

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



新興汙染物鎘與銦在不同土壤中之動態及其對水稻
幼苗生長之影響

The fate of emerging contaminants gallium and indium
in different soils and their effects on the growth of rice
seedlings

蘇政諺

Jeng-Yan Su

指導教授：李達源 博士

Advisor: Dar-Yuan Lee, Ph.D.

中華民國 105 年 7 月

July 2016

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

新興污染物鎘與銻在不同土壤中之動態及其對水稻
幼苗生長之影響

The fate of emerging contaminants gallium and indium
in different soils and their effects on the growth of rice
seedlings

本論文係蘇政諺君 (R03623011) 在國立臺灣大學農業
化學系完成之碩士學位論文，於民國 105 年 7 月 4 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：

李達源

(簽名)

(指導教授)

陳仁炫

陳尊賢

王尚禮

王尚禮

謝誌

碩班生涯劃上句點了，雖然在這段期間困難重重，各種問題接踵而至，慶幸一路上有太多的貴人相助，讓我能夠順利克服萬難，終於完成了這本論文。

首先要感謝指導教授李達源老師。在實驗上，老師總給我很大的空間去發揮，讓我學習如何獨立思考、面對並設法解決問題，在這個摸索的過程中自我也成長了不少，而老師適時的提攜與建議，則讓我在焦頭爛額之際不至於迷失方向，謝謝老師！

感謝大學時期的指導教授陳仁炫老師，您對研究細節嚴謹的態度一直是我努力學習的目標。不管是在大學時期或是口試，老師總給我的最實質的建議，時時導正我不足之處。同時也謝謝歐姐與土壤肥力研究室的學長姐們在做專研時給我的幫助，讓我從中學學習到了許多實驗上的技巧。另外也要感謝百忙之中抽空擔任口試委員的陳尊賢老師、王尚禮老師與莊愷瑋老師（學長），老師們精闢的見解與指正，令我獲益良多，同時也讓我能以不同的面向去闡述實驗結果，進而使論文更加完善。

Lab 221 的大家，感謝你們給了我這麼充實的碩班生活。家興學長，謝謝你在採土時的協助，有什麼疑難雜症學長也都會熱心協助我們；健輝，每次跟你討論實驗總會有新的想法，謝謝你不厭其煩的幫我解決難題，之後還要麻煩你多多照顧；珮瑜姐，妳大概是我遇過最另類的人之一了，由衷感謝妳教會我有關 ICP 的一切，雖然常常拖著你問一些蠢問題，但你都很有耐心的解釋，謝謝你讓我更進步；小海，姐你的烘焙手藝厲害到可以開店了啦，謝謝你做了好多好吃的點心和早餐給我們吃，也感謝你在我低落的時候適時的拉我一把，鼓勵我樂觀面對，你的支持與關心是我能撐到最後的動力之一；佳貞姐，感謝你在我實驗遇到大困難時替我想辦法解決，你的點子始終能讓我找到另一條出路，與你一起做實驗時也偷學到了許多小撇步，無論如何，衷心感謝；馨怡，實驗室戰友，很高興能一起完成在老師辦公室 meeting 的壯舉，哈哈！祝福你未來工作一切順利，畢業快樂囉~；巧克力，雖然我常罵你，但其實是要督促你，懂？保持你積極的態度，相信實驗上的難題一定能迎刃而解，感謝你給我的一切協助，加油！；亮宇，只能說錄跟銻的研究是條難走的路，未來肯定有更多的難題出現，日後如果需要我幫忙的地方不用客氣，就大家討論討論囉！

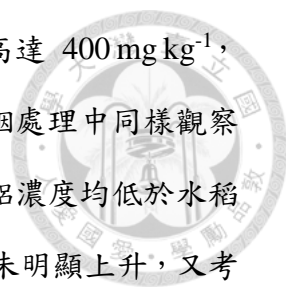
在台大、中興與中央各自奮鬥的好夥伴們，禎原、政翰、玉舜、聰閔、緯聘還有社會人士信維，與你們聊天總讓我忘卻一切煩惱，為苦悶的研究生生活增添了許多歡笑，未來一起加油吧。另外也要特別感謝陳叔叔與學弟自源在我還沒等到宿舍時慷慨的提供住宿，讓我有落腳的地方。

最後，感謝我的家人，你們在背後默默的支持，是我能堅持到底的主因。謝謝你們總是包容我的一切，抱歉這兩年幾乎都無法陪在你們身邊，也鮮少主動打電話與你們噓寒問暖，但你們給我的關懷始終不變，love you guys !!!! 希望未來能有更多時間陪伴你們。



摘要


新興污染物鎘跟錳為廣泛被應用在半導體與光電產業相關製程之微量元素。根據近期的調查報告指出，在鄰近新竹科學園區區域之地下水鎘與錳之平均濃度都有高於非工業區的現象，顯示其在環境介質中之分布也越來越普遍，因此，評估鎘與錳對於作物生長之影響及其在環境中的動態也成了相當重要之議題。然而，現今國內外有關鎘與錳之研究仍處在起步階段，為了能夠進一步去釐清含鎘與錳之廢水可能對環境造成之潛在衝擊。本研究透過人為方式，分別添加 50、100、200 與 400 mg kg⁻¹ 的鎘或錳於平鎮系、將軍系及彰化系三種試驗土壤中，以盆栽試驗的方式栽培水稻，選用台梗 9 號作為試驗材料，觀察水稻幼苗在不同試驗土壤及鎘與錳濃度處理下之生長情形，以分別評估鎘與錳在不同土壤系統中對水稻幼苗生長可能造成之影響，此外，也經由土壤孵育試驗與孔隙水之分析結果，探討其在不同土壤之動態差異。由水稻幼苗生質量之實驗結果顯示，鎘與錳的暴露下均會造成水稻幼苗之生長勢受到抑制，其程度會受不同土壤特性及添加濃度所影響。在鎘處理中，因平鎮系土壤陽離子交換容量較低，使土壤膠體上缺少能夠吸附鎘的位置，導致鎘較容易被釋出於土壤溶液，故其有效性較將軍系和彰化系高。至於對水稻幼苗生長之抑制情形以平鎮系最為明顯，當土壤鎘處理濃度為 50 mg kg⁻¹ 時，水稻幼苗之生質量即出現顯著下降的情形，但在先前之水耕試驗中，即使鎘暴露濃度達 15 mg L⁻¹，對水稻幼苗仍不具明顯之毒害效應，然而，對照本研究平鎮系中，孔隙水鎘濃度最高僅為 0.5 mg L⁻¹，水稻幼苗的生長即受顯著抑制，造成此差異的原因可能與鋁的動態改變有關。因鎘的添加間接與土壤膠體上之鋁產生置換反應，提高鋁在土壤溶液中的濃度，進而使水稻幼苗受到毒害。至於在錳處理中，由於錳在中鹼性的環境中容易形成沉澱，因此，在土壤 pH 值較高的將軍系與彰化系土壤，推測土壤中的錳主要受沉澱所致，導致其有效性相當低，進而也緩解



銻對水稻幼苗造成之毒害效應。即使當土壤中銻的處理濃度高達 400 mg kg^{-1} ，水稻幼苗生長受抑制的情形較仍較不明顯。而雖然在平鎮系銻處理中同樣觀察到銻有置換土壤膠體上之鋁的現象，整體而言土壤溶液中之鋁濃度均低於水稻之鋁毒害臨界濃度，且植體累積之鋁濃度與對照組相比也並未明顯上升，又考量到孔隙水銻濃度已高於先前水耕試驗得到的銻毒害濃度，故推測被銻由膠體上所置換出的鋁並非影響種植於平鎮系土壤水稻幼苗生長之主因。水稻幼苗生長勢應主要是受高濃度銻的暴露影響而受到毒害，當土壤銻處理濃度為 100 mg kg^{-1} 時，水稻幼苗之生長勢即受到明顯抑制。

關鍵字：新興汙染物、鎘、銻、水稻幼苗、植物毒性

Abstract



Emerging contaminants gallium (Ga) and indium (In) are trace elements extensively used in semiconductor manufacturing and electro-optical industry. With the vigorous development of high-tech industry in Taiwan, a great amount of wastewater derived from the manufacturing process may become a potential contamination sources. Recent studies have shown that the concentration of Ga and In in the environment are soaring. Assessing the potential effect of Ga and In on the plant growth and their fate in soils are indispensable, whereas related research is still in its infancy. To better understand the impact of Ga and In, pot experiments with rice seedlings (*Oryza sativa* L.) were carried out. Rice seedlings were grown in three kinds of soil spiked with 50, 100, 200, and 400 mg kg⁻¹ of Ga or In, respectively. In the Ga treatment, low CEC and lack of O.M in Pinchen soils made Ga easily to be released into soil porewater, which enhanced the availability of Ga. Owing to similar chemical properties of Ga with aluminum (Al), Al rich in Pinchen soils would be replaced by Ga, which can be demonstrated by the increase of Al concentration in soil porewater with high Ga application rate. Since the Al concentration in porewater was higher than the toxicity levels of Al to rice plants, Al replaced by Ga from soil colloids suggested to be the dominant factor resulting in growth inhibition on rice seedlings when the Ga concentration in soil reached 50 mg kg⁻¹. For the In treatment, due to precipitation, the availability of In was relatively low in neutral and alkaline soils (Chengchung and Changhua soils), which mitigated the toxic effect of In on rice seedlings. Although the replacement of Al for In in soil colloids was also observed in Pinchen soils, the concentrations of Al in soil porewater was still below the toxicity levels of Al to rice plants. It indicated that Al may not be the main factor affecting the growth of rice seedlings. High concentrations of In exposure is the main reason which inhibited the

growth of rice seedlings in the acid Pinchen soils.

Key words: Emerging contaminants, gallium, indium, rice seedlings, phytotoxicity.



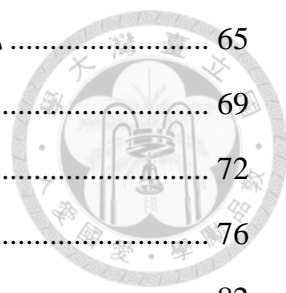
目錄



摘要.....	i
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	viii
表目錄.....	x
第一章、緒論.....	1
1.1 新興汙染物.....	1
1.2 鎘.....	2
1.2.1 鎘的化學特性.....	2
1.2.2 鎘的分布、應用及來源.....	4
1.2.3 土壤中的鎘.....	5
1.2.4 鎘對植物生長之影響.....	5
1.2.5 鎘對人體和動物之危害.....	8
1.3 銻.....	9
1.3.1 銻之化學特性.....	9
1.3.2 銻的分布、應用及來源.....	11
1.3.3 土壤中的銻.....	12
1.3.4 銻對植物生長之影響.....	12
1.3.5 銻對人體和動物之危害.....	14
1.4 鎘與銻之潛在汙染源.....	15
1.5 鎘與銻於台灣之管制現況.....	16
1.6 研究動機與目的.....	17
第二章、材料與方法.....	18
2.1 供試土壤之採集.....	18
2.2 供試土壤基本性質分析.....	18
2.2.1 土壤 pH 值.....	18

2.2.2 有機質含量	18
2.2.3 土壤質地	19
2.2.4 土壤陽離子交換容量	20
2.2.5 土壤無定型鐵鋁氧化物	22
2.2.6 土壤游離鐵鋁氧化物	22
2.2.7 土壤總鎘與銻之含量	23
2.3 鎘處理土壤之製備	23
2.4 銻處理土壤的製備	24
2.5 土壤浸水孵育試驗	25
2.6 水稻幼苗盆栽試驗	25
2.6.1 供試水稻品種	25
2.6.2 秧苗培育	25
2.6.3 化肥施用	26
2.6.4 盆栽試驗	26
2.6.5 土壤孔隙水之採集與分析	27
2.6.6 植體總鎘跟銻含量分析	27
2.7 統計分析	27
第三章、結果與討論	30
3.1 供試土壤基本特性	30
3.2 鎘處理	33
3.2.1 鎘處理土壤孵育實驗與盆栽試驗之土壤溶液 pH 與 Eh 值之變化	33
3.2.2 孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鎘濃度變化	38
3.2.3 鎘處理孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鋁濃度變化	42
3.2.4 鎘處理水稻幼苗盆栽試驗之生長情形	45
3.2.5 水稻幼苗植體中鎘與鋁之濃度變化	49
3.2.6 鎘處理水稻幼苗植體中鎘與鋁之總吸收量變化	55
3.3 銻處理	60
3.3.1 銻處理土壤孵育實驗與盆栽試驗之土壤溶液 pH 與 Eh 值之變化	60

3.3.2 孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水錳濃度變化	65
3.3.3 錳處理土壤孔隙水與孵育實驗中鋁濃度之變化	69
3.3.4 錳處理中水稻幼苗生長之情形	72
3.3.5 水稻幼苗植體中錳與鋁之濃度變化	76
3.3.6 錳處理水稻幼苗植體中錳與鋁之總吸收量變化	82
第四章、結論.....	87
第五章、參考文獻.....	88
第六章、附錄.....	95



圖目錄



圖一、鎘在不同溫度及 pH 值下之物種分布.....	3
圖二、銅在不同溫度及 pH 值下之物種分布.....	10
圖三、土壤質地三角圖.....	20
圖四、鎘處理土壤孵育實驗中土壤溶液 pH 值之變化.....	34
圖五、水稻種植期間鎘處理土壤溶液 pH 值之變化.....	35
圖六、鎘處理土壤孵育實驗中土壤溶液 Eh 值之變化.....	36
圖七、水稻種植期間鎘處理土壤溶液 Eh 值之變化.....	37
圖八、土壤孵育期間土壤溶液鎘濃度之變化.....	40
圖九、水稻種植期間土壤孔隙水中鎘濃度之變化.....	41
圖十、平鎮系鎘處理 (a) 孵育期間土壤溶液鋁濃度之變化 (b) 水稻種植期間 土壤孔隙水中鋁濃度之變化.....	44
圖十一、鎘處理中水稻幼苗種植 50 天後之生長情形.....	47
圖十二、水稻幼苗根部累積之鎘濃度.....	51
圖十三、水稻幼苗地上部累積之鎘濃度.....	52
圖十四、鎘處理水稻幼苗根部累積之鋁濃度.....	53
圖十五、鎘處理水稻幼苗地上部累積之鋁濃度.....	54
圖十六、水稻幼苗根部之鎘總吸收量.....	56
圖十七、水稻幼苗地上部之鎘總吸收量.....	57
圖十八、鎘處理水稻幼苗根部之鋁總吸收量.....	58
圖十九、鎘處理水稻幼苗地上部之鋁總吸收量.....	59
圖二十、銅處理土壤孵育實驗中土壤溶液 pH 值之變化.....	61
圖二十一、水稻種植期間銅處理土壤溶液 pH 值之變化.....	62
圖二十二、銅處理之土壤孵育實驗中土壤溶液 Eh 值之變化.....	63
圖二十三、水稻種植期間銅處理土壤溶液 Eh 值之變化.....	64

圖二十四、土壤孵育期間土壤溶液鎳濃度之變化.....	67
圖二十五、水稻種植期間土壤孔隙水中鎳濃度之變化.....	68
圖二十六、平鎮系鎳處理 (a) 孵育期間土壤溶液鋁濃度之變化 (b) 水稻種植 期間土壤孔隙水中鋁濃度之變化.....	71
圖二十七、鎳處理中水稻幼苗種植 50 天後之生長情形.....	74
圖二十八、水稻幼苗根部累積之鎳濃度.....	78
圖二十九、水稻幼苗地上部累積之鎳濃度.....	79
圖三十、鎳處理水稻幼苗根部累積之鋁濃度.....	80
圖三十一、鎳處理水稻幼苗地上部累積之鋁濃度.....	81
圖三十二、水稻幼苗根部之鎳總吸收量.....	83
圖三十三、水稻幼苗地上部之鎳總吸收量.....	84
圖三十四、鎳處理水稻幼苗根部之鋁總吸收量.....	85
圖三十五、鎳處理水稻幼苗地上部之鋁總吸收量.....	86

表目錄

表一、不同國家之土壤鎘背景濃度.....	7
表二、不同國家之土壤銻背景濃度.....	13
表三、感應耦合電漿原子放射光譜儀測定鋁之設定參數.....	28
表四、感應耦合電漿質譜儀測定鎘與銻之設定參數.....	29
表五、試驗土壤之基本特性.....	32
表六、鎘處理中水稻幼苗之根部生質量、地上部生質量與株高.....	48
表七、銻處理中水稻幼苗之根部生質量、地上部生質量與株高.....	75



第一章、緒論



1.1 新興汙染物

新興汙染物 (emerging contaminant) 泛指新認定或之前未確認、現今未受法規規範且在環境中達一定濃度時對人體健康及生態環境具有風險性的天然或化學合成之物質 (許等人, 2014)。此類汙染物大多經由人類活動 (包括: 高科技產業、工業、農業與醫療事業場所等) 而產生, 其所涵蓋的範疇相當廣泛, 舉凡環境之無機或有機汙染物、食品添加物、藥物與各式環境賀爾蒙等常被使用的在生活上的化學品均屬之。

由於絕大多數之新興汙染物在過往並未受例行性的監測, 且多半因近年來檢測技術的進步而日漸受到關注, 但其對環境與生物之影響及其土壤背景濃度調查與環境中的流布與宿命等相關之研究目前仍尚處萌芽階段, 因此, 針對絕大部分之新興汙染物而言, 目前並沒有相當明確之管制標準值。儘管現今新興汙染物在環境中的含量仍不算高, 但有鑑於各式新興汙染物已廣泛分布於水體與土壤等環境介質中, 探討其在環境之動態流布以及對生物體之毒害效應已是不容忽視的重要課題。在本研究中, 將鎘與鈾這兩個相當普遍被應用在光電以及半導體產業製程的微量元素列為研究主軸, 並希望藉由本研究得到之實驗結果來幫助評估鎘與鈾對環境生態可能造成之衝擊, 做為未來制定相關管制標準之參考依據。

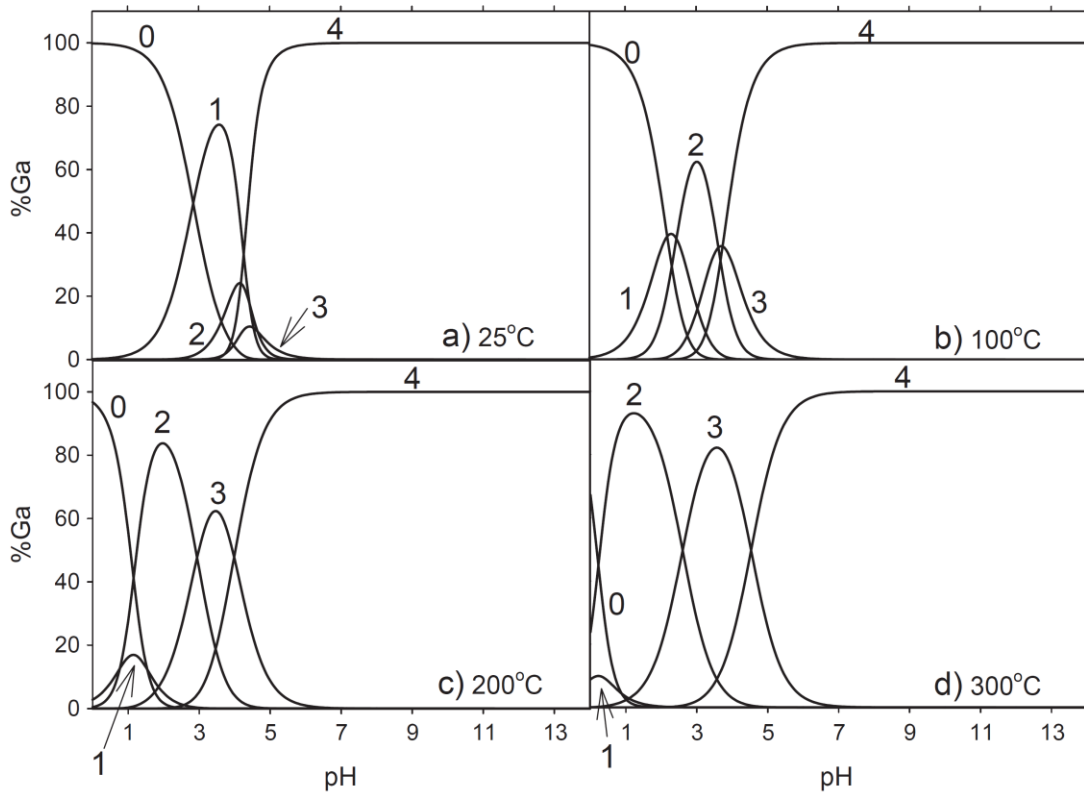


1.2 鎵

1.2.1 鎵的化學特性

鎵位於元素週期表上 IIIA 族，其原子序為 31，原子量為 69.72 g mol^{-1} ，原子半徑為 181 pm，金屬密度為 5.90 g cm^{-3} ，熔點與沸點則分別為 29.9°C 及 2403°C 。在環境中鎵主要是以正三價的形態存在，但隨著環境中氧化還原電位的改變，也有可能轉換成正一價或正二價 (Kabata-Pendias, 2011)。

鎵的化學性質與同族的鋁相當類似 (Kabata-Pendias, 2011)，但由於鎵暴露於空氣中形成會氧化物薄膜，在環境中相對穩定，反應活性比鋁低，在常溫下並不會與氧氣、水發生反應，高溫下鎵能與氮、硫、硒、碲、磷、砷與銻發生反應，形成具有半導體特性的化合物。鎵同時屬於兩性元素，因此其物種分布會因環境的 pH 值變動而有所差異 (圖一)，在環境中 pH 值 < 3 時，以離子態的 Ga^{3+} 為主要的物種，而隨著 pH 值的上升，水解型態的物種所佔的總比例也逐漸增加，當 pH 值為 5-6 時，會有沉澱態的 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 產生，而 pH 值 > 6 之後，則以陰離子型態的 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 為優勢物種 (Wood and Samson, 2006)。



圖一、鎵在不同溫度及 pH 值下之物種分布 (Wood and Samson, 2006)

Fig. 1. Distribution of Ga-hydroxide species as a function of temperature and pH.

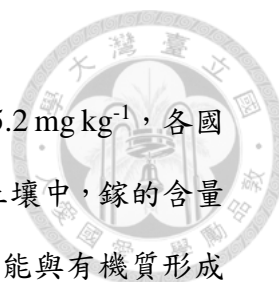
0 — Ga^{3+} ; 1 — GaOH^{2+} ; 2 — $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$; 3 — $\text{Ga}(\text{OH})_3^0$; and 4 — $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$

1.2.2 鎘的分布、應用及來源

地殼中的鎘含量約為 $15-19 \text{ mg kg}^{-1}$ ，其含量相對於其他元素並不低，然而，鎘在自然環境中通常較難以獨立礦物的形式存在，因此，在地表中的含量普遍而言並不算高，被視為微量元素。目前已知鎘含量超過 30% 的礦物僅有 Gallite (CuGaS_2)、Sohngelite ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) 和 Tsungeite ($\text{GaO}(\text{OH})$) (Kabata-Pendias, 2011)。此外，鎘在環境中也可能與氧、氟以及硫等陰離子反應，進而以複合物的形式存在。

由於穩定性高且具有高電子飽和速率等良好的半導體特性，鎘及其化合物，如：砷化鎘 (Gallium arsenide, GaAs) 和氮化鎘 (Gallium nitride, GaN) 相當廣泛地被應用在半導體等相關產業之製程；在生醫領域之應用上，放射性鎘 (^{67}Ga) 可用於醫學顯影技術中，而硝酸鎘 (Gallium nitrate, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$) 對於淋巴增生性疾病則有相當良好之療效，此外，鎘也可被利用於奈米科技上，如奈米等級的氧化鎘 (Gallium oxide, Ga_2O_3) 可作為阻燃劑使用 (Yu and Liao, 2011)。

環境中的鎘來源可分為天然與人為兩種，其中天然的來源主要為岩石的風化作用；人為的來源則可能為半導體與光電等高科技產業製程中所排放之工業廢棄物，而在煉鋁或煤炭的燃燒過程中所產生的副產物也是潛在的來源之一。根據 Hou 等人 (2009) 指出，全球的年度鎘使用量約為 300-400 噸。



1.2.3 土壤中的鎘

鎘在土壤中的含量約為 3-70 mg kg⁻¹，平均含量則為 15.2 mg kg⁻¹，各國之鎘背景濃度如表一所示。一般而言，在石灰性或是砂質地土壤中，鎘的含量會相對較低，而由於容易被黏粒、鐵錳(氫)氧化物所吸附，且能與有機質形成錯合物，故鎘在土壤中的分布大致與黏粒、鐵錳(氫)氧化物及有機質含量呈現正相關。在土壤中鎘主要多是以 Ga(OH)₃ 的形態存在，受 Ga(OH)₃ 的低溶解度所致，鎘在土壤中的移動性並不高 (Kabata-Pendias, 2011)。

1.2.4 鎘對植物生長之影響

目前尚未有切確的文獻能夠具體說明鎘在植物生理中的所具備之功能，且相關之研究多僅限於水耕試驗。根據 Liebig 等人 (1943) 研究指出，在水耕試驗中，鎘有促進柑橘根部生長的現象，但在 0.5、1 以及 5 mg L⁻¹ 鎘的處理下，對於柑橘地上部之生質量並沒有明顯之影響。另外亦有前人之研究結果顯示，在鎘處理濃度為 0.1–10 μM 下，藻類的生質量有明顯提高的現象 (Kiss et al., 1987)。Kopittke 等人 (2011) 之研究結果發現鎘能夠以非特異性吸附的方式吸附在豇豆之根表皮細胞之細胞壁上，導致細壁僵化以及細胞破裂，降低根系向外發展之能力，進而使豇豆根系之生長受到抑制。而 Johnson 和 Barton (2007) 的研究指出，鎘會降低黃瓜根部三價鐵螯合還原酶 (ferric chelate reductase, FCR) 之活性。Yu 等人 (2015) 為期兩天的水耕試驗則發現，水稻幼苗在暴露鎘後，並未對生質量造成明顯之負面效應，直觀而言也不具有毒害之徵狀，但其相對生長速率、蒸散速率與水分利用效率都會隨著鎘濃度的提高而有所下降。在其進一步的研究中則指出，水稻幼苗根部過量的鎘累積會造成去氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA) 與蛋白質產生交聯 (DNA-protein cross-links, DPCs)，抑制 DNA 的複製與細胞分裂 (Yu and Zhang, 2015)。

此外，根據簡 (2015) 之研究結果，在水耕試驗中分別將水稻幼苗暴露於 1、3、5 與 10 mg L^{-1} 的養液鎘濃度下，水稻幼苗的生長勢會隨著鎘暴露濃度提高而受到促進，在其植體分析的結果中也發現，鎘的暴露可能會促進水稻幼苗對於巨量元素氮與鉀的吸收。





表一、不同國家之土壤鎘背景濃度

Table 1. The gallium background contents in soil of different countries

Country	Background contents (mg kg ⁻¹)	Reference
United States	16-35	Wilson et al., 1994
Japan	18-23	Takeda et al., 2004
Sweden	3.4-16	Eriksson, 2001
Russia	6-17	Gribovskaya et al., 1968
New Zealand	6-48	Wells, 1968
Slovak Republic	13	Čurlík and Šefčík, 1999

1.2.5 鎘對人體和動物之危害

鎘在大部分哺乳類動物組織中的含量 $< 40 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。由於金屬鎘不易溶於水，且難以透過皮膚而進入至人體內，一般而言被認為對人體毒性較低，然而，許多的鎘化合物對人體和動物具有相當大的危害，如：氯化鎘 (Gallium chloride, GaCl_3) 的暴露對人體會造成喉嚨疼痛、呼吸困難與胸痛等影響，而吸入其產生之煙霧則可能出現肺水腫、心跳過速與昏厥 (Ivanoff et al., 2012) 等症狀。

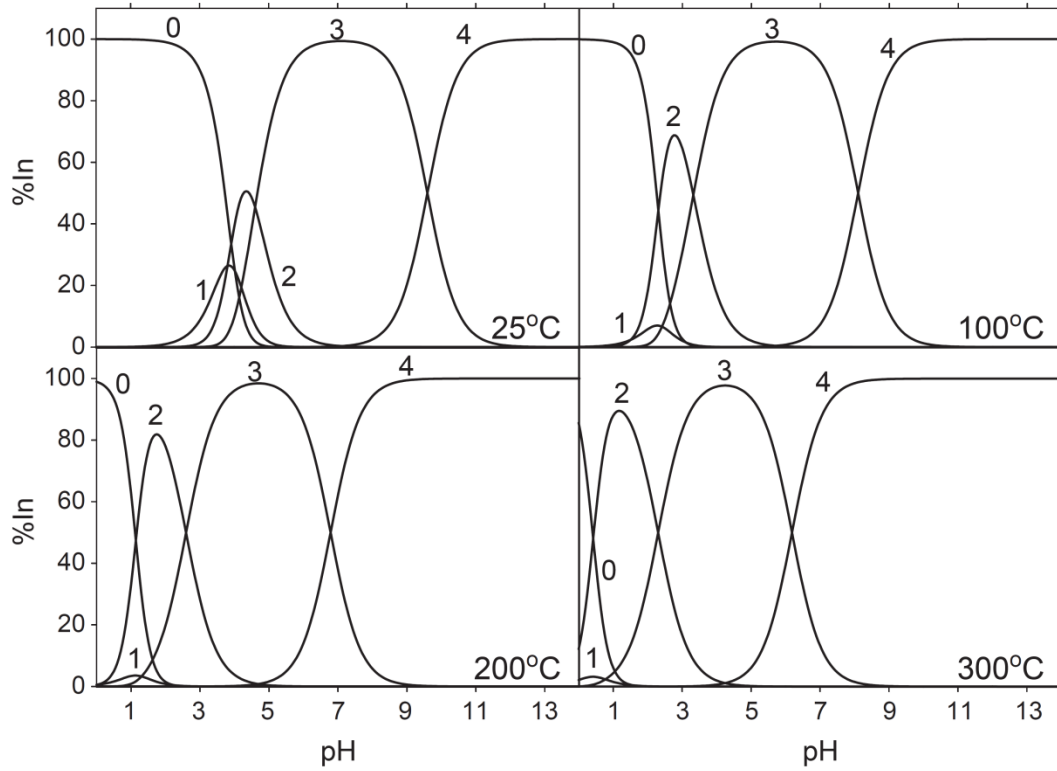
在動物實驗的結果中顯示，鎘能夠透過皮下、靜脈或是吞嚥等途徑進入動物體 (Rumack, 2010; Stellman, 1998)，進而對動物的骨骼、腎臟以及肌肉組織造成損傷。此外，將砷化鎘經腹腔注射至大鼠體內可發現其對生殖系統具有明顯的毒害 (Omura et al., 2000)，而吸入氧化鎘 (Gallium oxide, Ga_2O_3) 後則會造成其肺部發生病變，進而使肺部功能受損 (Venugopal and Luckey, 1978)。

1.3 銦

1.3.1 銦之化學特性

銦同樣位於元素週期表上 IIIA 族，原子序為 49 原子量為 114.181 g mol⁻¹，原子半徑為 181 pm，金屬密度為 7.30 g cm⁻³，熔點為 156.61°C，沸點為 2,080°C。在環境中銦較常見的價數為正一價與正三價，前者為強還原劑，因此，以三價的型態較為穩定 (Jones and Stasch, 2011)。

銦具有高度延展性，可塑性佳且質地軟，在常溫中可與氧緩慢反應形成氧化膜，具抗腐蝕性，另外也能和許多金屬形成合金。在高溫條件下，則是會與鹵素、磷與硫產生反應 (Schwarz-Schampera and Herzig, 2002)。銦本身具有微弱之放射性，其中 ¹¹³In 為穩定同位素。此外，銦同屬兩性元素，其在環境中的物種分布會受 pH 所影響 (圖二)，在微酸性至中性的 pH 值條件下，銦主要以 InCl²⁺ 以及 In(OH)₂⁺ 兩種可溶性的形態存在，而在中性的條件 (pH=7)，則以沉澱態的 In(OH)₃ 佔多數，隨著環境 pH 值條件上升至 9.5 以上，則以 In(OH)₄⁻ 的型態較為常見 (Wood and Samson, 2006)。



圖二、錳在不同溫度及 pH 值下之物種分布 (Wood and Samson, 2006)

Fig. 2. Distribution of In-hydroxide species as a function of temperature and pH

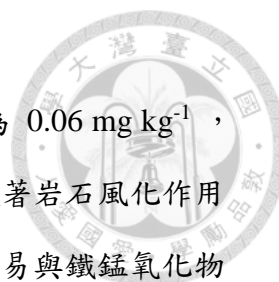
0 — In^{3+} ; 1 — InOH^{2+} ; 2 — $\text{In}(\text{OH})_2^+$; 3 — $\text{In}(\text{OH})_3^0$ and 4 — $\text{In}(\text{OH})_4^-$

1.3.2 銦的分布、應用及來源

銦在地殼中的含量約為 $0.11 - 0.25 \text{ mg kg}^{-1}$ ，大致上以火成岩中的含量要高於沉積岩。由於具有親硫 (chalcophile) 特性，銦容易與硫產生化合物，因此，在閃鋅礦 (sphalerite) 和黃銅礦 (chalcopyrite) 等含硫的礦物中都可以發現銦的存在 (Kabata-Pendias, 2011)。

銦具有良好的光通透性與高導電性，在工業上主要被用於氧化銦錫 (Indium tin oxide, ITO) 靶材的製造，其相當普遍地被應用在光電產業與面板業的製程。銦的合金也在各產業中廣泛的被使用，如：低熔點的銦合金可作為鏡頭和拋光工具，另一方面也可作為非金屬材料間的黏著劑，在上釉陶瓷的製程中相當常見。此外，在醫學上具放射性的銦 (^{111}In) 可用來追蹤人體的白血球細胞與蛋白質，已被實際應用在前列腺癌之診斷上 (Jorgenson and George, 2005)。

環境中人為的銦來源可能源自薄膜電晶體液晶顯示器 (thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD) 製程中所產生的蝕刻廢水，而在鋅、鉛和錫等金屬冶煉過程中產生的爐渣、灰分等副產物也是可能產生銦的途徑之一，至於天然的銦來源則多源於礦物的母質風化，進而將銦釋出至環境中。



1.3.3 土壤中的錮

錮在土壤中的含量約為 $0.03-0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ，平均含量則為 0.06 mg kg^{-1} ，依不同地區土壤特性的差異，其含量也有所不同（表二），隨著岩石風化作用的進行，錮會被氧化成三價的型式進而從土壤中釋出，且容易與鐵錳氧化物產生沉澱，此外，錮在土壤中的分布與有機質具有相當密切之關係，一般而言，在表層土壤由於較容易有新鮮之動植物殘體，有機質含量普遍較高，因此在表土中錮的濃度通常會相對較高（Kabata-Pendias, 2011）。

在酸性至微酸性的 pH 值條件下，錮主要以 InCl^{2+} 以及 $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ 兩種可溶性的形態存在，隨著 pH 值上升至 9.5 以上，則以 $\text{In}(\text{OH})^4$ 的型態較為常見（圖二），而在中性水溶液條件下，錮會形成許多難溶態的化合物，如： $\text{In}(\text{OH})_3$ 、 In_2S_2 、 $\text{In}(\text{CO}_3)_3$ 及 InPO_4 等（Wood and Samson, 2006）。

1.3.4 錮對植物生長之影響

錮在植物組織中的平均含量約在 $1-2 \text{ mg kg}^{-1}$ 之間（Kabata-Pendias, 2011）。根據前人研究指出當養液中錮濃度為 $1-2 \text{ mg L}^{-1}$ 時，會對植物的根系造成毒害（Smith et al., 1978）。至於 Kopittke 等人（2009）之研究結果則發現，錮與鎂同樣都能以非特異性吸附的方式吸附在豇豆之根表皮細胞之細胞壁上，導致細壁僵化以及細胞破裂，進而使豇豆根系之生長受到抑制。此外，也有相關研究指出，在阿拉伯芥（*Arabidopsis thaliana* L.）暴露氧化錮之奈米顆粒試驗中，即使暴露濃度高達 2000 mg L^{-1} ，僅有根長出現些微受抑制的情形，但阿拉伯芥之生質量與葉綠素含量在各處理間並沒有顯著差異（Ma et al., 2013）。另外，在簡（2015）之水耕試驗中則發現，當錮處理濃度為 0.04 mg L^{-1} 時，水稻幼苗之生長勢相較於對照組即受到顯著之抑制，而植體分析的結果中則顯示，錮會影響水稻幼苗對於鈣、鎂、鐵、錳與鋅之吸收。



表二、不同國家之土壤銻背景濃度

Table 2. The indium background contents in soil of different countries

Country	Background contents (mg kg ⁻¹)	Reference
Japan	0.08 - 0.1	Takeda et al., 2004
Brazil	0.15	Fergusson, 1990
China	0.03 - 4.1	Govindaraju, 1994
Sweden	< 0.04	Eriksson, 2001

1.3.5 銦對人體和動物之危害

根據相關文獻指出，氧化銦 (Indium oxide, In_2O_3) 的毒性為銦離子 (In^{3+}) 40 倍 (Castronavo and Wagner, 1971)。在動物實驗中，銦已被證實具有胚胎毒性，暴露後會導致雞隻胚胎大小異常、頸部彎曲與畸形等，其對雞隻胚胎之半致死劑量 (median lethal dose, LD_{50}) 為 38 mg egg^{-1} ，胚胎毒性高於鐵、錳與鋇，而低於砷、鎘、鈷與銅 (Gilani and Alibhai, 1990)。在大鼠的實驗中，亦顯示接觸氯化銦 (Indium chloride, InCl_3) 後會使其胚胎畸形的機率提高 (Nakajima et al., 2007)。此外，在何等人 (1999) 之研究中也指出銦鹽對動物的肝臟、腎臟與心肌都有毒性作用。

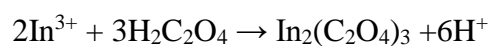
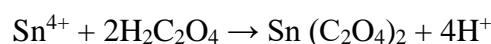
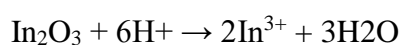
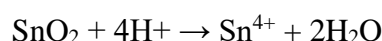
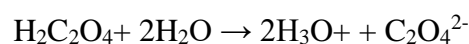
銦對於人體主要的危害為在高科技產業中經靶材研磨而產生的氧化銦錫微粒，其能夠經由口鼻進入呼吸系統，進而引起肺部纖維化以及造成肺部之病變。廣泛被應用在半導體製程的砷化銦 (Indium arsenide, InAs) 也在許多文獻中被證實具有生殖毒性，且亦可能對於腎臟之功能造成危害 (Conner et al., 1995; Ohyama et al., 1988; Omura et al., 2000)。另外，常見的二元半導體材料磷化銦 (Indium phosphide, InP) 已被世界衛生組織國際癌症研究署 (International agency for research on cancer, IRAC) 列為 2A 級可能之人類致癌物 (Group 2A, probably carcinogenic to humans)。Gottschling 等人 (2001) 之動物實驗結果顯示，大鼠與小鼠分別暴露於磷化銦的微粒後，會誘導肺部腫瘤的生成。

1.4 鎵與銦之潛在汙染源

近年來由於台灣在光電產業以及半導體產業發展快速，因而產生許多含鎵和銦之工業廢水，其中鎵廢水主要的來源為發光二極體 (light-emitting diode, LED) 製程中的磊晶及研磨。由於多半以砷化鎵 (Gallium arsenide) 作為基板，因而在研磨晶片時可能一併將含鎵之微粒排入廢水中，而在磊晶製程中，為了進行氣相沉降而通入之有機之金屬氣體如：三甲基鎵 (Trimethyl gallium, TMG) 以及三乙基鎵 (Triethyl gallium, TEG) 等，經洗滌塔沉降處理後也可能會產生一定量之含鎵廢水 (許等人, 2014)。至於銦廢水則是主要源自薄膜電晶體液晶顯示器產業中的微影光罩 (array) 製程。因採用氧化銦錫靶材濺鍍於面板形成 ITO 金屬薄膜後，會再使用氧化銦錫蝕刻液將沒有被光組覆蓋及保護的部分加以去除 (許等人, 2014)，因而高濃度 ITO 蝕刻液廢水中容易含有隨著氧化銦錫蝕刻液而被去除的金屬銦。

其反應如下 (龍, 2003)

ITO 蝕刻液主要組成為草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)



1.5 鎘與鈾於台灣之管制現況

科學園區之半導體及光電產業為近年來國內重點發展之產業，其帶來的龐大產值為國內經濟添上重要的一筆，為現今最具競爭力之產業之一。惟考量在高科技產業製程中所使用的化學品種類繁多且品項複雜，若製程中所排放之大量廢水匯流於農業灌溉溝渠，作為灌溉水使用時，即可能會對環境與人類健康造成潛在的危害。

鎘與鈾及其化合物為在半導體及光電相關產業製程中廣泛被應用的兩種微量元素，容易隨著其製程清洗而流入工業廢水中，雖然現今尚未有足夠的研究能明確說明鎘與鈾對於人體健康、植物與動物生長之影響，但台灣環保署近期基於污染預防的原則，於 2010 年已針對光電材料及元件製造業以及科學工業園區修正發布「放流水標準」，增訂鎘、鈾、鉍、總毒性有機物及生物急毒性等項目之管制。其中鈾與鎘之管制值皆為 0.1 mg L^{-1} ，鉍則為 0.6 mg L^{-1} 。此外，在 2013 年修正發布的地下水污染管制標準中，也增加了鈾之管制標準，其中第一類飲用水水源水質保護區之地下水管制值為 0.07 mg L^{-1} ，而在第二類（除第一類以外之地下水）中之管制標準值則為 0.7 mg L^{-1} 。然而，現今鎘與鈾相關層面之研究，如：台灣土壤背景濃度、其對植物生長影響與人體危害等仍較為缺乏，因此，鎘與鈾在台灣現行之環保法規中尚未訂定土壤之管制標準值。

1.6 研究動機與目的

鎘、鉍兩元素為近期因半導體及光電相關產業蓬勃發展而出現的新興污染物，容易隨著其製程清洗而流入廢水中，雖然對於人體及生態系的潛在影響仍有待進一步的評估，但環保署基於預防風險管理，因而決定列管。近年來已有相關文獻針對新竹科園區鄰近區域之地下水進行鎘與鉍之濃度進行調查，在調查結果中發現，地下水之鎘與鉍平均濃度分別為 $19.34 \mu\text{g L}^{-1}$ 與 $9.25 \mu\text{g L}^{-1}$ ，明顯高於對照組香山區（非鄰近科學園區）的 $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ 與 $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ (Chen, 2006)。由此上述之調查結果顯示，高科技產業所排放之廢水可能為鎘與鉍之潛在污染源之一，又因台灣多屬灌排不分之系統，一旦工業廢水進入灌溉溝渠就可能進一步使農地受到污染，提高鎘跟鉍經食物鏈進入人體之可能性，進而對環境與人體造成衝擊，考量到水稻為台灣及許多亞洲地區之主要糧食作物，探討鎘與鉍對水稻生長之影響是具有其必要性的。

鋁、鎘與鉍三者為同屬週期表 3A 族，具有相當類似之化學特性，目前已有相關的文獻指出強酸性土壤中的鋁多以可溶性且具生物毒性的 Al^{+3} 型態存在 (Matsumoto, 2000)，而高濃度鋁的存在下會抑制植物根系之發展，造成植物根部出現短小、畸形捲曲與脆弱易斷等徵狀。隨著土壤 pH 值的上升，植物體受到鋁毒害的情形則相對減輕，但現今關於同屬兩性元素且化學特性與其相似之鎘、鉍在不同土壤中的動態流布及其對植物生長影響之研究仍較為缺乏。為了釐清上述問題，本試驗選平鎮系、將軍系與彰化系三種不同特性的土壤，以人為方式分別於土壤中加入四個不同濃度的鎘與鉍，選用台灣常見的水稻栽培種台梗 9 號進行水稻盆栽試驗，以評估鎘與鉍對種植於不同土壤系統中水稻幼苗生長之影響，並同時探討其在不同特性土壤中之動態。

第二章、材料與方法



2.1 供試土壤之採集

本研究之供試土壤分別採自平鎮系 (Pinchen series, Pc) 、將軍系 (Chengchung series, Cf) 以及彰化系 (Changhua series, Cc) 土壤，採表土 0 至 20 公分，將採集之土壤經風乾、磨碎過篩後 (10 mesh)，保存於塑膠桶內備用。

2.2 供試土壤基本性質分析

2.2.1 土壤 pH 值：玻璃電極法 (McLean, 1982)

秤取 20 g 之供試土壤，將供試土壤與蒸餾水以水土比 1 : 1 (w/w) 比例均勻混合，靜置 30 分鐘，靜置期間間斷攪拌，以 pH meter (Orion 3 star, Thermo) 測定土壤懸浮液之 pH 值。

2.2.2 有機質含量：Walkley-Black 濕式氧化法 (Nelson and Sommers, 1982)

秤取 0.5 g 供試土壤 (過 80 mesh 篩網) 於 500 mL 錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀 (Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, J.T.Baker, analysis grade) ，輕輕搖勻後另緩慢加入 20 mL 濃硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4 , Merck, analysis grade) 作為催化劑。將土壤與溶液手搖混勻靜置 30 分鐘後，加入 200 mL 蒸餾水，另外添加 10 mL 85% 濃磷酸 (Ortho-phosphoric acid 85%, H_3PO_4 , Merck, analysis grade) ，以降低 Fe (III) 造成之干擾，待靜置冷卻後加入 2-3 滴鄰二氮菲指示劑 (O-phenanthroline) ，最後以 0.5 N 硫酸亞鐵 (Ferrous sulfate heptahydrate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, J.T.Baker, analysis grade) 將溶液反滴定至終點，此時溶液顏色應呈暗綠色 (S) ，同時做空白試驗 (B) 。

有機質含量計算方式：

$$\text{O.M. (\%)} = 10 \times \left(1 - \frac{\text{FeSO}_4 \text{ 滴定量(S)}}{\text{Blank 滴定量(B)}}\right) \times 1.0 \times \frac{12}{4} \times \frac{1}{1000} \times \frac{1.724}{0.77} \times \frac{100}{\text{烘乾土重(g)}}$$



1 N 重鉻酸鉀配製：

將 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 放入烘箱，以 105°C 溫度烘兩小時後，秤取 49.037 g 之 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，溶於裝有少量去離子水之 1 L 燒杯中，隨後移置於 1 L 定量瓶中並以超純水洗淨殘存溶液後將其定量至標線。

0.5 N 硫酸亞鐵配製：

秤取 140.0 g 之 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 於裝有少量去離子水之 1 L 定量瓶，再加入 15 mL 濃硫酸，最後以超純水定量至標線，將溶液置於棕色血清瓶避光。

2.2.3 土壤質地：比重計法 (Gee and Bauder, 1986)

取 50 g 供試土壤置於攪拌杯中，並加入 20 mL 5 % 偏磷酸鈉 (Sodium hexametaphosphate, $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$) 及 300 mL 蒸餾水，利用攪拌器均勻攪拌 10 分鐘，使土粒能夠均勻分布，隨後將土壤懸浮液移至垂漿筒中，並以去離子水定量至 1000 mL，利用攪拌槳上下攪拌 15-20 下，於攪拌槳取出時開始計時，輕輕將比重計放入垂漿筒，於 40 秒時記錄測值 (P_s)，此時為黏粒與粉粒的含量，隨後再將攪拌槳上下攪拌約 15-20 下，靜置 2 小時後再放入比重計並紀錄測值 (P_c)，此時為黏粒的含量，根據比重計之讀值可分別計算出砂粒、粉粒與黏粒的含量百分比。

土壤質地計算方式如下：

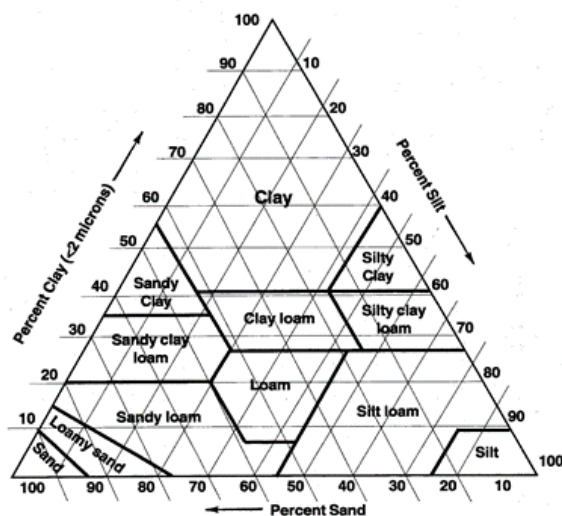
$$\text{砂粒 Sand (\%)} = 100 \% - (P_s / \text{烘乾土重} \times 100 \%)$$

$$\text{粉粒 Silt (\%)} = 100 \% - (\text{Sand \%} + \text{Clay \%})$$

$$\text{黏粒 Clay (\%)} = (P_c / \text{烘乾土重} \times 100 \%)$$

最後透過對照美國農業部土壤調查手冊之土壤質地三角圖 (圖三) 即可判

斷供試土壤之質地。



圖三、土壤質地三角圖 (U.S. Department of Agriculture, USDA, 1993)

Fig. 3. Soil texture triangle

5% 偏磷酸鈉配製：

稱取 5 g $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ 溶於少許蒸餾水中，待其完全溶解後倒入 100 mL 定量瓶中，以超純水沖洗燒杯內殘餘溶液並定量至標線。

2.2.4 土壤陽離子交換容量：中性醋酸銨法 (行政院環保署環境檢驗所，2011)

將濾紙平鋪於淋洗管柱中，稱取約 1.00 g 的矽藻土 (celite) 置於濾紙上方，並加入少量蒸餾水將其洗平，之後稱取 5 g 供試土壤置於上述之淋洗管柱中，以藥勺將土壤鋪平後，組合分液漏斗與淋洗管柱，並關閉分液漏斗開關，倒入 100 mL 且 pH 值為 7.0 之 1 N 醋酸銨 (Ammonium acetate, NH_4OAc) 溶液後，打開分液漏斗之開關，開始淋洗，調節淋洗速率，使土面上保持約 3 mm 的淋洗液。淋洗完畢後丟棄淋洗液，將分液漏斗由裝置中拆下，以蒸餾水洗淨後再組合，以酒精進行第二次淋洗，酒精洗完後關閉分液漏斗之開關，倒入 100 mL 酸化之 10% 氯化鈉 (Sodium chloride, NaCl) 溶液，

開始最後一次淋洗，收集洗出液，以蒸餾法進行 NH_4^+ 之定量。

將裝有 2% 20 mL 硼酸 (Boric acid, H_3BO_3 , Merck, pro analysis) 溶液之 100 mL 三角瓶置於蒸餾裝置之冷凝管下端，並將管端沒入溶液內，加入 5 mL 分解液至蒸餾瓶中，以去離子水潤洗管壁後，再加入 10 mL 40 % 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH, J.T. Baker, analysis grade) 溶液。加熱蒸餾裝置，蒸餾瓶滴下第一滴蒸餾液開始計時，收集蒸餾液五分鐘後，將溶液以 0.01 N 鹽酸滴定至終點，並計算樣品之氮濃度。本試驗共作三重複，同時做空白試驗。土壤陽離子交換容量的計算方法為：

$$\text{CEC (cmole(+)/kg soil)} = \left(\frac{\text{HCl 滴定量}}{\text{Blank 滴定量}} \right) \times 0.01 \times \frac{100}{20} \times 0.1 \times \frac{1}{\text{烘乾土重(g)} \times 0.001}$$

pH 7.0 之 1 N NH_4OAc 溶液配製：

將 57 mL 之冰醋酸 (glacial acetic acid, 99.5 %) 以超純水稀釋至 500 mL，然後加入 69 mL 之濃氨水，加水至約 990 mL，最後以冰醋酸或濃氨水將溶液之 pH 值調整至 7.0，並以超純水定量至 1 L。

酸化之 10 % NaCl 溶液配製：

秤取 100 g 之 NaCl 溶於適量之超純水中，加入約 0.42 mL 濃鹽酸使溶液為 0.005 M，並以超純水定量至 1 L。

2% 硼酸溶液配製

取 40 g Boric acid 置於 1000 mL 燒杯中，加約 800 mL 超純水，然後加熱板上加熱使其溶解，待冷卻後將溶液置入 2000 mL 定量瓶中，並以超純水潤洗燒杯中之殘餘溶液，加入 40 mL 混合指示劑 [溶解溴甲酚綠 (bromocresol green) 0.099 g 及甲基紅 (methyl red) 0.066 g 於 100 mL 乙醇 (95%) 中，再加入乙醇 400 mL]，加超純水使總體積約達 1900 mL，再以 0.1 N 氫氧化鈉溶液或 0.1 N 鹽酸溶液調整其 pH 至 4.8-5.0，此時硼酸溶液為酒紅色，最後以超純水定量至 2 L。

40 % 氫氧化鈉溶液配製：

秤取 400 g Sodium hydroxide 至 1000 mL 塑膠燒杯中，加入約 900 mL 超純水，待其溶解放熱完畢後置入 1000 mL 塑膠定量瓶中，以超純水定量至 1 L。



2.2.5 土壤無定型鐵鋁氧化物：草酸銨抽出法 (McKeague and Day, 1966)

秤取 0.5 g 供試土壤 (過 80 mesh 篩網) 於 50 mL 離心管中，加入 30 mL 0.175 M pH 值為 3.0 之草酸銨 (Ammonium oxalate, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, J.T.Baker, analysis grade) 溶液，以 125 rpm 的轉速於暗處避光震盪 4 小時，再於 5000 rpm 條件下離心 5 分鐘，收集上清液，並以孔徑 0.45 μm 之濾膜過濾後定量至 50 mL，最後透過感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer, ICP-AES, Perkin Elmer, Optima 8000) 測定鋁的濃度，其相關分析設定之參數如表三所示。

0.175 M 草酸銨試劑製備

分別秤取 24.87 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 12.61 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 900 mL 之超純水中，將溶液 pH 值調整至 3.0 並定量至 1 L。

2.2.6 土壤游離鐵鋁氧化物：(Mehra and Jackson, 1960)

秤取 0.5 g 供試土壤 (通過 80 mesh 篩網) 於 50 mL 離心管中，加入 20 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液，隨後將離心管置於 75-80°C 恆溫水浴槽，待離心管內外溫度達平衡，再加入 1 g 連二亞硫酸鈉 (Sodium dithionite, NaS_2O_4 , Sigma Aldrich, analysis grade)，持續攪拌 1 分鐘，間歇攪拌約 15 分鐘後，於 5000 rpm 轉速下離心 5 分鐘，收集上清液。重複加入 20 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液與 1 g 連二亞硫酸鈉於離心管中，攪拌和離心 2-3 次，

若土壤未呈灰白色，可重複進行抽出步驟或增加連二亞硫酸鈉之添加量。收集所有上清液後以蒸餾水定量至 100 mL，利用 0.45 μm 濾膜過濾，以 ICP-AES 分析鐵、鋁的濃度。

檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合溶液製備

分別稱取 88.2 g $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 84 g NaHCO_3 於 1 L 燒杯中，以適量去離子水溶解後，並分別倒入 1 L 定量瓶中，以洗瓶沖洗燒杯內殘餘溶液後定量至標線，最後以體積比 8:1 之比例配製檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合溶液。

2.2.7 土壤總鎘與銻之含量：王水消化法（行政院環保署環境檢驗所，2003）

稱取 1 g 風乾之供試土壤（過 100 mesh 篩網）置於分解管中，將少許蒸餾水沿管壁沖下以濕潤土壤，接著分別加入 7.5 mL 濃鹽酸（Hydrogen chloride, HCl, J.T.Baker, analysis grade）與 2.5 mL 濃硝酸，經充分搖晃使其均勻混和後，於室溫下靜置 16 小時。靜置後將樣品置於高溫分解爐中，於 140 $^{\circ}\text{C}$ 條件下分解 2 小時。分解結束後待樣品冷卻，將分解液以去離子水定量至 100 mL，並利用孔徑 0.45 μm 的濾膜過濾，樣品經稀釋後以感應耦合電漿質譜儀（Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS, Agilent Technologies, Agilent 7700x）測定濾液中鎘跟銻之濃度，其相關分析之設定參數如表四所示。

2.3 鎘處理土壤之製備

配製 5000 mg Ga (III) L^{-1} 溶液。分別取 15、30、60 與 120 mL 之 5000 mg Ga (III) L^{-1} 溶液，加入適量蒸餾水中混合，倒入 1.5 kg 供試土壤中，添加適量蒸餾水至土壤飽和含水量，利用玻棒將土壤與溶液充分混合，分別製備成 50、100、200 與 400 mg Ga (III) kg^{-1} 試驗土壤，將土壤於室溫下風乾，風乾後將土壤磨碎並過 10 mesh 篩網，再加入適量的蒸餾水至飽和含水量並

攪拌均勻，於室溫下風乾，共三次乾濕交替，以模擬田間狀況，乾濕交替時間一次為 21 天。將供試土壤研磨通過 10 mesh 篩網，存放於塑膠桶中供盆栽試驗之用，另取部分供試土壤以磨土機研磨後，過 80 mesh 篩網備用。在實驗結果中會以 PcGa50、PcGa100、PcGa200、PcGa400 代表平鎮系不同濃度之鎘處理組，另以 PcCK 代表平鎮系之對照組，至於將軍系與彰化系則分別將土系之代號 Pc 改為 Cf 與 Cc，其餘表示方式同上所述。

5000 mg Ga (III) L⁻¹ 溶液製備

秤取 12.624 g 氯化鎘 (gallium chloride, GaCl₃, Alfa Aesar, ultradry, 99.999%) 溶於超純水中，定量至 1 L

2.4 銻處理土壤的製備

配製 5000 mg In (III) L⁻¹ 溶液。分別取 15、30、60 與 120 mL 之 5000 mg In (III) L⁻¹ 溶液，加入適量蒸餾水中混合，倒入 1.5 kg 供試土壤中，添加適量蒸餾水至土壤飽和容水量，利用玻棒將土壤與溶液充分混合，分別製備成 50、100、200 與 400 mg In (III) kg⁻¹ 試驗土壤，將土壤於室溫下風乾，風乾後將土壤磨碎並過 10 mesh 篩網，再加入適量的蒸餾水至飽和容水量並攪拌均勻，於室溫下風乾，共三次乾濕交替，以模擬田間狀況，乾濕交替時間一次為 21 天。將供試土壤研磨通過 10 mesh 篩網，存放於塑膠桶中供盆栽試驗之用，另取部分供試土壤以磨土機研磨後，過 80 mesh 篩網備用。在實驗結果中會以 PcIn50、PcIn100、PcIn200、PcIn400 代表平鎮系不同濃度之銻處理組，另以 PcCK 代表平鎮系之對照組，至於將軍系與彰化系則分別將土系之代號 Pc 改為 Cf 與 Cc，其餘表示方式同上所述。

5000 mg In (III) L⁻¹ 溶液製備

秤取 9.632 g 氯化銦 (Indium chloride, InCl₃, Alfa Aesar, anhydrous, 99.99%) 溶於超純水中，定量至 1 L。



2.5 土壤浸水孵育試驗

秤取 20 g 供試土壤於 50 mL 離心管中，加入 20 mL 蒸餾水，於 150 rpm 轉速下振盪 30 分鐘。打開離心管瓶蓋，將離心管靜置於恆溫箱中 25°C 下分別浸水孵育 0、3、7、14、21、28、35 及 50 天，每個時間點三重複，孵育期間定期秤重，將土水比維持在 1:1。取樣時以離心機 (3354 × g) 離心 5 分鐘，之後以 0.45 μm 濾膜過濾，利用 ICP-MS 測定濾液中鎘跟銦之濃度。於浸水孵育期間會利用 pH 及 Eh meter 分別測定第 0、3、7、14、21、28、35 及 50 天的土壤氧化還原電位及 pH 值。

2.6 水稻幼苗盆栽試驗

2.6.1 供試水稻品種

本試驗選用台灣常見之良質米水稻品種 (*Oryza sativa* L.) 台梗 9 號 (Taikeng 9) 作為試驗材料，其屬於梗稻，特點為米質優良、產量穩定且株型佳而不易倒伏。

2.6.2 秧苗培育

將台梗 9 號水稻種子置於燒杯中，加入 30 % 過氧化氫及 1 % 次氯酸鈉溶液，並添加一滴界面活性劑 Tween 20，浸泡消毒 30 分鐘後，以蒸餾水沖洗水稻種子數次，確保完全洗去殘留之次氯酸鈉溶液。隨後將浸濕之擦手紙置於培養皿中，將水稻種子平鋪於擦手紙上，以錫箔紙包覆培養皿，營造有利種子發芽之遮光環境，放入 37°C 生長箱中催芽 3 天，催芽期間會將錫箔紙打開數次使其透氣，同時補充適當之水分，待發芽後，將水稻種子移至未添

加鎂跟銻之土壤中育苗，並將育苗盤置於 20-25°C 之人工氣候室內。



2.6.3 化肥施用

添加 500 g 之試驗土壤於 1 L 塑膠盆中，參考作物施肥手冊之肥料推薦施用量： $N: 110 \text{ kg ha}^{-1}$ ； $P_2O_5: 50 \text{ kg ha}^{-1}$ ； $K_2O: 90 \text{ kg ha}^{-1}$ （根據行政院農業委員會及農業試驗所等單位編印），施用兩倍的推薦用量，其中氮肥施用量分為基肥以及追肥（移植後 10 天施加）兩次施用，磷鉀肥則均作為基肥施用。經計算後每盆土壤的化肥用量分別為 58.98 mg 尿素 ($CO(NH_2)_2$)、44.4 mg 磷酸二氫鈣 ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) 和 71.25 mg 氯化鉀 (KCl)，將其配製成液肥施用，以玻棒將溶液和土壤攪拌均勻後，將盆栽移置人工氣候室中靜置孵育 3 天。

2.6.4 盆栽試驗

各挑選四株高度相當且生長勢良好之三葉齡水稻幼苗，分別將其移植至不同濃度土壤鎂與銻處理之盆栽中，每個處理濃度各三重複。幼苗插入土壤的深度大約為 3 公分，用手輕微調整，使幼苗直立而不傾倒。本試驗於臺灣大學生農學院之人工氣候室中進行，溫度範圍控制在 20-25°C 之間，光源為自然光照，於種植 50 天後進行水稻幼苗植體的採收，先以自來水將根部沖洗乾淨，再以蒸餾水做進一步清洗，將根部所附著之細微土粒清洗乾淨，避免影響後續實驗分析結果，以擦手紙將植體上多餘水分吸乾後，再利用陶瓷剪刀將植株分為地上部及根部，並分別記錄平均之株高、植株鮮重，最後分別將水稻幼苗之根部與地上部裝入信封袋中，置於 70°C 烘箱烘乾，測其乾重後，利用植體磨碎機將其磨碎並均勻混合以待後續分析備用。

2.6.5 土壤孔隙水之採集與分析

於水稻幼苗盆栽試驗進行期間，分別在移植後的第 0、3、7、14、21、28、35 和 50 天利用孔隙水採樣器 (10 Rhizon SMS, Rhizosphere research products) 收集土壤孔隙水。採樣方式為將土壤孔隙水採樣器斜插入土壤，使採樣器前端之多孔素瓷部分完全沒入土中，再經墊片固定，以針筒抽取溶液，將收集的土壤溶液以 0.45 μm 濾膜過濾後酸化保存，避免收集之樣品出現沉澱，透過 ICP-MS 測定孔隙水之鎘和銻濃度，以作為衡量鎘和銻在土壤中有效性之依據，另以 ICP-AES 測定孔隙水鋁濃度。此外，於採集土壤溶液時同時利用攜帶型 pH 及 Eh meter 一併測定土壤的氧化還原電位及 pH 值。

2.6.6 植體總鎘跟銻含量分析：(Mehrag and Rahman, 2003)


分別秤取 0.1-0.2 g 之根部與地上部植體粉末於 50 mL 分解管中，添加 10 mL 濃硝酸，手搖分解管，使植體粉末與濃硝酸能均勻混合，靜置隔夜後將分解管置於高溫分解爐上緩慢加熱至 125°C，過程中會產生紅棕色的二氧化氮煙霧，另須注意樣品是否出現突沸的情形，待加熱 2 小時後，紅棕色漸淡，將分解管從高溫分解爐上取下並靜置冷卻，冷卻後緩慢添加 1 mL 的過氧化氫，再以 125°C 加熱 30 分鐘，重複上述步驟直到溶液澄清為止，待分解液冷卻後以去離子水定量至 50 mL。同時做空白試驗，試驗為三重複。最後將植體分解液以 0.45 μm 濾膜過濾後，濾液以 ICP-MS 分別測定鎘跟銻之濃度。

2.7 統計分析

數據結果以進行單因子變異數分析 (one-way analysis of variance) ($P < 0.05$)，並以統計軟體 SAS (statistics analyse system) 進行 LSD (least significant difference) 比較處理間之差異。

表三、感應耦合電漿原子放射光譜儀 (ICP-AES) 測定鋁之設定參數

Table 3. The analytical parameters of ICP-AES



ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 8000)	Parameter
Wavelength	Al:396.153nm
Viewing mode	axial mode
Plasma gas flow	12 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.6 L/min
RF power	1300 Watts
Sample uptake rate	1.5 mL/min
Replicates	3 replicates



表四、感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 測定鎘與鈦之設定參數

Table 4. The analytical parameters of ICP-MS

ICP-MS (Agilent 7700x)	Parameter
RF Power	1550 W
Sample depth	8 mm
Carrier gas	0.5 L min ⁻¹
Dilution gas	0.7 L min ⁻¹
Extract 1	0 V
Extract 2	-180 V
Omega bias-cs	-90 V
Omega lens-cs	6 V
Cell entrance	-60 V
Cell exit	-60 V
Octopole bias	-18 V
QP bias	-15 V
Cell gas flow	4.8 mL He min ⁻¹

第三章、結果與討論



3.1 供試土壤基本特性

本研究之試驗土壤採集自平鎮系 (Pc)、將軍系 (Cf) 以及彰化系 (Cc)，平鎮系為在高溫多雨，且具乾、濕季節分明之氣候條件下，經強烈之淋洗作用所化育而成之洪積母質紅壤；將軍系為砂岩頁岩物質沖積而成之石灰性土壤；至於彰化系則屬微酸性至中性砂頁岩及粘板岩混合沖積物沉積而成之排水不完全沖積土，以上試驗土壤之基本特性如表五所示。

平鎮系土壤 pH 值為 4.1，屬極酸性之土壤 ($\text{pH} < 4.5$)；將軍系土壤 pH 為 7.4，屬微鹼性之土壤 ($\text{pH} 7.4 - 7.8$)；而彰化系土壤 pH 值則為 6.8，在分類上屬於中性土壤 ($\text{pH} 6.6 - 7.3$)。至於在質地方面，平鎮系為黏土；將軍系為粉質黏壤土；彰化系為黏質壤土。

對照農業試驗所農田肥力測定之報告 (林, 1967)，以濕式氧化法測得之有機質含量可分為極低、低、中與高四個等級，其中平鎮系土壤有機質含量為 9 g kg^{-1} ，屬於極低等級 ($< 10 \text{ g kg}^{-1}$)；將軍系土壤有機質含量為 15 g kg^{-1} ，屬於低等級 ($10 - 20 \text{ g kg}^{-1}$)；而彰化系土壤有機質含量則是三個試驗土壤中最高，其含量為 29 g kg^{-1} ，屬於中等級 ($20 - 30 \text{ g kg}^{-1}$)。

在陽離子交換容量上，高土壤 pH 值的中鹼性將軍系與彰化系，因土壤具有較高的 pH 依賴性電荷，陽離子交換容量比酸性的平鎮系高，而又因土壤中有機質之官能基解離能提供陽離子額外的吸附位置，因此有機質含量較高的彰化系土壤陽離子交換容量高於將軍系。

以草酸銨萃取之無定型鐵含量由高到為：彰化系土壤 (7.6 g kg^{-1}) > 將軍系土壤 (3.1 g kg^{-1}) > 平鎮系土壤 (2.9 g kg^{-1})。以 DCB 萃取之游離鐵含量由高至低依序則為：平鎮系土壤 (32.9 g kg^{-1}) > 彰化系土壤 (10.1 g kg^{-1}) > 將軍系土壤 (7.9 g kg^{-1})。

以王水消化法測定土壤總鎘與總鉍濃度，在未經人工添加鎘與鉍前，平鎮系、將軍系與彰化系土壤總鎘濃度依序分別為：22、8 以及 11 mg Ga kg⁻¹；而總鉍濃度則均低於儀器之偵測極限。



表五、試驗土壤之基本特性

Table 3. The soil properties of studied soils

Soil series	pH	Texture	CEC	O.M.	Fe _o	Al _o	Fe _d	Al _d	Total Ga	Total In
			(cmol kg ⁻¹)	-----	-----	g kg ⁻¹	-----	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	
Pc	4.1	Clay	7.8	9	2.9	2	32.9	6.2	22	N.D.
Cf	7.4	Silty clay loam	9.3	15	3.1	0.8	7.9	1.5	8	N.D.
Cc	6.8	Clay loam	12.4	29	7.6	0.8	10.1	1.4	11	N.D.

Pc : Pinchen series

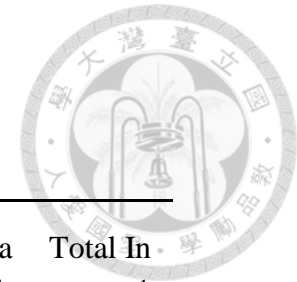
Cf : Chengchung series

Cc : Changhua series

Fe_o and Al_o : ammonium oxalate extractable Fe and Al

Fe_d and Al_d : dithionite-citrate-bicarbonate extractable Fe and Al

N.D. : not-detected



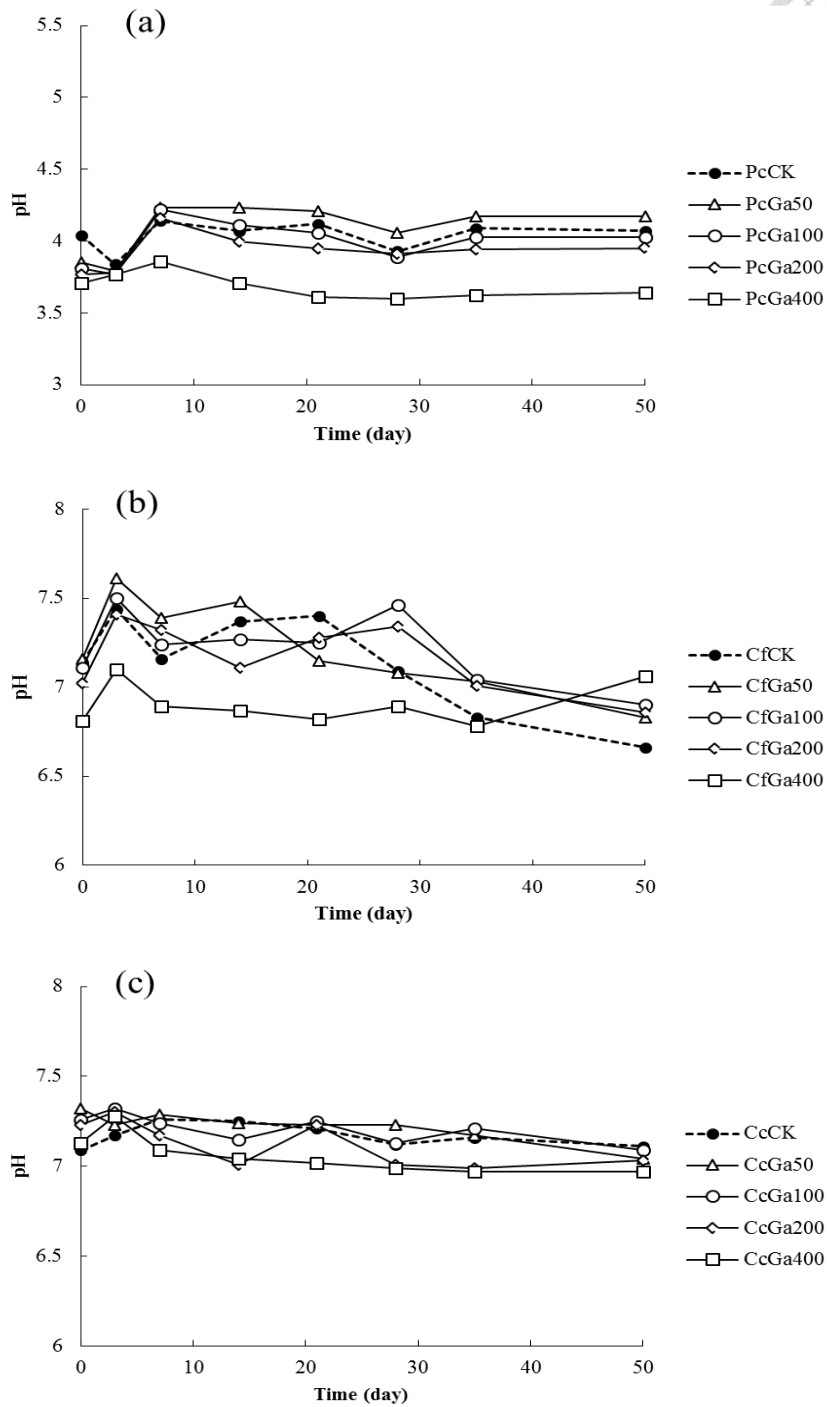


3.2 鎘處理

3.2.1 鎘處理土壤孵育實驗與盆栽試驗之土壤溶液 pH 與 Eh 值之變化

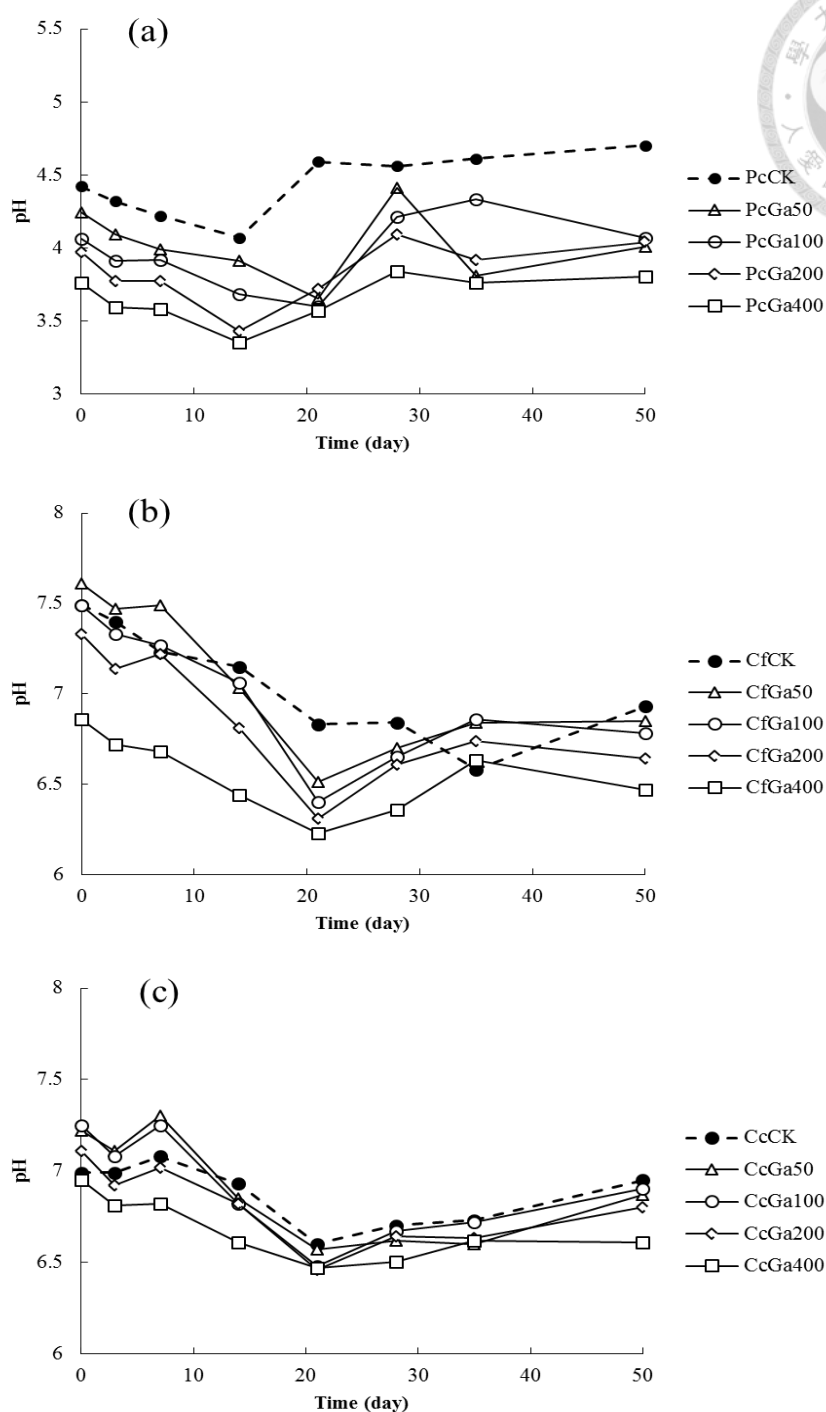
圖四為鎘處理孵育實驗中土壤溶液 pH 值在孵育期間的變化情形，由結果可發現隨著孵育時間的增加，三個試驗土壤之 pH 值並未出現明顯之變動。平鎮系在孵育 50 天後，pH 值約維持在 4，將軍系與彰化系則大致上趨近於 7。另外也可發現在三個試驗土壤中，當添加之鎘濃度為最高濃度 400 mg kg^{-1} 時，在各處理都有最低之土壤 pH 值，造成這個現象的原因可能為添加至土壤之氯化鎘溶液本身較偏酸性所致，因此當處理的濃度越高時，土壤 pH 值下降的幅度也隨之越明顯。鎘處理盆栽試驗中，土壤溶液 pH 值在水稻種植期間之變化情形則如圖五所示，同樣可發現當土壤添加之鎘濃度為 400 mg kg^{-1} 時，土壤溶液之 pH 值均最低。而在三個試驗土壤中，pH 值在水稻種植 35 天後變化情形均趨於平緩，浸水 50 天後，平鎮系處理之土壤 pH 值約在 4 - 4.5 之間，將軍系與彰化系則均趨近於 7。

圖六則為孵育期間土壤溶液 Eh 值的變化，在三種試驗土壤中，以彰化系土壤變動的情形最為明顯，由孵育初期之 100 mv 到孵育 50 天後的 -100 mv 至 -200 mv。圖七為水稻種植期間鎘處理盆栽試驗之土壤溶液 Eh 值變化情形。由結果顯示在三個土壤中，Eh 之變化大致上會隨種植時間增加而有所下降，而從結果中也可發現平鎮系土壤在浸水 50 天後 Eh 仍為正值，造成此現象原因可能為平鎮系土壤本身 pH 值較低，進而影響了土壤微生物的生長活性，另一方面，平鎮系土壤的低有機質含量也導致微生物缺少生長所需之碳源，消耗氧氣的速率也隨之下降，故在水稻幼苗種植期間，Eh 值都維持在正值。有機質為土壤中的電子供應者，能使土壤的氧化還原電位降低。彰化系土壤因具最高之有機質含量，氧化還原電位下降的幅度因而較高，因此，在浸水初期觀察到的土壤 Eh 值即為負值，在浸水 50 天後，各處理之 Eh 值約在 -170 mv 至 -260 mv 之間。



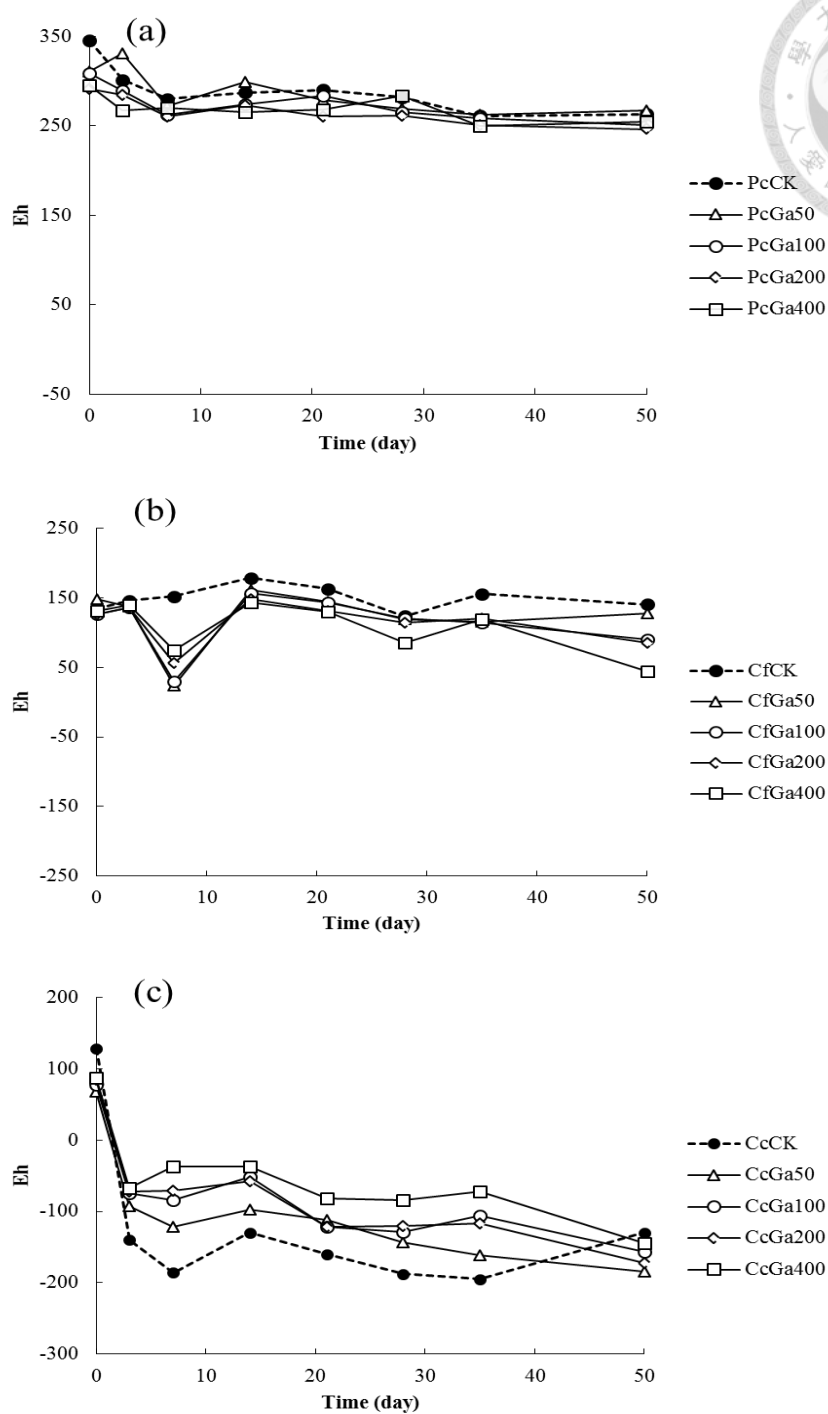
圖四、鎩處理土壤孵育實驗中土壤溶液 pH 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 軍系 (c) 彰化系

Fig. 4. The variation of pH in soil solution of Ga treatment during incubation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



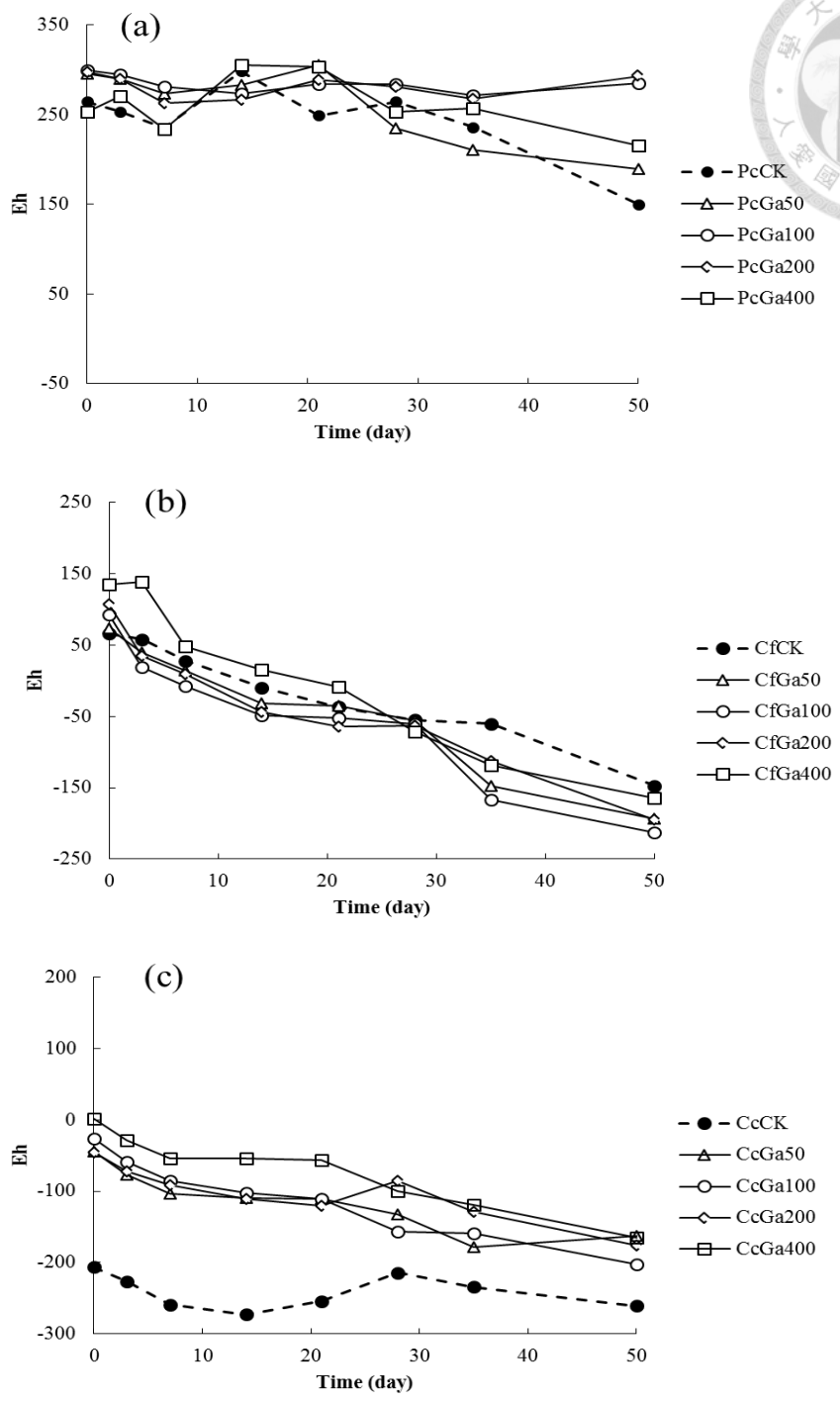
圖五、水稻種植期間鎩處理土壤溶液 pH 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 5. The variation of pH in soil solution of Ga treatment during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖六、鎘處理土壤孵育實驗中土壤溶液 Eh 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 6. The variation of Eh in soil solution of Ga treatment during incubation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖七、水稻種植期間鎩處理土壤溶液 Eh 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 7. The variation of Eh in soil solution of Ga treatment during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series




3.2.2 孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鎘濃度變化

圖八及圖九分別為孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水之鎘濃度之變化情形，在土壤孔隙水中之鎘濃度因受水稻根系吸收所影響，濃度變動幅度較土壤孵育實驗大。整體而言，三個試驗土壤鎘濃度在土壤孵育實驗與盆栽試驗孔隙水中之變化趨勢大致具有一致性，在相同濃度的土壤鎘濃度處理下，三種試驗土壤釋出之鎘濃度高低依序分別為：平鎮系 > 將軍系 > 彰化系。上述的結果也顯示了鎘在土壤中之動態會受土壤特性的不同而有所改變，此外，隨著土壤處理之鎘濃度提高，也觀察到孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗中孔隙水的鎘濃度會有顯著上升的趨勢。

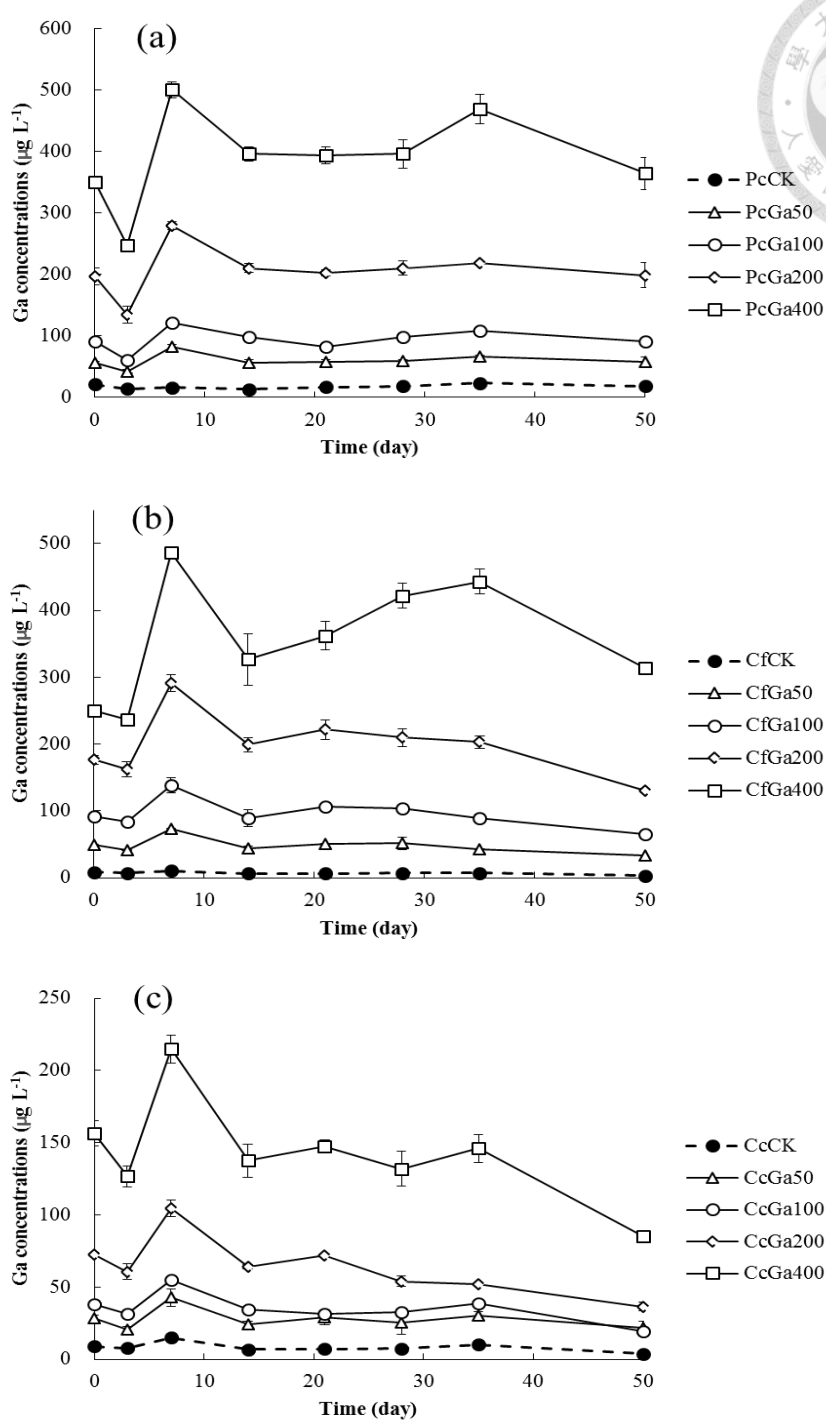
由於透過軟體 Visual MINTEQ 模擬在本研究之實驗條件下鎘並不會產生沉澱，且根據 Wood 與 Samson 之研究 (2006) 也證實鎘在本實驗之土壤 pH 值與栽培環境下，受沉澱影響不大 (圖一)，故認為影響鎘在試驗土壤有效性差異之主因為土壤特性的不同，造成鎘在土壤中受吸附作用影響程度不一所致。

土壤陽離子交換容量的高低決定了土壤膠體上可吸附之陽離子總量，其主要受 pH 值、有機質、黏粒與鐵鋁氧化物含量等因素所影響。在彰化系中，因土壤有機質含量較高，其具有大量之官能基，如：羧基 (carboxyl group)、羥基 (hydroxyl group) 與醛基 (aldehyde group) 會隨著環境 pH 值的提高，解離出氫離子，提高其可變電荷含量，提供土壤膠體具更多吸附陽離子之位置，具有最高之陽離子交換容量，同時也使得鎘在土壤中較容易被吸附，因此，鎘濃度較低於平鎮系與將軍系。此外，土壤有機質也能透過與鎘螯合形成錯合物的方式 (Kabata-Pendias, 2011)，從而降低鎘在土壤中的有效性，而土壤中所含之無定型鐵氧化物因粒徑小且比表面積大，具有相當高之反應活性，同樣能夠透過吸附的方式與營養元素或污染物產生鍵結，進而影響其生物有效性。在三個試驗土壤中，無定型鐵氧化物的含量高低依序為：彰化系 > 將軍系 > 平鎮系，



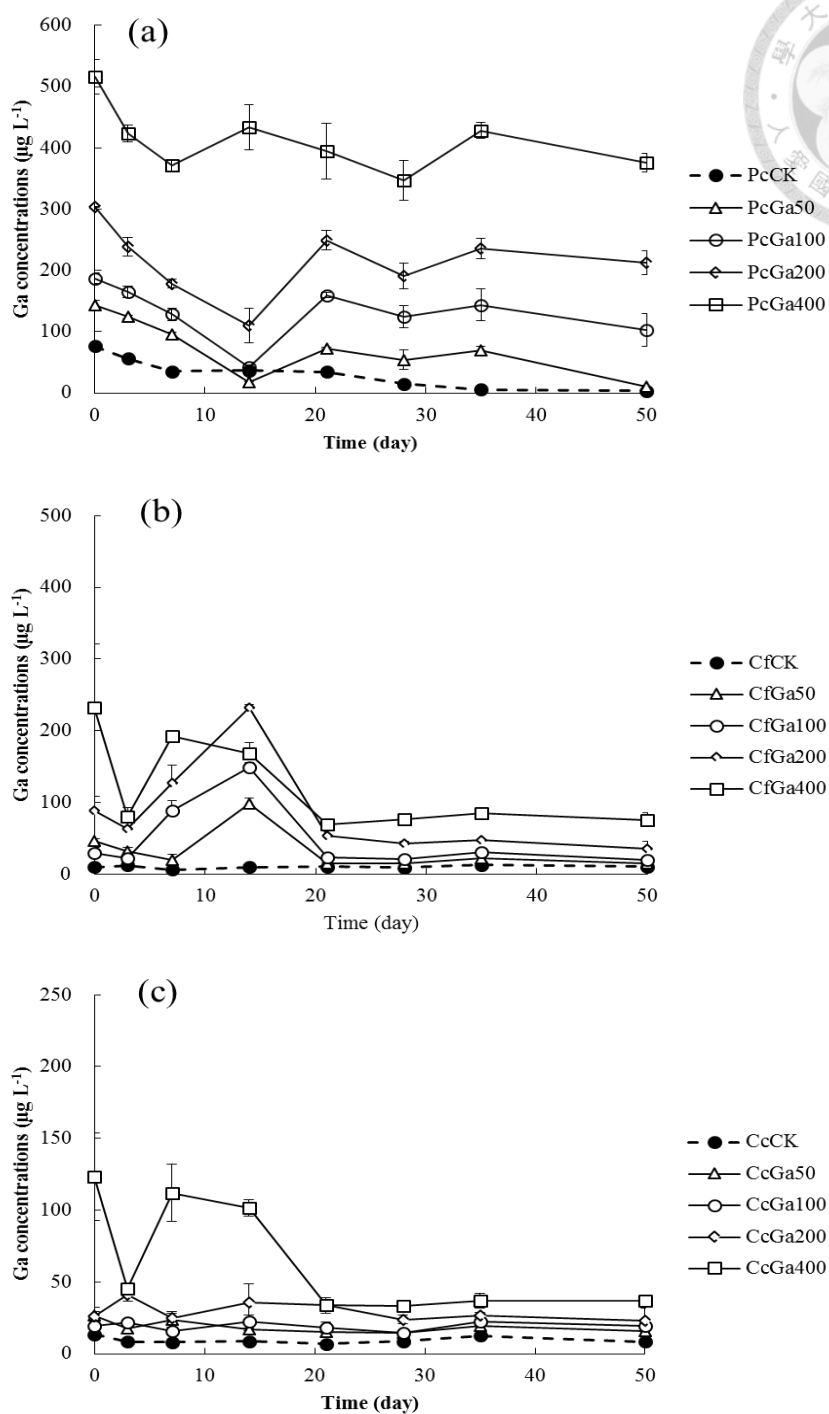
推測鎘在無定型鐵氧化物含量最高之彰化系土壤中，可能因受吸附之影響較為強烈，而較不易釋出於土壤溶液。至於平鎮系則為在高溫多雨及淋洗旺盛環境下所化育而成之土壤。有機質含量少且土壤 pH 值較低，導致其陽離子交換容量相較於將軍系與彰化系低，土壤膠體中缺少吸附鎘之位置，進而造成鎘較不易被土壤膠體所吸附，再加上其土壤中富含的鐵鋁氧化物表面零電點 (point of zero charge, PZC) 較高，一般約在 8-9 之間 (Parks, 1965)。因此，在平鎮系土壤 pH 值為 4.1 的條件下，土壤膠體上會帶部分正電，導致鎘不易被吸附而釋出於土壤溶液，在孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗孔隙水中的鎘濃度因而比將軍系與彰化系高。

綜合上述之結果，平鎮系土壤具有之低陽離子交換容量、有機質含量與無定型鐵氧化物含量可能導致鎘在土壤中不易受到吸附，因而在平鎮系土壤孵育實驗與盆栽試驗孔隙水中所測得之鎘濃度均為三個試驗土壤中最高。在彰化系土壤中，因具有較高的陽離子交換容量及有機質含量，土壤膠體上能吸附的鎘總量相對較高且同時能與有機質形成錯合物，導致鎘在土壤中受吸附作用之影響較為強烈。因此，在三個試驗土壤中以彰化系處理孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鎘濃度最低。



圖八、土壤孵育期間土壤溶液鎘濃度之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 8. The variation of Ga concentrations in soil solution during incubation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖九、水稻種植期間土壤孔隙水中鎘濃度之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 9. The variation of Ga concentrations in soil porewater during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series




3.2.3 鎘處理孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鋁濃度變化

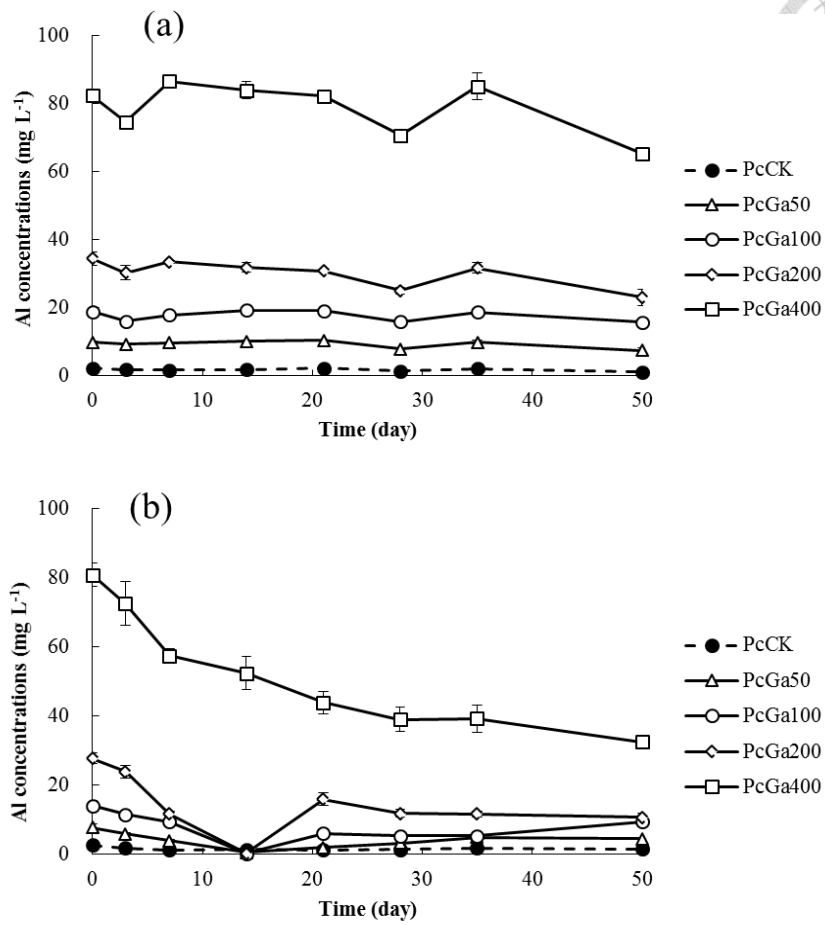
由於鎘與鋁具有相當類似之化學特性，當大量的鎘進入土壤後可能會進而影響鋁在土壤中的動態，因而在本實驗中也分別針對孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鋁濃度進行量測，測定結果如圖十所示。在平鎮系土壤中，隨著鎘的處理濃度提高，孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水中的鋁濃度均有隨之上升的情形。當土壤鎘處理濃度為 200 mg kg^{-1} 和 400 mg kg^{-1} 時，其孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鋁濃度分別約為 30 mg L^{-1} 及 80 mg L^{-1} ，已達 Bidhan 等人 (2014) 之水耕實驗中所提到的水稻鋁毒害臨界濃度 30 mg L^{-1} ，但在將軍系與彰化系鎘處理中則無此現象，其孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水鋁濃度大致都低於偵測極限，故並未以圖來表示。

造成平鎮系孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水中鋁濃度隨鎘處理濃度提高而上升之原因可能是因平鎮系為淋洗作用旺盛環境下所化育之紅土，膠體上之正一價與正二價的鹽基性陽離子經長時間的風化作用，多半都已被淋洗殆盡，土壤膠體上吸附之陽離子多以鍵結能力與抗風化能力較強之正三價的鋁離子為主。根據前人文獻指出，由於鎘和鋁具有相當類似的離子半徑，在岩石的風化過程中常出現鎘取代鋁的現象 (Burton and Culkin, 1978)，故推測在平鎮系處理中，土壤的鎘會與膠體上所吸附的鋁競爭膠體上的吸附位置，進而能將鋁置換出土壤溶液，且在鎘處理濃度提高時，土壤中具有更多的鎘能夠與鋁產生競爭吸附，因此，其孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水中的鋁濃度上升的幅度也較為明顯。此外，由於鎘是以偏酸性的氯化鎘溶液形式加入土壤中，當鎘處理濃度越高時，土壤孵育實驗與盆栽試驗中土壤溶液之 pH 值也會隨之下降 (圖四與圖五)，進而提高鋁的溶出量，可能亦為造成鋁濃度隨土壤鎘處理濃度的提高而上升的原因。

至於將軍系與彰化系則屬沖積土壤，在化育過程中較未受強烈淋洗作用所影響，土壤膠體上所吸附之優勢陽離子仍是以鈣、鎂、鉀、鈉等鹽基陽離子為



主，且相對平鎮系而言，將軍系與彰化系土壤具有較高的陽離子交換容量，對於土壤 pH 值變動之緩衝能力較強，雖然同樣是以偏酸性的氯化鎂溶液進行添加，但在水稻栽培期間，pH 值並未隨鎂處理濃度提高而出現明顯變動（圖五），故不會因 pH 值的降低而導致土壤中鋁的溶出量增加。即使添加之土壤鎂濃度高達 400 mg kg^{-1} ，在將軍系與彰化系孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗孔隙水中的鋁濃度仍低於儀器的偵測極限。



圖十、平鎮系鎳處理 (a) 孵育期間土壤溶液鋁濃度之變化 (b) 水稻種植期間土壤孔隙水中鋁濃度之變化

Fig. 10. The variation of Al concentrations of Ga treatment in Pinchen series (a) in soil solution during incubation period. (b) in soil porewater during the cultivation period.




3.2.4 鎘處理水稻幼苗盆栽試驗之生長情形

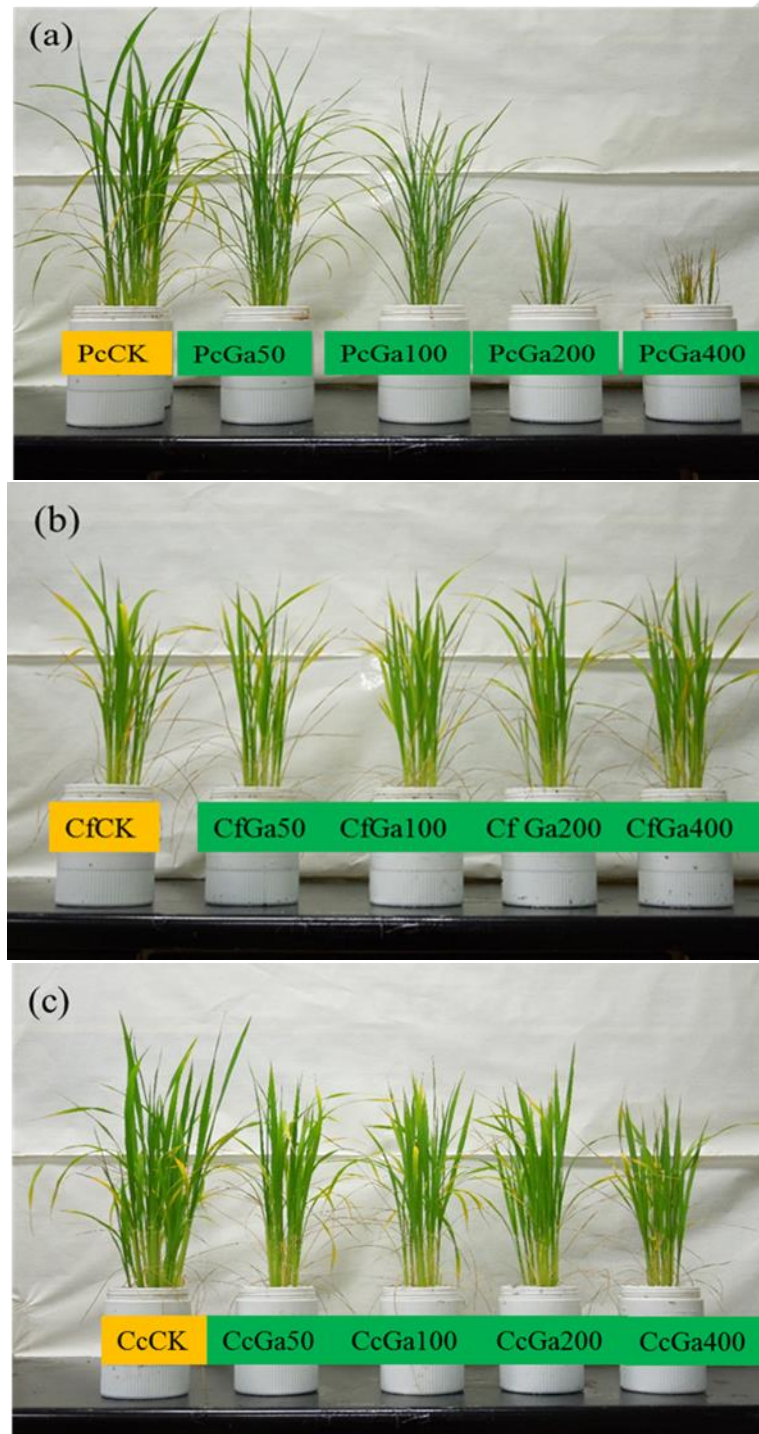
圖十一為鎘處理中水稻幼苗種植 50 天後之實際生長情形。由圖中可發現現在平鎮系鎘處理下，水稻幼苗的生長勢會隨著土壤鎘處理濃度提高而有明顯下降的情形，但在將軍系與彰化系處理中，直觀而言水稻幼苗的生長並沒有因土壤鎘處理濃度的提高而出現顯著之影響。上述結果與在孵育實驗與孔隙水中鎘濃度之變化情形相呼應，受不同土壤特性之影響，鎘在土壤中之有效性也會隨之改變，對於水稻幼苗生長勢之影響也會有所差異。

水稻幼苗在種植滿 50 天後，其根部與地上部之生質量及株高之量測結果如表六所示。在平鎮系中，當土壤鎘處理濃度為 50 mg kg^{-1} 時，根部與地上部之生質量相較於對照組而言即出現顯著下降 ($p < 0.05$)，而株高則在處理濃度為 100 mg kg^{-1} 開始有明顯受抑制的現象產生 ($p < 0.05$)。整體而言，當土壤鎘處理濃度為 400 mg kg^{-1} ，水稻幼苗生長受抑制的情形最顯著，其根部生質量、地上部生質量與株高相較對照組分別下降了 89%、88% 與 61%。在將軍系中水稻幼苗生質量與株高大致上並未隨處理濃度的提高而有所下降。至於彰化系處理則是在土壤鎘處理濃度為 50 mg kg^{-1} 時，根部與地上部生質量開始出現顯著下降 ($p < 0.05$)，但隨處理濃度提高，並未呈現明顯之劑量效應，至於株高則是在最高濃度 400 mg kg^{-1} 處理下才受到顯著影響，水稻幼苗生長勢整體受抑制的情形並不像平鎮系明顯。

根據簡之研究指出 (2015)，於水耕系統中分別將水稻幼苗暴露於 1、3、5、10 與 15 mg L^{-1} 之鎘濃度養液栽培 40 天後，隨著養液鎘處理濃度的提高，鎘對於水稻幼苗之生長均未造成明顯的毒害效應，且在鎘濃度為 10 mg L^{-1} 時生質量達最大值，而在植體分析的結果則顯示，水稻幼苗植體地上部氮與鉀的總吸收量有明顯上升的現象。因此，作者認為水稻種植在含鎘的養液環境中，可能促進其對於巨量元素氮與鉀的吸收，使得水稻幼苗的生長勢受到促進。在本實驗結果中發現，平鎮系鎘處理下，水稻幼苗的生長勢與對照組相比均有顯



著下降的情形，此現象與於前人研究所得結果並不一致，且在平鎮系鎘處理中，孔隙水鎘濃度最高僅為 0.5 mg L^{-1} ，明顯低於前人水耕試驗養液中的 15 mg L^{-1} ，卻已對水稻幼苗之生長造成毒害。根據前述孔隙水之鎘與鋁濃度結果，推測造成此差異的原因可能與鎘的添加影響了土壤鋁的動態有關。在鋁含量高的平鎮系鎘處理中，高濃度的鎘添加至土壤後，因與鋁具有相似之化學特性，可能與膠體上所吸附之鋁競爭吸附位置，導致膠體上原本吸附之鋁離子被置換至土壤溶液中，且添加之酸性氯化鎘溶液也會使土壤溶液之 pH 值下降，導致更多的鋁被溶出。由孵育實驗土壤溶液及盆栽試驗孔隙水鋁濃度的測定結果亦可得知，在 200 mg kg^{-1} 及 400 mg kg^{-1} ，孵育實驗土壤溶液與盆栽試驗孔隙水中鋁濃度均已超過 Bidhan 等人 (2014) 之水耕實驗中所得到的水稻鋁毒害臨界濃度 30 mg L^{-1} (圖十)。綜合前人之水耕試驗結果與上述觀察到的現象，推測在平鎮系鎘處理中，水稻幼苗生質量受明顯抑制的原因並非受鎘的直接毒害所致，而是鎘的添加後間接置換了平鎮系土壤膠體上富含的鋁，提高了鋁在土壤溶液中的濃度，加劇原本酸性土壤中常見之鋁毒害而導致水稻幼苗的生長受到抑制。



圖十一、鎳處理中水稻幼苗種植 50 天後之生長情形 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 11 The growth of rice seedlings in Ga treatment after 50 days cultivation.

(a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



表六、鎂處理中水稻幼苗之根部生質量、地上部生質量與株高

Table 4. Root biomass , shoot biomass and shoot height of rice seedlings in Ga treatment.


Treatment	Roots biomass -----g per plant-----	shoots biomass	Shoots height cm
Pc			
PcCK	0.28 ± 0.01 ^a	0.64 ± 0.01 ^a	51.17 ± 0.23 ^a
PcGa50	0.20 ± 0.06 ^b	0.43 ± 0.01 ^b	51.48 ± 0.35 ^a
PcGa100	0.09 ± 0.01 ^c	0.24 ± 0.02 ^c	45.64 ± 0.43 ^b
PcGa200	0.04 ± 0.00 ^d	0.10 ± 0.02 ^d	28.29 ± 2.85 ^c
PcGa400	0.03 ± 0.00 ^d	0.08 ± 0.01 ^d	19.86 ± 0.32 ^d
Cf			
CfCK	0.23 ± 0.02 ^{ab}	0.42 ± 0.01 ^a	40.28 ± 1.31 ^a
CfGa50	0.22 ± 0.05 ^b	0.44 ± 0.07 ^a	40.51 ± 0.95 ^a
CfGa100	0.25 ± 0.02 ^{ab}	0.43 ± 0.04 ^a	39.78 ± 2.30 ^a
CfGa200	0.25 ± 0.02 ^{ab}	0.45 ± 0.03 ^a	41.64 ± 1.57 ^a
CfGa400	0.28 ± 0.00 ^a	0.47 ± 0.02 ^a	42.20 ± 0.85 ^a
Cc			
CcCK	0.59 ± 0.04 ^a	0.99 ± 0.02 ^a	48.34 ± 0.51 ^a
CcGa50	0.29 ± 0.04 ^b	0.62 ± 0.03 ^b	47.83 ± 2.63 ^a
CcGa100	0.26 ± 0.00 ^{bc}	0.59 ± 0.02 ^b	47.44 ± 0.71 ^a
CcGa200	0.24 ± 0.00 ^{bc}	0.53 ± 0.07 ^c	45.78 ± 2.41 ^a
CcGa400	0.23 ± 0.01 ^c	0.48 ± 0.09 ^c	41.83 ± 2.34 ^b



3.2.5 水稻幼苗植體中鎘與鋁之濃度變化

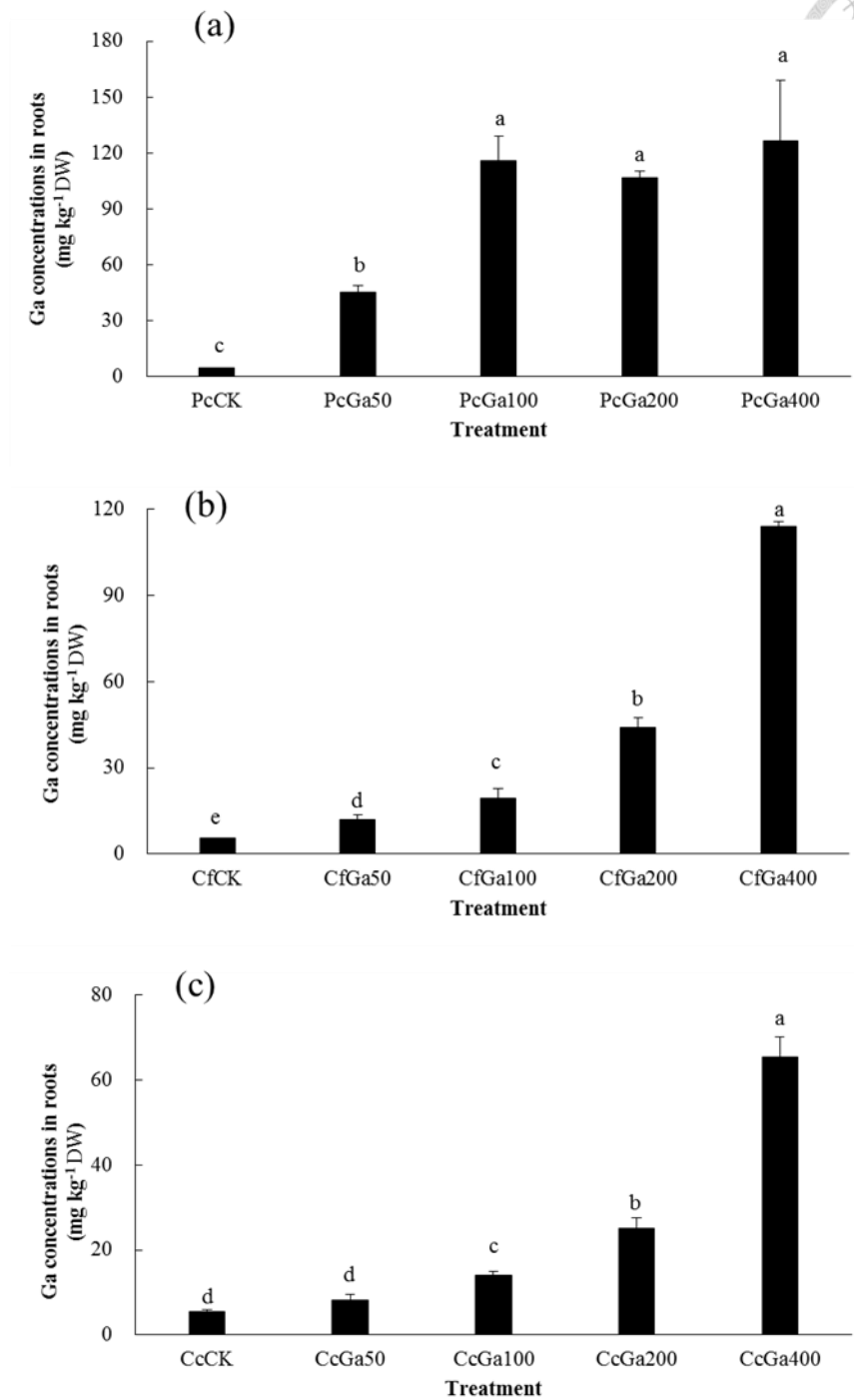
圖十二及圖十三分別為鎘處理水稻幼苗植體根部與地上部所累積之鎘濃度。在相同濃度之土壤鎘處理下，三種試驗土壤水稻幼苗根部與地上部累積之鎘濃度高低依序為：平鎮系 > 將軍系 > 彰化系，此結果與前述所觀察到的孔隙水鎘濃度變化趨勢一致（圖九）。由於平鎮系土壤陽離子交換容量與有機質含量相對較低（表五），土壤膠體對於鎘的吸附能力較弱，導致鎘在土壤中的有效性較高，進而使種植於平鎮系土壤之水稻幼苗根部與地上部累積之鎘濃度明顯高於將軍系與彰化系。其中在 400 mg kg^{-1} 鎘處理下，根部與地上部累積之鎘濃度分別可達 $120 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DW}$ 和 $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DW}$ 。在本研究之結果也顯示，鎘主要累積於水稻幼苗之根部，此現象與前人水耕研究之結果提到的水稻根部鎘濃度約為地上部的 10 倍相符（簡，2015），而在 Wheeler 與 Power (1995) 實驗中觀察到小麥根部累積之鎘濃度比地上部高出 12 倍也與本研究呈現相似之結果。推測其原因除了根部為直接接觸土壤溶液的部位之外，也可能與 Reid 等人 (1996) 指出三價之陽離子與根部細胞壁具有較強之鍵結能力，進而限制了鎘在植體內的傳輸有關。至於在將軍系 400 mg kg^{-1} 處理中，即使水稻幼苗根部鎘累積濃度同樣分別與種植於平鎮系 100、200 與 400 mg kg^{-1} 之水稻幼苗可達 $120 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DW}$ ，但對水稻幼苗的生長並沒有出現抑制的情形（圖十一），也再次說明了鎘對於水稻幼苗而言應不具有相當明顯之毒害效應。

鎘處理水稻幼苗根部與地上部之鋁濃度如圖十四與圖十五所示。由於平鎮系中，孔隙水之鋁濃度有隨土壤鎘處理濃度提高而上升的現象（圖十），故在相同濃度之土壤鎘處理下，三種試驗土壤水稻幼苗根部所累積的鋁濃度高低依序為：平鎮系 > 將軍系 \approx 彰化系。在平鎮系中，水稻幼苗根部與地上部累積之鋁濃度大致上均隨土壤鎘處理濃度提高而上升，而由前述孵育實驗及孔隙水鋁濃度的測定結果可得知，在 200 mg kg^{-1} 及 400 mg kg^{-1} ，孵育實驗

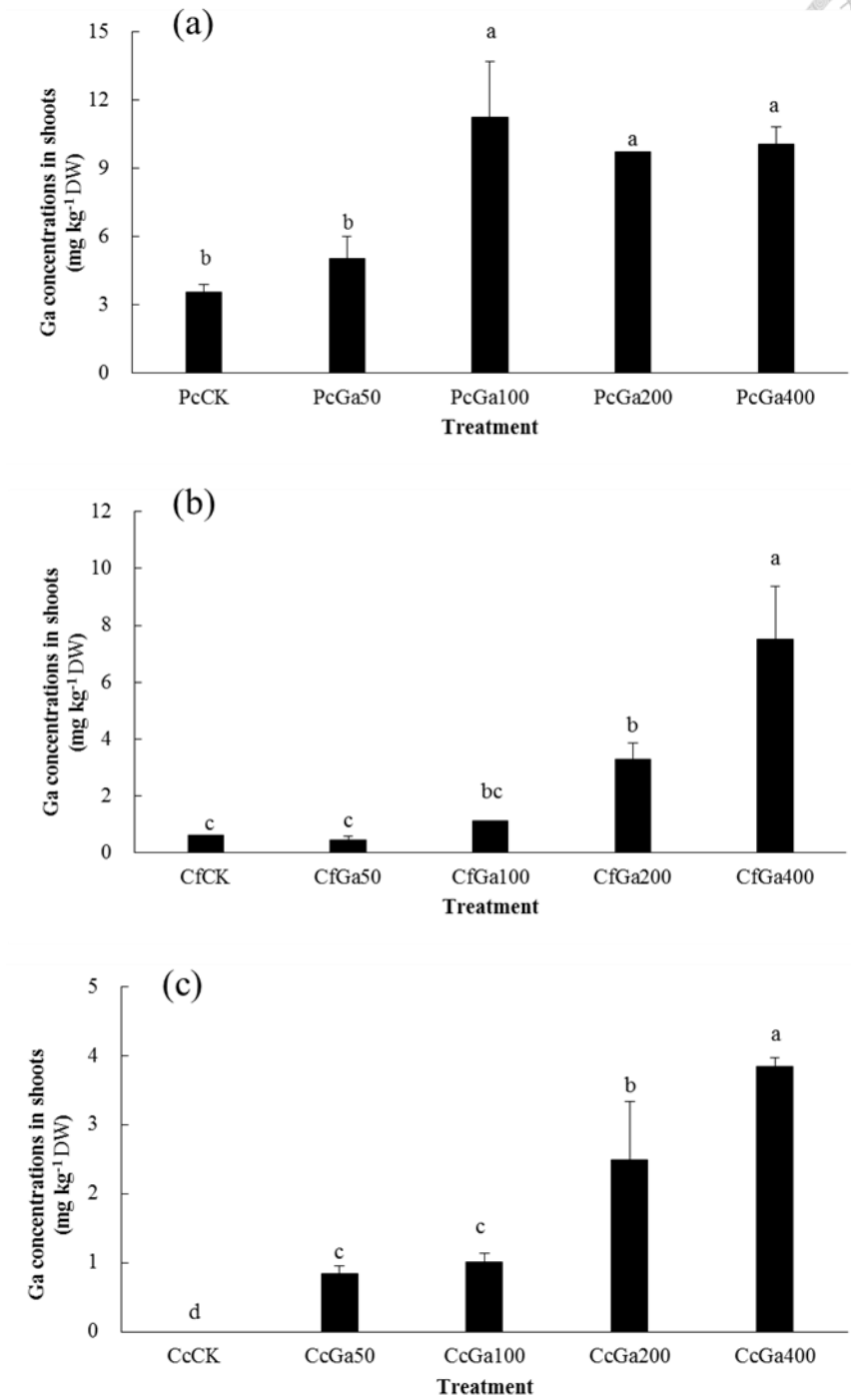


之土壤溶液與盆栽試驗孔隙水中鋁濃度均已超過 Bidhan 等人 (2014) 之水耕實驗中所提到的水稻鋁毒害臨界濃度 (圖十)，又種植於平鎮系鎘處理之水稻幼苗植體的鋁濃度都有隨土壤鎘處理濃度提高而上升的現象 (圖十四與圖十五)，且在前人之水耕試驗中，也證實即使鎘暴露濃度高於本研究之孔隙水鎘濃度也未出現明顯之毒害效應。綜合上述之結果，再次應證了和平鎮系鎘處理下，影響水稻幼苗生長的主因並非來自鎘的直接毒害，而是因鎘的添加間接導致膠體上富含的鋁被置換於土壤溶液中，進而對水稻幼苗之生長造成毒害。

至於種植於將軍系與彰化系之水稻幼苗根部所累積之鋁濃度則未隨土壤鎘處理濃度的提高而有明顯上升的現象，而地上部累積之鋁濃度與對照組相比同樣未具顯著差異。此結果與前述孵育實驗與孔隙水中鋁濃度之分析結果呼應，因為在 pH 值較高的將軍系與彰化系中，土壤膠體上主要以鹽基性陽離子占多數，因而在添加鎘後，並未出現鎘置換土壤膠體上吸附之鋁的現象，進而在水稻幼苗之植體分析結果中，隨著土壤鎘處理濃度的提高，植體累積之鋁濃度未呈現隨之上升的趨勢。

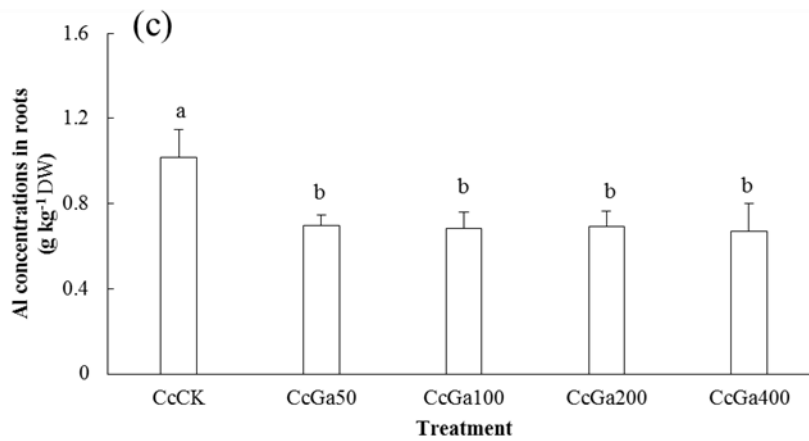
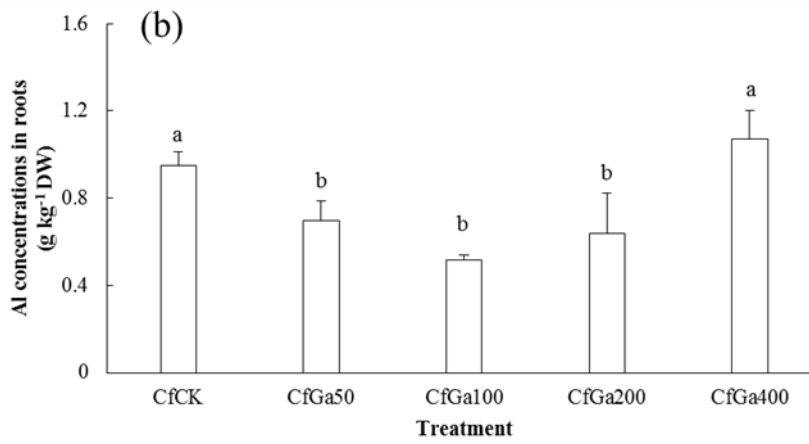
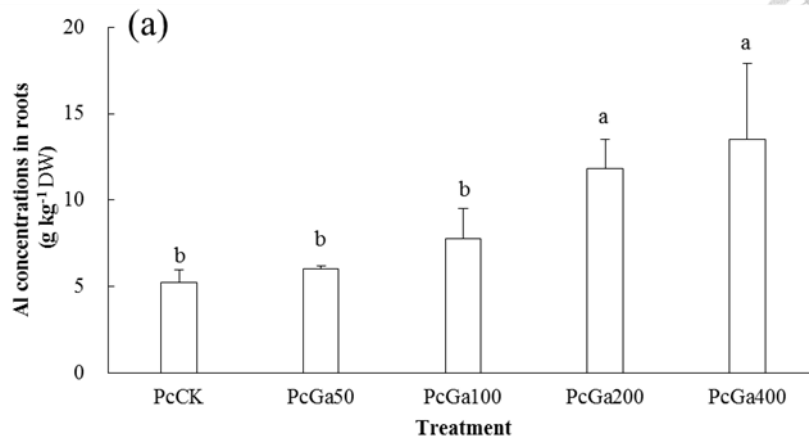


圖十二、水稻幼苗根部累積之鎘濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系
Fig. 12. The concentrations of Ga in roots of rice seedlings. (a) Pinchen series
(b) Chengchung series (c) Changhua series



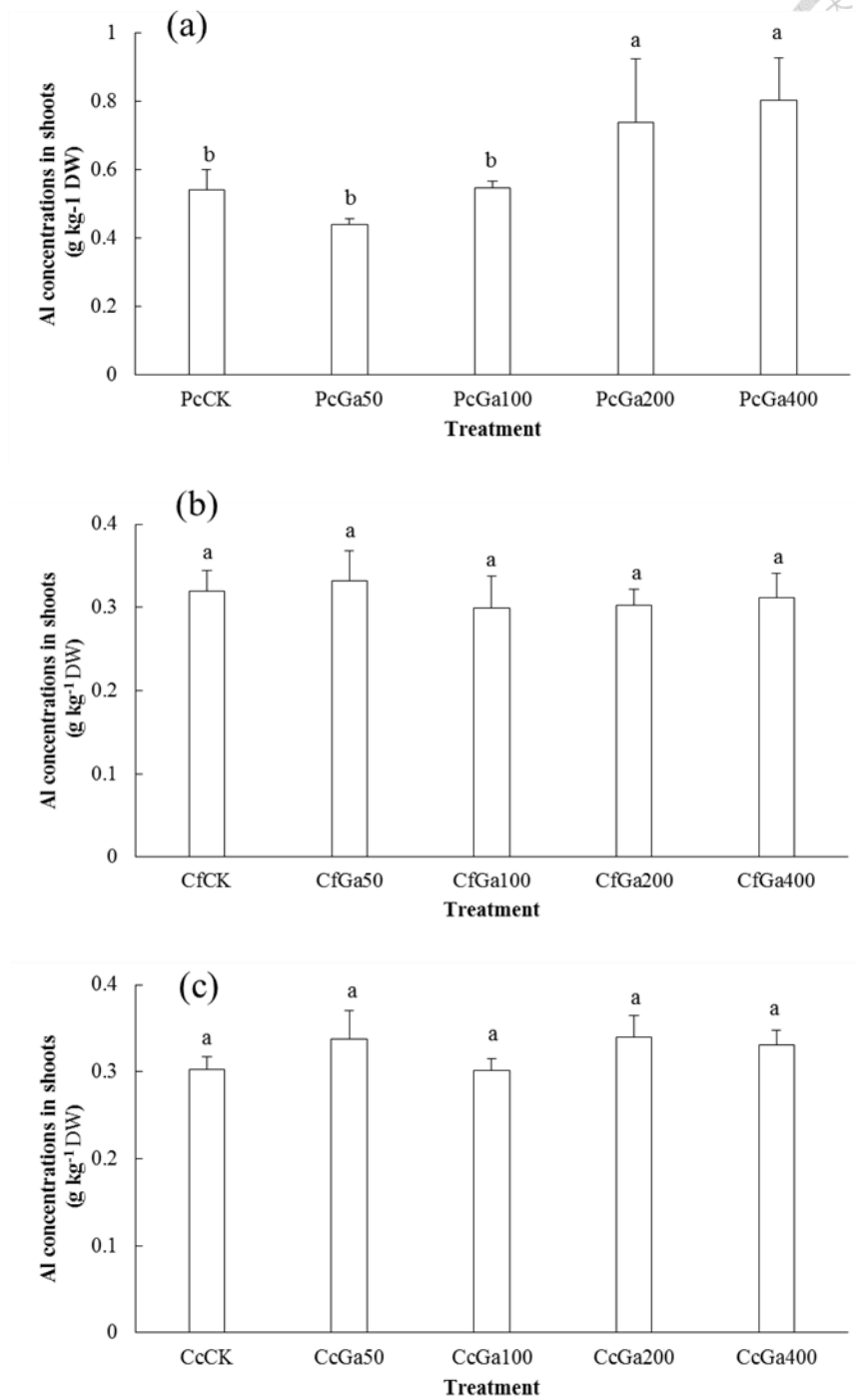
圖十三、水稻幼苗地上部累積之鎘濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 13 The concentrations of Ga in shoots of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖十四、鎩處理水稻幼苗根部累積之鋁濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 14. The concentrations of Al in roots of rice seedlings in Ga treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖十五、鎳處理水稻幼苗地上部累積之鋁濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系

(c)

彰化系

Fig. 15. The concentrations of Al in shoots of rice seedlings in Ga treatment.

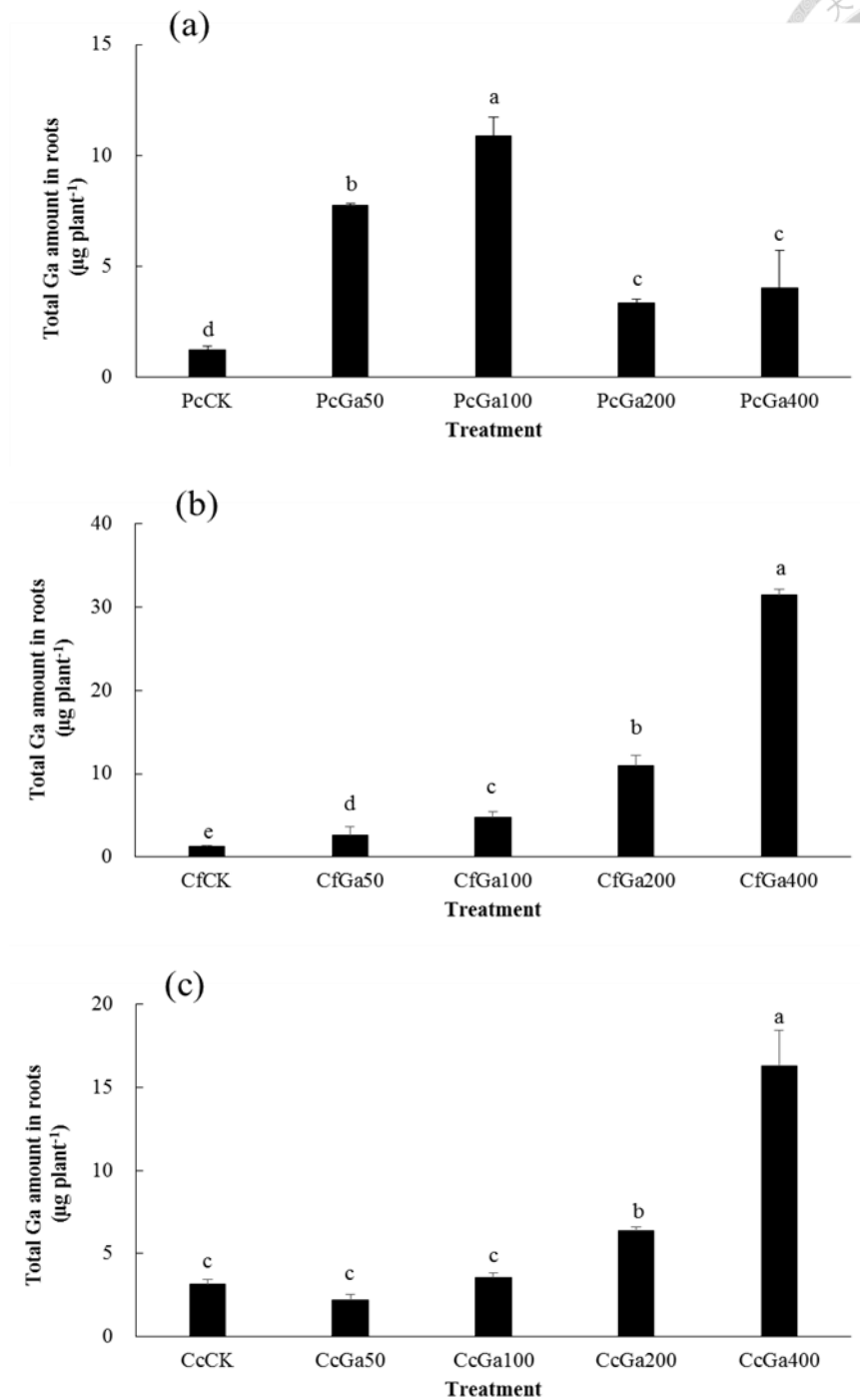
(a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



3.2.6 鎘處理水稻幼苗植體中鎘與鋁之總吸收量變化

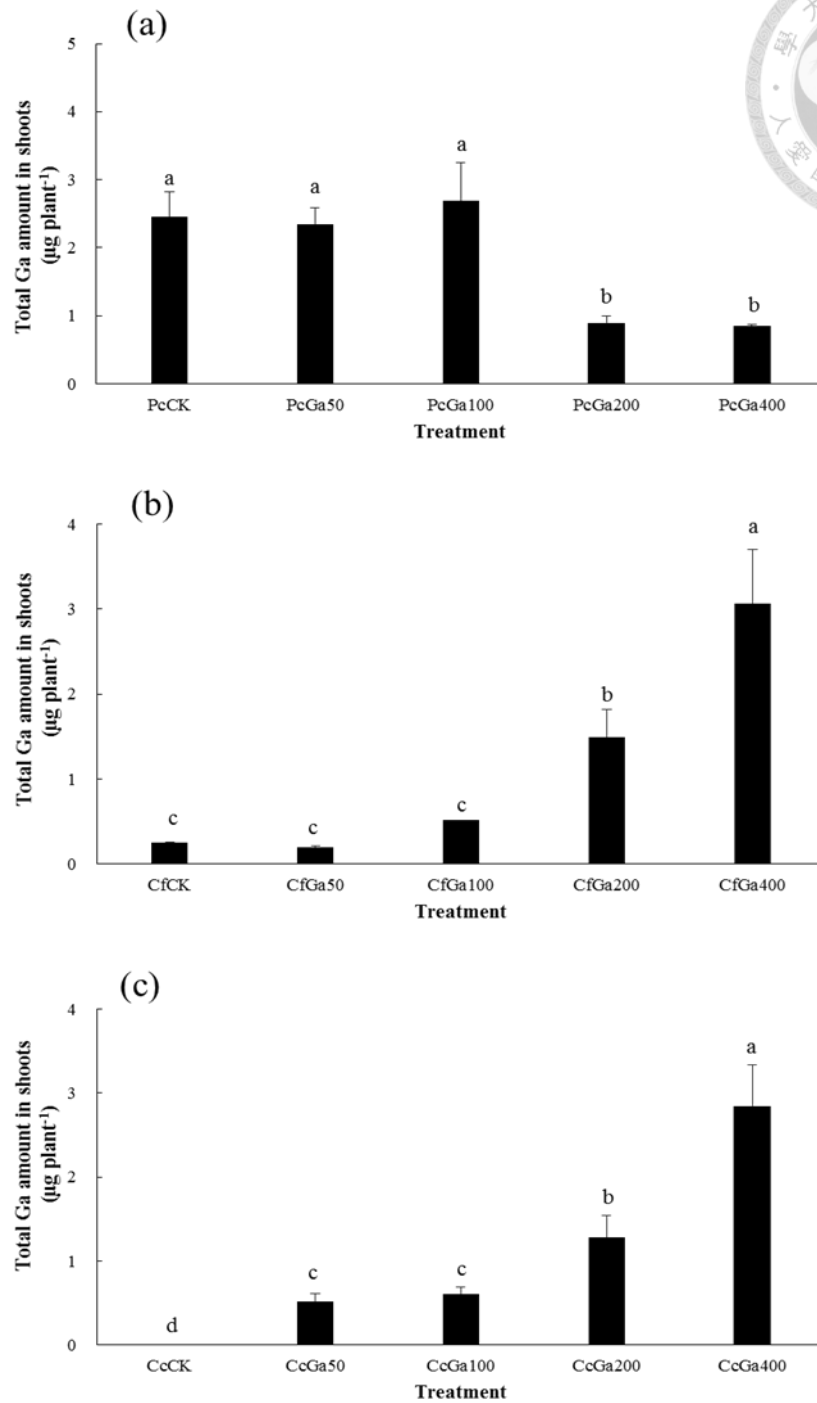
圖十六及圖十七則為分別水稻幼苗根部與地上部所累積的鎘總吸收量。由於鎘暴露後對於將軍系與彰化系之水稻幼苗生長抑制的情形較不明顯，因此，總吸收量之變化趨勢大致與濃度相符，隨著土壤鎘處理濃度提高，水稻幼苗根部與地上部鎘之總吸收量也隨之上升。然而，在平鎮系中卻未有相同的現象，雖然在 200 mg kg^{-1} 與 400 mg kg^{-1} 鎘處理中，植體根部累積之鎘濃度較高於 50 mg kg^{-1} 鎘處理，但因水稻幼苗之生長勢受抑制的情形較為顯著，乘上生質量換算成總吸收量後，反而較 50 mg kg^{-1} 鎘處理低。此外，在前述的孔隙水鎘濃度測定結果發現，由於受吸附的作用較不強烈，平鎮系中鎘的有效性明顯高於將軍系與彰化系，但在植體的鎘總吸收量卻低於將軍系與彰化系，造成此現象的原因可能為在平鎮系鎘處理中，因為鎘的添加間接導致土壤溶液中的鋁濃度提高，使水稻幼苗受到毒害，而植物受到鋁毒害時會造成根系短以及側根少，進而降低植物根系吸收重金屬或是營養元素的能力，即使鎘在平鎮系中有效性較高，但因水稻根系吸收鎘的能力受阻，總吸收量反而低於將軍系與彰化系。

圖十八與圖十九分別為鎘處理下，種植於三個不同試驗土壤中之水稻幼苗根部與地上部所累積的鋁總量。結果顯示，平鎮系與彰化系水稻幼苗根部與地上部累積之鋁總量則均會隨著土壤鎘處理濃度提高而有所下降，至於將軍系處理不管是根部或地上部之鋁總吸收量，均未隨著土壤鎘處理濃度提高出現明顯之變化趨勢。



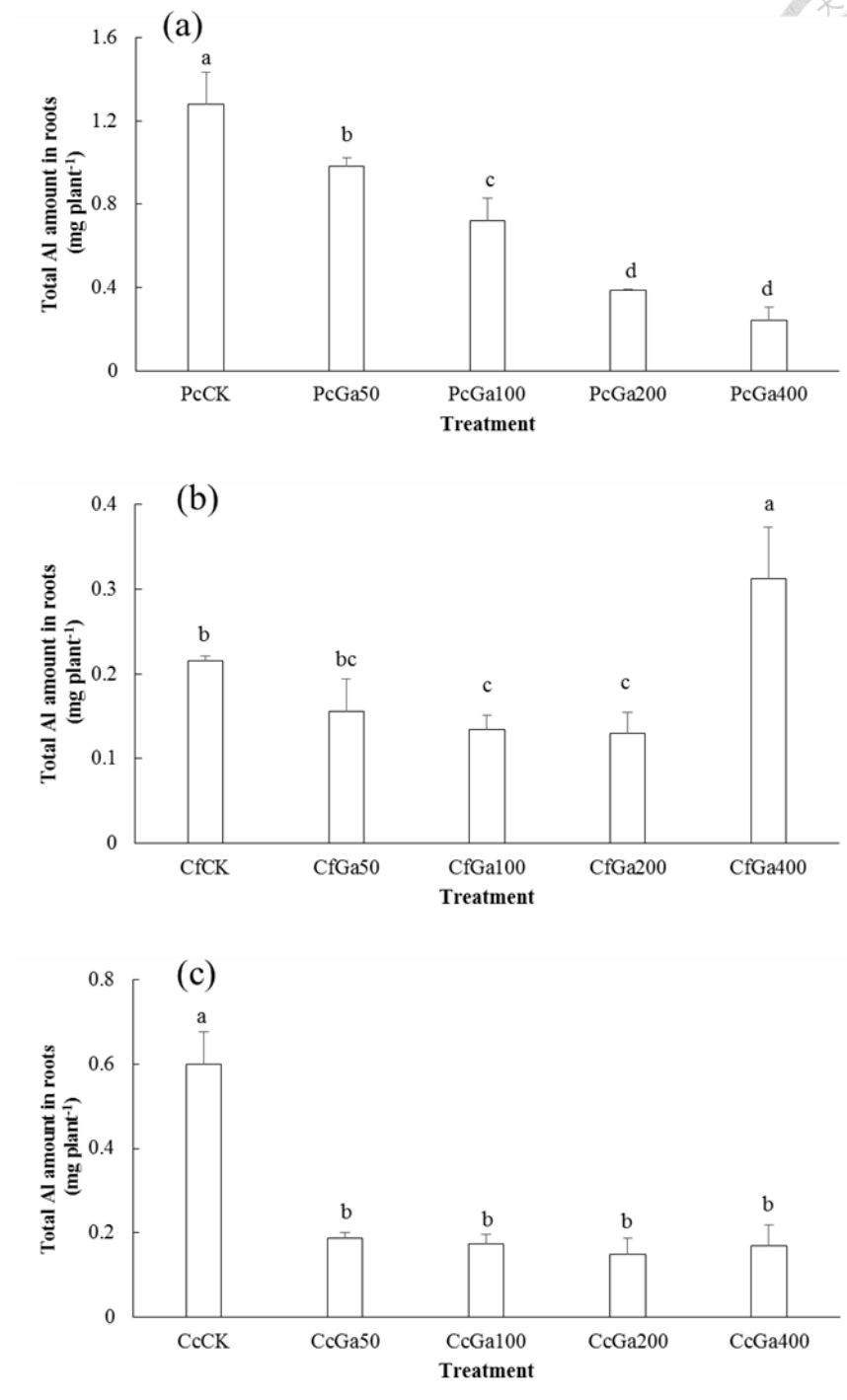
圖十六、水稻幼苗根部之鎘總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 16 The amount of Ga in roots of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



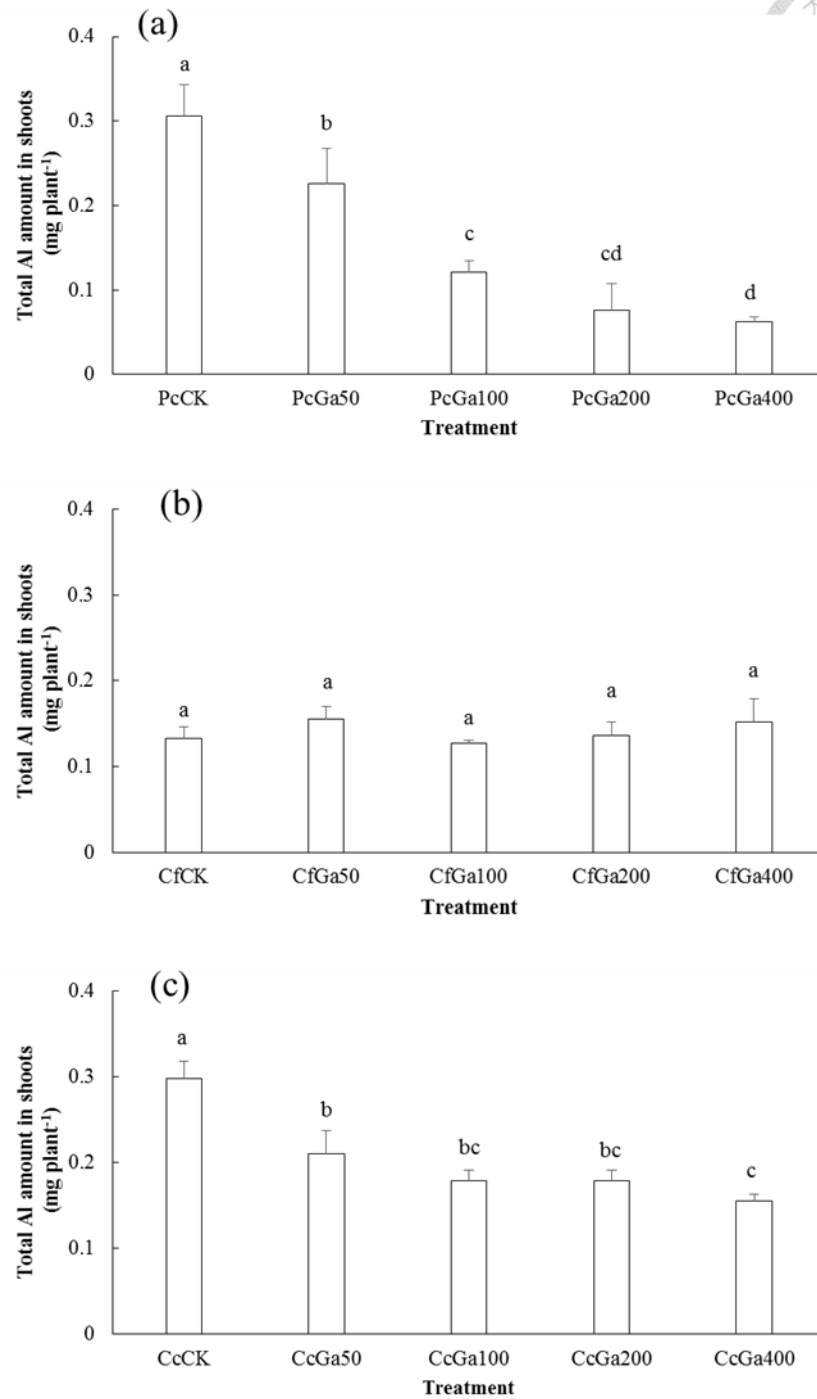
圖十七、水稻幼苗地上部之鎳總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 17 The amount of Ga in shoots of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖十八、鎩處理水稻幼苗根部之鋁總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 18 The amount of Al in root of rice seedlings in Ga treatment. (a) pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖十九、鎳處理水稻幼苗地上部之鋁總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 19 The amount of Al in shoot of rice seedlings in Ga treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series

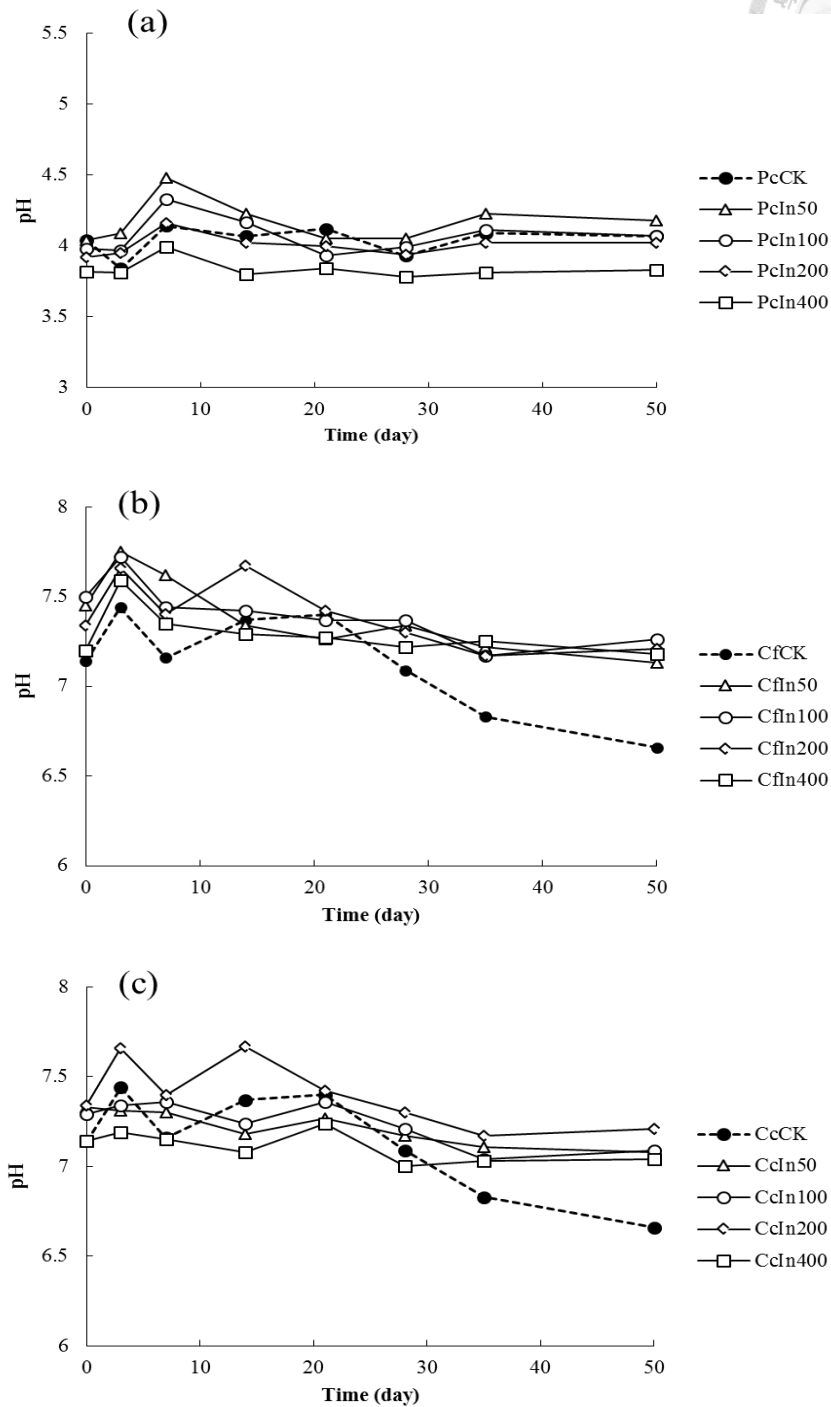


3.3 銻處理

3.3.1 銻處理土壤孵育實驗與盆栽試驗之土壤溶液 pH 與 Eh 值之變化

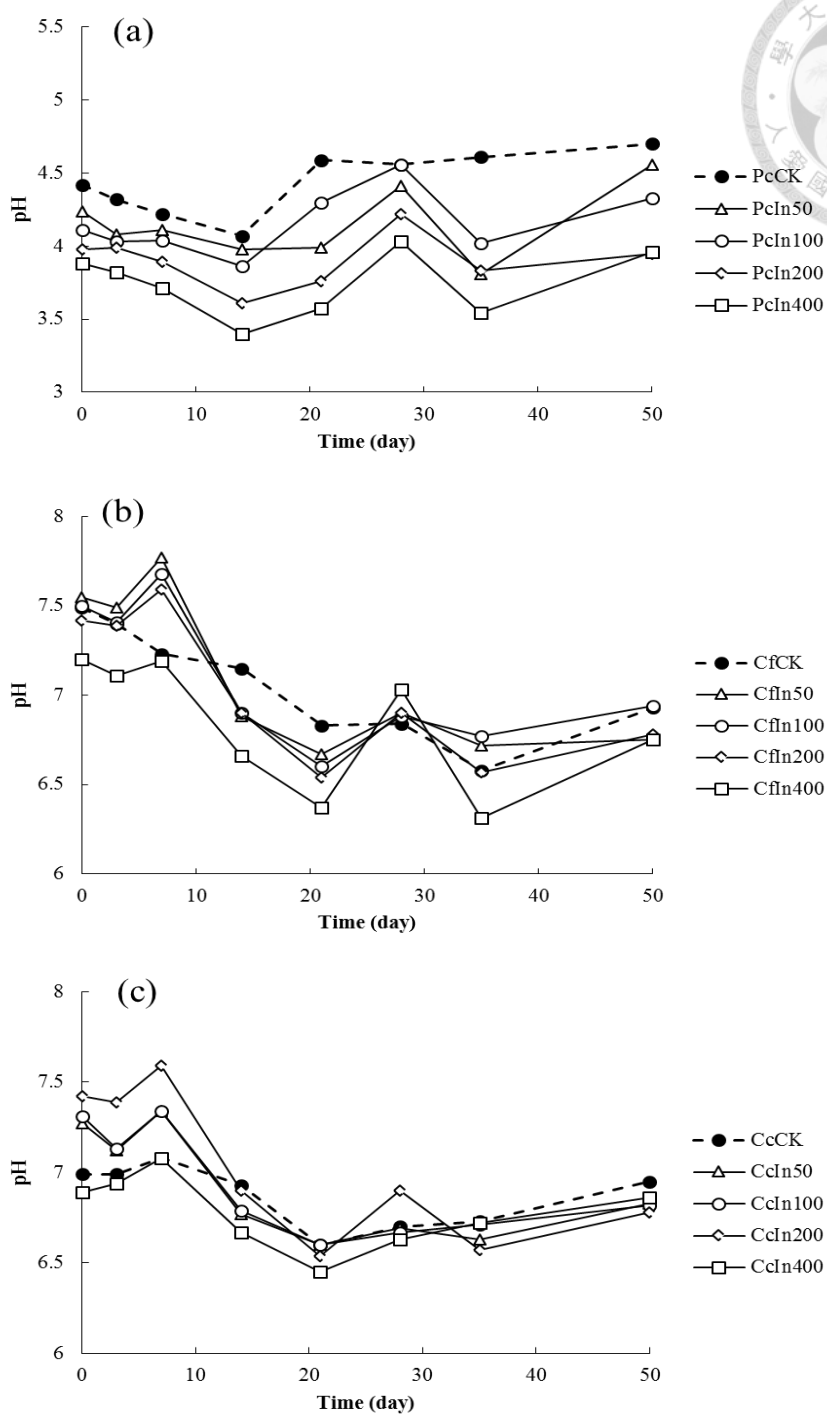
圖二十為銻處理土壤孵育實驗中土壤溶液 pH 值之變化情形。平鎮系在孵育 50 天後，pH 值約維持在 4，將軍系與彰化系則大致上趨近於 7，於不同時間點所觀察到的測值整體差距不大。另外，三個試驗土壤中，當添加之銻濃度為最高濃度 400 mg kg^{-1} 時，在各處理間同樣都有最低之土壤 pH 值，造成這個現象的原因可能為添加至土壤之氯化銻溶液本身較偏酸性所致，當銻處理的濃度越高時，土壤 pH 值下降的幅度也隨之越大。水稻種植期間銻處理之土壤溶液 pH 值變化情形則如圖二十一所示，由結果同樣可發現當土壤添加之銻濃度為 400 mg kg^{-1} 時，土壤溶液之 pH 值均最低，浸水 50 天後，平鎮系處理之土壤 pH 值約在 4-4.5 之間，將軍系與彰化系則均趨近於 7。

圖二十二則為土壤孵育實驗中土壤溶液 Eh 值的變化，其中以彰化系變動的情形最明顯，由孵育初期之 100 mv 到孵育 50 天後的 -100 mv 至 -200 mv。圖二十三為水稻種植期間銻處理土壤溶液 Eh 值變化情形，結果顯示在三個土壤中，Eh 之變化大致上會隨種植時間增加而有所下降。而從結果中也可發現平鎮系土壤在浸水 50 天後 Eh 仍為正值，造成此現象原因可能為平鎮系土壤本身 pH 值較低，進而影響了土壤微生物之生長，降低其消耗氧氣之速率，因此，在種植期間土壤 Eh 值都為正值。彰化系土壤則是因具最高之有機質含量，提供土壤微生物生所需足夠之碳源，促進其大量生長，使土壤中之氧氣大量被消耗，在浸水初期即可發現土壤 Eh 值呈現負值，在浸水 50 天後，各處理之 Eh 值約在 -140 mv 至 -200 mv 之間。



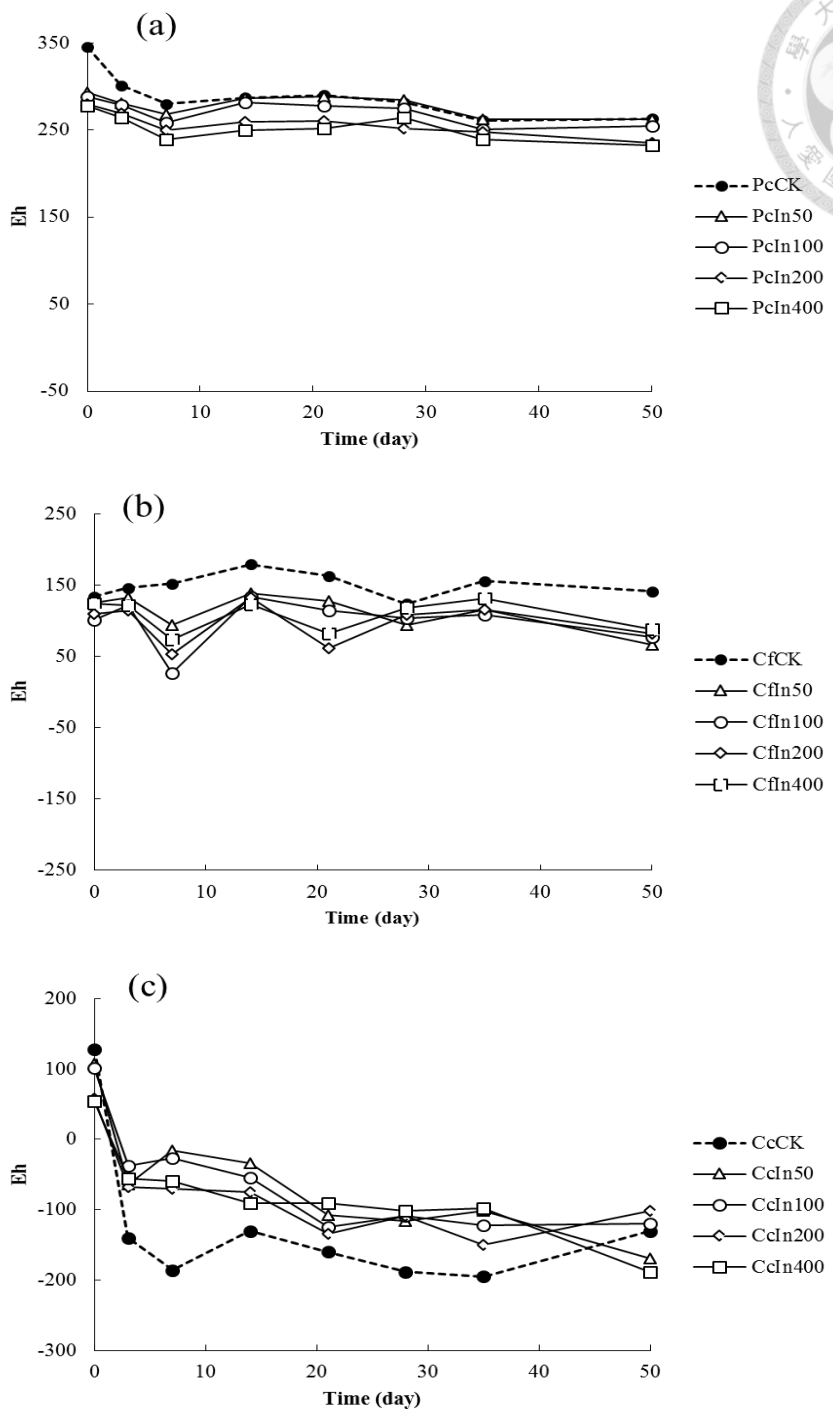
圖二十、銻處理土壤孵育實驗中土壤溶液 pH 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系(c) 彰化系

Fig. 20. The variation of pH in soil solution of In treatment during incubation. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



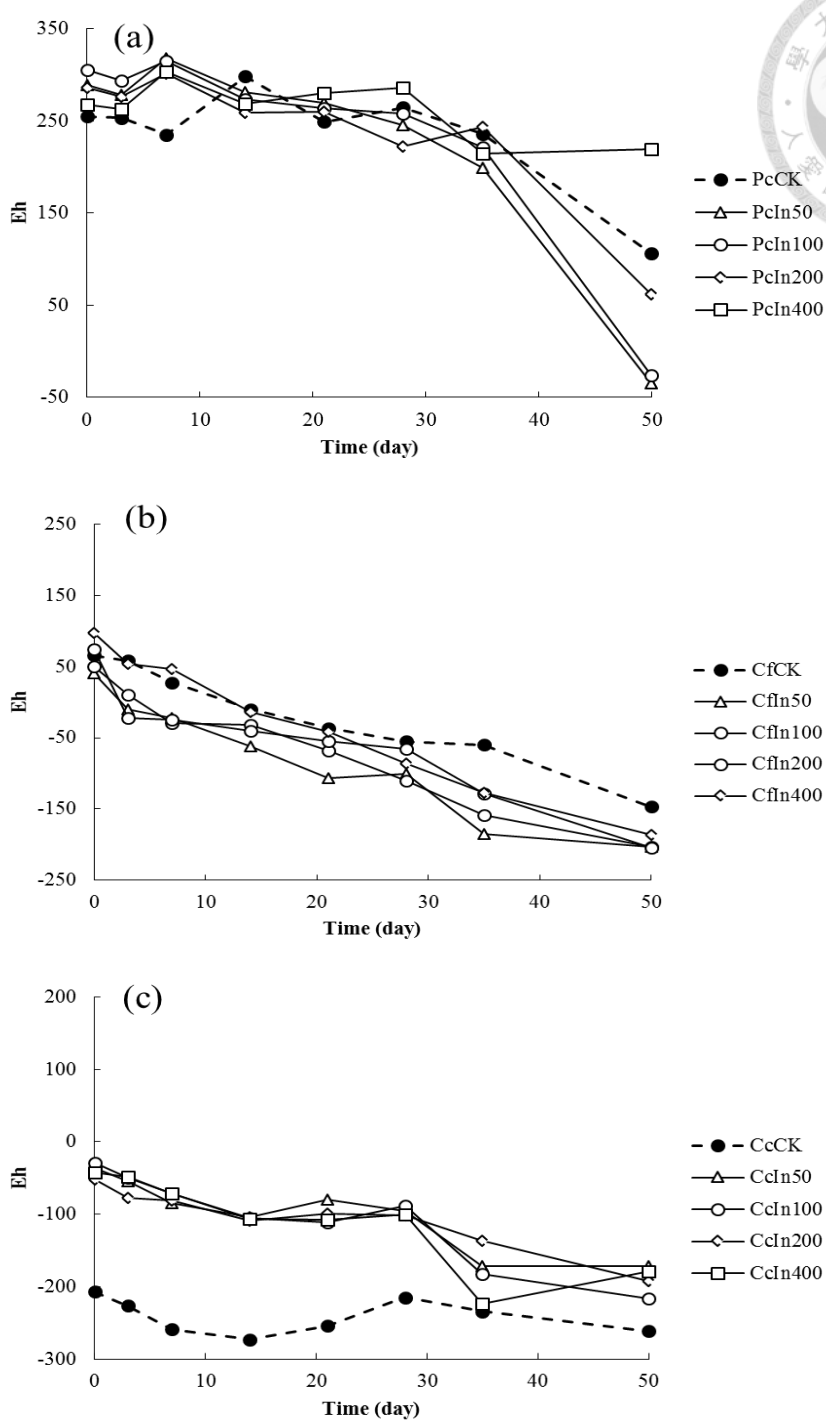
圖二十一、水稻種植期間銨處理土壤溶液 pH 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 21. The variation of pH in soil solution of In treatment during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖二十二、銻處理之土壤孵育實驗中土壤溶液 Eh 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 22. The variation of Eh in soil solution of In treatment during incubation period (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖二十三、水稻種植期間銨處理土壤溶液 Eh 值之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 23. The variation of Eh in soil solution of In treatment during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



3.3.2 孵育實驗中土壤溶液與盆栽試驗之孔隙水銻濃度變化

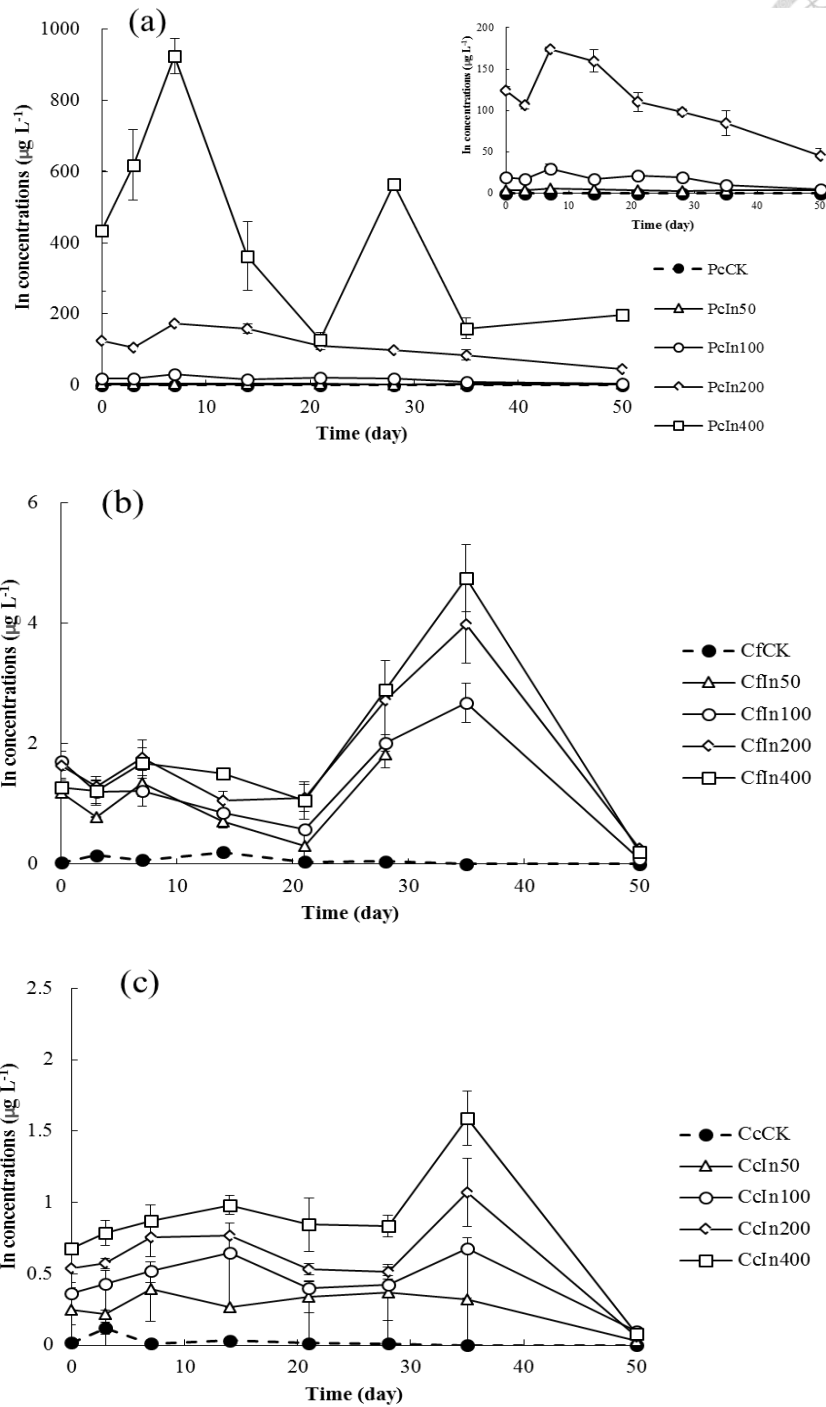
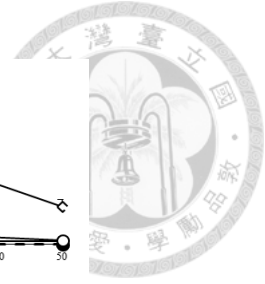
圖二十四以及圖二十五分別為孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水銻濃度之變化情形，結果顯示在三種試驗土壤只有平鎮系處理中有較明顯銻釋出的情形。在孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗孔隙水中，當土壤銻處理濃度為 400 mg kg^{-1} 時，銻濃度分別可高達 $900 \mu\text{g L}^{-1}$ 與 $570 \mu\text{g L}^{-1}$ ；至於將軍系及彰化系在土壤最高銻濃度 400 mg kg^{-1} 處理下，孵育實驗中土壤溶液的銻濃度則分別僅約為 $5 \mu\text{g L}^{-1}$ 及 $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而盆栽試驗中孔隙水之銻濃度則均小於 $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 。

由於銻在 pH 值 5-9 的範圍內，容易轉換成 $\text{In}(\text{OH})_3$ 形式因而產生沉澱(圖二)，而將軍系和彰化系土壤 pH 值分別為 7.4 與 6.8，正好落在此範圍內(表五)，亦有研究指出，銻在中性條件下會形成許多難溶態的化合物，如： In_2S_2 、 $\text{In}(\text{CO}_3)_3$ 及 InPO_4 等 (Wood and Samson, 2006)。因此，推測在將軍系與彰化系處理中，銻可能主要受沉澱所影響而無法釋出於土壤溶液，導致在孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水所測得的銻濃度均相當低。此外，將軍系與彰化系具有較高之陽離子交換容量，土壤膠體上具有較多吸附位置，使得銻在土壤受吸附的作用較為明顯，亦為降低銻在土壤中有效性的因子之一。至於 pH 值為 4.1 的酸性平鎮系土壤(表五)，在此條件下土壤中銻主要是以 In^{3+} 或是可溶態的 $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ 及 InCl^{2+} 存在 (Kabata-Pendias, 2011)，加上其土壤中富含的鐵鋁氧化物表面零電點 (point of zero charge, PZC) 一般較高，普遍約在 8-9 之間 (Parks, 1965)。因此，在 pH 值為 4.1 的條件之下，土壤膠體上可能會帶部分正電，可能導致銻不易被吸附而釋出於土壤溶液中。另一方面，其低 pH 值的特性也使添加至土壤中的銻基本上較不易產生沉澱，土壤中銻的有效性因而相對高於將軍系與彰化系土壤。

由上述之實驗結果可得知，銻在不同土壤中的動態深受環境 pH 值所影響。在中鹼性的將軍系與彰化系，受沉澱影響導致土壤中釋出的銻濃度相當

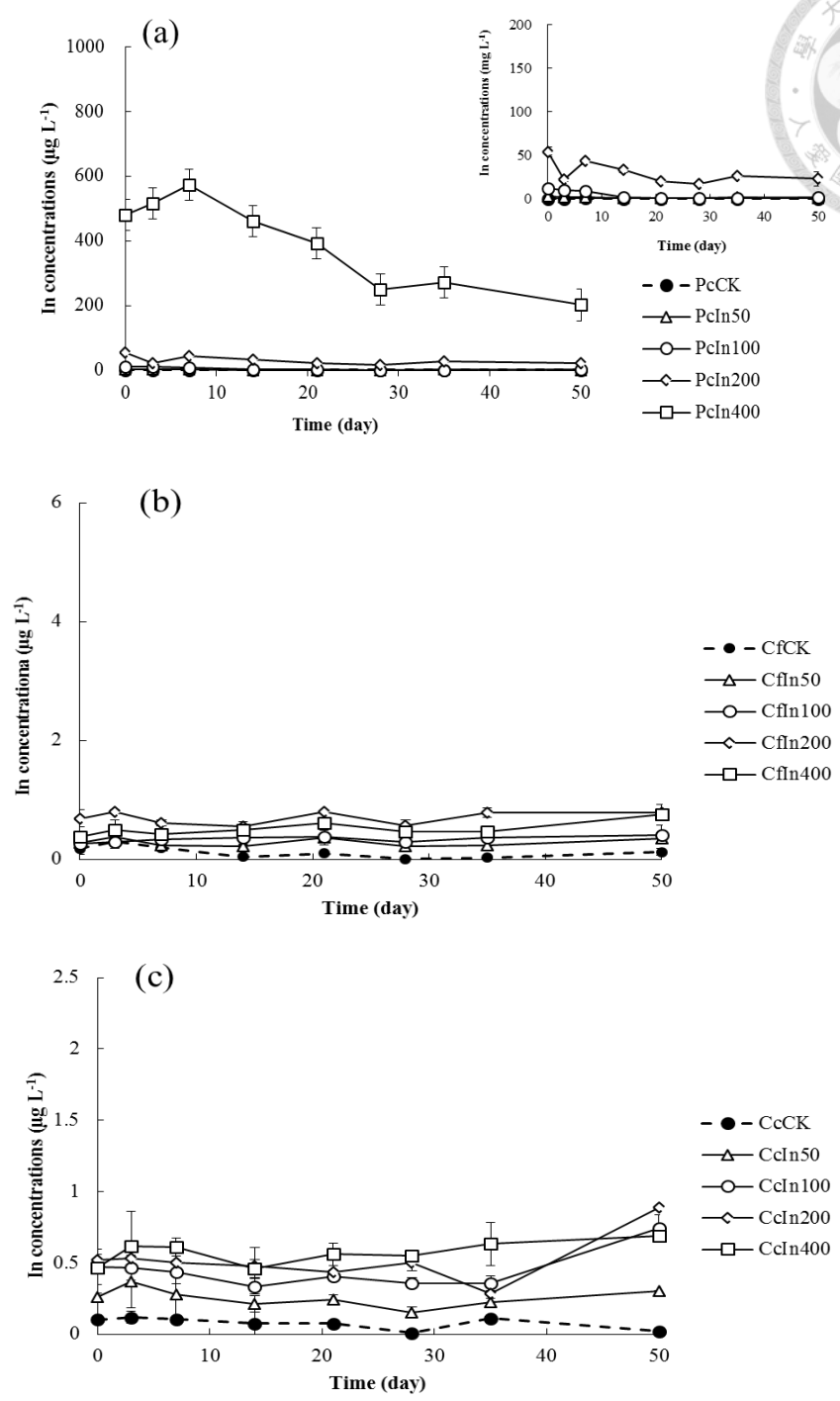
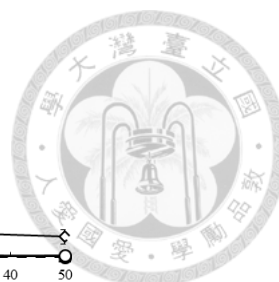
低；至於在酸性的平鎮系中則較不易產生沉澱，於孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水所量測到的銅濃度相對高於中鹼性的將軍系和彰化系。





圖二十四、土壤孵育期間土壤溶液銻濃度之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 24. The variation of In concentrations in soil solution during incubation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖二十五、水稻種植期間土壤孔隙水中銻濃度之變化 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 25. The variation of In concentrations in soil porewater during the cultivation period. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series




3.3.3 銻處理土壤孔隙水與孵育實驗中鋁濃度之變化

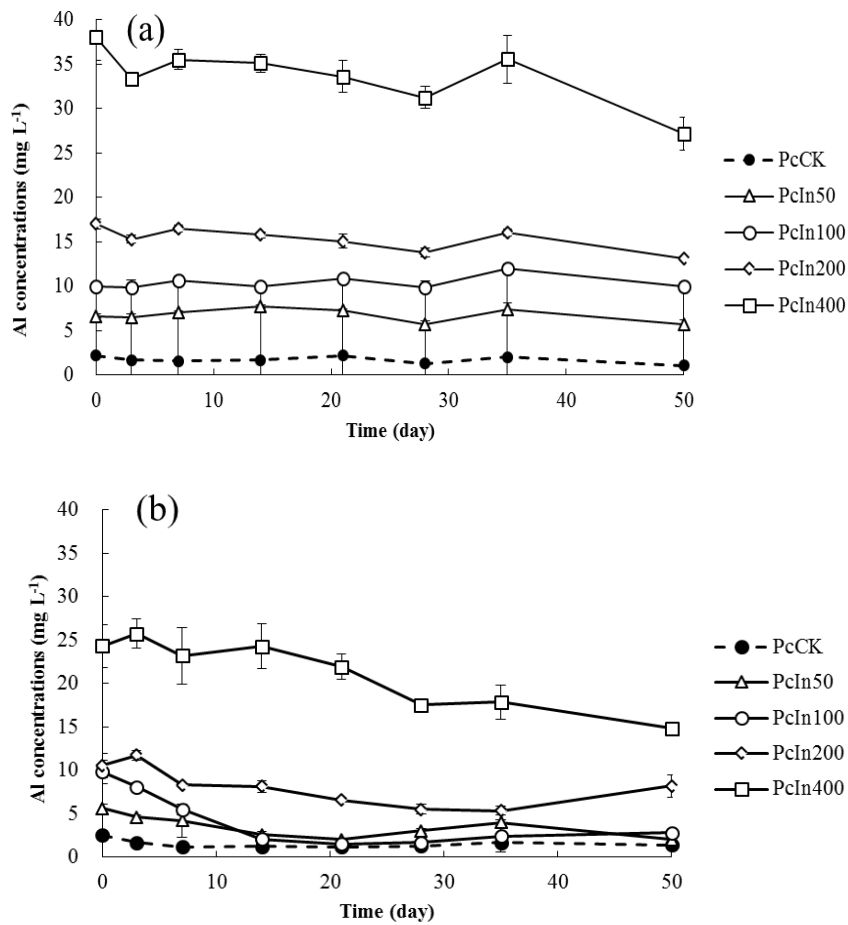
由於銻和鋁同樣具有相似的化學特性，在銻處理中也同樣測定了孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水之鋁濃度變化，以探討銻的添加是否會對土壤中鋁的動態造成影響，其測定結果如圖二十六所示。在平鎮系銻處理中，隨著處理濃度的提高，孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水所測到的鋁濃度相較於對照組同樣都有上升的趨勢。當土壤銻處理濃度為 400 mg kg^{-1} ，孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水有最高之鋁濃度，分別可達 40 mg L^{-1} 以及 25 mg L^{-1} 。至於在本身土壤鋁含量較低的中鹼性將軍系與彰化系土壤中，孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水所測到的鋁濃度均低於儀器的偵測極限，因而並未以圖來表示。

綜合上述之實驗結果也顯示了在鋁含量高的平鎮系紅土中，鋁的動態會同樣會受到銻的添加而有所影響。除了銻對膠體上的鋁產生競爭吸附以外，pH 值的變動所造成之效應，可能亦為孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水鋁濃度提高的原因之一。由於銻同樣是以偏酸性的氯化銻溶液形式加入土壤中，當銻處理濃度越高時，土壤孵育實驗與盆栽試驗中土壤溶液之 pH 值也會隨之下降（圖二十與圖二十一），可能進而提高鋁的溶出量。在中鹼性的將軍系與彰化系則可能土壤本身鋁含量較少，膠體上之優勢陽離子仍以鈣、鎂、鉀與鈉等鹽基性陽離子為主，且受沉澱影響使得銻之有效性低，導致銻並未對膠體上的鋁產生明顯的競爭吸附，不管是在孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水中之鋁濃度均低於儀器的偵測極限。

與前述之銻處理相比，銻處理孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水之鋁濃度均相對較低，在同樣為最高濃度 400 mg kg^{-1} 處理下，銻處理土壤孵育實驗與孔隙水之鋁濃度可分別達 80 mg L^{-1} 及 30 mg L^{-1} ，而在銻處理中則為 40 mg L^{-1} 及 25 mg L^{-1} 。由以上之結果可知，在土壤中銻置換鋁的能力相較銻來的低，推測造成此現象的原因可能為相對銻而言，銻具有較大的



離子半徑，在土壤溶液生成之水合離子相對較穩定，進而能減少其對於鋁的置換作用。此外，鎳和鈦相比與鋁具有較為類似之化學特性，進而對鋁有較高的置換能力，因此，在相同濃度的鎳跟鈦處理下，鈦置換鋁的能力要比鎳弱，孵育實驗之土壤溶液與盆栽試驗中土壤孔隙水的鋁濃度因而比鎳處理低。



圖二十六、平鎮系銻處理 (a) 孵育期間土壤溶液鋁濃度之變化 (b) 水稻種植期間土壤孔隙水中鋁濃度之變化

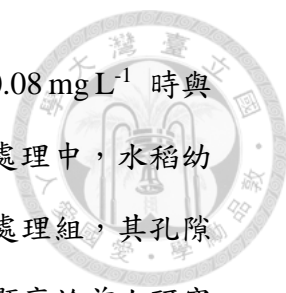
Fig. 26. The variation of Al concentrations of In treatment in Pinchen series (a) in soil solution during incubation period. (b) in soil porewater during the cultivation period.



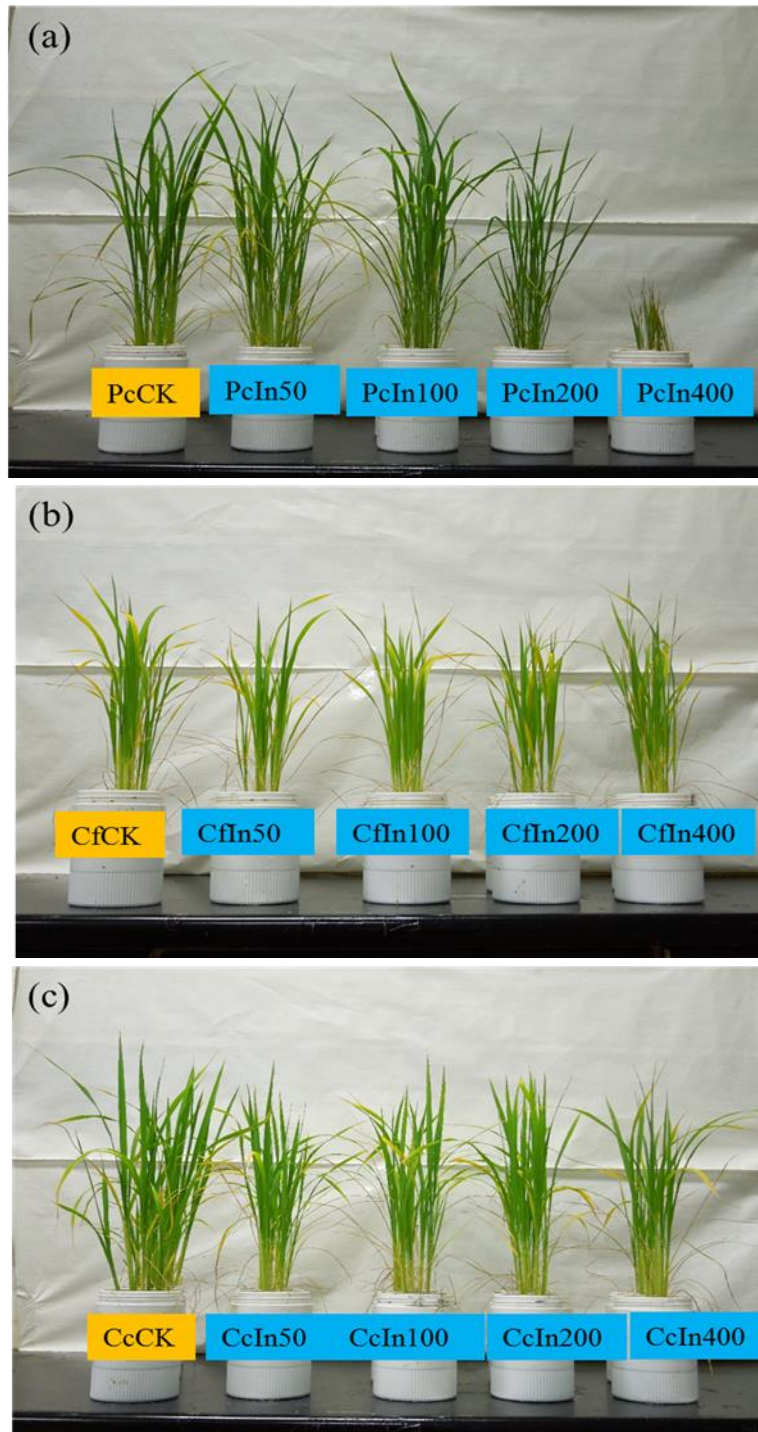
3.3.4 銻處理中水稻幼苗生長之情形

圖二十七為銻處理水稻幼苗種植 50 天後之生長情形，在酸性平鎮系中可發現水稻幼苗的生長勢會隨銻處理濃度提高而明顯受抑制，在中鹼性的將軍系與彰化系中直觀而言則差異不大，而綜合上述觀水稻幼苗生長情形可得知，隨著土壤 pH 值的提高，其生長勢受影響的程度也會隨之下降，此現象與鋁對植物造成之毒害情形相似。銻處理下水稻幼苗根部生質量、地上部生質量與株高之量測結果如表七所示。平鎮系中，在土壤銻處理濃度達到 100 mg kg^{-1} 時，水稻幼苗的根部與地上部生質量與對照組相比即出現顯著下降 ($p < 0.05$)，且隨著銻處理濃度的提高，生長勢受抑制的情形也更加顯著。至於在株高的變化上，則是在處理濃度為 200 mg kg^{-1} 時，開始有顯著下降的情形，而大致上來說，以銻處理濃度為 400 mg kg^{-1} 時，水稻幼苗各生長指標受抑制的情形最為顯著，其根部與地上部生質量相對於對照組分別減少 86%，而株高則是下降了 56%。在將軍系中，水稻幼苗生長受銻影響之趨勢則較不明顯。至於彰化系各處理水稻幼苗之根部生質量與地上部生質量在土壤添加銻後與對照組相比均有顯著的降低，但根部與地上部生質量的下降分別比例約為 47% - 61% 與 38% - 46%。整體而言，種植於彰化系之水稻幼苗生長勢受抑制的情形不如平鎮系顯著，且各處理間受抑制的情形相似，其生長勢均未隨土壤銻處理濃度的提高而有顯著下降的趨勢，整體劑量效應並不明顯。

根據上述之水稻幼苗生質量與株高之量測結果顯示，種植於平鎮系之水稻幼苗生長勢會受土壤銻處理濃度提高而受到明顯抑制。雖然在平鎮系銻處理中，同樣亦發現隨著土壤銻處理濃度提高，孔隙水中的鋁濃度也會有隨之上升的現象，但考量到在四個銻濃度處理下，孔隙水中鋁濃度均低於 Bidhan 等人 (2014) 之水耕實驗中所提到的水稻鋁毒害臨界濃度 30 mg L^{-1} (圖二十六)，顯示在平鎮系銻處理中鋁並非影響水稻幼苗生長之因子。對照前人水耕栽培研究之結果，當養液銻濃度為 0.04 mg L^{-1} 時，水稻幼苗之株高與根長即



開始出現顯著下降，至於根部與地上部生質量則是當濃度為 0.08 mg L^{-1} 時與對照組相比開始具顯著下降的現象 (簡, 2015)。在平鎮系銻處理中，水稻幼苗出現較明顯生長抑制之銻濃度 200 mg kg^{-1} 與 400 mg kg^{-1} 處理組，其孔隙水釋出的銻濃度最高分別為 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 和 $570 \mu\text{g L}^{-1}$ ，均要明顯高於前人研究中所觀察到的水稻幼苗銻毒害之水耕處理濃度 0.04 mg L^{-1} 。因此，在平鎮系銻處理中，水稻幼苗應是受土壤中高濃度的銻影響才出現明顯之生長抑制。此外，根據前人實驗之植體分析結果也指出，水稻幼苗生長勢受到抑制的原因可能為銻的暴露後，與鈣、鎂、鐵、錳和鋅產生拮抗作用，干擾了水稻幼苗根系對其之吸收，進而導致水耕試驗中水稻幼苗之生長受影響，在其研究中之水稻幼苗也出現新葉葉脈間黃化的情形，符合微量元素錳與鋅缺乏之表觀徵狀 (簡, 2015)。至於在本實驗之將軍系與彰化處理中，水稻幼苗生長勢受抑制的情形整體較不如平鎮系顯著，造成此現象的原因可能為將軍系與彰化系處理因土壤 pH 值較高，導致加入土壤之銻受沉澱影響而有效性低，進而也緩解了銻對於種植於將軍系與彰化系之水稻幼苗產生之毒害效應。



圖二十七、銨處理中水稻幼苗種植 50 天後之生長情形 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 27. The growth of rice seedlings in In treatment after 50 days cultivation.

(a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



表七、銻處理中水稻幼苗之根部生質量、地上部生質量與株高

Table 5. Root biomass, shoot biomass and shoot height of rice seedlings in In treatment.

Treatment	Roots biomass -----g per plant-----	shoots biomass	Shoots height cm
Pc			
PcCK	0.28 ± 0.01 ^a	0.64 ± 0.01 ^b	51.17 ± 0.23 ^b
PcIn50	0.30 ± 0.01 ^a	0.75 ± 0.00 ^a	52.92 ± 0.49 ^a
PcIn100	0.18 ± 0.04 ^b	0.56 ± 0.08 ^c	52.10 ± 0.07 ^{ab}
PcIn200	0.07 ± 0.01 ^c	0.22 ± 0.03 ^d	47.33 ± 0.75 ^c
PcIn400	0.04 ± 0.01 ^c	0.09 ± 0.02 ^e	22.37 ± 0.67 ^d
Cf			
CfCK	0.23 ± 0.02 ^{ab}	0.42 ± 0.01 ^{ab}	40.28 ± 1.31 ^a
CfIn50	0.18 ± 0.01 ^b	0.40 ± 0.04 ^b	39.68 ± 1.79 ^a
CfIn100	0.18 ± 0.03 ^b	0.40 ± 0.01 ^b	40.92 ± 3.77 ^a
CfIn200	0.19 ± 0.02 ^b	0.43 ± 0.01 ^{ab}	39.95 ± 1.38 ^a
CfIn400	0.26 ± 0.04 ^a	0.46 ± 0.06 ^a	42.96 ± 0.30 ^a
Cc			
CcCK	0.59 ± 0.04 ^a	0.99 ± 0.02 ^a	48.34 ± 0.51 ^a
CcIn50	0.31 ± 0.04 ^b	0.60 ± 0.00 ^{bc}	45.40 ± 1.34 ^a
CcIn100	0.26 ± 0.03 ^{bc}	0.55 ± 0.03 ^{bc}	43.65 ± 1.56 ^a
CcIn200	0.30 ± 0.01 ^b	0.61 ± 0.02 ^b	48.23 ± 1.16 ^a
CcIn400	0.23 ± 0.07 ^c	0.53 ± 0.12 ^c	47.40 ± 1.03 ^a




3.3.5 水稻幼苗植體中銻與鋁之濃度變化

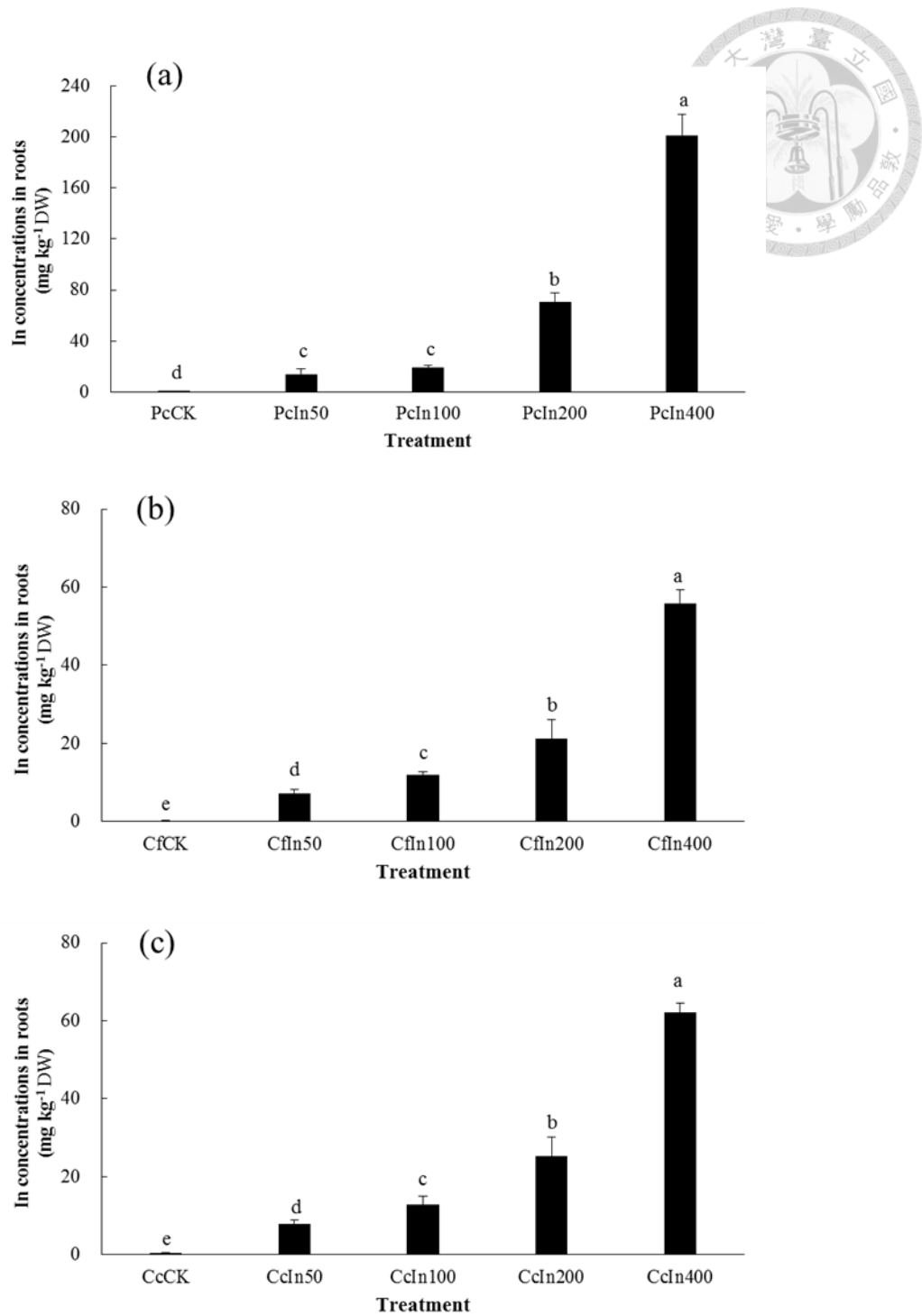
銻處理水稻幼苗植體根部與地上部累積之銻濃度分析結果如圖二十八與圖二十九所示。由結果可發現，種植於三種試驗土壤之水稻幼苗其根部之銻累積濃度均會隨土壤處理濃度提高而上升，而在相同濃度之土壤銻處理下，三種試驗土壤水稻幼苗根部所累積的銻濃度高低依序為：平鎮系 > 將軍系 = 彰化系，此趨勢大致與孔隙水中測得銻濃度相同。由於銻在中鹼性的環境條件下容易形成 $\text{In}(\text{OH})_3$ 、 In_2S_2 、 $\text{In}(\text{CO}_3)_3$ 及 InPO_4 等沉澱態之化合物(Kabata-Pendias, 2011; Wood and Samson, 2006)，因此，銻在將軍系與彰化系土壤中之有效性相對低於平鎮系，在 400 mg kg^{-1} 土壤銻處理下，種植於將軍系與彰化系之水稻幼苗根部所累積之銻濃度約為 $60 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DW}$ ，但在平鎮系中則可高達 $200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DW}$ (圖二十八)，其差異相當明顯。至於在水稻幼苗地上部銻累積濃度上，則未隨土壤銻處理濃度提高而有所增加，整體劑量效應並不明顯 (圖二十九)。

雖然在將軍系與彰化系銻處理中，孵育實驗與孔隙水測得之銻濃度均相當低，但在水稻幼苗根部仍量測到一定量的銻累積，推測造成此現象的原因可能與水稻幼苗之根分泌物有關。在 Xu 等人 (2006) 之研究中指出，根分泌物能透過酸化土壤中之難溶性重金屬的方式提高其有效性，使重金屬再度被植物根系所吸收，因此在本實驗中，推測將軍系與彰化系土壤因高 pH 值所形成之沉澱態的銻可能受水稻根際所釋出之分泌物影響，使得沉澱態的銻溶解，進而被水稻幼苗根部所吸收。在實驗結果中也發現，銻在水稻幼苗植體中的分布主要都集中於根部，此現象與前人研究中之結果相符 (簡, 2015)，造成此現象的原因除了根部為直接接觸土壤溶液的部位之外，也可能與三價之陽離子一般和根部細胞壁具有較強之鍵結能力，進而限制了銻在植體內的傳輸有關 (Reid et al., 1996)。

銻處理水稻幼苗根部與地上部之鋁濃度如圖三十與圖三十一所示。在相

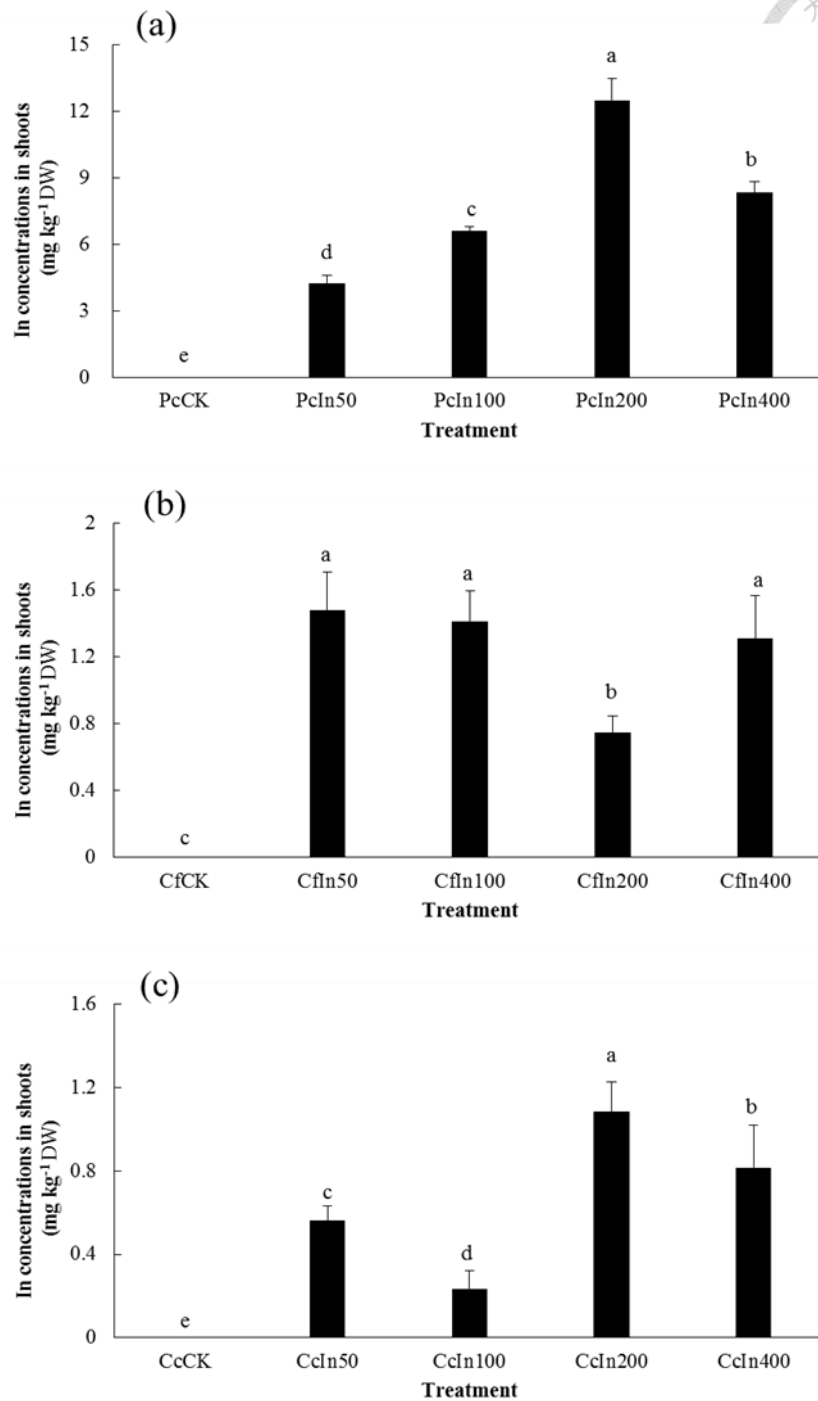


同之土壤銻濃度處理下，三種試驗土壤水稻幼苗根部所累積的鋁濃度依序為：平鎮系 > 將軍系 = 彰化系，且在三種試驗土壤中，水稻幼苗根部所累積之鋁濃度均未隨土壤銻處理濃度提高而有明顯上升之趨勢，在部分處理組中，水稻幼苗根部之鋁濃度甚至低於對照組。至於地上部鋁濃度的部分，在平鎮系銻處理下，水稻幼苗地上部之鋁濃度反而會隨土壤銻處理濃度提高而有所下降，由上述平鎮系根部與地上部水稻幼苗所累積之鋁濃度結果也再次應證了，鋁並非影響平鎮系銻處理水稻幼苗生長之主因。而在將軍系與彰化系處理中，水稻幼苗地上部所累積之鋁濃度與對照組相比則不具顯著之差異。



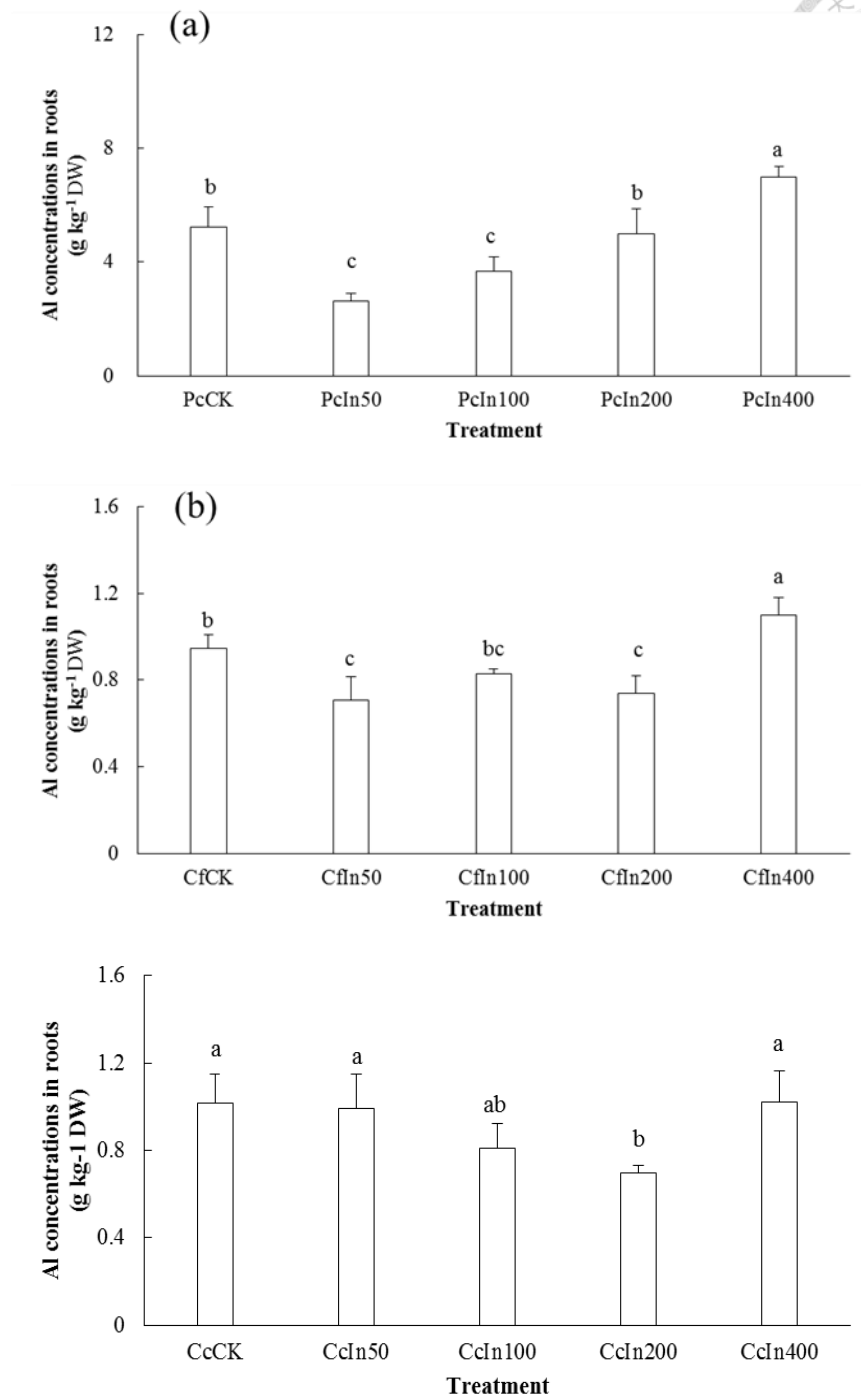
圖二十八、水稻幼苗根部累積之銻濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 28. The concentrations of In in roots of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



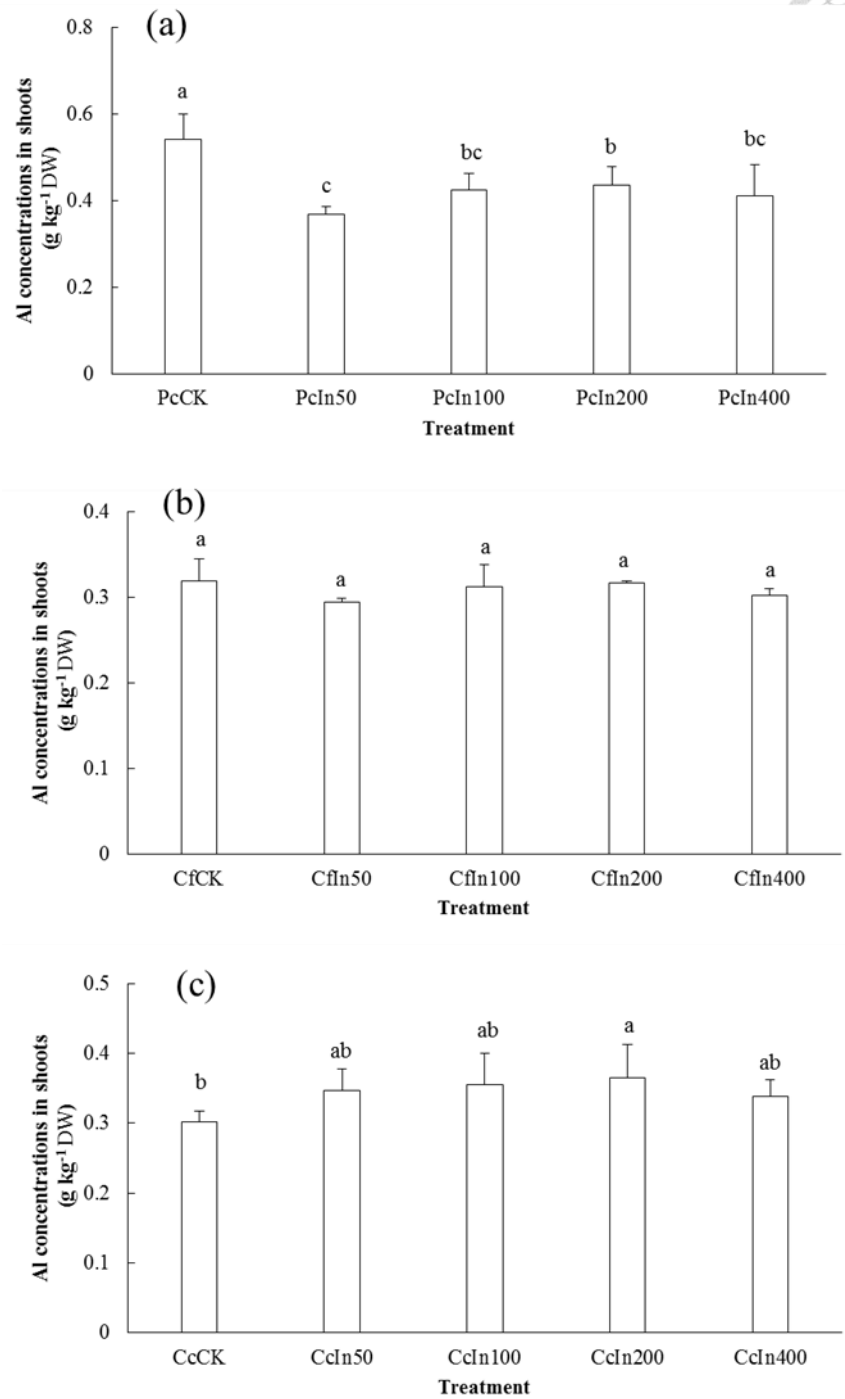
圖二十九、水稻幼苗地上部累積之銻濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 29. The concentrations of In in shoots of rice seedlings (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖三十、銨處理水稻幼苗根部累積之鋁濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 30 The concentration of Al in roots of rice seedlings in In treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖三十一、銨處理水稻幼苗地上部累積之鋁濃度 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 31 The concentration of Al in shoots of rice seedlings in In treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series

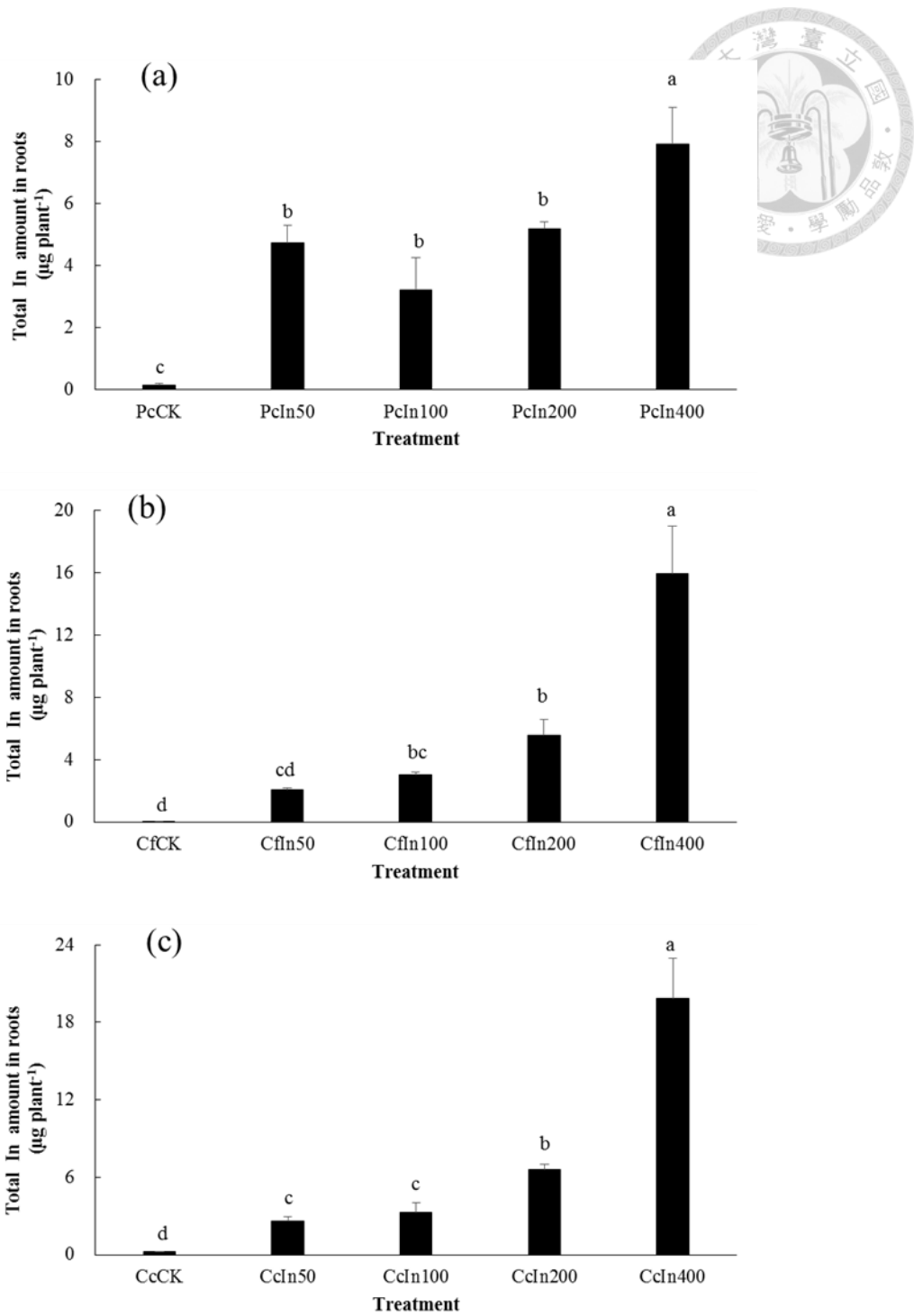


3.3.6 銻處理水稻幼苗植體中銻與鋁之總吸收量變化

圖三十二與圖三十三則分別為水稻幼苗根部與地上部所累積的銻總吸收量。由於銻暴露後對於將軍系與彰化系之水稻幼苗生長抑制的情形整體較不明顯，在不同濃度銻處理後，處理間水稻幼苗根部與地上部生質量差異較小，因此，總吸收量隨土壤銻處理濃度之變化趨勢大致與濃度相符。

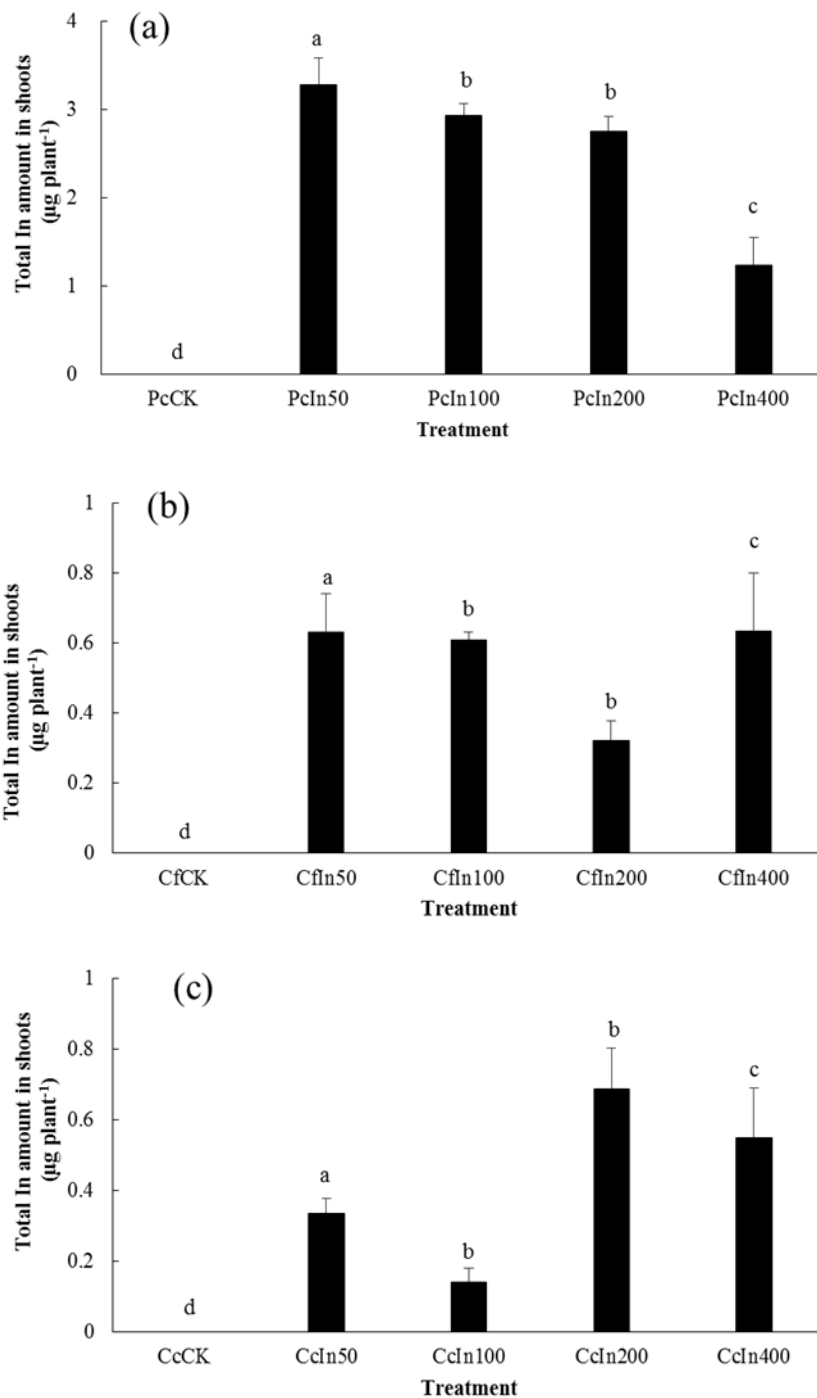
對比前述之實驗結果則可發現，雖然將軍系與彰化系各處理水稻幼苗所累積之銻濃度與總吸收量均沒有顯著之差異，且孔隙水銻濃度也十分相近，但對水稻幼苗生長之影響卻有所不同。在將軍系各濃度之銻處理中，水稻幼苗生長勢與對照組相比，受抑制的程度低於彰化系銻處理，推測其原因可能由於銻為兩性元素，其物種會隨著環境條件之變動而有所變化，在兩土壤中 pH 與 Eh 值的差異可能造成銻物種之轉換，在將軍系土壤中銻可能隨之轉換成對水稻幼苗毒性較低之物種，因此，對於水稻幼苗生長造成之影響相對較小。然而，礙於現今對於銻之相關仍較缺乏，且尚未發展出具體測定銻物種之分析方法，此論點仍需藉由後續進一步之研究來加以佐證。在平鎮系中，則因為水稻幼苗出現較明顯生長抑制的情形，進而影響其將銻運送之地上部的能力，雖然在 400 mg kg^{-1} 土壤銻處理下，根部具有最高的銻累積量，但在地上部總吸收量上略少於其餘濃度之銻處理。

圖三十四與圖三十五為銻處理下，種植於三個不同試驗土壤中之水稻幼苗根部與地上部所累積的鋁總吸收量。在將軍系中，以銻處理濃度為 400 mg kg^{-1} 時，水稻植體有最高之鋁累積量，但相較於對照組而言，整體上升的趨勢並不高，而平鎮系與彰化系水稻幼苗根部與地上部累積之鋁總吸收量則均會隨著土壤銻處理濃度提高而有所下降。



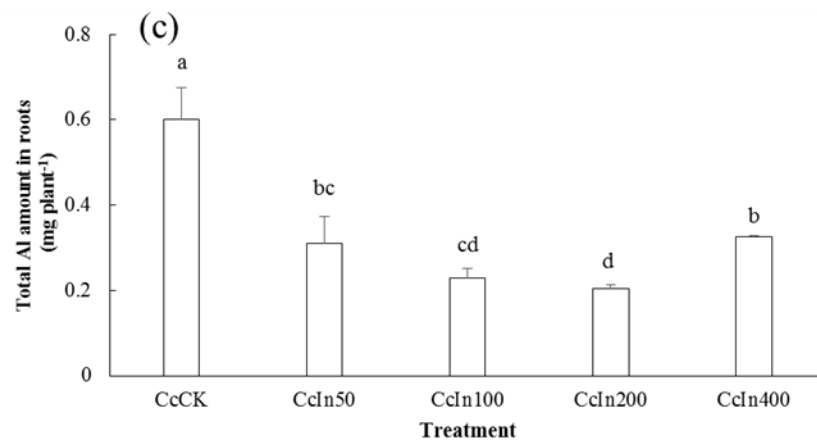
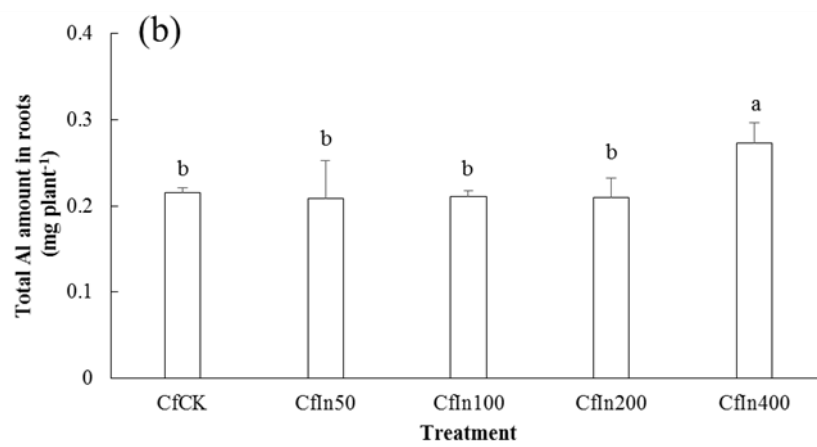
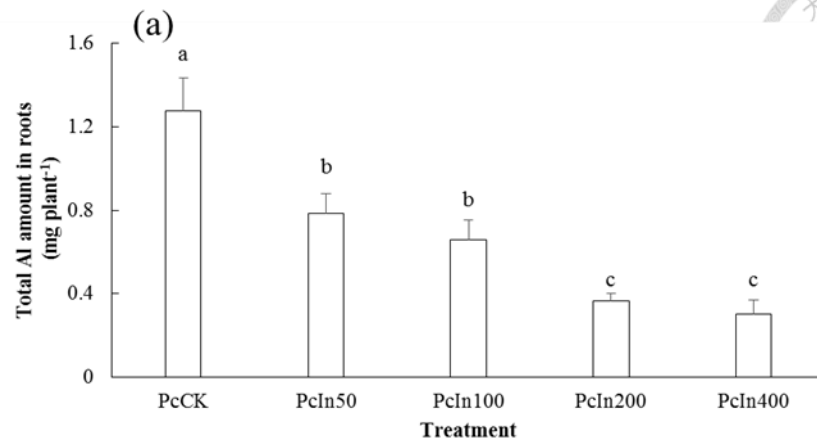
圖三十二、水稻幼苗根部之銨總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 32. The amount of In in root of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Changchung series (c) Changhua series



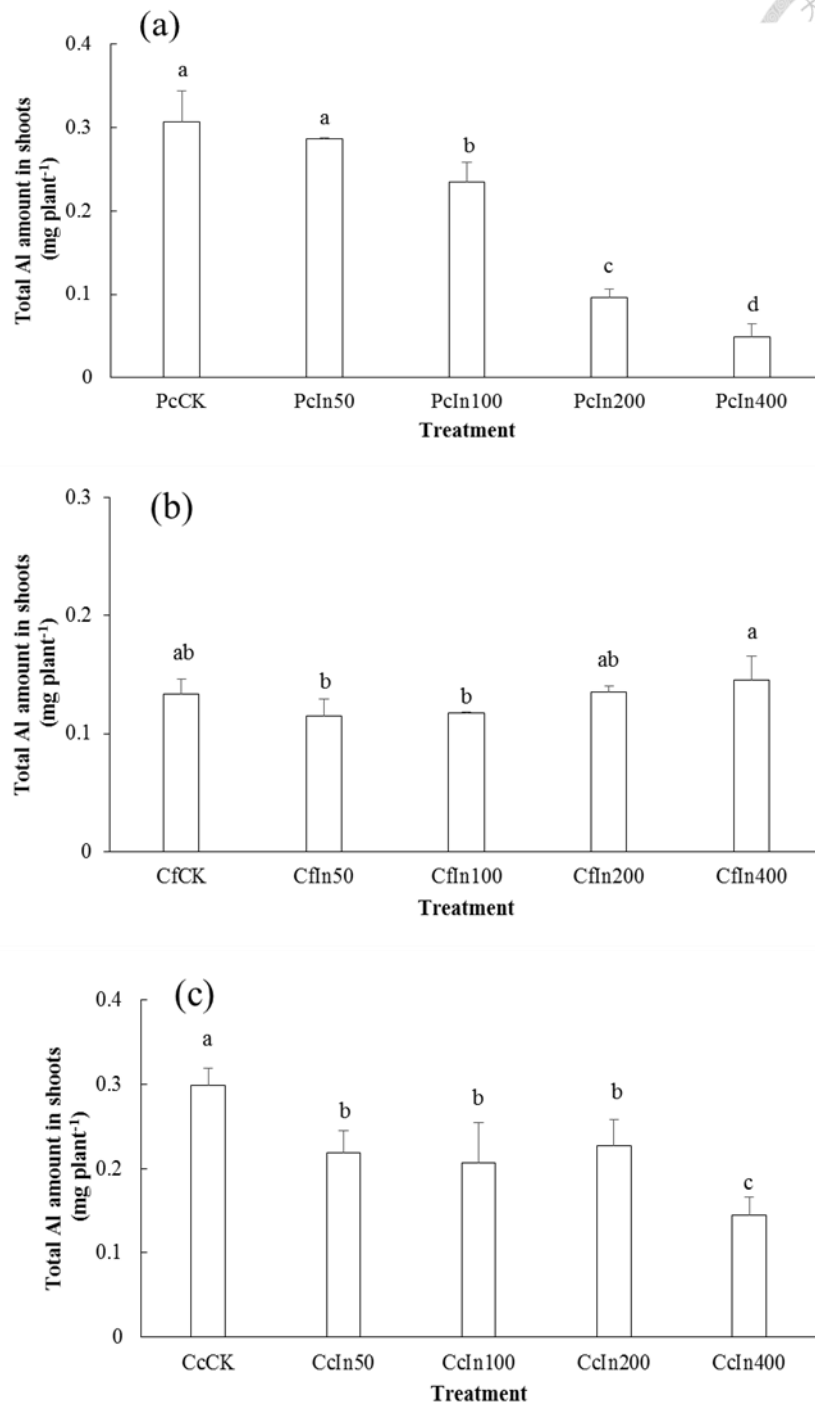
圖三十三、水稻幼苗地上部之銨總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 33. The amount of In in shoot of rice seedlings. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖三十四、銨處理水稻幼苗根部之鋁總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 34. The amount of Al in roots of rice seedlings in In treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series



圖三十五、銨處理水稻幼苗地上部之鋁總吸收量 (a) 平鎮系 (b) 將軍系 (c) 彰化系

Fig. 35 The amount of Al in shoots of rice seedlings in In treatment. (a) Pinchen series (b) Chengchung series (c) Changhua series.

第四章、結論



鎘與鈾在酸性平鎮系土壤中，因陽離子交換容量與有機質含量低於中鹼性的將軍系與彰化系，且土壤膠體可能帶部分正電，使得鎘與鈾受土壤膠體吸附作用影響之程度較低，在土壤中之有效性較高於中鹼性的將軍系與彰化系。雖然先前之水耕研究已證實即使鎘暴露濃度達 15 mg L^{-1} ，水稻幼苗生長仍不會受到明顯影響，但在本研究平鎮系土壤鎘處理下卻發現，鎘能與其土壤膠體上富含之鋁離子產生競爭吸附，導致水稻幼苗間接受鋁毒害。當土壤鎘處理濃度為 50 mg kg^{-1} 時水稻幼苗生質量已出現顯著下降。至於在平鎮系鈾處理中，雖然亦有觀察到鈾置換鋁的現象，但孔隙水中之鋁濃度均低於水稻鋁毒害之臨界濃度，故推測高濃度的鈾暴露才是抑制水稻幼苗生長勢之主因。水稻幼苗的生質量在土壤鈾處理濃度為 100 mg kg^{-1} 受顯著影響。此外，實驗結果也顯示，種植於將軍系與彰化系土壤之水稻幼苗受鎘與鈾暴露之影響均未如平鎮系明顯。由本研究結果可得知，在酸性土壤中，鎘與鈾對環境造成之潛在風險較高於具有高 pH 值、陽離子交換容量等能降低鎘與鈾在土壤中有效性的中鹼性土壤，考量到鎘與鈾在不同 pH 土壤中動態之明顯差異，未來相關單位若欲制定鎘與鈾之土壤管制標準，建議能將土壤 pH 值作為主要考量之依據，以訂定出最合宜之規範。

第五章、參考文獻



簡柏勛。2015。新興污染物鎘和鈾對水耕栽培水稻生長之影響。國立台灣大學農業化學系碩士論文。

許國恩、胡雁翠、朱敬平、鍾裕仁。2014。廢汙水與再生水中新興污染物之調查與管制現況。財團法人中興工程顧問社。

林家棻。1967。台灣省農田肥力測定。台灣省農業試驗所報告。台灣省農業試驗所刊行。No. 28：第 2 頁。

何鳳生、王世俊、任引津。1999。中華職業醫學。人民衛生出版社。

龍柏華。2003。濕蝕刻製程介紹暨機台原理簡介。光連雙月刊，48 期。

行政院環保署環境檢驗所。2011。土壤中陽離子交換容量－醋酸銨法。(NIEA S201.61C)。

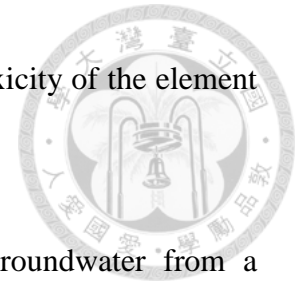
行政院環保署環境檢驗所。2003。土壤中重金屬檢測方法－王水消化法。(NIEA S321.63B)。

U.S. Department of Agriculture., 1993. Soil survey manual. Soil Survey Division Staff.

Bidhan, R., and S. Bhadra. 2014. Effects of toxic levels of aluminium on seedling parameters of rice under hydroponic culture. Rice Science. 21:217-223.

Burton, J.D., Culkin, F., 1978. Gallium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.), Handbook of Geochemistry II-3. Springer-Verlag, Berlin, pp. 32-D-7.

Castronovo, F. P., and H. N. Wagner. 1971. Factors affecting the toxicity of the element indium. *Br. J. Exp. Pathol.* 52:543–559.



Chen, H.W. 2006. Gallium, indium, and arsenic pollution of groundwater from a semiconductor manufacturing area of Taiwan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 77:289-296.

Chen, H.W. 2007. Exposure and health risk of gallium, indium, and arsenic from semiconductor manufacturing industry workers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 78:5-9.

Conner, E.A., H. Yamauchi, and B.A. Fowler. 1995. Alterations in the heme biosynthetic pathway from the III-V semiconductor metal, indium arsenide. *Chem. Biol. Interact.* 96:273-285.

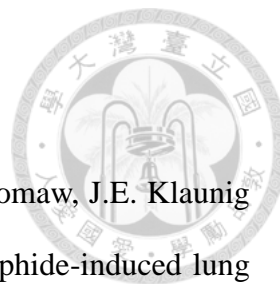
Čurlík, J., and P. Šefčík. 1999. *Geochemical atlas of the Slovak Republic*. Ministry of the Environment of the Slovak Republic.

Eriksson, J.E. 2001. Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops. Swedish EPA. 5159.

Fergusson, J.E. 1990. *The heavy metals: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, New York.

Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis. p. 383–411. *In* A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis. Part 1. 2nd ed. Physical and mineralogical methods*. ASA and SSSA, Madison, WI.

Gilani, S. H., and, Y. Alibhai. 1990. Teratogenicity of metals to chick embryos. *J Toxicol*



Environ. Health A. 30: 23-31.

Gottschling, B.C. R.R. Maranpot, J.R. Hailey, S. Peddada, C.R. Moomaw, J.E. Klaunig and A. Nyska. 2001. The role of oxidative stress in indium phosphide-induced lung carcinogenesis in rats. *Toxicol. Sci.* 64: 28-40.

Govindaraju, K. 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostand. Newsl.* 18:1-158.

Gribovskaya, I.F., S.W. Letunova, and S.N. Romanova. 1968. Microelements in the organs of legume plants. *Agrokhimiya* 3:81.

Hou LW., X. F. Fu, and F.G. Zou. 2009 Resources, application and market of dispersed elements. *China Sci Technol Achiev* 2:17–21 (in Chinese)

Ivanoff, C.S., A.E. Ivanoff, and T.L. Hottel. 2012. Gallium poisoning: A rare case report. *Food. Chem. Toxicol.* 50:212-215.

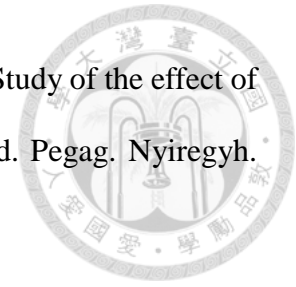
Jones, C., and A. Stasch. 2011. The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities. 285.

Johnson, G.V., and L.L. Barton. 2007. Inhibition of iron deficiency stress response in cucumber by rare earth elements. *Plant Phys. Biochem.* 45:302-308.

Jorgenson, J. D., and M. W. George. Mineral 2005 .Commodity Profile: Indium. No. 2004-1300.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soils and plants. *Fourth Edition.* Taylor and Francis Group.

Kiss, F., G. Vincze, G. Kaluczka, L. Szabolcsi, and A. Balogh. 1987. Study of the effect of gallium on *Synechococcus* AN 6301 blue-green alga. *Acta. Acad. Pegag. Nyiregyh.* 11:63-69.



Kopittke, P.M., F.P.C. Blamey, B.A. McKenna, P. Wang, and N.W. Menzies. 2011. Toxicity of metals to roots of cowpea in relation to their binding strength. *Environ. Toxicol. Chem.* 30:1827-1833.

Liebig, G.F., JR., A.P. Vanselow, and H.D. Chapman. 1943. Effects of gallium and indium on the growth of citrus plants in solution cultures. *Soil Sci.* 56:173-186.

Matsumoto, H., 2000. Cell biology of aluminum toxicity and tolerance in higher plants. *International Review of Cytology.* 200:1-46.

Ma, C., S. Chhikara, B. Xing, C. Musante, J. C. White, and O. P. Dhankher. 2013. Physiological and molecular response of *Arabidopsis thaliana* (L.) to nanoparticle cerium and indium oxide exposure. *ACS Sustain Chem. Eng.* 1:768-778.

McKeague, J.A., and J.H. Day. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 45:49-62.

McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. p. 199-223. In A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* ASA and SSSA, Madison, WI.

Mehra, O.P., and M.L. Jackson. 1960. Iron oxide removed from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay. Clay Miner.* 7:317-327.

Nakajima, K., K. Yokoyama, K. Nakano, and T. Nagasaka. 2007. Substance flow analysis of indium for flat panel displays in Japan. *Matertrans.* 48: 2365-2369.

Nelson, D.W., and L.E. Sommers. 1982. Total carbon, organic, and organic matter. p. 539–577. *In* A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* ASA and SSSA, Madison, WI.

Ohyama, S., N. Ishinishi, A. Hisanaga, and A. Yamamoto. 1988. Chronic toxicity, including tumorigenicity, of gallium arsenide to the lung of hamsters. *Appl. Organomet. Chem.* 2:333-337.

Omura, M., K. Yamazaki, A. Tanaka, M. Hirata, Y. Makita, and N. Inoue. 2000. Changes in the testicular damage caused by indium arsenide and indium phosphide in hamsters during two years after intratracheal instillations. *J. Occup. Health* 42:196-214.

Park, G. A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxyl-complex systems. *Chem. Rev.* 65:177-198.

Reid, R.J., Z. Rengel, and F.A. Smith. 1996. Membrane fluxes and comparative toxicities of aluminium, scandium and gallium. *J. Exp. Bot.* 47:1881-1888.

Rumack, B.H. 2010. *Information system micromedex.* 146.

Schwarz-Schampera, U., and P. M. Herzig. 2002. *Indium.* Berlin etc. Springer.

Stellman, J.M. 1998. *Gallium.* International Labour Organisation, Geneva, pp. 17.

Smith, I.C., B.L. Carson, and F. Hoffmeister. 1978. *Trace metals in the environment.* Ann Arbor. Scientific Publications, Ann Arbor, MI.

Takeda, A., K. Kimura, and S.I. Yamasaki. 2004. Analysis of 57 elements in Japanese soils, with special reference to soil group, and agricultural use. *Geoderma* 119:291–307.

Venugopal, B., and D. Luckey, 1978. Toxicity of Group III Metals. In: *Metal Toxicity in Mammals, 2: Chemical Toxicity of Metals and Metalloids*. Plenum Press, New York, pp. 113–115.

Wells, N. 1968. Element composition of soils and plants, in soils of New Zealand. New Zealand Soil Bureau, Wellington.

Webb, D.R., S.E. Wilson, and D.E. Carter. 1986. Comparative pulmonary toxicity of gallium arsenide, gallium(III) oxide, or arsenic(III) oxide intratracheally instilled into rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 82:405-416.

Wheeler, D.M., and I.L. Power. 1995. Comparison of plant uptake and plant toxicity of various ions in wheat. *Plant Soil.* 172:167-173.

Wilson, S.A., P.K. Briggs, J.S. Mee, and D.F. Siems. 1994. Determination of thirty-two major and trace elements in three NIST soil SRMs using ICP-AES and WDXRF. *Geostand. Newsl.* 18:85-89.

Wood, S.A., and I.M. Samson. 2006. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, Indium and scandium. *Ore. Geol. Rev.* 28:57-102.

Xu, W. H., H. Huang, A. H. Wang, Z. T. Xiong, and Z. Y. Wang. 2006. Advance in studies on activation of heavy metal by root exudates and mechanism. *Ecol. Environ.* 15 : 184-189.

Yu, H. S., Wei-Ting Liao. 2011. Gallium : Environmental pollution and health effects.
Encyclopedia of Environmental Health vol.2, pp. 829-833.



Yu, X. Z., X. H. Feng, and Y. X. Feng. 2015. Phytotoxicity and transport of gallium (Ga)
in rice seedlings for 2-Day of exposure. Bull Environ Contam Toxicol. 95:122-125.

Yu X. Z., X. H. Zhang. 2015. DNA-protein cross-links involved in growth inhibition
of rice seedlings exposed to Ga. Environ. Sci. Pollut. Res. 22 10830–10838.

第六章、附錄



附錄一、試驗土壤重金屬濃度

Appendix 1. The concentrations of heavy metals in studied soils

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----							
Pc	14	0.02	43	20	1.7	29	25	86
Cf	21	0.1	25	12	1.4	23	21	81
Cc	12	0.2	28	46	2.6	25	27	151

Pc : Pinchen series

Cf : Chengchung series

Cc : Changhua series