

自然界與農藥中砷對環境之污染及其預防*

顏 耀 平 李 國 欽

一、緒 論

許久以來砷劑已被認定為有毒的物質。十八世紀末，十九世紀初，許多提煉工廠的工人，由於工廠中灰塵的飛揚而導致砷中毒。最近報告由於砷所引起的疾病有臺灣的烏腳病⁽⁸⁵⁾（飲用水中含 2.5mg/l 砷），匈牙利的 Bowen's disease，陰囊癌⁽⁸⁸⁾、皮膚癌及肝癌⁽¹⁴⁾等。但砷是否會引起癌症迄今仍是爭論中的問題。

自然界中自由存在的砷 (free arsenic) 很少，大部分皆與其他金屬相結合，其分佈範圍很廣，可存在於礦物、焦炭、及土壤之中，最主要的形態是硫化物，氧化物及與金屬相結合的錯合物。有正 3 價與正 5 價之無機和有機化合物。自 Ehrlich (1905) 合成 Salvarsan (商品名 606，乃一治梅毒之藥) 後，有機砷劑即被大量地合成且廣泛地用於醫藥及工業上。1943 年後更使用來當作農藥、染料及木材防腐劑。因而直接或間接地污染環境而致危害人體。

海洋中的生物能濃縮大量的砷，其生物濃縮率 (bio-accumulation ratio)，即生物體內含砷量與海水中砷濃度之比，自貝殼類 (shell fish) 的 9⁽¹⁸⁾ 至蝦的 64,100⁽²⁰⁾。一般而言，海水生物其濃縮率高過淡水生物的 10-100 倍，水生植物也比水生高等動物高，如海草的含砷量即高過海水含量的 350-71,000 倍⁽¹⁰¹⁾。

Peoples (1975)⁽⁷⁷⁾ 發現海洋動物體中普遍含有高量之砷，認為砷可能對某些海洋生物來說，乃為生命物質成分之一。本文的目的，即在討論環境中砷污染之來源，並說明其在水、土壤、植物、以及人體中之轉變情形，對其分析方法及毒理亦加闡述，最後更就解決環境中砷污染可能的數種途徑提出探討。

二、環境中砷之來源及污染情形

(一) 砷之來源：

環境中砷污染的來源可分為三類：自然存在的，來自工業或農業。

河流中砷污染的主要來源是由於礦物的溶解，諸如焦炭，黃鐵礦及其他金屬礦場的沖出物^(37,12)。另化學工廠包括硫酸製造工廠所排出的廢物⁽¹⁴⁾，以及兩水流經使用砷劑的農場，亦是造成污染的來源。

分析幾種不同岩石發現頁岩中含有 13ppm，火成岩含 1.8ppm，石灰石及砂石僅含有 1.0ppm⁽¹⁰⁾，而煤礦則含高達 140ppm 之砷⁽⁴⁰⁾。1940 年 Williams 等調查六十多個土壤樣品，發現大約有 30% 含砷量高於 5ppm，50% 含量在 5-10ppm 之間，20% 則高於 10ppm⁽⁹⁹⁾。而在 Puget Sound (華盛頓州西北出海口) 之「未受砷污染區域」，調查其表面沉積物含砷量為 3-15ppm⁽²⁶⁾。Woolson 報告在自然土壤中含砷為 2.5-10ppm，而砷劑使用區則高達 73-335ppm⁽¹⁰²⁾。另有學者調查在五十八個砷污染地區，其含砷量自 106-2,553ppm 不等，平均含量為 165ppm。

砷劑在醫藥上可用來治療寄生蟲病如鉤蟲病 (Trypanosomiasis)、阿米巴病，及白血球過多症。農業上可當殺蟲劑，殺菌劑，及殺草劑，並可作為木材防腐劑。上述皆為環境中砷之來源。

(二) 水中之砷：

最近美國調查 727 個表層水樣品，發現約有 79% 含砷少於 10 μ g/l，2% 高於 50 μ g/l。而在 North Carolina 的 Irwin Creek 廢水處理工廠下游區則高達 1,100 μ g/l。據估計至少每天有 100 磅之砷化合物被倒入密西西比河。

飲用水中也發現含有砷，其污染可能由於水流經含砷的礦石與礦坑廢物，或水井穿過砷污染的土壤層。在 18,204 個社區的供水處，約 1% 以下的地區含砷量高過 10 μ g/l。1962 年美國衛生署訂定了飲用水容許含砷量為 10-50 μ g/l。而一般淡水常低於此一標準。海水中的砷是以無機形態存在，許多科學家認為海水中砷是以正 3 價存在，但亦有人認為正 5 價佔多數，海洋中正 5 價與總砷量之比值接近 0.8⁽⁹¹⁾。在有氧水層 (aerobic aqueous layer)，還原態的

* 臺灣植物保護中心農藥殘量組綜合論述第 5 號。

** 臺灣植物保護中心農藥殘量組助理及技正兼組長。

砷可被氧化成正 5 價，且可與氫氧化鐵共同沉澱，而經沉澱、吸附、吸收、及結晶等作用使砷酸鹽累積在淤泥中，而被還原成砷(arsine)、 AsS_2 或元素砷。微生物之甲基化和還原等作用亦可在其發生。

(三) 砷與土壤：

1. 無機砷 環境中元素砷與砷共同存在，但正 5 價砷是氧化環境中最穩定的形態。在適當的還原條件下如淹水土壤則以正 3 價砷佔多數。在淤泥中，正 5 價砷可被還原成正 3 價，並進行甲基化作用而成甲基砷酸或二甲基砷酸⁽¹⁰²⁾。

週期表上砷與磷同屬，但較磷具金屬性，它可與其他陽離子結合成不溶解之鹽類，亦可被土壤所吸附。磷與砷之最大區別，即是土壤中若含有一些有機結合(organic combined)的磷時，則測不到含有有機結合的砷⁽⁵²⁾。而在 Chesterfield 砂質壤土中約有 90% 砷與粘土相結合。土壤中砷與鐵成化學之結合(Chemical bonding)，但鐵含量低時，則與鋁及鈣相結合。土壤中鋁或鐵成分增加，則砷被吸附之量也增加^(22,44,71,88)。砷在粗質地土壤中其毒性較在細質土壤中⁽⁹⁾。

2. 有機砷 在大多數土壤其 pH 值在 5-7 之間時，砷以 methanearsonate 的單價離子佔多數。許多有機砷劑施用到土壤之後，其活性會因其被土壤中膠體吸附而減低。在 16 個土壤中撒布 DSMA (disodium methanearsonate), Na cacodylate 砷酸鹽(arsenate) 和磷酸鹽溶液，發現土壤吸附的次序為：

DSMA \cong 砷酸鹽 > Na cacodylate > 磷酸鹽⁽⁹⁷⁾。

又下層土壤對 MSMA (monosodium methanearsonate) 之吸附大於表土⁽⁴²⁾。四種粘土礦物其吸附 DSMA 之次序為：

Limonite > Kaolinite > Vermiculite > Montmorillonite⁽³⁴⁾。

Challenger 氏⁽¹⁷⁾ 發現 *Scopulatiopsis*, *Aspergillus* 和其他真菌可把三氧化二砷，DSMA, Na cacodylate 等還原和甲基化變成三甲基砷 $((CH_3)_3As)$ 。

又據調查發現，土壤中有機質並不能吸附砷⁽⁴⁸⁾。

三、砷對動物之影響

目前有 4 種正 5 價砷化合物被用來當作家禽、家畜的生長劑。美國食品藥物管理處 (Food & Drug

Administration) 已經訂定了這些化合物的使用量並測定了其存在於家禽家畜體內之最高量。如 arsanilic acid, 3-nitro-4-hydroxy-phenyl-arsonic acid (3-nitro-), 4-nitro-phenyl-arsonic acid 及 p-ureidobenzene arsonic acid 對家畜的最高餵食標準量分別為 100mg/kg, 50mg/kg, 187mg/kg, 375mg/kg, 而最後在動物組織體內之含砷最高量僅為 0.5mg/kg。Baron⁽⁷⁾ 用 3-nitro- (0.005%) 來餵食 1,148 隻小鳥，經 4 週後，其體重增 4.1%；又對 2,500 隻雞作實驗，八週後，發現經餵食 3-nitro- 的雞，其每 1.99 克飼料可得 1g 雞重，而未經餵食者則需 2.04 克飼料。其促進家禽生長的原因，Peoples⁽⁷⁶⁾ 認為砷可抑制腸壁加厚，而使之更有效地吸取養分。另有人主張砷劑與抗生素相似能抑制有害的細菌。以砷來餵食動物，其體內含砷量並不與餵食量成正比，而是有一極限，超過此限即不再增加⁽³⁰⁾。停止餵食後砷劑絕大部分會很快地被排出體外^(29,38,74)。其形態也幾乎未改變⁽⁷³⁾。這些排泄廢物若被用來作肥料或飼料，某些學者認為不會增加土壤、水、或糧草中砷含量。其原因可能由於揮發、流失、及微生物分解之故⁽⁷³⁾。

老鼠口服 As_2O_3 ，其 LD_{50} 自 15.1 至 214 mg/kg⁽⁶⁷⁾。兔子若餵食 2.5 mg/kg 砷會使紅血球改變且造成腎功能之損害⁽²⁾。對一般動物致死量大約是 20 mg/lb。砷可被用來當作鋇 (Sr) 中毒的解毒劑。

四、砷對植物之影響

砷並非是植物所必需的養分，但微量砷可促進其產量增加，特別是抗藥性較高的作物如馬鈴薯、玉米、黑麥和小麥^(47,63,104)。在組織培養液中，1ppm 砷可促進檸檬根的生長，而 5ppm 時反而有害。溫室中當土壤含有 25ppm 砷時可促進水稻生長，超過 50ppm 時有抑制生長現象，而 200ppm 時則可以致死⁽⁵⁹⁾。在粉砂壤土中加入多於 80ppm 砷時會使棉花受到傷害。

但土壤中之總砷量與其對植物之毒性並無一定關係，而是與土壤中的可利用砷 (available arsenic) 有關⁽¹⁰³⁾。在含砷土壤中其生長抑制率 (growth-reduction ratio, GR) 為 0.74。但土壤中含有鐵、鋁、或鈣時其 GR 值則為 0.82。土壤的酸鹼性亦影響砷的毒性^(45,82)。一般酸性土壤中之毒性較在鹼性土壤大，但也會隨着砷與磷含量之比率而改變。

美國衛生署訂定蔬菜水果的含砷量不可高於 2.6ppm，很幸運地大部分植物之可食部分很少超過此標準。在砷污染區蔬菜之根，地上部分（莖和葉）、及其他可食部分其平均含砷量分別為 7.1ppm，5.0ppm，及 1.2ppm，而未被污染區其可食部分含砷量為 0.41 ppm⁽⁶¹⁾。在未施砷地區的菸草，其含砷量為 2ppm，但在施用砷劑 54 kg/ha 地區則含 14.3 ppm⁽⁸⁸⁾。

C¹⁴-MSMA (C¹⁴ labeled monosodium methane arsonate) 施於紫土香 (purple nutsedge) 葉上，則有 12.9% 被吸入葉內，11.7% 轉移入塊莖⁽⁹⁹⁾。施用 3.36 kg/ha 的 MSMA 或 DSMA 於黃土香 (yellow nutsedge)，則塊莖含有 4-33 ppm，而未處理的塊莖僅含 1ppm⁽⁵⁵⁾。施 MAA 於 Johnson grass 葉部則在 8 小時內會轉移入根，而 DSMA 施於狗牙草 (coastal bermuda grass) 葉部，在 5 天內會有約 25% 轉入根與地下莖。一般言之，砷並不聚積於地上部分，大多蓄積於根部表面或內部，而引起原形質分離 (plasmolysis) 或導致根部腐敗⁽⁶¹⁾，所以很明顯地在大量砷被吸入或轉移入頂部之前，業已阻礙了植物生長。

對水稻毒性而言，亞砷酸大於砷酸。亞砷酸鈣與亞砷酸鈉對水稻的生長減半時濃度 (GR₅₀) 分別為 40 和 70ppm。當土壤中總砷量是 60ppm 時，穀粒總含量小於 1ppm，有機砷含量小於 0.3ppm。當土壤中含有有機形態砷為 20ppm 時，穀粒上的總砷量為 1.65ppm 而含有機砷為 0.62ppm⁽⁸⁸⁾。

五、砷對人體之影響

元素砷被認為是無毒的。砷的毒性一般分為：

(1) 血管系統中毒，(2) 核有絲分裂的中毒 (mitotic poisoning) 及 (3) 原生質中毒 (protoplasmic poisoning)⁽⁸⁵⁾。

砷致毒的機制被認為是與脂酸 (lipoic acid) 中之 -SH 鍵相結合。砷酸可能干擾氧化磷酸化作用 (oxidative phosphorylation)，特別抑制三磷酸腺核苷 (adenosine triphosphate) 的合成。

大約 20mg 的砷可造成人體危險中毒。砷一般是一種累積性毒，累積結果會造成胃腸不振、體重減輕、噁心、下痢、便秘、腎炎等。急性無機砷中毒可造成腹痛和嘔吐。砷可因紅血球溶血作用而造成貧血。

一般而論，無機砷比有機砷毒，而正 3 價砷之

毒性又大於正 5 價。正 3 價砷之毒性較二甲基砷酸 (dimethyl arsinic acid) 高 25 倍之多。

六、砷之分析法

目前有許多定性、定量的方法可測定水、工業產品及生物體中微量的砷。其方法之選擇依所需之精確度以及考慮分析所耗時間、操作技巧、及儀器的價錢而定。其方法有下列幾種：

(一) 分子吸收光譜測定法 (Molecular absorption-spectrophotometry) :

許多藥劑可與砷形成深顏色之衍生物。這些藥劑如 Ag-DDC (Silver-diethyl-dithiocarbamate) 及鉬酸鉍 (ammonium-molybdate) 等。若砷經還原成砷後，通過含 0.5% Ag-DDC 之吡啶 (pyridine) 溶液，結果形成深紅色，其最高吸光波長為 533 nm，而在 1-20 ng 範圍內才可適合比爾 (Beer's Law) 定律^(38,43)。此法之測度極限 (detection limit) 可達 0.1 ppm 以下。五價砷與酸化的鉬酸鉍作用形成藍色之錯合物，其波長為 866 nm^(23,39,72,80)。此法可免除一般性的干擾⁽⁸⁹⁾，且敏感度及可靠必均較高。當自硫酸中抽取 As⁺³ 時，可先 I⁻ 與作用形成 AsI₃，再與 8-mercaptoquinoline 形成黃顏色⁽⁹⁰⁾。諸如此類的光譜法已被廣泛地用來作砷分析。

(二) 放射性化學方法 (Radio-Chemical Techniques)

放射性化學法很多，其中以中子活化分析法 (neutron activation analysis)，是唯一可用來分析砷之方法。但因 As⁷⁶ 的半衰期很短，在照射 (irradiation) 後須立刻計數。目前中子活化法是最敏感的方法，可測至 0.1 ng。(ng=10⁻⁶ 毫克)。並可用於水^(79,34)、生物⁽⁴¹⁾、植物組織^(93,66) 等之分析。其準確度一般在 3-10% 範圍內。

(三) 電化學法 (Electrochemical Techniques) :

1. 安培滴定法 (Amperometric Titration)

砷與 Ce⁺⁴ 離子，高錳酸根離子 (MnO₄⁻)，碘酸根離子 (IO₃⁻) 或 Dichloramine-T⁽⁴⁹⁾ 等均可用電位計來測量。有機物中之砷亦適用此法^(85,81)。其缺點為濃度只適合在 0.02-100 mg 之間，故不適於砷之微量分析。

2. 極化法 (polarography) 有人利用 DC 及 square wave 極化法來分析各種不同金屬的含砷量⁽⁶⁾，其測度極限一般在 1-10 ppm 之間，若低於 1 ppm 則精確度不良。近有人改用 single-sweep

⁽⁵⁰⁾極化法來分析飲用水，其測度極限可達 5 ppb，且敏感度較好。此外還有動脈差異極化法⁽⁷⁰⁾ (differential pulse)，它可測至 0.3 $\mu\text{g}/\ell$ 的濃度。

3. 電量法 (Coulmetry) : Bruckenstein 首先使用電量計法來分析尿中之含砷量^(73,86)。Woolson⁽¹⁰⁵⁾ 更用來分析土壤。此法之準確度與比色法相當。

(四) X-射線螢光質譜法 (X-ray Fluorescence Spectroscopy)

此法可測定岩石⁽²⁹⁾、土壤⁽⁵⁸⁾、及淤泥中⁽⁹⁴⁾之砷。因其敏感度不够故不適於水的分析。Marcie 氏⁽⁶⁵⁾ 利用砷與 ammonium-pyrollidine dithiocarbamate 反應，再用氯仿抽取，經揮發濃縮，即可用 X-光來分析。此法可測至 0.005 ppm，其準確度為 $\pm 10\%$ 。

(五) 原子光譜法 (Atomic spectroscopy)

1. 原子發射光譜 (Atomic Emission Spectrometry) 此法用於焦煤⁽³⁶⁾及一些礦物^(84,98)之分析。其操作濃度為 25-400 ppm。近有人利用 228.8 nm⁽²⁵⁾ 光譜線與射頻電場 (RF) 電漿來源來測定砷，可測至 0.1ppm。此外亦有人利用 2450⁽⁶⁰⁾ MHz 微波電漿 (micro-wave plasma) 或 d-c 氬氣放電⁽¹¹⁾ (d-c helium discharge)，來分析砷。

2. 原子吸收光譜 (Atomic Absorption Spectrometry) : 此法所用的氣體有氫一氫一乙炔^(4,87,16) 和氧化亞氮 (N_2O)—乙炔⁽⁵⁶⁾。其測度極限為 0.5-1 ppm，而波長為 193.7 nm。用氧化亞氮—乙炔之火焰可克服大部分之干擾，而使砷進入由電絲所包圍的吸收管，再以氬氣當攜帶氣體，可減少背景⁽¹⁹⁾ 吸收。有人使用陰極管放電 (hollow cathod discharge) 使樣品揮發或原子化，可測至 10ng⁽²⁾。亦有人用碳棒 (carbon rod) 來分析水中砷含量⁽⁶⁾，其步驟須先將樣品分解、濃縮，且用 Ag^+ 來除去氯離子 (Cl^-)，而其他陽離子亦可照離子交換器除之。其相對敏感度為 10 $\mu\text{g}/\ell$ 。若用氬氣—空氣—氬氣之火焰，及石墨燃燒器 (graphite furnace) 更可增加敏感度⁽¹⁰⁾。

(六) 色層分析法 (Chromatographic Method) :

薄層分析法⁽⁶⁷⁾ (thin-layer chromatography) 可分別鑑定三價，五價砷及 MAA (mono-methyl arsonic acid)。無機砷須先轉變成熟穩定的揮發性衍生物，才可用氣體色層分析 (gas-

chromatography G C) 來分析^(92,96,53,15)。亦可使砷變成 tri-phenyl-arsine，再用 G-C 來分析^(82,83)，其準確度常在 5-10%。Lodmell 氏⁽⁶²⁾ 使 MMAA 和 DMAA 與 allylthio-urea⁽⁷⁸⁾ 在 70°C 下反應 5 分鐘後用 G-C 來分離，再用 FID (flame ionization detector) 和 $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ FSD (flame spectrometric detector) 測定含砷量。

七、減少砷污染之可能途徑

減少砷污染最有效方法是減少並阻止砷由工業或農業之途徑進入環境之中，並須謹慎地使用含砷農藥。

最近所用廢水處理仍無法除去砷。石灰軟化法 (sodiumlime softening) 似乎較為有效。砷與汞不同，甲基化 (methylation) 可大量地減低砷毒性，所以甲基化是一種去毒主要的過程。通常可利用微生物法，目前有三種微生物可將砷甲基化成二甲基砷，或三甲基砷，它們是：

- (1) *Candida humicola* (Dazewska) Diddens & Lodder
- (2) *Gliocladium roseum* Bain
- (3) *Penicillium* sp.⁽²¹⁾

另法為在土壤中加入鐵或鋁。因砷可被土壤中之鐵或鋁成分所吸附，所以加入每公頃 5-10 公噸的硫酸亞鐵或硫酸鐵可減少砷之毒性^(53,75,95)。

深耕常可使含砷較多之表土與含砷較少之裡土混合，增加砷的吸着，降低表土含砷量^(6,93)。加入硫酸鋅，或鋅的螯形物 (chelate) 亦可減少砷對梨樹的毒害。

加入足夠量的磷也可抑制植物對砷的吸收⁽⁴⁴⁾。當土壤中磷/砷之比值等於 5 時，小麥可免受砷之毒害。但加入過量之磷反而會因競爭結果而造成植物對砷的吸收。

引用文獻

1. Akhmedov, G. & A.K. Zhdanov. 1973. Radioisotope 5:279.
2. Akulou K.I. et al 1957. Tr I [Perrogo] Mosk. Med. Ind. 5:143.
3. Albert, W.B. 1932. S. Carolina Agr. Exp. Sta. 45th Annu. Rep.
4. Allen, J.E. 1962. Spectrochim Acta 18:259.
5. Arnold, J.P. & P. M. Johnson 1969. Talanta 16:1191.
6. Baird, R.B., 1973. 165th Natl. Mtg. Acs. August Div. Environ. Chem. Preprints, 13: No. 2. paper 15.

7. Baron R. R. 1969. Proc. Seminar at the Criterian, London. 8. Benson, N. R. 1952. Soil Sci 74:215-224. 9. Bishop R.F. and D. Chisholm 1962. Can. J. Soil Sci. 42:77-80. 10. Bowen, H.J.M. 1966. Trace Elements in Bio-Chemistry (Academic Press) 11. Braman, R. S., *et al* 1972. Anal. Chem. 44:2195. 12. Browing, E. 1969. Toxicity of Industrial Metals (Appleton-century-crofts). 13. Bruckenstein, S. & D. C. Johnson, 1964. Anal. Chem. 36:2186. 14. Buchanan, W. D. 1962. Toxicity of Arsenic Compounds. Elsevier. New York. 15. Butts, W.C. & W. T. Rainey, Jr., 1971. Anal. Chem. 43:1538. 16. Chakrabarti, C. C. 1968. Anal. Chim Acta. 42:379. 17. Challenger, F. 1945. Chem. Rev. 36:315-361. 18. Chapman, A. C. 1926. Analyst 51:548-563. 19. Chu, R. C. *et al* 1974. Anal. Chem. 44:1476. 20. Coulson, E. J. *et al* 1935. J. Nutrition 10:255-270. 21. Cox, D. P. & M. Alexander 1973. Bull Environ. Contam. Toxicol 25: 408-413. 22. Deb D. L. & N. P. Datta 1967. Plant Soil 26:432-444. 23. Dénigés, G. 1920. Compt. Rend. 171:802. 24. Dickens R. & A. E. Hiltbold 1967. Weeds 15: 299-304. 25. Dickinson, G. W. & V. A. Fassel 1969. Anal. Chem. 41:21. 26. Eric A. *et al* 1975. Environmental Science Tech. 9:325-333. 27. Fabbi, B.P. & L.F. Espos. 1972. US Geol Surv. Prof. No. 800-B p. 147. 28. Frank, G. 1950. Acta Dermato-Venereol 30:163. 29. Frost, D. V. 1953. Poultry Sci. 32: 217. 30. Frost, D. W. & H. C. Spruth; 1956. Symposium on medicated Feeds. Med. Encycl. New York. 31. Fujimoto, Y. 1972. Noyaku Kensasho Hokoku No. 12:71-75. (Japan) 32. Gandrud, B. W. & R. K. Skogerboe. 1971. Appl. Spee. 25:243. 33. Gastinger E, 1972. Mikrochem Acta 4:526. 34. Gohda, S. 1972. Bull. Chem. Soc. Japan. 45:1704. 35. Griepink, B. F. A. & W. Krijgsmann 1968. Microchim Acta 3:574. 36. Hall, R. H. & H. L. Lovell, 1958. Anal. Chem. 30:165. 37. Hampel, C. A. 1968. 7th Encyclopedia of the Chemical Elements (Reinhold). 38. Hausen, L. E. & L. E. Carpenter 1955. J. Animal Sci. 14:513. 39. Heron, A. E. & Rogers, D. 1946. Analyst. 71:414. 40. Hertzog, E. S. 1935. Ind. Eng. Chem. 1(3) 163-165. 41. Heydron, K. & E. Damsgaard 1973. Talanta 20:1. 42. Hiltbold, A. E. *et al* 1974. Weed Sci 22:272-275. 43. Hundley, H. K. & J. C. Underwood 1970. JAOAC 53:1176. 44. Hurd-Karrer, A. M. 1939. Plant Physiol. 14:9-29. 45. Hurd-Karrer, A. M. 1946. USDA Tech. Bull. 911. pp. 31. 46. Issa, I. M. *et al* 1972. Mikrochem. J. 17:480. 47. Jacobs L. W. *et al* 1970. Agron. J. 62:588-591. 48. Jacobs L. W. *et al* 1970. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34:750-754. 49. Jacob, T. J. & G. R. Nair 1972. Talanta 19:347. 50. James, J. A. & D. M. Richards 1955. Nature 175:769. 51. Jones, J. S. & M. S. Hatch 1945. Soil Sci. 60:277-288. 52. Johnson L. R. & A. E. Hiltbold, 1969. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33:279-282. 53. Juvet, R. S. Jr. & R. L. Fisher. 1965. Anal. Chem. 37:1752. 54. Kardos, L. T. *et al* 1941. Wash. Agr. Exp. Sta. Bull. 410. 55. Keeley, P. E. & R. J. Thullen, 1970. Weed Sci. 18: 437-439. 56. Kirkbright, G. F. & L. Ranson 1971. Anal. Chem. 43:1238. 57. Knudson, E. J. & G. D. Christion. 1973. Anal. Lett 6:1039. 58. Leake, R. C. & D. Peachey. 1973. Inst. Mining Met. Trans. Sect. B. 82:25. 59. Li, G. C. & Y. P. Yen. 1975. (unpublished) 60. Lichte, F. E. & R. K. Skogerboe. 1972. Anal. Chem. 44:1480. 61. Liebig, G. F. Jr. *et al* 1959. Soil Sci. 88(6):342-348. 62. Lodmell, J. D. 1973. Ph. D. Dissertation. Univ. of Tenn. 63. Looper H. P. *et al* 1931. S. Carolina. Agr. Exp. Sta. 45th. Ann. Rep. 23-27. 64. Luh M. D. 1973. The Science of the Total Environment 2:1-12. 65. Marcie, F. J. 1967. Environ. Sci. Tech. 1:164. 66. Maruyama, Y. & K. Komiya 1973. Radioisotope. 5:279. 67. Mc Bride, B. C. & R. S. Wolfe. 1971. Biochemistry. 10:4312. 68. Mckee, J. F. & H. W. Wolf. 1963. Water Quality Criteria. State Water Quality Board of Calif. Pub. 1, No. 3A. 69. Aclean, H. C. *et al* 1944. J. Econ. Ent. 37: 315-316. 70. Melabs Scientific Instruments. 1969. Palo Alto. Calif. Application Note 2A. 71. Misra S. G. & R. C. Tiwari 1963. India J. Appl Chem. 26:117-121. 72. Morris, H. J. & H. O. Calvery 1941. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13:760. 73. Morrison J. L. 1969. J. Agr. and Food Chem. 17:1288. 74. Overby, L. R. & R. L. Frederickson. 1963. J. Agr. and Food Chem. 11:378. 75. Overly, F. L. Year. Wash. Agr.

- Exp. Sta. Bull. 514. p. 14. 76. Peoples, S. A. 1969. Proc. Nat'l. Acad. Sci. Washington D. C. 77. 77. Peoples, S. A. 1975. Review of Arsenical Pesticides in ACS Eddited Arsenical Pesticides pp. 1-12. 78. Raiziss, G. W. & J. L. Gavron. 1923. "Organic Arsenical Compound's" Chemical Catalog Co. p. 81. 79. Ray' B. J. & D. L. Johnson. 1972. Anal. Chim. Acta. 62:196. 80. Rodden, H. J. 1940. J. Res. Natl. Bur. Std. 24:7. 81. Sandhu, S. J. *et al* 1973. Talanta. 20:329. 82. Schwedt, G. & H. A. Russel. 1972. Chromatographia. 5:242. 83. Schwedt, G. & H. A. Russel. 1973. E. Anal. Chem. 264: 301. 84. Shaw, D. M. *et al* 1950. Spectrochim Acta 4:233. 85. Shen, Y. S. & C. S. Shen. 1964. J. Water Contr. Fed. 36:281. 86. Simon, R. K. *et al* 1968. Amer. J. Clin. Path. 49:207. 87. Slarin, W. & S. Spragne. 1964. Atom. Abs. Newslett 18:1. 88. Small, H. G. Jr. & C. B. McCants 1962. Agron. J. 54:129-133. 89. Small H. G. Jr. & C. B. McCants. 1961. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 25:346. 90. Stara, V. & J. Stary. 1970. Talanta 17:341. 91. Sugawara K. 1964. Bull. Chem. Soc. Japan. 37:1358-63. 92. Tadmarr, J. 1964. J. Gao. Choromatog. 2:385. 93. Takeo, T. & M. J. Shibuya. 1972. Food. Sci. Technol. 19:91. 94. Tanaka. H. *et al* 1972. Bunseki Kagaku 21:456. 95. Vandecaveye, S. C. *et al* 1938. Proc. Wash. State. Hort. Assoc. 34:150-158. 96. Vrantí-Piscou. D. *et al* 1971. J. Chromatog. Sci. 9:499. 97. Wanchope R. D. 1974. Proc. S. Weed Sci. Soc. 27:389. 98. Wedepohl, K. H. 1953. Geochim. et. Cosmochim. Acta. 3:93. 99. Wills G. D. 1970. Proc. So. Weed Sci Soc. 23:334-337. 100. Williams K.E. & R. R. Whetstone. 1940. USDA Tech. Bull. 732:20pp. 101. Wilson S. H. & M. Fieldes 1941. N.E.J. of Sci. & Tech. 23B:47-48. 102. Wood J. M. 1974. Sciece 183:1049-1052. 103. Woolson E. A. 1969. Ph D. Thesis Uniu of Maryland. 104. Woolson E. A. *et al* 1971. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 35:101-105. 105. Woolson E. A. *et al* 1971. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 35(6):938-943