



環境部環境管理署

112 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

從人體健康風險角度評估以改質銀合歡 生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利 用之新穎材料研究

成果報告 (定稿)

主辦單位： 環境部環境管理署
專案執行單位：國立臺灣大學／環境工程學研究所
專案主持人：席行正 教授
專案執行期間：112 年 12 月 15 日起至
113 年 11 月 29 日止

中華民國 113 年 12 月 印製





環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	112 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：席行正 NO：E2	
計畫名稱	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一			
1. 本計畫對於生物炭添加於土壤，控制土壤重金屬釋出行為之探討，其中對於重金屬型態之轉變，係由添加生物炭之影響，抑或是重金屬於土壤之自然轉變及受到環境因子之影響，應有生物炭具體之反應機制或貢獻度之評析。 2. 生物炭添加對於可利用性營養鹽之存在型態及濃度變化之影響，主要原因為何？未來對於植栽試驗之攝取(uptake)率變化及相關性，應有進一步評估與說明。 3. 有關土壤碳排放之微型試驗規劃，其中 CO ₂ 及 CH ₄ 排放通量之變化趨勢，在添加不同型式之生物炭後，其變化趨勢及說明，應有具體且一致性之討論與說明。		1. 謝謝委員意見。由本研究發現需藉由添加生物炭使重金屬從較高移動相態轉移至穩定相態，這部分可由經過 30 天的微型和盆栽實驗後，對照組中重金屬各相態間僅有些微的變化來證實。此外，土壤重金屬固定化的主要原因推估為吸附到生物炭上的氮、氧、磷和碳基官能基所致，同時也會因而使得生物炭上的營養元素(氮和磷)被緩慢釋放到土壤中(如圖5-25)，而土壤重金屬固定化機制則包括表面錯合、靜電吸引和沉澱等。 2. 如前題回覆，生物炭上的營養元素在施作後會被緩慢釋放到土壤中(如圖5-6、5-11a 和 5-25)，其中生物炭主要是透過釋放胺基、氮、硝酸鹽和磷酸鹽到土壤中，提高可利用性氮和磷的濃度。此外，未來的工作則希望進一步調查生物炭添加對鈣、鎂、鉀和鈉等其他營養元素可利用性之影響和反應途徑與機制。 3. 在本研究的微型試驗中，透過比較有無添加不同型式之生物炭(NPBC500、NPBC700與 NPBC900)於土壤中，觀察植物生長情形，並量測 CO ₂ 及 CH ₄ 在通量及排放量的變化。 (1) CO₂ 變化： A. 為期 30 天的培養試驗，可得知當添加生物炭後，產生啟動效應(排碳量增加)，歸因於黑炭中存在的不穩定有機物含量，刺激了原生土壤有機質的微生物分解。 B. 在碳排放量方面，得知控制組、NPBC500、NPBC700 以及 NPBC900 的平均累積 CO ₂ 排放量分別為 19.6、33.2、24.2 以及 24.3 mg CO ₂ kg ⁻¹	



	¹ soil，毫無疑問，添加生物炭的土壤會些微增加(4-5 mg CO₂ kg⁻¹ soil)碳排放。但經實驗結束後，可得知添加生物炭對植物生長有正效應，用作低成本綠色的土壤改良劑與整治/控制重金屬材料，具有高度潛力。 (2) CH₄ 變化： A.在通量方面，添加生物炭對土壤 CH₄ 通量無明顯變化，並且排放 CH₄ 通量皆小於 CO₂ 通量。 B.在甲烷排放量方面，得知控制組、NPBC500、NPBC700 以及 NPBC900 的平均累積 CH₄ 排放量分別為 0.06、0.05、0.03 以及 0.04 mg CH₄ kg⁻¹ soil，添加生物炭對甲烷產生影響不大，但仍可得知裂解溫度較高的生物炭，對溫室氣體(CO₂ 與 CH₄)的排放量較低，歸因於低溫裂解生物炭的炭化不完全。 (3) 一致性： A.添加改質生物炭有助於控制土壤重金屬與提升植物生長。 B.添加改質生物炭皆會小幅提升土壤 CO₂ 與 CH₄ 排放。 C.較高溫裂解生物炭，所產生的溫室氣體(CO₂ 與 CH₄)排放量較低。 D.添加較高溫裂解生物炭(NPBC700 以及 NPBC900)，對植物生長效益最大。
委員二 1. 生物炭比表面積越高會後續運用應有更佳效果，目前已可得到較高之比表面積，後續若有再提高，有何建議? 2. P44 針對低固定化能力推估說明，請補充文獻或相關資訊。 3. P51 生物炭理論上會吸附金屬等，因此應會降低土壤中甲基汞濃度。報告中亦說明此結果與其他文獻結論相反，建議可適度比較兩者試驗等等之差異，以釐清原因。	1. 謝謝委員意見。建議可透過化學活化來改善比表面積，配合較長的活化時間亦可達到更高的比表面積；然而，能源消耗將成為潛在的缺點。化學活化可使用鹼性溶液和強氧化劑（例如：氫氧化鉀和過氧化氫）來提高比表面積。此外，在碳化階段，可增加熱解過程的升溫速率和持溫時間，以提供特定溫度下更多提升孔洞的時間。 2. 與盆栽實驗相比，在微型實驗中觀察到穩定改質生物炭(NPBC900)具有較低的固定化能力(<88%)，這可能是因為沒有種植植物的關係，導致氮和磷的釋放有限，從而減少了重金屬之固定化(Huang et al., 2024; Meng et al., 2022)。值得注意的是，微型實驗僅包含土壤和生物炭(未種植作物)，因此釋放的磷和氮較少，使得生物炭表面吸附的重金屬



	也較少。植物可以改變土壤的氧化還原電位、pH 值和有機物含量，從而影響重金屬固定化能力(Radziemska et al., 2023)。 3. Huang 等人 (2024) 研究使用含豐富甲基和乙基的聚合物 (含硫醇官能基) 進行生物炭之改質，雖然能有效達到土壤汞固定化之效果，但其改質生物炭上所含浸的官能基也會同時顯著增加甲基汞的生成。相反地，本研究主要是使用含氮和磷酸化官能基改質生物炭進行土壤重金屬之固定化，因此烷基化副產物 (例如：甲基汞) 就不易被生成。
委員三 1. 報告書中已說明計畫執行狀況、研究流程。 2. 計畫後續執行工作項已於 P.69(第六章)中簡要說明。 3. 計畫執行進度與預定進度相符。 4. 報告書中所述的研究內容與原計畫目的相符(“...土壤中...重金屬轉移至更穩定的相態，...被生物利用的重金屬含量亦顯著降低...”)。 5. 根據研究內容所提出之討論與建議建議應以實務的觀點討論，並建議討論(或研議)工程實務的可行性與可能的施作程序。 6. 本計畫的整體研究成果符合預期，但基金會的模場試驗專案的研究性質以實務應用為導向，建議多討論實務可行性。 7. 本計畫的成果偏重學術研究(研討會論文)，已有研究生參與，達人才培育的目的。 8. 本計畫的研究成果並未申請專利，本計畫成果尚未技術轉移(洽談中)。 9. 本計畫的研究成果對國內土壤地下水污染領域有貢獻(評估生物炭作為提升土壤碳匯以及降低人體健康風險之可行性)，與環境政策的關係尚待討論。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員肯定。 5. 謝謝委員建議。本研究目前仍處於實驗室規模試驗，未來仍須透過模場試驗，才能更明確提供實務應用上的可行性。未來可能施作程序為將生物炭施加到表土 (～20公分) 混合均勻後種植作物，推估隨著時間的推移，生物炭最終會滲入較深土層，而若有再施加生物炭的需求則視土壤肥力和重金屬固定化效果而定。未來可著重調查生物炭經過多季作物種植後，其仍可達到固定化重金屬和提升營養元素可利用性的效果。 6. 謝謝委員意見。前題回覆已簡要說明實務應用的可行性。此外，目前本研究的結果也能提供農民瞭解添加生物炭對於土壤營養提升和污染控制的好處。因此，未來可進一步利用本研究目前調查的最佳參數進行模場試驗後，提出實用與有效的應用指南。 7. 謝謝委員肯定。 8. 謝謝委員意見。未來仍須透過模場試驗，確立實務應用上的可行性後才能進行技術轉移。 9. 本研究主要是基於聯合國永續發展與淨零排放之目標，使用環境友善材料生物炭進行環境整治，藉以達到調適氣候變遷以及降低人類健康風險之效果。然而，政策管理並不在本專案的範圍內，未來仍值得研究本專案



	結果對環境政策的影響，特別是對淨零時代的影響。
委員四 1. 1公頃農地土壤概估有3000噸，添加1%生物炭需30噸實際可行性？1%生物炭的研究在土壤中僅均勻混合難度就很高，怎有30天內百分之幾十的重金屬固定能力，而土壤中重金屬相態變化在30天內亦不應該有如此大的變化。 2. N.P改質生物炭會提供N.P養分給植物，若種植小白菜有施肥30天1%生物炭添加生長情形不應該差異如此大。	1. 謝謝委員意見。 (1) 生物炭建議僅施加到表土（~20公分）。若為種植密度較高的農作物（如：蔬菜），則會整個農地土壤表層都施加生物炭後和表土混合均勻，但若為種植密度不高的作物（如：玉米和果樹），則會以施加生物炭到各株作物根系周圍表層土壤為主，並不會整片農地都施加。 (2) Huang 等人(2024)的研究指出施加0.2%、0.4%和0.5%等低劑量生物炭到污染土壤後，發現與本研究同樣在一個月的時間內，對重金屬固定化能力也有顯著效果（約20%）。施用低劑量生物炭的優點為將有利於未來商業化成本之降低以及避免土壤和生態的改變。此外，建議施用生物炭在表土，並將在未來的專案中調查生物炭需重複施用的頻率。 2. 謝謝委員意見。根據提供我們實驗用小白菜的農友種苗股份有限公司，小白菜的生長期約為25-30天。由盆栽試驗結果可發現種植小白菜後1週內即可看到施肥效果，且也觀察到控制組與添加1% NPBC 土壤種植的植物生長狀況是具顯著差異的（如圖5-15）。因此，經由30天盆栽試驗結果可發現1%施用劑量是可行的。儘管如此，此實驗設計對於未來模場應用的可行性仍需持續探索。
委員五 1. P.35，建議在SEM、EDS及XPS分析中，補充說明生物炭與固定化能力之間的關聯性。 2. P.35-36，建議深入探討材料與金屬離子之間的物理與化學特性。 3. P.41，建議詳細說明營養源的釋放與再吸附速率。 4. P.43，建議增加說明可利用性5營養源在生物炭與土壤間的化學反應機制。 5. P.55，建議評估氮、磷、鉀營養源的平衡度，以判斷植物的生長狀況。 6. P.65，建議補充健康風險評估後的對應策略。	1. 謝謝委員建議。本研究發現生物炭物理化學性質和重金屬固定化之間的顯著相關性。5.8節重金屬固定化機制部分有進行相關討論，例如：比表面積會與固定化效率成正比，而當材料表面的孔洞越多（經SEM-EDS證實），其對應的固定化效率也越高。 2. 除上一小題提供的資訊外，生物炭還可透過各種機制達到重金屬固定化效果（P.67-68）。在本研究中，最特別的地方就是生物炭上的營養物質（氮和磷）能部分被釋放出來，從而將重金屬吸附到生物炭表面（圖5-25）。因此，土壤中具較高移動性的重金屬相態比例會降低，而殘餘態（穩定性最高相態）則會隨之增加。



7. P.69，建議可補充未來生物炭實場應用的規劃說明。	3. 如圖5-6所示，營養元素的釋放和再吸附速率會隨不同處理方式而異。舉例來說，由30天的微型實驗可發現 NPBC900會先釋放$7.5 \text{ g kg}^{-1}\text{day}^{-1}$的磷，接著再吸附$0.2 \text{ g kg}^{-1}\text{day}^{-1}$的磷，並於30天後達到平衡。然而，由於不易將生物炭從土壤中回收，目前尚未分析使用生物炭進行重金屬固定化實驗前後生物炭表面營養元素濃度之變化。 4. 已於圖5-25中補充說明土壤中營養元素與生物炭之間的反應機制。簡言之，一旦將生物炭施加於土壤中，弱的氮-碳鍵和磷-碳鍵就會被斷裂，進而將生物炭上的營養源（例如：NH_4、NO_3^-和PO_4）釋放到土壤中，其餘生物炭上的氮和磷官能基則會與重金屬進行表面錯合反應。 5. 本研究目前並未考量氮磷鉀的平衡度。未來可將委員的建議納入考量，以優化生物炭表面含浸的營養物質含量並控制釋放和再吸附之動力學。 6. 健康風險評估結果將有助於讓農民、兒童和成人瞭解生物炭之添加對受污染土壤的影響。本計畫的目標是期望激勵農民使用生物炭作為土壤改良劑，以實現提升土壤營養素及降低人體健康風險等多重效益，例如可以建議農民配戴個人防護裝備以降低皮膚暴露途徑所造成的風險。此外，利用教育訓練提醒帶兒童到農地活動後，可採取適當的防護措施，例如參觀農地後立即清洗四肢和使用個人防護裝備，以防止兒童無形中接觸到污染物。同時，因為飲食攝取為人體重金屬暴露途徑之一，故應敦促政府制定政策，仔細監測和控管農地中的重金屬閾值，以避免種植於土壤中的作物吸收過多的重金屬而造成人體健康之風險。 7. 未來實場應用策略已在 P.69-70中補充說明。
-------------------------------------	--





環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☐申請計畫書 ☒期中報告

☐修正計畫書 ☐成果報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	112 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：席行正 NO：E2	
計畫名稱	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 有關生物炭物化性質分析結果，目前僅呈現地表面積元素分析，SEM/EDS 及 XPS 之部分結果，尚未具體說明改質後生物炭之物化特性，及其優越性。 2. 有關生物炭之製備程序及其改質條件，是否具有獨特或優越性(相較於傳統之活性碳製備及改質)?此外，製備生物炭之原料為何?應須予以說明。 3. 期中報告呈現相關重金屬及土壤碳排放微型實驗之結果，然對於生物炭扮演之角色及反應機制，建議於成果報告中說明。 4. 期中報告之結論與建議內容，與前實驗結果之討論較無關聯，建議報告內容應前後呼應與提出具體量化結論及可行之建議。		1. 謝謝委員之建議，相關材料物化特性、材料對重金屬移動性之影響等分析結果已於成果報告中補正，本報告也已針對改質生物炭之物化特性（如：材料比表面積、孔隙率、孔體積及表面官能基等）進行討論。 2. 製備生物炭之原料為銀合歡（其為國內一種常見的入侵種）。相較於傳統活性碳製程，採用生物炭製備方法的主要優點為透過單一步驟熱裂解來降低能源消耗但同時能維持成品之高效能。 3. 謝謝委員之建議，已於成果報告中加強說明。 4. 謝謝委員之建議，已於成果報告中修正相關內容。	
委員二 1. P.35 5.2.1 宜補充改質後之比表面積與其他研究之比較，以了解成效與後續是否需要再提高比表面積。 2. P.36 圖 5.4 可證實已有氮磷均勻分布在生物炭表面，請計算出附著量。附著量多寡應會影響後續成果。 3. P.41 5.3 磷再釋放與再吸收成效顯示生物炭的屏障作用，請換算成合適之釋放率以達到植物養分足夠且不過多釋放而造成養分流失與導致優氧化。		1. 謝謝委員建議，本計畫中，未經有效活化之生物炭比表面積低於 $7\text{ m}^2/\text{g}$ ，其主要是受到含浸程序和前驅物種所影響。低溫熱裂解則會導致不完全碳化，進而得到較低的比表面積（ $\sim 1\text{ m}^2/\text{g}$ ），在本計畫中，透過低溫反應得到的生物炭確實與文獻中結果相似，故後續研究也建議針對比表面積的提升進行改良。 2. 謝謝委員建議，由於土壤基質的複雜性，本研究認為透過批次實驗的方式以動力學模式分析各營養元素的釋出，進而探討材料表面氮、磷和氧分布特性對重金屬穩定化影響為現階段最理想的方式。詳細的附著量並未涵蓋於本計畫內容，但可建議加入後續研究當中加以釐清。	



	3. 根據資料顯示，一般農地平均最佳可利用磷含量約為 109 mg/kg，於本研究中，除 NPBC400、NPBC500和 NPBC600之外，其餘材料皆落在上述範圍內。此外，有關於控制生物炭表面營養元素可利用率之方法將於後續研究中進行，以改善低溫熱解材料之營養元素可利用率。建議使用方法如下：(1)降低 $\text{NH}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液含浸濃度和(2)延長熱裂解持溫時間並降低升溫速率，進而提高所含浸營養元素的穩定度。
委員三 1. 期中報告(從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究)已說明本計畫的執行現況、流程與試驗方法。 2. 本計畫後續的執行工作項目已於報告 P.51 中說明。 3. 計畫執行進度與原規劃預定進度相符，本計畫的進度正常。 4. 依期中報告所述，本計畫的研究內容與原計畫目的相符(本計畫擬從風險管理角度出發，開發低成本...改質生物炭應用於多重重金屬土壤(砷、鎘、鉛、鉻、鎳、銅、鋅和甲基汞)之整治，並評估生物炭作為提升土壤碳匯以及降低人體健康風險之可行性)。 5. 期中報告中說明一部分的工作項目已完成，也依據目前的研究內容提出適當的討論。建議討論污染物的最終環境宿命(以及"...土壤中重金屬固定化..."(報告原文)之後所需監測與評估的因子)(污染物的最終環境宿命影響到本計畫的另一項目標:風險的管控)。 6. 整體研究成果符合預期。	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員肯定。 5. 本計畫持續監測土壤與生物炭混合系統之重金屬與營養元素之宿命，其中包括盆栽實驗中生物炭是否可能釋出植物所需之營養元素以及循環測試等，上述分析結果將有助於後續量化評估各種參數。此外，先前研究已表明重金屬於生物炭表面之穩定性非常明顯的(Huang et al., 2024)，但後續研究仍需加以驗證此論點。 6. 謝謝委員肯定。
委員四 1. 初步試驗發現改質 BC 確可降低土壤中重金屬 SBET 生物可及性濃度，400°C 與 500°C 處理時均有明顯效果呈現。 2. Control 組與未經改質的 BC 組在 SBET 試驗中並無太大差異。甚至部分未經改質 BC	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員建議，本研究中未經改質的 BC 具有略高之重金屬生物可及性濃度，儘管數值和控制組差異不大，但造成略高的原因可能是因為未經改質的 BC 表面缺乏官能基，而不具有固定化重金屬之鑰果，以及控制其從



的 SBET 重金屬濃度還更偏高。因 BC 處理僅添加 1%，故 P.44 中把偏高濃度究因為 BC 原始背景濃度並不合適。	SBET 萃取溶液釋出之能力，此結果也與 NPBC400之結果相呼應。儘管如此，在經過 30天的盆栽實驗後(納入作物之考量)，由未經改質的 BC 所獲得之重金屬生物可利用性會比控制組之結果要來得低。
委員五 1. 建議說明進行盆栽試驗時比較生長差異性的方法。 2. 建議補充生物炭如何於土壤中增加自然碳匯的機制。 3. 第 17 頁建議補充研究中擇銀合歡作為生物炭材料之考量。 4. 建議補充說明生物炭增加比表面積控制土壤是否有增強吸附機制的效果。 5. 第 28 頁表 4-9 中的 Cr 如係總鉻，建議加註。 6. 不同植物對不同重金屬物種之攝取能力不盡相同，建議說明擇台灣萵苣進行盆栽試驗之考量原因。 7. 專案基本資料表請於定稿補上學校章。	1. 謝謝委員之建議，盆栽試驗中對於植物生長之觀測主要藉由長期蒐集照片方式進行，或者收割植物之量測其乾重作為判定標準。其他量測方法如：植物長度、植物葉片和枝幹數目等，則受限於植物生長情況而不易於本計畫中進行，將於之後延續的各輪實驗中進行量測這些參數之量測。 2. 謝謝委員之建議，已將此內容加入成果報告，並詳述生物炭對土壤碳匯的機制，包括微生物菌落影響、生物炭物化特性以及培養環境等方面探討。 3. 謝謝委員建議，已於成果報告中補充相關內容。 4. 謝謝委員建議，提高生物炭比表面積能有效增進其與重金屬之作用力，背後機制包含：多層作用、π-電子非定域化(delocalization)效應、物理吸附(孔洞填充現象)以及表面錯合現象等，可發現提高表面積確實有增進吸附能力的效應。 5. 謝謝委員建議。 6. 謝謝委員之提問，本計畫選用此作物主因包括季節與天氣條件、家戶常見食材、易於種植、不易受多數害蟲疾病影響、可在短時間內採收以及可生長於高濃度重金屬的土壤中等特點。除此之外，本計畫初步成果著重在釐清生物炭添加是否對土壤重金屬及營養元素釋出等關鍵因素產生影響，故以何種作物作為研究標的物並非本期計畫重點，然而執行計畫過程中因需考量作物適合種植之季節，後改種小白菜進行盆栽試驗。 7. 謝謝委員意見，已比照辦理。





環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐構想書 ☒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	112 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他		主持人：席行正 NO：R5
計畫名稱	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一		1. 土壤碳匯之研究主要可分為「減少碳匯損失」與「增加碳匯」兩種，本計畫之碳匯的計算將分為實驗中與實驗後兩階段進行： (1) 實驗中：以「減少碳匯損失」為觀察重點，會與無添加生物炭之控制組比較，檢視添加生物炭後土壤的碳排變化。實驗方法為 steady chamber 法，以氣密針採集氣體後再由 GC-TCD 測量 CO ₂ 之濃度。 (2) 實驗後：此階段將以「增加碳匯」為研究重點，探討黃碳的變化。實驗結束並經冷凍乾燥後，會以均質機破碎使土壤與生物炭均勻混和，隨後進行兩項碳含量分析： (a) EA：以元素分析推估土壤之總碳，並與實驗前之土壤碳含量比較，可得知土壤在添加生物炭後短期的碳匯變化。 (b) Walkley-black 法：以滴定法測定土壤中易分解有機物(假設是以葡萄糖之形式存在)之含量，由於生物炭主要以不易分解之環狀碳組成，因此本法可排除掉生物炭的影響，得知土壤實際的碳匯增減情況。 另外，在微型實驗中會種植台灣萵苣以模擬實際農業活動，進而檢視生物炭對於植物生長的影響，實驗結束後植物會經冷凍乾燥磨碎再由 EA 測定含碳量，最後以碳含量乘與乾重得綠碳。本計畫會將植物生長形成的綠碳視為土壤碳匯的一部分。綜上所述，土壤系統之總碳匯即為綠碳(植物含碳量)與黃碳(土壤含碳量)的總和。	
1. 預期完成之工作事項說明，預計完成碳匯計算，建議應說明碳匯相關量測及計算方式。		2. 圖八已改成中文撰寫。	
2. 圖八應依撰寫規定使用中文撰寫。		3. 3. 謝謝委員建議，後續將視本計畫進行成果評估未來於實場應用之可行性。	
3. 農地土壤重金屬之污染為現今社會需被關注問題之一，且此計畫亦符合現今減碳趨勢，建議後續可評估實場應用可行性。			
4. 計畫書建議補充頁碼。			



委員二 - 實驗方法說明清楚合理，唯各分析結果與風險評估依據均為實驗室均勻混合土樣與生物炭的微小盆栽試驗結果，若未來應用於實場如何達到相似的均質與控制條件，建議一併思考並提出未來應用規劃。 - 植株體中不同部位的重金屬濃度如何分析？回收率如何應補充說明。	4. 計畫書頁碼已補上。 - 謝謝委員的意見。為了使我們的實驗條件更接近實際環境，所使用的盆型較小（直徑15厘米，高度13.5厘米），土壤深度將達10厘米。這是為了模擬作物吸收重金屬和養分的根部面積距離。由於農民會在施用土壤改良劑或肥料時均勻混合表土，因此以表土之深度而言，此均勻度應可適用於實場。 - 植物所含的重金屬濃度會透過王水（微波輔助酸消化）萃取並測定。
委員三 - 生物炭是目前國際研究新興議題，但已有相當多人進行研究，建議對於本計畫之創新，強化說明。 - 建議能評估投入製造及改質生物炭的能耗，以及其所衍生的碳匯，比較其碳排數值。	- 本計畫所提以氮和磷對材料進行改質為目前相關領域中較新穎之方法，此外，於生物炭應用同時進行重金屬固定化、提高土壤營養利用率並且減少碳排放，上述三項特點之結合亦為目前同領域中相當新穎的研究目標。 - 本計畫可計算製造過程中的能源和碳排放量，並與碳匯潛力進行比較。以700°C、送入100g原料、生物炭產率20%為例，在熱解過程中經勾表實測每2秒電流變化從0到24A，即平均電流12A，耗電量約為$220V \times 12A \times 3hr / 1000 = 7.92$度，因此製造生物炭之耗電量約為0.4度/g，再根據經濟部2022公布之台電電力排碳係數0.495 kg/度來計算，生產每克生物炭將產生約0.2 kg之碳排放，後續的實驗與計算將以此為基準。
委員四 - 主持人近三年已發表6篇SCI期刊。又近三年主持人獲補助研究計畫1件，委辦計畫4件，聚焦在土壤及地下水污染場址關切污染物風險相關研究，足以勝任本專案計畫。 - 執行團隊協同主持人未有參與相關研究計畫資訊，建議強化，以利了解勝任本專案計畫。 - 本計畫預估之成果績效貢獻包括學術產出國外期刊、國內外研討會各一篇及人才培育研發人員3位。 - 本研究計為透過新穎性生物炭材料達到控制土壤中多重重金屬、調適氣候變遷對土壤造成之衝擊與降低農夫和一般大	- 謝謝委員肯定。 - 謝謝委員意見，協同主持人簡伶朱老師為人體健康風險評估領域之專家，其自2011年起長期協助環境部建置國人(尤其是孩童)之本土化受體暴露參數，並用於準確評估國人經各途徑暴露於有害物質之健康風險，故透過其豐富經驗將能於本計畫中農夫與一般大眾經食入與皮膚接觸途徑暴露重金屬之風險估算上提供協助。 - 謝謝委員意見，本計畫成果績效貢獻修正為學術產出國外期刊、國內外研討會各一篇及人才培育研發人員2位(1位博士生、1位碩士生)。 - 謝謝委員肯定。 - 耗材與主要費用已調降。 - 謝謝委員肯定。



眾之健康風險之效果。研究方法與步驟具體詳盡，且文獻蒐集具完整度。 5. 本計畫申請補助經費建議耗材與主要費用偏高，建議調降費用。 6. 本計畫從風險管理角度出發，開發低成本及協助臺灣政府達到管控外來入侵種銀合歡改質生物炭應用於多重重金屬土壤(砷、鎘、鉛、鉻、鎳、銅、鋅和甲基汞)之整治，並評估生物炭作為提升土壤碳匯以及降低人體健康風險之可行性。	
委員五 1. 計畫書內容詳實。	謝謝委員肯定。
委員六 1. 台灣農地重金屬污染場址多位於西半部(特別是桃園、彰化)。而且重金屬在土壤之結合型態與許多因子有關，包含時間、濃度、土壤物化性質、土壤有機質、農地灌溉與耕作行為等等。重金屬在土壤之結合型態影響其移動性，而重金屬之移動性與生物炭效果有關。本研究測試添加重金屬於臺灣宜蘭農地之表層土壤，建議測試實際有重金屬污染之各式農地土壤，以增加研究成果之運用性。	謝謝委員提供之寶貴建議，本計畫主要目的為透過實驗室實驗以最佳化實驗操作之資源配置和應用參數，以此流程為基準，未來可推廣至不同土壤環境的應用。因此在本實驗階段，本團隊將著重於受控環境中的各參數調整、效率量測和材料功效評估，以便利用這些實驗室數據來設計實際受污染農田土壤之修復策略。而委員所提建議或可於後續相關研究中繼續。
委員七 1. 計畫書執行方法撰寫詳盡。 2. 甲基汞添加的濃度範圍規劃，請說明。	1. 謝謝委員肯定。 2. 本實驗不會添加甲基汞，且其背景濃度將進行測定，因為農業土壤含有能夠將無機汞轉化為甲基汞的微生物。
委員八 1. 計畫主持人及本計畫執行團隊的學術研究能力佳，足以勝任本計畫。主持人及本計畫執行團隊近五年的研究績效佳。 2. 本計畫對國內土壤及地下水污染整治的推動有貢獻。 3. 本計畫書撰寫具體完整，計畫書中已經說明本計畫的執行方式。 4. 計畫書所述的構想具可行性，且具有實務應用潛力(污染物的環境宿命建議多討論)(以土污的管制標準而言是全量萃取，污染物的最終環境宿命建議討論)(生物炭	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 本計畫將透過多種方式量化生物炭的穩定性和品質 (1) 測量生物炭的磷再釋放量。 (2) 以批次吸附-脫附實驗測量生物炭再釋放的重金屬濃度。 (3) 長時間的微型培養實驗(3年以上)來模擬實驗場，此為確認生物炭之長期穩定性的方法之一。 5. 謝謝委員肯定。



的品質穩定性建議有量化依據)。	
5. 計畫執行期限合理，也已經說明預期的研究成果。	
委員二	實驗廢棄物/廢液清運費已單獨編列在耗材與主要
1. 耗材費:另實驗廢棄物/廢液清運費請單獨編列。	費用項目內。



環境部環境管理署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☒構想書 ☐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	112 年度	計畫類型	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
計畫類別	☐ 調查 ☒ 整治 ☐ 其他	主持人：席行正 NO：R14	
計畫名稱	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究		
審查意見		執行單位回覆	
委員一 1. 本計畫目前處於實驗室階段，執行進度研究成果未具實務應用性，未來可就實場應用進行進一步的探討。 2. 請說明添加生物炭如何幫助降低土壤中重金屬？ 3. 若要移除生物炭，其中的重金屬如何處理？		1. 謝謝委員建議。本年度研究為第一年，主要目的為獲得最佳化參數後，始可於未來模場型研究進行現場施作。配合生物炭增進土壤碳匯技術，模場型研究已納入未來規劃。 2. 添加生物炭並不會減少土壤中的重金屬，而是扮演重金屬穩定化角色，降低作物獲取重金屬之潛勢。生物炭的作用亦為土壤改良劑，透過其與多孔結構、表面積和土壤-生物炭相互作用有關的有效官能基，除將重金屬穩定化於土壤中，並可調適營養元素釋出。 3. 本研究從土壤”調適”出發，土壤重金屬將在施加生物炭後於土壤中被穩定化，因此未來不考慮從土壤中移除生物炭後再行脫附重金屬，原因如下： (1) 生物炭與重金屬結合後，在土壤中可穩定存在。 (2) 生物炭壽命理想上可達百年以上。 (3) 生物炭具土壤改良效果。 (4) 生物炭具土壤固碳效果。 然的確，從本團隊先前的研究可知，磁性化生物炭可由土壤中被分離移除，而酸性淋洗液和硫脲視需要時可作為有效脫附劑，可作為回收與再生生物炭之有效程序。	



委員二 1. 應考慮吸附後重金屬的可固定化時間、及是否有再釋出的問題。 2. 碳匯計算應考慮生物炭製備過程中的能耗與排碳。	1. 謝謝委員建議。為了理解生物炭中重金屬再次釋出的可能性，本計畫中施用生物炭的土壤將於固定間隔時間進行重金屬相態與可移動性分析，根據重金屬相態比例的變化來推估重金屬再釋出可能性。本計畫亦會透過批次實驗測試生物炭緩慢釋出重金屬的可能。 2. 生物炭製備過程的排碳和能耗可列入試算。然根據以往本研究群經驗，實驗室製備生物炭受限於儀器設備，碳排最大貢獻均為高溫爐電力使用且佔>95%碳排比例；此結果與放大生物炭製成之結果極不相同，於此先向委員說明。
委員三 1. 本計畫擬開發生物炭，作為重金屬污染農地使用。計畫符合減碳趨勢。 2. 建議說明使用銀合歡的原因？除了外來種入侵外，其數量、原料品質、區域分布上有什么特色？ 3. 後續建議探討產業或實場應用可行性。	1. 謝謝委員肯定。 2. 銀合歡為強勢外來入侵種，目前於恆春半島與澎湖已形成穩定群落，每年均需花費大量經費移除(2023年屏東縣政府收購價為每噸16,000元)，故其作為生物炭開發兼具移除外來入侵種與廢棄副資材再利用之功能。此外，根據本研究群先期研究，與傳統農業廢棄物(如稻殼、竹子、稻稈等)相比，銀合歡表現出更好的結構、表面積和孔體積、與更顯著的二氧化碳吸附能力。具體而言，銀合歡生物炭應為做為重金屬穩定化與增進土壤碳匯極佳之材料。 3. 謝謝委員意見，將於本計畫執行後提出。
委員四 1. P.2，有關本計畫研究方法之實驗土壤製備方式，其設定之參數包含添加之重金屬濃度、土壤含水率及培養時間等，建議宜說明其參考內容，以利相關單位瞭解其合理性。 2. P.4，針對本研究規劃之盆栽試驗內容，建議宜補充說明其研究目的，及研究內容之參數設定。 3. P.4，針對本計畫欲計算生物炭整治污染土壤過程之碳封存效益，其主要之碳封存成效來源為其植栽生長產生，其應非屬本次整治之技術範疇，另針對該執行內容產生之碳封存效益計算，未來於模場整治之執	1. 謝謝委員建議。本計畫參數設定之內容已附加於計畫書內容與表格註腳。 2. 盆栽試驗參數已完成初步規劃，後續可持續修正，而其目的主要是為了要評估施加生物炭對於降低土壤重金屬進入植物與提升植物中營養元素之可行性。 3. 我們同意委員看法。土壤黃碳相較於植物綠碳而言的確偏低，但添加生物炭後如可增進土壤有機碳含量，提升植物生長，不可否認仍對減碳作出貢獻，並符合千分之四土壤黃碳增進之國際倡議。本計畫重點仍在於生物炭增強作物對於重金屬污染土壤之調適，生物炭的添加有助於植物和微生物活動而帶來碳封存效益為本研究想觀



行略有困難。 4. 有關本研究欲採用銀合歡作為生物炭之合成材料，該項作物於我國屬外來入侵物種，針對其後續之商業發展之推行恐有潛在阻礙，建議宜說明採用該目標作物之合理性及必要性。	察之附加價值，此議題仍屬於本計畫的技術範疇，相關效益亦將就上述兩大方向進行評估。 4. 銀合歡為強勢外來入侵種，目前於恆春半島與澎湖已形成穩定群落，每年均需花費大量經費移除(2023年屏東縣政府移除收購價為每噸16,000元)，屏東縣庫存量年達300公噸，故作為生物炭開發兼具廢棄副資材再利用之功能。本研究所提創新概念即為使用外來種銀合歡生物炭，在去除該物種的同時，調適受污染土壤，促進作物健康生長，並增進土壤作為碳匯能力。整體而言，銀合歡因其生長特性目前在國內無法根絕，故推廣驗證本計畫所提之技術，除可促進綠色整治技術推廣，貢獻於淨零碳排放政策外，更能為一直無法處理的外來入侵種問題提出一創新解方。
委員五 1. 規劃完整，已有初步試驗結果。 2. 磷與生物炭之間鍵結分析。 3. 符合專案主題。	1. 謝謝委員肯定。 2. 將透過 XRD、XPS 和 FTIR 對磷與生物炭之間的鍵結進行分析，其結果將呈現在本專案報告中。 3. 謝謝委員肯定。
委員六 1. 自行製備生物炭的品質穩定性？ 2. 生物炭的環境最終宿命？生物炭所吸附的污染物的環境最終宿命？建議討論。	1. 本研究前期結果顯示，適當溫度之熱解反應所產生的生物炭，其品質相當穩定。對本實驗室過去自行合成之生物炭進行物化分析結果顯示，包含如表面官能基、元素組成與pH值等指標參數皆反應出生產之材料性質變異不大，故本研究所使用生物炭可視為具品質穩定性的材料。 2. 關於生物炭和其所吸附污染物的宿命，其關鍵因素在於生物炭的穩定性、固定機制及動力學。許多研究指出，生物炭因屬熱解後之產物，本身穩定性高，於土壤中可穩定存在多年而不易分解。另外在生物炭能否持續保留（固定或穩定）污染物，現今研究多僅進行3-5年，未來仍需要規畫長期研究針對此議題進行探討。我們期望生物炭扮演穩定化重金屬角色，長期穩定化可導致重金屬轉為不可移動態(即本計畫書中之F4或F5相態，此時重金屬即不被作物吸收，從風險控管角度已達整治目的。





112年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗申請計畫書

申請編號：

一、專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案技術編碼		LAB - R - R - R2 - M (如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-CI-B，填寫請參考附件 1-4)	
專案類別(單選)		☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型		研究主題		☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 政策類或其他	
申請機構系所		國立臺灣大學環境工程學研究所					
機構地址		臺北市大安區舟山路 71 號					
專案主持人		席行正		職等／職稱		教授	
協同主持人		簡伶朱		職等／職稱		教授	
專案名稱	中文	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究					
	英文	Application of <i>Leucaena leucocephala</i> modified biochar as a novel material for controlling the release and exposure of heavy metals in soil: From human health risk perspective					
	關鍵字	土壤、多重重金屬、NH ₄ P 銀合歡改質生物炭、可利用性養分、健康風險評估					
執行期程		自民國 112 年 12 月 15 日起至民國 113 年 11 月 29 日止					
專案主持人		姓名：席行正		E-mail：hchsi@ntu.edu.tw		專線：(02)3366-4374 手機：0958-499-588	
專/兼任人員		姓名：王映琳		E-mail：lynn12783@gmail.com		專線：(02)3366-4398 手機：0910-802-021	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估總經費		第一年申請經費	第二年申請經費	編列說明		
	1.	人事費用	315,277		(1~5 項相加之 50%為限)		
	2.	設備使用含維護費	58,100		(與計畫實驗相關)		
	3.	耗材與主要費用	528,473		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)		
	5.	行政管理費	159,150		(1~5 項相加之 15%為限)		
	6.	自籌款	0		(申請單位自行籌備款項)		
	申請補助經費(1~5 項)		1,061,000		總金額：1,061,000		
	計畫總經費(1~6 項)		1,061,000		總金額：1,061,000		

說明：

- 1. 本署以部份補助為原則，得指定不補助項目，不補助項目應為自籌款項，應自行核銷不得申請。
- 2. 非實驗性質之專案，若第一項費用編列金額超出比率，須於申請公文內向本署說明，俾利審查。
- 3. 補助專案經費編列自申請起經專案核准後，經費編列中各項費用單價與需求只可減少與下修。

專案主持人：_____（簽名或蓋章） 日期：113/11/29

（定稿本請蓋上申請單位大小





112 年度專案成果績效自評表

填表日期：113 年 11 月 29 日

一、專案基本資料

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☐ 先導型 ☒ 研究型 ☐ 模場型
研究主題	☒ 整治 ☐ 調查 ☐ 其他		
執行機構	國立臺灣大學環境工程學研究所	專案主持人	席行正
專案名稱	從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 成果		

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。

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後 半年 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	1	1	1	100	Nathan Thadeo Yoashi, Ying-Lin Wang, Zheng-Yei Hseu, Ling-Chu Chien*, Hsing-Cheng Hsi*，磷化生物炭創新合成與應用於降低污染土壤中重金屬移動性與農夫健康風險，2024 年第 38 屆環境分析研討會，高雄，May 2-3, 2024。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100	Nathan Thadeo Yoashi, Che-Jung Hsu, Ying-Lin Wang, Po-Hui Wu, Zheng-Yei Hseu, Ling-Chu Chien, Hsing-Cheng Hsi*. (2024). Novel synthesis and application of biochar for



目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後 半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學 術產出發表名稱)
							controlling release and exposure of mercury in the farmland: From human health risk perspective. Journal of Hazardous Materials (under review).
		(2)國際研討會 論文發表	1	0	1	100	Nathan Thadeo Yoashi, Ying-Lin Wang, Ling-Chu Chien*, Hsing-Cheng Hsi*, Application of novel biochar for controlling the release and exposure of mercury in the agricultural soil: From human health risk perspective. 16th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP), Cape Town, South Africa, July 21-26, 2024.
B 人	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(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					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.技術獎項(項數)						
	8.研發人員 (人數)	(1)碩士	1	0	2	100	韓宗佑、陳鈞睿
		(2)博士	1	0	1	100	Nathan Thadeo Yoashi



目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後 半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學 術產出發表名稱)
項目							
才 培 育	9.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					
10.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	成果 達成數	結案後半年 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)
項目								
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

目標達成程度			申請預估數	期中達成數	成果達成數	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
項目							
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 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)						
	5.整治成本降低(%)						
	6.提升能源效率(%)						
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)
1.投稿國際期刊 1 篇。 2.參與國內研討會發表論文 1 篇和國際研討會發表論文 1 篇。 3.培育 1 名博士生與 1 名碩士生。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)
目前未洽談合作研發、申請專利以及技術移轉。將於本計畫執行後提出。
政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)
從風險管理角度出發，開發低成本及協助臺灣政府達到管控外來入侵種銀合歡改質生物炭應用於多重重金屬土壤(砷、鎘、鉛、鉻、鎳、銅、鋅和甲基汞)之整治，並評估生物炭作為提升土壤碳匯以及降低人體健康風險之可行性。



四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
席行正	國立臺灣大學/環境工程學研究所	教授	負責計畫規劃與執行，研究方法擬定，計畫人力安排、進度	112/12/15~113/11/29
簡伶朱	臺北醫學大學/公共衛生學系	教授	人體健康風險評估，協助報告撰寫	112/12/15~113/11/29
韓宗佑	國立臺灣大學/環境工程學研究所	兼任助理	實驗架設及操作，數據分析，報告撰寫	112/12/15~113/5/31
黃莉琪	臺北醫學大學/公共衛生學系	兼任助理	數據分析，報告撰寫	113/7/1~113/8/31
陳鈞睿	國立臺灣大學/環境工程學研究所	兼任助理	數據分析，報告撰寫	113/8/1~113/10/31

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	本計畫無
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	



中文摘要

受重金屬污染的農地土壤因其對糧食安全、環境和人類健康的有害風險而受到廣泛關注。此外，氣候變遷亦改變了重金屬在土壤中的傳輸和移動性，限制了土壤生產力、營養元素的植物和生物可利用率，進而增加了健康風險。為了減輕上述風險，利用微型和盆栽試驗來評估施加未改質生物炭 (biochar, BC) 與磷酸銨改質生物炭 (ammonium phosphate impregnated biochar, NPBC) 後，對土壤中重金屬固定化、可利用性養分提升、二氧化碳捕捉與農民、孩童與成人健康風險降低之效果。本研究旨在透過材料合成以及微型和盆栽實驗，用以調查使用生物炭作為多種環境和氣候挑戰下新解決方案的影響。

由材料物化特性分析結果，顯示氮和磷之含浸使得 NPBC900 的表面積和孔體積分別增加至 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.204 \text{ m}^3/\text{g}$ ，而含氮和磷酸化官能基的含量 (如： PO_4^- 、吡啶-N、胺、吡咯-N、石墨-C、 C-NH_2^+ 和氧化-N) 也增加，此與預期之結果一致。此外，元素分析結果顯示氮、磷和氧含量分別從 0.47%、0.25% 和 9% 增加到 3.01%、4.7% 和 21.4%。有趣的是，含浸物質在生物炭表面的保留程度 (穩定性) 也讓我們發現高溫合成之 NPBC 的「緩釋」特性，僅約 8% 的總磷被釋放到液相中。

由微型試驗結果，發現生物炭具有可提供蔬菜生物可利用之營養鹽的能力。具體來說，與控制組相比，經生物炭處理的土壤中鉀和磷含量分別提高了 2.5 倍和 3 倍，證實生物炭之應用可作為低營養鹽地區氣候調適之策略。研究結果亦顯示，NPBC 具有固定化土壤中重金屬之卓越能力，其可顯著降低高生物可利用之重金屬含量，舉例來說，施加 NPBC900 於土壤中可讓 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 的殘餘相分別提高 25.5%、7.4%、25.6%、59.3%、14.1%、105.7%、61.6% 和 47.3%，使得重金屬轉移至更穩定的相態。此外，經生物炭處理的土壤在人體胃腸道可被生物利用的重金屬含量亦顯著降低 (約 90%)。

由盆栽實驗結果顯示，與控制組相比，NPBC900 具卓越的重金屬固定化能力，其能降低小白菜 (*Brassica rapa chinensis*) 從土壤中分別吸收 81%、81%、92%、92%、43%、70%、94% 和 65% 的 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg。此外，農民的健康風險亦顯著下降，非致癌和致癌風險分別降低 55% 和 76%，暴露途徑的貢獻排序如下：飲食攝取 > 皮膚接觸 > 土壤攝取。此外，與控制組相比，一般大眾經飲食攝取途徑所暴露之非風險與致癌風險則分別降低約 84% 和 91%。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

由碳封存實驗結果顯示，與控制組相比，經 NPBC700 處理後土壤的碳含量增加了 44.3%。本研究亦發現 NPBC 具有多重功能，其可作為傳統去除重金屬所使用吸附劑之實用且永續的替代品，它不僅能解決氣候變遷對農地的影響，也可作為一種適用於已開發和發展中國家的綠色永續整治技術。



英文摘要

Heavy metals (HMs) contaminated agricultural soil have received wide attention because of the adverse risks posed to food security and environmental and human health. In addition, climate change altered the transmission and mobility of HMs in the soil, limiting soil productivity and nutrients phyto- and bio-availability, hence elevating health risks. In order to mitigate the aforementioned risks, an incubation and pot experiment will be employed to showcase the impacts of biochar without any modification (BC), and ammonium phosphate impregnated biochar (NPBC) on the HMs immobilization, nutrients addition, carbon reduction, and decrease farmers and general public human health risk. This project purposed to accomplish material synthesis, microcosm and / pot experiments in order to investigate the impact of using biochar as a novel solution to multiple environmental and climatic challenges.

Results showed that nitrogen and phosphorous impregnation increased the surface area and pore volume up to $500 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.204 \text{ m}^3/\text{g}$ for NPBC900, respectively. Unsurprisingly, nitrogenous and phosphorylated function groups such as PO_4^- , pyridinic-N, amine, pyrrolic-N, graphitic-C, and C-NH_2^+ and oxidized-N were enhanced. Moreover, elemental analysis proved an increase of nitrogen, phosphorus, and oxygen from 0.47%, 0.25% and 9% to 3.01%, 4.7% and 21.4%, respectively. Interestingly, the extent to which impregnated species hold onto biochar surface (stability) aided to discovering the “slow releasing” character of the NPBC synthesized at high temperature, whereby 8% of total phosphorus was released into the liquid phase.

Microcosm experiments showcased the inherent capacity for biochar to contribute the nutrients bioavailable fractions to vegetables. Specifically, compared to the control group, biochar amendment reported up to 2.5 and 3-fold elevated potassium and phosphorus content respectively confirming applicability in low nutrients regions as a climate adaption strategy. Additionally, findings demonstrated the superior effectiveness of NPBC to immobilize heavy metals through significant drops of highly available HMs fractions. For example, NPBC900 treatment enhanced residual phase for As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, and Hg by 25.5%, 7.4%, 25.6%, 59.3%, 14.1%, 105.7%, 61.6%, and 47.3%, respectively, hence shifting heavy metals to more stable fractions. Moreover, a remarkable decrease ($\sim 90\%$) in human gastrointestinal bioaccessible heavy metals fraction was reported in biochar amended soil.



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

Pot experiments with NPBC900 demonstrated remarkable heavy metals immobilization capacity by limiting uptake to *Brassica rapa chinensis* by 81%, 92%, 92%, 43%, 70%, 94%, 65%, and 81%, of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, and Hg, respectively compared to the control group. Also, remarkable health risk reduction was achieved for farmers, where both non-carcinogenic and carcinogenic risks were reduced by 55% and 76%, respectively. Exposure pathway contribution followed the sequence: dietary intake > dermal contact > soil ingestion. Moreover, compared to control, general public health risk was reduced by 84% and 91% for non-cancer and cancer risk under the dietary intake pathway.

Also, the carbon sequestration experiment has revealed a 44.3% carbon content increase in NPBC700 biochar treatment compared to the control group. With multifaceted capabilities, NPBC emerges as a practical and sustainable alternative to conventional adsorbents in heavy metals removal technologies. It not only addresses the impact of climate change on agricultural farmland but also presents a green and sustainable remediation technology applicable in both developed and developing countries.



目次

第一章、前言	1
第二章、研究目的	3
第三章、文獻探討	5
3.1 重金屬	5
3.2 農地重金屬	6
3.3 生物炭與永續發展目標(SDGs)之關聯性	7
3.4 生物炭特性	9
3.5 氮、磷摻雜改質生物炭	11
3.6 生物炭固定化重金屬機制	11
3.7 生物炭與碳封存	12
第四章、研究方法與過程	15
4.1 研究架構	15
4.2 土壤物化特性分析	16
4.3 功能化生物炭的合成與定性	17
4.3.1 材料合成	17
4.3.2 材料定性	18
4.4 微型與盆栽試驗	20
4.5 CO ₂ 封存	21
4.6 重金屬與營養鹽之分析	22
4.7 人體健康風險評估	24
4.7.1 危害鑑定與暴露評估	24
4.7.2 非致癌健康風險	27
4.7.3 致癌健康風險	28
4.7.4 體外生物可及性試驗	29
4.8 研究進度及預期完成之工作項目(含工作進度甘特圖)	30
第五章、結果與討論	33



5.1	農地土壤物化性質分析.....	33
5.2	生物炭物化性質分析.....	35
5.2.1	比表面積及元素分析	35
5.2.2	SEM/EDS.....	35
5.2.3	XPS	35
5.3	生物炭的穩定性：磷再釋放與再吸附之動力學	41
5.4	重金屬微型試驗.....	43
5.4.1	可利用性營養元素.....	43
5.4.2	重金屬 SBET 生物可及性濃度.....	43
5.4.3	重金屬序列萃取結果.....	43
5.5	盆栽試驗.....	47
5.5.1	土壤物化特性與可利用性營養元素.....	47
5.5.2	土壤重金屬固定化.....	51
5.5.3	小白菜的生長與營養元素攝取.....	55
5.6	土壤碳排放之微型試驗.....	58
5.7	人體健康風險評估.....	64
5.7.1	農民健康風險評估.....	64
5.7.2	一般大眾(含孩童與成人)健康風險評估	65
5.8	重金屬固定化機制.....	67
第六章、結論與建議		69
第七章、參考文獻		71



圖次

圖 2-1 研究概念圖	3
圖 3-1 環境中汞物種之循環與生物累積性(Kumar et al, 2023)	6
圖 3-2 重金屬來源對農地土壤生產力之衝擊(Galal et al., 2021)	7
圖 3-3 生物炭之使用相對應之聯合國永續發展目標	8
圖 3-4 生物炭與永續發展目標(SDGs)之關係(He et al., 2022)	9
圖 3-5 生物炭在多次再生循環下鋅、鎘和鉛之吸附效率(柱狀圖)與脫附效率(點-線圖) (Tokarčíková et al., 2023)	11
圖 3-6 生物炭在土壤環境中固定化重金屬的機制(Hu et al., 2022)	12
圖 4-1 本計畫研究架構圖	15
圖 4-2 使用銨與磷改質生物炭之流程圖	18
圖 4-3 碳封存實驗的培養系統和氣體採樣設計之模型	21
圖 4-4 健康風險評估概念圖	25
圖 5-1 本研究土壤鹽基飽和百分率(Havlin, 2005)	33
圖 5-2 本研究土壤質地分類圖	34
圖 5-3 BC 和 NPBC 在不同熱解溫度(400–900°C)下 SEM 影像圖	38
圖 5-4 NPBC900 之 SEM/EDS 影像圖	39
圖 5-5 BC 和 NPBC 在 O1s、C1s、P2p 和 N1s 區段之 XPS 圖譜	40
圖 5-6 質量平衡:培養 30 天後熱解溫度對生物炭中磷之釋放潛力(含固相和液相)的影響	42
圖 5-7 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中可利用性磷的濃度	44
圖 5-8 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中可利用性鉀的濃度	44
圖 5-9 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中重金屬 SBET 生物可及性濃度	45
圖 5-10 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中重金屬序列萃取結果	46
圖 5-11 經 30 天盆栽試驗後土壤中(a)可利用性磷與氮濃度、(b)可利用性鉀濃度、(c)控制組與經生物炭處理後磷的相態分布和(d) 磷與氮釋放到液相中的含量	49
圖 5-12 經 30 天盆栽試驗後土壤中(a) As、(b) Pb、(c) Cd、(d) Cr、(e) Cu、(f) Ni、(g) Zn 和(h) Hg 的序列萃取結果	53
圖 5-13 經 30 天盆栽試驗後土壤中甲基汞之濃度	55
圖 5-14 施加生物炭對小白菜乾重的影響	56
圖 5-15 經 30 天盆栽實驗後小白菜生長情況示意圖	56



圖 5-16 本研究土壤碳排放微觀試驗 (a) 實場模擬照片 (b) 微觀培養反應器 (c) 植物生長狀況(30 天)..... 58

圖 5-17 模擬白天與夜晚微觀實驗之實體照片 (a) 模擬白天情境 (b) 模擬夜晚情境 (c) 培養 30 天後 59

圖 5-18 微觀實驗通量分析 (a) CO₂ 通量 (b) CH₄ 通量 59

圖 5-19 微型實驗平均累積 30 天排放量 (a) CO₂ 排放量 (b) CH₄ 排放量 60

圖 5-20 微型實驗土壤 CN 平衡評估 (a) 碳留存與碳損失克數 (b) 碳留存與碳損失占比 (c) 氮留存與氮損失克數 (d) 氮留存與氮損失占比 61

圖 5-21 微觀實驗土壤 CN 比例 62

圖 5-22 微觀實驗培養 30 天的植物生長狀況..... 62

圖 5-23 芳香胺與腐植質的一種可能反應(Weber et al., 1996)..... 64

圖 5-24 一般大眾於作物攝取暴露途徑下(a)非致癌與(b)致癌風險..... 67

圖 5-25 重金屬固定化機制..... 68



表次

表 3-1 使用不同富含有機成分生物炭對去除重金屬的最大吸附容量(Q_{max})和去除效率(RE) (數據來源為 Martinset al., 2019 以及 Zhanget al., 2019 之研究).....	10
表 4-1 農地土壤物化性質與元素分析	16
表 4-2 環境管理署針對土壤中各重金屬之管制與監測標準及其對應本研究中添加之濃度(mg/kg).....	17
表 4-3 材料物化特性分析使用之儀器	20
表 4-4 重金屬序列萃取方法	23
表 4-5 土壤營養元素型態萃取方法	24
表 4-6 食入作物途徑各暴露參數之數值	26
表 4-7 攝入土壤途徑各暴露參數之數值	26
表 4-8 皮膚接觸土壤途徑各暴露參數之數值	27
表 4-9 不同途徑重金屬致癌斜率因子(SF)與參考劑量(RfD)之數值.....	28
表 5-1 農地背景土壤物化性質分析.....	34
表 5-2 BC 和 NPBC 在不同熱解溫度(400–900°C)下比表面積及元素分析結果.....	37
表 5-3 經 30 天盆栽試驗後農地背景土壤物化性質分析	48
表 5-4 土壤中可利用營養元素(mg/kg).....	50
表 5-5 經 30 天盆栽試驗後土壤重金屬之生物可及性比例(%)	54
表 5-6 經 30 天盆栽實驗後小白菜食用部分之重金屬濃度(mg/kg).....	57
表 5-7 植物生長狀況量測結果(cm).....	63
表 5-8 農民於不同暴露途徑下的非致癌與致癌風險	66



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究



第一章、前言

長期的人類活動導致土壤、空氣和水被重金屬（heavy metals, HMs）所污染，包括毒性最強的汞（mercury, Hg）和甲基汞（methylmercury, MeHg）(Nriagu, 1996)。缺乏妥善處理來自工業、礦場之廢水與廢棄物的基礎設施，將導致廢棄物被棄置在地表，並造成土壤污染。這些存在於環境介質中之毒物迫切需要進行處理，特別是具有生物放大性、生物累積性、無法降解性、持久性和高毒性等特性而累積在食物鏈中各個層級的汞(Boldrocchi et al., 2021)。因此，土壤污染物固定化與穩定化技術至今已成為世界各國不斷研究的土壤污染整治策略之一。

氣候變遷將嚴重影響作物生長和營養元素供應，導致作物養分之缺乏。此外，氣溫升高、降水模式改變和極端天氣事件也會影響土壤狀況，影響必需營養元素的吸收和可利用性。另外，氣溫升高會加速土壤蒸發與養分流失，進而降低土壤濕度和養分含量(USGCRP, 2014)。不穩定的降雨模式，包括乾旱和洪水，會導致土壤侵蝕和淋洗，消耗植物生長所需的關鍵養分。另外，氣候造成土壤微生物群落變化也會影響營養元素的循環過程，進一步限制植物的養分利用率。整體而言，這些由氣候驅動的環境條件變化在很大程度上會導致作物營養缺乏，不利於其生長、產量和養分之品質(USDA, 2015)。

最理想且適用於全球各地土壤重金屬整治和保留土壤營養元素之吸附劑，應具有低成本、環境友善、高選擇性、高吸附能力、長壽命、安全性（低毒性）、可重複使用與可回收性，且本身具有提升植物可利用巨量和微量元素等特性。若以 2050 年世界淨零碳排放為目標，應優先考慮具有碳封存、減少、穩定和儲存性質的整治技術(Wang et al., 2023)。然而，吸附劑的有效性可能因不同的污染物和土壤物化特性而有所不同。

另一方面，包括農民在內的群體可能經由吸入、直接攝取和皮膚接觸途徑而暴露到落塵中的有毒重金屬(Qu et al., 2012)。評估人體接觸污染農地重金屬風險的方法之一，是計算經由皮膚接觸土壤或攝入土壤以及食物等主要暴露途徑後所產生的致癌和非致癌風險。人體生物可及的重金屬因作物類型、可食用部位以及土壤和作物中重金屬的濃度而異。公眾健康危害的產生主要是因為在食用受污染的糧食作物後，污染物會從土壤轉移到人體，因此研究使用生物炭作為綠色永續整治（Green Sustainable Remediation, GSR）的技術核心是本計畫的關鍵。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

(本頁空白)



第二章、研究目的

本研究的目的是合成新型改質生物炭，並研究探討生物炭之下列各性能(如圖 2-1)：

1. 固定化多重重金屬如鉛(lead, Pb)、砷(arsenic, As)、汞/甲基汞(Hg/MeHg)、鋅(zinc, Zn)、鎳(nickel, Ni)、鉻(chromium, Cr)、銅(copper, Cu)和鎘(cadmium, Cd)及其相關物種，避免其從污染農業土壤中進入糧食作物。
2. 強化植物和生物可利用的營養元素，包括氮(nitrogen, N)、磷(phosphorus, P)、鉀(potassium, K)、鈣(calcium, Ca)、鎂(magnesium, Mg)、錳(manganese, Mn)和硒(selenium, Se)，同時有助於二氧化碳捕獲和儲存。
3. 透過限制重金屬經由糧食作物攝取、土壤食入和皮膚接觸途徑之暴露，降低兒童、成人和農民的健康風險。

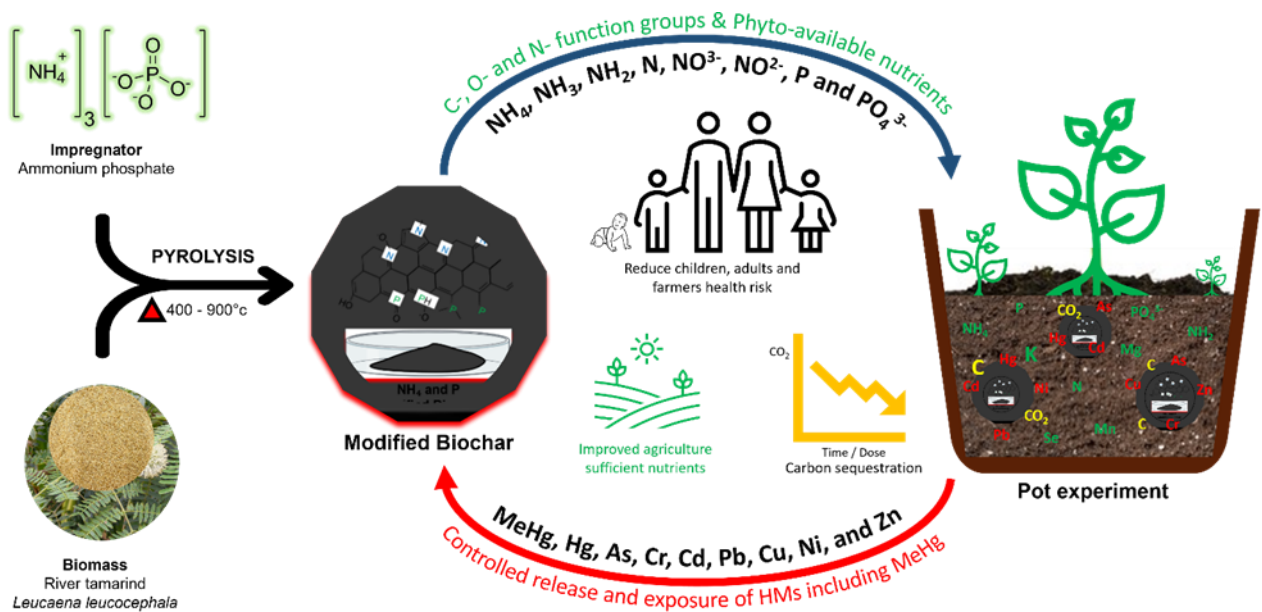


圖 2-1 研究概念圖



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

(本頁空白)



第三章、文獻探討

3.1 重金屬

重金屬為天然且具獨特性質之元素，其與其他元素最大差異在於其高原子量、高原子數以及高密度等特性(Hughes, 1985)。導致重金屬流佈於環境中的主要原因之一是人為活動如工業、農業、醫療、家戶，以及高科技廠所使用之含重金屬產品的不當排放，可能對環境健康與安全帶來風險危害(Guo et al., 2013)。根據 Gunawardena 等人(2015)與 Jyothi (2020)之研究顯示，最常為學者關注研究之重金屬包含鉛、砷、汞、鋅、鎳、鉻、銅與鎘，而值得注意的是，本研究亦將甲基汞納入研究中，主要在於其高毒性與生物累積性。在上述提及之重金屬中，砷、鎘、汞與甲基汞即使在低濃度條件下，亦會對人體具有毒性危害(Balali-Mood et al., 2021; Joseph et al., 2019)。汞、甲基汞、鎘及砷的暴露危害因其濃度低不易偵測的特點而難以估量，其毒性因而對許多家戶社區的公共健康產生了危害(Hilson, 2014; Jyothi and Farook, 2020)。許多研究亦指出，暴露時間長、高生物放大與生物累積性(圖 3-1)，以及常溫常壓下的高持久性等特點皆為影響重金屬毒性的原因。

來自工業源(如：燃煤電廠、水泥廠、金屬廠與礦廠等)的重金屬在經過廢水排放、掩埋沉積、滲漏進入地下水體或大氣沉降等多種作用機制後易進到環境並最後累積於土壤中(NHI, 2018)。汞在環境中為持久性物質，其可以無機或有機的形式存在於環境中，可同時存在液相或氣相中，同時其可以為離子態或元素態(Kumar et al, 2023)，而汞經過河川、地下水及土壤等介質進入海鮮及農作物後，容易經由人類攝取過程中進入人體並對人類健康產生嚴重危害(圖 3-1)，如汞和甲基汞可對人體中樞神經系統、消化系統、免疫系統、肺部與腎臟等造成危害，尤其還能抑止胎兒的神經發展(Diez, 2009)。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

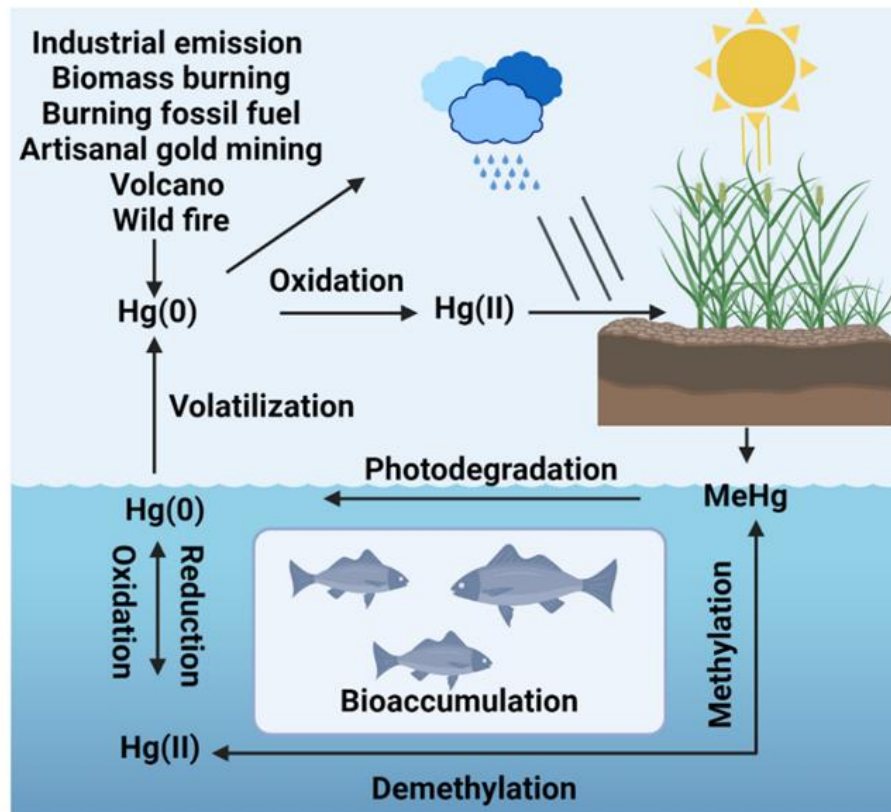


圖 3-1 環境中汞物種之循環與生物累積性(Kumar et al, 2023)

3.2 農地重金屬

近年來，由於人類活動（如：礦物開採、汽機車工業發展與煤炭燃燒等）而快速加劇農地土壤受到重金屬之污染，並因其所產生的環境、人體風險而引發全球性的關切(Gul et al., 2020; Kushwaha et al., 2018)。Galal 等人(2021)的研究顯示，受重金屬污染之農地可能出現生產力下降的情形，可能原因為受污染土壤中的可利用性養分(available nutrients)缺乏所導致（圖 3-2）。因此，開發一可同時兼具控制污染及提升可利用性養分的綠色永續復育技術迫在眉睫。

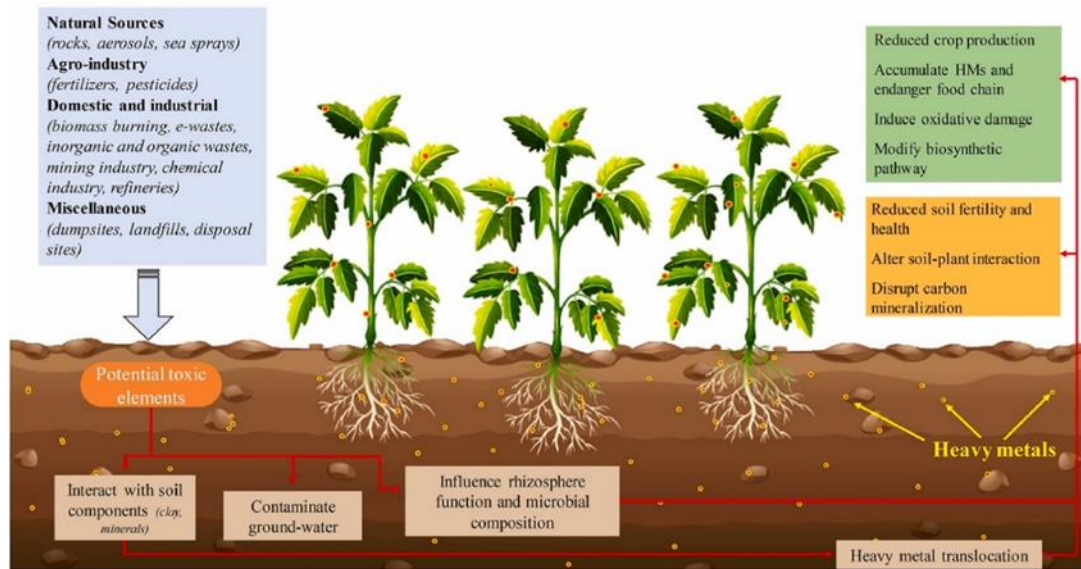


圖 3-2 重金屬來源對農地土壤生產力之衝擊(Galal et al., 2021)

3.3 生物炭與永續發展目標(SDGs)之關聯性

在缺乏或控制氧氣的環境下，以 400–900°C 熱化學分解生物質（熱解），即可合成出生物炭此種富含碳之材料(Brewer and Brown, 2012; Leng et al., 2020)。由於其高效能、具備環境友善性（其前驅物為生物質）、具成本效益、合成參數可簡易調控，並能呼應聯合國的永續發展與淨零排放之目標等特性，生物炭如今已成為最常用於處理水與土壤污染的吸附劑 (Zhang et al., 2019)。

利用生物炭作為環境友善且具有創新性的材料可對各種環境面向帶來許多好處，其中包含土壤改良、整治，以及溫室氣體減量(Xiong et al., 2022)。此種利用天然方式解決污染問題的方案能在解決能源危機、改善土壤健康，以及對永續發展目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) 達到貢獻等面向扮演關鍵角色，且同時能進一步改善整體成本效益與環境友善度（圖 3-3 及圖 3-4）(Campion et al., 2023；Singhal, 2023)。

值得注意的是，非洲、澳洲以及亞馬遜等地區都因為當地存在土壤退化、具有敏感性族群，以及對森林資源承受外在壓力等相關因素，而被指定為推廣小規模生物炭倡議之地區，藉此同時能達到永續發展目標 1 和 2 的內容(Rodrigues and Horan, 2018)。生物炭能提高土壤肥力、增強養分保留和促進有效的水管理，在促進糧食安全和永續農業方面發揮著重要作用，最終達到與消除飢餓和實現糧食自給自足相同之訴求(Supriya and Verma, 2023)。此外，其在農業行為中的應用乃透



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

過遏制有害化學物質的使用、造福農民和消費者的健康，為永續發展目標 3 做出了貢獻。

除此之外，生物炭之影響更觸及永續發展目標 6、7、12 和 13 之內容，乃是透過增進土壤保水能力、減少灌溉需要、促進水利用率，以及熱解程序產生可再生能源等方式達成(Neogi et al., 2022)。將其整合進廢棄物管理的概念中，可促進循環經濟、降低環境污染以及扮演環境重要碳匯角色，能有效地達到碳封存、溫室氣體減量、保存生物多樣性和鼓勵工業創新的目標，這種多面向的應用符合永續發展目標 9 和 15 的內容，不僅能強化土壤以抵禦極端天氣，亦有助於氣候調適和永續土地管理(Mazarji et al., 2023；Xu et al., 2023)。

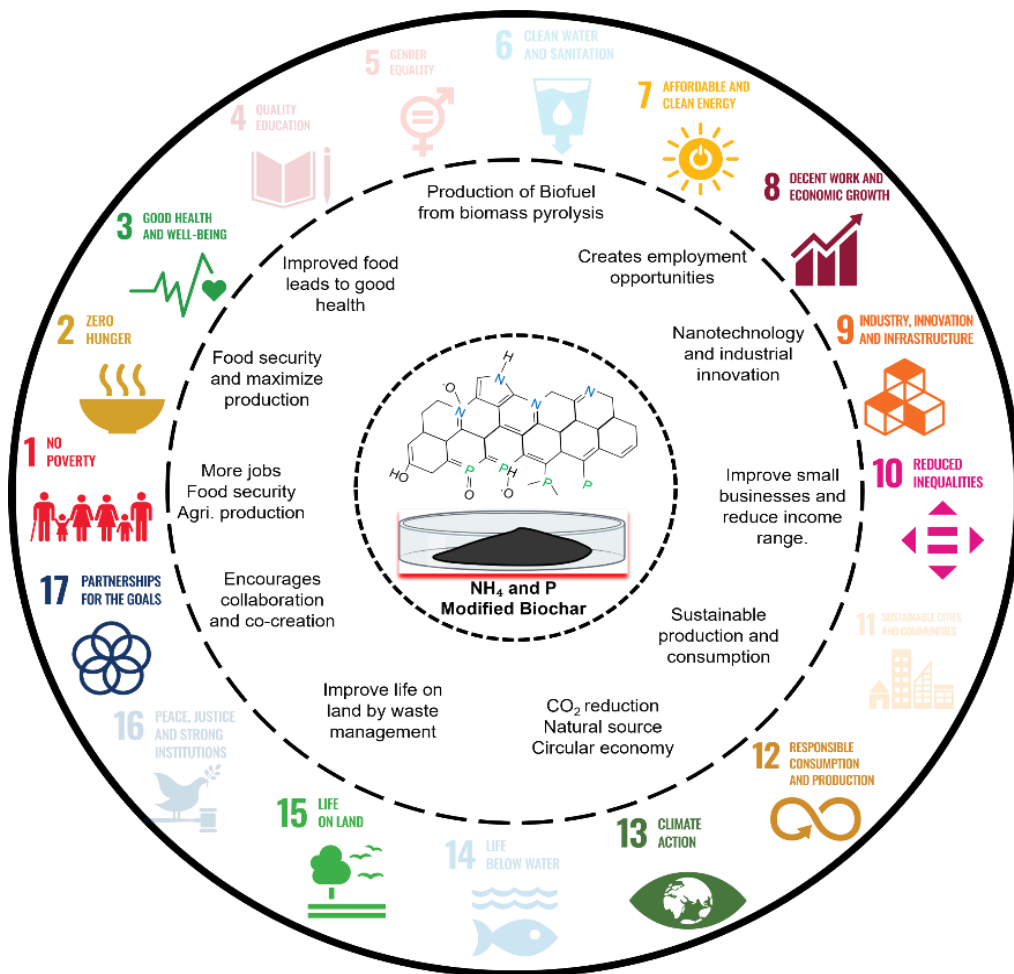


圖 3-3 生物炭之使用相對應之聯合國永續發展目標

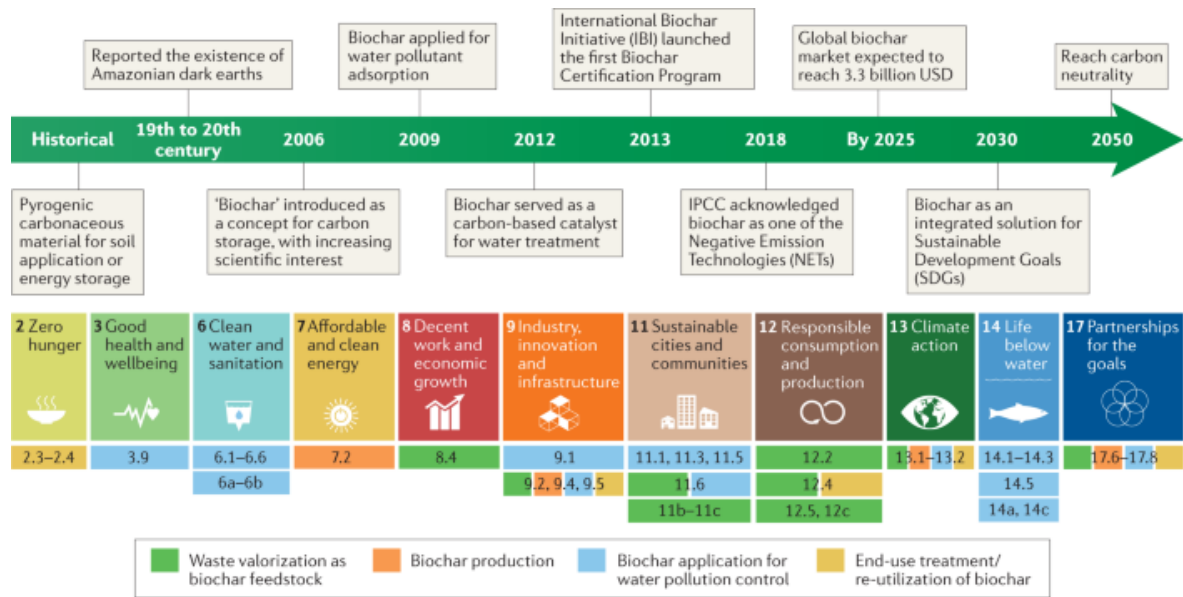


圖 3-4 生物炭與永續發展目標(SDGs)之關係(He et al., 2022)

3.4 生物炭特性

理論上，與市售吸附劑如活性碳（比表面積可達 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）相比，生物炭的比表面積並不算高，約為 $340 \text{ m}^2/\text{g}$ (Anderson et al., 2021)。儘管如此，許多研究已證明生物炭的官能基能使其成為具競爭性的吸附劑(Hsu et al., 2021; Janu et al., 2021; Li et al., 2020)，其官能基包含羥基、磷酸、胺基、巰基、含氧烷基與 O-C-O 碳異構體等。許多研究結果亦表明使用不同前驅物合成的生物炭對重金屬皆具有高去除率，其中汞去除率更可高達 90% 以上，證明了生物炭是可用於移除受污染水體與土壤中重金屬的良好吸附劑（表 3-1），此外，生物炭與常見市售吸附劑相比成本更為低廉，在材料選擇的成本效益上更具優越性 (Thompson et al., 2016)。生物炭作為可再生材料符合綠色及永續導向型整治（Green and Sustainable Remediation, GSR）之目標，可提供永續消費及促進產品再利用之優勢，如圖 3-5 所示(Ma et al., 2019；Tokarčíková et al., 2023)。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

表 3-1 使用不同富含有機成分生物炭對去除重金屬的最大吸附容量($Q_{\max}$)和去除效率(RE) (數據來源為 Martinset al., 2019 以及 Zhanget al., 2019 之研究)

Biochar	Contaminants	$Q_{\max}$ (mg/g)	RE (%)	Reference
Corn straw	As 、Cd	10	91	Wang et al. (2021)
Rice straw	Cd	20	76.6	Wang et al. (2022)
wheat straw	Cd 、Pb	63.3	n.a.	Cui et al. (2016)
Bamboo	Cd	154.2	82.2	Wang et al. (2018)
Canna Indica	Cd	63.3	94.1	Cui et al. (2016)
Brazilian pepper	Hg	15.1	94	Dong et al. (2013)
Cotton seed	Hg	n.a.	> 95	Liu et al. (2016)
Corn cob	Hg	n.a.	> 95	Liu et al. (2016)
Soybean stem	Hg	86.4	74.5	Kong et al. (2011)
Bamboo	Hg	248.1	99.1	González and Pliego-Cuervo (2014)
Wheat straw	Hg	10.5	98.1	Tang et al. (2015)
Oil Palm	Hg 、Zn 、Pb	74	80	Vakili et al. (2014)

$Q_{\max}$: Maxmium adsorption capacity; RE: removal efficiency; n.a.: not available

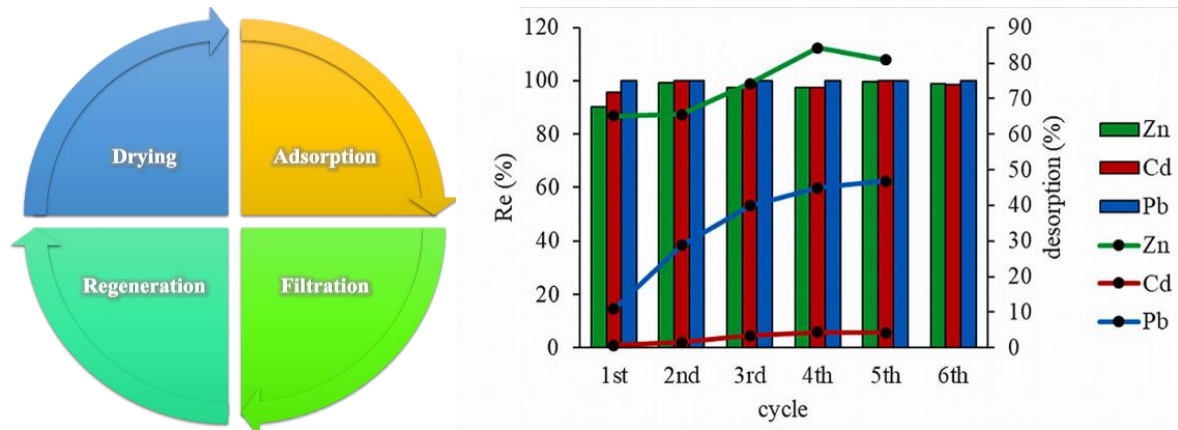


圖 3-5 生物炭在多次再生循環下鋅、鎘和鉛之吸附效率(柱狀圖)與脫附效率(點-線圖) (Tokarčíková et al., 2023)

3.5 氮、磷摻雜改質生物炭

在過去 20 年間，氮與磷已被證實是植物生長所需極為重要的關鍵營養素，磷缺乏將造成作物減產、根部生長不佳、植物吸收養分能力下降與擾亂土壤微生物群，最終將導致植物和人類之健康風險(Carstensen et al., 2018; Meng et al., 2021)。然而，土壤中與氮 (NH_2 , NH_3 , NH_4N , NO_2^- , NO_3^-) 和與磷有關之物種，已有相關報導證實其顯著下降的主因之一為受到氣候變遷的影響(USDA, 2015; USGCRP, 2014)。就我們所知，目前國內尚未有利用銨與磷單一步驟改質生物炭來處理多重重金屬(包含甲基汞)污染農地土壤之相關研究。

3.6 生物炭固定化重金屬機制

生物炭、土壤和重金屬之間的相互作用會導致不具溶解性化合物或複合物之生成，這些物種透過固定化機制作用後，即不再以溶解態形式存在於水體中。圖 3-6 呈現重金屬被生物炭固定化的作用機制，包括靜電吸引、表面螯合、氧化還原、離子交換、沉澱和物理吸附等(Hu et al., 2022)。吸附在上述過程中扮演一個關鍵步驟，而使重金屬最終透過上述多方面的交互作用將自身固定在生物炭的多孔結構中。生物炭的高比表面積和多孔性質也提供了豐富的活性（結合）點位，將有利於重金屬的固定化。此外，生物炭表面存在的帶電官能基與帶相反電荷的金屬離子之間的靜電相互作用亦對重金屬之去除有顯著貢獻。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

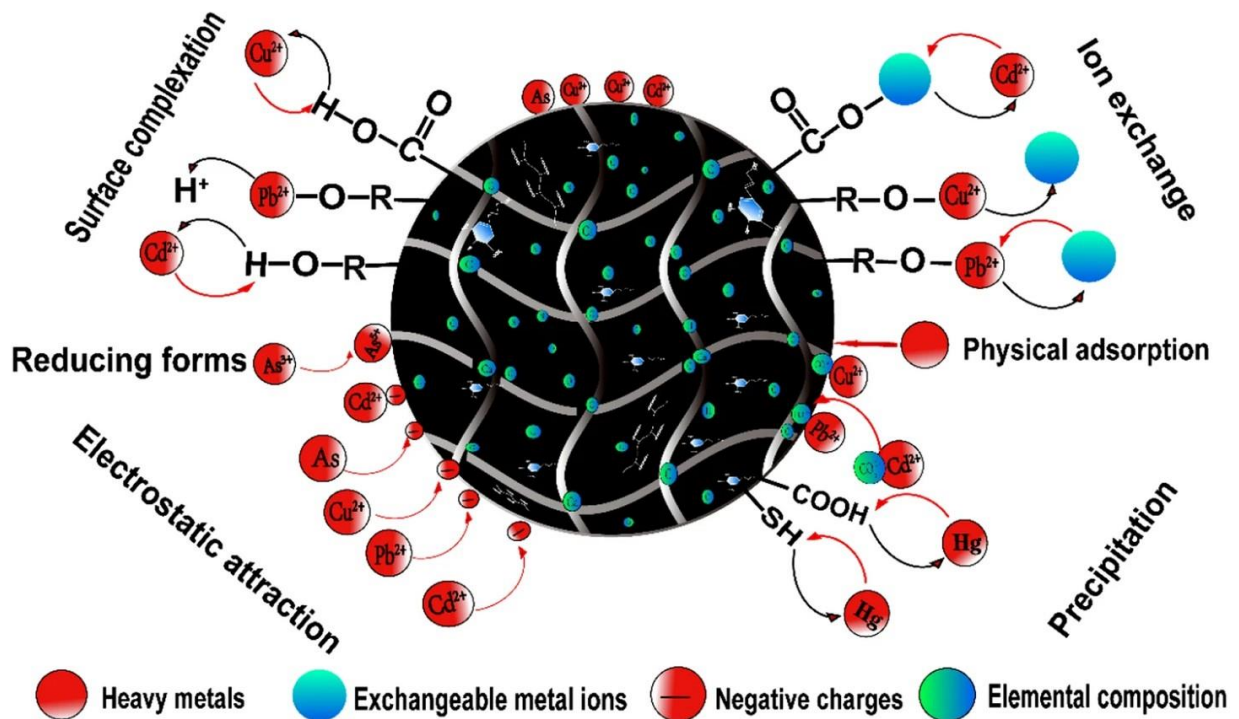


圖 3-6 生物炭在土壤環境中固定化重金屬的機制(Hu et al., 2022)

3.7 生物炭與碳封存

自《巴黎協定》問世以來，淨零排放（圖 3-4）已成為普遍認知的全球目標(Wang et al., 2023)，碳捕獲、利用和封存（carbon capture, utilization, and storage, CCUS）已被視為實現淨零碳排的重要封存策略(Jiang et al., 2020)。土壤管理的重要性不言而喻，傳統上是使用化肥、生物質或耕作方法來管理土壤(Dheri and Nazir, 2021)，而今生物炭的問世為土壤管理增添了新的選擇，即土壤可作為眾多固碳途徑的終點，其擁有超過全球植被和大氣總和的最大有機碳庫(Paustian et al., 2016)。

由於其獨特的特性和環境影響，生物炭在一系列潛在解決方案中成為突出且具競爭力的選項之一(Lehmann et al., 2021)。生物炭是一種穩定的碳型態，不僅可以在土壤中持續存在數十年(尤其是含低氫/有機碳比值之高溫熱解生物炭)，還可以改善土壤品質和微生物活性，進而降低土壤的碳排放量(Luo et al., 2023; Wang et al., 2016)。生物炭在土壤中的效果與其原料和熱解條件有關(Ginebra et al., 2022; Stylianou et al., 2020)，而從牲畜糞便到農業廢棄物皆可作為其原料的來源。

利用生物炭改善土壤品質的研究已持續數十年(Ginebra et al., 2022)。然而，將



生物炭作為緩解氣候變遷的策略卻是近年來相對新興的議題(Lehmann et al., 2021)。因此，生物炭對土壤溫室氣體排放的影響經常存在爭議，尤其是實驗室內的研究結果和實場試驗之間的爭論(Mosa et al., 2023)。例如，Yin 等人(2021)以富氮生物炭進行了實場測試和實驗室培養實驗，發現其在兩種環境下對土壤二氧化碳排放的影響是相反的。另外，目前生物炭對環境的影響和其碳封存潛力仍尚未有全面性的評估和開發(Chen et al., 2022; Wan et al., 2020)。為了評估在土壤污染整治過程中添加生物炭的額外效益，本計畫將透過進行室內微環境培養的方式，來檢驗其對溫室氣體減排之潛力。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

(本頁空白)



第四章、研究方法與過程

4.1 研究架構

圖 4-1 為本計畫之研究架構圖，主要內容包括文獻回顧、農業土壤樣本處理及物化特性分析、材料合成與特性分析、盆栽實驗、CO₂ 微環境試驗、土壤和植物營養元素分析、施加生物炭後重金屬之分析，以及應用生物炭前後人體健康風險評估改善之可行性。

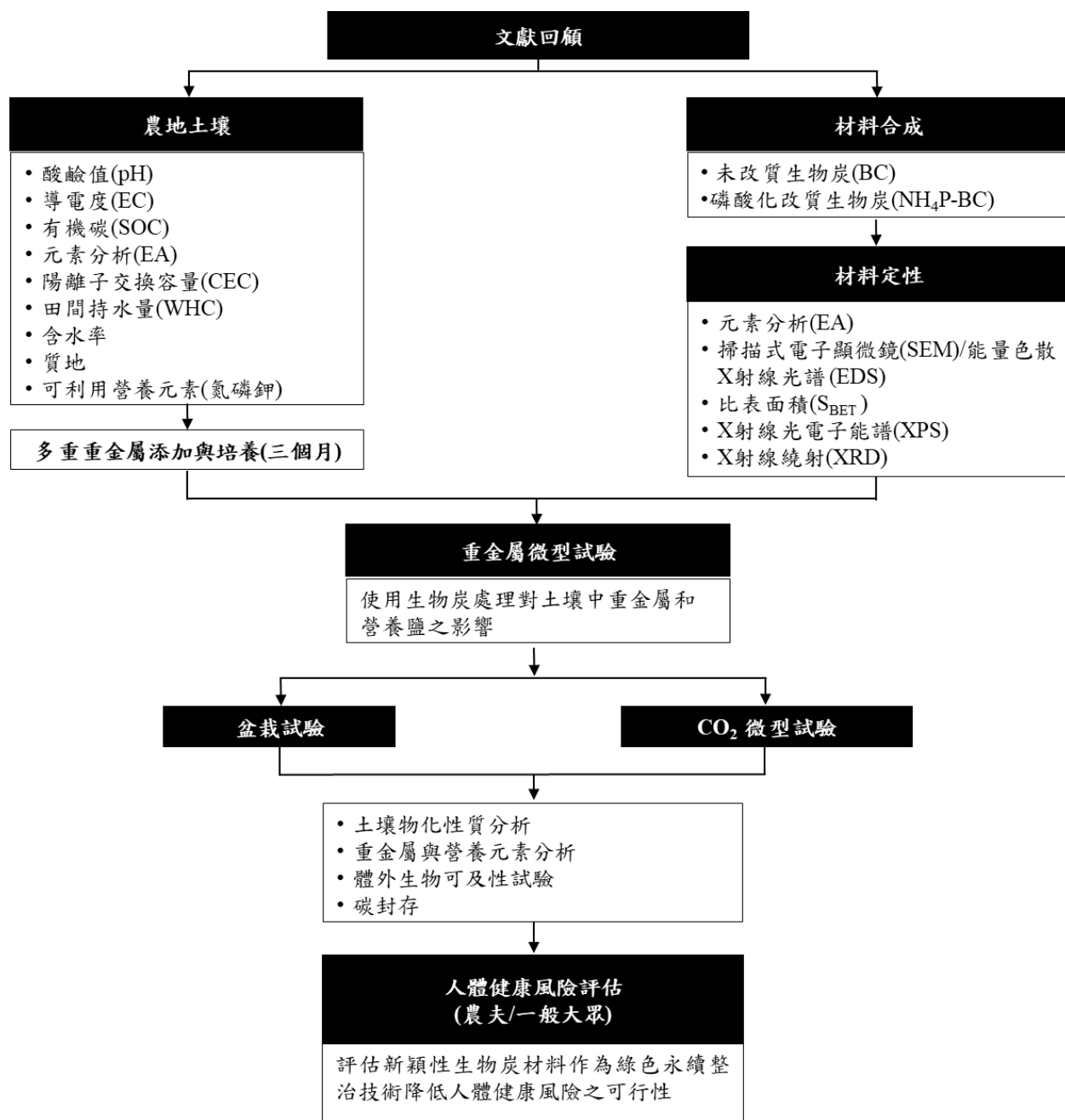


圖 4-1 本計畫研究架構圖



4.2 土壤物化特性分析

本研究採集來自臺灣宜蘭農地（24°45.17N 121°43.37E）之表層土壤（0–20 公分），宜蘭地區年平均降雨量超過 2,700 毫米，氣溫介於 14–32°C，最高與最低氣溫分別出現在夏季與冬季。將採集土壤運回實驗室完成陰乾、研磨及過篩並保存於乾淨夾鏈袋中，表 4-1 呈現該採集土壤物化性質與元素分析之初步結果，顯示其偏中性且具較低之有機碳含量，由粒徑分析結果顯示其土壤質地主要為壤土。此外，本研究將含不同重金屬之試劑添加至土壤中（表 4-2），使各重金屬之濃度相較於土壤管制標準高出約兩倍，同時土壤含水率須維持在 60% 之田間持水量下培養三個月時間，才能進行後續盆栽試驗。

表 4-1 農地土壤物化性質與元素分析

Parameter	Quantity	Parameter	Quantity
pH	7.7	BSP (%)	77.9
FC (%)	18.4	Sulfur (%)	ND
MC (%)	3.0	Carbon (%)	0.4
SOC (%)	0.4	Oxygen (%)	4.5
EC (mS/m)	19.5	Nitrogen (%)	0.1
CEC (cmol/kg)	6.4	Hydrogen (%)	0.5

FC: field capacity; MC: moisture content on dry basis; SOC: soil organic carbon; EC: electric conductivity, CEC: cation exchange capacity; BSP: base saturation percentage



表 4-2 環境管理署針對土壤中各重金屬之管制與監測標準及其對應本研究中添加之濃度(mg/kg)

HMs	Soil control standard ^a	Farmland soil control standard ^b	Farmland soil monitoring standard ^c	Spiking concentration	Chemicals
Ni	200	-	-	400	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Cr	250	-	-	500	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Cu	400	200	120	400	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O
Cd	20	5	2.5	10	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
Zn	2000	600	260	1200	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
As	60	-	-	120	Na ₃ AsO ₄ ·12H ₂ O
Pb	2000	500	300	1000	Pb(NO ₃) ₂
Hg	20	5	2	10	Hg(NO ₃) ₂

^a Normal soil control guidelines without special land use

^b Control guidelines where the soil is used to grow food crops

^c Monitoring guidelines for the soil where food crops are grown

4.3 功能化生物炭的合成與定性

秤取乾燥底泥 20 g 放入 50 mL 燒杯中，加入 20 mL 去離子水（水土比 1:1），攪拌數次後靜置 1 小時，再以 pH meter（SunTex SP-2300）量測之。測量前 pH meter 先以 pH = 7.0 ± 0.5 之中性緩衝溶液進行零點校正，再以相差 2 至 4 個 pH 值單位之酸性或鹼性緩衝溶液進行斜率校正。

4.3.1 材料合成

磷酸化改質生物炭（phosphorylated biochar, NH₄P-BC）會由過去實驗所使用的單一步驟加熱法來合成(Hsu et al., 2021)，將洗淨烘乾及均質化（18–60 mesh）之銀合歡（*Leucaena leucocephala*）生物質，以 1:10 的比例浸泡在 0.5 M 的磷酸二氫銨（NH₄H₂PO₄）溶液中 24 小時後，在 50 °C 烘箱中乾燥，接著，生物質會在 400–900°C 的管式高溫爐（MC-2438P, Dengyng）中，通入 50 mL/min 的氮氣熱解 1 小時（圖 4-2），而本研究選用銀合歡同時也是為了能協助臺灣政府



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

達到管控外來入侵種之目的；控制組之生物炭 (biochar, BC) 則不會進行改質。所有產物會以去離子水清洗 5 次，乾燥後會再通過 30–60 mesh 篩網使其均質化，產率會由公式 1 進行計算。

$$\text{Yield (\%)}_{\Delta T} = \frac{M}{M_{YHH} + M_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}} \times 100 \quad (1)$$

其中， ΔT 代表在特定熱解溫度下，可產出的生物炭與輸入的生物質之質量比率； M 代表熱解後產出的生物炭乾重(g)； M_{YHH} and $M_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}$ 則分別代表銀合歡生物質與磷酸二氫銨之乾重(g)。

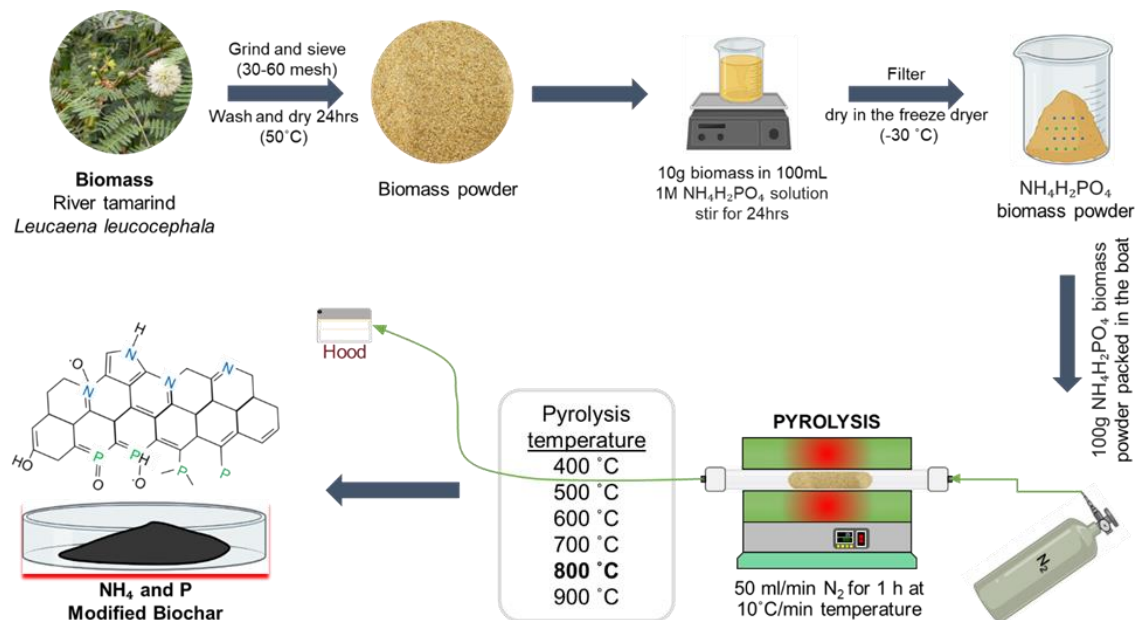


圖 4-2 使用銨與磷改質生物炭之流程圖

4.3.2 材料定性

所有材料會使用下列儀器進行物化分析，包含 BET 比表面積、孔體積與孔徑分布、元素分析儀 (elemental analysis, EA)、掃描電子顯微/X 射線能譜分析法 (scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry, SEM/EDS)、X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 與 X 射線繞射 (X-ray diffractometer, XRD)。所有使用到之儀器規格均詳細條列於表 4-3 中。

(一) 吸附材比表面積、孔體積與孔徑分布



使用比表面積分析儀 (Micromeritics, ASAP 2020)，在 77 K 下量測氮氣等溫吸附曲線進而評估材料比表面積、孔體積與孔徑分布。在進行分析前先將樣品以 150°C 下去氣 (degassing) 15 小時，以確保樣品內無多餘水氣及不純物，之後在氮氣分壓 0.05–0.3 atm 下進行氮氣吸附。比表面積會根據 ASTM D4820-96a 所建議之 BET 方程式計算，微孔表面積 (S_{Micro}) 與微孔體積 (V_{Micro}) 則根據 t -plot 法做估算，而中孔及大孔的孔徑分佈則藉由 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 方法測定。

(二) 元素分析儀

元素分析儀用以測定材料的元素含量，包含碳、氫、氮、氧和硫之定量。CHNS 分析將在可控制環境中將所有碳、氫、氮和硫元素轉換為其各自的氧化物(即 CO_2 、 H_2O 、 NO_x 和 SO_x)來進行，同時，將使用熱導檢測器來記錄排放的氣體。對於氧含量部分，樣品將在無氧環境下以富含碳含量的物質進行高溫燃燒，接著透過劑量方式評估過程中產生的 CO_2 和 CO 後推估出氧氣之含量。

(三) 掃描電子顯微/X 射線能譜分析法

使用配有能量色散 X 射線光譜儀 (EDS) 的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 來探討與解析所合成材料的表面形態。SEM 提供材料表面高解析度影像，能夠觀察表面結構的細節，而 EDS 透過成像技術提供有關表面元素組成的資訊。為了激發生物炭發射特徵 X 射線，電子束將被引導到材料上。當入射束與材料中的原子相互作用時，來自內殼的電子可能會被激發並噴射，產生電子電洞。隨後，來自外殼的電子填充該空穴，並以 X 射線的形式釋放能量。所有材料樣品在使用 SEM/EDS 分析之前都會在 105°C 下烘乾 24 小時並塗上碳，而在分析時則可應用不同的放大/縮小倍率從不同的縮放區域觀察材料之特性。

(四) X 射線光電子能譜及 X 射線繞射

包含峰值 (C_{1s} 、 N_{1s} 、 O_{1s} 、 S_{2p} 和 P_{2p}) 和晶體種類在內的官能基分析將分別使用 X 射線光電子能譜和 X 射線繞射進行鑑定。使用 400 W、15 kV 之 Al α 射線作為 X 光源進行全區與微區測定，全區測定之結果可得知活性碳表面所存在之元素與相對含量，微區測定分別針對不同峰值之圖譜掃描進行解析，以便進行後續吸附材表面官能基判讀之工作，但分析之前所有樣品皆需在 105°C 下乾燥 24 小時。此外，以 2 θ 角度分析 XRD 譜。所有分析之目標主要是確認官能基、化學成分和生物炭形態，以評估氮和磷浸漬是否成功。



表 4-3 材料物化特性分析使用之儀器

Analysis item	Manufacturer	Model
BET analysis (surface area (S_{BET}), pore volume (V_{total}), pore distribution)	Micromeritics	ASAP2420
Elemental analysis (EA)		
C, N, H, and S	Elementar	Vario EL cube
O	ThermoFisher	Flash 2000
Morphology and elemental mapping		
SEM	Hitachi	S-4800
EDS for phosphorous mapping	Bruker	FQ5060
Functional group analysis		
XPS	VG Scientific	ESCALAB 250
Crystal species analysis		
XRD	Rigaku	Ultima IV

4.4 微型與盆栽試驗

以 1% 的劑量將 BC (BC400, BC600, BC800) 和 NPBC (NPBC400, NPBC500, NPBC600, NPBC700, NPBC800, NPBC900) 添加於 500 g 污染土壤中進行整治，並充分混合以確保均質化；控制組 (control) 的土壤則不會添加 BC 和 NPBC。所有試驗都會進行三重複試驗。微型試驗會用來研究生物炭的應用對重金屬固定化和生物可利用性之影響，以便於根據最佳參數來縮小條件範圍。不同生物炭處理之土壤都會在有控制條件之溫室 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) 中培養 30 天，田間持水量維持在 60%，以避免重金屬釋出和土壤性質改變。

盆栽實驗執行方式為每個盆栽設計容納 1000 g 污染土壤，並等量地種植 10 顆小白菜 (*Brassica rapa chinensis*) 種子，在經過 10 天的發芽後，會接著間苗並保留三株健康植株；在試驗過程中，每個盆栽每兩天澆水一次使田間持水量維持在 60%，且所有植物都將在有控制條件之溫室中種植 30 天。最後，收穫後的植物經過清洗、乾燥並過篩以確保其均質性，並進行後續重金屬及營養元素之分析。

4.5 CO₂ 封存

固碳實驗的目的是為檢視 BC 和 NPBC 對土壤 CO₂ 排放的影響，並探討適宜的生物炭熱解溫度和施用量，以達到最佳減量效果。另外在微型生態實驗中會進一步研究改質生物炭對農業土壤、作物生長和溫室氣體減量的影響。

4.5.1 土壤前處理與培養系統之設計

用於盆栽試驗中的土壤樣品也將用於研究碳封存。實驗前，土壤在 25°C 下培養 7 天，並保持 60% 田間持水量以恢復微生物活性(Yang et al. 2022)。用於生物炭和土壤培養實驗的土壤，會將其磨碎並過篩至粒徑 $<2\text{ mm}$ ；微型生態實驗（含土壤、生物炭和蔬菜）將使用不過篩的土壤，原因有兩個：(1)以此模擬實際農業環境；(2)透過改善土壤通氣性和孔隙度來促進蔬菜生長。

培養系統的設計是為了模擬農業環境，以評估在土壤中大範圍添加環境奈米材料的可行性和優點。該系統由裝有合成空氣和 420 ppm CO₂ 的氣體鋼瓶、流量計和氣流分配器組成，依序連接到八個反應器。反應器是由 1 L 的血清瓶改良而成，其內部裝有生物炭和土壤的混合物，每個蓋子上開有一個微孔，以供氣密針進行氣體採樣，底部另有一片尼龍濾膜。預計進行的培養和採樣的設計如圖 4-3 所示。培養實驗設計在 60% 田間持水性和 25°C 下進行 30 天，而系統中央處有一燈管（6500K、14 W）模擬每天 12 小時之光照。土壤含水量會從一參考用反應器進行破壞性採樣來測量，並以其含水量變化作為其他反應器補充水量的依據。

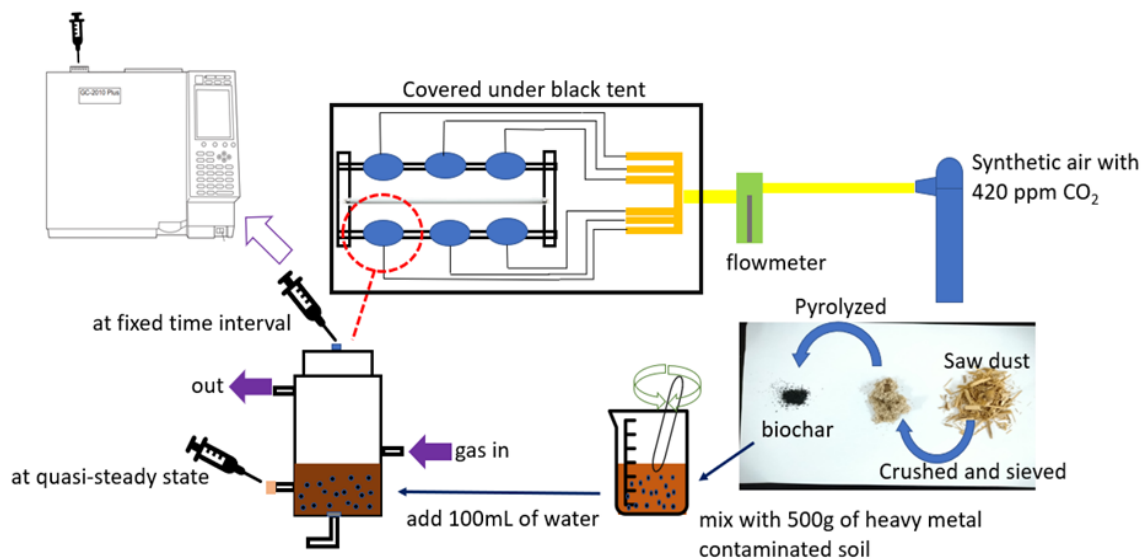


圖 4-3 碳封存實驗的培養系統和氣體採樣設計之模型



4.5.2 土壤氣體排放量測

在培養的過程中，土壤的氣體排放濃度會在特定時間點（前兩週為每週兩次，其餘時間則每週一次）透過氣相層析儀（Shimadzu, GC-2010-plus）結合火焰游離檢測器（flame ionization detector, FID）和熱導率檢測器（thermal conductivity detector, TCD）測量，而氣體通量將使用 Toczydlowski 等人 (2023) 所提出的靜態腔室法(公式 2)進行量化。具體來說，使用氣密針從反應器的頂部(圖 4-3)取樣，並於一小時間隔後再取一次。另外，還會從下側的開口取樣以測得土壤內的氣體濃度。

$$F = \frac{V}{A} \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (2)$$

其中， V 是土壤表面以上的空間體積， A 是土壤表面積，而 dC/dt 是氣體濃度的變化率。

4.5.3 生物炭添加後的土壤碳平衡

培養後的土壤-生物炭混合物經冷凍乾燥後，會藉由元素分析儀定量總碳。培養前後的碳含量值分別記為 C_O 和 C_R 。由於實驗過程中環境條件沒有顯著變化，故可假設實驗過程中的碳損失主要為有機碳(Raza et al., 2021)。以 CO_2 和 CH_4 的形式造成的碳損失會根據累積排放量計算，記為 S_C 。以 TOC 分析儀測定滲濾液的碳含量，記為碳損失 S_L 。經冷凍乾燥和粉碎後，透過植物獲得的碳也將以元素分析儀測量，記為 C_V 。基於質量守恆，可建立一碳平衡公式(如公式 3)，考慮到植物的影響，生物炭固碳潛力的粗略計算如公式 4 所示。

$$C_R = C_O - S_C - S_L \quad (3)$$

$$(C_R + C_V)_{\text{biochar}} - (C_R + C_V)_{\text{control}} = \text{Carbon sequestration potential} \quad (4)$$

4.6 重金屬與營養鹽之分析

4.6.1 重金屬分析

不同序列萃取法將用於各重金屬之相態分析，可分成砷(Wenzel et al., 2001)、汞(Neculita et al., 2005)與其他一般重金屬（鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅）(Sutherland and Tack, 2003)，而不同重金屬的相態分法、使用的萃取劑與萃取條件則詳如表 4-4 所示。待萃取完成後，殘餘態部分需先使用王水進行微波消化



(NIEA S301.61B)，再連同各相態萃取液上機分析，其中砷、鎘、鉻、銅、鎳、鉛和鋅使用感應耦合電漿光學發射光譜儀 (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) 進行分析，而汞則使用冷蒸氣原子螢光光譜儀 (cold vapour atomic fluorescence spectroscopy, CVAFS) 分析；此外，固相和液相甲基汞部分則需先分別依 NIEA S341.60B 和 NIEA W540.51B 方法進行萃取後，再利用 CVAFS 上機分析。

表 4-4 重金屬序列萃取方法

HM	Fraction	Extractant	Time (hr)	Temp. (°C)	S/L ratio
Hg	F1(H ₂ O soluble)	DI H ₂ O	2	30	1:10
	F2(Exchangeable)	0.5M NH ₄ Ac-EDTA	2	30	1:10
	F3(Organic)	0.2M NaOH	2	30	1:10
		4% CH ₃ COOH			1:10
	F4(Residual)	2 mL Conc. HNO ₃ + 6 mL HCl	1	150	1:16
Cd	F1(Acid-exchangeable)	0.11 M CH ₃ COOH	16	30	1:20
Cr					
Cu	F2(Reducible)	0.5 M NH ₂ OH·HCl + 2 M HNO ₃	16	30	1:20
Ni		(pH 1.5)			1:12.5
Pb	F3(Oxidizable)	8.8 M H ₂ O ₂ (pH 2)	8	85	1:10
Zn		1 M CH ₃ COONH ₄	16	30	1:25
	F4(Residual)	2 mL Conc. HNO ₃ + 6 mL HCl	1	150	1:16
As	F1(Sorbed nonspecifically)	0.05M (NH ₄) ₂ SO ₄	4	30	1:25
	F2(Sorbed specifically)	0.05M (NH ₄)H ₂ PO ₄	16	30	1:25
	F3(Amorphous + poor crystal)	0.2M NH ₄ -oxalate buffer (pH 3.25)	4	30	1:25
	F4(Well crystal)	0.2M NH ₄ -oxalate+0.1M C ₆ H ₈ O ₆	0.5	96	1:25
	F5(Residual)	2 mL Conc. HNO ₃ + 6 mL HCl	1	150	1:16

S/L ratio: solid to liquid ratio



4.6.2 營養元素分析

本研究亦分析土壤中植物所能吸收之營養元素部分，包含氮、磷、鉀、鈣、鎂、錳和硒等，主要參考 Moir 和 Tiessen (2007) 和 Hedley 等人 (1982) 所提出之分析方法，簡言之，使用由弱到強的萃取劑，分別為 0.5 M NaHCO₃ (pH 8.5)、0.1 M NaOH、1 M HCl、濃 HCl 與 H₂SO₄/H₂O₂ 來分析可移動型態到穩定型態可利用性養分，萃取方法如表 4-5 所示，並使用紫外-可見光分光光度計 (UV-VIS Spectrophotometer) 分析萃取液中營養元素之濃度 (Moir and Tiessen, 2007)。

表 4-5 土壤營養元素型態萃取方法

Fraction	Extractant	Time (h)	Temp.(°C)	S/L ratio
Labile	0.5 M NaHCO ₃ (pH 8.5)	16	30	1:30
	0.1 M NaOH	16	30	1:30
	↓ 1 M HCl	16	30	1:30
	Concentrated HCl	0.33	80	1:15
Non-labile	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	1	360	1:5

S/L ratio: solid to liquid ratio

4.7 人體健康風險評估

4.7.1 危害鑑定與暴露評估

本研究探討使用 NH₄ 和 P 改質生物炭降低人體健康風險之可行性，評估目標污染物包含砷、鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅、汞與甲基汞，暴露評估族群為農民與一般大眾（包含孩童與成人），其中農民之暴露途徑除了食入種植於受重金屬污染土壤之作物外，還需包含在農地工作期間之土壤攝入以及皮膚接觸途徑之風險，而一般大眾則僅需考慮食物攝入途徑，主要因為一般大眾較可能透過該途徑攝入土壤中所含之重金屬。整體健康風險評估概念圖如圖 4-4 所示。

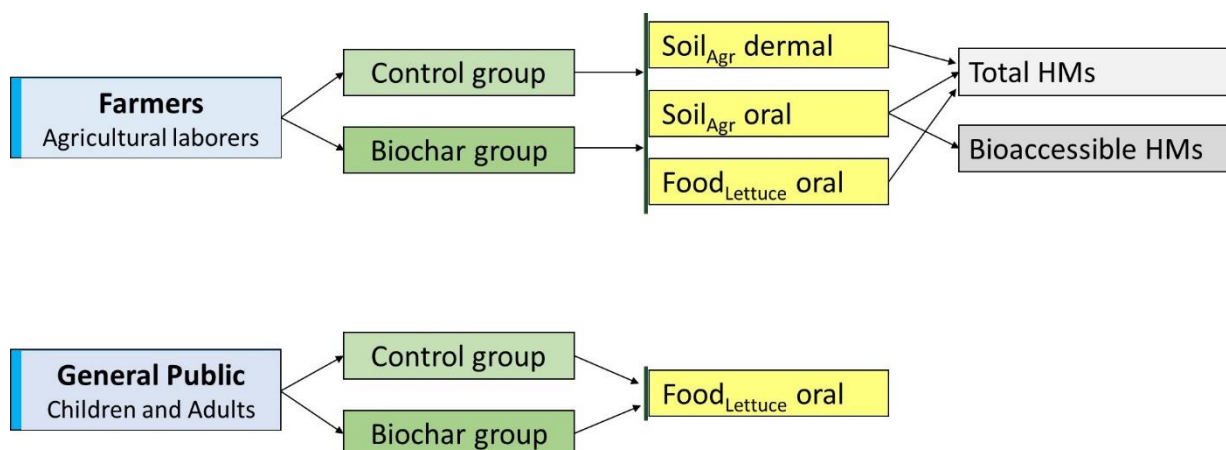


圖 4-4 健康風險評估概念圖

作物食入、土壤攝入與皮膚接觸途徑之平均每日攝入量將以公式 5-7 來估算。

$$ADD_{\text{oral-food}} = C_{\text{food}} \times \left(\frac{IR_{\text{food}} \times ED}{BW} \right) \times \frac{EF}{AT} \times CF \times FI \quad (5)$$

$$ADD_{\text{oral-soil}} = C_{\text{soil}} \times BA \times \left(\frac{IR_{\text{soil}} \times ED}{BW} \right) \times \frac{EF}{AT} \times CF \times FI \quad (6)$$

$$ADD_{\text{dermal-soil}} = C_{\text{soil}} \times AF \times ABS_d \times CF \times EV \times \left(\frac{SA \times ED}{BW} \right) \times \left(\frac{EF}{AT} \right) \quad (7)$$

其中， C_{food} 與 C_{soil} 為糧食作物與土壤中重金屬濃度(mg/kg)；BA 為生物可及性比例(unitless)； IR_{food} 與 IR_{soil} 為糧食作物與土壤攝食率(mg/day)；ED 為暴露期間(year)；BW 為體重(kg)；EF 為暴露頻率(day/year)；AT 為暴露發生之平均時間(day)；CF 為轉換因子(kg/mg)；FI 為從污染源的攝食分率(mg/kg)；AF 為皮膚黏附因子(mg/cm²)； ABS_d 為皮膚接觸土壤之吸收值(unitless)；EV 為事件發生頻率(events/day)；與 SA 為身體表面積(cm²)。各暴露參數數值如表 4-6~表 4-8 所示。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

表 4-6 食入作物途徑各暴露參數之數值

Parameter	Unit	Quantity	Reference
C_{food}	$\mu\text{g/g}$	This study	This study
$IR_{\text{oral-food}}$	g/day	Child : 92.2 ± 95.5 (0~3 years) ; 151 ± 122 (3~6 years) Adult : 298 ± 246	Taiwan FDA (2023)
EF	day/year	Public: 350 Farmers: 350	Taiwan EPA (2010)
ED	year	Child : 6 Adult : 24	Taiwan EPA (2010)
BW	kg	Child : 17 Adult : 61.67	Taiwan EPA (2005)
AT (non-cancer risk)	day	Child : 2100 Adult : 8400	Taiwan EPA (2010)
AT (cancer risk)	day	27375	Taiwan EPA (2010)
CF	kg/mg	10^{-6}	-
FI	-	1	-

表 4-7 攝入土壤途徑各暴露參數之數值

Parameter	Unit	Quantity	Reference
C_{soil}	mg/kg	This study	This study
BA	unitless	This study	This study
$IR_{\text{oral-soil}}$	mg/day	Child : 200 Adult : 100	Taiwan EPA (2000)
EF	day/year	Public: 28 Farmer: 350	Taiwan EPA (2010)
ED	year	Child : 6 Adult : 24	Taiwan EPA (2010)
BW	kg	Child : 17 Adult : 61.67	Taiwan EPA (2005)
AT (non-cancer risk)	day	Child : 2100	Taiwan EPA (2010)



		Adult : 8400	
AT (cancer risk)	day	27375	Taiwan EPA (2010)
CF	kg/mg	10 ⁻⁶	-
FI	-	1	-

表 4-8 皮膚接觸土壤途徑各暴露參數之數值

Parameter	Unit	Quantity	Reference
C _{soil}	mg/kg	This study	This study
AF _{child}	mg/cm ²	Child : 0.2 Adult : 0.07	U.S. EPA (2004)
ABS _d	unitless	0.01	U.S. EPA (1992)
CF	kg/mg	10 ⁻⁶	-
EV	events/day	1	U.S. EPA (2014)
EF	day/year	Public: 28 Farmer: 350	Taiwan EPA (2010)
SA	cm ²	Child : 1790 Adult : 4510	U.S. EPA (2011)
ED	year	Child : 6 Adult : 24	Taiwan EPA (2010)
BW	kg	Child : 17 Adult : 61.67	Taiwan EPA (2005)
AT (non-cancer risk)	day	Child : 2100 Adult : 8400	Taiwan EPA (2010)
AT (cancer risk)	day	27375	Taiwan EPA (2010)

4.7.2 非致癌健康風險

非致癌風險將以公式 8-10 做計算，如下：

$$HQ_i = \frac{ADD_i}{RfD_i} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ_i \quad (9)$$



$$HI_{total} = HI_{oral-food} + HI_{oral-soil} + HI_{dermal-soil} \quad (10)$$

其中， HQ_i 為各重金屬之危害商數； ADD_i 為平均每日劑量(mg/kg/day)； RfD_i 為參考劑量(mg/kg/day)； HI 為危害指數，為各個重金屬不同暴露途徑 HQ_i 之加總；所有 HI 之加總為 HI_{total} 。不同途徑重金屬 RfD 之數值如表 4-9 所示。

4.7.3 致癌健康風險

致癌風險將以公式 11-13 做計算，如下：

$$CR_i = ADD_i \times CSF_i \quad (11)$$

$$R_j = \sum CR_i \quad (12)$$

$$TR = R_{oral-food} + R_{oral-soil} + R_{dermal-soil} \quad (13)$$

其中， CR_i 為重金屬之致癌風險； CSF_i 為致癌斜率因子((mg/kg/day)⁻¹)； R_j 為各個重金屬不同暴露途徑致癌風險之總和，而所有致癌風險之加總則表示為 TR 。不同途徑重金屬 SF 之數值如表 4-9 所示。

表 4-9 不同途徑重金屬致癌斜率因子 (SF) 與參考劑量 (RfD) 之數值

HM	SF _{oral} (mg/kg/day) ⁻¹	SF _{dermal} (mg/kg/day) ⁻¹	RfD _{oral} (mg/kg/day)	RfD _{dermal} (mg/kg/day)
As (III)	1.50E+00 ¹	3.66E+00 ^{5,6}	3.00E-04 ¹	1.23E-04 ^{5,7}
Cd	3.80E-01 ²	-	1.00E-03 ²	1.00E-05 ^{5,7}
Cr (VI)	5.00E-01 ²	-	3.00E-03 ¹	6.00E-05 ^{5,7}
Cu	-	-	4.00E-02 ³	1.20E-02 ^{5,7}
Hg	-	-	3.00E-04 ⁵	2.10E-05 ^{5,7}
Ni	-	-	2.00E-02 ¹	5.40E-03 ^{5,7}
Pb	8.50E-03 ²	-	3.50E-03 ⁴	5.25E-04 ^{5,7}
Zn	-	-	3.00E-01 ¹	6.00E-02 ^{5,7}

¹ Integrated Risk Information System (IRIS)

² California Environmental Protection Agency (CALEPA)

³ Health Effects Assessment Summary Tables (HEAST)

⁴ World Health Organization (WHO)



⁵ Risk Assessment Information System (RAIS)

⁶ SF_{dermal} 為 RAIS 根據 SF_{oral} 除以 gastrointestinal absorption factor 計算得到

⁷ RfD_{dermal} 為 RAIS 根據 RfD_{oral} 乘以 gastrointestinal absorption factor 計算得到

4.7.4 體外生物可及性試驗

為了解決重金屬暴露的健康風險可能被高估的情況，考量重金屬生物可及性可以將全量濃度轉換成真正可被人體細胞吸收之生物可及量。本研究將使用兩種體外試驗方法，包含生理萃取試驗法（physiologically based extraction test, PBET）和簡化生物可及性萃取法（simplified bioaccessibility extraction test, SBET），以模擬評估重金屬於腸胃液中可被人體吸收之重金屬含量，而評估重金屬亦包含甲基汞。

PBET 主要參考先前之研究(Ruby et al., 1993, 1995, 1996, 1999)，實驗方法為將 1 g 土壤加入 100 mL 之模擬胃液中（胃液成分包含 1.25 g/L 胃蛋白酶、0.5 g/L 蘋果酸鈉、0.5 g/L 檸檬酸鈉、420 $\mu\text{L/L}$ 乳酸與 500 $\mu\text{L/L}$ 醋酸），以濃 HCl 調整 pH 值到 2.5，置於雜交烘箱中於 37°C 下反應 1 小時，再以 0.45 μm 濾頭過濾後使用 ICP-OES 和 CVAFS 進行重金屬之分析；模擬腸相部分則接續加入 0.175 g 膽鹽與 0.05 g 胰酶至溶液中，並用碳酸氫鈉調整 pH 值至 7.0，置於雜交烘箱中於 37°C 下反應 4 小時，再以 0.45 μm 濾頭過濾後使用 ICP-OES 和 CVAFS 進行重金屬之分析。

SBET 是經由 PBET 改良而來之標準方法(Smith et al., 2014; U.S. EPA, 2017)，實驗方法為將 1 g 土壤加入 100 mL 之模擬胃液（0.4 M 甘胺酸）中，以濃 HCl 調整 pH 值到 1.5，置於雜交烘箱中於 37°C 下反應 1 小時，再以 0.45 μm 濾頭過濾後使用 ICP-OES 和 CVAFS 進行重金屬之分析。公式 14 可用於計算重金屬於模擬腸胃液中生物可及性比例，如下：

$$BA (\%) = \frac{FHMS_{\text{extractable}}}{THMS_{\text{soil}}} \times 100 \quad (14)$$

其中，BA 為土壤重金屬生物可及性比例(%)；為模擬腸胃液中可被人體吸收之重金屬含量(mg/kg)；為土壤重金屬全量濃度(mg/kg)。



4.8 研究進度及預期完成之工作項目(含工作進度甘特圖)

4.8.1 應完成工作項目

1. 土壤前處理與保存
2. 原始與改質生物炭合成
3. 生物炭與農地土壤物化特性分析
4. 多重重金屬土壤製備與土壤物化特性分析
5. 施加生物炭前土壤中營養元素與重金屬濃度分析
6. 在受控環境(溫室)下進行盆栽實驗
7. CO₂微環境實驗
8. 施加生物炭與種植蔬菜後土壤物化特性、重金屬與營養元素分析
9. 體外生物可及性試驗
10. 碳匯計算
11. 探討施加生物炭對人體健康風險之影響
12. 數據整理及報告撰寫

4.8.2 預期成果與對未來研究貢獻

1. 與原始生物炭相比，改質生物炭具有優異的物化特性。
2. 生物炭可改變土壤性質，進而促進植物和微生物的生長。
3. 生物炭將增加土壤中可利用巨量營養元素，進而提升植物可利用養分之供給。
4. 生物炭可減少土壤和植物中重金屬的植物與生物可利用性，進而降低農民、兒童和成人的健康風險。



- 5. 從長遠來看，生物炭在土壤中的穩定性值得進一步作探討。
- 6. 生物炭在土壤中重複被利用性測試是未來潛在的研究方向

4.8.3 甘特圖

年月														
工作項目	112/ 12	113/ 1	113/ 2	113/ 3	113/ 4	113/ 5	113/ 6	113/ 7	113/ 8	113/ 9	113/ 10	113/ 11	備 註	
文獻回顧														
生物炭合成														
生物炭特性分析														
土壤重金屬添加與土壤 性質分析														
土壤背景重金屬分析 (序列萃取)														
土壤背景營養元素分析														
CO ₂ 微環境試驗														
盆栽試驗														
土壤重金屬全量與生物 可及性以及營養元素分 析(施加生物炭後)														
植物重金屬與營養元素 分析(施加生物炭後)														
人體健康風險評估														
資料分析與報告撰寫														
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5 %	10 %	20 %	30 %	35 %	45 %	50 %	60 %	70 %	85 %	90 %	100 %		



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

預定查核點	期中	文獻回顧、生物炭合成、生物炭特性分析、土壤重金屬添加與土壤性質分析、土壤背景重金屬分析(序列萃取)、土壤背景營養元素分析
	成果	CO ₂ 微環境試驗、盆栽試驗、施加生物炭後土壤重金屬全量與生物可及性以及營養元素分析、施加生物炭後植物重金屬與營養元素分析、人體健康風險評估、資料分析與報告撰寫
說明： 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。 4、以12個月作規劃，其中期中報告書初稿提送要件需達計畫執行進度50%以上，成果報告書初稿需於計畫結束前1.5個月提送。		



第五章、結果與討論

5.1 農地土壤物化性質分析

表 5-1 呈現本研究所使用之宜蘭農地背景土壤物化性質與營養元素分析結果，其中土壤鹽基飽和百分率（base saturation percentage, BSP）代表可交換性鉀、鈉、鈣、鎂陽離子之總和，占土壤的陽離子交換容量之百分率，由圖 5-1 可發現 BSP 會隨著土壤 pH 值之上升而增加，可利用性鉀、鈣和鎂陽離子亦隨著 BSP 之增加而增加，舉例來說，大部分土壤在 pH 值 5.5 時 BSP 為 45–55%、在 pH 值 7 時之 BSP 會 $\geq$ 80%，而 BSP 為 80%之土壤則會比 BSP 為 40%之土壤更容易提供植物陽離子。本研究所使用的是中性土壤，其 BSP 為 78%，與圖 5-1 所展示之理論值相符，而可利用性磷（available phosphorus）占土壤總磷濃度的 5.4%、可利用性鉀（available potassium）占土壤總鉀濃度的 1.2%；此外，本研究所使用土壤的有機碳含量為 0.41%，與臺灣其他農地土壤之含量相比則略低，土壤中砂土、坵土與黏土的含量分別為 18.2%、41.3% 與 40.5%，依美國農業部（United States Department of Agriculture, USDA）之分法來看，該土壤屬於壤土質地，如圖 5-2 所示。

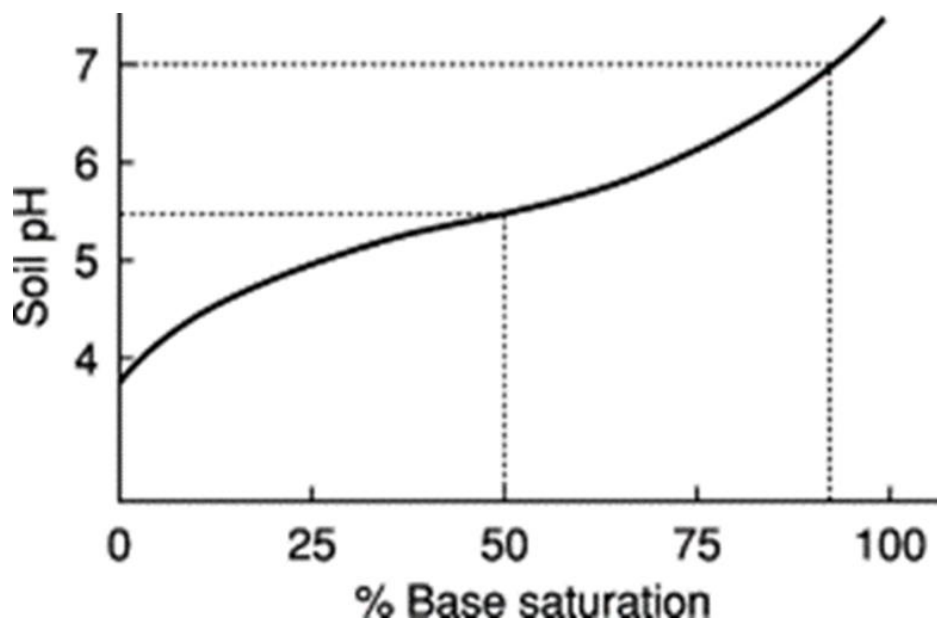


圖 5-1 本研究土壤鹽基飽和百分率(Havlin, 2005)

從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

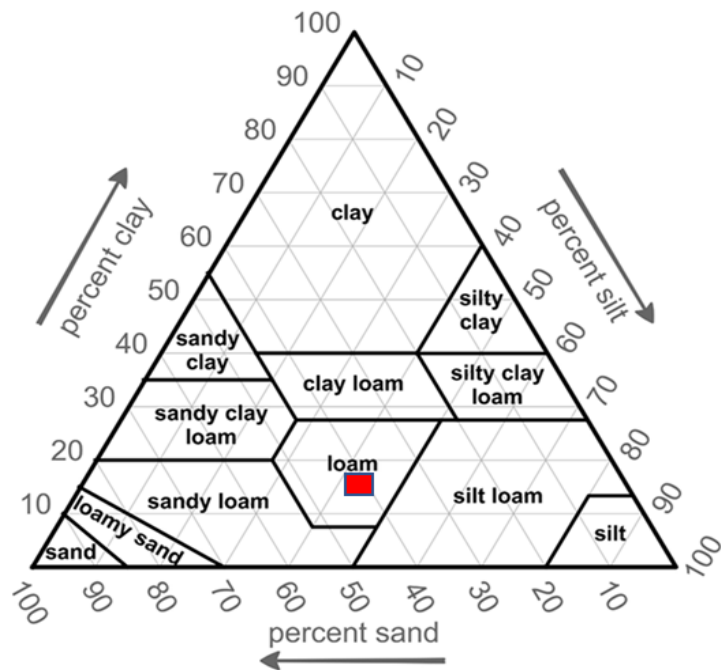


圖 5-2 本研究土壤質地分類圖

表 5-1 農地背景土壤物化性質分析

Parameter	Quantity
pH	7.72
Field capacity (%)	18.41
Moisture content (%)	3.00
Soil organic carbon (%)	0.41
Electric conductivity (mS/m)	19.54
Cation exchange capacity (cmol/kg)	6.36
Base saturation percentage (%)	77.87
Available K (mg/kg)	1.5 ± 0.1
Available P (mg/kg)	22.8 ± 0.4
Available N (mg/kg)	1.02 ± 0.5
Total K (mg/kg)	130.8 ± 15.8
Total P (mg/kg)	425.3 ± 19.3
Total N (mg/kg)	76.91 ± 2.61
Clay (%)	18.23
Sand (%)	41.30
Silt (%)	40.47



5.2 生物炭物化性質分析

5.2.1 比表面積及元素分析

由表 5-2 研究結果顯示熱解溫度和含浸過程會影響合成生物炭的元素組成百分比、表面積和微孔體積。隨著熱解溫度之升高，原始生物炭和改質生物炭的碳含量都會隨之增加，此為高程度聚合的結果(Domingues et al., 2017)，因而導致材料中的碳結構更加緊密。相較之下，當溫度從 400°C 升至 900°C 時，原始生物炭和改質生物炭的氧含量會分別減少 47.6%和 55.5%，此主要是因為在高溫下，生物質發生脫水和揮發而導致了含氧官能基的損失(Shaaban et al., 2013)。同樣地，氫含量也會隨著熱解溫度的升高而減少。

含浸改質的效果使氮和磷含量分別增加 2.5%和 9.4%，但這兩者的含量並不隨熱解溫度的上升而有所變化。此外，在較高溫度下合成的生物炭(NPBC900)，相較於其他材料具最高的比表面積 (501 m²/g)、微孔表面積 (445 m²/g) 和孔體積 (0.204 m³/g)，而材料的孔徑和寬度則會隨著溫度升高而穩定降低，導致表面積和孔體積的增加。

5.2.2 SEM/EDS

圖 5-3 和圖 5-4 呈現生物炭表面含浸元素的形態和分佈。在溫度超過 600°C 之前，材料表面結構沒有觀察到明顯差異，而在 600°C 之後則出現大量的孔狀結構，可能是因為裂化、碳重塑為石墨和無定形碳，或是木質素與其他化學鍵結之有機物在高溫下降解所造成(Cárdenas- Aguiar et al., 2017; Phiri et al., 2024)，由圖 5-4 中 SEM/EDS 影像可證實氮 (藍色) 和磷 (綠色) 成功地被均勻分佈在生物炭表面。

5.2.3 XPS

圖 5-5 顯示原始生物炭和改質生物炭在 600°C 熱解溫度下 O1s、C1s、P2p 和 N1s 之 XPS 圖譜。O1s 區段中有五個波峰，與先前文獻 (Singh et al., 2020) 相對應後分別為 C=O-C (530.5 eV)、O-H (531.4 eV)、O-P (532.6 eV)、O-N (533.4 eV) 和化學吸附氧 (536.7 eV)，而在這些波峰中，僅 O-P 和 O-N 在改質生物炭中被觀察到；C1s 區段包括 C-P (284.0 eV)、C-C=C (284.3 eV)、醯胺 (285.5 eV)、C-O-P (286.7 eV) 和羧基 (289.0 eV) 等鍵結，但其中僅 C-C=C、C-O 和羧基在原始生物炭中有被檢測到；在 P2p 區段中原始生物炭並沒有被觀察到任何峰值，相較之下，改質生物炭具備豐富的 PO₃-C (132.9 eV)、xPO₄- (133.74 eV)、P-O (134.57 eV) 和 PO₃ (135.25 eV) 等鍵結(Liang et al., 2020)。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

2022; Liu et al, 2021)；改質生物炭在 N1s 區段之鍵結包含吡啶-N (397.84 eV)、胺 (398.74 eV)、吡咯-N (399.68 eV)、石墨-C (400.75 eV)、C-NH²⁺ (402.62 eV) 和氧化-N (406.14 eV) (Liang et al., 2022)，而原始生物炭的 N1s 區段則僅顯示較微弱之峰值。

表 5-2 BC 和 NPBC 在不同熱解溫度(400–900°C)下比表面積及元素分析結果

Material	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_{total} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	D (nm)	W (nm)	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	P(%)
BC400	1.354	1.406	0.002	0.0005	7.11	44.6	70.6	0.52	4.23	25.0	0.25
BC600	7.218	9.055	0.006	0.0034	3.26	60.6	84.2	0.53	2.88	12.4	0.27
NPBC400	1.089	0.251	0.003	0.0001	9.83	19.0	59.4	3.44	3.68	26.5	2.96
NPBC500	0.911	1.264	0.001	0.0005	4.18	44.3	57.9	3.17	3.25	24.9	3.10
NPBC600	1.189	0.308	0.003	0.0001	10.4	19.2	66.1	3.01	2.41	20.2	4.71
NPBC700	0.999	1.027	0.002	0.0004	6.73	46.6	71.0	3.24	2.25	17.2	3.99
NPBC800	41.15	40.050	0.0163	0.0152	1.58	22.2	70.3	3.05	2.19	18.2	4.40
NPBC900	501.1	445.338	0.204	0.1730	1.63	2.97	78.9	2.51	2.03	14.7	2.32

S_{BET} : BET surface area; S_{micro} : micropore surface area; V_{total} : total pore volume; V_{micro} : micropore volume; D: diameter; W: width; C: carbon; N: nitrogen; H: hydrogen; O: oxygen; P: phosphorus

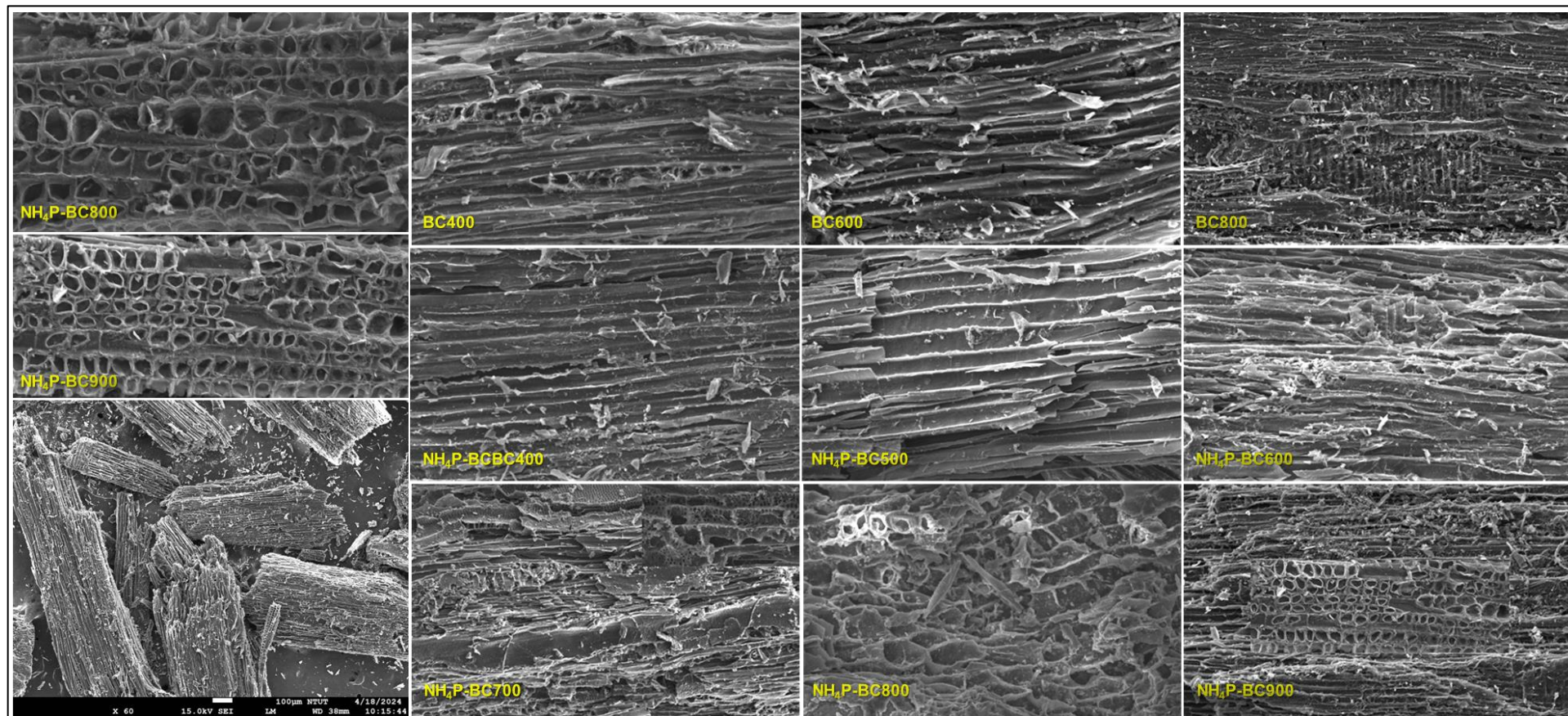


圖 5-3 BC 和 NPBC 在不同熱解溫度(400–900°C)下 SEM 影像圖

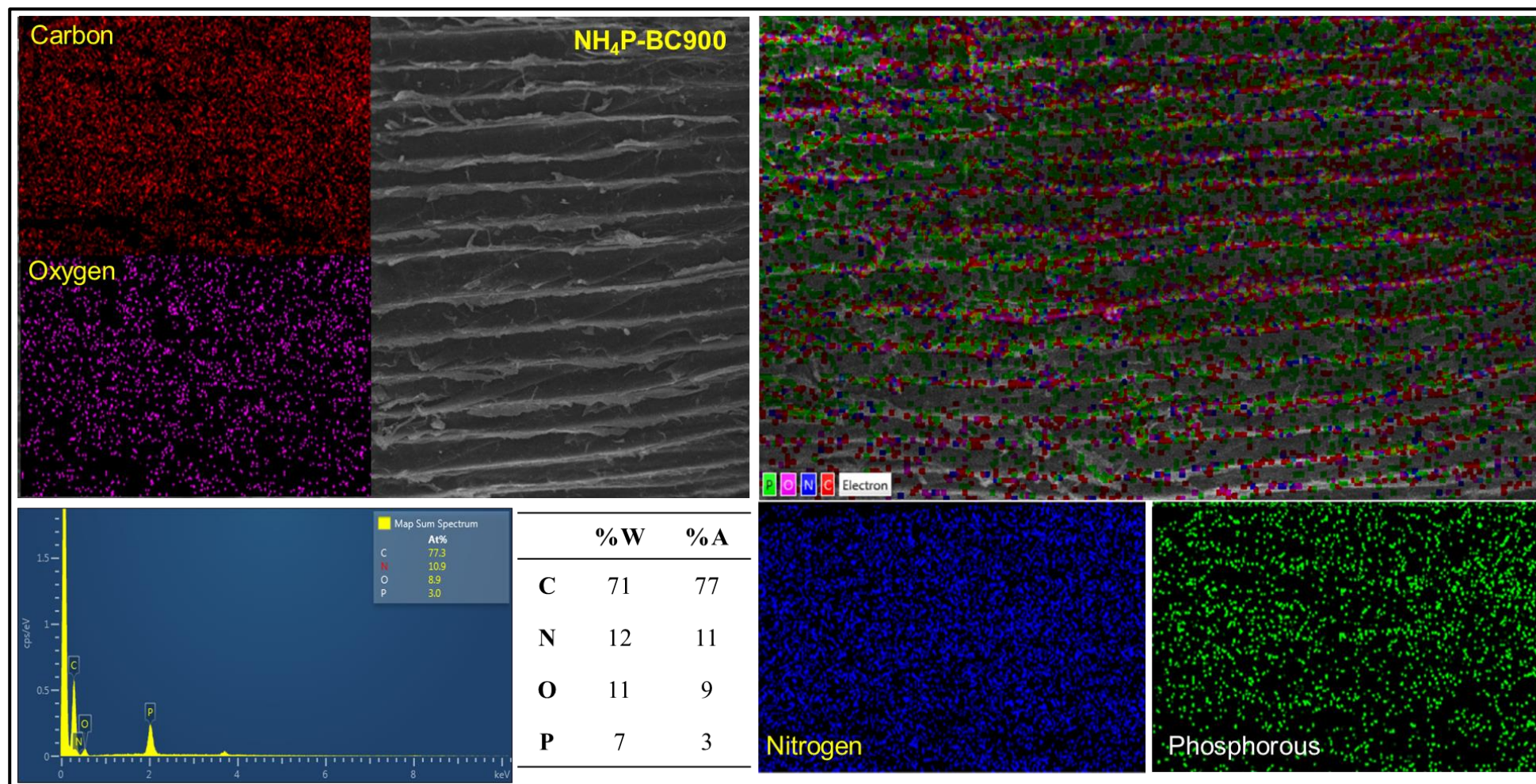


圖 5-4 NPBC900 之 SEM/EDS 影像圖



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

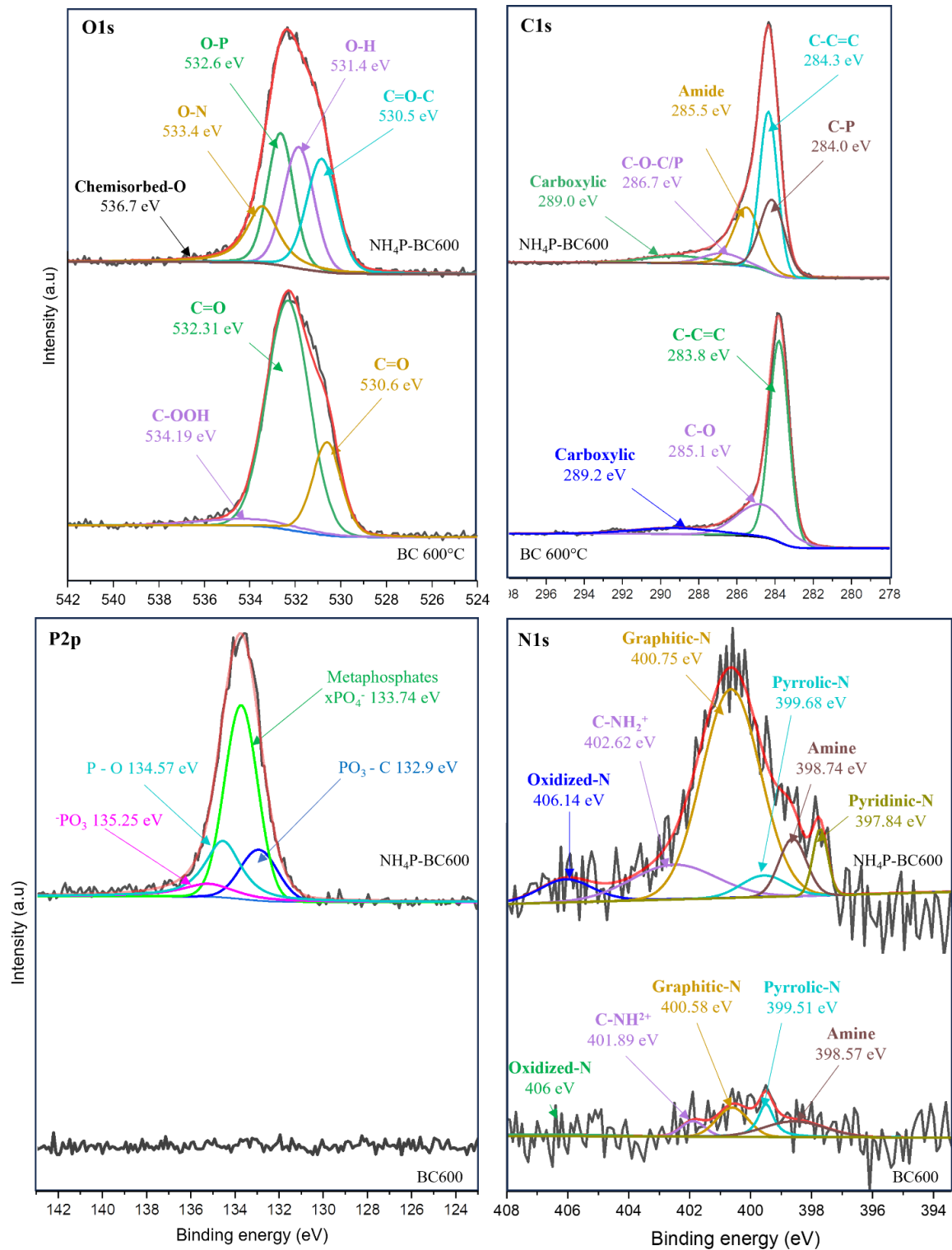


圖 5-5 BC 和 NPBC 在 O1s、C1s、P2p 和 N1s 區段之 XPS 圖譜



5.3 生物炭的穩定性：磷再釋放與再吸附之動力學

熱解溫度會影響生物炭中磷的穩定性。由結果顯示，培養 30 天後，所有改質生物炭 (NPBC) 均會表現出緩慢釋放 (<50% 的總磷) 與再吸附的特性，因此從長遠來看可以增強養分供應，而不會對整治場址附近的淡水水源造成優養化。NPBC500 與其他材料相比有最高的磷釋出量 (2 天和 30 天後分別為 71% 和 35%)，為最不穩定的材料，反之，高溫處理的改質生物炭 (NPBC 700、NPBC 800 和 NPBC 900) 因釋放的磷含量最少 (約 6%)，而具備相對出色的穩定性，這說明了生物炭表面鍵結的磷官能基為高度穩定態，因此不易被水解釋出。

值得注意的是，兩種材料在兩週後都表現出磷的再吸附潛勢，以維持固相和液相之間磷的平衡，這可由圖 5-6 中實驗一個月後的質量平衡結果來證明，此現象亦與 Fakhruddin 和 Radiansah (2023) 的研究一致，該研究指出土壤中的生物炭起到了屏障的作用，減緩了養分被釋放到土壤中。這種逐步釋放的特性符合植物對於養分有效性的需求，並降低了因淋洗或揮發造成之養分流失，進而導致優養化的風險 (Smith et al, 1999, Davlin and Brodie, 2023)，以及其他相關的營養鹽污染問題，如：USEPA (2024) 提出有害藻華 (harmful algal blooms, HABs) 之產生。

由實驗結果顯示，須根據目的來選擇材料類型和合成機制。在本研究中，將選擇低溫和高溫熱解之生物炭，分別用於營養鹽之添加，以及營養鹽和重金屬同時固定化之目標。

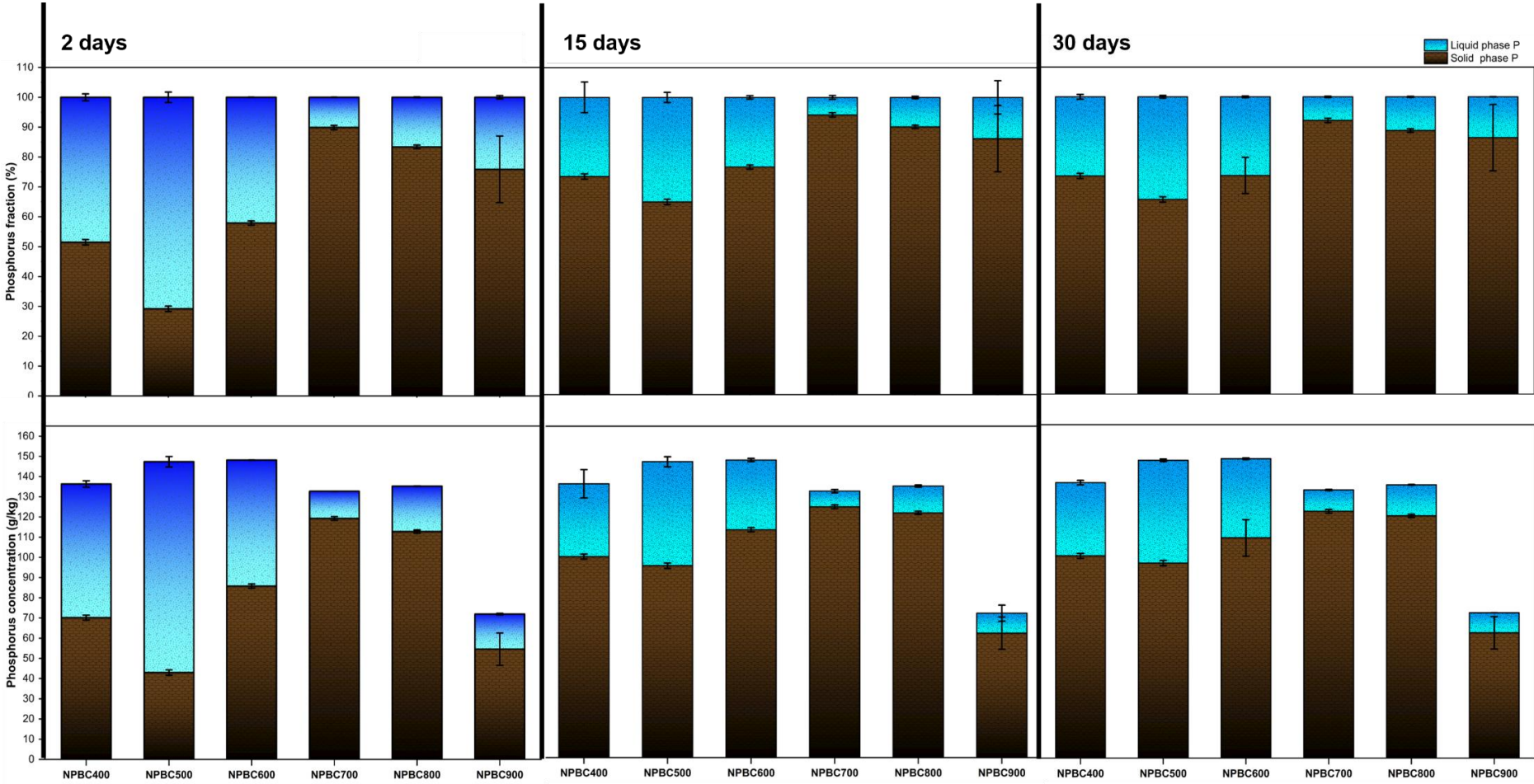


圖 5-6 質量平衡：培養 30 天後熱解溫度對生物炭中磷之釋放潛力（含固相和液相）的影響



5.4 重金屬微型試驗

5.4.1 可利用性營養元素

磷是植物生長的必需營養素，然而僅生物可利用的部分才能發揮這一重要作用。圖 5-7 顯示控制組和經生物炭處理土壤在培養 30 天後測得之可利用性磷的濃度，由結果顯示，經原始生物炭（BC400、BC 600 和 BC800）處理之土壤中測得之可利用性磷較少，但和控制組（control）相比並無顯著差異，而由實驗結果也顯示穩定性較佳的材料可提高最多 3 倍的可利用性磷成分，證實了其具有良好的緩釋能力，其中添加 NPBC400、NPBC500 和 NPBC600 等改質生物炭之土壤被測出相對較高之可利用性磷濃度（約 381.2 mg/kg），約高出 16 倍，使其成為最富磷的土壤。

此外，經過 30 天的培養，經生物炭處理的土壤中可利用性鉀之含量有提升，其中又以經原始生物炭（BC400、BC 600 和 BC800）處理者表現相對出色（圖 5-8），而經改質生物炭處理之土壤中可利用性鉀含量雖略有提升，但和控制組（control）相比則差異並不顯著。

5.4.2 重金屬 SBET 生物可及性濃度

本研究使用簡化生物可接觸萃取法（SBET）來分析人體因誤食含重金屬土壤可被胃腸道吸收之比例（USEPA, 2012）。由圖 5-9 顯示，經過 30 天的培養，發現經原始生物炭處理之土壤中測得所有重金屬 SBET 生物可及性濃度和控制組相比並無顯著差異，甚至還會因原始生物炭本身所含的背景濃度而使其比控制組被測出更高的 SBET 生物可及性濃度；反之，除了 NPBC400 外，經其他改質生物炭處理之土壤中測得所有重金屬 SBET 生物可及性濃度則皆會低於控制組，相比之下約低 90%，這可能與含氮和磷酸化官能基的存在有關，這些官能基會與生物炭表面的重金屬形成錯合物，因而限制了重金屬的萃取（Ge et al, 2022; Leng et al, 2019）。

5.4.3 重金屬序列萃取結果

序列萃取法主要是使用不同強度的試劑針對樣品的特定相進行選擇性萃取，重金屬的相態可依高移動性到穩定性分成酸可交換態、可還原態、可氧化態和殘餘態。跟控制組相比，所有經生物炭處理土壤之酸可交換態約下降 99%，而經 NPBC900 處理後，土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 則往較穩定的相態移動，其殘餘態分別提高 25.5%、7.4%、25.6%、59.3%、14.1%、105.7%



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

和 61.6%。與盆栽實驗相比，在微型實驗中觀察到穩定性較佳的材料（NPBC700、NPBC800 和 NPBC900）具較低固定化能力（5–88%），可能是因為在土壤還沒有種植植物前氮和磷的緩慢釋放特性，導致磷和氮仍處於較早期之平衡模式而無法釋放更多，並使得較少重金屬因而被吸附在材料表面 (Meng et al., 2022)。

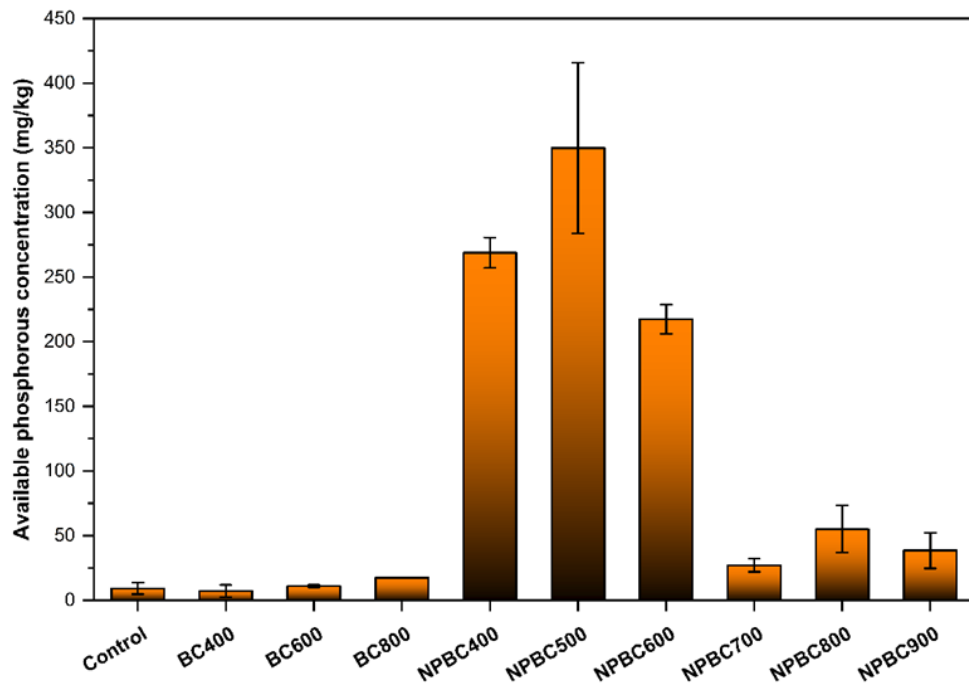


圖 5-7 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中可利用性磷的濃度

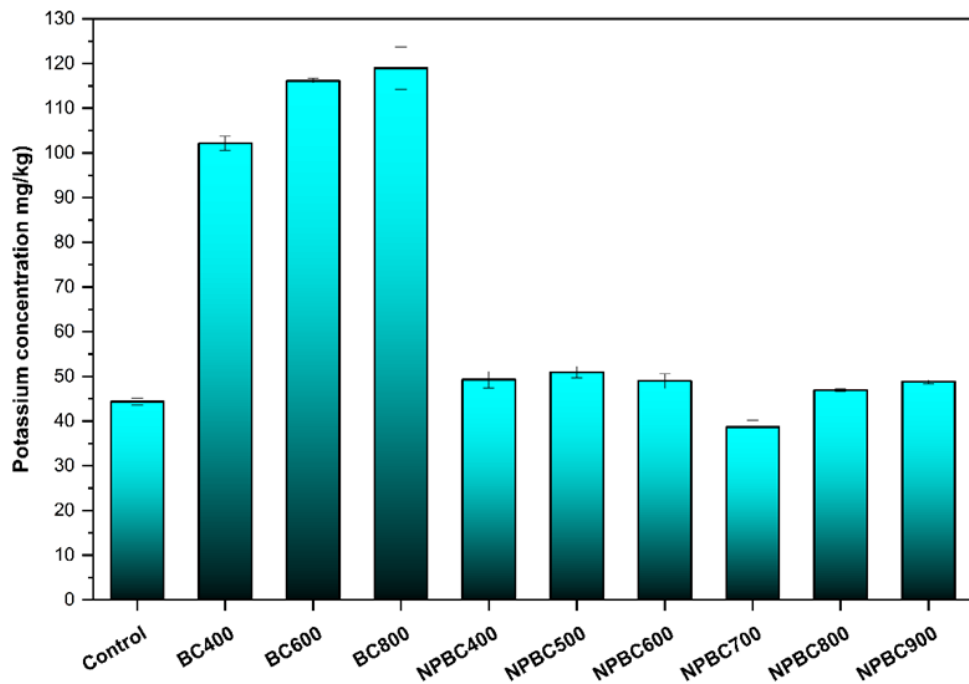


圖 5-8 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中可利用性鉀的濃度

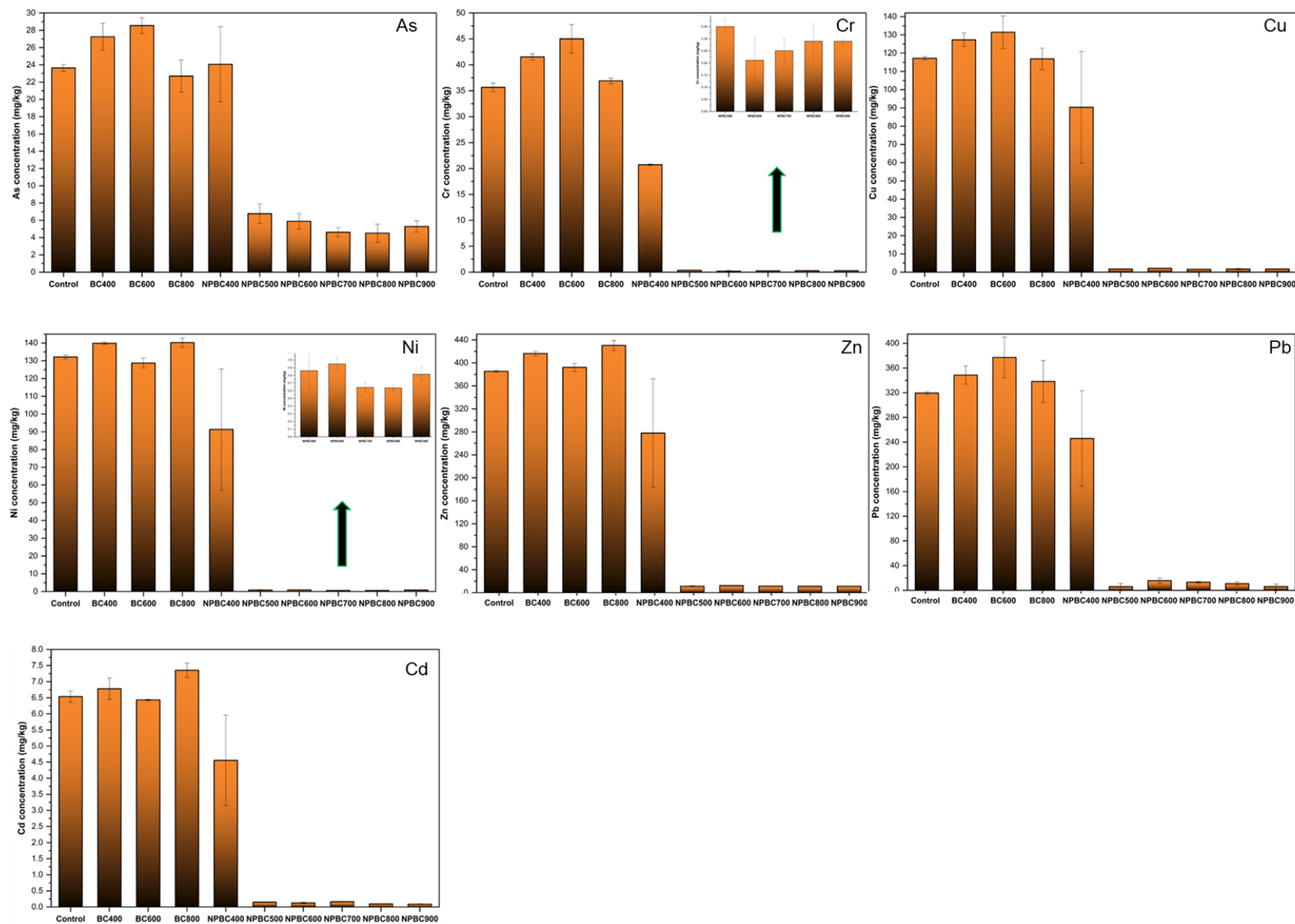


圖 5-9 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中重金屬 SBET 生物可及性濃度

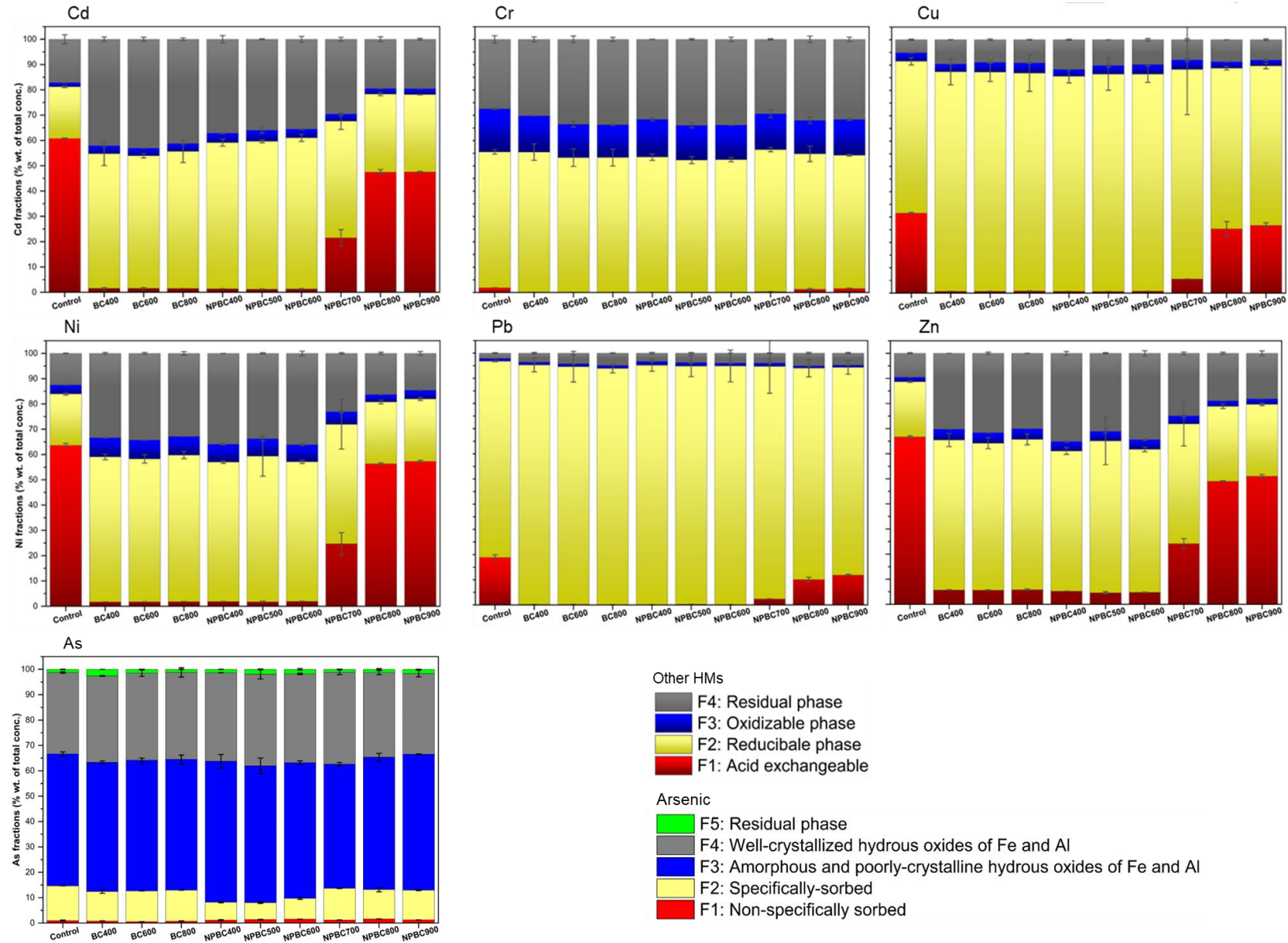


圖 5-10 培養 30 天後控制組和經生物炭處理土壤中重金屬序列萃取結果



5.5 盆栽試驗

5.5.1 土壤物化特性與可利用性營養元素

表 5-1 雖已呈現初始背景農地土壤物化結果，但經 30 天盆栽實驗後，可發現土壤有機質含量會從 0.4% 增加到 1%，顯示生物炭具有增加有機質從而提高微生物活性的潛力（表 5-3），而電導率下降 2 倍的原因則可能為生物炭吸附土壤中可利用性離子（陽離子和陰離子）所致；相較之下，經生物炭處理之土壤在 30 天盆栽後實驗後，其土壤質地、pH 值、田間持水量、含水量及陽離子交換容量的變化並不顯著，這可能是因較低的生物炭施加劑量（1%）所致。

圖 5-11(a)和(b)顯示土壤中可利用性營養元素（P、N 和 K）也會顯著增加，其可能是受生物炭含浸改質的效果以及生物炭-土壤間交互作用所造成。除了 P、N 和 K 之外，與控制組相比，經 NPBC 處理之土壤中可利用性 Al、Ca、Fe、Mg、Mn 和 Na 亦分別被提高 18%、52%、20%、51%、35% 和 93%（表 5-4），此結果與過去文獻一致。此外，本研究針對改質生物炭的預期效果包括：(1) 增加植物吸收營養元素的可利用性，(2) 改善改質生物炭官能基吸附重金屬的能力，而由圖 5-11(c)發現當土壤經改質生物炭處理後，其移動態(F1 和 F2)和穩定態(F4)的磷皆會被提升，其說明了生物炭摻雜磷確實能同時達到提高植物營養元素的可利用率和利用穩定磷官能基固定化重金屬的效果。

由先前圖 5-8 顯示 NPBC500 是最不穩定的材料，因為與其他生物炭相比，其會釋放最高含量的磷（2 天和 30 天後分別釋出 71% 和 35%），此亦與圖 5-11(d)中顯示經 NPBC500 處理土壤會釋出最高含量的磷到液相中的結果一致；經高溫處理的改質生物炭（NPBC 700、NPBC 800 和 NPBC 900）因釋放的磷含量最少（約 5%），而具備相對出色的穩定性，這說明了生物炭表面鍵結的磷官能基為高度穩定態，因此不易被水解釋出。值得注意的是，兩種材料在兩週後都表現出磷的再吸附潛勢，以維持固相和液相之間磷的平衡，這亦可由圖 5-8 中實驗一個月後的質量平衡結果來證明。相反地，經高溫處理的改質生物炭（NPBC 700、NPBC 800 和 NPBC 900）與 NPBC400 相比是最不穩定的材料，其能釋放約高出十倍的氮含量（ $\sim 40 \text{ g/kg}$ ）（圖 5-11(d)），這可能是因為在高溫下可溶性無機氮生成的緣故，熱解過程可以分解各種含氮有機分子，導致形成氨、亞硝酸鹽和硝酸鹽等無機氮官能基(Chen et al., 2020)。



表 5-3 經 30 天盆栽試驗後農地背景土壤物化性質分析

Parameter	Control	NPBC500	NPBC900
pH	7.72	8.01	7.85
Field capacity (%)	18.4	21.4	16.8
Moisture content (%)	1.1	4.3	1.1
Soil organic matter (%)	0.4	1.2	1.1
Electric conductivity (mS/m)	19.5 ± 1.7	12.2 ± 2.8	8.2 ± 1.8
Cation exchange capacity (cmol/kg)	6.36	8.8 ± 3.3	6.7 ± 0.1
Base saturation percentage (%)	75.74	42.75	40.37
Available N (mg/kg)	9.61	20.98	18.24
Available K (mg/kg)	100 ± 1.1	153 ± 0.8	275 ± 1.6
Available P (mg/kg)	22.8 ± 0.4	362.2 ± 1.6	31.1 ± 0.03
Clay (%)	18.23	15.79	16.40
Sand (%)	41.30	36.45	36.43
Silt (%)	40.47	47.76	47.18

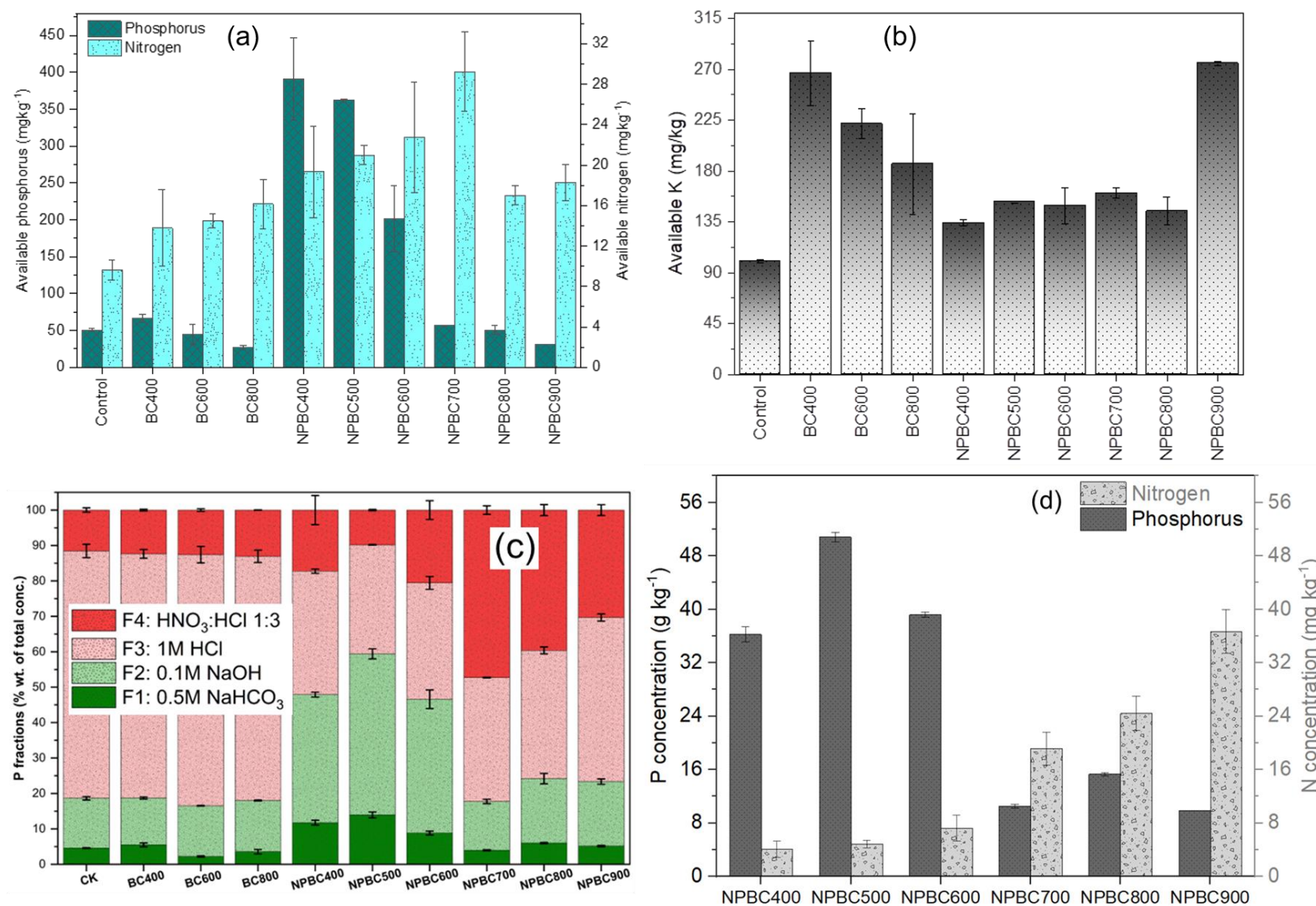


圖 5-11 經 30 天盆栽試驗後土壤中(a)可利用性磷與氮濃度、(b)可利用性鉀濃度、(c)控制組與經生物炭處理後磷的相態分布和(d)磷與氮釋放到液相中的含量

表 5-4 土壤中可利用營養元素(mg/kg)

	Al		Ca		Fe		Mg		Mn		Na	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Control	605	1	1278	10	812	3	229	5	294	10	53	3
BC400	671	4	1336	22	955	12	279	30	349	27	169	45
BC600	640	9	1361	8	875	12	295	11	358	3	138	16
BC800	663	46	1361	26	923	67	290	39	364	15	90	15
NPBC400	978	4	2538	94	907	1	378	38	391	10	75	18
NPBC500	1127	14	2819	152	1016	11	469	32	453	17	85	7
NPBC600	998	2	2681	275	985	11	399	54	432	49	85	22
NPBC700	761	28	3034	63	819	35	424	22	460	12	125	24
NPBC800	847	11	2612	50	782	22	335	13	374	13	94	6
NPBC900	740	4	2656	104	742	9	420	19	349	26	780	99

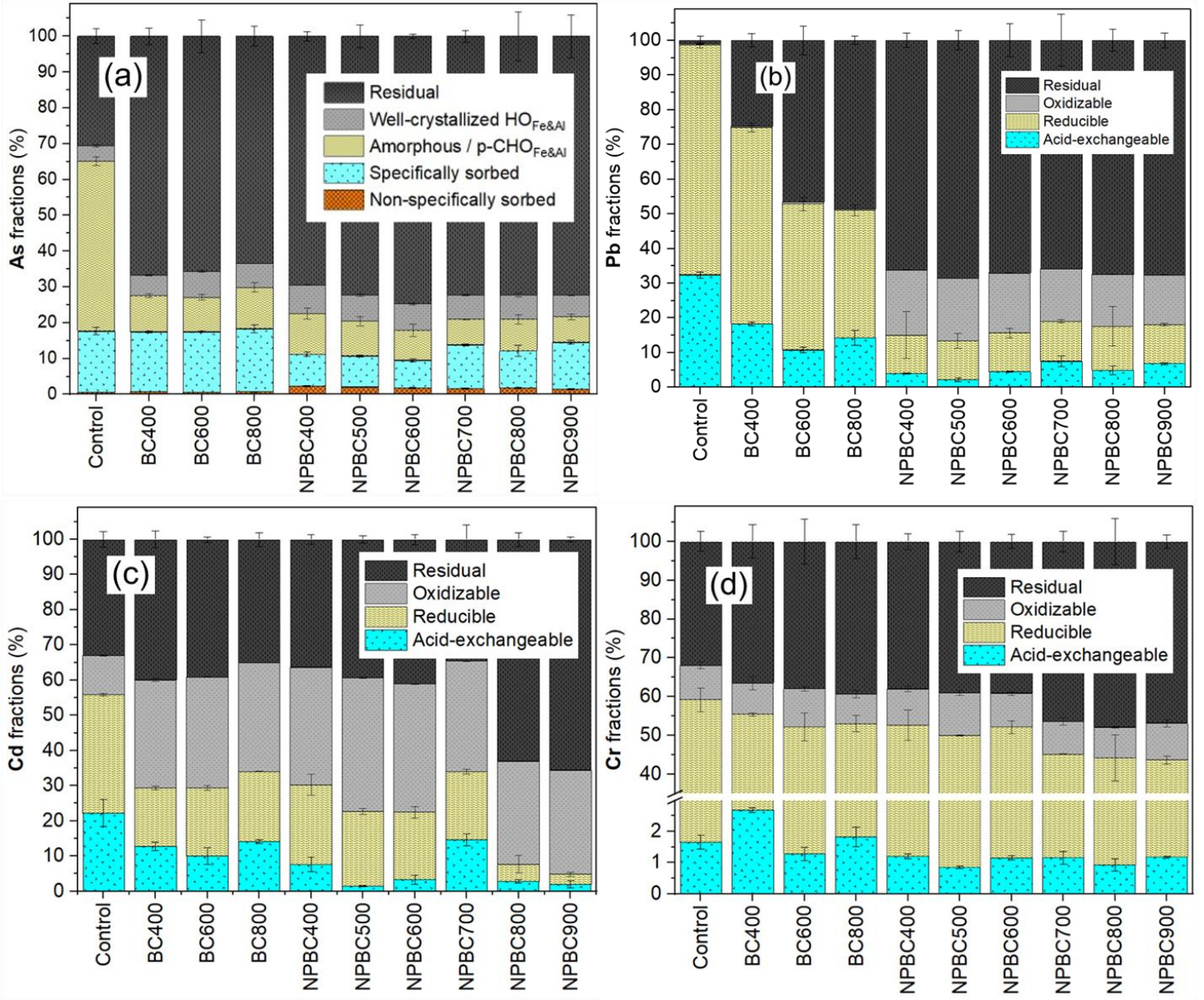


5.5.2 土壤重金屬固定化

由圖 5-12(a)-(h)顯示，與控制組相比，所有經生物炭處理之土壤在經 30 天盆栽實驗後，可測得各重金屬在移動相的比例皆下降。值得注意的是，NPBC500 對於 Cd 和 Pb 的固定化效率為 94%，而 NPBC900 對於 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 As 的殘留相則分別提升了 52%、37%、70%、69%、99%、50% 和 24%，顯示 NPBC900 能固定化土壤中的重金屬並使其轉移到較穩定的相態。

由盆栽實驗的結果，顯示與低溫熱解材料和控制組相比，穩定改質生物炭（NPBC700、NPBC800 和 NPBC900）會具有更高的固定化能力，但此結果與微型實驗結果剛好相反，這可能是因為盆栽實驗中小白菜有被納入其中，加快了氮和磷被緩慢釋放到開葉的小白菜的速度，進而使得磷和氮在達到平衡模式後讓植物能更好的生長（圖 5-15），同時高含量的重金屬就能因而被吸附在材料表面。土壤重金屬被固定化能力由高到低依序下：Hg > Pb > Cd > As > Cd > Zn > Cr > Ni，此結果與重金屬生物可及性比例具一致的趨勢（表 5-5），其中又以 NPBC900 對重金屬具最高的固定化能力。

與控制組相比，BC400 能讓土壤中汞的水可溶態（F1）和可交換態（F2）分別減少 68%和 43%，NPBC500 能分別讓土壤中汞的水可溶態和可交換態減少 58%和 72%，而 NPBC900 則可讓土壤中汞的水可溶態和可交換態分別減少 83%和 93%，殘餘態（F4）增加 57%，從而將汞固定化並轉移到更穩定的相態（圖 5-12 (h)）。值得注意的是，穩定改質生物炭（NPBC800 和 NPBC900）具有相對較高的汞固定化能力（67–93%），其可歸因於材料上豐富的氮和磷官能基以及微孔表面積和孔體積（Huang et al., 2024）。此外，由圖 5-13 亦顯示經生物炭處理之土壤中甲基汞被測得的濃度皆有下降的趨勢，其中又以 NPBC900 能降低最多的甲基汞含量（從 20 ng/kg 降至 7 ng/kg），顯示改質生物炭不僅表現出優異的穩定性，同時還可能具有去甲基化的能力，然而此論點與 Huang 等人(2024)的研究結果剛好相反，該研究指出生物炭的應用將增強甲基化效應，進而抑制其在農田環境的應用，此部分的研究未來仍需要持續被關注。



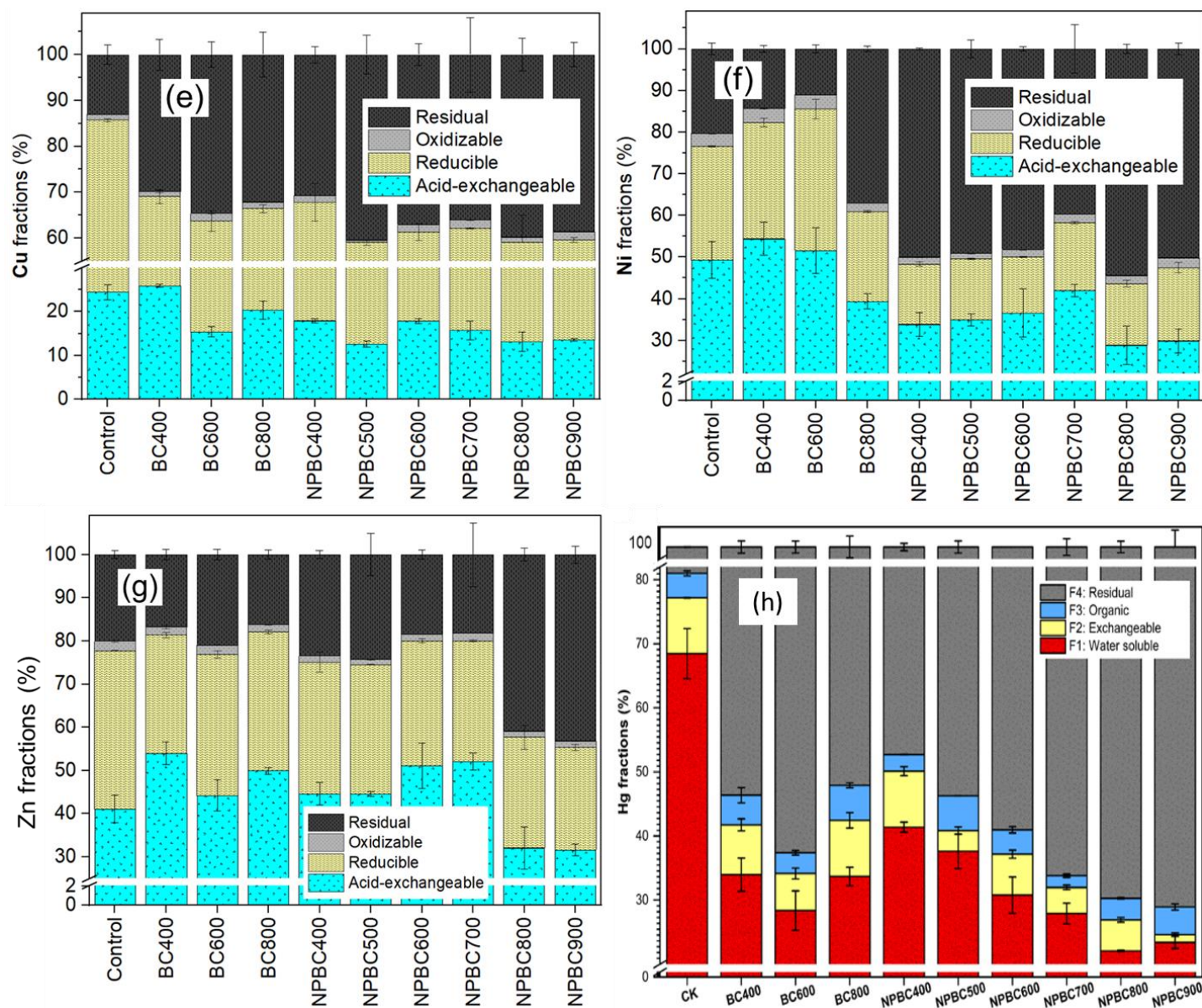


圖 5-12 經 30 天盆栽試驗後土壤中(a) As、(b) Pb、(c) Cd、(d) Cr、(e) Cu、(f) Ni、(g) Zn 和(h) Hg 的序列萃取結果

表 5-5 經 30 天盆栽試驗後土壤重金屬之生物可及性比例(%)

	As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		Hg	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Control	34.2	3.2	4.0	0.26	28.5	1.6	73.9	1.87	96.9	0.92	227	3.7	231	6.7	1.70	0.07
BC400	31.1	0.3	3.0	0.08	25.0	0.3	63.1	2.63	66.6	5.66	191	2.6	211	10.4	0.96	0.10
BC600	29.6	0.0	3.1	0.03	28.5	2.3	65.9	4.40	69.3	2.86	203	13.1	203	6.0	0.71	0.02
BC800	29.7	1.9	3.3	0.28	26.0	0.7	65.8	4.12	73.7	8.44	203	10.4	215	18.7	1.06	0.15
NPBC400	29.4	1.0	2.8	0.02	25.3	1.2	62.2	0.80	72.2	1.98	166	7.0	217	5.8	1.27	0.18
NPBC500	29.9	2.9	3.1	0.09	29.6	2.9	62.8	2.46	80.3	5.73	172	4.6	234	10.9	0.48	0.05
NPBC600	12.7	0.6	1.9	0.25	19.5	0.4	63.6	2.79	73.9	5.06	160	5.6	130	29.0	0.86	0.06
NPBC700	12.1	0.1	2.0	0.01	20.5	0.5	65.3	6.30	77.6	5.48	154	2.5	140	25.5	0.63	0.05
NPBC800	10.7	0.3	1.5	0.36	18.6	0.2	46.4	8.26	54.7	10.02	145	24.9	135	24.1	0.57	0.05
NPBC900	5.5	1.1	1.1	0.01	14.1	0.9	33.5	1.24	49.3	3.09	28	4.6	110	2.2	0.12	0.09

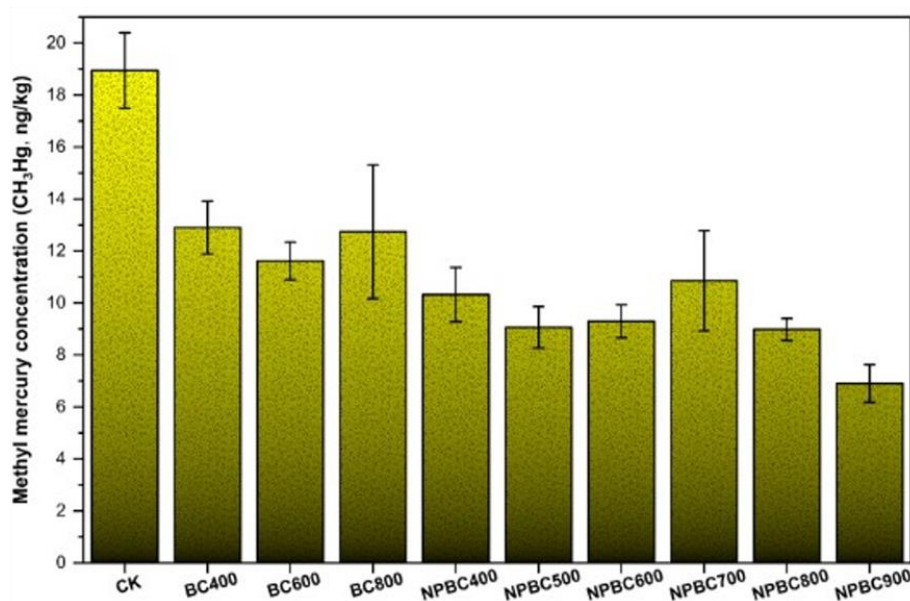


圖 5-13 經 30 天盆栽試驗後土壤中甲基汞之濃度

5.5.3 小白菜的生長與營養元素攝取

本次盆栽實驗共進行了一個月，在每次播種的前五天會先將 1%生物炭添加到 1 kg 的污染土壤中，以使土壤和生物炭相互作用並達到系統平衡。接著，將已開葉的小白菜種入土壤中並培育 30 天，而後進行採收。種植地點為國立台灣大學農場一具備室外風扇調節和水冷功能的溫室中，並在 $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ 和 70–80% 濕度的條件下進行培育，培育期間則會每三天進行一次灌溉以維持土壤田間持水量。

不論是 BC 還是 NPBC，材料的熱解溫度皆會顯著影響作物收成時的乾重。與控制組和其他生物炭相比，經 NPBC800 和 NPBC900 處理之土壤所種出之小白菜被測得最高的乾重（圖 5-14），這可能是受到土壤中重金屬被固定化（圖 5-12 和圖 5-13），以及依植物生長需求土壤營養元素被控制釋放情形所致（圖 5-6、圖 5-11(d)和圖 5-15），此與過去以玉米（*Zea mays* L.）為研究目標探討生物炭施加後對其生長影響之結果一致，該研究指出施加生物炭確實能增加作物收成的乾重(Ahmed et al., 2023)。相反地，雖然低溫熱解材料（ $< 700^{\circ}\text{C}$ ，即 NPBC400、NPBC500 和 NPBC600）有顯著的汞固定化行為，但在所有生物炭中，經 NPBC400、NPBC500 和 NPBC600 處理之土壤所種出之小白菜被測得最輕的乾重，這可能是因為過量施肥的效應所致，即造成磷釋出(Casale et al., 2024)，從而對植物造成損害(Han et al., 2022)。這項發現具其獨特性，依據我們的調查，過往沒有研究將土壤中營養過剩所導致的植物成長不良和優養化等現象歸因於單一熱解生物炭（在不同熱解溫度下合成）所造成。因此，本研究也顯現完整的量化和評估從生物炭肥料（biochar-based fertilizers）釋放之營養元素的环境宿命是相當重要的(Wang et al., 2022)。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

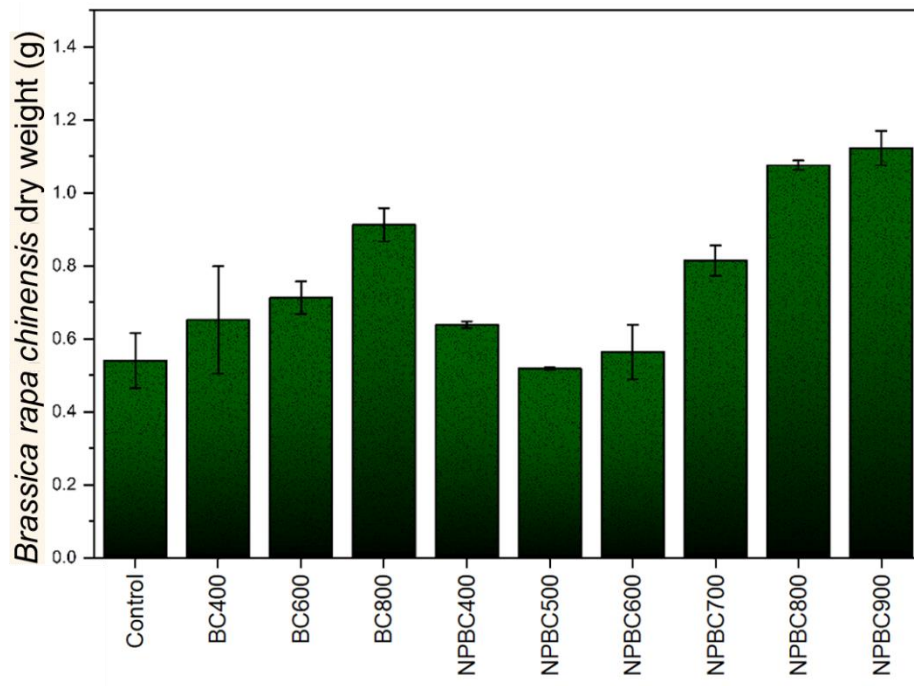


圖 5-14 施加生物炭對小白菜乾重的影響



圖 5-15 經 30 天盆栽實驗後小白菜生長情況示意圖

表 5-6 經 30 天盆栽實驗後小白菜食用部分之重金屬濃度(mg/kg)

	As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		Hg (ug/kg)	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Control	16.5	0.52	43.5	0.42	36.0	0.53	40.5	0.70	503.5	2.75	43.8	2.90	1592	26.5	8.21	0.55
BC400	15.3	0.49	30.2	0.07	21.6	0.00	35.7	0.55	309.4	1.14	32.8	2.90	1114	8.53	6.27	0.27
BC600	13.7	0.54	32.8	2.07	23.5	0.02	32.4	0.67	210.4	0.60	26.9	0.95	1417.	6.20	7.34	0.40
BC800	10.7	0.50	31.6	0.11	29.5	0.04	31.3	0.63	30766	1.45	32.7	0.70	1391	8.60	7.80	2.50
NPBC400	13.3	0.47	21.7	0.22	16.9	0.05	33.6	0.59	340.1	4.39	17.9	3.42	1317	29.7	4.53	0.40
NPBC500	16.6	1.24	22.4	0.02	26.3	0.05	35.1	0.56	360.0	5.47	18.9	8.64	1095	22.3	6.83	1.46
NPBC600	10.6	0.70	20.4	0.16	23.0	0.28	25.5	0.33	409.8	8.67	31.9	6.24	1185	44.1	5.01	0.56
NPBC700	10.5	1.23	18.7	1.11	8.45	0.05	27.7	0.38	451.8	17.2	31.9	2.59	1212	46.3	3.71	0.58
NPBC800	4.21	0.48	6.18	0.11	5.47	0.01	19.8	0.73	296.6	2.06	12.1	1.26	654.9	14.6	3.17	0.33
NPBC900	3.14	0.98	3.35	0.08	2.83	0.02	23.2	0.78	149.1	3.40	2.68	0.27	550.8	17.8	1.57	0.51



5.6 土壤碳排放之微型試驗

為瞭解生物炭、植物與土壤碳匯之間的關係，本研究透過設計培養系統模擬農業環境，以利評估未添加生物炭的土壤 (control) 與添加磷酸化改質生物炭 (NPBC500、NPBC700 以及 NPBC900) 的土壤固碳可行性和優缺點，如圖 5-16(a)所示，系統由裝有合成空氣和 420 ppm CO₂ 的氣體鋼瓶、流量計和氣流分配器組成，依序連接到八個反應器，每組進行至少二重複觀測與分析。反應器則是由 1 L 的血清瓶改良而成，其內部裝有生物炭、土壤與移植了蔬菜 (小白菜) 幼苗的混合物，如圖 5-16(b)所示，幼苗使用來自宜蘭的相同土壤預培育 10 天，旨在模擬實際的農業活動，並經過 30 天培養後將量測植物生長狀況，以利評估添加生物炭對植物的影響，如圖 5-16(c)所示。

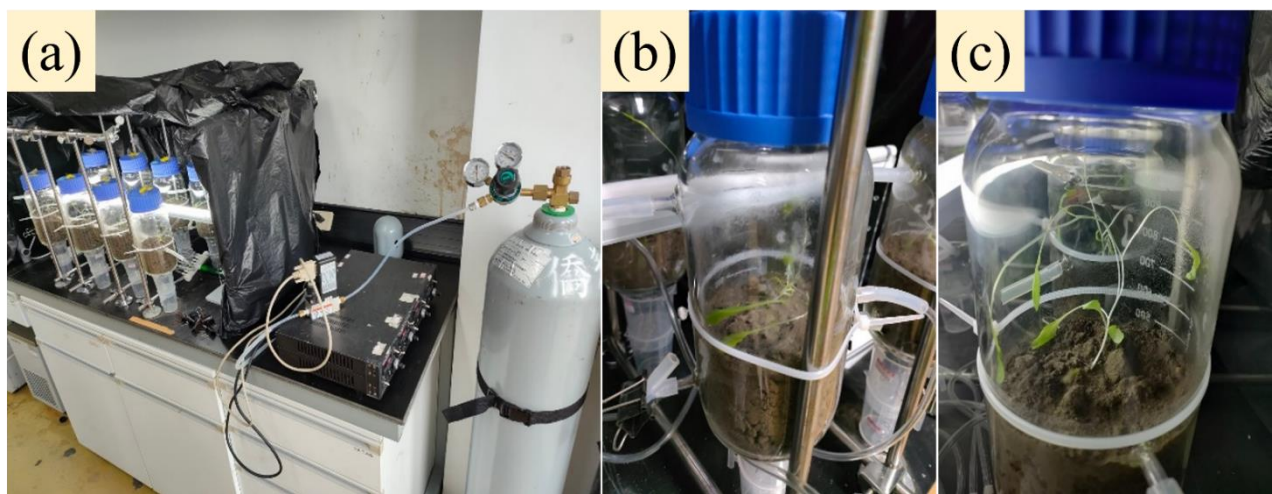


圖 5-16 本研究土壤碳排放微觀試驗 (a) 實場模擬照片 (b) 微觀培養反應器 (c) 植物生長狀況(30 天)

本研究為模擬實際農地環境，將微觀實驗設計在 60% 田間持水量和 25°C 下進行 30 天觀測分析，並在系統中央放置可見光燈管 (6500K、14 W)，以模擬每天 12 小時之光照，如圖 5-17(a)所示，經過 12 小時日照後，燈管將切換成關閉狀態，如圖 5-17(b)所示，模擬 12 小時的夜晚情境。本研究在 30 天微觀培養期間，透過反應器蓋子上方的孔洞，利用氣密針抽取反應器內部環境的氣體，並注入 GC 儀器中，分析反應器環境下 CO₂ 與 CH₄ 的濃度，藉此來計算土壤累積碳排放量，如圖 5-17(c)所示。

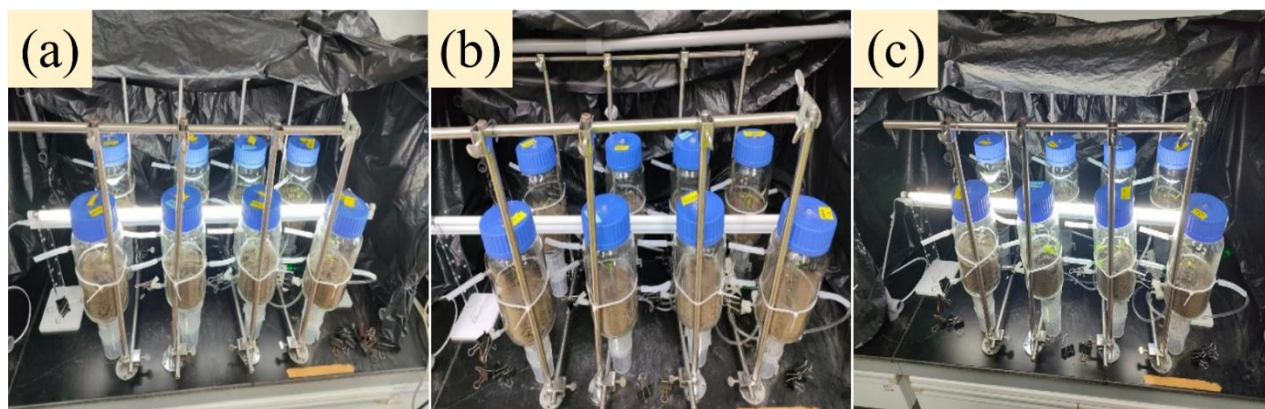


圖 5-17 模擬白天與夜晚微觀實驗之實體照片 (a) 模擬白天情境 (b) 模擬夜晚情境 (c) 培養 30 天後

本研究為瞭解微觀實驗過程中，反應器內部土壤 CO_2 與 CH_4 通量的變化，於 30 天培養過程中，利用氣密針進行至少 4 次氣體採樣，並注入 GC 儀器分析 CO_2 與 CH_4 濃度，其結果如圖 5-18(a)所示，可得知控制組的 CO_2 通量減少約 60.9%，這可能由於植物行光合作用所造成的結果，而加入生物炭的組別其 CO_2 排放皆顯示出比控制組還高的趨勢，導致累積排放量高於控制組，代表加入本研究所製備的生物炭後發生了正啟動效應；然而，當添加 NPBC700 生物炭於土壤中，觀察到 CO_2 通量的增加(約 80.1%)，這表明存在積極的啟動效應，可能歸因於黑炭中存在的不穩定有機物含量，刺激了原生土壤有機質的微生物分解，導致 CO_2 排放量暫時增加(Luo et al., 2023)。本研究微觀實驗 CH_4 通量的變化，如圖 5-18(b)所示，可得知儘管實驗過程中四組的 CH_4 通量波動較大，但整體 CH_4 排放量仍遠低於 CO_2 。

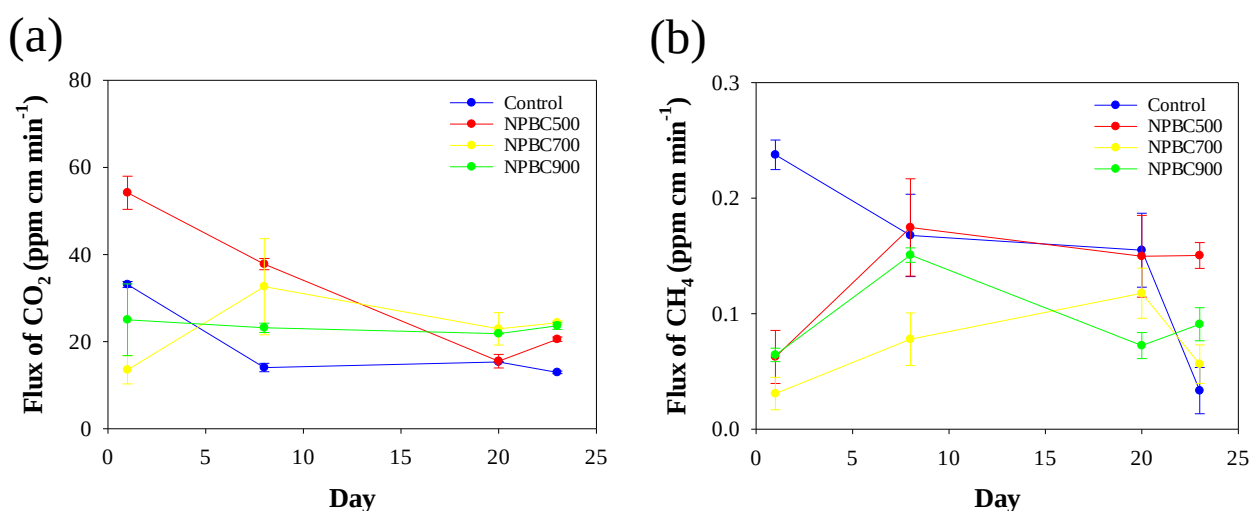


圖 5-18 微觀實驗通量分析 (a) CO_2 通量 (b) CH_4 通量

為瞭解微觀實驗過程中，土壤累積 CO_2 與 CH_4 排放量，透過通量分析與計算後，可得累積排放量與生物炭之間的關係，如圖 5-19(a)所示，得知控制組、NPBC500、NPBC700 以及 NPBC900 的平均累積 CO_2 排放量分別為 19.6、33.2、24.2 以及 24.3 mg $\text{CO}_2/\text{kg soil}$ ，由於生物炭的添加改變土壤 C/N 比，進而刺激了微生物的活動； CH_4 排



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

放量結果如圖 5-19(b)所示，得知 NPBC700 對於控制 CH₄ 的排放影響相對較大(約 0.03 mg CH₄/kg soil)。值得注意的是，相較於控制組的 CO₂ 累積排放量，添加生物炭對土壤的微生物活動產生正向啟動效應，促進土壤微生物的活動，進而增加土壤碳排放量。然而，本研究結果可能受到採樣期間植被同時排放或吸收 CO₂ 的強烈影響，可能並不代表純粹的土壤碳排放，而是整個反應器系統內的碳交換交互作用，尚需進一步研究來區分這些影響。

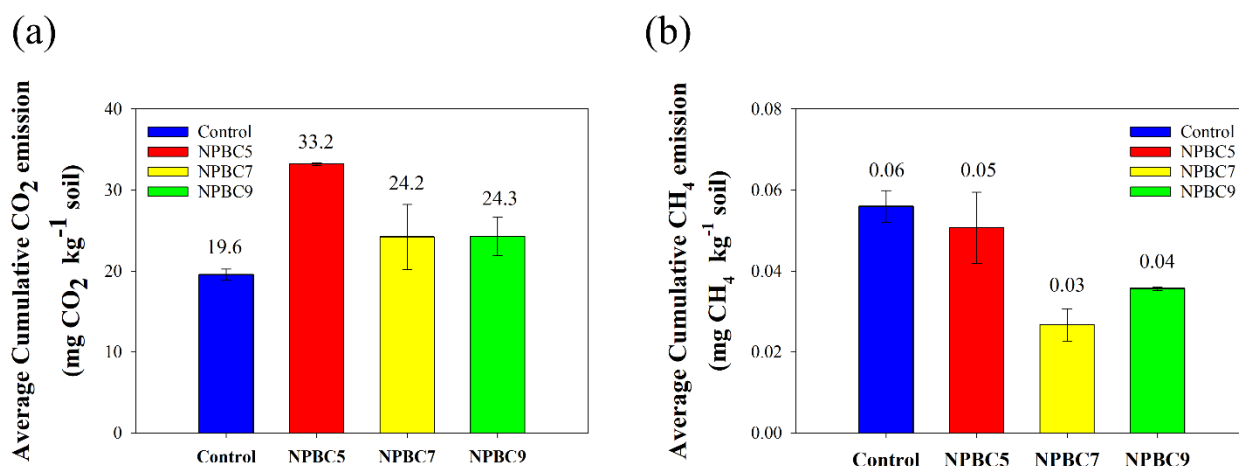


圖 5-19 微型實驗平均累積 30 天排放量 (a) CO₂ 排放量 (b) CH₄ 排放量

為瞭解土壤全 CN 含量及平衡，本研究透過 EA 分析微觀實驗後的土壤，其結果如圖 5-20 所示，得知添加生物炭可增加土壤總碳含量 (C_{remain})，如圖 5-20 (a)所示，添加 NPBC500、NPBC700 與 NPBC900 分別增加土壤 3.26、3.09 與 3.19 g 的碳含量。此外，本研究進行質量平衡計算後，觀察到各組之間碳損失 (C_{loss}) 的差異，碳平衡的概念參考先前 Wang 等人(2023)的研究成果(Wang et al., 2023)。

控制組的土壤碳含量增加，推測為植物之根際效應所造成，此現象表明，植物的存在可能會減少生物炭對土壤碳的影響，因為植物可以透過根部直接貢獻土壤有機碳 (Ontl and Schulte, 2012)，更準確地說，根際效應可以促進土壤團聚和相關的土壤有機碳固定(Li et al., 2020)，因此，經計算後無發現碳損失。由圖 5-20 (b)可得知，NPBC500、NPBC700 與 NPBC900 的 C_{remain} 分別為 39.0、44.3 與 42.7%，說明添加 NPBC500 生物炭對土壤碳保留的能力較高，儘管碳平衡與平均累積碳排放量相對應，但亦表明 NPBC500 促進了正啟動效應。為瞭解添加生物炭對土壤氮含量的關係，本研究亦計算 N 含量及平衡，如圖 5-20(c)與(d)可得知，與碳含量相比，四組的氮含量相對較低，顯示生物炭的添加並沒有顯著影響土壤中的氮含量。

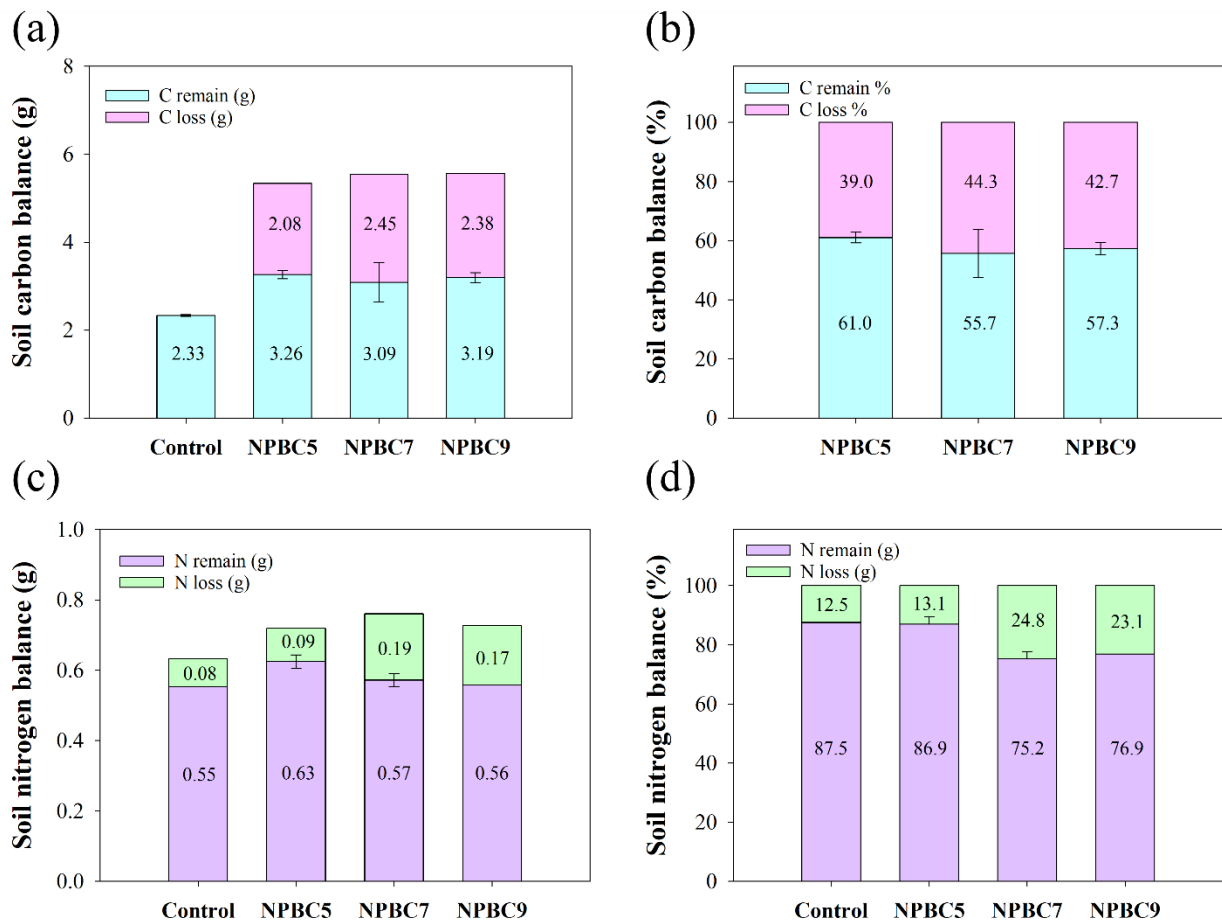


圖 5-20 微型實驗土壤 CN 平衡評估 (a) 碳留存與碳損失克數 (b) 碳留存與碳損失占比 (c) 氮留存與氮損失克數 (d) 氮留存與氮損失占比

為瞭解添加改質生物炭對土壤 C/N 比與植物生長的影響，本研究透過經培育 30 天後，對控制組與含生物炭的土壤進行 EA 元素分析與計算 CN 平衡，結果如圖 5-21 所示，可得知控制組、NPBC500、NPBC700 以及 NPBC900 的 C/N 比分別為 4.21、5.21、5.40 以及 5.71，表示添加的改質生物炭製備溫度條件越高，土壤 C/N 比亦會相對提升，隨著製程溫度的升高，生物炭的芳香化程度和穩定性亦增加，含氧官能團的數量則會減少，進而提升 C/N 比。

本研究添加改質生物炭對植物的影響，其結果如圖 5-22 所示，可得知添加 NPBC700 以及 NPBC900 的生物炭後，植物的總長度（提升 15.7%與 12.0%）、莖長度（提升 9.9%）和葉片數目（提升 15.4%）都有顯著改善，如表 5-7 所示，顯示出改質生物炭對植被生長有正向效應，尤其是 NPBC700 證明對植物生長的好處，這與 Elias 等人(2020)先前使用銀合歡生物炭的研究結果相似(Elias et al., 2020)。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

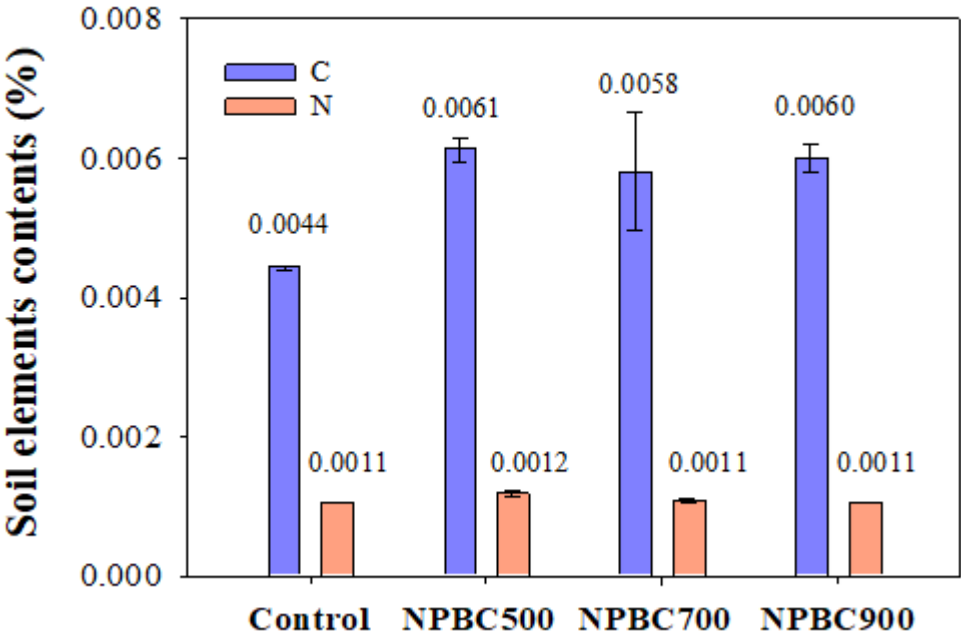


圖 5-21 微觀實驗土壤 CN 比例

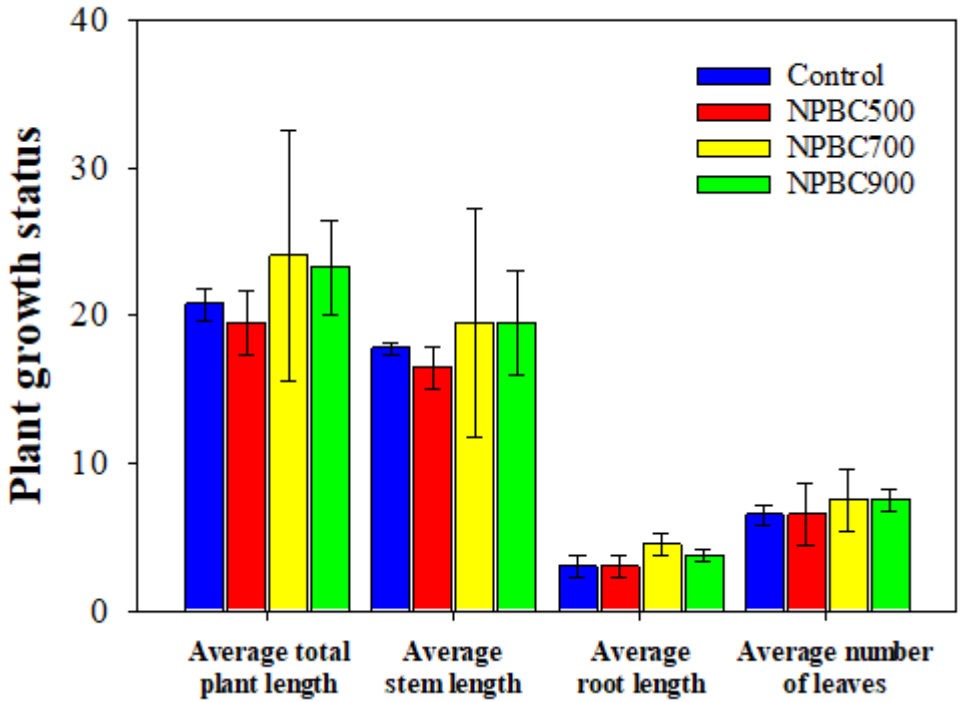


圖 5-22 微觀實驗培養 30 天的植物生長狀況



表 5-7 植物生長狀況量測結果(cm)

	Average total plant length	Average stem length	Average root length	Average number of leaves
Control	20.8	17.8	3.0	6.5
NPBC500	19.5	16.5	3.0	6.5
NPBC700	24.0	19.5	4.5	7.5
NPBC900	23.3	19.5	3.8	7.5

本研究透過微觀實驗，評估添加生物炭對碳封存與植物生長的影響，並進行分析探討，得知本研究所研製的 NPBC700 改質生物炭，相較於 NPBC500 以及 NPBC900，較具有降低土壤碳排放量的潛力（ $24.2 \text{ mg CO}_2/\text{kg soil}$ ），並對植物生長具有顯著效果（提升 15.7%）。

目前添加 NPBC700、NPBC500 以及 NPBC900 改質生物炭的土壤，其碳排放量>未處理的土壤，皆顯示具有正面的啟動效應，然而，添加 NPBC700 改質生物炭的土壤，相較於添加 NPBC500 以及 NPBC900，其土壤排放量為最低（ $24.2 \text{ mg CO}_2/\text{kg soil}$ ），可能固碳機制如下：

(1) 生物炭中有毒的熱解副產物限制了微生物的活性

在熱解過程中，生物質的熱裂解會排放氣態多環芳烴、揮發性有機化合物與其他污染物(Han et al., 2022)。這些物質可能集中在生物油中，凝結於生物炭表面，或被生物炭吸附(Dutta et al., 2017)。當生物炭添加到土壤中時，這些化合物可能表現出生物毒性，並為微生物創造惡劣的環境。

(2) 高 pH 值生物炭有利於某些微生物群落

造成這種效應的一個可能原因是生物炭導致土壤 pH 值升高，可能有利於某些更有效利用碳的微生物群落。根據 Dai 等人(2018)的研究結果，土壤 pH 值與細菌多樣性呈正相關(Dai et al., 2018)。

(3) 生物炭直接吸附土壤孔隙內的 CO_2 氣體

土壤孔隙中累積的 CO_2 會逐漸擴散到大氣，透過改變土壤結構和成分來捕獲或吸附 CO_2 ，可以減少土壤 CO_2 排放，導致土壤中 CO_2 濃度較高，從而減少 CO_2 排放通量。



(4) 生物炭對原生土壤有機碳的吸附降低土壤中微生物對有機物的利用率

根據 Li 等人(2003)的研究報告，土壤中的芳香胺已被證明與土壤有機質的羰基部分形成共價鍵，從而形成不可逆的氮雜環鍵，難以被微生物降解(Li et al., 2003)，如圖 5-23 所示，描述 NPBC700 表面的芳香胺物質可能發生的反應機制。

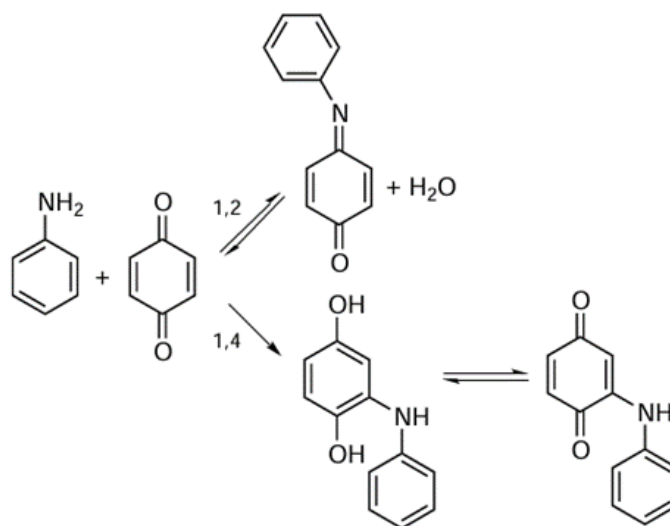


圖 5-23 芳香胺與腐植質的一種可能反應(Weber et al., 1996)

NPBC500 雖然 C_{remain} 較高，但整體碳排放為最大，可能因為碳化不完全，造成材料表面積較少，固碳位點有限；由於 NPBC900 的熱解溫度較高，生物炭碳化完全，表面積大幅提升，有利於 C_{remain} 的增加，然而，碳排放並非最低，可能添加 NPBC900 改變土壤性質與刺激微生物活動，進而產生微正向啟動效應，且完全碳化後的 NPBC900 對土壤微生物的刺激大於 NPBC700，可能與熱解溫度影響有關。因此，相比於其他改質生物炭，NPBC700 引起的負啟動效應可能歸因於氮摻雜改性與適當熱裂解溫度，進一步降低土壤中 CO₂ 的排放。

然而，由於變異性較高，有些結果並未顯示出統計顯著性，但人們普遍認為生物炭有助於改善土壤品質、通氣、保水和養分保留，從而減輕植物的非生物壓力(Rawat et al., 2019)。此外，生物炭可提高植物的生物抗逆性。並刺激植物對病原菌的抵抗力(Agarwal et al., 2022)，以及促進對植物有益的細菌(例如放線菌)的生長。因此，本研究尚需進行較完整的實驗規劃與重複性，才可進一步深入探討，添加生物炭對植被的關鍵作用機制。

5.7 人體健康風險評估

5.7.1 農民健康風險評估



本研究旨在評估當施用不同生物炭於重金屬污染農地土壤後人體致癌和非致癌風險的變化。風險評估結果會受設定之暴露情境所影響，包含：重金屬濃度、生物炭類型、暴露受體與暴露途徑等。本研究中農民的主要暴露途徑為食入種植於受重金屬污染土壤作物、土壤攝入和皮膚接觸，而一般大眾則僅評估食入種植於受重金屬污染土壤作物途徑。

值得一提的是，本研究在評估風險時，有將土壤重金屬的生物可及性比例（表 5-5）和作物可食用部分之重金屬濃度（表 5-6）分別納入土壤攝入和作物攝食途徑估算時之暴露參數之一，如此一來即可避免風險被高估。表 5-8 列出農民於不同暴露途徑下的非致癌與致癌風險，顯示各暴露途徑對於非致癌與致癌風險之貢獻順序皆為作物攝取 > 皮膚接觸 > 土壤攝入。

此外，受重金屬污染土壤經過生物炭處理後，經土壤攝入和作物攝取途徑所暴露之非致癌風險分別降低了 82% 和 84%，然而施加生物炭並無法將重金屬真正的從土壤中移除，而僅能透過降低土壤中重金屬之移動性以限制作物的吸收，因此施加生物炭（BC 和 NPBC）後不僅無法降低皮膚接觸途徑之非致癌風險，反而估算出略為升高之非致癌風險（約高出 5%）。

同樣地，與控制組相比，受重金屬污染土壤經過 NPBC900 處理後，經土壤攝入和作物攝取途徑所暴露之致癌風險分別降低了 76% 和 91%，而皮膚接觸途徑之致癌風險則反而略為升高 7%；此外，受重金屬污染土壤經過生物炭處理後，總致癌風險部分約下降 76%。

5.7.2 一般大眾(含孩童與成人)健康風險評估

針對一般大眾（含孩童和成人）之健康風險，本研究僅考慮作物攝取之暴露途徑。由圖 5-24(a)顯示，受重金屬污染土壤經過 BC400 和 NPBC900 處理後，兒童和成人的非致癌風險皆分別降低了 24% 和 84%；與成人相比，兒童經作物攝取途徑所暴露之非致癌風險雖然會高出兩倍，但在土壤經過生物炭處理後，兩者之非致癌風險皆呈下降趨勢，儘管如此，由仍舊偏高的非致癌風險結果來看，顯示未來仍迫切需要對農地標準進行更嚴格的監管，以減少重金屬被糧食作物吸收的含量。同樣地，與控制組相比，受重金屬污染土壤經過 BC400 和 NPBC900 處理後，兒童和成人的非致癌風險皆分別降低了 29% 和 91%（圖 5-24(b)）。

和其他生物炭相比，NPBC900 顯著降低兒童和成人作物攝取途徑之風險，這可歸因於其所具備的多孔結構、高比表面積與微孔表面積和體積，以及豐富的氮和磷官能基，使其具有顯著的固定化能力，從而降低了兒童和成人的健康風險。

表 5-8 農民於不同暴露途徑下的非致癌與致癌風險

	Farmers non-carcinogenic risk				Farmers carcinogenic risk			
	HI _{Soil ingestion}	HI _{Dermal contact}	HI _{Dietary intake}	HI _{Total}	HI _{Soil ingestion}	HI _{Dermal contact}	HI _{Dietary intake}	HI _{Total}
CK	0.33	3.87	7.46	11.66	4.6E-05	8.6E-04	4.6E-03	5.5E-03
BC400	0.29	3.95	5.70	9.94	3.9E-05	8.9E-04	3.2E-03	4.2E-03
BC600	0.29	3.90	5.32	9.50	3.9E-05	9.0E-04	3.5E-03	4.4E-03
BC800	0.29	3.93	5.18	9.40	3.9E-05	9.0E-04	3.3E-03	4.3E-03
NPBC400	0.27	3.80	4.79	8.86	3.7E-05	8.9E-04	2.4E-03	3.3E-03
NPBC500	0.27	3.64	5.53	9.44	4.0E-05	8.2E-04	2.6E-03	3.5E-03
NPBC600	0.17	3.78	4.71	8.66	2.1E-05	8.8E-04	2.3E-03	3.2E-03
NPBC700	0.16	4.08	4.48	8.72	2.1E-05	9.7E-04	2.0E-03	3.0E-03
NPBC800	0.15	3.77	2.08	6.00	1.8E-05	8.8E-04	6.9E-04	1.6E-03
NPBC900	0.06	3.94	1.23	5.22	1.1E-05	9.2E-04	3.9E-04	1.3E-03

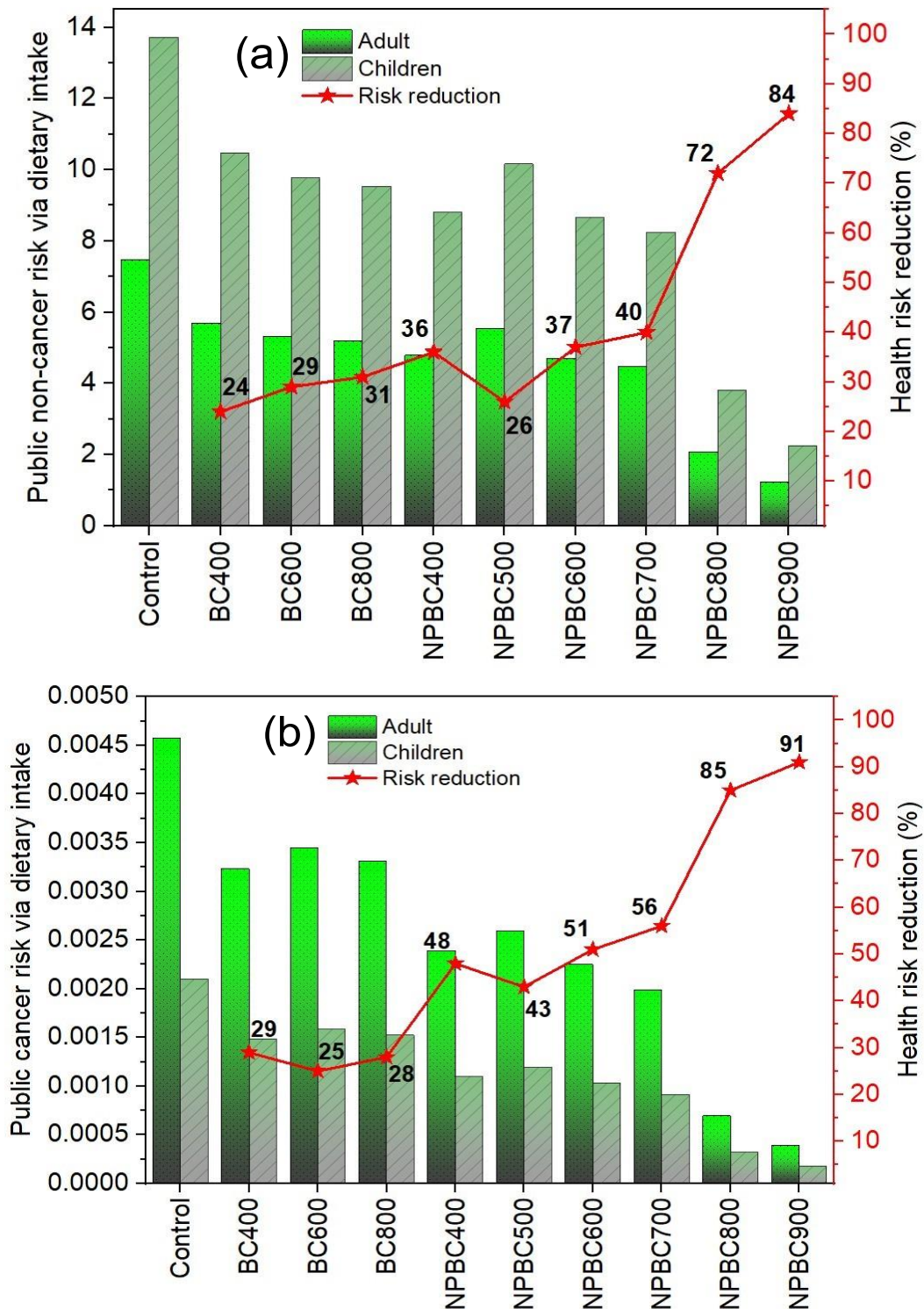


圖 5-24 一般大眾於作物攝取暴露途徑下(a)非致癌與(b)致癌風險

5.8 重金屬固定化機制

土壤中重金屬常見的宿命如下：(1)與土壤有機質和礦物質結合而沉澱（例如 Hg-S，Ravichandran, 2004），(2)吸附到生物炭表面，以及(3)通過根系後進入植物組織中。Hsu 等人(2021)指出穩定態之重金屬會與礦物沉澱物以及富含還原硫官能基和/或氧電子的有機物具有較強的作用力，形成既牢固且複雜的鍵結。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

NPBC900 具備豐富的磷酸鹽和胺基，可透過沉澱和表面螯合與汞相互作用，形成 HMs-P 或 HMs-N 官能基。為瞭解 NPBC900 在吸附重金屬汞前後的元素組態，透過 XPS 進行分析，可得知 Hg4f 在 100.8 eV 和 103.5 eV 處的峰值明顯增強，分別代表 NPBC900 吸附 Hg 後的 Hg-O 和 Hg-N/P 官能基，證實 NPBC900 成功吸附汞。此外，NPBC900 為多孔材料，其具有最高的表面積、孔體積和微孔率（表 5-2），代表靜電吸引和物理吸附也可能發生在生物炭的表面和孔中(Huang et al., 2024)。

針對植物根系的部分，目前學者提出兩種可能的機制：(1) 根部能抑制植物進一步攝取營養的能力，以作為植物的保護機制，並進入解毒過程，(2)可暫時性儲存，但如果停留時間延長，可能會進一步通過芽而被轉移到葉子(Greger et al., 2005)。

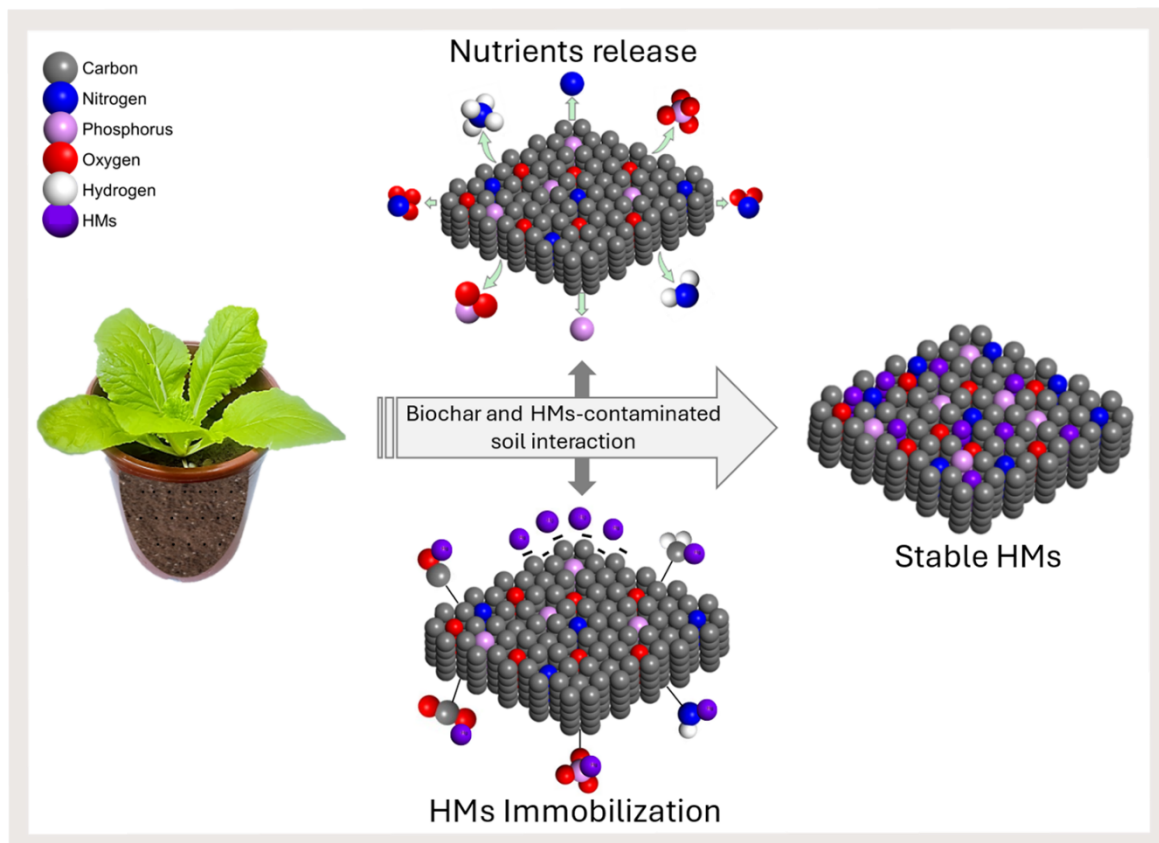


圖 5-25 重金屬固定化機制



第六章、結論與建議

土壤重金屬污染和養分缺乏將對人類健康構成持續威脅，因此對於開發具高效率、耐用、經濟且環境友善的綠色材料來解決上述問題有著巨大的需求。本研究顯示施用含氮和磷酸化官能基之生物炭於農地污染土壤中能有效地固定化多重重金屬以及獲得營養鹽，而到目前為止，由溫室內控制實驗結果亦顯示改質生物炭之各種益處，包括固定化重金屬、降低重金屬生物可及性比例以及提升土壤性質、可利用性營養鹽和碳匯等。不過，若要了解生物炭的長期穩定性以及被吸附的重金屬和營養鹽的宿命，仍需進行長期的連續監測。

所有改質生物炭施加到土壤後皆提高了可利用性磷和氮之含量，分別又以 NPBC500 和 NPBC900 達到最高值。NPBC500 和 NPBC900 能讓移動態重金屬達到 94% 的固定化效率，並顯著地將移動態轉移至較穩定形式，其固定化能力主要是來自生物炭上豐富的含氧、磷酸化和含氮官能基產生的靜電吸引、沉澱、離子交換和錯合作用所致。因此，經 30 天盆栽實驗後，和控制組以及其他生物炭相比，NPBC900 能限制小白菜從土壤中吸收達 90% 的重金屬。此外，與控制組相比，NPBC 的應用增強了二氧化碳之捕獲，每公斤土壤將 24.2 毫克的二氧化碳固定到土壤中。受重金屬污染土壤經過 NPBC 處理後，農民和一般大眾的非致癌風險分別降低了 55% 和 84%，其中又以土壤攝入和作物攝取途徑降低較多，而致癌風險部分，農民和一般大眾則分別被降低了 76% 和 91%。這證實了利用 NPBC 固定化人為和天然污染農業土壤中重金屬的可行性。

本研究做出的結果將有助於重金屬污染農地土壤之整治，以作為調適氣候變遷的策略，並透過改善土壤營養元素、促進永續農業以及全民的健康福祉來達到永續發展目標。NPBC 之應用對於塊根作物的繁殖、季節變化、土壤重金屬相態的交互作用以及營養元素的可利用性等未來仍值得持續關注。

針對生物炭未來實場應用的可行性，本研究建議生物炭可分成不同方式施加於土壤表面，包含（1）均勻撒在表層土壤上以及（2）施加於根莖區域以提高根部營養素吸收。第一種方法通常用於種植間隔較緊密的植物，例如：蔬菜；第二種方法適用於種植間距較寬的作物，例如：玉米和果樹。施加率取決於目的，而生物炭施加過程則需考慮以下幾個因素：（1）避免有風情況以減少材料損失，（2）防止過度灌溉以減輕侵蝕，（3）選擇最佳生物炭顆粒大小以獲得功效，以及（4）如果生物炭含有較多不穩定營養素官能基，則須避免過度施加於土壤中。施加生物炭於土壤後需要約 7 天的培育期，以促進播種或移苗前生物炭與土壤的相互作用。



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

理論上，由於老化和季節性耕作關係，生物炭會逐漸滲入較深的土壤層，而這種情況下則會需要重新施加生物炭。施加頻率取決於生物炭的特性，將於未來的研究中透過循環測試進行調查，以評估在不重新施加生物炭情況下能種植幾季的作物。若有再施加生物炭的需求，則須視土壤肥力和重金屬固定化效果而定。未來將致力於應用本期研究的最佳條件於實際場址中，以探討生物炭實場應用的可行性。



第七章、參考文獻

- Agarwal, H., Kashyap, V. H., Mishra, A., Bordoloi, S., Singh, P. K., & Joshi, N. C. (2022). Biochar-based fertilizers and their applications in plant growth promotion and protection. *3 Biotech*, 12(6), 136.
- Ahmed, W., Mehmood, S., Mahmood, M., Ali, S., Núñez-Delgado, A., Li, W. (2023). Simultaneous immobilization of lead and arsenic and improved phosphorus availability in contaminated soil using biochar composite modified with hydroxyapatite and oxidation: Findings from a pot experiment. *Environmental Research* 235, 116640.
- Anderson, N., Gu, H., & Bergman, R. (2021). Comparison of Novel Biochars and Steam Activated Carbon from Mixed Conifer Mill Residues. *Energies*, 14(24), 8472.
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R., & Sadeghi, M. (2021). Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic [Review]. *Frontiers in Pharmacology*, 12.
- Brewer, C. E., & Brown, R. C. (2012). 5.18 - Biochar. In A. Sayigh (Ed.), *Comprehensive Renewable Energy* (pp. 357-384). Elsevier.
- Boldrocchi, G., Spanu, D., Mazzoni, M., Omar, M., Baneschi, I., Boschi, C., Zinzula, L., Bettinetti, R., & Monticelli, D. (2021). Bioaccumulation and Biomagnification in Elasmobranchs: A Concurrent Assessment of Trophic Transfer of Trace Elements in 12 Species from the Indian Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112853.
- Campion, L., Bekchanova, M., Malina, R., & Kuppens, T. (2023). The costs and benefits of biochar production and use: A systematic review. *Journal of Cleaner Production*, 408, 137138.
- Cárdenas- Aguiar, E., Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., & Méndez, A. (2017). The effect of biochar and compost from urban organic waste on plant biomass and properties of an artificially copper polluted soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 124, 223-232.
- Carstensen, A., Herdean, A., Schmidt, S. B., Sharma, A., Spetea, C., Pribil, M., & Husted, S. (2018). The Impacts of Phosphorus Deficiency on the Photosynthetic Electron Transport Chain. *Plant Physiology*, 177(1), 271-284.



- Casale, B., Libutti, A., Salerno, C., Berardi, G., Vergine, P., 2024. Protecting groundwater in intensive agricultural areas through irrigation with treated wastewater: focus on nitrate, salt, and *Escherichia coli*. *Cleaner Water* 1, 100006.
- Chen, H., Gao, Y., Li, J., Fang, Z., Bolan, N., Bhatnagar, A., Gao, B., Hou, D., Wang, S., & Song, H. (2022). Engineered biochar for environmental decontamination in aquatic and soil systems: a review. *Carbon Research*, 1(1), 4.
- Chen, P., Gu, M., Chen, G., Huang, X., Lin, Y. (2020). The effect of metal calcium on nitrogen migration and transformation during coal pyrolysis: Mass spectrometry experiments and quantum chemical calculations. *Fuel* 264, 116814.
- Cui, L., Pan, G., Li, L., Bian, R., Liu, X., Yan, J., Quan, G., Ding, C., Chen, T., & Liu, Y. (2016). Continuous immobilization of cadmium and lead in biochar amended contaminated paddy soil: a five-year field experiment. *Ecological Engineering*, 93, 1-8.
- Cui, X., Fang, S., Yao, Y., Li, T., Ni, Q., Yang, X., & He, Z. (2016). Potential Mechanisms of Cadmium Removal from Aqueous Solution by *Canna indica* Derived Biochar. *Science of the Total Environment*, 562, 517-525.
- Dai, Z., Su, W., Chen, H., Barberán, A., Zhao, H., Yu, M., Yu, L., Brookes, P. C., Schadt, C. W., & Chang, S. X. (2018). Long-term nitrogen fertilization decreases bacterial diversity and favors the growth of Actinobacteria and Proteobacteria in agro-ecosystems across the globe. *Global Change Biology*, 24(8), 3452-3461.
- Devlin, M., & Brodie, J. (2023). Nutrients and Eutrophication. In: Reichelt-Brushett, A. (eds) *Marine Pollution – Monitoring, Management and Mitigation*. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Springer, Cham.
- Dheri, G., & Nazir, G. (2021). A review on carbon pools and sequestration as influenced by long-term management practices in a rice–wheat cropping system. *Carbon Management*, 12(5), 559-580.
- Díez, S. (2009). Human health effects of methylmercury exposure. *Rev Environ Contam Toxicol*, 198, 111-132.
- Dong, X., Ma, L. Q., Zhu, Y., Li, Y., & Gu, B. (2013). Mechanistic investigation of



- mercury sorption by Brazilian pepper biochars of different pyrolytic temperatures based on X-ray photoelectron spectroscopy and flow calorimetry. *Environmental Science & Technology*, 47(21), 12156-12164.
- Dutta, T., Kwon, E., Bhattacharya, S. S., Jeon, B. H., Deep, A., Uchimiya, M., & Kim, K. H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: A review. *Gcb Bioenergy*, 9(6), 990-1004.
- Elias, D. M., Ooi, G. T., Razi, M. F. A., Robinson, S., Whitaker, J., & McNamara, N. P. (2020). Effects of Leucaena biochar addition on crop productivity in degraded tropical soils. *Biomass and Bioenergy*, 142, 105710.
- EPA (2023). Soil and groundwater contaminants: Soil pollutant monitoring and control standards. <https://sgw.epa.gov.tw/Public/result/pollutant?method=Soil>
- Fakhrudin, J., & Radiansah, D. (2023). Unlocking the Potential of Biochar Based Slow-Release Fertilizers: a Systematic Review. *International Journal of Sustainability in Research*, 1(3), 171-184.
- Galal, T. M., Hassan L. M., Ahmed, D. A., Alamri, S. A. M., & Alrumman, S. A., et al. (2021). Heavy metals uptake by the global economic crop (*Pisum sativum* L.) grown in contaminated soils and its associated health risks. *PLOS ONE* 16(6): e0252229.
- Ge, Q., Tian, Qi., Hou, R., & Wang, S. (2022). Combing phosphorus-modified hydrochar and zeolite prepared from coal gangue for highly effective immobilization of heavy metals in coal-mining contaminated soil. *Chemosphere*, 291(2), 132835.
- Ginebra, M., Muñoz, C., Calvelo-Pereira, R., Doussoulin, M., & Zagal, E. (2022). Biochar impacts on soil chemical properties, greenhouse gas emissions and forage productivity: A field experiment. *Science of The Total Environment*, 806, 150465.
- González, P. G., & Pliego-Cuervo, Y. B. (2014). Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata*. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2715-2724.
- Greger, M., Wang, Y., Neuschütz, C. (2005). Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environmental Pollution* 134(2),



201-208.

- Gul, I., Manzoor, M., Kallerhoff, J. & Arshad, M. (2020). Enhanced phytoremediation of lead by soil applied organic and inorganic amendments: Pb phytoavailability, accumulation and metal recovery. *Chemosphere*, 258, 127405.
- Gunawardena, J., Ziyath, A. M., Egodawatta, P., Ayoko, G. A., & Goonetilleke, A. (2015). Sources and Transport Pathways of Common Heavy Metals to Urban Road Surfaces. *Ecological Engineering*, 77, 98-102.
- Guo, Y., Feng, H., Chen, C., Jia, C. J., Xiong, F., & Lu, Y. (2013). Heavy Metal Concentrations in Soil and Agricultural Products Near an Industrial District. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22, 1357-1362.
- Han, H., Buss, W., Zheng, Y., Song, P., Rafiq, M. K., Liu, P., Mašek, O., & Li, X. (2022). Contaminants in biochar and suggested mitigation measures—A review. *Chemical Engineering Journal*, 429, 132287.
- Han, L., Wang, X., Li, B., Shen, G., Tao, S., Fu, B., Han, Y., Li, W., Long, S., Peng, S., Xu, J. (2022). Enhanced Fe-bound phosphate availability by the combined use of Mg-modified biochar and phosphate-solubilizing bacteria. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(2), 107232.
- Havlin, J. L. (2005). *Fertility*. In D. Hillel (Ed.), *Encyclopedia of Soils in the Environment* (pp. 10-19). Elsevier.
- Hilson, G. (2014). The Extractive Industries and Development In Sub-Saharan Africa: An Introduction. *Resources Policy*, 40, 1-3.
- Hsu, C.-J., Cheng, Y.-H., Huang, Y.-P., Atkinson, J. D., & Hsi, H.-C. (2021). A novel synthesis of sulfurized magnetic biochar for aqueous Hg(II) capture as a potential method for environmental remediation in water. *Science of the Total Environment*, 784, 147240.
- Hu, W., Gao, W., Tang, Y., Zhang, Q., Tu, C., & Cheng, J. (2022). Remediation via biochar and potential health risk of heavy metal contaminated soils. *Environmental Earth Sciences*, 81(20), 482.
- Huang, Y., Zhao, B., Liu, G., Liu, K., Dang, B., Lyu, H., Tang, J. (2024). Effective



- reducing the mobility and health risk of mercury in soil under thiol-modified biochar amendment. *Journal of Hazardous Materials* 462, 132712.
- Hughes, H. R. (1985). Heavy-Metals and the Environment - an Introduction. *Journal of the Royal Society of New Zealand*, 15(4), 347-353.
- Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar Surface Functional Groups as Affected by Biomass Feedstock, Biochar Composition and Pyrolysis Temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36-46.
- Jiang, K., Ashworth, P., Zhang, S., Liang, X., Sun, Y., & Angus, D. (2020). China's carbon capture, utilization and storage (CCUS) policy: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109601.
- Jyothi, N. (2020). Heavy Metal Sources and Their Effects on Human Health.
- Jyothi, N. R., & Farook, N. A. M. (2020). Mercury Toxicity in Public Health. *Heavy Metal Toxicity in Public Health*, 1-12.
- Joseph, L., Jun, B.-M., Flora, J. R., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of Heavy Metals from Water Sources in the Developing World Using Low-Cost Materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142-159.
- Kavitha, B., Reddy, P. V. L., Kim, B., Lee, S. S., Pandey, S. K., & Kim, K.-H. (2018). Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of Environmental Management*, 227, 146-154.
- Kong, H., He, J., Gao, Y., Wu, H., & Zhu, X. (2011). Cosorption of Phenanthrene and Mercury(II) from Aqueous Solution by Soybean Stalk-Based Biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(22), 12116-12123.
- Kumar, V., Umesh, M., Shanmugam, M. K., Chakraborty, P., Duhan, L., Gummadi, S. N., Pasrija, R., Jayaraj, I., & Dasarahally Huligowda, L. K. (2023). A Retrospection on Mercury Contamination, Bioaccumulation, and Toxicity in Diverse Environments: Current Insights and Future Prospects. *Sustainability*, 15(18).
- Kushwaha, A., Hans, N., Kumar, S. & Rani, R. (2018). A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 1035-1045.



- Lehmann, J., Cowie, A., Masiello, C. A., Kammann, C., Woolf, D., Amonette, J. E., Cayuela, M. L., Camps-Arbestain, M., & Whitman, T. (2021). Biochar in climate change mitigation. *Nature Geoscience*, 14(12), 883-892.
- Leng, L., Xu, S., Liu, R., Yu, T., Zhuo, X., Leng, S., Xiong, Q., & Huang, H. (2020). Nitrogen Containing Functional Groups of Biochar: An Overview. *Bioresource Technology*, 298, 122286.
- Leng, L., Xu, S., L, R., Yu, T., Zhou, X., Leng, S., Xiong, Q., & Huang, H. (2019). Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview. *Bioresource Technology* 298, 122286.
- Li, H., Lee, L. S., Schulze, D. G., & Guest, C. A. (2003). Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environmental Science & Technology*, 37(12), 2686-2693.
- Li, J., Yuan, X., Ge, L., Li, Q., Li, Z., Wang, L., & Liu, Y. (2020). Rhizosphere effects promote soil aggregate stability and associated organic carbon sequestration in rocky areas of desertification. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 304, 107126.
- Li, X., Wang, C., Tian, J., Liu, J., & Chen, G. (2020). Comparison of Adsorption Properties for Cadmium Removal from Aqueous Solution by *Enteromorpha prolifera* Biochar Modified with Different Chemical Reagents. *Environmental Research*, 186, 109502.
- Liang, X., Guo, N., Zhao, Y., Xue, F., Ren, X., Yang, Z., & Yang, Q. (2022). Rapid effectual entrapment of pesticide pollutant by phosphorus-doped biochar: Effects and response sequence of functional groups. *Journal of Molecular Liquids*, 365, 120155.
- Liu, Q., Li, Dongmei, Cheng, H., Cheng, J., Du, K., Hu, Y., & Chen Y. (2022) High mesoporosity phosphorus-containing biochar fabricated from *Camelliaoleifera* shells: Impressive tetracycline adsorption performance and promotion of pyrophosphate-like surface functional groups (C-O-P bond).
- Liu, P., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Landis, R. C. (2016). Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray



- absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 233-242.
- Luo, L., Wang, J., Lv, J., Liu, Z., Sun, T., Yang, Y., & Zhu, Y.-G. (2023). Carbon Sequestration Strategies in Soil Using Biochar: Advances, Challenges, and Opportunities. *Environmental Science & Technology*, 57(31), 11357-11372.
- Ma, H., Xu, Z., Wang, W., Gao, X., & Ma, H. (2019). Adsorption and Regeneration of Leaf-Based Biochar for P-Nitrophenol Adsorption from Aqueous Solution. *RSC Advances*, 9(67), 39282-39293.
- Martins, D. d. d. s., Serra, J. C. V., Zukowski Junior, J. C., & Pedroza, M. M. (2019). Efficiency of Biochars in the Removal of Heavy Metals. *Acta Brasiliensis*(3), 131-138%V 133.
- Mazarji, M., Bayero, M.T., Minkina, T., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Tereshchenko, A., Timofeeva, A., Bauer, T., Burachevskaya, M., Kızılkaya, R., Gülser, C. & Keswani, C. (2021). Realizing united nations sustainable development goals for greener remediation of heavy metals-contaminated soils by biochar: Emerging trends and future directions. *Sustainability*, 13, 13825.
- Meng, Z., Huang, S., Lin, Z., Mu, W., Ge, H., & Huang, D. (2022). Cadmium long-term immobilization by biochar and potential risks in soils with different pH under combined aging. *Science of the Total Environment*, 825, 154018.
- Meng, X., Chen, W. W., Wang, Y. Y., Huang, Z. R., Ye, X., Chen, L. S., & Yang, L. T. (2021). Effects of phosphorus deficiency on the absorption of mineral nutrients, photosynthetic system performance and antioxidant metabolism in *Citrus grandis*. *PLOS ONE*, 16(2), e0246944.
- Mosa, A., Mansour, M. M., Soliman, E., El-Ghamry, A., El Alfy, M., & El Kenawy, A. M. (2023). Biochar as a Soil Amendment for Restraining Greenhouse Gases Emission and Improving Soil Carbon Sink: Current Situation and Ways Forward. *Sustainability*, 15(2), 1206.
- Neogi, S., Sharma, V., Khan, N., Chaurasia, D., Ahmad, A., Chauhan, S., Singh, A., You, S., Pandey, A. & Bhargava, P.C. (2022). Sustainable biochar: A facile strategy for soil and environmental restoration, energy generation, mitigation of global climate change and circular bioeconomy. *Chemosphere*, 293, 133474.



- NIH. (2018). New Insights on Mercury Exposure from Artisanal Gold Mining. Retrieved from National Institute of Environmental Health Sciences: Your Environment.
- Nriagu, J. O. (1996). A History of Global Metal Pollution. *Science*, 272(5259), 223-223.
- Ontl, T. A., & Schulte, L. A. (2012). Soil carbon storage. *Nature Education Knowledge*, 3(10).
- Paustian, K., Lehmann, J., Ogle, S., Reay, D., Robertson, G. P., & Smith, P. (2016). Climate-smart soils. *Nature*, 532(7597), 49-57.
- Phiri, Z., Moja, N. T., Nkambule, T. T. I., & de Kock, L.-A. (2024). Utilization of biochar for remediation of heavy metals in aqueous environments: A review and bibliometric analysis. *Heliyon*, 10(4), e25785.
- Qu, C.-S., Ma, Z.-W., Yang, J., Liu, Y., Bi, J., & Huang, L. (2012). Human Exposure Pathways of Heavy Metals in a Lead-Zinc Mining Area, Jiangsu Province, China. *Plos One*, 7(11), e46793.
- Rawat, J., Saxena, J., & Sanwal, P. (2019). Biochar: a sustainable approach for improving plant growth and soil properties. *Biochar-an imperative amendment for soil and the environment*, 1-17.
- Raza, S., Zamanian, K., Ullah, S., Kuzyakov, Y., Virto, I., & Zhou, J. (2021). Inorganic carbon losses by soil acidification jeopardize global efforts on carbon sequestration and climate change mitigation. *Journal of Cleaner Production*, 315, 128036.
- Rodrigues, S. & Horan, E. (2018). The Role of Biochar in Sustainable Agriculture, and Climate Change Mitigation for Sustainable Cities, in: *Sustainable Development Research in the Asia-Pacific Region: Education, Cities, Infrastructure and Buildings*. Springer International Publishing, 437–447.
- Sachdeva, S., Kumar, R., Sahoo, P. K. & Nadda, A. K. (2023). Recent advances in biochar amendments for immobilization of heavy metals in an agricultural ecosystem: A systematic review. *Environmental Pollution*, 319, 120937.
- Singh, A. S., Advani, J., & Biradar, A. (2020). Phosphonate Functionalized Carbon Spheres as a Brønsted Acid Catalysts for Valorization of bio-renewable α -Pinene



Oxide to trans-Carveol.

- Singhal, S. (2023). Biochar as a cost-effective and eco-friendly substitute for binder in concrete: a review. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 27, 984–1009.
- Smith, E., Scheckel, K., Miller, B. W., Weber, J., & Juhasz, A. L. (2014). Influence of In Vitro Assay pH and Extractant Composition on As Bioaccessibility in Contaminated Soils. *Science of the Total Environment*, 473-474, 171-177.
- Smith, V. H., Tilman, G. D., & Nekola, J. C. (1999). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100(1-3), 179-196.
- Stylianou, M., Christou, A., Dalias, P., Polycarpou, P., Michael, C., Agapiou, A., Papanastasiou, P., & Fatta-Kassinos, D. (2020). Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. *Journal of the Energy Institute*, 93(5), 2063-2073.
- Supriya, K. R., & Verma, P. (2023). Biochar: The Black Gold for Enhancing Soil Health and Mitigating Climate Change. *Vigyan Varta* 4(7): 36-39.
- Tang, J., Lv, H., Gong, Y., & Huang, Y. (2015). Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. *Bioresource Technology*, 196, 355-363.
- Thompson, K., Shimabuku, K., Kearns, J., Knappe, D., Summers, R., & Cook, S. (2016). Environmental Comparison of Biochar and Activated Carbon for Tertiary Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, 50.
- Toczydlowski, A. J. Z., Slesak, R. A., Venterea, R. T. & Spokas, K. A. (2023). Pyrolysis temperature has greater effects on carbon and nitrogen biogeochemistry than biochar feedstock when applied to a sandy forest soil. *Forest Ecology and Management*, 534, 120881.
- Tokarčíková, M., Peikertová, P., Čech Barabaszová, K., Životský, O., Gabor, R., & Seidlerová, J. (2023). Regeneration possibilities and application of magnetically modified biochar for heavy metals elimination in real conditions. *Water Resources and Industry*, 30, 100219.



- U.S. EPA. (2012). Standard operating procedure for an in vitro bioaccessibility assay for lead in soil (EPA 9200.2-86). U.S. Environmental Protection Agency.
- USDA (2015). Brown, M.E., J.M. Antle, P. Backlund, E.R. Carr, W.E. Easterling, M.K. Walsh, C. Ammann, W. Attavanich, C.B. Barrett, M.F. Bellemare, V. Dancheck, C. Funk, K. Grace, J.S.I. Ingram, H. Jiang, H. Maletta, T. Mata, A. Murray, M. Ngugi, D. Ojima, B. O'Neill, & C. Tebaldi. (2015). Climate Change, Global Food Security, and the U.S. Food System. 146 pages.
- USGCRP (2014). Ziska, L., A. Crimmins, A. Auclair, S. DeGrasse, J.F. Garofalo, A.S. Khan, I. Loladze, A.A. Pérez de León, A. Showler, J. Thurston, and I. Walls, 2016: Ch. 7: Food Safety, Nutrition, and Distribution. The Impacts of Climate Change on Human Health in the United States: A Scientific Assessment. U.S. Global Change Research Program, Washington, DC, 189–216.
- Vakili, M., Rafatullah, M., Ibrahim, M. H., Abdullah, A. Z., Salamatina, B., & Gholami, Z. (2014). Oil palm biomass as an adsorbent for heavy metals. *Rev Environ Contam Toxicol*, 232, 61-88.
- Wan, Z., Sun, Y., Tsang, D. C., Khan, E., Yip, A. C., Ng, Y. H., Rinklebe, J., & Ok, Y. S. (2020). Customised fabrication of nitrogen-doped biochar for environmental and energy applications. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126136.
- Wang, C., Luo, D., Zhang, X., Huang, R., Cao, Y., Liu, G., Zhang, Y., Wang, H., 2022. Biochar-based slow-release of fertilizers for sustainable agriculture: A mini review. *Environmental Science and Ecotechnology* 10, 100167.
- Wang, J., Manning, D. A., Stirling, R., Lopez-Capel, E., & Werner, D. (2023). Biochar benefits carbon off-setting in blue-green infrastructure soils-A lysimeter study. *Journal of Environmental Management*, 325, 116639.
- Wang, J., Xiong, Z., & Kuzyakov, Y. (2016). Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects. *GCB Bioenergy*, 8(3), 512-523.
- Wang, L., Deng, J., Yang, X., Hou, R., & Hou, D. (2023). Role of biochar toward carbon neutrality. *Carbon Research*, 2(1), 2.
- Wang, P., Shen, F., Xu, Y., Wang, X., Huang, H., Li, R., Liu, T., Guo, D., Du, J., Guo, Z.,



- & Zhang, Z. (2022). Sustainable biochar effects on the remediation of contaminated soil: A 2-crop season site practice near a lead-zinc smelter in Feng County, China. *Environmental Pollution*, 302, 119095.
- Wang, R. Z., Huang, D. L., Liu, Y. G., Zhang, C., Lai, C., Zeng, G. M., Cheng, M., Gong, X. M., Wan, J., & Luo, H. (2018). Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd(2+) sorption mechanisms on biochars by different feedstock. *Bioresource Technology*, 261, 265-271.
- Wang, Y.-P., Liu, Y.-L., Tian, S.-Q., Yang, J.-J., Wang, L., & Ma, J. (2021). Straw biochar enhanced removal of heavy metal by ferrate. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 126128.
- Wang, Y., Ren, Q., Li, T., Zhan, W., Zheng, K., Liu, Y., & Chen, R. (2021). Influences of modified biochar on metal bioavailability, metal uptake by wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.) and the soil bacterial community. *Ecotoxicology and environmental safety*, 220, 112370.
- Wang, Z., Tan, Z., Li, H., Yuan, S., Zhang, Y., & Dong, Y. (2022). Direct Current Electrochemical Method for Removal and Recovery of Heavy Metals from Water Using Straw Biochar Electrode. *Journal of Cleaner Production*, 339, 130746.
- Weber, E. J., Spidle, D. L., & Thorn, K. A. (1996). Covalent binding of aniline to humic substances. 1. Kinetic studies. *Environmental Science & Technology*, 30(9), 2755-2763.
- Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. & Adriano, D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436(2), 309-323.
- Xiong, X., He, M., Dutta, S., & Tsang, D. C. W. (2022). Chapter 2 - Biochar and sustainable development goals. In D. C. W. Tsang & Y. S. Ok (Eds.), *Biochar in Agriculture for Achieving Sustainable Development Goals* (pp. 15-22). Academic Press.
- Xu, W., Xu, H., Delgado-Baquerizo, M., Gundale, M. J., Zou, X. & Ruan, H. (2023). Global meta-analysis reveals positive effects of biochar on soil microbial diversity. *Geoderma*, 436, 116528.



從人體健康風險角度評估以改質銀合歡生物炭作為控制土壤重金屬釋出與被利用之新穎材料研究

- Yang, Y., et al. (2022). Changes in soil properties and CO₂ emissions after biochar addition: Role of pyrolysis temperature and aging. *Science of The Total Environment*, 839: 156333.
- Zhang, C., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Chen, M., Cheng, M., Tang, W., Tang, L., Dong, H., Huang, B., Tan, X., & Wang, R. (2019). Biochar for Environmental Management: Mitigating Greenhouse Gas Emissions, Contaminant Treatment, and Potential Negative Impacts. *Chemical Engineering Journal*, 373, 902-922.