 Sample 和 Blank 倒入 1000 mL 玻璃量筒，以去離子水(18.2 MΩ.cm)補充到 1000 mL 刻度，使用石臘膜(parafilm)封口，另再用兩大片石臘膜(parafilm)和厚紙板擋住，上下混合均勻 1 min 後再靜置。
- (7) 分別於 2、5、15、30、60、250、1440 min 時放入比重計，並記測比重計讀數和溫度(兩分鐘讀數後，取出比重計放入另一裝有蒸餾水之量筒內，以旋轉方式洗淨，在下一讀數前 30 秒，才將比重計置入懸浮液中)。
- (8) 以比重計讀值換算出相對應數值 L_2 、 L_5 、 L_{15} 、 L_{30} 、 L_{60} 、 L_{250} 、 L_{1440} 。
- (9) 以比重計 151H 規格處理結果： $L = L_1 + 0.5 [L_2 - (V_B/A)]$ 。



L = 有效深度(cm)

L_1 = 游標上刻度至液面的距離 = 10.5 cm

L_2 = 比重計總長 = 14.0 cm

V_B = 比重計體積 = 67.0 cm³

A = 沉降圓筒截面積 = 27.8 cm²

(10) 查表以比重(2.65)及溫度(26°C)得 K 值(0.01272)，代入 $D=K\sqrt{L/T}$ 以求得每個時間點之對應粒徑： D_2 、 D_5 、 D_{15} 、 D_{30} 、 D_{60} 、 D_{250} 、 D_{1440} 。

(11) 計算 $P = [(100000/W) \times G / (G - G_1)] (R - G_1)$

P = 土壤在懸浮狀態下測得的比例

R = 比重計讀值

W = 烘箱乾燥土壤質量 = 50 g

G = 土壤顆粒比重 = 2.65 g/cm³

G_1 = 空白溶液測得的比重計讀值

(12) 依美國農業部 USDA 規範為分類依據(圖 3-6)，求出各粒徑(mm)對應之百分率(P%)：

名稱	粒徑(mm)
砂粒(sand)	0.05-2
粉粒(silt)	0.002-0.05
黏粒(clay)	<0.002
黏粒百分率(clay%) = P_{1440}	
粉粒百分率(silt%) = $P_2 - P_{250}$	
砂粒百分率(sand%) = $100 - (\text{clay}\%) - (\text{silt}\%)$	

(13) 最後根據各粒徑比例，得知該土壤質地類型(圖 3-6)。

3.4.3 土壤陽離子交換容量(醋酸鈉法)

此法將土壤樣品與過量的 1 M 醋酸鈉溶液混合，使加入的鈉離子和土壤中可交換的陽離子產生交換後，以異丙醇或乙醇清洗，再加入中性醋酸銨溶液，用銨離子取代已被吸附的鈉離子。最後以原子吸收或發射光譜儀或相當的方法測定被取代的鈉離子濃度，由鈉離子濃度計算出土壤中陽離子交換容量。

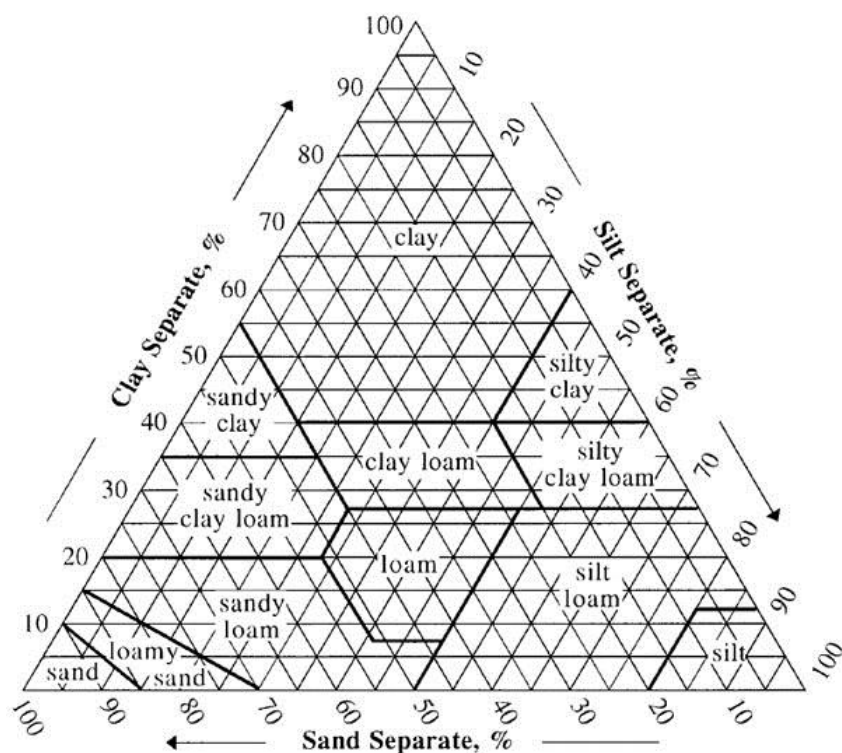


圖 3-6 USDA 土壤三角座標分類法

- (1) 秤取約 2 g 的土壤樣品置於 50 mL 的離心管中
- (2) 加入 13.5 mL, 1 M 的醋酸鈉容液於離心管中, 震盪 5 min, 再以 3000 rpm 離心 15 min。
- (3) 移出並丟棄上澄液, 重複第(2)步驟 3 次。
- (4) 加入 13.5 mL, 95%的乙醇於離心管中, 震盪 5 min, 再以 3000 rpm 離心 15 min。
- (5) 移出並丟棄上澄液, 重複第(4)步驟 2 次。
- (6) 加入 13.5 mL, 中性 1 M 醋酸銨於離心管中, 震盪 5 min, 再以 3000 rpm 離心 15 min, 收集上澄液倒入 50 mL 的離心管中。
- (7) 重複第(6)步驟 2 次, 再利用中性 1 M 醋酸銨定量至 50 mL, 再利用火焰式原子吸收光譜儀(AAS)測定[Na⁺]。
- (8) 結果處理：

$$\text{陽離子交換容量 (meq/100 g)} = (C \times V) / [W/(1+R)] \times 100$$

C：鈉離子濃度(M)。

V：結合洗滌液以中性 1 M 醋酸銨溶液稀釋後之最終體積(mL)。

W：稱取經風乾之土壤重(g)。

R：風乾土壤之水分含量。



3.4.4 土壤/孔隙水 pH 與 ORP 量測

土壤與孔隙水的 pH 及氧化還原電位(ORP)之檢測則藉由可刺入式的 pH (CLEAN 8200)與 ORP (CLEAN 9100)電極，直接垂直插入土壤後量測 10 cm 深處的 pH 與 ORP。pH 電極檢測前需先以 pH 4.0 與 pH 7.0 的緩衝液進行兩點校正，且電極置入土壤後需待數值達穩定使得記錄平衡 pH 值；ORP 電極則於使用前先以 redox 標準緩衝液(200 mV, pH 7)進行電極準確度之確認，且與 pH 電極相同，皆待穩定/平衡後才記錄數值。此外，兩電極在插入土壤前皆需以 Kimwipes 將電極上殘留之液滴吸乾。

3.4.5 可被稀鹽酸溶萃之土壤總鐵與亞鐵分析

可被稀鹽酸溶萃而出的鐵物種，一般被視為是晶格未定型的鐵礦，其生成與存在常可直接反映出土壤或底泥環境中因微生物生長代謝而受到影響的鐵物種。總鐵的部分，秤取 0.1 g 的土樣，加入 0.5 mL 混有 0.25 M hydroxylamine 與 0.25 M HCl 的溶液進行消化與還原 1 小時，隨後取樣品上層液 0.1 mL，加入 5 mL 的 ferrozine、進行 10 min 的螯合，並利用分光光度計 (波長 562 nm) 測定吸光值，對應檢量線得土壤總鐵濃度。亞鐵的部分，秤取 0.1 g 的土壤樣本，加入 0.5 mL 0.5 M HCl 溶液並靜置 1 小時以進行消化，隨後取樣品上層液 0.1 mL 至 5 mL ferrozine 等待 10 min 進行螯合，並利用分光光度計 (波長 562nm) 測定吸光值，對應檢量線得土壤二價鐵濃度

3.4.6 土壤酸揮發性硫化物(acid-volatile sulfide, AVS)分析

AVS 定義為含有還原態硫基的硫化物(如 FeS, ZnS, PbS, MnS 等)其在酸性條件下會轉換成具有揮發性的(H₂S)_T。主要參照 Sarah et al., (2008)固態硫分析法，分析方法如下：秤 1~2 g 土壤樣品至血清瓶中，加入以厭氧去離子水配置的 1 N HCl, 40 mL 消化 1 小時讓酸揮發性硫化物轉化成氣態的 H₂S_(g)。利用 purge and trap 的方法(如圖 3-7)將轉化成 H₂S_(g)的酸揮發性硫化物以 40 mL min⁻¹ 氮氣載送至 40 mL 的捕捉溶液(0.3M (CH₃COO)₂Zn + 0.12 M CH₃COONa)將其捕捉至液相中。一旦硫化物被捕捉於液相中後即可利用分析液相硫化物濃度的標準方法 Method 4500-S₂-D (APHA 1998)進行分析，並經由換算後定量 AVS 濃度 $\mu\text{mole/g}$ 。



3.4.7 土壤鎘分析(王水消化法)

此法讓土壤樣品以鹽酸和硝酸混合，在室溫下靜置萃取 16 hr，再加熱至沸騰並迴流 2 hr，所得消化液稀釋至適當體積後，以火焰式原子吸收光譜儀(FAAS)進行分析。

- (1) 為使樣品均勻化、增加表面積及提高反應效率，將樣品再研磨使通過 0.150 mm 篩網(100 mesh)。
- (2) 稱取適量已均勻化樣品，依照「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法(NIEA S280)」測定水分含量。
- (3) 另取已均勻化樣品約 2 g (精秤至 1 mg)，置於反應瓶中。
- (4) 以 0.5 至 1.0 mL 試劑水潤濕樣品避免揚塵發生。
- (5) 緩慢加入 14 mL 濃鹽酸，再慢慢加入 4.6 mL 濃硝酸，搖盪使充分混合均勻，封上兩層石臘膜(parafilm)避免酸氣逸散。
- (6) 於冷凝管中加入 15 mL 的 0.5 M 硝酸溶液，將冷凝管及反應瓶依圖一方式組裝。在室溫下靜置此裝置 16 hr，可適時將反應瓶搖晃使充分反應，反應瓶中會附著許多的黃棕色酸性液體。
- (7) 緩慢加熱溶液至迴流溫度，使溶液在沸騰狀態下維持約 2 hr。加熱程度需能使迴流區段維持在冷凝管高度之三分之一以下。
- (8) 消化樣品經冷卻至室溫後，將溶液經由冷凝管加入反應瓶中，以約 10 mL 0.5 M 硝酸溶液沖洗吸收管及冷凝管，並收集於反應瓶中。
- (9) 將反應瓶中溶液利用濾紙過濾倒入 100 mL 量瓶，剩下無法倒入的黏稠溶液以 0.5 M 硝酸溶液沖洗，並將過濾收集消化液倒入於 100 mL 定量瓶中。
- (10) 消化液以 AAS 定量分析。



圖 3-7 AVS 之 purge and trap 配置



3.4.8 土壤總汞分析(US EPA Method 1631)

秤取 0.5~1.5 g 的土壤樣品至鐵氟龍管，加入 8 mL 的濃鹽酸與 2 mL 的硝酸進行消化至隔夜，隔夜後加入強氧化劑 BrCl (0.07 N) 25 mL 進行氧化至隔夜(確保汞以二價型態存在於液相且避免汞在容器瓶壁上沾黏)。氧化一天後取出 1 mL 樣品並加入 0.2 mL hydroxylamine 將過量的氧化劑 BrCl 還原(防止總汞濃度的低估)，隨後取適量樣品，添加 0.5 mL 的強還原劑 SnCl₂ 於 purge and trap 的系統將二價汞還原成氣態的元素汞，曝氣 20 min 並利用汞齊捕捉，最後將汞齊放置於熱脫附系統，以 CVAFS (cold vapor atomic fluorescence spectroscopy) 定量總汞濃度。

3.4.9 土壤序列萃取(鎘)

本計畫利用 Tessier et al. (1979) 所發展的序列萃取方法瞭解鎘在植栽土壤中的型態分佈，尤其是屬於「生物可利用性」的相態，步驟如下：

Fraction 1. Exchangeable

- (1) 秤取約 2g 的土壤樣品置於 50ml 的離心管中。
- (2) 添加 16ml 的 1M NaOAc(用 NaOH 調整 pH 值為 7)，震盪 1 小時。
- (3) 震盪完後，使用高速離心機以 4000rpm 離心 20 分震盪完後，使用高速離心機以 4000rpm 離心 20 分鐘。
- (4) 震盪完後，使用高速離心機以 4000rpm 離心 20 分鐘。
- (5) 取得上清液，再使用 0.45μm 小飛碟過濾到新的 50ml 的離心管中。
- (6) 使用 16ml 蒸餾水清洗原樣品離心管，待 AA 測。

Fraction 2. Bound to Carbonates

- (1) 原樣品離心管加入 16 mL 1M NaOAc (用 HOAc 調整 pH 值為 5)，震盪 5 h。
- (2) 震盪完後，使用高速離心機以 4000 rpm 離心 20 min。
- (3) 取得上清液，再使用 0.45 μm 小飛碟過濾到新的 50 mL 的離心管中。
- (4) 使用 16 mL 蒸餾水清洗原樣品離心管，待 AA 測。

Fraction 3. Bound to Iron and Manganese Oxides

- (1) 原樣品離心管加入 40 mL 0.4 M NH₂OH.HCl，加熱 96°C ± 3°C 6 h。
- (2) 加熱完後，使用高速離心機以 4000 rpm 離心 20 min。
- (3) 取得上清液，再使用 0.45 μm 小飛碟過濾到新的 50 mL 的離心管中。
- (4) 使用 16 mL 蒸餾水清洗原樣品離心管，待 AA 測。



Fraction 4. Bound to Organic Matter

- (1) 原樣離心管加入 6 mL 0.02 M HNO_3 和 10 mL 30% H_2O_2 ，加熱 $85^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 2 h。
- (2) 加熱完後，加入 6 mL 30% H_2O_2 ，加熱 $85^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ 3 h。
- (3) 冷卻後，加入 10ml 3.2 M NH_4OAc 加蒸餾水到刻度 40 mL，在震盪 30 min。
- (4) 使用高速離心機以 4000 rpm 離心 20 min。
- (5) 取得上清液，再使用 0.45 μm 小飛碟過濾到新的 50 mL 的離心管中。
- (6) 使用 16 mL 蒸餾水清洗原樣品離心管，待 AA 測。

Fraction 5. Residual

- (1) 原樣品離心管的樣品使用王水消化法。

3.4.10 孔隙水硫酸鹽與硝酸鹽濃度定量

孔隙水採集器收集得到的硫酸鹽、硝酸鹽(與 DOC)水樣經 0.2 μm 針筒濾膜過濾後，先移置已事先酸洗好的棕色玻璃樣品瓶中，再立即將樣品瓶保存於 -20°C 的冷凍庫中，直到分析的前一晚才由冷凍庫移至冷藏室解凍，隔天進行分析。各盆栽不同土壤處理組的孔隙水中硫酸鹽與硝酸鹽定量採用經美國環保署認證過的 HACH Method 8051 (等同於 USEPA Method 375.4)及 8192 檢測。這些方法在使用 HACH 公司所提供的試劑套組下，可分析的硫酸鹽濃度範圍落在 2-70 mg/L 之內，即 0.02-0.73 mM (as SO_4^{2-})，其分析的原理乃是利用硫酸鹽易與鋇反應生成硫酸鋇沉澱，藉由濁度的偵測而量化硫酸鹽的濃度，所使用的波長為 520 nm (所對應的是 program 680)；至於可分析的硝酸鹽濃度則介於 0.01-0.50 mg/L。

3.4.11 孔隙水 DOC 濃度定量

孔隙水中所含的溶解性有機碳(DOC)同樣是利用 HACH 商用的試劑套組及其 Method 10129 分析(所對應的是 program 427)，可涵蓋的範圍為 0.3-20.0 mg/L (as carbon)，屬於低濃度範圍的套組。此法的原理在於先將水樣酸化，藉由開放狀態下的攪拌讓原存於溶液中的無機碳揮發，之後再藉由過硫酸鹽的添加將樣品密閉迴硫消化 2 hr，使其中的有機碳被氧化成二氧化碳，並被管內的 pH 指示劑吸收而顯色，最後在 610 nm 波長下定量碳酸濃度，進而得知 DOC 濃度。

3.4.12 孔隙水硫化物濃度定量



孔隙水之硫化物分析主要是參照標準方法中的亞甲藍(methylene blue)方法，即 Method 4500-S2-D, F (APHA 1998)。在厭氧的環境下(即利用 Hungate anaerobic technique)取出 7.5 mL 的水樣並同時加入 0.5 mL 的 amine-sulfuric 和 0.15 mL 的 FeCl_3 至離心管中，上下倒置後靜置 3 分鐘，隨後加入 1.6 mL $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 後再靜置 3 min，待沉澱物沉降後取出適量上澄液，以分光光度計 (波長 662 nm) 對應檢量線定量硫化物濃度。另外，建構檢量線時各標準品的濃度則另外依照標準方法中的碘量滴定(iodometric titration)予以標準化後再讀取上述的亞甲藍吸光值，以確定。此法的偵測範圍為 0.01 – 0.7 mg/L (as S^{2-})，即 0.3 – 22 μM 。

3.4.13 孔隙水亞鐵濃度定量

亞鐵(即二價鐵)的分析主要參考 Lovley et al. (1987)的 ferrozine 比色法進行定量，其步驟為在厭氧的條件下取 0.1 mL 的水樣 (若樣品濃度太高，則可利用 0.5 M HCl 稀釋，須注意稀釋倍率)加入於 5 mL ferrozine 進行螯合、等待 10 min，並利用分光光度計 (波長 562 nm) 測定吸光值，對應檢量線以得水樣的亞鐵濃度。此法的偵測範圍可在 1 - 1000 μM 。

3.4.14 孔隙水鎘濃度定量

孔隙水鎘樣品經採集器轉移至已經嚴格酸洗的棕色樣品瓶後，隨即以加入濃硝酸(0.15%, w/w)冷藏保存，並於兩週內 AAS 完成分析(228 nm, 0.01 – 1.0 mg/L)。

3.4.15 孔隙水汞濃度定量(US EPA Method 1631)

稱取適量水樣，加入 0.2 N BrCl (加入體積為 0.5 %水樣體積)使將水樣中汞皆氧化成二價無機汞並擱置隔夜，氧化後的水樣與土壤汞分析相似，上機分析前加入 0.2 mL hydroxylamine 至樣品，並添加上述樣品 1 mL 與 0.5 mL SnCl_2 於 purge and trap 系統將二價汞還原成元素汞進行捕捉，最後以 CVAFS 偵測總汞濃度。

3.4.16 米粒鎘濃度定量

稱取約 0.25 g 的稻米粉末放入鐵氟龍管中，加入 8 mL 的 HNO_3 後置於室溫下消化 2 h，再加入 3 mL 的 30% H_2O_2 放置隔夜，之後置於水浴中加熱 $96 \pm 3^\circ\text{C}$ 5 h，消化完後使用針頭過濾器 (0.22 μm) 並稀釋至 50 mL。



3.4.17 米粒汞濃度定量

將 0.2~1.5 g 的稻米樣品消化於 10 mL 的濃硝酸與濃硫酸的混合液中(混合液製備方法:將 300 mL 的濃硫酸倒至 700 mL 的濃硝酸中)並在室溫下靜置消化最少 4 小時,室溫消化後將樣品加熱至 95°C 約並維持莫 2~3 小時,使得剩餘有機物能夠完全被分解。加熱後樣品加入 0.02 N 的 BrCl 至 40 mL,放置 4 小時(防止瓶壁上有汞的黏附)。氧化後的樣品加入 0.2 mL hydroxylamine 以防止總汞濃度的低估,並取適量的上述樣品與 0.5 mL 的強還原劑 SnCl₂ 於 purge and trap 的系統中,將二價汞還原成氣態的元素汞並進行捕捉,最後以 CVAFS 定量總汞濃度。

3.5 吸附材樣品前處理

本研究以農業廢棄物所製作的含碳材料包括水熱合成碳(hydrothermal char)、生物碳(biochar)與活性碳(activated carbon)等作為吸附劑,旨在探討以農業廢棄物所製成的碳材對於 Cd 的吸附效率。目前已選用柚木、黃金革、洋蔥、樟樹樹葉以及玉米梗等農業廢棄物進行試驗,若這些吸附材同時在去離子水及孔隙水的環境下可獲得良好的鎘吸附效果,未來考慮將合成的吸附碳材與土壤混合,藉此測試是否能實質的降低鎘甚或是相同化學性質的重金屬在農地根圈土壤的生物有效性,以減少稻作或其他作物根部對於重金屬的攝取吸收,避免作物的生長與收成後的食安受到影響。此部分的實驗規劃如圖 3-8 所示。

柚木主要源自於製作木製品工廠廢棄材料,黃金革與樟樹的葉子收集自大學校園之落葉,而洋蔥及玉米梗則是由中壢傳統市場收集而得。樣品收集後需經前處理程序,首先須先將收集的農業廢棄物以清水洗淨,其目的主要為去除樣品上的附著物與灰塵,然後將樣品放入 70°C 烘箱中乾燥 48 hr 以去除多餘的水分,經乾燥後的樣品以磨碎機將樣品磨碎,之後將磨碎過的樣品使其通過 2.0 mm 的篩網,完成後的樣品將置入玻璃瓶,再將玻璃瓶放入乾燥箱中保存,直到實驗使用。

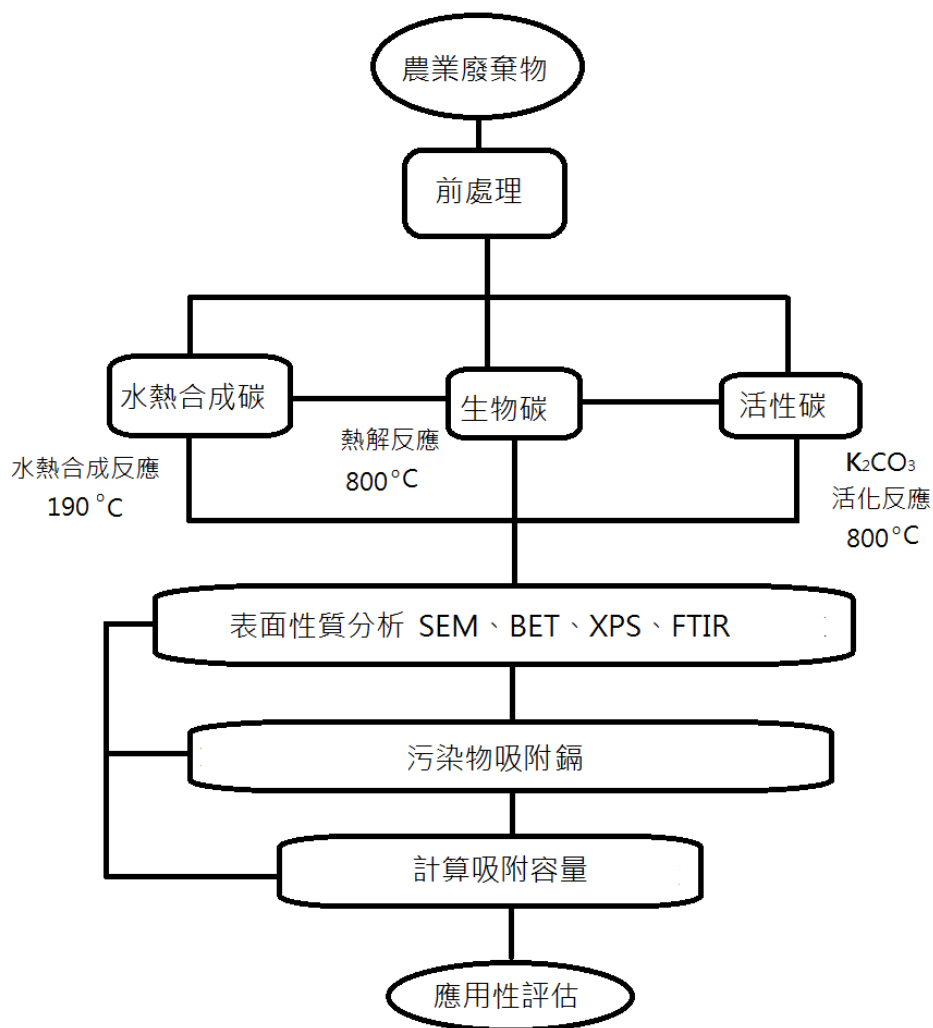


圖 3-8 合成碳材料之實驗規劃流程

3.6 碳材料製作程序

3.6.1 水熱碳製作方式

水熱碳主要以水熱合成法製作出碳材料，水熱合成法為在高溫與高壓的反應條件下進行反應，在本研究中則是將農業廢棄物以此方式進行碳化，目前所使用的實驗步驟如下。

- (1) 取 10 g 經前處理後的農業廢棄物與 120 mL 之去離子水混合，然後將溶液倒入鐵氟龍罐中，並將鐵氟龍罐置入高壓釜中鎖緊。
- (2) 將高壓釜置於烘箱中，並於 190°C 的條件下反應 24 hr。



- (3) 反應完成後經由過濾將溶液中的固體與液體分離，然後將固體浸泡於 0.1 M HCl 溶液中 30 min。
- (4) 待反應完全後將固體取出並用去離子水清洗直到 pH 值接近中性。
- (5) 將樣品放入 105°C 烘箱中去除水分即可獲得水熱合成碳。

3.6.2 生物碳製作方式

生物碳為將農業廢棄物在高溫缺氧的條件下進行碳化，由於缺氧因此合成的碳材料損失較小，且未經活化程序，因此製作成本較活性碳低，同時亦可保留部分表面官能基。目前所使用的實驗步驟如下。

- (1) 取 20 g 經過前處理之樣品，然後將樣品置於坩鍋中並加蓋。
- (2) 在缺氧的環境下以 30°C/min 的升溫速度加熱至 800°C 持溫 4 hr。
- (3) 反應完成後所獲得的樣品以 0.1 M 的 HCl 清洗。
- (4) 使用去離子水清洗樣品至 pH 達穩定。
- (5) 將水分在烘箱中去除後即可獲得生物碳。

3.6.3 活性碳製作方式

活性碳過去較常使用椰子殼製作，但事實上只要富含纖維素的農業廢棄物均可能製成活性碳，活性碳的合成可以分成碳化與活化兩種程序，但也可以將兩部分一併進行，在本研究中，考慮以先前水熱合成的程序作為碳化步驟，然後以碳酸鉀 (K_2CO_3) 為活化劑在缺氧的條件下進行活化，實驗的步驟如下：

- (1) 取 10 g 碳化後所形成之水熱合成碳，加入 1.75 倍重量的碳酸鉀。
- (2) 再加入 100 mL 去離子水，將溫度控制 50°C 下混和攪拌 30 min，放入 105°C 的烘箱烘乾 24 hr。
- (3) 乾燥後將樣品置入高溫爐中，於 800°C 條件下燃燒 4 hr，於常溫下冷卻至室溫。



- (4) 冷卻後進化活性碳酸洗(取 0.1 M 鹽酸 250 mL 倒入燒杯攪拌洗淨)，過濾後，以去離子水洗樣品，直至 pH 接近 7。

雖然活性碳的製作亦可藉由生物碳經活化製成，但目前的研究中顯示，活化與碳化可以合併成同一步驟完成，此步驟可以略過生物碳，直接以農業廢棄物製作活性碳，在本研究中考慮分析水熱合成碳在經活化後表面官能基的改變，因此將以合成的水熱合成碳經活化程序製作出活性碳，以觀察表面官能基之變化情形。

3.7 樣品表面性質分析

合成的樣品需進行表面性質分析，才能夠討論其吸附機制，主要使用分析的設備包括電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)、元素分析儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、BET (Brunauer-Emmett-Teller)表面積分析儀、傅立葉轉換紅外光譜(Fourier transformed infrared spectra, FTIR)，現將分析的目的敘述如下。

3.7.1 SEM (scanning electron microscopy)

經由掃描式影像的分析，可以觀察合成物質之外觀與形狀，同時也可以了解合成材料之顆粒大小，並判斷經活化過程後，活性碳表面形式是否產變化。對於生物碳與水熱合成碳而言，同樣地藉由 SEM 可以觀察其形狀與外觀之差異。為利用電子束掃描樣品表面從而獲得訊息，場發式電子顯微鏡可提供較高的解析度，最高放大倍率可達 200,000~500,000 倍，本研究中所使用之 SEM 廠牌為 Hitachi S-3000N。

3.7.2 BET (Brunauer-Emmett-Teller)表面積

未經活化之活性碳將呈現實體結構，僅具備低表面積，但活化後之活性碳隨活化溫度不同或活化試劑不同大小之比表面積，經由氮氣吸附曲線經由傳統理論分析，可獲得所活化前後活性碳之表面積、平均孔洞大小以及孔洞大小分佈，此性質對於合成材料的吸附能力將有重大影響。對於生物碳而言雖然比表面積較活性碳低，但仍可能具備數百 m^2/g 的比表面積，因此仍有測定比表面積的需要，對於水熱合成碳而言，雖然相對比表面積較低，但仍可以此與前述兩種合成材料比較並澄清對重金屬離子之吸附機制。目前所使用的孔洞分析儀(測 BET 表面積)之廠牌為 Micromeritics，型號為 ASAP 2020。



3.7.3 元素分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

XPS 其全名為 X 射線光電子能譜，可以用於分析元素組成。藉由其分析活性碳表面之 C、O、H 等元素含量，或所選擇的農業廢棄物具有較高的 N 或 S 元素含量，也可藉由元素分析獲得所占比例。所合成的活性碳其表面官能基以 OH 與 COOH 為主，當 O 含量愈高代表合成材料對重金屬可能具有較高之吸附容量，同時 O/C 元素之比值也可以代表合成材料的表面極性。目前使用之廠牌為 Thermo Scientific。

3.7.4 FTIR(Fourier transformed infrared spectra)

觀察傅立葉轉換紅外光譜，了解活化前後活性碳表面官能基之變化，通常高溫活化下表面官能基之數量將減少，目前推估對於所合成之材料，表面主要官能基仍為 OH 與 COOH，藉由 FTIR 光譜可以間接判斷對於重金屬可能的吸附機制。目前所使用之 FTIR 儀器之廠牌為 Jasco，型號為 FT/IR-4200。

3.8 使用的儀器設備

除了表面性質分析儀器外，在本研究中尚須使用一些儀器設備進行吸附實驗與協助分析，現將這些儀器的用途與廠牌列出如下。

磁石攪拌器：配置溶液時使用，利用磁石攪拌(廠牌 Fargo，型號 HM-102)將溶質與蒸餾水以固定濃度加入密閉容器中，經磁石攪拌使其混合均勻。

烘箱：本研究所使用廠牌 Cherg Huei，最高溫度為 200°C，主要針對樣品乾燥，燒杯、血清瓶、三角錐瓶等容器使用後在置於烘箱中以 50°C 溫度烘乾使用。此外在合成碳材料後需要將水分烘乾，烘箱最高溫度可達 200°C，含水分樣品可在此烘箱中進行乾燥。

高溫爐：由於在本研究中所合成的碳材料需在高溫 800°C 的條件下鍛燒，因此需使用高溫爐進行鍛燒，本研究所使用之高溫爐最高溫度可達 1200°C，廠牌為 DENG YNG，型號為 DF-40。

精密電子天平：以天平稱取適量的樣品時秤重使用。在室溫下中操作。廠牌為 Precisa (XS 225A)可精秤至 0.0001 g。



恆溫水槽震盪器：利用水平震盪器使以進行吸附平衡測試。使用的往復式震盪機型號 BT-350D，在室溫下操作，一般控制數度為 150 rpm，但可同時利用水浴方式控制實驗溫度。

原子吸收光譜儀 (AA)：本研究所使用之原子吸收光譜儀購自 GBC，型號為 Z-5000，主要利用其分析溶液中重金屬離子的濃度，樣品經前處理後，利用比耳定律分析重金屬的元素的濃度與含量。

3.9 吸附平衡實驗

因為溶液的 pH 值將明顯影響吸附結果，在考慮避免重金屬沉澱的情況，同時又減少 H^+ 與重金屬競爭吸附位置，因此在所有吸附平衡實驗中，溶液的 pH 值均將控制在 5，以下為對重金屬吸附平衡實驗所進行的步驟。

- (1) 取一定量吸附劑於離心瓶中。
- (2) 配製不同濃度之金屬溶液分別加入離心瓶中。
- (3) 以 0.5 或 0.1 M 之 NaOH 與 H_2SO_4 調整 pH 至 5。
- (4) 於室溫下置於震盪器中，以 150 rpm 震盪 24 hr。
- (5) 震盪完成後，在室溫下靜置 3 hr 以上。
- (6) 取上澄液過濾後利用 AA 分析溶液中重金屬之濃度。

當吸附實驗完成後可以藉由實驗所獲得之結果估算出吸附劑對於污染物之最大吸附容量，目前最常見的兩種吸附等溫線 Freundlich (方程式 3-1) 與 Langmuir (方程式 3-2) 模式如下，可以藉此觀察吸附特性或估算吸附容量。

$$Q = x/m = K_F C^{1/n} \quad (4-1)$$

$$Q = \frac{x}{m} = \frac{bK_L C}{1 + K_L C} \quad (4-2)$$

方程式(3-1)中 Q 為吸附量(mg/g)， x 為污染物重量(mg)， m 為吸附劑重量(g)， K_F 為平衡常數， C 為污染物在溶液中之平衡濃度(mg/L)， n 為 Freundlich 方程式中之經驗常數，方程式(3-2)中除與方程式(3-1)中相同之參數外， K_L 則代表 Langmuir 方程式之吸附平衡常數， b 代表最大吸附量。在方程式(3-1)中 $n=1.0$ 時



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

代表作用機制為分佈或是無吸附位置競爭， $n > 1.0$ 時代表有機物與吸附劑間具高親和力， $n < 1.0$ 代表有機物與吸附劑間具有較差之親和力，由於目前推估所合成脂吸附劑對於重金屬離子具備高親和力，因此也預期可以由 Langmuir 方程式是計算出污染物最大吸附量(b 值)。

3.10 研究進度及預期完成之工作項目

表 3-2 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
1. 文獻收集整理	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
2. 稻作植栽試驗	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
3. 吸附材取得製備	■	■	■	■									
4. 吸附劑特徵分析		■	■	■	■	■	■						
5. 水相等溫吸附試驗					■	■	■	■	■				
6. 孔隙水鎘減量模式						■	■	■	■	■			
7. 吸附縮模試驗							■	■	■	■	■		
8. 數據分析整理			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
9. 期末報告撰寫結案								■	■	■	■	■	
10. 期中查核點							※						
11. 期末查核點												※	
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	10%	20%	30%	35%	45%	50%	60%	70%	85%	90%	100%	
預定查核點	期中		文獻收集完成、稻作植栽試驗前期土壤/孔隙水分析、吸附材取得/製備完成、吸附材表面性質特徵分析完成、水相等溫吸附批次試驗開始進行										
	期末		水相等溫吸附批次試驗完成、孔隙水鎘濃度減量模式推估完成、吸附縮模試驗完成、稻作植栽試驗完成、數據分析與整理完成、結案報告撰寫完成										



第四章 結果與討論

4.1 試驗土壤性質

本期盆栽試驗所採用的土壤，其 sand (0.05 – 2 mm)、silt (0.002 – 0.05 mm) 與 clay (< 0.002 mm) 三成份的組成平均佔比經分析後，分別為 37.25、28.99 以及 33.77%，而根據 USDA 的土壤質地分類準則來看(圖 3-6)，具有如此配比的土壤應屬於 clay loam。一般而言，水稻栽種時所需要的多是屬於保水力較高的土壤，因此若依照 International Rice Research Institute (IRRI) 的建議，以 silt clay 及 silt clay loam 兩類土壤為較佳的選擇；即使如此，基於本期試驗所使用的土壤在分類上仍具有 clay 的性質，因此依舊屬於適合作為水稻栽種之用土。而在有機質與鎘的含量上，試驗土壤分別含有 $5.18 \pm 0.17\%$ 的有機質濃度，以及 $8.12 \pm 0.87 \text{ mg/kg}$ 的鎘濃度，兩者皆符合當初的預期，特別是在土壤鎘的含量上，除了與當初台境公司 5–10 mg/kg 的 XRF 測值相當外，也是一般會採取翻轉稀釋法的土壤鎘濃度範圍。整體而言，本期所採集的污染土壤若從質地、有機質含量、以及含鎘濃度來看，尚屬於可作為盆栽試驗用之土壤。

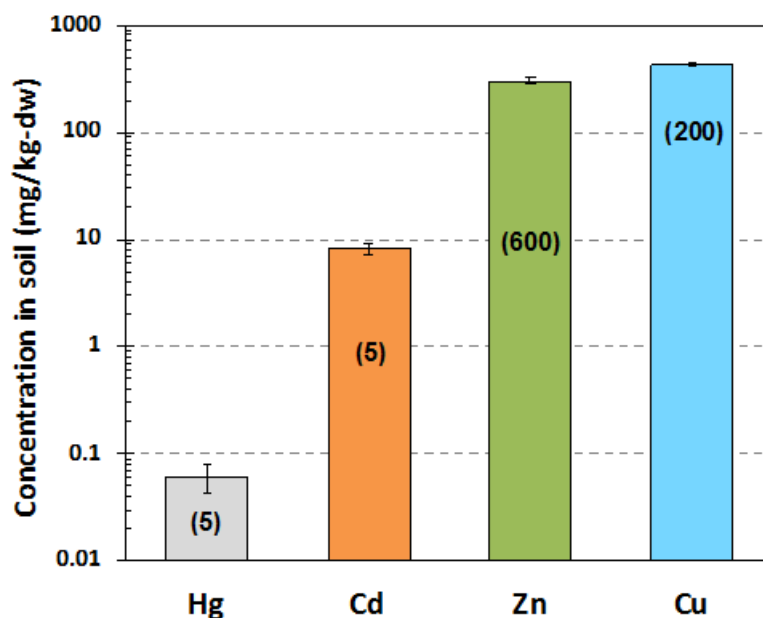


圖 4-1 植栽土壤所含的汞、鎘、鋅、銅濃度。括弧內的數字代表此金屬的農地管制標準值(ppm)。



然而，當進一步的分析此土壤內的其他親硫重金屬如鋅、汞以及銅的濃度時發現，除了汞(~ 0.06 ppm)尚屬於一般的環境背景值外，鋅濃度(~ 302 ppm)已達 260 ppm 的農地監測標準值，銅(~ 432 ppm)更已經超過 200 ppm 的農地管制標準。由此可知，本期所用之土壤不單單只是鎘濃度超標，實則屬於多重重金屬污染之土壤。由於本次植栽試驗並未採集乾淨無污染的農地土壤做為對照組，因此試驗所得的結果僅能說明相較於此污染土壤，經零價鐵與硫酸鹽調整後的土壤是否對於特定金屬的現地穩定作用得已提升，並進而影響稻作對此特定金屬的攝取與累積(於糙米)的能力。

4.2 稻作生長

本期稻作台中私 10 號先經農改場協助育苗五週，在四月二十五日插秧轉植於盆栽後，除了第二週部分盆栽中的幼苗因受頂樓疾風大雨的環境影響下而出現些微折損的現象外，初期(成活期)於各組盆栽並無發現顯著的生長差異，而且在移至陽台花園區域栽培後，雖偶有觀察到毛蟲現蹤需稍為動手除蟲，但此時也都可以觀察到隱翅蟲的出沒，代表整個盆栽維持著一個穩定的生態系統平衡，尚不需要施用農藥。

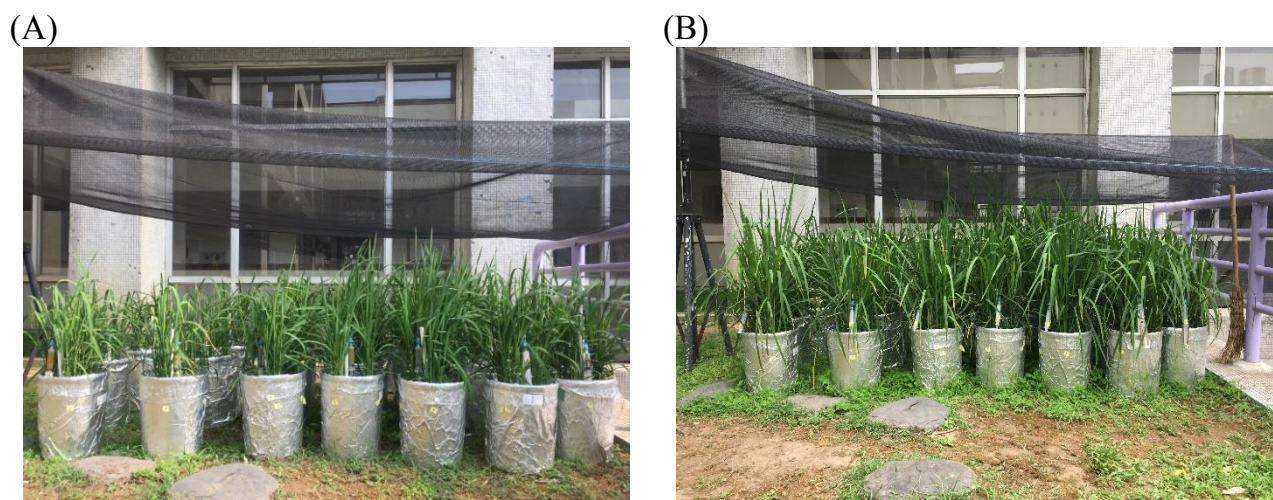


圖 4-2 稻作插秧於盆栽後，在(A)栽培至第二十五日尚未施用農藥時，與(B)栽培至第二十五日已施用農藥後的生長情形。各盆栽所含的試驗土壤由左至右分別為：第一排的 High Fe/High Sulfate 試驗組、第二排的 Low Fe/High Sulfate 試驗組、第三排的 High Sulfate 試驗組、第四排的 High Fe 試驗組、第五排的 Low Fe 試驗組，以及第六排無做任何添加的 Control 對照組。最右排(Pots #25, 26)亦為對照組，但為當初葉面受風雨影響較深的盆栽。



表 4-1 稻作栽培日誌記錄

日期	栽培措施
04/25	插秧，盆栽置於頂樓(露天)位於環工所與化材系中間之位置
05/02	為防下雨(05/03)先將所有盆栽搬移到 5 樓室內
05/04	搬回頂樓室外
05/07	加肥料(花寶化肥)
05/08	風大從頂樓搬到 3 樓室內沙發區
05/09	從 3 樓室內沙發區移到 3 樓戶外陽台花圃
05/16	Pot #1、4、5 長出藻類
05/20	施肥(同初肥培養液)
05/22	• 噴灑賽洛寧(二化螟蟲等昆蟲) • Pot #1、2 有很多子子(Pot #1 長得較#2 好) • Pot #5~16 生長良好 • Pot #17~24 生長不佳(葉子頂端發黃，以#20 長的最差)
05/23	噴嘉賜黴素(稻熱病)
05/29	加肥料(宜農 43 號有機肥)
05/31	噴嘉賜黴素
06/05	噴嘉賜黴素
06/07	噴賽洛寧
06/10	噴嘉賜黴素
07/09	搬到 3 樓沙發區(颱風來襲)
07/12	從 3 樓沙發區移到 3 樓花圃；噴嘉賜黴素、賽洛寧
07/16	噴嘉賜黴素；pot4、8 葉子枯黃的狀況比較嚴重
08/20	採稻穗(還有綠色的稻穗在養)

不過，當進入分蘗期後約莫在第三週的末期時，栽種於不同土壤的稻作開始出現生長差異：添加零價鐵的盆栽土壤(Pots #5-12)，其稻作的生長高度較其他組別優越；而土壤有添加硫酸鹽的盆栽，除生長明顯地較矮小外，尤其是同時添加硫酸鹽與零價鐵的盆栽，葉面也開始轉黃，而且此現象持續加劇且惡化(圖 4-2A)。與此同時，各盆栽也開始出現鱗翅目的昆蟲駐足於莖葉上。經與中壢地區的農會人員請教後，對方說明葉面轉黃的稻作應開始呈現稻熱病的症狀，需盡快施用嘉賜黴素(Kasugamycin)，而蟲害的問題則藉由賽洛寧的噴灑獲得解決。事實上，上述的問題確實在嘉賜黴素每週施加兩次與賽洛寧只要有觀察到鱗翅目昆蟲即施用後得到改善(圖 4-2 B)，但癥結點在釐清有出現生長問題的盆栽組別其土壤與孔隙水中的鹽類與重金屬如鋅、鉛、銅等濃度與生長正常的組別並無明顯差別，以及與來訪查具有農務經驗的謝副組長討論後，發現應該極有可能是這些組別因黑



網遮蔽使得日照相對不足所導致。盆栽的擺設經調整後也的確讓#13-24 組別的稻作生長正常。

所有的盆栽在八月下旬全部完成稻作採收，整個過程的栽培日誌示於表 4-1，而生長歷程則示於圖 4-3 與圖 4-4。

4.3 土壤孔隙水之生地化參數分析

為了解栽種土壤不同的地化調控是否會顯著影響鎘與汞在根圈土壤的生地化循環以至於其生物有效性是否降低，我們在稻作栽培四週後開始採集根圈土壤週圍孔隙水樣品，並針對相關的生地化參數進行分析，包括硫酸鹽、總硫化物、亞鐵、溶解性有機碳、pH、ORP、以及重金屬等，分析所得的數據呈現於表 4-2 (土壤)與表 4-3 (孔隙水)。

從表 4-2 的土壤 ORP 數據可知，在經過四週的稻作栽種後，根圈土壤環境的整體狀態已呈現厭氧，且有添加零價鐵的組別，其整體的 ORP 顯著地較其他組別為低。不過特別的是，單獨添加硫酸鹽的盆栽土壤，如果因硫酸鹽的添加而實質刺激硫酸鹽還原菌(SRB)的生長的話，理當呈現較鐵還原更為厭氧的狀態，然實情卻是其 ORP 不僅不比添加零價鐵的組別低外，甚至高於控制組(-3.68 vs. -48.72 mV)，且在整個覆水時期皆維持在此狀態。而由同時添加零價鐵與硫酸鹽的組別(Pots #17-24))所得的 ORP 與單獨添加零價鐵的組別相差無幾來看，硫酸鹽的添加在我們的試驗土壤中確實沒能有效刺激 SRB 的生長，系統的氧化還原狀態主要還是由鐵還原菌(FeRB)在掌控。

土壤 ORP 的數據似乎也反映出未額外添加零價鐵的盆栽，其覆水時期系統的氧化還原狀態徘徊在硝酸鹽還原(即脫硝)與鐵還原之間。事實上，若進一步檢視孔隙水中的硫酸鹽與硫化物的濃度時，可發現在所有添加硫酸鹽組別的土壤中，硫酸鹽濃度在整個覆水時期的確沒有明顯下降，且其硫化物的濃度相較於其他組別，也無明顯升高的趨勢。除此之外，各組別的土壤 AVS 測值皆低且無所差別，此也與孔隙水的硫酸鹽濃度與硫化物濃度表徵相呼應。

造成硫酸鹽添加的組別沒有按預期的效果運作，其背後的原因值得進一步推敲。從系統可測到硝酸鹽的結果來看，我們推測可能與肥料內含硝酸鹽有關，因硝酸鹽可持續與亞鐵反應生成三價鐵而讓系統無法往硫酸鹽還原的狀態前進(Senn and Hemond, 2002)，然實際原因為何仍需要進一步利用可完善控制的縮模試驗予以驗證才可得知。

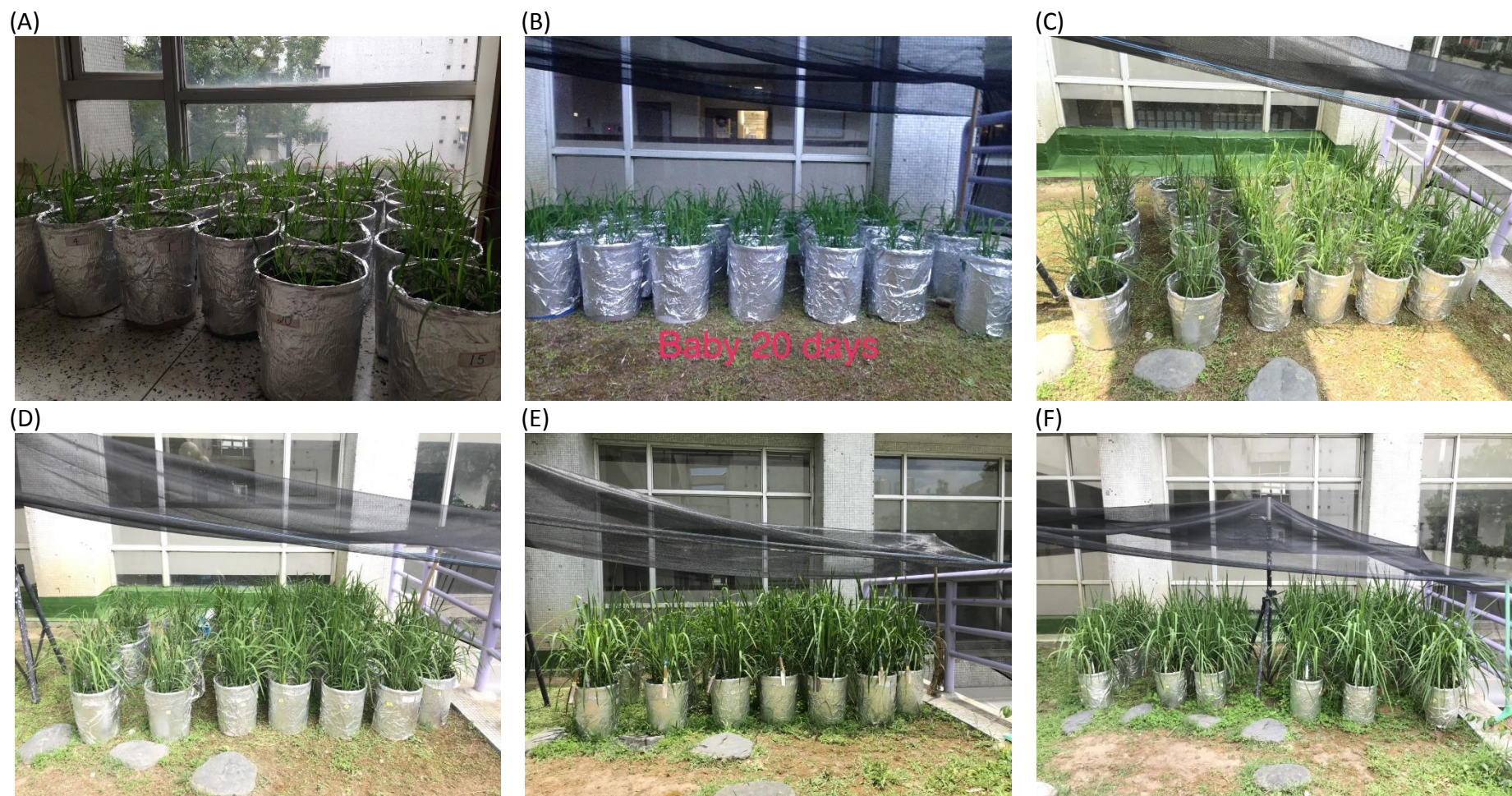


圖 4-3 稻作於盆栽內生長(A) 2 週、(B) 3 週、(C) 4 週、(D) 5 週、(E) 6 週、(F) 7 週之相片記錄

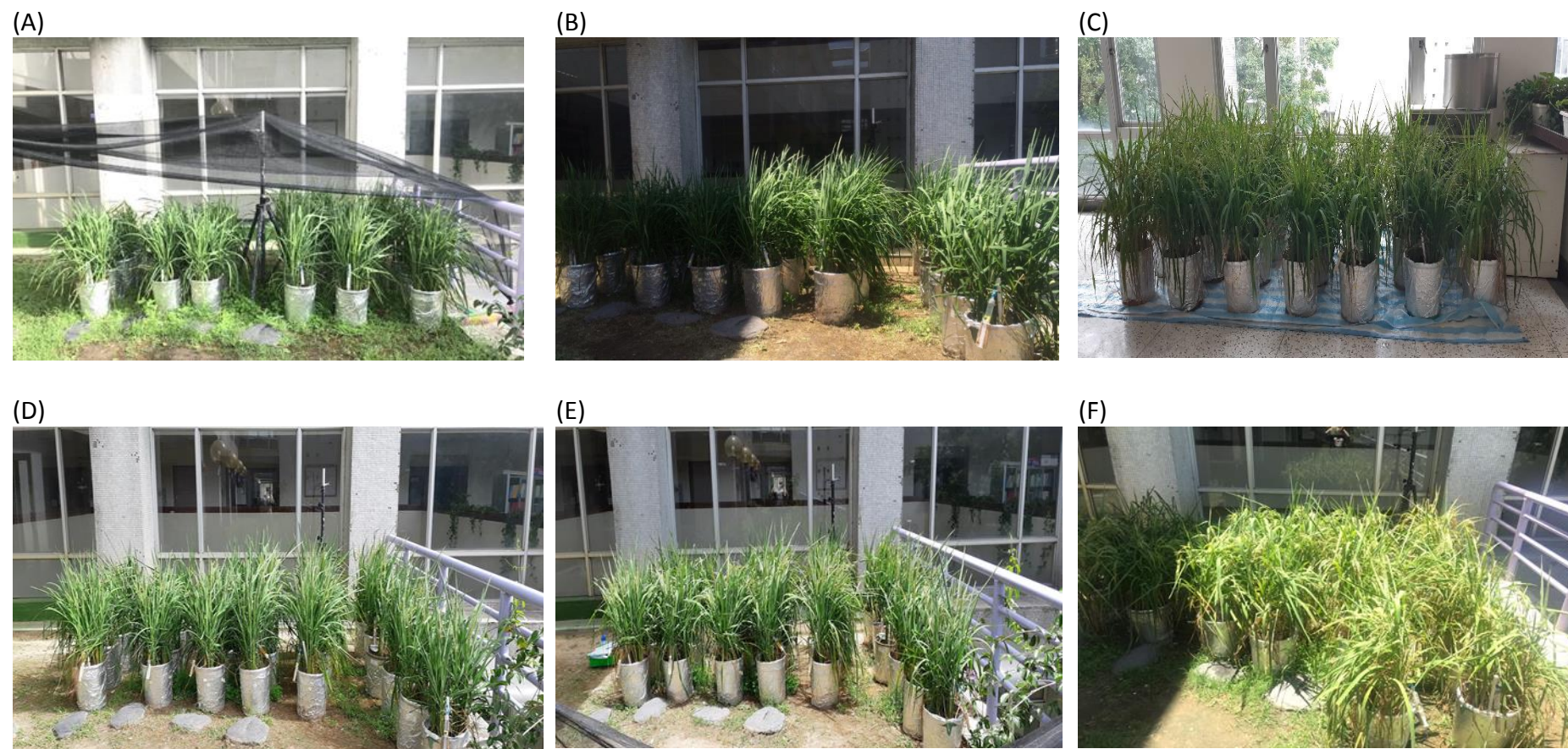


圖 4-4 稻作於盆栽內生長第(A) 8 週、(B) 10 週、(C) 11 週、(D) 14 週、(E) 16 週、(F) 18 週之相片記錄

表 4-2 盆栽根圈土壤的相關生地化參數測值

Treatment	pH ^a	pH	ORP ^a (mV)	ORP (mV)	Fe _{tot} ($\mu\text{mol/g}$)	Fe(II) ($\mu\text{mol/g}$)	AVS ($\mu\text{mol/g}$)	F1 + F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)
Blank (control)	6.24	6.12			33.09	30.96	0.25	2.03	5.72	0.65
	$\pm$	$\pm$	-48.72	-87.98	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.10	0.18			10.72	6.42	0.10	0.20	0.23	0.08
Low Fe(0)	6.47	6.40			48.03	41.06	0.09	2.00	5.95	0.77
	$\pm$	$\pm$	-106.98	-97.00	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.13	0.32			7.60	31.71	0.05	0.20	0.31	0.11
High Fe(0)	6.75	6.50			70.95	68.67	0.11	1.97	6.08	0.68
	$\pm$	$\pm$	-211.70	-102.75	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.09	0.09			8.35	10.49	0.07	0.14	0.39	0.17
High S(VI)	6.19	5.63			17.55	2.92	0.12	1.80	5.87	0.76
	$\pm$	$\pm$	-3.68	2.13	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.05	0.25			4.17	1.25	0.04	0.27	0.20	0.06
Low Fe(0)-High S(VI)	6.44	6.14			32.65	26.37		1.55	6.06	0.75
	$\pm$	$\pm$	-125.25	-83.58	$\pm$	$\pm$		$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.03	0.18			2.96	5.53		0.08	0.17	0.08
High Fe(0)-High S(VI)	6.74	6.31			44.21	30.79		1.51	6.15	0.70
	$\pm$	$\pm$	-199.75	-170.30	$\pm$	$\pm$		$\pm$	$\pm$	$\pm$
	0.09	0.43			11.84	4.05		0.28	0.07	0.04

^a 栽種第一個月時的量測值，其餘未標示者皆為栽種第三個月時的量測值

表 4-3 盆栽根圈孔隙水的相關生地化參數測值

Treatment	Sulfate ^a (mM)	Sulfate (mM)	Sulfide (μ M)	Nitrate (μ M)	Fe(II) ^a (μ M)	Fe(II) (μ M)	DOC (mM)	Cu (μ g/L)	Zn (μ g/L)
Blank (control)	0.28	0.42		2.86	0.70	1.21			36.88
	$\pm$	$\pm$	0.63	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	15.3	$\pm$
	0.19	0.31		1.28	0.35	0.01			7.67
Low Fe(0)	0.22	0.30		4.29	1.21	4.02			11.60
	$\pm$	$\pm$	0.63	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	ND ^b	$\pm$
	0.27	0.29		0.58	1.14	1.53			6.74
High Fe(0)	0.51	0.47		4.11	0.45	3.80			1.93
	$\pm$	$\pm$	0.94	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	ND	$\pm$
	0.23	0.39		0.68	0.22	1.22			1.27
High S(VI)	4.16	4.32		6.07	0.56	5.96			36.73
	$\pm$	$\pm$	0.63	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	20.45	$\pm$
	1.81	1.96		0.92	0.25	5.50			21.59
Low Fe(0)-High S(VI)	11.11	10.35		3.39	2.40	11.57			9.97
	$\pm$	$\pm$	0.63	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	ND	$\pm$
	3.10	2.43		0.68	2.01	9.47			8.95
High Fe(0)-High S(VI)	6.32	5.77		6.43	0.88	7.25			1.97
	$\pm$	$\pm$	0.55	$\pm$	$\pm$	$\pm$	> 1.67	ND	$\pm$
	3.52	3.41		0.71	0.54	3.74			1.32

^a 栽種一個月時的量測值，其餘未標示者皆為栽種三個月時的量測值

^b 低於偵測極限，以 non-detectable (ND) 表示



另外，從表 4-2 的土壤 pH 測值也可觀察到，零價鐵的添加確實能顯著提高土壤孔隙水的 pH 值，且整體 pH 值上升的程度與零價鐵所添加的量成正相關，但孔隙水中的亞鐵濃度雖然在覆水後期有些微上升，卻仍然偏低，無法真正反映出系統所加入的零價鐵濃度。不過，當進一步檢視土壤中的鐵物種濃度時，可知絕大部分因鐵還原菌的代謝所生成的二價鐵物種皆吸附或沉澱在固相介質中，以至於在水溶液相所得的測值甚低。此外，從各盆栽組別的土壤三價鐵物種的濃度分佈也可看出零價鐵的添加濃度越高，易被微生物利用的總鐵物種濃度也越高。另外值得一提的是，從表 4-2 中的總鐵與亞鐵濃度的差異可知本期研究所使用的土壤晶格未定的三價鐵濃度約在 $15 \mu\text{mol/g}$ ，比本團隊之前在北投與龍井所測得的 $10 \mu\text{mol/g}$ 較高，代表著我們所添加的零價鐵濃度未達原本預期的 5 倍，至多達到 3.3 倍左右，暗示著對於鎘或汞的穩定效果或許會有所折扣。

4.4 地化調控對於鎘與汞的穩定性影響

圖 4-5 顯示添加零價鐵與/或硫酸鹽的處理組(C_t)與未做任何添加的對照組(C_b)孔隙水中的鎘濃度比值，此比值若是 1 代表所做的處理對於穩定土壤中的鎘並無太大的效果。由圖可看出相較於低濃度零價鐵組別，高濃度零價鐵的添加(即 $H_Fe(0)$ 組別)從初期即展現出顯著的鎘穩定化效應，且此效應似與整體的酸鹼值無明顯的關聯性，因處理組雖在初期所測得的孔隙水 pH 值高於對照組(6.75 vs. 6.24)，但在稻作培育兩個多月後已降低至與對照組十分接近的程度，尤其是鐵-硫混合的組別(6.14 vs. 6.12)，但其穩定鎘的效應仍是持續增強，最終與對照組相比可降低九成之多。由圖也可看出添加硫酸鹽的組別其孔隙水中的鎘濃度自始至終都無法觀察到與對照組之間有顯著的差異。

事實上，針對鎘在土壤介質的分佈所做的序列萃取結果也可看出，在一般定義中算是最容易移動、最易被生物可利用的相態，即可交換態 F1 與碳酸鹽態 F2 的總合隨著零價鐵添加濃度的增加而下降(表 4-2)，這個結果說明了單獨零價鐵的添加似乎對於抑制鎘自固相土壤分配到液相孔隙水即有效果，亦即降低鎘在根圈環境的生物有效性。類似的效果也可從汞的結果反映出來，只不過處理組對於汞的穩定性不若對於鎘來得明顯，特別是單獨添加零價鐵所呈現出來的效應不如與硫酸鹽搭配來得顯著(圖 4-6)。如此的差異或許說明鎘與汞在跟鐵物種互動時，程度上的差異。整體而言，處理組可得的穩定汞的效果，最佳可達約五成左右。

零價鐵的添加除了對鎘與汞的穩定性有效果外，從表 4-3 孔隙水中的銅與鋅的變化也可看出有類似且顯著的效果，銅的濃度甚至低於偵測極限。



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

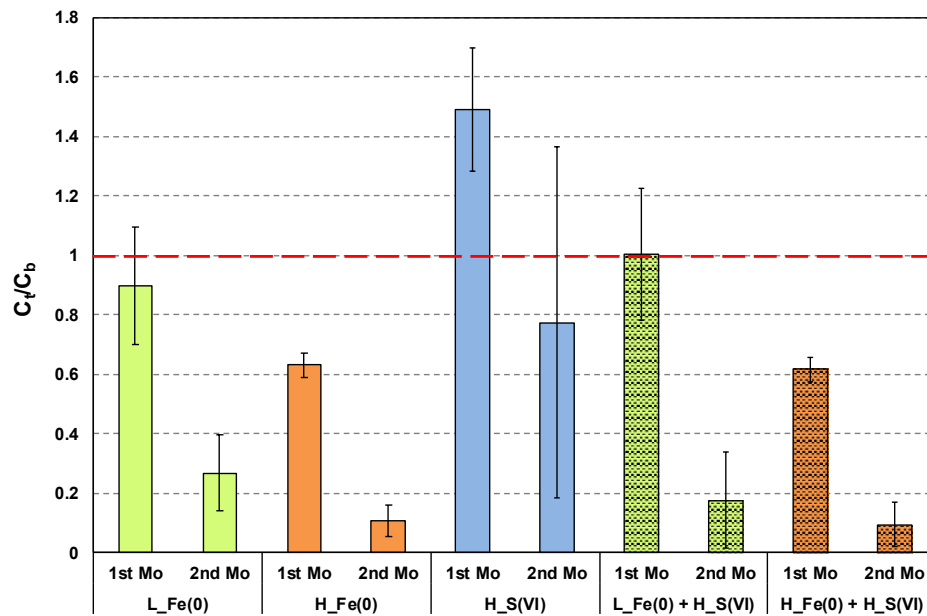


圖 4-5 稻作土壤植栽一個月與兩個月後所測得的處理組與對照組的孔隙水鎘濃度比值。紅色長虛線標示比值 1。

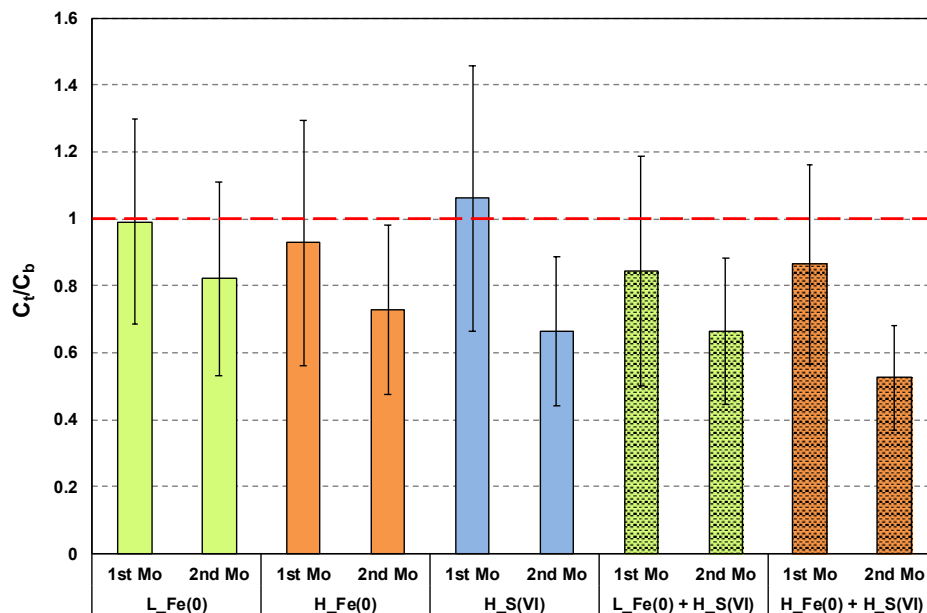


圖 4-6 稻作土壤植栽一個月與兩個月後所測得的處理組與對照組的孔隙水汞濃度比值。紅色長虛線標示比值 1。



4.5 地化調控對於鎘與汞累積在秈稻糙米的影響

圖 4-7 顯示各盆栽組別的稻作收成的糙米重量，由圖可看出鐵或硫的添加並無顯著提升稻作的生成量，而且硫酸鹽添加的組別平均收成較只有添加零價鐵的組別差，原因可能與植栽前期的生長情況因日照不足有關。

圖 4-8 與圖 4-9 分別表示鎘與汞最終累積於糙米的情況。兩圖相較可觀察到零價鐵對於鎘米及汞米的累積呈現類似的趨勢：高濃度零價鐵的添加對於土壤汞濃度不高時有顯著抑制稻作整體的汞攝取與累積(圖 4-9)，但對於鎘的抑制與控制組相比卻無顯著差異(圖 4-8)，這使得鎘在米粒的累積似乎無法與孔隙水中鎘濃度降低的趨勢相呼應。此結果說明即使孔細水中的鎘濃度已大幅度降低，但此降低的程度似乎還不足已顯著的影響稻作對於鎘的攝取。不僅如此，硫酸鹽的添加反而增進鎘與汞在糙米的累積效應，但此效應當鐵的添加濃度增高時，對於汞的攝取有些許的減弱效應顯現出來。即使如此，在無添加硫酸鹽組的試驗中，鎘與汞在米粒累積的結果皆低於法規所訂定的食米標準(紅線所標示處)，即鎘的 0.4 ppm、以及汞的 0.05 ppm。雖然硫酸鹽的添加對於鎘攝取濃度的增加原因不明，但硫酸鹽的添加所引起的汞米效應或許與促進甲基汞的生成以至於生物累積效應(BAF)增高有關，因與本次植栽試驗所得的鎘 0.03-0.07 的 BAF 相比，汞的 BAF 介於 0.25-3.10，說明汞的生物累積效應依舊高於鎘。即使如此，此範圍的汞之生物累積效應仍落在文獻所記載的範圍內(Rothenberg et al., 2014)。

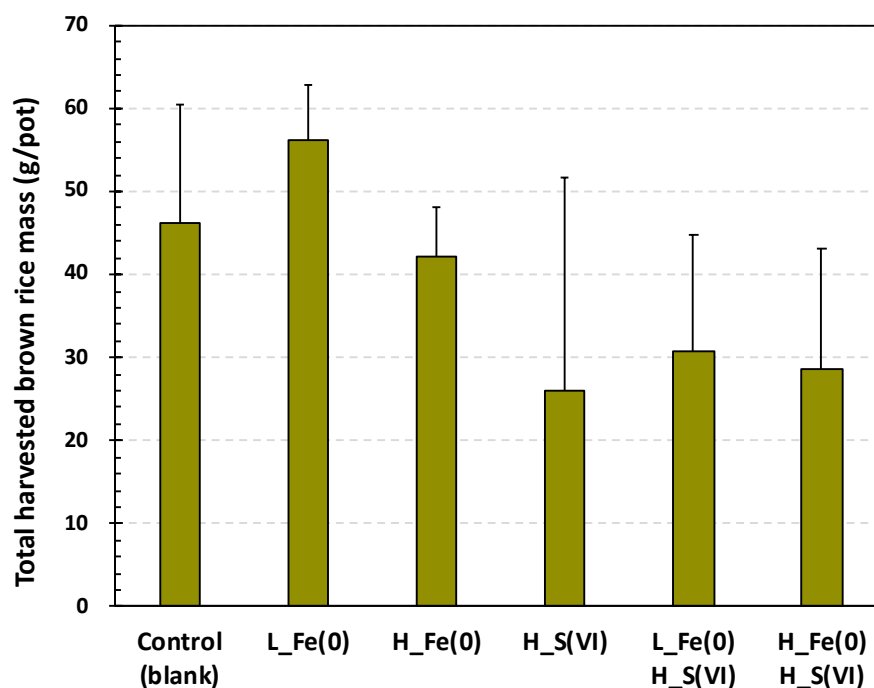


圖 4-7 各盆栽的稻米收成量，以每盆糙米重量表示

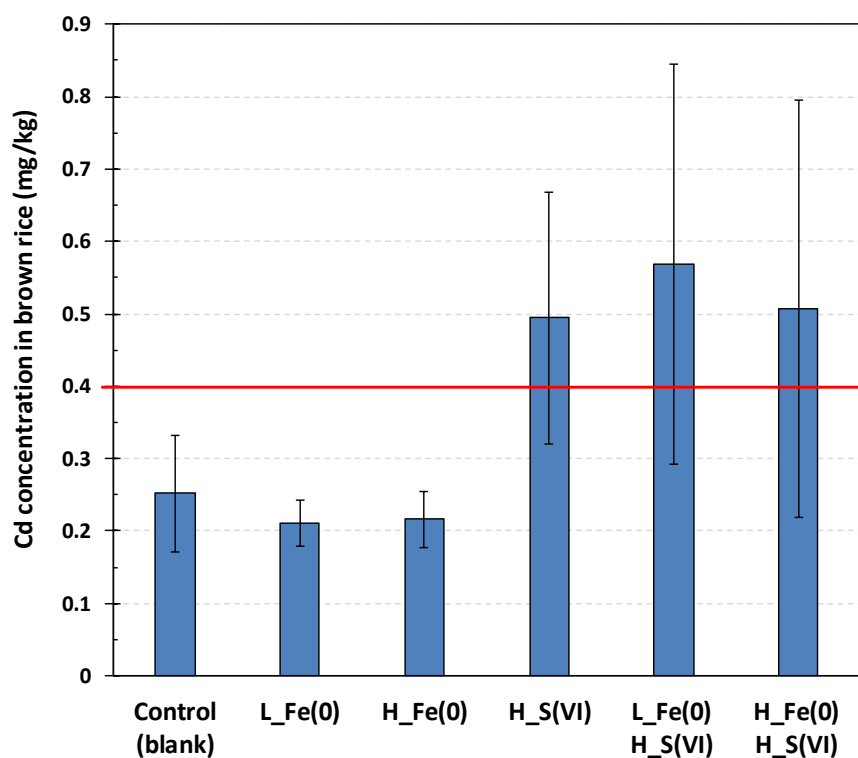


圖 4-8 各盆栽收成之糙米含鎘濃度。紅線標示食米鎘標準 0.4 ppm。

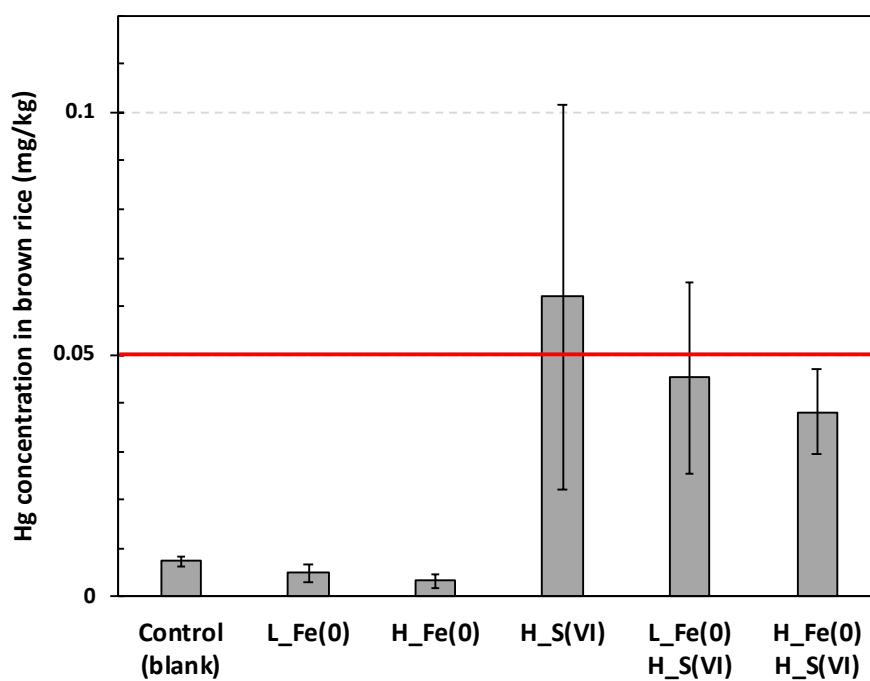
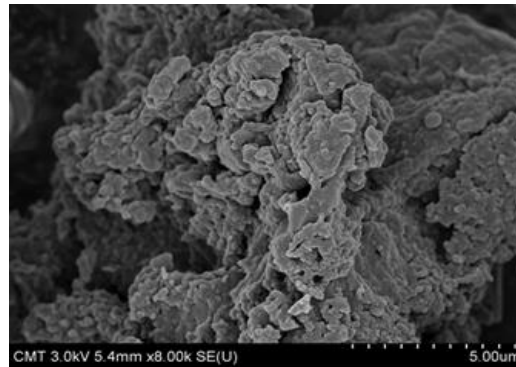


圖 4-9 各盆栽收成之糙米含汞濃度。紅線標示食米汞標準 0.05 ppm。



4.6 碳材料表面性質分析

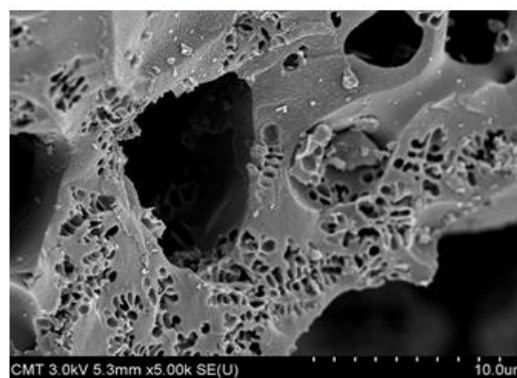
圖 4-10 中顯示為柚木水熱合成碳(圖 4-10a)、生物碳(圖 4-10b)與活性碳(圖 4-10c)之 SEM 圖像。



(a) 水熱合成碳



(b) 生物碳

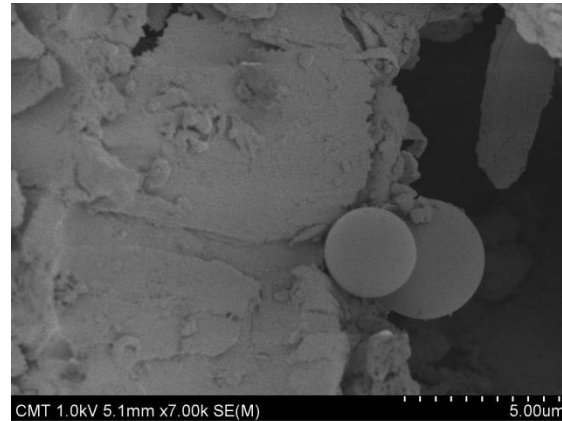


(c) 活性碳

圖 4-10 柚木製成碳材料之 SEM 圖像



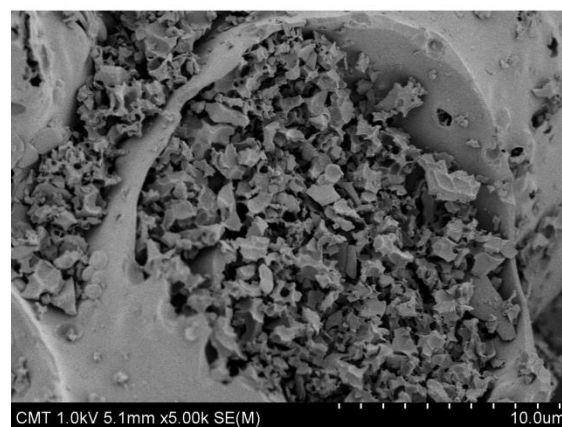
黃金革製成水熱合成碳、生物碳與活性碳之 SEM 圖像如圖 4-11 所示，同樣地 4-11a 為水熱合成碳，4-11b 為生物碳，4-11c 為活性碳。



(a) 水熱合成碳



(b) 生物碳

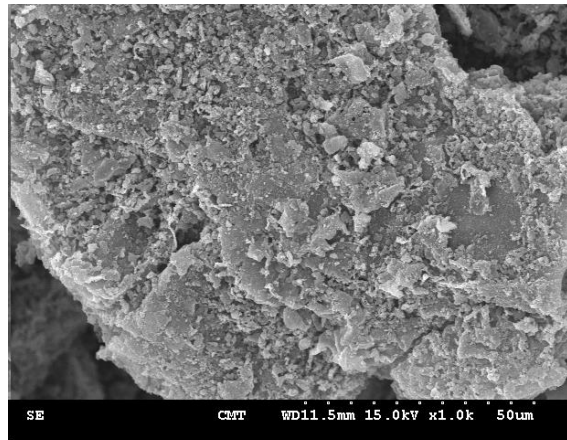


(c) 活性碳

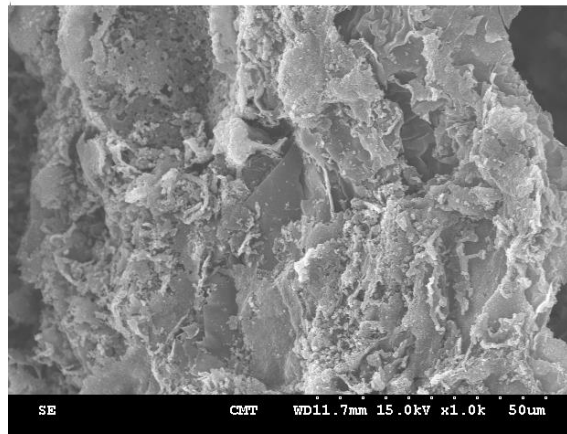
圖 4-11 黃金革製成碳材料之 SEM 圖像



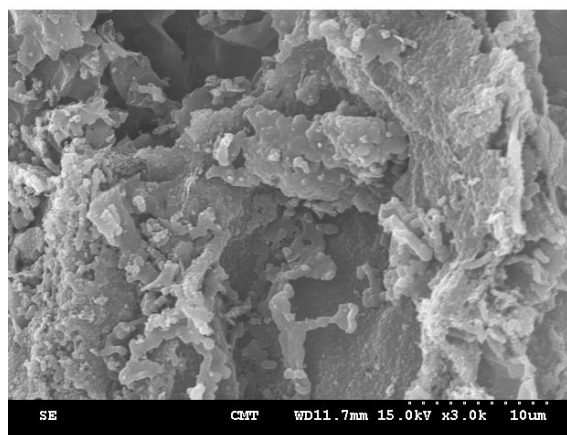
圖 4-12 顯示洋蔥製成水熱合成碳(圖 4-12a)、生物碳(圖 4-12b)與活性碳(圖 4-12c)之 SEM 圖像。



(a) 水熱合成碳



(b) 生物碳



(c) 活性碳

圖 4-12 洋蔥製成碳材料之 SEM 圖像



SEM 圖像可以觀察出合成材料的粒徑大小與表面孔洞，由圖 4-10 與 4-12 中可以發現當合成水熱合成碳時，由於溫度僅控制在 190°C ，因此並未在材料表面發現明顯的孔洞，且此對於三種農業廢棄物皆可產生一致的結果：當合成生物碳時，由於使用較高的溫度且並未加入溶液，由圖像中可以明顯發現表面已具備較多的孔洞；至於活性碳，由於加入活化劑且在高溫的條件下進行活化，因此孔洞明顯增加，此結果與先前預測的結果接近。在尺寸與形狀方面，合成材料的粒徑大小均超過 1 微米(μm)，所有合成的碳材料並不具備固定的形狀，但較特別的是黃金革經由水熱合成程序後，有小部分材料形成球狀，這代表在材料中有部分的化學物質釋出，在水熱合成的條件下聚集成球狀，同時也顯示在經過水熱程序後，表面的組成或官能基可能產生一些變化。

一般雖然可以藉由表面性質了解所合成材料表面積的大小順序，但實際上表面積的大小仍需要依照儀器測定的結果，對於所合成碳材料比表面積分析與孔洞特性分析的結果顯示於表 4-4。

表 4-4 合成碳材料之比表面積與孔洞特性

吸附劑		比表面積 (m^2/g)	孔隙體積 (cm^3/g)	平均孔徑 (nm)
柚木	水熱合成碳	49.2	0.09	2.51
	生物碳	791	0.34	1.74
	活性碳	1756	1.02	2.34
黃金革	水熱合成碳	24.8	0.08	2.88
	生物碳	598	0.38	3.08
	活性碳	1413	0.66	2.92
洋蔥	水熱合成碳	24.2	0.06	4.15
	生物碳	324	0.12	4.28
	活性碳	658	0.47	4.32

由表 4-4 中的結果顯示合成碳材料的比表面積不論是柚木或是黃金革均呈現活性碳 > 生物碳 > 水熱合成碳，孔隙體積也有相同的大小順序，此與預期的結果一致，表 4-4 中所顯示平均孔徑差異不大，但由於水熱合成碳並非多孔性材料，所測得的孔徑主要為顆粒間的縫隙所造成。水熱合成碳由於只經過水熱程序，比表面積相對較低，但由於其粒徑較小，因此仍可達到數十 m^2/g 。生物碳的製作過



程類似熱解，其所獲得的比表面積可達數百 m^2/g ，略低傳統以物理方法活化所獲的活性碳，但經過化學試劑活化後的活性碳，比表面積均可超過 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，此結果顯示預期的碳材料已經製作完成。對於不同的農業廢棄物而言，表面積呈現柚木>黃金革>洋蔥，由 SEM 圖觀察，確實洋蔥較不具備微孔洞，但基本上經過碳化與活化後的洋蔥，仍然可以產生高比表面積。

比表面積較大即可能具備對污染物較高的吸附能力，對於非離子性的有機物此假設大致正確，但對於重金屬離子，由於吸附的機制較為複雜，因此無法純粹用比表面積評估其吸附量。重金屬離子常見的吸附機制包括離子交換、錯合反應與表面沉澱，同時也有其他一些反應機制曾經在文獻中被討論過。以本研究而言，應以離子交換與錯合反應為主要的反應機制，這兩種反應機制將受到表面官能基的影響，因此雖然水熱合成碳並不具備高比表面積，但經過水熱反應後卻較能維持原有的表面官能基，也因此可以對 Cd 離子產生有效吸附。

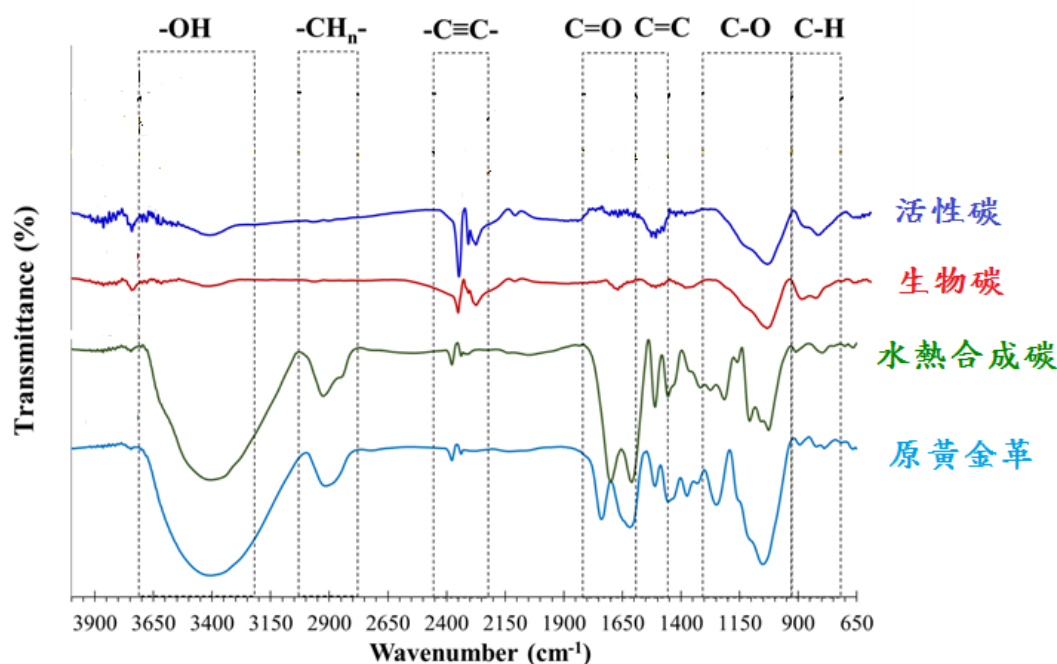


圖 4-13 黃金革之 FTIR 圖譜

圖 4-13 列出黃金革所合成之碳材料經由 FTIR 分析表面官能基所獲得之圖譜。在圖 4-13 中顯示出原始的黃金革、製成的水熱合成碳、製成的生物碳與活性碳各吸收波數可能對應的表面官能基。由圖 4-13 中的結果發現，原始的黃金革與



水熱合成碳具有較豐富的表面官能基，經過高溫處理的生物碳與活性碳表面則明顯呈現官能基減少，在“特性頻率區”中接近 3400 cm^{-1} 波數的位置主要為 OH 官能基，其對於重金屬 Cd 的吸附是相當重要的官能基，因為不論是離子交換或是錯合反應，OH 官能基均可能參與；接近 2900 cm^{-1} 波數的位置為飽和烷類所造成的吸收峰，此吸收峰對於重金屬 Cd 的吸附影響並不明顯，但樣品經過高溫處理後將明顯減少；對於波數在 $2150\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ 範圍，其可能的官能基為 C 與 C 的三鍵，經過高溫反應後此官能基的強度將增加，由於反應過程並未供給氧氣，因此可能為材料裂解又產生聚合所造成。接下來為吸收峰較複雜的“指紋區”，活性碳與生物碳在 $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ 波數範圍中 C=O 與 C=C 官能基強度將明顯降低，在波數 1100 cm^{-1} 左右的吸收峰組成為 C-O 官能基，活性碳與生物碳雖然此官能基的強度比原黃金革與水熱合成碳的強度弱，但仍能維持一定的強度，由於此官能基可能對重金屬 Cd 的吸附量產生影響，以目前的結果推論，生物碳與活性碳仍對於 Cd 有一定程度的吸附能力。

由 OH、C-O 與 C=O 等官能基的強度顯示水熱合成碳與原黃金革表面應該具備較多的羧基(COOH)，也就是說水熱合成碳具備與原始黃金革具備近似的表面官能基，而這些官能基較容易與重金屬 Cd 形成離子交換或錯合反應。對於活性碳與生物碳而言雖然具備的比表面積，但對於重金屬 Cd 的吸附容量可能低於水熱合成碳，但此推論必須經由實驗結果才能夠判定。

在另一方面，雖然 FTIR 可以決定所合成碳材料表面，但有部分的官能基吸收峰可能彼此重疊，例如 OH 與 NH 的吸收峰即可能產生重疊致使判斷產生偏差，有鑑於此，針對所合成碳材料的表面元素組成進行分析。表 4-5 為所合成碳材料柚木、黃金革與洋蔥製成水熱合成碳、生物碳與活性碳後，其所具備的主要元素組成，由元素的組成與含量，亦可以推斷可能的吸附機制與吸附容量大小。

由表 4-5 中可以發現，所合成碳材料以 C 元素為主要的元素成分，此結果與一般文獻中的結果接近，且其中水熱合成碳 C 元素的含量略低，在經過高溫反應之後不論是否添加活化試劑，C 的成分均將略為增加，而生物碳與活性碳中的 C 含量則十分接近，O 元素的含量則以水熱合成碳較高，此結果與先前 FTIR 圖譜中水熱合成碳的 OH 與 C=O 官能基強度比生物碳與活性碳高之結果一致，因此可以推測水熱合成碳對重金屬 Cd 也應該產生良好的吸附效率。至於 N 元素含量，黃金革有微量的 N 元素含量，而柚木則無法測出 N 元素，若 N 元素未達最高氧化態亦即有未共用電子對，則可藉由錯合反應增加對重金屬的吸附效率，其中部分含 N 的官能基可能在 FTIR 圖譜中數量太小未被測出，或是被含 O 的官能基覆蓋，至於柚木，則可確認在 FTIR 圖譜中所顯示的官能基與推測一致。對於



洋蔥而言，其碳含量相對較高，O 的含量則較低，因此形成 COOH 或 OH 官能基的數量可能較低，但其中可以發現微量 S 元素存在則為另外兩種農業廢棄物所不具備之元素，若是 COOH 與 OH 官能基含量較低，則可能對於 Cd 的吸附量將較其他兩種碳材料低，但 S 元素可能與重金屬 Cd 形成錯合反應或表面沉澱反應，這些狀況均可能增加對於 Cd 的吸附容量，因此仍需實際測定才能夠決定。

表 4-5 合成碳材料之主要元素組成

吸附劑		C	O	N	K	Cl	S
柚木	水熱合成碳	67.8	29.3	-	-	0.3	-
	生物碳	80.6	17.6	-	-	-	-
	活性碳	75.3	22.4	-	0.09	-	-
黃金草	水熱合成碳	60.6	35.2	1.05	-	-	-
	生物碳	77.3	20.9	0.56	-	-	-
	活性碳	71.0	27.8	0.60	0.12	-	-
洋蔥	水熱合成碳	82.3	15.1	-	0.72	-	0.24
	生物碳	87.2	11.6	-	0.67	-	0.18
	活性碳	88.5	11.2	-	-	-	0.17

對於其他元素而言，由於 XPS 無法測定 H 元素，因而在此無法討論。在活性碳樣品中可以發現微量的 K 元素，其主要原因為利用 K_2CO_3 為活化試劑，少量的 K 元素可能吸附於活性碳上。除此之外，在柚木製成的水熱合成碳上具有微量的 Cl 元素，應為浸泡 HCl 試劑所殘留。整體而言，由於合成碳材料中主要的元素成分為 C 與 O 元素，此元素分析的結果可以證實先前對於表面官能基的推測，接下來必須以實驗證實對於重金屬 Cd 之吸附效率。

4.7 碳材料對於高濃度鎘於去離子水環境中的吸附作用

對於柚木製作的碳材料對於重金屬 Cd 的吸附等溫線將顯示於圖 4-14，由圖中顯示不論是水熱合成碳、生物碳與活性碳吸附等溫線皆呈現圖形凹面向下趨勢，此結果代表所合成的碳材料對於重金屬 Cd 皆具備良好的吸附能力。一般重金屬離子的吸附等溫線呈現凹面向下，其可能的吸附機制包括離子交換與錯合反應，此結果與先前表面性質分析的預測一致。此外，由於圖中所設定的曲線為



Langmuir 模式所使用的曲線，而圖中各點變化趨勢大致上可以符合 Langmuir 模式，因此將更進一步應用 Langmuir 模式計算出各吸附劑對於重金屬 Cd 的最大吸附容量。至於 Freundlich 模式由於 Langmuir 模式即可產生良好的符合度，因此暫不討論。

對於黃金革所製成的碳材料對於重金屬 Cd 之吸附等溫線將顯示於圖 4-15。同樣地，而洋蔥合成碳材料對於 Cd 的吸附等溫線則顯示於圖 4-16。基本上這些吸附等溫線的形狀均十分類似，呈現出凹面向下趨勢，也就是說所合成之吸附劑與重金屬 Cd 之間均具備較高的親和力，此外，也代表主要的吸附機制為離子交換或錯合反應。一般在文獻中較常利用農業廢棄物直接磨成粉狀吸附重金屬，但吸附量較低，好處是可以節省前處理的成本，生物碳為近年來較常被討論的重金屬吸附劑，主要因為不需要經過活化程序即可對重金屬產生高吸附容量，但必須注意的是生物碳的表面官能基受到其碳化溫度影響，也就是說不同的碳化溫度將可能影響其對重金屬之吸附容量，在本研究中使用 800 °C 作為碳化溫度，雖然可以提升表面積但可能造成 OH 與 COO 官能基減少。

對於活性碳而言，其對於重金屬的吸附則因其活化程序而有不同的看法，市售活性碳因為大部分經過物理活化，因此對於重金屬的吸附量較低，但經過化學活化的活性碳，對於重金屬的吸附容量將明顯提升，本研究使用化學活化增加所合成活性碳之比表面積，因此對於重金屬離子仍可維持一定程度之吸附容量，至於水熱合成碳對於重金屬的吸附由於過去在文獻中較少被討論，但由基本性質分析的結果顯示，其具備較多的表面官能基，即使其無法產生高比表面積，但仍預期水熱合成碳對於重金屬可產生高吸附容量。

雖然需藉由 Langmuir 方程式才能估算對於重金屬離子的最大吸附容量，但由圖 4-14 ~ 4-16 的趨勢觀察，洋蔥所合成的碳材料對於重金屬 Cd 的吸附容量，要低於其他兩種農業廢棄物，由於柚木與黃金革的成分較富含纖維素成分，在製作水熱合成碳時具備較豐富的 OH 與 COOH 官能基，而洋蔥則不具備此特性，雖然具備 S 元素，可以增加錯合反應與表面沉澱等機制，但整體吸附容量仍將低於其他兩種農業廢棄物。

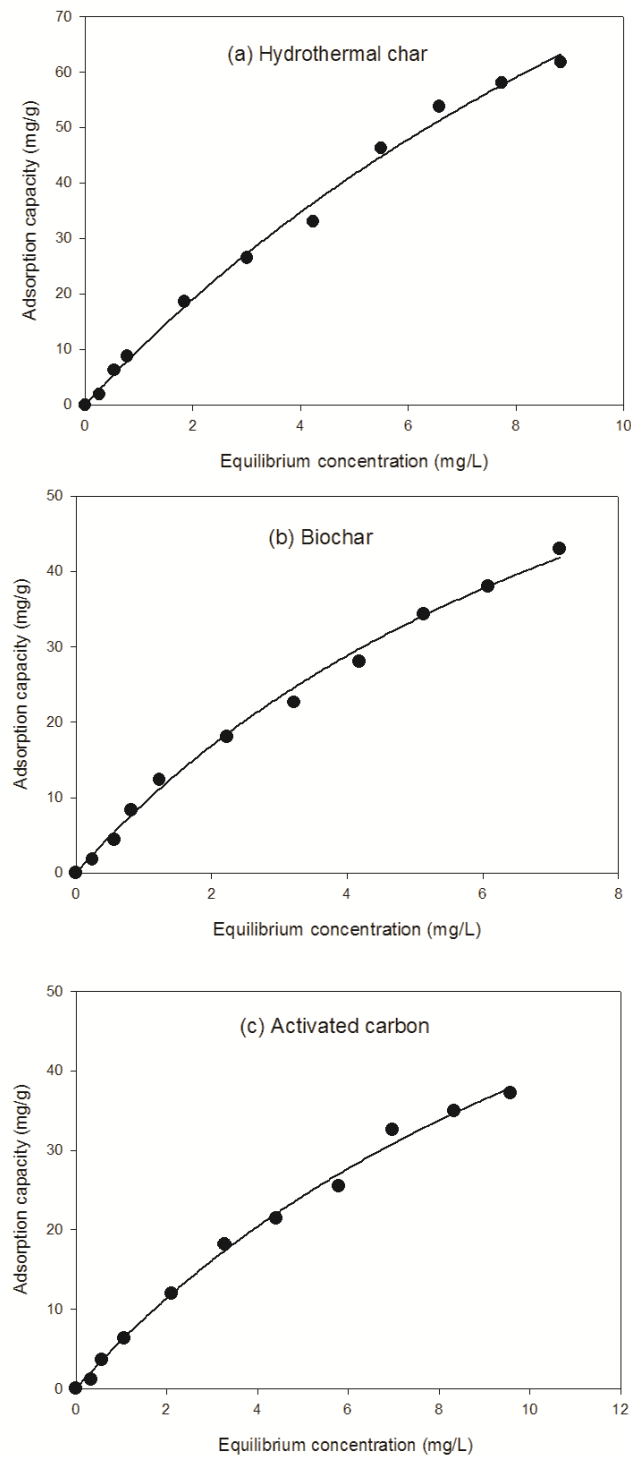


圖 4-14 柚木製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線

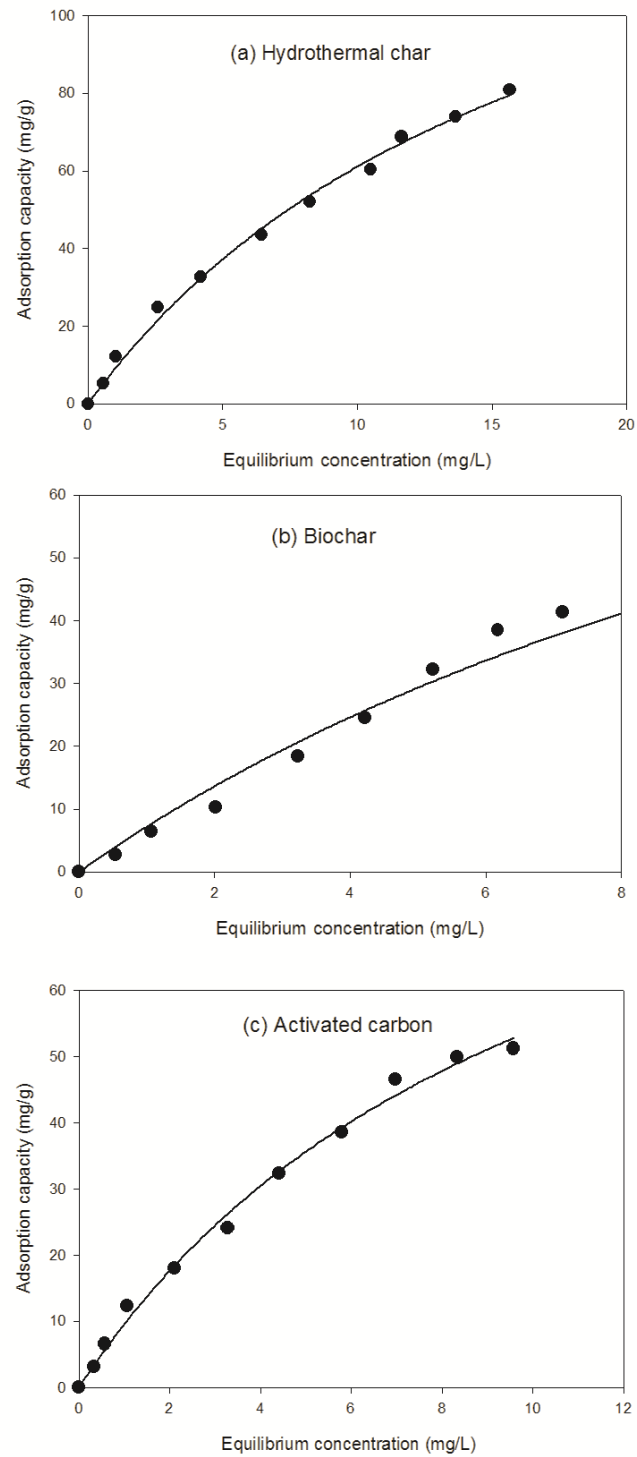


圖 4-15 黃金革製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線

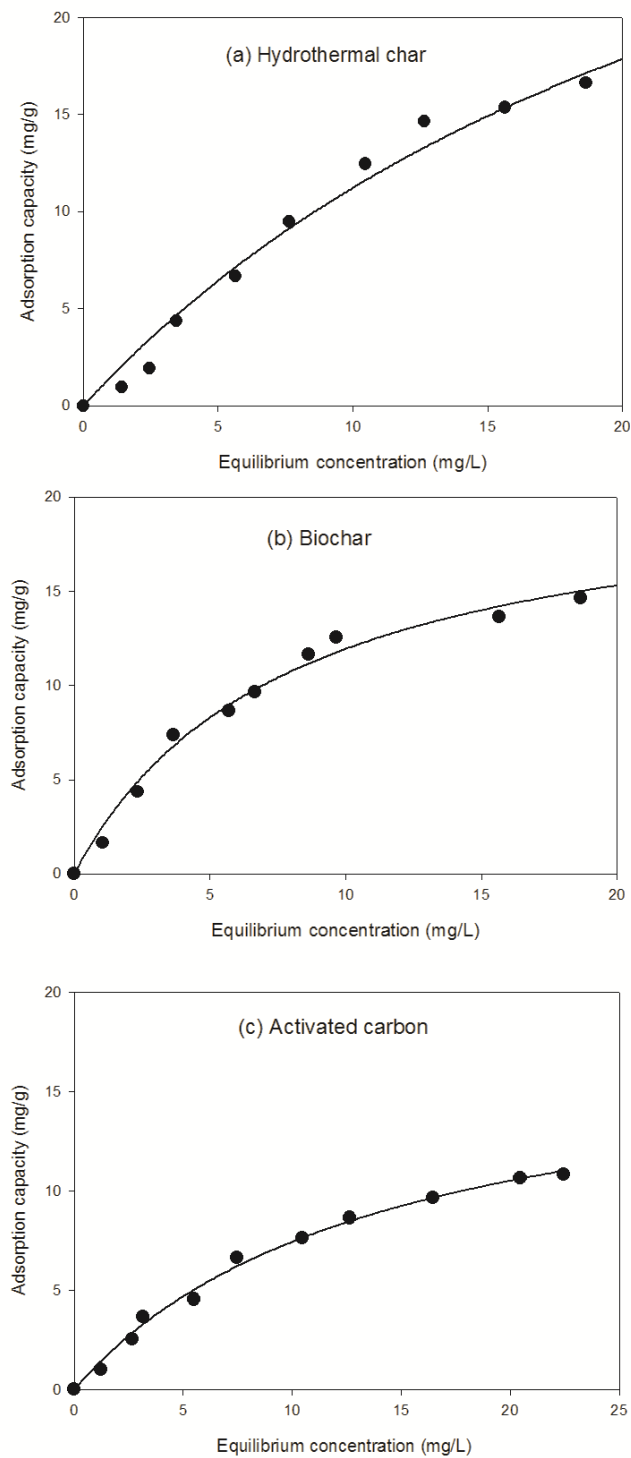


圖 4-16 洋蔥製成碳材料對 Cd 的吸附等溫線



依照柚木、黃金草與洋蔥所合成之碳材料對重金屬 Cd 的等溫吸附曲線所計算出之 Langmuir 模式參數列於表 4-6。由表 4-6 中的結果顯示，所合成碳材料對於重金屬 Cd 的吸附容量不論是柚木、黃金草或是洋蔥，均呈現水熱合成碳 > 生物碳 > 活性碳的現象，此與先前表面分析數據所推測的結果大致相同。由於水熱活性碳僅經過高溫與高壓的條件，相對成本比活性碳低，且使用農業廢棄物製成水熱合成碳，同時可解決廢棄物處理的問題；另外由於所使用的物質原本即為天然的產品，不易對環境造成負荷，使用此碳材料降低種植作物對於重金屬的吸收將極具發展潛力。

表 4-6 碳材料對於 Cd 吸附之 Langmuir 模式參數

農業廢棄物	吸附劑	最大吸附量 (mg/g)	平衡常數 K_L (L/mg)	R-square
柚木	水熱合成碳	170	0.0562	0.9952
	生物碳	125	0.0617	0.9865
	活性碳	133	0.0911	0.9960
黃金草	水熱合成碳	196	0.0536	0.9945
	生物碳	141	0.1037	0.9769
	活性碳	152	0.0659	0.9844
洋蔥	水熱合成碳	43.6	0.0347	0.9840
	生物碳	21.3	0.1277	0.9901
	活性碳	17.9	0.0710	0.9941

若考慮在不同農業廢棄物間的差距，以目前三種農業廢棄物實驗的結果發現，黃金草所合成之碳材料對於 Cd 的吸附容量均略高於柚木，而洋蔥則呈現明顯較低的吸附容量，推測可能黃金草具有較多的 O 元素含量，容易形成 OH 與 COOH 官能基，這兩類的官能基對於重金屬的吸附可以提供較高的吸附效率，此外黃金草也含有少量 N 元素，可能提供另一種可與重金屬離子形成錯合反應的官能基，也可能為造成對重金屬 Cd 吸附量較高的原因之一。至於洋蔥的吸附量較低，除可以由其 O 元素含量較低進行推論外，先前已提及必須考慮農業廢棄物中纖維素含量，特別是水熱合成碳，當纖維素含量較低時將不易形成 OH 與 COOH 官能基，因此在選擇農業廢棄物時必須考慮其元素與成分組成才能達到吸附重金屬之目的。



4.8 碳材料對於低濃度鎘在去離子水及孔隙水環境中的吸附作用

由於一般污染農地孔隙水中的鎘濃度在 ppb 範圍，為了解農業廢棄物所合成的含碳材料在低鎘濃度範圍的吸附作用，我們額外利用樟樹樹葉(camphor leaves)以及玉米梗(corncoobs)為原料以相同的手法製成活性碳(AC)、生物炭(BC)，以及水熱合成碳(HC)，並於去離子水(DI-water)以及從盆栽中採集所得的孔隙水(Pore-water)進行等溫吸附試驗。

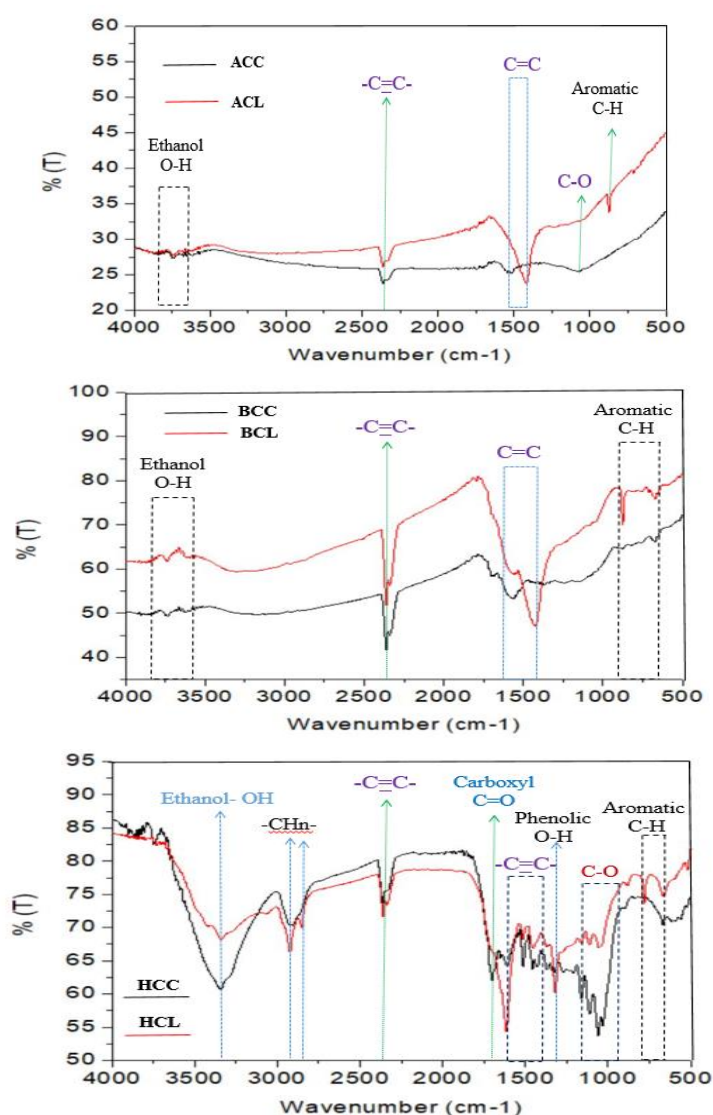


圖 4-17 利用樟樹樹葉(L)與玉米梗(C)所製成的(上)活性碳(AC)、(中)生物炭(BC)與(下)水熱合成碳(HC)的 FTIR 分析結果



圖 4-17 為樟樹樹葉(L)與玉米梗(C)所成的吸附材的 FTIR 官能基分析結果，從中可知水熱合成碳(HC)的官能基依舊是最為豐富，其次是生物炭(BC)，最後則是活性碳(AC)，此與先前的結果相同。酸性官能基的滴量化結果也與 FTIR 的分析結果呼應，其順序仍為水熱合成碳 > 生物炭 > 活性碳(表 4-7)。從表 4-7 中也可看出比表面積的大小與前述柚木、黃金革、洋蔥等製成的碳材排序一致，以活性碳最大，接續為生物炭與水熱合成碳，但此次製備的吸附材比表面積與之前的相較卻減少許多。

表 4-7 樟樹樹葉(L)與玉米梗(C)所成的吸附材表面特性分析與等溫吸附結果

Sample		BET surface area (m ² /g)	Total acidic groups (mmol/g)			Total basic groups (mmol/g)	Q _{max} (mg/g)	
			Carboxylic	Lactonic	Phenolic		DI	Pore
Camphor Leaves	AC	420.74	0.016	0.025	0.042	2.083	13.33	7.72
	BC	12.9	0.017	0.233	0.250	1.450	13.26	8.48
	HC	5.4	0.133	0.667	0.800	0.133	2.97	5.22
Corncobs	AC	540.54	0.017	0.016	0.033	2.475	21.01	
	BC	40.72	0.033	0.100	0.133	0.750	4.65	
	HC	6.32	0.100	0.400	0.500	0.267	1.11	

圖 4-18 與圖 4-19 分別為兩種廢棄物所得的不同吸附材對於低濃度鎘(0-1 ppm)在去離子水環境中的等溫吸附行為，可看出相較於 Frenchdlich 模式，Langmuir 模式的擬合結果更好，其 R-square 值皆高於 0.96，只不過從表 4-7 的整理可知，這些額外製成的碳材在低鎘濃度範圍時的吸附能力，並非僅受到表面官能基的主導，比表面積多寡的效應在此時反而相對提升。此結果與 Gomez-Eyles et al. (2013)利用活性碳與生物碳針對(仿污染底泥中所得的)低濃度範圍的無機汞等溫吸附結果相呼應，皆是活性碳表現較佳。

不過，Gomez-Eyles 等人也發現生物碳雖然對於無機汞的吸附效果不如活性碳，卻對於甲基汞的吸附能力與活性碳不相上下。當我們利用樟樹樹葉所製得的碳材在孔隙水環境中進行同樣 0-1 ppm 的低鎘濃度範圍的等溫吸附時，類似的現象也被觀察到(表 4-7)：水熱合成碳的吸附能力與在去離子水狀態下相比，提升了將近一倍(從 2.97 至 5.22 mg/g)，而生物碳的吸附能力雖較在去離水環境時下降，但卻已高於活性碳的表現(8.48 vs. 7.72 mg/g)。這結果說明當生物碳與水熱合成碳施用在污染水田以現地穩定重金屬時，除了本身具有較為環境友善的特性外，也具有與活性碳相當的應用效應。

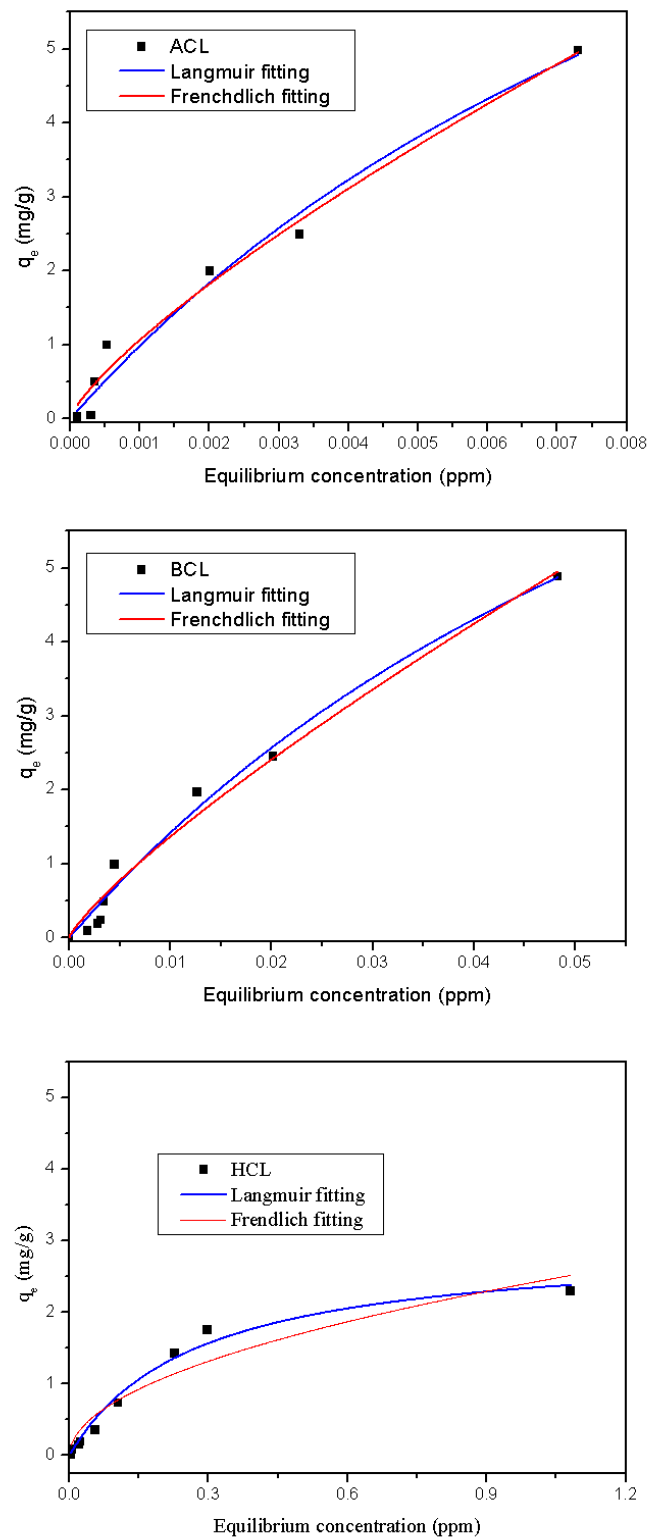


圖 4-18 以樟樹樹葉(leaf)所製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及水熱合成碳(HC)在去離子水環境中對於接近孔隙水環境中所測得的低濃度範圍鎘的等溫吸附



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

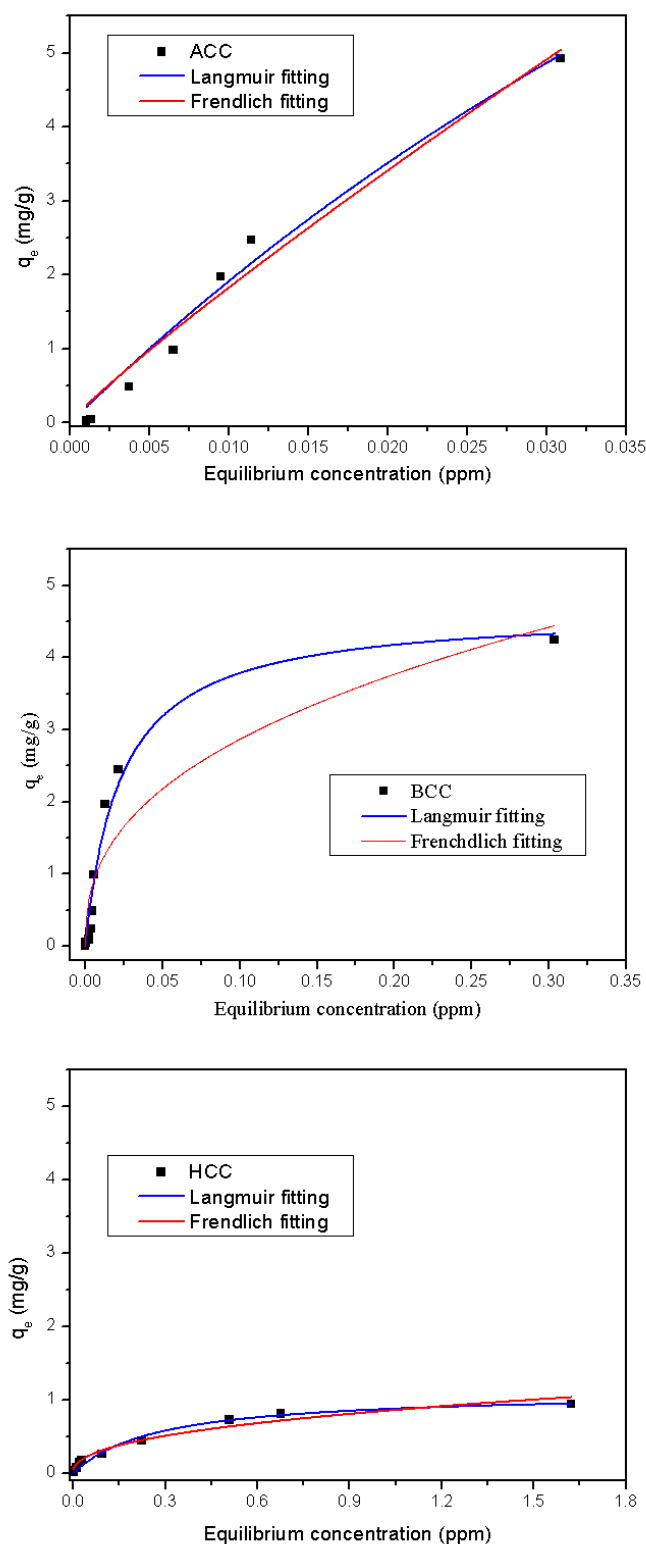


圖 4-19 以玉米梗(cornub)所製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及水熱合成碳(HC)在去離子水環境中對於接近孔隙水環境中所測得的低濃度範圍鎘的等溫吸附



由於這些吸附碳材在低鎘濃度的去離子水環境下的平衡吸附呈現良好的線性關係(圖 4-20)，若進一步仿照 Gomez-Eyles et al. (2013)的處理方式，將在去離子水環境中所得的等溫吸附結果為基礎而得的分配係數，以及從盆栽試驗之對照組所得的無任何調控狀態下的鎘與土壤的分配係數，以文獻所建議的 5%土壤質量的碳材現地施用量，帶入以平衡為基礎建構的公式 $C_s = f_{\text{soil}}K_dC_w + f_{\text{BC}}K_{d\text{-BC}}C_w$ ，可推估現地污染土壤孔隙水中的鎘屆時可能的平衡濃度示於圖 4-21，從左圖可知稻作根部可攝取的鎘濃度將極為地顯著降低，尤其是利用樟樹葉合成的 AC 與 BC。

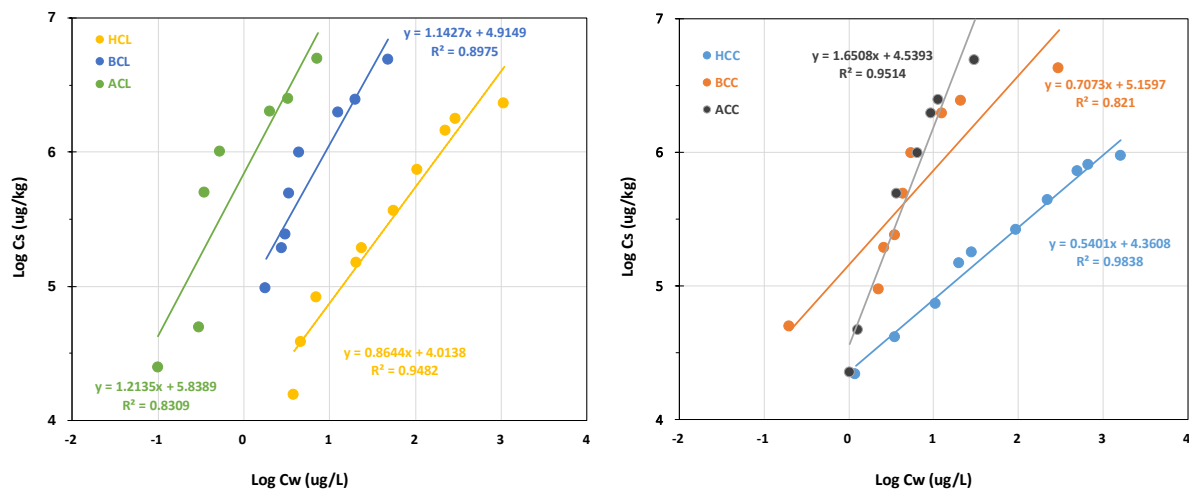


圖 4-20 以樟樹樹葉(Leaf)及玉米梗(Corncub)製成的活性碳(AC)、生物碳(BC)以及水熱合成碳(HC)在去離水環境中對於低鎘濃度所表現出的線性等溫吸附行為

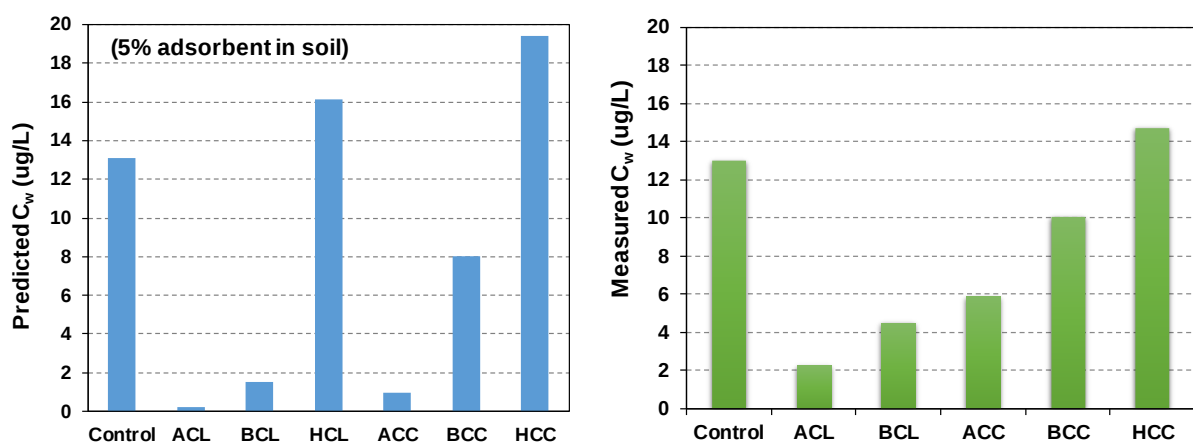


圖 4-21 吸附材以 5%土壤質量施於農地時，預測(左)及實測(右)的孔隙水鎘濃度



不過，當我們以去離子水進行污染土壤與吸附碳材混合的兩週縮模培養試驗時，卻無法獲得與模式所預測完全吻合的數值(圖 4-21 左圖)，尤其是在 AC 的表現上，差距在一個數值以上，即使預測與實測的孔隙水的鎘濃度趨勢皆是水熱合成碳(HC) > 生物碳(BC) > 活性碳(AC)的順序表現。但除了 AC 外，其餘的吸附材其模式預測值與實測值差距皆在 1-2.5 倍之間，顯示出模式的預測性仍具有一定程度的參考價值。至於活性碳的預測值為何與實測值的差距甚大其原因為何目前尚不得而知，但基於本期計畫所用之土壤如前述為受多種重金屬污染的農地土壤，此條件與文獻所用之單一重金屬污染之底泥不同，是否因為如此的差異而造成模式無法驗證，尚待後續確認。

4.9 結論與建議

本期計畫藉由添加零價鐵與硫酸鹽的地化調控手段雖可觀察到植栽土壤孔隙水中的重金屬濃度不論是鎘、汞、鋅、銅等親硫元素，在稻田覆水時期即使硫酸鹽並未受到現地硫酸鹽還原菌的利用而生成硫化物，仍然皆有顯著降低的趨勢，代表零價鐵對於這類重金屬的土壤穩定作用具有一定的效果，尤其是高濃度的零價鐵。然而，當檢驗植栽所收成的糙米鎘與汞的含量時，卻仍然發現具有累積的現象發生，唯獨從高鐵高硫組別收穫而得的糙米才具有抑制重金屬累積的效應。後續除了需探究硫酸鹽組別無法呈現硫化物沉澱重金屬的原因是否源自於硝酸鹽的作用外，也需要進一步釐清植作自孔隙水所能攝取的鎘含量為何與在糙米中所累積的鎘含量無法同步。

而在碳材對於鎘的吸附研究方面，含有較多種類與含量官能基的水熱合成碳及生物碳在對於高濃度鎘的吸附能力上表現出較活性碳優秀的情形，從中可知此時官能基在吸附效應上的重要性。然而，在低鎘濃度時，活性碳於去離子水環境的鎘吸附能力普遍較生物碳及水熱合成碳佳；即使如此，當環境改為孔隙水時，此現象反而有所改變，換成水熱合成碳的鎘吸附能力有所提升。箇中原因推測或許跟溶解性有機碳與重金屬配位錯合後，所造成的吸附現象轉變有關。另外，當碳材在去離水中對於鎘的等溫吸附試驗所得的分配系數套用在分配平衡的模式時，雖可預測土壤孔隙水中的鎘濃度將顯著降低，但此預測值卻無法在縮模培養試驗的結果呈現出來。後續需針對是否因所用之土壤屬於多重重金屬污染之故而導致，做進一步的探究。



參考文獻

Abdelhadi, S.O., Dosoretz, C.G., Rytwo, G., Gerchman, Y. and Azaizeh, H. (2017) "Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal". *Bioresource Technol* 244: 759-767.

Ahmad M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S. and Ok, Y.S. (2014) "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review". *Chemosphere* 99: 19-33.

Aiken, G.R., Gilmour, C.C., Krabbenhoft, D.P. and Orem, W. (2011) "Dissolved organic matter in the Florida Everglades: implications for ecosystem restoration". *Crit Rev Environ Sci Technol* 41: 217-248.

Alhashimi, H.A. and Aktas, C.B. (2017) "Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis". *Resour Conserv Recy* 118: 13-26.

Andresen and Kupper (2013). "Cadmium toxicity in plants". In *Cadmium: From Toxicity to Essentiality*. Sigel et al. Eds. Springer.

Barkay, T., Gillman, M. and Turner, R.R. (1997) "Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury". *Appl Environ Microbiol* 63: 4267-4271.

Bakir, F., Damluji, S., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N., Tikriti, S., Dhahir, H., Clarkson, T. and Smith, J. (1973) "Methylmercury poisoning in Iraq". *Science* 181: 230-241.

Barringer, J.L., and MacLeod, C.L. (2001) "Relation of mercury to other chemical constituents in ground water in the Kirkwood-Cohansey aquifer system, New Jersey Coastal Plain, and mechanisms for mobilization of mercury from sediments to ground water". US Department of the Interior, US Geological Survey.

Barringer, J.L., and Szabo, Z. (2006) "Overview of investigations into mercury in ground water, soils, and septage, new jersey coastal plain". *Water Air Soil Pollu* 175: 193-221.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P. and Heyes, A. (1999a) "Sulfide controls on



mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters”, Environ Sci Technol 33: 951-957.

Benoit, J.M., Mason, R.P. and Gilmour, C.C. (1999b) "Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria". Environ Toxicol Chem 18: 2138-2141.

Benoit, J.M., Gilmour, C.C. and Mason, R.P. (2001) "The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3)". Environ Sci Technol 35: 127-132.

Bian, R., Chen, D., Liu, X., Cui, L., Li, L., Pan, G., Xie, D., Zheng, J., Zhang, X., Zheng, J. and Chang, A. (2013) "Biochar soil amendment as a solution to prevent Cd-tainted rice from China: Results from a cross-site field experiment". Ecol Eng 58: 378-383.

Bian, R., Li, L., Bao, D., Zheng, J., Zhang, X., Zheng, J., Liu, X., Cheng, K. and Pan, G. (2016) "Cd immobilization in a contaminated rice paddy by inorganic stabilizers of calcium hydroxide and silicon slag and by organic stabilizer of biochar". Environ Sci Pollut Res 23: 10028-10036.

Bigham, G.N., Murray, K.J., Masue-Slowey, Y. and Henry, E.A. (2016) "Biogeochemical controls on methylmercury in soils and sediments: Implications for site management". Integr Environ Assess Manag 13: 249-263.

Bloom, N.S. (1992) "On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissues". Can J Fish Aquat Sci 49: 1010-1017.

Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J. and Hiltner, M. (2003) "Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils". Anal Chim Acta 479: 233-248.

Branfireun, B.A., Roulet, N.T., Kelly, C.A. and Rudd, J.W.M. (1999) "*In situ* sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: Toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments". Global Biogeochem Cycles 13: 743-750.

Bussan, D.D., Sessums, R.F. and Cizdziel, J.V. (2016) "Activated carbon and biochar reduce mercury methylation potentials in aquatic sediments". Bull Environ Contam Toxicol 96: 536-539.



- Cao, Z.Z., Qin, M.L., Lin, X.Y., Zhu, Z.W. and Chen, M.X. (2018) "Sulfur supply reduces cadmium uptake and translocation in rice grains (*Oryza sativa* L.) by enhancing iron plaque formation, cadmium chelation and vacuolar sequestration". *Environ Pollut* 238: 76-84.
- Carpi, A. (1997) "Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere". *Water Air Soil Pollut* 98: 241-254.
- Crea, F., Foti, C., Milea, D. and Sammartano, S. (2013). Speciation of cadmium in the environment. *In* Cadmium: From Toxicity to Essentiality. Sigel et al. Eds. Springer.
- Charlet, L., Bosbach, D. and Peretyashko, T. (2002) "Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study". *Chem Geol* 190: 303-319.
- Chen, D., Guo, H., Li, R., Li, L., Pan, G., Chang, A. and Joseph, S. (2016) "Low uptake affinity cultivars with biochar to tackle Cd-tainted rice - A field study over four rice seasons in Hunan, China". *Sci Total Environ* 541: 1489-1498.
- Chiou, C.T., Cheng, J., Hung, W.N., Chen, B. and Lin, T.F. (2015) "Resolution of adsorption and partition components of organic compounds on black carbons". *Environ Sci Technol* 49: 9116-9123.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T. and Xing, B. (2004) "Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars". *Environ Sci Technol* 38: 4649-4655.
- Clarkson, T.W. (1993) "Mercury: major issues in environmental health". *Environ Health Perspect* 100: 31-38.
- Compeau, G.C. and Bartha, R. (1985) "Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment". *Appl Environ Microbiol* 50: 498-502.
- Compeau, G.C. and Bartha, R. (1987) "Effect of salinity on mercury-methylating activity of sulfate-reducing bacteria in estuarine sediments". *Appl Environ Microbiol* 53: 261-265.
- Cui, L., Li, L., Zhang, A., Pan, G., Bao, D. and Chang, A. (2011) "Biochar amendment greatly reduces rice Cd uptake in a contaminated paddy soil: A two-year field experiment". *BioResources* 6: 2605-2618.
- Cutter, G.A. and Krahforst, C.F. (1998) "Sulfide in surface waters of the western Atlantic



Ocean". *Geophys Res Lett* 15: 1393-1396.

Dittmar, J., Voegelin, A., Maurer, F., Roberts, L.C., Hug, S.J., Saha, G.C., Ali, M.A., Badruzzaman, A.B.M. and Kretzschmar, R. (2010) "Arsenic in soil and irrigation water affects arsenic uptake by rice: complementary insights from field and pot studies". *Environ Sci Technol* 44: 8842-8848.

Eckley, C.S., Luxton, T.P., Goetz, J. and McKernan, J. (2017) "Water-level fluctuations influence sediment porewater chemistry and methylmercury production in a flood-control reservoir". *Environ Pollut* 222: 32-41.

Fang, Y., Sun, X., Yang, W., Ma, N., Xin, Z., Fu, J., Liu, X., Liu, M., Mariga, A.M., Zhu, X. and Hu, Q. (2014) "Concentrations and health risks of lead, cadmium, arsenic, and mercury in rice and edible mushrooms in China". *Food Chem* 147: 147-151.

Feng, X., Li, P., Qiu, G., Wang, S., Li, G., Shang, L., Meng, B., Jiang, H., Bai, W., Li, Z. and Fu, X. (2008) "Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou Province, China". *Environ Sci Technol* 42: 326-332.

Fitzgerald, W.F. and Mason, R.P. (1997) "Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment". *Metal Ions in Biological Systems*, vol 34, pp. 53-111.

Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G. and Nelson, D.C. (2006) "Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium". *Appl Environ Microbiol* 72: 457-464.

Fulda, B., Voegelin, A. and Kretzschmar, R. (2013) "Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper". *Environ Sci Technol* 47: 12775-12783.

Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D. and Menzie, C.A. (2011) "In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management". *Environ Sci Technol* 45: 1163-1168.

Gillispie, E.C., Sowers, T.D., Duckworth, O.W. and Polizzotto, M. (2015) "Soil pollution due to irrigation with arsenic-contaminated groundwater: Current state of science". *Curr Pollution Rep* 1: 1-12.

Gilmour, C.C. and Henry, E.A. (1991) "Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition". *Environ Pollut* 71: 131-169.



Gilmour, C., Krabbenhoft, D., Orem, W., Aiken, G. and Roden, E. (2007) "Appendix 3B-2: status report on ACME studies on the control of mercury methylation and bioaccumulation in the Everglades". South Florida Environmental Report, vol. 1, pp. 3B-2.

Gilmour, C.C., Elias, D.A., Kucken, A.M., Brown, S.D., Palumbo, A.V., Schadt, C.W. and Wall, J.D. (2011) "Sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 as a model for understanding bacterial mercury methylation". Appl Environ Microbiol 77: 3938-3951.

Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Riedel, G., Kwon, S., Landis, R., Brown, S.S., Menzie, C.A. and Ghosh, U. (2013) "Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments". Environ Sci Technol 47: 13001-13010.

Gomez-Eyles, J.L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C. and Ghosh, U. (2013) "Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury". Environ Sci Technol 47: 13721-13729.

Gómez-Sagasti, M.T., Alkorta, I., Becerril, J.M., Epelde, L., Anza, M. and Garbisu, C. (2012) "Microbial monitoring of the recovery of soil quality during heavy metal phytoremediation". Water Air Soil Pollut 223: 3249-3262.

Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y. and Planas, D. (2011) "Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton". Environ Sci Technol 45: 7693-7700.

Han, L., Ro, K.S., Sun, K., Sun, H., Wang, Z., Libra, J.A. and Xing, B. (2016) "New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants". Environ Sci Technol 50: 13274-13282.

Harris, R.C., Rudd, J.W., Amyot, M., Babiarz, C.L., Beaty, K.G., Blanchfield, P.J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Gilmour, C.C., Graydon, J.A., Heyes, A., Hintelmann, H., Hurley, J.P., Kelly, C.A., Krabbenhoft, D.P., Lindberg, S.E., Mason, R.P., Paterson, M.J., Podemski, C.L., Robinson, A., Sandilands, K.A., Southworth, G.R., St Louis, V.L. and Tate, M.T. (2007) "Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition". Proc Natl Acad Sci USA 104: 16586-16591.

He, F., Gao, J., Pierce, E., Strong, P.J., Wang, H. and Liang, L. (2015) "In situ



remediation technologies for mercury-contaminated soil". *Environ Sci Pollut Res* 22: 8124-8147.

Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Liya, Q., Faganeli, J. and Drobne, D. (2003) "Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China". *Sci Total Environ* 304: 231-256.

Huang, J.W., Chen, J., Berti, W.R. and Cunningham, S.D. (1997) "Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction". *Environ Sci Technol* 31: 800-805.

Huo, Y.-C., Li, W.-W., Wang, D.-D., Liu, H.-Q., Kong, Q., Lau, T.-C. and Zeng, R.J. (2015) "Zero-valent iron nanoparticles with sustained high reductive activity for carbon tetrachloride dechlorination". *RSC Adv* 5: 54497-54504.

Hurley, J.P., Benoit, J.M., Babiarz, C.L., Shafer, M.M., Andren, A.W., Sullivan, J.R., Hammond, R. and Webb, D.A. (1995) "Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers". *Environ Sci Technol* 29: 1867-1875.

Janssen EM-L and Beckingham BA (2013) "Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation". *Environ Sci Technol* 47: 7595-7607.

Jensen, S. and Jernelöv, A. (1969) "Biological methylation of mercury in aquatic organisms". *Nature* 223: 753-754.

Jia, W., Wang, B., Wang, C. and Sun, H. (2017) "Tourmaline and biochar for the remediation of acid soil polluted with heavy metals". *J Environ Chem Eng* 5: 2107-2114.

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. and Namasivayam, C. (2001) "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste". *Bioresource Technol* 76: 63-65.

Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G. and Kleber, M. (2010) "Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)". *Environ Sci Technol* 44: 1247-1253.

Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D. and Mason, R.P. (2006) "Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria". *Appl Environ Microbiol* 72: 7919-7921.



- Kile, D.E., Chiou, C.T., Zhou, H., Li, H. and Xu, O. (1995) "Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters". *Environ Sci Technol* 29: 1401-1406.
- Kim, E.A., Seyfferth, A.L., Fendorf, S. and Luthy, R.G. (2011) "Immobilization of Hg(II) in water with polysulfide-rubber (PSR) polymer-coated activated carbon". *Water Res* 45: 453-460.
- Kim, Y.-Y., Yang, Y.-Y. and Lee, Y. (2002). "Pb and Cd uptake in rice roots". *Physiol Plant* 116(3): 368-372.
- Kirby, A., Rucevska, I., Yemelin, C.C. and Simonett, O. (2013) "Mercury– time to act". *United Nations Environment Program*, vol. 23.
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M. (2005) "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone". *Bioresour Technol* 96: 1518-1521.
- Koltowski M and Oleszczuk P (2016) "Effect of activated carbon or biochars on toxicity of different soils contaminated by mixture of native polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals". *Environ Toxicol Chem* 35: 1321-1328.
- Kwon, S., Thomas, J., Reed, B.E., Levine, L., Magar, V.S., Farrar, D., Bridges, T.S. and Ghosh, U. (2010) "Evaluation of sorbent amendments for in situ remediation of metal-contaminated sediments". *Environ Toxicol Chem* 29: 1883-1892.
- Landis, M.S., Ryan, J.V., Ter Schure, A.F. and Laudal, D. (2014) "Behavior of mercury emissions from a commercial coal-fired power plant: the relationship between stack speciation and near-field plume measurements". *Environ Sci Technol* 48: 13540-13548.
- Lane, T.W., Saito, M.A., George, G.N. Pickering, I.J., Prince, R.C. and Morel, F.M.M. (2005). "Biochemistry: a cadmium enzyme from a marine diatom". *Nature* 435(7038): 42.
- Lao, U.L., Chen, A., Matsumoto, M.R., Mulchandani, A. and Chen, W. (2007) "Cadmium removal from contaminated soil by thermally responsive elastin (ELPEC20) Biopolymers". *Biotechnol Bioeng* 98: 349-355.
- Lee, C.H., Wu, C.H., Syu, C.H., Jiang, P.Y., Huang, C.C. and Lee, D.Y. (2016) "Effects of phosphorous application on arsenic toxicity to and uptake by rice seedlings".



Geoderma 270: 60-67.

Lewis, A.S., Huntington, T.G., Marvin-DiPasquale, M.C. and Amirbahman, A. (2016) "Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon". Environ Pollut 212: 366-373.

Li, H., Liu, Y., Chen, Y., Wang, S., Wang, M., Xie, T. and Wang, G. (2016) "Biochar amendment immobilizes lead in rice paddy soils and reduces its phytoavailability". Sci Rep (doi:10.1038/srep31616).

Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y. and Ma, L.Q. (2017) "Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications". Chemosphere 178: 466-478.

Liang, J., Li, X., Yu, Z., Zeng, G., Luo, Y., Jiang, L., Yang, Z., Qian, Y. and Wu, H. (2017) "Amorphous MnO₂ Modified Biochar Derived from Aerobically Composted Swine Manure for Adsorption of Pb(II) and Cd(II)". ACS Sustainable Chem Eng 5: 5049-5058.

Liesack, W., Schnell, S., and Revsbech, N.P. (2000) "Microbiology of flooded rice paddies". FEMS Microbiol Rev 24: 625-645.

Lin, C.C., Yee, N. and Barkay, T. (2012) "Microbial transformations in the mercury cycle". Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury, pp. 155-191.

Liu, J., Li, K., Liang, J., Lu, X., Yang, J. and Zhu, Q. (2003). "Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes". Field Crop Res 83(3): 271-281.

Liu, Y.R., Yu, R.Q., Zheng, Y.M. and He, J.Z. (2014) "Analysis of the microbial community structure by monitoring an Hg methylation gene (*hgcA*) in paddy soils along an Hg gradient". Appl Environ Microbiol 80: 2874-2879.

Liu, P., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Finckh, Y.Z. and Gordon, R.A. (2017) "Stabilization of mercury in sediment by using biochars under reducing conditions". J Hazard Mater 325: 120-128.

Lo, S.F., Wang, S.Y., Tsai, M.J. and Lin, L.D. (2012) "Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons". Chem Eng Res Des 90: 1397-1406.

Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L. and Phillips, E.J. (1987) "Anaerobic production of



- magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism". *Nature* 330: 252-254.
- Mehrotra, A.S., and Sedlak, D.L. (2005) "Decrease in net mercury methylation rates following iron amendment to anoxic wetland sediment slurries". *Environ Sci Technol*, 39: 2564-2570.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Liang, P., Li, P., Chen, C. and Shang, L. (2011) "The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L". *Environ Sci Technol* 45: 2711-2717.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Wang, D., Liang, P., Li, P. and Shang, L. (2012) "Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.)". *Environ Toxicol Chem* 31: 2093-2098.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Anderson, C.W., Wang, J. and Zhao, L. (2014) "Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for pan-Asian public health". *Environ Sci Technol* 48: 7974-7981.
- Men, B., He, Y., Yang, X., Meng, J., Liu, F. and Wang, D. (2016) "Bioturbation effects on heavy metals fluxes from sediment treated with activated carbon". *Environ Sci Pollut Res* 23: 9114-9121.
- Miskimmin, B.M. (1991) "Effect of natural levels of dissolved organic carbon (DOC) on methyl mercury formation and sediment-water partitioning". *Bull Environ Contam Toxicol* 47: 743-750.
- Miskimmin, B.M., Rudd, J.W. and Kelly, C.A. (1992) "Influence of dissolved organic carbon, pH, and microbial respiration rates on mercury methylation and demethylation in lake water". *Can J Fish Aquat Sci* 49: 17-22.
- Munthe, J., Bodaly, R.A., Branfireun, B.A., Driscoll, C.T., Gilmour, C.C., Harris, R., Horvat, M., Lucotte, M. and Malm, O. (2007) "Recovery of mercury-contaminated fisheries". *AMBIO* 36: 33-44.
- Ndu, U., Mason, R.P., Zhang, H., Lin, S. and Visscher, P.T. (2012) "Effect of inorganic and organic ligands on the bioavailability of methylmercury as determined by using a mer-lux bioreporter". *Appl Environ Microbiol* 78: 7276-7282.
- Neumann RB, et al. (2014) "Sealing Rice Field Boundaries in Bangladesh: A Pilot study demonstrating reductions in water use, arsenic loading to field soils, and methane emissions from irrigation water". *Environ Sci Technol* 48: 9632-9640.



Neumann, R.B., Pracht, L.E., Polizzotto, M.L., Badruzzaman, A.B.M. and Ali, M.A. (2017) "Soil warming increases arsenic availability in the rice rhizosphere". *Agric Environ Lett* doi:10.2134/aer2017.02.0006.

Nwugo and Huerta (2008). "Silicon-induced cadmium resistance in rice (*Oryza sativa*)". *J Plant Nutr Soil Sci* 171(6): 841-848.

Organization, W.H. (1990) "IPCS environmental health criteria 101: methylmercury. International programme of chemical safety". World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Park, J.H., Choppala, G.K., Bolan, N.S., Chung, J.W. and Chuasavathi, T. (2011) "Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals". *Plant Soil* 348: 439-451.

Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R.A., Smith, S.D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., Palumbo, A.V., Smith, J.C., Wall, J.D., Elias, D.A. and Palumbo, A. V. (2013) "The genetic basis for bacterial mercury methylation". *Science* 339: 1332-1335.

Patmont, C.R., Ghosh, U., LaRosa, P., Menzie, C.A., Luthy, R.G., Greenberg, M.S., Cornelissen, G., Eek, E., Collins, J., Hull, J., Hjarland, T., Glaza, E., Bleiler, J.A., Quadrini, J.D. and Hjarland, T. (2014) "In situ sediment treatment using activated carbon: A demonstrated sediment cleanup technology". *Integr Environ Assess Manag* 11: 195-207.

Ptistišek, N., Milačič, R. and Veber, M. (2001) "Use of the BCR three-step sequential extraction procedure for the study of the partitioning of Cd, Pb and Zn in various soil samples". *J Soil Sediment* 1: 25-29.

Qian, Y., Chen, C., Zhang, Q., Li, Y., Chen, Z. and Li, M. (2010) "Concentrations of cadmium, lead, mercury and arsenic in Chinese market milled rice and associated population health risk". *Food Control* 21: 1757-1763.

Randall P.M. and Chattopadhyay S. (2013) "Mercury contaminated sediment sites- An evaluation of remedial options". *Environ Res* 125: 131-149.

Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J. and Schafran, G. (2012) "Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar



- produced via hydrothermal carbonization process". J Environ Manage 109: 61-69.
- Rothenberg, S.E., and Feng, X. (2012) "Mercury cycling in a flooded rice paddy". J Geophys Res 117 (doi.org/10.1029/2011JG001800).
- Rothenberg, S.E., Windham-Myers, L. and Creswell, J.E. (2014) "Rice methylmercury exposure and mitigation: a comprehensive review". Environ Res 133: 407-423.
- Rothenberg, S.E., Anders, M., Ajami, N.J., Petrosino, J.F. and Balogh, E. (2016) "Water management impacts rice methyl mercury and the soil". Sci Total Environ 572: 608-617.
- Schaefer, J.K. and Morel, F.M.M. (2009) "High methylation rates of mercury bound to cysteine by *Geobacter sulfurreducens*". Nat Geosci 2: 123-126.
- Scheidt, D., and Kalla, P. (2007) "Everglades ecosystem assessment: water management and quality, eutrophication, mercury contamination, soils and habitat: monitoring for adaptive management: a RE-MAP status report. USEPA Region 4, Athens, GA". USEPA Region, vol. 4, p. 98.
- Sebastian and Prasad (2014). "Cadmium minimization in rice. A review". Agron Sustain Dev 34(1): 155-173.
- Selvi, K., Pattabhi, S. and Kadirvelu, K. (2001) "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon". Bioresource Technol 80: 87-89.
- Senn, D.B. and Hemond, H.F. (2002). Nitrate controls on iron and arsenic in an urban lake. Science 296(5577): 2373-2376.
- Shraim, A.M. (2017) "Rice is a potential dietary source of not only arsenic but also other toxic elements like lead and chromium". Arab J Chem 10: S3434-3443.
- Shu, R., Dang, F. and Zhong, H. (2016a) "Effects of incorporating differently-treated rice straw on phytoavailability of methylmercury in soil". Chemosphere 145: 457-463.
- Shu, R., Wang, Y. and Zhong, H. (2016b) "Biochar amendment reduced methylmercury accumulation in rice plants". J Hazard Mater 313: 1-8.
- Sigmund, G., Huber, D., Bucheli, T.D., Baumann, M., Borth, N., Guebitz, G.M. and Hofmann, T. (2017) "Cytotoxicity of biochar: A workplace safety concern?" Environ Sci Technol Lett 4: 362-366.
- Slowey, A.J. and Brown, G.E. (2007) "Transformations of mercury, iron, and sulfur



during the reductive dissolution of iron oxyhydroxide by sulfide". *Geochim Cosmochim Acta* 71: 877-894.

Song, B., Zeng, G., Gong, J., Liang, J., Xu, P., Liu, Z., Zhang, Y., Zhang, C., Cheng, M., Liu, Y., Ye, S., Yi, H. and Ye, S. (2017) "Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals". *Environ Int* 105: 43-55.

Spry, D.J. and Wiener, J.G. (1991) "Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: A critical review". *Environ Pollut* 71: 243-304.

St. Louis, V.L., Rudd, J.W., Kelly, C.A., Beaty, K.G., Bloom, N.S. and Flett, R.J. (1994) "Importance of wetlands as sources of methyl mercury to boreal forest ecosystems". *Can J Fish Aquat Sci* 51: 1065-1076.

Stein, E.D., Cohen, Y. and Winer, A.M. (1996) "Environmental distribution and transformation of mercury compounds". *Crit Rev Environ Sci Technol* 26: 1-43.

Su, S.W., Tsui, C.C., Lai, H.Y. and Chen, Z.S. (2014) "Food safety and bioavailability evaluations of four vegetables grown in the highly arsenic-contaminated soils on the Guandu Plain of Northern Taiwan". *Int J Environ Res Public Health* 11: 4091-4107.

Su, Y.B., Chang, W.C., Hsi, H.C. and Lin, C.C. (2016) "Investigation of biogeochemical controls on the formation, uptake and accumulation of methylmercury in rice paddies in the vicinity of a coal-fired power plant and a municipal solid waste incinerator in Taiwan". *Chemosphere* 154: 375-384.

Sun, Y., Li, Y., Xu, Y., Liang, X. and Wang, L. (2015) "In situ stabilization remediation of cadmium (Cd) and lead (Pb) co-contaminated paddy soil using bentonite". *Appl Clay Sci* 105-106: 200-206.

Tang, J., Zhu, W., Kookana, R. and Katayama, A. (2013) "Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil". *J Biosci Bioeng* 116: 653-659.

Tang, W., Zhong, H., Xiao, L., Tan, Q., Zeng, Q. and Wei, Z. (2017) "Inhibitory effects of rice residues amendment on Cd phytoavailability: A matter of Cd-organic matter interactions?" *Chemosphere* 186: 227-234.

Tatlow, D.K. (2014) "After 'cadmium rice,' now 'lead' and 'arsenic rice'". *The New York Times*.



- Tessier, A., Campbell, P.G. and Bisson, M. (1979) "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". *Anal Chem* 51(7): 844-851.
- Thompson, K.A., Shimabuku, K.K., Kearns, J.P., Knappe, D.R., Summers, R.S. and Cook, S.M. (2016) "Environmental comparison of biochar and activated carbon for tertiary wastewater treatment". *Environ Sci Technol* 50: 11253-11262.
- Tran, H.N., Lee, C.K., Vu, M.T. and Chao, H.P. (2017a) "Removal of copper, lead, methylene green 5, and acid red 1 by saccharides-derived spherical biochar prepared at low carbonization temperatures: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics". *Water, Air, & Soil Pollut* 228: 401-416.
- Tran, H.N., You, S.J. and Chao, H.P. (2017b) "Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto agricultural residues-derived hydrochars: Negligible role of $\pi - \pi$ interaction". *Korean J Chem Eng* 34: 1708-1720.
- Ulrich, P.D. and Sedlak, D.L. (2010) "Impact of iron amendment on net methylmercury export from tidal wetland microcosms". *Environ Sci Technol* 44: 7659-7665.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W. and Abdrashitova, S.A. (2001) "Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation". *Crit Rev Environ Sci Technol* 31: 241-293.
- UNEP (2013) "The global mercury assessment 2013: sources, emissions, releases and environmental transport".
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W., Xing, Y. and Shang, L. (2012) "Remediation of mercury contaminated sites - A review". *J Hazard Mater* 221-222: 1-18.
- Wang, X., Ye, Z., Li, B., Huang, L., Meng, M., Shi, J. and Jiang, G. (2014) "Growing rice aerobically markedly decreases mercury accumulation by reducing both Hg bioavailability and the production of MeHg". *Environ Sci Technol* 48: 1878-1885.
- WHO, "Action is needed on chemicals of major public health concern", (2010).
- Wiatrowski, H.A., Das, S., Kukkadapu, R., Ilton, E.S., Barkay, T. and Yee, N. (2009) "Reduction of Hg(II) to Hg(0) by magnetite". *Environ Sci Technol* 43: 5307-5313.
- Wiener, J.G., Knights, B.C., Sandheinrich, M.B., Jeremiason, J.D., Brigham, M.E., Engstrom, D.R., Woodruff, L.G., Cannon, W.F. and Balogh, S.J. (2006) "Mercury in soils, lakes, and fish in Voyageurs National Park (Minnesota): Importance of



atmospheric deposition and ecosystem factors". Environ Sci Technol 40: 6261-6268.

Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Huang, H., Lu, K., Guo, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z. and Wang, H. (2016) "Effect of biochar on the extractability of heavymetals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil". Environ Sci Pollut Res 23: 974-984.

Yin, D., Wang, X., Peng, B., Tan, C. and Ma, L.Q. (2017) "Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system". Chemosphere 186: 928-937.

Yin, H. and Zhu, J. (2016) "In situ remediation of metal contaminated lake sediment using naturally occurring, calcium-rich clay mineral-based low-cost amendment". Chem Eng J 285: 112-120.

Yorgun, S., Vural, N. and Demiral, H. (2009) "Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation". Micropor Mesopor Mat 122: 189-194.

Yu, R.Q., Adatto, I., Montesdeoca, M.R., Driscoll, C.T., Hines, M.E. and Barkay, T. (2010) "Mercury methylation in Sphagnum moss mats and its association with sulfate-reducing bacteria in an acidic Adirondack forest lake wetland". FEMS Microbiol Ecol 74: 655-668.

Yu, R.Q., Flanders, J.R., Mack, E.E., Turner, R., Mirza, M.B. and Barkay, T. (2012) "Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments". Environ Sci Technol 46: 2684-2691.

Yu, R.Q., Reinfelder, J.R., Hines, M.E. and Barkay, T. (2013) "Mercury methylation by the methanogen *Methanospirillum hungatei*". Appl Environ Microbiol 79: 6325-6330.

Zhang, C., Zhu, M.Y., Zeng, G.M., Yu, Z.G., Cui, F., Yang, Z.Z. and Shen, L.Q. (2016) "Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment". Environ Sci Pollut Res 23: 4370-4386.

Zhang, G., Guo, X., Zhao, Z., He, Q., Wang, S., Zhu, Y., Yan, Y., Liu, X., Sun, K., Zhao, Y. and Qian, T. (2016) "Effects of biochars on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil". Environ Pollut 218: 513-522.

Zhang, H., Feng, X., Larssen, T., Shang, L. and Li, P. (2010) "Bioaccumulation of methylmercury versus inorganic mercury in rice (*Oryza sativa* L.) grain". Environ Sci



Technol 44: 4499-4504.

Zhong, S., Qiu, G., Feng, X., Lin, C. and Bishop, K. (2018) "Sulfur and iron influence the transformation and accumulation of mercury and methylmercury in the soil-rice system". J Soil Sediment 18: 578-585.

Zhang, T., Kim, B., Levard, C., Reinsch, B.C., Lowry, G.V., Deshusses, M.A. and Hsu-Kim, H. (2012) "Methylation of mercury by bacteria exposed to dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides". Environ Sci Technol 46: 6950-6958.

Zhang, T., Kucharzyk, K.H., Kim, B., Deshusses, M.A. and Hsu-Kim, H. (2014) "Net methylation of mercury in estuarine sediment microcosms amended with dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides". Environ Sci Technol 48: 9133-9141.

行政院環境保護署九十四年研究計畫，「作物(水稻)吸收土壤重金屬機制與農產品安全之影響探討(1)」期末報告，中華民國九十七年七月。

行政院環境保護署九十五年研究計畫，「作物(水稻)吸收土壤重金屬機制與農產品安全之影響探討(2)」期末報告，中華民國九十八年七月。

行政院環境保護署九十七年研究計畫，「作物(水稻)吸收土壤重金屬機制與農產品安全之影響探討(3)」期末報告，中華民國九十九年六月。

行政院環境保護署九十九年研究計畫，「作物(水稻)吸收土壤重金屬機制與農產品安全之影響探討(4)」期末報告，中華民國一百零一年六月。

李靖婷，林居慶，「藉由脫硝菌對汞的氧化還原作用探討硝酸鹽還原狀態下 MerA 對汞於地下含水層流佈的影響」，中華民國環境工程學會 2016 土壤與地下水研討會，台南。

廖怡婷、黃文宏、林居慶，「利用土壤/孔隙水縮模培養搭配 qPCR/metagenomics 分析探究水田根圈系統內主要汞甲基化菌群」，中華民國環境工程學會 2017 土壤與地下水研討會，台北。



利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性

(本頁空白)



行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：107 年 12 月 17 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		
申請機構系所	中央大學環工所	計畫主持人	林居慶
專案名稱	利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親疏 金屬(汞和鎘)之植作生物有效性		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。(僅模場試驗類型專案需填寫工作進度達成數)

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估 數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文						
		(2)研討會論文	2		0	2		已投稿環工年會
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	2		0	1		已投稿 Water, Air & Soil Pollution
		(2)研討會論文	2		0	0		擬投 ICOBTE
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1		0	1		同期末報告
		(2)研究報告						
	4.專著 (本數)							
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會						
		(2)成果發表會						
		(3)論壇						
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術						
		(2)技術平台						
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	1		3	3		
		(2)博士	1		1	1		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊						
		(2)跨機構團隊						
		(3)形成研究中 心						
		(4)形成實驗室						
	9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						



(二) 產業面

項目			目標達成程度	申請 預估數	工作進 度達成 數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專 利、技術轉移相關詳細資 料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟 元)							
	3.技術移轉 (專利)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金 (仟元)							
	4.技術移轉 (應用技 術)	件數							
		授權金(仟元)							
		衍生利益金(仟 元)							
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)							
		(2)品種/系(件數)							
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數						
金額(仟元)									
7.促成投資		件數							
		投資金額 (仟元)							
8.促成取得 業界科專		件數							
		業界投資金額 (仟元)							
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)							



(三) 政策面

項目		目標達成程度	申請預估數	工作進度達成數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
A 服務 便民	1.技術服務	次數						
		收入(仟元)						
	2.諮詢服務	次數						
		收入(仟元)						
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策						
		(2)法規						
		(3)規範						
		(4)標準						
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)							
	5.獲得獎項(件數)							
	6.提升能源效率(%)							
	7.節能減碳效率(%)							
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500字為限）

稻米是許多地區人民的主食，因此「重金屬米」所帶來的食安問題在各地皆受到重視。本研究以過去幾年我們針對水田根圈系統內的汞循環轉化所做的生地化調查結果為基礎，並依據過去應用於底泥整治的學理，提出具有環境友善的地球化學調控(即亞鐵與硫酸鹽的施加)與吸附材添加(即利用農業廢棄物所製成的活性碳、生物炭與水熱合成炭其對金屬與溶解性有機物不同的吸附特性)兩種相對簡單的現地農藝整治工法，有系統的探究其有效降低受污染稻田土中汞對植物的生物有效性方案。除此之外，有鑒於鎘與汞在地化分類上皆屬親硫金屬，兩者除在化性上的表現相似，在固液相的分配行為亦相近，且相較於「甲基汞米」，台灣更容易遭遇「鎘米」的問題，因此本研究也將整治的對象擴充，同時探討及評估所提之方案對於整治農地鎘米的潛力，具有實際解決當前問題的價值。不僅如此，有鑑於本研究乃是整合農業廢棄物資源化與農地污染整治，且所擬用的是以農藝技術為主的簡易並相對綠色的現地農地重金屬污染整治的方法，因此極適合推廣至資源較為匱乏的發展中國家(如東協等國)。綜合上述，我們相信本研究具高度學術與技術的創新，也符合國家現階段的必要性，未來所得的成果應極具進一步發展的可能性。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒申請計畫書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林居慶 NO：16	
計畫名稱	利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性		
委員 1 審查意見		計畫單位回覆	
1. 建議對稻作不同品種與管理條件在植栽試驗考量設計。 2. 建議貴儀與耗材費用宜調降。		1. 感謝委員建議。本研究案如計畫書所提在準備期間有先參考農試所郭鴻裕組長等人對於土壤鎘與水稻吸收量進行試驗所得的研究報告，從中得知在農試所已試驗的稈稻(含台農 67、70、71、72 號，高雄 143、144 號，台稈 8 號與台東 30 號)及仙稻(含台農私 20 號，台私 2 號，台中私 10 號與私糯)等稻種中，土壤中的鎘最後顯著富集於所有私稻的米粒中，尤以台私 2 號為最(不論是一期作或是二期作)，因此本期研究將只著重在私稻上的探討，且由於經費有限，所以僅能針對一種稻作品種進行植栽試驗，最後選定的將會是類似台私 2 號的品種。 2. 謝謝委員建議，已將費用調降。	
委員 2 審查意見		計畫單位回覆	
1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明(本計畫屬延續性計畫，前期的研究成果的應用與適用情境的說明仍待進一步的闡述) 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文) 5. 本研究計畫書撰寫具體 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行 7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體)(本計畫較屬於農藝工法，由現地條件調整重金屬的有效性)		1. 謝謝委員(同意見 2、5、6、8、9、13)。 3. 本案雖然研究動機源自於之前同樣受此專案補助的研究成果，但實質上可視為獨立的研究案，並非真為前期計畫的延續，此乃由於前期計畫的重點在於探究汞在水稻田生地化循環的機制，特別是甲基汞的生成與累積，從中得知汞在稻作達生長中期時當根圈整體系統處於厭氧狀態下的生物有效性最為明顯；然而，近期的文獻已表明藉由特定的灌溉方式將根圈系統的氧化狀態提升後，確實可降低汞的生物有效性(由此可證明前期雖只是機制性的調查與探討，但結果仍舊具有實際的參考應用價值)，但如此的做法最終反而顯著降低稻作的收成量。有鑑於此，本期研究試圖直接在不改變整體水田根圈系統的氧化還原狀態下，藉由簡單且易操作的現地農藝工法降低汞的生物有效性，並也試圖將探討的標的污染物擴及週期表上同族、化性	



8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解 9. 本研究專案執行期限合理 10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體 11. 本計畫為延續性計畫 12. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體 13. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正	與生物特性極為相近的鎘，希望藉此針對國內切身的農作重金屬污染問題提出有效方案。 7. 同意見 3 之回答。 12. 同意見 3 之回答。
委員 3 審查意見	計畫單位回覆
1. 台灣面臨的農田土壤重金屬問題，鎘遠遠多於汞，宜將計畫之工作內容及份量，調整增加鎘的部份比重。	1. 謝謝委員建議，已將比重調整。
委員 4 審查意見	計畫單位回覆
1. 建議將構想書審查意見之回覆辦理情形，檢附說明於計畫書內容。 2. 生物炭製作程序，係以農業廢棄物於高溫(800℃)持溫 4 小時，請說明農業廢棄物之種類，以及高溫過程，該廢棄物殘留炭之含量，是否足夠應用於生物炭？ 3. 吸附平衡試驗之規劃，請補充說明重金屬濃度之試驗範圍。另生物炭(各種製備方法之吸附材)之性能比較，應有較具體之試驗與評估方法。 4. 對於吸附材應用於稻作盆栽試驗之說明，亦宜予以規劃與說明。	1. 謝謝委員提醒，已遵照辦理。 2. 生物炭製作程序主要為在高溫下進行裂解，屬於缺氧的環境條件，因此可以維持產率接近 40%，但此結果可能隨所使用材料不同而產生差異，因此必須經由實驗確定。預期使用的農業廢棄物已在計畫書中說明，但若實驗效率不佳則將考慮更換新材料，確實使用的材料將於期中報告中說明。對於生物炭中碳的殘留量，依照文獻中對於其他材料的研究結果，生物炭主要元素為 O 與 C，碳的殘留量約在 30~70%，因此應用上應沒有問題。 3. 吸附平衡濃度試驗目前規劃的濃度為 50~500 mg/L，但由於考慮在溶液中吸附質實際的吸附比例希望藉於 20~80%之間，因此吸附濃度將隨實驗結果進行調整。對於生物炭的製作，最大的改變參數包括材料種類與熱解溫度，材料種類決定元素含量，熱解溫度可改變其表面官能基，這些條件可以經由元素分析(XPS)與表面官能基測試(FTIR)獲得其特性，在未來的研究報告中將討論這些參數與吸附量之關係。 4. 本期研究案如計畫書所提，在吸附材的探討上僅涵蓋縮模試驗，並無盆栽試驗的規劃。



本署審查意見	計畫單位回覆
1. 差旅費編列方式錯誤。 2. 請將意見回覆表置於計畫書首頁後。	1. 謝謝提醒，已修正。 2. 謝謝提醒，已辦理。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 ☐修正計畫書 ☐期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林居慶	
計畫名稱	利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 本案績效自評表中 7 篇論文及報告皆未達成，請說明，並改善。 2. 本案執行甘特圖尚請說明查核點(※)，依第四章報告顯示，預定工作皆已完成，值得肯定。 3. 本案化學調控中，硫酸鹽效果不如預期(零價鐵則效果明顯)，是否會影響本案預期成果，宜說明。 4. 吸附材目前已選用柚木與黃金葛，依分析結果黃金葛對 Cd 的吸附略高於柚木，後續請再確認最佳之吸附材為何。		1. 兩篇國內研討會目前已在8月初投稿至今年的環工年會；兩篇國外研討會的部分由於本計畫並無核准出席國際會議相關支出，因此這部分須做變更，或是之後藉科技部計畫之經費完成；兩篇期刊論文以及1 技術報告(亦即本計畫的期末報告)將於期末時完成。 2. 依委員建議修正。 3. 硫酸鹽添加屬於本期計畫地化調控的手段之一，其效果不佳的原因將於期末報告時做討論；由於仍具參考性，因此雖會影響預期成果，但不影響本計畫擬提供的研究價值。 4. 依照委員建議，將在期末報告中提出最佳吸附材料。	
委員二 1. 實際進度符合預定進度。 2. 專案基本資料表請簽名填日期。 3. 期末報告請說明吸附材料制作原選柚木、黃金革、樟樹及玉米梗材料進行試驗，在 4.4 節僅說明柚木及黃金革碳材的原因。		1. 謝謝委員。 2. 謝謝委員提醒。 3. 本研究所選擇的農業廢棄物仍需視其對於 Cd 的吸附容量決定，由於柚木與黃金革已確定對於 Cd 可產生高吸附容量，其他兩種農業廢棄物則仍在評估中，若吸附量可達一定程度將於期末報告中顯示，若無法達到要求，則考慮使用其他農業廢棄物進行測試	
委員三 應加強說明活性碳或生物碳添加後之土壤與作物反應，目前看起來生物碳等合成碳材與土壤及作物是分離探討互不相		謝謝委員所提供之建議，由於合成碳材料分析其表面性質與吸附量，以及添加碳材料與作物或土壤中的間隙水反應兩者均十分耗費時間，尋找適合的農業廢棄物需要耗費時	



關。	間，測定基本性質也需配合儀器排程；另外，由於種植作物也均要耗費相當長培育時間，此兩項工作，無法於單一年度中完成，因此規劃需間確定可以產生吸附量，再探討與作物間的反應。
委員四 1. 添加零價鐵對土壤中孔隙水中鎘濃度之影響結果宜再確認，此在土壤中發生之 Biogeochemistry 反應複雜，尤其在桃園污染紅壤中。 2. 柚木或黃金葛製成碳材料吸附 Cd 的最大吸附量差不多。 3. 影響水稻吸收土染中鎘之生物、化學與鎘之溶解移動之參數與品種間有複雜之相關性，後續研究建議對各因子好好探討，以免造成錯誤之解釋。 4. 已完成期中報告查核項目之工作。	1. 謝謝委員提醒，待實驗完成整合所有參數後，將做進一步的確認。 2. 由於柚木與黃金葛基本性質接近，因此吸附量接近應為合理的結果，但基本性質是否接近必須經由分析的結果確認，無法於事前得知，但可以確定兩者均具備高吸附容量。 3. 謝謝委員提醒，期末報告將針對各因子做完整探討。 4. 謝謝委員。



委員五 1. 本研究探討生物碳材料對 Cd 及 Hg 的吸附行為。 2. 建議補充說明零價鐵的來源及粒徑。 3. 生物碳的製備是在 800°C 完成碳化。由於本研究所使用之高溫爐最高溫度可達 1200°C，建議碳化溫度可以提升到 1000°C。應該可以提升生物碳的比表面積及孔隙率。 4. 活性碳的製備是使用水熱碳化後的碳材料。建議補充說明為何不直接用生物碳材料直接 1000°C 碳化後製備活性碳。 5. 建議補充黃金革及柚木的原始元素分析，以便與改質後的碳材料進行比較。 6. 建議補充 Cd 等溫吸附模式的 R^2 值。 7. 本研究目標重金屬為親硫性金屬，建議生物碳材料元素分析增加硫的元素。	1. 本研究除探討生物碳材之外，也探討藉由地球化學調控降低 Cd 及 Hg 在水田的生物有效性。 2. 謝謝委員提醒，已補充。 3. 由於當初對於 Cd 的吸附主要考慮因素為表面官能基，比表面積與孔隙率並非主要的影響因子，因此若將溫度增加至 1000°C 雖然可以增加比表面積，但容易破壞表面 COOH 與 OH 官能基，將不利於 Cd 吸附。 4. 直接使用水熱碳製成活性碳的原因為想了解經活化後表面官能基之變化，直接利用生物碳製作活性碳也是可行的方法之一，但一般研究中可將碳化與活化步驟合併成一步驟進行，亦即將材料將直接製成活性碳，並不需要經過生物碳步驟，因此本研究中考慮將水熱程序碳化再製成活性碳，已增加敘述於報告中。 5. 謝謝委員建議，將於期末報告中補充。 6. 謝謝委員建議，已加入。 7. 以 XPS 分析元素組成，除 H 元素外，可以掃描個元素組成，C、O、N、S 等元素均可以測得，並非本研究未分析 S 元素含量，而是 S 元素含量過低(<0.1%)，在分析中無法獲得結果。
委員六 1. 稻作盆栽試驗，建議盆栽置放於日曬處，避免遮陰造成稻作生長遲緩或病蟲害，影響試驗效果。 2. 錯別字 (一) 第 27 頁 3.4.2 節第 2 行「液及」是否修改為「抑即」。 (二) 第 43 頁第 2 行「反映初」是否修改為「反映出」。	1. 謝謝委員建議與提醒。這的確是目前我們所發現的最有可能的原因之一。 2. 謝謝委員建議，已修改。
專案主持人： <u>林居茂</u> (簽名及蓋章)	



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 ☐修正計畫書 ☒期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	107 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：林居慶	
計畫名稱	利用具環境友善之地球化學調控及吸附材添加現地降低受污染稻田土中親硫金屬(汞和鎘)之植作生物有效性		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 成果績效自評表中仍有 4 篇國外論待送出，請於 11 月完成。 2. 本案獲得零價鐵對土壤重金屬穩定作用具一定效果之成果，硫酸鹽效果不如預期之原因有待釐清。 3. 吸附材部分，碳材對 Cd 的吸附研究，後續須釐清問題有待努力。		1. 已完成一篇期刊文獻投稿，符合規定。謝謝委員提醒。 2. 硫酸鹽的結果不如預期的原因，擬於未來藉由可完整控制的縮模試驗研究予以釐清。 3. 謝謝委員建議，此部分將持續進行研究，以釐清吸附機制。	
委員二 1. 計畫進度達成原訂工作項目進度。 2. 研究成果已開發表國內研討會論文，請於自評表備註發表處。 3. 國外期刊論文及研究會論文撰寫中，後續情況請於定稿本中註明。 4. 有關孔隙水鎘濃度出現差異問題，建議探討是否有干擾因子。		1. 謝謝委員。 2. 已備註。 3. 已註明。 4. 已補充說明。	
委員三 1. 本計畫欲以添加零價鐵與硫酸鹽的化學調控方法與添加生物炭吸附材的物理方法於土壤當中，期能降低重金屬的生物有效性，防止鎘米之產出。 2. 實驗結果顯示收成之糙米不論鎘或汞的濃度，各處理組均較對照組更高，顯示與目的不符未達目標實驗失敗。 3. 另外就稻米的產量而言，各零價鐵與硫酸鹽的處理組均較對照組降低，顯示各種處理會影響收成，此方法不易推廣。		1. 研究結果確實顯現零價鐵的添加有助於降低土壤孔隙水中的鎘濃度，但硫酸鹽的添加則否。 2. 單獨添加零價鐵的組別在重新分析後發現，處理組的糙米不論是鎘或汞的濃度在均值上皆低於對照組，但考慮標準偏差時，則處理組與對照組並無顯著差異。 3. 事實上，統計分析的結果並無顯示各處理組的稻米產量較對照組差，但處理組的數值確實較為分散不集中。	



委員四 1. 計畫成果確實已達研究目的各項成果。 2. 各種處理雖可對土壤中重金屬鎘、汞、銅、鋅之溶解度或生物有效性降低濃度，但對地上部糙米中重金屬濃度間之相關性分析與評估，是非常複雜的系統，研究結果確實反應土壤系統的複雜性。 3. 建議未來研究此系統時增加考量土壤水分管理、水稻品種及土壤特性之影響。 4. 建議將審查意見回覆表放報告最後面。 5. 建議期末報告通過。	1. 謝謝委員。 2. 細部的機制探討仍需往後藉由縮模試驗予以釐清。 3. 謝謝委員建議。 4. 遵照辦理。 5. 謝謝委員。
委員五 1. 本研究藉由亞鐵與硫酸鹽添加的地化調控，探討生物碳材料對 Cd 及 Hg 的吸附行為。 2. 建議可以探討如何藉由零價鐵的施作(施作方式)來達到調控亞鐵的目標。本研究僅探討兩種鐵的添加量，未來可進一步探討相關的影響。 3. 本研究以探討生物碳的比表面積及孔隙率，建議未來可進一步探討生物炭的物理機械性質(例如機械強度)，以進一步評估實廠運作的可能性。 4. 黃金革所合成之碳材料對於 Cd 的吸附容量均高於柚木及洋蔥。建議可進一步探討其原因。 5. 本研究亦進行以樟樹樹葉及玉米梗製成的碳材料在去離水環境中對於低鎘濃度所表現出的線性等溫吸附行為。 6. 本研究對於幾種碳材料以建立相關資訊，建議未來可探討本研究相關碳材料對汞的吸附行為。	1. 本期計畫在地化調控與吸附材添加上實則進行分別探討，尚未加以整合。 2. 謝謝委員建議。 3. 謝謝委員的建議，未來將探討所合成碳材料之機械強度以評估實場應用性。 4. 對於農業廢棄物合成碳材料吸附 Cd，主要受到材料中表面官能基影響，以含 O 元素含量解釋此原因，由於 O 元素含量高，形成 COOH 或 OH 官能基的機會較高，由 FTIR 測定結果亦可符合此項推論，相關敘述已顯示在報告中。 5. 謝謝委員。 6. 謝謝委員。
委員六 建議日後若有栽種稻作試驗，日曬及防風雨等應注意，避免影響試驗效果。	謝謝委員建議。