

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

台灣烏腳病地區養殖生態系主要環境成份中砷物種轉移之 研究〔2/3〕

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2313-B-002-316-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學生物環境系統工程學系暨研究所

計畫主持人：劉振宇

計畫參與人員：張誠信, 林高弘, 王聖璋

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 29 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫執行進度報告
台灣烏腳病地區養殖生態系主要環境成份中砷物種轉移之研究(II)
Transformation of Arsenic Species in Major Environment Components of an
Aquacultural Ecosystem in Blackfoot Disease Areas , Taiwan(II)
計畫編號： NSC 91-2313-B-002-316
主持人： 劉振宇 國立台灣大學生物環境系統工程學系
研究人員： 張誠信、林高弘、王聖瑋

一、中文摘要

砷是具有致癌能力之環境污染物，其毒性與本身化學型態有關。本研究主要為探討水產養殖生態系統中砷物種在各介質的轉移現象。第一年主要在建立砷物種分析方法及其最佳化，並調查烏腳病地區養殖池砷物種的分布情況。第二年(本年)則以當地五口養殖池底泥為材料，針對養殖池底泥與水體間進行底泥與物種砷之測定及等溫吸附批次實驗，經檢測底泥總砷含量分布在 14 mg/kg~39 mg/kg，底泥之比重介於 2.24~2.68 之間，孔隙比則介於 0.50~0.64 範圍內，兩者變化皆不大。而有機質含量與現場採樣之底泥總砷含量呈現負相關。現場底泥等溫吸附實驗結果顯示 As^{3+} 溶液與等比溶液($As^{3+}:As^{5+}$)之吸附曲線皆屬 C 型曲線，表示 As^{3+} 在水體與底泥吸附表面間具有固定的分配比例，而 As^{5+} 溶液吸附曲線則屬於 L 型曲線，顯示 As^{5+} 吸附作用小於水分子吸附能力。

關鍵詞： 養殖池、底泥、 As^{3+} 、 As^{5+} 、等溫吸附、批次實驗

Abstract

Arsenic is a known environmental carcinogen with its toxicity depending on its chemical forms. The objective of the study is to investigate the transformation of arsenic speciation among different compartments, such as water, fish, and sediment, of cultural ponds. In the first year, the work was to

develop and establish an analytical method of redox sensitive arsenic speciation and to optimize this method. Distribution of arsenic speciation in cultural ponds in the blackfoot disease epidemic area was also investigated. In the second year, the isothermal sorption of batch experiment for arsenic species and sediment among water and sediment were performed for sediments from five local culture ponds. The result indicated that for the sediment, the total arsenic concentration ranges from 14 mg/kg to 39 mg/kg, and the specific gravity and the void ratio lie on 2.24-2.68 and 0.50-0.64, respectively. The variation of the specific gravity and the void ratio is small. The content of organic material possesses negative correlation with the total arsenic concentration of the sediment in the sampled ponds. The result of the isothermal sorption of batch experiment for the sediment in the field indicated that the adsorption isotherm for both As^{3+} solution and mixed equal concentrations solution (As^{3+}/As^{5+}) belongs to C type revealing that the ratio of the distribution for As^{3+} between water and the adsorption surface of the sediment is constant. The adsorption isotherm for As^{5+} solution belongs to L type revealing that the adsorptive affinity of As^{5+} is less than that of water molecule.

Keywords: Cultural pond、Sediment、Arsenite、Arsenate、Isothermal sorption、Batch experiment

二、緣由及目的

臺灣西南沿海地區布袋、北門、義竹、

學甲等地，曾發生地區性下肢週邊血管疾病。根據研究認為此疾病與該地區居民長期飲用含過量砷之深井水有關^{1,2}。由農業工程中心的調查資料得知本地區是台灣重要的養殖區³，養殖戶常在水源方便性上與經濟考量下，大量抽取地下水以提供自足的養殖用水。一旦地下水中的砷進入養殖生態系便會經傳輸分布於其他介質中如水體、底泥、魚貝類等，這可能會導致砷污染。人們經食物鏈攝食魚貝類後累積砷至人體，將危害到身體健康。因此調查養殖環境中水體、魚貝類、底泥等介質的砷物種分布就相當重要。本研究第一年已完成砷物種的分析方法及水體及魚貝類等介質的調查。本年度的工作則在分析養殖池底泥的基本物化性質及其含砷量，並將風乾後底泥進行等溫吸附批次測定，以建立此區砷物種在養殖生態系統中底泥介質之基本數據，提供日後各介質間數理模式分析之依據。

三、材料與方法

3-1 研究地區

配合第一年的調查，本年養殖池底泥研究仍以台灣西南沿海烏腳病盛行地區-嘉義縣布袋鎮、義竹鄉及台南縣北門鄉和學甲鎮的養殖池為主，養殖戶資料來源取自漁業署共選取當地五口養殖池做為調查對象，其中一口養殖池在餌料餵食區上增一採樣本，期能瞭解不同區域底泥之間的差異。採樣項目包括水樣、魚貝類樣品及底泥。現場並量測水溫、酸鹼值、導電度、氧化還原電位。

3-2 分析儀器

現場調查攜帶有導電度計(WTW)、pH計(WTW)、ORP 電極(WTW)。實驗室主要分析儀器有冷凍乾燥機(EYELA, FD81)、

離心機(HITACHI, CR21F)、水平震盪器(Shaker Bath)、烘箱(WTC Binder)、氫化產生器(Perkin-Elmer, FIAS 400)、原子吸收光譜儀(Perkin-Elmer, AA 100)。

3-3 基本物化測試

3-3-1 含水量

底泥原始樣本因取自養殖池底部沉積物 0 至 5cm 處，故其含水量為過飽和，本研究中所指的含水量為底泥室溫風乾後經 105°C 高溫烘乾，兩者相差的含水量值，目的是為扣除在等溫吸附實驗底泥中水分所佔的重量。

3-3-2 比重

將已秤重之烘乾底泥置入比重瓶內，並加水至半滿，再利用煮沸的方式將底泥中的空氣去除，最後加水至刻度並量測比重瓶和內容物的重量，由量測數據計算可得各底泥比重。

3-3-3 孔隙比

量測土柱容器之內徑與高度，並計算體積。將土壤填滿土柱容器並秤重，最後將其烘乾並秤重，由量測數據計算可得孔隙比。

3-3-4 有機質含量

秤取 0.50g 風乾之底泥，先以 1N 的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液將底泥中有機質氧化，再以 0.5N 的 $FeSO_4$ 滴定之，換算後可得有機質含量。

3-4 底泥總砷測定

底泥樣品的總砷測定，主要目的在於決定等溫吸附實驗中所配製的物種砷溶液濃度。本實驗採用方法參考環署檢字第 0910041985 號公告之「土壤中砷檢測方法—砷化氫原子吸收光譜法」，步驟為取冷凍乾燥後土壤約 1.00g，加入 5mL 30% H_2O_2 後加熱至近乾，以分解底泥中之有機質。

然後加入鹽酸溶液消化並震盪 1 小時後靜置 24 小時，最後過濾得上清液並以原子吸收光譜儀(AAS)分析。

3-5 等溫吸附實驗⁴

將 6 個底泥樣本控制在恆溫條件下，每一種底泥樣本須測試 3 種不同的砷物種(As^{3+} 、 As^{5+} 、 $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}=1$)、11 種不同濃度(0、0.5、1.0、5.0、10、20、30、40、50、75、100mg/L)共 33 組數據，且每組數據須做三重覆。其中每支持測底泥樣本皆為 3.0g，將上述配製好的混合樣本，在轉速 150rpm 下，以水平震盪器震盪 24 小時，靜置過濾收集上清液，最後利用原子吸收光譜儀(AAS)分析溶液的砷含量。

3-6 等溫吸附方程式

本研究採用 Langmuir Equation、Freundlich Equation 以及 Linear Equation 等三種方程式⁵，並探討方程式之參數與現場採樣量測值、不同底泥之基本物理性質之關係。

3-6-1 Langmuir Equation

$$q = \frac{bCk_L}{1 + Ck_L}$$

q：單位土壤中砷之吸附量(mg/kg)

C：溶液平衡濃度(mg/L)

k_L ：吸附常數(L/mg)

b：最大吸附量(mg/kg)

將等溫吸附批次實驗所得之數據取倒數後迴歸分析，可得吸附常數 k_L 與最大吸附量 b

3-6-2 Freundlich Equation

$$q = k_F C^{\frac{1}{n}}$$

q：單位土壤中砷之吸附量(mg/kg)

C：溶液平衡濃度(mg/L)

k_F ：吸附常數

1/n：介於 0~1 之間

其分析步驟為將等溫吸附批次實驗之數據

取對數後迴歸分析，可得吸附常數 k_F 與係數 1/n。

3-6-3 Linear Equation

$$q = k_d \cdot C$$

q：單位土壤中砷之吸附量(mg/kg)

C：溶液平衡濃度(mg/L)

k_d ：分配係數(partition coefficients, L/kg)

直接將吸附實驗所得之結果進行線性迴歸分析，可得不同物種砷且不同底泥樣品之分配係數(k_d)。

四、結果與討論

現場量測之養殖池水其 pH 值為 7.24~9.06 之間，Eh 值介於 0.105~0.227 之間見表 1，而養殖池底泥之 pH 值則為 6.55~8.72 之間，Eh 值則介於 -0.21~ -0.137 mv 之間見表 2，將兩者對照不同型態物種砷之 pH-Eh 圖⁶，可發現養殖池水中之物種砷大多應以 HAsO_4^{2-} 或 H_2AsO_4^- 之五價砷型態存在，此結果與第一年現場採樣之池水與底泥物種砷分析結果類似。而養殖池底泥中之物種砷對照 pH-Eh 圖則發現以 H_3AsO_3 之三價砷型態存在居多，這可能是底泥長時間在水體底部呈還原狀態，這與 Ure and Davidson⁷ 於 1995 年所提出觀點相似。由此可知環境中的砷穩定存在的形式應與 pH 值與 Eh 值有關。

6 個底泥樣本之比重在 2.24~2.68 之間見表 3，而孔隙比介於 0.5~0.64 範圍見表 3，兩者變化皆不大。底泥有機質含量則為 0.46~8.14%見表 3，一般而言其含量隨飼養時間的增加而累積，編號 1-5 底泥經分析屬粉土質其養殖時間約 1 年，其中編號 5 與編號 4 為同一養殖池但採樣位置不同，編號 5 為池邊餌料餵食區之底泥，編號 4 則位於養殖池中央，由表 3 可知編號 5 其有機質含量最高，對於天然池塘其底泥的有機質含量大都來自水產動植物的代謝，

但因養殖環境大多為人工飼養，除了生物代謝所產生，部分未攝食餌料之沉澱也將造成該區有機質含量的上升⁸。另外編號6之底泥質地屬黏土質，但為新鋪設之養殖池故有機質含量較低。

現場採樣底泥之總砷含量經檢驗約在14mg/kg ~ 39mg/kg之間見表3，如依現行公告土壤污染管制標準60 mg/kg來看底泥砷含量仍在標準範圍內，將有機質含量與現場採樣之底泥總砷含量利用迴歸分析得其結果呈現負相關，這可能是因底泥中大多為亞砷酸或砷酸化合物，含有較多的負電荷進而被固相膠體表面所排斥，故有機質含量越多，則總砷含量則越低。

由等溫吸附批次實驗及方程式計算之結果如圖1~3與表4~6可知，養殖池底泥對 As^{3+} 及等比($As^{3+}/As^{5+}=1$)溶液之吸附曲線大致上呈現線性關係，即底泥對於不同濃度 As^{3+} 及等比溶液有穩定的吸附能力；而 As^{5+} 溶液部分，底泥對於其低濃度之 As^{5+} 有較好的吸附效果，而對於高濃度的 As^{5+} 則維持著固定的吸附量。與Weber和Miller(1989)⁹所進行了230種不同的吸附實驗比較， As^{3+} 與等比溶液之吸附曲線皆屬C型曲線，表示 As^{3+} 在溶液中對吸附表面有固定的分配比例，而 As^{5+} 則屬於L型曲線，若用Langmuir Equation來描述，則可表示 As^{5+} 不會與水分子強烈的競爭吸附中心。由於Langmuir Equation是由水蒸氣附著於玻璃板所推得之公式，式中b值最初定義為單層最大吸附量，故此公式應用於本研究中有可能是造成土壤固體顆粒表面多層吸附量的低估誤。而在Freundlich Equation中，由於 $1/n$ 為次方項，故n值變化範圍不大，亦較難由n值決定底泥吸附能力之優劣。而一般用於質傳方程式中的參數大多使用 k_d 值代表固相與液相之間的質傳係數，若分別比較 As^{3+} 與等比溶液之

k_d 值及 As^{5+} 溶液之 k_L 與b值，可發現編號2之底泥樣品具有最佳的吸附能力，其有機質含量與Eh則為偏低，而pH值偏高。

整體而言，Freundlich Equation與Linear Equation所套配的結果較佳，因為Langmuir Equation所得的曲線會受到低濃度的影響，而使得濃度越高，誤差越大的現象。而Langmuir Equation之優點在於方程式中的b值，會使得曲線趨於平衡，雖有因定義問題而造成的誤差，但仍是一個重要的參考變數，亦即b值越高，吸附能力亦越強。

參考文獻

1. 曾文賓、陳萬裕和宋瑞樓等，台灣烏腳病之臨床研究，國立台灣大學醫學院研究報告7(1)：1-18，1961。
2. Ch'i I.C. and Blackwell R.Q. A controlled retrospective study of Blackfoot disease, an endemic peripheral gangrene disease in Taiwan. *American Journal of Epidemiology*. **88** (1): 7-24, 1968.
3. 八十九年漁業年報，行政院農委會漁業署，2000
4. 張大偉，銅與鎘在桃園、西螺及台東農田土壤中之傳輸，台大農業化學研究所碩士論文，1993
5. Sposito, G., *The Surface Chemistry of Soils*. New York • Oxford, Oxford University Press, 1984
6. Ferguson, J.F. and Gavis, J., A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*(6), 1972, 1259-1274
7. Ure and Davidson, *Chemical speciation in the environment*. Blackie Academic & Professional. 1995
8. 劉文御，水產養殖環境學，水產出版社，2001
9. Weber, J.B. and Miller, C.T., *Organic chemical movement over and through soil*. In: Sawhney, B.L., Brown, K. (Eds.), *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*. Soil Science of America(22), 1989, pp305-334

表 1、養殖池水現場採樣記錄

編號	1	2	3	4	5	6
pH	7.24	8.15	8.30	***	8.46	9.06
ORP(mv)	227	134	171	***	105	120
EC(umho/cm)	2900	6680	1997	***	1312	507
T(°C)	28.3	28.7	28.3	***	29.9	29.1

(其中編號 4、5 為同一養殖池)

表 2、底泥樣本現場採樣記錄

編號	1	2	3	4	5	6
PH	6.55	7.89	7.56	7.75	7.87	8.72
ORP(mv)	-137	-19	-180	-180	-203	-210
EC(umho/cm)	1890	4190	470	1020	970	230
T(°C)	28.1	29.0	28.4	32.5	31.2	30.2

表 3、底泥樣本之比重、孔隙比、有機質、總砷

編號	1	2	3	4	5	6
比重	2.24	2.68	2.66	2.26	2.51	2.38
孔隙比	0.58	0.64	0.56	0.59	0.50	0.61
有機質(%)	5.14	2.52	2.39	5.32	8.14	0.46
總砷(mg/kg)	14.3	25.0	17.1	15.9	10.2	39.0

表 4、Langmuir Equation 之 b 、 k_L 、相關係數 R^2

編號	1	2	3	4	5	6
As ³⁺ 溶液						
b	149	435	118	263	119	200

k_L	1.34	1.44	1.85	0.59	1.31	0.43
R^2	0.991	0.997	0.976	0.995	0.978	0.997

As ⁵⁺ 溶液						
b	435	625	105	588	417	270
k_L	0.70	1.78	6.79	0.53	0.60	0.43
R^2	0.993	0.956	0.281	0.997	0.999	0.990

等比溶液						
b	132	909	556	182	588	385
k_L	1.58	0.27	0.28	1.25	0.10	0.07
R^2	0.975	0.984	0.992	0.994	0.986	0.993

表 5、Freundlich Equation 之 n 、 k_F 、相關係數 R^2

編號	1	2	3	4	5	6
As ³⁺ 溶液						
n	1.73	1.62	1.67	1.76	1.55	1.37
k_F	59	130	48	66	43	40
R^2	0.921	0.987	0.993	0.987	0.996	0.998

As ⁵⁺ 溶液						
n	1.20	1.42	2.33	1.59	1.09	1.03
k_F	222	318	202	142	149	93
R^2	0.846	0.776	0.483	0.860	0.988	0.987

等比溶液						
n	1.44	1.37	1.44	1.56	1.43	1.21
k_F	60	116	73	66	36	22
R^2	0.995	0.989	0.981	0.996	0.977	0.997

表 6、Linear Equation 之 k_d 、相關係數 R^2

編號	1	2	3	4	5	6
As ³⁺ 溶液						
k_d	15.61	39.66	12.22	14.48	12.88	15.72
R^2	0.968	0.939	0.988	0.910	0.979	0.971

As ⁵⁺ 溶液						
k_d	33.08	98.30	17.82	15.30	143.61	102.6
R^2	0.418	0.633	0.616	0.624	0.969	0.918

等比溶液						
------	--	--	--	--	--	--

k_d	25.85	44.40	19.19	14.59	12.33	12.14	R^2	0.991	0.946	0.866	0.868	0.989	0.993
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

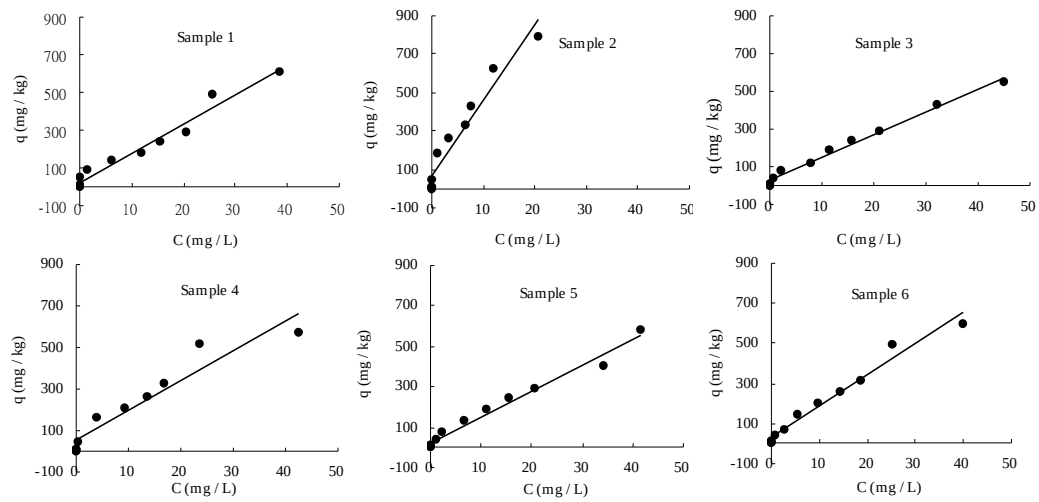


圖 1、六種底泥之三價砷吸附曲線

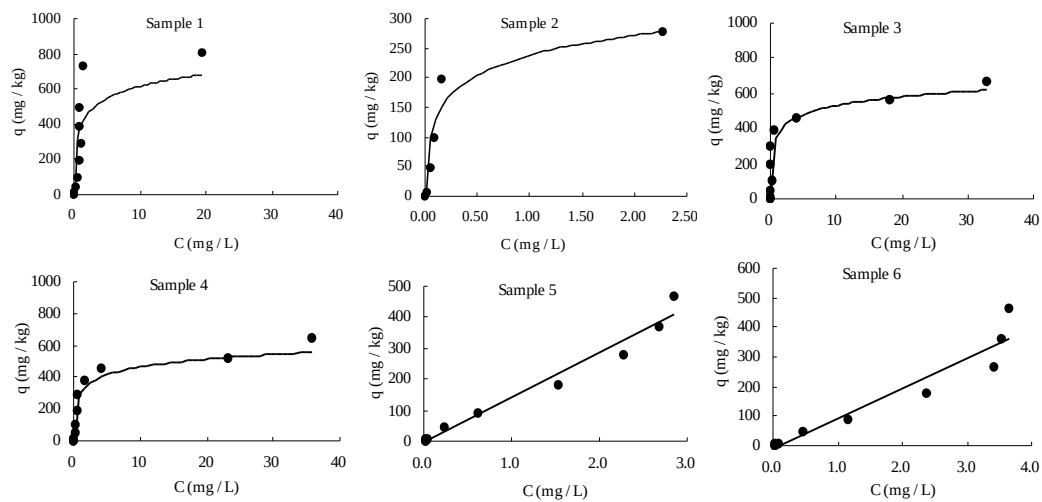


圖 2、六種底泥之五價砷吸附曲線

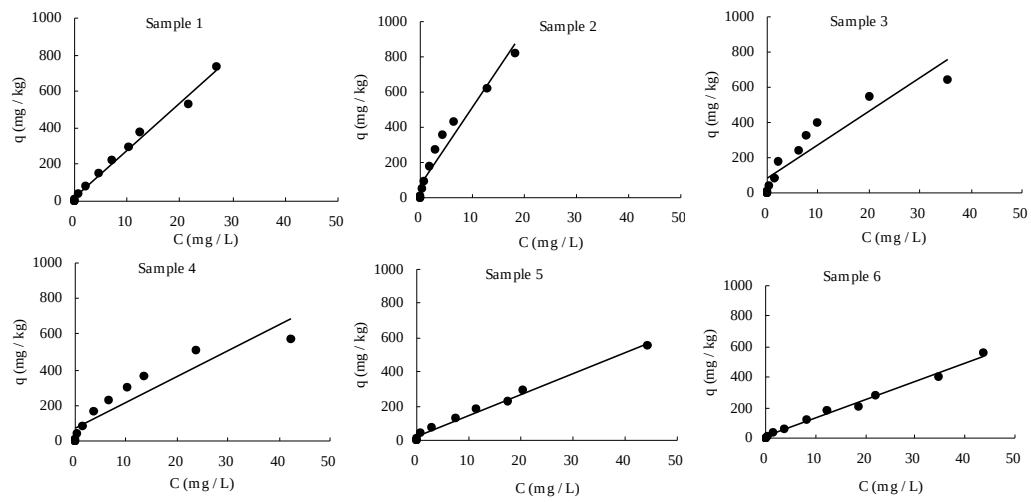


圖 3、六種底泥之等比溶液之吸附曲線