

苗栗海岸土壤重金屬含量分析

Heavy metal contents in soil in Miaoli Coast

劉靜榆*

Ching-Yu Liou*

行政院農委會特有生物研究保育中心 55244 南投縣集集镇民生東路1號

Endemic Species Research Institute, Jiji, Nantou, Taiwan

*通訊作者: lcy@tesri.gov.tw

*Corresponding author: lcy@tesri.gov.tw

摘要

本研究針對苗栗海岸，自竹南至苑裡間 50 公里海岸線，依地理位置分 26 段，再依河流出口現況及潮間帶寬度設置採樣站，採取棲地基質樣本，主要為沙粒，各樣本以 X-射線螢光光譜儀進行 32 種重金屬濃度測定。採樣工作於 2014-2015 年進行，第 2 年採樣除部分增加樣站外，主要為重複採樣，共有 85 個樣點，每採樣點分別進行 3 次重複採樣，檢測 32 種重金屬元素，共計 255 筆樣本資料進入分析。龍鳳港測得鈦 9056.6ppm，錳 731.8ppm，鐵 37719.1ppm，都是苗栗海岸的最大值，後龍溪口的鎳、鋅、鉛、鈦、鉀、鈷、硫等數值高，顯示後龍溪略受污染。砷在通霄測得 40.36ppm，較苗栗海岸整體平均值高出很多，需追蹤砷的污染源。苑裡鎮的沙丘亦頗為發達，漁港內常有季節性的沙子大量堆積，致使使用率偏低，目前無污染狀況。

Abstract

This study was an investigation of heavy metal contents in a 50 km coastline in Miaoli. The coast between Zhinan and Yuanli were divided into 26 segments according to estuary and geographical locations to obtain habitat samples, which were mainly sand, from 2014 to 2015. In the second sampling year, in addition to adding more sample stations mainly for repeated sampling purposes, a total of 255

sand samples were gathered to measure the concentration of 32 heavy metals by X-ray fluorescence spectrometer. Multivariate statistical analysis was performed on the quantitative data to compare the samples. Four groups of elements were further categorized based on ordination of principal component analysis and dendrograms from cluster analysis. At Longfeng Port, measurements showed 9056.6ppm of titanium, 731.8ppm of manganese, 37719.1ppm of iron, all highest values in Miaoli coast. Estuary of Houlong showed higher values in zirconium, zinc, lead, thorium, potassium, rubidium, sulfur, indicating slight contamination. Arsenic was measured at 40.36ppm in Tungshiau, a value much higher than the overall average of Miaoli coast. This shows the need to investigate the source of arsenic pollution. Dune in Yuanli Town was developed; fishing port often had seasonal accumulation of sand, and thus it is low in utilization rate. Currently it is pollution-free.

關鍵詞：苗栗、海岸、濕地、重金屬含量

Key words: Miaoli, Coast, wetland, heavy metal content.

收件日期：2017 年 03 月 7 日

接受日期：2017 年 08 月 11 日

Received: March 7, 2017

Accepted: August 11, 2017

緒 言

苗栗海岸自竹南鎮崎頂海岸至苑裡鎮南房裡溪間，海岸線總長約 50 公里。苗栗縣竹南鎮以沙質灘地為主，沙丘高度 5-15 m，東北季風時，寬度可達 100 m，早期即規劃設立有崎頂海水浴場，本研究於崎頂海水浴場南側設置 1 採樣站。崎頂往南的龍鳳港是交易熱絡的漁港，本研究於龍鳳港排水道北側設置 1 採樣站。再往南可看到整個竹南海岸，防風林的面積廣闊，樹種以木麻黃為主，特別是位於中港溪口以北之防風林，此段林相相當完整，有複層林的景觀，樹齡較台灣其他海岸為高，林內有斯氏紫斑蝶 (*Euploea sylvester swinhoei*) 的食草—羊角

藤(*Gymnema alternifolium*)，而成為斯氏紫斑蝶的重要繁殖區，週邊社區居民將其劃設為「假日之森」、「親子之森」、「長青之森」等三個休憩區，中港溪口北岸竹南鎮幾個海岸的社區居民長年對海岸進行認養工作(劉 2010)，防風林外側為平坦的沙灘，寬度平均約 800 m，本研究於假日之森及親子之森外分別設置竹興、中美 2 個採樣站。而長青之森南端至中港溪北側間為竹南人工濕地，有紅樹林生長，溪口北岸沙嘴的防風林近年有退縮現象，因此堆有一長排消波塊，本研究於此設置港墘 1 站代表中港溪口北岸，以及位於長青之森南端至中港溪北側間之人工濕地，設置港墘 2 站代表中港溪口北岸濕地等 2 個採樣站。

中港溪口位於竹南與後龍鎮之間，兩岸皆有設置垃圾掩埋場(劉 2010)。本研究於中港溪口南岸之海寶段設置 3 採樣站，分別為海寶 1 站代表垃圾掩埋場小排水；海寶 2 站代表農田小排水；海寶 3 站代表中港溪口南岸海邊，代表溪口南岸之微環境。後龍鎮亦有完整的沙丘地形，特別在中港溪南岸至外埔漁港之間，但距離中港溪南岸約 2 km 處的十七大排出海口兩側，因受潮流及地形的影響，整個灘地堆滿巨量的垃圾及漂流木。本研究於大山段設置 2 採樣站，分別為大山 1 站代表十七大排南岸海邊低潮位；大山 2 站代表十七大排南岸邊排水道高潮位。

後龍鎮海口山西側早期曾設置一個後龍濱海遊憩區，其內步道交錯穿梭於木麻黃林間，其外側海岸即是目前苗栗石滬群中最完整的合歡石滬，本研究於此設置合歡採樣站。

後龍鎮南段海岸有許多卵礫石，早期曾利用作為石滬，現則可見居民採集附著於卵礫石上之牡蠣。後龍溪與西湖溪口間之海岸有許多顯礁，在地形上甚為特別(劉 2010)。整個後龍鎮海岸線，除了外埔漁港至後龍溪北岸有築堤外，其他段都可算是自然海岸。本研究於外埔港北側防風林設置外埔採樣站，往南的秀水段設置 2 採樣站，分別為秀水 1 站代表外埔漁港南側；秀水 2 站代表後龍溪北側海岸。

後龍溪與西湖溪共同出海，於溪口形成寬廣灘地，水尾段位於後龍溪口北岸，包括 3 採樣站，分別為水尾 1 站代表後龍溪口北岸；水尾 2 站代表後龍溪出海口北岸；水尾 3 站代表後龍溪口北岸水尾滯洪池。後龍段為後龍溪往上游，有 2 採樣站，分別為後龍溪北岸台 61 橋下及後龍溪上游約 3 公里處。後龍溪口南岸則歸為龍港段，除後龍溪口南岸採樣站，由於

灘地寬廣，另分別後龍溪與西湖溪口外側在高潮位、中潮位、低潮位分別設 3 採樣站，中潮位處有大量多樣疣足燐蟲 (*Chaetopterus variopedatus*)棲息，其棲管會露出地表，退潮後明顯可見。西湖溪口北岸設置海尾採樣站，而西湖段則分別指西湖溪口往上游約 2 公里處之福和橋下，以及往上游約 5 公里之西湖橋下的 2 個採樣站。西湖溪口南岸設坪頭採樣站，西湖溪口南岸內側有一淡水草澤濕地，設置草澤採樣站，另，西湖溪口南側之灣瓦海岸，稱之海角樂園，原為垃圾掩埋場，設置 1 採樣站，此段海岸目前為花蛤保育區。

再往南潮間帶縮小，每海岸段僅設置一站，分別有南港小漁港設置南港採樣站，白沙屯堤外海岸以沙岸為主，部分為礫石灘，於白沙屯北側水道設置白沙採樣站，白沙屯往南至新埔一帶堤防緊鄰海岸，潮間帶較苗栗其他海岸為狹窄，本研究於新埔小漁港設置新埔採樣站，通霄鎮中段海岸依序分別為養殖池、漁港、大型遊憩區及火力發電廠，幾全已人工化，僅通霄漁港東側排水道有水筆仔紅樹林。火力發電廠南側為南勢溪口，溪口南側泥灘、沙灘、卵礫石交錯鑲嵌，設置南勢採樣站，再往南為番仔寮溪口，沙灘廣闊，漂沙作用旺盛，沙丘發達，設置番仔採樣站。

苑裡鎮有苑裡溪及房裡溪，分別有苑港及苑裡 2 處漁港，港內為泥灘，密佈網紋招潮蟹及彈塗魚，生物量頗多，週邊道路常覆蓋沙層，外側主為沙灘，部分為礫石灘，設置苑裡採樣站，房裡段海岸設置 4 採樣站，分別為房裡溪口的低潮位高潮位，以及房裡南側排水的低潮位高潮位。

為瞭解苗栗海岸重金屬的累積現況，針對上述海岸進行全面採樣，本研究使用 X-射線螢光光譜儀(X-ray fluorescence, XRF)分

析樣本中重金屬濃度，相關原理、操作 (Jenkins 1999) 及應用，國外有相當多文獻可以參考，有應用於城市垃圾、有機化合物處理監測 (Dos Anjos *et al.* 2000)，或測定高污染土壤 (Muchori 1984; Sitko *et al.* 2004)，以及追蹤污染湖岸和流入湖泊的溪流沉積物重金屬濃度 (Makundi *et al.* 2001) 等較高濃度的檢測。也可應用非高濃度的農業環境質量評估，並證實 XRF 提供了與傳統實驗室分析相當的重金屬水平的質量結果 (Weindorf *et al.* 2012)。甚至運用在褐藻天然濃度變化，測量受污染較嚴重的頂部和底部之間，以及不同海藻樣本和採樣季節之間可能的微量元素變化 (Sauter *et al.* 1979)。此外，比較北極的地衣與在污染區周邊地區濃度，計算與冶煉廠距離，證明 XRF 比傳統分析技術更快，表現出更好的靈敏度和再現性，樣品在分析中也沒有被破壞 (Tomassini *et al.* 1976)。其中應用於測定沿海沉積物之主要和微量元素分佈 (Battiston *et al.* 1993; Manceau *et al.* 2002; Ravisankar *et al.* 2015; Chandramohan *et al.* 2016a; Chandramohan *et al.* 2016b) 與本研究的調查對象最為相關。國內亦有類似的研究進行 (葉等 2011; 楊等 2012; 劉 2012, 2014a, 2014b, 2015, 2017)。筆者已運用此光譜儀於臺南市曾文溪口、彰化縣大肚溪口、新竹縣市等溼地底泥，以及新北市、桃園市的藻礁海岸等地調查，其相關研究已發表於學術期刊 (劉 2012, 2014a, 2014b, 2015, 2017)。本次檢測結果除參考環保署的法定標準外，對於尚未明列於行政院環境保護署的排放標準法規中的多種重金屬 (環境保護署 2000, 2001, 2010, 2011)，將交互對照不同地區之海岸，確認是否有異常污染，以提供苗栗海岸後續經營管理之參考。

材料與方法

一、樣站設置及樣本採集

採樣工作於 2014-2015 年進行，採樣時間選擇大退潮時段。首先設置樣站，調查範圍北起竹南鎮崎頂海岸，南至苑裡鎮的房裡海岸，先依其地理位置分為 A-Z 共 26 段海岸，A 崎頂、B 龍鳳、C 竹興、D 中美、E 港墘、F 海寶、G 大山、H 合歡、I 外埔、J 秀水、K 水尾、L 後龍、M 龍港、N 海尾、O 西湖、P 坪頭、Q 草澤、R 灣瓦、S 南港、T 白沙、U 新埔、V 通霄、W 南勢、X 番仔、Y 苑裡、Z 房裡等 (圖 1、圖 2)，部分寬廣海岸或河口，再依河流出口現況及潮間帶寬度，選取海岸、河口灘地及後龍溪與西湖溪濕地等，設置採樣站 (station)，採取棲地基質樣本，主要為沙粒，共有 85 個採樣點 (sampling point)，每採樣點分別進行 3 次重複採樣，共計 255 筆樣本 (sample) 資料進入分析。

苗栗 26 段海岸之採樣站位置，分述如下：

A 崎頂：崎頂海水浴場南側

B 龍鳳：龍鳳港排水道北側

C 竹興：假日之森

D 中美：親子之森

E 港墘：1. 中港溪口北岸；2. 中港溪口北岸濕地 (長青之森南端至中港溪北側間之人工濕地)

F 海寶：1. 中港溪口南岸 (垃圾掩埋場小排水)；2. 農田小排水；3. 中港溪口南岸海邊

G 大山：1. 十七大排南岸海邊；2. 十七大排南岸邊排水道

H 合歡：合歡石滬

I 外埔：外埔港北側防風林

- J 秀水：1.外埔漁港南側；2.後龍溪北側海岸
- K 水尾：1.後龍溪口北岸 2.後龍溪出海口北岸 3.後龍溪口北岸水尾滯洪池
- L 後龍：1.後龍溪北岸台 61 橋下 2.後龍溪上游約 3 公里處
- M 龍港：1.後龍溪口南岸；2.後龍溪南岸與西湖溪之間近岸(高潮位)；3.後龍溪南岸與西湖溪之間多毛類區(中潮位)；4.後龍溪南岸與西湖溪之間海邊(低潮位)
- N 海尾：西湖溪口北岸
- O 西湖：1.西湖溪口往上 2 公里之福和橋 2.西湖溪口往上 5 公里之西湖橋
- P 坪頭：西湖溪口南岸西湖溪口
- Q 草澤：西湖溪口南岸之淡水草澤濕地
- R 灣瓦：西湖溪口南側海岸海角樂園灣瓦花蛤保育區
- S 南港：南港小漁港
- T 白沙：白沙屯北側水道
- U 新埔：新埔小漁港
- V 通霄：通霄漁港北側防波堤
- W 南勢：通霄南勢溪口南側
- X 番仔：番仔寮溪口
- Y 苑裡：苑裡溪口南側
- Z 房裡：1.房裡溪口近海(低潮位) 2.房裡溪口南岸(高潮位) 3.房裡南側排水近岸 4.房裡南側排水海邊

二、樣本處理及檢測

樣本經充分乾燥，放置在樣本承裝器

中，以塑膠膜遮蓋後再行分析檢測。每樣本以型號 XL3t 700 X-射線螢光光譜儀進行檢測，重金屬濃度分析依據行政院環境保護署的標準流程操作(環境保護署 2006)，每次檢驗前執行儀器校正，以確認其準確性。檢測元素分別為鉬 Mo、鋯 Zr、銦 Sr、鈾 U、銣 Rb、釷 Th、鉛 Pb、硒 Se、砷 As、汞 Hg、鋅 Zn、鎢 W、銅 Cu、鎳 Ni、鈷 Co、鐵 Fe、錳 Mn、鉻 Cr、釩 V、鈦 Ti、鈾 Sc、鈣 Ca、鉀 K、硫 S、鋇 Ba、銫 Cs、碲 Te、銻 Sb、錫 Sn、鎘 Cd、銀 Ag、鈀 Pd 等 32 種重金屬。

三、資料分析

原始資料經整理後以敘述統計(descriptive statistics)呈現，計算各元素間之皮爾森相關係數(Pearson correlation coefficient)，以檢視樣本中各重金屬濃度之相關性。利用群團分析(cluster analysis)，將經標準化(data standardized)資料計算皮爾森相關係數，將相關性由高至低，以平均聯結法(unweighted pair-group method, UPGMA)加以聯結，導出層級系統樹狀圖(dendrogram)。再採用分布序列法(ordination)之主成分分析(principal component analysis, PCA)(Jolliffe 1986)計算各軸之特徵值(eigen value)、變數負荷量(variable loading)，繪出分布序列圖。依據分布序列及樹狀圖的結果，釐清各元素之關連性後，針對特定元素，繪製盒形圖，討論重金屬濃度在空間分布現象。本研究之運算及繪圖以 SPSS(Statistical Product and Service Solutions)程式及 MVSP (Multi- Variate Statistical Package)程式來進行(Kovach 1999)。

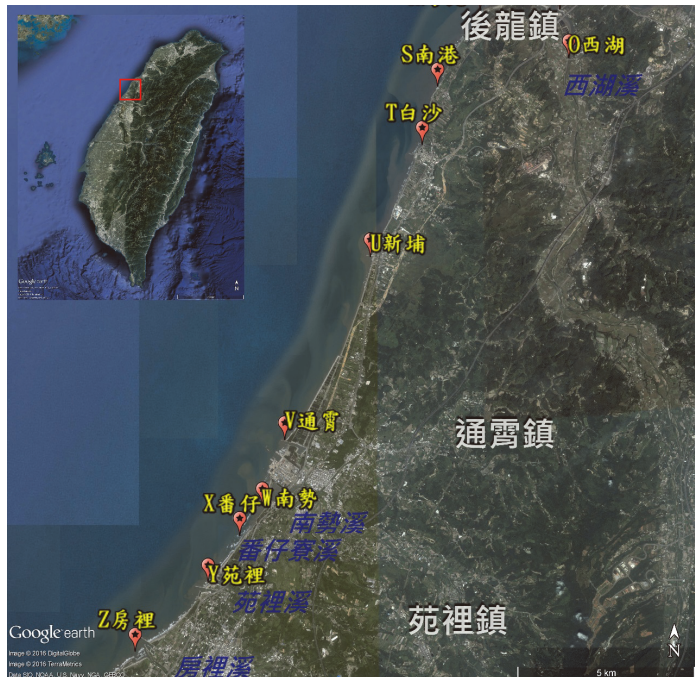
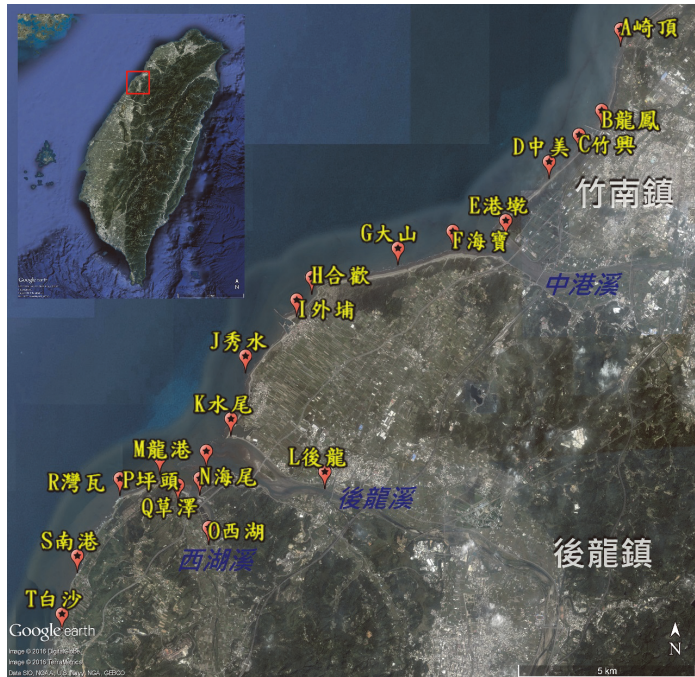


圖 1. 苗栗海岸調查範圍圖，2014-2015年。
Fig. 1. Study area of Miaoli Coast, 2014-2015.



圖 2. 苗栗海岸採樣站位置圖, 2-1 中港溪口; 2-2 後龍溪與西湖溪口; 2-3 苑裡溪及房裡溪口, 2014-2015 年。

Fig. 2. Sampling stations of Miaoli Coast, 2-1 estuary of Chungkang; 2-2 estuary of Houlong and Xihu; 2-3 estuary of Yuanli and Fangli, 2014-2015.

結果與討論

一、重金屬含量於各分段海岸之敘述統計

本研究歷經兩年採樣，共計 255 樣本，檢測 32 種重金屬元素，表 1 列出苗栗海岸所檢測的最大值與平均值，再列出各分段海岸之樣本摘要統計資料(表 2)。苗栗海岸 255 樣本中，最大值濃度高於 1000ppm 以上的元素有鈣、鐵、鉀、鈦、鋁、硫，元素濃度最大值與平均值差異大(表 1)。

苗栗海岸所檢測的鈣最大值 58549ppm，樣本平均值 3540.64ppm(n=255) (表 1)，顯示鈣含量在樣本間並不均質。對於於先前調查桃園藻礁海岸的資料鈣的樣本平均值 93063.1ppm(n=525)，樣本最大值 458216ppm，鈣的差異來自於生物礁成分，無造礁條件的海岸數值就明顯降低。綜觀整個苗栗海岸線，沿海輸砂及臨海山丘之沖刷來源頗豐，竹南、通霄、苑裡皆是漂沙旺盛，海埔地尚稱發達，僅中港溪至後龍溪口因海岸迫近丘陵地，在外埔、水尾附近有沖蝕現象。自後龍溪口至灣瓦、白沙屯、新埔一帶，因水線迫近洪積層沖蝕階地之礫石層，而形成礫石質海岸，因此僅合歡(H)及灣瓦(R)有造礁條件。

苗栗海岸所檢測的鐵最大值 37719ppm，樣本平均值 12014.4ppm(n=255) (表 1)，對於於先前調查新竹市海岸、桃園大園、觀音、新屋及北海岸藻礁海岸的資料中鐵的含量，桃園藻礁海岸鐵的樣本平均值 18331ppm(n=525)，採集自富林海岸最大值高達 138332ppm(劉 2017)，2012 年在觀新藻礁海岸最大值 63623ppm，平均值 18334.0ppm(n=84)(劉 2014b)，北海岸石門及三芝藻礁區最大值 66310ppm，平均值 16985.5ppm(n=24)(劉 2014b) 及 2012-2013 年在新竹市海岸最大值

34466ppm，平均值 15287.6ppm(n=279)(劉 2015)，顯示本研究平均值或最大值均低於先前調查之周邊海岸，包括新竹市海岸、桃園海岸以及北海岸等。

苗栗海岸所檢測的鉀平均值 8088.2ppm (n=255)，最大值 17557ppm(表 1)，比較先前調查之相關文獻，2014-2015 年在桃園海岸鉀的樣本平均值 5973.3ppm(n=525)，最大值 13509ppm 採集自大堀海岸(劉 2017)，2012-2013 年在大压溪口至美山間的老熟紅樹林內灘地測得最大值 14960ppm，新竹市海岸平均值 9022.6ppm(n=279)(劉 2015)，顯示本研究平均值或最大值均與新竹市海岸的老熟紅樹林內相當，略高於先前調查之藻礁海岸。

苗栗海岸所檢測的鈦平均值 1970.5ppm (n=525)，最大值 9057ppm(表 1)，比較先前調查之相關文獻，2014-2015 年在桃園海岸鈦的樣本平均值 1192.7ppm(n=525)，最大值 5087.9ppm 採集自富林海岸(劉 2017)，2012 年在新屋區永安漁港南側沙灘測得最大值 7950ppm，2012 年在觀新藻礁海岸平均值 1392.2ppm(n=84)(劉 2014b)，2012 年在北海岸石門及三芝藻礁區最大值 1883ppm，平均值 637.0ppm(n=24)(劉 2014b)，及 2012-2013 年在新竹市海岸最大值 4144ppm，平均值 2659.2ppm(n=279)(劉 2015)，顯示平均值及最大值均遠大於先前調查之周邊海岸。

除了上述濃度較高的元素外，多數元素並不像桃園海岸檢測到極端高的數值，但最大值與平均值差異亦大(表 1、表 2)，將以多變數分析進一步研判，釐清重金屬元素間之相關性。

二、多變數分析

為瞭解苗栗海岸所採集之 255 個樣本中 32 種重金屬元素間之關連性，本研究利用多變

數分析法，先計算相關係數並以群團分析法導出 32 種重金屬元素之樹狀圖(圖 3)，再以主成分分析，依據各樣本內重金屬含量，計算各軸之特徵值，繪製 32 種重金屬元素分布序列圖(圖 4)及 255 個樣本分布序列圖，以 A-Z 海岸段標示(圖 5)。分布序列圖前 2 軸的變異量佔總變異量的 34.4%，依據各元素於主成分分析第 1 軸與第 2 軸之之排序結果，再與層級系統樹狀圖相呼應，結果可將重金屬元素略分為 4 群(圖 4)。每群元素雖濃度大不相同，但在樣本間濃度變化趨勢有高相似性，群內元素相關性皆呈顯著(表 3a、b)。

第 1 群有鈣、鋇、銦、鐵、錳(圖 3、圖 4)，鈣、銦、鋇與礁體成分有關，特別是鈣、銦濃度雖然差異很大，但在各採樣站的變化趨勢略同，相關係數為 0.645，達顯著，銦、鋇相關性 0.604(表 2)，達顯著。對照於桃園、北海岸(劉 2014a, 2014b)鈣、銦、鋇之相關性亦

達顯著，苗栗海岸所採集之樣本中，主要是灣瓦(R)、合歡(H)兩站的值較高。本研究樹狀圖中先與鈣、銦、鋇連結的是鐵、錳，這與先前調查新竹、桃園的群團分析結果不同，鐵、錳元素通常會和鋅、鎳、銅、鉛、砷等傳統工業污染主要元素先連結(劉 2014a, 2014b, 2015, 2017)，雖分布序列圖顯示鋅與鐵的關係仍然很高，相關係數 0.641，達顯著，但樹狀圖中鋅被歸入第 2 群。

第 2 群為鋅、鉛、鈦、鉀、銻(圖 4)，其中鉀、銻之相關係數達 0.836，鋅、銻相關係數 0.662，達顯著。此分群結果對照於先前 2011-2012 年桃園觀音新屋藻礁海岸及 2012-2013 年在新竹市海岸研究結果，鋅、鉛先連結，並與鉀、銻歸為同群(劉 2014a, 2014b, 2015)，但於 2014-2015 年在桃園海岸的資料鋅、鉛與鉀、銻卻歸為不同群(劉 2017)。

表 1. 苗栗海岸 255 樣本之重金屬含量(ppm)最大值及平均值

Table 1. Maximum and Mean of 32 heavy metal contents (ppm) from 255 samples in Miaoli coasts, Taiwan, 2014-2015

	Maximum	Mean		Std.	Maximum	Mean		Std.	ppm
		Statistic	Std. Error	Deviation		Statistic	Std. Error	Deviation	
Ag	8.87	1.56	.11	1.72	Pd	9.74	1.31	.13	2.00
As	40.36	6.61	.22	3.54	Rb	76.66	40.06	.65	10.43
Ba	447.51	347.35	2.73	43.55	S	1142.43	345.84	13.55	216.33
Ca	58549.20	3540.64	419.20	6694.06	Sb	45.05	25.97	.52	8.24
Cd	12.40	4.52	.18	2.84	Sc	36.89	2.94	.29	4.57
Co	148.54	36.61	2.01	32.02	Se	1.93	.06	.02	.24
Cr	207.43	29.78	1.33	21.22	Sn	57.47	34.51	.47	7.56
Cs	97.93	69.99	.74	11.76	Sr	255.53	61.56	1.45	23.20
Cu	32.86	9.56	.46	7.27	Te	200.08	113.61	1.67	26.73
Fe	37719.08	12014.40	251.62	4018.09	Th	15.56	6.96	.17	2.73
Hg	18.77	2.49	.22	3.46	Ti	9056.55	1970.54	60.72	969.65
K	17556.72	8088.23	165.54	2643.46	U	7.13	.65	.08	1.22
Mn	731.81	190.83	5.53	88.37	V	98.22	27.68	.86	13.73
Mo	5.83	.77	.08	1.24	W	117.32	11.61	.93	14.91
Ni	50.02	10.20	.69	11.03	Zn	87.55	42.33	.77	12.33
Pb	33.03	11.85	.27	4.34	Zr	1934.06	230.49	13.42	214.32

表 3b. 苗栗海岸 255 樣本 32 種重金屬含量(ppm)於各分段海岸樣本之敘述統計資料，N=樣本數
Table 3b. Descriptive statistics of 32 heavy metal contents (ppm) from 255 samples in each section of Miaoli coasts, N= samples

Element	N=12		O西湖		N=18		P坪頂		N=12		Q草澤		N=6		R灣瓦		N=24		S南港		N=3		T白沙		N=3		U新埔		N=3		V通霄		N=3		W南勢		N=3		X甯仔		N=3		Y苑裡		N=12								
	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum	Mean	Maximum											
Mo	1.3	1.4	2.4	2.4	6	6	2.4	2.4	8	8	2.8	2.8	7	7	1.8	1.8	2	2	2.1	2.1	7	7	5.5	5.5	4.0	4.0	1.9	1.9	6	6	2.2	2.2	7	7	1.6	1.6	9	9	1.4	1.4	6	6	3	3	1	1	2.5	2.5					
Zr	1934.1	446.1	372.5	223.4	643.1	243.4	187.7	135.7	238.1	144.2	146.8	930.6	664.2	161.0	133.7	292.3	269.0	133.6	116.6	150.0	143.5	255.6	167.2	161.3	123.7	53.9	41.3	85.6	51.4	84.6	61.7	61.0	50.9	255.5	81.5	57.4	53.2	53.0	50.8	56.2	49.8	45.9	67.1	60.5	59.4	48.4	45.6	53.1	44.5				
Sr	3.5	1.9	7.1	1.0	2.4	3.3	4.3	1.6	2.6	5	1.2	9	5	2.0	7	1	0	6	2	1.0	3	2.3	1.5	1.1	2	34.9	30.1	57.2	37.9	50.8	43.7	37.4	32.9	47.4	34.4	36.8	34.5	38.0	35.9	34.8	30.9	34.6	31.8	39.1	37.4	41.7	38.4	32.6	31.7	38.8	34.4		
Rb	11.6	6.3	8.9	5.2	11.2	7.3	10.5	6.0	8.7	5.2	9.7	7.5	8.6	6.8	9.2	6.0	6.6	5.8	6.3	5.7	11.0	5.6	8.4	6.2	10.9	6.9	9.6	7.1	18.4	10.7	23.7	12.7	24.4	18.8	19.0	11.7	13.1	9.3	15.2	11.9	14.9	10.8	14.9	13.0	9.2	5.4	14.3	12.1	16.4	9.8	15.3	10.2	
Pb	1.0	2	7	1	1.2	1	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	2	1	0	0	4	1	0	0	0	7	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
As	9.2	4.7	8.2	4.1	9.8	5.5	10.6	6.4	10.3	6.2	8.5	6.6	11.1	7.4	6.4	4.7	40.4	16.9	14.3	11.2	7.9	5.9	9.9	7.4	9.1	5.1	9.8	3.0	18.8	3.8	9.1	1.9	6.9	2.4	11.5	2.3	4.4	2.5	1.8	6	4.4	1.5	3.2	1.1	7.0	4.4	3.8	1.3	0	0	3.9	5	
Hg	52.3	33.0	52.8	35.3	47.3	35.8	42.1	37.1	60.7	41.6	54.1	44.4	52.7	48.8	39.3	37.6	48.0	43.0	42.3	36.9	41.2	39.7	49.0	41.1	35.9	27.8	14.8	3.9	40.4	8.2	50.4	15.2	25.4	11.2	43.4	11.5	1.5	5	10.6	3.5	8.8	5.1	30.7	25.9	14.9	9.1	14.7	8.8	15.9	11.6	34.9	15.1	
W	32.9	10.9	15.0	6.0	28.6	10.5	21.3	7.6	16.2	7.4	14.1	10.9	19.6	8.6	20.4	9.8	25.0	9.7	20.7	13.2	11.4	9.6	13.5	7.2	23.3	11.7	24.9	5.0	35.4	8.2	26.1	11.7	37.2	13.1	13.9	4.6	17.9	14.9	24.3	16.0	13.6	4.5	0	29.6	14.1	26.0	8.7	26.7	8.1				
Ni	45.0	18.0	26.0	3.1	102.0	42.2	0	0	115.4	40.8	43.4	25.4	43.2	22.3	72.1	38.8	61.8	45.2	33.1	23.8	96.9	52.4	37.9	21.8	80.8	47.3	283.0	139.6	237.5	158.5	246.4	148.7	253.4	123.5	467.2	198.0	205.7	158.6	258.9	210.9	166.2	133.4	257.9	170.4	302.3	270.1	218.6	184.2	202.5	129.2	200.3	142.4	
Co	9833.1	7116.3	13455.4	7756.7	14704.0	10406.7	15392.6	12565.3	22167.7	12933.0	11886.8	10378.0	14452.9	13335.7	10470.9	9613.3	11954.1	10665.9	11130.4	10365.4	12243.5	1074.6	10640.9	8960.9	11481.1	8627.8	207.4	36.1	59.0	23.6	62.5	36.5	36.5	35.7	23.1	53.3	19.6	34.9	24.5	94.8	64.9	10.8	7.0	46.7	31.6	33.2	22.3	23.9	23.3	16.6	14.4	63.5	45.3
Fe	42.0	27.8	50.5	21.9	64.1	36.5	44.6	28.3	33.9	17.8	24.9	19.4	31.7	27.9	23.2	14.0	27.1	26.0	21.9	15.3	42.4	30.6	28.5	25.3	39.0	29.5	569.0	246.6	3027.2	1877.8	2002.9	1622.0	2094.7	1814.7	3108.2	1598.7	1958.5	1581.9	3750.1	3165.4	1707.0	1261.4	2024.5	1883.6	1775.7	1597.3	1864.0	1455.6	1108.3	1098.4	1790.8	1266.5	
Mn	4.6	1.4	8.1	1.6	9.2	2.1	6.6	2.5	36.9	5.4	8.5	2.8	0	0	3.6	1.2	4.1	2.1	2.6	9	3.4	1.1	4.9	2.4	8.1	1.3	2249.8	1034.4	5115.6	2197.0	6820.9	2268.6	3355.1	2014.6	58549.2	11684.7	2419.4	1507.4	1998.4	1790.7	3305.0	2213.0	2970.1	1476.3	3113.0	2358.5	2259.8	1663.8	1991.1	1231.9	2223.3	1055.4	
Ca	8307.0	6933.9	13993.6	9837.5	10069.1	7890.7	11367.4	9062.5	10159.1	6904.7	7199.8	6791.7	7687.7	7072.4	5854.8	5513.0	6237.4	5805.9	7460.7	7007.6	7233.5	6697.7	6753.4	6437.5	5662.5	505.9	311.1	363.6	205.8	363.6	1024.6	565.0	932.6	516.2	745.4	364.7	393.4	199.4	406.3	388.4	306.0	425.3	397.0	522.6	456.8	500.7	330.3	495.0	340.0	423.9	231.6		
S	356.9	319.7	391.0	338.6	417.2	351.9	324.2	246.1	405.8	342.3	356.1	336.5	343.2	340.0	320.8	314.1	323.8	320.5	364.9	344.1	342.0	332.7	362.5	329.3	317.2	285.5	80.5	68.7	82.2	66.0	81.8	64.7	69.4	44.9	97.9	75.6	77.9	72.6	66.0	65.0	69.7	65.2	80.4	75.2	80.2	74.8	72.6	67.3	90.7	73.7	67.4	58.7	
Ba	136.7	118.6	140.3	108.2	140.4	101.1	123.1	123.1	123.1	122.0	134.8	113.7	107.5	104.8	116.9	111.5	143.9	126.5	141.2	123.8	134.7	118.5	152.7	115.6	111.3	90.7	38.3	28.3	39.7	27.1	44.7	24.2	30.3	16.2	43.6	28.3	27.8	24.7	21.2	16.7	24.4	21.2	34.3	32.7	28.7	24.6	28.9	23.7	32.2	29.6	22.4	16.1	
Sn	45.1	35.0	45.9	32.4	41.9	31.7	37.1	20.9	57.5	30.0	42.7	37.0	39.9	33.4	36.2	34.0	47.7	38.7	40.4	36.1	32.4	29.8	41.7	34.4	35.4	27.5	6.0	4.1	8.2	4.8	6.8	3.2	7.1	4.1	11.0	5.2	9.0	6.2	6.9	4.7	5.5	2.7	6.3	4.2	6.2	4.6	4.8	2.7	6.1	5.8	5.3	1.4	
Cd	4.8	1.8	3.5	1.1	3.8	1.3	2.7	1.8	6.2	2.4	3.2	1.4	0	0	5.7	2.7	1.6	5	3.2	1.4	1.8	1.0	2.1	2.1	4.7	1.7	4.4	1.5	6.9	1.7	5.8	1.0	5.1	1.1	1.1	6.1	1.2	1.6	1.6	1.2	2.2	1.1	2.9	1.7	0	0	6.3	2.1	1.1	3			
Ag	4.4	1.5	6.9	1.7	5.8	1.0	5.1	1.1	6.1	1.2	1.6	5	1.7	6	2.4	1.2	2.2	1.1	2.9	1.7	0	0	6.3	2.1	1.1	3																											

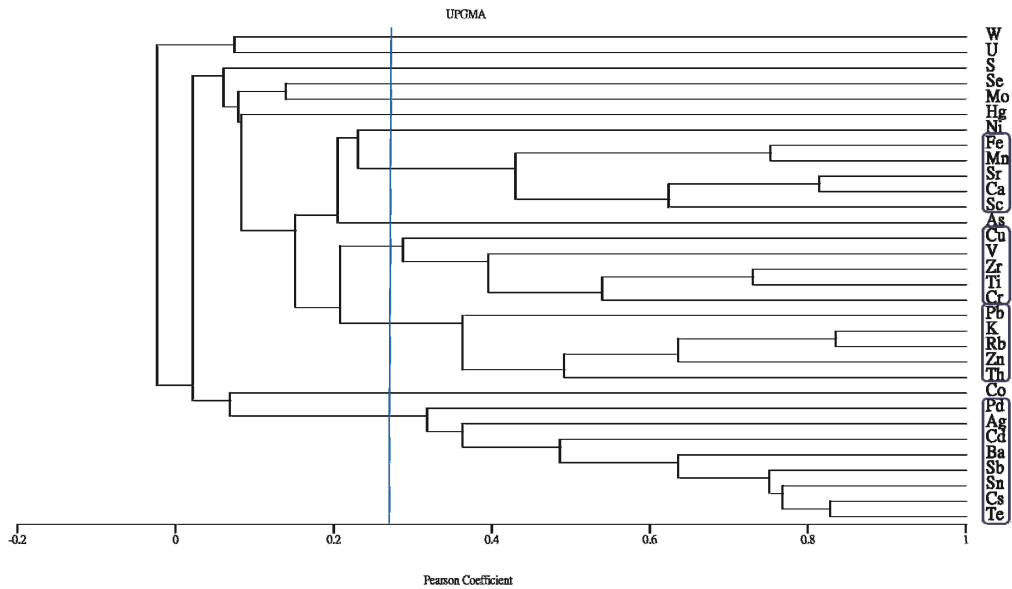


圖 3. 苗栗海岸 255 個樣本中 32 項重金屬元素之層級系統樹狀圖，2014-2015 年。

Fig. 3. A dendrogram showing unweighed pair-group method with the Pearson coefficient of 255 samplings among 32 heavy metal contents in Miaoli Coast, 2014-2015.

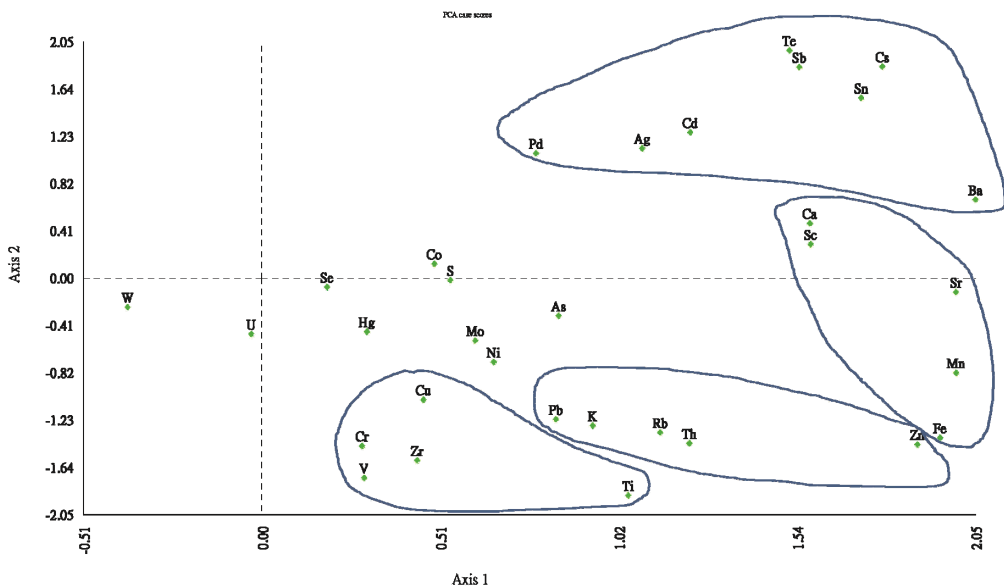


圖 4. 苗栗海岸以主成分分析計算 255 樣本所繪製 32 種重金屬含量在 PCA 軸之分布序列，2014-2015 年。

Fig. 4. Ordination of 32 heavy metal contents by 255 samples along the first two PCA axes in Miaoli Coast, 2014-2015.

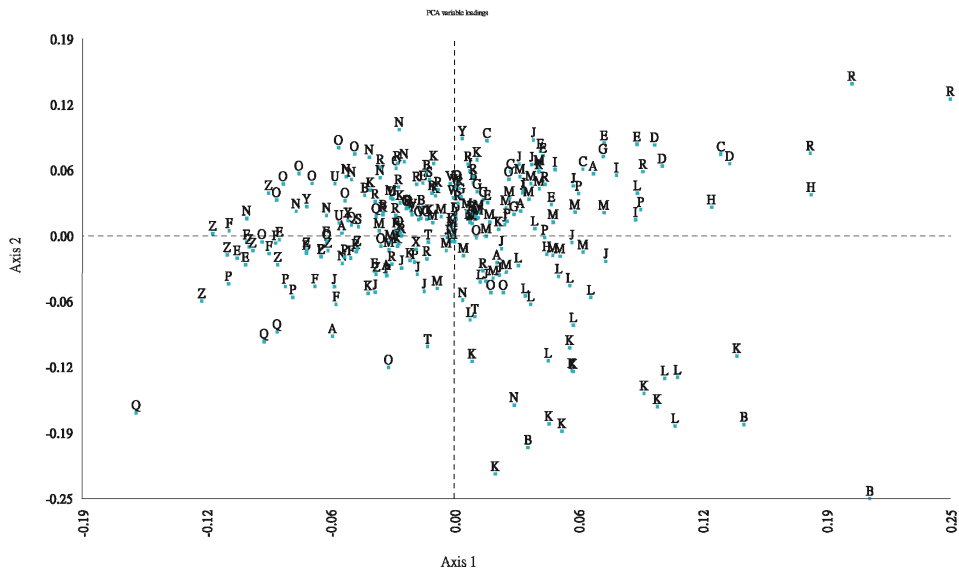


圖 5. 苗栗海岸以主成分分析計算 32 種重金屬含量所繪製 255 樣本在 PCA 軸之分布序列，2014-2015 年。

Fig. 5. Ordination of 255 samples by 32 heavy metal contents along the first two PCA axes in Miaoli Coast, 2014-2015.

第 3 群，主要元素有鈦、鋯、銅、鉻、釩，此結果對照於 2014-2015 年在桃園海岸的資料大不相同，鈦、鋯最後才會連結(劉 2017)，再比較先前研究結果亦顯示鈦、鋯通常會分為不同群(劉 2014a, 2014b, 2015)，但苗栗海岸的鈦、鋯先連結，相關係數達 0.731，達顯著。

第 4 群高度相似性的元素為鉍、鉍、碲、銻、錫、鎳、銀、鈮，這些在樣點間變化較小，趨勢相似性高，相關係數介於 0.176-0.829，皆達顯著(表 3)。對照於 2011-2012 年桃園觀音新屋藻礁海岸、2012 年在北海岸、2012-2013 年在新竹市海岸及 2014-2015 年在桃園海岸的資料，這些元素也都是高度相關(劉 2014a, 2014b, 2015, 2017)。

三、重金屬元素含量之空間變化

為瞭解重金屬元素含量之空間變化，本研

究依據多變數分析結果，選定需進階討論之元素，首先參考樹狀圖及分布序列圖之結果概分為 4 群(圖 3、圖 4)，其中第 1 群為鈣、銦、鋇、錳、鐵，第 2 群為鋅、鉛、鈦、鉀、銻，第 3 群為鈦、鋯、銅、鉻、釩，第 4 群為鉍、鉍、碲、銻、錫、鎳、銀、鈮。再將選定屬同群之元素，分別依地理位置所分之 26 段海岸及採樣站順序標示於 X 軸，重金屬元素含量以盒形圖標示於 Y 軸。

第 1 群鈣、銦、鋇元素與牡蠣或珊瑚藻出現與否相關性較大，苗栗海岸多為沙質灘地，檢視圖 6 中鈣元素於各段海岸的量，僅合歡(H)及灣瓦(R)較高，此兩段海岸有大顆卵石，提供牡蠣或珊瑚藻附著生長，會有較高的鈣值，同時銦、鋇值也會偏高。錳、鐵亦在合歡(H)及灣瓦(R)較高，但另外在龍鳳(6a、b)也偏高，錳最大值 731.8ppm，平均值 313.0ppm(n=9)，

鐵最大值 37719.1ppm，平均值 19341.8ppm (n=9)，可看出高於苗栗其他段海岸(圖 6)，檢視資料，同一採樣站不同年度數值有高達 3 倍的差異，疑有異常，再經第 3 次採樣，數值雖有下降，但仍較 2014 年資料高。

牡蠣或珊瑚藻建礁過程可能會累積某些元素，與沙質海岸吸附重金屬程度並不相同，先前研究將 525 個樣本概分為礁體樣本及沙粒樣本，大多數元素在生物礁內之數值皆明顯高於沙粒，然而鐵、鉀、鈷、鈦、釩、鉻元素，平均值卻反而是沙岸高於礁岸(劉 2017)，因此後續相關比較僅針對桃、竹地區沙泥灘採集之樣本。

圖 7a、b 中第 2 群鋅、鉛、鈦、鉀、鈷的數值高點主要採自是水尾(K)、後龍(L)、龍港(M)，這 3 段海岸分別位於後龍溪及其溪口南北岸，顯示後龍溪略受污染。鋅、鉛是傳統工業污染常檢測到的元素，比較 2014-2015 年桃園海岸沙粒樣本的資料，鋅最大值 139.75ppm，平均值 86.04ppm(n=153)，2012-2013 年在新竹市海岸鋅最大值 271.1ppm，平均值 75.2ppm(n=279) (劉 2015, 2017)，而苗栗海岸鋅最大值 87.55ppm，平均值 42.33ppm(n=255)，顯示苗栗海岸較桃、竹地區污染程度輕。再比較 2014-2015 年桃園海岸沙粒樣本的資料，鉛最大值 50.58ppm，平均值 17.33ppm(n=153)，2012-2013 年在新竹市海岸鉛最大值 87.7ppm，平均值 19.4ppm(n=279) (劉 2015, 2017)，而苗栗海岸鉛最大值 87.55ppm，平均值 42.33ppm(n=255)，鉛最大值 33.03ppm，平均值 11.85ppm(n=153)，苗栗海岸較桃、竹地區亦為輕度污染。

第 3 群鈦、鉛、銅、鉻、釩同樣在後龍溪及其溪口南北岸有較高的數值，另在龍鳳也偏高(圖 8a、b)，特別是鈦元素在龍鳳(B)測得

9056.6ppm，平均值 3785.7ppm(n=9) (表 3)，遠高於 2014-2015 年桃園海岸沙粒樣本的最大值 3827.71ppm，平均值 2173ppm(n=153)，亦高於 2012-2013 年在新竹市海岸鉛最大值 4143.8ppm，平均值 2659.2ppm(n=279) (劉 2015, 2017)，而前述第 1 群之錳、鐵及第 3 群鈦、釩都在龍鳳(B)測得苗栗海岸的最大值(表 3)，鉛、鉻濃度也偏高，需追蹤污染源。

鈦在生物礁內之數值皆明顯高於沙粒(劉 2017)，但在海尾(N)測得 1934.1ppm，平均值 446.1ppm(n=12)，龍鳳(B)測得 1552.1ppm，平均值 402.1ppm(n=9)，白沙(T)平均值 664.2ppm(n=3) (表 3)，遠高於 2014-2015 年桃園海岸沙粒樣本的最大值 885.41ppm，平均值 210.28ppm(n=153)，亦高於 2012-2013 年在新竹市海岸最大值 601.2ppm，平均值 299.2ppm(n=279) (劉 2015, 2017)，反而合歡(H)及灣瓦(R)較的值較低，實有異常。

另未歸群的元素中砷、鎳是屬於常見的傳統工業污染元素，砷在通霄段(V)測得 40.36ppm(表 3，圖 9)，較苗栗海岸整體平均值 6.61ppm(n=225)高出很多，比較新竹海岸最大值 22.7ppm，平均值 8.1ppm(n=279) (劉 2015)，2014-2015 年桃園海岸沙粒樣本的最大值 57.41ppm，平均值 11.86ppm(n=153)，通霄段需追蹤砷的污染源。鎳在苗栗海岸鉛最大值 50.02ppm，平均值 10.20ppm(n=255)，略低於竹、桃、北海岸。硫，同樣在後龍溪及其溪口南北岸有較高的數值，但又增加坪頭(P)及草澤(Q)兩處位於西湖溪口南岸的淡水濕地(圖 9)。

第 4 群為鋇、鉍、碲、銻、錫、鎳、銀、鉍等元素在樣點間變化較小，趨勢相似性高，列舉鋇、鎳、銀繪圖(圖 10)，鋇平均值 347.35ppm(n=225)，與竹、桃、北海岸相當，僅在淡水濕地的草澤(Q)測得較低的值。

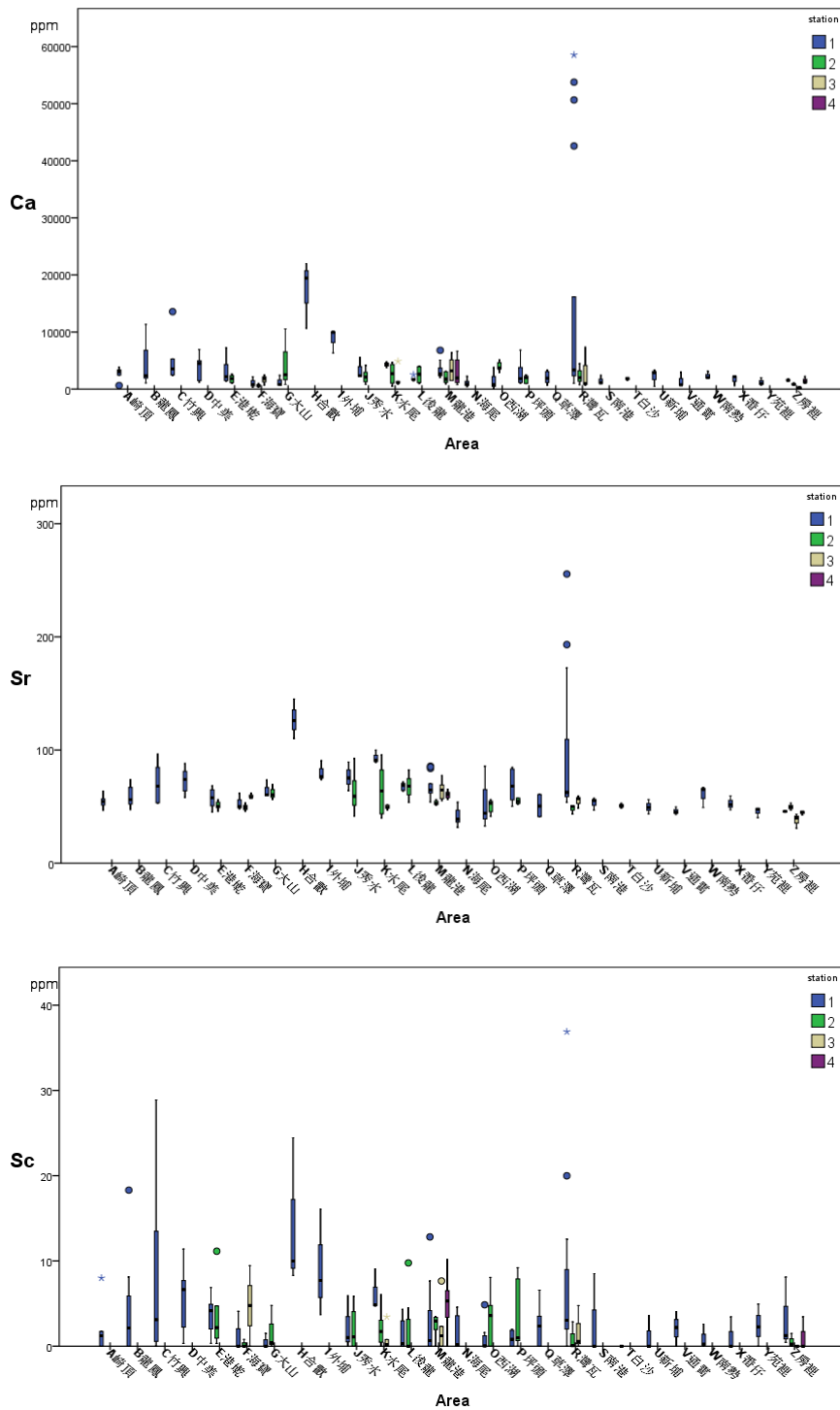


圖 6a. 苗栗海岸各採樣站之鈣、鋇、釷含量變化盒形圖。
 Fig. 6a. Boxplot of Ca, Sr, Sc contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

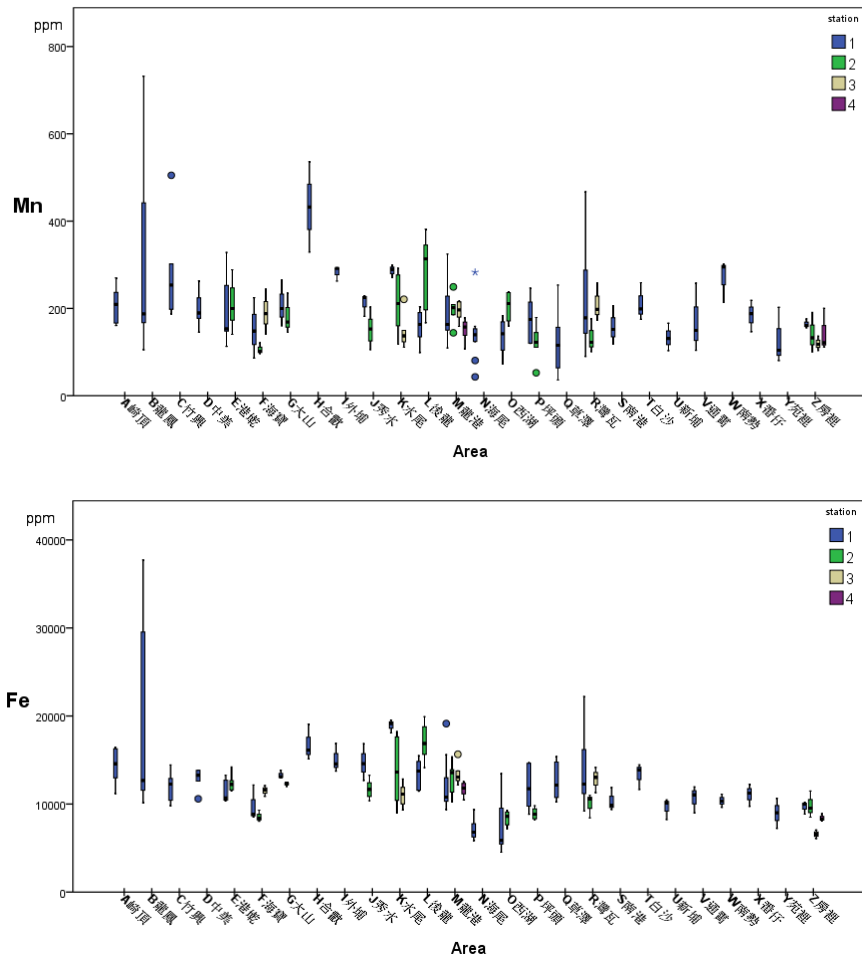


圖 6b. 苗栗海岸各採樣站之錳、鐵含量變化盒形圖。

Fig. 6b. Boxplot of Mn, Fe contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

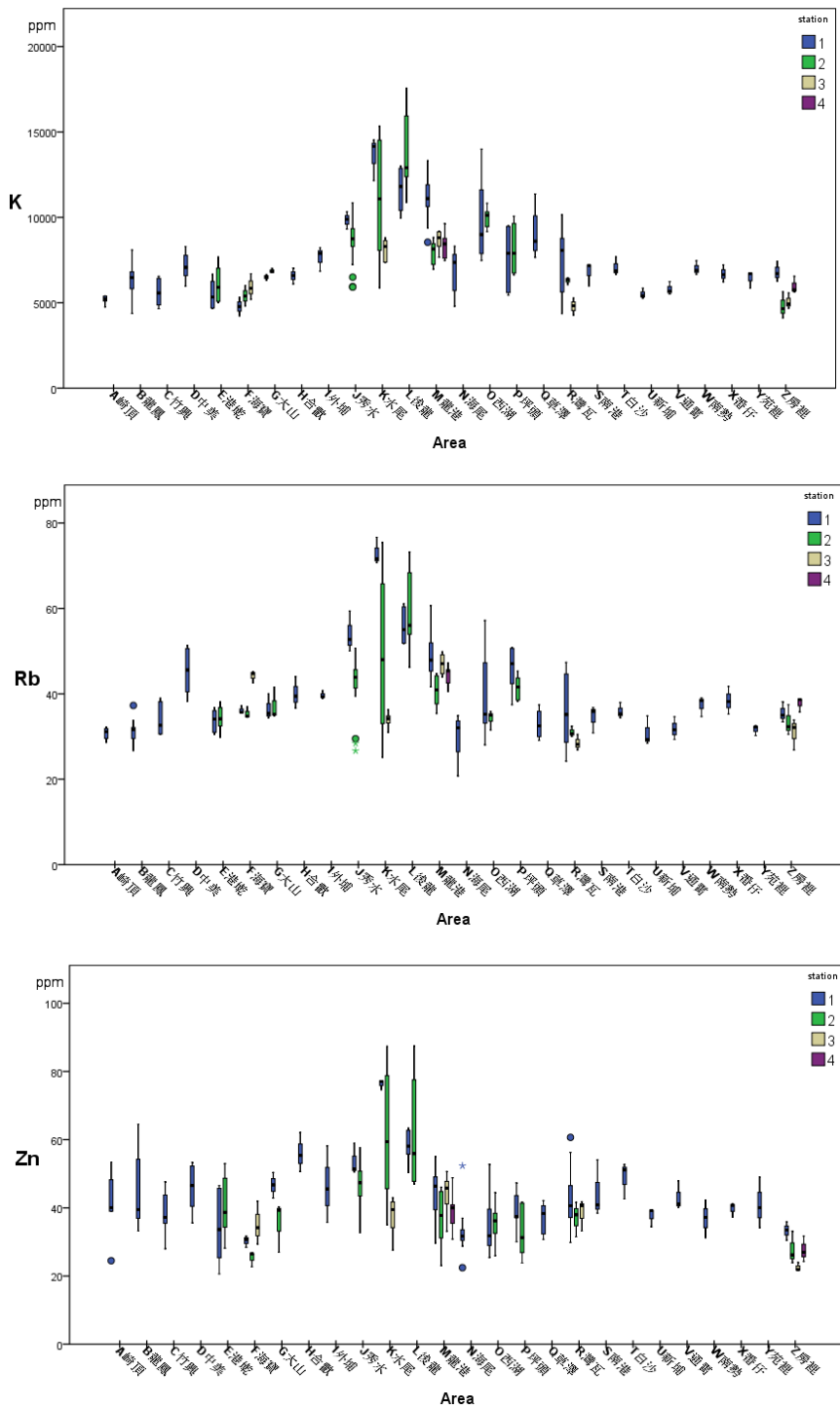


圖 7a. 苗栗海岸各採樣站之鉀、銣、鋅含量變化盒形圖。
 Fig. 7a. Boxplot of K, Rb, Zn contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

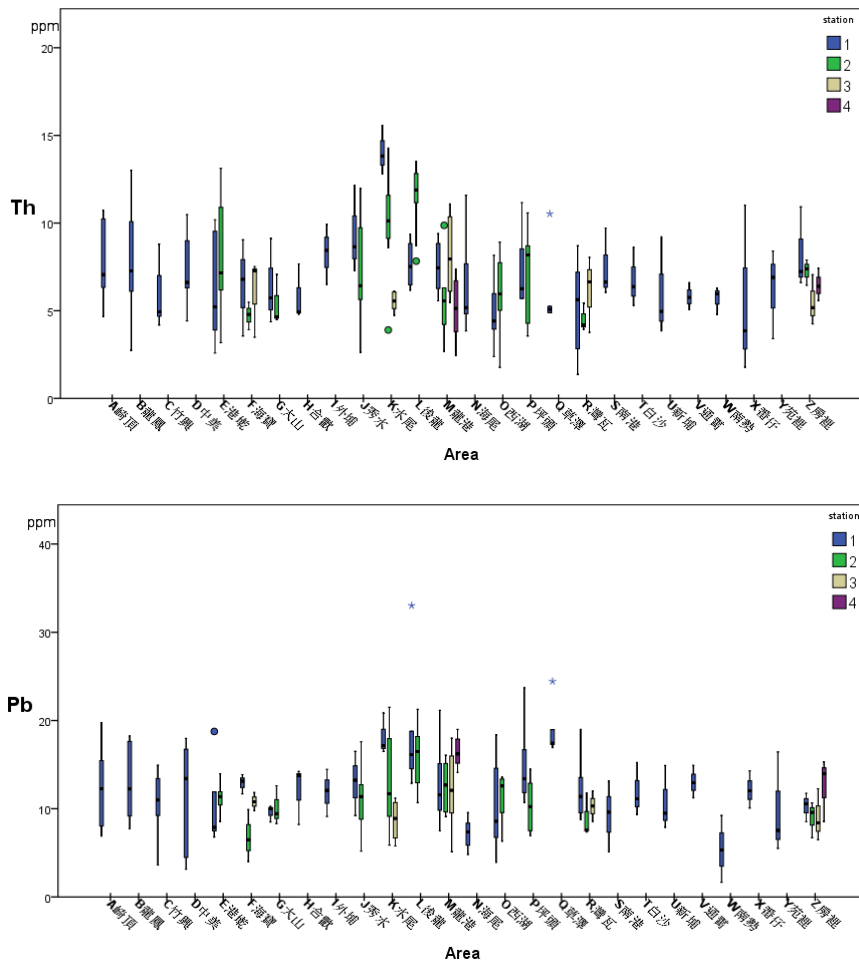


圖 7b. 苗栗海岸各採樣站之鈷、鉛含量變化盒形圖。

Fig. 7b. Boxplot of Th, Pb contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

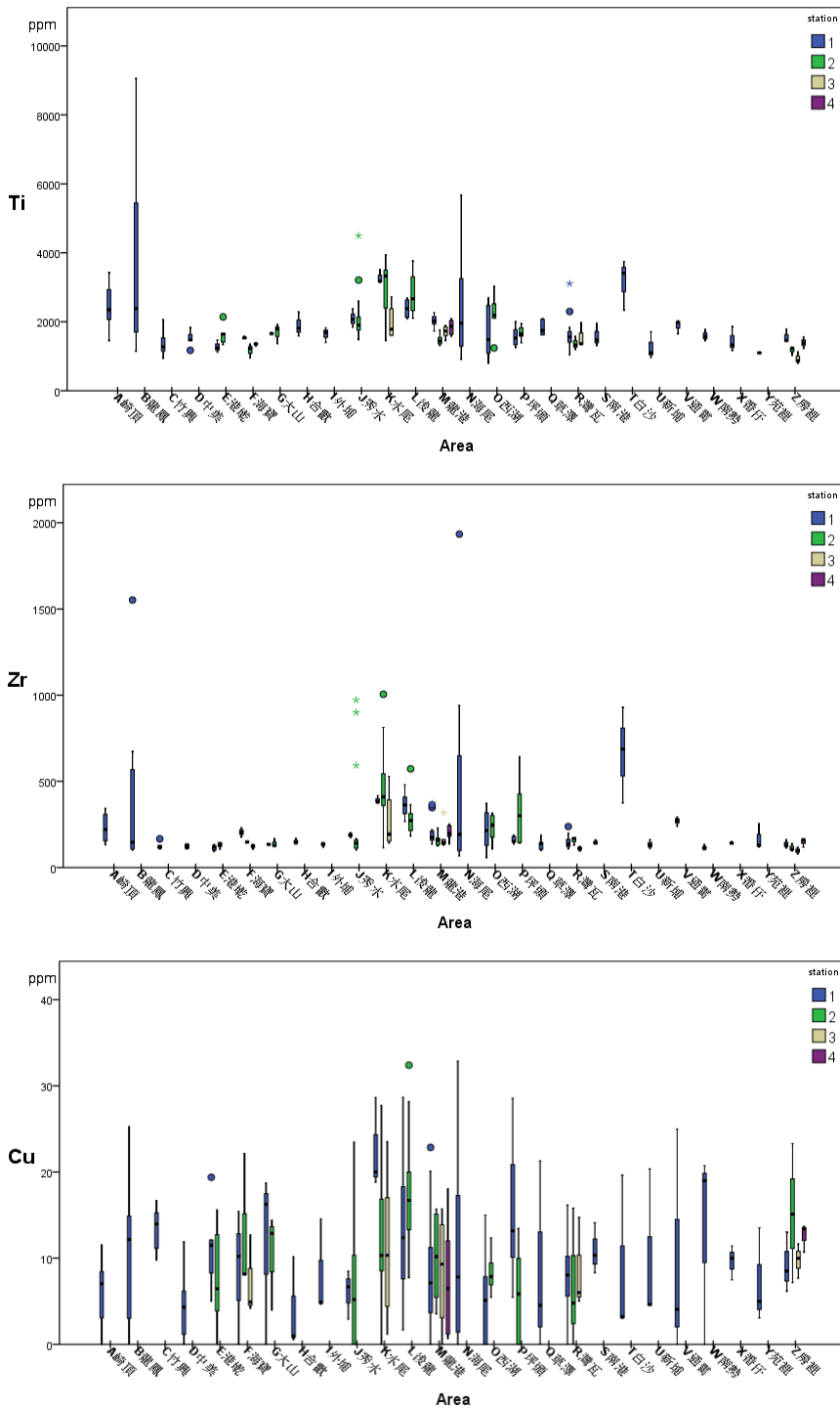


圖 8a. 苗栗海岸各採樣站之鈦、鋯、銅含量變化盒形圖。

Fig. 8a. Boxplot of Ti, Zr, Cu contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

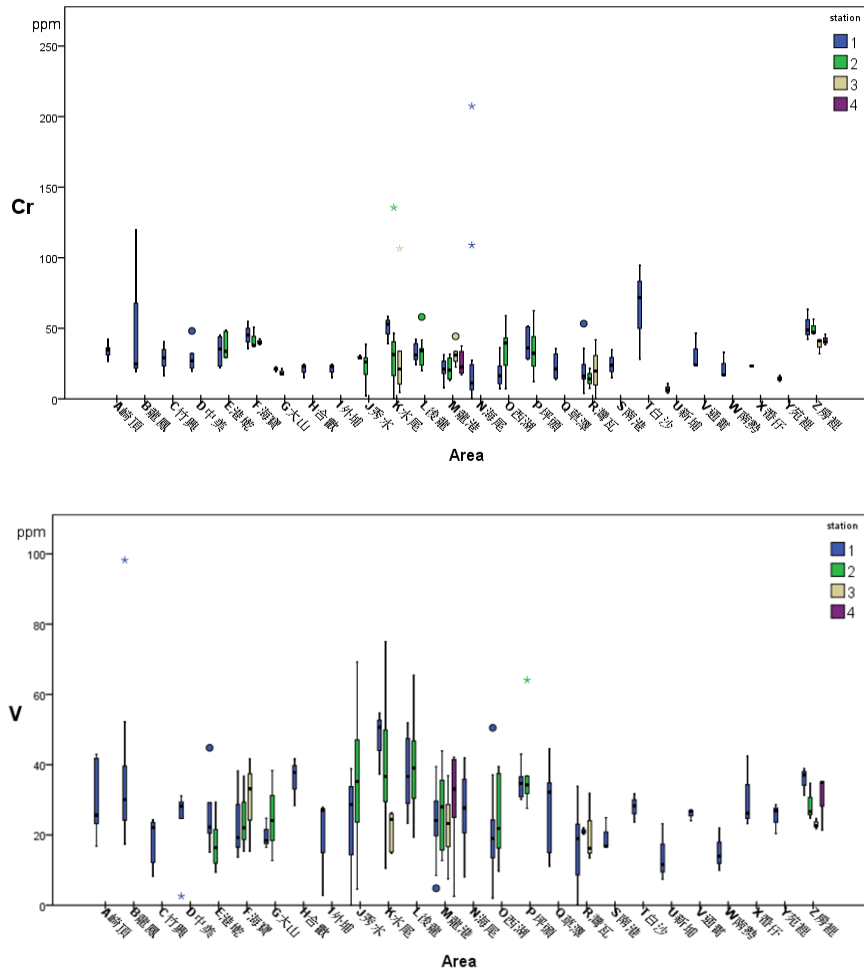


圖 8b. 苗栗海岸各採樣站之鉻、釩含量變化盒形圖。

Fig. 8b. Boxplot of Cr, V contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

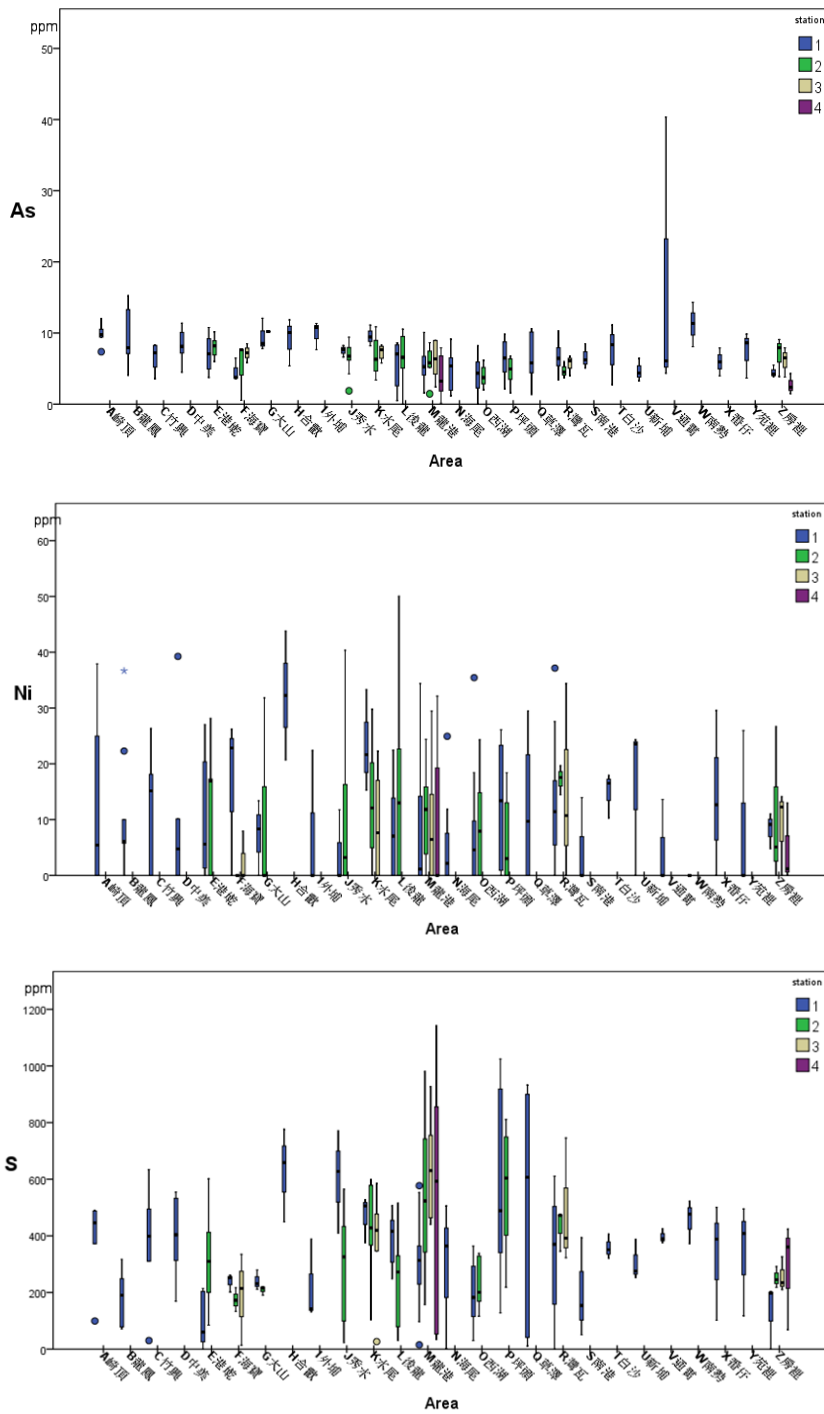


圖 9. 苗栗海岸各採樣站之砷、鎳、硫含量變化盒形圖。

Fig. 9. Boxplot of As, Ni, S contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

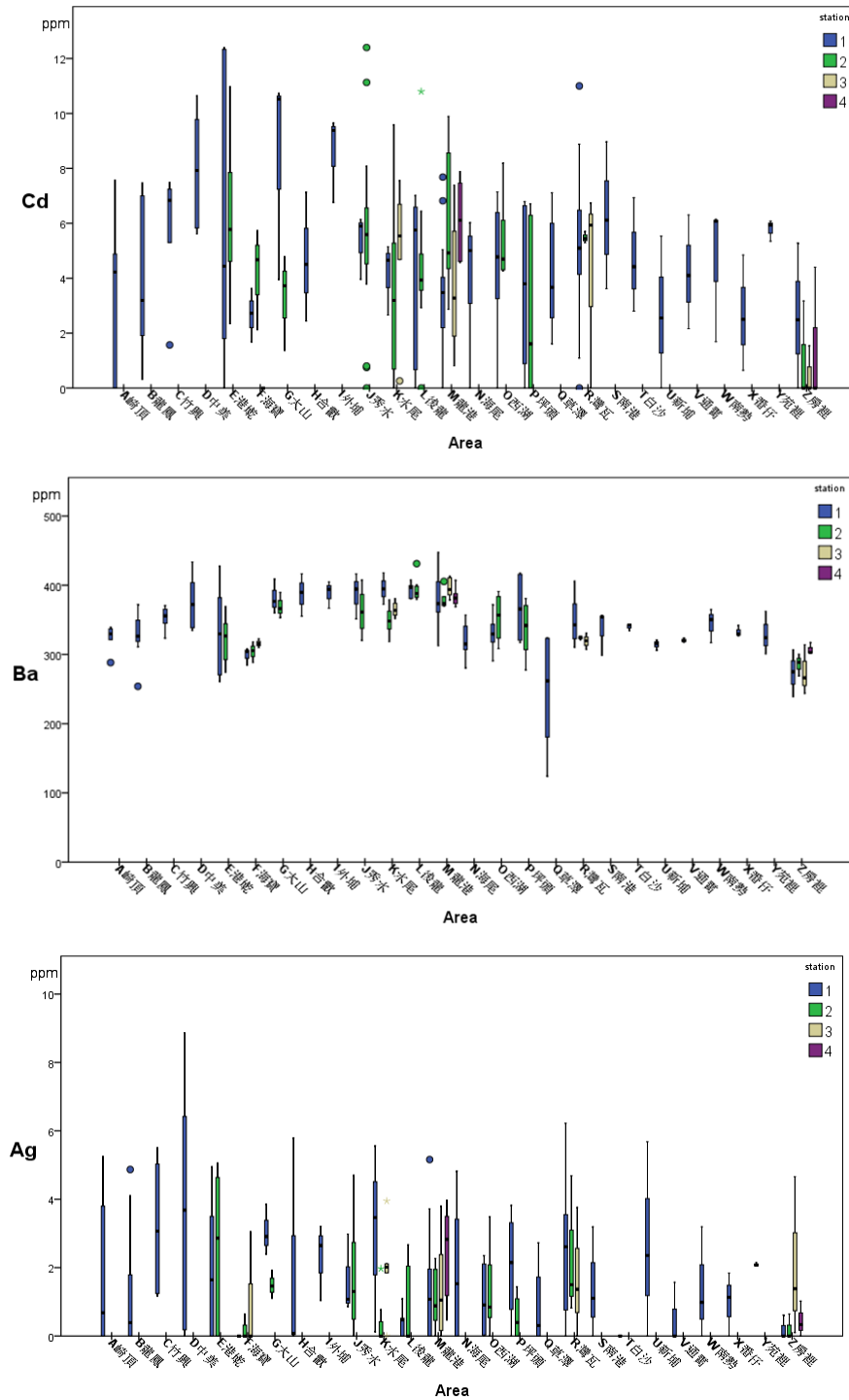


圖 10. 苗栗海岸各採樣站之鎘、鋇、銀含量變化盒形圖。
 Fig. 10. Boxplot of Cd, Ba, Ag contents in sampling stations in Miaoli Coast, Taiwan.

結論與建議

苗栗海岸自竹南鎮崎頂海岸至苑裡鎮南房裡溪間以沙質灘地為主，沙丘發達，岩礁、卵礫石灘分布其間，雖然有幾處荒廢的遊憩區，但海岸自然度與竹、桃、北海岸相較，仍為最高，整體而言，並無嚴重的污染狀況。

其中較特別的是竹南鎮的龍鳳漁港，鈦元素測得最大值 9056.6ppm，錳最大值 731.8ppm，鐵最大值 37719.1ppm，都是苗栗海岸的最大值，且年度間有差異，可能是偶發事件，需再追蹤於龍鳳段所測得之異常值。

後龍溪與西湖溪口間之海岸顯礁地形特殊，非常值得保護，然銦、鋅、鉛、鈦、鉀、銻、錳、硫等的數值偏高，皆採自於後龍溪及其溪口南北岸，顯示後龍溪略受污染。

通霄鎮海岸有設置漁港、火力發電廠、大型遊憩區及養殖池等，屬於苗栗縣人工設施比例最高的海岸，砷在通霄段測得 40.36ppm，較苗栗海岸整體平均值高出很多，需追蹤砷的來源。

苑裡鎮的沙丘亦頗為發達，漁港內常有季節性的沙子大量堆積，致使漁港使用率偏低，目前無污染狀況。

引用文獻

- 楊晴晴、鄭景智、劉曜文、李達源、莊愷璋。2012。以地理統計結合 X 射線螢光光譜分析推估土壤銅濃度的空間分佈。作物、環境與生物資訊 9:108-112。
- 葉玉珍、莊士群、潘復華、鄭先佑、蔡坤龍、高月裡、曹明浙。2011。以 XRF 直接定量底泥中鉛鎳鋅銅砷及鉻成分之檢測技術。環境分析化學研討會。
- 劉靜榆。2010。走訪臺灣西海岸(I)－北桃竹苗段沿海生態介紹。自然保育季刊 70: 67-78。
- 劉靜榆。2012。曾文溪口臺灣招潮棲地特性研究。台灣生物多樣性研究 14(1-2): 1-25。
- 劉靜榆。2014a。臺灣西北部觀音藻礁海岸重金屬含量分析。台灣生物多樣性研究 16(1): 1-19。
- 劉靜榆。2014b。臺灣西北部桃園觀新藻礁與北海岸藻礁重金屬分析。台灣生物多樣性研究 16(4): 355-378。
- 劉靜榆。2015。新竹市濱海野生動物保護區土壤重金屬含量分析。台灣生物多樣性研究 17(3):153-189。
- 劉靜榆。2017。臺灣西北部藻礁海岸重金屬污染分析。台灣生物多樣性研究 19 (1): 49-96。
- 環境保護署。2000。土壤及地下水污染整治法公布施行後過渡時期執行要點-臺灣地區土壤重金屬含量等級區分表。環署廢字第 0024062 號公告。
- 環境保護署。2001。土壤及地下水污染整治法施行細則。環署水字第 0064642 號公告。
- 環境保護署。2006。土壤和底泥中元素濃度快速篩選方法－攜帶式 X-射線螢光光譜儀分析法。環署檢字第 0950006426 號公告。
- 環境保護署。2010。土壤及地下水污染整治法施行細則。環署土字第 0990118529 號公告。
- 環境保護署。2011。土壤污染監測標準。環署土字第 1000008485 號公告。
- Battiston, G. A., Gerbasi, R., Degetto, S., and Sbrignadello, G. 1993. Heavy metal speciation in coastal sediments using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 48(2): 217-221.
- Chandramohan, J., Senthilkumar, G., Gandhi, M. S., and Ravisankar, R. 2016a. Data on Heavy metal in coastal sediments from South East Coast of Tamilnadu, India using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Technique. Data in brief 9: 661- 666.
- Chandramohan J., Chandrasekaran A., Senthilkumar G., Elango G., and Ravisankar R. 2016b. Heavy metal assessment in sediment samples collected from Pattipulam to Dhevanampattinam along the East Coast of Tamil Nadu Using EDXRF Technique. Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases 1(2:8):1-9.
- Dos Anjos, M. J., Lopes, R. T., De Jesus, E. F. O., Assis, J. T., Cesareo, R., and Barradas, C. A. A. 2000. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 55(7): 1189-1194.
- Jenkins, R. 1999. X-ray Fluorescence Spectrometry, John Wiley and Sons, New York
- Jolliffe, I. T. 1986. Principal Components Analysis. Springer-Verlag, New York.
- Kovach, W. L. 1999. MVSP-Multi-Variate Statistical Package for window, ver.3.1 Kovach Computing Services, Pentraeth, Wales, U.K.
- Makundi, I. N. 2001. A study of heavy metal pollution in Lake Victoria sediments by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering 36(6): 909-921.
- Manceau, A., Marcus, M. A., and Tamura, N. 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 49(1): 341-428.
- Muchori, M. D. 1984. Heavy metal analysis of sewage sludge by x-ray fluorescence technique and the environmental implications. College of Biological and Physical Sciences, University of Nairobi. Thesis.
- Sauter, L., Van der Ben, D., and Van Grieken, R. 1979. Trace analysis of estuarine brown algae by energy-dispersive X-ray fluorescence. X - Ray Spectrometry 8(4): 159-163.
- Sitko, R., Zawisza, B., Jurczyk, J., Buhl, F., and Zielonka, U. 2004. Determination of high Zn and Pb concentrations in polluted soils using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Polish Journal of environmental studies 13(1): 91-96.
- Tomassini, F. D., Puckett, K. J., Nieboer, E., Richardson, D. H. S., and Grace, B. 1976. Determination of copper, iron, nickel, and sulphur by X-ray fluorescence in lichens from the Mackenzie Valley, Northwest Territories, and the Sudbury District, Ontario. Canadian Journal of Botany 54 (14):1591-1603.
- Weindorf, D. C., Zhu, Y., Chakraborty, S., Bakr, N., and Huang, B. 2012. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture. Environmental monitoring and assessment 184(1): 217-227.

