

國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系



碩士論文

Department of Agricultural Chemistry
College of Bioresources and Agriculture
National Taiwan University
Master Thesis

磷肥添加與土壤水分管理對兩種砷污染土壤中糙米
總砷濃度及砷物種分佈的影響

The effects of phosphorous application and soil water management on
total arsenic concentration and arsenic species distribution in brown
rice grown in two arsenic-contaminated soils

金蓓伶

Pei-Ling Chin

指導教授：陳尊賢 博士

Advisor: Zueng-Sang Chen Ph.D.

中華民國一百零四年七月

July, 2015

國立臺灣大學博/碩士學位論文
口試委員會審定書

磷肥添加與土壤水分管理對兩種砷污染土壤中糙米
總砷濃度及砷物種分佈的影響

The effects of phosphorous application and soil water management
on total arsenic concentration and arsenic species distribution in
brown rice grown in two arsenic-contaminated soils

本論文係金蓓伶君 (R02623020) 在國立臺灣大學農業
化學學系完成之博/碩士學位論文，於民國 104 年 7 月 23 日
承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳尊賢

(簽名)

(指導教授)

王尚禮

李達璋

鄭裕民

許正一

謝誌

算算進入土調實驗室這個大家庭已有七百多個日子，頓時許多回憶點滴在心頭，很感謝大家的不吝幫助，得以讓這本論文順利的完成。其中，最要感謝的是恩師 陳尊賢教授的指導，教導做研究應有的謹慎態度，以及時常思考自己的研究有無不足之處，老師總能在百忙之中，抽空進行一次又一次的討論，分享自己的經驗談，讓我深刻體會到，身為陳老師的學生是件很幸福的事情，老師謝謝您！

感謝委員國立中興大學 鄒裕民教授、國立屏東科技大學 許正一教授、國立台灣大學 李達源教授及 王尚禮教授在論文上給我的建議和指正，使本研究能更加完善。尤其感謝鄒老師在大學時期的提攜，在 4B06 實驗室的訓練下，學到做實驗的概念和基礎，當時是老師建議我考研究所這條路，給自己多一個選擇的機會，讓我下定決心去面對這個挑戰，謝謝鄒老師的勉勵和教誨。同時也要感謝在中興大學土壤環境科學系任教的老師們，大學四年在老師們的教導下紮實的學習土壤相關課程，了解孕育萬物土壤之重要，使我以身為土壤人而感到光榮。

最捨不得的就屬土調實驗室的大家了！兩年來的朝夕相處，一起參與大大小小的研討會，共同經歷「上山下海」的採樣行程，都是我珍貴的體驗和回憶。感謝實驗室萬能的助理們小燕、淑鑫、家綺、相禎、彩霞、台鳳，特別謝謝小燕傳授水稻種植上的經驗以及日常的關心；感謝阿至學姊在實驗和生活上的細心提點；感謝家興學長從研究題目的發想到結果討論一路上大力的幫忙；感謝大廚師曉南的深夜/週末食堂，讓口服不淺的我們在臺灣也能吃到道地的廣東美食；感謝熱心的泰祥總是不厭其煩的解答實驗上遭遇的難題，每次的討論都帶給我一些新的看法和解釋，同時也對你感到不好意思，有時為了問問題而占用到你繁忙的上班時間；感謝強大並且以虧我為樂的三位學長姊—依庭、柏翰、亦均，多虧有你們的鼎力相助和經驗傳承，在你們的照顧和鼓勵之下，讓我做個最幸福的小學妹；感謝眾多學弟妹—韻圓、禎原、哲郁、子龍、馳元、煜翔的義氣相挺，時常被我拖去做苦力、幫忙實驗，有時還要被念和聽我抱怨，真是辛苦你們啦！希望你們都能順利的畢業，並為自己的研究而感到驕傲。

在實驗數據的分析方面，所幸有專業的團隊 Lab 221 協助，感謝厲害的珮瑜(姊)、佳貞、馨怡、政諺的幫忙，以及俊宏學長和健輝學長在實驗上的建議，當然還有親愛的簡柏勛先生，感謝你一直以來的陪伴及包容，之後也要一起加油！感謝大學的室友們—林宜、雯涵、芸珍、俊雅，即使畢業後大家各自一方，在通訊軟體上的相互加油打氣，仍能夠感受到對彼此的關心。感謝阿蘇、阿賴十幾年來的愛相隨，還特地前來參加畢業典禮，與妳們一同分享喜悅是最開心的事情。

感謝無怨無悔支持我的家人—爸爸、媽媽、哥哥，總在每個晚回家的夜裡，接到老爸老媽的奪命連環摑，下捷運後看到哥哥站在路口等待著我，謝謝你們給我滿滿的愛，接下來輪到我來照顧你們！

磷肥添加與土壤水管理對兩種砷污染土壤中糙米



總砷濃度及砷物種分佈的影響

金蓓伶

摘要

食米已成為人類攝入砷的途徑之一。水稻對磷的吸收與砷的氧化狀態優勢物種(As(V))使用相同的傳輸途徑，兩者會在根部產生競爭吸收，進而降低植體內的砷濃度。然而，水稻長期生長在還原水分境況，在此狀態砷並非以 As(V) 為主要物種。本研究利用不同田間水管理，使水稻種植在相對較氧化的水飽和狀態，嘗試以添加不同磷肥用量抑制水稻吸收砷。研究土壤選用二林系及平鎮系之表土，其砷濃度皆為 10 mg kg^{-1} (Eh10 及 Pc10)，並以人工添加砷至 20 及 40 mg kg^{-1} (Eh20 及 Pc40)。各處理土壤分別施用三種磷肥處理 ($150, 525, 900 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$) 以及兩種水分處理 (浸水、飽和)，浸水處理為水稻生長週期全程表面浸水 5~6 cm，水飽和處理為稻米移植後 15 天內浸水，之後維持土壤孔隙水飽和狀態 (操作型定義為土表產生局部積水之水分狀態，無土壤表層之湛水位)。

研究結果顯示水飽和處理能使土壤氧化還原電位上升，抑制鐵還原溶解，使砷被吸附在鐵氧化物上，降低孔隙水中砷濃度。而兩種水分處理下，施用磷肥對孔隙水砷濃度沒有顯著影響。二林土壤在水分處理及磷肥處理下，稻藁及糙米的砷濃度均無顯著差異。平鎮土壤以水飽和處理可顯著降低稻藁及糙米中砷濃度，磷肥處理結果僅在飽和處理下施用 $900 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ ，可使平鎮砷污染土壤 (Pc40) 稻藁砷濃度顯著下降 ($p < 0.05$)，糙米砷濃度雖有下降趨勢，但未達統計上顯著差異。糙米總砷濃度與雙甲基砷 (DMA) 濃度呈良好的正相關 ($R^2 = 0.97$)，不論糙米總砷濃度為何，其三價砷 (As(III)) 濃度大約維持在 0.2 mg kg^{-1} 。雖然種植在受污染的平鎮土壤 (Pc40) 糙米砷濃度超過 1 mg kg^{-1} ，但大多以毒性較低的有機砷 (DMA) 存在，並非致癌性的無機砷 (As(III))，在稻米食用之健康風險仍是較低的。

關鍵詞：砷、砷物種、糙米、土壤水管理、磷肥。

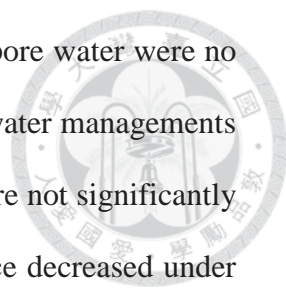
**The effects of phosphorous application and soil water management
on total arsenic concentration and arsenic species distribution in
brown rice grown in two arsenic-contaminated soils**

Pei-Ling Chin

Abstract

Previous studies have reported that human beings would expose to arsenic (As) by consumption of rice (*Oryza sativa* L.). Rice roots absorb phosphate and arsenate (As(V)) through the same transport pathway. Therefore, P application is assumed to decrease As concentration of rice via competitive absorption by rice roots. However, paddy rice is grown under the reducing condition which As(V) is not the predominant As species. To create more aerobic condition during the rice growing period, we involved a water management which keeps soil saturated in comparison with conventional flooding in this study. Simultaneously, P was applied to evaluate its inhibition effects on As absorption by rice. The topsoils of Erlin soil (Eh) and Pinchen (Pc) were collected. Background As concentration of both soils were 10 mg As kg⁻¹ (Eh10 and Pc10). A portion of each soil was artificially spiked with As to reach the levels of 20 and 40 mg kg⁻¹ for the Eh and Pc soils, respectively (Eh20 and Pc40). Treatment consisted of three P levels (150, 525, 900 kg P₂O₅ ha⁻¹) and two water management (flooding and saturating). For the flooding treatment, the water head was kept at 5~6 cm depth above soil surface throughout the rice cultivation. For the saturation treatment, flooding was conducted after transplantation for only 15 days and then the soils were kept saturated (operationally, saturated means that partial waterlogged condition with no water head above the soil surface).

The results show that compared to conventional flooding, the soil redox potential increased under with saturation treatment, which inhibited reductive dissolution of iron (hydr-) oxides. Thus As concentrations of pore water were low because the As



adsorption capacity remained high. However, As concentration of pore water were no significant difference among P treatments. In the Eh soils, neither water managements nor P treatments, the As concentrations of straw and brown rice were not significantly different. In the Pc soils, As concentrations of straw and brown rice decreased under saturation treatment. Only under the saturation treatment, the significant decreases of As concentrations in straw could be found after P application at $900 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$ in the Pc40 soils ($p < 0.05$). The As concentration of brown rice slightly decreased by P treatment, but there was no statistical significance. The positive correlation between the concentration of total As and DMA in brown rice were found ($R^2 = 0.97$). As(III) concentration of brown rice approximately maintained 0.2 mg kg^{-1} . Although total As concentration of brown rice exceeded 1 mg kg^{-1} in the Pc40 soils, arsenic species was predominated by dimethylarsinic acid (DMA) but not the highly toxic inorganic arsenite (As(III)), which indicates that consuming rice may not pose high health risks in this study.

Keywords: Arsenic, Arsenic species, Brown rice, Soil water management, Phosphorus fertilizer.

目錄



中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VII
一、前言.....	1
二、文獻回顧.....	3
2.1 砷的化學型態.....	3
2.2 砷在環境中的流佈.....	7
2.3 嘉南平原西南沿海砷中毒現象.....	9
2.4 關渡平原砷與作物的關係.....	10
2.5 土壤影響砷有效性的因子.....	12
2.5.1 水分管理.....	12
2.5.2 磷肥添加.....	14
2.6 砷與稻米.....	16
2.7 土壤水分管理對稻米的影響.....	18
2.8 磷和砷在稻米中之傳輸.....	20
2.9 施用磷肥影響植物對砷之吸收.....	21
三、材料與方法.....	23
3.1 土壤樣品之採集.....	25
3.1.1 二林土系(Eh).....	25
3.1.2 平鎮土系(Pc).....	25
3.2 土壤基本理化性質分析.....	25
3.2.1 土壤水分含量.....	25
3.2.2 土壤 pH 值.....	26
3.2.3 土壤電導度.....	26
3.2.4 土壤粒徑分析.....	26
3.2.5 土壤有機碳含量.....	28
3.2.6 土壤有效性磷.....	29
3.2.7 土壤有效性鉀.....	30
3.2.8 土壤無定形鐵、鋁、錳.....	30
3.2.9 土壤游離鐵、鋁、錳.....	31
3.2.10 土壤微量元素及重金屬含量.....	31
3.2.11 土壤總砷濃度.....	32
3.3 人工砷污染土處理.....	32
3.4 磷肥施用處理.....	33

3.5 土壤水管理處理.....	33
3.5.1 土壤飽和處理(Saturating)	33
3.5.2 土壤浸水處理(Flooding)	33
3.6 盆栽處理.....	34
3.7 盆栽試驗.....	34
3.7.1 栽培條件.....	34
3.7.2 土壤溶液砷、磷、鐵元素追蹤分析.....	35
3.7.3 土壤 pH 及氧化還原電位測定.....	35
3.7.4 病蟲害管理.....	36
3.8 植體採收.....	36
3.9 水稻植體分析.....	36
3.9.1 稻藁、糙米砷濃度.....	36
3.9.2 糙米砷物種分析.....	39
3.10 統計分析.....	39
四、結果與討論.....	42
4.1 試驗土壤基本理化性質.....	42
4.2 水稻生長週期土壤孔隙水監測.....	44
4.2.1 土壤氧化還原電位及 pH 值的變化.....	44
4.2.2 水管理對土壤孔隙水砷濃度的變化.....	47
4.2.3 添加磷肥對土壤孔隙水砷和磷濃度的變化.....	50
4.2.4 水管理對土壤孔隙水鐵濃度的變化.....	53
4.4 穀粒及稻藁產量.....	56
4.5 稻藁砷濃度.....	59
4.6 糙米總砷濃度.....	63
4.7 糙米砷物種濃度.....	68
4.8 糙米食用之風險評估.....	74
五、結論.....	75
六、參考文獻.....	76
七、附錄.....	88

圖目錄


圖 1、自然界中不同砷物種型態。.....	4
圖 2、自然界中的砷循環。.....	5
圖 3、土壤中的砷循環。.....	6
圖 4、砷的 Eh-pH 圖。.....	13
圖 5、磷酸鹽與氧化鐵形成穩定之內圈錯合物。.....	15
圖 6 試驗基本架構。.....	24
圖 7、6 $\mu\text{g/L}$ 混合砷物種標準品之 HPLC-ICP-MS 圖譜。.....	40
圖 8、水稻生長期間兩種土壤在兩種水分管理處理下土壤氧化還原電位和土壤 pH 值的變化。.....	46
圖 9、水稻生長期間二林和平鎮土壤在兩種水分管理處理下孔隙水砷濃度的變化。.....	49
圖 10、水稻生長期間三種磷肥處理土壤對孔隙水砷濃度的變化。.....	51
圖 11、水稻生長期間三種磷肥處理土壤對孔隙水磷濃度的變化。.....	55
圖 13、兩種土壤在兩種水分管理及三種磷肥處理下稻藁砷濃度。.....	62
圖 14、兩種土壤在兩種水分管理及三種磷肥處理下糙米砷濃度。.....	66
圖 15、二林及平鎮土壤中稻藁砷濃度和糙米砷濃度之關係。.....	67
圖 16、糙米總砷濃度與砷物種加總濃度之相關性。.....	70
圖 17、兩種土壤在兩種水分管理及三種磷肥處理下糙米砷物種濃度。.....	72
圖 18、糙米中 As(III)與 DMA 濃度對糙米總砷濃度分佈圖。.....	73
附錄圖 A1、土壤水分管理處理: 飽和狀態; 浸水狀態。.....	88
附錄圖 A2、不同 pH 下砷物種的解離狀態。.....	89
附錄圖 A3、稻米生長週期及其水分管理(一期作)。.....	90

表目錄

表 1、岩石、沉積物和土壤的背景砷濃度。.....	8
表 2、添加磷對植體砷濃度的影響。.....	22
表 3、糙米標準品 ERM [®] -BC211 總砷濃度之回收率。.....	38
表 4、高效能液相層析儀串聯分析操作條件。.....	40
表 5、糙米標準品 ERM [®] -BC211 砷物種濃度之回收率。.....	41
表 6、試驗土壤基本理化性質。.....	43
表 7、稻藁產量複因子分析。.....	57
表 8、穀粒產量複因子分析。.....	57
表 9、不同盆栽試驗處理組合下之水稻稻藁產量(乾重)。.....	58
表 10、不同盆栽試驗處理組合下之水稻穀粒產量(乾重)。.....	58
表 11、稻藁砷濃度複因子分析。.....	61
表 12、糙米砷濃度複因子分析。.....	65
表 13、糙米無機砷(As(III))複因子分析。.....	71
表 14、糙米有機砷(DMA)複因子分析。.....	71
附錄表 A1、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10) pH 的變化。.....	91
附錄表 A2、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20) pH 的變化。.....	92
附錄表 A3、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10) pH 的變化。.....	93
附錄表 A4、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40) pH 的變化。.....	94
附錄表 A5、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)氧化還原電位的變化。.....	95
附錄表 A6、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)氧化還原電位的變化。.....	96
附錄表 A7、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)氧化還原電位的變化。.....	97
附錄表 A8、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)氧化還原電位的變化。.....	98
附錄表 A9、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水砷濃度的變化。.....	99
附錄表 A10、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水砷濃度的變化。.....	100
附錄表 A11、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水砷濃度的變化。.....	101
附錄表 A12、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水砷濃度的變化。.....	102
附錄表 A13、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水磷濃度的變化。.....	103
附錄表 A14、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水磷濃度的變化。.....	104
附錄表 A15、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水磷濃度的變化。.....	105
附錄表 A16、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水磷濃度的變化。.....	106
附錄表 A17、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水鐵濃度的變化。.....	107
附錄表 A18、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水鐵濃度的變化。.....	108
附錄表 A19、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水鐵濃度的變化。.....	109
附錄表 A20、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水鐵濃度的變化。.....	110
附錄表 A21、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)穀粒、稻藁產量及株高。.....	111

附錄表 A22、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)穀粒、稻藁產量及株高。.....	112
附錄表 A23、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)穀粒、稻藁產量及株高。.....	113
附錄表 A24、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)穀粒、稻藁產量及株高。.....	114
附錄表 A25、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)稻藁及糙米總砷濃度。.....	115
附錄表 A26、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)稻藁及糙米總砷濃度。.....	116
附錄表 A27、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)稻藁及糙米總砷濃度。.....	117
附錄表 A28、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)稻藁及糙米總砷濃度。.....	118
附錄表 A29、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)糙米砷物種濃度。.....	119
附錄表 A30、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)糙米砷物種濃度。.....	120
附錄表 A31、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)糙米砷物種濃度。.....	121
附錄表 A32、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)糙米砷物種濃度。.....	122

一、前言



近年來，砷已成為全球關注的環境污染物，對於人體來說砷具有高致癌性，國際癌症研究署將砷列為第一級致癌物(Class 1, nonthreshold carcinogen)(IARC, 1987)。世界上受到砷污染的地區非常廣泛，包含美洲、歐洲、非洲及亞洲都受到砷的毒害(Sahoo *et al.*, 2013)，其中孟加拉在1983年爆發人類史上最大集體砷中毒事件，導因於當地地下水受砷污染，不知情的當地居民仍飲用以及灌溉農田所致，而台灣在1950年西南沿海嘉義縣和臺南縣的烏腳病事件，即為砷危害人體的重要案例，同樣也是因為西南沿海地區居民使用砷濃度過高之地下水所致。人類攝入砷的途徑除了上述飲用含砷地下水，另外一主要途徑為攝食含砷灌溉之作物。水稻為亞洲重要的主食，相較於其他穀類作物水稻能更有效的利用砷(Su *et al.*, 2010)，且其生長週期大部分的時間處在砷有效性較高的浸水狀態，以及需要大量灌溉水的耕種方式，一旦灌溉水受到污染，水稻也難逃此厄運，以上原因使得水稻成為人類攝食砷的主要途徑之一。

砷酸(H_3AsO_4)與磷酸(H_3PO_4)的化學結構相似，在土壤-植物系統中的行為也有相似之處，而植物對磷的吸收以及砷的毒害，受到植物種類、砷物種、生長介質以及試驗環境所致(Wang *et al.*, 2009)。磷能夠藉由離子交換作用置換出吸附在土壤鐵氧化物上的砷，增加土壤中砷的生物有效性，造成作物以及食用作物的人類受害(Hossain *et al.*, 2009; 楊, 2012a; Brackhage *et al.*, 2014)。另一方面，砷與磷會互相競爭水稻根部的吸附位置以及競爭根細胞膜上相同的載體(Meharg and Macnair, 1992; Wang *et al.*, 2009; Talukder *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2014)，使水稻對砷的吸收受到抑制。總而言之，磷和砷在土壤-植物系統的交互作用主要取決於兩點：一、磷的增加使吸附在鐵氧化物的五價砷脫附；二、磷和砷競爭植物根細胞膜上的通道(Chen *et al.*, 2005)。

水管理也是降低水稻植體內砷濃度的方法之一(Xu *et al.*, 2008; Arao *et al.*, 2009)，砷污染土壤旱田狀態砷的生物有效性較水田低，因為土壤砷與鐵物質鍵

結型態受到土壤氧化還原境況所改變(黃, 2013), 土壤氧化狀態下砷物種以五價砷為主, 五價砷主要型態以帶負電為主(H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), 容易為土壤中鐵氧化物所吸附(McGeehan *et al.*, 1992), 反之, 土壤還原狀態下砷與鐵溶出, 使得砷在土壤中的移動性增加, 而此時的砷物種則以三價砷為主(Takahashi *et al.*, 2004)。

吳(2014)指出添加10倍磷推薦施用量($276 \text{ kg P}_2\text{O}_5/\text{ha}$)仍無法觀察到抑制水稻幼苗受砷毒害, 原因可能有兩點: 一、磷的添加量仍不足與土壤中的砷競爭水稻吸收; 二、在水稻生長的50天裡採全程浸水的水分管理, 使得孔隙水的砷物種以三價砷為主, 並非是能與磷競爭水稻吸收的五價砷。為了改善上述兩點, 達到添加磷有效抑制稻米吸收砷的效果, 本研究提高磷的添加量以及利用水分管理之飽和處理, 希望在稻米不減產的情況, 增加土壤的通氣性, 降低土壤中三價砷的有效性, 使五價砷能與磷互相競爭根部吸附位置, 進而降低水稻對砷的吸收。為了瞭解添加磷肥和水分管理對不同土壤性質中的效用, 本研究選用兩種土壤性質不同之臺灣代表性土壤, 分別為彰化的二林系及桃園的平鎮系。兩種試驗土壤之基本性質在前人文獻已有完整相關研究(張, 2012), 二林土壤為中鹼性之粉質壤土, 平鎮土壤為酸性之黏土且具有高量之鐵氧化物, 由土壤性質推測二林土壤中砷和磷有效性是高於平鎮土壤, 磷肥添加處理能降低植體內砷濃度, 對種植在二林土壤的水稻可能有較明顯的效果。而二林土壤母質屬黏板岩沖積土為排水不良之土壤, 反之, 平鎮土壤富含鐵氧化物可使土壤粒子膠結, 使之形成較大之團粒及孔隙, 幫助土壤通氣排水, 水分管理處理能降低植體內砷濃度, 對種植在平鎮土壤的水稻可能有較明顯的效果。然而真實情況為何, 仍需進一步用實驗去證明。

因此, 本研究目的為在飽和水分處理下, 磷肥添加於二林與平鎮土壤是否能有效抑制稻米根部對砷的吸收, 進而降低水稻植體內砷濃度。另外, 不同砷物種對人體所造成毒性也有所不同, 單憑測定糙米總砷濃度已無法作為食用稻米之風險評估之依據, 所以會探討磷肥添加及水分管理對種植在二林、平鎮土壤中糙米砷物種的影響。

二、文獻回顧



2.1 砷的化學型態

砷(Arsenic)化學元素符號為As，為5A族元素，原子序為33，常溫常壓下為固態的鐵灰色類金屬。砷為人體非必須元素，且被國際癌症研究組織(IARC)定為致癌物之一，砷會引起皮膚、肺、膀胱、肝、腎的致癌性，也會導致心血管疾病及呼吸道的疾病(Ng *et al.*, 2003; Halim *et al.*, 2009; Johnson *et al.*, 2010; Martinez *et al.*, 2011)。在自然界中砷常以無機態之砷酸根(AsO_4^{3-})、亞砷酸根(AsO_3^{3-})以及有機態之單甲基砷(monomethylarsonic acid, MMA)、雙甲基砷(dimethylarsinic acid, DMA)等砷物種存在(圖1)。對人類來說無機砷的毒性遠高於有機砷，按照毒性大小依序為As(III) > As(V) > MMA > DMA，以老鼠毒害試驗結果其半致死劑量(LD₅₀) As(III)為15~42 mg/kg，As(V)為20~800 mg/kg，DMA為1200~2600 mg/kg。而圖2、圖3分別為自然界及土壤中的砷循環。

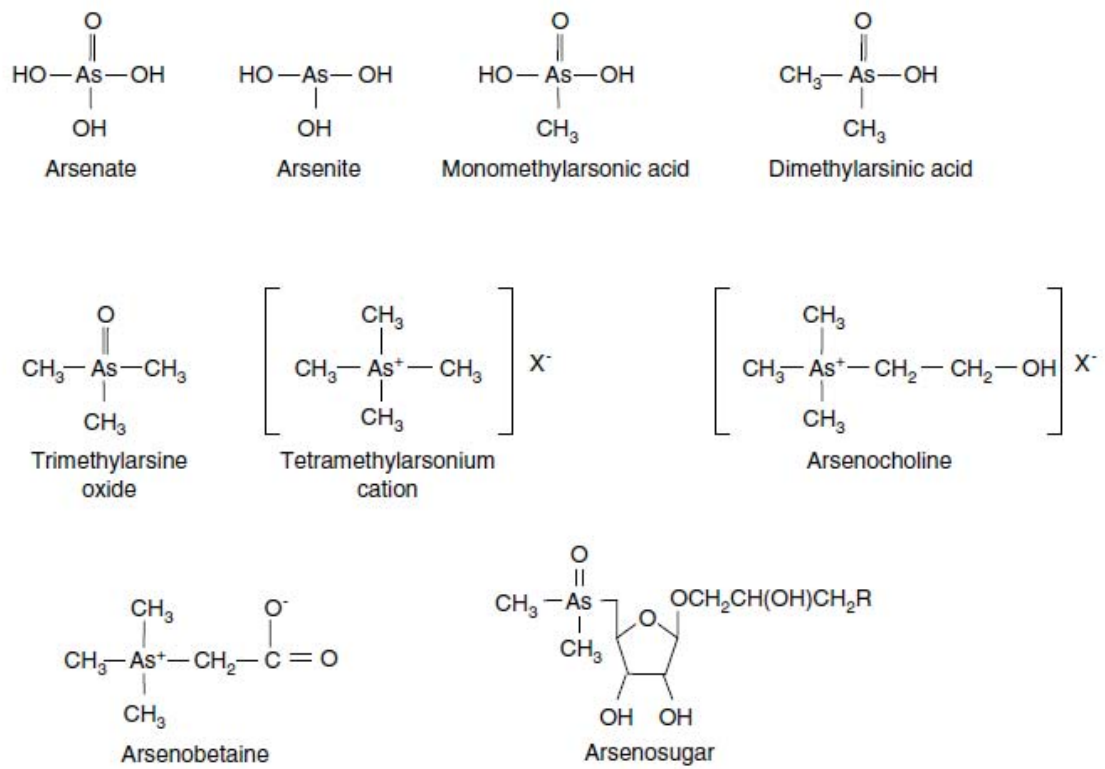


圖 1、自然界中不同砷物種型態。

Fig. 1 Structural formulae of arsenic species.

(Meharg and Zhao, 2012)

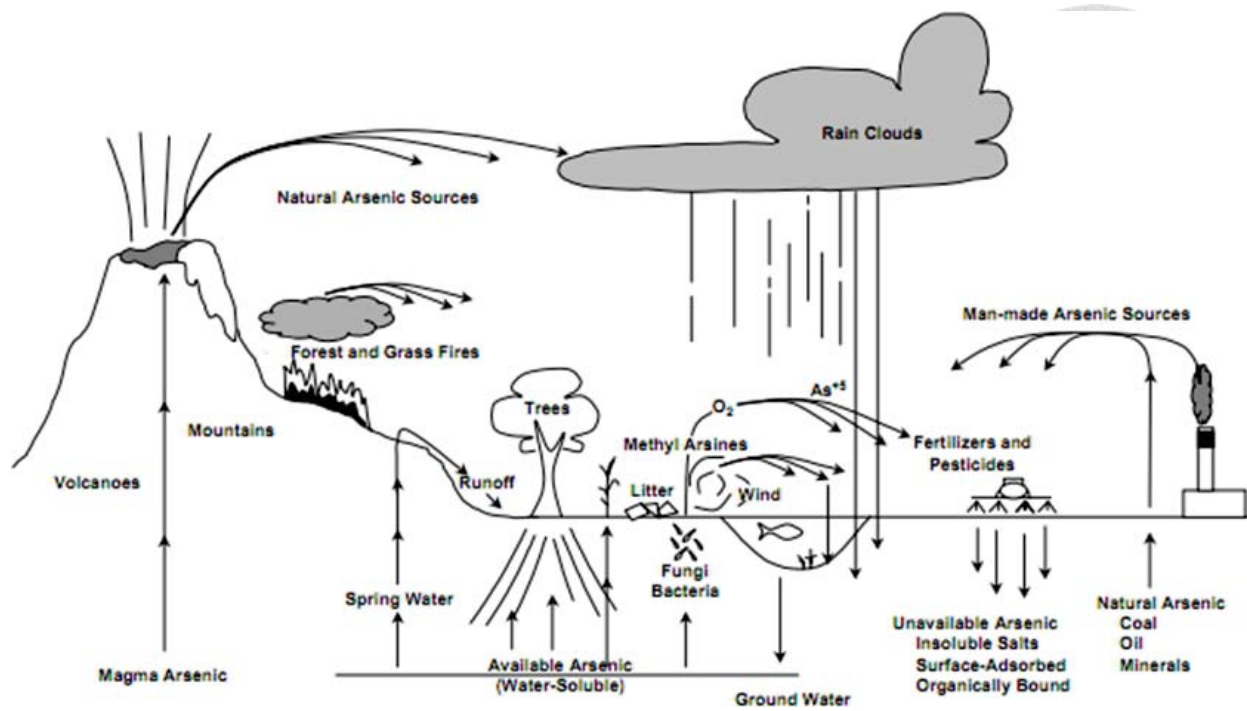


圖 2、自然界中的砷循環。

Fig. 2 Arsenic cycle in nature.

(圖片來源:Asxban Technologies, <http://asxban.com/arsenic-poisoning>)

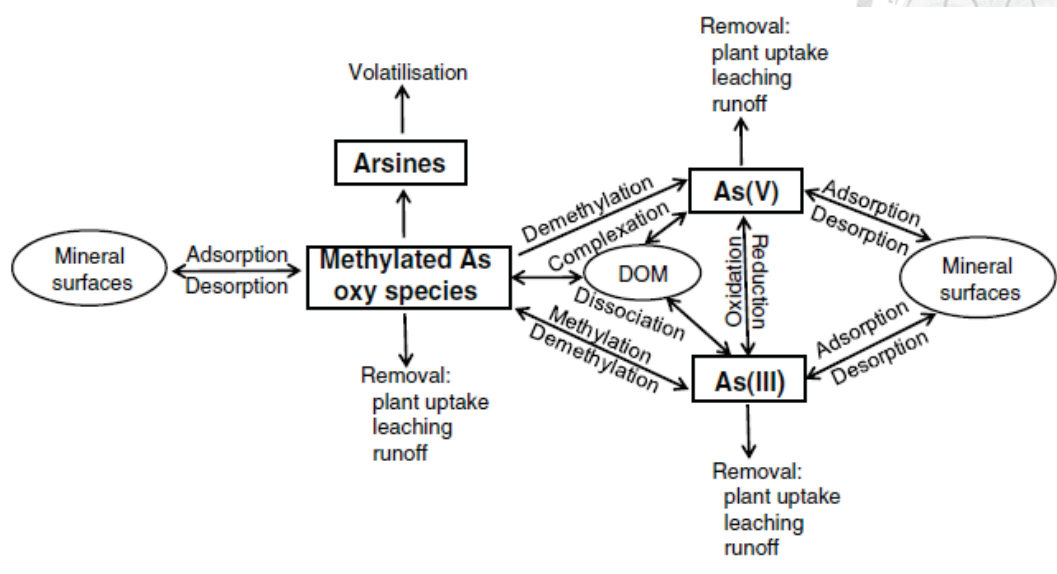


圖 3、土壤中的砷循環。
Fig. 3 Arsenic cycle in soil.
(Meharg and Zhao, 2012)

2.2 砷在環境中的流佈

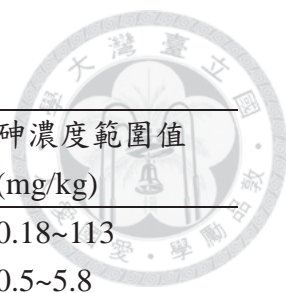
在 88 種自然元素當中，砷在地殼中的豐富度排名第 47，平均砷濃度為 1.5 mg/kg，表 1 為岩石、沉積物和土壤的背景砷濃度(Vaughan, 2006)。在自然環境下，砷的流佈透過火山噴發或森林火災將含砷物質飄散至大氣中，透過雨水沉降至地表，另一方面，岩漿冷卻後形成含砷礦物，經長時間的風化作用釋出至環境中，砷會與鐵、硫、鈷、鎳形成礦物，例如黃鐵礦(pyrite, FeS₂)、雄黃(realgar, AsS)、雌黃(orpiment, As₂S₃)。

人類使用砷劑悠久且廣泛。在 17 世紀末開始使用毒性極高的無機砷(砷酸鉛、砷酸鈣)作為殺蟲劑使用，廣泛用於控制棉籽象鼻蟲的生長及棉花的乾燥劑，而美國環保署在 1987 年禁止無機砷劑，而改用毒性較低的有機砷劑，卻已造成當地的土壤砷污染(Williams *et al.*, 2007a)。洛克沙砷(Roxarsone, 3-nitro-4-hydroxyphenyl)為一種有機砷劑，添加於家禽飼料當中，為生長促進劑使用，由於洛克沙砷不易被分解，使得家禽糞便中含有 35~43 mg/kg 的砷，而家禽糞便常被當作有機堆肥使用，在大陸華南地區農民則習慣將家禽糞便直接施用於水稻田，作為水稻生長所需之氮肥，在水田環境下更會使得糞便中的砷有效性提高，進而提高稻米中的砷濃度(劉，2009b)。鉻化砷酸銅(Copper chromated arsenate, CCA)常用於木材防腐劑，現今在美國鉻化砷酸銅不再被使用於住宅用途，但還是可被用於工業用途，在 2003 年美國華盛頓特區警告，若兒童接觸遊樂場的含鉻化砷酸銅之木製遊樂器材，可能會有罹癌的風險，後來專家學者研究此風險是極低的，並建議孩童摸過器材後要先洗手才能進食(張，2007)。

透過人類活動之採礦、施用農藥和肥料、使用含砷灌溉水等等，使得土壤遭受砷污染，進一步毒害種植在土壤上的作物，增加人類食用之健康風險，台灣規定之土壤污染監測標準為 30 mg/kg，管制標準為 60 mg/kg (環保署，2011)，並在 2013 年預告修正土壤污染管制標準會依地區而有所不同，農業用地、飲用水水源水質保護區與一般地區為 30 mg/kg，工業及產業密集區維持 60 mg/kg。

表 1、岩石、沉積物和土壤的背景砷濃度。


Table. 1 Arsenic concentrations in rocks, sediments and soils.



岩石/沉積物/土壤	砷濃度平均值 (mg/kg)	砷濃度範圍值 (mg/kg)
玄武岩	2.3	0.18~113
安山岩	2.7	0.5~5.8
花崗岩	1.3	0.2~15
板岩	18	0.5~143
泥岩/海相頁岩	3~15	< 490
砂岩	4.1	0.6~120
石灰岩/白雲石	2.6	0.1~20.1
蒸發	3.5	0.1~10
煤礦	-	0.3~35000
河流沉積物(世界平均值)	5	-

(Vaughan, 2006)

2.3 嘉南平原西南沿海砷中毒現象



1950 年代末期，台灣西南沿海地區爆發末梢動脈血管阻塞疾病，手腳末梢血液無法流通呈紫黑色，故以「烏腳病」而得名。一開始症狀為四肢末端有冷、麻、癢的感覺，後期為疼痛難耐並有嚴重的壞疽，而黑色壞疽會逐漸擴大延伸，在當時的治療方式只有截肢一途。染病地區以八掌溪下游南北兩岸的嘉義縣布袋鎮、義竹鄉和台南縣學甲鎮、北門鄉濱海鄉鎮案例最多，此地區近海淺井之水質過鹹不適合飲用，且居住人口增加，故當地居民開始挖掘更深的井(深度為 30~100 m)，汲取淡水飲用，後來才發現這些深井水之砷含量高達 0.4~0.6 mg/L，比起標準台灣飲用水水質標準 0.01 mg/L (環保署，2012)高出幾十倍，而陳(1974)、曾(1985)等學者調查發現飲用深井水比起飲用淺井水更容易得到烏腳病，證明烏腳病因為飲用地下水而來(陳，2004)。

畢(1995)測定嘉南平原底層沉積物顯示平均砷濃度為 9.8 mg/kg，且水中砷濃度主要與沉積物中的有機物有關。陳(2003)對嘉南平原新東及錦湖兩地沉積物中砷含量調查結果顯示，岩心沉積物中的砷主要與鐵(氫)氧化物結合(84 %)，其次為與有機物、硫化物結合(13 %)。由於嘉南平原地下水層長期處在極還原狀態下，使得吸附在鐵(氫)氧化物上的砷，隨著鐵的還原溶解(Fe^{2+})而被釋出至水體中，當還原環境達到硫酸根之還原電位時，硫離子會與 Fe^{2+} 結合形成硫鐵礦物，使砷再吸附於硫鐵礦物上，但同時也會受微生物催化，使其氧化將砷釋出再進入水體，另一方面，因為嘉南平原地下水富有有機物(腐植物質)，有機物可與砷進行螯合將砷保留至水體(劉，2009a)，上述原因使得該地區地下水多年後仍維持高砷濃度，所幸當時台灣省政府與嘉南大圳進行建立自來水廠，將烏山頭和德基水庫的水，引到西南沿海烏腳病盛行地區，1970 年代中期全部居民都有乾淨的水源可以使用(陳，2004)。

2.4 關渡平原砷與作物的關係

台北市政府根據2004年度「台北市土壤重金屬調查計畫」及2005年度「台北市土壤及地下水調查計畫」結果顯示，位於關渡平原之北投豐年段一小段部分農田土壤砷濃度遠超過土壤污染管制之標準，因此於2006年度「臺北市農地土壤重金屬砷含量調查及查證計畫」針對關渡平原進行更進一步的調查，包含土壤砷之來源、污染濃度及範圍、農地作物種植分布調查及食用風險之評估(張，2007)。

結果顯示關渡平原約120公頃農地表土(0~15 cm)砷濃度為6.60~499 mg/kg，裡土(15~30 cm)為6.37~506 mg/kg，砷濃度超過土壤污染管制標準值(≥ 60 mg/kg)面積約63公頃，介於監測值和管制值(30~60 mg/kg)的面積約38公頃。以關渡平原土壤砷濃度背景值總量5.5公噸去估算，外來砷之總量約為61.5公噸才能使得該地區污染至此高砷濃度，人為工業排放污染機率不大，故來源可能為自然現象造成(張，2007)。進一步去分析土壤砷污染的分佈情形，發現與灌溉渠道分佈有高度相關，調查發現該地區早期曾經引用磺水上圳與磺水下圳的水灌溉農田，且在磺港溪上游(北投溪)河床的特定岩層中發現砷濃度含量極高之砷鉛鐵礬礦物，礬類礦物是火山熱泉因降溫解壓作用而沉澱的結晶物質，在常溫常壓下形成穩定之礦物，並不會再將砷釋放於水體中，故關渡平原土壤砷之來源應該是由地熱谷溫泉水而來，引用含砷之溫泉水匯流之溪水灌溉所導致(中央地質調查所，2007)。

雖然關渡平原土壤砷濃度嚴重超標，但多年來生產出的作物卻無毒害現象。蘇等人(2012)研究顯示種植在土壤砷濃度12.6~545 mg/kg的關渡平原，糙米總砷濃度範圍在0.173~0.327 mg/kg，台灣並無訂定食米砷濃度管制值，以澳洲、紐西蘭、德國、荷蘭及印度對於穀類作物砷濃度的管制標準1 mg/kg FW作為準則，關渡平原生產的糙米在食用上仍是安全的。種植胡蘿蔔和茼蒿對其產量無顯著差異，表示沒有產生毒害徵狀，雖然砷濃度略高於一般市場，但遠低於砷污染區，蔬菜砷濃度依序為茼蒿>半結球萵苣>葉萵苣>胡蘿蔔。關渡平原有效性砷濃度低主要歸因於富含無定性鐵鋁(氫)氧化物，將砷吸附限制砷的移動，此外，土壤母質為安山岩火山物質，土壤呈偏酸性，也能降低砷的移動性。另一方面，當地農

民在水稻分蘖期會進行曬田處理，抑制土壤中的砷往穀粒累積，若當地水分管理不當，水稻仍有受砷毒害之風險。於是黃(2013)年利用五種水分管理對生長在關渡平原稻米砷濃度的影響，在整個稻米生長週期連續浸水處理糙米砷濃度在0.2~0.9 mg/kg，顯著高於其他水分管理處理，所幸穀粒累積以毒性較低的有機砷為主，食用產自關渡平原之作物風險評估結果仍在安全範圍內。

2.5 土壤影響砷有效性的因子

土壤是一個複雜的集合體，影響砷有效性及移動性的因子有很多，例如土壤質地、pH、Eh、有機碳、磷、矽等等，加上在自然界中砷以許多物種存在，增加了土壤影響砷有效性的變因。而本試驗以水分管理和磷肥添加作為本實驗的控制變因，以下兩個章節會做進一步的介紹。

2.5.1 水分管理

砷物種容易隨著土壤氧化還原環境而改變(圖 4)，因此土壤水分境況是影響砷有效性重要的因子之一。Takahashi *et al.* (2004) 率先使用同步輻射之 X 光吸收光譜法，以非破壞性得知土壤固相上砷物種的分布情形，XANES 結果顯示在土壤氧化狀態下，以五價砷為主，而在土壤浸水狀態下，以還原態之三價砷為主，在土壤孔隙水中也有相同的趨勢(Xu *et al.*, 2008)。許多文獻指出在土壤中鐵化合物是影響砷移動性最主要的因子之一(Arao *et al.*, 2009; Xu *et al.*, 2008; Takahashi *et al.*, 2004; Hu *et al.*, 2013; Violante *et al.*, 2012; Yamaguchi *et al.*, 2011)，因為砷容易吸持在鐵(氫)氧化物，在浸水狀態下，鐵會被還原溶解將砷釋出，尤其是三價砷，因為相較於只以內圈錯合鍵結的五價砷，三價砷可以利用內圈和外圈錯合鍵結，故其移動性比較高(Yamaguchi *et al.*, 2011)。而不同性質和類型的含鐵礦物也會去影響鐵的還原溶解和砷的移動性，針鐵礦(goethite, α -FeOOH)中的鐵較不易被還原溶解，而無定型態的水鐵礦(ferrihydrite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$)中的鐵較容易被還原溶解，但其溶解後可能與其他陰離子形成次級礦物磁鐵礦沉澱(magnetite, Fe_3O_4)，反而提供更多吸附砷的位置，降低砷的移動性(Meharg *et al.*, 2012)。

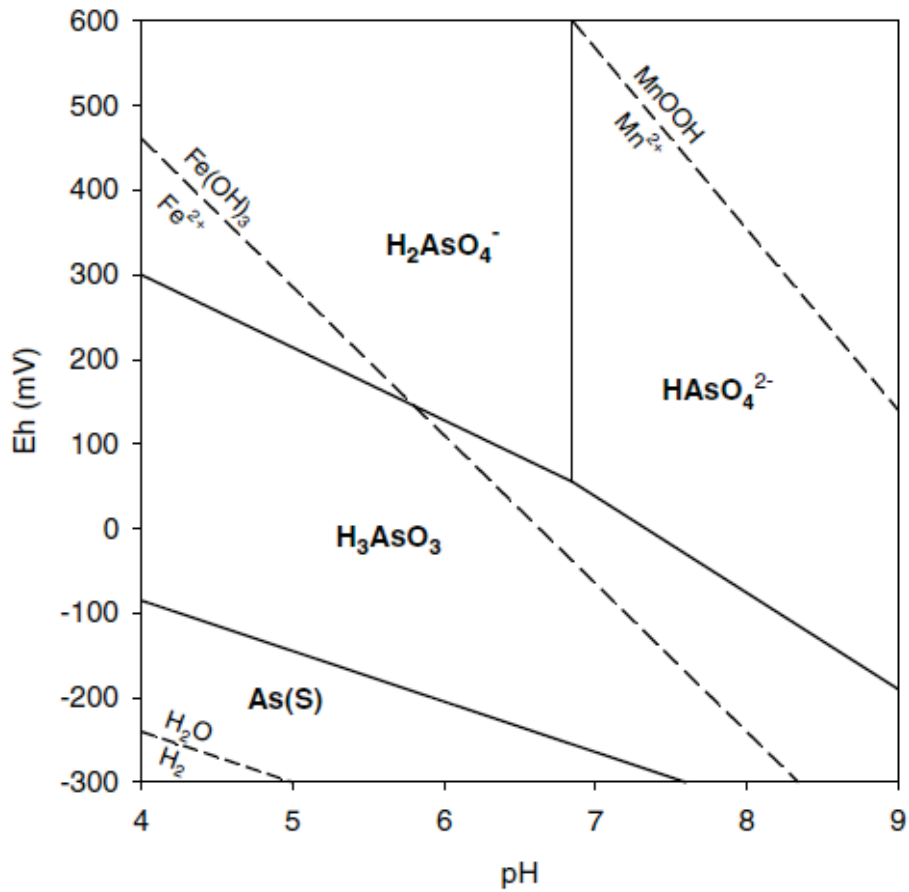


圖 4、砷的 Eh-pH 圖。(砷、錳、鐵濃度均為 10^{-4} M。)

Fig. 4 Eh-pH diagram for the system As-H₂O system. Activities of As, Mn, and Fe were all taken to be 10^{-4} M.


(Meharg and Zhao, 2012)

2.5.2 磷肥添加

在土壤好氧狀態下以砷酸鹽(AsO_4^{3-})為主要物種，磷酸鹽(PO_4^{3-})與砷酸鹽化學性質及結構相似，兩者在土壤中被認為以相同機制吸附於土壤表面上，且會互相競爭土壤中的吸附位置(Roy *et al.*, 1986)。雖然土壤以帶負電荷為主，但在水氧化物的表面常具有雙電性質(amphoteric)，且帶電性質受到土壤pH所改變，在酸性環境下，具有高量鐵鋁氫氧化物之土壤，吸持陰離子的數量甚至可以高過陽離子(Bohn *et al.*, 2001)，磷酸鹽與砷酸鹽在土壤中主要吸附於鐵、鋁、錳氧化物，形成穩定之內圈錯合物(Hingston *et al.*, 1971)(圖5)。磷酸與砷酸之解離常數相近(H_3PO_4 : $\text{pK}_1 = 2.12$, $\text{pK}_2 = 7.20$, $\text{pK}_3 = 12.40$; H_3AsO_4 : $\text{pK}_1 = 2.20$, $\text{pK}_2 = 6.97$, $\text{pK}_3 = 11.53$)，然而，磷酸鹽體積比砷酸鹽小，所帶的電荷密度較高，與土壤鍵結能力較強，故磷會優先吸持在土壤表面上(Woolson *et al.*, 1973)，Violante *et al.* (2012)以不同土壤礦物探討砷酸鹽及磷酸鹽之競爭吸附，同時加入相同濃度之砷酸鹽和磷酸鹽，發現含鐵礦物(goethite)吸持較多的砷酸鹽，無定型含鋁礦物(gibbsite)吸持較多的磷酸鹽，隨著pH增加磷酸鹽比砷酸鹽更容易被土壤所吸持。

林等人(2008)在台灣砷含量偏高地區進行磷肥添加對砷之脫附探討，作為作物品質及居住風險之評估，選用 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 之三種磷肥，結果顯示溶解度高的 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 添加量與砷的脫附濃度呈直線正相關，但溶解度低的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 即使加入P 600 mg/kg土壤脫附砷濃度仍無顯著改變，甚至有降低的趨勢， KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 施用於鹼性且具高濃度鈣之土壤，磷酸可能會與鈣形成難溶型態，磷濃度降低以致較少砷之脫附，另一方面，Neupane and Donahoe (2013)研究顯示添加磷酸鈣可以有效整治砷污染土壤，同時添加磷與鈣於砷污染土壤中，可能產生Ca-Pi-As(V)的共沉澱，降低土壤中砷的移動性，尤其在鹼性環境下砷的移動性極低。


2.6 砷與稻米



聯合國糧農組織(Food and Agricultural Organization of the United Nations, FAO)在2004年以「Rice is life」為口號,指出稻米是世界上最重要的主食之一(FAO, 2004)。我國所在的亞洲是栽培稻米的總面積最多也是量最大的洲,約占全球的90%,其中又以南亞、東南亞、東亞為主要生產區域,其稻作栽培面積分別約5.4、4.9及3.3千萬公頃,分別約占亞洲總面積的39.9、35.5及24.3% (楊, 2012b),又以印度和中國稻米產量超過全球半數。而亞洲稻米消費量自1960年每人85公斤上升至1990年每人103公斤,1990年至2010年維持在每人90-100公斤之間,遠高於全球的平均1.6倍(Samarendu, 2013)。而台灣稻米栽培面積約為25.86萬公頃(一期作加上二期作),2007~2009三年平均產量約為146萬公頃稻穀,2012年統計每年每人消費量平均為45公斤白米(行政院農委會, 2014),低於世界平均值。


然而食米卻成為人類經由食物攝入砷的主要途徑之一,因為稻米相較於其他穀類作物能更有效的利用砷,舉例來說,稻米的傳輸係數(transfer factor, TF=shoot As/soil As)約為0.8,相比之下大麥和小麥的僅0.1至0.2(Williams *et al.*, 2007b),除此之外,稻米長期生長在砷有效性高的水田環境,導致累積較高的砷濃度。而穀粒累積之砷物種以無機態的三價砷(As(III))和有機態的雙甲基砷(DMA)為主,而穀粒累積之砷物種,會隨著種植地區和稻米品種有所不同,歐美地區種植的糙米砷物種以DMA為主,亞洲地區以三價砷為主(Zhao *et al.*, 2013)。基本上稻米根部可以吸收各種砷物種,吸收無機砷的速率高於有機砷(Abedin *et al.*, 2002c),但在植體內傳輸的速率卻是有機砷高於無機砷(Raab *et al.*, 2007)。

稻米受砷的污染主要經過三個途徑:灌溉水、土壤以及農藥,灌溉水和土壤砷污染世界上以南亞、東南亞最為嚴重,恰巧此區也是上述所說稻米的主要產地,但如果這些含砷稻米經過貿易流通至其他國家,將會使含砷之稻米擴散更遠且影響的人口及地區更為廣泛(Meharg and Zhao, 2012)。Zavala and Duxbury (2008)指出全球稻米中含砷正常範圍在0.08-0.20 mg/kg, Schoof *et al.*在1999年調查台灣稻米總砷約為0.3 mg/kg(鮮重),無機砷約為0.07 mg/kg(鮮重),而在近期調查台灣



田間食米砷濃度範圍在0.09-0.34 mg/kg(隋, 2011), 結果顯示台灣食用之稻米是略高於平均濃度。假設成人體重為60公斤, 以每年白米消費量45公斤、食米砷濃度範圍0.09-0.34 mg/kg(假設砷物種以無機砷為主)去計算, 則每人每週經由米的攝取之砷含量約為1.3-5 $\mu\text{g}/\text{kg bw}$, 以世界衛生組織(WHO)在1989年暫訂每人每週每公斤體重攝食無機砷最大容許限值(Provisional Tolerance Weekly Intake, PTWI) 15 $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ 為基準(WHO, 1989), 國人單透過米所攝取之砷含量為PTWI的8.6-33.3%。台灣目前針對食米重金屬限量標準目前僅限於鎘、鉛以及汞, 砷含量並未有管制標準(衛福部食藥署, 2013), 中國大陸食米管制只限於無機砷, 管制標準為0.2 mg/kg (中華人民共和國衛生部, 2012)。而聯合國國際食品法典委員會(Codex Alimentarius Commission), 於2014年7月在日內瓦開會決議每公斤白米無機砷量不得超過0.2毫克(Codex, 2014)。

2.7 土壤水管理對稻米的影響



水稻生長週期可分為營養生長期、生殖生長期以及成熟期，以種植在熱帶地區的稻米為例，營養生長期約為 60 天、生殖生長期約為 30 天、成熟期約為 30 天，生育全期約為 120 天(4 個月)(附錄圖 A3)。在水稻生長週期有三個時段需要排水曬田，第一個時間是一期稻約為 35~40 天，二期稻則是 20~25 天，此時曬田使土壤水分不足迫使稻米根系向下生長，可預防倒伏之現象發生，除此之外，可防止土壤因長期浸水產生強還原之有毒物質，可能會抑制水稻的生長，排水有利於氧化分解。第二個時間是分蘗終期至幼穗形成期前，此時排水可以抑制無效分蘗的產生，避免做不必要的養分浪費，第三個時間是穀粒成熟期之後，由於農機具需要下田採收，田裡太過泥濘則會阻礙收穫之工作。而水稻生長週期有兩個時段需要深水灌溉，分別為幼穗形成期及抽穗期，在此時間需要補足大量的水分及養分，為決定穀粒的稔實率和產量的關鍵(張，1988; 行政院農委會，2015)。

由此看來，水稻比起其他穀類作物，較長的生長週期在砷有效性高的浸水還原狀態下，適當的田間水管理已被證實可以有效降低植體內砷濃度。Xu *et al.* (2008)利用盆栽試驗，使稻米生長在兩種水分狀態，分別為田間容水量以及浸水高於土表 2 公分，結果顯示浸水處理的穀粒總砷濃度高出 10~15 倍，總砷平均濃度分別高達 2 mg/kg，雖然浸水處理的穀粒砷濃度大多以毒性較低的有機砷形式存在，但仍有約 0.5 mg/kg 的無機砷，高出未浸水處理之 2.6~2.9 倍。此試驗土壤砷濃度僅為 25 mg/kg，卻種出砷濃度如此高的稻米，與長期浸水之水管理有密切關係。

Arao *et al.* (2009)年研究指出抽穗前三週與後三週進行好氧水管理，穀粒砷濃度有最低的結果。最佳的水管理能使土壤維持好氧狀態，抑制砷的移動性，但土壤水分境況又不至於使水稻減產。張(2012)探討四種水管理對糙米砷濃度之影響，結果顯示抽穗前三週土壤好氧處理較對照組(慣行水管理)更能降低糙米砷濃度。黃(2013)年也有一致性的結果，以稻米生長週期全浸水處理為對照組，A/F 處理(抽穗期前維持土壤好氧狀態，抽穗後保持土壤浸水境況)和全生

長週期土壤水分飽和處理為推薦之土壤水管理。然而，利用水管理降低稻米砷濃度會受到不同土壤質地所限制，排水不良的土壤難以維持土壤好氧狀態，於是，陳(2014)利用稻殼促進土壤通氣性，藉以增加排水效率，雖然稻殼的添加可以達到此目的，但稻殼的施用使得微生物快速分解，反而使土壤呈強還原狀態，降低產量及增加糙米砷濃度。

2.8 磷和砷在稻米中之傳輸

磷酸鹽(PO_4^{3-})與砷酸鹽(AsO_4^{3-})化學性質及結構相似，水稻根部細胞膜上的傳輸通道無法將兩者區分，因此砷酸能利用磷酸傳輸途徑被水稻吸收。Abedin *et al.* (2012)利用水耕栽培水稻，結果顯示隨著增加磷酸的添加量，水稻對砷酸的吸收量在剛開始明顯下降，之後逐漸趨於平緩，亞砷酸則不受影響，證明添加磷可以抑制砷酸的吸收，與大麥和絨毛草的結果相同。相對的，在植物缺磷狀態下，會過度表現磷酸轉運子(phosphate transporters, PTs)基因，加速磷酸的吸收，同時也伴隨增加砷酸的吸收，使缺磷植物容易受到砷的毒害(Raghothama, 1999)。

依據水稻根部的磷酸轉運子對磷的親和力，可分為高親和力和低親和力，高、低親和力的磷酸轉運子磷濃度分別為 μM 、 mM 等級，而磷容易被土壤所固定，根部吸收磷酸濃度的 K_m 值在 $2\sim 10 \mu\text{M}$ (K_m 值為植物達一半最大吸收速率時所需的濃度)，所以水稻在土壤中主要使用高親和力的磷酸轉運子(Barger 1984; Raghothama 1999)。而砷酸的 K_m 值約在 $1.8\sim 14 \mu\text{M}$ ，與磷酸差異不大，但是水稻對磷酸的吸收速率大於砷酸，磷酸最大吸收速率(V_{\max})比砷酸高出二至三倍(Abedin *et al.*, 2012c)。而高親和力的磷酸轉運子由 *PHT1* 家族的 13 個基因 *OsPht1;1 - OsPht1;1* 所調控，不同基因在水稻吸收磷酸的路徑中，各自扮演不同的角色，例如 *OsPht1;8*(簡稱 *OsPT8*)表現在根部表皮細胞以及根莖系統中連接葉的地方(Jia *et al.*, 2011)，對於水稻的長程運輸磷酸及砷酸是很重要的，Wu *et al.* (2011)研究指出過度表現 *OsPT8* 會增加磷酸和砷酸吸收量，砷酸的吸收量甚至大於磷酸(Meharg and Zhao, 2012)。

2.9 施用磷肥影響植物對砷之吸收

砷對植物的毒害程度，不能只由砷的濃度判斷，而是由土壤溶液中的磷砷比來決定(Geng *et al.*, 2005)，Hurd-Karrery(1939)利用水耕栽培小麥，提出溶液中磷砷比至少要 5 才能抑制砷的毒性，Geng *et al.*(2005)水耕栽培水稻至幼苗，在添加 300 μM 磷(KH_2PO_4) 可以減緩 10 μM As (Na_3AsO_4)的毒性，Rumberg *et al.* (1960)同樣利用水耕添加磷可降低砷酸對植物的毒性，而表 2 為彙整近年來之研究，探討添加磷對植體砷濃度的影響。大致上看來，在水耕栽培下添加磷肥可使植物有效抑制對砷的毒害，但是如果植物種植在土壤中卻難以提升土壤有效磷濃度，磷肥施入土壤後，只有小部分進入土壤溶液成為植物可利用的有效性磷，大部分被固定成不穩定、穩定、不易交換的磷，且容易受土壤酸鹼度所影響，在 pH5.5-7.0 磷的有效性最大，在低於 5.5 的酸性土壤容易受鐵、鋁及其水合氧化物吸持，在高於 7.0 的鹼性土壤則被鈣和鎂及其碳酸鹽沉澱 (吳，2010)。Jacobs and Keeney(1970)在坩質壤土種植玉米沒有減緩砷毒性，就是因為土壤對磷有高固定容量，才使有效磷增加的濃度不顯著，但種植在低砷緩衝性的砂土上，雖然磷的有效性變高，但是也提高玉米中砷的毒性。

Talukder *et al.* (2012)在水稻種植期間使用飽和水分處理，並伴隨適量磷肥的添加，使水稻植體內砷濃度降低，而在浸水水分管理加磷肥卻沒有此現象。含砷 40 mg/kg 的土壤在飽和水分處理下，磷肥的添加從 0 mg/kg 增加至 25 mg/kg，春稻(aman)和冬稻(boro)稻藁中的砷濃度分別下降 4.10 mg/kg 和 6.22 mg/kg，而添加磷肥後稻穀砷濃度差值大約在正負 0.1 mg/kg 之間。但當砷濃度非常高(1000 mg/L)時，即使磷砷比達 10 也無法抑制砷的毒性(Walsh and Keeney 1975)。

添加磷肥會增加土壤砷的移動性，但是又會與砷競爭水稻根細胞膜上相同的傳輸通道，加上土壤中的 pH、鐵氧化物、氧化還原電位、水分含量、質地、有機物含量、土壤中的微生物等因子都會去影響磷和砷的有效性，希望藉由添加磷肥降低植體吸收砷，土壤溶液的磷砷比為何至今仍未有共識。

表 2、添加磷對植體砷濃度的影響。

Table. 2 Impact of different phosphorous treatments on arsenic concentration of plants.

耕作方式	栽種植物	植體砷濃度	參考文獻
土耕	玉米	上升	Jacobs and Keeney(1970)
水耕	絨毛草	下降	Meharg and Macnair (1992)
水耕	髮草	下降	Meharg and Macnair (1994)
水耕	絨毛草	上升	Quaghebeur and Rengel (2001)
水耕	鱗蓋鳳尾蕨	下降	Wang <i>et al.</i> (2002)
土耕	稻米	無顯著差異	Abedin <i>et al.</i> (2002a)
水耕	稻米	無顯著差異	Abedin <i>et al.</i> (2002b)
水耕	稻米	下降	Abedin <i>et al.</i> (2002c)
土耕	鱗蓋鳳尾蕨	下降	Tu and Ma (2003)
水耕	稻米	有上升有下降	Liu <i>et al.</i> (2004)
土耕	胡蘿蔔	上升	Cao and Ma (2004)
	萵苣		
水耕	稻米	根：降低 莖：上升	Geng <i>et al.</i> (2005)
土耕	稻米	上升	Hossain <i>et al.</i> (2009)
水耕	稻米	下降	Wang and Duan (2009)
土耕	小麥	下降	Pigna <i>et al.</i> (2010)
水耕	鱗蓋鳳尾蕨	下降	Lou <i>et al.</i> (2010)
水耕	稻米	下降	Hing <i>et al.</i> (2011)
土耕	稻米	上升	Wu <i>et al.</i> (2011)
土耕	稻米	下降	Talukder <i>et al.</i> (2012)
土耕	稻米	有上升有下降	楊玲等 (2012)
土耕	絨毛草	上升	Lewińska and Karczewska (2013)
土耕/水耕	印度芥菜	水耕:下降 土耕:上升	Bolan <i>et al.</i> (2013)
水耕	稻米	上升	Kumar <i>et al.</i> (2013)
水耕	大麥	下降	Shaibur <i>et al.</i> (2013)
土耕	小麥	上升	Brackhage <i>et al.</i> (2014)
土耕	稻米	下降	Jiang <i>et al.</i> (2014)

三、材料與方法

本研究假設土壤水分管理可以使水稻種植在較氧化的狀態下，提高土壤溶液中 As(V) 的比例，使 As(V) 和磷在植物根部產生競爭吸收，希望藉由添加磷肥可以降低水稻植體內砷濃度。試驗基本架構如下(圖 6)，採集臺灣彰化之二林土系及桃園平鎮土系，兩種土壤各取一部分土壤做人工砷污染孵育，在土壤裝盆之前，原始及砷污染土壤分析其基本性質。另一方面，水稻經育苗至三葉齡後移植至盆栽，開始進行磷肥處理及土壤水分管理處理，在試驗期間施灑農藥做病蟲害之管理，也會定期量測土壤溶液之 pH、Eh、砷、磷、鐵濃度，水稻成熟後分析稻藁和糙米的總砷濃度，以及糙米的砷物種，以下章節會再做更進一步的介紹。

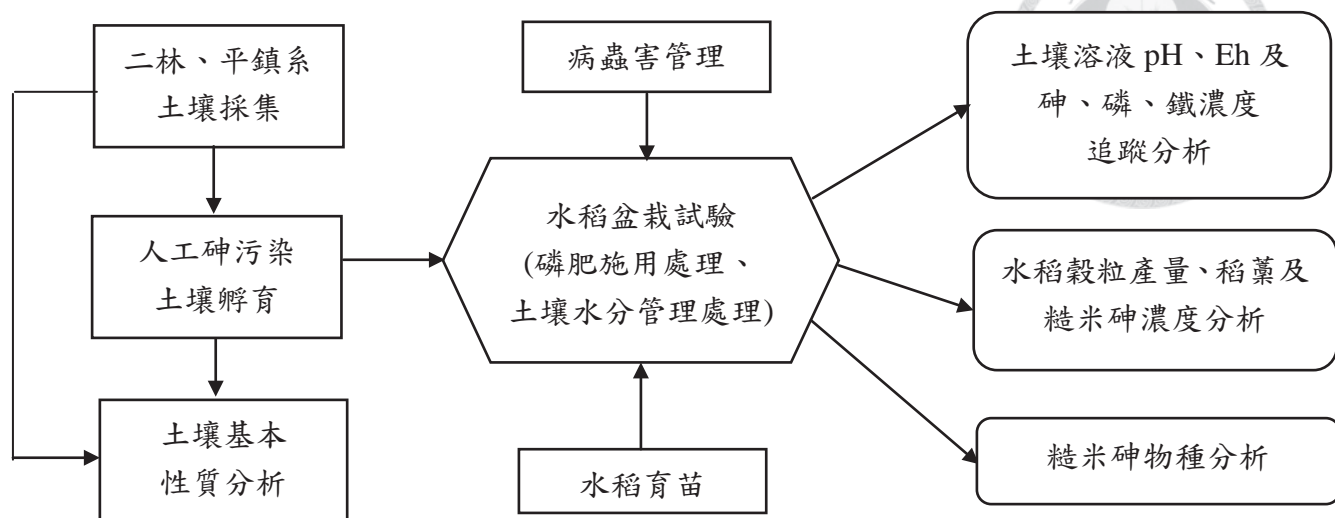


圖 6 試驗基本架構。

Fig. 6 The basic framework of research.



3.1 土壤樣品之採集

3.1.1 二林土系(Eh)

二林土系為彰化縣區域面積最大之土系，也是台灣具代表性的農田土壤，土色為暗橄欖灰色，母質為石灰性黏板岩老沖積土。試驗土壤採集自彰化縣二林鎮崁頂一處剛收成一期稻作的農田(186291 mE; 2641676 mN)，將地表植株移開採集農田表土0至20公分。

3.1.2 平鎮土系(Pc)

平鎮土系為桃園市區域面積最大之土系，此處紅壤為古沖積物所形成，風化時間久遠。試驗土壤採集自桃園市中壢區基督教拓荒教堂右側一處剛收成牧草的農田(268773mE; 2763331 mN)，將地表植株移開採集農田表土0至15公分。

二林、平鎮系土壤在經砷污染土壤前，先取適量土壤進行風乾、磨碎、混勻並過10 mesh篩網(篩孔直徑2 mm)，進行土壤基本理化性質分析。

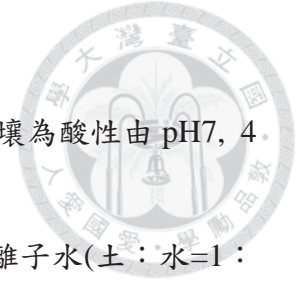
3.2 土壤基本理化性質分析

3.2.1 土壤水分含量: 重量法(Gardner, 1986)

1. 秤量 25 mL 燒杯重，並記錄杯重(W_1)。
2. 加入約 20 g 土壤至燒杯中，記錄杯子加風乾土重(W_2)。
3. 置於烘箱中以 105°C 加熱過夜，烘乾其土壤水分，隔天從烘箱拿出放入乾燥皿中冷卻至室溫，再次秤取杯子加烘乾土重，記錄其讀值(W_3)。

$$\begin{aligned} \text{水分含量百分率}(\theta_{ww}) &= (\text{水重} / \text{風乾土重}) \times 100\% \\ &= [(W_2 - W_3) / (W_2 - W_1)] \times 100\% \end{aligned}$$

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



3.2.2 土壤 pH 值(Thomas, 1996)

1. 分別以 pH4, 7, 10 標準緩衝溶液校正 pH 測定儀(若土壤為酸性由 pH7, 4 校正, 土壤為鹼性由 pH7, 10 校正)。
2. 取約 20 g 土壤於 100 mL 塑膠燒杯中, 加入 20 mL 去離子水(土:水=1:1), 再用玻棒攪拌均勻。
3. 平衡 1 小時, 期間以玻棒攪拌 1 次, 使用 pH 計測量其值前再攪拌一次。
4. 將已校正之 pH 電極插入土壤懸浮液中, 30 秒後記錄其 pH 值。

3.2.3 土壤電導度(Rhoades, 1996)

1. 取150-200 g 土壤加入適當之去離子水, 並以玻棒攪拌使之形成水飽和土糊(杯內濕土稍能流動, 但無多餘暫留水)。
2. 靜置平衡1小時後抽氣過濾, 取濾液測定其導電度。

3.2.4 土壤粒徑分析: 吸管法(修改自 Gee and Bauder, 1986)

1. 去除碳酸鹽類與可溶性鹽類

稱取約 15 g 風乾土於 250 mL 離心管中, 加入 50 mL 去離子水混和均勻, 再加入 10 mL 1 M NaOAc (pH 5), 搖勻後離心, 倒除上清液。再加入 50 mL 去離子水清洗並離心排除清洗液, 即完成碳酸鹽類與可溶性鹽類之移除。

2. 去除有機物

以去離子水將離心管土壤轉移至 600 mL 燒杯, 加入 10 mL 30% H_2O_2 , 加熱至 $90^\circ C$, 加熱期間間斷性攪拌並加入 H_2O_2 直到大部份有機物被分解(土壤顏色變淡、加入 H_2O_2 不再產生體積大氣泡、氣泡產生速度明顯降低), 加熱至近乾, 即完成有機物分解步驟。

3. 去除鐵鋁氧化物

以約 50 mL 檸檬酸-碳酸氫鈉緩衝液 (加入 125 mL 1 M 碳酸氫鈉

NaHCO₃ 於 1 L 0.3 M 檸檬酸鈉 NaC₆H₅O₇·2H₂O 中即得)將上述樣品轉移至 100 mL 離心管中，攪拌後慢慢加入約 3 g 連二亞硫酸鈉 Na₂S₂O₄ (一次加入 1 g，分三次加入)並攪拌，於 80°C 水浴中加熱 20 分鐘，其間攪拌數次。將樣品移離水浴，加入 10 mL 飽和氯化鈉，混合後離心並倒除上清液。若樣品仍帶有黃棕色，重複前述步驟。接著分別以 50 mL 10% 氯化鈉及 50 mL 去離子水清洗並離心排除清洗液，即完成鐵鋁氧化物之移除。

4. 將土樣轉移至 250 mL 燒杯中，並置於烘箱中以 105°C 烘乾備用。
5. 精秤 10 g 烘乾土樣於金屬攪拌杯中，紀錄土重，加去離子水至半滿，再加入 10 mL 5% 偏磷酸鈉(Na-hexametaphosphate)溶液，以電動攪拌機攪拌 10 分鐘，將樣品通過 270 mesh 篩網(篩孔直徑 53 μm)，篩網下接 1 L 沉降筒。將留在篩網上砂粒洗入以之重量之燒杯中，烘乾後秤重即為 10 g 土中之砂粒含量。
6. 加入去離子水至沉降筒並定量至 1 L，將沉降筒置於恆溫房中，以攪拌槳充份攪拌後靜置一定時間(如下表)，以 25 mL 定量吸管於液面下 10 cm 處吸取 25 mL 樣品(12 秒內完成)，轉移至以之重量之燒杯中烘乾秤重，將秤得黏粒重乘上 40 倍即為 10 g 土中之黏粒量。粉粒含量則由已求得之砂粒與黏粒含量計算而得。
7. 依據 Stokes' Law 得出在不同溫度下，靜置時間如下表：

溫度°C	靜置時間(hr)
18	8.41
20	8.00
22	7.63
24	7.28
26	6.95
28	6.65
30	6.37

若測量溫度未於此範圍中，則以靜置時間 = $-0.1696 \times [\text{平均室溫}] + 11.399$ 求得沉降時間長度。

8. 計算砂粒、粉粒和黏粒比例後，再對照美國農業部出版之土壤三角質地圖，歸類樣品土壤質地。

3.2.5 土壤有機碳含量: Walkley-Black 濕式氧化法(Nelson and Sommers, 1982)

1. 試劑製備

- 1.1 1N 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 溶液：將重鉻酸鉀於 $105^\circ C$ 下烘乾兩小時，秤取 49.04 g 溶於去離子水中，定量至 1 L。
- 1.2 0.5 N 硫酸亞鐵銨 ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 溶液：秤取 196.065 g 硫酸亞鐵銨溶於去離子水中，並加入大約 20 mL 濃硫酸防止沉澱產生，靜置冷卻後，定量至 1 L。
- 1.3 二苯胺指示劑：秤取 0.5 g 二苯胺溶於 20 mL 去離子水及 100 mL 的濃硫酸中。

2. 秤取 0.5 g 風乾土於 500 mL 三角錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀溶液，充分搖盪使溶液與土壤混合均勻。
3. 加入 20 mL 濃硫酸，搖盪混合均勻後靜置 30 分鐘。
4. 加入 200 mL 去離子水、10 mL 85 % 濃磷酸及 30 滴二苯胺指示劑。
5. 以 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液滴定至終點(顏色變化：暗黃→深藍紫→藍綠)。
另做兩個空白試驗計算求得土壤有機碳含量。

6. 土壤樣品中有機碳含量(O.C) % 計算方式：

$$10 \times (1 - V_s/V_b) \times (1.0 N) \times 1/4 \times 12 \times (1/1000) \times 1.3 \times (100/W) \times 100 \%$$

V_s ：土壤樣品的亞鐵溶液滴定量

V_b ：空白樣品的亞鐵溶液滴定量

W：土壤樣品重量

1.3：回收率轉換因子



3.2.6 土壤有效性磷: Bray-1 法(Bray and Kurtz, 1945)

1. 試劑製備

1.1 0.025 N HCl-0.03 N NH₄F 萃取液: 加入 25 mL 0.5 N HCl 及 15 mL 1 N NH₄F 於 500 mL 定量瓶中, 以超純水定量至刻度。

1.2 混和試劑: 15 mL 的鉬酸鉍溶液、50 mL H₂SO₄ 溶液、5 mL 酒石酸銻鉀溶液和 30 mL ascorbic acid 溶液, 混和而成。

1.2.1 鉬酸鉍溶液: 取 4 g 鉬酸鉍((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)溶於超純水中, 再以超純水定量至 100 mL。

1.2.2 H₂SO₄ 溶液: 將 70 mL 濃 H₂SO₄ 倒入 400 mL 超純水中, 再以超純水定量至 500 mL。

1.2.3 酒石酸銻鉀溶液: 秤取 0.2728 g 酒石酸銻鉀溶於超純水中, 定量至 100 mL。

2. 檢量線製備

2.1 分別吸取 0、1、2、3、4、5 mL 的 5 mg L⁻¹ 磷標準液於 25 mL 定量瓶中, 得到濃度 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 mg L⁻¹ 之磷檢量線。

2.2 加入 4 mL 混和試劑, 以超純水定量至刻度並均勻搖晃, 其濃度分別為 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg L⁻¹。

3. 秤取 1 g 風乾土於試管中, 加入 10 mL 0.025 N HCl-0.03 N NH₄F 萃取液, 震盪 40 秒 (Vortex)。

4. 以 Whatman No.42 濾紙過濾, 蒐集濾液於 30 mL 塑膠瓶中保存。

5. 取 2.5 mL 濾液、4 mL 混和試劑以超純水定量至 25 mL, 均勻搖晃後靜置呈色 30 分鐘。

6. 以分光光度計(shimadzu UV-120-01), 於波長 882 nm 測定, 記錄吸光值。

7. 對照檢量線, 計算土壤抽出液中有效性磷濃度。計算方式:

土壤抽出液中有效性磷濃度(mg L⁻¹) = [(樣品吸光值 - 空白吸光值) - 檢量線截距] / 檢量線斜率 × 稀釋倍率

8. 土壤樣品中有效性磷濃度計算方式:

土壤樣品中有效性磷濃度(mg kg⁻¹) = 土壤抽出液中有效性磷濃度 × 抽出液體積(10 mL) / [風乾土重(1 g) × 土壤水分校正]



3.2.7 土壤有效性鉀: Mehlich No.1 method (Mehlich, 1953)

1. 試劑製備

1.1 0.05 N HCl-0.025 N H₂SO₄ 抽出液：加入 50 mL 1 N HCl 及 25 mL 1 N H₂SO₄ 於 1 L 定量瓶中，以超純水定量至刻度。

1.2 5、10 mg L⁻¹ 鉀標準液：分別吸取 5、10 mL 100 mg L⁻¹ 鉀標準液於 100 mL 定量瓶中，以超純水定量至刻度。

2. 秤取 5 g 風乾土於 125 mL 三角瓶中。

3. 加入 20 mL 0.05 N HCl-0.025 N H₂SO₄ 抽出液，並以震盪器震盪 5 分鐘。

4. 以 Whatman No.42 濾紙過濾，蒐集濾液於 30 mL 塑膠瓶中保存。

5. 以火焰光度計(flame photometer, Sherwood Model 410, Cambridge, UK)分別測定 5、10 mg L⁻¹ 鉀標準液後，測定樣品，並記錄讀值。

6. 計算土壤抽出液中有效性鉀濃度。計算方式：

土壤抽出液中有效性鉀濃度(mg L⁻¹) = [(樣品吸光值 - 空白吸光值) - 檢量線截距] / 檢量線斜率 × 稀釋倍率

7. 土壤樣品中有效性鉀濃度計算方式：

土壤樣品中有效性鉀濃度(mg kg⁻¹) = 土壤抽出液中有效性鉀濃度 × 抽出液體積(20 mL) / [風乾土重(5 g) × 土壤水分校正]

3.2.8 土壤無定形鐵、鋁、錳: 草酸銨法(McKeague and Day, 1966)

1. 精秤 0.5 g 土壤(需過 100 mesh)於 50 mL 離心瓶中。

2. 加入 30 mL 草酸銨溶液(配置方法為 0.175 mol/L 草酸銨混合 0.1 mol/L 草酸，再以 HCl 或 NH₄OH 調 pH 至 3)。

3. 隨即避光以 120 rpm 震盪 2 小時。

4. 將懸浮液以 4000 rpm 離心 10 分鐘，收取上清液，定量、過濾(0.45 μm)、稀釋後，以感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES, Perkin Elmer, Optima 2000DV)測定溶液中鐵、鋁、錳濃度。

5. 樣品保存在黑暗處，避免草酸根光分解造成鐵沉澱。



6. 若土壤為石灰質土壤，應事先去除碳酸鈣。

3.2.9 土壤游離鐵、鋁、錳: DCB 法(Mehra and Jackson, 1960)

1. 精秤0.5 g土壤(需過100 mesh)於100 mL 離心瓶中。
2. 加入0.3 M, 40 mL 檸檬酸鈉(Sodium citrate, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)與1 M, 5 mL 碳酸氫鈉(Sodium bicarbonate, NaHCO_3)充分與土壤混和。
3. 於水浴槽(75-80°C)中加熱10 分鐘，玻棒間歇攪拌之，加入1 g 連二亞硫酸鈉(Sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)，攪拌一分鐘使其混合均勻，每五分鐘間歇攪拌；若樣品鐵含量高(土色偏紅)，則再加入1 g 連二亞硫酸鈉，立即攪拌一分鐘，之後十分鐘內間歇攪拌，若土樣仍為紅褐色，則重複上述步驟，直至土壤呈灰色。另外注意溫度不超過80°C避免dithionite分解，可能會形成FeS。
4. 樣品冷卻後加入10 mL 飽和氯化鈉溶液充分混勻後，離心取上清液，定量、過濾(0.45 μm)、稀釋後，以感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)測定溶液中鐵、鋁、錳濃度。

3.2.10 土壤微量元素及重金屬含量: 王水消化法(修改自環檢所，2003)

1. 精秤1.0 g土壤(需過100 mesh)於50 mL厚底燒杯中，用約1 mL去離子水潤濕土壤，再加入10 mL王水搖晃均勻，覆蓋錶玻璃並加熱至約95°C (原始方法為利用重金屬消化之反應瓶，秤3 g土壤加入28 mL王水)。
2. 持續迴流至溶液剩約5 mL。再加入5 mL王水並持續加熱至約保持迴流，重複此步驟至反應趨於穩定，至少約須4小時，直至土壤略呈現灰白色，再移除錶玻璃並加熱使溶液蒸發至約2 mL，冷卻至室溫。
3. 將溶液加入適量去離子水並經多次潤洗後，定量至100 mL，再以0.45 μm 濾膜過濾於樣品管中，並取適量體積稀釋。需注意的是樣品基質酸濃度



應在10%以下，最好2%-5%酸濃度，避免酸蝕儀器。

4. 以2% HNO₃當基質配置0-10 ppm之檢量線，以ICP-OES測定土壤王水抽出鎘、銅、鋅、鉻、鎳、鉛濃度。分解測定過程亦設置空白操作與樣品重複操作(重複樣品相對差異百分比須介於80-120%)，並同時分析標準土壤SRM2710及CRM2003(回收率須介於80-120%)，確保分析數據品質。

3.2.11 土壤總砷濃度: HNO₃/H₂O₂ 消化分解法(修改自 Meharg and Rahman, 2003)

1. 精秤0.2 g土壤(需過100 mesh)於100 mL分解管，加入5 mL濃硝酸，靜置過夜。
2. 隔日，將加熱爐加熱至60°C，在60°C下加入三次1mL的30%雙氧水，每次間隔20分鐘，再逐漸升溫至120°C，使樣品消化3小時(原始方法為一次加入3 mL的30%雙氧水，為了避免反應過度劇烈，故分三次加入)。
3. 冷卻後，將消解液以超純水定量至50 mL，再以0.45 μm濾膜過濾，取定量濾液經還原、稀釋後以氫化物生成原子吸收光譜儀(HG-AAS, Perkin Elmer, AA200)測定土壤總砷濃度。分解測定過程亦設置兩重複空白操作與三重樣品重複操作，並同時分析標準土壤CRM2003，確保分析數據品質。

3.3 人工砷污染土處理

測量二林系、平鎮系土壤之砷濃度，知其原始砷濃度約為 10 mg/kg (Eh10, Pc10)，再以 Na₂HAsO₄•7H₂O 水溶液添加於土壤中，製備人工砷污染土，分別使得二林系土壤砷濃度提升至 20 mg/kg (Eh20)，平鎮系土壤砷濃度提升至 40 mg/kg (Pc40)。

製備人工砷污染土壤方法如下: 田間採集之土壤風乾、磨碎、混勻並過 $3\frac{1}{2}$ mesh 篩網，各取二林系、平鎮系土壤約 65kg，先添加適量自來水將乾土潤濕再加入

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液，並調整土壤水分境況至田間含水量，待至風乾後，再一次磨碎、混勻並過 $3\frac{1}{2}$ mesh 篩網、加自來水至田間含水量之水分境況，確保砷濃度均勻分配在土壤中以及土壤砷濃度之平衡，即完成兩次的乾溼交替砷孵育土壤。

砷孵育完成之土壤經風乾、磨碎、混勻並過 $\frac{5}{8}$ mesh(篩孔直徑 15.9 mm) 篩網而後裝盆(Wagner 1/5000 a pot)，使每盆土壤深度約為 15 cm。剩餘土壤取適量進一步磨碎、混勻並過 10 mesh 篩網，再將此種植前土壤貯存於塑膠罐中以備日後分析。

3.4 磷肥施用處理

二林系和平鎮系土壤進行三種磷肥施用處理，分別加入 150 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ (1P)、525 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ (3.5P)、900 kg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ha}$ (6P)，以 1P 當作對照組，以前人經驗為例，盆栽試驗施用肥料量需為田間推薦施用量之三倍，才能使水稻種植在盆栽與田間結果相近，故將田間推薦施肥量之三倍當作 1P，肥料推薦施用量主要參考作物施肥手冊(中華肥料協會，2005)。磷肥處理以磷酸二氫鈣($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)配製成水溶液態，於水稻種植前一星期與基肥一起施用。

3.5 土壤水管理處理

3.5.1 土壤飽和處理(Saturating)

水稻移植後兩星期至穀粒充實期間使盆栽土壤孔隙水維持水飽和狀態(附錄圖 A1a)，操作型定義為土表產生局部積水之水分狀態，與浸水處理(Flooding)的差別在沒有土壤表層之湛水位，使氧氣易於擴散至土壤孔隙以營造相對浸水狀態之好氧環境(黃，2013; Talukder *et al.*, 2012)。

3.5.2 土壤浸水處理(Flooding)

水稻移植後兩星期至穀粒充實期間土壤表面維持約 5~6 cm 之湛水頭(附錄圖 A1b)，完全阻絕氧氣與土壤直接接觸(黃，2013; Talukder *et al.*, 2012)。



3.6 盆栽處理

二林系及平鎮系的原始土壤及砵孵育土壤(Eh10, Eh20, Pc10, Pc40)，分別進行飽和(S)及浸水(F)水分處理及三種磷肥處理(1P, 3.5P, 6P)，每個處理3重複，故2種土壤 × 2種砵濃度 × 2種水分管理 × 3種磷肥處理 × 3重複 = 72盆。

每盆約秤取3.2公斤土壤於栽培盆(Wagner 1/5000 a pot)，使每盆土壤深度達15 cm，裝盆後，皆須施用水稻生長所須的基本肥料，施用肥料為化學肥料配置成水溶液態，在水稻種植前一星期施用。肥料推薦施用量主要參考作物施肥手冊(中華肥料協會，2005)，氮肥以尿素((NH₂)₂CO)施用，施用量為400 kg N/ha(因為本試驗為盆栽試驗故為田間試驗之三倍肥料用量，又過去試驗顯示增施氮肥可提高台南11號產量，因此氮肥施用量再稍增)，鉀肥以氯化鉀(KCl)施用，施用量為150 kg K₂O/ha(田間試驗之三倍肥料用量)，磷肥以磷酸二氫鈣(Ca(H₂PO₄)₂)施用，施用量參見3.3節磷肥施用處理。

施肥時期及分配率(%)如下：


	基肥%	插秧後20天%	幼穗形成時%	加總%
氮肥	50	30	20	100
磷肥	100	-	-	100
鉀肥	40	40	20	100

3.7 盆栽試驗

3.7.1 栽培條件

試驗日期為2013年9月至2014年1月，試驗水稻品種採用台南11號 (*Oryza sativa* L. cv Tainan 11)，台南11號是台灣目前種植面積最廣之水稻品種，故選用此品種當試驗材料。地點在國立台灣大學生物資源暨農學院附設人工氣候室(日/夜溫度控制在30°C/25°C)，盆栽位置利用亂數表採完全隨機排列。

水稻種子經消毒後育苗至三葉齡秧苗，再移植入各栽培盆，每盆種植一株水稻，為了先使移植後的幼苗適應新環境，移植後水分管理維持兩星期浸水1~2 cm，



之後再進行試驗之水管理(參見 3.4 節水管理處理)，因為水稻本身個體生長具有差異，在移植後的兩星期內發現有幼苗生長特別不良，則會拔起再從育苗盤上移植一株新的幼苗。施肥方面除了磷肥在基肥時全部加入，氮肥和鉀肥須施用追肥，在插秧後約 20 天施用第一次追肥(120 kg N/ha, 60 kg K₂O/ha)，幼穗形成期(插秧後第 61 天)施用穗肥(80 kg N/ha, 30 kg K₂O/ha)。

3.7.2 土壤溶液(孔隙水)砷、磷、鐵元素追蹤分析

水稻盆栽於秧苗移植後第 15、36、57、75、124 日抽取土壤溶液，天數的設定分別代表水稻各個生長期：分蘗開始、分蘗中期、最大分蘗期、抽穗期、成熟期。抽取土壤溶液使用土壤溶液採樣器(Rhizon soil moisture samplers, Netherlands)，採樣器前端為 10 公分長之白色多孔親水性濾膜組成，中間為透明之延長管，後端為連接針筒之接頭。將採樣器斜 45 度角插入土壤中，使 10 公分長之白色多孔親水性濾膜完全沒入土壤中，待土水平衡後，利用針筒給予採樣器施加一個抽力，使土壤溶液得以從土壤進入至針筒中，待至針筒內的土壤溶液收集至約 20 mL，將土壤溶液以 0.45 μm 濾膜過濾並移入投藥瓶內，隨即加入 0.4 mL 濃硝酸(酸化可穩定土壤溶液中離子的價數，防止沉澱產生，同時也可抑制微生物生長，增加土壤溶液保存時間)。其中在 57、75、124 日抽取土壤溶液因為植株長大加上日照強烈蒸發散快，飽和處理之盆栽土壤孔隙水抽取不易，故在進行抽取水溶液前一到兩小時，先加水至飽和狀態再進行接下來的實驗。土壤溶液砷濃度以 HG-AAS 測定，磷、鐵濃度以 ICP-OES 測定。

3.7.3 土壤 pH 及氧化還原電位測定

測定土壤 pH 及氧化還原時間於上述抽取土壤溶液的前一天。用已校正之手提式 pH meter 和複合式白金電極搭配手持式電位計，分別測定盆栽中土壤 pH 值和土壤氧化還原電位(Eh 值)。



3.7.4 病蟲害管理

在水稻分蘖初期施用加保扶，降低蚊蠅孳生，最大分蘖期之前進行兩循環之綜合農藥之噴施(一循環為三天，天數之間隔 2~3 天)，防止蟲、二化螟蟲、稻熱病、細菌性穀枯病等病蟲害，其中稻熱病在密閉式之人工氣候室防治更是困難，故在水稻分蘖期和抽穗期分別再噴藥，防止葉稻熱病及穗稻熱病。

3.8 植體採收

水稻成熟後進行採收，收割前先量測並記錄每盆水稻株高(自土面至最長葉片的高度)、穗數、穗重(乾、鮮重)、稻藁(乾、鮮重)，稻穀和稻藁於70°C下熱風乾燥至少三天，使其重量至恆重，穀粒再進一步以自動脫殼機脫殼後區分成稻殼及糙米。接著將烘乾之糙米、稻藁以植體磨碎機粉碎，粉末以夾鏈袋保存置於防潮箱中，以備日後分析。

3.9 水稻植體分析

3.9.1 稻藁、糙米砷濃度: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 消化分解法(修改自 Meharg and Rahman, 2003)


1. 精秤0.2 g 磨碎之植體樣品於100 mL 分解管，加入5 mL濃硝酸，靜置過夜。
2. 先於60°C下加熱1小時，再將3 mL 30%過氧化氫分三次加入，每次加入1 mL (原始方法為一次加入3 mL的30%雙氧水，為了避免反應過度劇烈，故分三次加入)。逐漸升溫至120°C，使樣品消化3 小時。
3. 樣品冷卻後，定量(25 mL)、過濾(0.45 μm)、稀釋(10倍)。糙米消解液砷濃度以感應耦合電漿放射光譜儀串聯質譜儀(ICP-MS, Agilent 7700x, Agilent Technologies)測定，檢量線濃度建議在0~1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。稻藁樣品則以HG-AAS測定砷濃度。

4. 分解測定過程亦設置空白操作、樣品重複操作，並同時進行標準植體分析，確保分析數據品質，而糙米標準品為ERM[®]-BC211 (rice flour)其回收率介於100 ~ 128% (表3)。

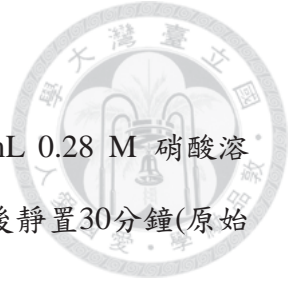


表 3、糙米標準品 ERM[®]-BC211 總砷濃度之回收率。

Table 3 The recovery of arsenic concentration of brown rice.



ID	Sample conc. -----µg/kg-----	Certified conc.	Recovery %
STD1	292	260	112
STD2	311	260	120
STD3	332	260	128
STD4	267	260	103
STD5	279	260	107
STD6	261	260	100
STD7	277	260	107
STD8	280	260	108



3.9.2 糙米砷物種分析(修改自 Huang *et al.*, 2012)

1. 精稱0.5 g 磨碎之植體樣品至100 mL分解管，加入5 mL 0.28 M 硝酸溶液，以試管振盪器(vortex mixer)將樣品與萃取劑混勻後靜置30分鐘(原始方法為1.5 g，加入15 mL 0.28 M硝酸)。
2. 於95°C加熱1.5小時，為了防止糙米樣品在分解管底部沉澱形成塊狀構造，每隔半小時以vortex mixer震碎。
3. 樣品冷卻後，以0.01 M磷酸定量至25 mL並過濾(0.45 μ m)。以高效能液相層析儀串聯感應耦合電漿質譜儀(HPLC-ICP-MS, HPLC儀器分析操作條件如表4)分析萃取液四個砷物種(As(III)、As(V)、DMA、MMA)之濃度(砷物種分離圖譜如圖7)。
4. 分解測定過程亦設置空白操作、樣品重複操作並同時進行標準植體分析，標準品為ERM[®]-BC211 (rice flour)其回收率介於84 ~ 107% (表5)。
5. 糙米總砷濃度(HNO₃/H₂O₂萃取，ICP-MS分析)與砷物種總和濃度(0.28 M HNO₃萃取，HPLC-ICP-MS分析)相關性分析參見4.7節糙米砷物種濃度。

3.10 統計分析

選用兩種土壤(二林系、平鎮系)，兩種土壤之砷濃度分別有兩個級別(原始土壤砷濃度、人工外添加之砷污染土壤)，故有四種土壤(Eh10、Eh20、Pc10、Pc40)為水稻之生長條件。本試驗採複因子試驗設計，主要處理因子為三種磷肥處理(1P、3.5P、6P)以及兩種土壤水分管理方式(飽和、浸水)，先以變方分析(analysis of variance, ANOVA)檢定處理間是否存在顯著差異，再以最小差異測驗法(Fisher's Least Significant Difference, LSD)進行處理均值比較，顯著水準為 $p=0.05$ ，以SAS 9.4軟體統計分析。

表 4、高效能液相層析儀串聯分析操作條件。

Table. 4. The analytical conditions of HPLC.

HPLC (Agilent 1260 series with auto-sampler)	
Column	Anion exchange column (PRP-X100, 250×4.1 mm, 10 μm, Hamilton Company)
Mobile phase	20 mM NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH 5.6)
Flow rate	1.5 mL/min
Injection volume	50 μL
Run time	11 mins

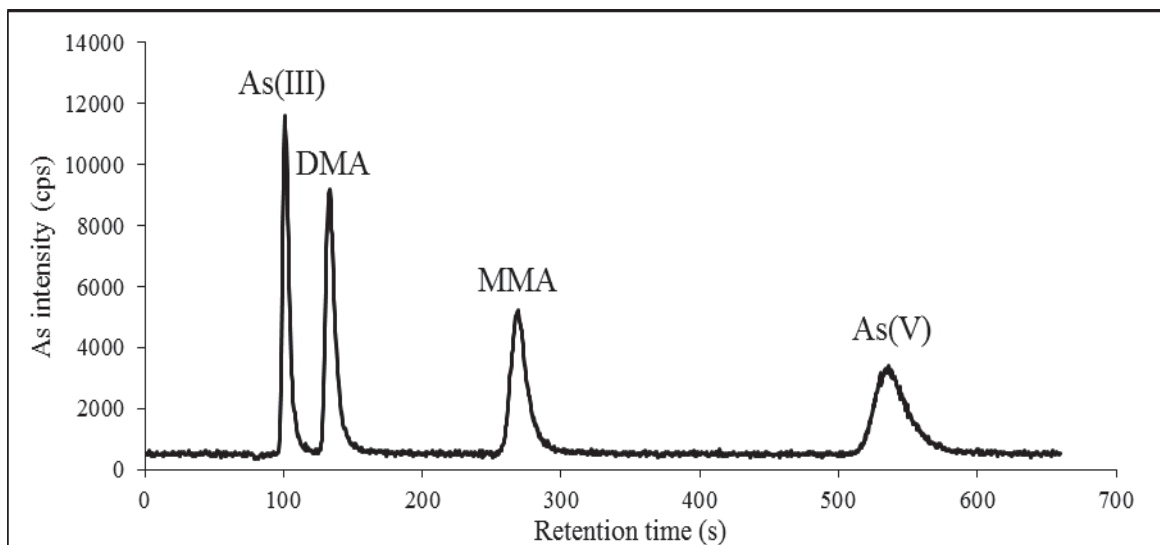


圖 7、6 μg/L 混合砷物種標準品之 HPLC-ICP-MS 圖譜。

Fig. 7 HPLC-ICP-MS chromatogram of 6 μg/L mix arsenic species standard.

表 5、糙米標準品 ERM[®]-BC211 砷物種濃度之回收率。

Table. 5 The recovery of arsenic species concentration of brown rice.

ID	DMA	Certified DMA	Recovery	iAs	Certified iAs	Recovery
				(=As(III)+As(V))		
	-----μg/kg-----		%	-----μg/kg-----		%
STD1	128	119	107	121	124	98
STD2	127	119	107	118	124	95
STD3	133	119	112	123	124	100
STD4	131	119	110	132	124	106
STD5	121	119	102	107	124	87
STD6	119	119	100	104	124	84

四、結果與討論



4.1 試驗土壤基本理化性質

表 6 是兩種試驗土壤的基本理化性質。二林土壤(Eh)母質為濁水溪沖積物微鹼性黏板岩風化物，土色為灰色，土壤 pH 為 7.4，粉粒含量高，質地為壤土(loam)，有機質含量 1.9%，無定性鐵含量 8.6 g/kg 高於一半之游離鐵含量，原始土壤砷濃度為 10.5 mg/kg (以 Eh10 表示)，略高於土壤平均含量 8.5 mg/kg，但仍在背景範圍內 2.6~18.9 mg/kg (陳尊賢等，2002)，黃(2013)指出二林土壤砷濃度超過 40 mg/kg 可能會造成穀粒不稔，故本研究外添加 10 mg/kg 砷濃度，使砷污染土壤濃度在 20.5 mg/kg (以 Eh20 表示)，確保水稻植株不因嚴重毒害而不結穗。而其他重金屬濃度均在土壤背景值，唯有鋅的濃度為 346 mg/kg，在管制值內卻高於農地監測值(260 mg/kg)，二林土壤採集地點為種植水稻的農田，推測可能因為當地農民施用禽畜糞堆肥，使土壤含有較高的鋅濃度。

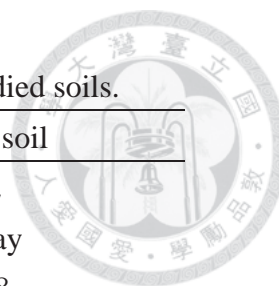
平鎮土壤(Pc)母質為古沖積物，土壤 pH 為 4.2，質地為黏土(clay)，因為風化時間悠久，鹽基物質流失，相對來說土壤中鐵鋁含量高，游離鐵含量達 25.1 mg/kg 為二林土壤之兩倍，但是無定型鐵含量僅 3.6 mg/kg，故主要是以結晶型態的鐵為主。典型之平鎮土壤有機質約為 1% 左右，但本研究之試驗土壤卻達 2.3%。而平鎮土壤富含鐵且質地為黏土有許多吸附砷的位置，對砷具有高緩衝力，張(2012)外添加砷使濃度至 50 mg/kg，與對照組相比水稻並無減產之情況，因此本研究外添加 30 mg/kg 砷濃度至原始土壤(10.8 mg As/kg，以 Pc10 表示)，使砷污染土壤砷濃度為 36.1 mg/kg (以 Pc40 表示)。而其他重金屬濃度均為環境背景值。

表 6、試驗土壤基本理化性質。

Table. 6. The basic physical and chemical properties of the studied soils.


Soil characteristics	Eh soil	Pc soil
pH	7.4	4.2
Texture	Loam	Clay
Sand (g/kg)	344	178
Silt (g/kg)	478	320
Clay (g/kg)	178	501
Organic carbon (%)	1.9 ± 0.01	2.3 ± 0.02
Available P (mg/kg)	56.3 ± 0.2	5.84 ± 0.9
Available K (mg/kg)	70.7 ± 2.9	48.7 ± 2.6
Free Fe (g/kg)	12.4 ± 0.1	25.1 ± 0.2
Amorphous Fe (g/kg)	8.6 ± 1	3.6 ± 0.02
Free Mn (mg/kg)	287 ± 4	85 ± 0.3
Amorphous Mn (mg/kg)	224 ± 6	58 ± 1
Free Al (mg/kg)	1601 ± 37	5285 ± 15
Amorphous Al (mg/kg)	1147 ± 133	1508 ± 3
Total As (mg/kg)		
Original	10.5 ± 0.3	10.8 ± 0.6
As contaminated	20.5 ± 0.9	36.1 ± 1.4
Total Ni (mg/kg)	46.3 ± 0.1	31.5 ± 0.03
Total Cu (mg/kg)	44.5 ± 0.6	34.5 ± 0.1
Total Zn (mg/kg)	346 ± 0.5	104 ± 0.8
Total Cd (mg/kg)	1.74 ± 0.1	0.90 ± 0.3
Total Pb (mg/kg)	30.7 ± 0.7	46.7 ± 0.4
Total Cr (mg/kg)	65.6 ± 1.0	59.4 ± 1.3

(n=2, mean ± std)



4.2 水稻生長週期土壤孔隙水監測

4.2.1 土壤氧化還原電位及 pH 值的變化



在水稻移植 14 天後開始進行水分管理處理，浸水處理加水至一定湛水頭，而飽和處理只能靠著蒸發散作用使盆內的水分減少，無法立即將土壤水分境況至飽和狀態，故在水稻移植後 36 天水分處理造成土壤氧化還原電位差異仍無顯著，各處理氧化還原電位約在-100 mV。水稻移植後 57 天，平鎮土壤飽和處理氧化還原電位開始為正值，浸水處理仍維持在-100 mV，在水稻移植後 124 天，與浸水處理相比飽和處理氧化還原電位高出 330 mV。反之，水分處理在二林土壤造成氧化還原電位的差異沒有平鎮來的顯著，二林浸水處理氧化還原電位在-100 ~ -200 mV，而飽和處理在水稻移植後 75 天與平鎮土壤浸水處理氧化還原電位值相近，在水稻移植後 124 天，僅高出平鎮浸水處理 80 mV (圖 8a)。土壤性質影響其通氣排水特性，平鎮土壤質地雖為黏粒，但因為富含鐵氧化物及有機質，可使土壤粒子膠結，形成較大的土壤團粒及大孔隙，使植物生長在較氧化的環境下，而二林土壤粉粒含量高，一旦土壤浸水排水較不易(陳，2014)，因此水分管理造成土壤氧化還原電位的變化較不明顯。而兩種土壤均是飽和處理土壤氧化還原電位高於浸水處理，表示飽和水分管理的確能使植物生長在較氧化的環境下。

二林土壤為中鹼性土壤 pH 值在 6.7 ~ 7.7，平鎮土壤微酸性土 pH 值在 4.9 ~ 6.3，浸水處理 pH 值結果較接近中性(圖 8b)，土壤浸水後 pH 值會在 6.5 ~ 7 之間，因為還原半反應會消耗 H^+ 形成 H_2O ，酸性土壤會趨於中性，另一方面，微生物呼吸作用產生之 CO_2 在浸水還原下釋出緩慢， CO_2 在土壤中累積使鹼性土壤 pH 值降低。而磷肥處理加入之磷肥種類為磷酸二氫鈣，磷肥處理會造成鈣濃度的差異，可能導致 pH 值上升，而結果顯示在兩種水分管理和兩種土壤處理之下，pH 值並不會隨著磷肥添加而有上升趨勢(附錄表 A1、附錄表 A2、附錄表 A3、附錄表 A4)，因此可忽略磷肥處理對 pH 值的影響。

土壤氧化還原會影響孔隙水砷物種的變化，在土壤浸水還原狀態下，主要以三價砷(As(III))為主，反之，在土壤通氣好氧狀態下，主要以五價砷(As(V))為主，

而 pH 會影響砷物種之帶電性，進而影響與土壤吸附之能力。

圖 4 顯示砷的 Eh-pH 圖，二林土壤 pH 為 7~8，氧化還原電位均小於 0 mV，主要以不帶電荷之三價砷 H_3AsO_3 形式存在，而平鎮土壤浸水處理 pH 約為 6，氧化還原電位在 -100 mV 也是主要以三價砷 H_3AsO_3 形式存在，而飽和處理 pH 從 6 下降至 5，氧化還原電位從 -90 至 235 mV，起初砷物種以三價砷 H_3AsO_3 為主，後期可能以 H_3AsO_3 和五價砷 H_2AsO_4^- 兩者形式為主，因此推測兩種水分處理在孔隙水砷物種可能均主要以三價砷形式存在。

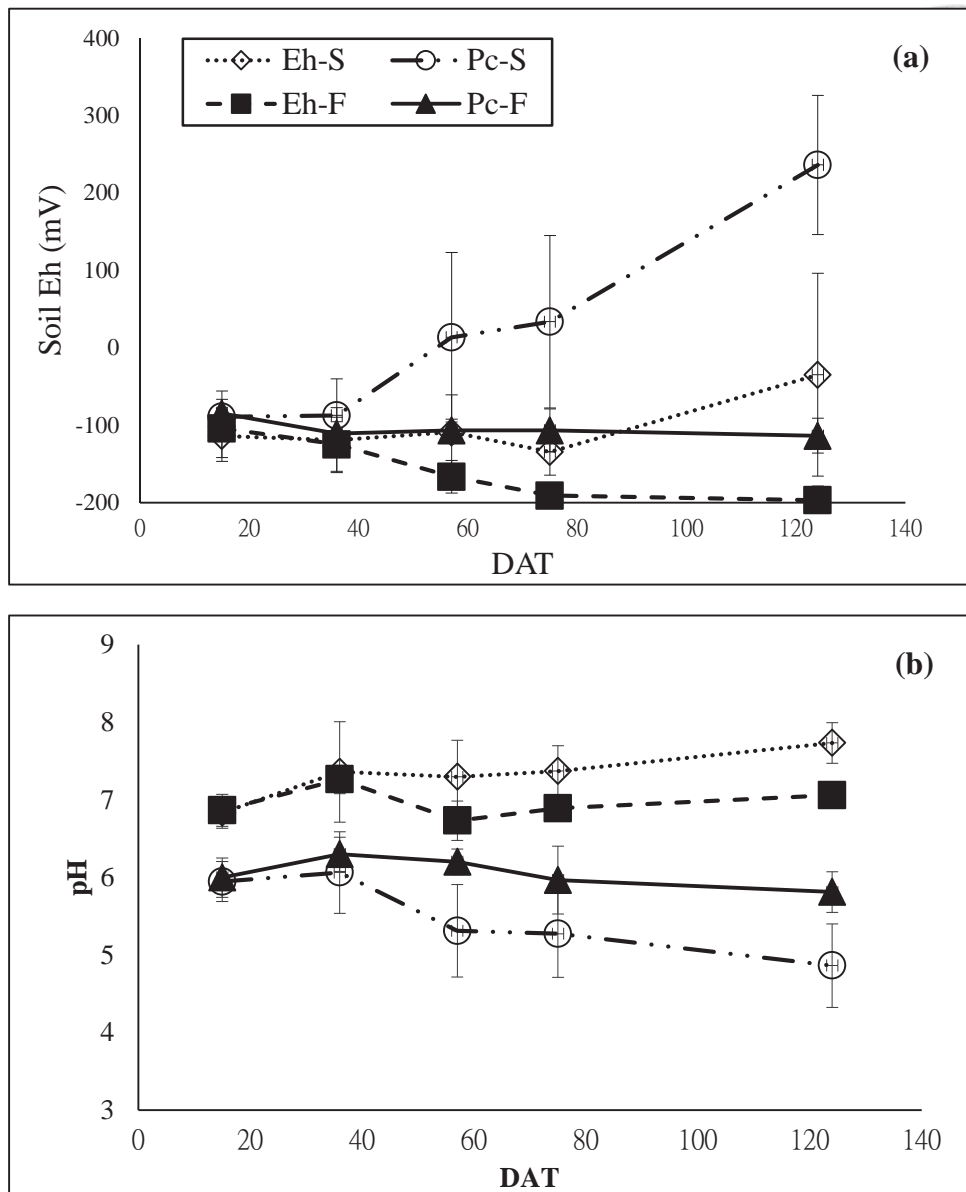


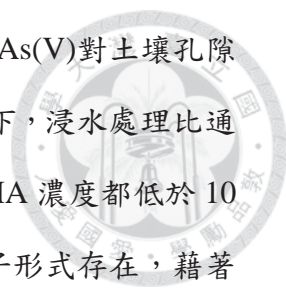
圖 8、水稻生長期間兩種土壤在兩種水管理處理(saturating, flooding)下土壤氧化還原電位(a)和土壤 pH 值(b)的變化。(n=18) Eh 表示二林土壤; Pc 表示平鎮土壤; S 表示飽和處理; F 表示浸水處理。

Fig. 8 The redox potential (a) and pH (b) in soils under two water management (saturating, flooding) during the rice growing period. (n=18) Eh indicates Erlin soil; Pc indicates Pinchen soil; S indicates saturating treatment; F indicates flooding treatment.

4.2.2 水分管理對土壤孔隙水砷濃度的變化

在水稻生長期間，定時監測土壤孔隙水中元素的濃度是生物有效性的指標之一。水稻種植二林土壤在飽和水分管理下，在水稻生長初期(15 DAT)，額外添加砷濃度土壤(Eh20-S)比原始砷濃度土壤(Eh10-S)孔隙水砷濃度高出約 200 $\mu\text{g/L}$ (圖 9a)，隨著水稻生長週期孔隙水砷濃度下降，Eh20-S 土壤尤其明顯，在水稻成熟期時(124 DAT)，Eh20-S 砷濃度只高出約 20 $\mu\text{g/L}$ 。而在浸水水分管理下，原始砷濃度土壤(Eh10-F)孔隙水砷濃度大致隨時間而有上升的趨勢，從 35 $\mu\text{g/L}$ 上升至 90 $\mu\text{g/L}$ ，額外添加砷濃度土壤(Eh20-F)除了在水稻移植後 36 天砷濃度有小幅下降的趨勢，基本上砷濃度均在 200 $\mu\text{g/L}$ 左右。平鎮原始砷濃度土壤(Pc10)在兩種水分管理下，孔隙水砷濃度為 3~7 $\mu\text{g/L}$ (圖 9b)，濃度相當低接近儀器偵測極限值，外添加砷濃度土壤(Pc40)孔隙水砷濃度隨時間下降，飽和處理從 34 $\mu\text{g/L}$ 下降至 7 $\mu\text{g/L}$ ，浸水處理則是從 40 $\mu\text{g/L}$ 下降至 20 $\mu\text{g/L}$ ，在最大分蘗期後(57 DAT)飽和水分管理砷濃度均低於浸水水分管理。

在兩種性質差異極大之土壤，飽和水分處理均能降低孔隙水中的砷濃度。黃(2013)同樣使用二林土壤且砷濃度為 35 mg/kg ，飽和處理使孔隙水砷濃度約為 100 $\mu\text{g/L}$ ，低於浸水處理 700 $\mu\text{g/L}$ ，且能顯著降低植體內砷濃度，在選用之五種水分管理下飽和處理為推薦之土壤水分管理方法。雖然飽和水分處理能有效降低孔隙水砷濃度，但田間水分維持飽和狀態管理不易，只單靠人工定時澆水，受氣候及植物蒸發散之影響大，表面只覆蓋薄薄水層，表層水容易被蒸乾，可能使植物產生水分逆境，抑制其生長發育。若結合自動噴灌系統來維持飽和水分境況也不失為一個好辦法，在義大利西南部利用噴灌灌溉(sprinkler irrigation)田間之稻米至少長達 7 年，與當地傳統之深水灌溉比較之下，7 年噴灌灌溉處理可以顯著降低穀粒中砷濃度，兩種灌溉方式使穀粒砷濃度相差 0.41 mg/kg (Moreno-Jimenez *et al.*, 2014)。



Xu *et al.*(2008)指出在相同水分管理下，土壤添加 As(III)或 As(V)對土壤孔隙水砷物種的組成比例及總砷濃度無顯著差異，而不同水分管理下，浸水處理比通氣排水處理(aerobic)孔隙水砷濃度高出 4~16 倍，As(V)和 DMA 濃度都低於 10 $\mu\text{g/L}$ ，砷物種以 As(III)為主，而 As(III)以不帶電之 H_3AsO_3 分子形式存在，藉著分子間微弱的吸引力吸附在土壤表面，容易被脫附出移動性較高，使得浸水處理下孔隙水砷濃度較高。另外，也會使吸附在鐵氧化物上的 As(V)被還原成 As(III)釋出，又或者是鐵氧化物在浸水狀態下被還原溶解，使吸附其上的砷釋出至孔隙水中(Xu *et al.*, 2008)。其中，微生物也扮演著重要的角色，微生物利用砷酸還原酶(例如 Ars C)將 As(V)還原成 As(III)(Bhattacharjee and Rosen, 2007)，Yamaguchi *et al.* (2011)研究顯示被 γ 射線處理過的土壤，儘管土壤氧化還原電位範圍使砷物種以 As(III)為主，仍不會將五價砷還原成三價砷。然而，如果土壤同時受鎘和砷污染，利用田間水分管理降低植體內砷濃度就更困難且可能造成鎘米產生，因為鎘在土壤浸水下以低溶解度的硫化鎘(CdS)沉澱，在通氣好氧轉變為可溶態的 CdSO_4 ，使得鎘和砷在水分管理上有相反的反應(Arao *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2013)。

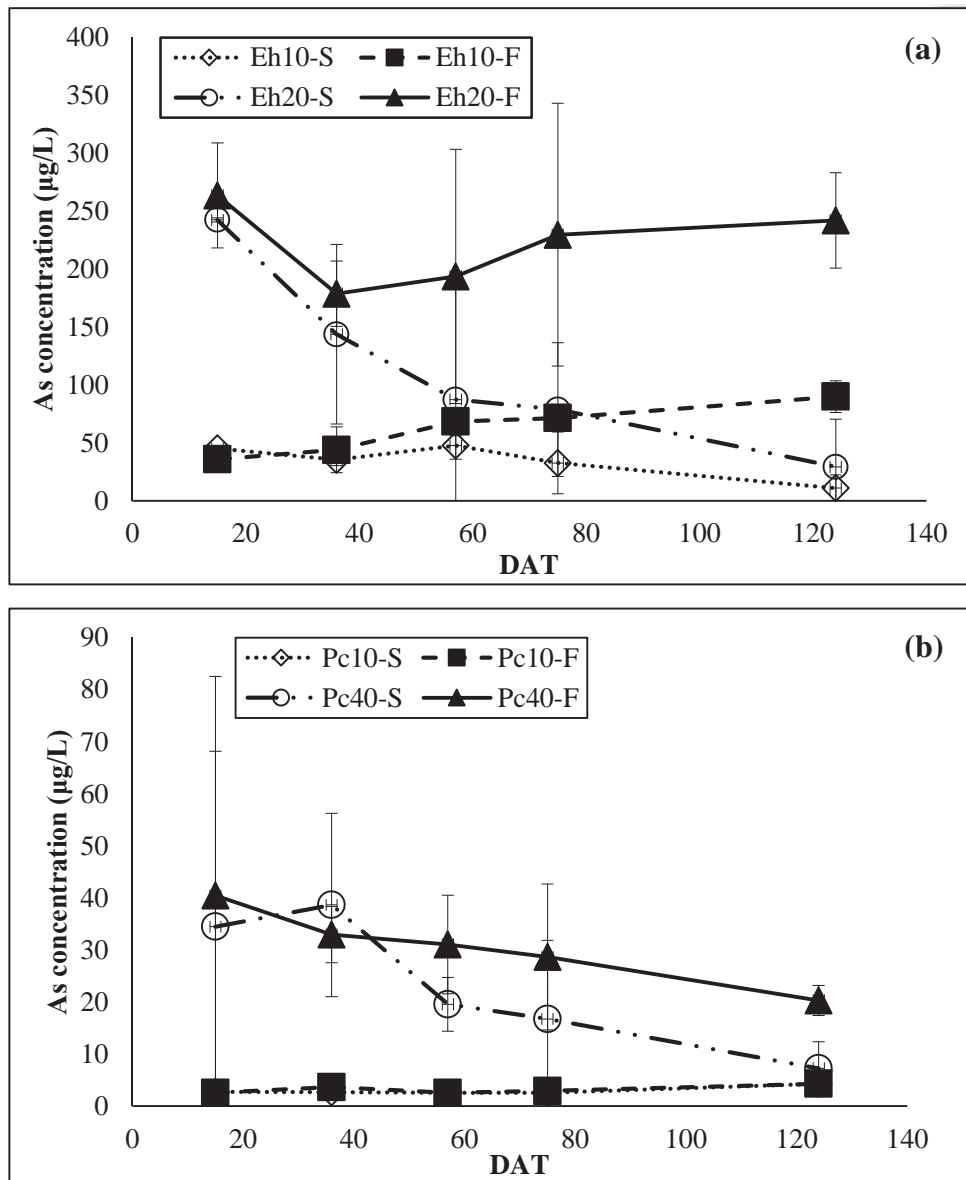


圖 9、水稻生長期間二林(a)和平鎮(b)土壤在兩種水管理處理(saturating, flooding)下孔隙水砷濃度的變化。(n=3) 二林土壤(Eh); 平鎮土壤(Pc); 飽和處理(S); 浸水處理(F)。

Fig. 9 As concentration in soil pore water under two water management (saturating, flooding) during the rice growing period. (a) Eh soil; (b) Pc soil. (n=3) Erlin soil (Eh); Pinchen soil (Pc); saturating treatment (S); flooding treatment(F).

4.2.3 添加磷肥對土壤孔隙水砷和磷濃度的變化

圖 10 為三種磷肥處理對孔隙水砷濃度的變化。受砷污染之二林土壤(Eh20)飽和處理下，孔隙水砷濃度隨著水稻種植時間有下降的趨勢，磷肥對孔隙水砷濃度結果無太大差異(圖 10a)。浸水處理下，水稻生長初期三種磷肥處理孔隙水砷濃度在 200 ~ 250 $\mu\text{g/L}$ ，後期以添加 6 倍磷肥處理孔隙水砷濃度略高於其他兩組磷肥處理(圖 10b)。平鎮土壤在飽和處理下，在 15 DAT 孔隙水砷濃度為 6P > 3.5P > 1P，之後隨時間而降低，而浸水處理孔隙水砷濃度趨勢與飽和處理相同(圖 10c, d)。

在生長初期磷肥添加使孔隙水砷濃度增加，因為磷酸根會去交換出吸附在土壤表面上的砷酸根，使砷的移動性增加，林(2008)指出添加磷濃度範圍為 20 ~ 100 mg/kg，添加濃度越高脫附之砷含量越高，兩者呈直線正相關。到生長後期，除了二林土壤浸水處理以外，其餘處理砷濃度皆隨時間下降，可能在土壤中仍有吸附磷的位置，使磷不會置換出在土壤中的砷。另一方面，本研究添加磷肥種類為磷酸二氫鈣，在鹼性環境下的二林土壤砷可能與磷鈣形成共沉澱，限制砷的移動性(Neupane and Donahoe, 2013)。相同土壤不同水分處理下，均是飽和水分處理孔隙水砷濃度低於浸水處理，表示添加磷肥並不會影響水分管理的結果。

兩種土壤在飽和處理下孔隙水磷濃度的變化趨勢與砷濃度相似，在 15 DAT 孔隙水磷濃度為 6P > 3.5P > 1P，之後隨時間而降低，二林土壤磷濃度約維持在 0.5 mg/L，平鎮土壤則是約為 1 mg/L(圖 11a, c)。同種土壤不同水分管理的比較下，浸水處理孔隙水磷濃度並無高於飽和處理，與預期有所不同，理論上在浸水狀態鐵的還原溶解會使磷的移動性增加，但是卻沒有觀察到此現象，可能是土壤仍有吸附磷的空間，又或者是水稻根吸收磷濃度的速度大於土壤釋出的磷濃度，使孔隙水磷濃度仍維持低濃度。另外，磷和砷是以配位基交換吸持在土壤膠體表面，會隨時間逐漸包埋入土壤膠體內部(蘇，2012)，使得不易被抽取出，在孔隙水取樣上造成誤差，也可能抽取到較低濃度的表層水，都會使磷濃度被低估。

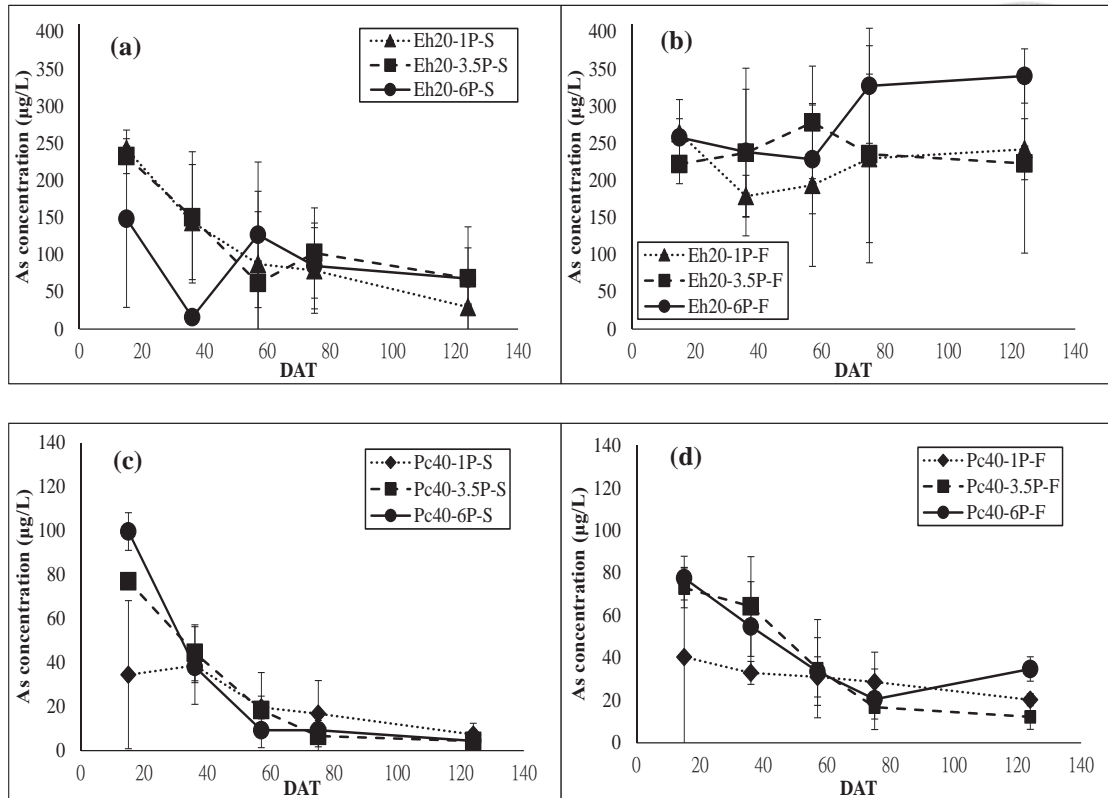


圖 10、水稻生長期間三種磷肥處理土壤對孔隙水砷濃度的變化。(a)二林土壤飽和處理;(b)二林土壤浸水處理;(c)平鎮土壤飽和處理;(d)平鎮土壤浸水處理。(n=3) 二林土壤(Eh); 平鎮土壤(Pc); 飽和處理(S); 浸水處理(F)。

Fig. 10 As concentration in soil pore water under three phosphorus treatment during the rice growing period. (a) Saturating water management in Eh soil; (b) Flooding water management in Eh soil; (c) Saturating water management in Pc soil; (d) Flooding water management in Pc soil. (n=3) Erlin soil (Eh); Pinchen soil (Pc); saturating treatment (S); flooding treatment (F).

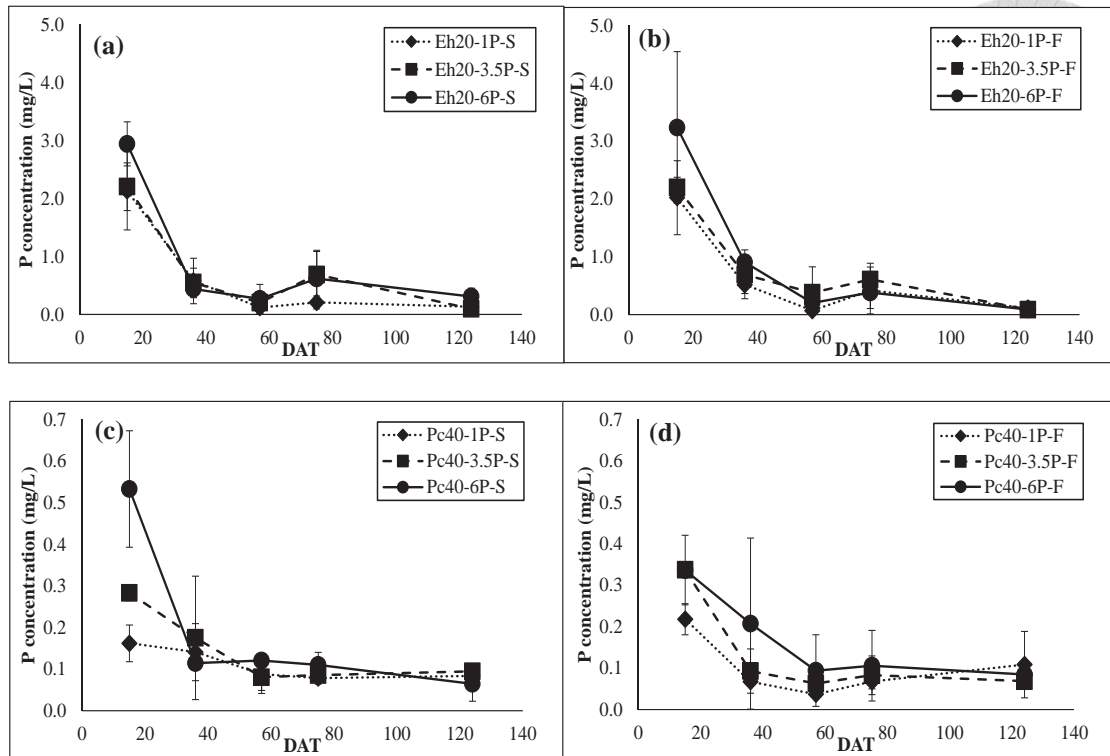


圖 11、水稻生長期間三種磷肥處理土壤對孔隙水磷濃度的變化。(a)二林土壤飽和處理; (b)二林土壤浸水處理; (c)平鎮土壤飽和處理; (d)平鎮土壤浸水處理。(n=3) 二林土壤(Eh); 平鎮土壤(Pc); 飽和處理(S); 浸水處理(F)。

Fig. 11 The P concentration in soil pore water under three phosphorus treatment during the rice growing period. (a) Saturating water management in Eh soil; (b) Flooding water management in Eh soil; (c) Saturating water management in Pc soil; (d) Flooding water management in Pc soil. (n=3) Erlin soil (Eh); Pinchen soil (Pc); saturating treatment (S); flooding treatment (F).

4.2.4 水分管理對土壤孔隙水鐵濃度的變化

許多文獻指出鐵是控制土壤中砷移動性重要的因子之一(Takahashi *et al.*, 2004; Violante *et al.*, 2002; Geng *et al.*, 2005; Yamaguchi *et al.*, 2011)。二林土壤水稻種植初期(15 DAT)，孔隙水鐵濃度約為 10 mg/L，並隨時間持續上升，到開花抽穗期(57 DAT)後開始有下降的趨勢，在 124 DAT 浸水處理孔隙水鐵濃度約為 30 mg/L，飽和處理約為 5 mg/L，大致上浸水處理的孔隙水鐵濃度高於飽和處理，且原始砷濃度土壤鐵濃度略高於受砷污染土壤(圖 12a)。平鎮土壤水稻種植初期(15 DAT)孔隙水鐵濃度約為 250 ~ 300 mg/L，之後隨時間而有下降的趨勢，浸水處理下降至 120 ~ 190 mg/L，飽和處理則下降至 7 ~ 23 mg/L，同樣也是浸水處理的孔隙水鐵濃度高於飽和處理的趨勢(圖 12b)。

在水稻種植初期(15 DAT)，二林土壤氧化還原電位小於-100 mV(圖 8a)，依據鐵還原半反應(pH 7)為 $FeOOH + e^- + 3H^+ = Fe^{2+} + 2H_2O$ ，還原電位約為 170 mV，故此時鐵會被還原溶解被釋出，使孔隙水鐵濃度上升。57 DAT 後孔隙水鐵濃度下降，可能因為產生次生礦物(例如菱鐵礦, Siderite)沉澱，這些新轉變的次生礦物提供吸附位置，抑制砷被釋出(Yamaguchi *et al.*, 2011)。也可能因為水稻生長至後期根系發達，根部通氣組織釋出氧氣，從根圈擴散至土壤中(bulk soil)，使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 在根部形成鐵膜，使吸附砷於鐵膜上(Chen *et al.*, 2005)。另一方面，開花抽穗期(57 DAT)後，浸水土壤之土壤氧化電位約為-200 mV，依據硫的還原半反應(pH 7)為 $SO_4^{2-} + 9H^+ + 6e^- = HS^- + 4H_2O$ ，還原電位約為-160 mV，故此時硫會被還原(S^{2-})，可能與砷形成沉澱，降低砷的移動性。二林土壤孔隙水砷與鐵濃度的變化並無完全一致，無法單以鐵濃度變化解釋孔隙水砷濃度的情形，張(2012)結果顯示二林土壤孔隙水砷濃度變化與錳濃度變化相似，錳可能為主要控制砷有效性之重要因子。

平鎮土壤孔隙水砷與鐵的趨勢相近，均隨時間而下降，鐵的型態雖然並非以表面積大之無定型鐵為主，但是游離鐵含量高，對砷的移動性影響大。孔隙水鐵

濃度持續下降的原因，可能是產生砷、鐵、黏粒三者形成之錯合物(As-Fe-OM complexes)，而本試驗之平鎮土壤有機質達 2.3%，也可能形成砷、有機質、黏粒之膠體粒子(As-OM-clay particles)產生，使孔隙水砷和鐵濃度降低(Sharma and Kappler, 2011)。因為平鎮土壤含有豐富之鐵含量以及質地為黏粒，具有較多吸附位置將砷吸持在土壤固相上，即使平鎮砷污染土壤(Pc40)的土壤砷濃度是二林砷污染土壤(Eh20)的兩倍，孔隙水砷濃度仍是比較低，對砷具有高緩衝力。

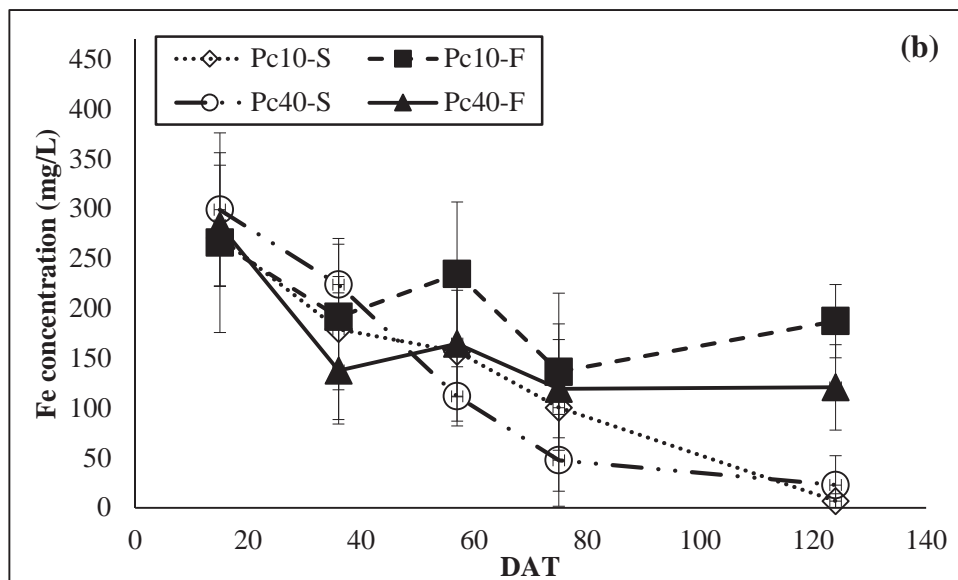
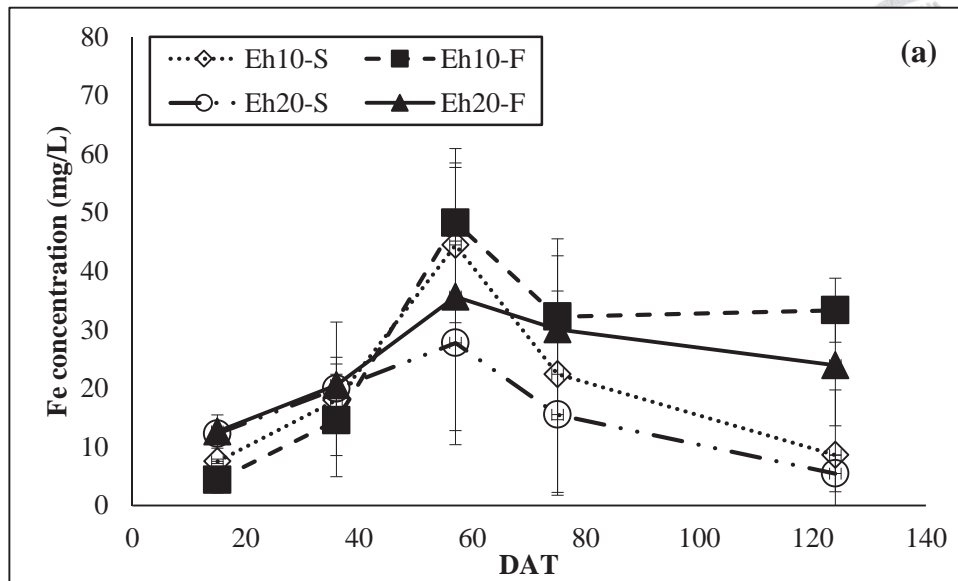


圖 12、水稻生長期間二林(a)和平鎮(b)土壤在兩種水管理處理(saturating, flooding)下孔隙水鐵濃度的變化。(n=3) 二林土壤(Eh); 平鎮土壤(Pc); 飽和處理(S); 浸水處理(F)。

Fig. 12 Fe concentration in soil pore water under two water management (saturating, flooding) during the rice growing period. (a) Eh soil; (b) Pc soil. (n=3) Erlin soil (Eh); Pinchen soil (Pc); saturating treatment (S); flooding treatment (F).

4.4 穀粒及稻藁產量

結果顯示稻藁產量僅原始砷濃度平鎮土壤磷肥處理有顯著差異($p<0.05$)以外，其餘均無顯著差異(表 7)，以最小差異測驗法(LSD)進行處理均值的比較($p<0.05$)，在原始砷濃度平鎮土壤浸水處理下，磷處理為 3.5 P 有較高的產量(表 9)。而水分管理及磷肥處理對穀粒產量無顯著的影響(表 8、表 10)。

由孔隙水砷濃度結果顯示平鎮土壤對砷具有高緩衝力，砷濃度低於二林土壤，推測種植在平鎮土壤的水稻有較低的砷濃度，且較不易遭受毒害而減產，但水稻種植在平鎮土壤的稻藁及穀粒產量卻低於二林土壤。可能是因為二林原始土壤肥力高，而平鎮土壤吸附位置多容易吸持養分，使得水稻種植在二林土壤有較高的產量。

本研究顯示水分管理與磷肥處理對穀粒及稻藁產量影響不大。在水分管理方面，黃(2013)研究結果顯示水稻種植在二林土壤，四種水分處理與對照組相比穀粒產量均無顯著差異，稻藁處理僅有 F/A 處理與對照組相比有減產的差異，張在 2012 年也有相似的結果，水分管理對種植在二林及平鎮土壤的稻藁產量無顯著差異，表示水分管理對水稻的產量影響有限。而磷肥處理方面，Fageria *et al.* (2014) 探討六種磷肥施用對早稻增產之效率，結果顯示六種磷肥效率依序為 PMAP (polymer-coated MAP) > SSP (simple superphosphate) = MAP (monoammonium phosphate) > PSSP (polymer-coated SSP) > TSP (triple superphosphate) > PTSP (polymer-coated TSP)，且添加上述六種磷肥皆使早稻之株高、產量、根長、千粒重顯著增加，而此結果與本研究結果有所差異，推測施用的磷肥($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)在鹼性環境下的二林土壤，可能形成 Ca-Pi-As 礦物的共沉澱(Neupane and Donahoe, 2013)，而在平鎮土壤可能被黏粒及含鐵礦物所吸持，抑制植物吸收磷。

表 7、稻藁產量複因子分析。

Table. 7 Two-way ANOVA on the yields of straw between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
-----Main effects-----				
P fertilizer (P)	n.s.	n.s.	*	n.s.
Water management (WM)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
P x WM	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

表 8、穀粒產量複因子分析。

Table. 8 Two-way ANOVA on the yields of grain between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
-----Main effects-----				
P fertilizer (P)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Water management (WM)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
P x WM	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

表 9、不同盆栽試驗試驗處理組合下之水稻稻藁產量(乾重)。(n=3, mean ± std)不同大寫字母表示在飽和處理下，添加磷肥有顯著差異；不同小寫字母表示在浸水處理下，添加磷肥有顯著差異；有星號(*)表示同種磷肥處理下，水分處理有顯著差異($p<0.05$)。

Table. 9 The biomass of straw (dry weight). Different letter represents the significance difference between different treatments.

	Straw yield (g/pot)							
	Eh				Pc			
	10 mg As/kg		20 mg As/kg		10 mg As/kg		40 mg As/kg	
	Saturating	Flooding	Saturated	Flooding	Saturating	Flooding	Saturating	Flooding
1 P	20.1 ± 3.1	17.3 ± 3.2	20.6 ± 0.7	21.2 ± 2.5	15.1 ± 1.8	16.7 ± 4.4 ^b	14.4 ± 5.2	14.1 ± 2.7
3.5 P	20.6 ± 5.5	18.5 ± 1.0	20.6 ± 2.1	17.2 ± 6.7	20.6 ± 3.5	24.9 ± 0.9 ^a	20.2 ± 4.6	21.7 ± 5.8
6 P	13.4 ± 1.5	17.4 ± 2.7	15.6 ± 3.6	18.9 ± 1.9	19.6 ± 7.3	19.4 ± 2.0 ^{ab}	17.8 ± 3.8	17.2 ± 3.6

表 10、不同盆栽試驗試驗處理組合下之水稻穀粒產量(乾重)。(n=3, mean ± std) 不同大寫字母表示在飽和處理下，添加磷肥有顯著差異；不同小寫字母表示在浸水處理下，添加磷肥有顯著差異；有星號(*)表示同種磷肥處理下，水分處理有顯著差異。(p<0.05)

Table. 10 The biomass of grain (dry weight). Different letter represents the significance difference between different treatments.

	Rice yield (g/pot)							
	Eh				Pc			
	10 mg As/kg		20 mg As/kg		10 mg As/kg		40 mg As/kg	
	Saturating	Flooding	Saturated	Flooding	Saturating	Flooding	Saturating	Flooding
1 P	16.5 ± 3.7	13.5 ± 3.8	17.2 ± 3.4	16.7 ± 1.1	5.61 ± 3.3	7.20 ± 6.9	6.81 ± 5.8	2.55 ± 0.7
3.5 P	16.6 ± 4.8	16.6 ± 1.9	13.6 ± 1.5	12.8 ± 2.7	10.3 ± 5.2	13.8 ± 3.6	11.3 ± 3.8	7.04 ± 3.3
6 P	12.5 ± 1.2	15.8 ± 2.6	16.3 ± 2.1	15.6 ± 4.6	16.92 ± 6.7	7.91 ± 3.7	9.66 ± 4.4	5.76 ± 0.8

4.5 稻藁砷濃度

二林原始(Eh10)及砷污染土壤(Eh20)稻藁砷濃度分別為 4.4 ~ 9.3 mg/kg 及 8.1 ~ 12.2 mg/kg(圖 13a, b)，整體來看，種植在二林土壤水稻稻藁砷濃度在磷肥及水分處理下均無顯著差異(表 11)，雖然飽和處理稻藁砷濃度均低於浸水處理，但僅在原始砷濃度土壤並添加 6 倍磷肥處理有顯著降低，而添加磷肥並無顯著的效果。平鎮原始(Pc10)及砷污染土壤(Pc40)稻藁砷濃度分別為 0.67 ~ 2.01 及 6.2 ~ 10.7 mg/kg(圖 13c, d)，ANOVA 分析結果顯示，不論土壤有無砷污染水分管理對稻藁砷濃度均有顯著的影響($p < 0.05$)，飽和處理使稻藁砷濃度顯著低於浸水處理，磷肥處理對平鎮原始砷濃度土壤稻藁砷濃度無顯著影響，而在平鎮污染土壤磷處理和水分管理交互效應顯著($p < 0.05$)，表示兩種處理彼此之間有交互作用(表 11)，圖 13d 顯示磷肥處理在飽和處理下顯著降低稻藁砷濃度，但在浸水處理卻沒有此結果，因此添加磷肥對稻藁砷濃度之影響會隨著水分管理處理變化而有所不同的表現。

人類並不會直接食用稻藁而攝入砷，而稻藁常被當作牛隻的飼料，如果稻藁中砷濃度高，還是有機會經由食用牛肉或牛奶間接的攝入砷(Abedin *et al.*, 2012a)。利用水分管理能降低稻藁砷濃度，但效果隨土壤性質而有所增減。本研究選用兩種土壤特性差異極大之土壤，水分管理對二林土壤無顯著之效果，平鎮土壤飽和處理則能顯著降低稻藁砷濃度，而在孔隙水的結果顯示(圖 9)，飽和處理對孔隙水砷濃度的降低幅度為二林大於平鎮土壤，表示植體砷濃度結果與孔隙水砷濃度結果不太相符，雖然孔隙水中的砷濃度為土壤砷有效性的重要指標之一，但砷從土壤釋出至植體吸收的傳輸途徑會受到土壤性質、土壤微生物、植物吸收砷的形式及物種等因子的影響，可能都是使兩者結果不符的變數。

磷肥處理對稻藁砷濃度結果不顯著，僅在飽和水分處理下六倍磷肥處理，可使受污染之平鎮土壤稻藁砷濃度顯著下降，在此狀態下磷可能與 As(V)產生競爭吸收，抑制水稻根部吸收砷(Meharg and Macnair, 1992; Wang *et al.*, 2009; Talukder *et al.*, 2012; Jiang *et al.*, 2014)。在二林土壤添加磷肥無顯著降低稻藁砷濃度，以

土壤的氧化還原電位和 pH 推測孔隙水中的砷物種仍以 As(III)為主，而磷不與 As(III)產生競爭吸收(Abedin *et al.*, 2012a)。另外，添加磷肥可能有不同之結果，Bolan *et al.* (2013)結果顯示添加磷肥在砷污染土壤中，反而顯著增加印度芥菜地上部的砷濃度，根部的砷濃度則無一致性的趨勢，因為在土壤中磷會與吸附在土壤的砷進行離子交換反應，增加植體對砷的吸收和累積(Hossain *et al.*, 2009; 楊，2012a; Brackhage *et al.*, 2014)。

表 11、稻藁砷濃度複因子分析。

Table. 11 Two-way ANOVA on As concentration of straw between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
	-----Main effects-----			
P fertilizer (P)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Water management (WM)	n.s.	n.s.	*	***
P x WM	n.s.	n.s.	n.s.	*

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

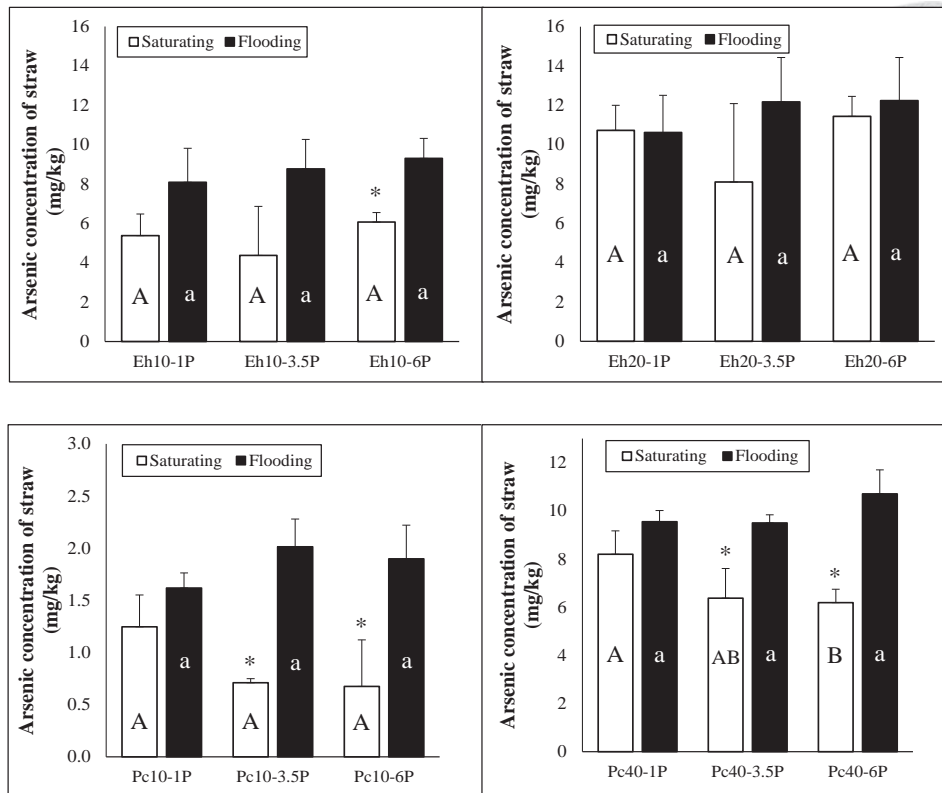


圖 13、兩種土壤在兩種水管理及三種磷肥處理下稻藁砷濃度。(a)二林土壤原始砷濃度土壤；(b)二林土壤砷污染土壤；(c)平鎮土壤原始砷濃度土壤；(d)平鎮土壤砷污染土壤。(n=3) 不同大寫字母表示在飽和處理下，添加磷肥有顯著差異；不同小寫字母表示在浸水處理下，添加磷肥有顯著差異；有星號(*)表示同種磷肥處理下，水分處理有顯著差異。(p<0.05)

Fig. 13 As concentration of straw under two water management and three phosphorus treatment in two soils. (a) Eh soil without spiking arsenic; (b) Eh soil with spiking arsenic; (c) Pc soil without spiking arsenic ;(d) Pc soil with spiking arsenic. (n=3) Different letter represents the significance difference between different treatments.

4.6 糙米總砷濃度

二林土壤糙米砷濃度介於 0.2 ~ 0.3 mg/kg，ANOVA 結果顯示水分管理及磷肥處理均無顯著差異(表 12)，與稻藁結果相符。而水分管理對平鎮土壤有顯著差異($p < 0.001$)，飽和處理下能顯著降低糙米總砷濃度，總砷濃度為 0.2 ~ 0.6 mg/kg，浸水處理則為 0.6 ~ 1.6 mg/kg，磷肥處理在平鎮原始砷濃度土壤有顯著差異($p < 0.05$)，但在飽和處理下添加磷肥並無顯著降低糙米總砷濃度(圖 14)。

由稻藁和糙米砷濃度關係圖(圖 15)可以發現平鎮糙米砷濃度是比二林高出許多的，但是孔隙水及稻藁砷濃度卻是低於二林(圖 9、圖 13)，Khan *et al.* (2012) 年指出土壤孔隙水砷濃度與稻藁砷濃度相關，但與糙米砷濃度則無相關性存在，顯示砷傳輸至穀粒途徑之複雜，於是 Zhao *et al.* (2012) 利用放射性元素同位素標定 ^{73}As ，來追蹤砷在植體內的傳輸情形，結果顯示以水耕栽培水稻有 10% 的砷會被根部傳輸至地上部，地上部吸收 3.3% 的砷會再被傳輸至穀粒中，莖部吸收 3.9% 的砷被傳輸至穀粒中，劍葉吸收 2 ~ 3% 的砷被傳輸至穀粒中。然而，一旦砷進入植體內，就有可能將砷傳輸至穀粒累積，Bogdan *et al.* (2012) 分別以三個添加砷的時間觀察穀粒吸收砷的情形，分別是抽穗前添加砷、抽穗後添加砷、持續添加砷至成熟期，結果顯示稻殼內的砷濃度依序為抽穗前 < 抽穗後 < 持續，麩皮(bran)為抽穗前 = 抽穗後 < 持續，白米則無顯著差異，表示即使未在穀粒充實期添加砷，植體內仍是將砷傳輸至穀粒當中，而磷在砷傳輸至穀粒的過程扮演重要的角色。在水稻植體內，As(V)與磷酸、As(III)與矽酸使用相同的傳輸途徑，Norton *et al.* (2010) 研究顯示地上部矽濃度與砷濃度成正比，與穀粒中的砷濃度無相關性，而地上部磷濃度與穀粒砷濃度成負相關，推測砷從地上部傳輸至穀粒主要利用磷酸通道而非矽酸通道。

稻米背景砷濃度在 0.08 ~ 0.20 mg/kg (Zavala and Duxbury, 2008)，故本研究種植的糙米普遍來說高出此範圍，而浸水處理使穀粒砷濃度顯著增加，在平鎮受污染土壤甚至高出澳洲、紐西蘭、德國、印度、荷蘭對穀類作物砷濃度管制標準 1 mg/kg (McLaughlin *et al.*, 2000; Norra *et al.*, 2005)。Xu *et al.* (2008) 的研究也有相

似的結果，浸水處理糙米砷濃度高出通氣排水處理(aerobic)10至15倍，使糙米砷濃度高達2 mg/kg。然而，白米中的砷濃度約比糙米低三分之一(Lombi *et al.*, 2009)，糙米中的砷主要累積在果皮(pericarp)和糊粉層(aleurone layer)，而白米中的砷主要儲存在胚乳(endosperm)，在糙米變白米的碾米過程中，會除去由種皮、果皮和糊粉層組成的米糠(麩皮)，同時也降低了穀粒中砷的濃度(Meharg *et al.*, 2008)。

表 12、糙米砷濃度複因子分析。

Table. 12 Two-way ANOVA on As concentration of brown rice between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
	-----Main effects-----			
P fertilizer (P)	n.s.	n.s.	*	n.s.
Water management (WM)	n.s.	n.s.	***	***
P x WM	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

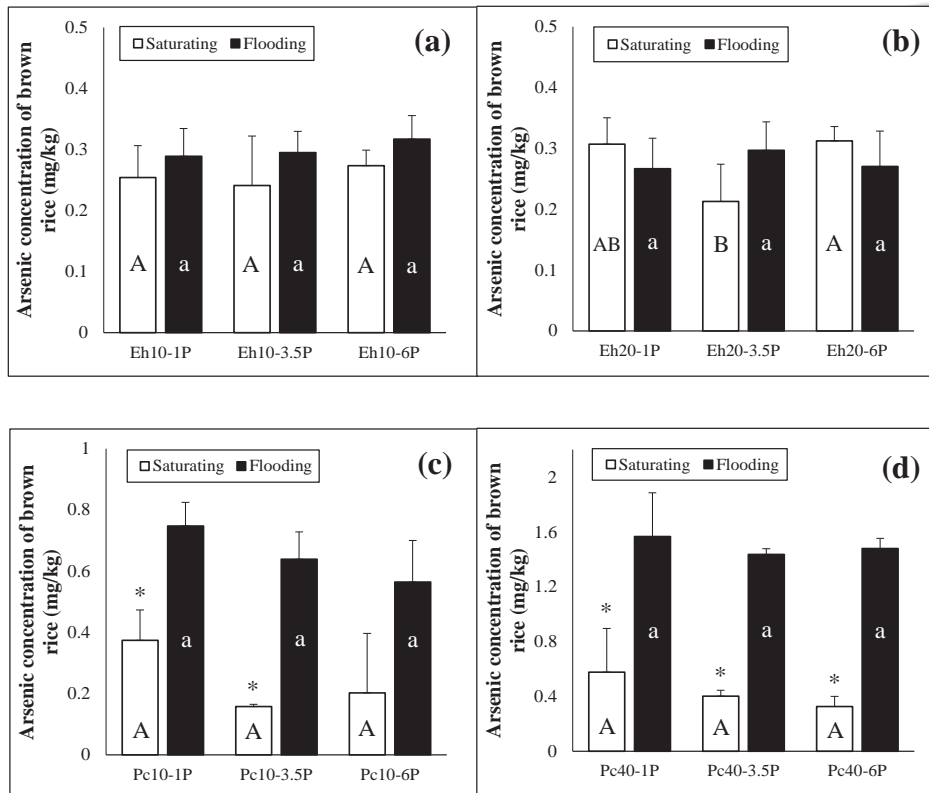


圖 14、兩種土壤在兩種水管理及三種磷肥處理下糙米砷濃度。(a)二林土壤原始砷濃度土壤；(b)二林土壤砷污染土壤；(c)平鎮土壤原始砷濃度土壤；(d)平鎮土壤砷污染土壤。(n=3) 不同大寫字母表示在飽和處理下，添加磷肥有顯著差異；不同小寫字母表示在浸水處理下，添加磷肥有顯著差異；有星號(*)表示同種磷肥處理下，水分處理有顯著差異($p < 0.05$)。

Fig. 14 As concentration of brown rice under two water management and three phosphorus treatment in two soils. (a) Eh soil without spiking arsenic; (b) Eh soil with spiking arsenic; (c) Pc soil without spiking arsenic ;(d) Pc soil with spiking arsenic. (n=3) Different letter represents the significance difference between different treatments.

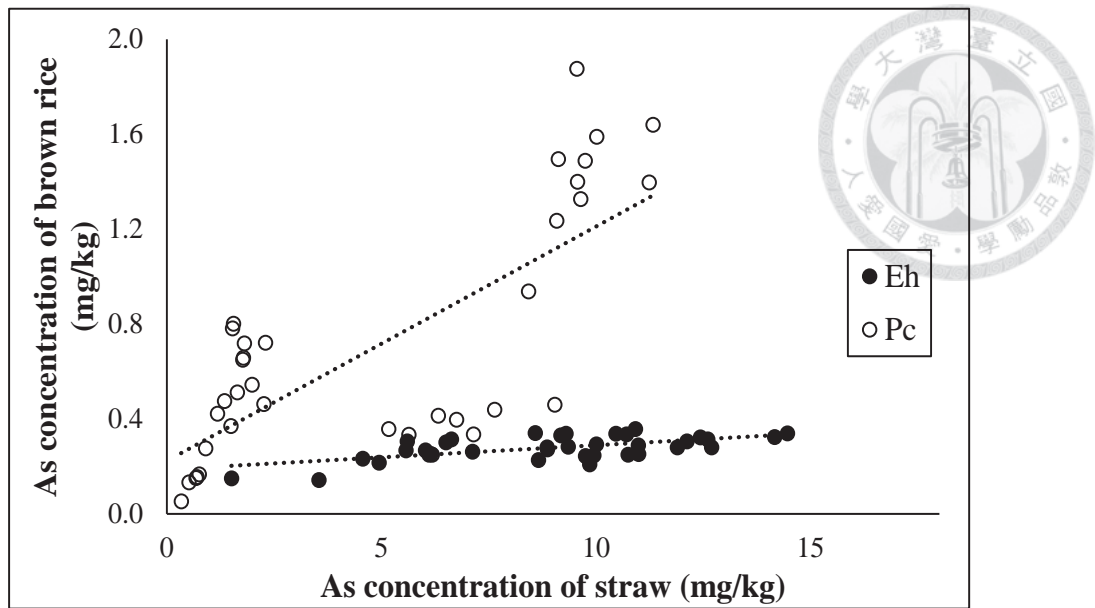


圖 15、二林(Eh)及平鎮(Pc)土壤中稻藁砷濃度和糙米砷濃度之關係。(n=36)
 Fig. 15 The relationship between arsenic concentration of straw and arsenic concentration of brown rice in Eh and Pc soil. (n=36)

4.7 糙米砷物種濃度

糙米總砷濃度($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 萃取, ICP-MS 分析)與砷物種總和濃度(0.28 M HNO_3 萃取, HPLC-ICP-MS 分析)相關性分析回收率結果為 78% (圖 16), 糙米總砷濃度與砷物種總和濃度成良好的正相關($R^2=0.98$)。陳(2014)使用相同的方法分析糙米總砷及砷物種, 整體平均回收率可達近 100%, 但本研究結果顯示糙米總砷濃度越高與砷物種總和濃度的差異就越大, 可能是因為在高砷濃度之糙米在 HPLC 分離圖譜有發現其他砷物種的存在(peak 介於 DMA 和 MMA 之間), 所以影響結果之回收率。

稻米穀粒中可同時累積無機砷和有機砷, 然而, 無機砷的毒性遠高於有機砷, 單憑測定總砷濃度已無法作為風險評估的判斷, 測定糙米中的砷物種有其必要性。兩種土壤糙米無機砷濃度(因為 As(V)濃度低於偵測極限(大約 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 故此處無機砷指的是 As(III))均在 0.2 mg/kg 左右, 在二林土壤水分管理及磷肥處理對糙米無機砷濃度均不會造成顯著差異, 在平鎮土壤水分管理對糙米無機砷濃度有顯著差異($p<0.05$)(表 13), 另一方面, 糙米中的有機砷(此處有機砷也是單指 DMA)在二林土壤原始及污染砷濃度都相當地低在 0.05 mg/kg 以內, 雖然統計上有顯著差異, 但是代表的意義不大(表 14), 而飽和處理能使平鎮土壤糙米有機砷濃度顯著降低, 飽和處理有機砷濃度低於 0.2 mg/kg , 浸水處理低砷土壤為 0.2 ~ 0.4 mg/kg , 高砷土壤則高達 0.8 ~ 1.2 mg/kg (圖 17)。

糙米砷物種的結果顯示糙米總砷濃度高, 大多是由 DMA 所貢獻, DMA 濃度與糙米總砷濃度成良好的正相關($R^2=0.97$), 而不論糙米總砷濃度為何, As(III)濃度始終維持在 0.2 mg/kg 左右(圖 18), 許多文獻也有相似的結果(陳, 2014; Ma *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2008)。已經有越來越多的文獻指出, 植物體內沒有將砷甲基化的能力, 有機砷的形成需仰賴土壤微生物利用亞砷酸甲基轉移酶將三價砷甲基化(Lomax *et al.*, 2012), 而在厭氧狀態會促進 DMA 的產生, 因此浸水狀態下 DMA 有顯著增加的情形。另外, 在土壤中添加有機質(稻藁、稻殼、生物炭等), 微生物會消耗氧氣使之分解, 更加促進土壤的厭氧狀態(陳, 2014; Jiménez *et al.*,

2014), Ma *et al.* (2014)推測厭氣微生物是將砷甲基化的主要微生物。本研究結果顯示平鎮土壤糙米砷物種累積高量的 DMA，而二林卻沒有此結果，可能是與土壤 pH 值有關。Li *et al.* (2009)研究顯示水耕液的 pH 值從 4.5 上升至 6.5，會使根部降低對未解離態 DMA⁰ 和 MMA⁰ 的吸收，且分別降低全濃度的 70% 及 35%。Zhao *et al.* (2013b)發現在酸性環境下，微生物的亞砷酸甲基轉移酶基因(arsM) copy number 有增加的現象，證明在酸性環境之下，根部吸收能力及微生物甲基化作用都會使植體內 DMA 的增加。

平鎮土壤孔隙水砷濃度低，在糙米中卻可以累積高量的 DMA，可能與砷物種的在植體內的傳輸速度有關聯。根部吸收砷的速率為無機砷大於有機砷，傳輸至地上部的速率卻是有機砷大於無機砷(Abedin *et al.*, 2002c Raab *et al.*, 2007; Norton *et al.*, 2010)。Raab *et al.* (2007)研究指出將不同的植物分別暴露在 1 mg/L 的 As(V)、DMA、MMA 水溶液裡，結果顯示根部的吸收速率範圍分別為 1.2 ~ 95 $\mu\text{g As}^{\text{V}}/\text{g}$ 、0.9 ~ 44 $\mu\text{g MMA}^{\text{V}}/\text{g}$ 、0.8 ~ 13 $\mu\text{g DMA}^{\text{V}}/\text{g}$ ，As^V 吸收速率明顯高出有機砷，但三個砷物種在地上部的濃度差異很小，甚至 DMA^V 和 MMA^V 的濃度高於 As^V，顯示有機砷傳輸速度之快。另一方面，在植體內亞砷酸(As(III))容易與含硫氫基物質(-SH, sulfhydryl)鍵結，例如與植物籍合素(PCs, phytochelatin)形成 As-PC 錯合物，並運送至液泡隔離，使無機砷的傳輸效率降低，反之，DMA 與含硫氫基物質親和力弱，故較有效率的傳輸至穀粒中(Norton *et al.*, 2010)。

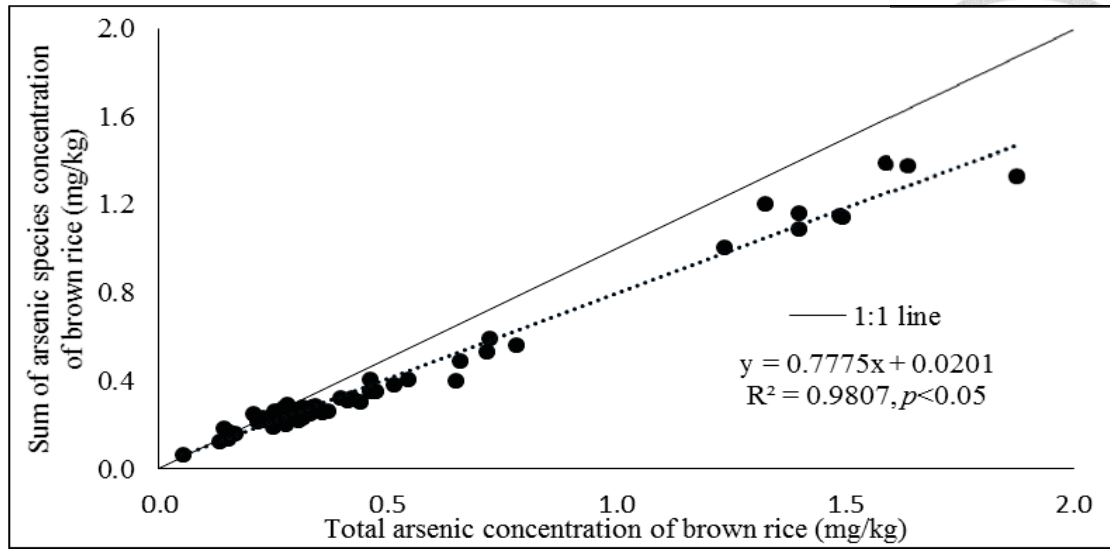


圖 16、糙米總砷濃度與砷物種加總濃度之相關性。

Fig. 16 The correlation between the concentration of total As and sum of As species in brown rice.

表 13、糙米無機砷(As(III))複因子分析。

Table. 13. Two-way ANOVA on inorganic arsenic species (As(III)) concentration of brown rice between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
-----Main effects-----				
P fertilizer (P)	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Water management (WM)	n.s.	n.s.	***	*
P x WM	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

表 14、糙米有機砷(DMA)複因子分析。

Table. 14. Two-way ANOVA on organic arsenic species (DMA) concentration of brown rice between P fertilizer and water management.

Treatments	Eh10	Eh20	Pc10	Pc40
-----Main effects-----				
P fertilizer (P)	***	n.s.	n.s.	n.s.
Water management (WM)	***	***	***	***
P x WM	*	**	n.s.	n.s.

n.s.: no significant; ***: $p < 0.001$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.05$

Eh10: 10 mg As/kg in Erlin soil; Eh20: 20 mg As/kg in Erlin soil;

Pc10: 10 mg As/kg in Pinchen soil; Pc40: 40 mg As/kg in Pinchen soil.

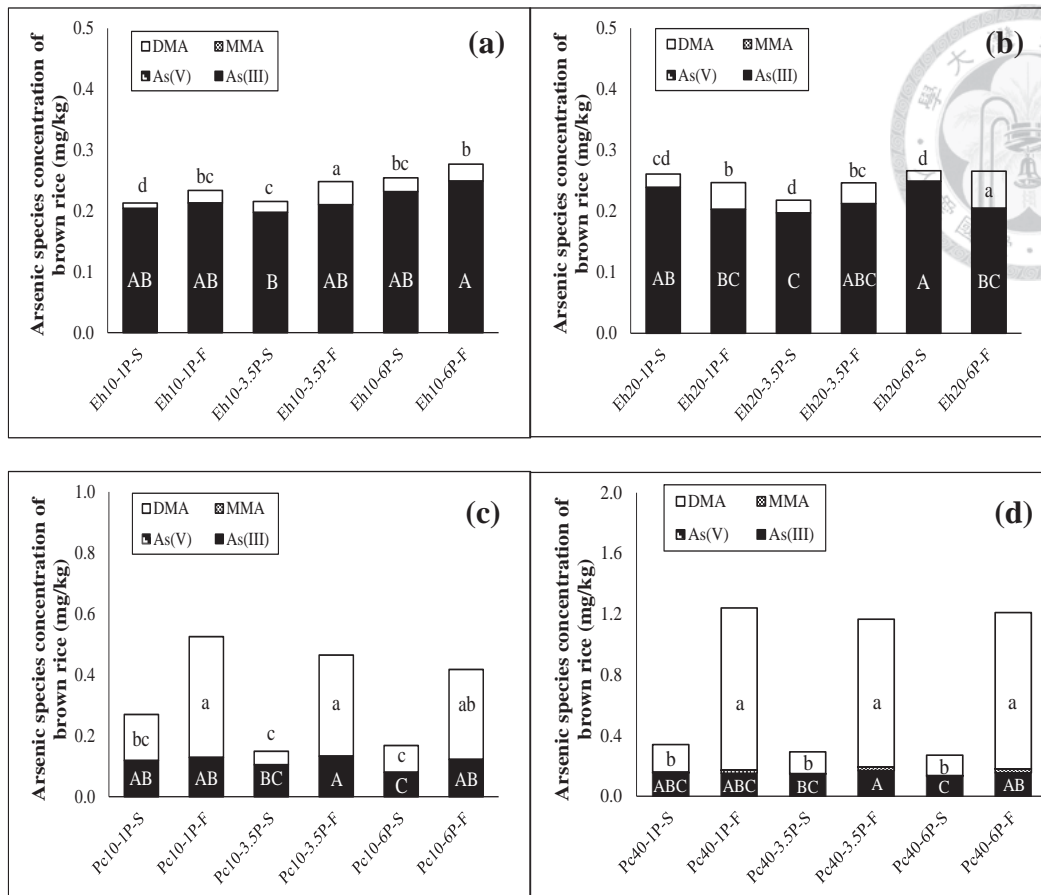


圖 17、兩種土壤在兩種水管理及三種磷肥處理下糙米砷物種濃度。(a)二林土壤原始砷濃度土壤；(b)二林土壤砷污染土壤；(c)平鎮土壤原始砷濃度土壤；(d)平鎮土壤砷污染土壤。(n=3) 不同大寫字母表示無機砷(As(III))濃度有顯著差異；不同小寫字母表示有機砷濃度(DMA)有顯著差異 ($p < 0.05$)。

Fig. 17 As species concentration of brown rice under two water management and three phosphorus treatment in two soils. (a) Eh soil without spiking arsenic; (b) Eh soil with spiking arsenic; (c) Pc soil without spiking arsenic ;(d) Pc soil with spiking arsenic. (n=3) Different letter represents the significance difference between different treatments.

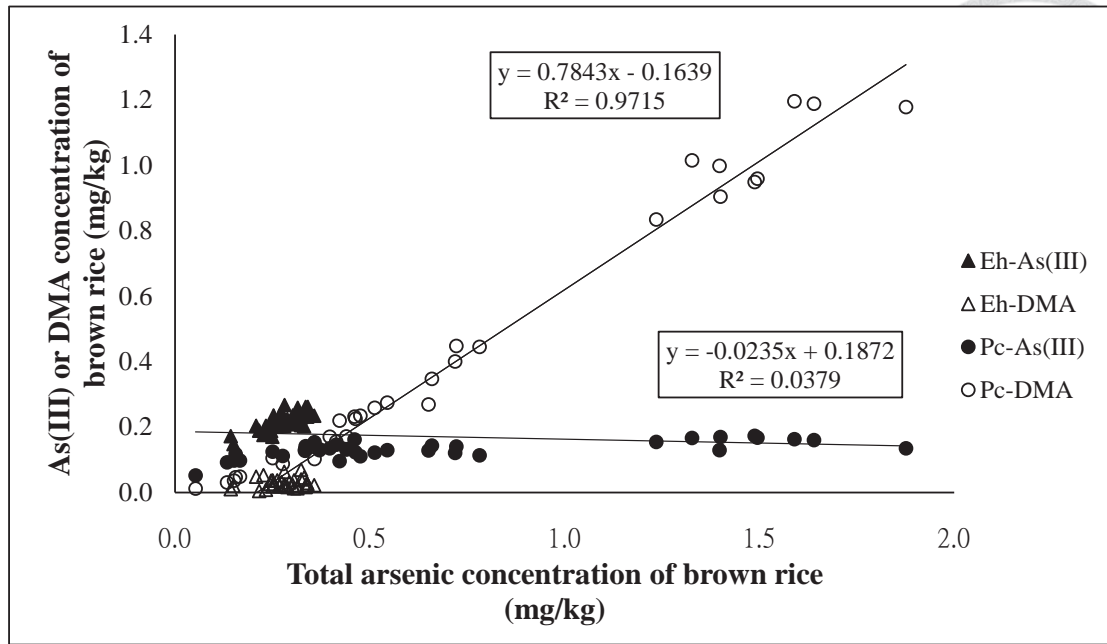



圖 18、糙米中 As(III)與 DMA 濃度對糙米總砷濃度分佈圖。

Fig. 18 The relationship between the total arsenic concentration of brown rice and the As(III)/DMA concentration of brown rice in two different soils.

4.8 糙米食用之風險評估



以總砷來看，澳洲、紐西蘭、德國、印度、荷蘭對穀類作物砷濃度管制標準為1 mg/kg (McLaughlin *et al.*, 2000; Norra *et al.*, 2005)。浸水處理下，受砷污染之平鎮土壤(Pc40)均超過此標準，並且超過80%是以毒性較低的有機砷(DMA)為主，而有機砷對人體的毒性機制至今尚未明朗。Buchet *et al.* (1981)讓自願者分別口服等量砷濃度(500 µg As)之亞砷酸鈉、MMA、DMA，四天後從自願者的尿液中量測砷物種濃度，亞砷酸鈉、MMA、DMA濃度分別占攝入之46%、78%、75%，表示有機砷降解之迅速。美國毒性物質與疾病登錄署(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)根據小鼠毒性試驗，指出人類口服暴露DMA之慢性最小風險濃度(Chronic-duration minimum risk level, MRL)為每天每公斤體重的0.2 mg/kg bw。若以台灣稻米每年每人平均消費量45 kg(假設國人體重為60 kg)，並以此研究之數據為例，DMA濃度範圍在0.01 ~ 1.07 mg/kg去計算，結果為每天攝取 $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-5}$ mg/kg bw的DMA，占MRL的0.01 ~ 1%，表示透過食用稻米攝入有機砷使人體產生危害的風險是相當低的，但仍需進一步之研究。

另一方面，毒性較強之無機砷已明確指出對人體具有致癌性，WHO訂定每人每週每公斤體重攝食無機砷最大容許限值(PTWI)以15 µg/kg bw為基準。以此研究之數據為例，二林土壤雖然總砷濃度較低，但無機砷占總砷之77 ~ 96%，使無機砷濃度為0.20 ~ 0.25 mg/kg，同樣也是以每年每人平均消費量45 kg去計算，結果為每週攝取2.88 ~ 3.61 µg/kg bw的無機砷(As(III))，占PTWI的19% ~ 24%，而平鎮土壤糙米無機砷濃度為0.08 ~ 0.17 mg/kg，占PTWI的7.7% ~ 16%。而聯合國國際食品法典委員會(2014)訂定白米無機砷含量不得高於0.2 mg/kg，而白米砷濃度大約是糙米砷濃度之三分之二(Lombi *et al.*, 2009)，推測本研究之白米無機砷濃度約為0.13 ~ 0.17 mg/kg，仍在安全範圍內。

五、結論

1. 相較於浸水處理，水飽和處理能使土壤氧化還原電位上升，抑制鐵的還原溶解，使土壤中的砷能吸附在鐵氧化物上，降低土壤溶液砷濃度，進而降低植體內的砷濃度，但土壤水分管理的效果隨土壤性質而有所增減。在飽和處理下，平鎮土壤(Pc10, Pc40)水稻稻藁及糙米砷濃度顯著降低，而二林土壤(Eh10, Eh20)則無顯著差異。
2. 磷肥添加對於降低植體內砷濃度並不顯著，僅在水飽和處理下，添加六倍磷肥($900 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \text{ ha}^{-1}$)使種植在受污染之平鎮土壤(Pc40)稻藁砷濃度顯著下降，糙米砷濃度雖有下降趨勢，但未達統計上顯著差異。二林土壤添加磷肥後，其稻藁糙米的砷濃度均無顯著差異，可能因為土壤孔隙水中的砷物種仍以 As(III)為主，而磷不與 As(III)產生競爭吸收。
3. 此研究之污染土壤砷濃度在 $20 \text{ mg/kg} \sim 40 \text{ mg/kg}$ 條件下(Eh20, Pc40)，糙米中的總砷濃度與 DMA 濃度呈良好的正相關($R^2=0.97$)，不論糙米總砷濃度為何，其 As(III)濃度大約維持在 0.2 mg/kg 。在土壤低 pH 且厭氣還原狀態下，促使根吸收及土壤微生物甲基化的能力，而 DMA 在植體內傳輸較快，使得砷污染平鎮土壤(Pc40)在浸水處理下，糙米砷濃度超過 1 mg/kg 。雖然 DMA 對人類的致毒性低，需要進一步的了解其機制反應，依本研究之糙米無機砷占 PTWI 的 $7.7\% \sim 24\%$ ，仍在安全食用之範圍內。

六、參考文獻



- 土壤污染監測標準。中華民國 100 年 1 月 31 日行政院環境保護署環署土字第 1000008485 號令訂定發布。
- 土壤污染管制標準。中華民國 100 年 1 月 31 日行政院環境保護署環署土字第 1000008495 號令修正發布。
- 土壤污染管制標準第五條修正草案。中華民國 102 年 12 月 16 日環署土字第 1020108990 號。
- 中華民國物流協會。2005。稻米(非有機)良好農業規範 TGAP-生產履歷制度。中華民國物流協會編印。台北市。台灣。
- 中華肥料協會。2005。作物施肥手冊。中華肥料協會編印。台北市。台灣。
- 中華人民共和國衛生部。2012。中華人民共和國國家標準。食品安全國家標準 食品中污染物限量。GB 2762—2012。
- 行政院環保署環檢所。2003。土壤中重金屬檢測方法—王水消化法。中華民國九十二年七月一日。環署檢字第 0920047102 號公告。
- 行政院農業委員會。2014。102 年我國糧食供需統計結果。
<http://www.coa.gov.tw/view.php?catid=2501861>
- 行政院農業委員會。2015。有機稻米主題館-栽培技術。
<http://kmweb.coa.gov.tw/subject/ct.asp?xItem=281853&ctNode=6615&mp=1&kpi=0&hashid=>
- 吳正宗。2010。肥料學講義。國立中興大學土壤環境科學系。台中市。台灣。
- 吳懿芳。2009。土壤溶液中砷物種分佈及轉變與其對水稻之毒害。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學研究所碩士論文。
- 吳俊宏。2014。添加磷肥於砷污染土壤中對砷釋出至土壤孔隙水中以及水稻幼苗累積砷之影響。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。
- 林浩潭、陳素文、沈季蓉、林高永。2008。磷肥施用對土壤砷脫附之影響。國

立空中大學生活科學系生活科學學報 12:61-75。



姚佩萱。2008。砷污染地區農田土壤與稻作砷含量關係之研究。國立臺灣大學生物環境系統工程學研究所碩士論文。

食米重金屬限量標準。中華民國 102 年 08 月 20 日部授食字第 1021350146 號令發布修正。

陳拱北。1974。烏腳病人的分布調查研究。台灣省衛生處委託之調查研究報告頁 7-25。

陳尊賢、蔡呈奇、許正一、賴鴻裕、崔君至、李家興。2002。土壤污染管制標準規定之探討。環保署研究報告(EPA-91-H103-02-150)。

陳建仁。2004。從台灣的砷經驗，展望世界未來。科學人 9 月號。

陳麒全。2003。台灣嘉南平原新東及錦湖兩地沉積物砷富集與釋出之研究。國立臺灣大學地質科學研究所碩士論文。

陳柏翰。2014。稻殼添加對兩種排水不良砷污染土壤中糙米砷濃度的影響。國立臺灣大學農業化學研究所碩士論文。

張正賢(譯)。1988。稻作學精要。國立編譯館編印。台北市。台灣。

張尊國、張文亮、黃文達、徐貴新、黃政恆、林景行、余東峰、蔡正勝、何君艷、林威州、曾潔明、林聖淇。2007。台北市農地土壤重金屬含砷量調查及查證計畫。台北市政府環境保護局(DEP-95-056)。

張顯嚴。2012。水管理對兩種受砷污染土壤種植水稻累積砷之影響。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學研究所碩士論文。

隋昱梅。2011。臺灣地區稻米中砷物種與鎘濃度分析探討。國立臺灣大學職業醫學與工業衛生研究所碩士論文。

畢如蓮。1995。台灣嘉南平原地下水砷生成途徑與地質環境之初步探討。國立臺灣大學地質學研究所碩士論文。

黃泰祥。2013。利用土壤水管理降低兩種砷污染土中糙米砷濃度。國立臺灣

大學農業化學研究所碩士論文。



飲用水水質標準。中華民國 103 年 1 月 9 日行政院環境保護署環署毒字第 1030001229 號令修正發布。

曾文賓。1985。含砷井水與烏腳病進展。台灣省烏腳病防治小組。烏腳病之研究報告第 23 輯。

經濟部。2007。地調所:砷鉛鐵礬礦不應是導致北投溪及關渡平原砷含量高的元凶。經濟部中央地質調查所新聞稿

<http://www.moeacgs.gov.tw/info/view.jsp?info=228>

楊玲、連娟、郭再華、張秀、杜爽爽、何興龍、趙竹青。2012a。砷脅迫下磷用對不同磷效率水稻產量、生物量以及 P、As 含量下的影響。中國農業科學。45:1627-1635。

楊嘉凌、鄭佳綺、許志聖。2012b。亞洲國家稻米生產概況。臺中區農業專訊。第 76 期。

廖健利。2010。砷污染土壤中不同化學處理方法對水稻及青梗白菜吸收砷影響。國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學研究所碩士論文。

劉振宇。2009a。淺論台灣地區含砷地下水水質特徵及其釋出機制。社團法人台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊第 31 期專題報告。

劉振宇、林清傑。2009b。水稻生長於含洛克沙砷土壤之生物累積。社團法人台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊第 31 期專題報告。

蘇紹璋、陳尊賢。2012。土壤性質與土壤改良劑對砷在土壤中的化學行為與植物有效性之影響評估。行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告 (NSC 98-2313-B-002-031-MY3)。

Abedin, M.J., Cotter-Howells, J., Meharg, A.A., 2002a. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) irrigated with contaminated water. *Plant Soil* 240:311–319.

Abedin, M.J., Cresser, M.S., Meharg, A.A., Feldmann, J., Cotter-Howells, J., 2002b. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ Sci*

Technol 36:962–968.

Abedin, M.J., Feldmann, J., Meharg, A.A., 2002c. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol* 128:1120–1128.

Agency for toxic substances and disease registry, 2007. Toxicological profile for arsenic. U.S. Department of health and human services. Atlanta, GA, USA.

Arao, T., Kawasaki, A., Baba, K., Mori, S., Matsumoto, S., 2009. Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice. *Environ Sci Technol* 43:9361–9367.

Barber S.A., 1984. Soil nutrient bioavailability: A mechanistic approach. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.

Bhattacharjee, H., Rosen, B.P., 2007. Arsenic metabolism in prokaryotic and eukaryotic microbes. pp371–406. *In*: Nies, D.H., Silver, S. (eds) *Molecular microbiology of heavy metals*. Springer, Berlin, Germany.

Bogdan, K., Schenk, M.K., 2012. Arsenic mobilization in rice (*Oryza sativa*) and its accumulation in the grains. *J Plant Nutr Soil Sci* 175:135–141.

Bolan, N., Mahimairaja, S., Kunhikrishnan, A., Choppala, G., 2013. Phosphorus-arsenic interactions in variable-charge soils in relation to arsenic mobility and bioavailability. *Sci Total Environ* 463:1154–1162.

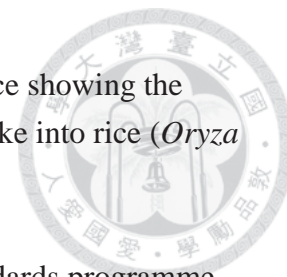
Brackhage, C., Huang, J.H., Schaller, J., Elzinga, E.J., Dudel, E.G., 2014. Readily available phosphorous and nitrogen counteract for arsenic uptake and distribution in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Sci Rep* 4:4944.

Buchet, J.P., Lauwerys, R., Roels, H., 1981. Comparison of the urinary-excretion of arsenic metabolites after a single oral dose of sodium arsenite, monomethylarsonate, or dimethylarsinate in man. *Int Arch Occ Env Hea* 48:71–79.

Cao, X., Ma, L.Q., 2004. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environ Pollut* 132:435–442.



Chen, Z., Zhu, Y.G., Liu, W.J., Meharg, A.A., 2005. Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytol* 165:91–97.



Codex alimentarius commission, 2014. Joint FAO/WHO food standards programme 37th Session. Geneva, Switzerland.

FAO, 2004. Food and agricultural organization of the United Nations-rice is life.

Gardnar, W. H., 1986. Water content. pp493–544. *In*: Klute, A. et al. (eds) Method of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr. 9. 2nd Ed. Physical and mineralogical method. Madison, WI, USA.

Gee, G.W., Bauder, J.W., 1979. Particle-size analysis by hydrometer-simplified method for routine textural analysis and a sensitivity test of measurement parameters. *Soil Sci Soc Am J* 43:1004–1007.

Halima, M.A., Majumder, R.K., Nessa, S.A., Hiroshiro, Y., Uddin, M.J., Shimada, J., Jinno, K., 2009. Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the Ganges Delta Plain, Bangladesh. *J Hazard Mater* 164:1335–1345.

Hingston, F.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss Faraday Soc* 52:334–342.

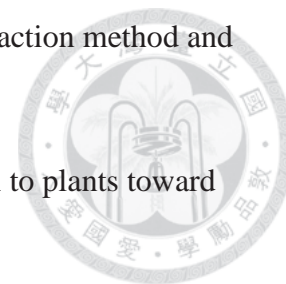
Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A., 2001. *Soil Chemistry*, 3rd Ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.

Hossain, M.B., Jahiruddin, M., Loeppert, R.H., Panaullah, G.M., Islam, M.R., Duxbury, J.M., 2009. The effects of iron plaque and phosphorus on yield and arsenic accumulation in rice. *Plant Soil* 317:167–176.

Hu, P.J., Li, Z., Yuan, C., Ouyang, Y.N., Zhou, L.Q., Huang, J.X., Huang, Y.J., Luo, Y.M., Christie, P., Wu, L.H., 2013. Effect of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities. *J Soil Sediment* 13:916–924.

Huang, J.H., Fecher, P., Ilgen, G., Hu, K.N., Yang, J., 2012. Speciation of arsenite

and arsenate in rice grain-Verification of nitric acid based extraction method and mass sample survey. *Food Chem* 130:453–459.



Hurd-Karrer, A.M., 1939. Antagonism of certain elements essential to plants toward chemically related toxic elements. *Plant Physiol* 14:9–29.

IARC, 1987. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC monograph. Vol. 1–42, Supplement 7.

Jacobs, L.W., Keeney, D.R., 1970. Arsenic-phosphorus interactions on corn. *Soil Sci Plant Analysis* 1:85–93.

Jia, H.F., Ren, H.Y., Gu, M., Zhao, J.N., Sun, S.B., Zhang, X., Chen, J.Y., Wu, P., Xu, G.H., 2011. The phosphate transporter gene *OsPht1;8* is involved in phosphate homeostasis in rice. *Plant Physiol* 156:1164–1175.

Jiang, W., Hou, Q.Y., Yang, Z.F., Zhong, C., Zheng, G.D., Yang, Z.Q., Li, J., 2014. Evaluation of potential effects of soil available phosphorus on soil arsenic availability and paddy rice inorganic arsenic content. *Environ Pollut* 188:159–165.

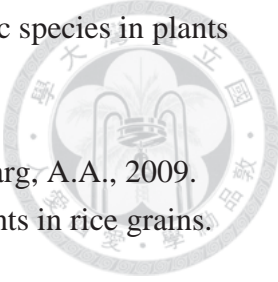
Johnson, M.O., Cohly, H.H.P., Isokpehi, R.D., Awofolu, O.R., 2010. The case for visual analytic of arsenic concentrations in foods. *Int J Env Res Pub He* 7:1970–1983.

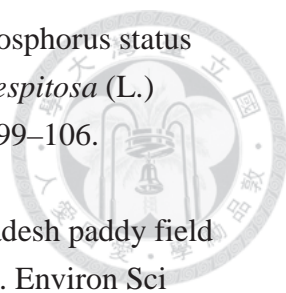
Khan, M.A., Stroud, J.L., Zhu, Y.G., McGrath, S.P., Zhao, F.J., 2010. Arsenic bioavailability to rice is elevated in Bangladeshi paddy soils. *Environ Sci Technol* 44:8515–8521.


Kirk, G., 2004. *The biogeochemistry of submerged soils*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.


Lewinska, K., Karczewska, A., 2013. Influence of soil properties and phosphate addition on arsenic uptake from polluted soils by velvetgrass (*Holcus Lanatus*). *Int J Phytoremediat* 15:91–104.

Lomax, C., Liu, W.J., Wu, L.Y., Xue, K., Xiong, J.B., Zhou, J.Z., McGrath, S.P.,

- 
- Meharg, A.A., Miller, A.J., Zhao, F.J., 2012. Methylated arsenic species in plants originate from soil microorganisms. *New Phytol* 193:665–672.
- Lombi, E., Scheckel, K.G., Pallon, J., Carey, A.M., Zhu, Y.G., Meharg, A.A., 2009. Speciation and distribution of arsenic and localization of nutrients in rice grains. *New Phytol* 184:193–201.
- Lou, L.Q., Ye, Z.H., Lin, A.J., Wong, M.H., 2010. Interaction of arsenic and phosphate on their uptake and accumulation in chinese brake fern. *Int J Phytoremediat* 12:487–502.
- Ma, R., Shen, J.L., Wu, J.S., Tang, Z., Shen, Q.R., Zhao, F.J., 2014. Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain. *Environ Pollut* 194:217–223.
- Martinez, V.D., Vucic, E.A., Becker-Santos, D.D., Gil, L., Lam, W.L., 2011. Arsenic exposure and the induction of human cancers. *J Toxicol*.
- McGeehan, S.L., Naylor, D.V., Shafii, B., 1992. Statistical evaluation of arsenic adsorption data using linear-plateau regression analysis. *Soil Sci Soc Am J* 56:1130–1133.
- Mckeague, J.A., Day, D.H., 1966. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can J Soil Sci* 46:13–22.
- McLaughlin, M.J., Hamon, R.E., McLaren, R.G., Speir, T.W., Rogers, S.L., 2000. Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Aust J Soil Res* 38:1037–1086.
- Meharg, A.A., Macnair, M.R., 1992. Suppression of the high affinity phosphate uptake system—a mechanism of arsenate tolerance in *Holcus lanatus* L. *J Exp. Bot* 43:519–524.
- Meharg, A.A., Lombi, E., Williams, P.N., Scheckel, K.G., Feldmann, J., Raab, A., Zhu, Y.G., Islam, R., 2008. Speciation and localization of arsenic in white and brown rice grains. *Environ Sci Technol* 42:1051–1057.

- 
- Meharg, A.A., Macnair, M.R., 1994. Relationship between plant phosphorus status and the kinetics of arsenate influx in clones of *Deschampsia Cespitosa* (L.) Beauv. that differ in their tolerance to arsenate. *Plant Soil* 162:99–106.
- Meharg, A.A., Rahman, M., 2003. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implications for rice contribution to arsenic consumption. *Environ Sci Technol* 37:229–234.
- Moreno-Jimenez, E., Meharg, A.A., Smolders, E., Manzano, R., Becerra, D., Sanchez-Llerena, J., Albarran, A., Lopez-Pinero, A., 2014. Sprinkler irrigation of rice fields reduces grain arsenic but enhances cadmium. *Sci Total Environ* 485:468–473.
- Meharg, A.A., Zhao, F.J., 2012. *Arsenic & Rice*. Springer, New York, USA.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron oxides removal from soils and clays byadithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Clay Miner* 7:317–327.
- Neupane, G., Donahoe, R.J., 2013. Calcium-phosphate treatment of contaminated soil for arsenic immobilization. *Appl Geochem* 28:145–154.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. pp539–579. *In* Page, A.L. et al. (eds) *Methods of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr. 9. 2nd Ed.* ASA and SSSA. Madison, WI, USA.
- Ng, J.C., Wang, J., Shraim, A., 2003, A global health problems caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52:1353–1359.
- Norra, S., Berner, Z.A., Agarwala, P., Wagner, F., Chandrasekharam, D., Stuben, D., 2005. Impact of irrigation with As rich groundwater on soil and crops: A geochemical case study in West Bengal Delta Plain, India. *Appl Geochem* 20:1890–1906.
- Norton, G.J., Islam, M.R., Duan, G.L., Lei, M., Zhu, Y.G., Deacon, C.M., Moran, A.C., Islam, S., Zhao, F.J., Stroud, J.L., McGrath, S.P., Feldmann, J., Price, A.H., Meharg, A.A., 2010. Arsenic shoot-grain relationships in field grown rice cultivars. *Environ Sci Technol* 44:1471–1477.

- 
- Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G., Mora, M.L., Meo, D.V., Jara, A.A., Violante, A., 2010. Effects of phosphorus fertilization on arsenic uptake by wheat grown in polluted soils. *J Soil Sci Plant Nut* 10:428–442.
- Quaghebeur, M., Rengel, Z., 2003. The distribution of arsenate and arsenite in shoots and roots of *Holcus lanatus* is influenced by arsenic tolerance and arsenate and phosphate supply. *Plant Physiol* 132:1600–1609.
- Raab, A., Williams, P.N., Meharg, A., Feldmann, J., 2007. Uptake and translocation of inorganic and methylated arsenic species by plants. *Environ Chem* 4:197–203.
- Raghothama, K.G., 1999. Phosphate acquisition. *Ann Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 50:665–693.
- Rahman, M.A., Hasegawa, H., Rahman, M.M., Rahman, M.A., Miah, M.A.M., 2007. Accumulation of arsenic in tissues of rice plant (*Oryza sativa* L.) and its distribution in fractions of rice grain. *Chemosphere* 69:942–948.
- Rhoades, J.D., 1996. Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. pp419–420. *In* Sparks, D.L. (eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. SSSA. Madison, WI, USA.
- Roy, W.R., Hassett, J.J., Griffin, R.A. 1986. Competitive coefficient for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils. *Soil Sci Soc Am J* 50:1176–1182.
- Rumburg, C.B., Engel, R.E., Meggitt, W.F., 1960. Effect of phosphorus concentration on the absorption of arsenate by oats from nutrient solution. *Agron J* 52:452–453.
- Ryden, J.C., Syers, J.K., Harris, F.R., 1973. *Adv Agron* 25:1–45.
- Mohanty, S., 2013. Trends in global rice consumption. Vol. 12, No.1. *Rice facts, Rice today*, IRRI. <http://irri.org/rice-today/trends-in-global-rice-consumption>
- Sahoo, P.K., Kim, K., 2013. A review of the arsenic concentration in paddy rice from the perspective of geoscience. *Geosci J* 17:107–122.

- 
- Schoof, R.A., Yost, L.J., Eickhoff, J., Crecelius, E.A., Cragin, D.W., Meacher, D.M., Menzel, D.B., 1999. A market basket survey of inorganic arsenic in food. *Food Chem Toxicol* 37:839–846.
- Sharma, P., Kappler, A., 2011. Desorption of arsenic from clay and humic acid-coated clay by dissolved phosphate and silicate. *J Contam Hydrol* 126:216–225.
- Su, S.W., Tsui, C.C., Lai, H.Y., Chen, Z.S. 2014. Food safety and bioavailability evaluations of four vegetables grown in the highly arsenic-contaminated soils. *Int J Eev Res Pub He* 11:4091–4107.
- Su, Y.H., McGrath, S.P., Zhao, F.J., 2010. Rice is more efficient in arsenite uptake and translocation than wheat and barley. *Plant Soil* 328:27–34.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K.H., Kurishima, K., Kihou, N., Yuita, K., 2004. Arsenic behavior in paddy fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environ Sci Technol* 38:1038–1044.
- Talukder, A.S.M.H.M., Meisner, C.A., Sarkar, M.A.R., Islam, M.S., Sayre, K.D., Duxbury, J.M., Lauren, J.G., 2012. Effect of water management, arsenic and phosphorus levels on rice in a high-arsenic soil-water system: II. Arsenic uptake. *Ecotox Environ Safe* 80:145–151.
- Thomas, G.W., 1996. Soil pH and soil acidity. pp.475–490. *In*: Sparks, D.L. et al. (eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. ASA and SSSA. Madison, WI, USA.
- Violante, A., Pigna, M., 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci Soc Am J* 66:1788–1796.
- Walsh, L.M., Keeney, D.R., 1975. Behavior and phytotoxicity of inorganic arsenicals in soils. *Adv Chem Ser* 7:35–52.
- Wang, L.H., Duan, G.L., 2009. Effect of external and internal phosphate status on arsenic toxicity and accumulation in rice seedlings. *J Environ Sci-China* 21:346–351.

- 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. *Anal Chim Acta* 436:309–323.
- WHO, 1989. Evaluation of certain food additives and contaminants. *In*: WHO Technical Report Series. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Vol. 776. WHO. Geneva, Switzerland.
- Williams, P.N., Raab, A., Feldmann, J., Meharg, A.A., 2007a. Market basket survey shows elevated levels of arsenic in South Central US processed rice compared to California: Consequences for human dietary exposure. *Environ Sci Technol* 41:2178–2183.
- Williams, P.N., Villada, A., Deacon, C., Raab, A., Figuerola, J., Green, A.J., Feldmann, J., Meharg, A.A., 2007b. Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley. *Environ Sci Technol* 41:6854–6859.
- Woolson, E.A., Axley, J.H., Kearney, P.C., 1973. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: Effect of time and phosphorus. *Soil Sci Soc Am Proc* 37:254–259.
- Wu, Z.C., Ren, H.Y., McGrath, S.P., Wu, P., Zhao, F.J., 2011. Investigating the contribution of the phosphate transport pathway to arsenic accumulation in rice. *Plant Physiol* 157:498–508.
- Xu, X.Y., McGrath, S.P., Meharg, A.A., Zhao, F.J., 2008. Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation. *Environ Sci Technol* 42:5574–5579.
- Yamaguchi, N., Nakamura, T., Dong, D., Takahashi, Y., Amachi, S., Makino, T., 2011. Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution. *Chemosphere* 83:925–932.
- Zavala, Y.J., Duxbury, J.M., 2008. Arsenic in rice: I. Estimating normal levels of total arsenic in rice grain. *Environ Sci Technol* 42:3856–3860.
- Zhao, F.J., Harris, E., Yan, J., Ma, J.C., Wu, L.Y., Liu, W.J., McGrath, S.P., Zhou, J.Z., Zhu, Y.G., 2013a. Arsenic methylation in soils and its relationship with

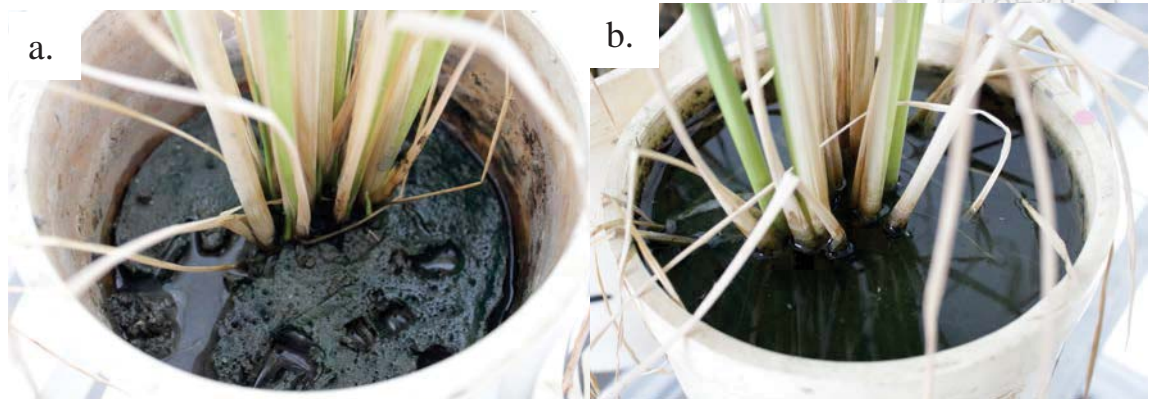
microbial *arsM* abundance and diversity, and As speciation in rice. *Environ Sci Technol* 47:7147–7154.

Zhao, F.J., Stroud, J. L., Khan, M.A., McGrath, S.P., 2012. Arsenic translocation in rice investigated using radioactive As-73 tracer. *Plant Soil* 350:413–420.

Zhao, F.J., Zhu, Y.G., Meharg, A.A., 2013b. Methylated arsenic species in rice: geographical variation, origin, and uptake mechanisms. *Environ Sci Technol* 47:3957–3966.

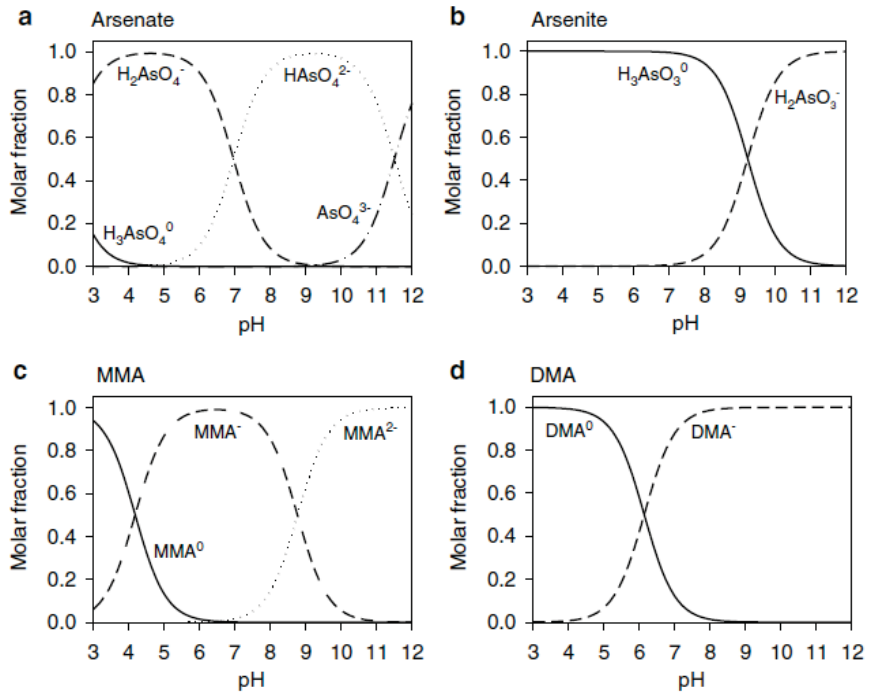


七、附錄



附錄圖 A1、土壤水管理處理：飽和狀態(a)；浸水狀態(b)。

Fig. A1 Treatment of soil water management, saturated (a); flooding (b).



附錄圖 A2、不同 pH 下砷物種的解離狀態。a. 砷酸; b. 亞砷酸; c. 單甲基砷; d. 雙甲基砷。

Fig. A2 Dissociation of arsenate (a), arsenite (b), DMA (c) and MMA (d) as influenced by pH.

(Meharg and Zhao, 2012)

附錄表 A1、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10) pH 的變化。

Table A1 Soil pH in original Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
Eh10-1P-S	1	6.8	7.3	7.6	7.3	8.1
	2	7.0	7.6	6.5	7.1	7.7
	3	7.2	7.9	7.4	7.8	7.8
Eh10-1P-F	4	6.9	7.5	6.5	6.7	7.1
	5	6.8	7.0	6.4	6.9	7.2
	6	7.0	7.4	6.9	6.5	7.3
Eh10-3.5P-S	7	6.7	7.5	7.4	7.5	8.4
	8	6.9	5.3*	7.8	7.9	7.6
	9	6.8	7.5	7.4	7.3	7.6
Eh10-3.5P-F	10	6.8	7.0	6.6	6.9	7.0
	11	6.8	7.1	6.8	7.2	7.0
	12	7.0	7.4	7.2	6.8	7.1
Eh10-6P-S	13	6.4	7.5	6.4	7.2	8.0
	14	6.7	7.7	7.5	7.0	7.6
	15	6.7	7.4	7.0	6.9	8.0
Eh10-6P-F	16	6.4	7.0	6.9	6.9	7.1
	17	6.5	7.5	6.8	7.1	7.2
	18	6.7	7.2	6.8	6.9	7.1

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A2、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20) pH 的變化。

Table A2 Soil pH in As contaminated Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
Eh20-1P-S	19	6.9	7.9	8.0	7.8	7.8
	20	6.8	7.7	6.4	7.8	7.5
	21	7.2	7.3	7.8	7.4	7.2
Eh20-1P-F	22	7.2	7.5	6.9	7.0	7.1
	23	6.9	7.3	6.1	7.0	7.0
	24	7.2	7.3	7.0	6.9	7.1
Eh20-3.5P-S	25	7.0	6.3	7.7	7.9	7.7
	26	7.0	7.8	7.2	7.0	7.7
	27	7.1	7.7	7.4	7.1	7.8
Eh20-3.5P-F	28	6.9	7.3	6.8	6.8	7.0
	29	7.1	7.4	6.7	6.8	7.1
	30	6.8	7.3	6.4	7.1	6.5
Eh20-6P-S	31	6.8	7.6	7.5	7.2	7.6
	32	6.6	7.6	7.3	7.4	7.6
	33	6.8	7.1	7.0	7.3	7.7
Eh20-6P-F	34	6.9	7.3	6.5	6.9	7.0
	35	6.9	7.1	6.9	6.9	7.2
	36	7.0	7.5	6.9	6.9	7.1

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A3、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10) pH 的變化。

Table A3 Soil pH in original Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
Pc10-1P-S	37	5.9	6.4	6.5	5.2	4.4
	38	5.7	5.6	5.4	6.5	4.3
	39	5.9	6.3	5.3	5.0	4.1
Pc10-1P-F	40	5.2	6.3	6.4	6.3	5.9
	41	6.2	6.5	6.1	6.9	5.7
	42	6.2	6.1	6.1	5.4	5.9
Pc10-3.5P-S	43	5.9	4.5	4.8	4.8	4.8
	44	6.0	5.5	4.5	5.1	4.6
	45	6.0	6.2	4.8	5.5	5.1
Pc10-3.5P-F	46	5.9	6.3	6.3	5.3	6.5
	47	6.2	6.2	6.5	5.5	5.6
	48	5.9	6.2	6.2	5.7	5.8
Pc10-6P-S	49	6.1	6.7	5.3	5.7	4.6
	50	5.8	5.5	5.4	5.4	4.7
	51	5.7	6.1	4.3	5.0	5.3
Pc10-6P-F	52	6.0	5.9	6.1	6.1	5.9
	53	6.0	6.0	6.2	5.6	6.1
	54	6.2	6.7	6.4	6.3	5.8

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A4、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40) pH 的變化。

Table A4 Soil pH in As contaminated Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
Pc40-1P-S	55	6.1	6.5	5.6	4.7	4.4
	56	6.2	6.6	6.0	6.3	4.9
	57	5.2	5.8	5.5	5.8	4.4
Pc40-1P-F	58	6.1	6.2	6.6	6.3	5.5
	59	6.2	6.5	6.0	6.3	5.7
	60	5.8	6.3	6.1	6.3	5.5
Pc40-3.5P-S	61	6.2	6.5	5.7	4.6	5.1
	62	6.1	6.3	6.4	4.6	5.1
	63	6.0	6.2	5.3	4.6	4.9
Pc40-3.5P-F	64	6.2	6.6	6.1	6.1	5.7
	65	6.0	6.3	6.4	6.0	6.1
	66	5.7	6.0	6.1	5.4	5.7
Pc40-6P-S	67	6.2	6.2	5.2	5.2	4.8
	68	6.0	6.3	4.7	5.3	6.1
	69	5.9	6.0	5.1	5.7	6.0
Pc40-6P-F	70	6.2	6.3	6.1	6.1	6.0
	71	6.0	6.4	6.0	5.6	5.7
	72	6.3	6.5	6.2	6.3	5.5

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A5、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)氧化還原電位的變化。

Table A5 The redox potential in original Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mV						
Eh10-1P-S	1	-108	-129	-139	-191	-210
	2	-130	-147	-50	-153	27
	3	-135	-110	-164	-108	25
Eh10-1P-F	4	-114	-112	-194	-197	-203
	5	-52	-98	-155	-177	-213
	6	-100	-136	-174	-183	-186
Eh10-3.5P-S	7	-112	-124	-133	-147	-49
	8	-114	-193	-87	-134	157
	9	-121	-109	-25	-149	-19
Eh10-3.5P-F	10	-125	-129	-174	-195	-205
	11	-108	-159	-192	-203	-186
	12	-112	-172	-148	-175	-196
Eh10-6P-S	13	-57	-111	-140	-135	-183
	14	-108	-49	-74	-106	-93
	15	-87	-33	-128	-136	-156
Eh10-6P-F	16	-61	-96	-155	-167	-200
	17	-70	-77	-142	-178	-207
	18	-103	-125	-175	-202	-234

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A6、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)氧化還原電位的變化。

Table A6 The redox potential in As contaminated Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mV						
Eh20-1P-S	19	-149	-114	-112	-164	80
	20	-131	-154	-116	-168	79
	21	-153	-163	-161	-151	-140
Eh20-1P-F	22	-152	-150	-157	-190	-174
	23	-143	-158	-118	-217	-208
	24	-142	-147	-180	-197	-193
Eh20-3.5P-S	25	-142	-171	0	-101	148
	26	-115	-119	-73	-139	-230
	27	-143	-120	-140	-154	-139
Eh20-3.5P-F	28	-116	-163	-158	-166	-156
	29	-135	-54	-188	-208	-188
	30	-51	-88	-144	-185	-198
Eh20-6P-S	31	-140	-150	-166	-127	199
	32	-32	-61	-138	-71	-50
	33	-75	-93	-117	-89	-74
Eh20-6P-F	34	-135	-153	-167	-213	-185
	35	-22	-83	-182	-190	-228
	36	-135	-149	-195	-193	-185

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A7、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)氧化還原電位的變化。

Table A7 The redox potential in original Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mV						
Pc10-1P-S	37	-92	-110	-113	-128	354
	38	-72	-30	19	-149	373
	39	-88	-121	-42	-101	184
Pc10-1P-F	40	24	-68	-120	-132	-112
	41	-67	-102	-109	-128	-122
	42	-81	-114	-107	-112	-100
Pc10-3.5P-S	43	-79	-93	77	106	220
	44	-94	51	-41	70	229
	45	-94	-105	111	176	285
Pc10-3.5P-F	46	-77	-111	-104	-113	-127
	47	-88	-99	-107	-90	-120
	48	-90	-104	-84	-131	-51
Pc10-6P-S	49	-93	-129	-114	-68	250
	50	-88	-114	130	211	322
	51	-96	-57	304	175	207
Pc10-6P-F	52	-91	-115	-92	-79	-112
	53	-108	-131	-76	-30	-102
	54	-101	-113	-108	-130	-135

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A8、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)氧化還原電位的變化。
 Table A8 The redox potential in As contaminated Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mV						
Pc40-1P-S	55	-81	-108	-28	50	154
	56	-84	-125	-92	-102	13
	57	-54	-74	-99	-39	186
Pc40-1P-F	58	-86	-95	-97	-116	-125
	59	-84	-122	-131	-132	-137
	60	-88	-126	-111	-101	-119
Pc40-3.5P-S	61	-99	-102	-16	25	106
	62	-88	-101	63	-1	313
	63	-93	-14	-90	55	322
Pc40-3.5P-F	64	-95	-114	-109	-102	-84
	65	-98	-129	-103	-105	-140
	66	-98	-99	-96	-86	-86
Pc40-6P-S	67	-100	-106	10	143	271
	68	-103	-115	31	96	217
	69	-104	-121	132	86	246
Pc40-6P-F	70	-100	-123	-123	-139	-126
	71	-103	-118	-116	-71	-136
	72	-100	-111	-127	-126	-112

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A9、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水砷濃度的變化。

Table A9 As concentration of pore water in original Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
µg/L						
Eh10-1P-S	1	43.6	29.7	34.5	54.7	24.3
	2	46.9	37.0	51.8	40.2	4.33¶
	3	-	39.8	56.9	3.00	4.33
Eh10-1P-F	4	40.8	64.8	72.3	62.1	106
	5	30.9	25.6	78.5	79.6	83.9
	6	-	41.7	54.7	72.7	80.6
Eh10-3.5P-S	7	39.8	33.5	21.0	14.5	26.8
	8	42.9	45.5	35.8	2.57*	4.33
	9	-	32.7	47.2	16.2	7.58
Eh10-3.5P-F	10	52.0	73.6	82.8	110	87.8
	11	49.3	68.5	82.8	74.3	110
	12	-	76.5	78.4	79.8	55.0
Eh10-6P-S	13	17.7	17.6	43.6	36.9	25.8
	14	30.5	31.9	53.7	13.5	47.8
	15	-	12.5	43.7	33.9	23.4
Eh10-6P-F	16	28.8	20.5	61.8	72.0	47.0
	17	11.8	43.0	84.2	53.0	85.5
	18	-	25.4	90.2	96.2	77.6

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A10、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水砷濃度的變化。

Table A10 As concentration of pore water in As contaminated Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
µg/L						
Eh20-1P-S	19	241	160	49.3	15.9	4.33¶
	20	244	59.4	14.3	91.2	6.80
	21	-	212	199	129	77.0
Eh20-1P-F	22	232	205	67.6	242	219
	23	296	182	248	111	218
	24	-	149	266	337	290
Eh20-3.5P-S	25	249	252	2.6	76.6	4.33
	26	216	93.3	173	172	58.2
	27	-	105	10.2	58.7	142
Eh20-3.5P-F	28	203	312	207	72.8	139
	29	241	255	269	356	361
	30	-	144	358	277	168
Eh20-6P-S	31	233	216*	50.3	46.9	4.33
	32	63.9	11.6	62.4	136	78.5
	33	-	20.0	268	72.1	121
Eh20-6P-F	34	276	320	299	241	300
	35	240	109	153	389	353
	36	-	285	234	353	370

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A11、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水砷濃度的變化。
 Table A11 As concentration of pore water in original Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
µg/L						
Pc10-1P-S	37	2.94	1.57	2.58	2.57	4.33
	38	2.53	2.78	2.58	2.57	4.33
	39	-	4.55	2.58	2.57	4.33
Pc10-1P-F	40	2.13¶	4.07	2.58	2.57	4.33
	41	3.00	1.93	2.58	3.64	4.33
	42	-	5.01	2.58	2.57	4.33
Pc10-3.5P-S	43	4.23	4.46	2.58	2.57	4.33
	44	11.6	6.53	2.58	2.57	4.33
	45	-	4.93	2.58	2.57	4.33
Pc10-3.5P-F	46	2.13	13.8	2.58	2.57	4.33
	47	2.68	6.30	2.58	3.26	4.33
	48	-	3.84	2.58	2.57	4.33
Pc10-6P-S	49	7.37	3.12	3.16	3.20	4.33
	50	4.97	3.42	2.58	2.57	4.33
	51	-	5.80	2.58	2.57	4.33
Pc10-6P-F	52	6.30	5.57	6.00	2.57	4.33
	53	6.64	8.07	6.85	18.3	6.42
	54	-	7.01	24.4	3.08	4.33

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A12、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水砷濃度的變化。

Table A12 As concentration of pore water in As contaminated Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
µg/L						
Pc40-1P-S	55	10.7	42.9	25.3	6.54	4.33
	56	58.3	19.3	18.3	9.68	13.2
	57	-	53.8	15.2	34.1	4.33
Pc40-1P-F	58	10.7	27.5	27.0	36.1	23.1
	59	70.3	33.2	41.9	37.4	20.4
	60	-	38.3	24.3	12.5	17.4
Pc40-3.5P-S	61	77.8	50.9	38.1	14.8	4.33
	62	76.2	29.8	7.96	2.57¶	4.33
	63	-	52.6	9.08	2.57	4.33
Pc40-3.5P-F	64	66.3	44.3	40.9	10.9	8.42
	65	79.6	90.1	9.49	21.9	18.9
	66	-	58.3	54.5	17.5	9.36
Pc40-6P-S	67	93.5	38.8	8.03	2.57	4.33
	68	106	44.7	6.90	11.0	4.33
	69	-	30.5	12.8	14.2	4.33
Pc40-6P-F	70	84.9	48.8	22.3	36.7	34.3
	71	70.3	78.2	26.7	9.58	29.3
	72	-	37.3	51.8	15.3	40.7

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A13、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水磷濃度的變化。

Table A13 P concentration of pore water in original Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Eh10-1P-S	1	2.11	0.49	0.09	0.22	0.08
	2	0.11	0.40	0.17	0.48	0.14
	3	1.98	0.57	0.28	0.06	0.16
Eh10-1P-F	4	1.92	0.99	0.14	0.64	0.11
	5	1.12	0.22	0.12	0.20	0.06
	6	1.20	0.67	0.02	0.77	0.09
Eh10-3.5P-S	7	1.46	0.70	0.11	0.49	0.71
	8	2.50	0.85	0.82	0.31	0.21
	9	2.10	0.47	0.10	0.40	0.20
Eh10-3.5P-F	10	1.52	1.23	0.23	0.26	0.08
	11	1.82	1.37	0.03	0.27	0.13
	12	1.93	0.82	1.27	0.42	0.07
Eh10-6P-S	13	1.60	0.54	1.39	0.96	0.08
	14	4.03	0.72	0.29	0.09	0.16
	15	4.44	0.33	0.36	0.81	0.08
Eh10-6P-F	16	2.27	0.55	0.07	0.73	0.18
	17	1.87	0.89	0.79	0.90	0.09
	18	1.84	0.19	0.56	0.57	0.08

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A14、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水磷濃度的變化。

Table A14 P concentration of pore water in As contaminated Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Eh20-1P-S	19	1.98	1.00	0.10	0.09	0.14
	20	1.55	0.22	0.22	0.31	0.16
	21	2.87	0.52	0.04	0.22	0.09
Eh20-1P-F	22	1.32	0.79	0.08	0.89	0.11
	23	2.56	0.32	0.08	0.18	0.10
	24	2.20	0.45	0.05	0.18	0.13
Eh20-3.5P-S	25	2.63	0.65	0.27	0.95	3.49*
	26	2.17	0.27	0.21	0.21	0.08
	27	1.81	0.73	0.13	0.91	0.11
Eh20-3.5P-F	28	2.32	0.78	0.16	0.31	0.11
	29	2.00	0.97	0.08	0.64	0.08
	30	2.29	0.33	0.89	0.88	0.08
Eh20-6P-S	31	3.38	0.61	0.15	1.13	0.32
	32	2.76	0.42	0.10	0.20	0.16
	33	2.69	0.30	0.56	0.52	0.45
Eh20-6P-F	34	2.14	0.67	0.12	0.57	0.08
	35	4.69	1.08	0.47	0.51	0.08
	36	2.89	0.97	0.02	0.06	0.11

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A15、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水磷濃度的變化。
 Table A15 P concentration of pore water in original Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Pc10-1P-S	37	0.29	0.04	0.33	0.01	0.07
	38	0.23	0.41	0.06	0.05	0.08
	39	0.19	0.30	0.08	0.07	0.08
Pc10-1P-F	40	0.15	0.04	0.14	0.04	0.02
	41	0.44	0.04	0.12	0.03	0.09
	42	0.20	0.04	0.01¶	0.02	5.40
Pc10-3.5P-S	43	0.36	0.58	0.14	0.10	0.08
	44	0.52	0.36	0.65	0.14	0.06
	45	0.22	0.07	1.33	0.04	0.08
Pc10-3.5P-F	46	0.16	0.15	0.01	0.04	0.07
	47	0.24	0.09	0.09	0.06	0.07
	48	0.22	0.06	0.01	0.07	0.08
Pc10-6P-S	49	0.36	0.11	0.08	0.07	0.11
	50	0.36	0.47	0.78	0.20	0.08
	51	0.67	0.30	0.26	0.05	0.09
Pc10-6P-F	52	0.11	0.30	0.32	0.11	0.04
	53	0.41	0.15	0.23	0.09	0.15
	54	0.48	0.19	0.10	0.08	0.06

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A16、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水磷濃度的變化。

Table A16 P concentration of pore water in As contaminated Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57 mg/L	DAT75	DAT124
Pc40-1P-S	55	0.19	0.09	0.65*	0.09	0.09
	56	0.19	0.11	0.12	0.09	0.08
	57	0.11	0.22	0.06	0.06	0.08
Pc40-1P-F	58	0.18	0.06	0.05	0.09	0.06
	59	0.26	0.08	0.03	0.05	0.20
	60	0.22	0.07	0.04	0.07	0.07
Pc40-3.5P-S	61	0.31	0.07	0.65*	0.10	0.09
	62	0.27	0.11	0.10	0.08	0.09
	63	0.28	0.35	0.06	0.07	0.10
Pc40-3.5P-F	64	0.34	0.07	0.08	0.07	0.06
	65	0.89*	0.15	0.08	0.13	0.08
	66	0.34	0.06	0.03	0.04	0.07
Pc40-6P-S	67	0.46	0.13	0.13	0.10	0.09
	68	0.45	0.11	0.11	0.14	0.09
	69	0.70	0.10	0.72*	0.09	0.02
Pc40-6P-F	70	0.41	0.10	0.01¶	0.05	0.08
	71	0.25	0.45	0.18	0.20	0.09
	72	0.36	0.08	0.10	0.06	0.09

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A17、水稻生長期間二林原始土壤(Eh10)孔隙水鐵濃度的變化。
 Table A17 Fe concentration of pore water in original Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Eh10-1P-S	1	7.36	13.1	29.7	39.8	21.4
	2	7.30	21.8	55.3	27.2	1.82
	3	7.98	19.2	48.5	0.27*	2.65
Eh10-1P-F	4	5.80	25.4	55.5	30.0	38.0
	5	5.51	7.02	55.7	29.4	27.3
	6	1.82	11.3	33.7	37.3	34.7
Eh10-3.5P-S	7	5.99	10.1	17.9	9.51	19.2
	8	7.41	18.8	21.4	1.95	1.70
	9	8.97	11.3	39.3	8.78	6.83
Eh10-3.5P-F	10	5.18	29.0	53.9	40.3	21.8
	11	7.13	26.9	35.9	30.4	36.3
	12	5.76	23.7	64.1	36.2	27.6
Eh10-6P-S	13	1.75	0.95	20.5	19.8	19.3
	14	1.67	7.93	31.7	4.96	21.3
	15	0.77	0.58	20.4	17.0	18.7
Eh10-6P-F	16	1.85	7.30	26.0	24.1	13.2
	17	1.41	6.87	41.2	21.5	30.1
	18	3.92	5.14	34.8	42.9	18.9

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A18、水稻生長期間二林砷污染土壤(Eh20)孔隙水鐵濃度的變化。

Table A18 Fe concentration of pore water in As contaminated Erlin soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Eh20-1P-S	19	13.3	25.0	15.4	0.11*	4.81
	20	11.3	6.91	20.3	19.9	2.73
	21	12.2	27.9	47.6	26.5	8.84
Eh20-1P-F	22	11.1	23.1	9.35	40.6	18.3
	23	15.9	23.5	46.9	12.4	17.7
	24	11.0	15.0	50.7	37.3	35.9
Eh20-3.5P-S	25	11.8	15.0	3.99	31.0	0.35
	26	9.80	8.60	40.7	33.2	9.92
	27	9.08	15.5	1.62	7.97	12.2
Eh20-3.5P-F	28	11.7	30.9	41.2	14.7	17.6
	29	12.9	32.7	44.8	36.9	36.3
	30	0.97*	1.82*	27.2	36.1	21.1
Eh20-6P-S	31	12.6	25.8	19.0	3.13	0.34*
	32	1.51	0.00*¶	3.08	14.8	15.1
	33	2.40	0.83	44.1	8.27	27.4
Eh20-6P-F	34	12.3	28.6	57.7	29.8	29.4
	35	1.67*	7.28	17.8	29.1	25.5
	36	12.3	45.8	28.7	35.2	28.4

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A19、水稻生長期間平鎮原始土壤(Pc10)孔隙水鐵濃度的變化。
 Table A19 Fe concentration of pore water in original Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Pc10-1P-S	37	275	181	233	197	5.12
	38	276	87.5	96.3	54.9	0.36
	39	263	269	141	49.3	14.9
Pc10-1P-F	40	210	123	297	74.0	187
	41	370	268	252	225	151
	42	218	183	156	110	224
Pc10-3.5P-S	43	267	184	14.2	0.48	16.1
	44	264	205	133	7.07	7.04
	45	287	230	105	3.22	7.10
Pc10-3.5P-F	46	347	287	184	83.1	150
	47	314	264	175	66.4	91.7
	48	327	132	195	10.5	94.9
Pc10-6P-S	49	284	226	176	111	0.37
	50	346	63.0	39.4	20.6	0.34
	51	231	97.9	1.03	0.01¶	4.24
Pc10-6P-F	52	223	58.2	152	18.7	181
	53	304	124	96.3	41.3	73.2
	54	306	142	65.6	82.5	137

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A20、水稻生長期間平鎮砷污染土壤(Pc40)孔隙水鐵濃度的變化。

Table A20 Fe concentration of pore water in As contaminated Pinchen soils during the rice growing period.

Treatment	ID	DAT15§	DAT36	DAT57	DAT75	DAT124
mg/L						
Pc40-1P-S	55	212	224	103	2.40	0.45
	56	327	232	88.0	45.8	56.1
	57	358	216	145	94.6	12.0
Pc40-1P-F	58	217	89.1	143	133	101
	59	297	129	226	161	170
	60	336	195	126	64.8	91.3
Pc40-3.5P-S	61	306	286	183	29.7	9.11
	62	331	66.1	49.0	1.52	0.37
	63	264	106	64.8	2.02	2.63
Pc40-3.5P-F	64	286	108	194	12.1	68.2
	65	288	251	151	63.3	45.5
	66	108	168	111	44.8	64.6
Pc40-6P-S	67	322	276	35.9	2.75	2.02
	68	275	237	67.9	34.6	3.44
	69	261	135	36.2	15.2	0.34
Pc40-6P-F	70	317	285	220	95.8	142
	71	258	81.5	46.7	5.64	83.3
	72	304	258	232	116	95.7

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A21、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)穀粒、稻藁產量(乾重)及株高。
 Table A21 The biomass of grain, straw (dry weight) and plant height in original Erlin soils.

Treatment	ID	Grain g/pot	Shoot	Height cm
Eh10-1P-S	1	12.3	16.8	101
	2	19.6	23.1	104
	3	17.5	20.4	99
Eh10-1P-F	4	16.8	20.3	98
	5	14.3	17.6	95
	6	9.32	13.9	91
Eh10-3.5P-S	7	19.2	15.9	96
	8	11.1	26.7	99
	9	19.5	19.3	96
Eh10-3.5P-F	10	18.5	19.6	99
	11	16.5	17.6	93
	12	14.7	18.3	103
Eh10-6P-S	13	12.7	12.5	99
	14	13.6	15.1	93
	15	11.2	12.5	97
Eh10-6P-F	16	17.1	16.3	94
	17	12.9	15.5	90
	18	17.5	20.5	88

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A22、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)穀粒、稻藁產量(乾重)及株高。

Table A22 The biomass of grain, straw (dry weight) and plant height in As contaminated Erlin soils.

Treatment	ID	Grain g/pot	Shoot	Height cm
Eh20-1P-S	19	15.7	21.3	98
	20	21.1	20.3	99
	21	14.8	20.1	105
Eh20-1P-F	22	17.5	23.7	114
	23	15.8	21.0	98
	24	1.58*	18.7	97
Eh20-3.5P-S	25	15.3	27.5	105
	26	12.5	16.0	105
	27	13.1	18.2	100
Eh20-3.5P-F	28	13.0	19.1	108
	29	15.4	22.8	94
	30	10.0	9.76	99
Eh20-6P-S	31	18.6	19.7	101
	32	14.4	12.9	102
	33	16.0	14.1	103
Eh20-6P-F	34	10.3	18.8	100
	35	17.8	17.0	85
	36	18.6	20.9	90

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A23、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)穀粒、稻藁產量(乾重)及株高。

Table A23 The biomass of grain, straw (dry weight) and plant height in original Pinchen soils.

Treatment	ID	Grain g/pot	Shoot	Height cm
Pc10-1P-S	37	2.27	14.5	84
	38	8.89	17.2	107
	39	5.66	13.8	97
Pc10-1P-F	40	6.70	15.9	98
	41	0.57	12.7	84
	42	14.3	21.5	117
Pc10-3.5P-S	43	16.3	24.4	108
	44	8.07	20.0	111
	45	6.53	17.4	101
Pc10-3.5P-F	46	18.0	25.8	94
	47	11.6	24.8	96
	48	11.9	24.0	103
Pc10-6P-S	49	0.93*	11.4	86
	50	12.2	21.7	108
	51	21.6	25.6	113
Pc10-6P-F	52	5.84	18.2	103
	53	12.2	21.8	98
	54	5.72	18.3	103

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A24、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)穀粒、稻藁產量(乾重)及株高。

Table A24 The biomass of grain, straw (dry weight) and plant height in As contaminated Pinchen soils.

Treatment	ID	Grain g/pot	Shoot	Height cm
Pc40-1P-S	55	12.4	18.5	97
	56	0.78	8.59	93
	57	7.27	16.0	100
Pc40-1P-F	58	31.2*	16.6	102
	59	3.04	14.5	102
	60	2.05	11.2	91
Pc40-3.5P-S	61	7.47	15.3	99
	62	15.2	24.4	103
	63	11.2	20.9	110
Pc40-3.5P-F	64	8.93	21.5	99
	65	3.21	15.9	89
	66	8.99	27.6	96
Pc40-6P-S	67	4.79	13.4	102
	68	10.7	19.8	106
	69	13.5	20.1	102
Pc40-6P-F	70	6.27	18.7	92
	71	6.21	19.8	96
	72	4.79	13.1	93

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A25、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)稻藁及糙米總砷濃度。

Table A25 As concentration of straw and brown rice in original Erlin soils.

Treatment	ID	Straw	Brown rice
		mg/kg	
Eh10-1P-S	1	4.94	0.22
	2	4.56	0.23
	3	6.63	0.31
Eh10-1P-F	4	9.30	0.34
	5	8.86	0.28
	6	6.11	0.25
Eh10-3.5P-S	7	6.02	0.27
	8	1.50	0.15
	9	5.60	0.31
Eh10-3.5P-F	10	9.18	0.33
	11	10.0	0.29
	12	7.12	0.26
Eh10-6P-S	13	6.15	0.25
	14	6.51	0.30
	15	5.57	0.27
Eh10-6P-F	16	10.5	0.34
	17	8.58	0.34
	18	8.87	0.27

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.



附錄表 A26、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)稻藁及糙米總砷濃度。

Table A26 As concentration of straw and brown rice in As contaminated Erlin soils.

Treatment	ID	Straw	Brown rice
		mg/kg	
Eh20-1P-S	19	9.35	0.28
	20	10.9	0.36
	21	11.9	0.28
Eh20-1P-F	22	12.4	0.32
	23	10.7	0.25
	24	8.66	0.23
Eh20-3.5P-S	25	3.54	0.14
	26	9.76	0.24
	27	11.0	0.25
Eh20-3.5P-F	28	9.95	0.25
	29	12.1	0.31
	30	14.5	0.34
Eh20-6P-S	31	10.7	0.33
	32	12.6	0.31
	33	11.0	0.29
Eh20-6P-F	34	9.85	0.21
	35	14.2	0.32
	36	12.7	0.28

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A27、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)稻藁及糙米總砷濃度。

Table A27 As concentration of straw and brown rice in original Pinchen soils.

Treatment	ID	Straw	Brown rice
		mg/kg	
Pc10-1P-S	37	1.34	0.48
	38	0.90	0.28
	39	1.49	0.37
Pc10-1P-F	40	1.53	0.78
	41	1.55	0.80
	42	1.78	0.66
Pc10-3.5P-S	43	0.70	0.15
	44	0.68	0.15
	45	0.75	0.17
Pc10-3.5P-F	46	2.29	0.72
	47	1.98	0.54
	48	1.76	0.65
Pc10-6P-S	49	1.18	0.42
	50	0.51	0.13
	51	0.33	0.05
Pc10-6P-F	52	1.80	0.72
	53	2.26	0.46
	54	1.64	0.51

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.



附錄表 A28、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)稻藁及糙米總砷濃度。

Table A28 As concentration of straw and brown rice in As contaminated Pinchen soils.

Treatment	ID	Straw	Brown rice
		mg/kg	
Pc40-1P-S	55	7.14	0.33
	56	8.43	0.94
	57	9.04	0.46
Pc40-1P-F	58	9.08	1.24
	59	10.0	1.59
	60	9.56	1.88
Pc40-3.5P-S	61	7.64	0.44
	62	5.17	0.36
	63	6.32	0.41
Pc40-3.5P-F	64	9.74	1.49
	65	9.12	1.49
	66	9.64	1.33
Pc40-6P-S	67	6.75	0.40
	68	6.19	0.25
	69	5.64	0.33
Pc40-6P-F	70	11.2	1.40
	71	9.57	1.40
	72	11.3	1.64

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A29、水稻種植在二林原始土壤(Eh10)糙米砷物種濃度。

Table A29 As species concentration of brown rice in original Erlin soils.

Treatment	ID	As(III)	DMA	MMA	As(V)
μg/kg					
Eh10-1P-S	1	189	4.60	0.30	22.4
	2	204	9.01	n.d.†	4.98
	3	218	13.0	n.d.	n.d.
Eh10-1P-F	4	259	20.4	n.d.	n.d.
	5	209	21.9	n.d.	n.d.
	6	171	19.3	n.d.	n.d.
Eh10-3.5P-S	7	236	20.0	n.d.	n.d.
	8	148	20.4	n.d.	n.d.
	9	208	13.1	n.d.	n.d.
Eh10-3.5P-F	10	202	46.1	n.d.	n.d.
	11	216	30.8	n.d.	4.42
	12	211	37.6	n.d.	n.d.
Eh10-6P-S	13	236	25.8	n.d.	1.51
	14	235	22.6	n.d.	n.d.
	15	223	20.9	n.d.	n.d.
Eh10-6P-F	16	240	29.6	n.d.	n.d.
	17	262	21.4	n.d.	n.d.
	18	244	32.4	n.d.	n.d.

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A30、水稻種植在二林砷污染土壤(Eh20)糙米砷物種濃度。

Table A30 As species concentration of brown rice in As contaminated Erlin soils.

Treatment	ID	As(III)	DMA	MMA	As(V)
μg/kg					
Eh20-1P-S	19	214	18.7	n.d.†	n.d.
	20	235	22.4	n.d.	n.d.
	21	267	24.7	n.d.	n.d.
Eh20-1P-F	22	230	40.6	n.d.	n.d.
	23	201	37.6	n.d.	n.d.
	24	177	53.8	n.d.	n.d.
Eh20-3.5P-S	25	173	10.9	n.d.	n.d.
	26	204	26.7	n.d.	n.d.
	27	214	25.1	5.11	n.d.
Eh20-3.5P-F	28	189	36.7	n.d.	n.d.
	29	215	37.7	n.d.	n.d.
	30	232	28.4	n.d.	n.d.
Eh20-6P-S	31	262	17.2	n.d.	n.d.
	32	260	18.8	n.d.	n.d.
	33	225	16.6	n.d.	n.d.
Eh20-6P-F	34	204	48.8	n.d.	n.d.
	35	206	69.9	n.d.	n.d.
	36	204	63.6	n.d.	n.d.

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A31、水稻種植在平鎮原始土壤(Pc10)糙米砷物種濃度。

Table A31 As species concentration of brown rice in original Pinchen soils.

Treatment	ID	As(III)	DMA	MMA	As(V)
μg/kg					
Pc10-1P-S	37	111	235	n.d.†	2.93
	38	112	87.8	n.d.	n.d.
	39	133	130	n.d.	1.70
Pc10-1P-F	40	114	445	n.d.	n.d.
	41	-	-	-	-
	42	144	348	n.d.	n.d.
Pc10-3.5P-S	43	118	46.6	n.d.	2.91
	44	98.1	36.9	n.d.	n.d.
	45	98.1	49.1	6.54	7.18
Pc10-3.5P-F	46	141	448	n.d.	n.d.
	47	130	275	n.d.	n.d.
	48	129	270	n.d.	n.d.
Pc10-6P-S	49	96.0	220	n.d.	n.d.
	50	92.3	31.0	n.d.	n.d.
	51	52.3	12.9	n.d.	n.d.
Pc10-6P-F	52	121	400	n.d.	8.56
	53	123	226	0.84	n.d.
	54	123	259	1.33	n.d.

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.

附錄表 A32、水稻種植在平鎮砷污染土壤(Pc40)糙米砷物種濃度。

Table A32 As species concentration of brown rice in As contaminated Pinchen soils.

Treatment	ID	As(III)	DMA	MMA	As(V)
μg/kg					
Pc40-1P-S	55	142	133	n.d.†	5.74
	56	-	-	-	-
	57	162	232	9.7	n.d.
Pc40-1P-F	58	155	834	13.1	n.d.
	59	163	1196	26.5	n.d.
	60	136	1178	21.1	2.89
Pc40-3.5P-S	61	131	171	3.41	n.d.
	62	154	102	5.79	n.d.
	63	147	156	5.56	n.d.
Pc40-3.5P-F	64	173	949	24.9	n.d.
	65	168	959	19.2	n.d.
	66	167	1015	22.2	n.d.
Pc40-6P-S	67	135	171	18.5	n.d.
	68	125	106	1.63	n.d.
	69	128	130	n.d.	n.d.
Pc40-6P-F	70	130	998	28.1	4.12
	71	170	904	17.0	n.d.
	72	160	1188	33.7	n.d.

§DAT: Days after transplanting.

†n.d.: Not detected.

*: The data isn't included in the average.

¶: The gray block represents instrument detection limit.