

國立臺灣大學生農學院農業化學系

碩士論文

Department of Agricultural Chemistry

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

土壤溶液中砷物種分佈及轉變與其對水稻之毒害

Distribution and transformation of As species in soil

solutions and the toxicity of As to paddy rice

吳懿芳

Yi-Fang Wu

指導教授：李達源 博士

Advisor: Dar-Yuan Lee, Ph.D.

中華民國 98 年 6 月

June, 2009

謝誌

首先我要感謝我的指導教授李達源博士，謝謝老師這兩年來對學生的諄諄教誨，可以在老師的研究團隊下學習，真的是一件很棒的事，老師的獨立思考教導方式，給學生很大的空間，讓學生嘗試地不斷突破自己心中覺得不可能辦到的事，謝謝老師！感謝我最敬愛的莊愷璋老師，謝謝老師把懵懂無知的學生帶入土壤實驗室學習，讓學生不致虛度時光，而且有充實又快樂的大學生活，感謝老師的提拔與鼓勵，對於學生您總不吝惜地給予嚴厲的鞭策及循循善誘，對於生活及研究也給予許多的幫助和建議，您的大恩大德學生沒齒難忘。感謝黃正恆老師在學生當助理的一年裡對學生的照顧與指導，您對學生的指正與建議，學生至今從未忘記；謝謝白創文學長對學妹的照顧，給學妹多一個學習的機會，就是這一個機會，學妹得到一個可遇不可求的人生轉捩點，在此向您至上最深的感激。

感謝各位口試委員給予學生諸多的建議與指教，讓學生的論文能夠更致於完善。感謝何聖賓博士，教導學生製作白金電極及 ICP、AA 等儀器設備的操作，老師詳細的解說與耐心的指導，且不厭其煩的為學生解惑，讓學生對儀器能夠很快上手並順利完成實驗，此研究能夠完成很感謝老師的大力幫助；感謝鐘仁賜博士，給學生在種植水稻的建議，您的建議及考量給初次種植水稻的學生很大的幫助；感謝國立屏東科技大學環境工程與科學系教授廖秋榮博士，百忙之中仍是給予學生許多建議與指正；感謝國立中興大學土壤環境科學系副教授王尚禮博士，您的建議給學生很多的思考方向，感覺又是另一番不同的研究方向，能夠與您討論真的很開心。

在研究方面感謝陳建德老師和劉畊甫同學提供水稻種子及養液配置方法，這對學生的研究幫助很大。感謝實驗室中最最最美麗又善良的紫慧學姊，您對學妹的疼愛絕不輸給父母，在學姊的指導下學妹真的受益良多，能夠完成這篇論文真的都是拜學姐所賜。讓您開車陪著我送樣，讓您陪著我熬夜測樣品，這一切的一切都要謝謝學姐，最後讓我說一句：「學姊！謝謝您，辛苦了！」。感謝秋萍學姊對

於研究給予我適時的提醒與建議。感謝雯婷學姊，雖然與你相處只有短短幾個月，但是在學妹有問題時，您仍是不厭其煩的教導學妹，詳細分析問題與我討論，真的很感謝您!感謝實驗室的佳容學姊、瑤瓊學姊和婉菁學姊，對於實驗給予許多建議及幫助，謝謝學妹淳淳及小茜，幫忙水稻移植及植體清洗工作與一些實驗室的工作，因為有你們的幫忙，使我可以專心做實驗。

感謝環境檢驗所莊士群組長、郭季華先生和陳明妮小姐，謝謝你們不辭辛勞的協助，因為你們，學生才得以利用 HPLC/ICP/MS 順利的完成研究。

感謝實驗室裡我最親愛的同學-布丁，謝謝妳幫助我測 ICP、洗植體及許多搬運工作...等，幫助我很多，能夠與你一起討論實驗真的很開心，這兩年來受您許多的照顧，也從您身上學到很多做事及學習的方法，您的熱心助人及領導的能力很令我佩服，很高興能夠與你在同一間實驗室；也感謝布丁的姐姐幫忙我做實驗，還經常提供好吃的水果。還有感謝興光幫的大家-品潔、致甫、阿烈、俊廷、阿珠、火車、小色，感謝你們在這兩年裡給予很大的鼓勵與幫助，能夠認識你們真的很棒!

最後感謝我的父親-吳銘堉先生和母親-鄭金桂女士，沒有你們就沒有今日的我，謝謝你們讓我選擇自己的興趣，讓我無後顧之憂地唸書，謝謝你們在我無助的時候給我加油打氣；還有謝謝姐姐、姊夫、哥哥和大嫂，有你們才有快樂的家，才有堅強又溫暖的避風港。

摘要

土壤中砷形態的轉變受氧化還原電位、pH 值和微生物的影響。而 As(III)的毒性較 As(V)大，在溶液中易移動。因此本研究目的在於探討砷在土壤浸水孵育後砷物種型態及濃度之變化及其對水稻毒害之評估。

本研究以三種土壤性質差異大的土壤—平鎮、太康和將軍系土壤，添加 As(V)製備為 0 至 480 mg As(V) kg⁻¹ 等六種不同濃度處理之砷污染土；另取三個不同砷濃度之關渡平原土壤，為供試土壤。以水土比 1:1 的比例作 0 至 42 天的浸水孵育試驗。土壤溶液抽出後以 0.01 M 磷酸溶液作保存，以 HPLC/ICP/MS 測定 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)含量。結果發現，浸水後，土壤溶液中 As(III)濃度隨孵育時間增加而增加，而總砷濃度以關渡土壤增加最多，且土壤溶液中砷與鐵濃度改變趨勢相似，可能因土壤浸水期間，土壤溶液中鐵還原導致砷溶出增加。且浸水後鐵、砷和硫因浸水逐漸還原，砷與鐵、硫形成難溶之化合物，會造成土壤溶液中砷和鐵含量減少。但在人工製備之砷污染土，砷在土壤溶液相及固相間未達平衡，導致土壤浸水孵育後，因砷被土壤固相吸附使溶液相中砷濃度減少。另外發現在供試土壤之酸性土壤溶液中以 As(III)佔總砷比例較高，而中性偏鹼性之土壤溶液則以 As(V)佔總砷比例較高。浸水孵育後，As(III)佔總砷的比例會增加。各供試土壤種植之水稻，在人工添加 480 mg As(V) kg⁻¹ 處理下皆出現毒害情形。由於浸水孵育前之土壤溶液中 As(III)濃度與水稻植體株高有顯著負相關，推估使水稻株高降低 20 %之土壤溶液中 As(III)濃度為 0.02 mg L⁻¹；且以 NaH₂PO₄ 抽出之總砷濃度與植體株高百分比之劑量反應關係有較顯著的負相關，推估其 EC₂₀ 為 78.7mg kg⁻¹。因此，此兩種抽出方法可有效評估土壤中砷對水稻毒害之影響。

關鍵詞：土壤、As(III)、As(V)、HPLC/ICP/MS、水稻。

Abstract

The distribution of As species in soils is influenced by redox potential, pH, and microbial activity. Arsenite is more toxic and mobile than arsenate. Therefore, to understand the As species distribution is very important to evaluate the mobility and phytotoxicity in As-contaminated soils. In this study, the As speciation in soil solutions of flooded As-contaminated soils were determined and the relationship between the As speciation and toxicity to rice plants was investigated.

Three Guandu soils containing different levels of As and three soils spiked with various levels of As(V) were used in this study to determine the As speciation of soil solutions under flooded incubation condition for 42 days. The soil solutions were taken and preserved in 0.01 M H_3PO_4 immediately and then the concentrations of As(III), DMA, MMA and As(V) were determined using HPLC/ICP/MS. The results showed that in all studied soils As(III) concentrations increased with flooding time and the extent of increase was higher in Guandu soils than that in other studied soils. In addition, the change of As concentration had the same pattern with that of Fe. It may result from that As release in soil solution due to Fe reduction or As precipitation with Fe. Moreover, total As concentration in soil solutions also increased with flooding time and the extent of increase was higher in Guandu soils than three As(V)-spiked soils. It may be due to that spiked-As(V) was adsorbed by soil solids during the flooding incubation period.

Among the studied soils, As(III) percentages of total As in solutions of acid soils were higher than As(V). On the contrary, As(V) percentages of total As in solutions in alkaline soils were higher than As(III). For the relationship between As species concentration in soil solutions with rice seedling growth, As(III) concentration before flooding was significantly and better correlated with plant height of rice seedlings than other As species. The effective toxicity concentrations of decreasing 20% of rice plant height were $0.02 \text{ mg As(III) L}^{-1}$. The results also showed that there was a significant relationship between the plant height of rice seedlings and soil arsenic extracted by NaH_2PO_4 , and the effective toxicity concentrations of decreasing 20% of rice plant height were $78.7 \text{ mg As(III) kg}^{-1}$. Therefore, soil solutions As(III) and NaH_2PO_4 extracted As could be used for the assessment of availability and phytotoxicity of arsenic in soils.

Key words: soil, arsenite, arsenate, HPLC/ICP/MS, paddy rice.

目 錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
表次.....	VII
圖次.....	VIII
第一章 緒論.....	1
1.1 砷.....	1
1.2 砷的汙染.....	3
1.3 土壤中的砷.....	4
1.4 環境中氧化還原電位變化對砷之影響.....	5
1.5 土壤中砷的測定.....	8
1.6 研究目的.....	9
第二章 材料與方法.....	10
2.1 供試土壤之製備.....	10
2.1.1 試驗土壤基本性質分析.....	10
2.1.2 三種供試土壤添加 As(V)之處理.....	14
2.1.3 土壤中砷總量測定：砷化氫原子吸收光譜法.....	15
2.2 以 NaH ₂ PO ₄ 抽出土壤中砷之含量.....	16
2.3 土壤浸水不同天數孵育.....	18
2.3.1 土壤浸水處理.....	18
2.3.2 浸水孵育土壤溶液的收集與測定.....	18
2.4 浸水土壤之氧化還原電位測定.....	20
2.4.1 白金電極製備.....	20
2.4.2 白金電極校正.....	20

2.4.3 供試土壤前處理.....	21
2.4.4 供試土壤之氧化還原電位測定.....	21
2.5 水稻幼苗之毒性試驗.....	24
2.5.1 供試水稻品種.....	24
2.5.2 供試土壤前處理	24
2.5.3 秧苗培育.....	24
2.5.4 實驗方法.....	27
2.5.5 植體分解.....	27
2.6 統計分析.....	28
第三章 結果與討論.....	29
3.1 供試土壤之理化性質.....	29
3.2 以磷酸二氫鈉抽出土壤有效性砷.....	33
3.2.1 以 NaH_2PO_4 抽出液中鐵和錳含量.....	36
3.3 供試土壤在浸水孵育前其土壤溶液相中砷濃度及其物種之分布.....	39
3.3.1 未添加任何 As(V) 之土壤, 其土壤溶液中砷濃度及其物種之分布....	39
3.3.2 添加 As(V) 之土壤, 其土壤溶液中砷濃度及其物種之分佈.....	43
3.3.3 浸水孵育前, 土壤溶液中鐵、錳、矽和磷濃度.....	44
3.4 土壤浸水孵育 42 天期間, 土壤溶液中砷的物種及濃度變化.....	48
3.4.1 平鎮系土壤.....	48
3.4.2 太康系土壤.....	52
3.4.3 將軍系土壤.....	56
3.4.4 關渡平原土壤-Gd1.....	60
3.4.5 關渡平原土壤-Gd2	62
3.4.6 關渡平原土壤-Gd3.....	64
3.5 土壤浸水 42 天後之土壤溶液相中砷濃度及其物種之分佈.....	68

3.5.1 未添加任何 As(V)之土壤浸水 42 天後，其土壤溶液中砷濃度 及物種分佈.....	68
3.5.2 各供試土壤浸水 42 天後，其土壤溶液中砷濃度及物種分佈.....	71
3.6 水稻幼苗毒性試驗.....	73
3.6.1 水稻幼苗生長情形.....	73
3.6.2 水稻植體乾重與土壤溶液中或 NaH ₂ PO ₄ 抽出之砷含量之關係.....	80
3.6.3 水稻幼苗生長試驗之植體分析.....	84
第四章 結論.....	91
第五章 參考文獻.....	92
第六章 附錄.....	102



表 次

表一、應用高效能液相層析分離儀器測定砷之操作參數.....	17
表二、感應式耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 儀器操作參數.....	17
表三、木村氏 B 配方之水耕栽培液.....	26
表四、試驗土壤基本性質.....	30
表五、試驗土壤以幾種抽出法測定鐵、錳、鋁和砷.....	31
表六、以 NaH ₂ PO ₄ 抽出土壤土壤中 As(III)、DMA、MMA 和 As(V)含量及 pH 改變量.....	34
表七、浸水孵育前，各供試土壤溶液中 As(III)、DMA、MMA、As(V)和總砷...40	
表八、浸水孵育 42 天，各供試土壤溶液中 As(III)、DMA、MMA、As(V)和 總砷含量.....	69
表九、在各供試土壤中種植水稻，水稻幼苗株高、根部和莖部乾重百分比.....	74
表十、各抽出法抽出之砷含量和水稻生長之劑量反應關係.....	77
表十一、各供試土壤之水稻植體所中砷濃度.....	85
表十二、水稻幼苗自土壤中所吸收之砷量.....	87

圖 次

圖一、水中無機砷物種之分佈.....	2
圖二、不同 Eh 和 pH 時無機砷、鐵和錳活性為 10^{-4} 之分佈.....	6
圖三、在不同 Eh 和 pH 時，砷與硫之物種分佈圖（總砷為 10^{-5} M 和總硫為 10^{-3} M）.....	7
圖四、測定浸水土壤之氧化還原電位.....	23
圖五、水耕育苗.....	25
圖六、(A)平鎮系和(B)太康系土壤以 NaH_2PO_4 抽出之溶液中鐵和錳含量.....	37
圖七、(A)將軍系和(B)關渡平原三種不同砷等級之土壤以 NaH_2PO_4 抽出之溶液中鐵和錳含量.....	38
圖八、浸水孵育前，土壤溶液中 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 含量百分比 圖(A)平鎮系；(B)關渡平原；(C)太康系；(D)將軍系.....	41
圖九、浸水孵育前，(A)平鎮系和(B)太康系土壤分別添加 0、30、60、120、240 和 480 mg As(V) kg^{-1} 處理下，土壤溶液中鐵、錳、矽和磷含量.....	45
圖十、浸水孵育前，(A)將軍系土壤分別添加 0、30、60、120、240 和 480 mg As(V) kg^{-1} 處理下和(B)關渡平原土壤，土壤溶液中鐵、錳、矽和磷含量.....	46
圖十一、添加 60 mg As(V) kg^{-1} 之平鎮系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中 (A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化之情.....	49
圖十二、添加 240 mg As(V) kg^{-1} 之平鎮系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中 (A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化之情形.....	50
圖十三、添加(A)60和(B)240 mg As(V) kg^{-1} 之平鎮系土壤浸水孵育 42 天期間 ，土壤溶液中 pH 變化之情形.....	51
圖十四、添加 60 mg As(V) kg^{-1} 之太康系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中 (A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化之情形.....	53

圖十五、添加240 mg As(V) kg ⁻¹ 之太康系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中 (A)砷物種和鐵、錳、矽、磷含量(B)隨Eh(C)變化之情形.....	54
圖十六、添加(A)60和(B)240 mg As(V) kg ⁻¹ 之太康系土壤浸水孵育42天期間 ，土壤溶液中pH變化之情形.....	55
圖十七、添加 60 mg As(V) kg ⁻¹ 之將軍系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中 (A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化之情形.....	57
圖十八、添加 240 mg As(V) kg ⁻¹ 之將軍系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液 中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化之情形.....	58
圖十九、添加(A)60 和(B)240 mg As(V) kg ⁻¹ 之將軍系土壤浸水孵育 42 天期 間，土壤溶液中 pH 變化之情形.....	59
圖二十、添加關渡平原土壤-Gd1 土壤浸水 42 天期間，土壤溶液中(A)砷物種 和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化情形.....	61
圖二十一、添加關渡平原土壤-Gd2 土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A)砷 物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh變化之情形.....	63
圖二十二、添加關渡平原土壤-Gd3 土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中(A) 砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh 變化情形.....	65
圖二十三、(A)Gd1、(B)Gd2 和(C)Gd3 之關渡土壤浸水孵育 42 天期間，土壤 溶液中 pH 變化之情形.....	66
圖二十四、鐵圈照片.....	67
圖二十五、土壤浸水孵育 42 天，土壤溶液中 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 含量百分比圖(A)平鎮系；(B)關渡平原；(C)太康系；(D)將軍系.....	70
圖二十六、土壤浸水孵育前與浸水孵育 42 天之土壤溶液中 As(III)、As(V)和 總砷濃度之比較.....	72
圖二十七、供試土壤於人工氣候室種植水稻幼苗生長情形.....	75

圖二十八、水抽出之 As(III)含量與植體株高百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線.....	78
圖二十九、NaH ₂ PO ₄ 抽出之總砷含量與植體株高百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線.....	79
圖三十、土壤浸水 42 天溶液之總砷含量與植體總乾重百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線.....	81
圖三十一、NaH ₂ PO ₄ 抽出之總砷含量與植體總乾重百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線.....	83
圖三十二、供試土壤浸水 42 天之土壤溶液中 As(V)濃度與植體地上部砷濃度之相關.....	86
圖三十三、供試土壤浸水 42 天之土壤溶液中 As(III)濃度與植體根部總吸收量之相關.....	88
圖三十四、供試土壤中 NaH ₂ PO ₄ 抽出之土壤溶液中 As(III)濃度與植體根部總砷吸收量之相關.....	88
圖三十五、平鎮、太康、將軍和關渡平原(Gd3)土壤之水稻根部照片.....	90

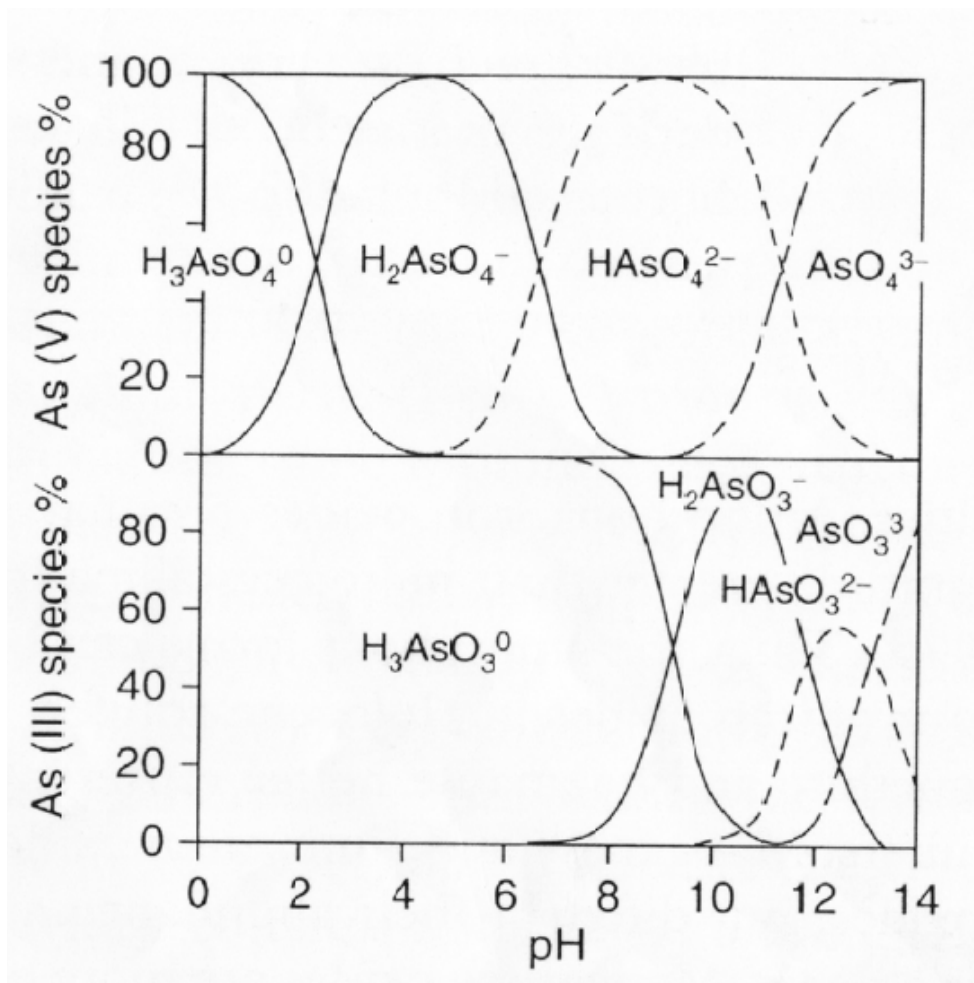
第一章 緒論

1.1 砷

砷位於元素週期表上VA族，為類金屬，原子量為 74.9 g mol^{-1} ，離子半徑為 0.58 \AA (三價砷，As(III)) 和 0.64 \AA (五價砷，As(V))。砷在地殼組成中佔 0.00005%，其含量於地殼元素中排名第 20 位，於岩石中含有約 $0.5\text{-}2.5 \text{ mg kg}^{-1}$ 。砷是多價元素，在自然界中以-3、0、3 和 5 等型態存在。在環境中的型態為亞砷酸 (H_3AsO_3 、 H_2AsO_3^-)、砷酸(H_3AsO_4 、 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-})、亞砷酸鹽、砷酸鹽、一甲基砷酸、二甲基砷酸、砷化三氫等。

砷為致癌物質，其毒性依型態之不同而異，由於砷酸和亞砷酸的解離常數 (pK_a) 不同，砷之型態會隨 pH 值之變化而改變。如圖一，自然水體中無機 As(III) 之優勢物種為 H_3AsO_3 ，而無機 As(V) 多以 H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-} 之型態存在。在土壤中因 As(V) 以離子態存在，較以分子態存在之 As(III) 容易被金屬氧化物所吸附，所以 As(III) 較 As(V) 易移動，對生物之危害程度為 As(V) 的 60 倍(Ferguson and Gavis, 1972; Jain and Ali, 2000)。

但不論是無機 As(III) 或無機 As(V)，對生物體而言皆具毒性。因 As(V) 之物化性質與磷酸根 (H_2PO_4^-) 相似，它會干擾生物體內之氧化磷酸化作用與 ATP 之合成；而毒性較強的 As(III) 則會傾向於與氫硫基鍵結，進而對蛋白質之功能造成危害。



圖一、水中無機砷物種之分佈 (Meng *et al.*, 2000)。

Figure 1. Inorganic arsenic species in water. The figure shows the distribution of As(V) and As(III) species as a function of pH at an ionic strength of 0.04 M (Meng *et al.*, 2000).

1.2 砷的汙染

環境中砷的來源包括：人為活動之冶煉場產生的砷氣、製煤廠的煤渣和各種重要的農業藥劑的使用，如殺蟲劑-砷酸鈣和砷酸鉛、脫葉劑（砷酸鈉、亞砷酸鈉、DMA $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}]$ ）和除草劑（DSMA $(\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2)$ 、MSMA $(\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{HNa})$ 、MAA $(\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2)$ ）(Woolson *et al.*, 1971)等，因使用過量或處理不當，會在土壤表面累積，造成砷的污染。

而天然的砷污染大多發生在水的污染中，例如 1980 年代台灣西南沿海（嘉義、台南等縣）及蘭陽平原（沿海地區五結及冬山等鄉鎮）因天然地質條件造成地下水中含高量的砷，導致當地居民飲用含砷井水造成砷中毒 (Hsu *et al.*, 1999; Tseng *et al.*, 2000)，為台灣早期的砷中毒案例。

近年，關渡平原農地土壤經檢測，砷含量超過我國環保署 2008 年發佈之土壤污染管制標準值（ 60 mg As kg^{-1} ），且砷污染之農地面積達 128 公頃，推測其因早期引用地熱谷之含砷溫泉水灌溉農田所致（林，2008）。

相較於自然風化過程，人為活動造成之砷累積較為顯著。由於飲用含砷之水源，易引發砷的慢性中毒（如烏腳病），甚至會導致人體各器官的病變引發癌症，因此世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 於 2000 年時，建議將引用水中砷的標準濃度值由原本之 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ 下修至 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ，我國於 2000 年也將飲用水標準改為 $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而土壤中砷的管制標準仍為 60 mg kg^{-1} 。

1.3 土壤中的砷

土壤因性質不同，存在土壤溶液中的砷含量也會有差異。而 Porter 等人(1975)認為存在溶液相中的可溶性砷為可以被植物直接且有效吸收的部份。因此若土壤溶液中砷愈多，對植物的毒害相對會增加。

土壤中之砷的化合物大部分為 As(V) (H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-})、As(III) (H_3AsO_3^0) 和少量的有機砷。許多研究指出無定型的鐵鋁(氫)氧化物 (Pierce, 1982; Sakata, 1987)、黏粒含量 (Elkhatib, 1984) 和 pH 值 (Pierce, 1982; Sakata, 1987; Elkhatib, 1984) 等土壤的性質對砷的吸附的影響很大。Johnson (1969) 研究發現約有 90% 的砷會存在土壤黏粒相中。而且 Frankenberger (2002) 也認為土壤中吸附砷之主要吸附體為鐵、鋁和錳(氫)氧化物，尤其是結晶性較差的金屬氧化物，可提供較多的特定表面，使其比結晶性佳的氧化物可吸附高量的砷(Livesey, 1981)。因此土壤中砷的移動主要是受到吸/脫附反應的影響。

另外，土壤中磷酸根 (H_2PO_4^-) 為陰離子，與 As(V) 的離子半徑大小和分子量相似，因此，在土壤中具有相似的物化特性。Rubins 與 Dean (1947) 表示，As(V) 和磷酸根 (H_2PO_4^-) 在土壤膠體上可互相取代和交替吸附。由於 As(V) 與磷酸根 (H_2PO_4^-) 會互相競爭在土壤中的鍵結位置 (Manning and Goldberg, 1996) 及植物中傳輸系統的吸收位置(Meharg *et al.*, 1994)，因此，在高砷污染的土壤中添加高量磷肥可能會提高土壤中砷的有效性，反而會增加對植物的毒害。

矽酸在土壤中與 As(III) 對氧化鐵的吸附行為模式相似，矽酸 (H_2SiO_3) 的第一個解離常數為 $pK_1=9.9$ (David and Allison, 1988)，同屬於弱酸。於土壤中易與砷競爭吸附位置。因此，Ma 等人 (2008) 指出矽酸於土壤溶液中之含量愈高，愈可能會降低植物對砷的吸收。

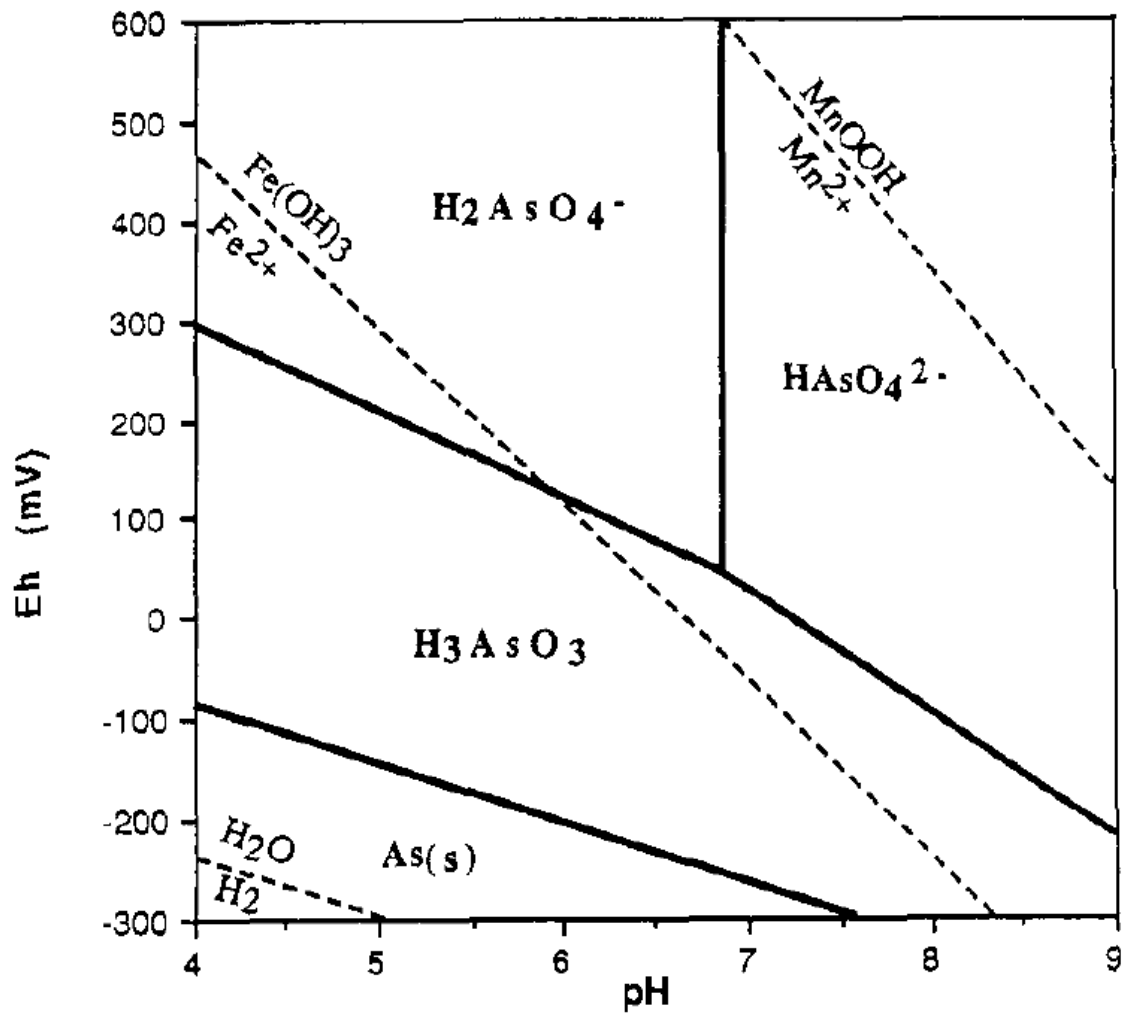
1.4 環境中氧化還原電位變化對砷之影響

土壤中的 pH、氧化還原電位和微生物皆會影響砷型態的改變 (Aggett and O'Brien, 1985; Masscheleyn *et al.*, 1991; Laverman *et al.*, 1995; Woolson, 1971)。而土壤中砷的氧化狀態決定其可溶性、移動性、生物有效性及毒性 (Penrose, 1974; Duel, 1972; Brannon, 1987)。

由圖二可知，在氧化狀態下，pH 值較低時(pH<6.9)， H_2AsO_4^- 為主要砷物種型態；高 pH 值時，則以 HAsO_4^{2-} 為優勢物種；而在還原條件下，pH 值低於 9.2 時，則以 H_3AsO_3^0 為砷之主要之型態。因此，在好氧的環境下，以 As(V)物種存在較穩定，而在厭氧條件下多以 As(III)存在。

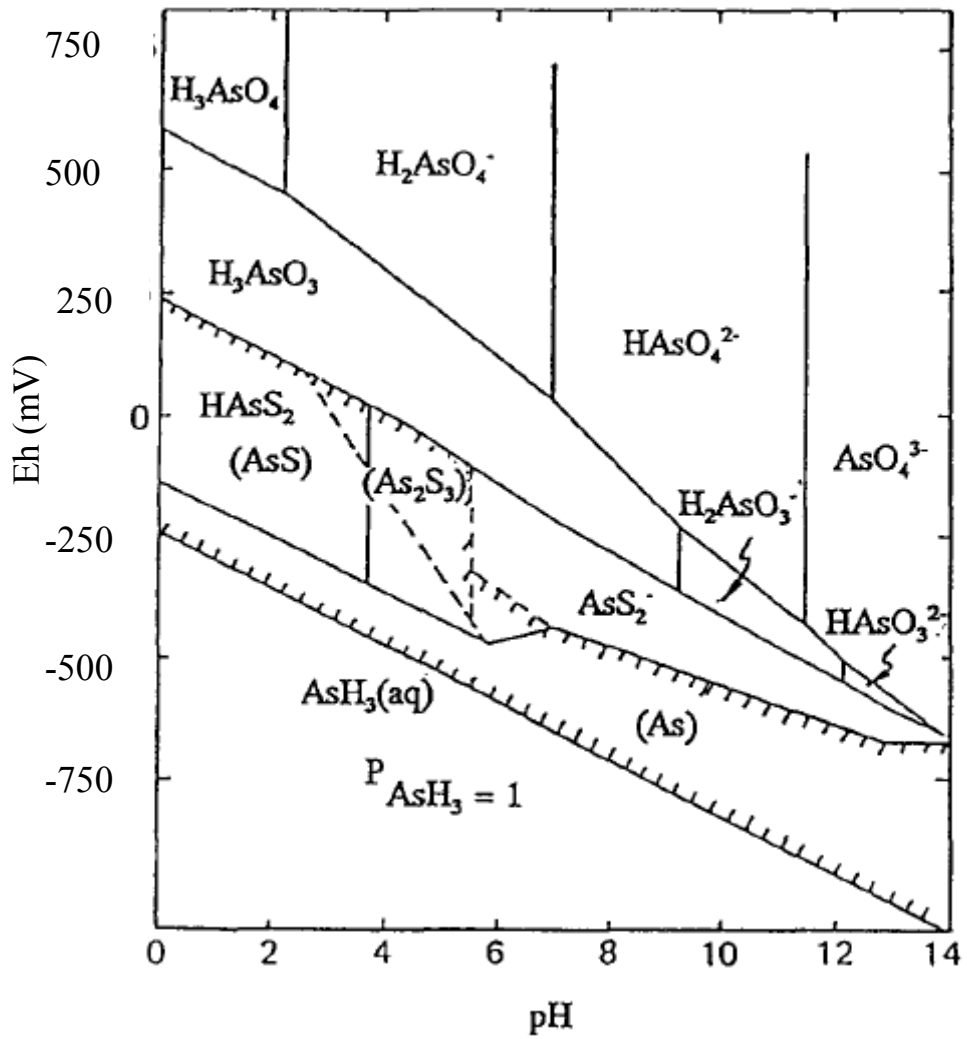
一般土壤的氧化還原電位範圍約為+500 mV (表土) 至-300 mV (強還原情況) (Patrick and DeLaune, 1977)。Deual 和 Swoboda (1972) 之研究指出，在還原條件下，由於砷鐵化物還原，且 As(V)會還原為 As(III)而進入土壤溶液中 (Masscheleyn, 1991a)，導致土壤浸水後可溶性砷增加。如圖二為 Lindsay (1979) 和 Dove (1985) 等人利用熱力學數據評估不同 Eh 和 pH 時無機砷、鐵和錳活性為 10^{-4} 下之分佈情形。另外 Nickson (1998) 和 Zheng (2004) 也發現存在地下水中微生物分解可溶性有機碳，使鐵發生還原，造成吸附在鐵上的砷溶出。

Sadiq (1983) 發現在還原條件下，土壤溶液中亞砷酸鹽的可溶性增加，但是在高度還原時會形成砷硫化物的沉澱 (見圖三)。因此，土壤氧化還原電位會影響植物對砷的吸收，也可能造成砷因淋洗而流失或進入地下水。



圖二、不同 Eh 和 pH 時無機砷、鐵和錳活性為 10^{-4} 之分佈圖 (Lindsay, 1979; Dove, 1985)。

Figure 2. Eh-pH diagram for the As-H₂O system. Activities of As, Mn and Fe were all taken to be 10^{-4} (Lindsay, 1979; Dove, 1985) .



圖三、在不同 Eh 和 pH 時，砷與硫之物種分佈圖（總砷為 10^{-5} M 和總硫為 10^{-3} M）
 (Ferguson *et al.*, 1972)。

Figure 3. Eh-pH diagram for arsenic at 25°C and one atmosphere with total arsenic 10^{-5} M and total sulphur 10^{-3} M (Ferguson *et al.*, 1972) .

1.5 土壤中砷的測定

對於生物來說，極微量的砷對生物是有益的，但是當其濃度超過某一程度後，反而對生物造成毒害(Emsley, 1991)。存在土壤吸附相之可利用性砷或植物有效性砷的危害性較大，因此，必須找到一個抽出方法，抽出土壤有效性砷，對於人體健康風險評估、訂定適當處置廢棄物之政策和砷對環境危害及安全性之評估與管理皆是有幫助的。

而大多數污染土皆使用化學抽出法，抽出存在土壤中離子交換相、表面吸附相、沉澱相、有機物嵌合相和殘留相中的重金屬(Tessier *et al.*, 1979; Sposito *et al.*, 1982; Hickey and Kittrick, 1984; Gibson and Farmer, 1986; Ma and Rao, 1997)。其主要是利用序列萃取的過程來抽出存在特定化學相中之污染物的含量(Pierzynski, 1998)。而以磷酸鹽溶液抽出土壤有效性砷的使用較廣 (Manning and Martens, 1997; Loeppert *et al.*, 2002)，是以磷酸根利用配位基交換方式將砷脫附。

一般對於以一種抽出方法抽出土壤中可溶性砷與植物總砷吸收量得到好的相關之研究較少。因植物可吸收之砷是存在土壤相中為可利用性、可溶性和生物有效性的砷，所以當土壤中砷濃度增加，對於植物產生之毒性反應也會增加。

若能找到一個好的抽出方法，可有效抽出存在土壤中有效性砷濃度與植體中總吸收砷量之間的相關性對於土壤、食品或水質之砷濃度限制之規範是有利的。Adriano (2001)作了許多關於土壤中植物有效性砷的抽出方法之研究。但是對於可以適當的抽出土壤中的砷並精確反映出植體吸收之總砷的抽出方法或化學藥劑則較少。

1.6 研究目的

前人研究以 NaH_2PO_4 抽出法、去離子水抽出法及氧化鐵濾紙抽出法抽出土壤中的砷濃度對於小麥生長皆有顯著的負相關（郭，2008），且以氧化鐵濾紙抽出之砷濃度與植體地上部之總砷吸收量的負相關性較佳，但旱田和水田之砷物種型態不同，且其移動性和可溶性又隨土壤浸水後 Eh 和 pH 改變而有所不同，對植物之有效性亦不同。

因此，本研究探討土壤於浸水前、浸水期間及浸水後土壤溶液中砷的物種及濃度之變化情形，並於浸水狀態下種植水稻，藉由測定水稻植體之總砷吸收量與土壤溶液中砷濃度之相關性，進一步評估土壤溶液中對水稻產生毒害之有效性砷濃度。



第二章 材料與方法

2.1 供試土壤之製備

2.1.1 試驗土壤基本性質分析

本研究選用三種 pH 值及質地等土壤性質差異較大之台灣代表性土壤表土(未受砷污染)，桃園縣埔心茶改場之平鎮系土壤 (Pc)、台南學甲鎮美和村之將軍系土壤 (Cf) 和高雄縣燕巢鄉之太康系土壤 (Tk)。另以三個砷不同等級之關渡平原土壤表土 (Gd1、Gd2、Gd3)，共 6 種土壤，經採集、風乾後，磨碎通過 10 mesh 篩網，充分混合後保存於塑膠桶內備用。

1. 土壤水分含量

取附蓋秤量瓶於烘箱內，以 105°C 烘 24 小時，視為恆重，之後蓋上秤量瓶蓋取出，至於乾燥皿冷卻，之後秤秤量瓶重 (W_0)，各取通過 10 mesh 篩網的適量試驗土壤置於稱量瓶中，秤秤量瓶重與土壤重 (W_1)，之後將其放入烘箱內，以 105±5°C 烘 24 小時，將烘乾後的樣品視為恆重，蓋上瓶蓋取出，置於乾燥皿冷卻，測定烘乾後稱量瓶重與土壤重 (W_2)。

$$\text{計算水分含量： } w_{H_2O}(\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_2 - w_0} \times 100\%$$

2. 土壤質地 (Bouyoucos, 1936)

取 50 g 試驗土壤 (通過 10 mesh) 置於 500 mL 的玻璃燒杯，加入 200 mL 的蒸餾水，之後倒入金屬攪拌杯中，加入 10 mL 5% 偏磷酸鈉 (sodium meta phosphate, $\text{Na}(\text{PO}_3)_n (n>3)$)，和光純藥，試劑級) 溶液，並加入蒸餾水加至杯口 2/3 處，在攪拌器 (Eijkelkamp) 下攪拌 10 分鐘，之後將全部土壤懸浮液移入 1000 mL 量筒中，定量至 1000 mL，用攪拌槳攪動 20 次後，將攪拌槳取出開始計時，在 20 秒之後放入比重計，於 40 秒時記錄比重計讀數 (P_s)，此為黏粒與粉粒之含量，再次用攪拌槳攪動 20 次後，再靜置 2 小時後，放入比重計紀錄讀數 (P_c)，此為黏粒

含量，並同時做空白與溫度校正。溫度校正以 19.4 °C 為基準，每增 1 °C，比重讀數應加 0.3，每減 1 °C，比重計讀數應減 0.3。

計算砂粒、粉粒與黏粒含量；

$$\text{砂粒}(\%) = 100\% - \left(\frac{P_s}{\text{烘乾土重}} \times 100\% \right)$$

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

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

之後以美國農部土壤調查手冊土壤質地分類三角圖判斷各個土壤質地。本實驗為三重複，控制組只添加 5% 偏磷酸鈉溶液。

3. 土壤 pH 值 (McLean, 1982)

取通過 10 mesh 篩網的定量試驗土壤，加入相同重量蒸餾水，使土壤與蒸餾水重量比為 1:1，攪拌均勻後，靜置 1 小時後，以 pH meter (Orion) 測定土壤 pH 值。本實驗為 3 重複。



4. 土壤有機質含量 (Walkley-Black 之濕式氧化法) (Nelson and Sommers, 1982)

秤取乾重為 1 克試驗土壤(過 80 mesh)，置於 500 mL 三角錐瓶中，加入 10 mL 1N 重鉻酸鉀 (potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$, J.T. Baker, analysis grade)，搖勻之後迅速加入 20 mL 濃硫酸 (sulfuric acid, H_2SO_4 , Fluka, analysis grade) 將土壤與溶液搖勻後，靜置 30 分鐘，之後加入約 200 mL 蒸餾水，加入 10 mL 85% 濃磷酸，以降低 Fe(III) 的干擾，之後再加入 O-phenanthroline (取 3.71 g O-phenanthroline 和 1.74 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 於蒸餾水中，定量至 250 mL) 指示劑三滴，另外以 98.05 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Mallinckrodt AR[®]) 與 10 mL L^{-1} 濃硫酸 (sulfuric acid 95-97%, H_2SO_4 , Fluka)，溶於 400 mL 蒸餾水中，冷卻後稀釋至 500 mL，配置 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液，之後以 0.5 N 硫酸亞鐵銨溶液滴定土壤溶液，至溶液顏色為紅棕色(S)，並同時作空白試驗(B)。

計算土壤有機質含量：

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

5. 土壤無定型鐵、錳和鋁氧化物含量 (McKeague and Day, 1966)

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 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 於 900 mL 之蒸餾水中，並將 pH 調整至 3，之後定量至 1 L，製備草酸銨試劑。秤取 0.3 g 試驗土壤（通過 80 mesh），置於離心管 (Nalgene) 中，加入 30 mL 草酸銨試劑，於暗處震盪 4 小時後，以離心機在 10000 rpm 下離心 10 分鐘，以孔徑 0.45 μm 濾膜過濾，將濾液以蒸餾水稀釋 2 倍後以 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 2000) 在波長 238.204nm 下分析鐵濃度、在波長 257.61 nm 下分析錳濃度、在波長 396.153 nm 下分析鋁濃度及在波長 193.69nm 下分析砷濃度，並同時做空白試驗，以利配置檢量線濃度時作背景添加，此實驗為三重複。

6. 土壤游離性鐵、錳和鋁氧化物含量 (Mehra and Jackson, 1960)

配置 0.3 M 檸檬酸鈉 (sodium citrate, $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker, analysis grade) 與 1.0 M 碳酸氫鈉 (sodium hydrogen carbonate, J.T.Baker, NaHCO_3 , analysis grade)，取體積比為 8：1 配製成檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液，並調整 pH 至 7.3。秤取 0.25 g 試驗土壤（通過 80 mesh），置於離心管中，加入 20 mL 檸檬酸鈉-碳酸氫鈉混合液，將離心管置於 75-80 $^{\circ}\text{C}$ 的恆溫水浴槽，使瓶內、外溫度達平衡後，加入 1 g 連二亞硫酸鈉 (sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Fluka) 於離心瓶中，持續攪拌一分鐘，間歇攪拌 15 分鐘後，趁熱以離心機在 10000rpm 下離心 10 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 1g 連二亞硫酸鈉於離心瓶中及攪拌和離心步驟二次，若土壤未呈灰色，可重複抽出步驟且增加連二亞硫酸鈉添加量；

收集三次上清液後定量至 100 mL，以 0.45 μ m 濾膜過濾，將濾液稀釋 2 倍後，以 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 2000) 分析鐵、錳、鋁和砷濃度，同時做空白試驗，以利配置檢量線濃度時作背景添加，此實驗為三重複。ICP-OES 測定條件如下：

Wavelength : Fe: 238.204nm ; Mn: 257.61 nm ; Al: 396.153 nm ; As:193.69 nm

Viewing mode: axial mode

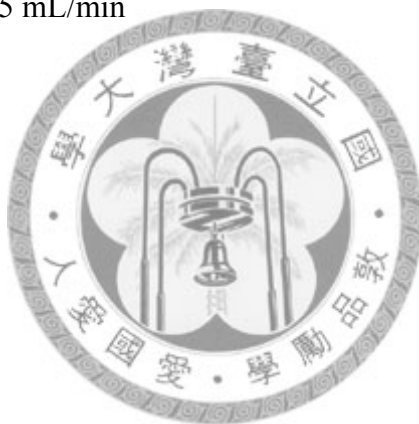
Plasma gas flow: 1.5 L/min

Auxiliary gas flow: 0.2 L/min

Nebulizer gas flow: 0.8 L/min

RF power: 1300 Watts

Sample uptake rate: 1.5 mL/min



2.1.2 三種供試土壤添加 As(V)之處理

根據行政院環保署法規，一般土壤中砷之土壤污染管制標準值（全量）為 60 mg kg^{-1} ，因此，當土壤中砷總量超過 60 mg kg^{-1} 時，為受砷污染之土壤。本研究以三種不同性質之代表性土壤，製備 6 種不同砷污染程度土壤，為模擬關渡之污染土壤，因已分析關渡土壤中總砷濃度約 520 mg kg^{-1} ，因此，實驗將人工添加 As(V) 之土壤上限訂於 480 mg kg^{-1} 。

秤取 12.497 g 砷酸鈉（disodium hydrogen arsenate heptahydrate, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker, analysis grade）於蒸餾水中，之後定量至 1 L ，配製 $3000 \text{ mg As(V) L}^{-1}$ 溶液。分別取 0 、 15 、 30 、 60 、 120 、 240 mL 之 $3000 \text{ mg As(V) L}^{-1}$ 溶液加入適量蒸餾水中混合，倒入 1.5 kg 的土壤中，之後添加蒸餾水至土壤達飽和容水量，利用玻棒將土壤與溶液充分混合，製備 0 、 30 、 60 、 120 、 240 和 $480 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 供試土壤，之後將土壤於室溫下風乾。風乾後再將土壤磨碎、過 10 mesh 篩網，加蒸餾水至飽和容水量並攪拌均勻，室溫下風乾，重複加水及風乾之乾濕交替步驟三次，模擬田間狀況，乾濕交替時間一次為 20 天。完成後將供試土壤研磨過 10 mesh 篩網，並將土壤充分混合均勻，儲放於塑膠筒內，作為土壤浸水、有效性砷抽出、氧化還原電位監測和水稻幼苗生長試驗之用。

2.1.3 土壤中砷總量測定：砷化氫原子吸收光譜法（行政院環保署環境檢驗所，2002，NIEA S310.62C）

秤取風乾之土壤 1 g（精秤至 1 mg，過 80 mesh 篩網），置於 125 mL 三角錐瓶中，加入 5 mL 30 % 過氧化氫 (hydrogen peroxide 30%，H₂O₂，Sigma Aldrich，analysis grade) 後，將三角瓶置於加熱板上，溫度為 75-80°C，加熱至近乾，然後冷卻至室溫。加入 5 mL 30 % 過氧化氫後，重複加熱和冷卻步驟。之後再加入 10 mL 30 % 過氧化氫，加熱至近乾，然後冷卻至室溫，以分解土壤有機質。待土壤完全冷卻後，加入 9.6 M 鹽酸 (先取少許蒸餾水，緩慢加入 796 mL 濃鹽酸 (hydrochloric acid 37%，MERCK，analysis grade)後定量至 1 L) 溶液 30 mL，以 150 rpm 震盪 1 小時後，於室溫下靜置 24 小時。以 Whatman No.40 或同級品濾紙過濾，用水定量至 50 mL。同時做空白試驗。此實驗為三重複。取 5 mL 土壤消化液於 50 mL 定量瓶中，加入 5 mL 濃鹽酸 (hydrochloric acid 37%，HCl，MERCK，analysis grade)，混合均勻。之後再加入 5 mL 還原劑 (5% KI (potassium iodide，Riedel-de Haën，analysis grade) 與 5% ascorbic acid (L (+)-ascorbic acid puriss，Sigma Aldrich，analysis grade) 混合液)，搖晃瓶身使溶液混合，以石蠟膜封住瓶口，於室溫下靜置隔夜，使五價砷還原為三價砷。之後以蒸餾水定量至 50 mL，並以氫化物產生器原子吸收光譜儀測定砷濃度 (FI-HG-AAS，Perkin-Elmer AAnalyst 200)。調整波長 193.7nm 為測定砷的最大吸光度，調整還原劑(0.2 % 氫硼化鈉 (sodium borohydride，NaBH₄，Fluka，analysis grade) 溶於 0.05 % 氫氧化鈉溶液 (sodium hydroxide，NaOH，J.T.Baker，analysis grade) 流速為 4-7 mL/min，流洗液為 10 % 濃鹽酸，其流速調整為 9-11 mL/min。另以 CRM025-050 土壤標準樣品驗證本方法之回收率。

2.2 以 NaH_2PO_4 抽出土壤中砷之含量 (Huang *et al.*, 2006)

取 119.99 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sodium dihydrogen phosphate, MERCK, analysis grade) 溶於蒸餾水中，定量至 2 L，配製 0.5M 磷酸二氫鈉溶液。秤取 2 g 供試土壤（過 10 mesh）於 50 mL 離心管中，加入 30 mL 0.5M 磷酸二氫鈉溶液，並以試管攪拌器將溶液與土壤混合均勻，實驗為三重複，同時作空白試驗。於往復式振盪器中以 170 rpm 震盪 2 小時，之後以 10000 rpm 離心 10 分鐘。離心後，迅速以 $0.45\mu\text{m}$ 濾膜過濾，取 3 mL 濾液加入已添加 3 mL 0.02 M 磷酸溶液之離心管，蓋上蓋子將離心瓶左右震盪，使土壤濾液與保存液充分混合，並放入冰箱中低溫保存，之後以 HPLC/ICP/MS (Agilent Technologies 1200 series fitted with 7500cs ICP-MS，條件設定見下頁) 測定溶液中砷的各物種含量。另取 3 mL 濾液加入已添加 3 mL 之 10% HNO_3 的離心管中，蓋上蓋子將溶液充分混合後以 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 2000) 測定溶液中鐵和錳含量，最後測定濾液的 pH 值。所有的測定須在 12 小時內完成，避免砷物種改變、鐵沉澱或 pH 值改變等因素影響測定值。



表一、應用高效能液相層析分離儀器分離砷物種之操作參數。

Table 1. Arsenic species was separated with HPLC under the following conditions.

HPLC (PRP-100X Anion Exchange)	Agilent Technologies 1200 series
Mobile phase	30 mM (NH ₄) ₂ HPO ₄ , pH 6.5
Flow rate	1.5 mL/min
Injection volume	50 μL
Run time	18 min

表二、應用感應式耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 儀器測定砷之操作參數

Table 2. Arsenic was determined with ICP-MS (Agilent 7500cs) under the following conditions.

ICP-MS	Parameter
RF Power	1500 W
Sample depth	8 mm
Carrier gas	0.95 L/min
Makeup gas	0.21 L/min
Extract 1	8.7 V
Extract 2	-85 V
Omega bias-cs	-34 V
Omega lens-cs	8.8 V
Cell entrance	-36 V
QP focus	-8 V
Cell exit	-56 V
Octopole bias	-18 V
OP bias	-16 V
Cell gas flow	3 mL/min He

2.3 土壤浸水不同天數孵育

2.3.1 土壤浸水處理

秤取 20 g 供試土壤(過 10 mesh 篩網)於 50 mL 離心瓶(高 15 cm, 直徑 6 cm), 秤量離心瓶加土重。根據行政院農業委員會、農業試驗所等單位編印的作物施肥手冊, 針對水稻種植實施三要素推薦施肥用量: N: 110 kg ha⁻¹; P₂O₅: 40 kg ha⁻¹; K₂O: 90 kg ha⁻¹。為模擬種植水稻之土壤浸水情況下砷的變化, 須在 20 g 土壤中施用等量的基肥, 另控制水土比為 1:1, 所以將 5.238 mg 20 g⁻¹ soil 硫酸銨 (ammonium sulfate, Riedel-de Haën, (NH₄)₂SO₄, Analysis)、0.767 mg 20 g⁻¹ soil 過磷酸鉀 (potassium dihydrogen phosphate, KH₂PO₄, MERCK, pro analysi) 和 1.080 mg 20 g⁻¹ soil 氯化鉀 (potassium chloride, KCl, MERCK, pro analysi) 配製為高濃度養液, 各取 5 mL 和蒸餾水 5 mL, 加入 20 g 供試土壤中, 以試管攪拌器將溶液與土壤混合均勻, 秤量總重量(W₁), 實驗為三重複。之後將離心瓶於 25°C 下, 以旋轉式振盪器 150 rpm 振盪 30 分鐘。打開離心瓶瓶蓋, 分別將離心瓶靜置於恆溫箱中 20~25°C 下浸水 0*、3、6、12、24、42 天 (其中人工添加 As(V) 之供試土壤 0、30、120、480 mg As(V) kg⁻¹ soil 僅作 0 天和 42 天之浸水孵育), 每隔三天添加蒸餾水至 W₁, 使土壤維持在水土比 1:1 之比例的浸水狀態下。

0*: 上述之浸水 0 天是指水土比 1:1 之離心管, 在經過 30 分鐘振盪後立即以高速離心機 10000 rpm 離心 10 分鐘, 之後經 0.45 μm 濾膜過濾後取出土壤溶液, 完全沒有經過靜置孵育之過程。

2.3.2 浸水孵育土壤溶液的收集與測定

收集土壤溶液的前一天添加蒸餾水至 W₁, 收集土壤溶液當天, 將離心瓶蓋上蓋子後, 秤重並紀錄。離心前手搖離心瓶 15 秒, 立即以高速離心機 10000 rpm 離心 10 分鐘, 之後迅速以 0.45 μm 濾膜過濾, 取 3 mL 濾液加入已添加 3 mL 0.02 M

磷酸溶液的離心管，蓋上蓋子將離心瓶左右震盪，使土壤濾液與保存液充分混合，並放入冰箱中低溫保存，之後以 HPLC/ICP/MS (Agilent Technologies 1200 series fitted with 7500cs ICP-MS，條件設定參數如表一、二) 測定溶液中砷的各物種含量。HPLC 分離管柱 (PRP-100X Anion Exchange) 分離砷物種依序為 As(III)、DMA、MMA、As(V)，其分離時間約為 2.17 min、2.96 min、4.38 min 和 8.25 min。

另取 3 mL 濾液加入已添加 3 mL 10% 硝酸溶液的離心管中，蓋上蓋子將溶液充分混合之後以 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 2000) 測定溶液中鐵、錳、矽和磷含量。最後測定濾液的 pH 值。所有的測定須在 12 小時內完成，避免砷物種改變、鐵沉澱或 pH 值改變等因素影響測定值。



2.4 浸水土壤之氧化還原電位測定

2.4.1 白金電極製備 (何, 2007)

剪取 3 cm 的白金線(直徑 0.5 mm, 純度 99.997%)、25 cm 的銅線(直徑 2 mm) 和 20 cm 的玻璃管(內徑 4 mm, 外徑 5 mm)。以硼砂(di-sodium tetraborate decahydrate, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, MERCK, prto analysi) 作為助熔劑, 將白金線與銅線一端都沾上少量硼砂, 利用高溫火焰將兩端連接在一起, 冷卻後, 以數位三用電錶(DHA, DMM-93B), 調整電阻測定範圍為 20 K, 正負極分別接觸白金線和銅線, 測量之電阻值若顯示 0.002Ω , 視為導電良好之成功品。之後將已連接好的白金線和銅線穿入長 20 cm, 內徑 4 mm 玻璃管中, 前端白金線露出約 1 cm, 以高溫火焰將玻璃管開口封住並與白金線緊密結合, 之後慢慢離開火焰, 冷卻後, 將白金電極半成品放入 105°C 烘箱, 烘乾後將電極半成品浸入水中一天, 測試玻璃管是否與白金線密合, 如電極半成品的玻璃管中未進水即為可使用之電極, 之後再放入 105°C 烘箱烘乾, 以 RTV 矽膠(RTV Sealant 748) 將玻璃管另一開口與銅線封住, 銅線露出玻璃管約 3 cm, 於室溫下靜置 3 天, 儲放於有乾燥劑之夾鍊袋中備用。

2.4.2 白金電極校正

各取 4 g Quinhydrone 粉末分別加入 400 mL pH 4 和 pH 7 的緩衝溶液中, 以攪拌子攪拌約一小時, 製備 Quinhydrone 飽和緩衝溶液, 因 Quinhydrone 具有固定之氧化還原電位, 且氧化還原電位(Eh)與 pH 間存在著一定的關係, 因此, 將白金電極在 Quinhydrone 飽和之 pH 4 和 pH 7 緩衝溶液中靜置 2 小時, 之後放入 Ag/AgCl₂ 參考電極, 以氧化還原電位測定儀(model 420A, ORION) 測得之氧化還原電位($E_{\text{h}_{\text{obs}}}$), 帶入公式(2)計算, 每支白金電極得一固定斜率, 若其斜率(m)不在 -50 至 -60 mV 之間(因斜率理論校正值為 -59 mV, 即增加一個 pH 單位, Eh 減少 59 mV), 則此白金電極不能使用, 須重新製作。之後以斜率及 $E_{\text{pH}4}$ 或 $E_{\text{pH}7}$ 值計算參考電極

電位 (E_{ref})，每一支白金電極皆有其各自的斜率(m)及 E_{ref} 。

2.4.3 供試土壤前處理

取 200 g 人工添加 As(V) 並經三次乾濕交替之供試土壤 0、60、240 mg As(V) kg^{-1} soil 和關渡土壤 (Gd1、Gd2、Gd3) 置於 300 mL 塑膠燒杯中，每一處理二重複，共計 24 個樣品。另模擬水稻種植之基肥施用和控制水土比 1:1，則添加 185 mL 的蒸餾水和氮、磷、鉀高濃度養液（分別取 5.238 g $(NH_4)_2SO_4$ 、0.767 g KH_2PO_4 、1.0798 g KCl 定量至 500 mL）各 5 mL，於 200 g 供試土壤中，以玻棒將溶液和土壤攪拌均勻後，於室溫下靜置。

2.4.4 供試土壤之氧化還原電位測定

將製作完成之白金電極插入浸水的供試土壤中，每盆一支，並以溫度計固定夾做固定，令白金電極置於 300 mL 塑膠盆中央位置，以氧化還原電位測定儀 (model 420A, ORION) 監測人工添加 As(V) 之供試土壤 0、60、240 mg As(V) kg^{-1} soil 和關渡土壤 (Gd1、Gd2、Gd3)，浸水 42 天期間的氧化還原電位變化，其裝置見圖四。另以 pH meter (model 920A, ORION) 測定上清液的 pH 值變化。約每四天測定一次，並每天沿杯壁緩慢添加少許的蒸餾水至水土比 1:1 之刻線，以補充液體表面蒸發之水份。為使所測得之氧化還原電位 (Eh) 能夠互相比較，需將所測得之電位值 (E_{obs}) 加上 E_{ref} ，之後以斜率校正回 pH 為 7 時之 Eh (公式(3))。

公式：

$$E_{obs} = E^0_{Q,H_2Q} - E_{ref} - 0.0592pH \quad \dots\dots(1)$$

E_{obs} ：實測值， E^0_{Q,H_2Q} ：理論值， E_{ref} ：參考電極。

假設 $-0.0592=m$ ， $E^0_{Q,H_2Q} - E_{ref} = b$

pH 4(Quinhydrone sat'd): $E_{obs} = b + m \times 4$

pH 7(Quinhydrone sat'd): $E'_{obs} = b + m \times 7$

$$\text{二式相減： } E'_{\text{obs}} - E_{\text{obs}} = 3m, \quad m = \frac{E'_{\text{obs}} - E_{\text{obs}}}{3} \quad \dots\dots(2)$$

pH=7 時的氧化還原電位值：

$$E_h = E_{\text{obs}} + E_{\text{ref}} + (\text{pH} - 7) \times m \quad \dots\dots(3)$$

pH：上清液之 pH 值，m：白金電極之斜率。





圖四、測定浸水土壤之氧化還原電位。

Figure 4. Determination of redox potential of flooded soils.



2.5 水稻幼苗之毒性試驗

2.5.1 供試水稻品種

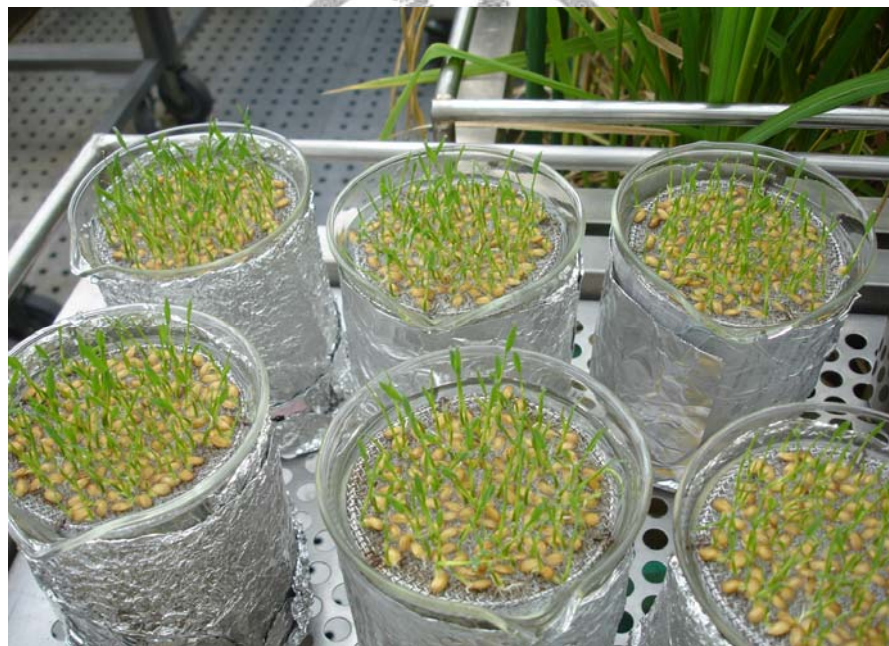
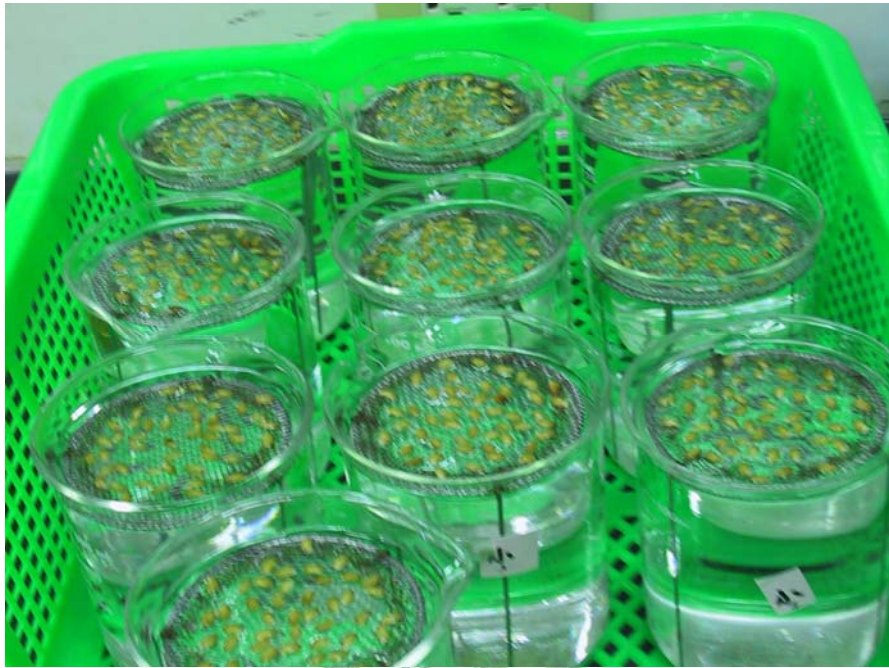
選用臺灣地區廣泛栽種之水稻 (*Oryza sativa* L.) 品種—台農六十七號。

2.5.2 供試土壤前處理

取各供試土壤 200 g 置於 300 mL 的塑膠燒杯中，每一處理三重複，共計 63 個樣品。添加 200 mL 的蒸餾水，使水土比為 1:1 (土壤高度 4 cm，水面高度 3 cm)，以玻棒將水和土壤攪拌均勻後，於 20~25°C 下靜置 12 天，並於移植稻株前 3 日，根據行政院農業委員會、農業試驗所等單位編印的作物施肥手冊，針對水稻種植實施三要素推薦施肥用量：N：110 kg ha⁻¹；P₂O₅：40 kg ha⁻¹；K₂O：90 kg ha⁻¹。經計算後在 200 g 供試土壤中，須添加 0.0524 g (NH₄)₂SO₄、0.0077 g KH₂PO₄ 和 0.0108 g KCl。所以分別取 5.238 g (NH₄)₂SO₄、0.767 g KH₂PO₄、1.0798 g KCl 定量至 500 mL 配製為高濃度養液後各添加 5 mL 於土壤溶液中。實驗為三重複。

2.5.3 秧苗培育

首先將台農 67 號水稻置於 50 ml 的燒杯中，加入 2% 的次氯酸鈉溶液，浸泡消毒 30 分鐘。之後將水稻用蒸餾水沖洗約 10 分鐘，完全洗除次氯酸鈉殘留液。把水稻平鋪於濕潤擦手紙上，並置於培養皿中，將培養皿用錫箔紙完全包覆 (遮光)，放入 37°C 的恆溫箱中，經過 1-2 天的催芽。待發芽後，播種於特製網架上 (圖五)，網架置於 600 mL 的玻璃燒杯中，以錫箔紙將燒杯包住，避免藻類滋長，並添加木村氏 B 配方之水耕栽培液 (Kimura B solution，表三)，至淹過種子的一半。水耕液配法為，取 900 mL 蒸餾水於定量瓶中，分別加入 1 mL A 原液、1 mL B 原液和 1 mL C 原液，然後定量至 1 L。之後以氫氧化鈉和鹽酸調整 pH 值至 4.7。育苗期間，每天加水二次，每三天更換一次培養液，放置於 20-25°C 人工氣候室內之鐵架上。



圖五、水耕育苗。

Figure 5. The hydroponics of rice seedlings.

表三、木村氏 B 配方之水耕栽培液（戸刈義次，1963）。

Table 3. The Kimura B solution.

Kimura B solution

Stock A		in 1 L
500 X	(NH ₄) ₂ SO ₄	24.1 g
	KNO ₃	9.25 g
	MgSO ₄	33.0 g
	KH ₂ PO ₄	12.4 g
Stock B		in 1 L
500 X	Fe-citrate	7.5 g
	Ca(NO ₃) ₂	30.0 g
	1 N HCl	500 mL
Stock C'		in 1 L
Stock C' x 1/10 = Stock C		
10000 X	H ₃ BO ₃	1.55 g
	MnSO ₄ · H ₂ O	0.34 g
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.58 g
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.13 g
	H ₂ MoO ₄	0.08 g
Kimura B solution		in 1 L
Stock A		1 mL
Stock B		1 mL
Stock C		1 mL
pH		4.7 - 4.8

2.5.4 實驗方法

將長至四葉的台農 67 號水稻幼苗移植至處理的供試土壤中，選取五株高度相當且強壯之水稻幼苗，插入塑膠盆中間位置，使水稻幼苗可平均吸收養分，稻株插入土壤的深度約指節一節之距離，使稻株直立，每盆五株，每一處理三重複。本試驗在台大生農學院之人工氣候室中進行，溫度範圍為 20-25°C 的自然光照透明室內，將盆栽置於鐵架上，每天適量的補充水份至土面上固定高度(水土比 1:1)，種植滿三十天後全株採收。採收後，以自來水將根部沖洗乾淨，再以 0.1 N HCl 潤洗兩次，洗去根表面的細小土粒，之後再以蒸餾水沖洗，以擦手紙將植體上多餘水分吸乾後，將稻株分為地上及地下部，並測量株高後分別放進信封袋中。

2.5.5 植體分解 (修改自 Cai *et al.*, 2000)

將信封袋置於 70-80°C 的烘箱中 48 小時後，取出信封袋秤量植體乾重，之後將植體剪碎，依植體可能之砷濃度低到高的順序以植體磨碎機磨碎植體，將植體粉末混合均勻儲放於玻璃瓶中備用。

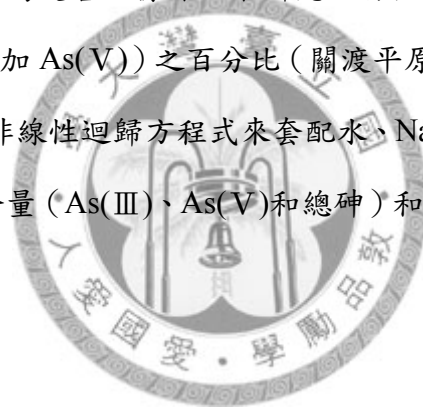
1. 植體分解方法

取 0.1-0.2 g 植體粉末於 50 mL 分解瓶中。添加 10 mL 濃 HNO₃，手搖分解瓶，使植體粉末與濃硝酸混合，將分解瓶置於加熱板上加熱，加熱溫度至 125°C，加熱 2 小時。靜置冷卻後，緩慢添加 1 mL 的 H₂O₂，125°C 加熱 30 分鐘。拿起分解瓶置於厚紙板上後冷卻，以去離子水定量至 50 mL。同時做空白試驗，實驗為三重複。將分解液以 0.45 μm 濾膜過濾後，濾液以氫化物產生器原子吸收光譜儀 (FI-HG-AAS, Perkin-Elmer AAnalyst 200) 測定濾液中砷含量。

2.6 統計分析

本研究分別將水、 NaH_2PO_4 抽出和浸水 42 天抽出之土壤溶液中砷含量 (As(III)、As(V)和總砷) 取對數值，將供試土壤所生長之水稻株高換算為控制組 (未添加 As(V)) 之百分比 (關渡平原土壤以砷濃度較低之 Gd1 土壤作為控制組)，採用非線性迴歸方程式來套配土壤在水、 NaH_2PO_4 抽出和浸水孵育 42 天抽出之土壤溶液之砷含量和水稻幼苗生長劑量-反應關係 (sigmoidal dose-response relationship, SigmaPlot software) 曲線，並由此非線性迴歸方程式去推估水稻受毒害使其株高為生長最適條件 (控制組) 之 80% 時，土壤分別以水、 NH_2PO_4 抽出和浸水孵育 42 天抽出之土壤溶液之砷含量 (Effective Concentration, EC20)。

除了使用水稻株高作為受害依據外，本研究也將供試土壤所生長之水稻植體乾重換算為控制組 (未添加 As(V)) 之百分比 (關渡平原土壤以砷濃度較低之 Gd1 土壤作為控制組)，採用非線性迴歸方程式來套配水、 NaH_2PO_4 抽出和浸水孵育 42 天抽出之土壤溶液中砷含量 (As(III)、As(V)和總砷) 和水稻幼苗生長之劑量-反應關係。



第三章 結果與討論

3.1 供試土壤之理化性質

本實驗使用之供試土壤其理化性質分析結果如表四、表五，其中母質方面，平鎮系是紅壤，太康為台灣黏土，將軍則為砂頁岩土壤，而關渡平原土壤的母質則為安山岩。

在 pH 值方面，平鎮系屬酸性土壤 (pH 4)，且三個不同等級的關渡平原土壤為偏酸性 (pH 4.8-5.1)，而將軍系土壤為中性 (pH 7.5)，太康系土壤則偏鹼性 (pH 7.8)。以土壤質地來看，除將軍系土壤為壤土外，其他皆屬黏土，且平鎮、太康和關渡土壤之黏粒含量為將軍土壤黏粒的兩倍以上。

另以濕式氧化法測得土壤有機質含量，以農業試驗所農田肥力調查報告之土壤有機物含量分級 (林, 1967)，平鎮系和將軍系分別為 15 和 14 g kg^{-1} ，屬於較低等級(1~2%)；太康土壤有機質為 21 g kg^{-1} ，屬中等級(2~3%)；關渡土壤為 49-55 g kg^{-1} ，屬高等級(>3%)。

而土壤中所含的鐵鋁錳氧化物，以草酸銨所抽出之範圍為 3.5-21 g kg^{-1} ，其中關渡平原土壤無定型鐵含量為平鎮系土壤的 3-6 倍。無定型鐵含量依序為：Gd3(21 g kg^{-1}) > Gd2(15 g kg^{-1}) > Gd1(12 g kg^{-1}) > Cf(4.1 g kg^{-1}) > Pc(3.5 g kg^{-1}) > Tk(2.6 g kg^{-1})。以 DCB 抽出之游離氧化鐵含量之依序則為：Gd3(35 g kg^{-1}) > Pc(28 g kg^{-1}) > Gd2(21 g kg^{-1}) > Gd1(16 g kg^{-1}) > Tk(15 g kg^{-1}) > Cf(7.6 g kg^{-1})，平鎮系中其 (氫) 氧化鐵大部分為結晶性為主，而關渡平原土壤則多以無定型鐵為主。游離性錳的含量在各土壤中皆很低，含量範圍為 0.11-0.39 g kg^{-1} 。各供試土壤之無定型鋁含量範圍為 0.8-2.6 g kg^{-1} 和游離鋁為 1.1-3.1 g kg^{-1} ，其在各土壤中分佈趨勢與鐵氧化物相似。無定形態鋁以 Gd3、Gd2 最高，其次為平鎮土壤，將軍土壤為最低。

表四、試驗土壤基本性質。

Table 4. Physical and chemical properties of the studied soils.

Soil	pH	Sand	Silt	Clay	Texture	Organic matter‡ g kg ⁻¹
	Soil:H ₂ O=1:1	-----	%	-----		
Pc	4.0	25.5	29.6	44.9	Clay	15
Tk	7.8	19.9	30.8	49.3	Clay	21
Cf	7.5	31.3	48.5	20.2	Loam	14
Gd1	5.1	24.2	35.3	40.5	Clay	49
Gd2	4.8	16.8	30.9	52.3	Clay	55
Gd3	4.9	20.3	32.3	47.4	Clay	51

‡: Walkley-Black method.

表五、試驗土壤以幾種抽出法測定鐵、錳、鋁及砷。

Table 5. The amounts of Fe, Mn, Al and As extracted by various methods of the studied soils.

Soil	mg kg ⁻¹							Total As	
	Fe §	Fe ¶	Mn §	Mn ¶	Al §	Al ¶	As §		As ¶
Pc	3459	27626	232	329	2489	5661	0.125	N.D.	11
Tk	2627	14974	386	393	1192	2024	N.D.	N.D.	11
Cf	4110	7587	232	248	816	1061	N.D.	N.D.	6.7
Gd1	12066	16136	111	155	1660	1634	3.84	4.13	16
Gd2	15370	21348	117	149	2603	2559	101	120	192
Gd3	21288	34570	211	261	2612	3141	248	270	528

§: Amorphous manganese, iron, and aluminum oxides extracted by ammonium oxalate method.

¶: Free manganese, iron, and aluminum oxides extracted by dithionite-citrate-bicarbonate method.

以環檢所 2002 年公告土壤中砷總量測定方法，測得三個不同砷等級之關渡平原土壤的總砷含量分別為 17、203、520 mg kg^{-1} 。而未添加 As(V)之平鎮、太康和將軍土壤，其土壤總砷含量分別為 11、11、6.7 mg kg^{-1} 。平鎮、太康、將軍和 Gd1 土壤總砷濃度皆低於土壤砷污染管制標準值 60 mg kg^{-1} 。而關渡平原土壤因早期引用磺港溪之溫泉水灌溉，導致土壤中含高含量的砷和鐵，屬於天然之砷污染土壤（徐，2009）。



3.2 以磷酸二氫鈉抽出土壤有效性砷

土壤中的砷有各種型態並非全部可以被植物吸收利用，因此土壤全量砷無法用來代表或評估對人體、植物及土壤微生物的危害風險。砷與磷同屬VA族元素，在土壤中也同樣是以陰離子型態存在，具有相同的吸附行為(Violante and Pigna, 2002; Carina, *et al.*, 2007; Wauchope, 1975)。且磷酸與砷酸解離常數(pK_a)相近，但磷酸分子較小，價數高，對土壤之吸附力較砷酸及亞砷酸高(O'Niell, 1995)。與磷酸相比，磷酸鹽的抽出對土壤的損害低(Min *et al.*, 2008)，由於磷酸根化學性質與As(V)較相似(Terwelle and Slater, 1967)，在土壤中會相互競爭土壤及植體上吸附位置。且磷酸根可有效的抽出土壤中與鐵、鋁結合相的砷(Alam *et al.*, 2001)，也就是存在土壤中交換相及吸附相部份的砷，此為土壤固相中容易受環境改變而溶於土壤溶液中，利於植物或土壤微生物吸收的部份。因此磷酸鹽被廣泛應用於土壤有效性砷的抽出。Huang 等人(2006)發現以 0.5 M NaH_2PO_4 抽出之砷含量與該土壤種植之作物中砷含量作相關，得到有很好的相關性。因此本實驗以此方法評估土壤中砷的生物有效性。

在無 As(V) 添加處理下，在六種供試土壤之 NaH_2PO_4 抽出液中砷物種大部分為 As(V)，約佔總砷 83%-98%。抽出之 As(V) 含量依序為(表六)：Gd3(58.9 mg kg^{-1}) > Gd2(27.7 mg kg^{-1}) > Gd1(2.14 mg kg^{-1}) > Cf(1.51 mg kg^{-1}) > Tk(1.44 mg kg^{-1}) > Pc(0.23 mg kg^{-1})。表示土壤在氧化狀態下與鐵錳結合之可交換性砷及土壤溶液中的砷物種以 As(V) 最多。與水抽出砷含量相比， NaH_2PO_4 抽出之砷含量較水抽出高出很多(約 13-2535 倍)，且大部分皆是 As(V)。

而抽出之 As(III) 含量以 Gd3 為最高，大致為：Gd3(2.21 mg kg^{-1}) > Gd2(1.75 mg kg^{-1}) > Gd1(0.43 mg kg^{-1}) > Cf(0.04 mg kg^{-1}) > Tk(0.03 mg kg^{-1}) > Pc(0.01 mg kg^{-1})。其含量約為 As(V) 的 1/4-1/275 倍，表示風乾土壤狀態下，土壤中砷大部分是以 As(V) 存在。

而 NaH_2PO_4 抽出之總砷含量分別佔土壤總砷含量：Cf(22%) > Gd1(15%) \approx

表六、以 NaH_2PO_4 抽出供試土壤溶液中As(III)、DMA、MMA和As(V)含量及pH改變量。

Table 6. The amounts of As(III), DMA, MMA and As(V) extracted by NaH_2PO_4 solution and the pH of the studied soils.

As(V) added mg kg ⁻¹	Soil		NaH ₂ PO ₄ -extractable As in soil					Total As	pH
	Total As mg kg ⁻¹	pH Soil:H ₂ O=1:1	As(III)	DMA	MMA	As(V)			
0	11.5±0.2	4.1	0.01±0.00	0.02±0.00	N.D.	0.23±0.01	0.26±0.01	4.3	
30	40.5±1.0	4.1	0.03±0.00	0.03±0.00	N.D.	6.56±0.14	6.62±0.14	4.2	
60	68.4±0.9	3.8	0.06±0.00	0.03±0.00	N.D.	11.9±0.1	12.0±0.1	4.3	
120	131±7.2	4.2	0.15±0.00	0.06±0.01	N.D.	35.9±0.2	36.1±0.2	4.3	
240	249±3.2	4.3	0.25±0.00*	0.06±0.00	N.D.	61.3±0.4	61.6±0.4	4.3	
480	489±20	4.5	1.16±0.04	N.D.	N.D.	149±2	150±2	4.3	
0	11.6±0.4	7.5	0.03±0.00	N.D.	N.D.	1.44±0.04	1.46±0.04	4.7	
30	41.0±0.7	7.6	0.28±0.00	N.D.	N.D.	14.7±0.3	14.9±0.3	4.8	
60	70.2±2.9	7.5	0.57±0.00	N.D.	N.D.	33.5±0.2	34.0±0.2	4.8	
120	146±2	7.8	0.73±0.01	N.D.	N.D.	49.8±0.4	50.6±0.4	4.8	
240	243±6	7.5	1.26±0.03	N.D.	N.D.	107±1	109±1	4.8	
480	507±3	7.7	1.83±0.02	N.D.	N.D.	234±8	236±8	4.8	
0	7.05±0.14	7.6	0.04±0.00*	N.D.	N.D.	1.51±0.05	1.55±0.05	4.7	
30	34.9±1.8	7.6	0.62±0.01	N.D.	N.D.	24.5±0.3	25.1±0.4	4.7	
60	67.5±1.4	7.4	0.72±0.01	N.D.	N.D.	33.1±0.1	33.8±0.1	5.7	
120	132±5	7.6	1.20±0.01	N.D.	N.D.	67.5±0.7	68.7±0.7	4.7	
240	239±1	7.5	1.99±0.01	N.D.	N.D.	149±1	151±1	4.7	
480	492±6	7.6	4.42±0.14	N.D.	N.D.	315±5	319±5	4.7	
Gd1	17.1±0.5	5.3	0.43±0.01	N.D.	N.D.	2.14±0.01	2.57±0.02	4.5	
Gd2	203±13	4.9	1.75±0.11	N.D.	0.04±0.00	27.7±1.2	29.5±1.3	4.4	
Gd3	520±125	4.8	2.21±0.08	N.D.	0.06±0.02	58.9±2.1	61.1±2.2	4.4	

* N.D. : Not detected

Gd2(15%) > Tk(13%) > Gd3(12%) > Pc(2%)依土壤性質不同，存在交換相的砷含量也會有差異，以將軍系土壤最高，平鎮系土壤最低。顯示在六種土壤中，以將軍系土壤的有效性砷為最多，平鎮系土壤的有效性砷為最少。

在不同土壤之間，添加不同濃度 As(V)處理下，依土壤性質不同，而砷進入鐵錳結合相的量也不同。同樣也是以將軍土壤 NaH_2PO_4 抽出之砷含量為最多，其依序為：Cf(22-65%) > Tk(13-46%) > Pc(2-31%)。此表示在土壤固相中，砷的有效性以將軍系土壤為最大，對生物的危害相對比平鎮系和太康系大。

在相同的土壤，添加不同濃度 As(V)處理下，隨 As(V)添加量增加， NaH_2PO_4 抽出之砷含量佔土壤總砷比例愈高，表示進入鐵錳結合相的砷愈多。但有兩個例外：在太康土壤 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理下 NaH_2PO_4 抽出佔土壤總砷為 48% 較 $120 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之處理下高(35%)。另外將軍土壤 $30 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理下 NaH_2PO_4 抽出佔土壤總砷為 72% 大於 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之處理(50%)。此兩例較特殊，其結果無法說明。

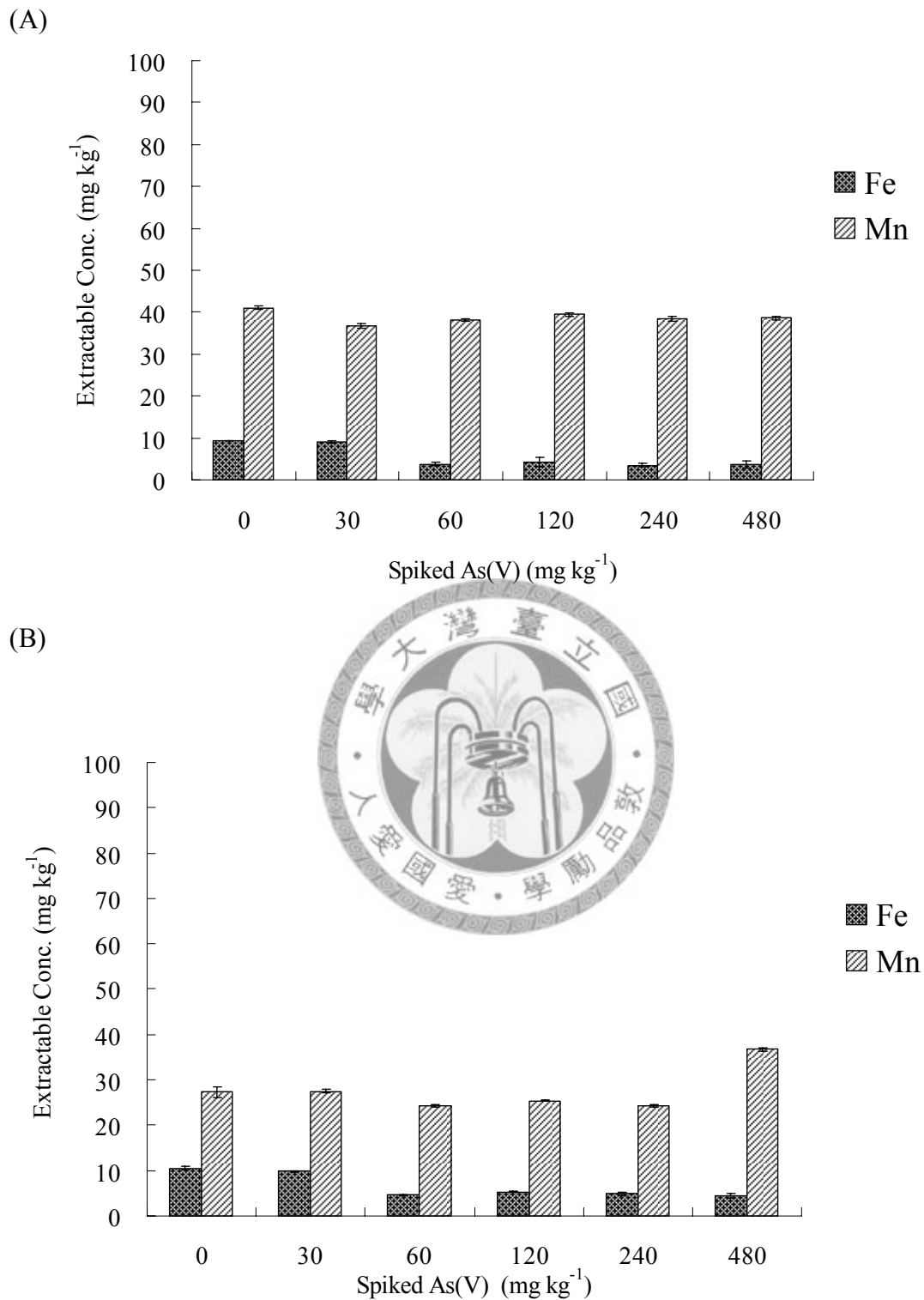


3.2.1 以 NaH_2PO_4 抽出液中鐵和錳含量

各供試土壤因土壤性質不同， NaH_2PO_4 抽出液中測得的鐵、錳和矽含量也不同。由於 NaH_2PO_4 抽出液為酸性，在抽出過程容易因改變土壤 pH 值，而將某些金屬物質溶出，例如鐵、錳和鋁等，導致吸附在金屬氧化物上的砷也一起溶出。因此測定 NaH_2PO_4 抽出液中鐵和錳含量的目的在於瞭解在此六種土壤中，評估鐵和錳可能因吸附砷進而影響砷在土壤溶液中分佈的可能性。

在未添加任何 As(V) 的六種土壤中，經由 NaH_2PO_4 抽出的鐵含量以 Gd3 土壤為最多，依序為 $\text{Gd3}(44 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Gd1}(37 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Gd2}(33 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Cf}(25 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Tk}(11 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Pc}(9.3 \text{ mg kg}^{-1})$ 。而 NaH_2PO_4 抽出液中錳含量以 Gd1 土壤為最多，依序為： $\text{Gd1}(48.8 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Cf}(43.4 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Gd3}(41.4 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Pc}(41.1 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Gd2}(30.6 \text{ mg kg}^{-1}) > \text{Tk}(27.3 \text{ mg kg}^{-1})$ 。在 NaH_2PO_4 抽出液中鐵、錳含量較多，表示其溶液中砷因鐵和錳溶解而溶出的量可能會較多。但平鎮系土壤中的鐵和錳屬於結晶性良好的較多，在 NaH_2PO_4 溶液中溶出之鐵和錳含量會較少，因此在平鎮系土壤中可吸附砷的鐵和錳氧化物可能較少。

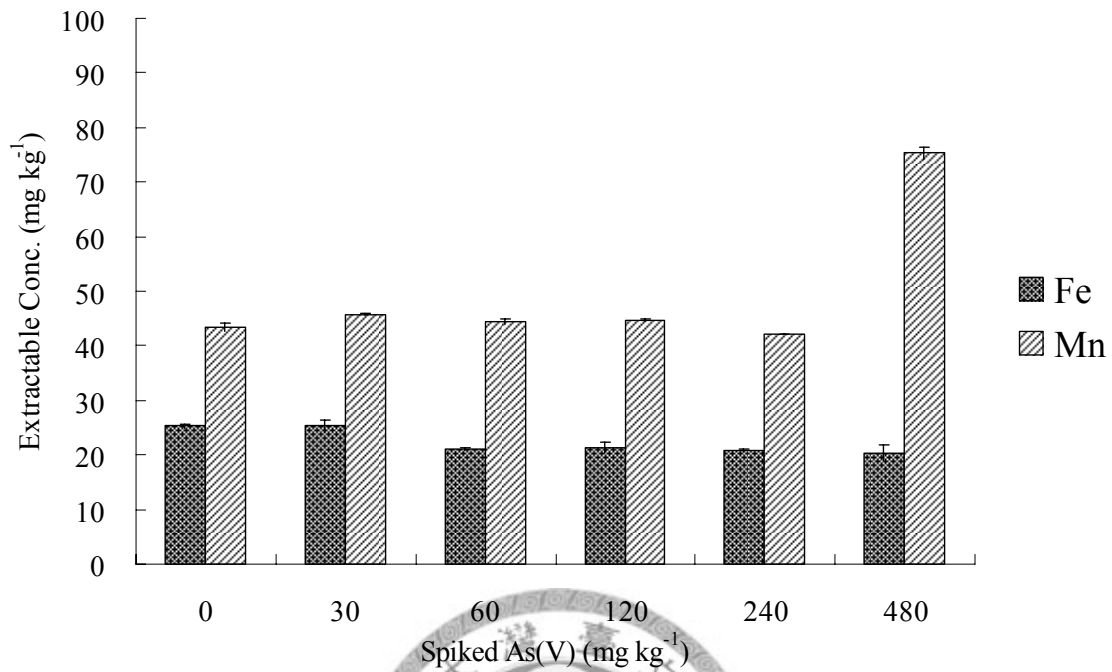
而在相同土壤，六種不同 As(V) 濃度處理之間，以 NaH_2PO_4 抽出之鐵和錳含量差異不大。



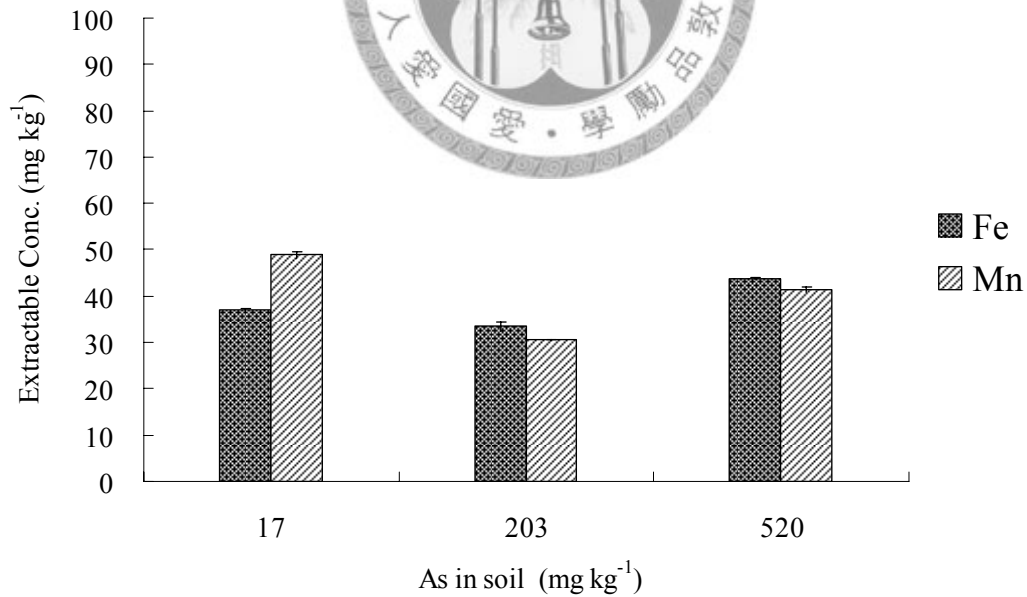
圖六、(A)平鎮系和(B)太康系土壤以 NaH_2PO_4 抽出之溶液中鐵和錳含量。

Figure 6. The concentrations of iron and manganese extracted by NaH_2PO_4 solution of (A) Pinchen and (B) Taikang soil.

(A)



(B)



圖七、(A)將軍系和(B)關渡平原三種不同砷等級之土壤以 NaH_2PO_4 抽出之溶液中鐵和錳含量。

Figure 7. The concentrations of iron and manganese extracted by NaH_2PO_4 solution of (A) Chiangchung and (B) Guandu soil with three different arsenic levels.

3.3 供試土壤在浸水孵育前其土壤溶液相中砷濃度及其物種之分布

供試土壤浸水孵育前，在水土比 1:1 下其土壤溶液相中砷物種之濃度如表七所示，而其分佈百分比示於圖八。

3.3.1 未添加任何 As(V) 之土壤，其土壤溶液中砷濃度及其物種之分布

就自然採集且並未額外添加 As(V) 的六種供試土壤，其溶液相中砷濃度與其土壤所含總砷（環檢所公告 NIEA S310.62C 方法分析土壤總砷）來看，溶液中之砷濃度並不一定隨土壤所含總砷高而高，六種土壤中，以平鎮系土壤溶液中所含砷濃度最低，只有 $0.32 \mu\text{g L}^{-1}$ ，但其總砷含量有 11.5 mg kg^{-1} ，比將軍系大且與太康系相近。

表示溶液相之砷濃度受土壤性質不同影響很大，所以如只以土壤總砷濃度來判定其砷是否會經由淋洗而污染地下水之勢能是不可能的。

另外就關渡平原三個不同砷濃度等級的土壤來看，由於土壤性質相近（表四、表五），所以隨土壤之總砷濃度愈高，土壤溶液中砷含量也愈高，其濃度分別為： 4.79 、 14.6 和 $24.1 \mu\text{g L}^{-1}$ （表七）。

關渡平原土壤，水抽出溶液中砷含量極低，即使總砷含量為 520 mg kg^{-1} 的土壤，其土壤溶液中砷含量也僅 $24.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ，可能因長期的浸水及乾燥，經過無數次的乾濕交替，導致土壤溶液相的砷轉而進入與鐵、鋁相結合，固定在土壤的固相中，導致存在土壤溶液相中的砷含量減少。

以供試土壤溶液中砷物種分佈百分比（圖八）來看，發現酸性的平鎮系和關渡系土壤溶液砷物種的分佈以 As(III) 的比例佔大部份；相對的中性偏鹼性的將軍系和太康系土壤溶液中，則以 As(V) 所佔的比例較大。此現象與砷酸與亞砷酸的解離常數，及土壤中各種成分的表面電荷及其對砷酸及亞砷酸不同的吸附能力有關。因砷酸及亞砷酸不同水解常數，其不同 pH 值物種之分佈見圖一。

平鎮系和關渡平原為酸性土壤，pH 值在 4-5 之間，As(V) 主要是以 H_2AsO_4^-

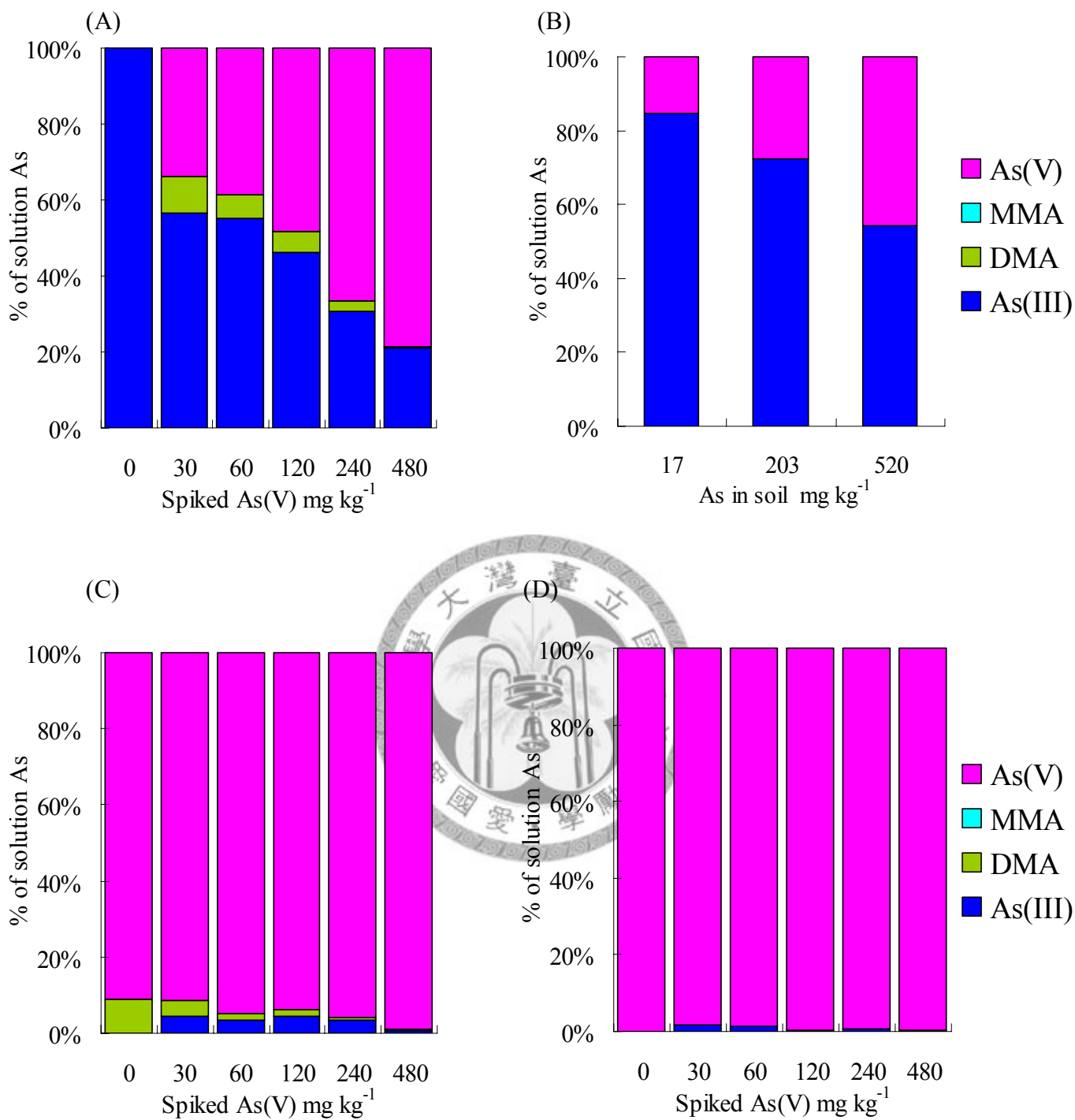
表七、浸水孵育前，各供試土壤溶液中 As(III)、DMA、MMA、As(V)和總砷量。

Table 7. The amounts of As(III), DMA, MMA, As(V) and total As in soil solution before flooded incubation.

	As(V) added	Soil Total As	----- 0 day Solution -----					
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	pH	As(III)	DMA	MMA	As(V)	Total As

						µg L ⁻¹		
Pc	0	11.5±0.2	4.1	0.32±0.19	N.D.	N.D.*	N.D.	0.32±0.19
	30	40.5±1.0	4.1	1.82±0.10	0.32±0.20	N.D.	1.08±0.07	3.22±0.24
	60	68.4±0.9	3.8	4.2±0.1	0.45±0.15	N.D.	2.94±0.09	7.59±0.32
	120	131±7.2	4.2	9.59±0.03	1.16±0.22	N.D.	10.0±0.4	20.7±0.5
	240	249±3.2	4.3	20.5±0.3	1.83±0.35	N.D.	44.3±0.5	66.6±0.6
	480	489±20	4.5	76.2±1.0	1.81±0.15	N.D.	284±3	362±4
Tk	0	11.6±0.4	7.5	N.D.	0.25±0.21	N.D.	2.51±0.34	2.77±0.41
	30	41.0±0.7	7.6	2.02±0.05	1.76±0.10	N.D.	40.8±0.7	44.5±0.6
	60	70.2±2.9	7.5	4.2±2.2	1.84±0.45	N.D.	113±2	120±1
	120	146±2	7.8	18.9±2.0	7.18±0.16	0.39±0.08	390±3	416±5
	240	243±6	7.5	69.1±0.5	11.4±0.1	0.93±0.17	1944±10	2026±11
	480	507±3	7.7	142±1	55.8±1.2	1.43±0.31	17264±206	17464±208
Cf	0	7.05±0.14	7.6	N.D.	N.D.	N.D.	5.27±0.25	5.27±0.25
	30	34.9±1.8	7.6	1.82±0.13	N.D.	N.D.	111±1	113±1
	60	67.5±1.4	7.4	4.36±1.05	N.D.	N.D.	291±2	296±1
	120	132±5	7.6	3.31±0.60	0.04±0.07	N.D.	898±25	902±24
	240	239±1	7.5	25.1±0.3	3.25±0.09	0.65±0.28	3410±21	3439±21
	480	492±6	7.6	78.5±1.7	6.41±0.47	0.4±0.13	17510±483	17595±484
Gd1		17.1±0.5	5.3	4.06±0.19	N.D.	N.D.	0.73±0.16	4.79±0.33
Gd2		203±13	4.9	10.6±0.1	N.D.	N.D.	4.04±0.08	14.6±0.1
Gd3		520±125	4.8	13.1±0.3	N.D.	N.D.	11.0±0.2	24.1±0.5

*N.D.: Not detected.



圖八、浸水孵育前，土壤溶液中 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 含量百分比圖。

(A)平鎮系；(B)關渡平原；(C)太康系；(D)將軍系。

Figure 8. The percentage of As(III), As(V), DMA and MMA of total As in soil solution of (A) Pinchen; (B) Guandu; (C) Taikang; (D) Chiangchung soils before flooded incubation.

存在土壤溶液中，且根據 Masue 等人(2007)提出在此 pH 下氫離子會與鐵、鋁(氫)氧化物表面的 OH 基質子化形成 OH_2^+ ，有利於 As(V) 吸附。相對的在此 pH 值下，As(III) 以 H_3AsO_3^0 分子型態存在，較不易吸附在土壤表面，所以存在土壤溶液中的 As(III) 含量較高；而在 pH 值為 7.5-7.8，偏鹼性的太康和將軍土壤中，可能因土壤溶液中 OH^- 增加， OH^- 離子會與砷競爭土壤表面吸附位置，導致砷酸的吸附減少 (Masscheleyn P. H., 1991)。且此時 As(V) 主要以 HAsO_4^{2-} 存在較多，在固定量的吸附位置中，陰離子價數增加，則吸附的陰離子數量會減少，因此在太康和將軍土壤溶液中，As(V) 的吸附量會減少，相對的在土壤溶液中測得的 As(V) 含量會較多，總砷含量也較酸性土壤溶液中高。



3.3.2 添加 As(V) 之土壤，其土壤溶液中砷濃度及其物種之分佈

由圖八之土壤溶液中砷物種百分比圖可發現，在添加 As(V) 處理下之平鎮系土壤溶液中以 As(III) 佔總砷比例較太康和將軍多，且隨著 As(V) 添加量愈多，As(III) 佔總砷比例會愈小。可能因無表面吸附位置，導致溶液中 As(V) 含量會增加，而在太康和將軍土壤溶液中也有相似的趨勢，且太康土壤溶液中 DMA 佔總砷的比例也會隨 As(V) 添加量愈多而減少。可能因為土壤微生物因受到砷的毒害，導致甲基化作用減少。

在人工製備砷污染土壤之土壤溶液中，在相同的土壤中，隨著 As(V) 添加量愈多，土壤溶液總砷含量愈高(表七)。而依土壤性質不同，隨 As(V) 添加量增加，三種土壤之間其土壤溶液中砷含量差異愈大，而土壤溶液中砷含量以將軍系土壤溶液的砷含量最高(5.27-17595 $\mu\text{g L}^{-1}$)，其次是太康系(2.77-17464 $\mu\text{g L}^{-1}$)，而平鎮系(0.32-362 $\mu\text{g L}^{-1}$)為最低。Gambrell 等人(1980)表示表土中的黏粒、有機質和(氫)氧化鐵在離子錯合和 Eh-pH 改變時易發生砷的吸附或脫附反應。因此將軍系土壤因黏粒含量低，對砷吸附少，土壤溶液中砷含量最多；而太康系土壤雖然黏粒含量與平鎮系差異不大，但其鐵錳氧化物含量較平鎮系土壤少，所以太康系土壤溶液中的砷被鐵錳氧化物吸附的量較平鎮系土壤少，導致太康系土壤溶液中砷含量較平鎮系土壤溶液高。

3.3.3 浸水孵育前，土壤溶液中鐵、錳、矽和磷濃度

因鐵氧化物與砷的親和性強，而錳氧化物對砷的吸附也僅次於鐵，因此土壤中鐵、錳氧化物的含量會影響土壤溶液中砷的溶解或吸附行為。而土壤中與砷含氧陰離子同屬陰離子的含氧酸，如 H_4SiO_4 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 在溶液中也與砷競爭吸附位置(Jain and Loppert, 2000; Meng *et al.*, 2000; Goldberg, 2002)。所以實驗同時也測定土壤溶液中矽與磷的含量。

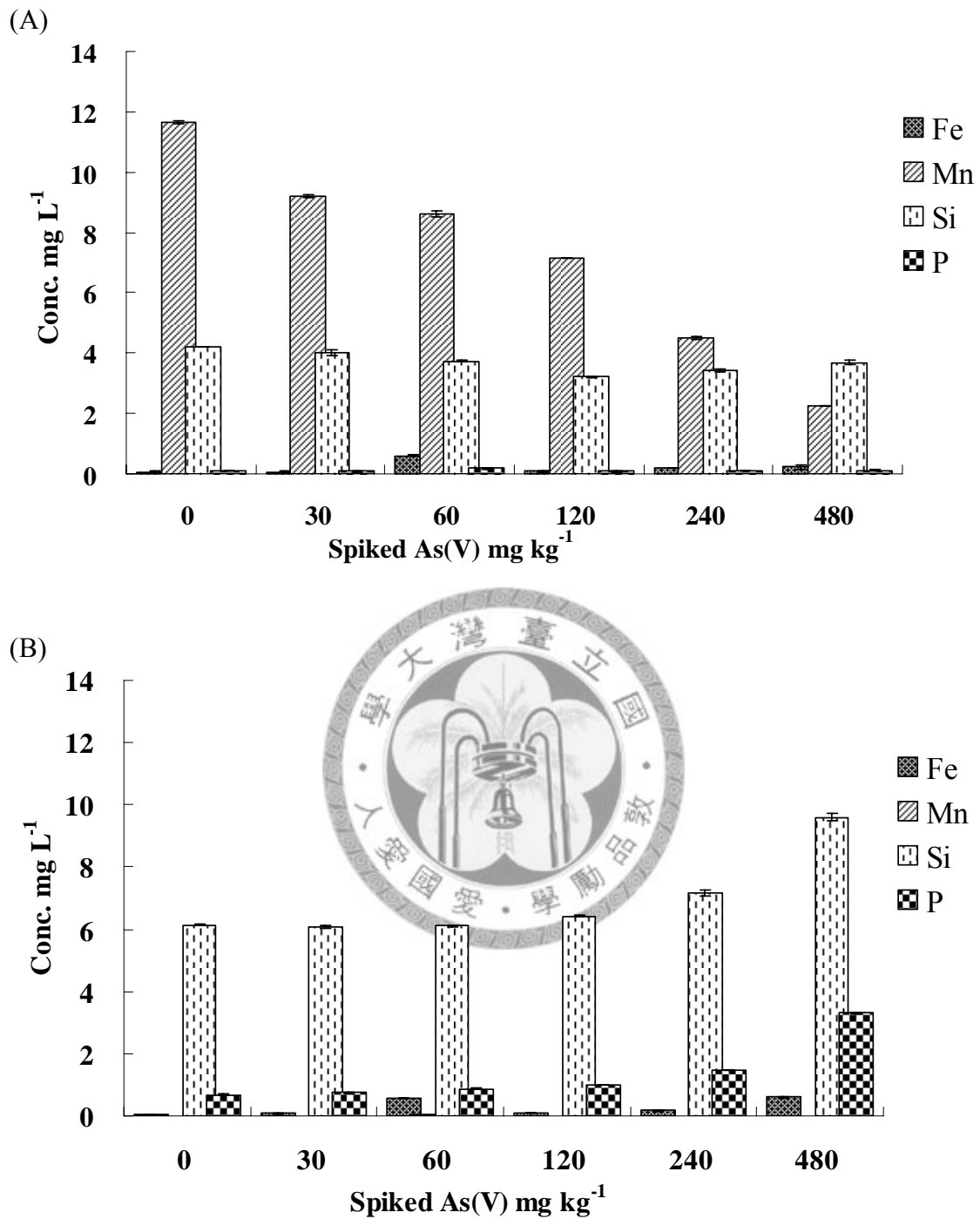
由圖九、圖十可知在未添加 As(V) 的六種土壤之土壤溶液中，可溶性鐵含量皆很低，而可溶性錳含量以平鎮系土壤溶液最高，為 11.7 mg L^{-1} ，其次為 Gd1(3.32 mg L^{-1})，在太康和將軍系土壤溶液中錳含量皆很低。土壤溶液中矽的含量依序為：Gd3(13.4 mg L^{-1}) > Gd2(10.9 mg L^{-1}) > Gd1(8.91 mg L^{-1}) > Tk(6.14 mg L^{-1}) > Pc(4.22 mg L^{-1}) > Cf(2.42 mg L^{-1})。

土壤溶液中磷含量以將軍系土壤溶液最高為 1.17 mg L^{-1} ，以平鎮系土壤溶液最低，依序為 Cf(1.17 mg L^{-1}) > Gd2(1.13 mg L^{-1}) > Gd3(1.04 mg L^{-1}) > Gd1(1.02 mg L^{-1}) > Tk(0.69 mg L^{-1}) > Pc(0.08 mg L^{-1})。

在天然砷污染的關渡平原土壤之土壤溶液中，隨著土壤總砷濃度愈高，土壤溶液中矽含量會增加，而可溶性錳含量有些微減少。

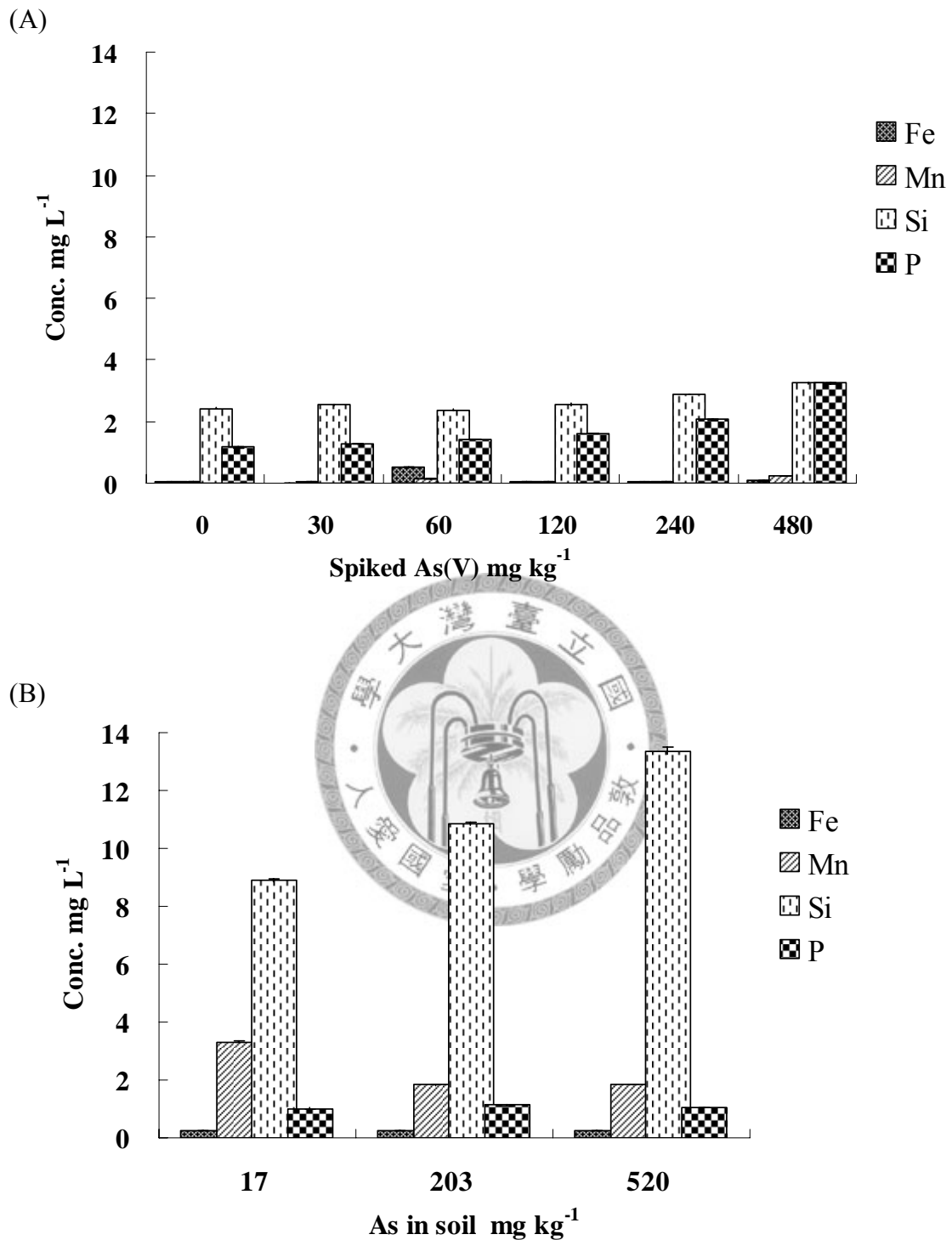
在人工製備砷污染土壤中，在平鎮系土壤很明顯隨著 As(V) 添加量的增加，土壤溶液中錳含量會逐漸減少，主要可能是所添加的 As(V) 為 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，而隨 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加之增加也造成土壤 pH 值上升，另外也有可能是可溶性錳與添加的砷形成沉澱物 ($\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$)，造成錳含量隨砷濃度的增加而降低；而太康及將軍系由於土壤 pH 值高，所以在氧化狀態下（風乾土）溶液相的錳濃度原本就不高，而在其土壤溶液中不見其變化。

太康系土壤因 As(V) 的添加量增加，土壤溶液中矽和磷含量會上升。在將軍土壤溶液中也有發現相同的現象，但其增加量較太康土壤低。砷的添加會增加土壤溶液中陰離子的競爭吸附，導致原本所吸附的矽和磷釋出。至於平鎮系土壤，



圖九、浸水孵育前，(A)平鎮系和(B)太康系土壤分別添加 0、30、60、120、240 和 480 mg As(V) kg⁻¹ 處理下，土壤溶液中鐵、錳、矽和磷含量。

Figure 9. The amounts of iron, manganese, silicon and phosphorous in soil solution of (A) Pinchen and (B) Taikang soil treated with 0, 30, 60, 120, 240 and 480 mg As(V) kg⁻¹ before flooded incubation.



圖十、浸水孵育前，(A) 將軍系土壤分別添加 0、30、60、120、240 和 480 mg As(V) kg⁻¹ 處理下和 (B) 關渡平原土壤，土壤溶液中鐵、錳、矽和磷含量。

Figure 10. The amounts of iron, manganese, silicon and phosphorous in soil solution of (A) Chiangchung soil treated with 0, 30, 60, 120, 240 and 480 mg As(V) kg⁻¹, and (B) Guandu soil with three arsenic levels before flooded incubation.

因土壤中所含（氫）氧化礦物多，對磷有很大的吸持固定能力，所以添加高達 480 mg kg^{-1} 的砷，也不易看到磷因此而釋出。

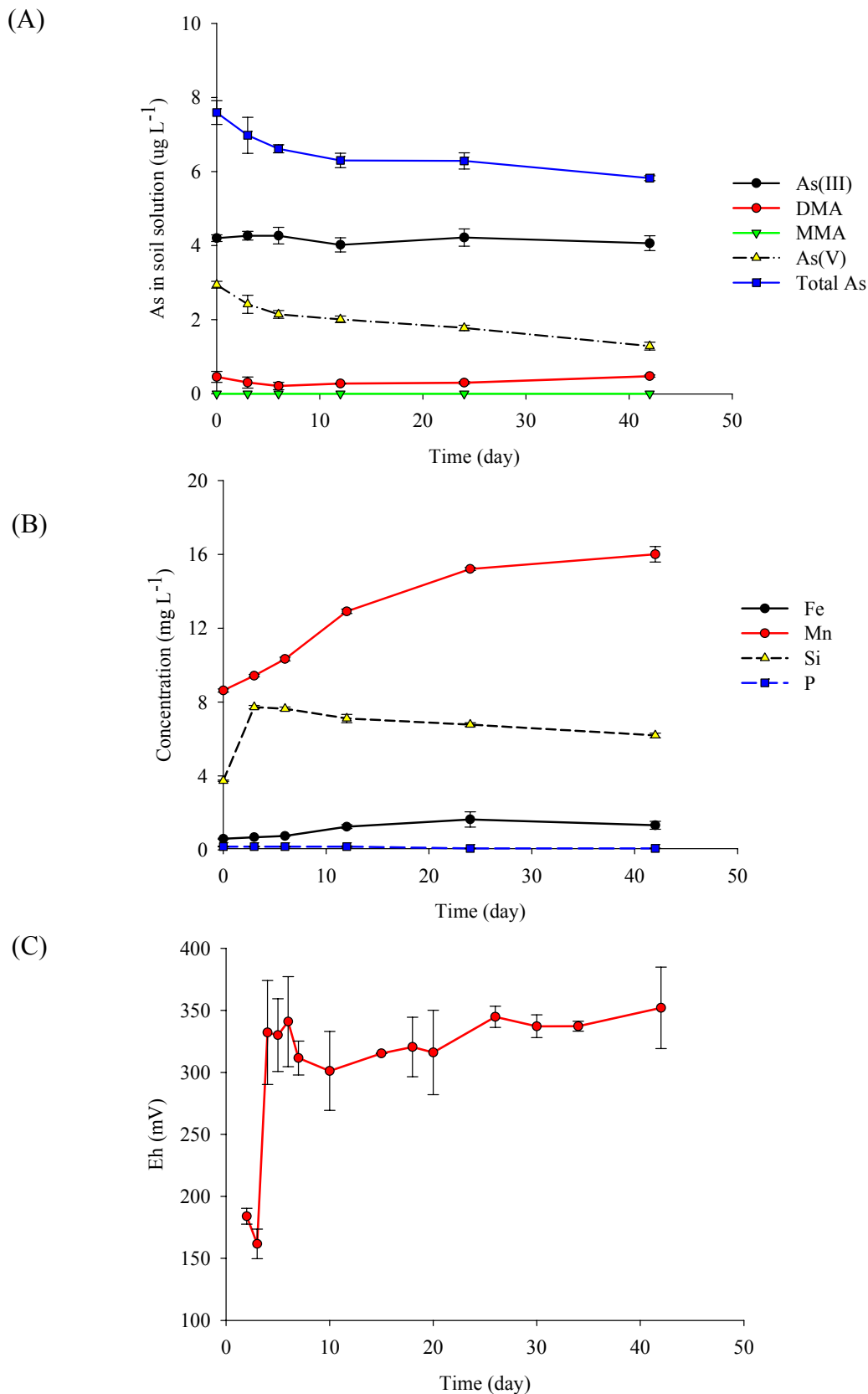


3.4 土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中砷的物種及濃度變化

3.4.1 平鎮系土壤(圖十一、圖十二)

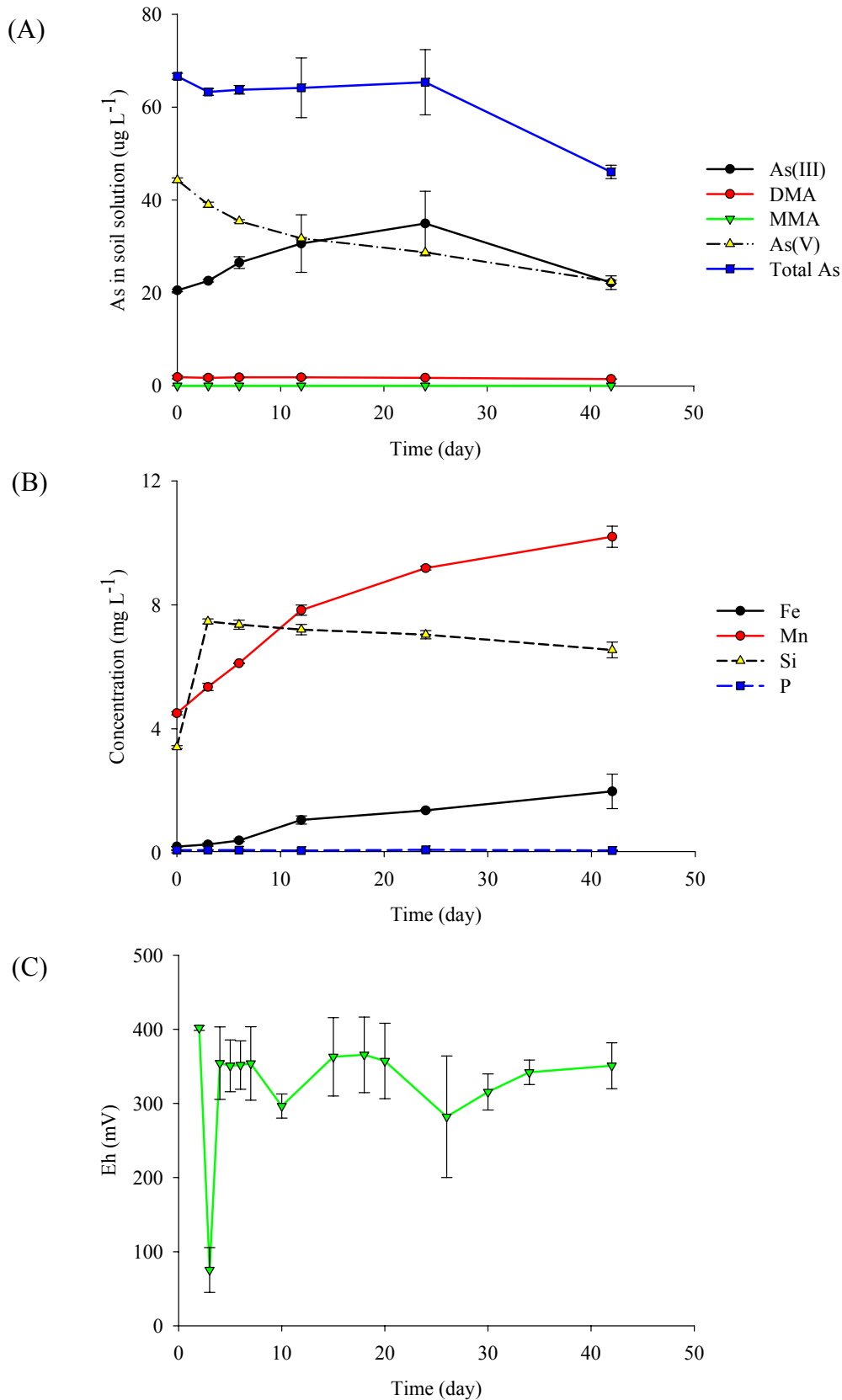
圖九為平鎮系土壤以 $60 \text{ mg As(V)kg}^{-1}$ 處理下，浸水孵育 42 天期間土壤溶液和砷、鐵、錳、矽和磷含量及氧化還原電位變化。在浸水前，因平鎮系土壤為酸性，土壤溶液中砷物種以 As(III) 佔多數，而在浸水孵育 42 天期間，平鎮系土壤之土壤溶液 pH 範圍在 3.9-4.2 之間，氧化還原電位約維持在 300 mV 附近。因根據 Lindsay(1979)和 Dove(1985)等人利用熱力學數據評估不同 Eh 和 pH 於無機砷、鐵和錳活性為 10^{-4} 情況下的分佈圖(圖二)。土壤溶液中砷型態在氧化還原電位低於 300 mV，且 pH 為 4 時，會還原為 As(III)(H_3AsO_3) (圖二)，所以在土壤浸水 0-3 天之間氧化還原電位在 300 mV 以下時，土壤溶液以 H_3AsO_3 存在較穩定，此期間土壤溶液中 As(III) 會增加，但土壤浸水第 4 天時土壤溶液中氧化還原電位維持 300 mV 附近，導致砷會在 H_3AsO_3 與 H_2AsO_4^- 之間轉變。在浸水後，可溶性錳會增加，且持續增加至浸水 42 天，其最大之錳含量為 16 mg L^{-1} 。而鐵的溶解是在浸水 6 天後，當浸水 24 天時可溶性鐵達最大值。當鐵濃度不變時溶解的砷也沒有改變。而矽在土壤浸水第 3 天時達最大值，之後可能因氧化還原電位上升至 300 mV 以上則逐漸減少。

而在圖十二以 $240 \text{ mg As(V)kg}^{-1}$ 處理下之平鎮系土壤，因 As(V) 添加量增加。在浸水前土壤溶液中砷物種大部分為 As(V)，而在浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中 pH 值約為 4.1-4.3，同樣是在浸水第 4 天氧化還原電位達 300 mV，但是在浸水第 10 和第 26 天時，氧化還原電位會降低至 300 mV 以下，且之後皆維持在 300 mV 以上，導致土壤溶液在土壤浸水約 13-40 天期間 As(III) 含量會高於 As(V)，而 As(III) 在浸水 24 天達最大值為 $34.9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ，之後則逐漸下降。而土壤溶液中矽和錳含量變化趨勢與 60 mg kg^{-1} 處理之平鎮系土壤相似，但土壤溶液中可溶性錳含量較低。



圖十一、添加 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之平鎮系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A) 砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C) Eh ($\text{Eh} = \text{pe} + \text{pH}$) 變化之情形。

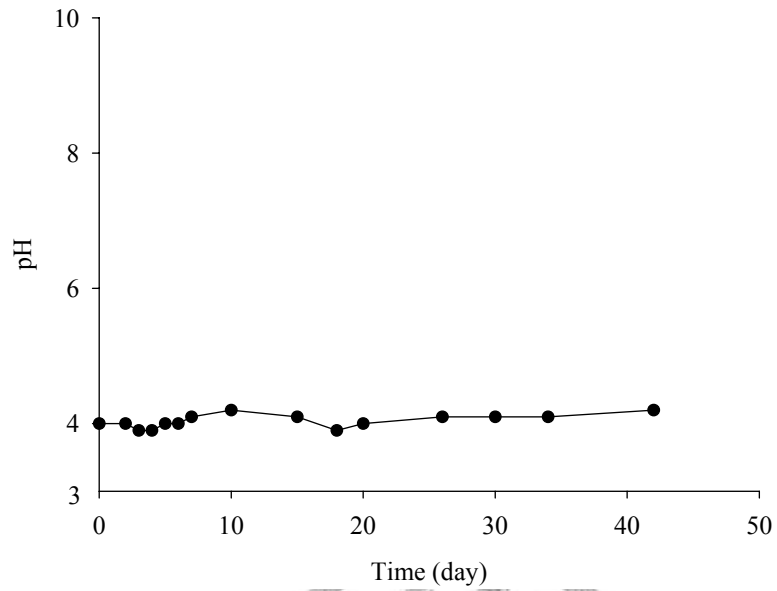
Figure 11. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Pinchen soil treated with $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$.



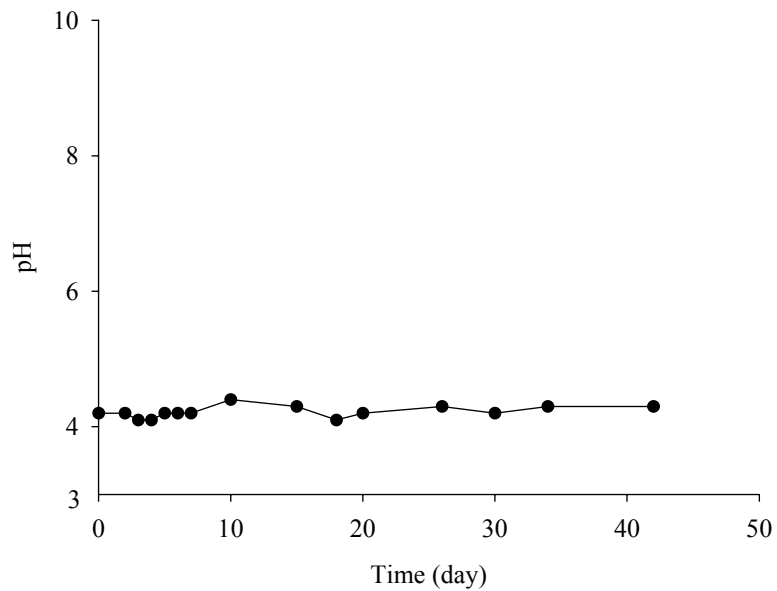
圖十二、添加240 mg As(V) kg⁻¹之平鎮系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A) 砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh (Eh = pe + pH) 變化之情形。

Figure 12. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Pinchen soil treated with 240 mg As(V) kg⁻¹.

(A)



(B)



圖十三、添加(A) 60和(B) 240 mg As(V) kg⁻¹之平鎮系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中pH變化之情形。

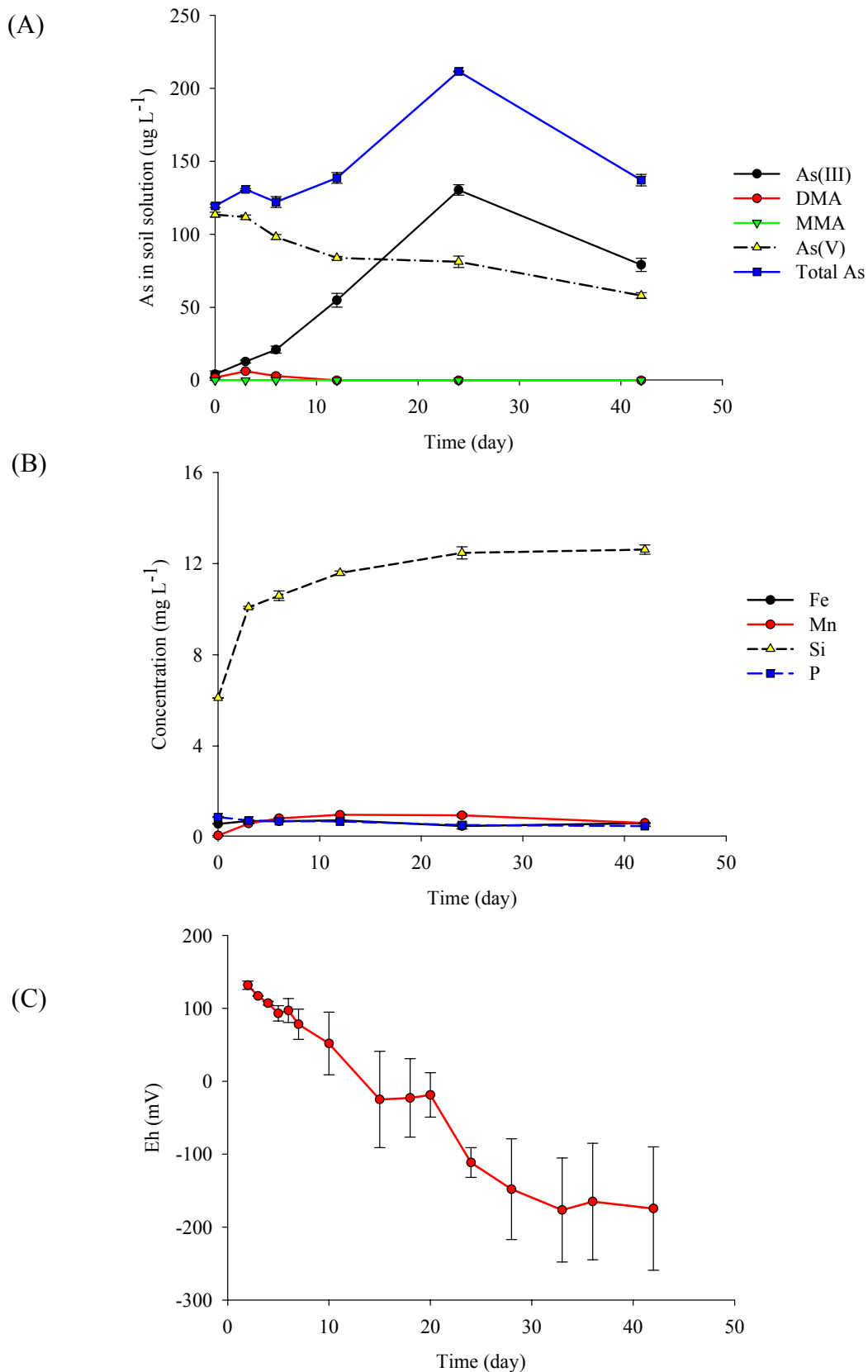
Figure 13. The change of pH as a function of time during the 42 days flooded incubation of Pinchen soil treated with (A) 60 and (B) 240 mg As(V) kg⁻¹, respectively.

3.4.2 太康系土壤(圖十四、十五)

添加 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康土壤於 42 天浸水孵育期間，土壤溶液 pH7.6-8.4 之間，根據圖十四則當氧化還原電位於 -50 至 -100 mV 之間時，As(V) 會還原為 As(III)。浸水前，因太康土壤為鹼性，因此土壤溶液中砷主要物種以 As(V) 為主 ($120 \mu\text{g L}^{-1}$)。在浸水 3-20 天期間，土壤溶液中砷物種主要為 As(V) (H_2AsO_4)；而於浸水 24 天時 As(III) 含量達最大值，含量為 $130 \mu\text{g L}^{-1}$ ，因此時氧化還原電位為 -111mV 土壤溶液中砷主要以 As(III) (H_3AsO_3) 型態存在，也就是說在浸水 20-24 天期間，As(V) 會逐漸還原為 As(III)。隨浸水天數增加，氧化還原電位持續下降，因此在浸水 24 天之後土壤溶液中仍是以 As(III) 含量存在較多 ($79.1\text{-}130 \mu\text{g L}^{-1}$)。

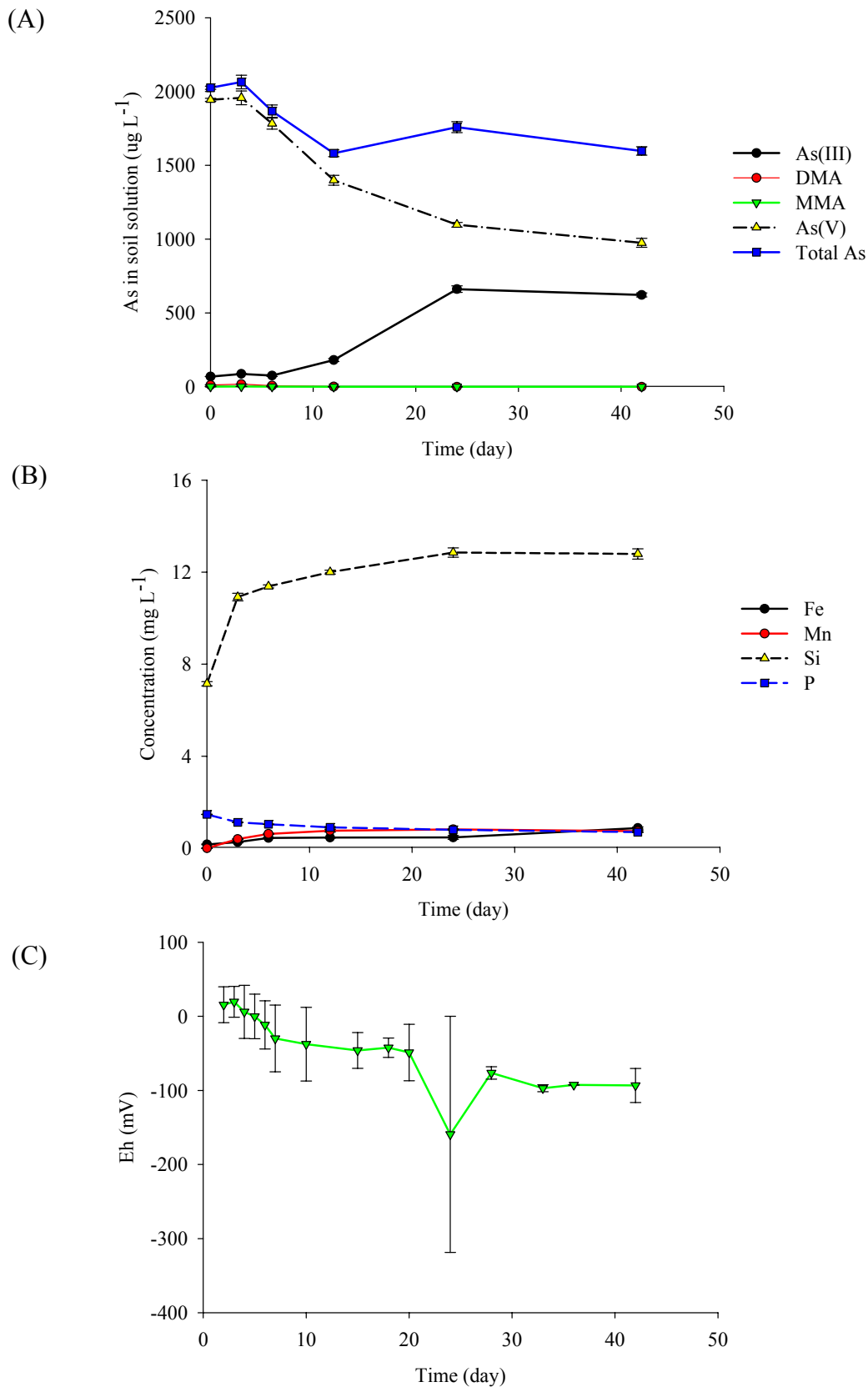
土壤溶液中鐵和錳濃度很低；矽在浸水後濃度會逐漸增加，而在浸水 24-42 天期間增加趨勢減緩。

而在 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康土壤於浸水孵育 42 天期間，土壤溶液 pH 範圍同樣是在 7.6-8.4 之間，因此土壤溶液中 As(III) 和 As(V) 趨勢與 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康土壤相似，但是因為在 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康土壤溶液中，氧化還原電位在浸水 24 天時降低至 -159 mV，之後又回升至 -76 mV，且一直到浸水 42 天氧化還原電位並無再下降，導致土壤溶液 As(III) 含量於浸水 24 天達最大值 ($661 \mu\text{g L}^{-1}$) 後，沒有增加的趨勢。因此在浸水 42 天期間土壤溶液砷物種皆是以 As(V) 佔多數，其含量為 $975\text{-}1944 \mu\text{g L}^{-1}$ 。而在 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康土壤溶液中鐵、錳、矽含量趨勢與 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之太康系土壤相同。



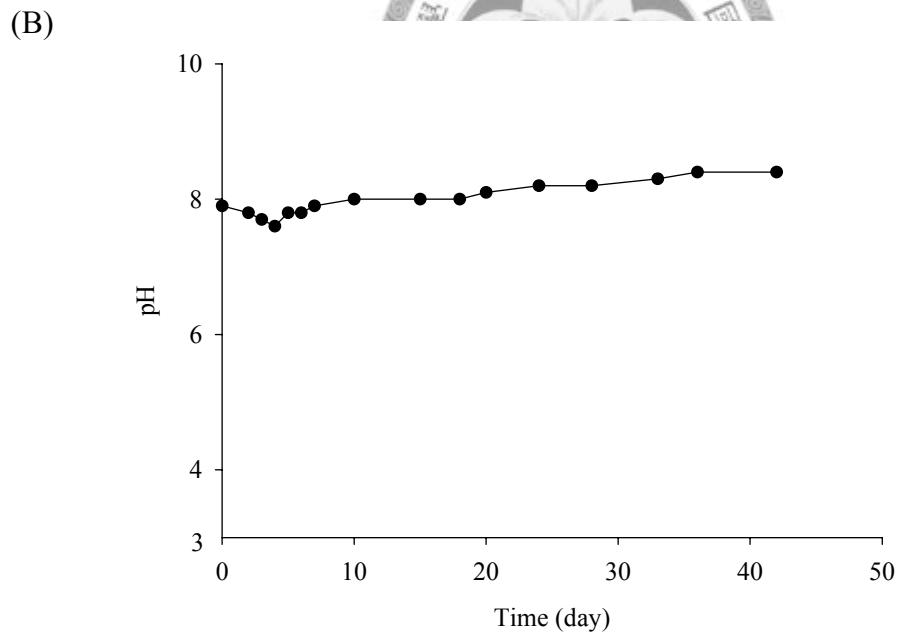
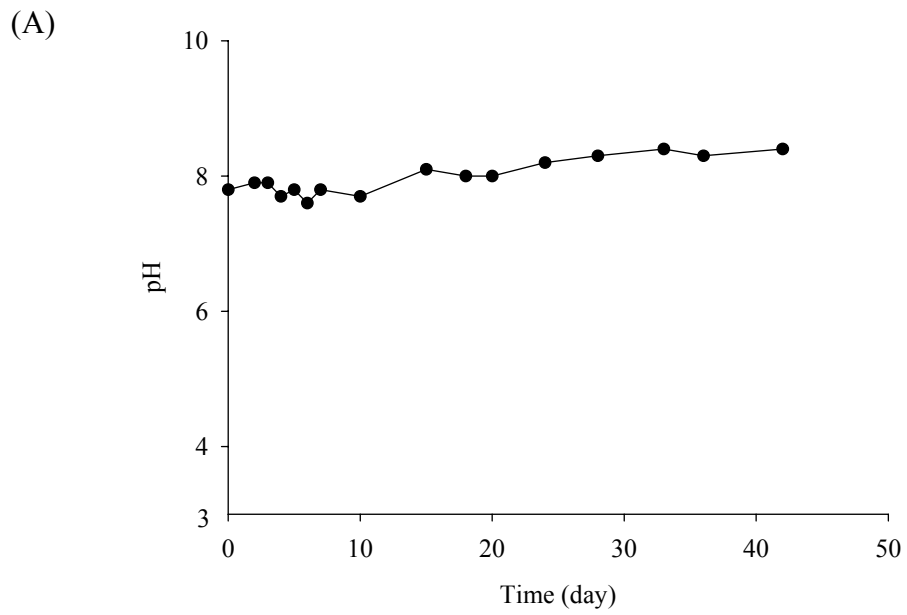
圖十四、添加 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之太康系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh ($\text{Eh} = \text{pe} + \text{pH}$) 變化之情形。

Figure 14. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Taikang soil treated with $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$.



圖十五、添加 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之太康系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh (Eh = pe + pH) 變化之情形。

Figure 15. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Taikang soil treated with $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$.



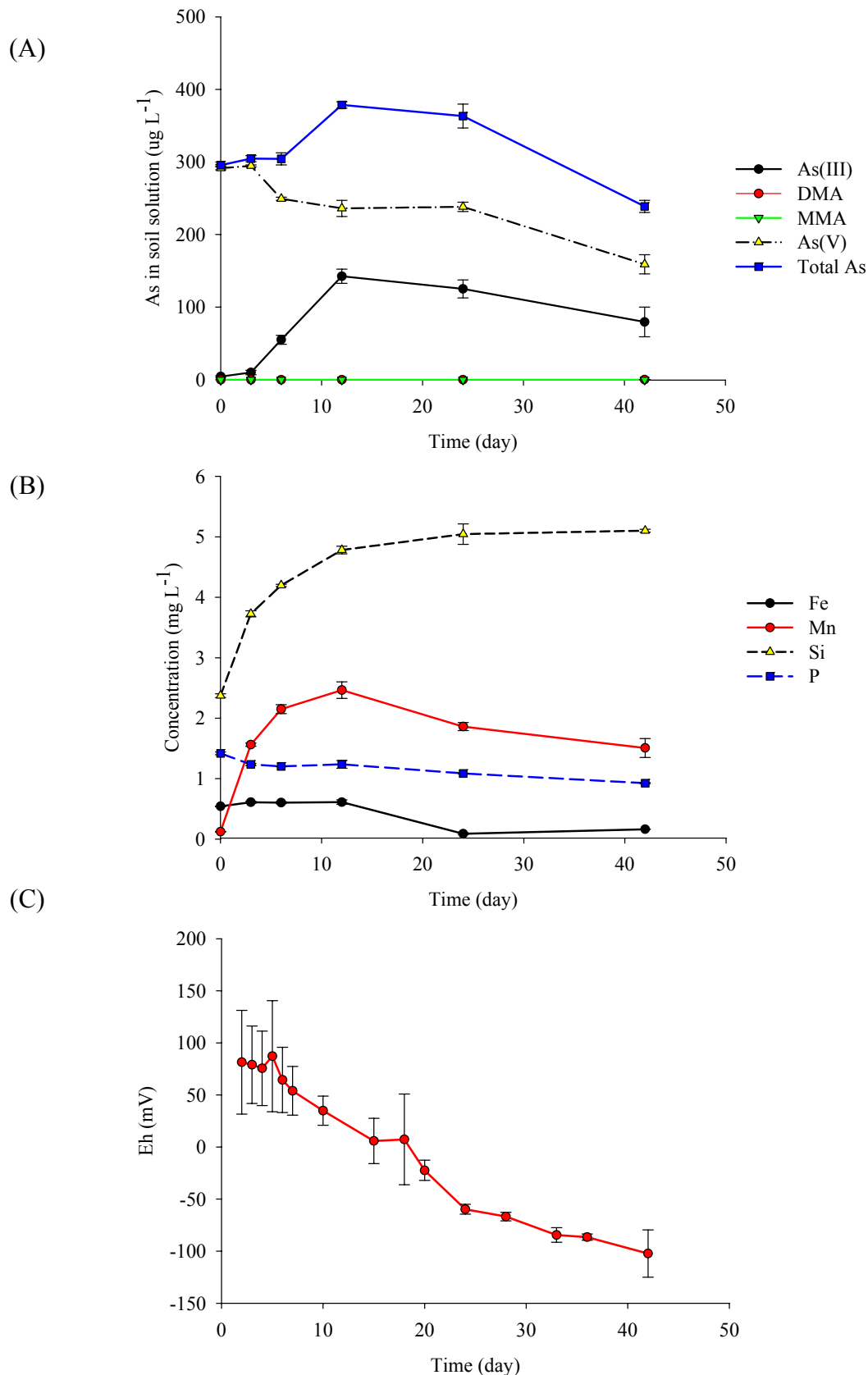
圖十六、添加(A) 60和(B) 240 mg As(V) kg⁻¹之太康系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中pH變化之情形。

Figure 16. The change of pH as a function of time during the 42 days flooded incubation of Taikang soil treated with (A) 60 and (B) 240 mg As(V) kg⁻¹, respectively.

3.4.3 將軍系土壤(圖十七、十八)

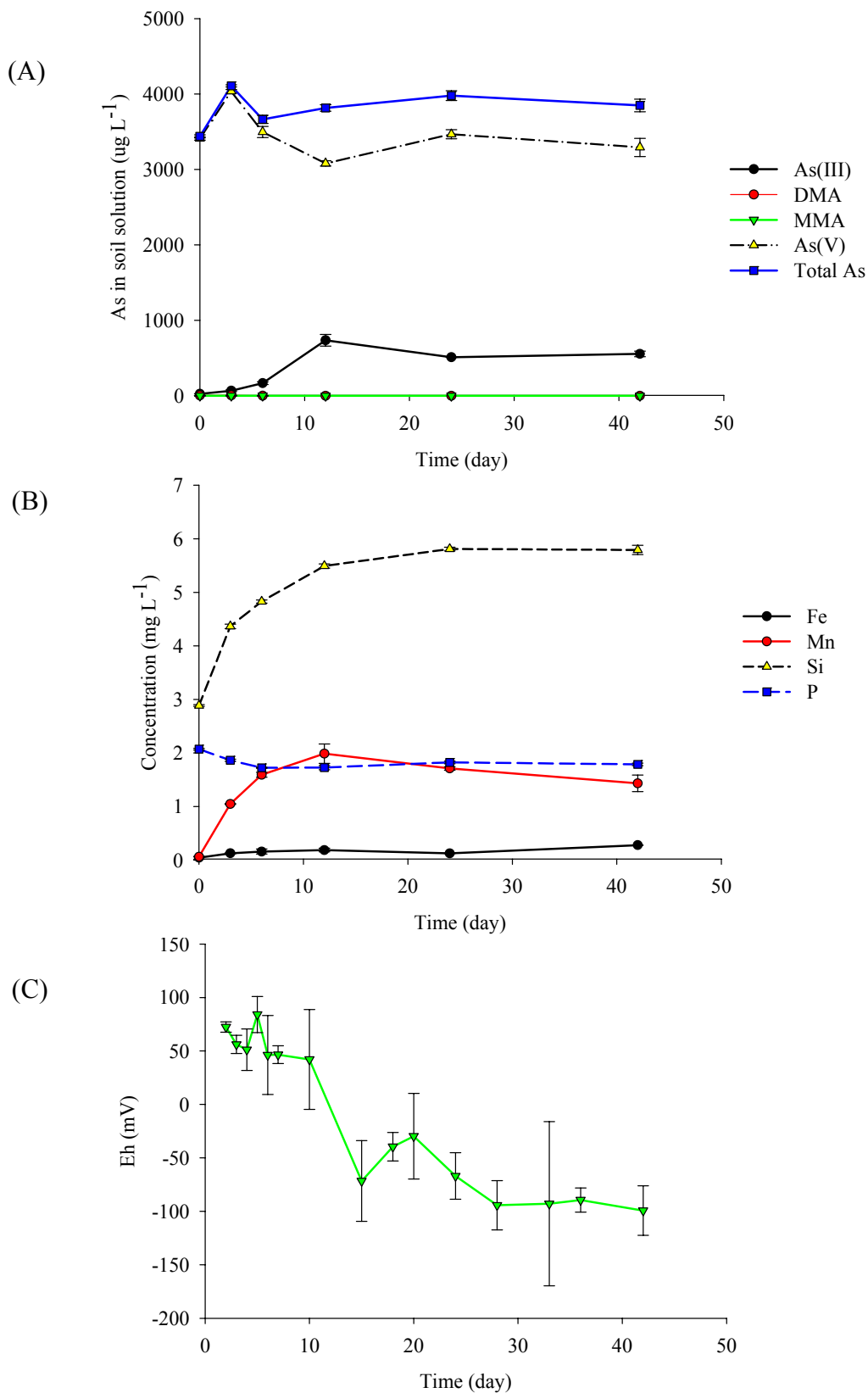
在添加 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之將軍系土壤，於浸水孵育 42 天期間土壤溶液之 pH 在 7.3-8.1 的範圍，而砷的還原電位在 0 至 -80 mV 之間。將軍土壤於浸水前，土壤溶液之砷物種以 As(V) 為主。於浸水 3 天土壤溶液中 As(III) 會逐漸增加，於土壤浸水 12 天時，As(III) 含量達最大值，含量為 $143 \mu\text{g L}^{-1}$ ，而 As(V) 含量因還原為 As(III) 而減少，之後由於土壤溶液之氧化還原電位下降慢，最低為 -102 mV，且 pH 值因浸水而緩慢上升，在浸水 12-42 天期間土壤溶液中砷型態於 HAsO_4^{2-} 與 H_3AsO_3 來回轉變，而非一直都是還原的狀態，因此 As(III) 含量則沒有再增加的趨勢，而土壤溶液中仍然以 As(V) 為主要砷物種，其含量約為 $159\text{-}291 \mu\text{g L}^{-1}$ 。溶液中可溶性錳含量於浸水 12 天時達最大值，之後則逐漸減少其趨勢與 As(III) 相似；而可溶性鐵含量則逐漸減少。土壤溶液中矽含量會隨浸水時間增加而增加。

而添加 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之將軍系土壤，於浸水孵育 42 天期間土壤溶液，因 As(V) 添加量多，土壤溶液之 pH 值有稍微偏高，範圍在 pH 7.4-8.2 之間，砷的還原電位在 0 至 -100 mV 之間。浸水 42 天期間土壤溶液之氧化還原電位的範圍在 72 至 -99 mV。而在浸水 10-15 天期間因氧化還原電位瞬間由 42 mV 下降至 -72 mV，導致 As(V) 還原反應增加，於浸水 12 天時 As(III) 含量達最大值 ($736 \mu\text{g L}^{-1}$)。但是在浸水 12 天之後土壤溶液因氧化還原電位下降慢，As(III) 含量無增加的趨勢。因此在浸水 42 天期間砷物種皆是以 As(V) 佔多數 ($3080\text{-}4036 \mu\text{g L}^{-1}$)，且浸水 42 天期間有因 As(III) 增加而減少或因 As(III) 含量減少而增加的趨勢，因此浸水期間總砷含量沒有減少。土壤溶液中可溶性鐵、錳和矽含量與 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之將軍系土壤相似，只有磷可能因土壤溶液中砷含量增加，吸附位置被佔據而含量增加。



圖十七、添加 $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之將軍系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中(A) 砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C)Eh ($\text{Eh} = \text{pe} + \text{pH}$) 變化之情形。

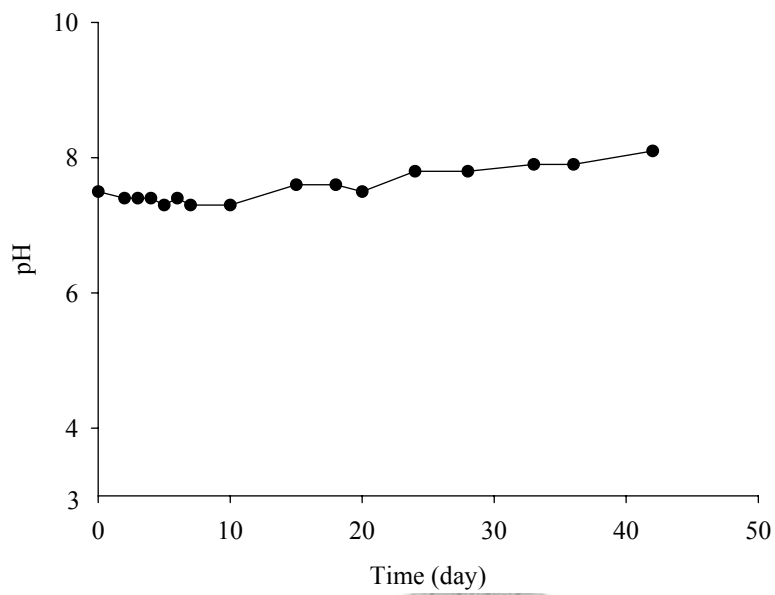
Figure 17. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Chiangchung soil treated with $60 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$.



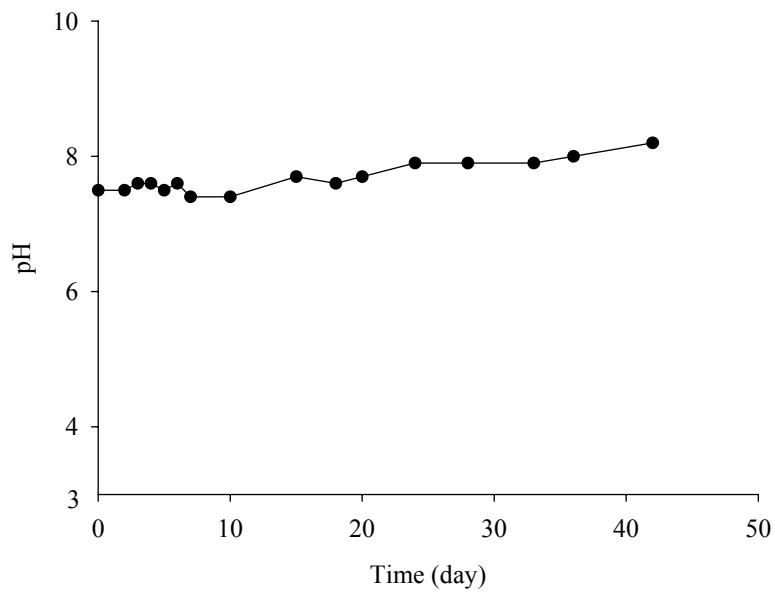
圖十八、添加 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 之將軍系土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液中(A) 砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C) Eh ($\text{Eh} = \text{pe} + \text{pH}$) 變化之情形。

Figure 18. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Chiangchung soil treated with $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$.

(A)



(B)

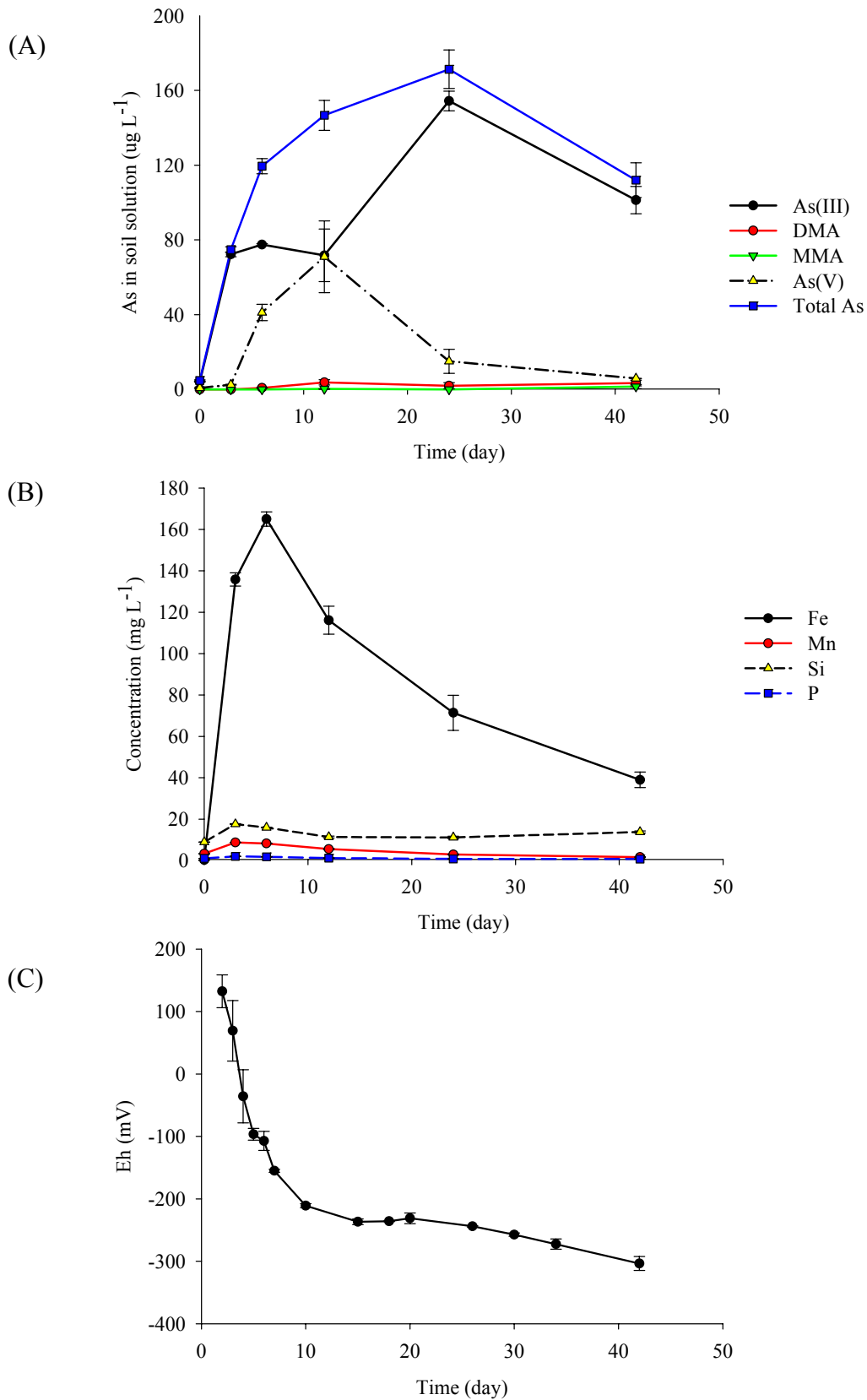


圖十九、添加(A) 60和(B) 240 mg As(V) kg⁻¹之將軍系土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中pH變化之情形。

Figure 19. The change of pH as a function of time during the 42 days flooded incubation of Chiangchung soil treated with (A) 60 and (B) 240 mg As(V) kg⁻¹, respectively.

3.4.4 關渡平原土壤-Gd1 (圖二十)

在土壤總砷含量較低的 Gd1 土壤中，浸水前，土壤溶液中砷物種主要為 As(III)，含量約為 $4.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 。Gd1 土壤在 42 天浸水孵育期間，土壤溶液 pH 值範圍為 5.1-7.3，則其砷的還原電位範圍為 200-0 mV。而土壤浸水 3 天時，As(III) 含量迅速增加為 $72.3 \mu\text{g L}^{-1}$ ，這是因為 Gd1 土壤溶液之氧化還原電位於浸水 4 天期間，由 132 降低至 -36 mV，導致 As(V) 大量還原為 As(III)。而隨著浸水天數增加，氧化還原電位持續下降，土壤溶液中 As(III) 含量持續增加，於浸水 24 天時達最大值 ($154 \mu\text{g L}^{-1}$)。浸水 42 天時，土壤溶液 pH 為 7.3，此時因形成 As_2S_3 沉澱 (-304 mV)，導致土壤溶液中砷含量降低 (圖三)。而土壤溶液中 As(V) 含量於浸水第 3 天之後開始增加，此現象與土壤溶液中鐵大量還原有關，因鐵大量溶解導致土壤溶液中吸附的 As(V) 被釋放而含量增加。但是隨著鐵含量下降，As(V) 於 12 天時達最大值 ($76 \mu\text{g L}^{-1}$) 後也跟著下降。而土壤溶液中鐵在一開始浸水時便已發生還原反應，因此在浸水 3 天時可溶性鐵含量自 0.24 mg L^{-1} 上升至 136 mg L^{-1} ，而在浸水 6 天時達最大值為 165 mg L^{-1} 。但可能因硫酸鹽發生還原，導致砷硫化物或砷鐵硫化物沉澱產生，因此降低溶液中可溶性鐵含量。而溶液 pH 增加也會導致 Fe^{2+} 再度氧化而降低溶液可溶性鐵和錳的濃度。



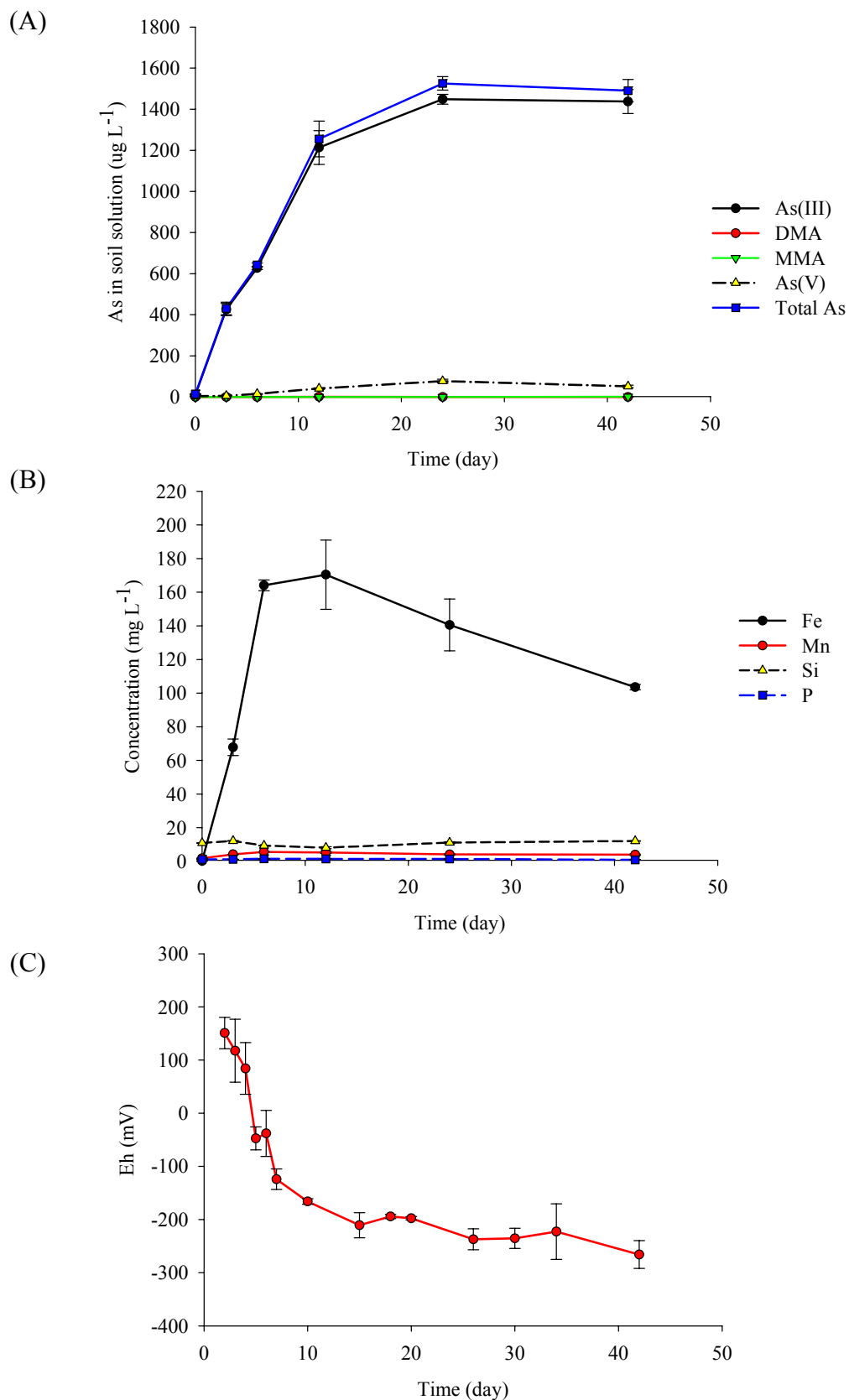
圖二十、關渡平原土壤-Gd1 土壤浸水 42 天期間，土壤溶液中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C) Eh ($Eh = pe + pH$) 變化情形。

Figure 20. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Guandu soil (Gd1).

3.4.5 關渡平原土壤-Gd2 (圖二十一)

在 Gd2 土壤浸水孵育 42 天期間，土壤溶液 pH 值 4.9-7.4 之間，其砷的還原電位在 210 至 -40 mV 之間。浸水前土壤溶液中砷物種主要為 As(III)，而隨著氧化還原電位下降愈快，砷的還原增加愈多。土壤溶液中氧化還原電位自開始的氧化還原電位 151 mV 下降至 -200 mV，導致 As(III) 含量自開始浸水時的 $10.6 \mu\text{g L}^{-1}$ 增加至 $1449 \mu\text{g L}^{-1}$ 為最大值。而土壤溶液中 As(V) 含量會隨土壤溶液中可溶性鐵含量增加而上升，並於浸水 24 天時達最大值為 $77 \mu\text{g L}^{-1}$ ，之後因可溶性鐵減少，As(V) 含量也會減少，可能有少量的砷鐵硫化物沉澱產生。浸水 42 天期間，土壤溶液因氧化還原電位低，砷物種主要以 As(III) 佔大部分。而土壤溶液中可溶性鐵含量雖於浸水 12 天時達最大值為 170mg L^{-1} ，但於 42 天時仍有 104mg L^{-1} 的可溶性鐵含量。



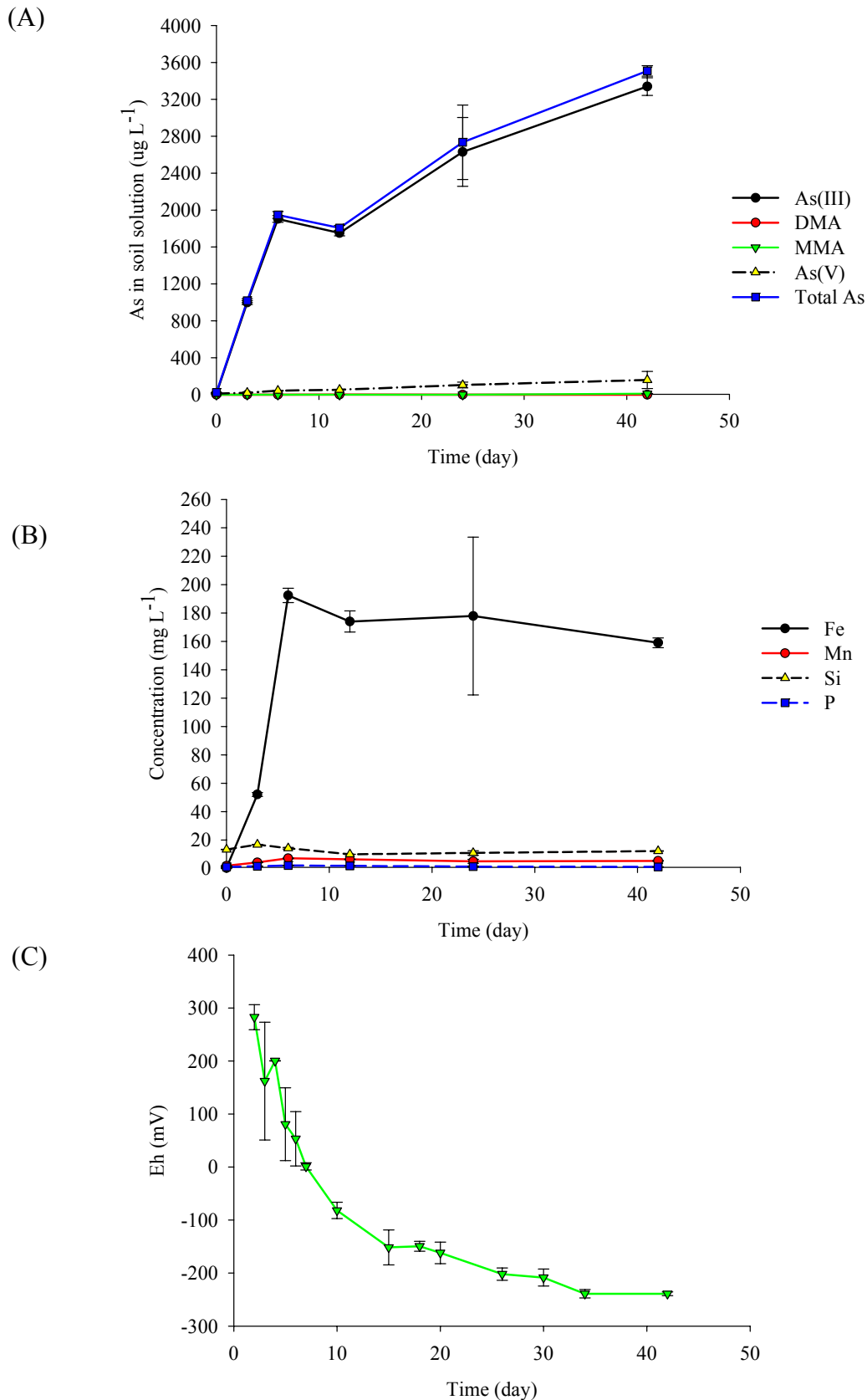


圖二十一、關渡平原土壤-Gd2土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C) Eh (Eh = pe + pH) 變化之情形。

Figure 21. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Guandu soil (Gd2).

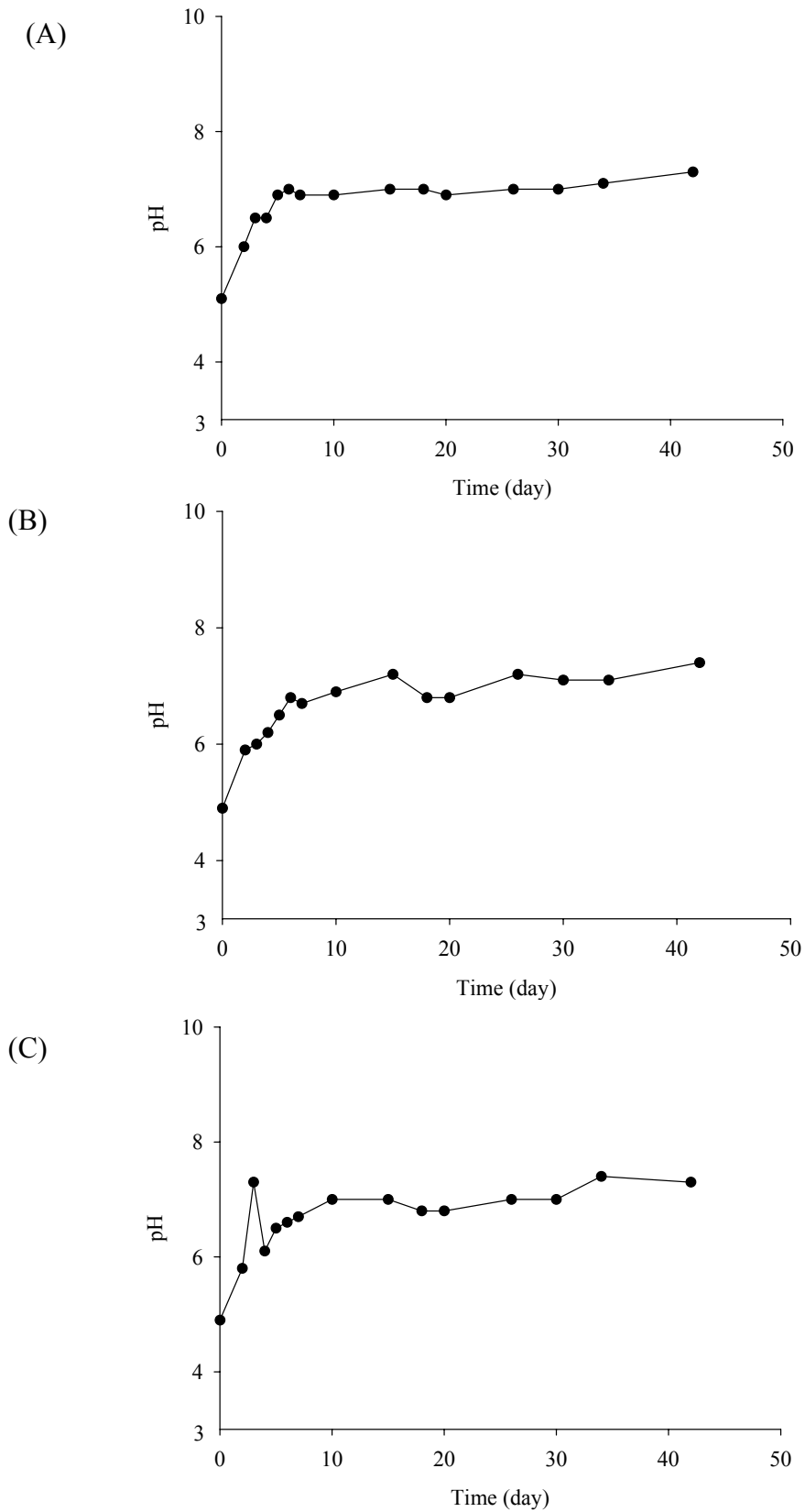
3.4.6 關渡平原土壤-Gd3 (圖二十二)

Gd3 土壤於浸水孵育 42 天期間，土壤溶液 pH 值為 4.9-7.4 的範圍，其砷的還原範圍與 Gd2 相同。浸水前，Gd3 土壤溶液也是以 As(III) 為主。因為在低 pH 下 As(III) 存在穩定，而在浸水第 5 天時已達砷的還原電位，因此隨著氧化還原電位下降，As(III) 的含量會增加，同時可溶性鐵的含量也會大量增加。而在土壤浸水 12 天時，As(III) 的含量有些微的減少，土壤溶液中可溶性鐵含量也有相同的趨勢，可能因氧化還原電位瞬間下降，有少量沉澱形成，導致可溶性砷和鐵含量減少。但是由於氧化還原電位下降至 -150 和 -239 mV 則沒有再下降，因此沉澱反應對可溶性鐵和砷的影響沒有增加，土壤溶液中砷含量則持續增加，而可溶性鐵含量則於 24 天再增加後，於 42 天時則還有 159 mg L^{-1} 的鐵存在於土壤溶液中。另外，實驗中發現關渡土壤在浸水 6 天時，離心管壁上有鐵的氧化物形成，此現象在浸水 3 天時沒有出現，可能因土壤溶液高濃度鐵在表面與氧氣接觸，鐵因氧化形成氧化鐵 (圖二十四)，此時也因鐵的向上移動情形，造成溶液相中鐵有下降的情形。而在平鎮、將軍和太康系土壤中皆無鐵的氧化物形成。



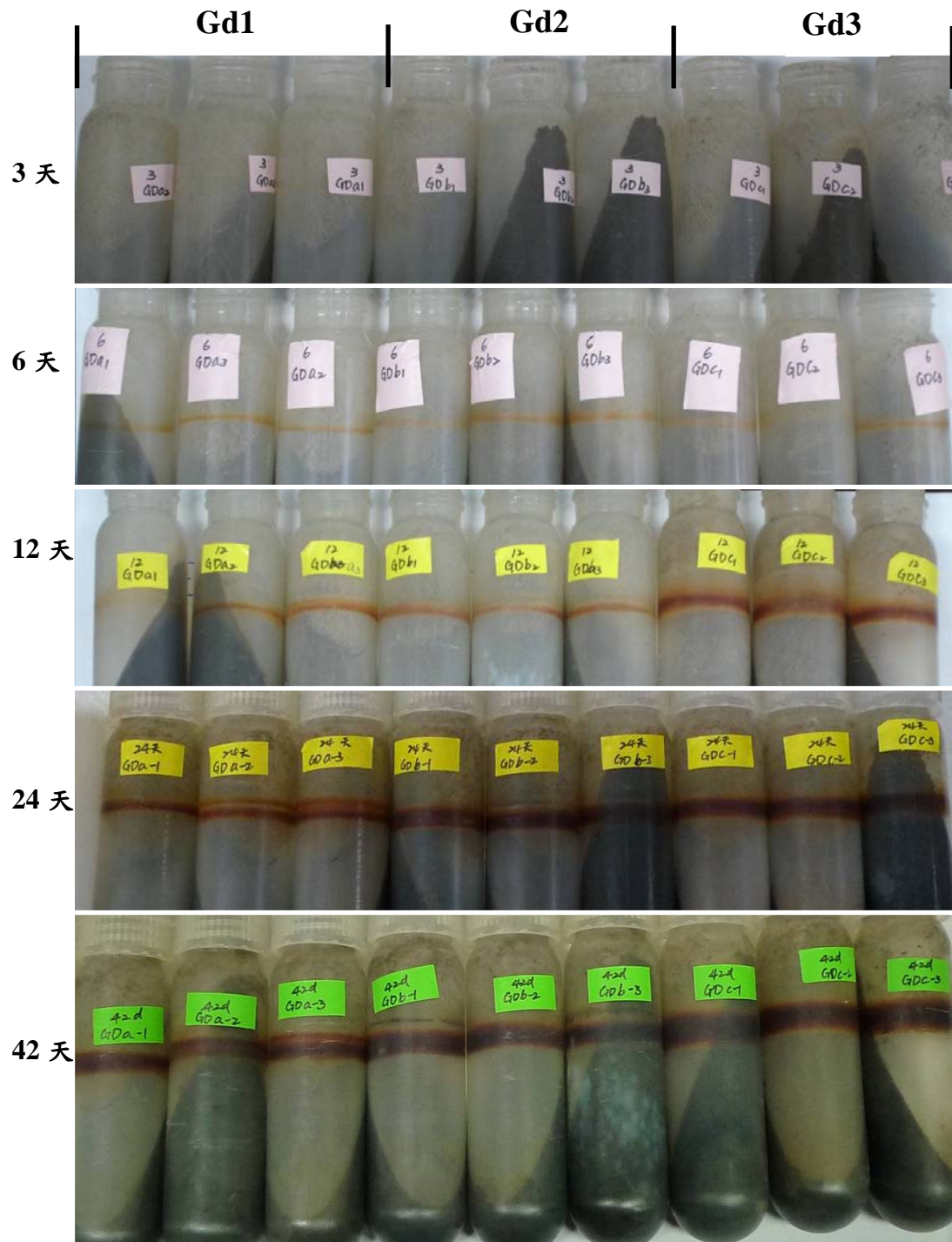
圖二十二、關渡平原土壤-Gd3土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中(A)砷物種和(B)鐵、錳、矽、磷含量隨(C) Eh ($Eh = pe + pH$) 變化情形。

Figure 22. The amounts of (A) arsenic species; (B) iron, manganese, silicon, phosphorous, and (C) redox potential in soil solution during the 42 days flooded incubation of Guandu soil (Gd3).



圖二十三、(A) Gd1、(B) Gd2和(C) Gd3之關渡土壤浸水孵育42天期間，土壤溶液中pH變化之情形。

Figure 23. The change of pH as a function of time during the 42 days flooded incubation of (A) Gd1, (B) Gd2 and (C) Gd3 soils, respectively.



圖二十四、在離心管管壁上之鐵的氧化物。

Figure 24. Iron oxides on the wall of centrifuge tubes.

3.5 土壤浸水 42 天後之土壤溶液相中砷濃度及其物種之分布

3.5.1 未添加任何 As(V) 之土壤浸水 42 天後，其土壤溶液中砷濃度及物種分佈

在無額外添加 As(V) 之平鎮系、太康系和將軍系土壤浸水孵育 42 天後，其溶液中總砷濃度幾乎沒有增加，在平鎮系土壤溶液中總砷含量甚至是減少的，為 $0.13 \mu\text{g L}^{-1}$ (表八)，由圖十一和圖十二推測可能因平鎮系土壤在浸水期間，鐵和砷皆未還原，又土壤黏粒含量高導致平鎮系土壤溶液中砷吸附回土壤中的可能性增加。而太康系和將軍系土壤即使有發生還原，As(III) 含量增加，但土壤溶液中砷溶出量仍然很低，為 4.5 和 $5.44 \mu\text{g L}^{-1}$ 。

三種不同砷濃度的砷污染關渡平原土壤因有機質和無定型鐵含量多，浸水期間，氧化還原電位下降快，導致可溶性砷迅速增加。土壤總砷含量為 17mg kg^{-1} 的 Gd1 土壤，於浸水 42 天後，土壤溶液中可溶性砷含量為 $112\mu\text{g L}^{-1}$ (表八)，較土壤總砷為 11mg kg^{-1} 的平鎮和太康土壤高出 20 倍以上。而土壤總砷含量分別為 207、520 之 Gd2 和 Gd3 土壤，於浸水 42 天之後，土壤溶液中砷含量達最大值為 1490、 $3508 \mu\text{g L}^{-1}$ ，約為浸水前砷含量的 100-146 倍。

於土壤浸水 42 天後，平鎮系和關渡平原土壤之土壤溶液中砷物種仍以 As(III) 含量最多 (圖二十五)；而太康系土壤之土壤溶液中因 As(V) 含量減少，As(III) 含量增加，於浸水 42 天後，砷物種轉為以 As(III) 含量為最多；而將軍系土壤之土壤溶液之 As(III) 增加量較太康少，且 As(V) 減少量也較低，因此砷物種仍以 As(V) 為主。

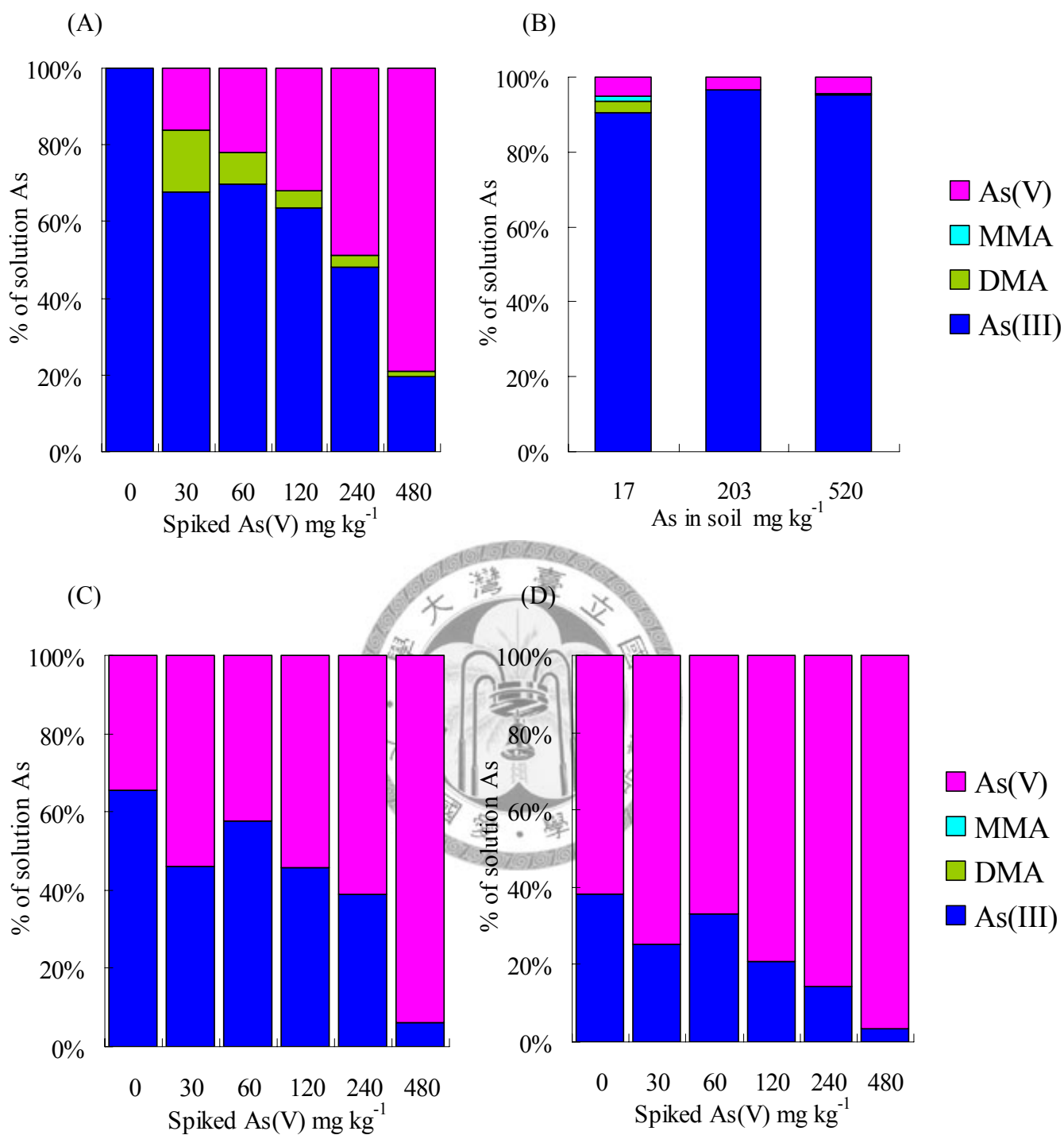
由此可見，土壤浸水後可溶性砷會增加，因 As(V) 還原為 As(III)，導致土壤溶液中 As(III) 增加，且多數土壤溶液中砷物種皆轉變為以 As(III) 為主，因 As(III) 移動性和對生物的毒害皆較 As(V) 大，所以土壤於浸水後，對生物的毒害可能會增加。

表八、浸水孵育 42 天，各供試土壤溶液中 As(III)、DMA、MMA、As(V)和總砷含量。

Table 8. The amounts of As(III), DMA, MMA, As(V) and total As in soil solution after 42 days flooded incubation.

	Soil		Soil solution				pH
	As(V) added mg kg ⁻¹	As(III)	DMA	MMA	As(V)	Total As	
				μg L ⁻¹			
Pc	0	0.13±0.04	N.D.	N.D.*	N.D.	0.13±0.04	4.3
	30	1.82±0.08	0.44±0.10	N.D.	0.43±0.06	2.69±0.16	4.3
	60	4.06±0.20	0.47±0.03	N.D.	1.28±0.11	5.82±0.07	4.4
	120	8.48±0.12	0.60±0.17	N.D.	4.26±0.13	13.3±0.3	4.4
	240	22.2±1.5	1.44±0.04	N.D.	22.4±0.3	46.0±1.4	4.5
	480	29.8±1.11	1.95±0.37	N.D.	121±10	152±11	4.8
Tk	0	2.95±0.14	N.D.	N.D.	1.55±0.12	4.50±0.23	7.8
	30	22.8±1.9	N.D.	N.D.	26.6±1.3	49.4±2.3	7.9
	60	79.1±4.5	N.D.	N.D.	58.0±2.0	137±4	7.9
	120	174±8	N.D.	N.D.	206±4	380±4	8.0
	240	622±14	N.D.	N.D.	975±30	1597±29	7.9
	480	745±47	N.D.	N.D.	11181±316	11926±298	8.0
Cf	0	2.07±0.21	N.D.	N.D.	3.37±0.35	5.44±0.39	7.9
	30	21.8±8.3	N.D.	N.D.	62.4±1.6	84.2±7.5	7.9
	60	79.6±20.4	0.13±0.11	N.D.	159±13	239±8	7.9
	120	164±17	N.D.	N.D.	622±6	786±13	8.0
	240	556±37	N.D.	N.D.	3293±121	3848±84	7.9
	480	754±331	N.D.	N.D.	20792±260	21546±515	7.9
Gd1		101±7	3.34±1.52	1.48±1.06	5.87±0.11	112±9	7.2
Gd2		1438±59	N.D.	1.51±0.41	51.4±5.5	1490±54	7.0
Gd3		3339±96	N.D.	10.8±1.6	159±92	3508±56	6.9

* N.D. : Not detected.



圖二十五、土壤浸水孵育 42 天，土壤溶液中 As(III)、As(V)、DMA 和 MMA 含量百分比圖。(A)平鎮系；(B)關渡平原；(C)太康系；(D)將軍系。

Figure 25. The percentage of As(III), As(V), DMA and MMA of total As in soil solution of (A) Pinchen; (B) Guandu; (C) Taikang; (D) Chiangchung soils after 42 days flooded incubation.

3.5.2 各供試土壤浸水 42 天後，其土壤溶液中砷濃度及物種分佈

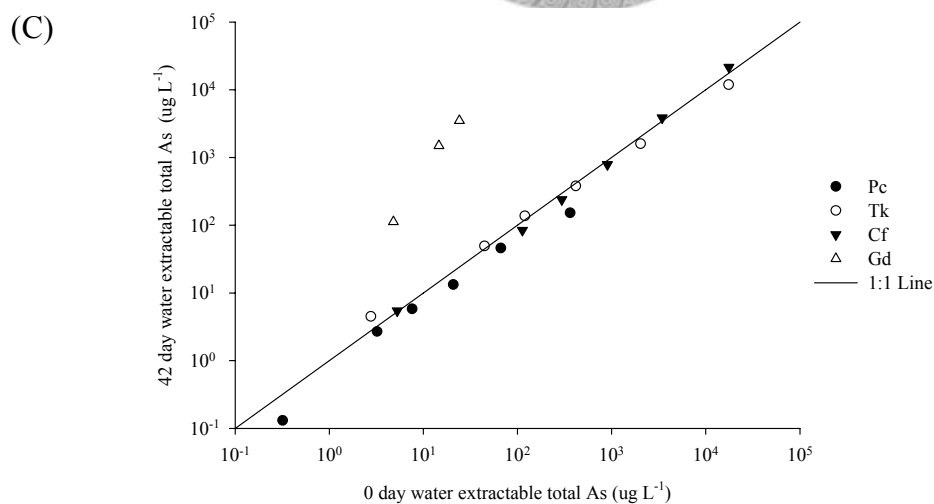
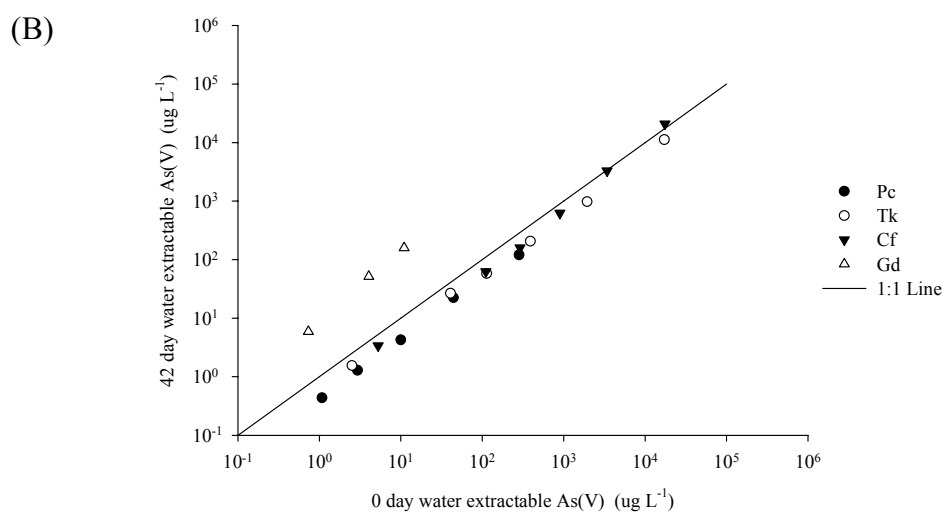
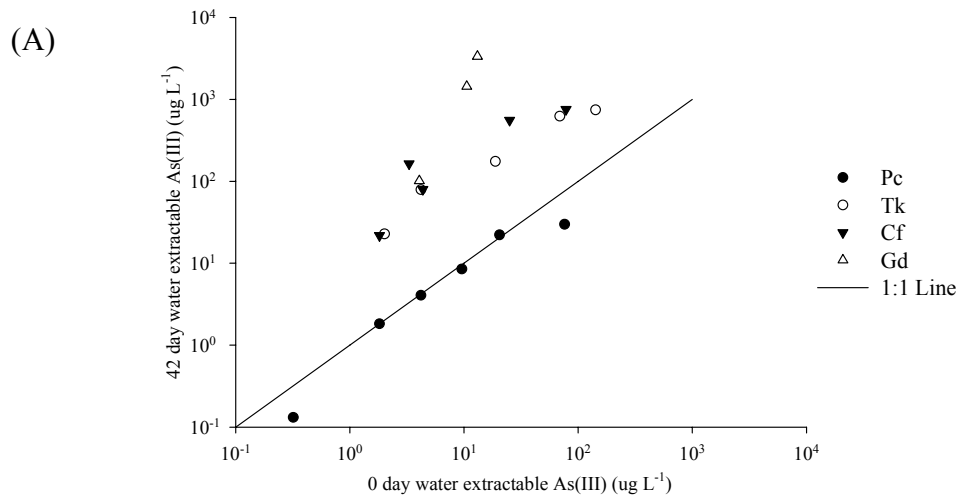
由圖二十六(A)可知，各供試土壤經過 42 天浸水後，土壤溶液中 As(III) 含量大部份是增加的，且以關渡土壤溶液之 As(III) 含量增加最多，而其次是將軍系土壤溶液。唯有平鎮系土壤溶液之 As(III) 濃度有減少現象，尤其是 480 As(V) kg⁻¹ 處理之土壤減少最多。

在土壤浸水前與浸水 42 天之土壤溶液中 As(V) 濃度比較圖 (圖二十六(B))，發現各供試土壤浸水 42 天後土壤溶液中 As(V) 含量大部份是減少的，只有關渡三個不同砷等級的土壤及添加 480 mg As(V) kg⁻¹ 處理之將軍土壤是增加的。

而總砷部份 (圖二十六(C))，各供試土壤浸水 42 天後，以關渡平原土壤溶液總砷含量是增加的，且增加最多。而低濃度 As(V) 處理 (30、60 mg As(V) kg⁻¹) 之太康系土壤及高濃度 As(V) 處理 (240、480 mg As(V) kg⁻¹) 之將軍系土壤，其總砷含量有增加，但是增加不多。此情形在圖十一至圖二十二之砷物種含量分佈圖中也可明顯發現，當土壤浸水至 42 天時總砷含量減少，這可能是因人工添加 As(V) 處理之土壤，即使經過三次乾濕交替，砷在土壤溶液相及固相之間仍未達平衡，導致長期浸水後，砷會再吸附回土壤固相中，此現象與 Masscheleyn (1991)、McGeehan 和 Naylor(1996)、Onken 和 Hossener(1997) 等人的研究結果相符合。

因此發現人工添加 As(V) 處理之土壤與砷污染的關渡平原土壤於浸水 42 天後，砷的溶出情形不同。天然砷污染之關渡土壤因在自然的環境下經過無數次的淋洗及乾濕交替，砷在土壤固、液相中已達平衡，因此當土壤浸水後砷會逐漸溶出，但其溶出量在土壤總砷含量為 520 mg kg⁻¹ 的 Gd3 土壤之土壤溶液中最高也僅 3508 µg L⁻¹，此可能與土溶液之高含量可溶性鐵有關。

在砷的物種方面 (圖二十六)，各供試土壤於浸水 42 天後，土壤溶液中 As(III) 佔總砷的百分比皆是增加的。但因土壤性質不同，太康系和將軍系土壤之土壤溶液中砷物種仍大部分是 As(V)，而平鎮和關渡土壤也大部分皆是 As(III)。



圖二十六、土壤浸水孵育前與浸水孵育 42 天之土壤溶液中 As(III)、As(V)和總砷濃度之比較。

Figure 26. The concentration of As(III)、As(V) and total As in soil solution before and after 42 days flooded incubation.

3.6 水稻幼苗毒性試驗

3.6.1 水稻幼苗生長情形

添加不同濃度 As(V)處理之平鎮、太康和將軍土壤，種植水稻幼苗生長試驗。在未添加 As(V)處理之平鎮、太康和將軍土壤中，水稻幼苗的株高分別為平鎮系 (34.9 cm) > 太康系 (32 cm) > 將軍系 (28.1 cm)，以平鎮系土壤之水稻幼苗生長最好。以未添加 As(V)處理土壤之植體株高作控制組為 100%，將五個不同處理土壤之水稻植體株高對控制組的百分比表示 (表九)。平鎮系土壤在添加 240 mg As(V) kg⁻¹ 處理下，水稻株高約減少 19%，顯示水稻生長已經受到抑制。而太康土壤在 60 mg As(V) kg⁻¹ 處理下已開始出現抑制生長情形；將軍土壤則是在 30 mg As(V) kg⁻¹ 處理時就發生生長受抑制。推測此情形為水稻植體因受到砷的毒害，導致生長受阻。

以相同 As(V)添加濃度之處理下，其株高相對百分比為：Pc > Tk > Cf。太康和平鎮土壤 480 mg As(V) kg⁻¹ 處理下，有毒害癥狀出現 (圖二十七)，而在將軍土壤在 240 mg As(V) kg⁻¹ 處理下已出現毒害癥狀，且植體受砷毒害情況最為嚴重，可能因將軍土壤為壤土，黏粒含量低，砷較不易被吸附，導致溶液中砷含量較平鎮和太康土壤高，水稻植體因吸收較多的砷而產生毒害。

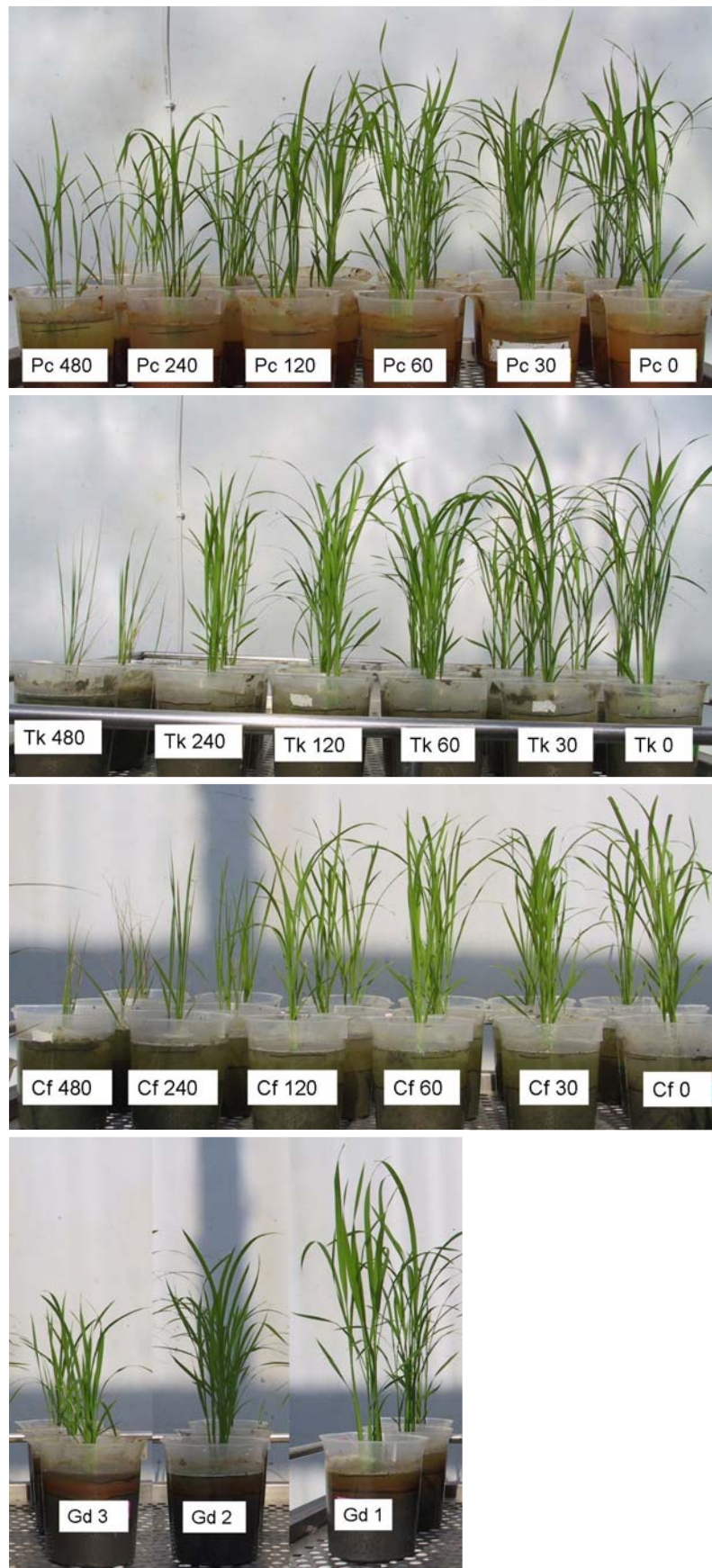
砷污染之關渡土壤，因有機質含量高，在低砷濃度之 Gd1 土壤中水稻植體株高為 41 cm，以土壤砷總量未超過管制標準之 Gd1 土壤為 100%，將 Gd2 和 Gd3 土壤之水稻植體株高對控制組 (Gd1) 的相對百分比表示 (表九)。Gd2 之水稻株高僅降低約 4.3%，而 Gd3 則降低 20%，有明顯受到砷的毒害 (圖二十七)。

而經由前述浸水試驗結果，顯示浸水前將軍土壤中砷含量較平鎮和太康土壤溶液高出許多，且因 pH 偏鹼性，土壤溶液中主要以 As(V)為主，但溶液中 As(III)濃度仍然大於平鎮和太康土壤溶液之 As(III)濃度。另外，為了探討溶液相中砷的濃度與分佈對水稻幼苗生長的影響，將土壤浸水前及浸水 42 天後的溶液相中 As(III)、As(V)和總砷含量取對數，將該土系之供試土壤所生長之水稻植體株高換

表九、在各供試土壤中種植水稻，水稻幼苗之株高、莖部和根部乾重百分比。

Table 9. The relative plant height, relative shoot and root dry weight of paddy rice in studied soils.

	As(V) added mg kg ⁻¹	Soil Total As mg kg ⁻¹	---Plant height---		---Shoot dry weight---		---Root dry weight---	
			cm	(%)	g pot ⁻¹	(%)	g pot ⁻¹	(%)
Pc	0	11.5±0.2	34.9±1.6	100	0.79±0.03	100	0.37±0.03	100
	30	40.5±1.0	34.5±1.2	98.8±3.5	0.75±0.03	95.0±3.4	0.38±0.04	101±10
	60	68.4±0.9	34.3±1.8	98.2±5.1	0.73±0.00	91.8±0.4	0.36±0.01	97.5±2.1
	120	131±7.2	35.5±0.5	102±2	0.65±0.05	82.5±6.8	0.35±0.03	93.3±9.1
	240	249±3.2	28.4±0.7	81.4±2.0	0.42±0.03	52.8±3.2	0.28±0.02	74.3±4.6
	480	489±20	19.1±0.8	54.8±2.3	0.19±0.04	24.5±5.3	0.10±0.01	25.8±3.3
Tk	0	11.6±0.4	32.0±2.5	100	0.75±0.08	100	0.39±0.06	100
	30	41.0±0.7	31.8±0.9	99.4±2.7	0.72±0.02	96.3±2.2	0.39±0.02	99.3±5.9
	60	70.2±2.9	29.9±0.2	93.3±0.6	0.62±0.01	82.9±1.8	0.35±0.00	90.0±1.0
	120	146±2	28.5±1.4	89.2±4.5	0.54±0.11	72.0±13.8	0.33±0.03	83.5±6.7
	240	243±6	24.9±1.8	77.9±5.6	0.40±0.07	53.1±9.7	0.25±0.03	63.1±8.4
	480	507±3	17.4±0.6	54.4±2.0	0.11±0.00	15.4±0.4	0.08±0.02	19.9±3.7
Cf	0	7.05±0.14	28.1±0.5	100	0.51±0.02	100	0.32±0.01	100
	30	34.9±1.8	25.9±2.0	92.1±7.1	0.44±0.03	86.0±6.7	0.30±0.03	93.6±9.8
	60	67.5±1.4	26.6±0.6	94.9±2.1	0.42±0.02	81.8±3.2	0.26±0.00	83.3±1.0
	120	132±5	25.3±0.1	90.0±0.5	0.40±0.05	77.3±9.8	0.24±0.04	76.6±12.8
	240	239±1	18.8±0.7	67.0±2.6	0.19±0.00	36.5±0.8	0.11±0.02	35.3±4.9
	480	492±6	16.4±1.6	58.4±5.7	0.09±0.02	17.3±3.3	0.07±0.01	20.7±2.2
Gd1		17.1±0.5	41.0±0.2	100	1.74±0.15	100	1.21±0.26	100
Gd2		203±13	39.2±0.6	95.7±1.5	1.16±0.20	66.6±11.2	0.62±0.10	51.3±8.3
Gd3		520±125	32.9±4.0	80.3±9.7	0.59±0.13	33.8±7.4	0.46±0.04	37.9±3.7



圖二十七、供試土壤於人工氣候室種植水稻幼苗生長情形。

Figure 27. Plant of rice seedlings grown in soils in the greenhouse.

算為控制組（未添加 As(V)或 Gd1）之百分比，採用非線性迴歸方程式來套配水抽出之砷含量和水稻生長之劑量－反應關係(Sigmoidal dose-response relationship)之結果見表十，其中以浸水前土壤溶液中 As(III)含量取對數與植體株高相對百分比套配的相關性最佳， $R=0.92$ （圖二十八）。此關係顯示土壤水抽出之 As(III)含量與水稻生長狀況有顯著的負相關。並且由此非線性迴歸方程式，推估水稻受砷毒害使其株高為生長最適條件（控制組）為 80%時，水抽出之 As(III)含量(Effective Concentration, EC20)為 0.02 mg L^{-1} （表十）。

另外為探討土壤中植物可利用的砷濃度及物種分佈對水稻幼苗之影響，也以 NaH_2PO_4 抽出之砷含量與植體株高相對百分比以非線性迴歸方程式來套配 NaH_2PO_4 抽出之砷含量和水稻生長之劑量－反應關係(Sigmoidal dose-response relationship)（表十），結果顯示 NaH_2PO_4 抽出之總砷和 As(V)皆有很好的相關性，但以總砷之相關最好， $R=0.9657$ （圖二十九）。顯示以 NaH_2PO_4 抽出之總砷與水稻幼苗生長情形有顯著的負相關，並由此非線性迴歸方程式推估，水稻毒害使其株高為生長最適條件（控制組）之 80%時， NaH_2PO_4 抽出之總砷含量(effective concentration, EC20)為 78.7 mg kg^{-1} （表十）。

所以就土壤溶液相中，砷濃度表示為供給植物吸收之強度(intensity)，對作物有直接的影響；而土壤中以 NaH_2PO_4 可抽出的砷為土壤可提供植物吸收之容量(capacity)，對作物生長有整體之影響，以此兩方面來看，再加上由於 As(III)的毒性大於 As(V)，所以一開始土壤溶液相中 As(III)的濃度，影響水稻幼苗生長很大，但整體而言由於有效性砷涉及其土壤能持續提供至溶液相的能力，且也會影響隨浸水時間長，因 Eh 值下降，溶液中砷濃度及 As(III)佔總砷的百分比，所以 NaH_2PO_4 抽出的砷對於水稻幼苗生長之影響較為顯著。

表十、各抽出法抽出之砷濃度與水稻生長之劑量-反應關係。

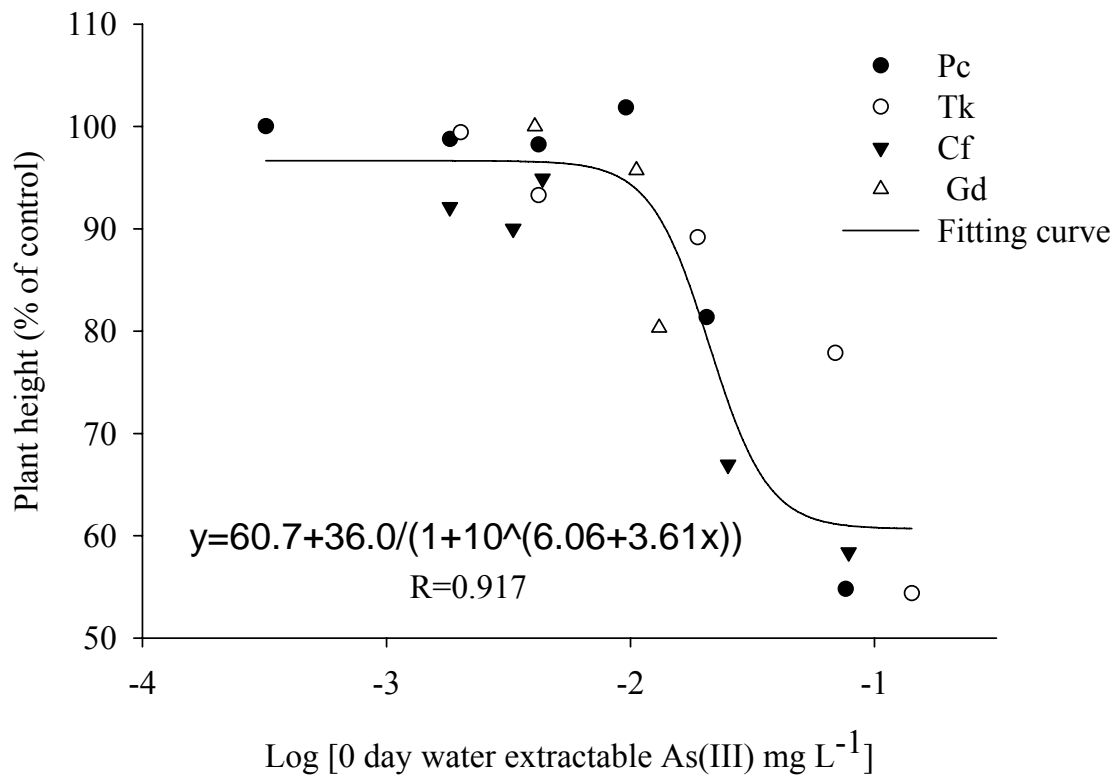
Table 10. The dose-response relationship between arsenic concentration by different extraction methods and growth of paddy rice.

Extraction methods	As speciation in solution	-----Plant height-----		-----Plant dry weight-----	
		R n=21	Unit	R n=21	Unit
0 day water extractable	As(III)	0.9166***	0.02 mg/L	0.666***	0.02 mg/L
	As(V)	0.8078***	0.74 mg/L	0.7073***	0.52 mg/L
	Total As	0.828***	0.74 mg/L	0.7652***	0.048 mg/L
42 day water extractable	As(III)	0.5692***	0.27 mg/L	0.7306***	0.04 mg/L
	As(V)	0.8166***	0.48 mg/L	0.7258***	0.03 mg/L
	Total As	0.763***	1.52 mg/L	0.8452***	0.13 mg/L
NaH ₂ PO ₄ extractable	As(III)	0.7613***	1.21 mg/kg	0.8767***	0.68 mg/kg
	As(V)	0.9653***	77.6 mg/kg	0.9359***	32.1 mg/kg
	Total As	0.9657***	78.7 mg/kg	0.9383***	32.9 mg/kg

* Significant at P=0.1

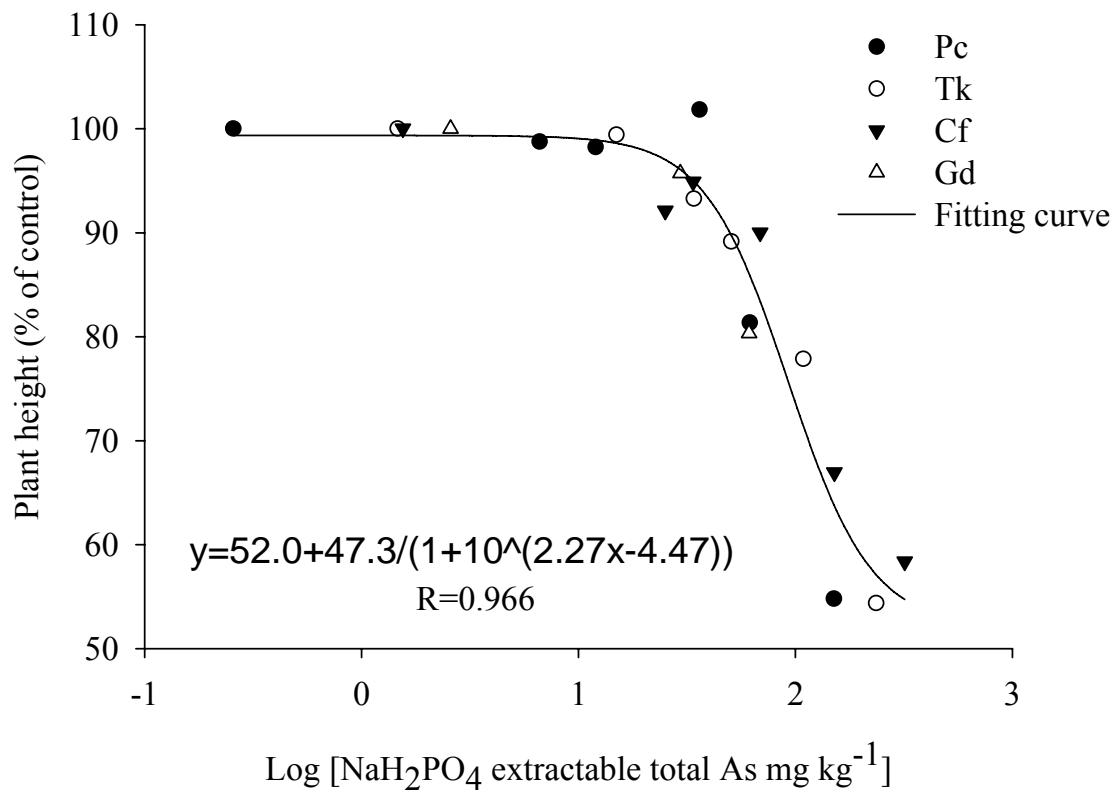
** Significant at P=0.05

*** Significant at P=0.01



圖二十八、水抽出之 As(III) 含量與植體株高百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線。

Figure 28. The curve of dose-response relationship between water-extractable As(III) of the studied soils and the plant height of paddy rice.



圖二十九、NaH₂PO₄抽出之總砷含量與植體株高百分比（% of control）繪製成劑量—反應關係曲線。

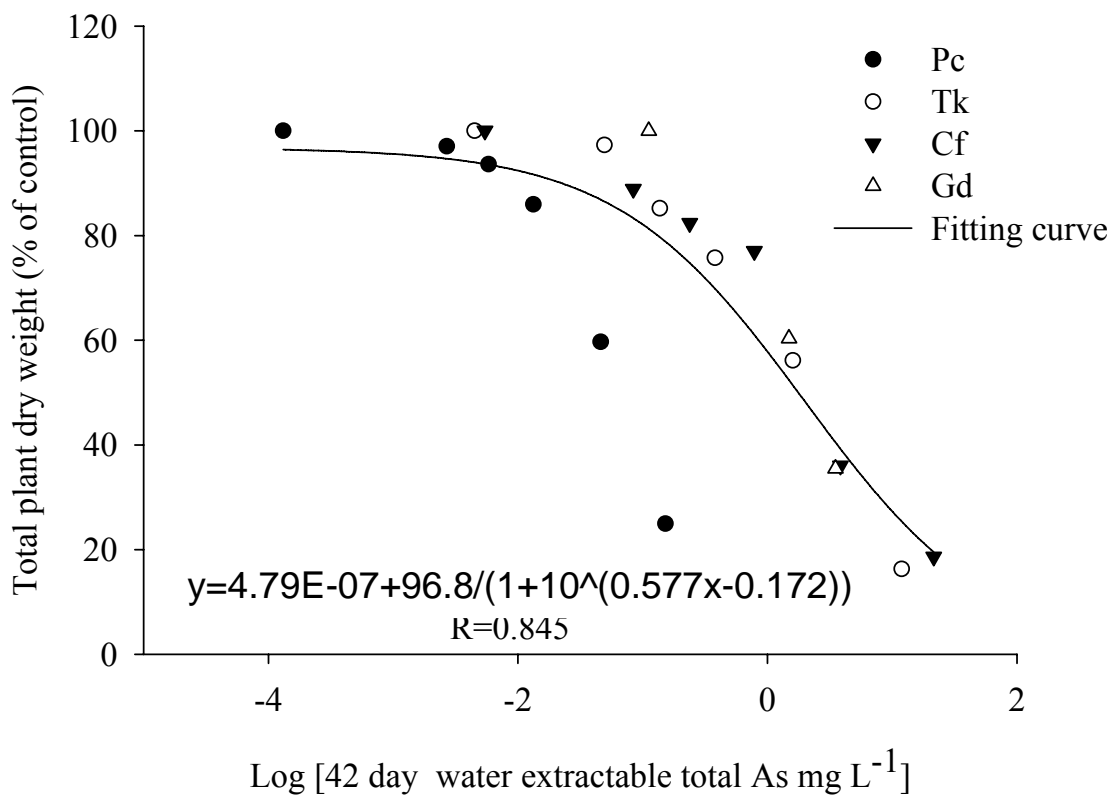
Figure 29. The curve of dose-response relationship between NaH₂PO₄-extractable total As of the studied soils and the plant height of paddy rice.

3.6.2 水稻植體乾重與土壤溶液中或 NaH_2PO_4 抽出之砷含量之關係

平鎮系、太康系和將軍系三種土壤中，在未添加 As(V) 處理下所生長的水稻植體乾重地上部分別為： $\text{Pc} (0.79 \text{ g pot}^{-1}) > \text{Tk} (0.75 \text{ g pot}^{-1}) > \text{Cf} (0.51 \text{ g pot}^{-1})$ ，而根部為 $\text{Tk} (0.39 \text{ g pot}^{-1}) > \text{Pc} (0.37 \text{ g pot}^{-1}) > \text{Cf} (0.32 \text{ g pot}^{-1})$ 。將各處理以未添加 As(V) 處理之乾重作控制組為 100%，將添加不同量 As(V) 處理土壤之水稻植體乾重相對於控制組之相對百分比見表九，結果發現將軍系土壤在添加 30 mg As(V) kg^{-1} 處理下，水稻的地上部及根部乾重都出現明顯減少，而平鎮系和太康系土壤則在 As(V) 添加量為 60 mg kg^{-1} 處理下，才出現些微的減少。另外比較地上部及根部之植體乾重受砷毒害情形，發現三種供試土壤在添加不同濃度 As(V) 處理下，水稻在地上部乾重受到較明顯之影響，也就是在相同 As(V) 處理濃度下，地上部受砷抑制生長的情形會較根部嚴重，此現象在平鎮和太康土壤之植體中較顯著。這可能與砷在植體中的移動情形有關，也許在平鎮及太康之水稻根部有某種保護機制。

而三種砷含量不同等級的關渡平原土壤因有機質含量較多，水稻生長良好，其地上部乾重為 1.74-0.59 g pot^{-1} ，根部乾重為 1.21-0.46 g pot^{-1} 。若以 Gd1 作控制組為 100%，將 Gd2 和 Gd3 土壤所生長的水稻植體乾重相對於控制組的百分比發現 Gd2 和 Gd3 在地上部及根部乾重之相對百分比（以 0 mg As(V) kg^{-1} 處理作為控制組 100%）皆有顯著降低（表九），表示關渡平原土壤砷含量之高低確實會影響到水稻之生長。

不論是植體地上部或根部，皆以太康土壤以 480 mg As(V) kg^{-1} 處理下之水稻乾重相對百分比較低（以 0 mg As(V) kg^{-1} 處理作為控制組 100%），表示受砷毒害較嚴重。以浸水前及浸水 42 天後抽出土壤溶液之砷含量與植體總乾重相對百分比以非線性迴歸方程式來套配抽出土壤溶液之砷含量和水稻生長之劑量—反應關係 (Sigmoidal dose-response relationship)（表十），結果顯示與浸水 42 天抽出之總砷的相關性最好， $R=0.8452$ （圖三十）。顯示以浸水 42 抽出之土壤溶液中總砷與



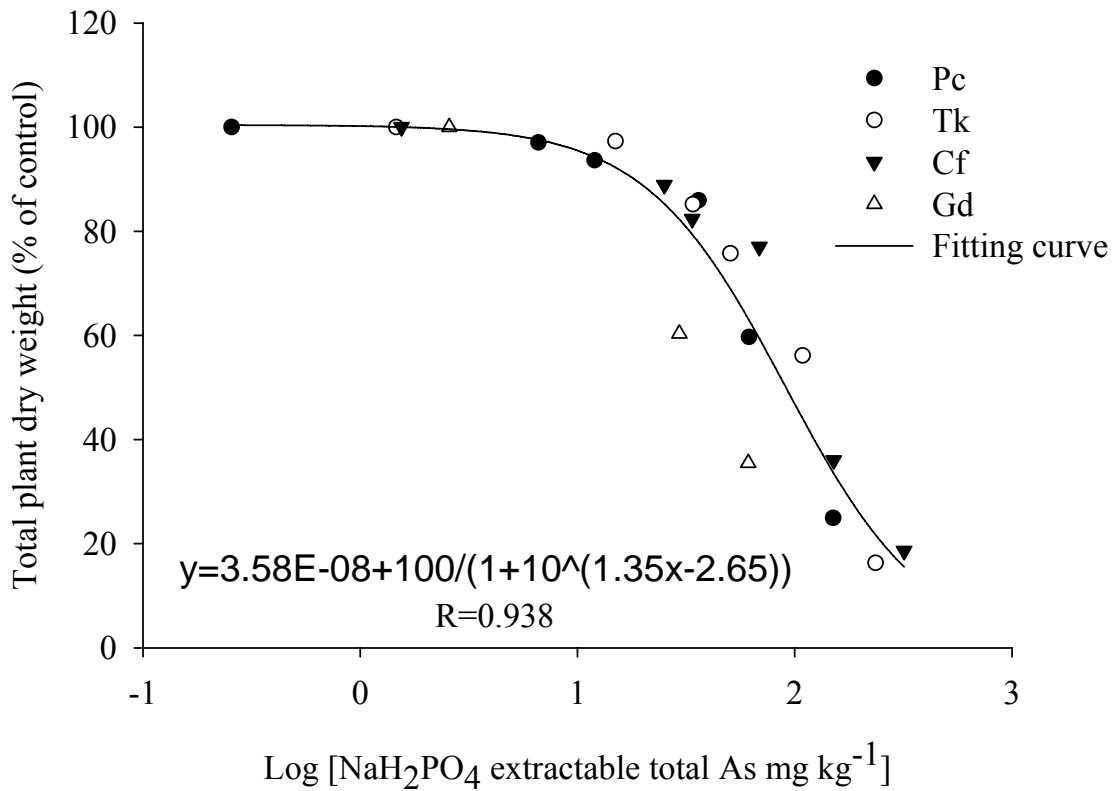
圖三十、土壤浸水 42 天溶液之總砷含量與植體總乾重百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線。

Figure 30. The curve of dose-response relationship between total As in soil solution of the studied soils after 42 days flooded incubation and the plant height of paddy rice.

水稻幼苗生長情形有顯著的負相關，並由此非線性迴歸方程式推估，水稻毒害之 EC20 (effective concentration) 的總砷含量為 0.13 mg kg^{-1} ，表示在浸水 42 天之土壤溶液中總砷含量達 0.13 mg kg^{-1} 即會導致植體因受砷抑制生長，造成植體乾重較控制組減少 20%。

同樣的將 NaH_2PO_4 抽出之有效性砷的對數值與水稻植體乾重之相對百分比以非線性迴歸方程式套配 NaH_2PO_4 抽出土壤溶液之砷含量和水稻生長之劑量－反應關係(Sigmoidal dose-response relationship) (表十)，結果顯示以 NaH_2PO_4 抽出土壤溶液之總砷的相關性為 $R=0.9383$ (圖三十一)，較以 NaH_2PO_4 抽出土壤溶液之 As(V) 的相關性($R=0.9359$)好。以 NaH_2PO_4 抽出土壤溶液之砷含量和水稻生長之劑量－反應關係之非線性迴歸方程式推估，水稻毒害之 EC20 (effective concentration) 的以 NaH_2PO_4 所抽出之總砷含量為 32.9 mg kg^{-1} 。





圖三十一、NaH₂PO₄抽出之總砷含量與植體總乾重百分比 (% of control) 繪製成劑量—反應關係曲線。

Figure 31. The curve of dose-response relationship between NaH₂PO₄-extractable total As of the studied soils and the plant dry weight of paddy rice.

3.6.3 水稻幼苗生長試驗之植體分析

表十一為水稻植體中砷之濃度(mg As kg^{-1})，由表十一可知，隨土壤溶液中砷含量增加，植體中砷濃度也會增加，且因根部為最直接接觸土壤溶液相的部份，所以在根部之砷濃度較地上部高。另外將水稻植體地上部及根部之砷濃度與土壤浸水前、浸水 42 天及 NaH_2PO_4 抽出之土壤溶液中 As(III) 、 As(V) 和總砷做相關，發現在植體地上部之砷含量與土壤浸水 42 天之土壤溶液中 As(V) 含量的相關最佳， $r=0.966$ (圖三十二)。就植體中砷濃度而言，土壤溶液中之砷濃度其為最直接影響植物並為植物可直接吸收利用的部份，因此相關性較 NaH_2PO_4 抽出之砷總量佳。

表十二為供試土壤所生長的水稻幼苗其地上部、根部或整株其自土壤中吸收之砷以一盆表示($\mu\text{g As pot}^{-1}$)。結果發現在高濃度 As(V) 處理下，植體因受毒害，其株高及乾重明顯降低，導致植物自土壤所吸收的砷減少，因此於人工添加 $480 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理下水稻植體中砷總量較 $240 \text{ mg As(V) kg}^{-1}$ 處理之土壤所生長之水稻植體中砷總量低。

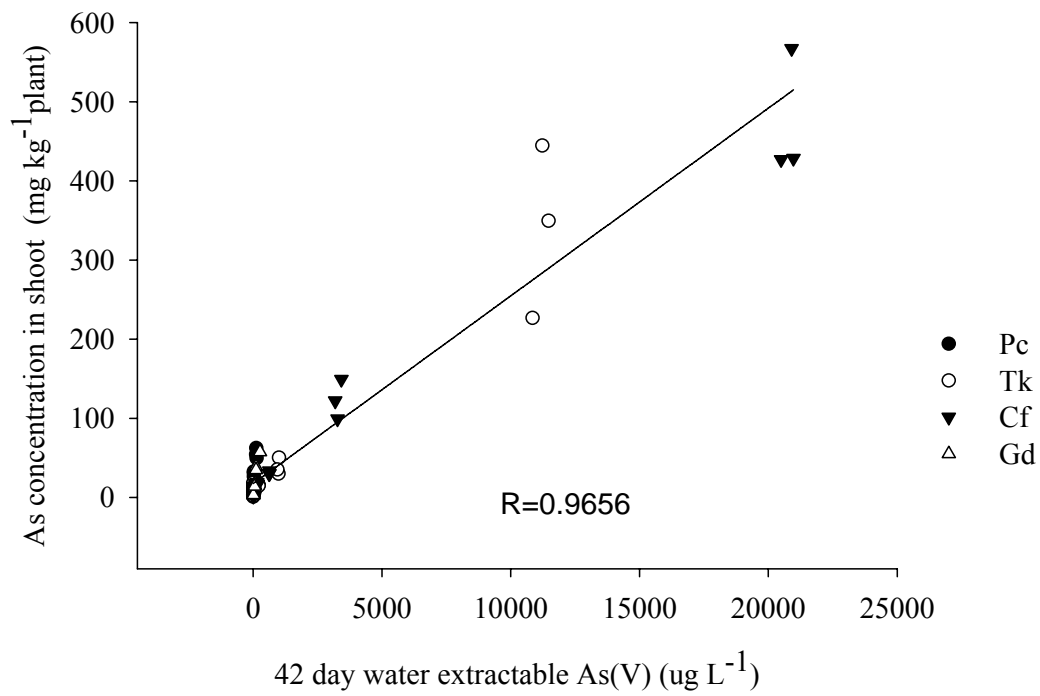
另外將水稻植體地上部及根部之砷總量與土壤浸水前和浸水 42 天之土壤溶液以及 NaH_2PO_4 所抽出之溶液中 As(III) 、 As(V) 和總砷做相關。在植體根部之砷的吸收總量與浸水 42 天之土壤溶液中 As(III) 之相關性最佳， $r=0.940$ (圖三十三)。可能與浸水後 As(III) 含量增加及 As(III) 在溶液中較易移動之特性，導致植體根部對 As(III) 吸收較好有關。而 NaH_2PO_4 抽出之砷含量也有很好的相關， $r=0.906$ (圖三十四)，因其代表土壤中可被吸收利用之總砷量部分，所以對於植體中總砷量也會有很好的相關。

天然砷污染的關渡土壤，地上部總砷量約為 $6.15\text{-}25.9 \mu\text{g pot}^{-1}$ ，含量不高，而根部總砷量為 $132\text{-}1388 \mu\text{g pot}^{-1}$ ，約為地上部砷含量的 22-53 倍，可能因生長在關渡平原土壤之水稻，其根部對砷吸收並將砷固定的效率較高，導致吸收及運輸至地上部的總砷量減少。

表十一、各供試土壤之水稻植體中砷濃度。

Table 11. The concentrations of As in roots and shoots of paddy rice in studied soils.

	As(V) added	Soil Total As	As in shoot	As in root
	-----	mg As kg ⁻¹ plant	-----	
Pc	0	11.5±0.2	5.57±6.09	7.00±1.29
	30	40.5±1.0	4.92±2.70	58.2±10.8
	60	68.4±0.9	7.07±1.15	126±12
	120	131±7.2	13.7±0.5	248±51
	240	249±3.2	30.1±3.3	809±30
	480	489±20	55.5±6.5	2341±878
Tk	0	11.6±0.4	9.12±8.57	5.91±0.17
	30	41.0±0.7	6.04±1.44	67.0±4.9
	60	70.2±2.9	10.1±1.0	109±30
	120	146±2	15.5±0.7	190±29
	240	243±6	38.8±10.5	529±277
	480	507±3	340±109	1392±539
Cf	0	7.05±0.14	6.17±7.00	19.9±3.9
	30	34.9±1.8	14.9±3.4	196±55
	60	67.5±1.4	17.7±1.4	579±153
	120	132±5	31.5±2.0	639±167
	240	239±1	124±25	2245±230
	480	492±6	474±81	2986±1412
Gd1		17.1±0.5	3.55±0.67	113±33
Gd2		203±13	15.2±1.2	1197±191
Gd3		520±125	43.7±12.0	3063±525



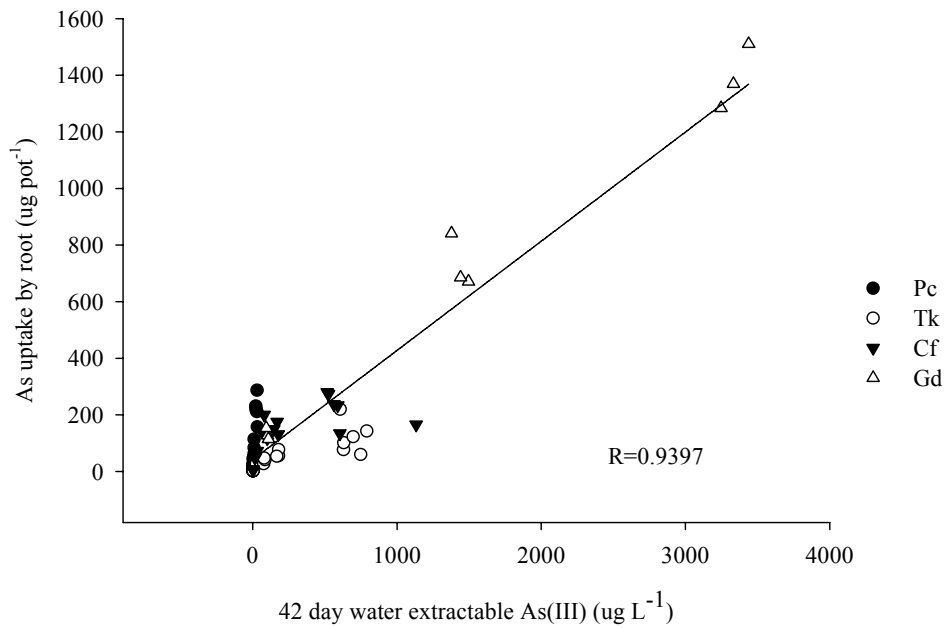
圖三十二、供試土壤浸水 42 天之土壤溶液中 As(V) 濃度與植體地上部砷濃度之相關。

Figure 32. The relationship between the As(V) in soil solution after 42 days flooded incubation and As concentration in shoots.

表十二、水稻幼苗自土壤中所吸收之砷量。

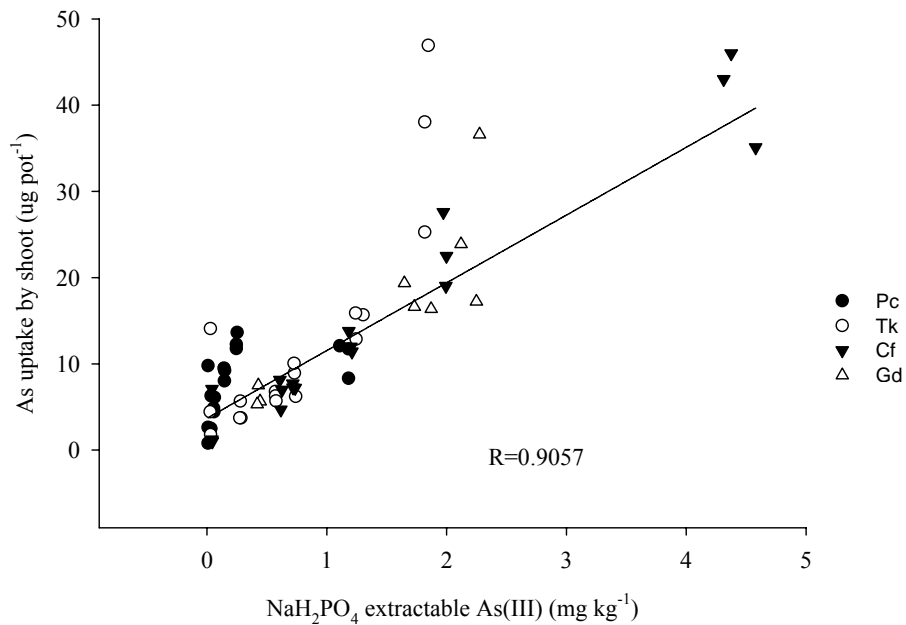
Table 12. The total As uptaken by paddy rice in studied soils.

	As(V) added mg kg ⁻¹	Soil Total As mg kg ⁻¹	As in shoot -----	As in root µg pot ⁻¹	As in plant -----
Pc	0	11.5±0.2	4.41±1.75	2.59±0.42	6.99±5.11
	30	40.5±1.0	3.75±2.20	22.2±6.1	26.0±7.8
	60	68.4±0.9	5.14±0.86	45.5±3.7	50.7±4.4
	120	131±7.2	8.92±0.79	87.0±25.8	95.9±26.5
	240	249±3.2	12.6±1.0	223±8	236±9
	480	489±20	10.7±2.1	219±65	230±65
Tk	0	11.6±0.4	6.78±6.47	2.31±0.28	9.08±6.20
	30	41.0±0.7	4.38±1.13	26.0±0.6	30.4±1.4
	60	70.2±2.9	6.25±0.55	38.5±10.1	44.8±9.6
	120	146±2	8.40±1.97	62.2±13.0	70.7±14.6
	240	243±6	14.8±1.7	133±76	148±74
	480	507±3	36.7±10.9	109±43	145±54
Cf	0	7.05±0.14	3.10±3.46	6.30±1.01	9.40±3.67
	30	34.9±1.8	6.59±1.75	57.7±13.1	64.3±11.3
	60	67.5±1.4	7.38±0.27	154±42	161±43
	120	132±5	12.39±1.25	152±22	164±22
	240	239±1	23.0±4.3	250±26	273±30
	480	492±6	41.4±5.6	191±73	232±76
Gd1		17.1±0.5	6.15±1.2	132±20	138±19
Gd2		203±13	17.5±1.7	732±94	750±94
Gd3		520±125	25.9±9.9	1388±114	1414±105



圖三十三、供試土壤浸水 42 天之土壤溶液中 As(III) 濃度與植體根部總吸收量之相關。

Figure 33. The relationship between the As(V) in soil solution after 42 days flooded incubation and total As uptaken by roots in studied soils.

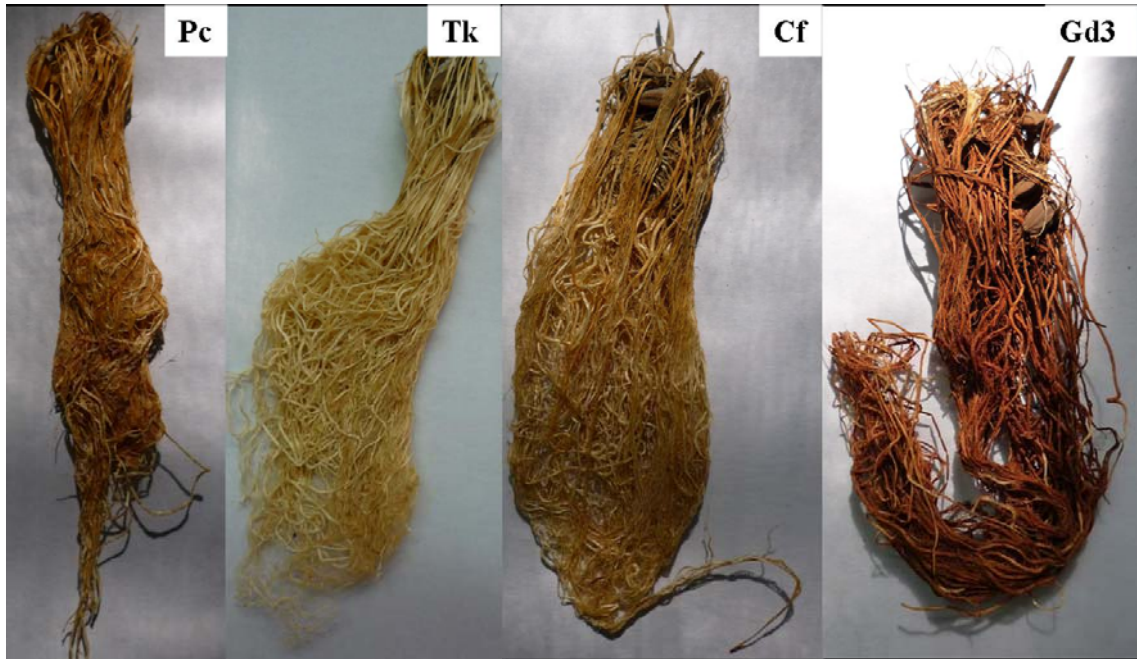


圖三十四、供試土壤中 NaH_2PO_4 抽出之土壤溶液中 As(III) 濃度與植體根部總砷吸收量之相關。

Figure 34. The relationship between the As(III) extracted by NaH_2PO_4 and total As uptaken by roots in studied soil.

另發現關渡平原土壤生長之水稻，其根部於 75°C 下烘乾 48 小時後，根部表面呈深紅色，在平鎮系、太康系和將軍系的土壤所生長的水稻根部皆無此現象，推測此為關渡平原土壤溶液中高含量的二價鐵因水稻根部呼吸作用進而造成根部氧化形成鐵氧化物，並吸附在根部表面形成的鐵膜(iron plaque) (圖三十五)。因此推測關渡土壤植體根部總砷量較高的可能原因為鐵膜吸附砷，而將砷固定在植體根部表面的鐵膜上。另一可能原因為水稻在高鐵含量逆境下，水稻植體本身為防止因吸收過多的 Fe^{2+} 導致植體細胞受毒害，因此水稻植體會將磷由地上部移動至根部將 Fe^{2+} 固定。而因 As(V) 與磷酸化性相似，植體會將 As(V) 當作磷酸而吸收進入植體， As(V) 在根部內與吸收的 Fe^{2+} 形成沉澱，導致砷或鐵不易被運輸至地上部。





圖三十五、平鎮、太康、將軍和關渡平原(Gd3)土壤之水稻根部照片。

Figure 35. The picture of roots of paddy rice growing in Pc, Tk, Cf, Gd3 soils.

第四章 結論

經由研究發現，於相同 As(V) 添加濃度所製備之供試土壤，由於平鎮系、太康系和將軍系之土壤性質不同，對砷之吸附、固定之能力也不同，導致三種土壤之間其土壤溶液中砷濃度差異大。實驗結果，在相同 As(V) 添加濃度處理下，將軍系土壤之土壤溶液中砷含量最高，其次是太康系，以平鎮系土壤為最低。推測可能因土壤中土壤黏粒及鐵錳氧化物對砷吸附和高 pH 值導致砷脫附造成的影響。

而土壤浸水後，隨著土壤溶液 Eh 值降低和 pH 值升高，土壤溶液中砷濃度增加，尤其以天然砷污染之關渡平原土壤，其土壤溶液中可溶性砷增加最多。推測可能因鐵錳氧化物溶解，導致砷溶出增加。但是在人工製備之砷污染土壤中，因砷在土壤固相及液相中未達平衡，導致大部分土壤於浸水 42 天後，土壤溶液中砷又吸附回土壤固相中。

在砷物種方面，在一般自然的土壤中，因處於氧化狀態下，砷的物種以 As(V) 存在較多，但經由實驗發現，土壤溶液中砷的物種受到 pH 的影響很大。在土壤 pH 為酸性的平鎮系和三種不同砷等級的關渡平原土壤，其土壤溶液中砷物種主要為 As(III)；而在土壤 pH 屬於中性偏鹼性的將軍及太康土壤，土壤溶液中砷物種則以 As(V) 含量較多。經浸水後，因 As(V) 發生還原，As(III) 含量增加，在平鎮系、太康系和三種不同砷等級的關渡平原土壤，土壤溶液中以 As(III) 為最多。

浸水後，土壤溶液中砷濃度增加，對水稻幼苗的危害性提高。種植於 480 mg kg⁻¹ 砷濃度土壤之水稻明顯有毒害現象出現。以浸水 42 天之土壤溶液中總砷濃度取對數與植體乾重相對百分比套配的相關性為，R=0.85，經過計算其 EC20 為 0.13 mg L⁻¹。

而浸水 42 天之土壤溶液中 As(III) 濃度與水稻幼苗之根部砷總吸收量有顯著相關性 (R=0.940)。另外，以 NaH₂PO₄ 抽出土壤中之砷濃度較浸水前及浸水 42 天之土壤溶液中砷濃度與植體之砷總吸收量相關性較好 (R=0.906)，顯示以 NaH₂PO₄ 抽出土壤中有效性砷來評估砷對土壤微生物、植體及生物之危害較佳。

第五章 參考文獻

戶刈義次。1963。作物學試驗法。東京農業技術學會印行。第 159-176 頁。

行政院環保署環境檢驗所。2002。土壤中砷檢測方法—砷化氫原子吸收光譜法。
(NIEA S310.62C)。

何聖賓。2007。土化分析講義。SCA_9~4。

林聖淇、趙方傑、黃文達、徐新貴、姚佩萱、張尊國。2008。關渡平原水田土壤
砷物種與水稻植體濃度關係探討。農業工程學報，第 54 卷第 2 期。

林家茶。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。

徐貴新、張尊國、林聖淇。2009。北投關渡砷之調查分析，北投關渡地區砷汙染
研討會論文集。pp.20-47。

郭婉菁。2008。以氧化鐵濾紙抽出法評估五價砷汙染土壤中砷的植物有效性及其
毒性。國立台灣大學農業化學研究所碩士論文。

Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments biogeochemistry
bioavailability and risk of metals, second ed. Springer-Verlag, New York.

Aggett, J., G.A. O'Brien. 1985. Detailed model for mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.* 19: 231-237.

Alam M.G.M., S. Tokunaga, T. Maekawa. 2001. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere* 43, 1035-1041.

Ball, D.F. 1964. Loss-on ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soil. *J. Soil Sci.* 15: 84-92.

Bouyoucos, G. J. 1936. Directions for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. *Soil Sci.* 42: 225-228.

Brannon, J.R., W.H. Patrick. Jr. 1987. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 21: 450-459.

Cai, Y., M. Georgiadis., J. W. Fourqurean. 2000. Determination of arsenic in seagrass using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 55: 1411-1422.

Carina, L., M. Brigante., M. Avena. 2007. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. *J. Colloid Interf. Sci.* 311: 354-360.

Davies, B. E. 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 150-151.

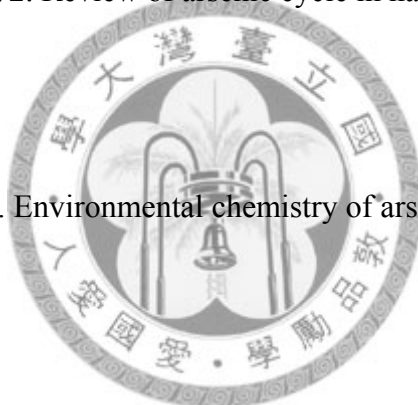
Duel, L. E., A.R. Swoboda. 1972. Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36: 276-278.

Elkhatib, E. A., O.L. Bennet, R.J. Wright. 1984. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 48: 1025-1029.

Emsley, J. 1991. The elements. p. 250. *In Oxford chemistry guides*. Clarendon Press, Oxford, (Ed.),

Ferguson, J.F., J. Gavis. 1972. Review of arsenic cycle in natural waters. *Water Res.* 11:1259-1274.

Frankenberger, W.T. Jr., Ed. *Environmental chemistry of arsenic*. Marcel Dekker: New York, 2002.



Gambrell, R.P., R.A. Khalid, Patrick Jr., W.H., 1980. Chemical availability of mercury, lead and zinc in Mobile Bay sediment suspension as affected by pH and oxidation-reduction conditions. *Environ. Sci. Technol.* 14: 431-436.

Gambrell, R.P., Partrick, W.H. Jr. 1989. Cu, Zn, and Cd availability in a sludge-amended soil under controlled pH and redox potential conditions. In: Bar-Yosef, B. et al., eds. *Inorganic contaminants in the vadose zone*. Berlin: Springer-verlag. 89-106.

Gibson, M.J., J.G. Farmer. 1986. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut. Ser. B* 11:117-135.

Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 413-421.

Hickey, M.G., J.A. Kittrick. 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 13: 372-376.

Hsu, K.H., L.L. Hsieh, H.Y. Chiou, C.J. Lee., C.Y. Wang, T.H. Lee, and C.J. Chen, 1999. Comparison of characteristics and arsenic toxicity between residents of southwestern region and northeastern basin in Taiwan: A study on prevalence of hypertension. *Chin J. Public. Health*, Vol. 18(suppl. 1), pp. 124-133.

Huang, R. Q., S. H. Gao, W. L. Wang, S. Staunton, G. Wang. 2006. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Total Environ.* 368: 531-541.

Jain, A., K.P. Raven, R. H. Loeppert. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1179-1184.

Jain, A., R.H. Loeppert. 2000. Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* 29 (5): 1422-1430.

Laverman, A.M., J.S. Blum, J.K. Schaefer, E.J.P. Phillips, D.R. Lovley, R.S. Oremland. 1995. Growth of strain SES-3 with arsenate and other diverse electron acceptors. *Appl. Environ. Microbiol.* 61:3556-3561.

Livesey, N.T.; P.M.Huang. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.* 131: 88-94.

Loeppert, R.H., A. Jain, M.A.A. El-Haleem, B.K.Biswas. 2002. Quantity and speciation of arsenic in soils by chemical extraction. p.436. *In*: Y. Cai, O.C. Braids. (ed.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*. American Chemical Society.

Ma, J. F., N. Yamaji, N. Mitani, X. Xu, Y. H. Su, S. P. McGrath, F. J. Zhao. 2008. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. *Proceedings of the National Academy of the United State of America (PNAS)* 105: 9931-9935.

Ma, L.Q., G.N. Rao. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26: 259-264.

Manning, B., S. Goldberg. 1996. Modelling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 121-131.

Manning, B.A., D.A. Martens. 1997. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) in sediment extracts by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environ. Sci. Technol.* 31: 171-177.

Masscheleyn, P. H., R.D. Delaune, W.H. Partrick, Jr. 1991a. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25: 1414-1419.

Masscheleyn, P. H., R.D. Delaune, W.H. Partrick, Jr. 1991b. Arsenic and selenium chemistry as affected by sediment redox potential and pH. *J. Environ. Qual.* 20: 522-527.

Masue, Y., R. H. Loeppert, T. A. Kramer. 2007. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 41: 837-842.

McGeehan, S.L. 1996. Arsenic sorption and redox reactions: Relevance to transport and remediation. *J. Environ. Sci. Health A31*:2319-2336.

Mckeague, J. A., 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.119-224. *In* A. L. Page *et al.* (ed.) *Methods of soil analysis, Part 2.* 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.

Meng, X.G., S.B.Bang, G.P. Korfiatis. 2000. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.* 34: 1255-1261.

Meng, X., G.P. Korfiatis, S. Bang, K. Bang. 2002. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicol. Lett.* 113: 103-111.

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

Min Z., L. Bohan, L. Ming, Z. Yong, Z. Qingru, O. Bin. 2008. Arsenic removal from contaminated soil using phosphoric acid and phosphate. *Environ. Sci.* 20, 75-79.

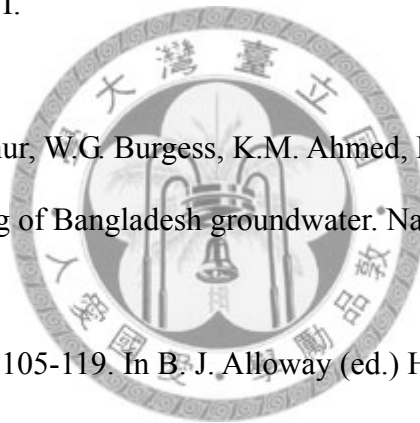
Nelson, D. W., L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. p.539-579. In A. L. Page *et al.*(ed.) *Methods of soil analysis, Part 2.* 2nd ed. ASA and SSSA, Madison, WI.

Nickson, R. T.; J. M. McArthur, W. G. Burgess, K. M. Ahmed, P. Ravenscroft, M. Rahman. 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, 395, 338.

O'Neill, P. 1995. Arsenic. P.105-119. In B. J. Alloway (ed.) *Heavy metals in soils.* John Wiley & Sons, Inc., New York.

Onken, B. M., D. C. Adriano. 1997. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 746-752.

Palermo, M. R., R. A. Shafer, J. M. Brannon, T. E. Myers, C. L. Truitt, M. E. Zappi. 1989. Evaluation of dredged material disposal alternatives for US Navy homeport at Everett, Washington. Tech. Rep. EL-89-1. Vicksburg, MS: U.S. Army Corps of Eng. Water-ways Exp. Stn.



Patrick, W.H. Jr.; R.D. DeLaune. 1977. Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands. *Geosci Man.* 18: 131-137.

Penrose, W. R. Arsenic in the marine and aquatic environments: analysis occurrence and significance. *CRC Crit. Rev. Environ. Cont.* 1974, 4, 465-482.

Pierce, M. I.; C. B. Moore. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide: *Water Res.* 16: 1247-1253.

Pierzynski, G.M., 1998. Past, present, and future approaches for testing metals for environmental concerns and regulatory approaches. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29: 1523–1536.

Rabenhorst, M. C. 1988. Determination of organic and carbonate carbon in calcareous soils using dry combustion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 965-969.

Rubin, E. J., W. A. Dean. 1947. Anion exchange in soils. II. Methods of study. *Soil Sci.* 63: 389-397.

Sadiq M., T.H. Zaida, A.A. Mian. 1983. Environmental behaviour of arsenic in soils: *Theoretical Water. Air and Soil Pollution.* 20: 369-377.

Sakata, M. 1987. Relationship between adsorption of arsenic(III) and boron by soil and soil properties. *Environ. Sci. Technol.* 21: 1126-1130.

Soon, Y. K., S. Abboud. 1991. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22: 943-954.

Sposito, G., L.J. Lund, A.C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in aridzone field soils amended with sewage sludge: I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases.. Soil Sci. Soc. Am. J. 46: 260–264.

Terwelle, H.F., E.C. Slater. 1967. Uncoupling of respiratory chain phosphor-ylation by arsenate. Biophys. Acta 143: 1-17.

Tessier, A., P.G.C. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate heavy metals. Anal. Chem. 51: 844–851.

Tseng, C.H., T.Y. Tai, C.K. Chong, C.P. Tseng, M.S. Lai, B.J. Lin, H.Y. Chiou, Y.M. Hsueh, K.H. Hsu, and Chen, C.J. 2000. Long-term arsenic exposure and incidence of non-dependent diabetes mellitus: a cohort study in arseniasis-hyperendemic villages in Taiwan. Environ. Health Persp., Vol. 108, pp. 847-851.

Violante, A., M. Pigna. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 66: 1788-1796.

Wauchope, R.D. 1975. Fixation of arsenical herbicides, phosphate, and arsenate in soil. J. Environ. Qual. 4: 355-358.

Woolson, E.A., J.H. Axley, P.C. Kearney. 1971. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: I Contaminated field soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 35: 938-943.

Woolson, E.A. 1977. Generation of alkylarsines from soil. Weed Sci. 25: 412-416.

Zheng, Y., M. Stute, A. van Geen, D. Gavrieli, R. Dhar, H.J. Simpson, P. Schlosser, K.M.

Ahmed. 2004. Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater.

Appl. Geochem. 19: 201-214.



第六章 附錄

附錄一、供試土壤之陰離子交換容量與陽離子交換容量。

Appendix 1. AEC and CEC of the studied soils.

Soil	Ca	Mg	K	Na	AEC	CEC
	-----	mg kg ⁻¹	-----	-----	-- meq 100 g ⁻¹ --	
Pc	34.19	9.635	78.80	6.880	0.3797	2.78
Tk	3031	604.2	136.9	203.0	N.D.	12.53
Cf	1942	282.2	116.4	215.4	N.D.	9.444
Gd1	2629	294.4	173.8	179.8	N.D.	12.26
Gd2	3060	503.5	232.0	188.4	0.1831	16.92
Gd3	3504	592.4	494.9	157.5	0.0397	21.85

* N.D. : not detectable.

