

第一章 前言

在過去的森林土壤研究上，較少去注意林木根部活動的範圍 - 根圈 (rhizosphere)，這是因為森林是由許多不同的生物群落所組成，因此研究人員往往以宏觀的角度進行土壤的分類、林木所需的養分條件和不同植被下土壤的性質。本研究將以一個較微觀的焦點，來看林木與土壤在養分循環的關係，特別將焦點放在「根圈」這個區域中，並利用連續性抽出來探討金屬離子存在於根圈中的情形。

根圈是一個被植物根系所影響的區域，這裡是植物的棲地 (habit)、有機物堆積與土壤有機資源混合的區域，以及被植物根系所影響的土壤微生物區系 (soil microflora) (Rovira and Davey, 1971 ; Stanton, 1988)。

植物在生長時有能力去改變根圈組成 (Schenck, 1976)。植物不但可以藉由離子吸收、根的分泌物、根系的分解來改變根圈的酸鹼度 (Darrah, 1991)，也可以藉由養分、水分與氧氣的變化來了解根圈的情況，來決定是否堆積或分泌一些根部的分泌物 (Schenck, 1976)，植物根部的分泌物

可以同時增加真菌與微生物生長，也可以氧化許多養分，如鐵、硫與錳等（ Nelson, 1990 ）因此根的分泌物對於土壤微生物區系有深遠的影響。

就目前的研究了解，根圈的化學性質、物理性質以及生物學性質是會改變的。在形態學上的研究發現，在根圈活動的微生物對於植物的生長有正面與負面的效應，這些效應包括影響植物荷爾蒙的平衡、植物酵素的活性變化、養分的活性與毒性以及和其它植物的競爭能力，因此植物改變根圈土壤的結果可說是改變整個族群（ El-Shatnawi *et al.*, 2001 ）。

本研究目的在於分析林木的根圈以及本體土壤基本性質上的差異，並藉由金屬離子的生物有效性（ AAAC-method , Lankanen and Ervio, 1971 ）分析法與金屬離子連續性抽取（ multiple-step successive extraction ）（ Krishnamurti *et al.*, 1995 ）來探討根圈土壤中金屬離子以不同型態的存在於根圈土壤與本體土壤中的情形。

第二章 前人研究

第一節、研究樹種基本資料

第一項、紅檜

紅檜 (*Chamaecyparis formosensis* Matsum) 隸屬於柏木科 (Cupressaceae) , 扁柏屬 (*Chamaecyparis*) , 別名薄皮、松栝與台灣花柏。英文名 Taiwan red cypress (郭 , 1989) 。為常綠大喬木 , 淺根性樹種。對生覆瓦狀鱗葉 , 細小而尖。橢圓形毬果 , 長約 0.8-1.2 公分 , 直徑約 1 公分。果鱗 10-13 枚 (台灣大學實驗林 , 1997) 。

紅檜在天然分佈上少成純林 , 多與台灣扁柏或其他溫、寒帶針闊葉樹如松類、鐵杉、雲杉、楠木類、台灣赤楊、槲類、槭樹類及坤蘭樹等混生而形成針闊葉混合林 (郭 , 1989 , 1995) 。台灣檜木林分布地區之年均氣溫為 10.6~12.7 , 年降雨量為 2980~4360 mm 相對溼度為 81~94 % 。 (柳楨 , 1985)

第二項、柳杉

柳杉 (*Cryptomeria japonica*) 為一東南亞特產樹種，天然分布地區以中國及日本為限，在台灣並無柳杉的天然分布。最早的柳杉引進試驗紀錄，是 1896 年由台大實驗林溪頭營林區與台灣省林業試驗所恆春分所分別進行。

柳杉為常綠大喬木，樹幹通直，樹高 30~40m；樹皮赤褐色縱長裂；樹冠成橢圓狀圓錐形漸成圓形；葉小呈鐮狀針形，螺旋狀排列；雌雄同株，雄花小橢圓形，雌花呈球形，毬果成熟時變褐色，呈卵狀球形；種鱗與包鱗至中部呈結合狀，基部直生種子 2 至數個。

在台灣適於柳杉造林之海拔高度，以台灣省林務局所訂定者(台灣省林務局，1967) 北部為 800~1800m，中部為 1000~2000m，南部為 1200~2000m。日本柳杉之天然分布地區年平均氣溫為 8~16℃，7 月間之平均最高溫為 31℃ 左右，冬季月平均氣溫為 - 11℃ 左右，溪頭為 16℃，應屬於柳杉生育之最適氣溫範圍。柳杉天然分布地區之降水量為 1500~4000 mm 之地區，據林務局(台灣省林務局，1967) 建議柳杉生育地之年雨量應為 1700 mm 以上，相對溼度位於 80~90 % 之間。

第三項、孟宗竹

孟宗竹(*Phyllostachys pubescens*)分部於我國長江以南及日本各地，台灣可能在 1750 年自大陸華南引入。多年生禾本科(*Gramineae*)植物，具有地下莖，地下莖細長，橫走，竹稈在地面散生(育林學各論)。莖幹可長達 3-7m，直立幼幹具褐色毛，成長後呈黃綠色。每節著生二分枝。頂端叢生長披針形葉，粗鋸齒緣。頂生穗狀花序，1-4 朵集生。長橢圓形瘦果，背面有溝花柱宿存(台灣大學實驗林，1997)。

孟宗竹栽培地遍及中國江南、日本本州南部、九州及琉球，以迄台灣之淺山地帶，涵蓋暖帶、溫帶已達亞寒帶，均能生長，耐寒之最低溫度為 - 16℃。孟宗竹適生之全年降雨量為 2000~3000 mm，即雨量較為豐沛之區，為降雨過多或乾季過長，亦非所宜。本省孟宗竹栽植於中南部海拔 700m 以下者，大部分生長不良，其竹稈發生頭大尾細現象，800~1600m 生長優良，竹稈均勻；超過 1600m 者，易遭風害。至於傾斜度以 5°~20°以內者為佳，方位以東南或南向為優(郭，1989)。

第二節、根圈的定義

1.概念上的定義

基本上，根圈（Rhizosphere）可被廣泛定義唯一個經由根的生長即透過根部養分吸收消耗而不斷更新的動態微環境（Lipton *et al.*, 1987；Peterson and Bottger, 1991）。根圈土壤（Rhizosphere soil）是指根部所影響的土壤範圍（Sakar *et al.*, 1979；Jones and Darrah, 1994），並不包括根系本身的部分。這個區域是一個被植物根系所影響的土壤微生物區系、有機物堆積、土壤有機資源混合的區域。（Rovira and Davey, 1971；Stanton, 1988）。

2.操作上的定義

自 1904 年後，Rhizosphere 一詞已被廣泛應用於其它植物，但 Rhizosphere 的空間範圍仍然無法以一定的範圍來界定。Clark（1949）引入「根圈」一詞，意指根表面和與其緊密黏附的土粒，以區別根圈土壤的範圍。Hiltner（1904）指出根圈是緊鄰在根表面外 4 mm 的部分，但是使用一固定空間上的界定並不適當，在採集土樣時也不易操作。

根圈的實際範圍因條件不同而有所差異，這些條件包含植物的種類、根系形態、土壤類型和土壤溼度等因素（Vancura and Kunc, 1988）。由於根圈範圍變異太大，很難以一固定的範圍來定義。因此，在進行根圈研究的人員多採用操作型定義。所謂根圈研究的操作型定義即是將植物的根自土壤中抽出輕輕抖動，仍附著於根部上的土壤則視為根圈土壤（Szmigielska *et al.*, 1995；1996）。

第三節、根圈土壤的形成

Rovira 與 Davey（1971）摘要出幾點根圈的特性：

1. 有機碳的分解速度較快：根系的分泌物與根部的死細胞會在根圈堆積，使得根圈有機碳濃度較高，促使分解者在這個區域的生理活動較活躍。
2. 銨從土壤有機質中釋放較快：在根圈的硝化作用是較緩慢的，因此降低了淋洗作用與 NO_3^- 的脫氮作用的速率，導致銨的淨釋放量較高。
3. 磷酸鹽的有效性較高：由於根部會分泌 H^+ 、 HCO_3^- 、分泌物（有機酸與胺基酸）以及產生的 CO_2 等使根圈比較酸，在此條件下，使磷酸鹽的有效性提高。

4. Al^{3+} 毒性較低：在根圈有著較多的有機質，這些有機質會和鋁鍵結並降低其毒性。

而造成根圈土壤與本體土壤性質不同的原因要歸咎於植物根系的生理活動，可以概分成根部水分的吸收、養分的吸收率與有機物的分泌等三個方面討論：

1. 水分的吸收：

根圈的形成的最大因子是植物的根系（Stanton, 1988）。由於植物的根系會進行水分的吸收因此造成水勢梯度（water potential gradients）的傾斜，這個過程發生次數頻繁並會直接影響到土壤微生物區系（Schenck, 1976）。

一般而言，植物吸收水分的能力比吸收離子的能力還強，因此會造成離子在根圈堆積（Marschner, 1986）。而離子堆積的程度視根與土壤的接觸情形與離子吸收率有關（Malzer and Barber, 1975；Nye and Tinker, 1997）。因此造成根圈與本體土壤的離子濃度不同。

2. 養分的吸收率：

植物吸收養分的過程是養分從本體土壤經過根圈到達根系表面的有效位置後，再運輸到根系（Cushman, 1982）。換句話說，植物吸收金屬離子的過程裡，金屬離子會藉由不同的鍵結方式移動到根部的表面後才會被植物吸收，而離子鍵結的過程常在根圈中進行，如圖 1-1 所示。根部會分泌有機物與土壤中金屬離子形成錯合物，這些有機物包含有機酸與植物黏液等，此錯合物經由各種移動方式移動至根表面後解離釋放出金屬離子。這個情況在植物的生長季節時，養分流動量大時較明顯。

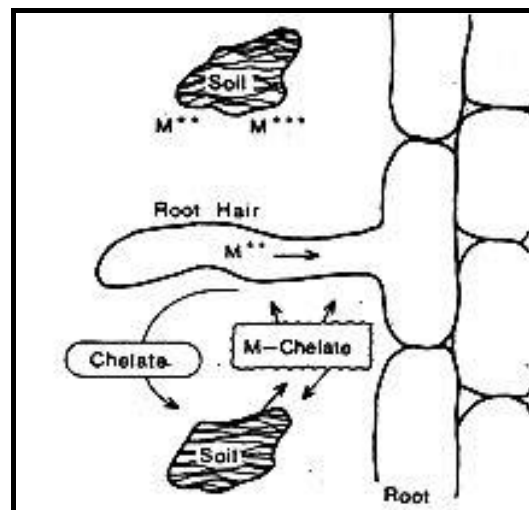


圖 1-1 土壤陽離子的轉移 (Lindsay, 1974)

Fig 1-1 Transport of soil cations (Lindsay, 1974)

對於控制根圈外養分流動有六種基本動力學的機制：(一) 溶劑相的擴散；(二) 表面的擴散；(三) 物質對流；(四) 物理的散佈；(五) 固液相交換現象及(六) 微生物及其它導致溶質改變 (Cushman, 1982)。

每一種養分在根圈及本體土壤的有效性與運輸能力並不相同。這是因為養分的擴散係數、緩衝能力、土壤物理結構及養分的溶解度及生成量各有不同。一般而言，隨著根部外表的離子濃度增加，根系的離子攝取速率也會跟著增加 (Fried and Shapiro, 1961)。然而，這些攝取速率增加會形成假性飽和，進一步來說吸收速率與濃度關係是二階段曲線。由圖 1-2 可發現第一階段養分吸收速率隨土壤中離子濃度增加而迅速上升，約在離子濃度為 0.1mM 時達到第一次飽和，及前面所謂的「假性飽和」，假性飽和現象持續至土壤中離子濃度為 10mM 後，出現第二階段的吸收，第二階段的吸收曲線呈現波浪狀。

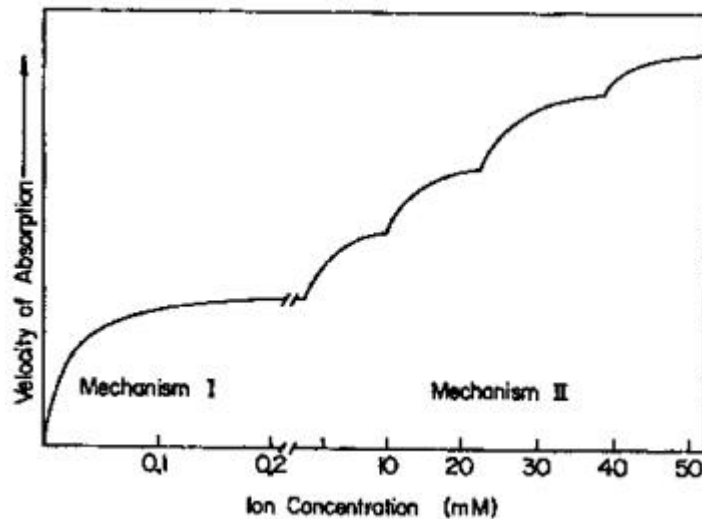


圖 1-2 離子流入根速率與外界離子濃度的關係 (Cushman, 1982)

Fig 1-2 The relationship between ion flow into root rate and ion concentration in boundary (Cushman, 1982)

3. 有機物的分泌：

植物會藉由根部釋放有機或無機物到根圈中，造成物理、化學以及微生物族群的改變。有機物的來源主要是根在生長時脫落的組織與根部的分泌物 (Hale and Moore, 1979)。這些物質會迅速的被根圈的微生物所分解 (Mengel and Kirkby, 1987)。根的分泌物與根圈的土壤微生物區系可以間接影響植物生長，這些影響可能是正面的或是負面的，視其對養分的有效性。根的分泌物對於根圈微生物區系有著深遠的意義及影響 (Schenck, 1976)。Jordan *et al.* (1998) 認為陽梨樹 (*Prunus persica* L.) 靠光合作用產物流通到根部來控制土壤的碳氮

比。碳氮比的改變會促使植物的生長與外菌根的附著，間接改變了森林生態系的構造與功能（Berntson and Bazzaz, 1997）。

根部分泌的化學物質可以分類成下述三種：

（1）水溶性滲出物（water-soluble exudates）：

是一種從植物根部細胞經由細胞間隙或是表皮細胞壁滲出的低分子量非代謝性化合物（Cushman, 1982）。如醣類、胺基酸、有機酸、荷爾蒙以及維他命，這些物質可直接從根部流出，不需消耗植物體的能量（Rovira *et al.*, 1983；Lynch and Whipps, 1990）。

（2）非水溶性物質（water-insoluble exudates）

這些分泌物（secreted substances）包含黏液（mucilage）、黏膠（mucigel）與溶胞物質（lysates）等。

黏液是經由代謝過程釋出的低、高分子量皆有的物質（Cushman, 1982）。如碳水化合物的聚合物以及酵素，這些物質需要靠主動運輸來分泌到根圈中（Rovira *et al.*, 1983；Lynch and Whipps, 1990）。

而溶胞物質是當植物的根部細胞自溶 (autolyse) 或者原漿膜失效時自體溶解所釋放的化合物 (Cushman, 1982 ; Rovira *et al.*, 1983 ; Lynch and Whipps, 1990) , 這部分物質可能和黏液相似 , 但並非經由主動運輸到土壤中。

此外植物與菌類的黏液混合所產生在根圈土壤所產生的凝膠狀物質 , 稱為黏膠 (Cushman, 1982 ; Rovira *et al.*, 1983)。

(3) 氣體 (gases) :

植物根部或是菌類會產生乙烯與二氧化碳等氣體 (Lynch and Whipps, 1990)。

Cushman (1982) 曾以一個圖形來解釋根圈。如圖 1-3 所示。R₀ 為根的半徑 , Region I 為根圈範圍 , Region II 根圈所影響的土壤範圍。Region I 是由植物分泌的五種成分組成 , 這些物質分別是滲出物 (exudates) 分泌物 (secretions) 植物黏液 (plant mucilages) 黏液 (mucilage) 與溶胞物質 (lysates)。

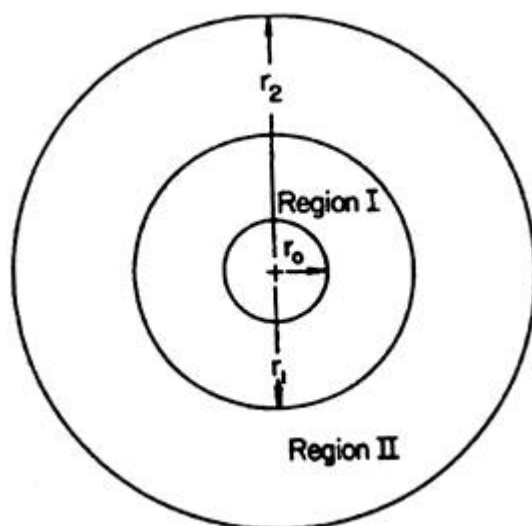


圖 1-3 簡易根圈模型圖 (Cushman, 1982)

Fig 1-3 Brief of simulated rhizosphere (Cushman, 1982)

r_0 : 根半徑、 r_1 : 根圈半徑、 r_2 : 根圈所影響土壤範圍半徑

第四節、根圈土壤的研究方法與限制

由於根圈土壤的界定困難及相關技術的限制，因此過去對根圈的研究多侷限在室內的階段。為了純化影響因子，在實驗室的模擬系統多以純系統模擬，這些模擬系統包括根圈箱 (rhizobox)(Youssef and Chino, 1987 ; 1988 ; 1989 ; 1990) 和根圈袋 (rhizobog)(Shuman and Wang, 1997) 的模式，是近來研究根圈土壤的主要試驗設計。

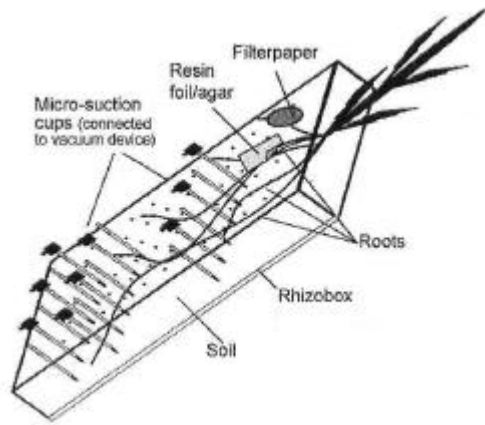


圖 1-4 根圈箱 (Pinton *et al.*, 2001)

Fig 1-4 Rhizobox (Pinton *et al.*, 2001)

圖 1-4 是一張根圈箱的簡圖，主要是將根部範圍固定在一容器中，利用石蠟膜(Filterpaper)控制養分的流動，並利用樹脂(resin foil)或洋菜(agar)提供或添加養分，最後以微量吸收杯(Micro-suction cup)將根圈溶液抽出，進行分析。

模擬系統或許可以成功的整理出一些資訊，但是自然環境的養分離子隨時在變動，且有氣候條件及植物選擇等其它附加因素，因此無法以純系統取代野外研究。不過野外研究工作方面，仍有一些技術上的問題要克服，比如如何給予根圈土壤固定的界定、樣本的採集與保存等問題，致使實驗增加困難，這些問題皆有待改善及克服。

第五節、土壤中金屬的型態分析方法

Tessier *et al* (1979) 曾提出的連續抽出法 (multiple-step extraction) 將重金屬分為以下五種型態：可交換性 (exchangeable) 與碳酸鹽類鍵結 (carbonate-bound) 與鐵錳氧化物鍵結 (Fe and Mn oxide-bound) 與有機質鍵結 (organic bound) 與殘餘性重金屬 (residual)。而 Krishnamurti *et al* (1995) 提出修改的程序，其主要修改的步驟在於將與鐵錳氧化物鍵結的部分區分為下列三種：與容易還原的金屬氧化物鍵結 (easily reducible metal oxide-bound) 與無定型的金屬氧化物鍵結 (amorphous metal oxide-bound) 與結晶性的金屬氧化物鍵結 (crystalline metal oxide-bound)。其中無定型的金屬氧化物包含無定型的無基金屬氧化物以及與有機物形成複合形態 (complex) 的金屬氧化物兩部分。

總計將重金屬分為下列八種形態：可交換性、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結 (metal-organic complex bound) 與容易還原的金屬氧化物鍵結、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結、與無定形礦質膠體鍵結、與結晶性的金屬氧化物鍵結以及與殘餘性重金屬。

利用金屬離子的連續抽出的方法，可以解釋根圈土壤與本體土壤中金屬離子的移動情形、養分的組成形態。因此在本研究中採用 Krishnamurti *et al* (1995) 所提出的方法，對於土壤中的金屬離子進行形態上的分析與劃分，以了解林地內根圈土壤與本體土壤間金屬離子養分型態上的差異。

第三章 材料與方法

第一節、研究區域

溪頭營林區位於北勢溪（濁水溪支流）上游，距竹山鎮東方約 22 公里，屬南投縣鹿谷鄉。本區範圍南北長約 10 公里，東西寬度由北而南漸次展開，約在 2 至 4.6 公里之間，總面積計 2,488 公頃，其中絕大部分為台大實驗林所經營管理之國有林班地，劃分為 1-6 等六個林班（劉等，1990）。

營林區內的土壤多由頁岩與砂岩等母岩風化而成之黃棕色灰化土（yellowish-brown podzolized soil），屬砂質壤土，略成酸性，黏性不大，因受地形影響，各處土層並不相同。一般而言坡度和緩之處，其土壤較厚且積聚較多腐植質，而陡峭的斜坡則因沖刷之故，土層淺薄且貧瘠（何，1977）。地質由第三紀中新世上層之南莊層、桂竹林層、新三紀上新世之卓南層及第四紀之台地堆積層所組成。其岩層主由砂岩、頁岩及砂、頁岩薄互層所構成。（陳和張，1987）。

就氣候而言，本區的雨量充沛，溫暖而濕潤年雨量為 2,057 公厘，年平均為 17[°]。劉等（1990）曾依 Thornthwaite and Mather（1955）

之氣候分類，屬溫帶濕型氣候（AB'2ra'）型。

劉(1987)曾參照 Walter 之法繪製之氣候圖(climatic diagram)，發現溪頭地區全年均處在濕潤狀態，而無相對乾燥期(relative drought period)。

目前除鳳凰山麓尚保留一塊面積約 620 餘公頃之闊葉天然林供為樹木學、植物學及生態學上之教學、實習及研究外，其餘坡地都已開發，改造為人工林，以栽植柳杉（*Cryptomeria japonica*）、台灣杉（*Taiwania cryptomerioides*）、紅檜（*Chamaecyparis formosensis*）、杉木（*Cunninghamia lanceolata*）及巒大杉（*Cunninghamia lanceolata* var. *konishii*）等針葉樹種，及孟宗竹（*Phyllostachys pubescens*）、桂竹（*Phyllostachys makinoi*）等竹類為主，另有泡桐（*Pulownia taimaniana*）、台灣赤楊（*Alnus formosana*）等數種闊葉樹造林地，但是面積較小。（劉等，1990）

第二節、土壤之採集地點與方式

試驗採用的土壤樣品，來自南投縣鹿谷鄉之台大實驗林溪頭營林區，位置靠近溪頭氣象觀測站（N：23°40' E：120°47' 海拔：1150m）的三種不同造林地。這三種造林地分別為孟宗竹、柳杉與紅檜，三造林地的位置如圖 3-1 表示。

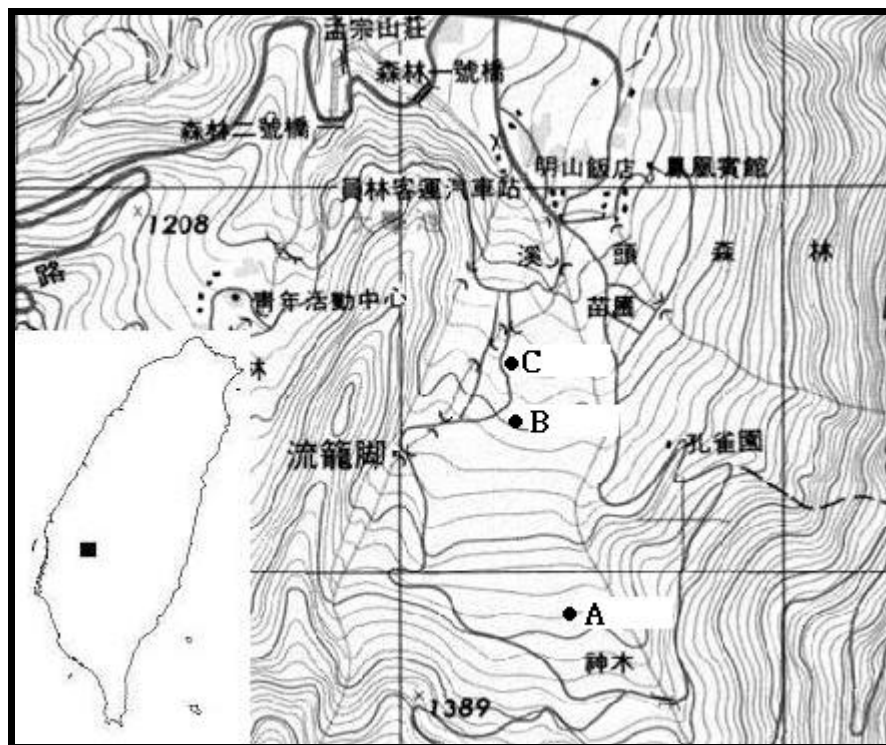


圖 3-1 採樣地點

Fig 3-1 Sampling sites

左下角的台灣上的黑色正方形代表溪頭營林區的位置

A：紅檜的採樣點。B：柳杉的採樣點。C：孟宗竹的採樣點。

本實驗之試驗設計採用完全隨機設計（Completely Randomized Design：CRD）。每一塊林地逢機選取三棵林木後，視為三重複，先清除地表枯枝落葉層後於林木基部挖開剖面，為了進行三種造林地的比較，因此土壤採集深度，固定為 10-30 cm 之間，採樣點的 GPS 與林地資料如表 3-1。

表 3-1 採樣地點 GPS 座標與林地基本資料

Table 3-1 GPS location of sampling sites and fundamental information

sample	海拔 (m)	橫座標	縱座標	備註
紅檜 1	1310	228522	2618474	為 84 年生，方向東南， 坡度 8 °，母岩為砂岩
紅檜 2	1315	228530	2618463	
紅檜 3	1307	228537	2618450	
柳杉 1	1194	228467	2618501	為 83 年生，方向東，坡 度 5 °，母岩為砂岩
柳杉 2	1202	228463	2618450	
柳杉 3	1208	228461	2618422	
孟宗竹 1	1198	228480	2618474	方向東南，坡度 3-4 °， 母岩為砂岩
孟宗竹 2	1195	228468	2618498	
孟宗竹 3	1178	228448	2618631	

根圈土壤是以小鏟子輕輕撥開土壤，剪斷根系，輕輕抖落大部分之土壤，而留在根系上的視為根圈土壤，連同根系一同放入封口袋中。至於距離林木根部 10 cm 以上，且無其它根系存在的土壤視為本體土壤（傅，1997；陳，1998；宋，1999）。採集的根圈以及本體土壤置於攜帶型保溫箱中，以乾冰低溫保存。

當日帶回實驗室後根圈土壤以鬃毛刷將附著在植物跟上之土壤刷下，然後過篩（2 mm）陰乾；本體土壤直接過篩（2 mm）後皆密封保存於 - 40℃ 冷凍櫃中保存，待欲分析時在取出，等到土壤恢復為正常溫度時再進行實驗。

第三節、樣品分析方法

每個樣本進行三次下列試驗（粒徑分析除外）。

（一）土壤基本性質

1.pH 值

處理過的土壤樣品，，以水土比 5：1 混合均勻後，測定 pH 值（玻璃電極法）。

2.粒徑分析

取 75 克土壤以濃雙氧水除去有機質後，以鮑氏比重計法測定（Gee and Bauder, 1986）

3.有機碳量、全氮量的分析

土壤樣品以 1M CH_3COONa (pH 5) 處理，去除碳酸鹽類之無機態碳，去除前後以 C-N analyzer 測定有機碳量、全氮量。在本實驗採用（Perkin-Elmer 240C, 2400 EA II）分析，同時測定樣品中碳、氮的個別重量百分比。測定的基本原理是根據乾燒法（flash combustion）。

方法是樣品秤重約 20 毫克，以錫箔容器包裹，經乾燒後以氮氣攜帶產物進入含氧化鉻的管柱中，確保完全氧化。透過鍍銀的氧化鈷除去會造成干擾的鹵化物。混合氣體再導入含銅的還原管柱中將氮氣化合物還原為氮氣。經含過氯酸鎂的管柱去除水分，二氧化碳、氮氣分別進入氣體層析管中分離，以 TDC 偵測訊號，藉此求取土壤中總碳素及氮素的含量。

4.陽離子交換容量

(1) 交換性鹽基陽離子含量 (Thomas, 1982)

將風乾過篩 (2mm) 後的土壤樣品，秤取 10g，至入淋洗柱中，利用 100mL 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 (pH 7.0) 淋洗後，收集淋洗液，利用感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) (Applied Research Laboratories Fisons ICP-AES Accuris) 測定淋洗液所置換出之 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等陽離子含量，以 $\text{cmol (+) kg}^{-1} \text{ soil}$ 為單位表示之。

(2) 陽離子交換容量 (Cation Exchangeable Capacity) (Rhoades, 1982)

將風乾過篩(2mm)後的土壤樣品，秤取 10g，利用 100mL 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 (pH7.0) 淋洗後，以 100mL 95 % 的酒精洗去多餘的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，再以 100mL 10 % 的 NaCl 溶液淋洗，藉以交換出被土壤所吸附的 NH_4^+ 離子，收集淋洗液。淋洗液以凱氏法 (Regular Kjeldahl method) 測定 NH_4^+ 的含量，然後轉換成陽離子交換容量，以 $\text{cmol}(+) \text{ kg}^{-1} \text{ soil}$ 為單位表示之。

(3) 鹽基飽和度 (Base Saturation)

及交換性鹽基陽離子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+) 含量之總合與陽離子交換容量之比值，計算方式如下：

$$BS\% = \frac{[K^+] + [Na^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{CEC} \times 100$$

(二) 金屬養分之分析

1. 土壤中金屬離子的生物有效性(AAAC-method, Lankanen and Ervio, 1971)

(1) 抽取液 (ammonium acetate-acetic acid-ethylene -diamine-tetraacetic acid) 的配製：溶解 74.4g 的 Na_2EDTA 在 57.1mL 100 % CH_3COOH 及 37.3mL 25 % NH_4OH 中，以 H_2O 稀釋至 1 升，以

CH₃COOH 或 NH₄OH 調整 pH 至 4.56。

(2) 取 3g 土壤樣品置於離心管中，加入 30mL 的抽取液，在 25℃ 下振盪 1 小時，以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾，濾液以 ICP-AES，測定鐵、鋁、錳、銅與鋅共計五種元素。

2. 金屬的型態分佈 (Krishnamurti *et al.*, 1995)

取 < 2mm 的土壤 1g 置於 50mL 之離心瓶中，以下列方式進行連續抽出。

(1) 可交換性 (exchangeable) 金屬離子

加入 10mL 的 1M Mg (NO₃)₂ pH7，在 25℃ 振盪 4 小時後離心 (12000 ×g, 10min)，收集上清液，以 10mL 的去離子水清洗固體三次，已備步驟二進行抽出。上清液以 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Accuris Fisons ARL-142) 測定金屬離子的濃度。測定的元素計有鋁、鐵、錳、銅與鋅，共計 5 種元素。以下 ICP 測定元素同此。

(2) 與碳酸鹽類鍵結 (carbonate-bound)

加入 25mL 的 1M CH_3COONa (pH5), 在 25 振盪 6 小時, 離心, 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後, 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次, 以備步驟三之分析。

(3) 與金屬和有機物形成的複合物鍵結 (metal-organic complex-bound)

加入 30mL 0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pH10), 在 25 振盪 20 小時, 離心, 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後, 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次, 以備步驟四之分析。

(4) 與易還原金屬氧化物鍵結 (easily reducible metal oxide-bound)

加入 20mL 0.1M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ / 0.01 M HNO_3 在 25 振盪 30 分鐘, 離心, 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後, 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次, 以備步驟五之分析。

(5) 與過氧化氫可抽出之有機物鍵結 (H_2O_2 extractable organic-bound)

先加入 5mL 30 % H_2O_2 , 3mL 0.02 M HNO_3 , 在 85 振盪 2 小時 , 再加入 3mL 30 % H_2O_2 , 在 85 振盪 2 小時 , 冷卻後加入 10mL 2M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ / 20 % HNO_3 在 25 振盪 30 分鐘 , 離心 , 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後 , 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次 , 以備步驟六之分析。

(6) 與無定形礦質膠體鍵結 (amorphous mineral colloid-bound)

加入 10mL 0.2M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 以錫箔紙包裹避光 , 在 25 下振盪 4 小時後離心 , 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後 , 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次 , 以備步驟七之分析。

(7) 與結晶性鐵氧化物鍵結 (crystalline Fe oxide-bound)

加入 25mL 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH3) / 0.1M ascorbic acid , 在 95 下水浴振盪 30 分鐘 , 離心 , 上清液以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後 , 以 ICP 測定金屬離子的濃度。樣品以 10mL 去離子水洗三次 , 以備步驟八之分析。

(8) 殘留物 (residual)

以上步驟剩下的樣品都將在此步驟中消解。將樣品移置一個白金坩鍋加熱至水分蒸乾，加入 2mL 71 % HClO_4 ，10mL 48 % HF，再加熱至快乾時，加入 1mL HClO_4 及 10mL HF 再加熱至乾。再加入 1mL HClO_4 ，加熱至有白煙，將殘渣溶在 12M HCl 5mL 中，稀釋到 25mL。以 Millex 0.45 μm 的濾膜過濾後，以 ICP 測定金屬離子的濃度。

第四節 資料之處理

所有資料會藉由微軟 (Microsoft) 所出產的 Excel 2000 進行資料的整理與單位的換算。最後以 SAS V8 版進行 Duncan 檢定分析。

第四章 結果與討論

第一節 根圈土壤與本體土壤之基本性質的分析

1. pH 值

實驗結果如表 4-1 與圖 4-1、2 顯示，根圈土壤的 pH 值皆低於本體土壤，而且有極顯著差異。

影響根圈土壤與本體土壤 pH 值差異的原因如下：

(1) 養分的吸收：植物從土壤與根部的交接面吸收陽離子或陰離子養分是一個不平衡的量，且植物分泌 H^+ 或 OH^- 到根圈的量往往超過養分的吸收量 (Hedley *et al.*, 1982)。因此在一個缺乏養分的林地下，林木可能吸收一些陽離子型態的養分，而釋放出更多 H^+ 到土壤中，結果導致根圈土壤的 pH 值較低。

(2) 有機酸的分泌：這項因素取決於植物的種類與養分的概況 (Marschner 和 Romheld, 1983)。不同的植物，以及在不同的生長期量也各有差異 (Stevenson, 1967)。

(3) 氮的吸收：一般而言，吸收氮素的時候，如果吸收的是 NO_3^- 則會排出 OH^- 來平衡根部的陽離子電荷；倘若吸收的是 NH_4^+ 則會排

出 H^+ 以平衡根部的陰離子電荷。在根圈的硝化作用是較緩慢的，因此降低了淋洗作用與 NO_3^- 的脫氮作用的速率，導致銨的淨釋放量較高。因此根部吸收養分時排出 H^+ 會比 OH^- 多(Walker 1960, Kirkby 1968)。所以根圈土壤比較酸。

2. 粒徑分析

各樣品皆為砂質壤土。不論是何種樹種根圈土壤的質地均略比本體土壤粗（表 4-1）。這是因為根圈內的有機質含量較高，因此土壤與有機質會聚合形成團粒，此種團粒結構比本體土壤的團粒穩定，因此實驗處理過程中不一定可以全數分散，造成根圈土壤的質地略為粗糙。

表 4-1 土壤之基本理化性質

Table 4-1 Selected soil physical and chemical properties

Sample	pH		Organic-C (%)	Total N (%)	C-N ratio	Exchangeable Cation						BS [#] (%)	Texture			Texture
	H ₂ O	KCl				cmol (+) kg ⁻¹					Sand (%)		Silt (%)	Clay (%)		
						CEC [#]	Ca	K	Mg	Na					Sum	
FRS [‡]	4.48 ^a	3.47 ^a	5.18 ^a	0.41 ^a	12.74 ^b	33.50 ^a	3.02 ^a	2.32 ^a	2.33 ^a	1.69 ^a	9.36 ^a	28.05 ^a	66.3	18.1	15.6	SL [#]
FBS	4.94 ^b	3.86 ^b	2.44 ^b	0.17 ^b	14.46 ^a	21.57 ^b	1.42 ^b	1.32 ^b	0.76 ^b	1.12 ^b	4.62 ^b	21.46 ^b	60.9	25.0	14.1	SL
JRS	4.42 ^a	3.36 ^a	5.32 ^a	0.40 ^a	13.30 ^a	35.43 ^a	3.11 ^a	2.39 ^a	2.29 ^a	2.09 ^a	9.88 ^a	27.92 ^a	63.9	21.8	14.3	SL
JBS	4.85 ^b	3.78 ^b	2.51 ^b	0.19 ^b	13.24 ^a	22.22 ^b	1.52 ^b	1.50 ^b	0.77 ^b	1.23 ^b	5.02 ^d	22.71 ^b	57.5	26.1	16.4	SL
PRS	4.26 ^a	3.16 ^a	5.66 ^a	0.46 ^a	12.25 ^b	39.56 ^a	3.34 ^a	2.52 ^a	2.36 ^a	2.75 ^a	10.97 ^a	27.82 ^a	62.5	22.9	14.6	SL
PBS	4.80 ^b	3.64 ^b	2.55 ^b	0.19 ^b	13.20 ^a	24.54 ^b	1.68 ^b	1.87 ^b	0.77 ^b	1.30 ^b	5.62 ^b	22.99 ^b	55.1	30.4	14.5	SL

^{*} FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil ; FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil ; JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil ; PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil ; PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

[#] CEC : Cation Exchangeable Capacity ; BS : base saturation ; SL : sandy loams

^{*} The number followed by the same letter is not significantly different (p<0.05) as determined by Duncan's test.

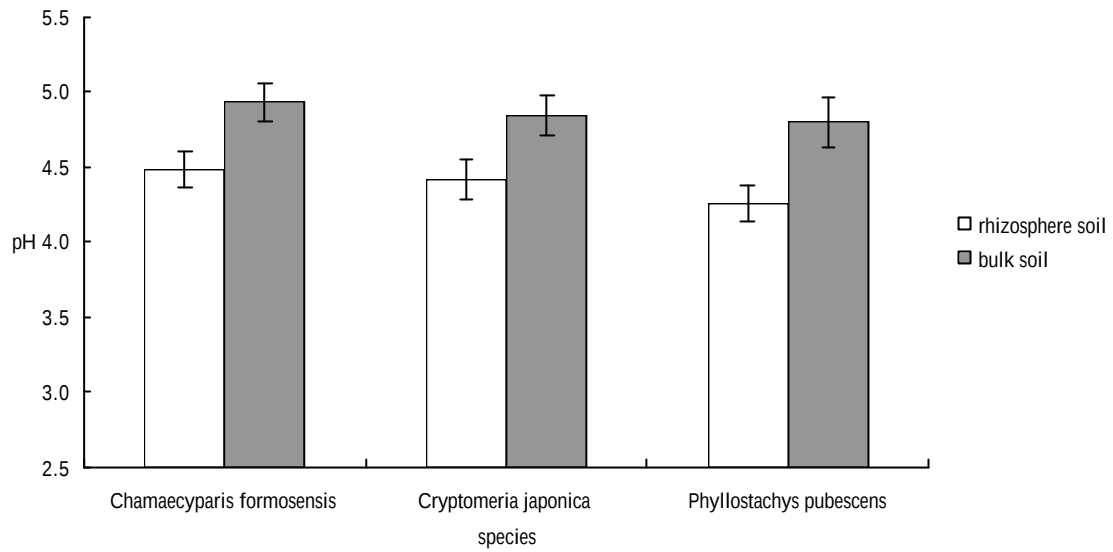


圖 4-1 三種樹種之本體土壤與根圈土壤 pH 值的差異，以水為溶質

Fig 4-1 The differences of pH in bulk and rhizosphere soils of three tree species use water as solvent

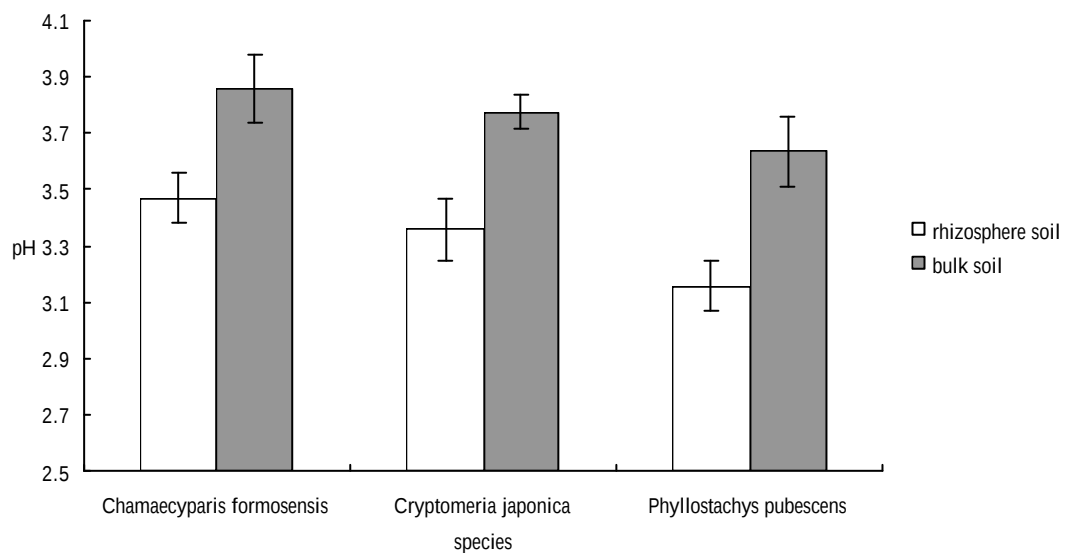


圖 4-2 三種樹種之本體土壤與根圈土壤 pH 值的差異，以 KCl 為溶質

Fig 4-2 The differences of pH in bulk and rhizosphere soils of three tree species use KCl as solvent

3. 有機碳量、全氮量的分析

結果顯示在各樣品中，不論是何種樹種根圈土壤的有機碳含量均比本體土壤高（表 4-1 與圖 4-3）。樹種之間根圈土壤與根圈土壤或本體土壤與本體土壤的量均無差異。根圈有機碳較高的來源可能是根部的分泌的一些物質與根部的死細胞，這些物質包括滲出物、分泌物、溶胞物質與植物黏液等(Cushman, 1982; Rovira *et al.*, 1983; Lynch and Whipps, 1990)。

總氮含量也是以根圈土壤的含量比較高（表 4-1 與圖 4-4）。由於根圈的淋洗作用與 NO_3^- （根部的區域）的脫氮作用較少，導致硝化作用在根圈是比本體土壤緩慢，促使銨的淨釋放量較高（Rovira and Davey, 1971），導致根圈的全氮量較高。所以根圈土壤的碳氮比與本體土壤差異並不大（表 4-1 與圖 4-5）。

何、夢（1987）指出當土壤中加入大量的碳源（據高碳氮比的有機物），使得土壤的碳氮比提高，會造成根圈土壤中的微生物缺乏生長繁殖所需要的氮素，因此微生物會加速外來碳源的分解，並促進氮固定化作用的進行，將銨固定於土壤中，因此根圈土壤的全氮量也比本體土壤略高，此作用將使根圈中的碳氮比降低，並再度達到穩定。

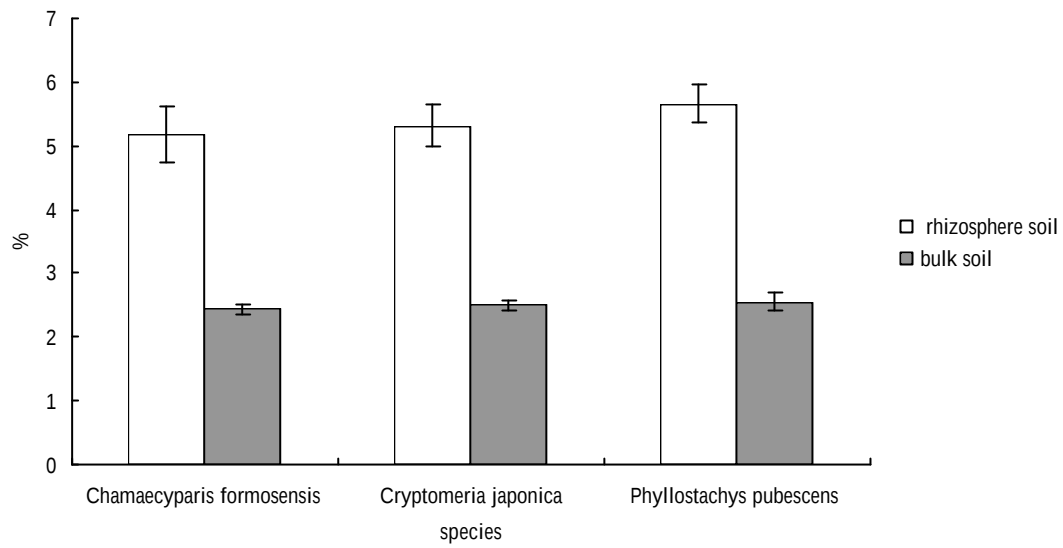


圖 4-3 三種樹種之本體土壤與根圈土壤有機碳量的差異

Fig 4-3 The differences of organic C in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

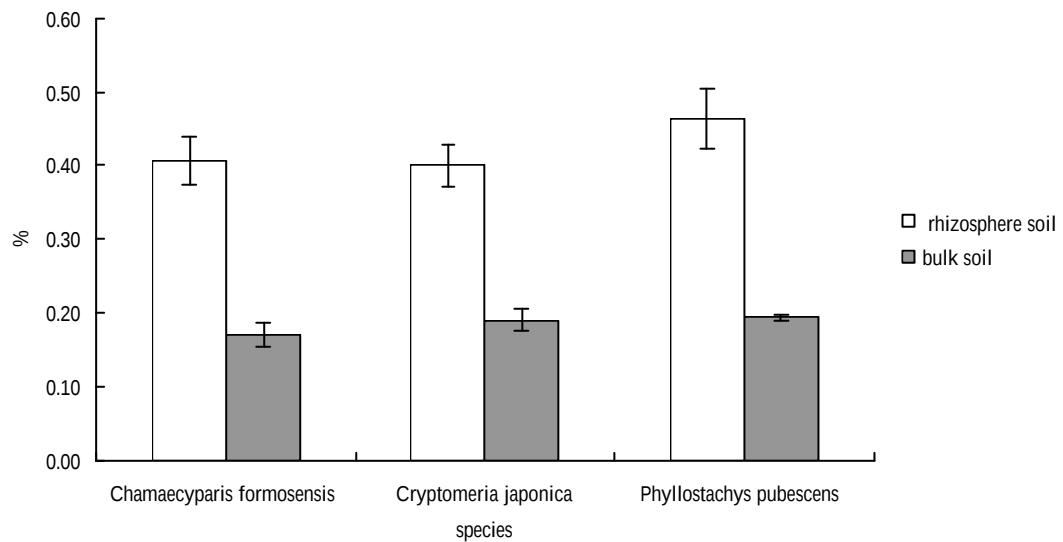


圖 4-4 三種樹種之本體土壤與根圈土壤全氮量的差異

Fig 4-4 The differences of total nitrogen contents in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

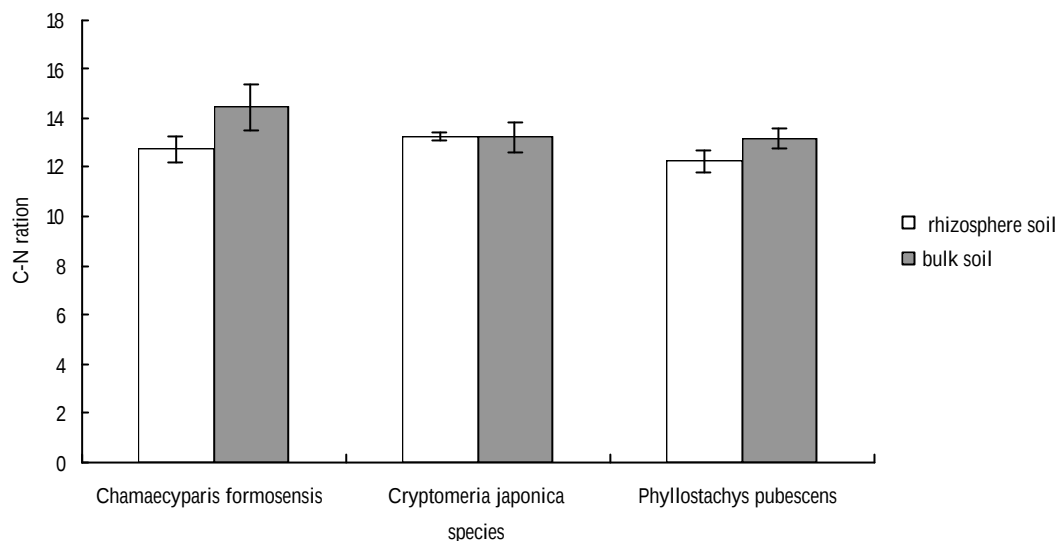


圖 4-5 三種樹種之本體土壤與根圈土壤碳氮比的差異

Fig 4.5 The differences of C/N ratios in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

4. 陽離子交換容量

陽離子交換容量以孟宗竹區域的含量較高（表 4-1 與圖 4-11），這或許是因為這三種林相是在同一個集水區之內，其中以孟宗竹這個區域的位置最低，造成離子堆積。若分別來看，在各樣品中，不論是何種樹種的根圈土壤其交換性陽離子的平均含量皆大於本體土壤（表 4-1 與圖 4-6 至 11）。這個現象顯示在高山森林土壤的強淋洗的環境下，根圈土壤能夠吸持較多的陽離子，或減少淋洗的量。

造成根圈土壤陽離子交換容量較高的原因有

- (1) 根圈土壤的有機質濃度較高，提供更多位置與陽離子鍵結。
- (2) 根圈中有機酸的分泌造成礦物膠體表面改變。
- (3) 根圈中微生物的活動。
- (4) 根部吸收水分的能力大於吸收離子的能力，導致離子在根部堆積。

在四種可交換性陽離子在本體土壤間皆有顯著差異（表 4-1）。

Han *et al.* (1998) 發現到植物根部若具有較高離子交換容量便會具有較強的離子吸收能力。本實驗結果與傅(1997)、陳(1998)與宋(1999)相似。

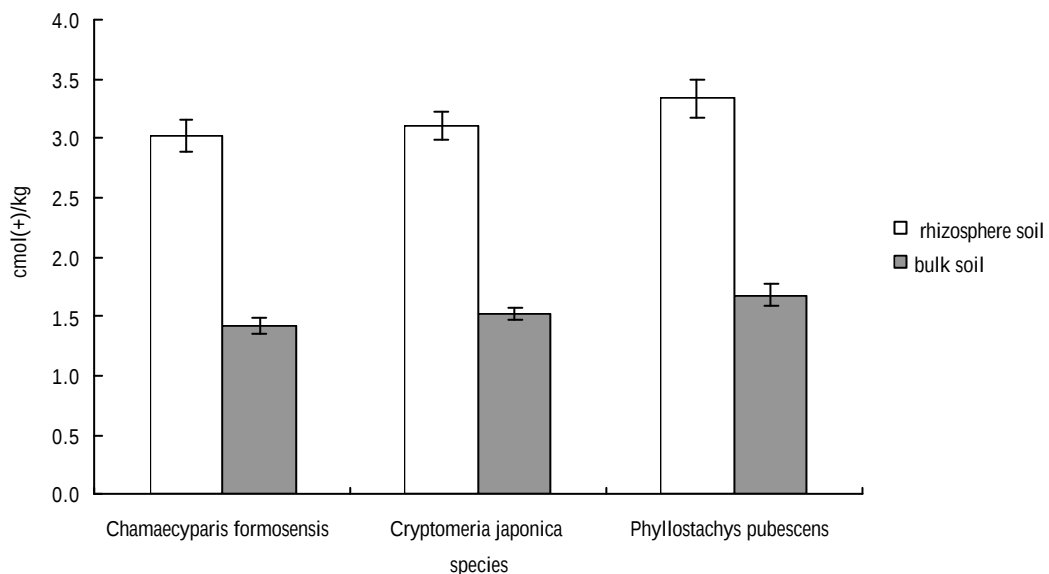


圖 4-6 三種樹種之本體土壤與根圈土壤交換性鈣的差異

Fig 4-6 The differences of exchangeable calcium in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

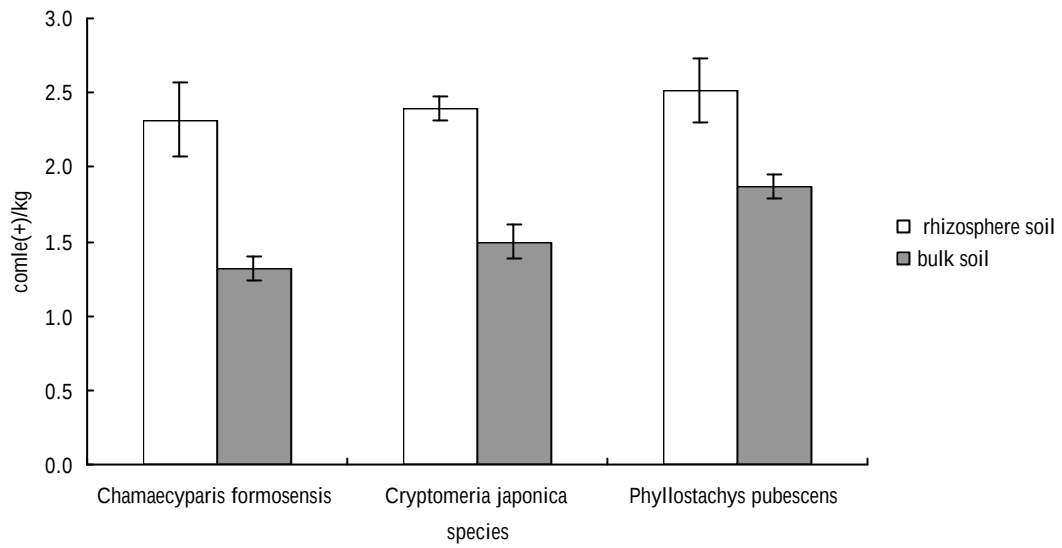


圖 4-7 三種樹種之本體土壤與根圈土壤交換性鉀的差異

Fig 4-7 The differences of exchangeable potassium in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

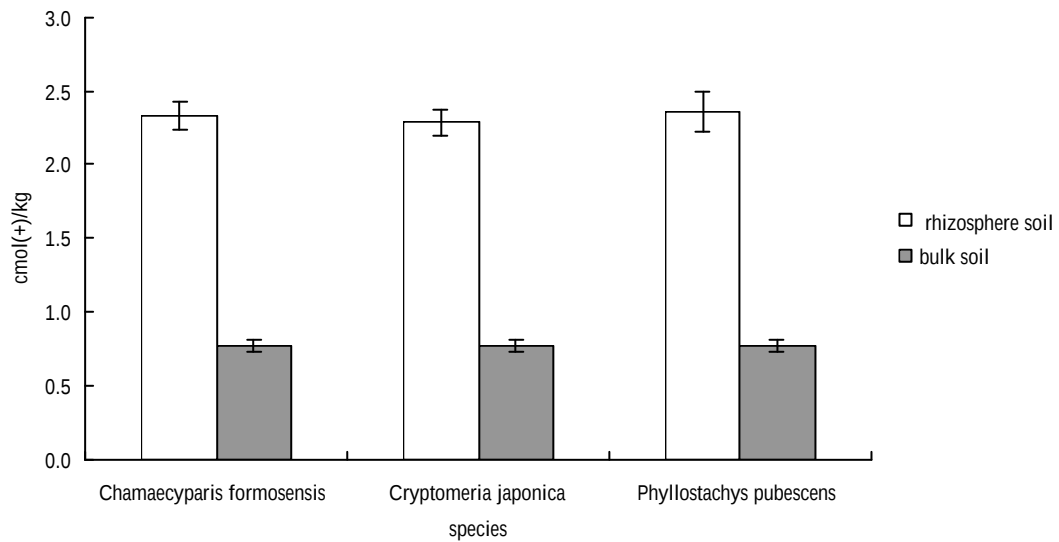


圖 4-8 三種樹種之本體土壤與根圈土壤交換性鈉的差異

Fig 4-8 The differences of exchangeable sodium in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

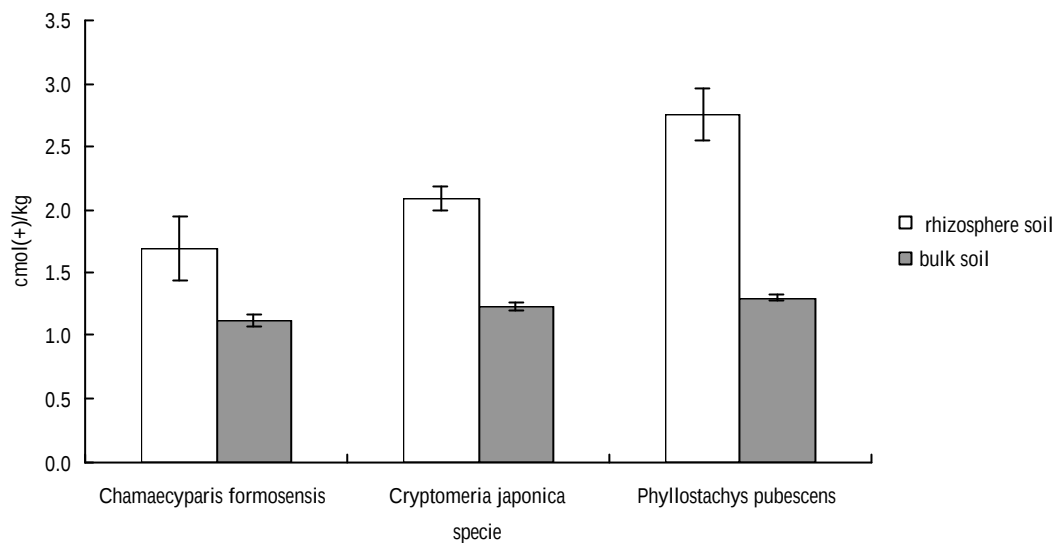


圖 4-9 三種樹種之本體土壤與根圈土壤交換性鎂的差異

Fig 4-9 The differences of exchangeable magnesium in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

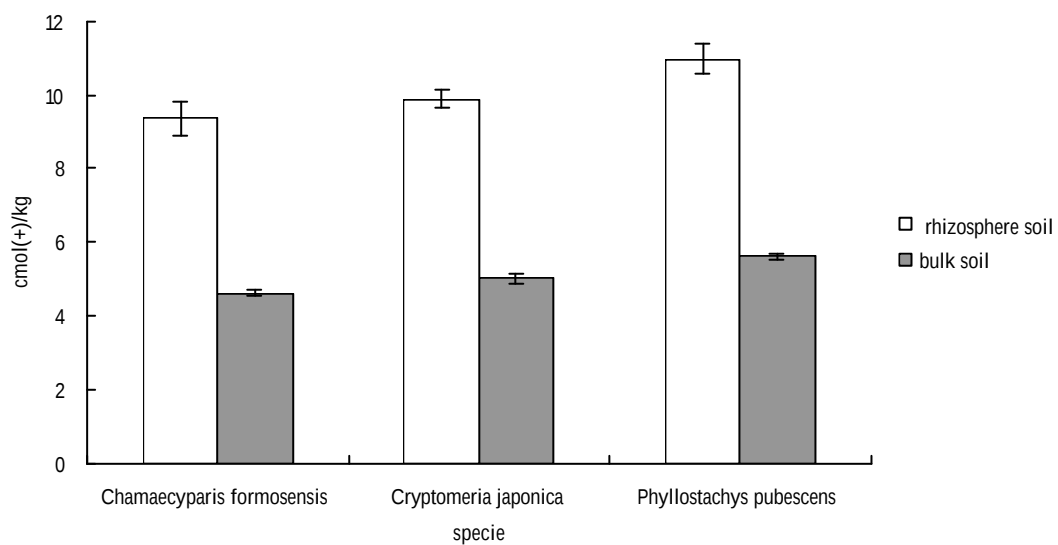


圖 4-10 三種樹種之本體土壤與根圈土壤交換性陽離子總量的差異

Fig 4-10 The differences of exchangeable cations in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

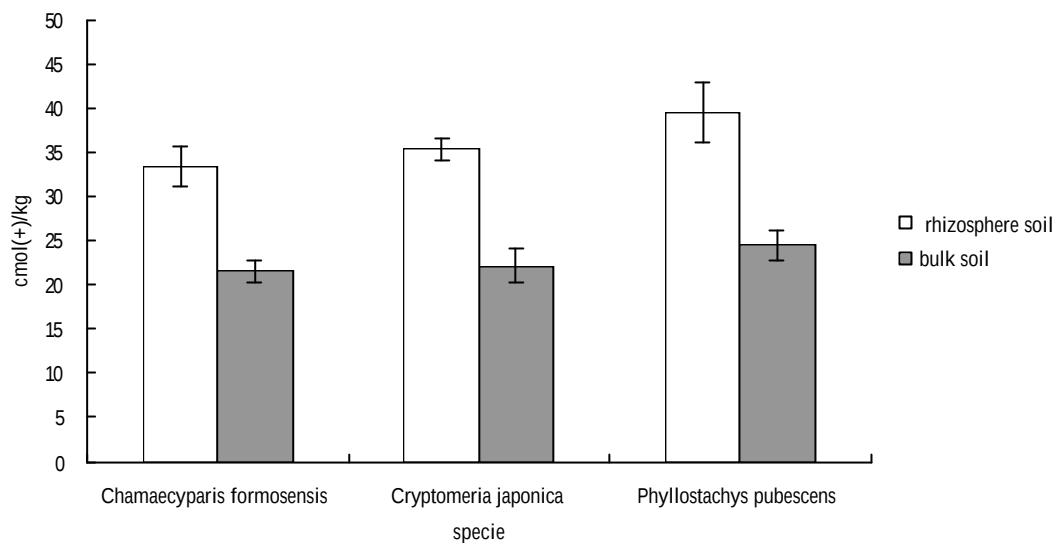


圖 4-11 三種樹種之本體土壤與根圈土壤陽離子交換容量的差異

Fig 4-11 The differences of cation-exchange capacity in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

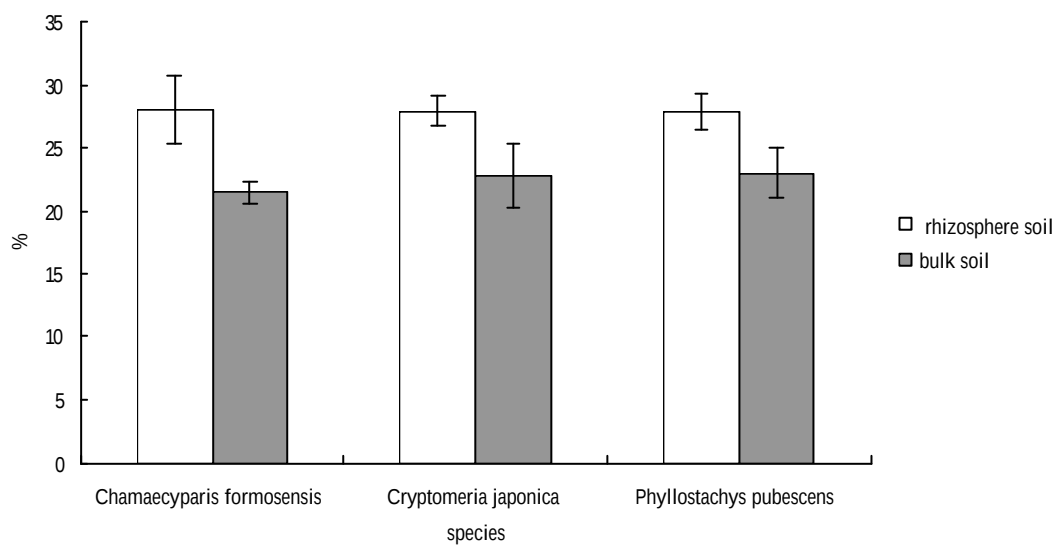


圖 4-12 三種樹種之本體土壤與根圈土壤鹽基飽和度的差異

Fig 4-12 The differences of based saturation in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

第二節 根圈土壤與本體土壤之金屬元素的分析

在前人研究中已簡單分類造成根圈土壤與本體土壤性質不同的原因，這些原因包含根部水分的吸收、養分的吸收與有機物的分泌等，。

第一項、 根圈土壤與本體土壤之金屬元素的生物有效性的分析

土壤對於生態系的直接影響決定於養分能否進入植物體，養分藉植體的吸收而進入食物鏈的循環，而這個步驟由各種離子的生物有效性來控制。具生物有效性的離子型態不一定與在本體土壤的型態一致，需視植物吸收的種類、途徑及機制等因子來決定。

無論是養分抑或是具毒性的元素，均可將其型態概分為有效性與緩效性。有效性是指植體可以藉由簡單的交換或置換作用即可取得的部分；緩效性則是必須經由氧化還原狀態的改變，比如土壤的 pH 值的大幅變動，或者是更劇烈的礦質風化過程等才能釋放的養分，此為植物不容易即時取得的部分（傅，1997）。就一個缺乏各種養分的林地而言，林木會盡力改變根圈環境，以增加養分的有效性，本研究結果如表 4-2 所示。生物有效性含量為鋁>鐵>錳>銅≡鋅。

表 4-2 土壤的金屬生物有效性

Table 4-2 Metal Cation Bioavailability of soil tested

Sample	Metal (mg kg ⁻¹)				
	Al	Fe	Mn	Cu	Zn
FRS [‡]	875.09±52.20 ^{a*}	465.53±75.76 ^a	14.60±0.75 ^a	5.87±0.91 ^a	5.31±0.15 ^a
FBS	566.13±77.57 ^b	319.06±60.13 ^a	11.99±0.53 ^b	4.18±0.52 ^b	3.93±0.49 ^b
JRS	827.78±30.81 ^a	430.51±61.29 ^a	14.90±0.42 ^a	5.80±0.65 ^a	5.88±0.21 ^a
JBS	582.33±59.32 ^b	330.42±62.70 ^a	10.90±1.14 ^b	3.89±0.66 ^b	3.75±0.42 ^b
PRS	900.39±115.04 ^a	576.12±95.26 ^a	15.20±0.76 ^a	5.69±0.74 ^a	6.48±0.19 ^a
PBS	675.86±26.74 ^b	350.18±42.19 ^b	11.25±0.95 ^b	4.20±0.51 ^b	3.79±0.40 ^b

[‡] FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

*The number followed by the same letter in same species is not significantly different (p<0.05) as determined by Duncan's test.

Method Detected Limited (MDL) : <0.05mg kg⁻¹

1. 鋁：

實驗結果以根圈的有效性鋁較多（圖 4-13）。鋁主要分布在根系，往往是植體地上部鋁含量的幾倍至幾十倍。鋁一旦進入植體就很難交換出來（Foy *et al.*, 1978）。越酸的土壤可溶性鋁的量會越多，由於根圈土壤的 pH 值要低於本體土壤，因此其生物有效性鋁比較多（表 4-2）。就植物的生理觀點來看，根部具有累積的機制，以抵抗過量的鋁對生理造成毒害（傅 1997）。

過量的鋁會對植物造成傷害，因此有些作物對於鋁的適應性是靠維持根圈高 pH，並促使鋁形成鋁的氫氧化物留在根的自由空間之中（Haynes. 1990）。同樣的 Mugwira *et al.*, (1978) 也發現到小麥（*Triticum aestivum*）對於鋁（III）適應性與培養基中的 pH 值有關。他們推論處於一個高 Al^{3+} 濃度的環境下，小麥有對於吸收陰離子有較高效率，因此造成 OH^- 流出的量較多，使根圈的 pH 上升。

但是林地中鋁的養分往往是不足的，因此植物會降低根圈的 pH 值增加鋁的吸收。Zhang 等人（1998）指出，在小麥的培養基中增加少量 Al^{3+} 會促使根分泌 H^+ ，促使根圈的 pH 下降，來提高 $H^+ - ATPase$ 的活性並減少 $H^+ - PPase$ 的活性。本研究顯示，樹種內根圈土壤的生物有效性鋁的含樣較本體土壤多，而且有顯著差異（表 4-2）。

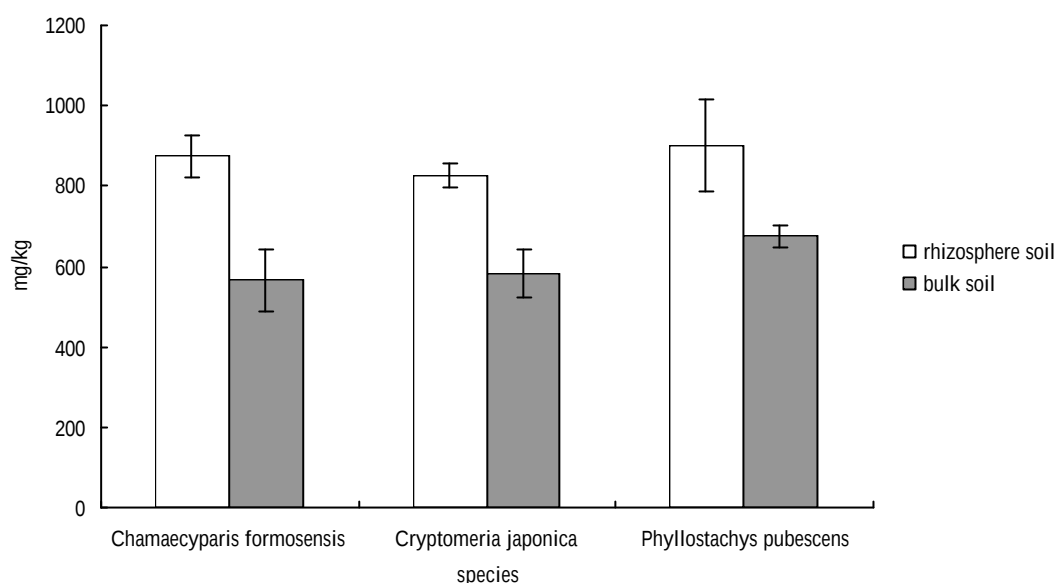


圖 4-13 三種樹種之本體土壤與根圈土壤鋁的生物有效性

Fig 4-13 The differences of bioavailability of aluminum in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

2.鐵：

在本研究中根圈土壤的鐵離子的生物有效性皆大於本體土壤，但只有孟宗竹有顯著差異（表 4-2，圖 4-14）。當增加根圈的 pH 值上升，鐵的生物有效性會下降（Haynes 1990）。因此植物會維持低根圈 pH 值來適應鐵的不足。許多植物在缺乏鐵時會發現根圈土壤的酸化現象。雙子葉與非草本的單子葉植物會在缺鐵的土壤環境下分泌 H^+ ，這不同於靠吸收過多的陽離子，然後排放出 H^+ 的過程。

Romheld *et al.* (1984) 發現對於缺鐵逆境有適應性的植物在缺鐵逆境下其根圈有強烈的酸化作用。Han *et al.* (1998) 發現蘋果樹 (*Malus*

spp.) 根部具有高電子傳導性使根圈 pH 發生改變，使植物可以從鹽基或鐵含量低的土壤中吸收鐵離子。因此根圈局部的酸化可能是由於鐵的缺乏，或者是植物吸收過多的陰離子，增加或減少根圈 pH 值的機制，是為了適應養分逆境 (Haynes, 1990)。

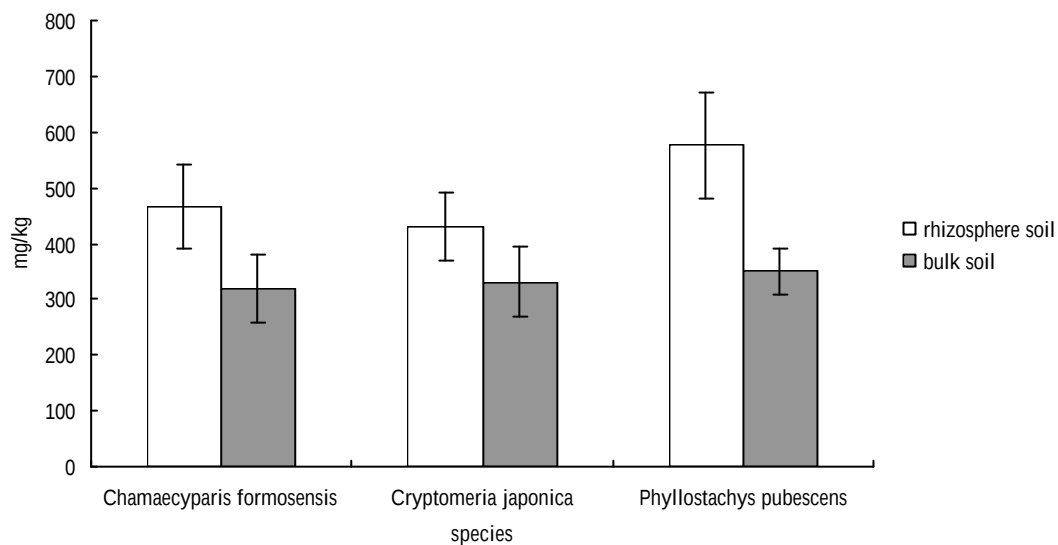


圖 4-14 三種樹種之本體土壤與根圈土壤鐵的生物有效性

Fig 4-14 The differences of bioavailability of iron in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

3. 錳：

根圈土壤中錳的生物有效性濃度大於本體土壤(表 4-2 圖 4-15)。pH 低於 4 的土壤中容易造成錳的過剩，並且會抑制鐵的吸收。在不易分解的有機質土壤中，錳趨向形成不溶性鉍合型態，此時的錳並不具有有效性。有效性的錳是可溶性的二價錳（鉍合型態）。植物在缺乏

養分的時候其根系分泌物具有把 Mn^{4+} 還原成 Mn^{2+} 的能力，且分泌物會和 Mn^{2+} 鉗合以提高其有效性（Mengel and Kirby, 1978）。因此，錳的有效性與該區有機質的性質有關。當根圈的鹼度上升，錳的濃度會下降。（Haynes 1990）。

錳在植體及有機質中的含量也較高，由於根圈 pH 值過低，造成有效性錳的含量增加；而本體土壤中的有機質以難分解的有機質成分居多，因此可溶性的有機鉗合型態的錳含量較低，造成此區有效性錳含量低。但是錳在根圈中含量依然比本體土高，在 Duncan's 檢驗下本體土壤與根圈土壤有顯著差異（表 4-1）。

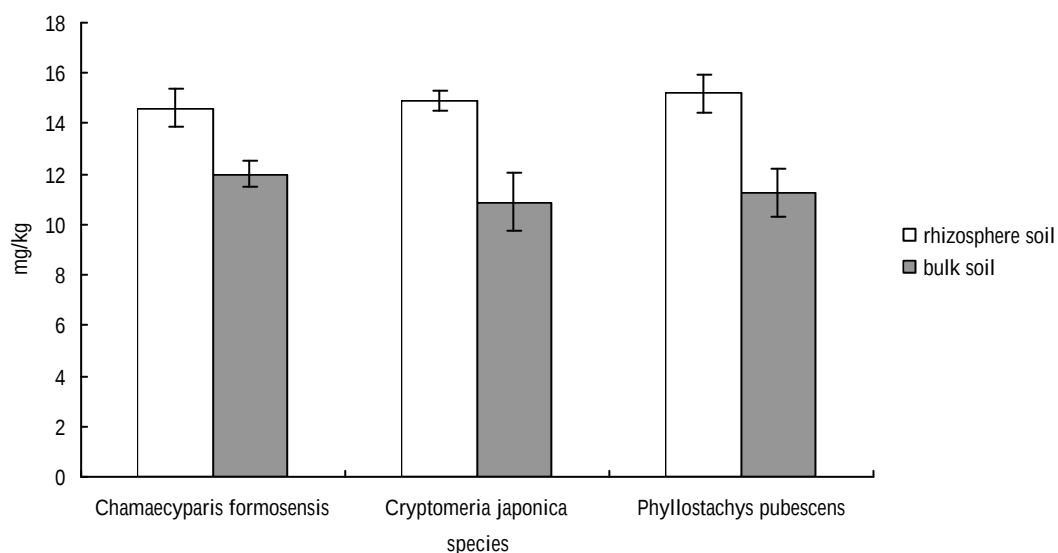


圖 4-15 三種樹種之本體土壤與根圈土壤錳的生物有效性

Fig 4-15 The differences of bioavailability of manganese in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

4.銅：

銅在根圈土壤之生物有效性濃度大於本體土壤(表 4-2 圖 4-16) 銅屬於根圈中的微量元素，以根圈中含量較高。由於銅在植體中的移動性低，缺銅的作物，銅會累積在老根。耐銅的植物，多將過量的銅堆積在植物的細胞壁上 (Keller and Deuel, 1958)。因此不論是在本體土或是根圈土壤中，銅除了存在礦質中以外，以有機質中的含量較多。銅多與胺基酸結合形成復合物，再由土壤溶液至木質部的運送過程中以複合態 (complex) 移動 (Graham, 1981)。

當根圈的 pH 值上升，銅的濃度會下降 (Haynes, 1990)。同樣的 Linehan *et al.* (1985) 的報告指出銅在大麥根圈的流動的情況表示銅會在根圈堆積。在本研究中，根圈土壤的 pH 值較低，且根圈的有機值含量較高，因此銅的金屬離子生物有效性分析結果在根圈土壤中的含量較高是合理的，且每種樹種的根圈土壤皆與本體土壤有顯著差異 (表 4-2)。

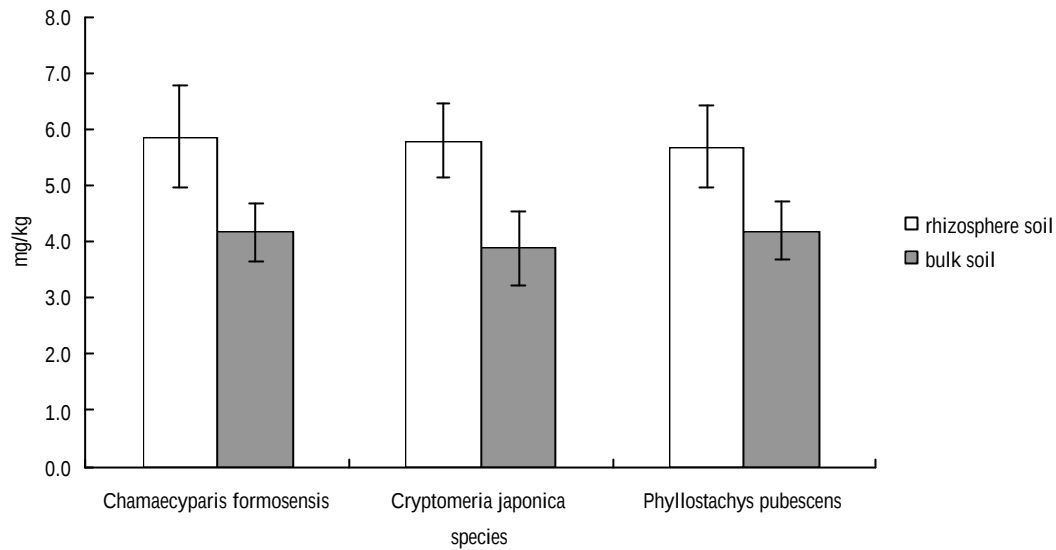


圖 4-16 三種樹種之本體土壤與根圈土壤銅的生物有效性

Fig 416 The differences of bioavailability of copper in rhizosphere and bulk soils of three tree species.

5. 鋅：

根圈土壤之鋅的生物有效性與濃度大於本體土壤（表 4-2、圖 4-17）。在根圈的鹼度上升，鋅的濃度會下降（Haynes, 1990）。同樣的 Linehan *et al.* (1985) 的報告指出鋅會移動到大麥根圈的現象。養分中的鋅會改變根圈微生物區系各組成的量。大麥（*Triticum* spp.）在鋅的濃度偏低時會促使其從根部分泌清除金屬植物性蛋白（phytosiderophore）（siderophore=iron-scavenging protein）（Hopkins *et al.* 1998），來吸收鋅離子，因此根圈中鋅離子較高是合理的。在 Duncan's 檢驗下本體土壤與根圈土壤有顯著差異（表 4-2）。

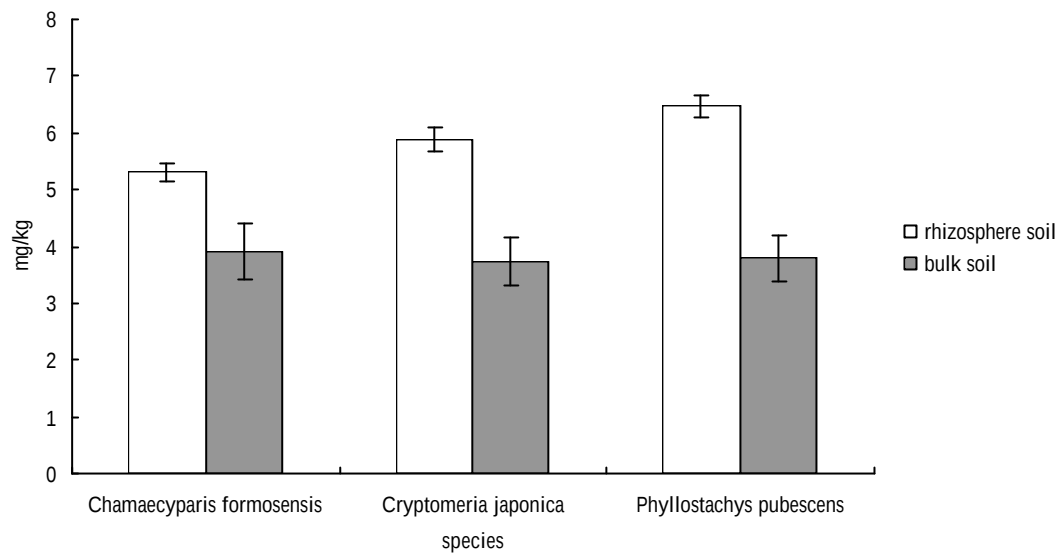


圖 4-17 三種樹種之本體土壤與根圈土壤鋅的生物有效性

Fig 4-17 The differences of bioavailability of zinc rhizosphere and bulk soils of three tree species.

第二項、 根圈土壤與本體土壤之金屬元素型態分佈的分析

養分從本體土壤經過根圈到達根系表面的有效位置後，再運輸到根系（Cushman, 1982）。換句話說，植物吸收金屬離子的過程裡，金屬離子會藉由不同的鍵結方式移動到根部的表面後才會被植物吸收，而離子鍵結的過程常在根圈中進行。土壤中的組成份，經由風化的過程會進入不同的型態劃分。而此探討型態劃分的目的在於了解金屬養分集中在土壤中的釋放及固定的趨勢。

1. 鋁：

在自然界之岩石與礦物中，鋁元素之含量僅次於矽，在土壤溶液及天然水中存在之 Al^{3+} 離子，以與六個水配位之 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 離子八面體型式存在（Brosset *et al.*, 1954）。

有機酸與鋁可形成錯何物，以這些溶解及沉澱之物種，可以研究鋁在土壤中之移動之可能機制（Wang *et al.*, 1989, 1993）及其對養分循環所扮演的機制，有機酸的存在對土壤生態及生物之影響很重大（Huang and Wang, 2000）。

在本研究中，鋁在紅檜根圈土壤的金屬形態分布中以與過氧化

氫可抽出之有機物鍵結的部分最多，約佔所有萃取量的 49 % (表 4-3 圖 4-18)，其次為殘留物約佔 37 % 其它形態的含量都只有 5 % 以下；但是在紅檜本體土壤的金屬形態分布中是以殘留物佔的部分較多(約 51 %)(表 4-3、圖 4-19)，其次才是有機物鍵結的部分 (約有 37 %)，其它形態佔 4 % 以下。

而在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈和紅檜相當類似 (表 4-3 圖 4-20)，也是以與過氧化氫可抽出之有機物鍵結的部分最多，約佔所有萃取量的 50 %，其次為殘留物約佔 35 %，其它形態的含量都只有 5 % 以下；本體土壤中以殘留物的比例提高到 42 % (表 4-3 圖 4-21)，有機物鍵結的部分也有 46 %，其它形態的含量都只佔 4 % 以下。

在孟宗竹的部份以根圈土壤與本土土壤的差異性頗大 (表 4-3 圖 4-22)，雖然同樣以與過氧化氫可抽出之有機物鍵結和殘留物的部分居多，但是在根圈的部分與過氧化氫可抽出之有機物鍵結的所佔總萃取鋁的比例遠大於殘留物的比例；而本體土壤中兩者的差異不到 2 % (過氧化氫可抽出之有機物鍵結為 45 % ；殘留物為 43 %)(表 4-3、圖 4-23)。

表 4-3 Al 的金屬型態分佈以百分比表示

Table 4-3 The distribution of Al-metal species (%)

Sample	Al species (%)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
FRS [‡]	0	3	5	0	49	3	3	37
FBS	0	2	3	0	37	4	3	51
JRS	0	4	5	0	50	3	3	35
JBS	0	2	4	0	46	3	3	42
PRS	0	5	6	0	54	3	3	29
PBS	0	1	5	0	45	3	3	43

[‡] FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

^{*} step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

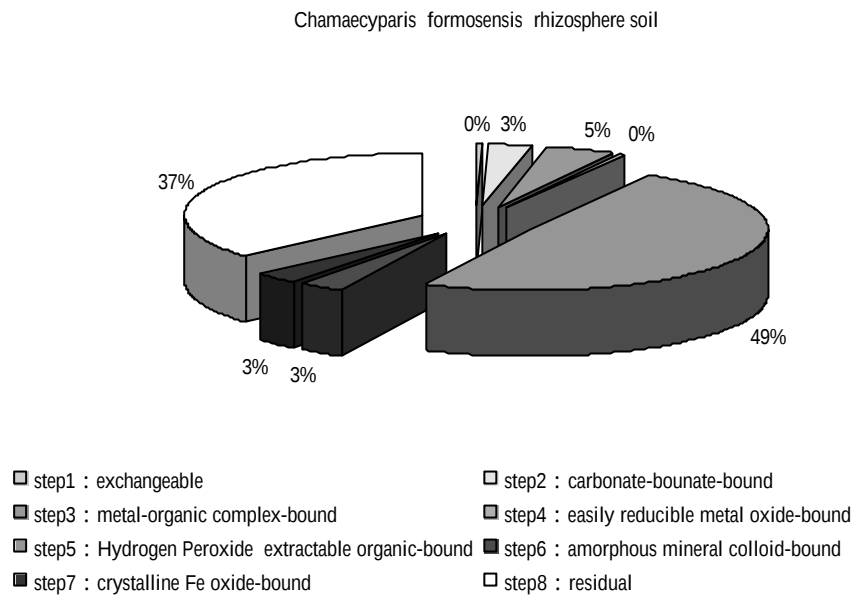


圖 4-18 鋁在紅檜根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-18 Distribution of Al-species in *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

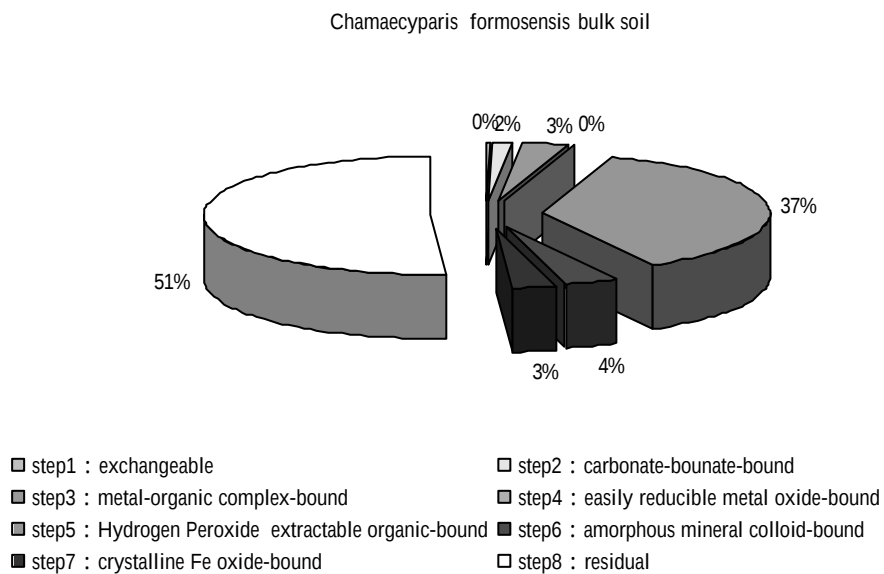


圖 4-19 鋁在紅檜本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-19 Distribution of Al-species in *Chamaecyparis formosensis* bulk soils

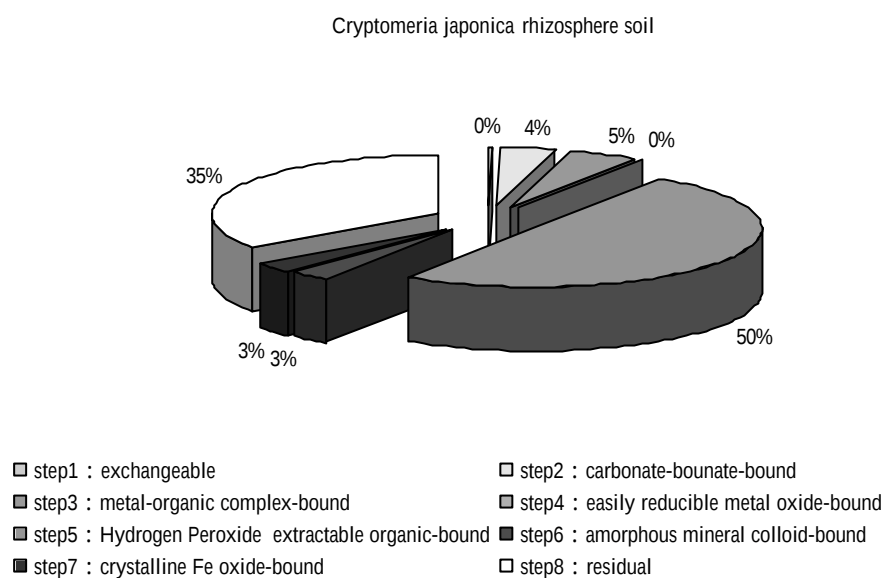


圖 4-20 鋁在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-20 Distribution of Al-species in *Cryptomeria japonica* rhizosphere soils

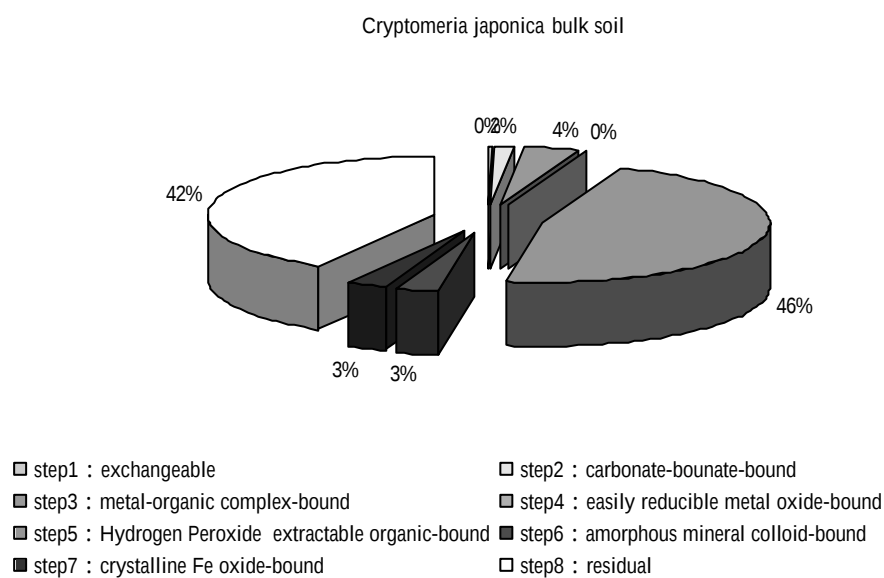


圖 4-21 鋁在柳杉本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-21 Distribution of Al-species in *Cryptomeria japonica* bulk soils

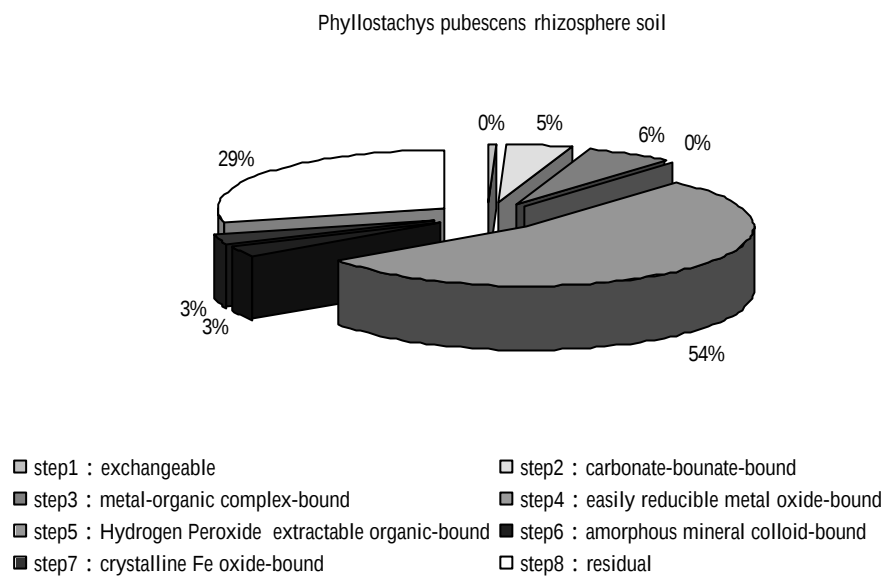


圖 4-22 鋁在孟宗竹根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-22 Distribution of Al-species in *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soils

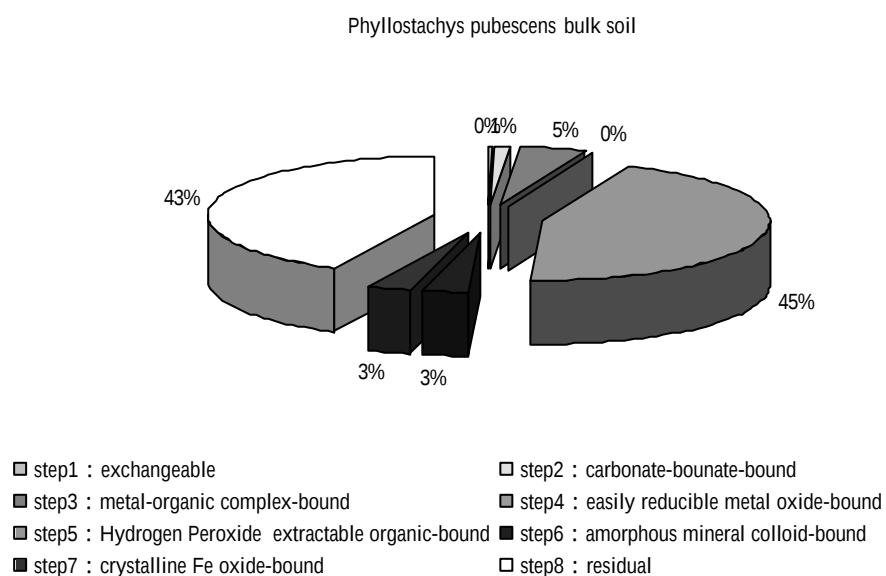


圖 4-23 鋁在孟宗竹本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-23 Distribution of Al-species in *Phyllostachys pubescens* bulk soils

綜觀三種樹種的金屬分佈形態趨勢集中在與氫氧化物鍵結與殘留物的兩部分（表 4-3、表 4-4）。在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結等四個部分是根圈土壤大於本體土壤，而且有顯著差異（表 4-4），這個結果顯示根圈土壤的提供了比本體土壤多的有機質與鋁進行鍵結，因此含量較高。

相對的與易還原金屬氧化物鍵結、與結晶性鐵氧化物鍵結及殘留物的部分是本體土壤的量大於根圈土壤。除了與無定形礦質膠體鍵結的部分本體土壤與根圈土壤無差異外，其他部分皆有顯著差異（表 4-4）。

表 4-4 鋁用連續性抽取法分離結果

Table 4-4 Al fractionations by multiple-step extraction

sample	Al concentration (mg kg ⁻¹)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
<i>Chamaecyparis formosensis</i> rhizosphere soil	5.13 ±0.03 ^{a*}	34.76 ±1.30 ^a	61.98 ±2.25 ^a	0.34 ±0.02 ^a	611.89 ±7.82 ^a	36.68 ±0.68 ^a	36.42 ±0.19 ^a	458.18 ±5.85 ^a
<i>Chamaecyparis formosensis</i> bulk soil	2.86 ±0.75 ^b	18.31 ±0.07 ^b	37.26 ±0.32 ^b	0.34 ±0.02 ^a	443.90 ±7.18 ^b	46.51 ±1.37 ^b	36.01 ±0.63 ^a	610.68 ±1.72 ^b
<i>Cryptomeria japonica</i> rhizosphere soil	5.11 ±0.09 ^a	47.46 ±0.22 ^a	61.18 ±3.54 ^a	0.31 ±0.02 ^a	620.72 ±5.24 ^a	34.78 ±1.17 ^a	36.67 ±0.85 ^a	429.61 ±3.44 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> bulk soil	2.96 ±0.93 ^b	18.62 ±0.30 ^b	46.22 ±1.75 ^b	0.38 ±0.01 ^b	574.95 ±3.73 ^b	38.39 ±0.11 ^b	36.58 ±1.22 ^a	509.94 ±6.32 ^b
<i>Phyllostachys pubescens</i> rhizosphere soil	5.77 ±0.16 ^a	60.62 ±3.63 ^a	78.07 ±2.40 ^a	0.31 ±0.01 ^a	680.78 ±3.22 ^a	38.52 ±1.27 ^a	36.25 ±0.98 ^a	359.50 ±7.88 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> bulk soil	2.97 ±0.96 ^b	12.26 ±0.33 ^b	56.90 ±1.08 ^b	0.34 ±0.02 ^b	519.96 ±10.3 ^b	39.28 ±2.01 ^a	36.61 ±0.38 ^a	500.04 ±5.61 ^b

^{*}step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

*The same letter followed by the number is not significantly different (p<0.05) as determined by Duncan's test.

Method Detected Limited (MDL) : <0.05mg kg⁻¹

2.鐵：

在本研究中鐵的型態分佈較其他金屬離子分布平均（圖 4-24 至 29），除了可交換性金屬離子和與碳酸鹽類鍵結的這兩種型態所佔的比例較少之外（約 1-3 %），其他部分都佔有一定的比例（> 5 %）。其中以與金屬和有機物形成的複合物鍵結以及與結晶性鐵氧化物鍵結佔的比例較多（表 4-5）。

就紅檜而言，根圈土壤中以與金屬和有機物形成的複合物鍵結的部分最多為 35 %（表 4-5、圖 4-24），依次為與結晶性鐵氧化物鍵結（27 %）、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結（10 %），與易還原金屬氧化物鍵結和殘留物所佔的比例同為 9 %，最後的是與碳酸鹽類鍵結 3 % 與可交換性金屬離子 1 %；但是本體土壤中是以與結晶性鐵氧化物鍵結的部分最多（32 %）（圖 4-25），其次才是與金屬和有機物形成的複合物鍵結的部分（27 %）。

柳杉的趨勢與紅檜相似（表 4-5），在根圈土壤也是以與金屬和有機物形成的複合物鍵結和與結晶性鐵氧化物鍵結所佔的比例居多（圖 4-26）；在本體土壤中以與結晶性鐵氧化物鍵結最多（37 %）（圖 4-27）其次才是與金屬和有機物形成的複合物鍵結的部分（20 %）。

表 4-5 鐵的金屬型態分佈以百分比表示

Table 4-6 The distribution of Fe-metal species (%)

Sample	Fe species (%)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
FRS [‡]	1	3	35	9	10	6	27	9
FBS	1	2	27	6	11	8	32	13
JRS	1	3	30	8	11	7	30	10
JBS	1	2	20	6	12	8	37	14
PRS	1	3	26	6	13	7	33	11
PBS	1	2	16	8	13	7	38	15

[‡] FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

^{*} step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

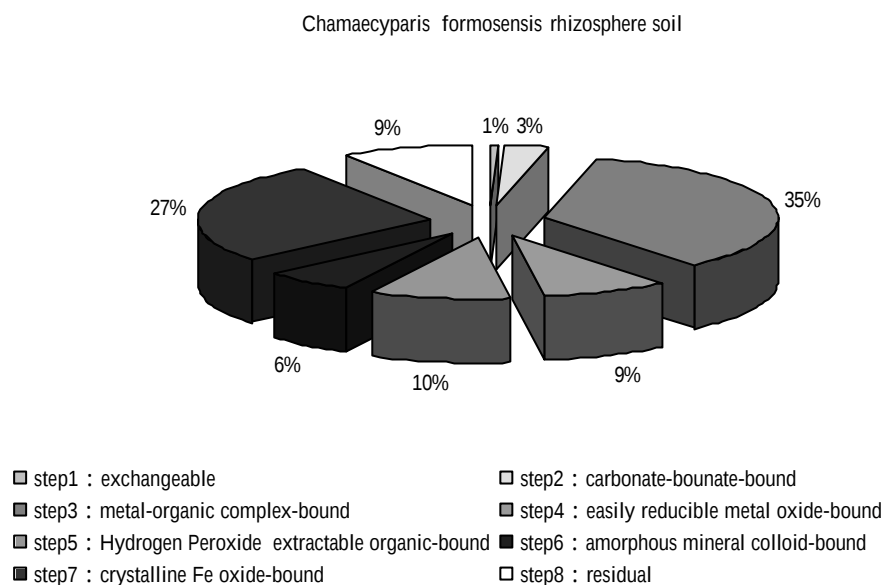


圖 4-24 鐵在紅檜根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-24 Distribution of Fe-species in *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soils

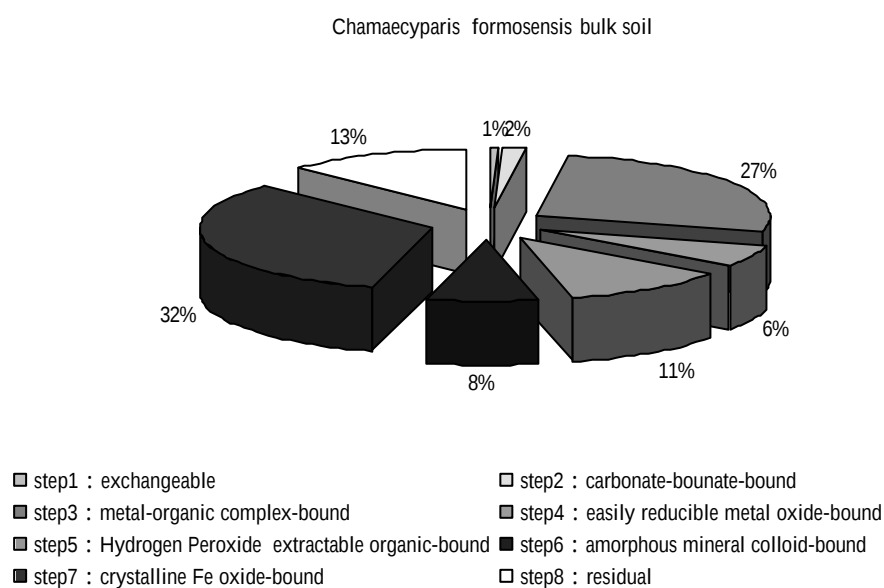


圖 4-25 鐵在紅檜本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-25 Distribution of Fe-species in *Chamaecyparis formosensis* bulk soils

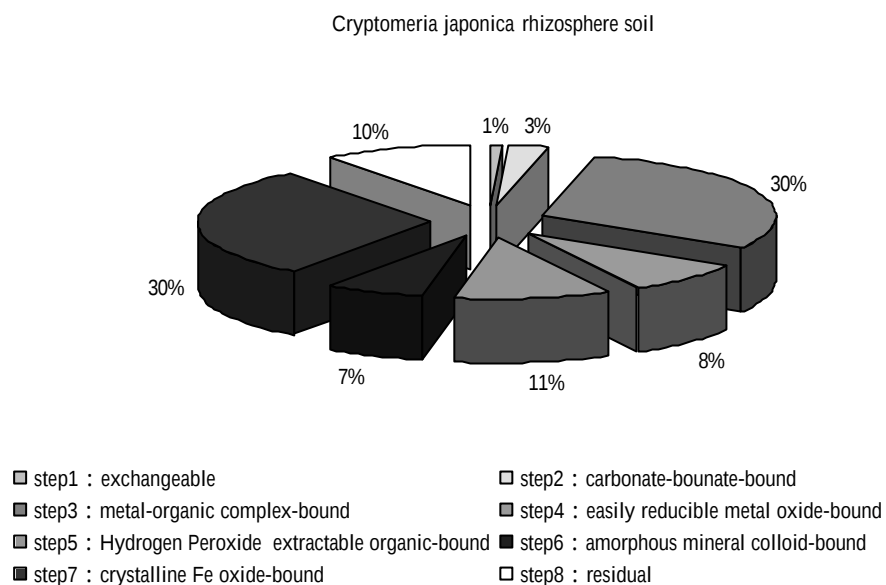


圖 4-26 鐵在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-26 Distribution of Fe-species in *Cryptomeria japonica* rhizosphere soils

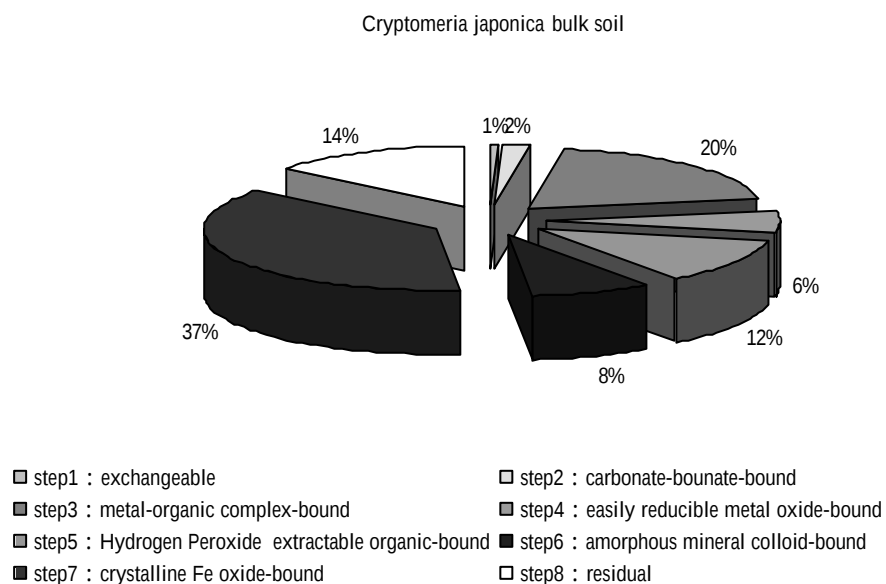


圖 4-27 鐵在柳杉本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-27 Distribution of Fe-species in *Cryptomeria japonica* bulk soils

但是在孟宗竹的部分（表 4-5、圖 4-28 與 29），根圈土壤與本體土壤皆以結晶性鐵氧化物鍵結的部分最多，各為 33 % 與 38 %。其次才是與金屬和有機物形成的複合物鍵結的部分，各為 26 % 與 16 %。這或許是因為土壤母質的差異性，或是植體生理活動的不同所造成。但是結晶性鐵氧化物鍵結的部分還是以本體土壤的比例較高；和有機物形成的複合物鍵結的部分是根圈土壤的比例較高。

綜觀鐵的金屬型態分佈與鋁離子有相同的趨勢，在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結等四個部分是以根圈土壤的量大於本體土壤；根圈土壤中由於根部的有機酸分泌與死細胞的殘骸，使得有機態的含量較高，導致幾個與有機物鍵結的型態中根圈土壤的鐵離子含量較本體土壤高。其餘四個部分是以本體土壤的量大於根圈土壤，且多有顯著差異（表 4-6）。

由於森林土壤淋洗作用較強，鐵不易以交換的型態存在，因此以必須與有機物形成複合鍵結；在可交換性金屬離子方面僅孟宗竹的根圈土壤與本體土壤有顯著差異（表 4-6），這應該是孟宗竹的根圈土壤與本體土壤的 pH 值差異最大的關係。

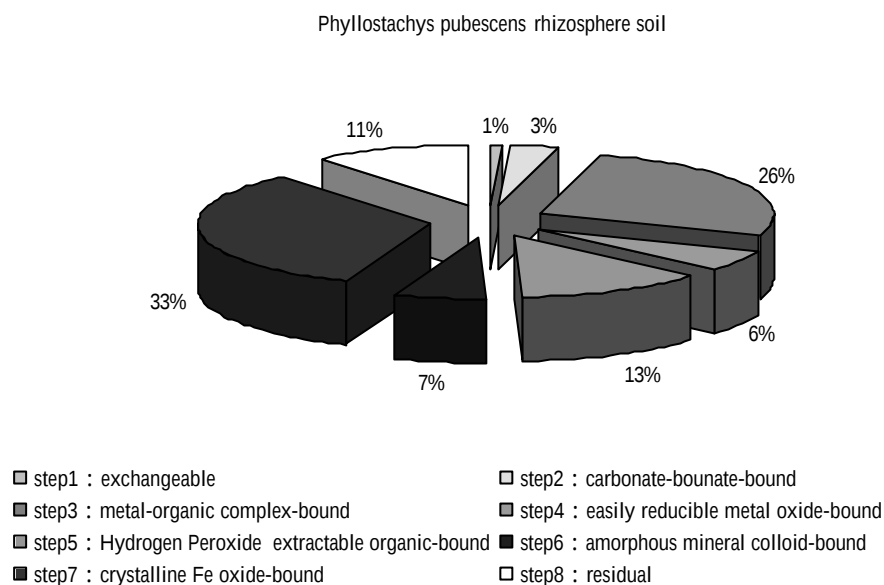


圖 4-28 鐵在孟宗竹根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-28 Distribution of Fe-species in *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soils

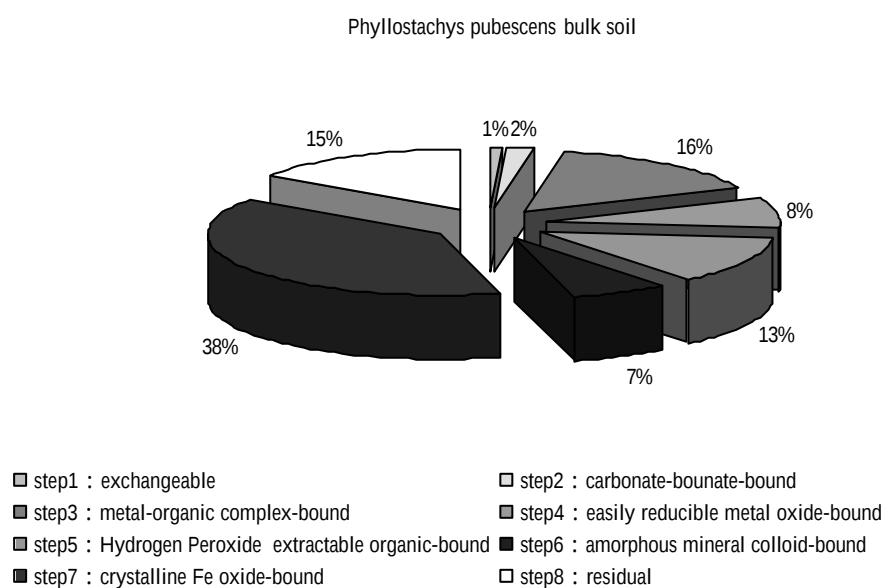


圖 4-29 鐵在孟宗竹本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-29 Distribution of Fe-species in *Phyllostachys pubescens* bulk soils

表 4-6 鐵用連續性抽取法分離結果

Table 4-5 Fe fractionations by multiple-step extraction

sample	Fe concentration (mg kg ⁻¹)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
<i>Chamaecyparis formosensis</i> rhizosphere soil	7.57±0.60 ^{a*}	33.33±2.36 ^a	409.44±15.01 ^a	71.83±2.72 ^b	129.26±4.25 ^a	73.18±2.59 ^b	313.33±15.77 ^a	105.19±14.36 ^a
<i>Chamaecyparis formosensis</i> bulk soil	7.13±0.25 ^a	19.17±2.57 ^b	306.94±11.71 ^b	104.52±5.86 ^a	111.72±9.04 ^b	90.28±4.22 ^a	382.67±52.40 ^a	147.15±21.95 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> rhizosphere soil	7.65±0.71 ^a	31.33±3.75 ^a	326.67±20.97 ^a	64.78±0.87 ^b	131.22±4.56 ^a	75.42±4.71 ^b	324.00±21.27 ^a	109.83±14.11 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> bulk soil	7.18±0.20 ^a	19.78±2.87 ^b	216.11±8.07 ^b	91.37±3.00 ^a	115.60±8.69 ^b	91.22±6.19 ^a	412.33±57.64 ^a	151.65±24.31 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> rhizosphere soil	10.18±0.29 ^a	33.67±3.18 ^a	275.83±26.63 ^a	60.67±3.22 ^b	137.23±0.99 ^a	68.97±1.94 ^a	348.33±48.22 ^a	113.63±15.08 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> bulk soil	7.48±0.63 ^b	20.17±3.18 ^b	160.28±11.38 ^b	82.97±2.14 ^a	131.95±1.43 ^b	69.40±2.13 ^a	399.67±63.38 ^a	155.65±19.87 ^b

^{*}step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

*The same letter followed by the number is not significantly different (p<0.05) as determined by Duncan's test.

Method Detected Limited (MDL) : <0.05mg kg⁻¹

在以結晶性鐵氧化物鍵結與殘留物的部分根圈土壤與本體土壤並無顯著差異。土壤中含有相當豐富的鐵氧化物，在熱帶及亞熱帶的土壤上含紅色次鐵礦（hematite, α -Fe₂O₃）居多，而針鐵礦（goethite, α -FeOOH）會間雜在其中（Mohr *et al.*, 1972；Cornell 及 Schwertmann, 1996）。以上兩者為天然存在且根部無法改變利用者，所以根圈土壤與本體土壤並無顯著差異（表 4-6）。

3. 錳：

錳在土壤中的分布很廣泛，錳為植物的必要元素之一，由氧化還原的特性控制其有效性。合併氧化及鹼性條件而減低錳的有效性造成錳的缺乏，在還原及酸性條件下，土壤中的錳會造成毒害的後果。

（王，2000）錳存在於各種原生岩石，特別是鐵錳礦物之中，透過風化作用岩石會釋放出錳，根據 Swaine（1955）的資料，平均在土壤中錳的含量約在 200-300mg kg⁻¹ 之間。雖然土壤中錳礦物的物種相當多，二價錳與三價錳取代四價錳形態的氧化物或氫氧化物的各種礦物，但是土壤中錳主要是以二價錳和一些錳氧化物存在。

土壤中二價錳的數量取決於土壤氧化還原反應，所有影響這個過

程的因子對於錳的有效性都有影響。這些因素包括土壤 pH 值、有機質含量、微生物活性和土壤水分等 (Tanaka and Yoshida, 1970)。

在本研究中根圈土壤的錳多以殘留物的型態存在於土壤中 (表 4-7、圖 4-30 至 35)，其次與碳酸鹽鍵結，三種樹種的趨勢極為一致；在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結以及與容易還原的金屬氧化物鍵結等五個部分是根圈土壤大於本體土壤。但是在統計分析後根圈土壤與本體土壤所有型態分布皆無顯著差異 (表 4-8)。

表 4-7 錳的金屬型態分佈以百分比表示

Table 4-7 The distribution of Mn-metal species (%)

Sample	Mn species (%)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
FRS [‡]	5	11	1	0	5	5	4	69
FBS	3	11	1	0	6	4	4	71
JRS	5	14	1	0	7	5	5	63
JBS	3	13	1	0	6	4	4	69
PRS	5	13	1	0	5	5	4	67
PBS	4	11	1	0	6	5	4	69

[‡] FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

^{*} step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

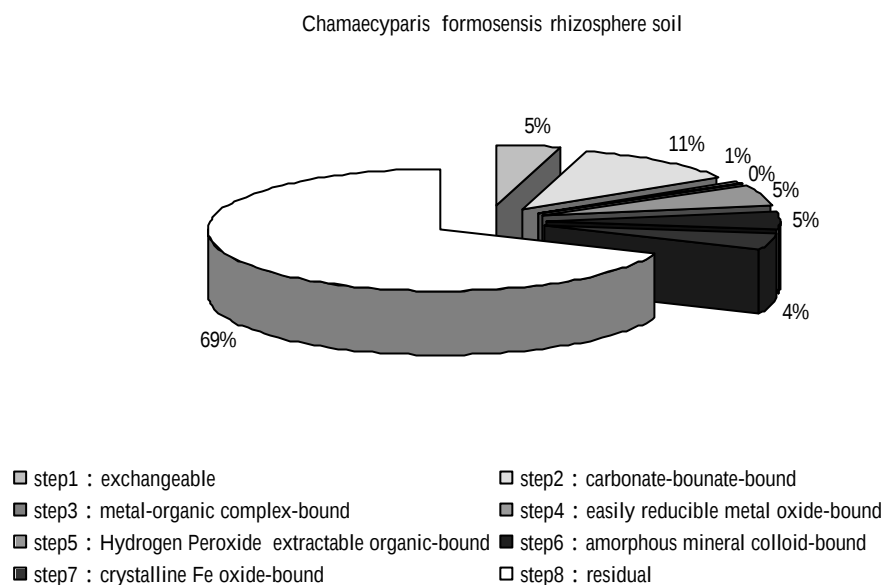


圖 4-30 錳在紅檜根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-30 Distribution of Mn-species in *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soils

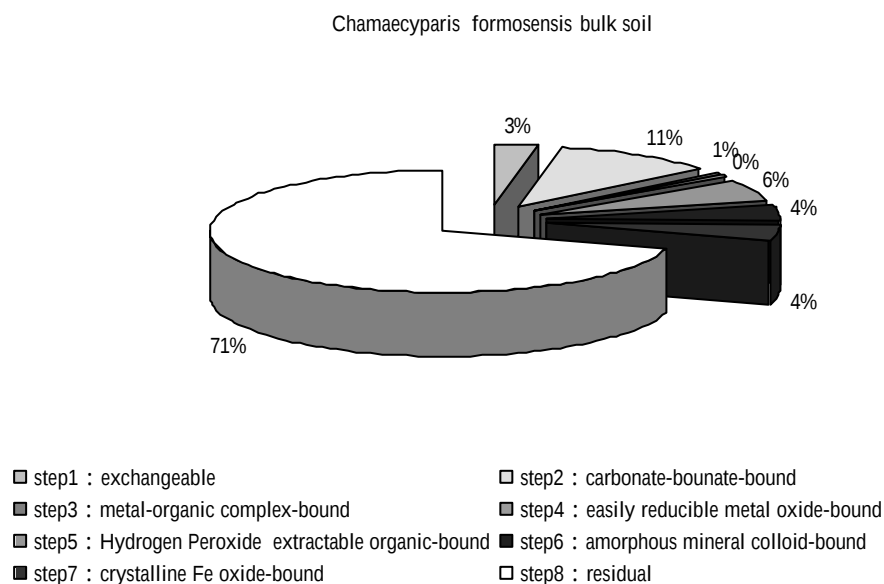


圖 4-31 錳在紅檜本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-31 Distribution of Mn-species in *Chamaecyparis formosensis* bulk soils

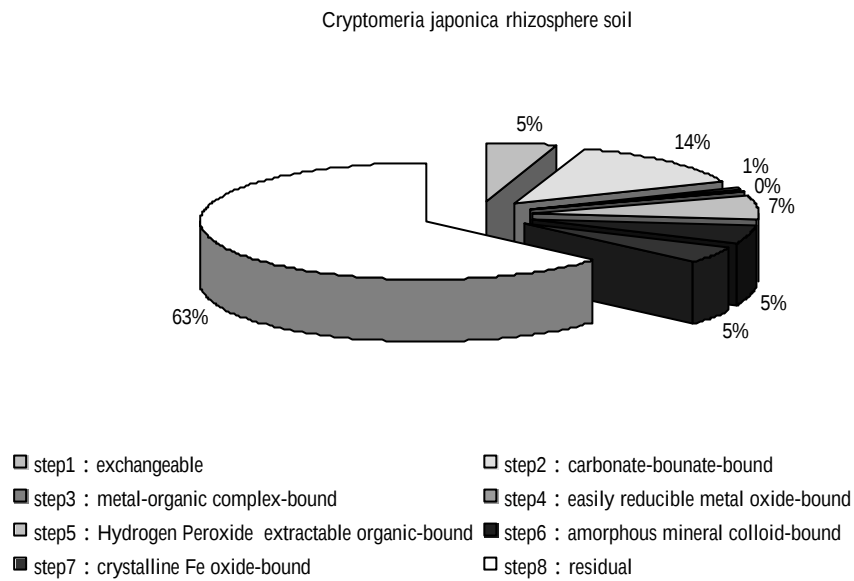


圖 4-32 錳在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-32 Distribution of Mn-species in *Cryptomeria japonica* rhizosphere soils

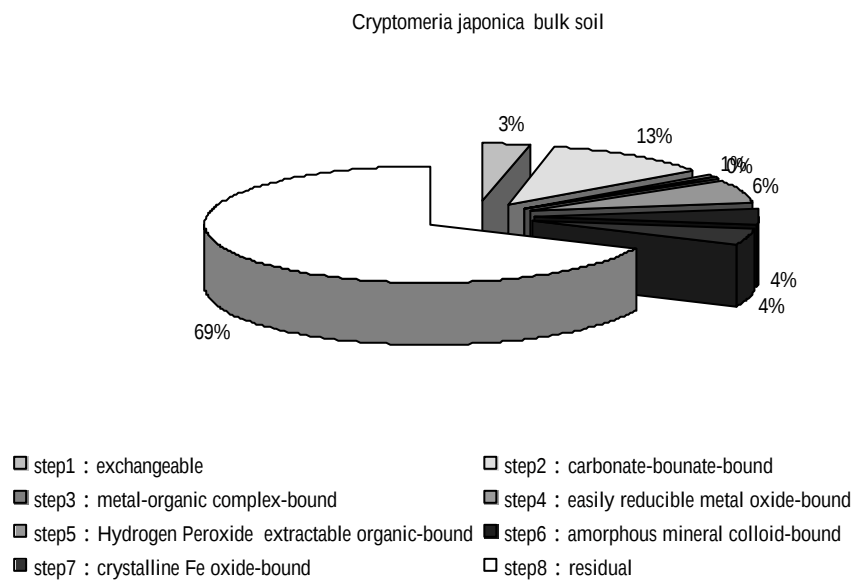


圖 4-33 錳在柳杉本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-33 Distribution of Mn-species in *Cryptomeria japonica* bulk soils

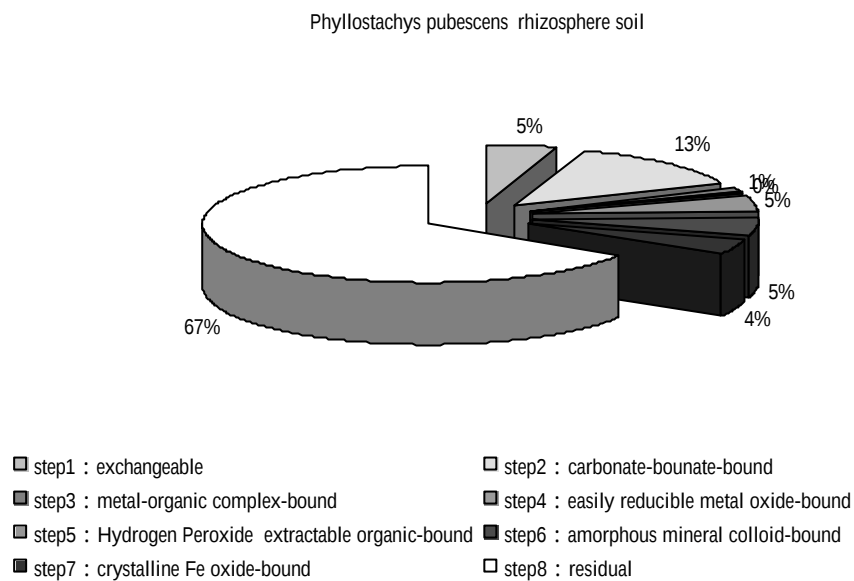


圖 4-34 錳在孟宗竹根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-34 Distribution of Mn-species in *Phyllostachys pubescens* rhizoshere soils

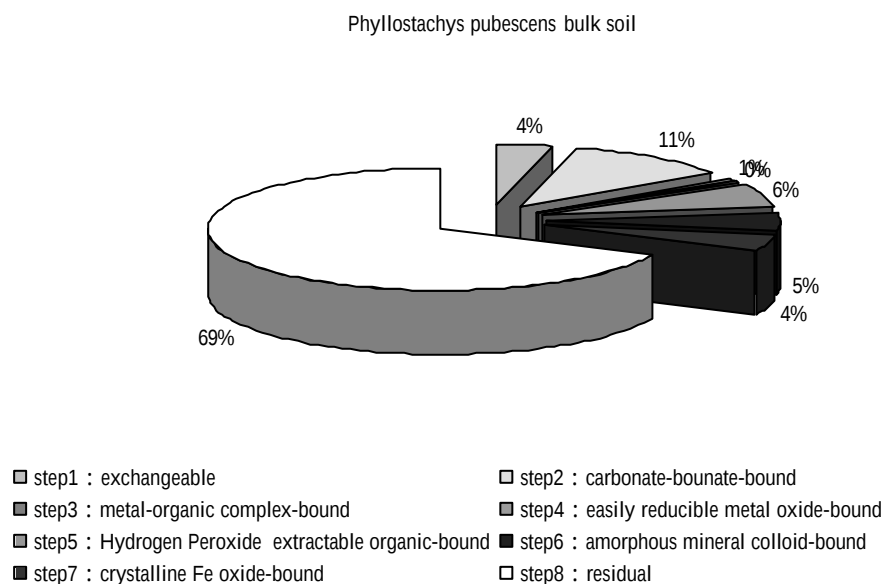


圖 4-35 錳在孟宗竹本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-35 Distribution of Mn-species in *Phyllostachys pubescens* bulk soils

表 4-8 錳用連續性抽取法分離結果

Table 4-8 Mn fractionations by multiple-step extraction

sample	Mn concentration (mg kg ⁻¹)							
	step1*	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
<i>Chamaecyparis formosensis</i> rhizosphere soil	2.80±1.90 ^{a**}	7.00±2.88 ^a	0.47±0.17 ^a	0.22±0.03 ^a	3.41±0.18 ^a	2.48±0.71 ^a	2.57±0.15 ^a	41.07±4.82 ^a
<i>Chamaecyparis formosensis</i> bulk soil	1.83±1.29 ^a	6.40±2.36 ^a	0.43±0.14 ^a	0.21±0.03 ^a	3.24±0.41 ^a	2.98±0.80 ^a	2.63±0.15 ^a	42.07±3.42 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> rhizosphere soil	2.88±1.93 ^a	7.84±3.04 ^a	0.52±0.18 ^a	0.23±0.02 ^a	3.71±1.66 ^a	2.60±0.73 ^a	2.58±0.13 ^a	39.75±4.28 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> bulk soil	1.86±1.27 ^a	6.97±2.23 ^a	0.47±0.13 ^a	0.22±0.03 ^a	3.81±0.48 ^a	3.10±0.77 ^a	2.65±0.15 ^a	36.52±4.11 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> rhizosphere soil	3.15±1.71 ^a	8.34±2.82 ^a	0.55±0.17 ^a	0.23±0.03 ^a	2.95±1.41 ^a	2.88±0.74 ^a	2.60±0.10 ^a	40.97±7.24 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> bulk soil	2.34±1.39 ^a	6.87±2.85 ^a	0.46±0.17 ^a	0.22±0.03 ^a	3.83±0.57 ^a	3.23±0.55 ^a	2.68±0.15 ^a	41.08±5.47 ^a

* step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

*The number followed by the same letter is not significantly different ($p < 0.05$) as determined by Duncan's test.

4.銅：

銅是植物所需的微量元素之一，土壤中差不多是以二價的型態存在，通常及大部分存在於原生與次生礦物之間。銅在植物體內是難於移動的，在中性土壤反應時，常會缺銅。銅更能與有機物形成復合體以降低其有效性（張，1986）。土壤溶液中銅的含量很少，其範圍在 $1 \times 10^{-8} \sim 60 \times 10^{-8} \text{M}$ 。此外，銅也存在於有機化合物內，作為交換性陽離子吸附於土壤膠體上。

銅的型態分布集中在與易還原金屬氧化物鍵結、與無定形礦質膠體鍵結與殘留物三者（表 4-9），就這三種型態在三種樹種的土壤萃取液中所佔的比例而言，三種樹種差異不大（表 4-10）。三種型態分布比例分別為與易還原金屬氧化物鍵結的 34-36 %（圖 36 至 41）與無定形礦質膠體鍵結的 24-25 % 與殘留物的 33-34 %。

表 4-9 銅用連續性抽取法分離結果

Table 4-9 Cu fractionations by multiple-step extraction

Sample	Cu species (%)							
	step1 [*]	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
FRS [‡]	2	2	2	34	3	24	0	33
FBS	2	1	1	36	1	25	0	34
JRS	2	2	2	34	3	24	0	33
JBS	2	1	1	36	1	25	0	34
PRS	2	2	2	34	3	24	0	33
PBS	2	1	2	35	1	25	0	34

[‡] FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

^{*} step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

表 4-10 銅用連續性抽取法分離結果

Table 4-10 Cu fractionations by multiple-step extraction

sample	Cu concentration (mg kg ⁻¹)							
	step1*	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
<i>Chamaecyparis formosensis</i> rhizosphere soil	1.20±0.05 ^{a**}	1.08±0.03 ^a	1.14±0.05 ^a	22.18±0.30 ^a	1.73±0.03 ^a	15.17±0.95 ^a	0.25±0.10 ^a	20.83±1.72 ^a
<i>Chamaecyparis formosensis</i> bulk soil	1.02±0.08 ^b	0.91±0.15 ^a	0.98±0.08 ^b	23.13±0.56 ^a	0.75±0.03 ^b	16.64±0.33 ^a	0.20±0.11 ^a	22.77±0.35 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> rhizosphere soil	1.20±0.05 ^a	1.11±0.03 ^a	1.15±0.03 ^a	22.45±0.26 ^a	1.82±0.04 ^a	15.33±0.92 ^a	0.27±0.14 ^a	20.92±1.81 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> bulk soil	1.03±0.08 ^b	0.95±0.13 ^a	1.00±0.10 ^a	23.17±0.31 ^b	0.80±0.04 ^b	16.72±0.33 ^a	0.23±0.12 ^a	22.83±0.35 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> rhizosphere soil	1.27±0.12 ^a	1.11±0.03 ^a	1.18±0.06 ^a	22.55±0.44 ^a	1.87±0.03 ^a	15.54±0.78 ^a	0.30±0.10 ^a	21.22±1.55 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> bulk soil	1.08±0.08 ^a	0.98±0.12 ^a	1.03±0.08 ^a	23.30±0.25 ^a	0.90±0.03 ^b	16.90±0.49 ^a	0.25±0.13 ^a	23.08±0.58 ^a

* step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

*The number followed by the same letter is not significantly different ($p < 0.05$) as determined by Duncan's test.

Method Detected Limited (MDL): $< 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$

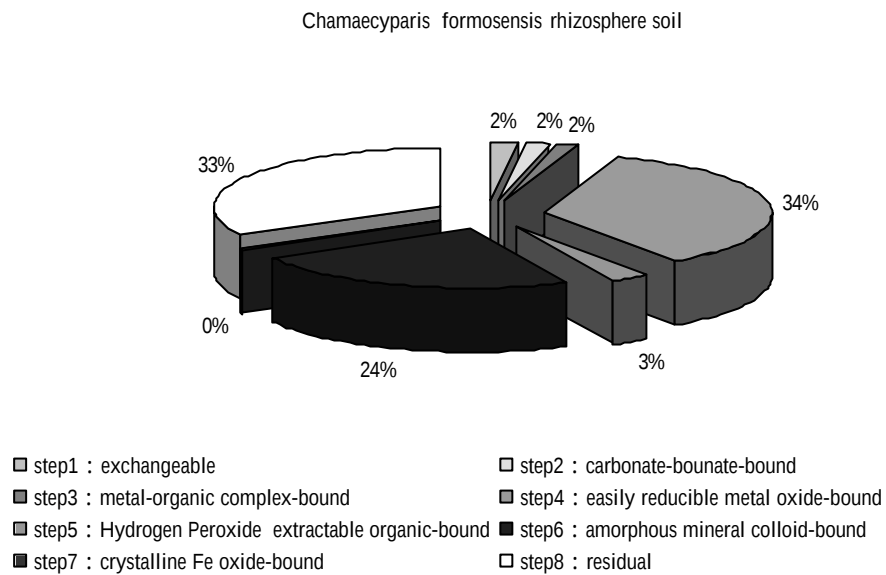


圖 4-36 銅在紅檜根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-36 Distribution of Cu-species in *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soils

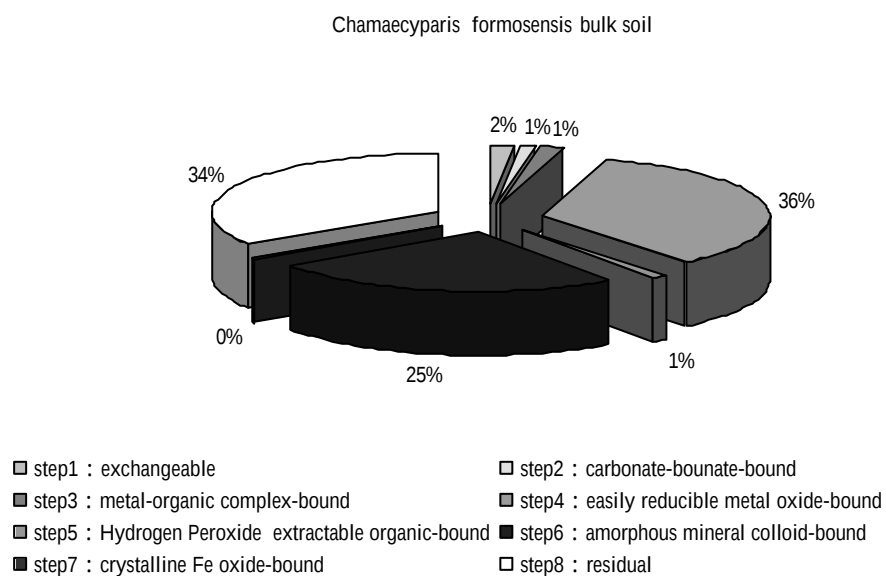


圖 4-37 銅在紅檜本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-37 Distribution of Cu-species in *Chamaecyparis formosensis* bulk soils

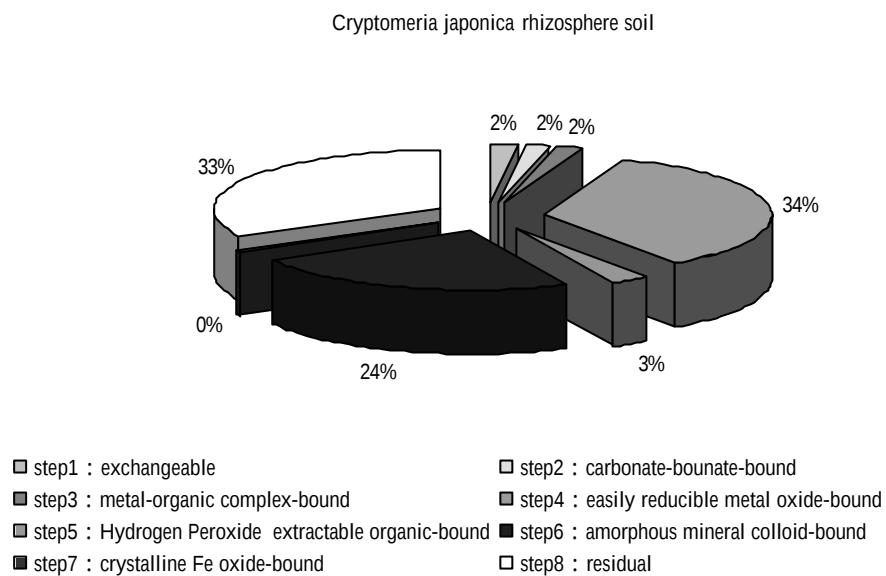


圖 4-38 銅在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-38 Distribution of Cu-species in *Cryptomeria japonica* rhizoshere soils

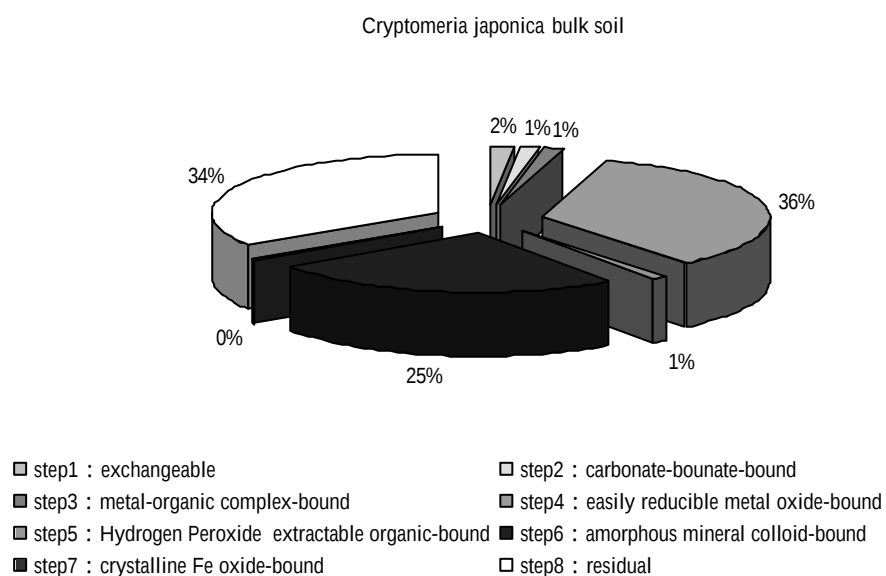


圖 4-39 銅在柳杉本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-39 Distribution of Cu-species in *Cryptomeria japonica* bulk soils

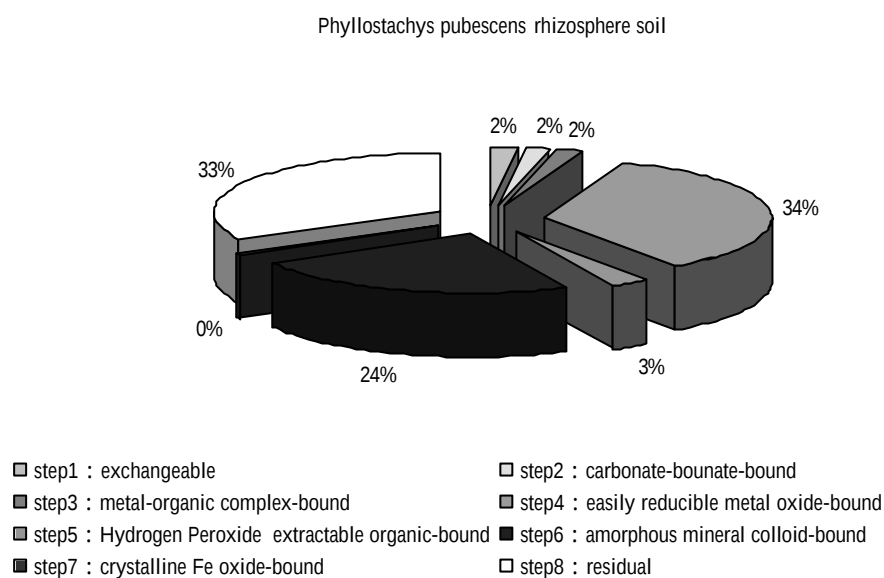


圖 4-40 銅在孟宗竹根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-40 Distribution of Cu-species in *Phyllostachys pubescens* rhizoshere soils

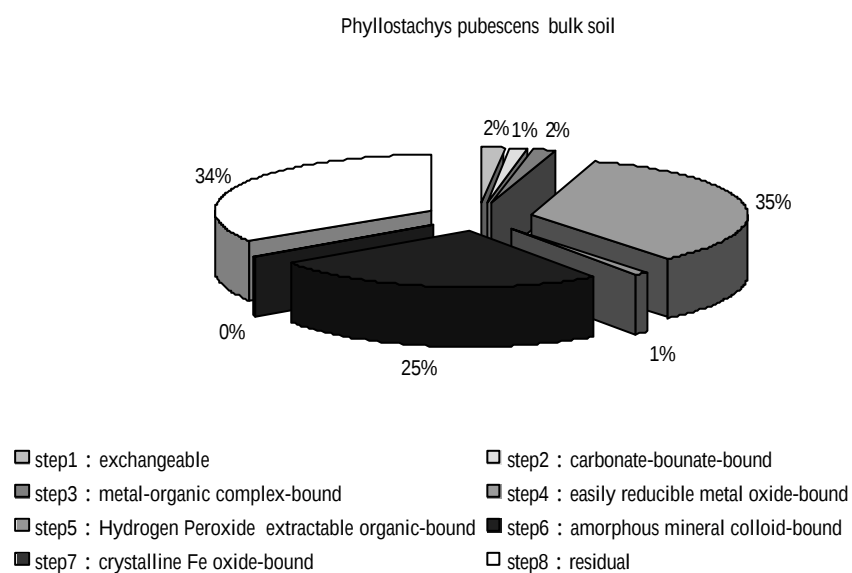


圖 4-41 銅在孟宗竹本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-41 Distribution of Cu-species in *Phyllostachys pubescens* bulk soils

Hodgson *et al.* (1966) 觀察土壤溶液中的銅離子有 98 % 會與有機物質結合，因此銅較其他微量元素陽離子（如 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} ）更牢固的結合在有機質上。由於有機物質在根圈土壤的累積，提供了比本體土壤多的有機質與銅進行鍵結。

在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結、與過氧化氫可抽出之有機物鍵結等四個部分是根圈土壤大於本體土壤（表 4-10），因此在這四個有關於有機質的形態分布部分，根圈土壤表現出較高含量是合理的。

但是並非每種型態分布皆有顯著差異。在可交換性金屬離子部分孟宗竹的根圈土壤與本體土壤無顯著差異，但是紅檜與柳杉有顯著差異。在與碳酸鹽類鍵結的部分根圈土壤與本體土壤的樣本間差異不大。與金屬和有機物形成的複合物鍵結的部分可雖然只有紅檜的根圈土壤與本體土壤有顯著差異。與過氧化氫可抽出之有機物鍵結上根圈土壤與本體土壤有顯著的差異。

相對的與易還原金屬氧化物鍵結、與結晶性鐵氧化物鍵結及殘留物的部分是本體土壤的量大於根圈土壤（表 4-10）。在與易還原金屬氧化物鍵結的部分僅柳杉的根圈土壤與本體土壤有顯著差異。無定

型金屬氧化物鍵結、與易還原金屬氧化物鍵結、與結晶性鐵氧化物鍵結及殘留物等四個部分中，在根圈土壤與本體土壤比較下在皆無顯著差異。

這是因為銅的含量較少，雖然利用統計分析上市無差異的，但在在平均值上可發現無定型金屬氧化物鍵結、與易還原金屬氧化物鍵結、與結晶性鐵氧化物鍵結及殘留物等四個部分上以本體土壤較根圈土壤多。

5. 鋅：

本研究顯示，鋅在本區的含量不高，絕大部分是以殘留物存在。在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結以及與易還原金屬氧化物鍵結等四個部分的含量都非常的低，低於儀器偵測極限（表 4-11）。

在與過氧化氫可抽出之有機物鍵結的部分具有較多的含量（表 4-12），這表示鋅在土壤中和有機物鍵結的部分也是相當重要。根據 Hodgson *et al.* (1966) 的研究結果顯示，土壤中可溶解的鋅有 60 % 存在於可溶性有機化合物中。由於根圈土壤中有機碳的含量比較高（表 4-12），和鋅形成鍵結，造成鋅的含量也比本體土壤來的高，但並未達到顯著差異。

就個別形態的比例而言，三種樹種的表現一致（表 4-11、圖 4-42 至 47），以殘留物最高約 88-89 %；與過氧化氫可抽出之有機物鍵結的部分次之，約 7-9 %；其它形態各佔不到 2 %。

表 4-11 鋅的金屬型態分佈以百分比表示

Table 4-11 The distribution of Zn-metal species (%)

Sample	Zn species (%)							
	step1*	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
FRS*	0	0	0	0	8	2	2	88
FBS	0	0	0	0	7	2	2	89
JRS	0	0	0	0	8	3	2	87
JBS	0	0	0	0	8	2	2	88
PRS	0	0	0	0	9	3	2	86
PBS	0	0	0	0	8	2	2	88

* FRS : *Chamaecyparis formosensis* rhizosphere soil

FBS : *Chamaecyparis formosensis* bulk soil

JRS : *Cryptomeria japonica* rhizosphere soil

JBS : *Cryptomeria japonica* bulk soil

PRS : *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soil

PBS : *Phyllostachys pubescens* bulk soil

* step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bounate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

表 4-12 鋅用連續性抽取法分離結果

Table 4-12 Zn fractionation by multiple-step extraction

sample	Content of Zn (mg/kg)							
	step1*	step2	step3	step4	step5	step6	step7	step8
<i>Chamaecyparis formosensis</i> rhizosphere soil	N.D. [#]	N.D.	N.D.	N.D.	5.45±1.65 ^{a*}	1.63±0.18 ^a	1.55±0.13 ^a	57.27±1.84 ^a
<i>Chamaecyparis formosensis</i> bulk soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.58±1.71 ^a	1.53±0.26 ^a	1.47±0.13 ^a	56.29±1.96 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> rhizosphere soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.53±1.67 ^a	1.70±0.15 ^a	1.58±0.15 ^a	57.42±1.83 ^a
<i>Cryptomeria japonica</i> bulk soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.90±1.84 ^a	1.55±0.28 ^a	1.50±0.10 ^a	56.63±2.09 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> rhizosphere soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.77±1.82 ^a	1.73±0.15 ^a	1.60±0.15 ^a	57.69±1.99 ^a
<i>Phyllostachys pubescens</i> bulk soil	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.98±1.81 ^a	1.58±0.26 ^a	1.52±0.13 ^a	56.75±2.05 ^a

* step1 : exchangeable

step2 : carbonate-bonate-bound

step3 : metal-organic complex-bound

step4 : easily reducible metal oxide-bound

step5 : Hydrogen Peroxide extractable organic-bound

step6 : amorphous mineral colloid-bound

step7 : crystalline Fe oxide-bound

step8 : residual

*The number followed by the same letter is not significantly different ($p < 0.05$) as determined by Duncan's test

[#] not detected. M.D.L=0.025mg kg⁻¹

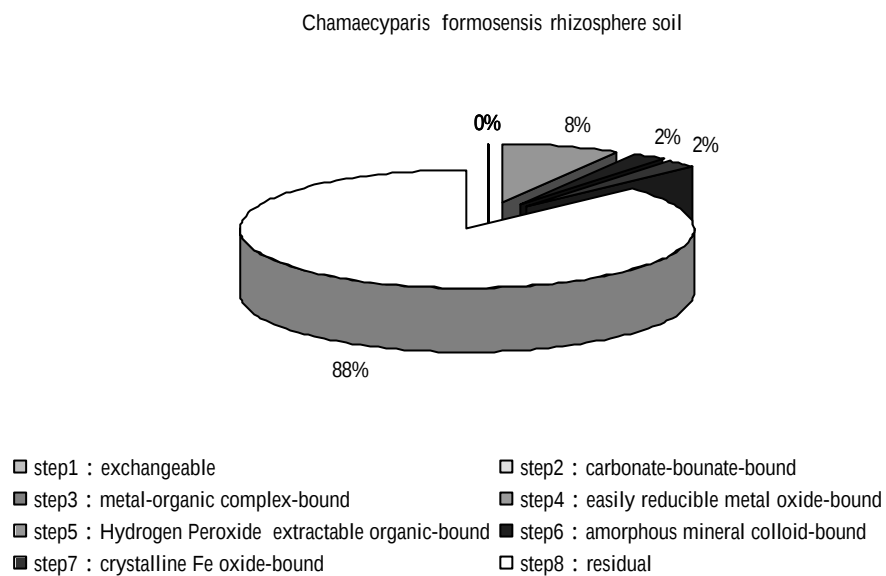


圖 4-42 鋅在紅檜根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-42 Distribution of Zn-species in *Chamaecyparis formosensis* rhizoshere soils

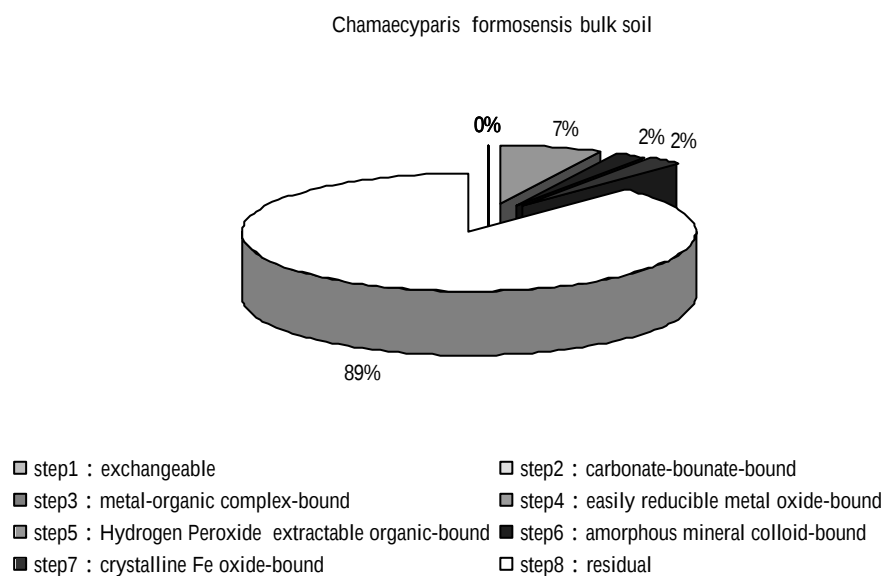


圖 4-43 鋅在紅檜本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-43 Distribution of Zn-species in *Chamaecyparis formosensis* bulk soils

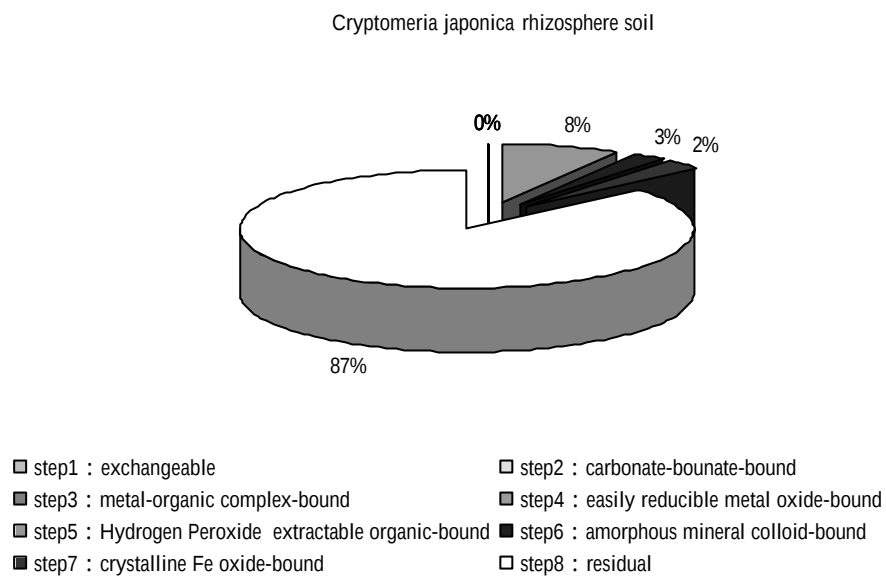


圖 4-44 鋅在柳杉根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-44 Distribution of Zn-species in *Cryptomeria japonica* rhizosphere soils

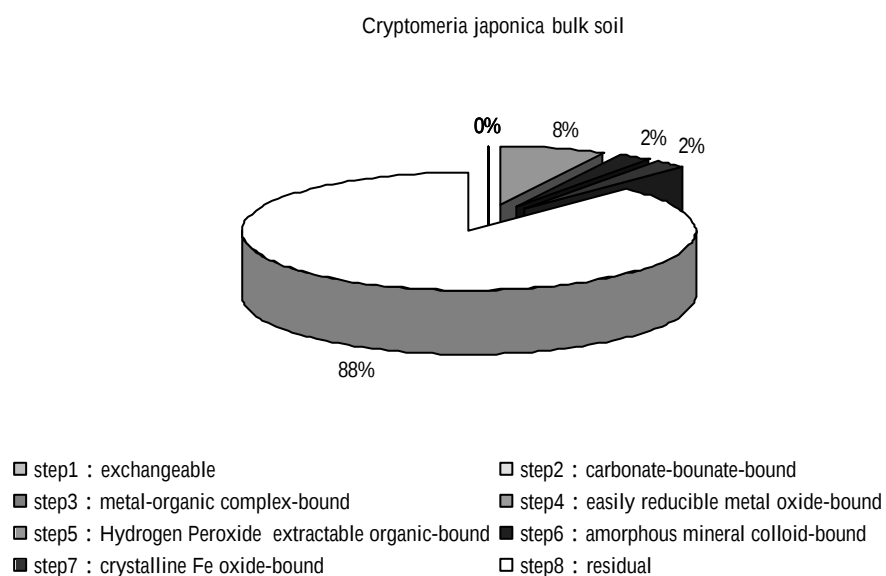


圖 4-45 鋅在柳杉本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-45 Distribution of Zn-species in *Cryptomeria japonica* bulk soils

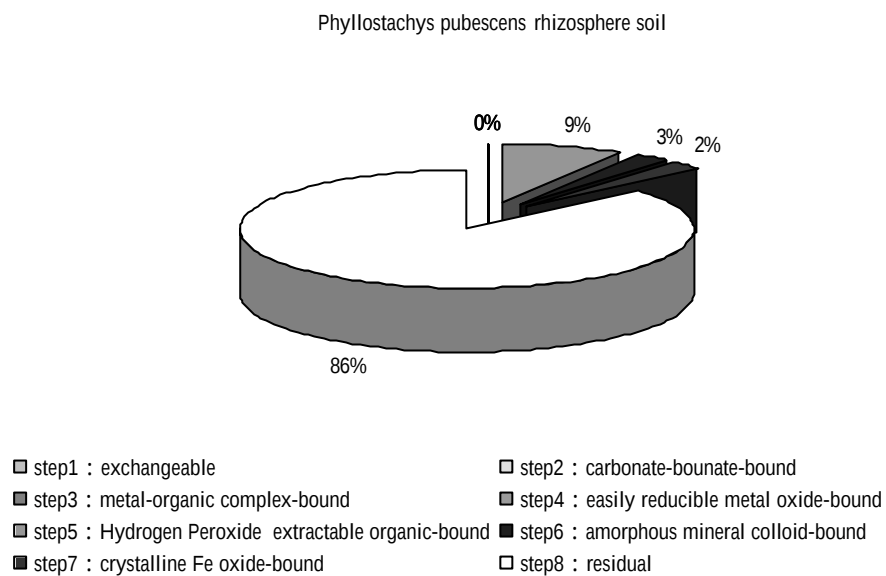


圖 4-46 鋅在孟宗竹根圈土壤的金屬形態分佈

Fig 4-46 Distribution of Zn-species in *Phyllostachys pubescens* rhizosphere soils

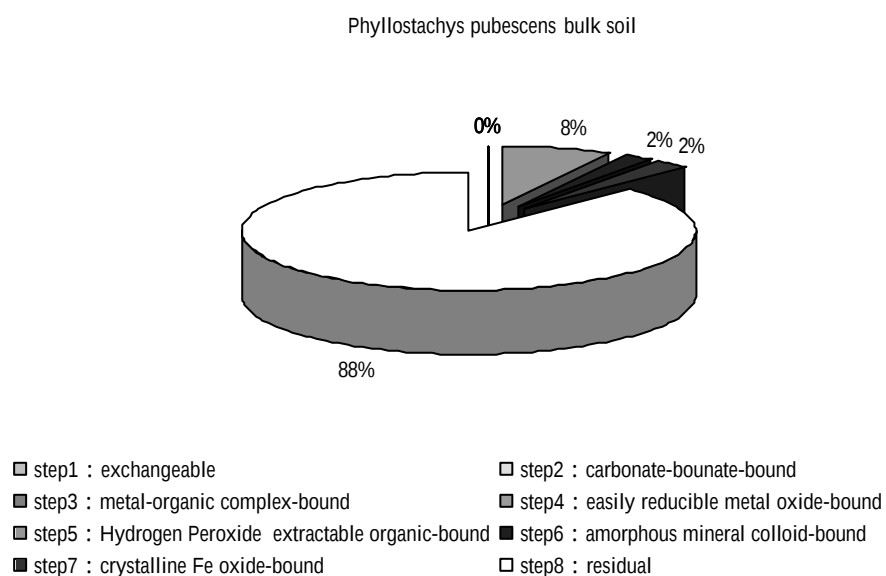


圖 4-47 鋅在孟宗竹本體土壤的金屬形態分佈

Fig 4-47 Distribution of Zn-species in *Phyllostachys pubescens* bulk soils

第五章 結論

1. 根圈土壤的 pH 值皆低於本體土壤；根圈中的土壤陽離子交換能量比本體土壤的量高出許多；有機碳與全氮量以根圈土壤的含量較高，但是碳氮比沒有差異；因此根圈與本體土壤的基本理化性質是有差異的。
2. 在金屬離子的生物有效性方面，分析元素（鋁、鐵、銅、錳與鋅），在根圈土壤的含量較多，顯示在缺乏養分的林地中，根圈土壤可以吸納更多金屬元素供林木進行利用。
3. 在金屬元素形態分佈方面，得到的結果與前人研究的結果有些許差異，這是因為本實驗採樣是依土壤深度採集，而非化育層，但是金屬元素形態分佈趨勢很類似。
4. 鐵與鋁的金屬型態分佈在可交換性金屬離子、與碳酸鹽類鍵結、與金屬和有機物形成的複合物鍵結和與過氧化氫可抽出之有機物鍵結等四種型態分布方面，根圈土壤的量均大於本體土壤；在與易還原金屬氧化物鍵結、與無定形礦質膠體鍵結、與結晶性鐵氧化物鍵結和殘留物等四種型態分布方面，是以本體

土壤的量均大於根圈土壤，顯示出根圈土壤與本體土壤中金屬離子鍵結型態上的不同。

5. 而銅、錳與鋅在根圈土壤中的有機鍵結部分的量有大於本體土壤的趨勢，但在統計分析上並無顯著差異，這是因為此三種重金屬在林地中的含量很少所致。

引用文獻

- 王明光 2000. 土壤環境礦物學 藝軒圖書出版社
- 台灣省林務局 1967. 台灣的森林 森林資料刊物第 21 號 25pp
- 台灣大學農學院實驗林管理處 1997. 溪頭覓芳蹤-多采多姿的植物世界 190pp
- 何念祖、夢賜福 1987. 植物營養原理 上海科學技術出版社
- 何鎮平 1977. 台大實驗林溪頭人工林森林土壤性質之分析國立台灣大學森林研究所碩士論文
- 宋?輝 1999. 塔塔加地區台灣二葉松造林地的根圈與本體土壤之理化性質與金屬型態分佈 國立台灣大學森林研究所碩士論文
- 柳樺 1975. 台灣檜木林之生態 台灣林業 1 (13) : 24-27.
- 柳樺 1985. 環境、苗齡與種源對三種檜木及鐵杉葉部阻力之影響 現代育林 1 (1) : 5-17.
- 張仲民 1986. 普通土壤學 國立編譯館
- 郭寶章 1989. 育林學各論 國立編譯館
- 郭寶章 1995. 台灣貴重針葉五木 中華林學會
- 陳孟君 1998. 玉山塔塔加鞍部鐵杉林之根圈土壤與本體土壤之物理化學性之比較國立台灣大學農業化學研究所碩士論文
- 陳紫娥、張石角 1987. 溪頭森林遊樂區之地質、地形及其發展史 台

- 大實驗林研究報告季刊 1 (1) : 63-76.
- 傅孝婷 1997. 阿里山紅檜的本體土壤與根圈土壤之理化性質與金屬
型態分佈 國立台灣大學農業化學研究所碩士論文
- 劉儒淵 1987. 溪頭柳杉林分疏伐後地被植群之變遷 台大實驗林研
究報告季刊 1 (3) : 113-121.
- 劉儒淵、鍾年均、陳子英 1990. 溪頭森林遊樂區之植物資源 林業叢
刊第 67 號 p.269-304.
- 蔣先覺、陳尊賢、林光清、洪富文 1994. 台灣森林土壤型態、性質
與分類 台灣省林業試驗所
- Berntson, G. M., and F. A. Bazzaz, 1997. Regenerating temperate forest
mesocosms in elevated CO₂, below ground growth nitrogen cycling.
Oecologia 113 : 115-125.
- Brosset, C. G. Biederman and L. G. Sillen. 1954. Studies on the
hydrolysis of metal ion. XI. The aluminum ion, Al³⁺. Acta Chem.
Scand. 8 : 1917-1926.
- Clark, F. E. 1949 Soil microorganisms and plant roots. Adv. Agron. 1 :
241-288.
- Cornell, R. M. and U. Schwertmann. 1996. The iron oxides, Structure,
properties, reactions occurrence and uses. VCH publishers, New
York, NY. pp. 571.
- Cushman, J. H. 1982. Nutrient transport inside and outside the root

- rhizosphere : Theory. Soil Sci. Am. J. 46 : 704-709.
- Darrah, P. R., 1991. Models of the rhizosphere. II. A quasi three-dimensional simulation of the microbial population dynamics around a growing root releasing soluble exudates. Plant Soil 138 : 147-158.
- El-Shatnawi, M. K. J. and I. M. Makhadmeh. 2001. Ecophysiology of the Plant-Rhizosphere System. J. Agronomy & Crop Science 187 : 1-9
- Foy, C. D., R. L. Chaney and M. C. White 1978. The physiology of metal toxicity in plant. Ann. Rev. Plant Physiol. 29 : 511-566.
- Fried, M. and R. E. Shapiro 1961. Soil-plant relationships in ion uptake. Annu. Rev. Plant Physiol. 12 : 91-112.
- Gee, G. W. and J. W. Bauder 1986. In "Method of Soil Analysis. Part I Pehsical and Mineralogical Method" 2nd ed. Chapter 15 p.383-411.
- Graham, R. D. 1981. Copper in soil and plants, New York : Academic press.
- Hale, M. G., and L. D. Moore 1979. Factors affecting root exudation II. 1970-79. Adv. Agron. 31 : 93-124.
- Han, Z. H., T., T. Shen, R. F. Korcak, and V. C. Baligar, 1998. Effects of microorganisms on formation and activity of proteoid roots of some grass species. Aust. J. Bot. 36 : 303-309
- Haynes, R. J., 1990. Active ion uptake and maintenance of cation-anion balance : a critical examination of their role in regulating rhizosphere

- pH. Plant Soil 126 : 247-264.
- Hedley, M. J., P. H. Nye, and R. E. White, 1982. Plant induced changes in rhizosphere of rape seedling. II The origin of pH changes. New Phytol. 91 : 31-44.
- Hiltner, L. 1904. Arbeiten der Deutschen. Zandwirtsh. Ges. 98 : 59-78.
- Hodgson, J. F., W. L. Lindsay and J. F. Trierweiler 1966 Micronutrient cation complexing in soil solution. II. Complexing of zinc and copper in displacing solution from calcareous soils. Soil Sci. Amer. Proc. (3) : 723-726.
- Hopkins, B. G., D. A. Whitney, R. E. Lamond, and V. D. Jolley, 1998. Phytosiderphore release by sorghum, wheat and corn under zinc deficiency. J. Plant Nutr. 21 : 2623-2637.
- Huang, P. M. and M. K. Wang. 2000. Aluminum hydroxides and oxhydroxides in soils and associated ecosystems. In Dixon, J. B. and D. G. Schulze (ed.) Environmental soil minerals. Publ. By Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- Jones, D. L. and P. R. Darrah 1994. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. Plant and Soil. 166 : 247-257.
- Jordan, M. O., R. Habib, and M. Bonafous, 1998. Uptake and allocation of nitrogen in young peach tree as affected by the amount of photosynthates available in roots. J. Plant Nutr. 21 : 2441-2454
- Keller, P., and H. Deuel. 1958. Cation exchange equilibrium with dead

- plant roots. Trans. Comm. II and IV. Int. Soc. Soil Sci., Vol. II, Hamburg, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. p.164-168
- Kirkby E.A. 1968. Influence of ammonium and nitrate nutrition on cation-anion balance and nitrogen carbohydrate metabolism of white mustard plants grown in dilute nutrient solution. Soil Sci. 105 : 133-151.
- Krishnamurti, G S. R., P. M. Huang, K. C. J. Van Rees., L. M. Kozak, and H. P. W. Rostad 1995. Speciation of particulate-bound Cd in soils and its bioavailability. Analyst 120 : 659-665.
- Lankanen E., and R. Ervio, 1971. A comparison of eight extraction for the determination of plant available micro nutrients in soils. Acta. Agral. Fenn. 123 : 223-232.
- Lindsay, W. L. 1974. Role of chelation in micronutrient availability, In : E. W. Carson (ed.) The Plant Root and its Environment pp507-524. University Press of Virginia, Charlottesville.
- Linehan, D. J., A. H. Sinclair, and M. C. Mitchell, 1985. Mobilization of Cu, Mn, and Zn in the soil solutions of barley rhizospheres. Plant Soil 86 : 147-149.
- Lipton, D. S., R. W. Blanchar and Dale G. Blevins 1987. Citrate, malate and succinate concentration in exudates from P-sufficient and P-stressed *Medicago sativa* L. seedlings. Plant Physiol. 85 : 315-317.
- Lynch, J. M., and J. M. Whipps 1990. Substrate flow in the rhizosphere. Plant Soil 129 : 1-10.

- Malzer, G. L., and S. A. Barber, 1975. Precipitation of calcium and strontium sulfates around plant roots and its evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39 : 492-495.
- Marschna, H., and V. Romheld. 1983. In vivo measurement of root-induced pH changes at the soil-root interface : Effects of the plant species and nitrogen source. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 111 : 241-251.
- Marschner, H., 1986. *Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press, London.
- Mengel, K. and E. A. Kirkby 1987. *Principles of Plant Nutrition*. International Potash Institute, Bern, Switzerland.
- Mengel, K., and E. A. Kirby, 1978. *Principles of plant nutrition*. International Potash Institute.
- Mohr, E.C.J., F.A. Van Baren and J. Van Schuylenborg. 1972. *Tropical soils*. 3rd ed. Monton-Ichtoir, Baru, Van Hoeve, The Hague-Paris-London.
- Mugwira, I. M., S. M. Elgwhary, and S. U. Patel, 1978. Aluminum tolerance in triticale, wheat, and rye as measured by root growth characteristics and aluminum concentration. *Plant Soil* 50 : 681-690.
- Nelson, E. B., 1990: Exudate molecules initiating fungal responses to seeds and roots. *Plant Soil* 129 : 61-73.
- Nye, P. H. and P. B. Tinker 1997. *Solute Movements in the Root-Soil System*. Blackwell, Oxford.
- Peterson, W. and M. Bottger 1991. Contribute of organic acids to the

- acidification of the rhizosphere of maize seedling. *Plant and Soil* 32 : 159-163.
- Pinton, Roberto., Z. Varanini, and P. Nannipieri, 2001. *The rhizosphere : biochemistry and organic substances at the soil-plant interface*. New York : Marcel Dekker
- Rengel, Z., G. Ross, and P. Hirsch, 1998. Plant genotype and micronutrient status influence colonization of wheat roots by soil bacteria. *J. Plant Nutr.* 21 : 99-113.
- Rhoades, J. D. 1982. Cation exchange capacity. In Page, A. I. *et al* (ed.) *Methods of soil analysis, Part II. Chemical and microbiological properties-Agronomy monograph* 9 : 149-157.
- Romheld, V., C. Muller, and H. Marschner, 1984. Localization and capacity of proton pumps in roots intact sunflower plants. *Plant Physiol.* 76 : 603-606.
- Rovira, A. D., and C. B. Davey 1971. *Biology of rhizosphere*. In : E. W. Carson (ed.) , *The Plant Root and its Environment*, pp. 158-213. University Press of Virginia, Charlottesville.
- Rovira, A. D., G. D. Bowen, and R. C. Foster, 1983. The significance of rhizosphere microflora and mycorrhizal in plant nutrition. In : A. Lauchli, and R. L. Bielecki (eds) , *Inorganic Plant Nutrition. Encyclopedia of Plant Physiology Vol. 15A* : pp.61-93. Springer-Verlag, Berlin/ New York.

- Sakar., A. N., D. A. Jenkins and R. G. W. Jones 1979. Modifications to mechanical and mineralogical composition of soil within the rhizosphere. *The Soil-Root Interface* 2 : 125-136
- Schenck, N. G., 1976. *Microorganisms and Root Development and Function*. Soil and Crop Science Society, Madison, FL.
- Shuman , L. M. and J. Wang. 1997. Effect of rice variety on Zinc cadmium, iron and manganese content in rhizosphere and non-rhizosphere soil fraction. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28 (1&2) : 23-36.
- Stanton, N. L., 1988. The underground in grasslands. *Ann. Rev. Syst. Ecol.* 19 : 573-589.
- Stevenson, F. J. 1967. Organic acids in soil. In A. D. McLaren and G. H. Peterson (ed.) *Soil biochemistry*, Vol. 1. Marcel Dekker, New York. p.119-149.
- Swaine, D. J. 1955 The trace element content of soil. *Soil Sci. Techn. Comm. No. 48*. Herald Printing works, Coney St., York (England) .
- Szmigielska, A. M., K. C. J. Van Rees, G. Cieslinski and P. M. Huang and D. R. Knott. 1995 Determination of low molecular weight dicarboxylic acids in root exudates by gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 43 : 956-959.
- Szmigielska, A. M., K. C. J. Van Rees, G. Cieslinski and P. M. Huang 1996. Low molecular weight dicarboxylic acids in rhizosphere soil of durum wheat. *J. Agric. Food Chem.* 44 : 1036-1040.

- Tanaka, A. and S. Yoshida 1970 Nutritional disorders of the rice plant in Asia. Inter. Rice Res. Inst., Technical Bulletin 10.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyst*, 51 : 844-850.
- Thomas, G. W. 1982. Exchangeable cation. In Page, A. L. *et al* (ed.) Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and Microbiological properties. Agronomy monograph 9 : 149-157.
- Thornthwaite, C. W. and J. R. Mather 1955. The Water Balance. Publications in Climatology, Drexel Institute of Technology, Laboratory of Climatology 8(1):1-76.
- Vancura, V. and F. Kunc 1988. Soil Microbial Associations. Elsevier, Amsterdam.
- Walker T. M. 1960. Uptake of ions by plants growing in soil. *Soil Sci.* 59 : 328-332.
- Wang, C., G. J. Ross and R. Protz. 1989. Effect of crystalline iron oxides on development and classification of podzolic soil in western Labrador, Newfoundland. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53 : 870-875.
- Wang, H. D., G. N. White, F. T. Turner and J. B. Dixon. 1993. Ferrihydrite, lepidocrocite and Goethite in coatings from east Texas Vertic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57 : 1381-1386.
- Youssef, R. A. and M. Chino. 1987. Studies on the behavior of nutrients in the rhizosphere I: Establishment of a new rhizobox system to study

- nutrient status in the rhizosphere. J. Plant Nutr. 10(9-16): 1185-1195.
- Youssef, R. A. and M. Chino. 1988. Development of a new rhizobox system to study the nutrient status in the rhizosphere. Soil Sci. Plant Nutr. 34 (3) : 461-465.
- Youssef, R. A. and M. Chino. 1989. Root-induced changes in the rhizosphere of plants II : Distribution of heavy metals across the rhizosphere in soil. Soil Sci. Plant Nutr. 35 (4) : 609-621.
- Youssef, R. A. and M. Chino. 1990. Effects of rhizosphere processes on the solubilization of manganese as revealed with radioisotope techniques. In M. L. Van Beusichem(ed.)Plant Nutrition : Physiology and Applications. Kluwer and Academic Publishers, Dordrecht. p. 229-223.
- Zhang, W., F. Zhang, Z. Shen, and Y. Liu, 1998. Changes of H⁺ pumps of tonoplast Vesicle from wheat roots *in vivo* and *in Vitro* under aluminum treatment and effect of calcium. J. Plant Nutr. 21 : 2515-2526.