

煤礦棄土地土壤溶液中鋁物種之檢測

顏江河^{1,3)} 胡弘道²⁾ 鍾旭和¹⁾

摘要

煤礦廢棄土地鋁化合物因pH值呈酸性的影響溶解度大幅增加，因而造成植物的鋁毒危害，探討土壤中鋁物種型態為瞭解鋁毒危害的起步。本研究利用土壤溶液取樣陶杯採取土壤溶液，水樣經過濾後，以離子層析儀與核磁共振儀分析鋁物種。以離子層析儀分析結果證實土壤溶液中有 AlF_2^+ (1.22%)、 AlF^{2+} (0.83%)與 Al^{3+} (97.95%)，而以核磁共振儀分析結果證實土壤溶液中有 Al-SO_4 (9.14%)與 Al^{3+} (90.86%)。由於 Al-SO_4 與 Al^{3+} 並不能以離子層析儀分辨開來，因此以離子層析儀分析的97.95% Al^{3+} 中應包括 Al-SO_4 與 Al^{3+} ；而以核磁共振儀分析法並無法區分 AlF_2^+ 與 AlF^{2+} ，因此以核磁共振儀分析法所測得的90.86% Al^{3+} 中應包括 AlF_2^+ 與 AlF^{2+} ；故本試驗地土壤溶液中鋁物種型態應包括 AlF_2^+ (1.22%)、 AlF^{2+} (0.83%)、 Al^{3+} (88.81%)與 Al-SO_4 (9.14%)。本試驗地土壤溶液中總鋁濃度高達333 mg/kg，其中具高毒性的 Al^{3+} 離子佔88.81%，對植物危害極大。離子層析儀分析法與核磁共振儀分析法皆可判定有機酸與鋁的螯合物，但在本採樣地的土壤溶液中偵測不到。

關鍵詞：煤礦棄土、土壤溶液、鋁物種、離子層析儀、核磁共振。

顏江河、胡弘道、鍾旭和。1997。煤礦棄土地土壤溶液中鋁物種之檢測。台灣林業科學 12(4) : 403-411。

Species of Aluminum in Coal Mine Spoil Soil Solutions

Chiang-Her Yen,^{1,3)} Hung-Tao Hu²⁾ and Hsu-Ho Chung¹⁾

[Summary]

The effects caused by the low pH of acidic coal mine spoils significantly increase the solubility of aluminum compounds which, as a result, causes toxic effects to plants established on the spoils. Studying the forms of aluminum species existing in the spoils, therefore, is the 1st step toward the understanding of aluminum toxicity to plants. In the present study soil solutions were collected using a ceramic sampling cup. After filtration, aluminum species in the solutions were analyzed using ion chromatography (IC) and nuclear magnetic resonance (NMR). Results of IC analyses show that soil

1) 台灣省林業試驗所森林經營系，台北市南海路 53 號 Division of Forest Management, Taiwan Forestry Research Institute. 53 Nanhai Rd., Taipei, Taiwan, ROC.

2) 國立臺灣大學森林研究所，台北市羅斯福路四段 1 號 Graduate Institute of Forestry, National Taiwan University. 1 Sec. 4, Roosevelt Rd., Taipei, Taiwan, ROC.

3) 通訊作者 Corresponding author

1997年3月送審 1997年7月通過 Received March 1997, Accepted July 1997.

solution of coal mine spoil contains AlF_2^+ (1.22%), AlF^{2+} (0.83%), and Al^{3+} (97.95%). On the other hand results obtained from NMR studies reveal that Al-SO_4 (9.14%) and Al^{3+} (90.86%) are the aluminum compounds found in the same solution. Since IC can not differentiate Al-SO_4 from Al^{3+} , the Al^{3+} identified in IC analyses, therefore, should contain both of these 2 compounds. Likewise, NMR does not separate AlF_2^+ , AlF^{2+} , and Al^{3+} . As such, Al^{3+} detected in NMR studies, therefore, should include AlF_2^+ and AlF^{2+} . In light of the above it is concluded that the aluminum species existing in the soil solution of coal mine spoil is composed of AlF_2^+ (1.22%), AlF^{2+} (0.83%), Al^{3+} (88.81%), and Al-SO_4 (9.14%). Since Al^{3+} accounts for 88.81% of the total content, which is as high as 333 mg/L, of the soil solution, the spoils, therefore, are highly toxic to the plants established thereon. Both IC and NMR are capable of identifying aluminum-organic acid chelating compounds which, however, were not detected in the present study.

Key words: coal mine spoil, soil solutions, aluminum species, IC, NMR.

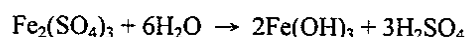
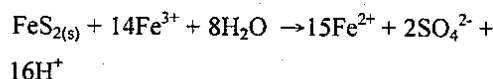
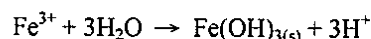
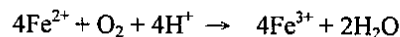
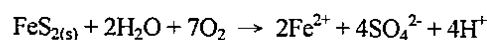
Yen, C.-H., H.-T. Hu, and H.-H. Chung. 1997. Species of aluminum in coal mine spoil soil solutions. *Taiwan J. For. Sci.* 12(4): 403-411.

緒言

鋁對植物根部具有毒害已被許多學者所廣為證實(Llugany *et al.*, 1995; Koyama *et al.*, 1995; Nowak and Friend, 1995; McCanny *et al.*, 1995), 其為害現象與鋁物種(Al-species)具有極高相關亦為學者所認同(Kinraide, 1991), 但是長久以來鋁在土壤中或植物體內的形態仍然未十分明瞭。在國內有關鋁的分析報告較少(王尚禮、王明光, 1995a, b; 石秀育、何聖賓, 1996), 其原因應是鋁分析技術較為困難, 以原子吸收光譜儀(A.A.)分析鋁須用Nitrous oxide-acetylene 燃燒, 不易獲得穩定偵測值, 最近雖有感應偶合電漿光譜儀(I.C.P.)的應用, 對鋁的分析可提供簡單精確的方法, 惟其所測得者為鋁的總量, 對於分析影響鋁毒害因子最大的鋁物種, 無法提供鑑定。鋁可造成植體的毒害為 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, Al_3 等物種(Sposito, 1996)。

本省煤礦皆採自地下, 棄土通常含有大量石礫, 其 $\geq 2\text{mm}$ 之石礫量因地質不同可達 3.0% ~ 93%, 在此情況下, 保水力極差, 因此一般有效含水量經常僅在 2.3% ~ 14.7% 範圍內 (Pedersen *et al.*, 1980), 易引起乾旱現象。棄土地土壤溫度則因處於裸露狀態, 在氣溫 30 ~ 35 °C 時會高達 50 ~ 55 °C 甚或高達 70 °C (Deely and

Borden, 1973), 容易引起高溫為害, 熱死小苗。此外煤礦通常伴隨著許多黃鐵礦(pyrite), 主要成份為 FeS_2 , 曝露在空氣中進行一系列化學作用:



由於上述的化學作用, 使煤礦棄土呈極酸性的反應。低pH值會使土壤中離子淋溶增加, 減少植物對鈣、鎂離子的吸收(Keltjens, 1995; Reid *et al.*, 1995; Tan and Keltjens, 1995), 且會產生高濃度重金屬的釋出, 如鋁、鐵、錳, 因此低pH值往往對植物產生毒害。

廢棄採礦土地若未經適當處置, 由此流經之水因受土壤性質影響, 會嚴重污染水源, 土壤流失亦極嚴重(約為一般正常森林地的100倍), 不但影響煤礦棄土地附近生態, 同時會影響整個集水區流域的居民生活品質。

本試驗採樣地位於台北縣平溪鄉菁桐煤礦棄土地, 在台鐵平溪支線菁桐站西北方約1.5 km 處。該地地況極為瘠劣, 土壤呈極酸性, 土壤

溶液中含有大量自土壤釋出的鋁。本研究利用野外現場採樣方式，探討土壤溶液中所存在的鋁物種，所得結果可供進一步探討鋁毒危害植物機制的研究，及提供煤礦廢棄土地復育造林之參考。

材料與方法

一、土壤溶液採集

選定試驗地土壤二處，每一樣點分別埋設三支土壤溶液取樣陶杯(Soil water sampling, Soilmoisture Epuip., USA. #1900)，經一個月後，使土壤恢復原狀，開始抽取土壤溶液。抽取時以直流馬達抽氣機將土壤溶液取樣陶杯內抽至72% -75%之真空度，立刻以螺旋轉夾子夾緊，經3-4小時後，用吸管吸取陶杯內水。抽取之土壤溶液收集在乾淨之塑膠瓶中，立即送回實驗室，若無法立即送回則以手提冰桶暫存。水樣攜回實驗室立即以0.45 μ m濾紙過濾，保存在4 $^{\circ}$ C，進行下列各項分析：

(一)離子層析儀(IC)分析鋁物種條件(修改自 Willett, 1989)

分離管：Dionex CG2 (以保護管當分離管用)

流洗液：0-4分，0.05 M K_2SO_4 , pH 3.0 (with HNO_3)

4-10分，0.1 M K_2SO_4 , pH 3.0 (with HNO_3)

(Riede-deHaen, MW=174.26)

流速 1 ml/min

後染色劑(PCR, postcolumn reagent)，以氮氣壓進系統(Fig. 1)：

0.015% (w/v) Pyrocatechol violet (Sigma, MW=386.4)

+ 0.01% 1,10 phenanthroline (Showa, MW=198.22)

+ 0.4% hydroxylammonium chloride (Hanawa, MW=69.49)

in 3 M ammonium acetate (Hanawa, MW=77.08)

pH 6.35 (with HCl)

流速 0.6 ml/min.

偵測器：Hitachi L-4200, UV/VIS偵測器(580 nM)。

樣品注入：TSP AS1000 autosampler, 樣品注入量 50 μ L

記錄器：Hitachi D-2500 積分儀

幫浦：Dionex GP40 gradient pump

將離子層析所得圖譜與化學藥品合成的鋁錯合物或鋁離子相互比對，判斷土壤溶液中的鋁物種。

(二)液態核磁共振分析(Kerven *et al.*, 1995a)：

取1 ml水樣放入5 mm NMR試管中，額外加入 D_2O ，使 D_2O 濃度為2% (Kerven *et al.*, 1995a)，赴國科會貴儀中心以液態核磁共振儀(Bruker AM-300WB FT-NMR)進行分析。所得圖譜與化學藥品合成的鋁錯合物或鋁離子相互比對，判斷土壤溶液中的鋁物種。以化學藥品合成的鋁錯合物或鋁離子包括 Al^{3+} ($AlCl_3$)、Al-F ($AlCl_3 + NaF$)、Al-Citric ($AlCl_3 + citric acid$)、Al-Oxalic ($AlCl_3 + oxalic acid$)、Al-Malic($AlCl_3 + malic acid$)、Al-Tartaric ($AlCl_3 + tartaric acid$)及 $Al-SO_4$ ($AlCl_3 + H_2SO_4$)、 $Al-PO_4$ ($AlCl_3 + H_3PO_4$)。所有合成鋁錯合物酸鹼值以1 M HCl調至3.20。

(三)感應偶合電漿光譜儀(ICP)分析土壤溶液中陽離子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})，離子層析儀分析分析土壤溶液中陰離子(NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-})(顏江河，1996)。

二、採取煤礦廢棄土，土壤試樣分別取自0-15 cm深之表土，進行土壤分析，包括pH值、凱氏全氮、無機態氮、有效性磷、交換性鉀、鈣、鎂、CEC、無機態硫、交換性鋁、有機質，分析方法同顏江河(1996)。

結果與討論

煤礦棄土試驗地之土壤性質分析(Table 1)，其pH值呈極酸性(pH 3.20)，土壤全氮量及無機態氮含量(NO_3-N 或 NH_4-N)不高，有效磷指

數屬低量範圍，交換性陽離子鈣、鎂、鉀含量與CEC偏低，無機態硫與交換性鋁含量則極高，有機質4.38%。利用取樣陶杯抽取煤礦棄土地不同深度土壤溶液，溶液pH值呈極酸性，磷酸根離子含量平均2.69 mg/kg；硝酸根離子含量極微(平均1.94 mg/kg)；硫酸根離子及鋁離子的濃度在不同土壤深度差異極大，硫酸根離子高達664 mg/kg至864 mg/kg，鋁離子在192 mg/kg至334 mg/kg之間，較深土壤離子濃度有較高之趨勢；其他可置換性陽離子，鉀、鈣、鎂離子濃度變化不大(Table 2)。土壤分析與土壤溶液分析結果顯示，煤礦廢棄土地呈極酸性且含高量鋁與硫酸根。

利用離子層析儀檢測鋁物種系統如Fig. 1所示，由此系統分析土壤溶液鋁物種所得圖譜極為清晰，波與波之間分得很清楚，較 Michalas等(1992)利用HPLC分析系統所得圖譜為佳。本試驗分析土壤溶液鋁物種圖譜，在滯留時間(retention time) 0.80分與1.84分時各有一個波峰出現，之後在6.76分時有主波峰(Fig. 2)，此結果與化學合成的Al-F化合物比較(Fig. 3a)，可知滯

Table 1. Chemical properties of selected coal mine spoil

Soil properties	Coal mine spoil
pH	3.20 ± 0.12 ¹⁾
Total-N (%)	0.18 ± 0.04
NH ₄ -N (mg/kg)	4.10 ± 0.26
NO ₃ -N (mg/kg)	20.33 ± 1.51
Available-P (mg/kg)	9.80 ± 0.77
Exchangeable-K (c mol(+)/kg)	0.12 ± 0.02
Exchangeable-Ca (c mol(+)/kg)	0.99 ± 0.12
Exchangeable-Mg (c mol(+)/kg)	0.52 ± 0.11
CEC (c mol(+)/kg)	13.32 ± 0.58
Inorganic sulfate (mg/kg)	2257 ± 72.6
Exchangeable-Al (mg/kg)	1242 ± 67.3
Organic matter (%)	4.38 ± 0.48

¹⁾Means represent 3 replicates sampled from coal mine spoil.

Table 2. Chemical properties of soil solution extracted from selected coal mine spoil

Parameter	Soil depth	Coal mine spoil
pH	15 cm	3.05 ± 0.12 ¹⁾
	40 cm	3.15 ± 0.15
	60 cm	3.34 ± 0.12
NO ₃ ⁻ (mg/kg)	15 cm	1.39 ± 0.80
	40 cm	1.84 ± 1.17
	60 cm	2.59 ± 0.52
PO ₄ ³⁻ (mg/kg)	15 cm	2.42 ± 0.45
	40 cm	2.81 ± 0.86
	60 cm	2.85 ± 0.73
SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	15 cm	664 ± 14
	40 cm	694 ± 25
	60 cm	864 ± 36
Al ³⁺ (mg/kg)	15 cm	192 ± 15
	40 cm	218 ± 19
	60 cm	334 ± 21
K ⁺ (mg/kg)	15 cm	3.50 ± 0.56
	40 cm	3.74 ± 0.34
	60 cm	3.65 ± 0.24
Ca ²⁺ (mg/kg)	15 cm	24.5 ± 2.8
	40 cm	28.2 ± 1.7
	60 cm	23.5 ± 2.8
Mg ²⁺ (mg/kg)	15 cm	19.5 ± 3.1
	40 cm	18.2 ± 1.2
	60 cm	16.9 ± 1.7

¹⁾Means represent 18 replicates sampled from coal mine spoil.

留時間0.80分的波峰為AlF₂⁺(約佔所有鋁量的1.22%)，滯留時間1.84分的波峰為AlF²⁺(約佔所有鋁量的0.83%)，此外Fig. 3b為Al³⁺圖譜與Fig. 2相較可證明6.76分出現的主波峰為Al³⁺，亦即表示煤礦棄土地土壤溶液鋁物種以Al³⁺型態為主，約佔所有鋁量的97.95%。

有機酸有些能與鋁形成螯合物(aluminum-organic acids chelating)，有些則無鋁的螯合物形成，利用IC可以將各不同的有機酸與鋁的螯合物分別開來，本試驗採用管柱後染色(postcolumn reagent)分析方法，將焦兒茶酚紫(pyrocatechol violet)有效的與鋁結合，在580 nm波長下被檢測出，並可利用Al³⁺波峰面積減少的比率量計算出被螯合的鋁量，在本試驗中oxalic acid與鋁的螯合率最強(92.5%)，以IC分析其滯

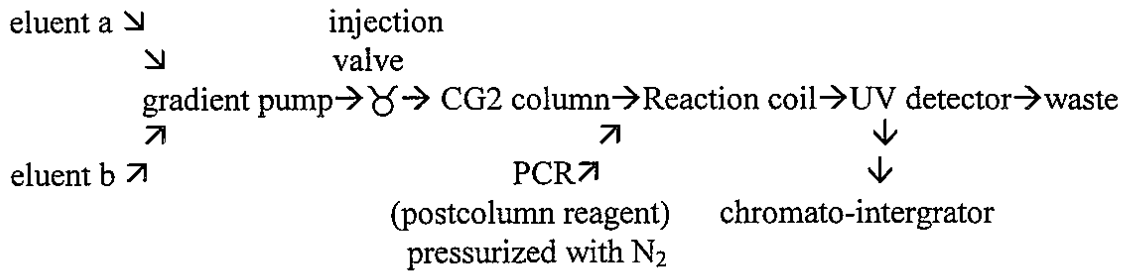


Fig. 1. Chart of the IC analytical system.

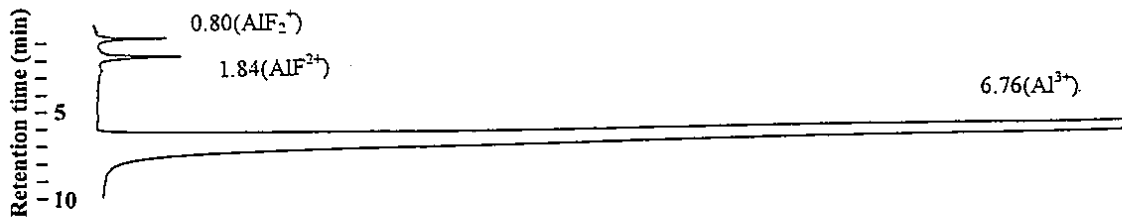


Fig. 2. IC chromatogram of soil solution sampled from coal mine spoil.

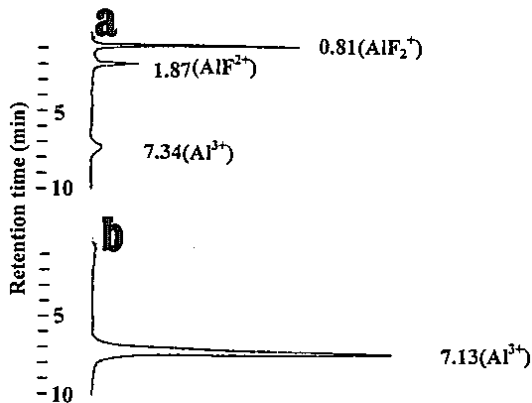


Fig. 3. IC chromatograms of (a) AlF_2^{+1} , AlF_2^{2+} and (b) Al^{3+} .

留時間最短(0.65分), acetic acid及succinic acid與鋁則不具螯合作用, citric acid、tartaric acid、malic acid與鋁螯合率分別為88.4%、63.5%、32.4% (Table 3), 滯留時間分別為0.68分、0.71分、1.00分(Fig. 4), 雖然有些滯留時間很相近, 但以單種有機酸與鋁的螯合物分別打入IC分析, 判別不同有機酸與鋁的螯合物並不困難。Kerven等(1995b)利用HPLC分析系統偵測鋁與有機酸螯合物, 其圖譜不甚理想, 本試驗方法能有效的達到分析的目的。不同有機酸與鋁的螯合率各有不同, Hue等(1986)證實有機酸與鋁的螯合可分為三級, 具有強螯合率者包括oxalic,

Table 3. Retention time and chelating percentage of various aluminum species detected by IC¹⁾

Al-species	retention time (min.)	chelating (%)
Oxalic - Al	0.65	92.5
Citric - Al	0.68	88.4
AlF_2^{2+} , AlF_2^{+1}	0.80, 1.95	85.3
Tartaric - Al	0.71	63.5
Malic - Al	1.00	32.4
Acetic - Al	nd ²⁾	0
Succinic - Al	nd	0
Al^{3+}	7.52	nd

¹⁾ ion chromatography.

²⁾ not detectable.

citric與tartaric, 具有中度螯合率者包括malic, malonic與 salicylic, 不具有螯合作用或具有微弱螯合率者包括succinic, lactic, formic, acetic與phthalic, 本試驗結果不但與其結果相符合, 更可計算出有機酸與鋁的螯合比率。

Fig. 5a至Fig. 5g分別為化學配成的有機酸與鋁之化合物, 包括Al-Oxalic、Al-Citric、Al-Malic、Al-Tartaric、Al- PO_4 、Al- SO_4 、及Al-F的²⁷Al核磁共振圖譜, Fig. 5h所示則為試驗地土壤溶液的²⁷Al核磁共振圖譜。將 Al^{3+} 核磁共振化學位移(chemical shift)定為0.00 ppm, 有機酸與鋁

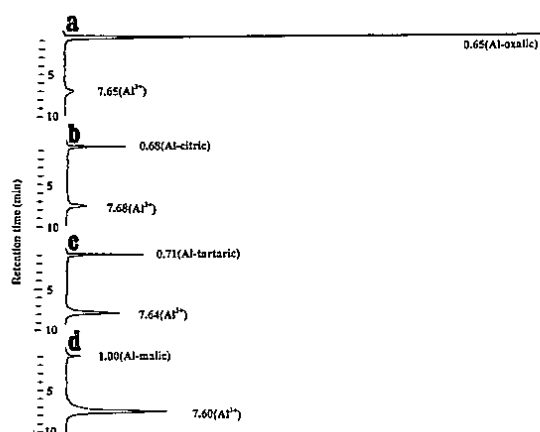


Fig. 4. IC chromatograms of (a) Al-oxalic, (b) Al-citric, (c) Al-tartaric (d) Al-malic.

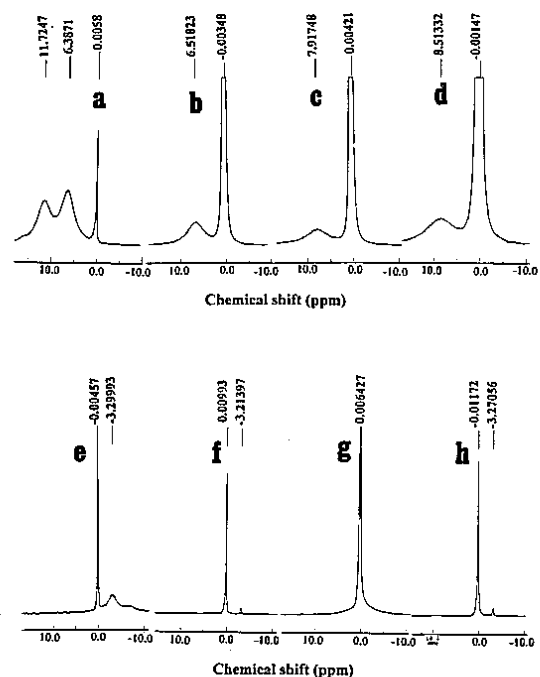


Fig. 5. ^{27}Al -NMR spectra of (a) Al-oxalic, (b) Al-citric, (c) Al-malic, (d) Al-tartaric, (e) Al- PO_4 , (f) Al- SO_4 , (g) Al-F, (h) soil solution collected from coal mine spoil.

螯合物之核磁共振圖譜分別在6.3 ppm (Al-Oxalic)、6.5 ppm (Al-Citric)、7.9 ppm (Al-Malic) 以及8.5 ppm (Al-Tartaric)，而Al-Oxalic另有一

11.72 ppm核磁共振化學位移，應為Al(oxalic) $_2$ 錯合物，此結果與Kerven等(1995a)所得結果十分相近，證實有機酸與鋁的螯合物可以NMR辨別開來；Al- SO_4 與Al- PO_4 的核磁共振圖譜則在化學位移-3.27 ppm與-3.29 ppm，與Akitt (1989)所引文獻中 ^{27}Al - SO_4 之共振圖譜-3.3 ppm極為相近，雖然Al- SO_4 與Al- PO_4 的核磁共振圖譜化學位移極為相近，但圖形一個很尖銳(sharp) (Al- SO_4 , Fig. 5f)，一個很寬闊(broad) (Al- PO_4 , Fig. 5e)，二者容易區分，因此Fig. 5h所示試驗地土壤溶液的 ^{27}Al 核磁共振圖譜應為Al- SO_4 ，而非Al- PO_4 ，此外由Table 2的土壤溶液的化學分析中，含有高濃度的 SO_4^{2-} (660-864 mg/kg)，而 PO_4 含量僅2.42 - 2.85 mg/kg，且磷在溶液中之溶解度本身就低，因此可斷定Fig. 5h試驗地土壤溶液的鋁物種為Al- SO_4 ，而非Al- PO_4 ，並可依波峰的積分面積比得知 Al^{3+} 與Al- SO_4 之比率為90.86%:9.14%；Al-F與 Al^{3+} 之核磁共振化學位移圖譜相同，無法區分(Fig. 5g)，但本試驗結果與Tadahiro等(1993)分析茶葉中Al-F錯合物之核磁共振化學位移圖譜一致。

Al-F與 Al^{3+} 之 ^{27}Al 核磁共振雖無法區分，但利用 ^{19}F 的核磁共振可以區分開來Akitt (1989)，惟利用本試驗中所使用的離子層析儀分析法，能更快速、更方便獲得分析結果。Al- SO_4 之 ^{27}Al 核磁共振所測得的-3.27 ppm化學位移，雖然有可能是shift band，但Akitt (1989)文獻中明確的指出 $[\text{Al}(\text{SO}_4)]^+$ 的核磁共振在-3.3 ppm，另有一極小的共振在-6.7 ppm推測是 $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ ，如果再考慮Table 2所分析的硫酸根含量，相信-3.27 ppm化學位移應為Al- SO_4 之 ^{27}Al 核磁共振。

Page and Bingham (1962)最早利用離子交換的方法，將溶液中影響鋁分析的離子去除，減少對比色分析法(colorimetric methods)的影響，但這種將溶液單純化的過程，對分析鋁物種可能產生很大的誤差，因此近年來許多研究者利用IC與HPLC方法測定溶液中的鋁物種 (Bertsch and Anderson, 1988, 1989; Willett, 1989; McBride *et al.*, 1988; Gibson and Willett, 1991;

Michalas *et al.*, 1992), 這些分析方法都以後染色法(post-column reagent), 用不同染劑將鋁物種在螢光或UV/VIS下檢測出來。

以核磁共振分析 ^{27}Al , 在0 ppm之化學位移除了 Al^{3+} 之外, 尚包括 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 與 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 等單體鋁(monomeric-Al), 而另一單體鋁 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 之化學位移應在80ppm(王尚禮、王明光, 1995a, b), 而本試驗地之土壤溶液並未見有80 ppm的核磁共振圖譜, 由於土壤溶液之pH值僅3.15, 屬極酸性, 鋁離子應都以 Al^{3+} 之型態存在(Sposito, 1996), 因此本試驗0 ppm之化學位移應為 Al^{3+} 。

雖然利用IC或NMR都可以檢測出鋁與有機酸的螯合物, 但本試驗地土壤溶液中並無法偵測到, 可能不存在有機酸螯合的鋁物種, 也可能因含量過低無法檢測出來, 但同一地點上的大頭茶與琉球松導管汁液, 則可分析出鋁與有機酸的螯合物(鍾旭和、顏江河, 1997)。

離子層析分析法中滯留時間6.76分的 Al^{3+} 波峰, 應包含 Al-SO_4 型態的鋁, 因為此兩種物種的鋁無法以IC區分開來, 但可由NMR分析區分開來, 故土壤溶液中 Al^{3+} 含量應為88.81%, 而 Al-SO_4 型態應為9.14%。惟此波峰除了 Al^{3+} 與 Al-SO_4 型態外應包含 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 型態, 這些型態的鋁可視為「活性鋁」('labile Al') (James *et al.*, 1983), 此種單質水合鋁物種(monomeric aquohydroxo-Al), 被視為對植物最具毒害的鋁物種(Kinraide, 1991), 但當環境中有適合的配位基(ligands), 形成鋁錯化合物之後, 鋁的毒性即降低(Hue *et al.*, 1986; Cameron *et al.*, 1986), 如土壤溶液中的 F^- 、 SO_4^{2-} 及有機酸(organic acids)、腐質酸(humic acids)、黃酸(fulvic acids)等都能減緩鋁毒危害(Harper *et al.*, 1995; Slattery and Morrison, 1995)。

本試驗地土壤溶液pH值僅3.05, 總鋁量高達333 mg/kg (Table 2), 鋁的化學性質與酸鹼度有極大關係, 同一種鋁化學組成份會因酸鹼值不同而有不同的鋁物種(Lindsay and Walthall,

1996), 在此低的酸鹼值下, 除了可被偵測出的 Al-SO_4 、 AlF^{2+} 與 AlF_2^+ 之外, 其餘的鋁皆以 Al^{3+} 型態, 濃度高達10 mM以上, 遠超過一般植物能夠忍受的程度(Schaedle *et al.*, 1989), 顯然此煤礦棄土地極不利於植生復育。

引用文獻

- 王尚禮、王明光。1995a。在部份中和過氨酸水溶液中單體鋁與 Al_{13} 之特性。中國農化學誌 33(5): 579-593。
- 王尚禮、王明光。1995b。在部份中和鋁溶液(OH/Al=2.2)中之 Al_{13} 聚合物。中國農化學誌 33(5): 594-601。
- 石膏秀、何聖實。1996。水溶液中無機鋁物種分析方法之探討(一)合成溶液之分析。中國農化學誌 34(2): 144-156。
- 顏江河。1996。彩色豆馬勃琉球松菌根在煤礦棄土對土壤溶液中鋁、硫含量及其吸收之效應。台大森林所博士論文。110頁。
- 鍾旭和、顏江河。1997。煤礦棄土地大頭茶抗鋁毒害機制之研究。台灣林業科學 12(2): 167-175。
- Akitt, J. W. 1989. Multinuclear studies of aluminium compounds. *Progress. NMR Spectroscopy* 21: 1-149.
- Bertsch, P. M., and A. A. Michael. 1988. Determination of aluminum extracted from soil by ion chromatography. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 540-542.
- Bertsch, P. M., and A. A. Michael. 1989. Speciation of aluminum in aqueous solutions using ion chromatography. *Analytical Chemistry* 61(6): 535-539.
- Cameron, R. G., S. P. Ritchie, and A. D. Robson. 1986. The relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1231-1236.
- Deely, D. J., and F. Y. Borden. 1973. Ecology and reclamation of devastated land. Pages 69-79 in R. J. Hutnik, and G. Davis, eds. Gordon and Breach, New York, Vol. I.

- Gibson, J. A. E., and I. R. Willett.** 1991. The application of fluorescence detection to the determination and speciation of aluminum in soil solution by ion chromatography. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22(13&14): 1303-1313.
- Harper, S. M., D. G. Edwards, G. L. Kerven, and C. J. Asher.** 1995. Effects of organic acids fractions extracted from *Eucalyptus camaldulensis* leaves on root elongation of maize (*Zea mays*) in the presence and absence of aluminum. *Plant and Soil* 171: 189-192.
- Hue, N. V., G. R. Craddock, and F. Adams.** 1986. Effects of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 28-34.
- James, B. R., C. J. Clark, and S. J. Riha.** 1983. An 8-hydroxyquinoline method for labile and total aluminum in soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 893-897.
- Keltjens, W. G.** 1995. Magnesium uptake by Al-stressed maize plants with special emphasis on cation interactions at root exchange sites. *Plant and Soil* 171: 141-146.
- Kerven, G. L., P. L. Larsen, L. C. Bell, and D. C. Edwards.** 1995a. Quantitative ^{27}Al NMR spectroscopic studies of Al(III) complexes with organic acid ligands and their comparison with GEOCHEM predicted values. *Plant and Soil* 171: 35-39.
- Kerven, G. L., Z. Ostatek-Boczynski, D. G. Edwards, C. J. Asher, and J. Owczkin.** 1995b. Chromatographic techniques for the separation of Al and associated organic ligands present in soil solution. *Plant and Soil* 171: 29-34.
- Kinraide, T. B.** 1991. Identity of the rhizotoxic aluminum species. *Plant and Soil* 134: 167-178.
- Koyama, H., T. Toda, S. Yokota, Z. Dawair, and T. Hara.** 1995. Effects of aluminum and pH on root growth and cell viability in *Arabidopsis thaliana* strain Landsberg in hydroponic culture. *Plant Cell Physiol.* 36(1): 201-205.
- Lindsay, W. L., and P. M. Walthall.** 1996. The solubility of aluminum in soil. Pages 333-361 *in* Garrison Sposito, ed. *The environmental chemistry of aluminum*. 2nd edition. CRC Press.
- Llugany, M., C. Poschenrieder, and J. Barcelo.** 1995. Monitoring of aluminum-induced inhibition of root elongation in four maize cultivars differing in tolerance to aluminum and proton toxicity. *Physiol. Plant* 93: 265-271.
- Michalas, F., V. Glavac, and H. Parlar.** 1992. The detection of aluminum complexes in forest soil solutions and beech xylem saps. *Fresenius J. Anal. Chem.* 343: 308-312.
- McBride, M. B., F. J. Sikora, and L. G. Wesselink.** 1988. Complexation and catalyzed oxidative polymerization of catechol by aluminum in acid solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 985-993.
- McCanny, S. J., W. H. Hendershot, M. J. Lechowicz, and B. Shipley.** 1995. The effects of aluminum on *Picea rubens*: factorial experiments using sand culture. *Can. J. For. Res.* 25: 8-17.
- Nowak, J., and A. L. Friend.** 1995. Aluminum sensitivity of loblolly pine and slash pine seedlings grown in solution culture. *Tree Physiol.* 15: 605-609.
- Page, A. L., and F. T. Bingham.** 1962. Determination of Al(III) in plant materials and soil extracts. *Soil Sci. Am. Proc.* 26: 351-355.
- Pedersen, T. A., A. S. Rogowski, and R.**

- Pennock Jr.** 1980. Physical characteristics of some mine soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 321-328.
- Reid, Robert J., M. A. Tester, and F. A. Smith.** 1995. Calcium/aluminum interaction in the cell wall and plasma membrane of *Chara*. *Planta* 195: 362-368.
- Schaedle, M., F. C. Thornton, D. J. Raynal, and H. B. Tepper.** 1989. Response of tree seedlings to aluminum. *Tree Physiology* 5: 337-356.
- Slattery, W. J., and G. R. Morrison.** 1995. Relationship between soil solution aluminum and low molecular weight organic acids in conservation cropping system. *Plant and Soil* 171: 193-197.
- Sposito, G.** 1996. *The environmental chemistry of aluminum*. 2nd edition CRC press.
- Tadahiro, N., M. Hayatsu, and N. Kosuge.** 1993. Aluminum kinetics in the tea plant using ^{27}Al and ^{19}F NMR. *Phytochemistry* 32(4): 771-775.
- Tan, K., and W. G. Keltjens.** 1995. Analysis of acid-soil stress in sorghum genotypes with emphasis on aluminium and magnesium interactions. *Plant and Soil*. 171: 147- 150.
- Willett, I. R.** 1989. Direct determination of aluminum and its cationic fluoro-complexes by ion chromatography. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1385-1391.