

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

於水田土壤以早苗蓼作為綠肥對水稻幼苗吸收砷相關
效應探討

Effectiveness of green manuring with black heart
(*Polygonum lapathifolium*) into paddy soils on arsenic
uptake by rice seedlings

吳佳娟

Chia-Chuan Wu

指導教授：李達源 博士

Advisor: Dar-Yuan Lee, Ph.D.

中華民國 107 年 7 月

July 2018

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

於水田土壤以早苗蓼作為綠肥對水稻幼苗吸收砷相關
效應探討

Effectiveness of green manuring with black heart
(*Polygonum lapathifolium*) into paddy soils on arsenic
uptake by rice seedlings

吳佳娟

Chia-Chuan Wu

指導教授：李達源 博士

Advisor: Dar-Yuan Lee, Ph.D.

中華民國 107 年 7 月

July 2018

誌謝



一如許多研究生，在跌跌撞撞的過程中完成論文研究，不同的是，遇見了你(妳)們。首先感謝 R221 主持人李達源老師。平時忙碌，但學生有課業、研究、生涯抉擇的問題時，只要燈亮著，敲門走進辦公室，最後總能開心解惑走回座位。更感謝老師比我相信自己還要信任我，即便實驗做得不夠好也勉勵我。感謝所有出席公審的農化系老師們，精闢提問幫助我在口試前重新審視論文邏輯的盲點。感謝擔任口試委員的莊愷璋老師、王尚禮老師、鄒裕民老師、鍾仁賜老師，口試時的每個問題與建議著實讓人獲益良多，念碩班兩年能有這場口試，真是賺到了。感謝蘇育菽博士以及蘇育菽博士的論文，沒有論文中變溫板的實驗結果，早苗蓼的催芽大概要卡關更久了。感謝台大農場李建輝技士協助我尋找散佈在農場的早苗蓼與台大考種館鄭誠漢技士指導早苗蓼的催芽、育苗實戰技巧，讓我成功種出強壯的早苗蓼。感謝李家興學長開車又出力幫忙採土，沒有土樣也沒得畢業了，跟學長聊天也很開心。感謝許健輝學長在實驗操作上給予明確的建議與指導，平時有任何問題也是熱心地即時回答。感謝助理及學長姊在我剛進實驗室引領我熟悉實驗室、ICP 的一切。感謝聰明的致勳&紹耘學弟，碩班沒有你們，會畢業得更辛苦。幫忙我做實驗、處理委測還要忍受我廢話連篇。感謝珮雯&儀潔學妹，雖然跟學弟們很有聊，可是有些梗就是女生才會聊的;另外也歡迎新加入的祐任學弟。感謝一同在農化系努力的 b01 老朋友們與研究所加入農化系的好夥伴們，無法一一點出，但曾受過來自你(妳)們的幫助或只是迎面而來的相視微笑，我都銘記在心。特別感謝宜璇晚上陪我做實驗、聆亦陪我玩弄 DATA、家莉只要有穀加好料都讓我分杯羹、家宜&芷晴的歡樂廢話時光。感謝我的爸媽，在外遇到挫折，你們都在身後。還有容忍我這意見很多很會頂嘴的女兒也辛苦了!感謝遠在高雄求學的弟弟，雖然常嫌棄你沒啥功能，但作為我毒蛇挖苦的對象，達到紓壓效果，也是功不可沒。謹以本論文獻給曾關心、幫助我的所有人。



摘要

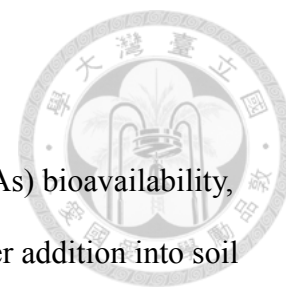
除了以施用矽肥、磷肥、鐵物質、水分管理、植生復育等方法降低水稻砷有效性，藉由於土壤施用有機質提高穀粒有機砷物種比例降低無機砷物種比例也是近來降低攝食稻米帶來的砷健康風險的另一研究方向，因為有機砷物種對人體毒性較低。但過往研究也發現有機質施用會提高水稻砷有效性，以有機質添加提高水稻植體有機砷物種比例時，需同時評估砷有效性提高的風險。本研究以綠肥作物早苗蓼栽種作為有機質施用來源探討裏作早苗蓼對下一期水稻砷有效性與砷物種分布之影響。早苗蓼在水稻田為具自播性的水生植物，施用成本低廉；此外，過往研究亦證實種植早苗蓼可藉由其根部類似鐵膜之結構固定土壤砷，降低土壤砷有效性。為兼顧砷有效性評估，本研究以關渡系、菜公厝系兩種砷吸附容量不同的土壤與淇武蘭系土壤額外添加砷等土壤進行盆栽試驗。第一階段早苗蓼盆栽試驗先種植、翻耕早苗蓼，並接續種植水稻，進行第二階段水稻盆栽試驗。早苗蓼盆栽試驗顯示，在田間含水量之下栽種早苗蓼，其植體砷總吸收量稀少，早苗蓼植體在本研究無植體吸收並固定土壤砷的功能，但也不會因植體吸收砷再釋出造成水稻砷有效性提高。水稻盆栽試驗期間孔隙水砷、鐵濃度分析顯示，翻耕早苗蓼可促進鐵氧化物還原溶解使更多鐵、砷釋出，但從孔隙水砷、鐵濃度相關性分析得知，有機質與砷競爭非特異性吸附位相可能為砷移動性提高的另一原因。孔隙水砷物種分析顯示，翻耕早苗蓼可提高孔隙水中有機砷物種比例，但同時有更多無機砷釋出。水稻植體分析顯示，在黏粒含量較高、非特異性吸持砷少的土壤如關渡低砷、淇武蘭低砷，翻耕早苗蓼雖促進砷釋出，但因土壤質地使有機質分解較慢而未造成明顯毒害，同時植體有機砷物種比例提高，可作為提高水稻有機砷物種比例的田間操作。在砂粒含量較高或非特異性吸持砷多的土壤如關渡高砷、菜公厝土壤、淇武蘭高砷土壤，因土壤質地使有機質分解較快，翻耕早苗蓼雖提高孔隙水有機砷物種比例同時有大量砷釋出造成毒害。再者，非特異性吸持砷劃分多的土壤，除了因促進鐵氧化物還原溶解使砷釋出，有機質與砷競爭吸附

位相也可能是促進砷釋出的重要機制，使翻耕早苗蓼造成砷移動性提高的效應比非特異性吸持砷劃分少的土壤顯著。



關鍵詞: 有機砷、綠肥、水稻、甲基化、早苗蓼

Abstract



Besides various mitigation methods suggested to reduce arsenic(As) bioavailability, decreasing inorganic arsenic accumulation in grain via organic matter addition into soil have been discussed in previous studies since organic As species were less toxic and may furthered leave rice plants through volatilization. However, previous studies also revealed that organic matter addition may mobilize soil-As resulting from promoted reductive dissolution of iron oxide. To evaluate feasibility of increasing organic As species by organic matter application, risk of increasing As availability should be considered at the same time. Our research aimed to investigate the effect of green manuring Black heart (*Polygonum lapathifolium*) into paddy soils on arsenic uptake by rice seedlings. Green manuring has received more attention recently owing to its low-cost and landscaping. Among of green manure plants, Black heart is a self-broadcasting wetland plant in paddy field and has been identified as the plant with potential on As remediation. In our research, three paddy soils in Taiwan, Guandu series (Gd), Chaikongtso series (Cl) and Chiwulan series (Ca) were used for pot experiments. There were two levels of As concentrations in each soil (i.e. high level(H): 74 -139 mg As kg⁻¹ and low level(L): 21-38 mg As kg⁻¹). In the results, As contents in black heart were mere comparing to that in rice plants, which implied that As releasing from black heart caused little influence on As availability of rice seedlings. Plowing black heart into soil brought slightly difference on pH and Eh measurements while As and iron(Fe) release were promoted based on porewater analysis. Competition of non-specific adsorption site between organic matter and As should also contribute to promoted As releasing after plowing black heart. Based on rice seedlings analysis, in soils that were with fine texture and less non-specifically adsorption-As such as GdL and CaL soil, plowing Black heart mobilized As without severe toxicity. In addition, increased organic-As

proportion in plants was observed. In soils that were with coarse texture or more non-specifically adsorption-As such as GdH, CIL, CIH and CaH soil, plowing Black heart mobilized As and moreover, aggravated As toxicity in rice seedlings.



Keywords: Organic Arsenic, Green manure, Rice (*Oryza Sativa* L.), Methylation, Black heart (*Polygonum Lapathifolium* L.)

目錄

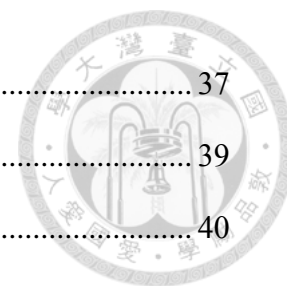


誌謝

中文摘要.....	I、II
英文摘要.....	III、IV
圖目錄.....	VIII、IX
表目錄.....	X、XI
第一章、緒論.....	1
1.1 砷的化學特性與用途.....	1
1.2 砷的毒性.....	3
1.3 砷的來源.....	4
1.4 人類對砷的暴露途徑.....	7
1.5 降低水稻砷有效性 – 相關研究回顧.....	11
1.5.1 施用磷肥與矽肥.....	11
1.5.2 選育低砷累積效率之水稻品種.....	11
1.5.3 水分管理.....	11
1.5.4 鐵、錳物質施用.....	12
1.5.5 植生復育.....	13
1.6 水稻植體砷甲基化.....	14
1.7 田間操作對水稻砷有效性之影響.....	15
1.8 綠肥作物施用對水稻砷有效性影響.....	16
1.9 早苗蓼.....	18
1.10 研究動機與目的.....	21
第二章、材料與方法.....	23
2.1 供試土壤採集.....	23
2.2 淇武蘭土壤添加五價砷處理.....	23

2.3 供試土壤基本性質分析	24
2.3.1 土壤水分含量：土壤及底泥水分含量測定方法-重量法	24
2.3.2 土壤 pH 值：玻璃電極法	24
2.3.3 土壤質地：比重計法	24
2.3.4 土壤有機質含量：Walkley-Black Method	25
2.3.5 土壤無定型鐵鋁氧化物含量：草酸銨抽出法	26
2.3.6 土壤游離型鐵鋁氧化物含量: DCB 抽出法	26
2.3.7 土壤重金屬總量分析:微波輔助-王水消化法	27
2.4 早苗蓼盆栽試驗	28
2.4.1 供試土壤處理	28
2.4.2 早苗蓼幼苗培育	28
2.4.3 早苗蓼植株栽培	29
2.4.4 早苗蓼植體翻拌	29
2.4.5 早苗蓼植體採收	30
2.4.6 早苗蓼根部鐵膜萃取：DCB 法	30
2.4.7 早苗蓼植體分析：HNO ₃ -H ₂ O ₂ 法	31
2.5 水稻盆栽試驗	31
2.5.1 供試水稻品種	31
2.5.2 水稻秧苗培育	31
2.5.3 土壤添加基肥處理	34
2.5.4 水稻植株栽培	34
2.5.5 水稻生長期間盆栽土壤 pH、氧化還原電位監測、土壤孔隙水採集 與分析	34
2.5.6 水稻植體採收	36
2.5.7 水稻根部鐵膜萃取- DCB 法	36

2.5.8 水稻植體分析	37
2.5.9 水稻盆栽試驗後土壤採集	39
2.6 水稻盆栽試驗後土壤性質分析	40
2.6.1 土壤有機質含量：Walkley-Black Method.....	40
2.7 儀器參數設置	41
2.7.1 感應耦合電漿原子發射光譜儀	41
2.7.2 感應耦合電漿質譜分析儀	42
2.7.3 高效液相層析儀串接感應耦合電漿-質譜分析儀.....	43
第三章、結果與討論	44
3.1 試驗土壤基本性質	44
3.2 早苗蔘植體分析	48
3.3 水稻栽培期間各處理盆栽土壤 pH 值變化	50
3.4 水稻栽培期間各處理盆栽土壤 Eh 值變化.....	52
3.5 水稻栽培期間各處理盆栽土壤孔隙水砷、鐵濃度變化	55
3.6 水稻栽培初期、終期關渡、菜公厝、淇武蘭土壤孔隙水砷物種變化	64
3.7 水稻植體分析	72
3.8 水稻植體砷物種分布	80
3.9 栽培後土壤有機質含量分析	85
第四章、結論	87
第五章、參考文獻	88
第六章、附錄	106

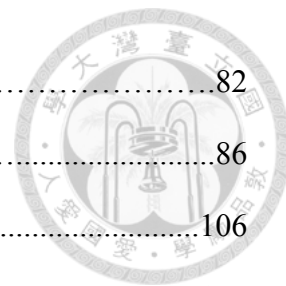


圖目錄



圖一、標準狀態(1atm, 25°C)下常見砷物種分布圖.....	2
圖二、植體中常見砷物種.....	2
圖三、砷於環境當中之動態循環示意圖.....	6
圖四、全球地下水砷污染國家.....	9
圖五、各國地質作用與地下水砷來源之關聯.....	10
圖六、早苗蓼.....	19
圖七、早苗蓼葉片黑心圖樣.....	19
圖八、早苗蓼成熟種子(a)未剝除綠色蠟質層(b)剝除綠色蠟質層.....	19
圖九、早苗蓼植株花序抽出.....	30
圖十、白米參考物質(ERM BC-211)之HPLC-ICP-MS層析圖譜.....	39
圖十一、早苗蓼植株分析.....	49
圖十二、水稻栽培期間pH值隨時間之變化.....	51
圖十三、水稻栽培期間Eh值隨時間之變化.....	53
圖十四、水稻栽培期間關渡低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	56
圖十五、水稻栽培期間關渡高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	57
圖十六、水稻栽培期間菜公厝低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	58
圖十七、水稻栽培期間菜公厝高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	59
圖十八、水稻栽培期間淇武蘭低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	60
圖十九、水稻栽培期間淇武蘭高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化.....	61
圖二十、關渡低砷與高砷土壤中水稻植體分析.....	74
圖二十一、菜公厝低砷與高砷土壤中水稻植體分析.....	76
圖二十二、淇武蘭低砷與高砷土壤中水稻植體分析.....	78

圖二十三、水稻植體砷物種分析.....	82
圖二十四、栽培後土壤有機質含量分析.....	86
附錄一、水稻根部砷總吸收量.....	106
附錄二、關渡土壤水稻植體各砷物種含量.....	107
附錄三、菜公厝土壤水稻植體各砷物種含量.....	108
附錄四、淇武蘭土壤水稻植體各砷物種含量.....	109



表目錄



表一、各國土壤砷背景值.....	5
表二、具植生復育潛能的水生植物.....	20
表三、修正之木村氏 B 配方水耕液.....	33
表四、感應耦合電漿原子發射光譜儀分析參數設置.....	41
表五、感應耦合電漿質譜分析儀分析參數設置.....	42
表六、高效液相層析儀分析參數與分離條件配置.....	43
表七、試驗土壤基本性質.....	46
表七、試驗土壤基本性質(續).....	47
表八、水稻幼苗移植後第 0 天關渡、菜公厝、淇武蘭土壤孔隙水可溶性有機碳分析.....	54
表九、水稻栽培期間關渡系、菜公厝系、淇武蘭系土壤孔隙水鐵、砷皮爾森相關係數分析.....	63
表十、關渡低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例.....	66
表十一、關渡高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例.....	67
表十二、菜公厝低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例.....	68
表十三、菜公厝高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例.....	69
表十四、淇武蘭低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例.....	70

表十五、淇武蘭高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物
種比例..... 71

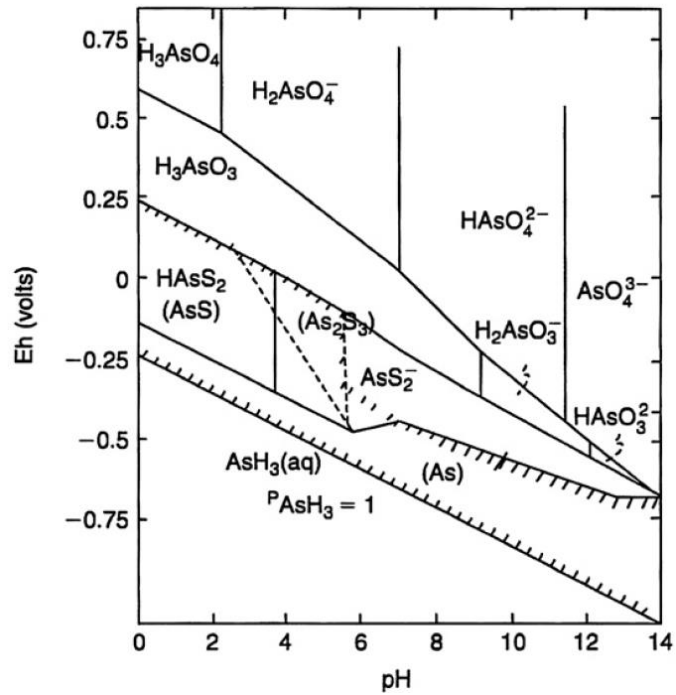




第一章、緒論

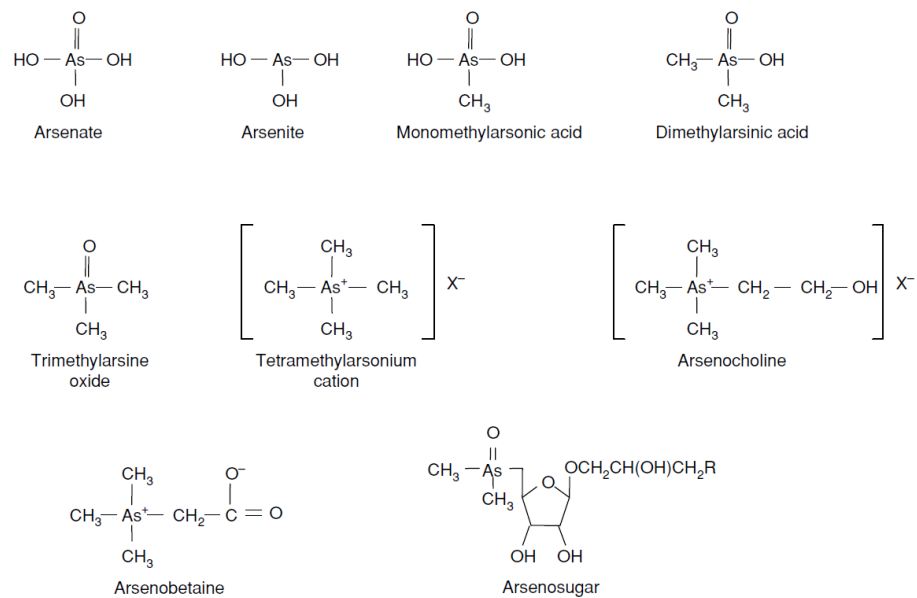
1.1 砷的化學特性與用途

砷為一類金屬元素。砷雖非金屬，但砷與金屬有相似的物化特性，與鉻、鎳、銅、鋅、砷、鎘、汞、鉛並列八大重金屬元素。此八大重金屬為眾多環境、民生用品含量管制標準的規範項目(衛生福利部食品藥物管理署;行政院環境保護署)。以分子型態而言，隨環境的 pH、Eh 不同砷可以不同化學結構存在，其中多為不帶電或陰電性分子(圖一)。以官能基種類而言，可概分砷為無機砷、有機砷(圖二)，其中以砷酸根(Arsenate)、亞砷酸根(Arsenite)、單甲基砷(Monomethylarsenic acid)、雙甲基砷(Dimethylarsenic acid)為水稻植體中最常見的砷物種;帶有環狀結構的 arsenosugar、砷甜菜鹼(Arsenobetaine)則常見於海洋微生物、真菌(Byrne et al., 1995; Xue et al., 2017)。砷的化合物如雄黃(Realgar)、雌黃(Orpiment)、砒霜(Asadin)在中古世紀以前有顏料、中藥、煉丹的用途;近代有作為木材防腐劑的鉻化砷酸銅(Chromated Copper Arsenate, CCA)、用於禽畜飼料添加的洛克沙砷(Roxarsone)。但隨著科學知識演進，對砷的毒性有更細節的認知，上述諸多用途多不復存在(鉻化砷酸銅於民國 105 年禁用，洛克沙砷於民國 104 年禁用)。漸新則有用於半導體產業的砷化鎵(Kanasaki et al., 2014; Wang & Shi, 2018)



圖一、標準狀態(1atm , 25°C)下常見砷物種分布圖

Figure 1. Arsenic speciation distribution with total Arsenic 10^{-5} M , total sulfur 10^{-5} M under standard state (Sharma & Sohn, 2009)



圖二、植體中常見砷物種

Figure 2. Arsenic speciation in plants (Meharg et al., 2002)



1.2 砷的毒性

砷的毒性根據美國毒物及疾病登記署(ATSDRA , Agency for Toxic Substances and Disease Registry)公布砷的急毒性以口服為暴露途徑，最低容許劑量為 $5 \mu\text{g} / \text{kg day}$ ，急毒性中毒症狀包含腹瀉、痢疾、心律不整等。砷的慢毒性最低容許量則為 $0.3 \mu\text{g} / \text{kg day}$ 並伴隨心血管疾病、呼吸道疾病、消化道疾病、神經組織功能受損或癌症發生(Hettick et al, 2015)，烏腳病(Black Foot Disease)即是因四肢末梢動脈血管硬化終致產生潰瘍、壞疽的血管疾病(Tseng et al., 2005)。近來也有研究證實長期飲用砷濃度介於 10 ppm-150ppm 的水質會提高罹患膀胱癌、腎臟癌之機率(Saint-Jacques et al., 2014)。砷的毒性隨其物種而有所不同，目前已知無機砷毒性大於有機砷，且無機砷已為世界衛生組織國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)列為人類致癌物(Group 1)(IARC, 1980, 1987, 2004, 2012)。砷亦會引發植物病害，例如造成水稻葉片捲曲成青灰色，終至降低稻穀充實率的水稻青立病 (Rahman et al., 2008; Yan et al., 2005)。



1.3 砷的來源

砷的來源可大致劃分為人為活動來源與自然環境來源。人為活動來源如前述木材防腐劑、農藥的使用、半導體產業廢水排放等，但此類來源並非砷的主要來源，以含量在地殼元素中排名 20 的砷而言，自然環境來源是為大宗。海洋、岩石、大氣、土壤皆有砷分布，其中約 99% 存在於礦物、岩石。目前已知約有 200 多種礦物結構中含有砷，如橄欖銅礦(Olivenite)、輝砷鈷礦(Cobaltite)、砷黃鐵礦(Arsenopyrite)、硫砷銀礦(Prostite) (Herath et al., 2016)。相較於其他重金屬元素，砷在部分國家屬於土壤背景值較高者(表一)。地質化學作用、溶解反應、採礦冶煉皆可能造成砷從環境介質釋出至地下水(圖三)，地下水做飲用、灌溉等用途時，就成了人類暴露於砷健康風險的重要途徑 (Joseph et al., 2015)。目前台灣土壤砷汙染管制標準為 60 mg/kg，地下水砷汙染管制標準為 0.5 ppm，飲用水管制標準為 0.01 ppm(行政院環保署)。



表一、各國土壤砷背景值

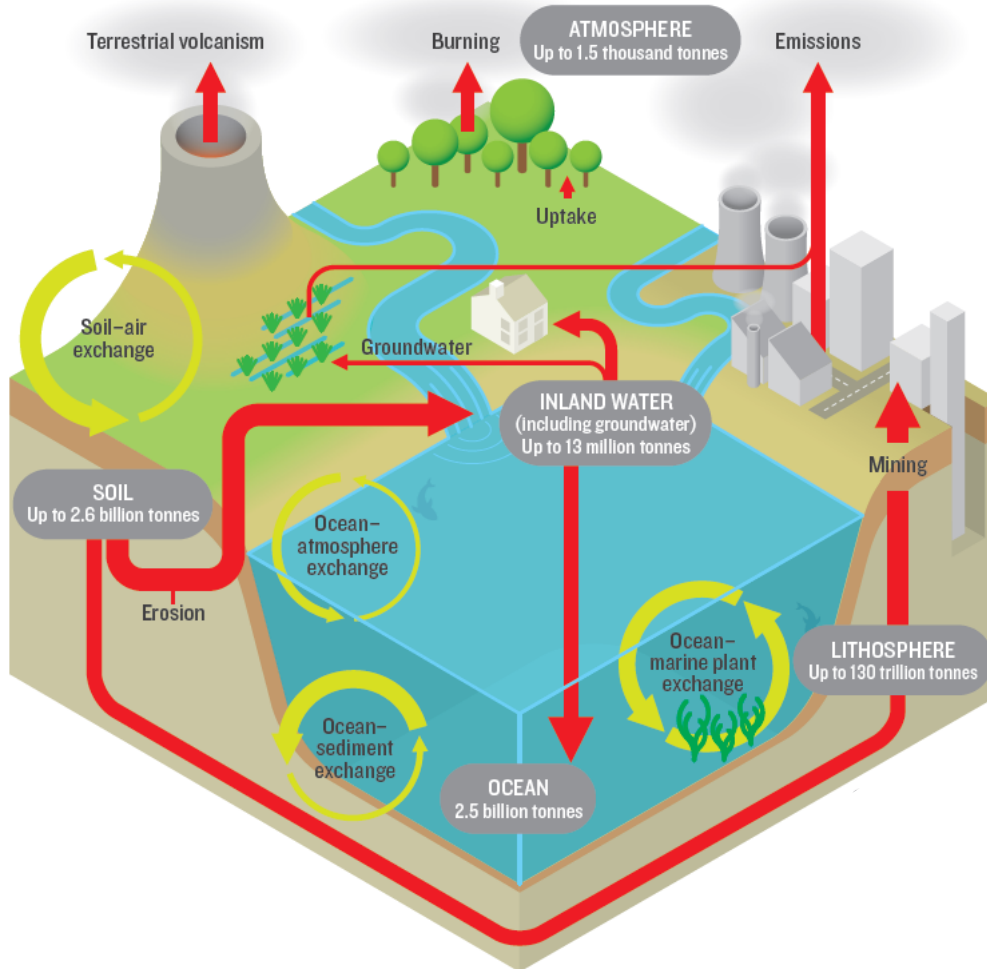
Table 1. Arsenic concentration in soils of different countries (Saifullah et al., 2018)

Country	District/Province	Type/nature of soil/sediment	No. of samples	Range	Mean	Reference	
India	West Bengal, India	Sediments	2235	10–196	103	Chakraborti et al. (2003)	
	Indo-Gangetic Plains	Clay loam to clay	58	3–35	19	Srivastava and Shama, 2013	
	Malda district West Bengal	Paddy soil	–	11–38	24.5	Norra et al. (2005)	
Bangladesh	Dhaka	Wheat soil	–	11–18	14.5		
		Sediments	10	9–28	22.1	Nickson et al. (2000)	
	Satkhira District	Calcareous silts and clays	–	7.8–10	9.2	Martin et al. (2007)	
	Chandpur and Jamalpur	–	18	7.3–27	15.7	Das et al. (2004)	
	12 districts	–	234	2.6–7.6	4.6	Uddin (1998)	
	03 Districts	–	88	0.69–25	12.5	Saha and Ali (2007)	
	Tala Upazilla, Satkhira districts	Paddy soil	263	4.7–52	17.2	Ahmed et al. (2011b)	
		Non-paddy soil	74	3.2–18	8.4		
	Dhaka	Paddy soil	7	5.0–19	12	Gamier et al. (2010)	
	Faridpur District	–	–	–	14	Norton et al. (2012)	
Chile	Gaibandha	–	–	–	8.1	Talukder et al. (2011)	
	Cachapoal Valley	–	–	–	59	Ascar et al. (2008)	
China	Qiyang	–	–	–	65	Norton et al. (2012)	
	Zhejiang	–	–	–	14	Liu et al. (2006)	
	Fujian	–	–	–	4.0	Hu et al. (2007a)	
	Changsha	Paddy	–	–	9.4	Wu et al. (2015)	
	Hunan Shizhuyuan	All types	–	–	38	Wang et al. (2016)	
		–	–	–	42	Xinjun et al. (2009)	
	Zhejiang	–	–	–	240	Li et al. (2015)	
	Hubei	–	–	–	54	Liao et al. (2016)	
	England	Hertfordshire	–	–	10–23	16.5	Hartley et al. (2013)
		South east	All types	–	–	12	Li et al. (2009)
	Rolawn	–	–	–	9.1	Norton et al. (2013)	
France	–	All types	–	0.1–5	2	Dufilho (1936)	
Germany	Berlin region	All types	2	2.5–4.6	3.5	Lockemann (1929)	
Italy	–	All types	20	1.8–60	20	Zuccari (1913)	
Japan	Matsue	Paddy	–	–	40	Matsumoto et al. (2016)	
	Tsukuba	Paddy	–	–	7.42	Suda et al. (2016)	
	Tsukuba	Paddy	–	1.26–6.72	2.36	Ishikawa et al. (2016)	
Korea	Gubong	As-contaminated	–	–	132	Ko et al. (2015)	
Mexico	Comarca Lagunera	All types	18	30	–	Rosas et al. (1999)	
	San Luis Potosí	All types	–	–	19–17384	Razo et al. (2004)	
Spain	Huelva	Mine affected	–	–	1409	Moreno-Jiménez et al. (2013)	
	Madrid	–	–	–	7490	Beesley et al. (2014)	
Switzerland	Alps	Forest	–	–	20–800	Pfeifer et al. (2004)	
Taiwan	Guandu Plain, Taipei	Background	–	–	12.3	Syu et al. (2013)	
		Contaminated	–	–	154–232		
		Low level contamination	–	–	13	Lee et al. (2016)	
		High level contamination	–	–	112		
		Low level contamination	–	–	17	Syu et al. (2015)	
		High level contamination	–	–	129		
United States	Arkansas	Uncontaminated	–	–	16		
		–	–	–	6.0	Norton et al. (2012)	
	Arkansas	–	–	–	5.9	Yan et al. (2008)	
	Arkansas	–	–	–	5.9	Farrow et al. (2015)	
	Texas	–	–	–	3	Norton et al. (2012)	



GLOBAL ARSENIC CYCLE

Arsenic is a toxic element that is found in soil and water sources throughout the world. Arsenic can be found naturally in volcanic rock. Man-made sources include pesticides.



圖三、砷於環境當中之動態循環示意圖

Figure 3. Arsenic cycle in the environment (Pinson, 2014)



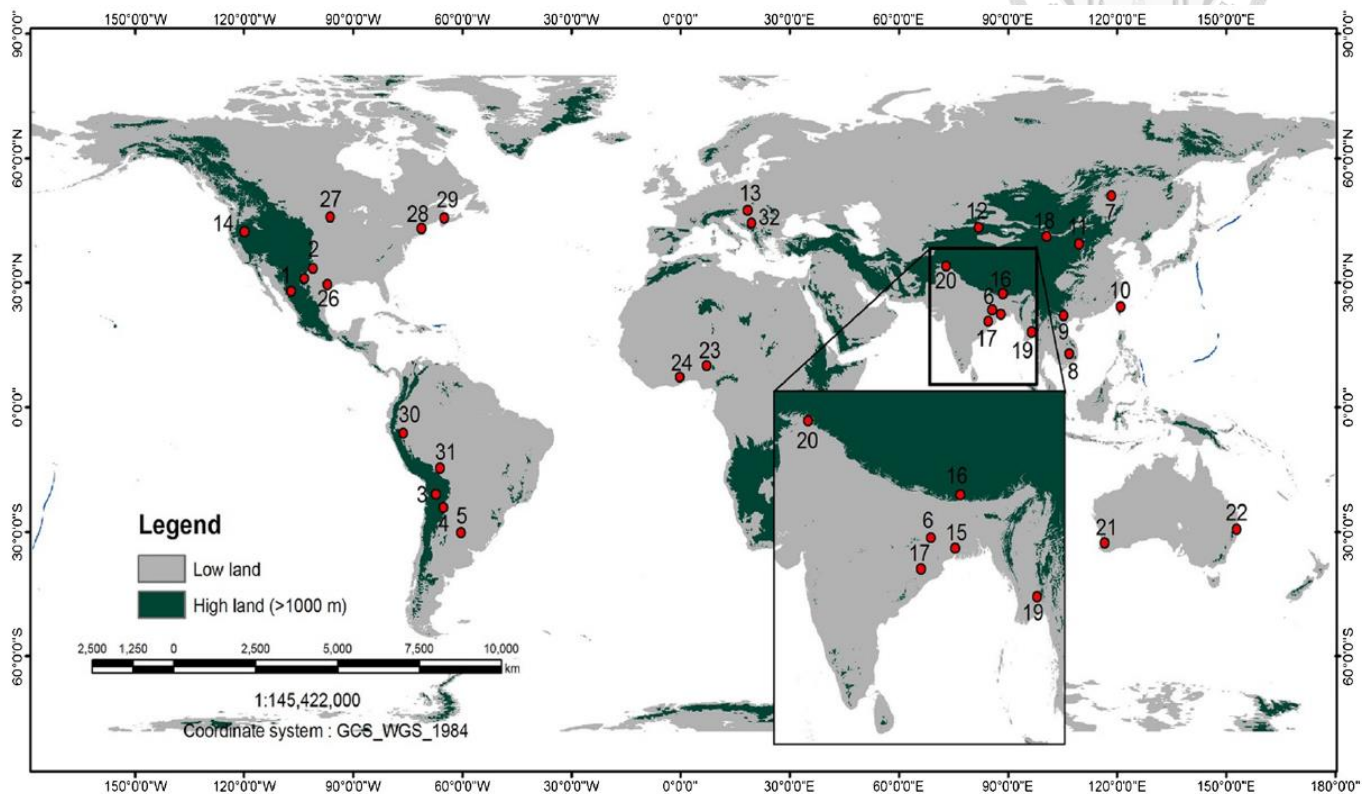
1.4 人類對砷的暴露途徑

飲用水為人類暴露於砷污染風險的主要途徑，孟加拉、印度、尼泊爾、越南、泰國、中國、台灣、智利等國家皆有將地下水做飲用水，圖四為目前世界各地地下水砷濃度高於法規標準的分布圖。而多數國家高濃度砷的地下水與當地地質條件相關，印度、越南的地下水砷源自其全新世沖積物形成的沖積扇平原；阿根廷、美國、西班牙地下水砷源自當地土壤沖積層與岩床；智利、尼加拉瓜地下水砷則與火山噴發關聯密切；迦納、泰國則是因金礦開採而使地下水含有高濃度砷(圖五)。台灣的嘉南平原的地下水砷同樣源自沖積扇平原，此沖積扇平原係由北港溪、朴子溪、八掌溪、急水溪、曾文溪、鹽水溪、二仁溪沖積而來，砷進一步因黏土礦物的脫附反應、鐵氧化物還原溶解、黃鐵礦氧化與菱鐵礦溶解等地質化學反應釋出、流布至地下水體 (Lin et al., 2006; Yang et al., 2016)。台北關渡平原的砷污染則是從日治時期引灌磺港溪含砷溪水而來。磺港溪發源自北投地熱谷，地質劃分屬於大屯火山群 (Chiang et al., 2010)。

近來有研究指過出，攝食蔬菜、稻米、大麥、海鮮等是僅次於飲用水的人類對砷的暴露途徑。其中水稻是為亞洲地區主要糧食作物之一且相較於其他糧食作物有更高的砷累積效率(T. Honma et al., 2016)，Pinson et al.(2015)的研究指出約有60%的中國人口暴露在食用稻米而致的砷危害。英國、澳洲已明定食用米砷含量需小於1ppm；聯合國食品法典委員會(Codex Alimentarius)則建議白米無機砷含量宜小於0.2ppm、糙米無機砷含量宜小於0.3ppm。過往台灣法規對於食用米重金屬含量僅規範汞、鎘、鉛含量，未有與砷含量相關之規範，但隨檢驗技術演進，衛生福利部食品與藥物管理署在2018年5月8日公告<食品中汙染物質與毒素衛生標準>中，規範糙米無機砷含量需小於0.35ppm、白米無機砷含量需小於0.2ppm、嬰幼兒食品原料米需小於0.1ppm。根據目前研究(衛生福利部食品與藥

物管理署，2013)，白米雖為台灣人民主食，白米砷攝食量其實未超過聯合國糧食及農業組織(Food and Agricultural Organization of the United Nations, FAO)建議的攝食劑量 15 微克/公斤 周，然基於砷的慢毒性徵狀如神經病變、心血管疾病、不孕等，對水稻砷累積的了解仍有其必要性。

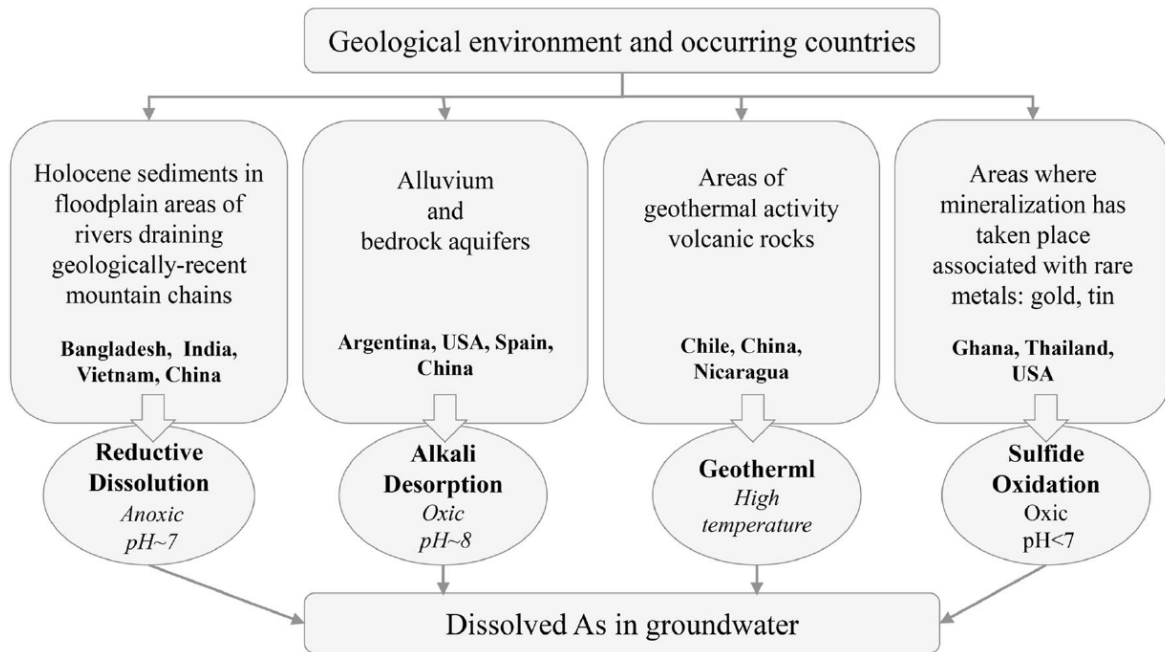




Location No	Location	Location No	Location
1	Lancunaria District, Mexico	17	Central India
2	North Central Mexico	18	Mongolia
3	Antofagasta, Chile	19	Myanmar
4	North West Argentina	20	Pakistan
5	Chaco-Pampean Plain, Argentina	21	Perth
6	Red River Delta	22	New South Wales
7	China	23	Nigeria
8	Mekong River Delta, Lao PDR, Cambodia	24	Ghana
9	Vietnam	25	Southern Texas
10	Taiwan	26	Northern Texas
11	Shanxi, China	27	Minnesota
12	Xinjiang, Tianshan plain	28	New England
13	Great Hungarian Plain, Hungary, Romania	29	Canada
14	Western USA	30	Peru
15	Bengal Basin	31	Bolivia
16	Nepal	32	Serbia

圖四、全球地下水砷污染國家

Figure 4. Occurrence of arsenic-laden groundwater in global world (Herath, 2016)



圖五、各國地質作用與地下水砷來源之關聯 (Herath, 2016)

Figure 5. Relationship between geochemical process and Arsenic release to the groundwater in different countries (Herath, 2016)



1.5 降低水稻砷有效性 – 相關研究回顧

1.5.1 施用磷肥與矽肥


在水稻植體中，五價砷與磷酸根共用運輸通道蛋白，三價砷與矽酸共用運輸通道蛋白，因此施用磷肥與矽肥可能因分別與磷酸根、矽酸競爭運輸通道蛋白而降低植體砷有效性(Wang, & Song, 2016)。在水耕試驗中，水稻植體砷濃度隨水耕液中磷酸根、矽酸濃度增加而降低(Guo et al., 2005)。然在盆栽試驗中，施用磷肥、矽肥反而可能因磷酸根、矽酸與砷競爭土壤膠體吸附位置，有較多的砷置換至土壤溶液，進而顯著提高水稻植體砷有效性，此效應顯著與否隨土壤性質有所差異，磷肥、矽肥施用對砷有效性的影響需視土壤性質而定。此外，磷肥的施用有汙染水源之疑慮 (Talukder et al., 2014; Syu et al., 2015; Lee et al., 2016)。

1.5.2 選育低砷累積效率之水稻品種

不同水稻品種對砷累積效率迥異，BR11 品系穀粒總砷含量可達 1.77 mg/kg，也有品系如 Jaya 穀粒總砷含量 0.14 mg/kg。許(2014)的研究中種植於關渡平原不同品系水稻穀粒砷含量範圍坐落於 0.34-0.92 mg/kg。不同品系間水稻砷累積效率的差異目前認為主要與品系間鐵膜生成量、特定基因表達量、植物螯合素含量相關 (Mitra et al., 2017)。

1.5.3 水管理

砷在相對還原的狀態下易因鐵氧化物還原溶解而釋出，此為水田砷移動性高的主要原因。同時還原狀態也較有利於移動性高的三價砷形成。水田水管理便是基於減少浸水時間以減緩鐵氧化物還原溶解，以降低砷移動性、水稻砷有效性。盆栽試驗證實曝氣狀態或減少浸水期間皆可有效減少土壤孔隙水、水



稻穀粒之砷含量(Xu et al., 2008; Arao et al., 2009)。田間實驗亦指出乾溼交替 (Alternate wetting and drying, AWD) 的水分管理策略輔以栽種特定品種可有效降低穀粒砷含量並提高穀粒產率(Islam et al., 2017)。然在實際田間操作上不易對水分管理精確掌握;不同國家水文地理條件、氣候特性亦不同，水分管理策略也須因地制宜。日本曾有研究據此提出施用奈米氣泡作為水分管理的替代方案可減少孔隙水砷含量，但此研究為盆栽試驗，田間試驗尚未被詳加探討(Minamikawa et al., 2015)。

1.5.4 鐵、錳物質施用

鐵氧化物與砷具有良好親和力，因此過往也有研究探討鐵物質施用對水稻砷有效性的影響。鐵粉、氧化鐵、爐渣施用在小型田間試驗已被證實可有不同程度降低穀粒砷含量的效果 (Matsumoto et al., 2016)，作者推斷此乃施用的鐵物質提供更多砷的吸持位相或減少鐵氧化物還原溶解所致。另有研究發現藉由添加亞鐵離子阻擋鐵氧化物還原溶解可有效減少穀粒砷含量;同時添加亞鐵離子與硝酸根離子則可能因兩者形成的氧化還原偶促進進土壤鐵氧化物、水稻根部鐵膜生成，進而降低穀粒砷含量(Wang et al., 2018)。錳氧化物可藉由單芽基、雙芽基錯合與砷形成穩定錯合物降低砷的生物有效性，且錳氧化物具有更高還原電位，有利於三價砷氧化成五價砷而更容易被土壤中的鐵次生礦物固定。但一般錳氧化物的 pH_{pzc} 低，在一般土壤化學條件中錳氧化物往往帶負電，反而不利砷的固定，所以較少研究探討 (Saifullah et al., 2018)。鐵錳物植施用以目前研究成果，多數有效降低水稻砷含量，但進入田間試驗時鐵錳物質的施用量仍須有所調整。一方面鐵、錳雖是植物營養元素，但施用過量也會伴隨毒害效應;另一方面大面積施用尚須考慮成本。



1.5.5 植生復育

植生復育係為種植特定植物以吸持一定量特定汙染物於植體內而降低土壤汙染物有效性的整治手法。植生復育相較於化學性、物理性整治具成本較低、整治後土壤利用彈性較大、植體吸收的金屬元素有再利用附加價值等優勢，然其費時、植物生質量需有一定規模也造成應用上受限。此外，植生復育後的植物殘體處理對環境再汙染的疑慮、植生復育植株引進對環境生態之影響也是近期研究所關切 (Oyuela Leguizamo et al., 2017; Sarwar et al., 2017)。過往有研究於盆栽試驗中先種植蜈蚣草(*Pteris vittata*)再種植水稻，以探討種植蜈蚣草對土壤、水稻植體有效性之影響 (Ye et al., 2011)。研究結果顯示種植蜈蚣草確能減少累積在稻稈、穀粒的砷含量，同時也顯著降低DMA在穀粒的累積量。但前述結論並非適用試驗中所使用的所有供試土壤且試驗時間為期九個月，因此能否實際應用於水稻田中除了有盆栽試驗與田間試驗間可能存在的結果落差，更有經濟效益上之考量。



1.6 水稻植體砷甲基化

Toshimitsu et al.(2016)的田間試驗中，土壤總砷 4.3 mg/kg 的土壤產出的穀粒總砷含量為 0.39 mg/kg，穀粒無機砷含量 0.31 mg/kg。以台灣現行法規而言，4.3mg/kg 的土壤總砷含量低於管制標準，但其產出的穀粒總砷含量、無機砷含量都超出規範標準。一方面該土壤質地為壤質砂土，土壤砷有效性高的劃分本來就較多;另一方面此現象也再次印證水稻是屬於砷累積效率高的糧食作物。即便在管制標準定義非砷污染的土壤種植水稻，穀粒砷含量也未必會低於標準。因此除了降低水稻砷有效性，提高穀粒有機砷物種比例同時降低無機砷物種比例也是近來降低攝食稻米帶來的砷健康風險的另一概念。一方面目前研究已知有機砷物種雙甲基砷雖然在水稻植體中地上部轉移效率比無機砷高，但其毒性較低，且在豬的暴露實驗中發現餵食總砷含量 1.25mg/kg、86%砷物種為雙甲基砷的白米，僅 33%的砷參與豬體內的代謝循環，即雙甲基砷為生物體吸收並利用的效率不高 (Zhao et al., 2013)。另一方面雙甲基砷可再轉變為具揮發性的砷物種例如二甲胂 (Dimethylarsine)、三甲基胂 (Trimethylarsine)，砷進而離開水稻植體，水稻砷有效性降低 (Chen et al., 2017)。Meng et al.(2011)的研究將紫色非硫光合菌(*R. palustris*)與甲基化砷相關的基因片段轉殖至水稻植體中，並將基因轉殖水稻暴露於三價砷系統中進行水耕試驗。該研究發現相較於控制組，基因轉殖水稻產生約 10 倍具揮發性的砷物種，根部、地上部總砷含量也顯著降低。Verma et al.(2018)的研究也發現 *WaarsM* 基因(此基因自真菌 *W. aurantiaca* 基因序列篩選而來)轉殖水稻其植體內砷甲基化效率提高，植體砷含量降低。然上述研究均為水稻基因轉殖的相關研究，目前在歐盟體系國家、台灣，商業化基因轉殖作物種植仍非合法。目前研究發現田間操作如稻草翻耕也有提高穀粒甲基砷含量的功能(Yang et al., 2018)，稻草作為有機質進入水田土壤系統時可改變微生物菌相或其生化代謝活性，可能進而影響其甲基化無機砷的效率(Zhao et al., 2013; Jia et al., 2013)。



1.7 田間操作對水稻砷有效性之影響


Ma et al.(2014)的研究曾探討慣行田間操作對水稻穀粒砷累積之影響，包含水分管理、稻草施用(不經焚燒就地翻耕至土壤)、氮肥、有機質添加(禽畜糞便添加)、生物炭施用等田間操作。以總砷含量而言，水分管理採間歇灌溉最能有效降低穀粒砷累積量;添加稻草雖會提高穀粒總砷含量，但主要增加有機砷的比例，即無機砷的比例並未因施用稻草而有顯著差異。氮肥、有機質添加、生物炭施用對穀粒砷物種分布比例則沒有顯著影響。上述田間操作除了水分管理，皆可歸類為提高土壤肥力的田間操作，其中稻草施用、禽畜糞便添加因應現下倡導減少化學肥料使用的農業環境，此兩種有機質肥料添加的田間操作日趨普及，稻草翻耕更是水稻田中常見田間操作，因為稻草運輸成本高，常以就地翻耕處理。過往研究曾指出添加有機質可作為提高水稻有機砷比例的田間操作，但有機質的添加的添加在砷背景值高的土壤須留意砷毒害(Norton et al., 2013)。吳(2013)的水稻幼苗盆栽試驗也發現，在砷吸持容量低的砷污染土壤中應避免使用分解快速的有機質介材，否則反而加劇水稻砷毒害。有機質肥料在農業永續經營的概念之下廣為使用，研究也證實有機質添加可以提高穀粒有機砷比例，使穀粒中以毒性較低的砷物種形式累積，但在砷污染土壤中，施用有機質肥料的田間操作尚須考量有機質介材提高水稻砷有效性、水稻生質降低等風險。



1.8 綠肥作物施用對水稻砷有效性影響

禽畜糞尿、油粕、動物質肥料、植物殘體、綠肥、堆肥、海鳥糞等都是廣義上的有機質肥料，前述稻稈翻耕即屬以植物殘體作有機質肥料施用。其中綠肥的施用成本相對其他有機質肥料低且許多綠肥作物本身兼有景觀美化、改善土壤理化性質的功能，具附加經濟價值同時能涵養土壤肥力，現下田間休耕期常見油菜花田即為一實例。綠肥乃為種植於原地，待一段時間翻耕至土壤中用以改善土壤理化性質的新鮮植體(Grüter et al., 2017)。田菁、大豆、紫雲英、魯冰花、芥菜、早苗蓼等均是綠肥作物栽培手冊(中華肥料學會，2006)推薦使用綠肥作物。中國漢朝、古希臘時代、美洲殖民時期均有使用綠肥作物的相關紀錄，台灣在 1950 年代因化學肥料資源不足，綠肥種植面積最高可達 30 萬多公頃; 1970 年代以後因化學肥料取得容易，綠肥種植面積一度降至 7000 多公頃。近代則因加入世界貿易組織(WTO)而面臨農產品進口的市場競爭，面臨農業轉型的需求以及提倡減少使用化學肥料，綠肥作物種植再次被推廣。

基於糧食安全，欲以綠肥作物翻耕至土壤的田間操作提高水稻植體有機砷比例以降低無機砷比例，則尚須考量植體總砷含量提高的可能，因為有機質施用提高水稻砷有效性已為先前研究證實。微生物分解有機質，讓土壤氧化還原境況趨向還原，有利鐵氧化物的還原溶解進行(Munch & Ottow, 1980); 有機質帶有負電荷的部分也可與砷競爭鐵氧化物如針鐵礦表面的吸附位相(Bauer & Blodau, 2006)，兩種推論皆顯示有機質添加會使土壤中砷移動性提高。但 Rahaman et al.(2011)的田間試驗發現於碳酸氫鈉抽出-砷 10-15 mg/kg 的土壤中種植綠肥作物香碗豆並翻耕可減少穀粒砷含量。該研究推斷因為有機質與土壤砷形成不可溶穩定錯合物因而香碗豆施用可減少土壤砷有效性。上述看似相違悖的現象源於有機質具有多種官能基，而不同官能基可隨著 pH 值改變使其因質子化/去質子化而能帶正



電、負電或不帶電荷，此特性使之在土壤中也具有吸附/脫附、錯合的行為，進一步影響砷移動性，所以至今眾多研究對有機質添加提高或降低砷有效性的成因看法不一。Galloway et al.(2018)探討湖泊底泥中有機質對砷移動性之影響，其中大略歸納有機質對砷移動性影響，包含提供帶正電官能基吸附砷降低砷移動性、帶負電官能基與砷競爭金屬(類金屬)及其氧化物表面的吸附位置提高砷移動性、有機質作為電子提供者使鐵氧化物還原溶解進而造成砷釋出、有機質作為碳源提高鐵還原菌活性促進鐵氧化物還原溶解與砷釋出、有機質作為微生物與鐵氧化物之間傳遞電子之中繼者促進鐵還原溶解與砷釋出。



1.9 早苗蓼

早苗蓼 (*Polygonum Lapathifolium* L.) 屬一年生雙子葉植物(圖六)，花序呈橢圓或短圓穗狀花序，葉片帶有似黑心圖樣(圖七)，花被為白色或粉紅色，成熟種子通常呈深褐色，頂端呈錐形小尖頭，基部鈍圓且有錐形果柄殘餘(圖八)，在台灣主要分布於北部、東部水稻田。早苗蓼一般於二期稻作收穫後之休耕期間發芽，其種子具制約休眠之特性，開花結果後掉落於土壤中的種子經浸水便休眠，至下次的休耕期才會再次發芽。其生長史與水稻生長周期的相互配合不會與水稻競爭養分；且因為種子浸水進入制約休眠，休耕期又會再度萌發生長的特性，早苗蓼的種植相較其他綠肥作物，種植過便不須再播種，即早苗蓼在水田具有自播優勢。在水稻休耕期透過稻稈掩蓋土表即可減少其族群數目，是水稻田中容易管理的雜草。此外，早苗蓼植體纖維素含量較一般綠肥作物高有利土壤有機質累積，過往也有將其作為綠肥的相關研究(蘇, 1995)。早苗蓼除了是水稻田現地常見的水生植物，與人工濕地相關研究也發現早苗蓼屬 ROL、根部孔隙率較高的水生植物，因而其根部可能可藉由形成較多的鐵/錳氧化物，降低根圈土壤砷移動性 (Li et al., 2011)。與早苗蓼在生物學分類相近的菊科、藜亞科植物都曾被研究報導過其栽種可降低根圈土壤砷移動性，然機制尚不明確(Mendez & Maier, 2008)。其他常見綠肥作物如田菁、油菜、埃及三葉草則未有相關證據顯示其可降低根圈土壤砷移動性。另有研究發現即便土壤為通氣狀態，綠肥作物羽扇豆仍可在根部形成鐵氧化物，該篇研究認為此為羽扇豆可降低根圈土壤砷移動性的機制(Fresno et al., 2016)。但相較早苗蓼，豆科作物的羽扇豆若管理不當易招致病蟲害如斜紋夜盜蟲等，連帶影響下一期水稻生長，且羽扇豆種子為進口產品，相較具自播性的早苗蓼施用成本也較高。相形之下，早苗蓼裏作對水稻吸持砷的影響在學理依據與實際應用可行性更為充分。



圖六、早苗蓼(攝於台大農場, 2017)

Figure 6. Black Heart(*Polygonum Lapathifolium L.*)



圖七、早苗蓼葉片黑心圖樣

Figure 7. Leaf with black Heart icon (*Polygonum Lapathifolium L.*)

(a)



(b)



圖八、早苗蓼成熟種子(a)未剝除綠色蠟質層(b)剝除綠色蠟質層

Figure 8. Seeds of black Heart (a) with waxes (b)without waxes

表二、具植生復育潛能的水生植物



Table 2. Wetland plants with poteintial of phytoremediation (Li et al., 2011)

Species	Families	Cotyledon	Origin
<i>Alternanthera philoxeroides</i> (Mart.) Griseb.	Amaranthaceae	Dicotyledon	Qi'ao Island
<i>Ammannia baccifera</i> L.	Lythraceae	Dicotyledon	Huadiwan
<i>Cuphea balsamona</i> Cham. et Schlecht.	Lythraceae	Dicotyledon	Huadiwan
<i>Rotala rotundifolia</i> (Buch.-Ham. ex Roxb.) Koehne	Lythraceae	Dicotyledon	Qi'ao Island
<i>Polygonum lapathifolium</i> L.	Polygonaceae	Dicotyledon	Huadiwan
<i>Veronica serpyllifolia</i> L.	Scrophulariaceae	Dicotyledon	Qi'ao Island
<i>Hydrocotyle vulgaris</i> L.	Umbelliferae	Dicotyledon	Huadiwan
<i>Echinodorus amazonicus</i>	Alismataceae	Monocotyledon	Huadiwan
<i>Echinodorus osiris</i>	Alismataceae	Monocotyledon	Huadiwan
<i>Echinodorus tenellus</i>	Alismataceae	Monocotyledon	Huadiwan
<i>Cyperus alternifolius</i> L.	Cyperaceae	Monocotyledon	Qi'ao Island
<i>Eleocharis caribaea</i> (Rottb.) Blake	Cyperaceae	Monocotyledon	Hengqin Island
<i>Eleocharis plantagineiformis</i> T. Tang et F. T. Wang	Cyperaceae	Monocotyledon	Qi'ao Island
<i>Fimbristylis nutans</i>	Cyperaceae	Monocotyledon	Qi'ao Island
<i>Echinochloa colonum</i> (L.) Link, Hort. Berol	Gramineae	Monocotyledon	Hengqin Island
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	Haloragaceae	Monocotyledon	Hengqin Island
<i>Vallisneria natans</i> (Lour.) Hara	Hydrocharitaceae	Monocotyledon	Huadiwan
<i>Philydrum lanuginosum</i> Banks et Sol. ex Gaertn.	Philydraceae	Monocotyledon	Qi'ao Island



1.10 研究動機與目的

本研究主要目的旨在探討將早苗蓼作為綠肥作物栽種並裏作至土壤，是否同過往研究添加有機質至土壤的相關研究，可提高水稻植體有機砷物種累積比例。然過往研究亦指出有機質添加的田間操作會藉由促進鐵氧化物還原溶解、有機質分子與砷競爭吸附位相競爭等行為提高水稻砷有效性，因此評估施用有機質的田間操作改變水稻植體砷物種的可行性，尚須考量植體砷有效性提高的風險。此外，鑒於先前研究指出早苗蓼根部可形成類似鐵膜之構造，進而降低土壤砷移動性，本研究亦會探討此綠肥作物施用除了提高下一期水稻植體有機砷物種比例，是否兼有生物固定砷的效應存在。本研究選擇台灣北部砷污染土壤的關渡系、台灣南部砷污染土壤的菜公厝系，兩種砷吸附容量差距懸殊的土壤，以求證實早苗蓼翻耕可提高水稻植體有機砷物種累積比例之際，亦能兼顧砷有效性提高效應評估。另擇無定型、游離型鐵比值與關渡系接近的淇武蘭系土壤人工添加砷模擬短時間內引灌含砷水源的土壤系統。歸結本研究各階段目的如下：

- (1) 首先以早苗蓼植體分析了解砷在早苗蓼植體中的含量與分布，驗證早苗蓼是否可藉由累積大量砷在植體或根部鐵膜吸持大量砷等機制生物固定土壤砷，降低下一期水稻砷有效性。
- (2) 種植於盆栽的早苗蓼將以模擬田間操作的原則翻耕至盆栽土壤中，爾後經孵育並種植水稻，進行水稻盆栽試驗。栽培期間藉由孔隙水分析、盆栽土壤 pH、Eh 監測，說明早苗蓼翻耕至土壤後對土壤砷移動性、孔隙水砷物種之影響。

- (3) 水稻盆栽試驗終期採收植體進行水稻植體總砷、砷物種分析，評估早苗蔘植體翻耕至土壤對是否會提高水稻植體砷有效性與水稻有機砷物種比例，並與孔隙水分析結果對照，說明水稻植體砷有效性與水稻有機砷物種比例提高的原因。

第二章、材料與方法



2.1 供試土壤採集

本試驗供試土壤係採自關渡平原(兩處採樣點)、宜蘭縣礁溪鄉一處一期作結穗期間的水稻田(一處採樣點)及嘉義縣民雄鄉一處水稻田(兩處採樣點)。收集各採樣點 0-20cm 表土，土樣經風乾、磨碎、以 10 mesh (2 mm) 篩網過篩後供後續試驗之用。採集自關渡平原的土壤依土壤總砷濃度高低分為關渡高砷土壤(GdH)、關渡低砷土壤(GdL);採集自宜蘭縣礁溪鄉水稻田的土壤為淇武蘭低砷土壤(CaL)、人工添加砷於淇武蘭低砷土壤作為淇武蘭高砷土壤(CaH);採集自嘉義縣民雄鄉水稻田的土壤依土壤總砷濃度高低分為菜公厝高砷土壤(CIH)、菜公厝低砷土壤(CIL)。

2.2 淇武蘭土壤添加五價砷處理

行政院環保署所頒布土壤汙染管制標準中對於砷的管制標準值為 60 mg/kg，據此，本試驗人工添加砷於淇武蘭低砷土壤(CaL)製備為淇武蘭高砷土壤(CaH)時以 60 mg/kg As(V)為基準計算添加砷含量。秤取 4.156 g 五水合砷酸鈉溶於適量超純水中再以超純水定量至 100 mL 作為 As(V) 原液。於每個塑膠盆中各秤取 2 kg 淇武蘭低砷土壤(CaL) 並添加 10 mL As(V) 原液，再加入適量蒸餾水已玻棒攪拌土糊使 As(V) 原液與土壤充分混合均勻，混合均勻的土糊風乾後完成一次乾溼交替，經三次乾溼交替製成淇武蘭高砷土壤(CaH)供後續試驗之用。



2.3 供試土壤基本性質分析

2.3.1 土壤水分含量：土壤及底泥水分含量測定方法-重量法

本法係參考行政院環保署環境檢驗所公告之標準方法(NIEA S280.62C, 2012)。秤取 5 g 風乾土壤(過 10 mesh 篩網)於 50 mL 玻璃燒杯中，分別記錄風乾土重 W 與燒杯重 w ；將風乾土樣於 105°C 之下烘乾 24 小時。確認各樣品恆重後，將樣品置於乾燥皿待冷卻後燒杯連土秤重，紀錄為 W' ，水分含量 θ 計算如下：

$$\theta = \frac{W - (W' - w)}{W}$$

2.3.2 土壤 pH 值：玻璃電極法

本法係參考 Soil testing and plant analysis 一書(Lierop, 1990)。秤取 20 g 風乾土壤(過 10mesh 篩網)於預先烘乾之塑膠燒杯中，以土水(超純水)比 1:2 (考量關渡系土壤有機質含量較多)製成土壤溶液，以玻棒間歇攪拌土壤溶液並在平衡 1 小時後以校正後的 pH meter(Jenco, model 6175 vision plus)測量 pH。

2.3.3 土壤質地：比重計法

本法係參考 Gee et al. (1986)之研究結果。秤取 50 g 風乾土壤(過 10mesh 篩網)，加入 50 mL 去離子水製成土糊，再逐次加入數毫升之 30%過氧化氫並在 $70-80^{\circ}\text{C}$ 下加熱至不再冒泡(此步驟旨在去除有機質)，再以 200 mL 去離子水將土糊洗至金屬杯，加入 100 mL 5%偏磷酸鈉(HMP)緩衝溶液，以金屬攪拌器攪拌 10-15 分鐘。攪拌完成的土壤溶液轉置於 1L 塑膠量筒並加入去離子水至 1000 mL 刻度線(若加水前發現泡沫甚多影響刻度判讀、加水基準線，可加入正戊醇或正己醇去除泡沫)。以攪拌槳攪拌量筒 20 下，計時 20 秒，輕放比重計，在第 40 秒時讀值 P_s (此代表黏粒與粉粒含量總和)。再上下攪動 20 下並靜置二小時，再放入比重計

計時 20 秒後讀值，此讀值 P_C 代表黏粒含量。同時進行空白試驗，空白試驗所得讀值 P_B 須予以扣除。每次判讀比重計讀值時需同時測量溫度，以校正溫度對比重計測量之影響。高於 19.4°C 時比重計讀值+0.3，反之-0.3。經計算得到黏粒、粉粒、砂粒含量百分比，對照美國農業部(USDA)公布之土壤質地分類三角圖，得知土壤質地分類。黏粒、粉粒、砂粒含量百分比計算方法如下：

$$\text{砂粒}(\%) = 100\% - \frac{P_s'}{w} \times 100\%$$

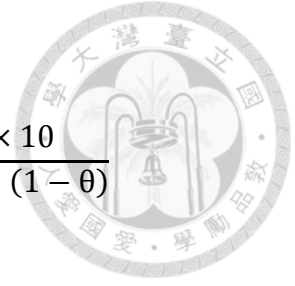
$$\text{黏粒}(\%) = \frac{P_c'}{w} \times 100\%$$

$$\text{粉粒}(\%) = 100\% - \text{砂粒}(\%) - \text{黏粒}(\%)$$

其中 P_s' 、 P_c' 分別為 P_s 、 P_c 經溫度校正與空白校正之比重計讀值； w 為烘乾土重

2.3.4 土壤有機質含量：Walkley-Black Method

本法係參考 Nelson et al. (1982) 的研究結果。秤取 0.5 g 之風乾土壤(過 10mesh 篩網，記錄風乾土重 w)於 500 mL 錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀，搖勻後加入 20 mL 濃硫酸並靜置 30 分鐘，加入約 200 mL 超純水及 10 mL 85% 濃磷酸(以亞鐵離子進行滴定後產生之三價鐵為棕色，會干擾滴定終點顏色判讀，故以磷酸根鉗合鐵離子形成無色錯合物。加超純水方便判斷滴定終點之顏色)，再加入 30 滴二苯胺指示劑，以 0.5 N 硫酸亞鐵溶液滴定至溶液顏色為墨綠色(變色過程:深草綠色→灰藍色→墨綠色)。空白試驗滴定終點體積記錄為 B ，樣品滴定終點體積記錄為 S ，有機質含量 O.M.換算如下：



$$\text{O.M. (g/kg)} = 10 \times \left(1 - \frac{S}{B} \right) \times 1.0 \times \frac{12}{4} \times \frac{1.724 \times 10}{0.77 \times w \times (1 - \theta)}$$

其中 1.724 為前人研究碳轉為有機質的理論平均係數，0.77 為本法回收率， θ 為土壤水分含量

2.3.5 土壤無定型鐵鋁氧化物含量：草酸銨抽出法

本法係參考 McKeague & Day (1966) 之研究結果。秤取 0.5 g 風乾土壤(過 10mesh 篩網)於 50 mL 離心管中，加入 30 mL 0.175 M 草酸銨溶液(pH 調整至 3-3.25，本研究調整至 3.03)，以鋁箔包裹離心管避光在 150 rpm、25°C 下震盪萃取三小時(根據該萃取方法文獻參考出處，2 小時的萃取時間即適用多數土壤萃取，因此未採四小時)。以落地式離心機(CR- 22GIII, Hitachi) 於 4,000 rpm 離心 10 分鐘，所得上清液以孔徑 0.45 μm 之 PVDF 濾膜過濾，以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer) 測定鐵、鋁濃度，同時進行空白試驗。

2.3.6 土壤游離型鐵鋁氧化物含量: DCB 抽出法

本法係參考 Mehra & Jackson (1960) 之研究結果。配製 0.3 M 檸檬酸鈉與 1.0 M 碳酸氫鈉，以體積比為 8:1 配製成檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液。秤取 0.25 g 風乾土壤(過 10mesh 篩網)，於 50 mL 離心管中加入 45 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉萃取液(pH 7.3)於 50 mL 離心管，連同離心管架置入水浴加熱至溫度平衡在 80°C(歷時 20 分鐘)，再加入 1g 連二亞硫酸鈉，以玻棒持續攪拌(或搖晃)一分鐘，再加熱 15 分鐘(此期間間歇攪拌)，再添加 1g 連二亞硫酸鈉，加熱直至土壤呈灰白色(灰白色係磁鐵礦、鈦鐵礦之顏色)。加熱結束後降溫 10 分鐘，再加入 10 mL 飽和氯化鈉，以落地式離心機(CR- 22GIII, Hitachi) 於 4,000 rpm 離心 10 分鐘，所得上清

液以超純水定量至 100mL 再經孔徑 0.45 μm 之 PVDF 濾膜過濾，以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer) 測定鐵、鋁濃度，同時進行空白試驗。



2.3.7 土壤重金屬總量分析：微波輔助-王水消化法

本法係參考行政院環保署環境檢驗所公告之標準方法(NIEAS301.60B, 2015)。秤取 0.5 g 風乾土壤(過 100 mesh 篩網)至鐵氟龍內管中，加入 3 mL 硝酸及 9 mL 鹽酸混勻後靜置隔夜(預分解)，並在隔日進行微波消化(Microwave Reaction System: Multiwave PRO, Anton Paar)。升溫步驟如下：以 10 分鐘達到 600W 的輸出功率，維持 600W 的輸出功率 10 分鐘，再以 15 分鐘達到 800W 的輸出功率，維持 800W 的輸出功率 10 分鐘，待降溫至 70°C，分解告完成。分解液加入約 10 mL 超純水(酸液濃度太高將導致濾紙破損)，待冷卻後經 5C 濾紙重力過濾，以超純水定量至 50 mL，再以孔徑 0.45 μm 之 PVDF 濾膜過濾。以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies) 分析土壤中鉻、鎳、銅、鋅、砷、鎘、鉛濃度。每批次分解均會進行空白試驗與回收率檢驗;回收率檢驗以標準土壤樣品 (CRM025-050) 確認。本研究微波輔助-王水土壤抽出砷含量的回收率介於 110% - 115%。



2.4 早苗蓼盆栽試驗(此試驗為水稻盆栽試驗之預處理)

2.4.1 供試土壤處理

本試驗共使用六種土壤分別為 GdL、GdH、CaL、CaH、CIL、CIH，每種土壤皆有兩組處理:種植早苗蓼並於其花序抽出時翻拌至土壤中作為綠肥再種植水稻(+PL)、不種植早苗蓼但與 +PL 組同時翻拌土壤再種植水稻(-PL)，每處理三重複，共計 36 盆。為探討翻拌至土壤的早苗蓼植體、植體根部形成的鐵膜對水稻生長期砷有效性的影響，每種土壤同時另栽種供植體採收、分析之用的早苗蓼植株，每種土壤各栽種一盆，共計 18 盆。早苗蓼盆栽試驗進行過程共計有 54 盆。

2.4.2 早苗蓼幼苗培育

i. 種子採集

早苗蓼種子係 2017 年 1 月份於台大試驗農場採集，採集之種子置於烘箱(25°C)乾燥二至三天，再以夾鏈袋收集置於冰箱(4°C)保存供後續催芽之用。

ii. 種子催芽

將種子從冰箱取出並剝去種子外層之綠色蠟質並置於玻璃培養皿中以蒸餾水於生長箱恆溫(25°C)浸種一週。一週為預試驗所得發芽率最高之浸種時間長度。浸種一週後種子將置於鋪有濕潤擦手紙之玻璃培養皿中，以 25°C/5°C(日，夜 / 8 小時，16 小時)為變溫條件於生長箱、冰箱交替放置進行催芽(蘇，1995)。

iii. 育苗

待催芽之種子胚根突出 0.5 - 1 cm，移入 72 孔圓孔穴盤，以無添加珍珠石之泥炭(Potgrond H)為栽培介質於人工氣候室育苗。其中溫室環境條件為 25°C/20°C(日



/夜)，適時噴灑蒸餾水補充水分。待植株長出第三至第四真葉時移植至供試土壤進行試驗。

2.4.3 早苗蓼植株栽培

本研究目的並非著重於早苗蓼作綠肥之用，土壤性質對早苗蓼營養元素吸收之影響尚未有詳細研究，在此前提下，早苗蓼盆栽試驗階段不添加基肥，以減少實驗變因。選取三株早苗蓼幼苗種植於裝有 1 kg 供試土壤的盆栽中(1/5000 a Wagner pot)，為模擬早苗蓼於田間的生長環境(常為水田休耕期)及維持每個試驗單位水分境況近乎一致，早苗蓼栽種期間所有盆栽的水分境況皆維持在田間容水量。田間容水量測定以量筒法進行預試驗，秤取 50g 風乾土壤於塑膠量筒中並記錄土樣體積(量筒刻度，V)，加入 10mL 蒸餾水、以石臘膜封口量筒，24 小時後記錄液頭所在量筒刻度 V'，V 與 V' 差即為濕土體積。以此估算各土壤達田間容水量時，每公斤土壤需添加之水量。以上述方法估算出之數據為基準至早苗蓼盆栽試驗始期，於盛裝 1 kg 試驗土壤盆栽緩慢加水(本試驗分三次添加，平均每次添加 100-150 mL 水)，加水至冒泡聲逐漸消失且盆栽下方排水孔恰滲漏出水，此時盆栽之重量定義為該土壤的田間容水量，並以此重量作為日後早苗蓼植株栽培補充水分之基準。

2.4.4 早苗蓼植體翻拌

待早苗蓼花序抽出(圖九)，+PL 處理組採收植株地上部後以陶瓷剪刀剪碎，連同盆栽中的土壤、未採收的植株根部加水一起攪拌均勻，其中翻拌深度約 10 公分；-PL 處理組同時進行翻拌，深度約 10 公分，翻拌後各盆栽進行為期 20 天的孵育。期間盆栽水分降至田間容水量之時，添加適量超純水並攪拌土壤，20 天後加水至盆栽土面覆水一公分，以預備水稻插秧。



圖九、早苗蓼植株花序抽出

Figure 9. Inflorescence of Black heart

2.4.5 早苗蓼植體採收

以自來水清洗附著於早苗蓼根部的土粒，再以蒸餾水做細部清洗整株植體。以擦手紙吸除植體上多餘水分後，將植株分為地上部及根部，並記錄其株高、地上部重、根部重。地上部、根部樣品皆以信封收納，置於 70°C 烘箱烘乾一週，取出以植體磨碎機均質化植體樣本為粉末，供後續植體分析之用。

2.4.6 早苗蓼根部鐵膜萃取: DCB 法

本法係參考 Liu et al. (2004)的研究結果。秤取 1-2 g 早苗蓼植體鮮根於 50 mL 離心管中，加入 40 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉溶液(此溶液由 0.03 M 檸檬酸鈉、0.125 M 碳酸氫鈉組成) 及 0.6 g 連二亞硫酸鈉於室溫下 150 rpm 震盪萃取 60 分鐘，同時進行空白試驗。萃取液經孔徑 0.45 μm 濾膜過濾後以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer) 定量鐵濃度，以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies) 定量鐵膜上之砷濃度。

萃取後餘留的根部植體樣品經自來水、蒸餾水洗淨以信封收納，置入 70°C 烘箱烘乾一週，取出以植體磨碎機均質化植體樣本為粉末，供後續植體分析之用。



2.4.7 早苗蓼植體分析: HNO₃-H₂O₂ 法

本法係參考 Sun et al. (2009) 的研究結果。秤取 0.1g / 0.05g 地上部/根部(經 DCB 萃取後烘乾之根部)植體粉末於分解管中，添加 10 mL 濃硝酸，手搖分解管，使植體粉末與濃硝酸混合，靜置隔夜進行預分解。次日以高溫分解爐加熱至目標溫度 125°C，並維持在目標溫度二小時。取下分解管靜置冷卻後，添加 1 mL 過氧化氫 (30%, w/w)，再於 125°C 下加熱 30 分鐘，冷卻後以超純水定量至 50 mL 作為分解液，同時進行空白試驗與回收率檢驗。分解液以孔徑 0.45 μm 濾膜過濾，所得濾液以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies) 分析砷濃度。回收率檢驗以番茄葉標準品 (SRM 1573a) 確認此方法之回收率，本批次所得砷含量回收率為 136%。

2.5 水稻盆栽試驗

2.5.1 供試水稻品種

本試驗選用臺灣廣泛種植之良質米水稻 (*Oryza sativa* L.) 品種—台梗 9 號 (Taikeng 9)，為粳稻，其米質優良、產量穩定且株型佳而不易倒伏。

2.5.2 水稻秧苗培育

將台梗 9 號水稻種子置於燒杯中，加入 30% (w/w) 過氧化氫、1% 次氯酸鈉溶液與一滴 Tween 20 界面活性劑，浸泡消毒約 30 分鐘。以蒸餾水沖洗水稻種子至完全洗去殘留溶液。將水稻種子置於鋪有濕潤擦手紙之培養皿中，以錫箔紙包覆培養皿避光，放入 37°C 生長箱中催芽二天。待胚根突出約 2-3 公分，將發

芽之水稻種子移至半強度木村氏水耕液中育苗，育苗期間以蒸餾水補充水分，待幼苗長至三葉齡的苗齡移植至盆栽中。本研究使用之木村氏水耕液配方如表三，此配方係參考戶刈義次(1985)的研究結果。



表三、修正之木村氏 B 配方水耕液

Table 3. The modified Kimura B solution



Stoke A	In 1 L	
1000X	(NH ₄) ₂ SO ₄	23.78 g
	KNO ₃	9.10g
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	66.65 g
	KH ₂ PO ₄	12.25 g
Stoke B	In 1 L	
1000X	FeSO ₄ · 7H ₂ O	7.51 g
	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	43.41 g
	1N HCl	500 ml
Stoke C	In 1 L	
1000X	H ₃ BO ₃	1.56 g
	MnSO ₄ · H ₂ O	0.36 g
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.58 g
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.31 g
	MoO ₃	0.07 g
Kimura B solution in 1L		
Stoke A	1 ml	
Stoke B	1 ml	
Stoke C	1 ml	
pH	4.7 – 4.8	



2.5.3 土壤添加基肥處理

於覆水 1 cm 之各盆栽添加氮、磷、鉀三營養元素作為基肥。配製尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)、磷酸二氫鈣 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化鉀 (KCl)三種溶液添加至盆栽並攪拌土壤，攪拌後整至土面平整，維持土面覆水三天(覆水約 1 cm)。基肥施用量參酌作物施肥手冊之三要素推薦施肥用量:(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: N: 220 kg/ha； P_2O_5 : 100 kg/ ha； K_2O 180 kg/ha。依推薦量換算，每公斤土壤分別加入 236.0 mg 尿素、89.0 mg 磷酸二氫鈣、142.3 mg 氯化鉀。其中尿素分兩次添加，第一次為土壤浸水前三天，第二次為移植後第 15 天。以上數據以表土 15 公分、土壤總體密度 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 換算而來。

2.5.4 水稻植株栽培

選取三株生長勢相當之三葉齡水稻幼苗，植入盆栽中間位置，幼苗插入土壤的深度大約為三公分，使幼苗直立不傾倒。種植期間每日補充適量水分使覆水深度維持在 3-5 cm。水稻幼苗移植後第 15 天施加尿素追肥，於移植後第 58, 60, 61 天採收植體。

2.5.5 水稻生長期間盆栽土壤 pH、氧化還原電位監測、土壤孔隙水採集與分析

i. 水稻盆栽土壤 pH、氧化還原電位監測:

以複合式玻璃電極連接攜帶型 pH meter(G&B, MODEL MP6100A)測定水稻盆栽 pH 值，測定時將電極插入土深 1 公分處;數據判讀在 Auto-lock 的模式進行。以複合式氧化還原電極連接攜帶型 Eh meter 測定水稻盆栽氧化還原電位，測定時將電極插入土深 1 公分處;氧化還原電位隨時間浮動較為敏感，為便於比較，皆以插入電極後 2.5 分鐘讀值。每批次的 pH 值測定前均會以 pH 4、7、10 三種標準溶液進行校正;氧化還原電極校正則以 240mV 之標準溶液(HI7021 ORP solution)完



成，根據測量結果將該次讀值予以加總或扣除與標準溶液電位之差值，二到三週校正一次。

ii. 水稻盆栽土壤孔隙水採集

孔隙水採集係利用孔隙水採樣裝置(Rhizon，其末端為長度 10 cm 的白色陶瓷多孔素瓷棒)後接針筒完成。為減少取樣過程鐵沉澱所置後續定量分析上之誤差，所有針筒均會預抽約 30%硝酸，抽取 30%硝酸再排出之過程中會保留少許 30%硝酸(約 0.5 mL)於針筒中。取樣時，先將預抽 30%硝酸處理的針筒接上孔隙水採樣裝置，再將採樣裝置陶瓷多孔素瓷棒的部分直立並全數沒入水稻盆栽土壤中，將針筒推進器拉出並以木片保持推進器為拉出的狀態，以此產生負壓取得孔隙水。待所有盆栽收集至約 10-15 mL 之孔隙水，將針筒取下，以孔徑 0.45 μm PVDF 濾膜過濾孔隙水樣品，過濾完之樣品暫保存於冰浴爾後保存於冰箱供後續孔隙水各分析項目之用。孔隙水採樣裝置於每次採樣結束後均會取出，經抽稀酸與蒸餾水的清洗步驟並風乾，供接續採樣之用。

iii. 水稻盆栽土壤孔隙水分析:孔隙水鐵、砷濃度與砷物種分析

孔隙水鐵濃度以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer)定量，孔隙水砷濃度以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, Agilent 7700 series, Agilent Technologies) 定量。砷物種分析則先將孔隙水樣品以 0.01 M 磷酸稀釋(減少砷物種轉變比例)，以高液相層析-感應耦合電漿質譜分析儀(HPLC-ICP-MS, 1200 Infinity series and 7700 series, Agilent Technologies)配合三價砷、五價砷、雙甲基砷、單甲基砷四種標準品置備之檢量線進行此四種砷物種的定量、定性分析。



iv. 水稻盆栽土壤孔隙水分析: 孔隙水可溶性有機碳分析


本分析方法係參考行政院環保署環境檢驗所公告之標準方法(NIEA W530.51C, 2001), 孔隙水可溶性有機碳濃度以總有機碳分析儀定量。本研究孔隙水樣本採樣後均先以 0.45 μm PVDF 濾膜過濾, 以此過濾樣本進行稀釋、上機分析等步驟, 因此經稀釋之過濾樣本的總有機碳含量即視為可溶性有機碳含量。稀釋所使用之超純水均於稀釋前以玻璃器皿盛裝取用, 且須確認超純水電阻值在 18.0 Ω 以上, 減少外在環境因素所致有機碳測值之貢獻, 得到理想空白背景測值。總有機碳分析儀須配合氧化劑過硫酸鈉(100g/L)與酸化劑磷酸(5%)的使用。氧化劑用以將樣品所含碳源全數轉為二氧化碳, 酸化劑則用以將無機碳形式之碳源轉為二氧化碳, 產生之二氧化碳經紅外線分析儀監測, 所得兩者訊號差即為總有機碳濃度。總有機碳定量以無水鄰苯二甲酸氫鉀固體置備檢量線, 最高濃度點為 10ppm。上機時每個樣品間穿插超純水樣品, 藉由超純水有機碳測值確保管線不受樣品交叉汙染影響分析品質。

2.5.6 水稻植體採收

以自來水清洗附著於水稻根部的土粒, 再以蒸餾水做細部清洗整株植體。以擦手紙吸除植體上多餘水分後, 將植株分為地上部及根部, 並記錄其株高、地上部重、根部重。地上部、根部樣品皆分為兩部分保存, 一部分以信封收納, 置於 70 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘乾一週, 取出以植體磨碎機均質化植體樣本為粉末, 供後續植體分析之用; 另一部分以夾鏈袋密封保存於 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱, 供後續植體砷物種分析之用。

2.5.7 水稻根部鐵膜萃取- DCB 法

本法係參考 Liu et al.(2004)的研究結果。秤取 1-2 g 水稻植體鮮根於 50 mL 離心管中, 加入 40 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉溶液(此溶液由 0.03 M 檸檬酸鈉、0.125 M 碳酸氫鈉組成) 及 0.6 g 連二亞硫酸鈉於室溫下 150 rpm 震盪萃取 60 分鐘,



同時進行空白試驗。萃取液經孔徑 0.45 μm 濾膜過濾後以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer) 定量鐵濃度，以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies) 定量鐵膜上之砷濃度。萃取後餘留的根部植體樣品經自來水、蒸餾水洗淨以信封收納，置入 70°C 烘箱烘乾一週，取出以植體磨碎機均質化植體樣本為粉末，供後續植體分析之用。


2.5.8 水稻植體分析

i 水稻植體總砷分析

本法係參考 Sun et al.(2009)的研究結果。秤取 0.1g / 0.05g 地上部/根部(經 DCB 萃取後烘乾之根部)植體粉末於分解管中，添加 10 mL 濃硝酸，手搖分解管，使植體粉末與濃硝酸混合，靜置隔夜進行預分解。次日以高溫分解爐加熱至目標溫度 125°C，並維持在目標溫度二小時。取下分解管靜置冷卻後，添加 1 mL 過氧化氫 (30%, w/w)，再於 125°C 下加熱 30 分鐘，冷卻後以超純水定量至 50 mL 作為分解液，同時進行空白試驗與回收率檢驗。分解液以孔徑 0.45 μm 濾膜過濾，所得濾液以感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies) 分析砷濃度。回收率檢驗以番茄葉標準品 (SRM 1573a) 確認此方法之回收率，本實驗批次所得砷含量回收率介於 87% - 100%。

ii 水稻植體砷物種分析

本法係參考 Huang et al.(2010)的研究結果。將保存於 -20°C 之水稻地上部連同夾鏈袋浸至液態氮並置於冷凍乾燥機乾燥兩天。冷凍乾燥後之地上部樣品以桌上型植體研磨機研磨成均質粉末供分析之用。精秤 0.1 g - 0.2g 植體粉末於分解管中，添加 10 mL 0.28 M 硝酸，手搖分解管使植體粉末與硝酸混合均勻後靜置 30 分鐘。將分解管置於加熱爐上加熱，加熱至目標溫度 95°C，並維持在目標溫度 90 分鐘。取下分解管靜置冷卻後，以 0.01M 磷酸定量至 50 mL，再以

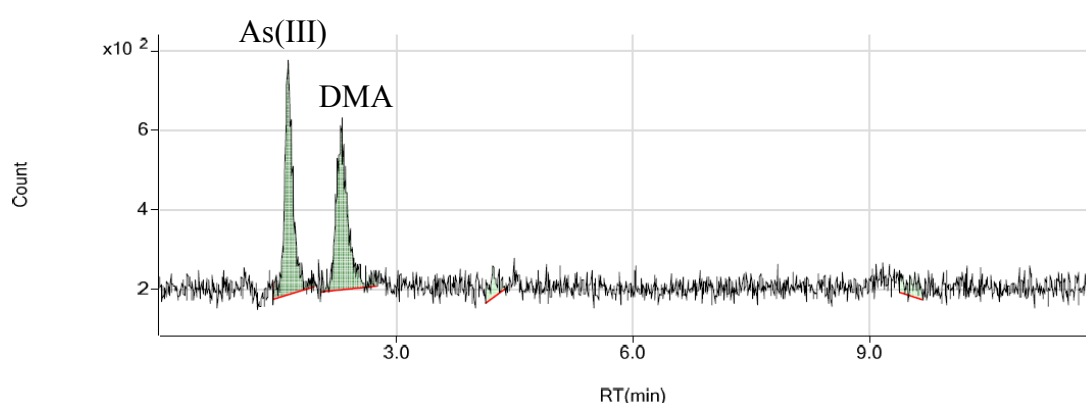


孔徑 0.45 μm PVDF 濾膜過濾，濾液以高液相層析-感應耦合電漿質譜分析儀 (HPLC-ICP-MS, 1200 Infinity series and 7700 series, Agilent Technologies) 分析砷物種，另以白米參考物質 (ERM BC-211) 確認萃取方法回收率與 HPLC-ICP-MS 分離方法之回收率。根據層析圖譜(圖十)，本研究使用的白米參考物質 (ERM BC-211)僅有三價砷與雙甲基砷(DMA)兩種砷物種，參考保證書所提供無機砷、有機砷標準值，換算本萃取方法三價砷回收率介於 98% - 107%，雙甲基砷回收率介於 101% - 116%。本法的分離回收率介於 117% - 124%。分離回收率計算方式如下：



分離回收率(%)

$$= \frac{(\text{三價砷含量} + \text{五價砷含量} + \text{單甲基砷含量} + \text{雙甲基砷含量}) * 100}{\text{總砷含量}}$$



圖十、白米參考物質 (ERM BC-211)之 HPLC-ICP-MS 層析圖譜

Figure 10. HPLC-ICP-MS determination of arsenic species in ERM BC-211

2.5.9 水稻盆栽試驗後土壤採集

為探討早苗蓼翻拌對試驗末期土壤有機質含量之影響，採收水稻植體之際同時採收其盆栽土壤。因本盆栽試驗填充 1 kg 風乾過篩土土深僅約 10 公分，深度的變異度小，因此採集土壤時將水稻植株連附著土塊取出，取底部土壤作為樣本(取樣範圍控制再同一深度之一水平面)，風乾磨碎並過篩(10 mesh 篩網)，供後續分析之用。



2.6 水稻盆栽試驗後土壤性質分析

2.6.1 土壤有機質含量: Walkley-Black Method

本法係參考 Nelson et al.(1982)的研究結果。稱取 0.5 g 之風乾土壤(過 10mesh 篩網，記錄風乾土重 w)於 500 mL 錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀，搖勻後加入 20 mL 濃硫酸並靜置 30 分鐘，加入約 200 mL 超純水及 10 mL 85% 濃磷酸(以亞鐵離子進行滴定後產生之三價鐵為棕色，會干擾滴定終點顏色判讀，故以磷酸根鉗合鐵離子形成無色錯合物。加超純水方便判斷滴定終點之顏色)，再加入 30 滴二苯胺指示劑，以 0.5 N 硫酸亞鐵溶液滴定至溶液顏色為墨綠色(變色過程:深草綠色→灰藍色→墨綠色)。空白試驗滴定終點體積記錄為 B，樣品滴定終點體積記錄為 S，有機質含量 O.M.換算如下:

$$\text{O.M. (g/kg)} = 10 \times \left(1 - \frac{S}{B} \right) \times 1.0 \times \frac{12}{4} \times \frac{1.724 \times 10}{0.77 \times w \times (1 - \theta)}$$



2.7 儀器參數設置

2.7.1 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES, Optima 8000, Perkin Elmer)

表四、感應耦合電漿原子發射光譜儀分析參數設置

Table 4. Instrument parameters of ICP-OES

ICP-OES	Parameters
RF power	1300 W
Plasma gas flow	12 L/min
Auxiliary gas flow	0.2 L/min
Nebulizer gas flow	0.5 L/min
Wavelength	Fe: 238.204 nm / Al: 396.153 nm
Viewing mode	Fe: Radial mode / Al: Axial mode
Uptake rate	1.5 mL/min
Delay time	50 s
Wash time	60 s
Read replicates	3 replicates

2.7.2 感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, 7700 series, Agilent Technologies)



表五、感應耦合電漿質譜分析儀分析參數設置

Table 5. Instrument parameters of ICP-MS

ICP-MS	Parameters
RF power	1550 W
Sample depth	8 mm
Carrier gas	0.4 L/min
Dilution gas	0.8 L/min
Extract 1	0 V
Extract 2	-120 V
Omega bias-cs	-80 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	5.0 mL He/min

2.7.3 高效液相層析儀串接感應耦合電漿-質譜分析儀 (HPLC-ICP-MS, 1200 Infinity series and 7700 series, Agilent Technologies)



表六、高效液相層析儀分析參數與分離條件配置

Table 6. Instrument parameters of HPLC-ICP-MS

HPLC	Parameters
Anion exchange column	PRP-X100, 250 × 4.1 mm, 10 μm, Hmilton Company
Mobile phase	20 mM NH ₄ H ₂ PO ₄ (pH 5.6)
Flow rate	1.5 L/min
Injection volumn	50 μL
Run time	750 s

註: 串接 HPLC 後的 ICP-MS 在取樣深度與控制離子束位置的相關參數同表五，惟產生電漿功率(RF power)更動為 1600W、載流氣體(Carrier gas)更動為 0.52 L/min，稀釋氣體(Dilution gas)更動為 0.65 L/min

第三章、結果與討論



3.1 試驗土壤基本性質

關渡系、菜公厝系、淇武蘭系低砷與高砷土壤之基本理化性質如表七、表八。關渡系由安山岩母質沖積形成，pH 偏酸性，質地為黏土，帶有銹斑。菜公厝系由非石灰性砂岩頁岩母質沖積而成，pH 偏鹼性，質地屬壤土，為嘉義縣農業地區重要土系之一。淇武蘭系由粘板岩母質沖積而成，pH 偏酸性，質地屬坩質壤土，帶有銹斑，在蘭陽地區屬分布面積廣且水稻產量高的土系。土壤有機質含量三種土系皆大於 20 g/kg，根據農業試驗所農田肥力測定的分類屬中等級(以上)。微波輔助-王水消化法抽出的土壤砷總量，低砷土壤以菜公厝系最高(38 mg/kg)，關渡系、淇武蘭系接近(21 mg/kg)，且三者皆低於管制標準。高砷土壤以關渡系(139 mg/kg) > 菜公厝系(100mg/kg) > 淇武蘭系(74 mg/kg)，三者皆屬法規定義之砷污染土壤。0.05M 硫酸銨抽出-砷代表非特異性砷之劃分，其中以淇武蘭高砷 > 菜公厝高砷 > 菜公厝低砷 > 關渡高砷 > 淇武蘭低砷 > 關渡低砷土壤。淇武蘭高砷土壤之砷來源為額外添加，整個孵育時間為期一個多月，土壤砷各劃分比例可能尚未達平衡狀態，在未達平衡的狀態下可能有較多非特異性吸持砷劃分。砷的各序列劃分達平衡所需時間隨土壤性質不同，Wang et al (2017)研究中的 9 種土壤最少者也需 28 天各劃分比例才能達穩態。此外該研究亦證實額外添加砷的土壤在孵育初期通常以鍵結型態較弱的非特異性吸持砷、特異性吸持砷兩種劃分占較高，推測因此淇武蘭高砷的 0.05M 硫酸銨抽出-土壤砷達約 0.47mg/kg。無定型鐵鋁含量與游離型鐵鋁含量之比值，以菜公厝低砷、菜公厝高砷最接近 1，表示菜公厝系應屬結晶型鐵氧化物含量少且排水不佳之土系。關渡高砷土壤與關渡低砷土壤比值皆小於 1，其中又以前者大於後者，表示關渡低砷土壤比關渡高砷土壤有較多結晶型鐵氧化物。淇武蘭高砷(CaH)由淇武蘭低砷(CaL)人工添加

碑而來，因此，兩者比值接近，皆小於 1。



Table 7. Selected properties of studies soil

Soil	pH	Sand/Silt/Clay (%)	Texture	O.M.(g/kg)	As _T (mg/kg dw)	Ex-As (mg/kg dw)
GdL	5.5	10/10/80	Clay	61.8	21	0.009
GdH	5.7	12/24/63	Clay	48.0	139	0.081
CIL	6.4	42/38/20	Loam	32.0	38	0.091
CIH	7.0	39/43/18	Loam	31.7	100	0.269
CaL	5.4	1/81/18	Silt Loam	23.3	21	0.028
CaH	6.2	1/79/20	Silt Loam	20.7	74	0.469

As_T: Soil total arsenic

Ex-As: Soil 0.05 M (NH₄)₂SO₄ extractable arsenic



表七、試驗土壤基本性質(續)

Table 7. Selected properties of studies soil(continued)

Soil	Fe _o	Fe _d	Al _o	Al _d	Fe _o : Fe _d
GdL	11	16.6	1.71	1.42	0.7
GdH	17.9	19.9	1.60	1.25	0.9
CIL	17.3	13.5	0.72	0.69	1
CIH	23.2	23.5	0.49	0.57	1
CaL	9.17	11.4	0.72	0.70	0.8
CaH	9.44	11.9	0.72	0.66	0.8

Fe_o / Al_o : Fraction of oxalate extraction

Fe_d / Al_d : Fraction of DCB extraction

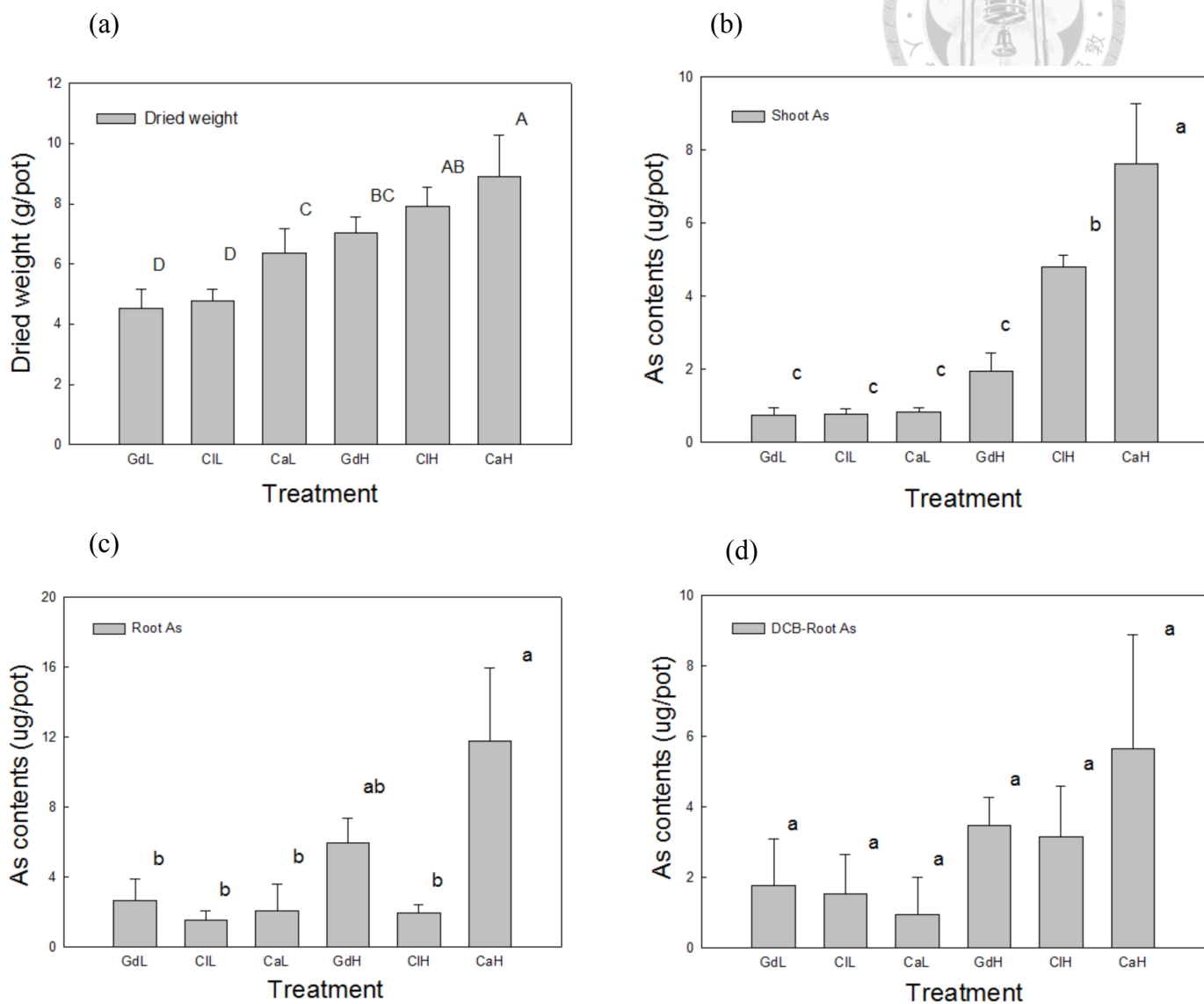
Fe_o : Fe_d : Ratio of oxalate extraction iron oxide and DCB extraction iron oxide





3.2 早苗蓼植體分析

早苗蓼於各土壤中之生質量如圖十一、(a)，以後續翻拌早苗蓼植體至土壤而言，等同在試驗中土壤加入 4 g/kg-8 g/kg 的有機質。早苗蓼地上部、根部、鐵膜砷總量如圖十一、(b)、(c)、(d)，結果顯示早苗蓼在本試驗中吸收的砷比一般水稻在低砷背景值的吸收量而言仍略低(Althobiti et al., 2018; Limmer et al., 2018)，推測此乃因種植早苗蓼時土壤水分境況維持在田間含水量。砷在浸水狀態下生物有效性、移動性才會因鐵氧化物還原溶解而提高，預試驗亦有觀察到此現象。2017 年 5 月在人工氣候室進行早苗蓼盆栽預試驗時因田間含水量測定掌握不佳，每日補充水分基準過高(平均每 100 g 風乾過篩土加入 40 g 水)，當時早苗蓼鐵膜表面萃取砷含量可達約 1,500 mg / dw kg，生質量亦無明顯受到抑制。再者，相較 Li et al.(2011)的研究中，早苗蓼總吸收量約 5,000 mg / dw soil，與本研究差距懸殊，推測此與種植時間長短相關。本研究早苗蓼盆栽試驗為期 25 天，該研究為期三個月，且該研究未明示種植時的土壤水分境況。淇武蘭高砷土壤的早苗蓼有最高砷總吸收量，與 0.05M 硫酸銨土壤砷抽出結果一致，此化學抽出法除用以評估土壤砷移動性，也是與植體砷有效性相關性佳的指標之一(Niazi et al., 2011)。種植於淇武蘭高砷土壤的早苗蓼植株有最高的砷總吸收量同時有最高生質量，此特性適於作為生物固定土壤砷的資材;然早苗蓼植體砷吸收量稀少，無法形成顯著固定土壤砷的效應。在水稻田例行田間操作上，休耕期間的土壤水分近況往往維持在非飽和狀態，即便早苗蓼植株本身具有固定砷的能力，但土壤溶液當中未有大量砷釋出，早苗蓼植體也不會固定大量砷。反之，將早苗蓼作為綠肥植物裏作至土壤中，並不會有早苗蓼植株分解而釋出的大量砷提高下一期水稻砷有效性的風險。以早苗蓼作為綠肥作物時，對下一期水稻砷有效性的影響應該來自裏作早苗蓼植體對土壤砷移動性的影響而非早苗蓼植體吸收砷。



圖十一、早苗蓼植株 (a)生質量(b)地上部砷總吸收量(c)根部砷總吸收量(d)鐵膜-砷總吸收量

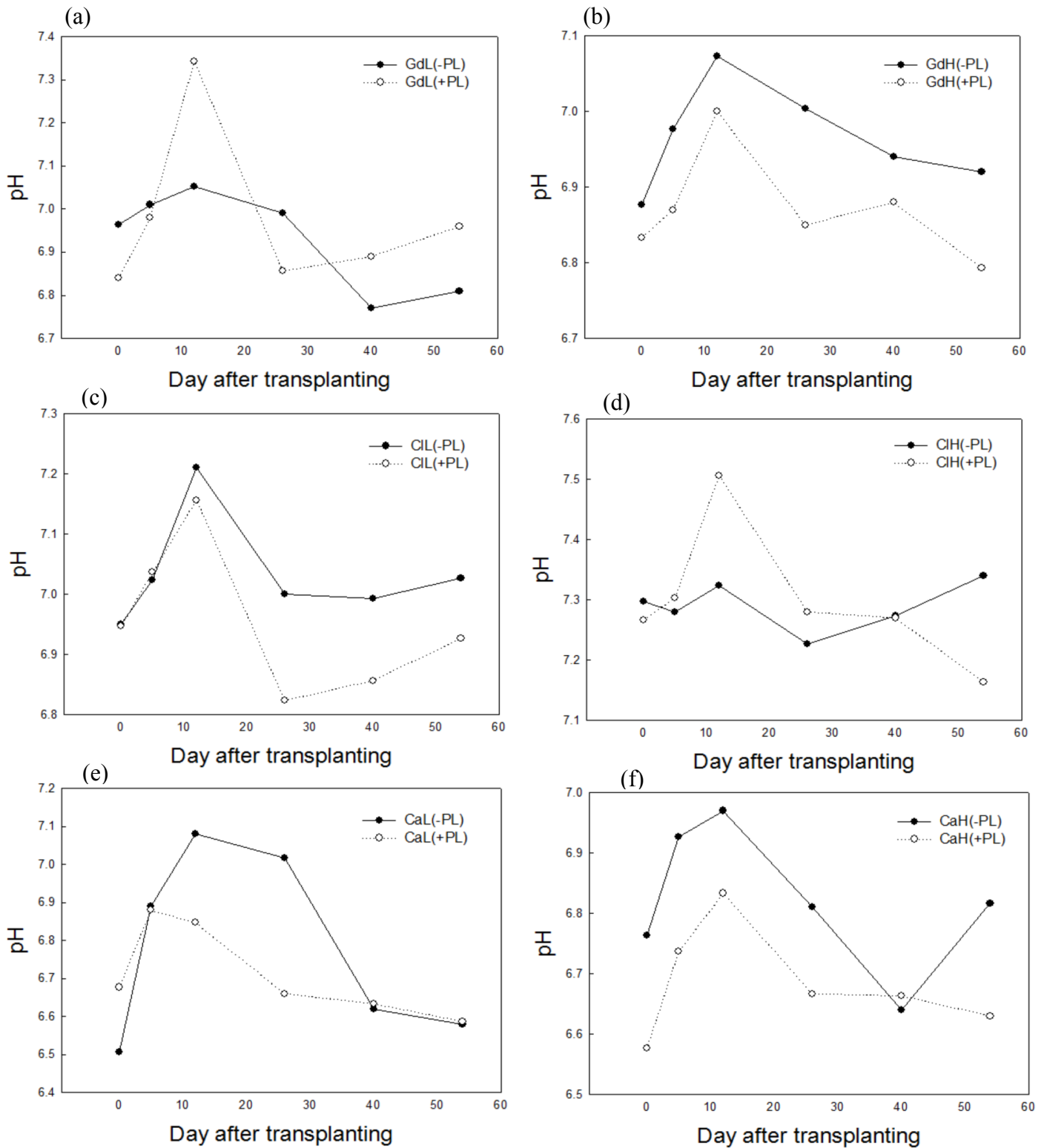
Figure 11. Black heart plants analysis (a)Biomass (b)Arsenic contents in shoot (c) Arsenic contents in root (d) Arsenic contents on iron-plaque



3.3 水稻栽培期間各處理盆栽土壤 pH 值變化

水稻栽培期間各處理 pH 隨栽培天數之變化如(圖十二)。所有土系有/無翻拌早苗蔘處理在移植後第 0 天 pH 值皆接近中性，不同於土壤基本性質分析的 pH 值，推測此與土壤已歷經 20 天的土壤孵育期相關。早苗蔘翻拌對 pH 值的影響並不大，與無翻拌早苗蔘處理相比，差距最多不超過 0.4 個單位。

在關渡低砷土壤中，有翻拌早苗蔘處理 pH 值在移植後第 12 天達到最高而後下降並趨於平衡。無翻拌早苗蔘處理 pH 值則維持平衡狀態至移植後第 28 天顯著下降並趨於平衡。有/無翻拌早苗蔘處理 pH 值變化在整個栽培期間差異不大。在關渡高砷土壤中，有/無翻拌早苗蔘處理變化趨勢相近，皆在移植後第 12 天後達到最高而後下降並趨於平衡。整體而言，無翻拌早苗蔘處理 pH 值略大於有翻拌早苗蔘處理。在菜公厝低砷土壤中，有/無翻拌早苗蔘處理變化趨勢相近，皆在移植後第 12 天後達到最高而後下降並趨於平衡，無翻拌早苗蔘處理 pH 值略大於有翻拌早苗蔘處理。在菜公厝高砷土壤中，有翻拌早苗蔘處理 pH 值在移植後第 12 天達到最高而後下降;無翻拌早苗蔘處理 pH 值則維持平衡狀態至移植後第 28 天略為上升。以整個栽培期間而言，移植後第 28 天以前無翻拌早苗蔘處理 pH 值略小於有翻拌早苗蔘處理，而後無翻拌早苗蔘處理 pH 值略大於有翻拌早苗蔘處理。在淇武蘭低砷土壤中，有翻拌早苗蔘處理 pH 值在移植後第 5 天達到最高而後下降並趨於平衡。無翻拌早苗蔘處理 pH 值在移植後第 12 天達到最高而後下降並趨於平衡。以整個栽培期間而言，無翻拌早苗蔘處理 pH 值略大於有翻拌早苗蔘處理。在淇武蘭高砷土壤中，有翻拌早苗蔘處理在移植後第 12 天後達到最高而後下降並趨於平衡;無翻拌早苗蔘處理 pH 值在移植後第 12 天達到最高而後下降又上升。以整個栽培期間而言，無翻拌早苗蔘處理 pH 值略大於有翻拌早苗蔘處理。



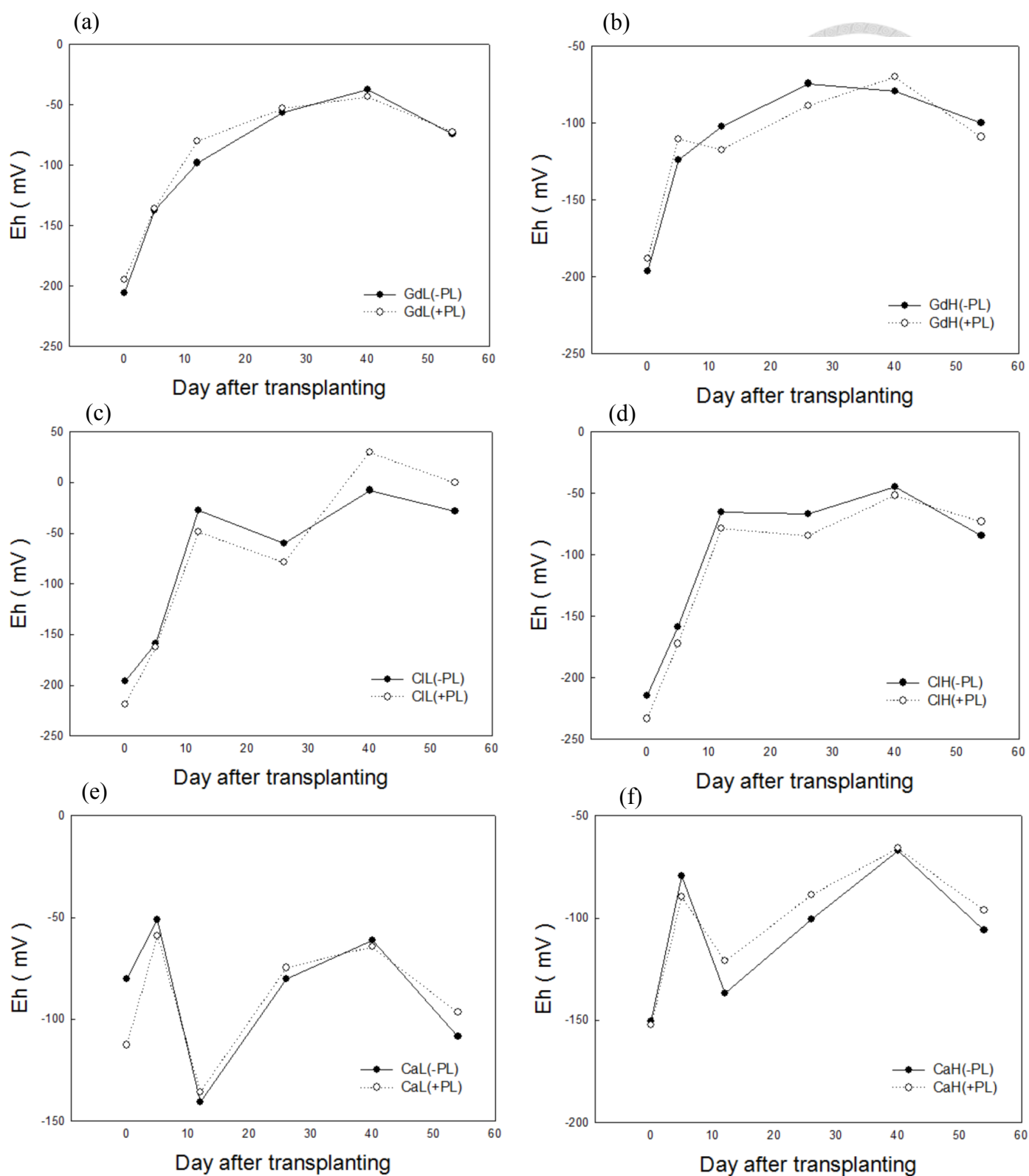
圖十二、水稻栽培期間 pH 值隨時間之變化 (a)關渡低砷(b)關渡高砷(c)菜公厝低砷(d)菜公厝高砷(e)淇武蘭低砷(f)淇武蘭高砷 (-PL:無翻拌早苗蔦處理 ; +PL:有翻拌早苗蔦處理)

Figure 12. Seasonal variation in pH of (a)GdL (b)GdH (c)CIL (d)CIH (e)CaL (f)CaH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



3.4 水稻栽培期間各處理盆栽土壤 Eh 值變化

水稻栽培期間各處理 Eh 隨栽培天數之變化如(圖十三)。關渡低砷、高砷土壤、菜公厝低砷、高砷土壤有/無翻拌早苗蔦處理 Eh 值變化未如一般認知呈現下降而後漸趨平衡，反而隨著時間演進氧化還原電位上升並趨於平衡。淇武蘭低砷、高砷土壤有/無翻拌早苗蔦處理 Eh 值變化則呈上下震盪。早苗蔦翻拌處理並未顯著降低土壤氧化還原電位。氧化還原電位可視為環境中電子活度的指標，越低電子活度越強，反之越高，據此盆栽試驗進行的過程，電子活度趨向減少，較不利鐵氧化物還原溶解反應的進行，因此鐵氧化物還原溶解在盆栽試驗後期對砷、鐵釋出的貢獻相較前期可能是減少的。此外，根據孔隙水可溶性有機碳分析顯示(表八)，水稻盆栽試驗初期(移植後第 0 天)裏作至土壤的早苗蔦應已有部分分解，翻耕早苗蔦處理比無翻耕早苗蔦處理土壤孔隙水有更多可溶性有機碳，此現象應與本研究在浸水移植水稻幼苗前歷經 20 天孵育期相關。有機質在水稻幼苗移植前，易分解部分已分解，因此未能觀察到 Eh 值隨栽培天數下降的趨勢。土壤質地為壤土的菜公厝土壤、坵壤土的淇武蘭土壤有/無翻耕早苗蔦處理的土壤孔隙水可溶性有機碳濃度差距比黏土的關渡土壤大，印證土壤質地與有機質分解速率快慢的關聯。黏粒含量多的土壤如關渡，早苗蔦植體分解速度較慢；砂粒含量多的土壤如菜公厝、淇武蘭，早苗蔦植體分解速度較快。再者，根據 Rostsminia et al.(2011)的研究指出現地土壤氧化還原測定深度小於 5 公分所得數據，容易受表層水流影響，數據變異度大且因深度不足土壤氧化還原電位實屬氧化狀態，因為土水交界面深度 1-20mm 皆屬土壤的氧化層範圍(Fageria et al., 2011)。此亦可能為本研究氧化還原電位未如預期呈現下降變化趨勢的原因之一。



圖十三、水稻栽培期間 Eh 值隨時間之變化 (a)關渡低砷(b)關渡高砷(c)菜公厝低砷(d)菜公厝高砷(e)淇武蘭低砷(f)淇武蘭高砷 (-PL:無翻拌早苗蓼處理 ; +PL:有翻拌早苗蓼處理)

Figure 13. Seasonal variation in Eh of (a)GdL (b)GdH (c)CIL (d)CIH (e)CaL (f)CaH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

表八、水稻幼苗移植後第 0 天關渡、菜公厝、淇武蘭土壤孔隙水可溶性有機碳分析

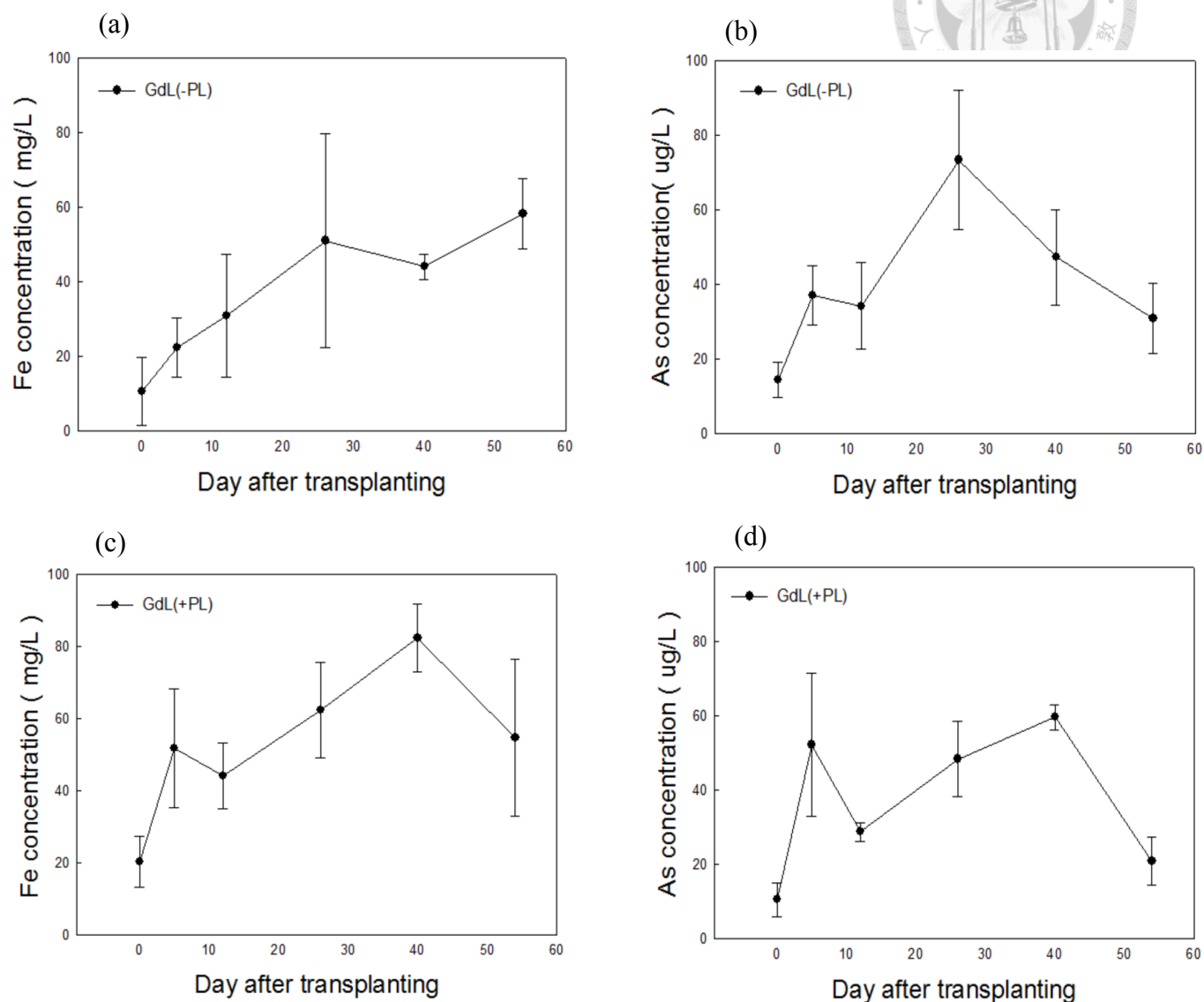
Table 8. DOC concentration in porewater of Guandu, Chaikongtso and Chiwulan soil on 0 day after transplanting

Treatment	DOC(ppm)	Treatment	DOC(ppm)	Treatment	DOC(ppm)
GdL(-PL)	42.42±2.86	CIL(-PL)	34.04±6.34	CaL(-PL)	7.21±3.27
GdL(+PL)	38.51±12.32	CIL(+PL)	65.71±27.86	CaL(+PL)	34.26±20.54
GdH(-PL)	39.51±18.14	CIH(-PL)	17.28±8.28	CaH(-PL)	15.91±21.11
GdH(+PL)	28.46±10.95	CIH(+PL)	40.52±19.93	CaH(+PL)	31.05±17.67



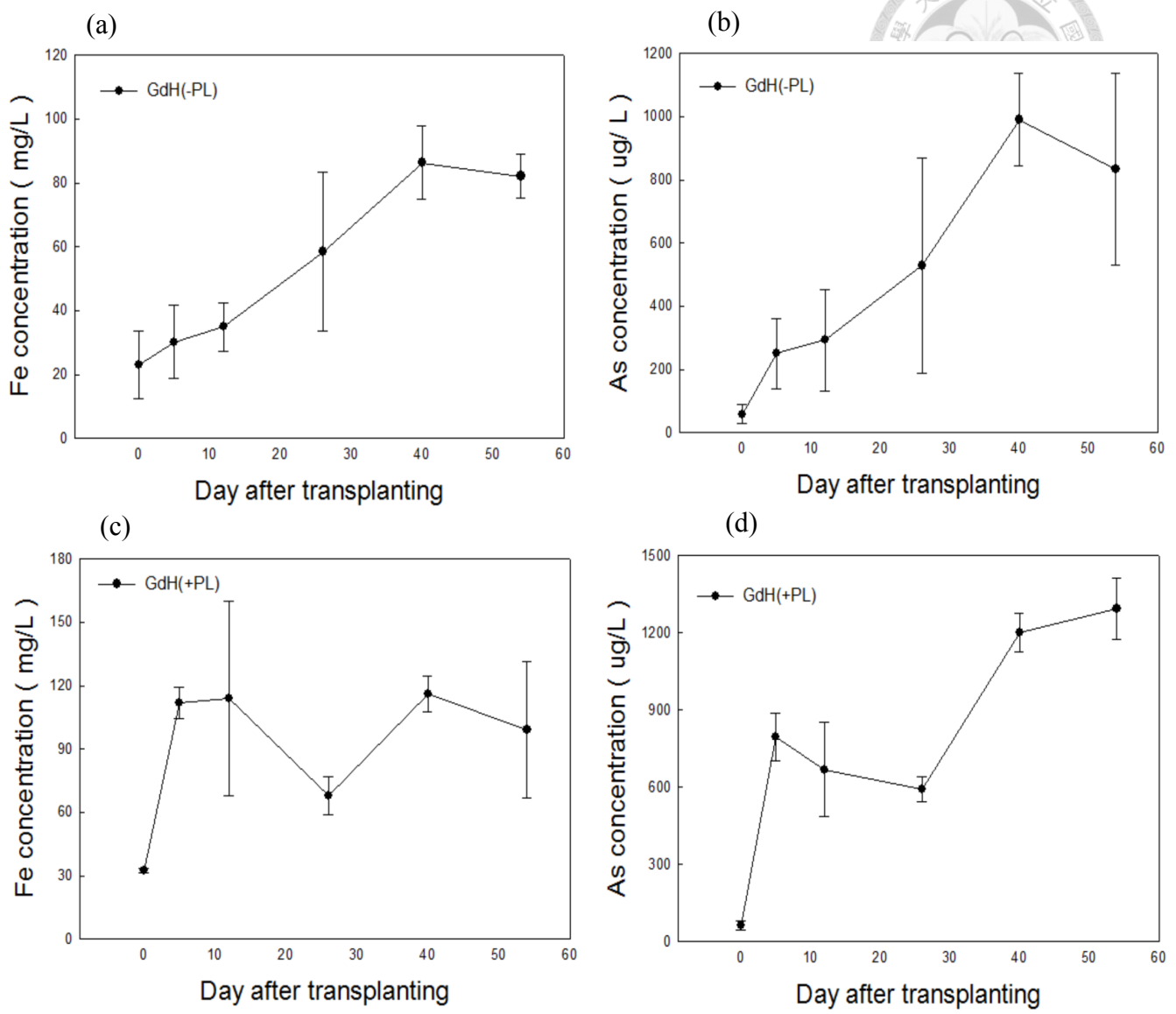
3.5 水稻栽培期間各處理盆栽土壤孔隙水鐵、鐵濃度變化

關渡、菜公厝、淇武蘭低砷與高砷土壤無論有無翻耕早苗蓼，隨移植天數演進，孔隙水鐵、砷濃度皆隨之提升，說明鐵、砷的釋出與鐵氧化物還原溶解相關。比較各土壤有無翻耕早苗蓼的處理可知，翻耕早苗蓼有助於水稻栽培初期土壤鐵、砷釋出，只是促進此效應的強度隨土壤性質有所不同。在關渡低砷與高砷土壤中，翻耕早苗蓼後孔隙水鐵、砷濃度差別不大(圖十四、圖十五)，且在移植12天後有無翻耕早苗蓼在孔隙水鐵、砷濃度含量即無顯著差距，推測此與關渡系土壤質地屬黏土相關。黏土質地有機質分解較慢，可能因此使翻耕早苗蓼促進鐵、砷釋出的效果在本試驗時間尺度之下不顯著。在菜公厝系低砷與高砷土壤中，翻耕早苗蓼後孔隙水砷濃度呈現明顯差距(圖十六、圖十七)，孔隙水砷濃度在翻耕早苗蓼後顯著提高。菜公厝系土壤質地屬壤土，砂粒含量較高，有機質分解較快，推測此為翻耕早苗蓼在菜公厝土壤顯著促進砷釋出的原因之一。在淇武蘭系土壤中，於低砷土壤翻耕早苗蓼後孔隙水鐵、砷濃度差別不大;然於高砷土壤翻耕早苗蓼，孔隙水砷濃度則顯著提升(圖十八、圖十九)。淇武蘭高砷土壤在有無翻耕早苗蓼兩處理間的差異推測與淇武蘭高砷土壤的砷來源為人工添加，此高砷土壤的孵育僅為期一個月，土壤砷移動性高的劃分較多，可能因此對早苗蓼翻耕處理造成砷釋出的效果更為顯著。



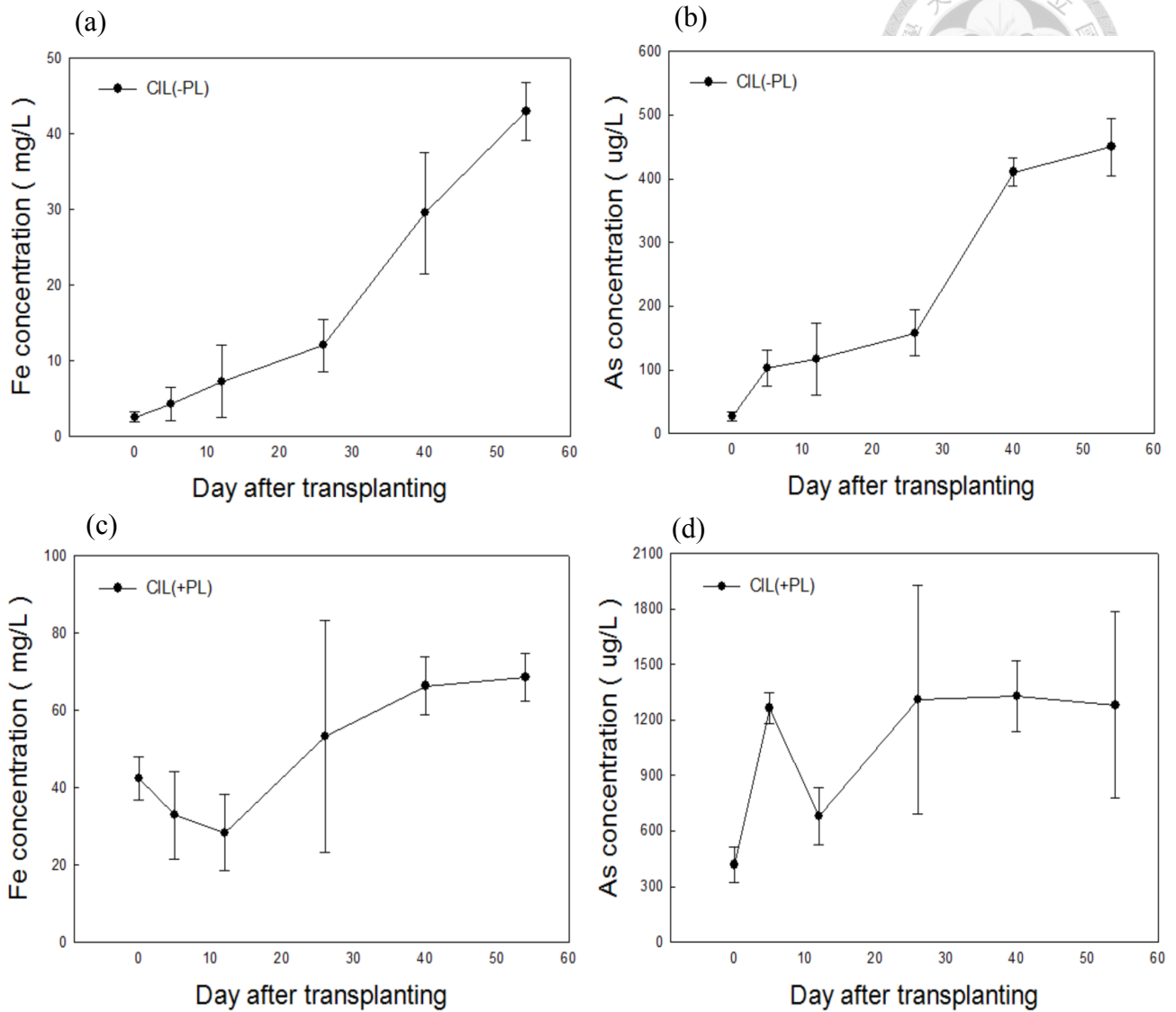
圖十四、水稻栽培期間關渡低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c)關渡低砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)關渡低砷土壤孔隙水砷濃度(-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 14. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater (a)and(c) iron concentration in GdL soil;(b)and(d) arsenic concentration in GdL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



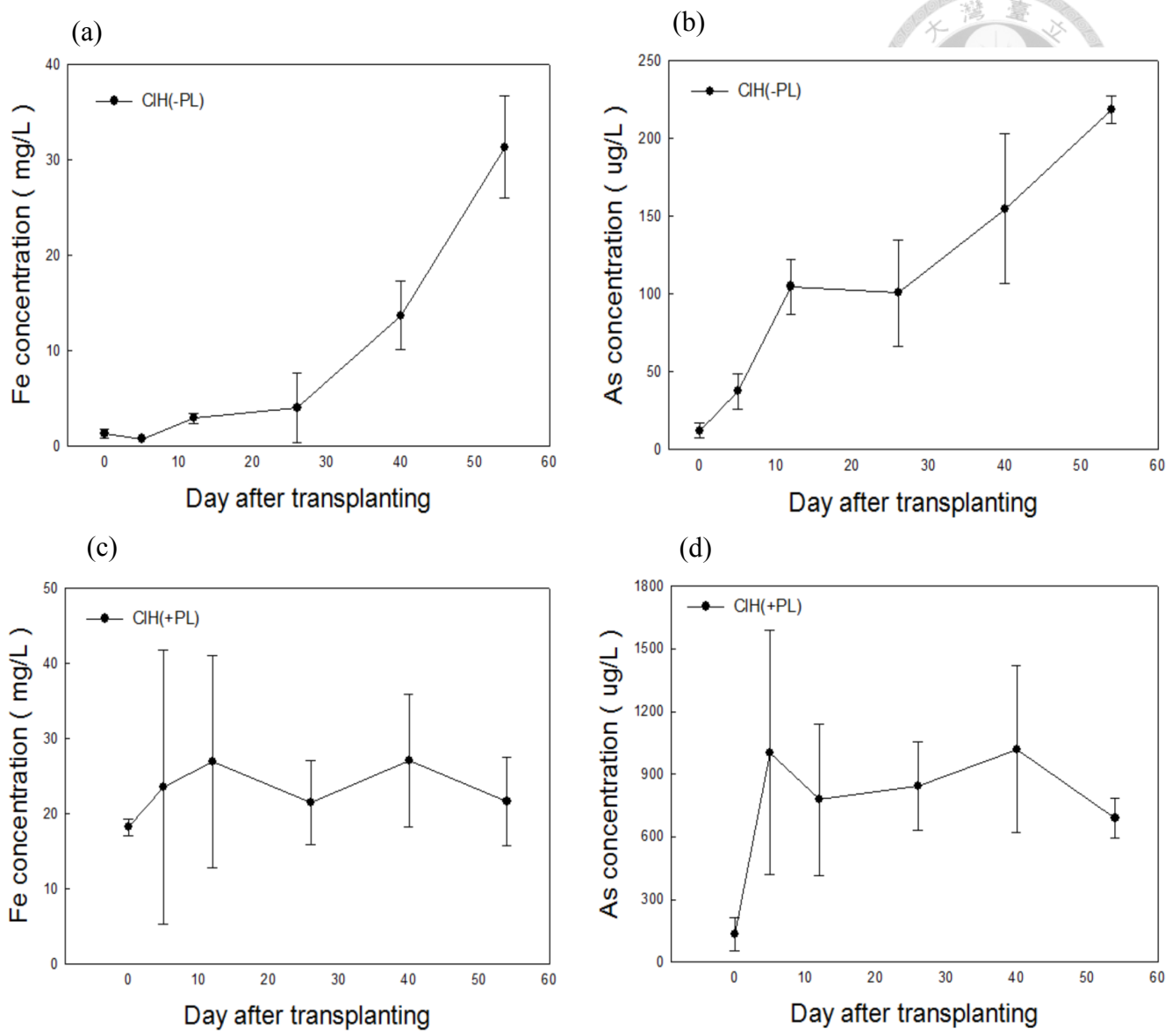
圖十五、水稻栽培期間關渡高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c)關渡高砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)關渡高砷土壤孔隙水砷濃度(-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 15. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater (a)and(c) iron concentration in GdH soil;(b)and(d) arsenic concentration in GdH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



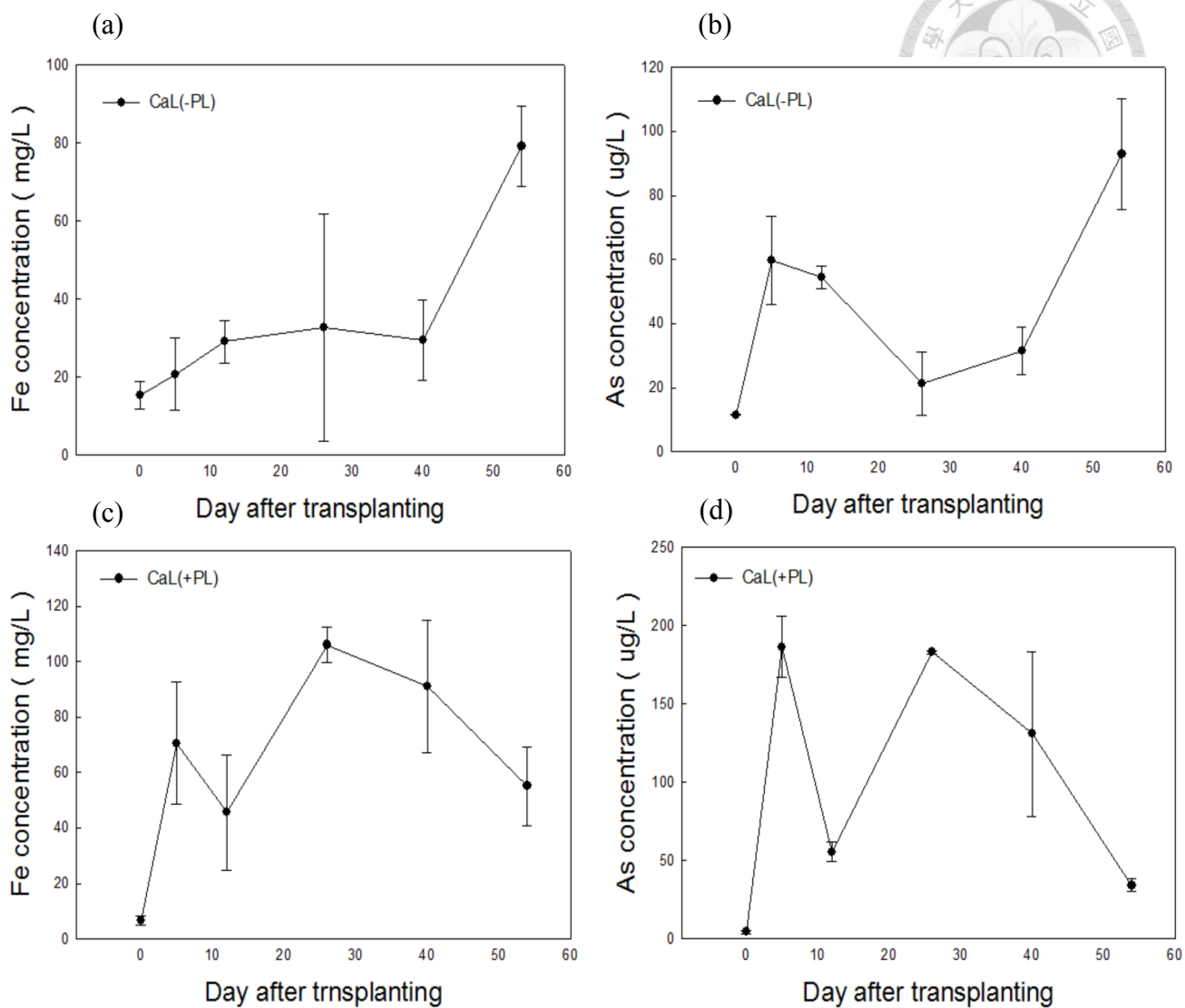
圖十六、水稻栽培期間菜公厝低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c) 菜公厝低砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)菜公厝低砷土壤孔隙水砷濃度 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ; +PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 16. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater (a)and(c) iron concentration in CIL soil;(b)and(d) arsenic concentration in CIL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



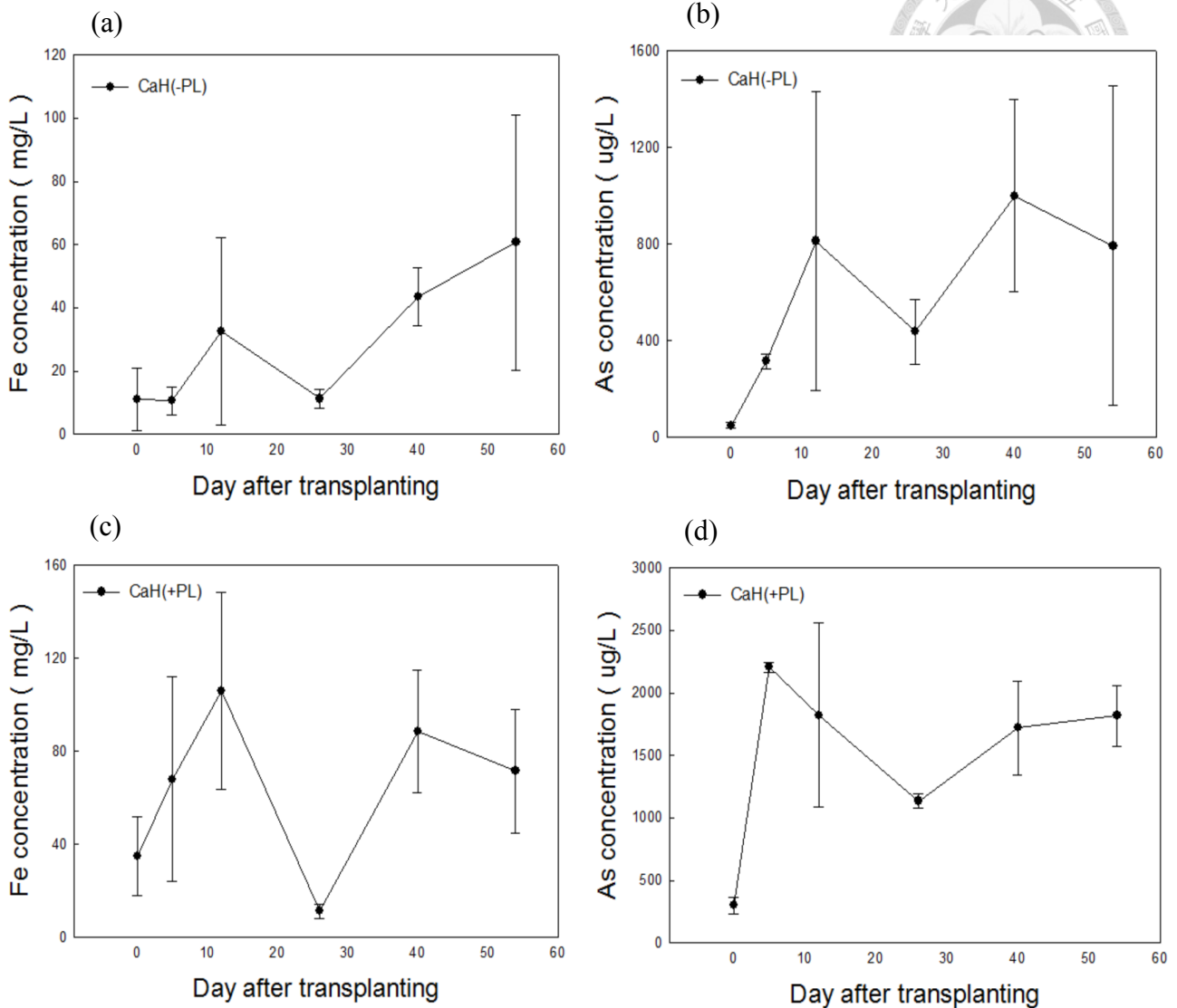
圖十七、水稻栽培期間菜公厝高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c) 菜公厝高砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)菜公厝高砷土壤孔隙水砷濃度 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ; +PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 17. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater (a)and(c) iron concentration in CIH soil;(b)and(d) arsenic concentration in CIH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)




圖十八、水稻栽培期間淇武蘭低砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c) 淇武蘭低砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)淇武蘭低砷土壤孔隙水砷濃度 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ; +PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 18. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater. (a)and(c) iron concentration in CaL soil;(b)and(d) arsenic concentration in CaL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



圖十九、水稻栽培期間淇武蘭高砷土壤孔隙水鐵、砷濃度隨時間之變化 (a)、(c) 淇武蘭高砷土壤孔隙水鐵濃度;(b)、(d)淇武蘭高砷土壤孔隙水砷濃度(-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Figure 19. Seasonal variation in iron and arsenic concentration of porewater. (a)and(c) iron concentration in CaH soil;(b)and(d) arsenic concentration in CaH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



Yang et al.(2016)的研究指出，水田土壤相較於森林土壤，鐵還原溶解對前者砷有效性提升影響更為顯著。該研究報導水田土壤孔隙水砷、鐵濃度相關性、鐵還原菌含量、生物可及性與鐵鋁氧化物結合態砷之間的相關性顯著高於森林土壤是為主因，說明砷有效性不只受制於鐵氧化物還原溶解，因為砷在土壤當中除了與鐵氧化物結合的相態，尚有非特異性、特異性吸持砷等劃分。做為有機質的早苗蓼除了促進鐵氧化物還原溶解，亦可能因提供帶負電官能基而與同為陰電性分子之砷競爭鐵氧化物表面吸持位相，此種情形下即便鐵氧化物沒有明顯還原溶解，砷仍舊可能釋出成為可自由擴散之陰離子型態(Redman et al., 2002)。再者，有機質可取代砷在非特異性吸附之位相，提高砷有效性(Lin et al., 2002)。為釐清翻耕早苗蓼後孔隙水砷濃度增加是否僅導因於促進鐵氧化物還原溶解，以下將孔隙水鐵、砷濃度進行相關係數分析(表九)。

在關渡低砷與淇武蘭低砷翻耕早苗蓼後孔隙水鐵、砷濃度相關性程度提高且顯著，說明在關渡低砷與淇武蘭低砷翻耕早苗蓼觀察到孔隙水砷濃度提高的主因應為鐵氧化物還原溶解。在關渡高砷、菜公厝低砷、菜公厝高砷與淇武蘭高砷土壤翻耕早苗蓼後，孔隙水砷、鐵相關性程度降低甚至不顯著，促進砷釋出的機制除了促進鐵氧化物還原溶解，應尚有其他機制，本研究未進一步探討。但從土壤基本性質推測競爭吸附位相也可能是促進砷釋出的機制之一，因為各土壤在硫酸銨抽出量迥異。在 0.05M 硫酸銨-土壤砷抽出量較少的關渡低砷與淇武蘭低砷土壤，有機質取代非特異性吸附位相對孔隙水砷釋出的貢獻相較於鐵氧化物還原溶解應較少。在 0.05M 硫酸銨-土壤砷抽出量較多的關渡高砷、菜公厝低砷、菜公厝高砷與淇武蘭高砷土壤，有機質取代非特異性吸附位相與鐵氧化物還原溶解對孔隙水砷釋出的貢獻可能須同時考慮。




表九、水稻栽培期間關渡系、菜公厝系、淇武蘭系土壤孔隙水鐵、砷皮爾森相關係數分析(-PL:無早苗蔘翻耕處理 ;+PL: 有早苗蔘翻耕處理)

Table 9. Pearson's correlation coefficients between iron concentrations and arsenic concentrations in Guandu, Chaikongtso, and Chiwulan soil. (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

Treatment	r	Treatment	r	Treatment	r
GdL(-PL)	0.60	CIL(-PL)	0.98*	CaL(-PL)	0.77
GdL(+PL)	0.83*	CIL(+PL)	0.56	CaL(+PL)	0.85*
GdH(-PL)	0.99*	CIH(-PL)	0.90*	CaH(-PL)	0.81
GdH(+PL)	0.78	CIH(+PL)	0.76	CaH(+PL)	0.66

3.6 水稻栽培初期、終期關渡、菜公厝、淇武蘭土壤孔隙水砷物種變化

(表十-表十五)為關渡系、菜公厝系、淇武蘭系土壤孔隙水砷物種分析結果。在水稻栽培初期(移植後第 0 天)，於各土壤中翻耕早苗蓼可提高孔隙水有機砷物種單甲基砷、雙甲基砷含量，與過往研究發現於水田土壤添加稻草可提高孔隙水有機砷物種比例的結論相同(Zhao et al., 2013)。Jia et al.(2013)之研究認為加入稻草提高土壤孔隙水中單甲基砷、雙甲基砷含量的關鍵在於稻草施用可提高土壤中 *arsM* (Arsenite methyltransferase)基因表達量，而 *arsM* 係微生物甲基化能力的重要相關基因。此外，該研究中隨水稻栽培天數推演，控制組與添加稻草組孔隙水甲基砷物種濃度的差距也隨之縮小，本研究亦有相似之現象，但與該研究比較，拌入新鮮早苗蓼比施用稻草對孔隙水性質的影響更為短效。本研中孔隙水砷物種在水稻栽培終期(移植後第 54 天) 時，有無翻耕早苗蓼兩處理之孔隙水有機砷物種含量差異不大。此差異可能源自新鮮早苗蓼與稻草碳氮比不同。碳氮比低者之於微生物較容易分解，反之較不易分解，稻草比一般綠肥作物、禽畜糞便屬碳氮比偏高的有機質來源(蘇,1995;吳,2013)，而本研究拌入新鮮早苗蓼之碳氮比根據蘇(1995)研究約為 25，稻草碳氮比一般約在 50-60(蘇,1995;吳,2013)。在水稻栽培終期(移植後第 54 天)，各處理孔隙水砷物種均以無機型態之三價砷、五價砷為主，此可能與栽培過程中氧化還原電位逐漸提升相關，因為還原狀態相較於氧化狀態更利於甲基砷物種形成 (Frohne, et al., 2011)。再者，儘管目前研究對於浸水狀態或曝氣狀態較有利於砷物種揮發尚無定論，但仍有研究發現濕地土壤會排放揮發性砷物種 (Vriens et al., 2014)，由此，本研究中各土壤孔隙水砷物種在栽培末期均以無機砷物種為主也可能與單甲基砷、雙甲基砷物種的揮發相關。孔隙水有機砷物種的提升說明翻耕早苗蓼可能提高水稻植體有機砷物種比例，但本研究結果也發現，除了關渡低砷與淇武蘭低砷土壤，有翻耕早苗蓼處理比無翻耕早苗蓼處理在孔隙水檢出較多有機砷物種，同時也檢出較多無機砷物種。而翻耕早苗蓼促進更



多無機砷釋出從水稻栽培初期(移植後第 0 天)延續至水稻栽培末期(移植後第 54 天)。翻耕早苗蔘雖可提高孔隙水有機砷物種，使之有提高水稻植體有機砷物種比例的可能;但孔隙水無機砷物種的提升卻說明翻耕早苗蔘可能造成對水稻植體形成砷毒害。再者，翻耕早苗蔘在各土壤皆提高孔隙水有機砷物種、促進孔隙水無機砷物種釋出，但在土壤質地為黏土的關渡土壤有/無翻耕早苗蔘的差異比土壤質地為壤土的菜公厝土壤、坵壤土的洪武蘭土壤低，此差異可能與土壤質地相關，因為土壤質地與有機質分解速率相關，黏粒含量多，有機質分解較慢;砂粒含量多，有機質分解較快。



表十、關渡低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ; +PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 10. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in GdL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

As Species	As concentration in porewater (ppb)			
	0 DAT		54 DAT	
	GdL(-PL)	GdL(+PL)	GdL(-PL)	GdL(+PL)
As(III)	N.D.	N.D.	5.72 ± 0.90	2.74 ± 0.47
DMA	N.D.	0.99 ± 0.16	N.D.	N.D.
MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As(V)	13.35 ± 3.08	11.19 ± 3.08	18.33 ± 1.47	20.73 ± 1.72



表十一、關渡高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 11. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in GdH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

	As concentration in porewater (ppb)			
	0 DAT		54 DAT	
	GdH(-PL)	GdH(+PL)	GdH(-PL)	GdH(+PL)
As(III)	N.D.	0.99 ± 0.13	337.64 ± 241.58	1230.97 ± 44.03
DMA	N.D.	1.46 ± 0.50	N.D.	N.D.
MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As(V)	73.09 ± 55.98	50.95 ± 25.29	73.42 ± 82.71	193.52 ± 45.34



表十二、菜公厝低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 12. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in CIL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

As concentration in porewater (ppb)				
	0 DAT		54 DAT	
	CIL(-PL)	CIL(+PL)	CIL(-PL)	CIL(+PL)
As(III)	N.D.	2.08 ± 2.95	224.51 ± 91.86	1246.95 ± 417.61
DMA	N.D.	18.46 ± 8.08	22.46 ± 0.76	19.31 ± 27.31
MMA	N.D.	N.D.	N..D.	N..D.
As(V)	45.48 ± 7.58	765.36 ± 129.08	204.26 ± 94.64	273.76 ± 106.35



表十三、菜公厝高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 13. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in CIH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

As concentration in porewater (ppb)				
	0 DAT		54 DAT	
	CIH(-PL)	CIH(+PL)	CIH(-PL)	CIH(+PL)
As(III)	N.D.	5.53 ± 2.41	166.09 ± 44.37	686.96 ± 59.72
DMA	0.13 ± 0.06	16.67 ± 6.37	17.78 ± 2.91	N.D.
MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As(V)	24.14 ± 9.32	237.50 ± 175.36	103.71 ± 7.25	110.98 ± 11.67



表十四、淇武蘭低砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ; +PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 14. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in CaL soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)

As concentration in porewater (ppb)				
	0 DAT		54 DAT	
	CaL(-PL)	CaL(+PL)	CaL(-PL)	CaL(+PL)
As(III)	0.04 ± 0.003	N.D.	44.98 ± 44.09	19.91 ± 0.22
DMA	N.D.	1.31± 0.21	2.34 ± 3.31	2.29 ± 1.09
MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As(V)	18.22 ± 3.16	5.16 ± 2.21	39.26 ± 26.74	11.24 ± 24.83



表十五、淇武蘭高砷土壤水稻栽培期間移植後第 0 天與第 54 天土壤孔隙水砷物種比例 (-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)

Table 15. Arsenic species distribution of porewater on 0 and 54 DAT(Day after transplanting) in CaH soil (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)


As concentration in porewater (ppb)				
	0 DAT		54 DAT	
	CaH(-PL)	CaH(+PL)	CaH(-PL)	CaH(+PL)
As(III)	0.85 ± 0.34	17.66± 9.44	347.64 ± 183.98	1365.56 ± 525.61
DMA	2.32 ± 0.94	151.19± 67.97	2.34 ± 3.31	14.87 ±21.04
MMA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As(V)	89.63 ± 26.14	325.89 ± 186.67	110.32 ± 156.02	317.88 ± 48.26



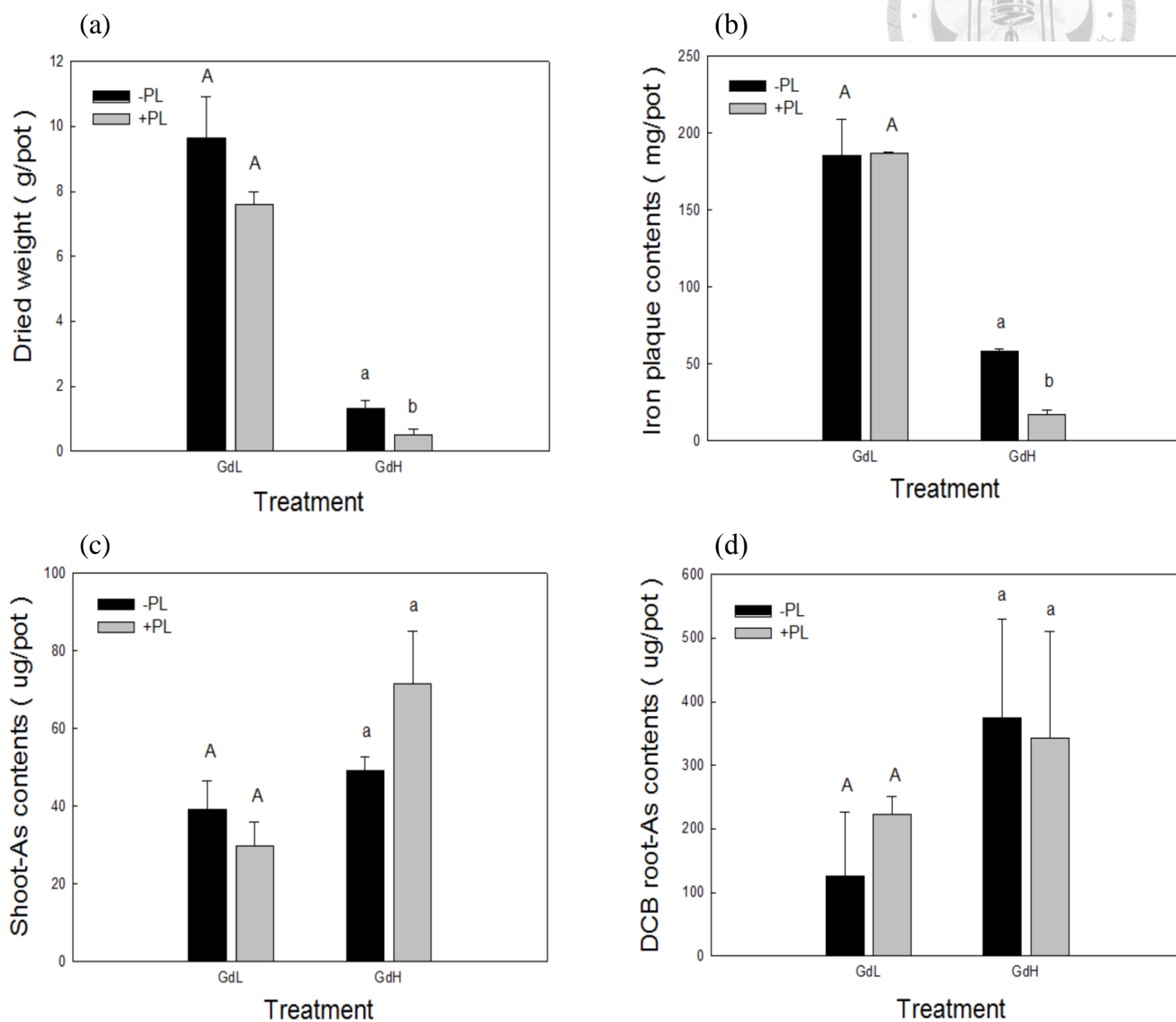
3.7 水稻植體分析

本研究受植體生質量影響甚劇，因此數據呈現均會以總吸收量、總量表示而不是以濃度呈現。此外過往研究已知，穀粒砷含量與水稻植體地上部的傳輸行為關係密切。Duan et al.(2011)的研究發現抑制水稻葉片植物螯合素(Phytochelatins, PCs)生成伴隨穀粒砷含量提高。PCs在目前研究被定位為水稻植體內固定砷阻止其運輸至植體其他胞器的多肽鏈分子。同位素、同步輻射、主成分分析等相關研究也都直接或間接證實水稻地上部節間存在儲存、固定砷的行為，且此與傳輸至穀粒的砷含量具有良好相關性 (Chen et al., 2015; Feng et al., 2017; Zhao, et al., 2011)。本研究試驗排程未達結穗期，因此植體砷總吸收量均會以地上部砷總吸收量進行討論，以求預測不同處理間穀粒砷含量的差別。

在關渡系土壤中，低砷土壤拌入早苗蓼對水稻植體生質量無顯著影響，高砷土壤則在拌入早苗蓼後生質量受到顯著抑制 (圖二十(a))。目前已知鐵膜形成是為阻擋砷進入水稻植體的重要機制 (Syu et al., 2013)，且早苗蓼拌入之處理同時促進砷、鐵從土壤膠體釋出至溶液相已在前述孔隙水分析得到驗證，即拌入早苗蓼雖有可能提高水稻植體砷有效性，但也可能因為促進鐵氧化物還原釋出使水稻根部有機會形成更多鐵膜並阻擋砷進入水稻植體。圖二十(b)為關渡系土壤各處理水稻根部鐵膜總量，其中在關渡低砷土壤，鐵膜總量無顯著差異，在關渡高砷土壤，鐵膜總量以無早苗蓼拌入處理 > 早苗蓼拌入處理，顯示早苗蓼拌入處理在關渡土壤未如預期促進更多鐵膜生成。圖二十(c)為關渡土壤各處理水稻地上部砷總吸收量，在關渡低砷土壤中，拌入早苗蓼對地上部砷總吸收量無顯著影響；在關渡高砷土壤中，地上部砷總吸收量以拌入早苗蓼處理 > 無早苗蓼拌入之處理，與鐵膜生成量趨勢相反，即鐵膜生成量較少者所對應地上部砷吸收量較高，惟差異在統計上並不顯著。關渡系土壤各處理根部鐵膜-砷抽出總量如圖二十(d)，本數據




標準誤差大，因此數據給予量的資訊不利說明各處理間鐵膜吸持砷總量的差異乃至差異對水稻砷有效性的影響，但可確認鐵膜在本實驗仍有阻擋砷進入植體的效應存在，因為鐵膜-砷抽出量平均約為地上部砷總吸收量的五倍。在關渡低砷土壤中，翻拌早苗蓼處理不會提高水稻砷有效性也不會抑制生質量。在關渡高砷土壤中翻耕早苗蓼顯著抑制生質量，且鐵膜生成量以無早苗蓼拌入處理 > 早苗蓼拌入處理，同時地上部砷吸收量以生成較多鐵膜的無早苗蓼拌入處理較少，拌入早苗蓼處理鐵膜較少對應較高的地上部砷吸收量。在關渡高砷土壤中，以孔隙水分析結果而言，拌入早苗蓼處理應形成更多根部鐵膜，然水稻根部鐵膜鐵萃取結果顯示，拌入早苗蓼未促進更多鐵膜生成，此應與植體生質量受到抑制相關，而砷毒害可能為生質量降低的原因之一。

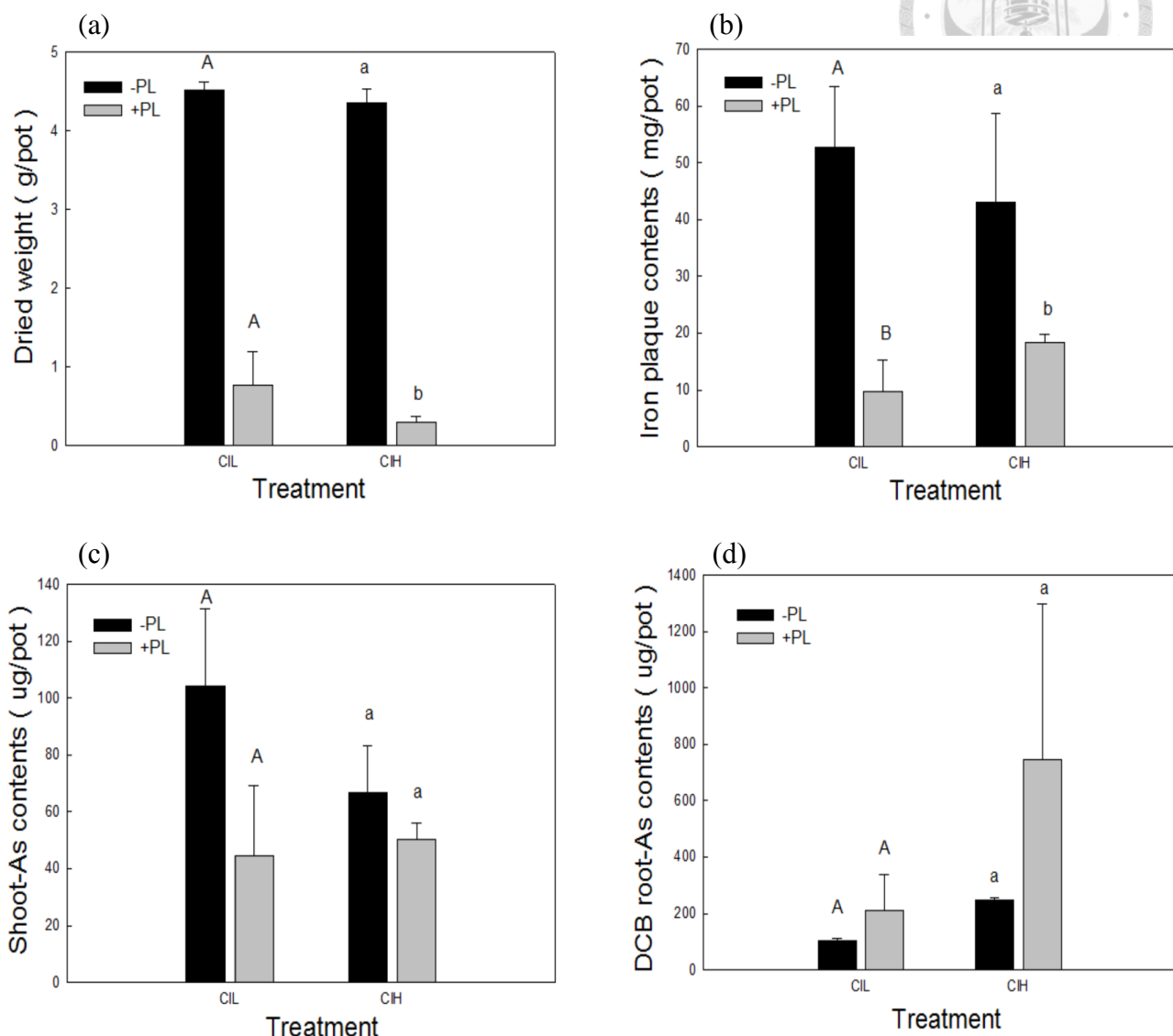


圖二十、關渡低砷與高砷土壤中水稻植體分析 (a)生質量(b)鐵膜生成量(c)地上部總砷吸收量(d)根部鐵膜-砷吸持量(-PL:無翻拌早苗蔦處理 ; +PL:有翻拌早苗蔦處理)

Figure 20. Rice seedlings analysis in Guandu soil (a)Biomass (b)Iron plaque contents (c) Arsenic contents in shoot(d) Arsenic contents on iron plaques (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)




在菜公厝系土壤中，拌入早苗蓼後水稻生質量明顯受到抑制(圖二十一(a));此趨勢也連帶影響鐵膜生成量，以拌入早苗蓼處理 < 無早苗蓼拌入處理(圖二十一(b))，地上部砷總吸收量在翻耕早苗蓼後下降但差異不顯著(圖二十一(c))。菜公厝系土壤各處理根部鐵膜-砷抽出總量如圖二十一(d)，鐵膜-砷抽出量為地上部砷吸收量的三至四倍。以上說明於菜公厝土壤中翻耕早苗蓼，會因為砷毒害發生在前，影響生質量乃至鐵膜生成量;地上部砷吸收量在翻耕早苗後降低，但實為生質量降低所致。孔隙水鐵、砷濃度分析與孔隙水鐵、砷濃度相關性分析顯示，翻耕早苗蓼促進土壤鐵、砷釋出，但砷的釋出卻不僅來自鐵氧化物還原溶解，非特異性吸持砷劃分也可能為砷釋出的來源。菜公厝土壤為鐵氧化物-砷劃分較少、非特異性砷劃分較多的土壤，因此，翻耕早苗蓼後，與鐵氧化物-砷劃分較多、非特異性砷劃分較少的關渡土壤相比，可能更容易促進砷釋出。以土壤質地而言，菜公厝土壤為砂粒含量較高的壤土，有機質分解通常較快，亦可能因此使翻耕早苗蓼後砷有效性提高的反應更顯著。

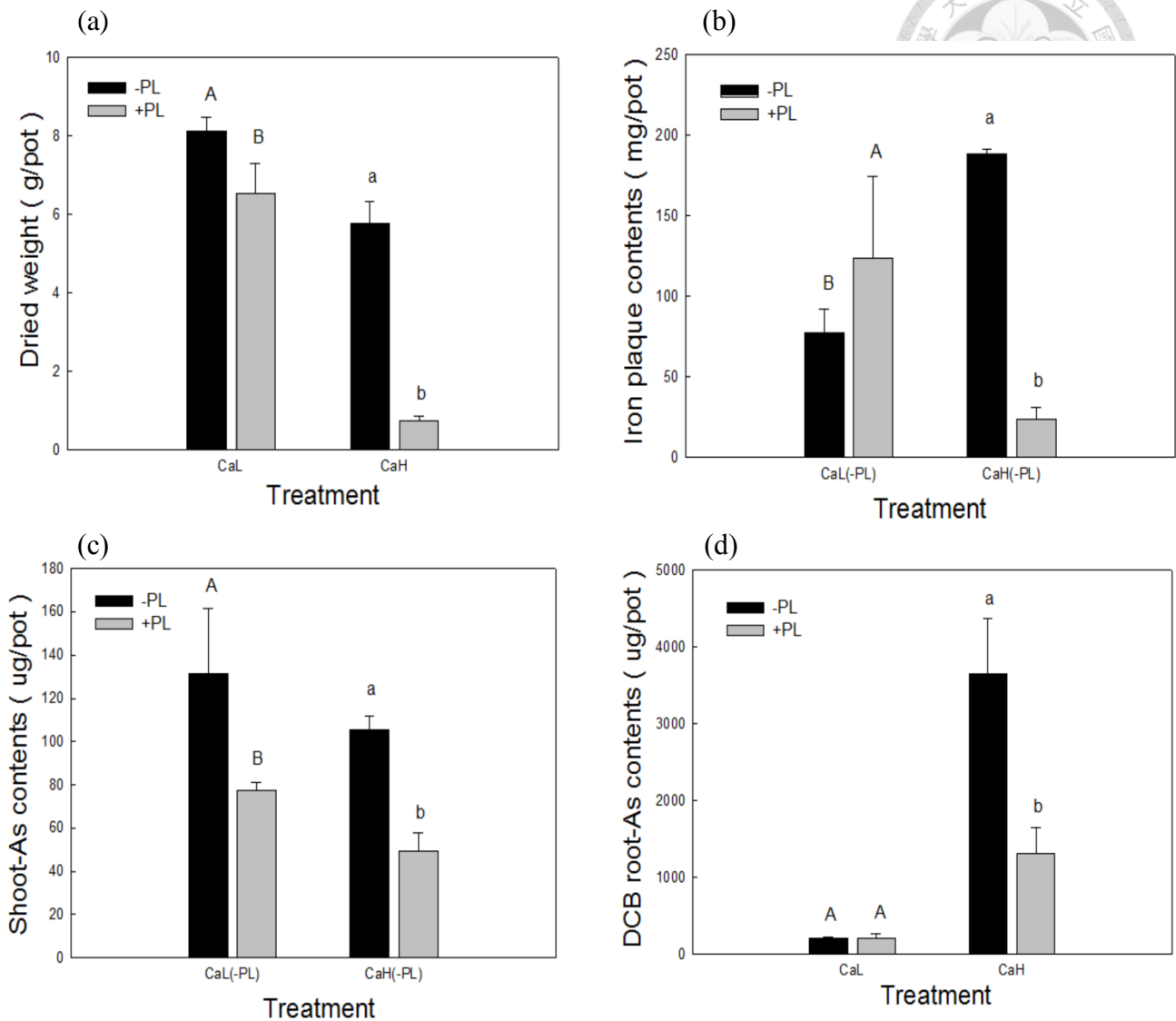


圖二十一、菜公厝低砷與高砷土壤中水稻植體分析 (a)生質量(b)鐵膜生成量(c)地上部總砷吸收量(d)根部鐵膜-砷吸持量(-PL:無翻拌早苗蔦處理 ;+PL:有翻拌早苗蔦處理)

Figure 21. Rice seedlings analysis in Chaikongtso soil (a)Biomass (b)Iron plaque contents (c) Arsenic contents in shoot(d) Arsenic contents on iron plaques (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)




在淇武蘭系土壤中，低砷土壤拌入早苗蓼後生質量受到抑制(圖二十二(a))，鐵膜生成量(圖二十二(b))以拌入早苗蓼處理 $>$ 無早苗蓼拌入處理，地上部砷總吸收量以拌入早苗蓼處理 $<$ 無早苗蓼拌入處理(圖二十二(c))，即拌入早苗蓼在淇武蘭低砷土壤中有促進鐵膜生成之效應，且此效應可能顯著降低地上部砷總吸收量。然鐵膜-砷抽出量(圖二十二(d))顯示，淇武蘭低砷土壤並未因鐵膜生成量較多而固定較多的砷，有無翻耕早苗蓼的鐵膜-砷抽出量在統計上差異不顯著。在淇武蘭低砷土壤中，拌入早苗蓼雖抑制植體生質量，但其 0.05M 硫酸銨土壤砷抽出量僅 0.028 mg/kg，此應非砷毒害所致，且孔隙水分析顯示翻耕早苗蓼未顯著提高淇武蘭低砷土壤孔隙水砷濃度。於淇武蘭高砷土壤拌入早苗蓼後水稻植體生質量明顯受到抑制(圖二十二(a))。鐵膜生成量以拌入早苗蓼處理 $<$ 無早苗蓼拌入處理(圖二十二(b))，地上部砷總吸收量以拌入早苗蓼處理 $<$ 無早苗蓼拌入處理(圖二十二(c))。鐵膜-砷抽出量(圖二十二(d))則以拌入早苗蓼處理 $>$ 無早苗蓼拌入處理，此應與生質量受抑制相關。在淇武蘭高砷土壤中，砷為額外添加而來，土壤非特異性砷劃分較多，使拌入早苗蓼處理促進砷釋出的效應更為顯著，同菜公厝土壤，植體砷毒害發生在前，而觀察到生質量、鐵膜生成量、地上部砷總吸收量皆顯著小於淇武蘭高砷土壤無早苗蓼拌入處理。



圖二十二、淇武蘭低砷與高砷土壤中水稻植體分析(a)生質量(b)鐵膜生成量(c)地上部總砷吸收量(d)根部鐵膜-砷吸持量 (-PL:無翻拌早苗蓼處理 ; +PL:有翻拌早苗蓼處理)

Figure 22. Rice seedlings analysis in Guandu soil (a)Biomass (b)Iron plaque contents (c) Arsenic contents in shoot t(d) Arsenic contents on iron plaques (-PL: without plowing black heart ; +PL: plowing black)



早苗蓼翻耕在關渡低砷、淇武蘭低砷土壤未造成植體砷毒害;在關渡高砷、菜公厝、淇武蘭高砷土壤則有明顯砷毒害。關渡低砷、淇武蘭低砷土壤屬土壤質地黏粒含量較多、非特異性吸持砷少的土壤，質地使有機質分解速率較慢，即便有促進砷釋出、砷有效性提高的效應，但在本實驗時間尺度之下未造成毒害。砷有效性提高的原因不僅鐵氧化物還原溶解的促進，因此非特異性吸持砷少的土壤在早苗蓼翻耕處理之下提高砷有效性的效應也因此相對不顯著。關渡高砷、菜公厝、淇武蘭高砷土壤屬土壤質地砂粒含量較多或非特異性吸持砷較多的土壤，質地使有機質分解速率較快，促進砷釋出、砷有效性提高的效應顯著且在本實驗時間尺度之下產生顯著砷毒害，因砷毒害進而導致生質量不佳連帶也降低鐵膜生成量、地上部砷吸收量。非特異性吸持砷劃分較多則可能因有機質與砷競爭吸附位相使砷有效性提高的效應更為顯著。


此外，鐵膜在本試驗中有固定砷的功能但並未因此降低地上部砷吸收量。除了毒害效應而使多數處理鐵膜生成量與地上部總吸收量的關聯不如預期，組成鐵膜的多種鐵氧化物對砷吸附容量不同(Dixit & Hering, 2003)、栽培土壤性質不同使鐵膜上的鐵氧化物組成不同(楊，2017)，皆可能是鐵膜生成量與地上部總吸收量難以相互解釋的另一原因，即早苗蓼拌入也可能影響鐵膜組成，但本研究並未提出證據證實。



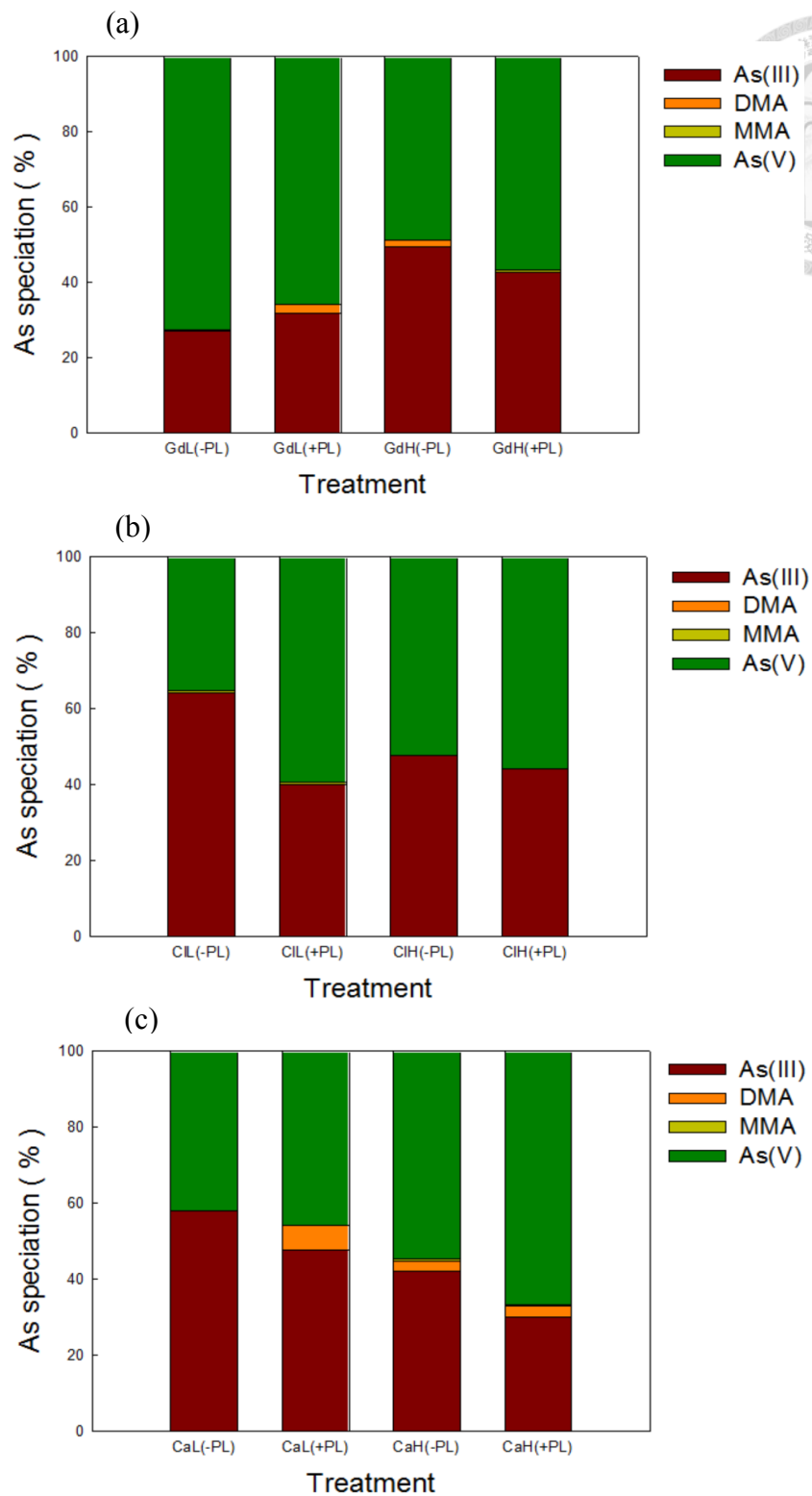
3.8 水稻植體砷物種分布

尚未有研究指出非基因轉殖水稻植體具甲基化砷的能力，因此，目前仍認定水稻植體中甲基砷物種如單甲基砷、雙甲基砷由土壤微生物作用而來 (Panda et al., 2010; Tang et al., 2016; Verma et al., 2018)，本研究水稻植體砷物種分析與孔隙水砷物種分析在各處理中均能相互說明，在黏粒含量較多、非特異性砷劃分少的土壤如關渡低砷、淇武蘭低砷土壤，有機質雖分解較慢，但翻耕早苗蔦仍提高孔隙水有機砷物種比例，亦提高水稻植體有機砷物種比例，且不致造成砷毒害。在砂粒含量較多或非特異性砷劃分多的土壤如關渡高砷、菜公厝、淇武蘭高砷土壤，有機質分解較快，翻耕早苗蔦顯著提高孔隙水有機砷物種比例，但同時因土壤砷移動性顯著提高所致明顯砷毒害，水稻植體有機砷物種比例並未顯著提高。


關渡土壤中各處理水稻植體砷物種分布百分比如圖二十三(a)，關渡低砷土壤有/無拌入早苗蔦處理均以無機砷為主要砷物種，且均以五價砷 > 三價砷。無拌入早苗蔦處理有少量雙甲基砷，有拌入早苗蔦處理比無拌入早苗蔦處理之雙甲基砷更高，單甲基砷在兩處理之下皆低於偵測極限。關渡高砷土壤趨勢與低砷土壤相似，惟無拌入早苗蔦處理有檢出雙基砷物種，有拌入早苗蔦處理則有微量單甲基砷物種。拌入早苗蔦處理在關渡低砷土壤中可提高甲基砷物種比例，在關渡高砷土壤中拌入早苗蔦處理甲基砷物種含量反而較低，且關渡高砷無早苗蔦拌入之處理仍有甲基砷物種(雙甲基砷)。以孔隙水砷物種分析代表土壤境況與水稻植體砷物種分布比對可知，低砷無早苗蔦拌入、低砷拌入早苗蔦、高砷無早苗蔦拌入、高砷拌入早苗蔦四種處理於移植後第 0 天孔隙水砷物種皆有檢出甲基砷物種;水稻植體分析也分別有檢出雙甲基砷、單甲基砷，僅在比例上有所不同。在關渡低砷土壤中拌入早苗蔦可提高水稻地上部有甲基砷物種含量且生質量無被抑制之現象。關渡高砷土壤反而以不拌入早苗蔦的水稻植體有較多甲基砷物種。菜公厝系



土壤中各處理水稻植體砷物種分布百分比如圖二十三(b)，低砷土壤中有/無拌入早苗蓼處理均以無機砷為主要砷物種，拌入早苗蓼處理三價砷、五價砷比例接近;無早苗蓼拌入處理以三價砷 > 五價砷。此外，在菜公厝低砷土壤中，有/無拌入早苗蓼處理均有檢出微量單甲基砷。菜公厝高砷土壤有/無拌入早苗蓼處理，水稻植體砷物種均以無機砷為主，其中三價砷、五價砷比例接近。有拌入早苗蓼處理有檢出微量單甲基砷，無早苗蓼拌入則未檢出單甲基砷、雙甲基砷。以菜公厝土壤而言，拌入早苗蓼並無提高有機砷物種之效應且須考慮生質降低、砷毒害之風險。淇武蘭系土壤中各處理水稻植體砷物種分布百分比如圖二十三(c)，淇武蘭低砷土壤有/無拌入早苗蓼處理均以無機砷為主要砷物種，三價砷、五價砷比例接近，其中有拌入早苗蓼處理相較於無拌入早苗蓼處理明顯多了雙甲基砷，單甲基砷則低於偵測極限。淇武蘭高砷土壤有/無拌入早苗蓼處理皆以無機砷為主要砷物種，其中有拌入早苗蓼處理，三價砷、五價砷比例接近;無拌入早苗蓼處理以五價砷 > 三價砷。有/無拌入早苗蓼處理皆檢出雙甲基砷。在淇武蘭低砷土壤中拌入早苗蓼可提高水稻地上部有機砷物種含量，在淇武蘭高砷土壤拌入早苗蓼則無此現象。



圖二十三、水稻植體砷物種分析 (a)關渡低砷與高砷土壤(b)菜公厝低砷與高砷土壤(c)淇武蘭低砷與高砷土壤 (-PL:無翻拌早苗蔴處理 ; +PL:有翻拌早苗蔴處理)
 Figure 23. Arsenic species distribution of rice seedlings in (a) Guandu (b) Chaikongtso (c) Chiwulan soil



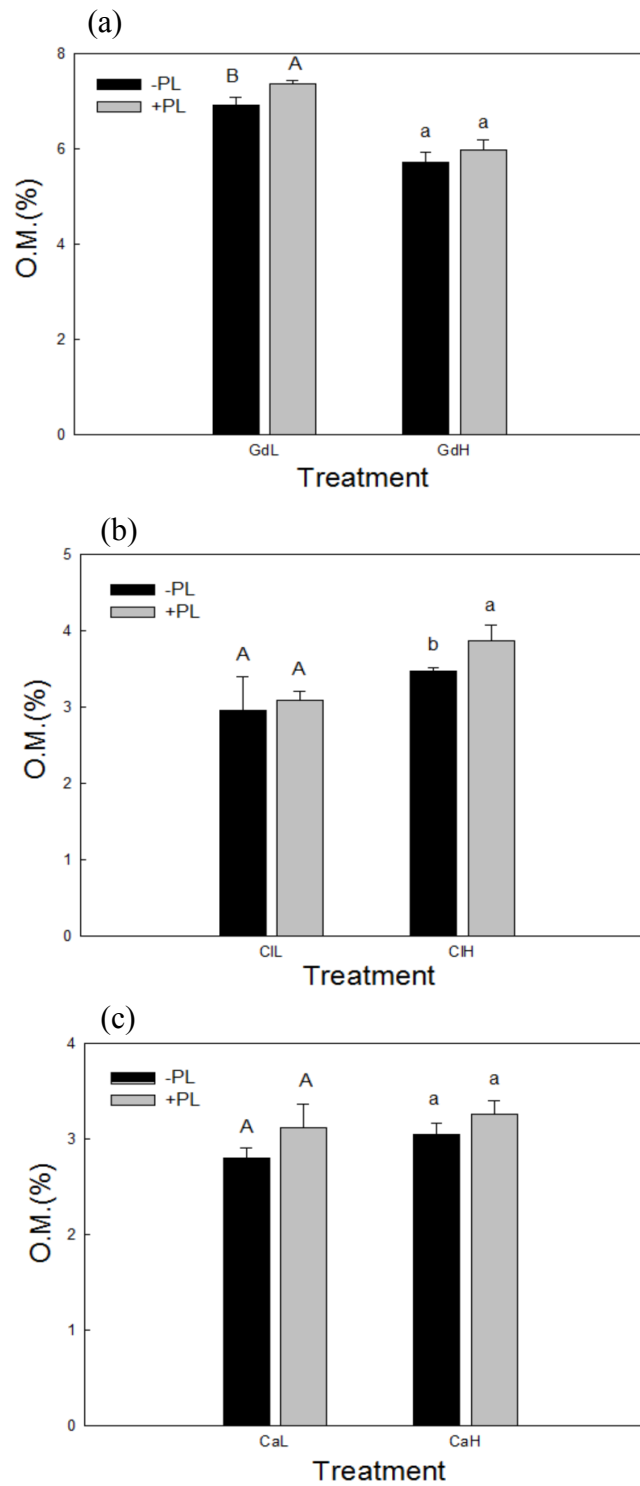
在關渡低砷與淇武蘭低砷土壤可以翻耕早苗蓼作為提高植體有機砷物種比例的田間操作，因為提高植體有機砷物種比例的同時未造成砷有效性顯著提高。近來有益多研究鑑定出甲基化砷的相關菌種(Reid et al., 2017; Zhai et al., 2017)，印證微生物族群種類對甲基化砷的重要性。其中 Zhai et al. (2017)的研究發現豬糞堆肥隨著發酵時間增加堆肥中雙甲基砷的比例增加，此增加也與 *arsM* 基因表達量具良好正相關性，即豬糞堆肥中具有甲基化砷微生物菌相存在; Yang et al. (2018)的研究則直接指出在土壤添加稻稈後水稻植體砷甲基化比例與 *arsM* 基因表達量的良好正相關性。以上揭示拌入早苗蓼可能也有類似效應存在於關渡低砷土壤與淇武蘭低砷土壤，然本研究未進行拌入早苗蓼後土壤菌相之鑑定。在菜公厝低砷與關渡高砷、菜公厝高砷、淇武蘭高砷則沒有如預期因早苗蓼拌入而提高有機砷物種比例。將上述各處理的孔隙水砷物種分析與植體砷物種分析比對後，先將微生物菌相造成甲基砷物種比例降低從成因排除，因為孔隙水中仍有有機砷物種。砷濃度高低確實會影響與砷在土壤中型態轉變相關之微生物菌相 (Xiao et al., 2016; H. Ye et al., 2017)，但本研究沒有進行菌落鑑定或基因表達量分析，因此不就微生物菌相推測成因。孔隙水中有有機砷物種，但此有機砷物種因未知原因而未被水稻植體吸收，或僅有極少量被吸收。未被吸收的原因可概略分為植體本身生化代謝反應改變或土壤膠體有其他反應使甲基砷形成不易被植物利用的型態。前者從生質量下降、地上部砷總吸收量下降可間接說明;而生質量下降的原因則須有需有其他植體營養元素分析或植體生化代謝指標的相關分析結果方能完整說明。楊(2017)曾觀察到砷在土壤溶液當中有再吸附之行為;另有研究顯示，雙甲基砷因帶有兩個烷基、較為龐大的分子結構形成的立體位障，在針鐵礦、水鐵礦的等溫吸附試驗中相較於無機砷、單甲基砷屬於親和力較差的砷物種(Lafferty & Loeffert, 2005);也有研究發現單甲基砷、雙甲基砷因烷基造成的立體位障以及結構極性較差，相較五價砷較不易被鋁氧化物吸附(Shimizu et al., 2010)。概括而論，甲基砷物種相較於無機砷而言比較不易有再吸附現象。另外從孔隙水砷物種分布結果與

Eh 監測結果可知，整個土壤化學條件應趨向不利於甲基砷物種存在(Sharma & Sohn, 2009)，因此推測菜公厝低砷與關渡高砷、菜公厝高砷、洪武蘭高砷土壤植體中甲基砷物種未被提高可能並非土壤溶液中沒有形成甲基砷物種，而是水稻植體吸收量少，吸收量少的推測地上部砷總吸收量下降的現象可相互說明。



3.9 栽培後土壤有機質含量分析

鑒於本研究中關渡高砷、淇武蘭高砷無早苗蔘拌入處理的水稻植體砷仍分別有 1.53%、3.26% 為有機砷物種，因此將栽培後收集的土壤以濕式氧化法定量有機質含量，比較有無拌入早苗蔘對土壤有機質含量之影響。無論有無拌入早苗蔘，土壤有機質含量相較未經任何處理進行之土壤有機質含量來得高；再者，與無拌入早苗蔘處理相比，所有土壤均已拌入早苗蔘處理提高土壤有機質含量(圖二十四)。即便如此，關渡高砷、淇武蘭高砷無早苗蔘拌入處理相較有拌入早苗蔘處理卻有較高比例的甲基砷物種。此現象說明一則可能有拌入早苗蔘處理土壤中有甲基砷物種，但甲基砷可能未被吸收或僅被微量吸收；二則土壤有機質含量多寡未必能與土壤有機砷物種如甲基砷物種含量多寡相解釋。Li et al.(2018)研究指出大豆植株殘體、汙水底泥、花生殼、稻稈燒結而成之生物炭因為其有機質組成不同而對水稻植體砷有效性有不同影響，其中效果最顯著降低水稻植體砷含量者為稻稈在 350°C 下燒結而成生物炭處理；最顯著降低水稻植體無機砷比例者為大豆植株殘體在 350°C 下燒結而成生物炭處理。該研究並未就生物炭官能基特性與砷有效性之關聯歸納結論，但從激發光-螢光矩陣分析(Excitation/Emission Matrix, EEM)圖譜可見稻稈在 350°C 下燒結而成生物炭、大豆植株殘體在 350°C 下燒結而成生物炭均屬微生物副產物、帶有苯環結構蛋白質組成兩劃分較多之有機質。由此，有機質組成對甲基化砷效率的重要性可能大於有機質含量。



圖二十四、栽培後土壤有機質含量 (a)關渡低磷與高磷土壤(b)菜公厝低磷與高磷土壤(c)淇武蘭低磷與高磷土壤 (-PL:無翻拌早苗蔦處理 ;+PL:有翻拌早苗蔦處理)

Figure 24. Organic matter content in (a) Guandu (b) Chaikongtso (c) Chiwulan soil after incubation under flooded condition

第四章、結論



早苗蓼盆栽試驗顯示，土壤砷有效性高不會抑制早苗蓼生質量，然早苗蓼植體砷吸收量比一般水稻植體砷含量稀少，因此，在本研究中早苗蓼植體無法藉由植體累積大量砷或根部鐵膜吸持大量砷而生物固定土壤砷。田間容水量之下栽種早苗蓼因土壤砷移動性低使早苗蓼即便對砷有耐受度，仍無法有顯著固定土壤砷的效果，但同時說明田間容水量之下栽種並翻耕早苗蓼至土壤中不會有植體吸持砷再釋出提高下一期水稻砷有效性之風險。水稻盆栽試驗土壤 pH、Eh 監測顯示翻耕早苗蓼對 pH、Eh 無顯著影響，其中 Eh 未如預期降低。土壤孔隙水鐵、砷濃度分析顯示，拌入早苗蓼可促進鐵氧化物還原溶解，促進鐵、砷釋出，但此現象以壤土的菜公厝土壤最顯著，應與其土壤質地砂粒含量較高、有機質分解較快相關。土壤孔隙水鐵、砷濃度相關性分析顯示，拌入早苗蓼促進的砷釋出效應，除了鐵還原溶解，有機質競爭非特異性吸持位相也可能是拌入早苗蓼促進更多砷釋出的機制之一。土壤孔隙水砷物種分析則觀察到拌入早苗蓼可提高甲基砷物種之比例，但同時也促進更多無機砷物種釋出。水稻植體分析顯示，在黏粒含量較高、非特異性吸持砷少的土壤如關渡低砷、淇武蘭低砷，因土壤質地使有機質分解較慢，翻耕早苗蓼雖有促進砷釋出的現象但不致造成明顯毒害，同時植體有機砷物種比例提高，可作為提高水稻有機砷物種比例的田間操作。在砂粒含量較高或非特異性吸持砷多的土壤如關渡高砷、菜公厝土壤、淇武蘭高砷土壤，因顯著砷毒害而不建議以翻耕早苗蓼做為提高水稻植體有機砷物種比例的田間操作。其一是土壤質地使有機質分解較快，翻耕早苗蓼雖提高孔隙水有機砷物種比例同時有大量砷釋出造成毒害。再者，非特異性吸持砷劃分多的土壤，除了因促進鐵氧化物還原溶解使砷釋出，有機質與砷競爭吸附位相也可能是促進砷釋出的重要機制，使之對翻耕早苗蓼造成砷移動性提高的效應比非特異性吸持砷劃分少的土壤顯著。

第五章、參考文獻



吳正宗、陳仁炫 (2006)。綠肥作物栽培利用手冊(第一版)。行政院農委會農糧署

行政院環保署環境檢驗所 (2012)。土壤及底泥水分含量測定方法-重量法。

(NIEA S280.62C)

行政院環保署環境檢驗所 (2015)。土壤中重金屬檢測方法-微波輔助-王水消化法。

(NIEA S280.62C)

陳梅桂。2012。土壤性質與水稻品種對鐵膜的生成與水稻吸收砷之影響。國立台灣大學農業化學系碩士論文

吳佩蓉。2013。添加不同有機質材至砷汙染土壤中對土壤溶液砷濃度及水稻幼苗砷吸收量之影響。國立台灣大學農業化學系碩士論文

許健輝。2014。水稻品種及根部鐵膜對關渡平原土壤中植體砷累積及物種之影響。國立台灣大學農業化學系博士論文

楊圃臺。2017。關渡和平鎮土壤的砷有效性在水稻生長期間變化之機制。國立台灣大學農業化學系碩士論文

蘇育菽 (1995)。水稻田用早苗蓼作為綠肥之研究。未出版之博士論文，國立臺灣大學農業化學研究所，台北市。



Althobiti, R. A., Sadiq, N. W., & Beauchemin, D. (2018). Realistic risk assessment of arsenic in rice. *Food Chem*, 257, 230-236. doi:10.1016/j.foodchem.2018.03.015

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. doi:10.1021/es9022738

Byrne, A. R., Slejkovec, Z., Stijve, T., Fay, S. L., Gossler, W., Gailer, J. S. & Irgolic, K. J. (1995). Arsenobetaine and Other Arsenic Species in Mushroom. *Appl Organomet Chem*, 9, 305-313. doi: 10.1002/aoc.590090403

Chen, C., Huang, K., Xie, W. Y., Chen, S. H., Tang, Z., & Zhao, F. J. (2017). Microbial Processes Mediating the Evolution of Methylarsine Gases from Dimethylarsenate in Paddy Soils. *Environ Sci Technol*, 51, 13190-13198. doi:10.1021/acs.est.7b04791

Chen, Y., Moore, K. L., Miller, A. J., McGrath, S. P., Ma, J. F., & Zhao, F. J. (2015). The role of nodes in arsenic storage and distribution in rice. *J Exp Bot*, 66, 3717-3724. doi:10.1093/jxb/erv164

Chiang, K. Y., Lin, K. C., Lin, S. C., Chang, T. K., & Wang, M. K. (2010). Arsenic and



lead (beudantite) contamination of agricultural rice soils in the Guandu Plain of northern Taiwan. *J Hazard Mater*, 181, 1066-1071.

doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.123

Dixit, S. & Hering, J. G. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ Sci Technol*, 37, 4182-4189. doi: 10.1021/es030309t

Duan, G.-L., Hu, Y., Liu, W.-J., Kneer, R., Zhao, F.-J., & Zhu, Y.-G. (2011). Evidence for a role of phytochelatins in regulating arsenic accumulation in rice grain. *Environ Exp Bot*, 71, 416-421. doi:10.1016/j.envexpbot.2011.02.016

Fageria, N. K., Carvalho, G. D., Santos, A. B., Ferreira, E. P. B., & Knupp, A. M. (2011). Chemistry of Lowland Rice Soils and Nutrient Availability. *Commun Soil Sci Plan*, 42, 1913-1933. doi:10.1080/00103624.2011.591467

Feng, X. M., Han, L., Chao, D. Y., Liu, Y., Zhang, Y. J., Wang, R. G., Guo, J. K., Feng, R. W., Xu, Y. M., Ding, Y. Z., Huang, B. Y., & Zhang, G. L. (2017). Ionomic and transcriptomic analysis provides new insight into the distribution and transport of cadmium and arsenic in rice. *J Hazard Mater*, 331, 246-256. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.02.041

Fresno, T., Penalosa, J. M., Santner, J., Puschenreiter, M., Prohaska, T., & Moreno-Jimenez, E. (2016). Iron plaque formed under aerobic conditions efficiently immobilizes arsenic in *Lupinus albus* L roots. *Environ Pollut*, 216, 215-222.

doi:10.1016/j.envpol.2016.05.071



Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R. A., & Du Laing, G. (2011). Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: Impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, 160, 414-424.

doi:10.1016/j.geoderma.2010.10.012

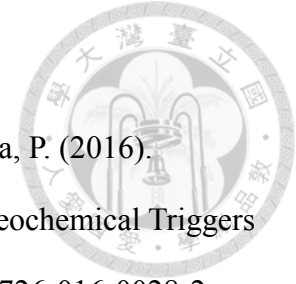
Galloway, J. M., Swindles, G. T., Jamieson, H. E., Palmer, M., Parsons, M. B., Sanei, H., Macumber, A. L., Patterson, R. T., & Falck, H. (2018). Organic matter control on the distribution of arsenic in lake sediments impacted by ~65years of gold ore processing in subarctic Canada. *Sci Total Environ*, 622-623, 1668-1679.

doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.048

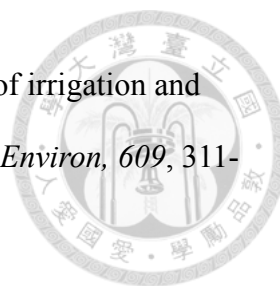
Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size Analysis1. In A. Klute (Ed.), *Methods of Soil Analysis: Part 1—Physical and Mineralogical Methods* (pp. 383-411). Madison, WI: Soil Science Society of America, American Society of Agronomy.

Grüter, R., Meister, A., Schulin, R., & Tandy, S. (2017). Green manure effects on zinc and cadmium accumulation in wheat grains (*Triticum aestivum* L.) on high and low zinc soils. *Plant Soil*, 422, 437-453. doi:10.1007/s11104-017-3486-4

Guo, W., Hou, Y. L., Wang, S. G., & Zhu, Y. G. (2005). Effect of silicate on the growth and arsenate uptake by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings in solution culture. *Plant Soil*, 272(1-2), 173-181. doi:10.1007/s11104-004-4732-0



- Herath, I., Vithanage, M., Bundschuh, J., Maity, J. P., & Bhattacharya, P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Curr Pollut Rep*, 2, 68-89. doi:10.1007/s40726-016-0028-2
- Hettick, B. E., Canas-Carrell, J. E., French, A. D., & Klein, D. M. (2015). Arsenic: A Review of the Element's Toxicity, Plant Interactions, and Potential Methods of Remediation. *J Agric Food Chem*, 63, 7097-7107. doi:10.1021/acs.jafc.5b02487
- Honma, T., Ohba, H., Kaneko-Kadokura, A., Makino, T., Nakamura, K., & Katou, H. (2016). Optimal Soil Eh, pH, and Water Management for Simultaneously Minimizing Arsenic and Cadmium Concentrations in Rice Grains. *Environ Sci Technol*, 50, 4178-4185. doi:10.1021/acs.est.5b05424
- Honma, T., Ohba, H., Kaneko, A., Nakamura, K., Makino, T., & Katou, H. (2016). Effects of soil amendments on arsenic and cadmium uptake by rice plants (*Oryza sativa* L. cv. Koshihikari) under different water management practices. *Soil Sci Plant Nutr*, 62, 349-356. doi:10.1080/00380768.2016.1196569
- Huang, J. H., Ilgen, G., & Fecher, P. (2010). Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains. *J Anal At Spectrom*, 25, 800-802. doi:10.1039/c002306j



Islam, S., Rahman, M. M., Islam, M. R., & Naidu, R. (2017). Effect of irrigation and genotypes towards reduction in arsenic load in rice. *Sci Total Environ*, 609, 311-318. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.111

Jia, Y., Huang, H., Zhong, M., Wang, F. H., Zhang, L. M., & Zhu, Y. G. (2013). Microbial arsenic methylation in soil and rice rhizosphere. *Environ Sci Technol*, 47, 3141-3148. doi:10.1021/es303649v

Munch, J.C., Ottow, J.C.G. (1980). Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxide by bacterial activity. *Soil Sci*, 129, 15-21. doi: 10.1097/00010694-198001000-00004

Joseph, T., Dubey, B., & McBean, E. A. (2015). A critical review of arsenic exposures for Bangladeshi adults. *Sci Total Environ*, 527-528, 540-551. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.05.035

Kanasaki, J., Tanimura, H., & Tanimura, K. (2014). Imaging energy-, momentum-, and time-resolved distributions of photoinjected hot electrons in GaAs. *Phys Rev Lett*, 113, 237401. doi:10.1103/PhysRevLett.113.237401

Lafferty, B. J. & Loeppert, R. H. (2005). Methyl Arsenic Adsorption and Desorption Behavior on Iron Oxides. *Environ Sci Technol*, 39, 2120-2127. doi:10.1021/es048701

Lee, C.-H., Wu, C.-H., Syu, C.-H., Jiang, P.-Y., Huang, C.-C., & Lee, D.-Y. (2016).



Effects of phosphorous application on arsenic toxicity to and uptake by rice seedlings in As-contaminated paddy soils. *Geoderma*, 270, 60-67.

doi:10.1016/j.geoderma.2016.01.003

Li, G., Khan, S., Ibrahim, M., Sun, T. R., Tang, J. F., Cotner, J. B., & Xu, Y. Y. (2018).

Biochars induced modification of dissolved organic matter (DOM) in soil and its impact on mobility and bioaccumulation of arsenic and cadmium. *J Hazard Mater*, 348, 100-108. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.01.031

doi:10.1016/j.jhazmat.2018.01.031

Li, H., Ye, Z. H., Wei, Z. J., & Wong, M. H. (2011). Root porosity and radial oxygen

loss related to arsenic tolerance and uptake in wetland plants. *Environ Pollut*,

159, 30-37. doi:10.1016/j.envpol.2010.09.031

Li, N., Wang, J., & Song, W. Y. (2016). Arsenic Uptake and Translocation in Plants.

Plant Cell Physiol, 57, 4-13. doi:10.1093/pcp/pcv143

Lierop, W.V. (1990). Soil pH and Lime Requirement Determination. In R. L. (Ed.), *Soil*

testing and plant analysis (pp. 80-81). Madison, WI: Soil Science Society of

America.

Limmer, M. A., Mann, J., Amaral, D. C., Vargas, R., & Seyfferth, A. L. (2018). Silicon-

rich amendments in rice paddies: Effects on arsenic uptake and biogeochemistry.

Sci Total Environ, 624, 1360-1368. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.207

Lin, Y. B., Lin, Y. P., Liu, C. W., & Tan, Y. C. (2006). Mapping of spatial multi-scale



sources of arsenic variation in groundwater on ChiaNan floodplain of Taiwan.

Sci Total Environ, 370, 168-181. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.002

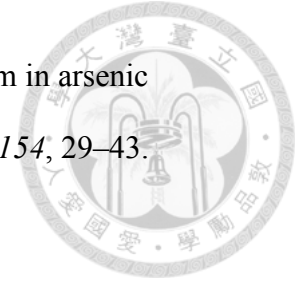
Lin, H. T., Wang, M. C., & Li, G. C. (2002). Effect of Water extract of Compost on the Adsorption of Arsenate by two Calcareous Soils. *Water Air Soil Pollut*, 138, 359-374. doi: 10.1023/A:1015534302225

Liu, W. J., Zhu, Y. G., Hu, Y., Williams, P. N., Gault, A. G., Meharg, A. A., Charnock, J.M., & Smith, F. A. (2006). Arsenic Sequestration in Iron Plaque, Its Accumulation and Speciation in Mature Rice Plants (*Oryza Sativa* L.). *Environ Sci Technol*, 40(18), 5730-5736. doi: 10.1021/es060800v

Ma, R., Shen, J., Wu, J., Tang, Z., Shen, Q., & Zhao, F. J. (2014). Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain. *Environ Pollut*, 194, 217-223. doi:10.1016/j.envpol.2014.08.004

Mckeague, J. A. & Day, J. H. (1966). Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can J Soil Sci*, 46, 13-22.

Matsumoto, S., Kasuga, J., Makino, T., & Arao, T. (2016). Evaluation of the effects of application of iron materials on the accumulation and speciation of arsenic in rice grain grown on uncontaminated soil with relatively high levels of arsenic. *Environ Exp Bot*, 125, 42-51. doi:10.1016/j.envexpbot.2016.02.002



- Meharg, A. A. & Hartley-Whitaker, J. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. (2002). *New Phytol*, 154, 29–43. doi:10.1046/j.1469-8137.2002.00363
- Mehra, O. P. & Jackson, M. L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite – citrate system buffered with sodium bicarbonate. In I. E. (Ed.), *Clays and clays minerals*, (pp317-327). Washington, D.C: Clay Minerals Committee, National Academy of Sciences—National Research Council.
- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments--an emerging remediation technology. *Environ Health Perspect*, 116, 278-283. doi:10.1289/ehp.10608
- Meng, X. Y., Qin, J., Wang, L. H., Duan, G. L., Sun, G. X., Wu, H. L., Chu, C. C., Ling, H. Q., Rosen, B. P., & Zhu, Y. G. (2011). Arsenic biotransformation and volatilization in transgenic rice. *New Phytol*, 191, 49-56. doi:10.1111/j.1469-8137.2011.03743.x
- Minamikawa, K., Takahashi, M., Makino, T., Tago, K., & Hayatsu, M. (2015). Irrigation with oxygen-nanobubble water can reduce methane emission and arsenic dissolution in a flooded rice paddy. *Environ Res Lett*, 10. doi:10.1088/1748-9326/10/8/084012
- Mishra, S., Mattusch, J., & Wennrich, R. (2017). Accumulation and transformation of inorganic and organic arsenic in rice and role of thiol-complexation to restrict

their translocation to shoot. *Sci Rep*, 7, 40522. doi:10.1038/srep40522



Mitra, A., Chatterjee, S., Moogouei, R., & Gupta, D. (2017). Arsenic Accumulation in Rice and Probable Mitigation Approaches: A Review. *Agronomy*, 7. doi:10.3390/agronomy7040067

Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter1. In A. L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (pp. 539-579). Madison, WI: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Niazi, N. K., Singh, B., & Shah, P. (2011). Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy. *Environ Sci Technol*, 45, 7135-7142. doi:10.1021/es201677z

Norton, G. J., Adomako, E. E., Deacon, C. M., Carey, A. M., Price, A. H., & Meharg, A. A. (2013). Effect of organic matter amendment, arsenic amendment and water management regime on rice grain arsenic species. *Environ Pollut*, 177, 38-47. doi:10.1016/j.envpol.2013.01.049

Oyuela Leguizamo, M. A., Fernandez Gomez, W. D., & Sarmiento, M. C. G. (2017). Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands - A review. *Chemosphere*, 168, 1230-1247. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.10.075



Panda, S. K., Upadhyay, R. K., & Nath, S. (2010). Arsenic Stress in Plants. *J Agro Crop Sci*, 196, 161-174. doi:10.1111/j.1439-037X.2009.00407.x

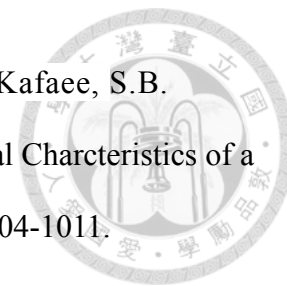
Pinson, S. R. M., Tarpley, L., Yan, W., Yeater, K., Lahner, B., Yakubova, E., Huang, X. Y., Zhang, M., Guerinot, M. L., & Salt, D. E. (2015). Worldwide Genetic Diversity for Mineral Element Concentrations in Rice Grain. *Crop Sci*, 55. doi:10.2135/cropsci2013.10.0656

Rahaman, S., Sinha, A. C., & Mukhopadhyay, D. (2011). Effect of water regimes and organic matters on transport of arsenic in summer rice (*Oryza sativa* L.). *J Environ Sci*, 23, 633-639. doi:10.1016/s1001-0742(10)60457-3

Rahman, M. A., Hasegawa, H., Rahman, M. M., Miah, M. A. M., & Tasmin, A. (2008). Straighthead disease of rice (*Oryza sativa* L.) induced by arsenic toxicity. *Environ Exp Bot*, 62, 54-59. doi:10.1016/j.envexpbot.2007.07.016

Redman, A. D., Macalady, D. L. & Ahmann, D. (2002). Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environ Sci Technol*, 36, 2889-2896. doi:10.1021/es0112801

Reid, M. C., Maillard, J., Bagnoud, A., Falquet, L., Le Vo, P., & Bernier-Latmani, R. (2017). Arsenic Methylation Dynamics in a Rice Paddy Soil Anaerobic Enrichment Culture. *Environ Sci Technol*, 51, 10546-10554. doi:10.1021/acs.est.7b02970



Rostaminia, M., Mahmoodi, S., Gol Sefidi, H. T., Pazira, E. & Kafaei, S.B.

(2011). Study of Reduction-Oxidation Potential and Chemical Characteristics of a Paddy Field During Rice Growing Season. *J Appl Sci*, 11, 1004-1011.

doi:10.3923/jas.2011.1004.1011

Saifullah, Dahlawi, S., Naeem, A., Iqbal, M., Farooq, M. A., Bibi, S., & Rengel, Z.

(2018). Opportunities and challenges in the use of mineral nutrition for minimizing arsenic toxicity and accumulation in rice: A critical review.

Chemosphere, 194, 171-188. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.149

Saint-Jacques, N., Parker, L., Brown, P., & Dummer, Trevor J.B. (2014). Arsenic in

drinking water and urinary tract cancers: a systematic review of 30 years of epidemiological evidence. *Environ Health*, 13, 44. doi: 10.1186/1476-069X-13-44.

Sarwar, N., Imran, M., Shaheen, M. R., Ishaque, W., Kamran, M. A., Matloob, A.,

Rehim, A., & Hussain, S. (2017). Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives.

Chemosphere, 171, 710-721. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.12.116

Sharma, V. K., & Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation,

transformations, and remediation. *Environ Int*, 35, 743-759.

doi:10.1016/j.envint.2009.01.005

Shimizu, M., Ginger-vogel, A., Parikhs, A. J., & Sparks D. L. (2010). Molecular Scale

Assessment of Methylarsenic Sorption on Aluminum Oxide. *Environ Sci Technol*, 44, 612–617. doi:10.1021/es9027502



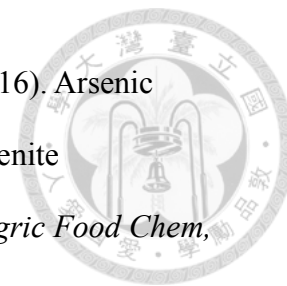
Sun, G. X., Williams, P. N., Zhu, Y. G., Deacon, C., Carey, A. M., Raab, A., Feldmann, J., & Meharg, A. A. (2009). Survey of arsenic and its speciation in rice products such as breakfast cereals, rice crackers and Japanese rice condiments. *Environ Int*, 35, 473-475. doi: 10.1016/j.envint.2008.07.020

Syu, C.-H., Jiang, P.-Y., Huang, H.-H., Chen, W.-T., Lin, T.-H., & Lee, D.-Y. (2013). Arsenic sequestration in iron plaque and its effect on As uptake by rice plants grown in paddy soils with high contents of As, iron oxides, and organic matter. *Soil Sci Plant Nutr*, 59, 463-471. doi:10.1080/00380768.2013.784950

Syu, C.-H., Huang, C.-C., Jiang, P.-Y., Chien, P.-H., Wang, H.-Y., Su, J.-Y., & Lee, D.-Y. (2015). Effects of foliar and soil application of sodium silicate on arsenic toxicity and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in As-contaminated paddy soils. *Soil Sci Plant Nutr*, 62, 357-366. doi:10.1080/00380768.2015.1125763

Talukder, A. S. M. H. M., Meisner, C. A., Sarkar, M. A. R., Islam, M. S., & Sayre, K. D. (2014). Effects of Water Management, Arsenic and Phosphorus Levels on Rice Yield in High-Arsenic Soil-Water System. *Rice Sci*, 21, 99-107. doi:10.1016/s1672-6308(13)60172-9

Tang, Z., Lv, Y., Chen, F., Zhang, W., Rosen, B. P., & Zhao, F. J. (2016). Arsenic Methylation in *Arabidopsis thaliana* Expressing an Algal Arsenite Methyltransferase Gene Increases Arsenic Phytotoxicity. *J Agric Food Chem*, *64*, 2674-2681. doi:10.1021/acs.jafc.6b00462



Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal Chem*, *51*, 844-851.

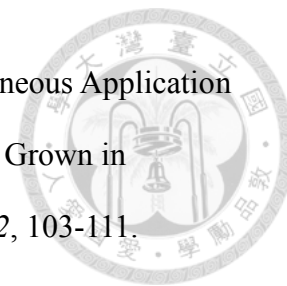
Tseng, C. H., Huang, Y. K., Huang, Y. L., Chung, C. J., Yang, M. H., Chen, C. J., & Hsueh, Y. M. (2005). Arsenic exposure, urinary arsenic speciation, and peripheral vascular disease in blackfoot disease-hyperendemic villages in Taiwan. *Toxicol Appl Pharmacol*, *206*, 299-308. doi:10.1016/j.taap.2004.11.022

Verma, S., Verma, P. K., Meher, A. K., Bansiwala, A. K., Tripathi, R. D., & Chakrabarty, D. (2018). A novel fungal arsenic methyltransferase, WaarsM reduces grain arsenic accumulation in transgenic rice (*Oryza sativa* L.). *J Hazard Mater*, *344*, 626-634. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.10.037

Vriens, B., Lenz, M., Charlet, L., Berg, M., & Winkel, L. H. (2014). Natural wetland emissions of methylated trace elements. *Nat Commun*, *5*, 3035. doi:10.1038/ncomms4035

Wang, S., & Shi, W. (2018). The Role of the Photo-Generated Carrier in Surface Flashover of the GaAs Photoconductive Semiconductor Switch. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, *6*, 179-182. doi:10.1109/jeds.2017.2783898

Wang, X., Liu, T., Li, F., Li, B., & Liu, C. (2018). Effects of Simultaneous Application of Ferrous Iron and Nitrate on Arsenic Accumulation in Rice Grown in Contaminated Paddy Soil. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2, 103-111. doi:10.1021/acsearthspacechem.7b00115



Wang, Y., Zeng, X., Lu, Y., Bai, L., Su, S., & Wu, C. (2017). Dynamic arsenic aging processes and their mechanisms in nine types of Chinese soils. *Chemosphere*, 187, 404-412. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.08.086

Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombic, E., Adriano, D. C. (2001). Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal Chim Acta*, 436, 309–323. doi:10.1016/S0003-2670(01)00924-2

Xiao, K. Q., Li, L. G., Ma, L. P., Zhang, S. Y., Bao, P., Zhang, T., & Zhu, Y. G. (2016). Metagenomic analysis revealed highly diverse microbial arsenic metabolism genes in paddy soils with low-arsenic contents. *Environ Pollut*, 211, 1-8. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.023

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. doi:10.1021/es800324u

Xue, X. M., Ye, J., Raber, G., Francesconi, K. A., Li, G., Gao, H., Yan, Y., Rensing, C., & Zhu, Y. G. (2017). Arsenic Methyltransferase is Involved in Arsenosugar Biosynthesis by Providing DMA. *Environ Sci Technol*, 51, 1224-

1230. doi:10.1021/acs.est.6b04952



Yan, W., Dilday, R. H., Tai, T. H., Gibbons, J. W., McNew, R. W., & Rutger, J. N. (2005). Differential Response of Rice Germplasm to Straighthead Induced by Arsenic. *Crop Science*, 45. doi:10.2135/cropsci2004.0348

Yang, H. J., Lee, C. Y., Chiang, Y. J., Jean, J. S., Shau, Y. H., Takazawa, E., & Jiang, W. T. (2016). Distribution and hosts of arsenic in a sediment core from the Chianan Plain in SW Taiwan: Implications on arsenic primary source and release mechanisms. *Sci Total Environ*, 569-570, 212-222. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.122

Yang, K., Jeong, S., Jho, E. H., & Nam, K. (2016). Effect of biogeochemical interactions on bioaccessibility of arsenic in soils of a former smelter site in Republic of Korea. *Environ Geochem Health*, 38, 1347-1354. doi:10.1007/s10653-016-9800-x

Yang, Y. P., Zhang, H. M., Yuan, H. Y., Duan, G. L., Jin, D. C., Zhao, F. J., & Zhu, Y. G. (2018). Microbe mediated arsenic release from iron minerals and arsenic methylation in rhizosphere controls arsenic fate in soil-rice system after straw incorporation. *Environ Pollut*, 236, 598-608. doi:10.1016/j.envpol.2018.01.099

Ye, H., Yang, Z., Wu, X., Wang, J., Du, D., Cai, J., Lv, K., Chen, H. Y., Mei, J. K., Chen, M. Q., & Du, H. (2017). Sediment biomarker, bacterial community characterization of high arsenic aquifers in Jiangnan Plain, China. *Sci Rep*, 7,

42037. doi:10.1038/srep42037



Ye, W. L., Khan, M. A., McGrath, S. P., & Zhao, F. J. (2011). Phytoremediation of arsenic contaminated paddy soils with *Pteris vittata* markedly reduces arsenic uptake by rice. *Environ Pollut*, 159, 3739-3743.

doi:10.1016/j.envpol.2011.07.024

Yoshida, S. (1976). Laboratory Manual for Physiological studies of Rice: *Routine procedure for growing rice plants in culture solution* (pp. 61-66). In Yoshida, S., Forno, D.A., Cook, J.H. & Gomez, K.A. (Ed.). Manilla: International Rice Research Institute.

Zhai, W., Wong, M. T., Luo, F., Hashmi, M. Z., Liu, X., Edwards, E. A., Tang, X. J., & Xu, J. M. (2017). Arsenic Methylation and its Relationship to Abundance and Diversity of *arsM* Genes in Composting Manure. *Sci Rep*, 7, 42198.

doi:10.1038/srep42198

Zhao, F.-J., Stroud, J. L., Khan, M. A., & McGrath, S. P. (2011). Arsenic translocation in rice investigated using radioactive ⁷³As tracer. *Plant Soil*, 350, 413-420.

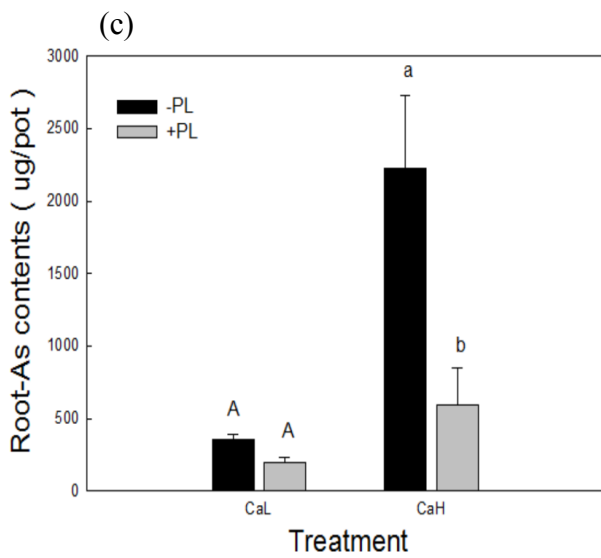
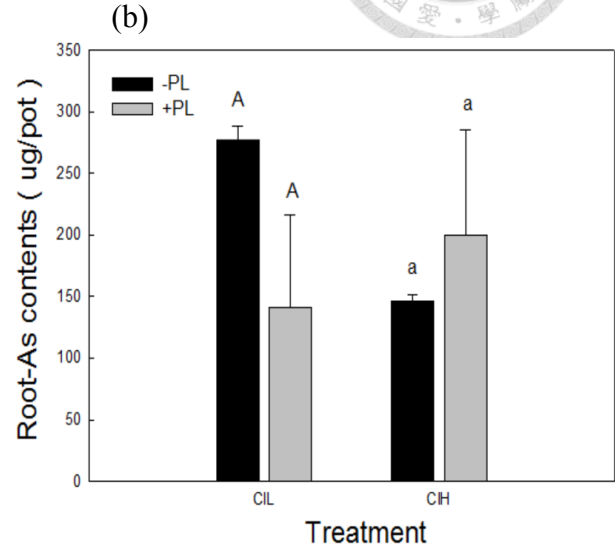
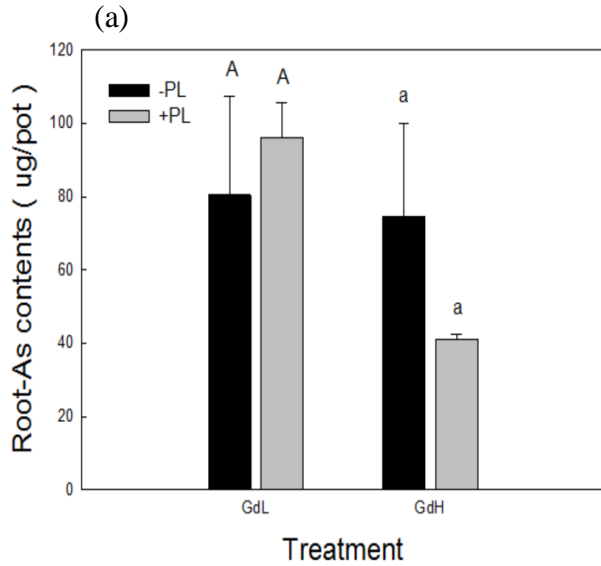
doi:10.1007/s11104-011-0926-4

Zhao, F. J., Harris, E., Yan, J., Ma, J. C., Wu, L. Y., Liu, W. J., McGrath, S. P., Zhou, J.H., & Zhu, Y. G. (2013). Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial *arsM* abundance and diversity, and as speciation in rice. *Environ Sci Technol*, 47, 7147-7154. doi:10.1021/es304977m

Zhao, F. J., Zhu, Y. G., & Meharg, A. A. (2013). Methylated arsenic species in rice: geographical variation, origin, and uptake mechanisms. *Environ Sci Technol*, 47, 3957-3966. doi:10.1021/es304295



第六章、附錄



附錄一、水稻根部砷總吸收量(a)關渡低砷與高砷土壤(b)菜公厝低砷與高砷土壤(c)淇武蘭低砷與高砷土壤 (-PL:無翻拌早苗蓼處理 ;+PL:有翻拌早苗蓼處理)



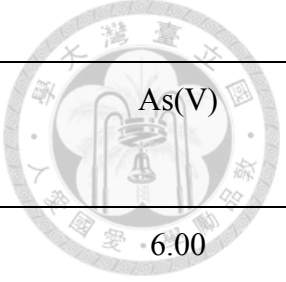
Treatment	As(III)	DMA	MMA	As(V)
GdL(-PL)	1.84	N.D.	N.D.	4.95
GdL(+PL)	1.63	0.12	N.D.	3.39
GdH(-PL)	27.09	0.84	N.D.	26.64
GdH(+PL)	69.89	N.D.	0.64	92.73

附錄二、關渡土壤水稻植體各砷物種含量(-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)



Treatment	As(III)	DMA	MMA	As(V)
		mg/kg		
CIL(-PL)	15.13	N.D.	0.13	8.31
CIL(+PL)	23.67	N.D.	0.45	35.1
CIH(-PL)	9.42	N.D.	N.D.	10.31
CIH(+PL)	49.11	N.D.	0.15	62.18

附錄三、菜公厝土壤水稻植體各砷物種含量(-PL:無翻拌早苗蔘處理 ;+PL:有翻拌早苗蔘處理)



Treatment	As(III)	DMA	MMA	As(V)
		mg/kg		
CaL(-PL)	8.29	N.D.	N.D.	6.00
CaL(+PL)	7.24	0.97	N.D.	6.95
CaH(-PL)	10.42	0.62	0.18	13.52
CaH(+PL)	39.11	4.00	0.37	66.63

附錄四、淇武蘭土壤水稻植體各砷物種含量(-PL:無翻拌早苗蓼處理 ;+PL:有翻拌早苗蓼處理)