



國立臺灣大學生物資源暨農學院園藝暨景觀學系

碩士論文

Department of Horticulture and landscape Architecture

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

預估作物於銅汙染土壤生長之植體銅含量

Estimation of Copper Content in Crops Cultivated in
Copper Contaminated Soil

邱維揚

Wei-Yang Chiou

指導教授：許富鈞 博士

Advisor: Fu-Chiun Hsu, Ph.D.

中華民國 108 年 2 月

February, 2019

誌謝



論文的完成，首要感謝的就是我的指導教授 許富鈞老師。想起口試當天，老師為了緩解我緊張的情緒，在介紹我時這樣說了「維揚當初考上研究所來找我時，說他什麼都不會，後來我也發現，他真的什麼都不會。」語畢後眾人皆忍俊不禁，輕描淡寫的這幾句話緩解了當時的緊張氣氛，但這幾句話也正顯露了老師需要投注在我身上的心力，會比其他同學的數倍。上研究所前未扎實的受過學術訓練，而使得我在實驗的操作到數據的判讀，而至最後論文書寫的過程都是顛預學步、舉步維艱，而老師不遺餘力的指導，才讓論文得以順利完成。除了學術的訓練外，老師也常分享對於做事的態度，邏輯的思辨，以及時常鼓勵我的話語，這些都猶言在耳。老師，真的非常感謝您。

也感謝台灣大學 生物環境系統工程學系 范致豪教授與 園藝暨景觀學系 林淑怡教授對於本論文的悉心審閱及斧正，並且給予我許多建議，讓我有更多想法與收穫，使本論文的內容更加完善。

剛上台北時人生地不熟，對未來充滿期待卻又迷惘，實驗室的大家給了我很多支持與幫助。宏林，謝謝你帶著我做實驗，並且分享許多統計上的知識；敬儒，謝謝你任何事上的 carry，因為你讓我視野更寬廣，心態更樂觀；匡易是同梯好夥伴，我們都一起挺過來了，花也是你種的最美；大寶、周林和子慶雖是學弟，但學識上卻像巨人讓我受益良多，你們真的好棒；旂萱謝謝妳在實驗上的幫助，沒有妳我真的會因為課業和實驗的拉鋸而焦頭爛額，希望這個過程也有讓妳學到東西；多多即時的加入讓實驗室更上軌道，也讓大家有規矩可循；中研院之花琪姊對我這個學弟照顧有加，總是鼓勵我讓我不再害怕；鈞皓的加入讓實驗室充滿積極的氛圍，做事的效率與自信我非常需要學習；岳穎、芷凌和宣廷雖然我們相處的時間不長，但我知道你們都是很棒的學弟妹，祝你們未來一切順利。還有生工系的博士生 雅甄，謝謝妳的任何幫助，因為與妳的討論也讓我對實驗有更多的想法。

有幸能來臺大我認識了許多傑出的人，學到了許多事情，雖然未來同樣還不確定，但內心已經踏實許多。最後謹以此論文感謝支持我的父母及這兩年半以來所有幫助我的人們！

中文摘要



臺灣農地銅汙染案件數量多，可能造成作物食用安全問題。藉由調查於銅汙染土壤栽培之作物其生長及銅累積，可評估農產品的食用安全性，另外建立植體銅濃度預估模型則可達到預警的效果。本研究將台灣重要的四種食用蔬菜，蕹菜 (*Ipomoea aquatic* F.)、白莧 (*Amaranthus inamoenus* W.)、小白菜 (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) 及茼蒿 (*Chrysanthemum coronarium* L.) 種植於人工銅汙染之土壤中，調查各項生長指標以觀察作物受銅之危害，並量測植體銅濃度來評估作物食用安全性。

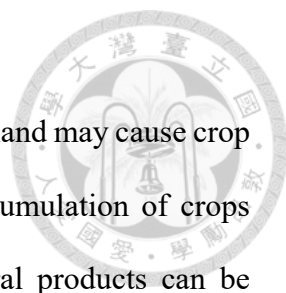
食用安全評估的試驗結果，在 12-518 mg·kg⁻¹ 的土壤銅濃度生長下的蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿，外表型態、株高及鮮重會隨著土壤銅濃度的增加而下降，植體銅濃度則會隨之上升，以 409-518 mg·kg⁻¹ 的土壤銅濃度處理下有最高的植體銅濃度結果。小白菜在四種作物中有最高植體銅濃度為 122 mg·kg⁻¹，經過計算超過銅的每日建議攝取濃度，但由於生長被嚴重抑制，因此流入市面對人體的食用安全威脅較低。

植體銅濃度預估模型的建立依據，是各項的生物有效性因子(bioavailability)，除了蒐集上述四種蔬菜於人工銅汙染土壤試驗中所記錄的資料外，也為臺灣重要糧食作物—水稻 (*Oryza sativa* L.) 的田間資料來建立預估模型。

套用已建立的植體銅濃度預估模型的公式計算，得到的植體銅濃度推估值，與實際值以迴歸驗證，得知蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿最高的 R² 值分別為 0.8319、0.8473、0.6340 及 0.7617，皆有高的植體銅濃度預估能力。當水稻銅濃度預估模型的土壤銅全量，以王水消化及 X-ray Fluorescence Spectrometer(XRF)分析時，最高的 R² 值分別為 0.2855 和 0.2981，兩者預估能力相近，因此未來可以選擇檢測需時較少的 XRF 作為分析方法。

關鍵字: 生物有效性、單一化學萃取法、蕹菜、白莧、小白菜、茼蒿

Abstract

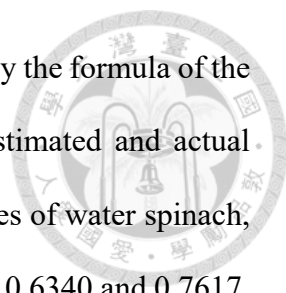


Large number of copper pollution cases in Taiwan's agricultural land may cause crop food safety problems. By investigating the growth and copper accumulation of crops grown in copper contaminated soils, the food safety of agricultural products can be assessed, and the early warning effect can be achieved by establishing a model for estimating the plant copper concentration. In this study, four important edible vegetables in Taiwan, including water spinach (*Ipomoea aquatic* F.) , amaranth (*Amaranthus inamoenus* W.) , pakchoi (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) and garland chrysanthemum (*Chrysanthemum coronarium* L.) , were planted in artificial copper contaminated soil. Various growth indicators were utilized to evaluate the damage of crops to copper, and the plants copper concentration was measured to assess crop food safety.

The results of the food safety assessment of the four vegetables showed that the growth in plant height and fresh weight of the crops grown in the soil containing 12 to 518 mg·kg⁻¹ decreased with the increase of soil copper concentration, while the plant copper concentration increased. The highest concentration of copper in the plant was obtained by the soil containing 409 to 518 mg·kg⁻¹. Among the four crops, pakchoi had the highest copper concentration of plant in 122 mg·kg⁻¹ , which was calculated to exceed the daily recommended intake of humans in copper, but it was less likely to enter the market due to severe suppression of growth.

The prediction model of the plant copper concentration is based on the bioavailability factors. In addition to collecting the data recorded in the artificial copper contaminated soil test of the above four crops, the field data was also used to establish a prediction model for a Taiwan's important food crop, rice (*Oryza sativa* L.).

Based on the formula of the established copper concentration prediction model, regression analysis of the estimated and actual value of copper concentration in plants.



The estimated copper concentration of the plant was calculated by the formula of the established copper concentration prediction model, and then the estimated and actual values of the plant were analyzed by regression. The highest R^2 values of water spinach, amaranth, pakchoi and garland chrysanthemum were 0.8319, 0.8473, 0.6340 and 0.7617, respectively, all of which had high ability to predict copper concentration in the plant. In the part of the rice copper concentration prediction model, the total amount of soil copper was analyzed by aqua regia digestion and X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF), and the highest R^2 values were 0.2855 and 0.2981, respectively. Because estimates using two methods are similar, the efficient and nondestructive detection approach using XRF is recommended.

Key word: bioavailability, single chemical extraction, water spinach, amaranth, pakchoi, garland chrysanthemum

目錄



| | |
|-----------------------|------|
| 誌謝..... | I |
| 中文摘要..... | II |
| Abstract..... | III |
| 目錄..... | V |
| 圖目錄..... | VIII |
| 表目錄..... | XI |
| 第一章、前言..... | 1 |
| 第二章、作物食用安全性..... | 4 |
| 第一節 前人研究..... | 4 |
| 一、銅在土壤中的來源..... | 4 |
| 二、銅在土壤中的特性與生物有效性..... | 4 |
| 三、植物銅的吸收、運移及累積..... | 6 |
| 四、銅對植物生長的影響..... | 7 |
| 第二節 材料與方法..... | 8 |
| 一、試驗土壤..... | 8 |
| 二、土壤理化性質分析..... | 8 |
| (一) 土壤粒徑分析..... | 8 |
| (二) 有機質含量..... | 9 |
| (三) pH 值..... | 9 |
| (四) 陽離子交換容量..... | 9 |
| (五) 土壤銅全量分析..... | 10 |
| (六) 品保品管..... | 10 |
| 三、土壤人工添加銅處理..... | 10 |
| (一) 硫酸銅溶液添加量..... | 10 |
| (二) 添加方法..... | 12 |
| 四、盆栽試驗..... | 12 |
| (一) 作物選擇..... | 12 |
| (二) 土壤施肥..... | 12 |



| | |
|--------------------------------------|----|
| (三) 栽培 | 12 |
| (四) 紀錄 | 13 |
| (五) 植體前處理 | 13 |
| (六) 植體銅濃度分析 | 13 |
| (七) 品保品管 | 13 |
| (八) 統計分析 | 13 |
| 第三節 結果與討論 | 14 |
| 一、土壤理化性質 | 14 |
| 二、人工添加硫酸銅溶液之土壤銅濃度在四次盆栽試驗後無明顯差異 | 14 |
| 三、四種作物之生長指標隨著銅處理濃度的增加而下降 | 18 |
| (一) 外表型態 | 18 |
| (二) 株高 | 23 |
| (三) 鮮重 | 28 |
| 四、植體銅濃度隨著土壤處理銅濃度的增加而上升 | 34 |
| (一) 蕹菜及白莧 | 34 |
| (二) 小白菜及茼蒿 | 34 |
| 五、土壤銅汙染未造成四種作物之植體銅濃度超出食用安全性 | 34 |
| (一) 蔬菜銅含量規範 | 34 |
| (二) 蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿之食用安全性 | 39 |
| 第三章、植體銅濃度預估模型的建立 | 41 |
| 第一節、前人研究 | 41 |
| 單一萃取法 | 41 |
| (一) 交換性試劑 | 43 |
| (二) 酸性試劑 | 43 |
| (三) 有機螯合劑 | 45 |
| 第二節 材料與方法 | 45 |
| 一、試驗土壤 | 45 |
| 二、土壤理化性質分析 | 45 |
| 三、土壤銅全量測量(X 射線螢光光譜儀)..... | 45 |

| | |
|--|-----|
| 四、植體銅濃度分析 | 46 |
| 五、土壤生物有效性銅濃度測定 | 46 |
| (一)EDTA 0.05 M 萃取法 | 46 |
| (二)HCl 0.1 M 萃取法 | 46 |
| (三)NaNO ₃ 0.1 M 萃取法 | 46 |
| (四)CaCl ₂ 0.01 M 萃取法 | 47 |
| 六、植體銅濃度預估模型之建立 | 47 |
| 第三節 結果與討論 | 47 |
| 一、供試土壤的基本理化性質皆相似 | 47 |
| 二、土壤銅全量以 XRF 測量之數據，與王水消化法相關性高 | 48 |
| 三、現地試驗之土壤與植體銅濃度的相關性不高 | 48 |
| 四、銅可被 EDTA 及 HCl 有效萃取，與銅在土壤的結合型態有關 | 55 |
| 五、植體銅濃度預估模型中，以盆栽試驗的模型預測性較佳 | 65 |
| (一)薤菜 | 65 |
| (二)白莧 | 65 |
| (三)小白菜 | 73 |
| (四)茼蒿 | 83 |
| (五)水稻(土壤銅全量以王水消化法測量)..... | 83 |
| (六)水稻(土壤銅全量以 XRF 測量)..... | 90 |
| 第四章、結論 | 100 |
| 第五章、參考文獻 | 101 |
| 附錄 | 107 |

圖目錄



| | |
|--|----|
| 圖 1. 臺灣農地八大重金屬佔總汙染件數比例..... | 2 |
| 圖 2. 硫酸銅溶液濃度與經硫酸銅溶液處理之土壤銅濃度迴歸分析..... | 11 |
| 圖 3. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形..... | 19 |
| 圖 4. 白莧種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形..... | 20 |
| 圖 5. 小白菜種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形..... | 21 |
| 圖 6. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形..... | 22 |
| 圖 7. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤之株高變化..... | 24 |
| 圖 8. 白莧種植於不同銅濃度土壤之株高變化..... | 25 |
| 圖 9. 小白菜種植於不同銅濃度土壤之株高變化..... | 26 |
| 圖 10. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤之株高變化..... | 27 |
| 圖 11. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響..... | 29 |
| 圖 12. 白莧種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響..... | 30 |
| 圖 13. 小白菜種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響..... | 31 |
| 圖 14. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響..... | 32 |
| 圖 15. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量..... | 35 |
| 圖 16. 白莧種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量..... | 36 |
| 圖 17. 小白菜種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量..... | 37 |
| 圖 18. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量..... | 38 |
| 圖 19. 使用王水消化和 XRF 分析土壤銅濃度之迴歸分析..... | 54 |
| 圖 20. 稻米與土壤銅濃度的迴歸分析..... | 56 |
| 圖 21. 蕹菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)..... | 68 |
| 圖 22. 蕹菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)..... | 69 |
| 圖 23. 蕹菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)..... | 70 |
| 圖 24. 蕹菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值 NaNO_3 、 HCl 、EDTA 萃取的 | |

| | |
|--|----|
| 土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 71 |
| 圖 25. 白芨銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算) | 75 |
| 圖 26. 白芨銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 76 |
| 圖 27. 白芨銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 77 |
| 圖 28. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算) | 80 |
| 圖 29. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 81 |
| 圖 30. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 82 |
| 圖 31. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算) | 86 |
| 圖 32. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 87 |
| 圖 33. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 HCl 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 88 |
| 圖 34. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算) | 92 |
| 圖 35. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量和土壤 CEC 、 pH 值、黏土含量、有機質以及 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 93 |
| 圖 36. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 94 |
| 圖 37. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算) | 97 |

| | |
|---|----|
| 圖 38. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量和土壤 CEC、pH 值、黏土含量、有機質以及 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 98 |
| 圖 39. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算) | 99 |

表目錄



| | |
|---|----|
| 表 1. 盆栽試驗土壤基本物理化學性質..... | 15 |
| 表 2. 硫酸銅溶液處理後之土壤銅濃度..... | 16 |
| 表 3. 盆栽試驗期間之土壤銅濃度..... | 17 |
| 表 4. 蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿在試驗期間所測得之最高植體銅濃度..... | 40 |
| 表 5. 王水消化與 XRF 之優缺點比較..... | 42 |
| 表 6. 以不同萃取劑評估土壤重金屬之生物有效性案例..... | 44 |
| 表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度..... | 49 |
| 表 8. 蕹菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取銅之濃度..... | 57 |
| 表 9. 白莧盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度..... | 59 |
| 表 10. 小白菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度..... | 61 |
| 表 11. 茼蒿盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度..... | 63 |
| 表 12. 蕹菜銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項自變數相關性..... | 66 |
| 表 13. 蕹菜銅濃度預估模型..... | 67 |
| 表 14. 白莧銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項自變數相關性..... | 72 |
| 表 15. 白莧銅濃度預估模型..... | 74 |
| 表 16. 小白菜銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項係數相關性..... | 78 |
| 表 17. 小白菜銅濃度預估模型..... | 79 |
| 表 18. 茼蒿銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項係數相關性..... | 84 |
| 表 19. 茼蒿銅濃度預估模型..... | 85 |
| 表 20. 水稻銅濃度預估模型(土壤銅全量以王水消化分析)之植體銅濃度與各項係數相關性..... | 89 |
| 表 21. 水稻銅濃度(土壤銅全量以王水消化分析)預估模型..... | 91 |
| 表 22. 水稻銅濃度預估模型(土壤銅全量以 XRF 分析)之植體銅濃度與各項係數相關性..... | 95 |
| 表 23. 水稻銅濃度(土壤銅全量以 XRF 分析)預估模型..... | 96 |

第一章、前言



由於工業的發展，環境汙染問題日益嚴重。世界各地的工業區常發現其周圍土壤的金屬含量有所增加，其中鎘、鉛、鎳、鋅、鉻及銅等重金屬含量已經達到對人類健康和生態系統造成風險的水準(Dudka and Miller, 1999)。在台灣，工業和城市排放未經處理的廢水對西部地區造成廣泛的重金屬汙染(Chen, 1991; Lu *et al.*, 2007)。根據行政院環境保護署 2018 年的統計，銅占台灣重金屬總汙染案件的比例最高(圖 1)。銅若在土壤及作物中的濃度過高會影響食品安全並對人類健康構成威脅(Kabata-Pendias, 2010)。銅是生物必需的微量營養元素，過多或缺乏都會造成植物生長抑制，當植物在適合的銅濃度區間時，產量會隨著濃度的增加而上升，當濃度超過最高臨界值後則植物被毒害，生長受到抑制(Taiz *et al.*, 2015)。有些植物即使重金屬累積濃度較高時，植物外觀也看不出受毒害的徵狀，但其濃度卻足以威脅到人體或動物的健康(許，2011)。因此不同種類的食用作物在銅汙染農地之生長徵狀需要被確認，以確保人們的食用安全。在台灣土壤汙染管制標準是以重金屬全量作為依據，依照土壤及地下水汙染整治法規定，農地土壤經檢驗確定汙染物濃度已達土壤汙染管制標準者，將會剷除銷燬原本農地上的農作物，並限制耕種作物種類(行政院環境保護署，2018)。但影響植物吸收重金屬的因子並不只有土壤重金屬全量，還包括了陽離子交換容量、有機質、及 pH 值等生物有效性因子(Bravin *et al.*, 2009; Chaignon *et al.*, 2002; Wu *et al.*, 2010)。生物有效性因子影響了重金屬在土壤中的型態，其中植物可利用的重金屬型態大多是可溶解、易於交換或吸附的部分(李，2003)。因此調查並了解重金屬在土壤中的型態，以及與植體吸收的相關性有其必要性。過去常以單一萃取法(single extraction)來進行土壤重金屬型態分析(Lo and Yang, 1998; Rao *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010)。單一萃取法以若干不同化學性質的藥劑進行土壤重金屬萃取，主要分為中性鹽類、弱酸及螯合劑，其概念是模擬植物根系吸收重金屬的模式，例如中性鹽類在性質上代表了金屬元素的陽離子可交換部分；弱酸在性質上模擬了植物根系有機酸分泌所造成的微酸環境；螯合劑在性質上模擬了植物根系有機酸分泌物對金屬元素吸附的部分(Wang *et al.*, 2009)。為了瞭解各項生物有效性因子與植體吸收累積的銅濃度關係，可利用多元迴歸分析

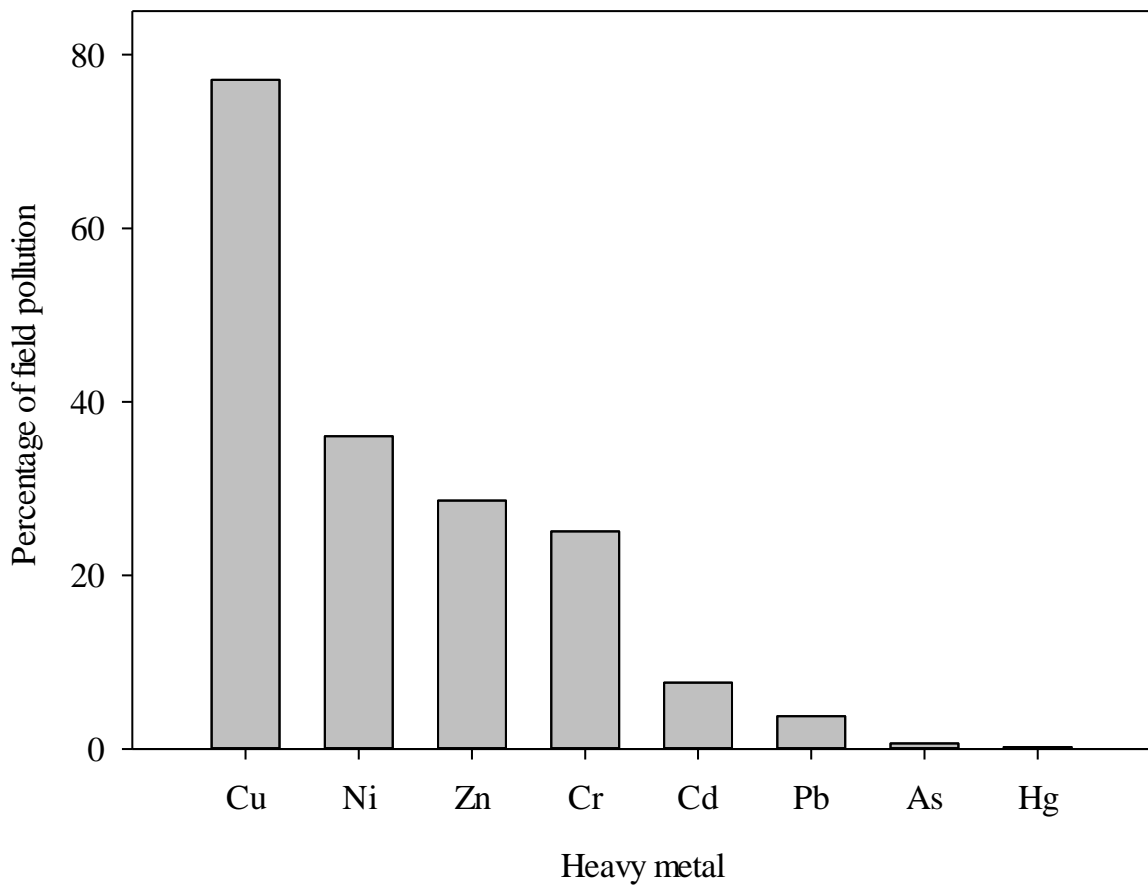


圖 1. 臺灣農地八大重金屬佔總污染件數比例

Fig. 1. The proportion of eight major heavy metals in Taiwan's agricultural land as a percentage of total pollution. The environmental protection administration (EPA) statistics on heavy metal pollution in agricultural land from 2002 to 2017, totaling 2792 pieces of pollution, and there may be more than two heavy metal complex pollution in a single pollution case. Retrieved from <https://goo.gl/kqvrIc> (January 5, 2019)

(multiple regression analysis)，建立出植體銅濃度預估模型，進一步達到銅污染農地種植的作物食用安全評估。目前也已有許多利用多元迴歸分析建立的植體重金屬濃度預估模式(Feng *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2007; Gupta and Aten, 1993; Romkens *et al.*, 2009; Tipping *et al.*, 2003)。

基於上述議題，本論文將探討土壤銅污染對四種蔬菜及水稻食用部位之影響，研究目的與策略如下：

1. 提出可安全食用之栽培土壤銅濃度區間：利用不同土壤銅濃度區間為變因，量測作物、土壤之銅含量，與生長情形，提出建議栽培之條件。
2. 建立植體銅濃度預估模型，可用於評估受銅污染農地種植的作物食用安全風險：利用量測土壤中多項銅的生物有效性因子，配合植體可食用部位之銅累積含量，建立多元迴歸模型。

第二章、作物食用安全性



在重金屬污染地區中，影響作物食用安全性的因素並不只有植體重金屬濃度而已，還必須考量作物的商品價值，商品價值意即本試驗所記錄的外表型態。不同重金屬對植物及人體的健康有不同的威脅性，例如鎘最容易被作物給吸收，即使累積濃度較高時，植物外觀也看不出受毒害的徵狀，但其濃度卻足以威脅到人體或動物的健康(許，2011)。在某些可以累積高量重金屬濃度的植物種類，其統稱為重金屬富集植物(hyperaccumulator)(Van Der Ent *et al.*, 2013)。然而，重金屬富集植物也與食用作物有所重疊，例如向日葵及許多十字花科植物(Belimov *et al.*, 2005; Turgut *et al.*, 2004; Xiong, 1998)。這些植物的特性有生長快速、根系能深植土壤、易收割、能夠容忍並累積多樣化重金屬等特性。因此為避免食用作物在累積了對人體健康有害的重金屬濃度後，其生長外觀卻無顯著的毒害症狀，進而流入市場對消費者健康造成威脅，土壤銅濃度、植體銅濃度及植體外表型態間的關聯性必須一同探討。

第一節 前人研究

一、銅在土壤中的來源

銅是一種天然存在的微量元素，存在於岩石、土壤、火山噴灰、植物及動物中(ATSDR, 2004)。銅在土壤中的來源可以分為天然及人為來源，在地殼中岩石中的平均濃度為 50 ppm，土壤中約為 20 ppm，海水為 20 ppb (Emsley and Emsley, 2001)。銅在農耕土壤常見的人為來源之一是為了控制病蟲害，含銅的殺蟲殺菌劑過量使用，導致銅在農業土壤表層(葡萄園)累積(Mackie *et al.*, 2012)。在歐洲，未受污染的土壤銅濃度在 14-29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之間，但長期施用含銅殺真菌劑的葡萄園土壤濃度在 31-251 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之間(Brun *et al.*, 1998)。臺灣除了殺蟲殺菌劑外，燃燒廢電纜、銅的冶煉及銅製品生產等廢水也是銅的污染來源(林和張，2006)。行政院農業委員會主管科技計畫報告(2016)也指出台灣桃園地區最嚴重的銅污染案例更高達 1140 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (附表 1)。

二、銅在土壤中的特性與生物有效性

在臺灣，銅被列為環境管制的八大重金屬之一。重金屬進入土壤後會發生離子

交換、吸附、氧化還原、水解、錯合、沉澱、溶解或被植物所吸收等物理化學反應，當重金屬經由植物吸收累積於植體中或因擴散移動至地下水時，人類或動物可能經由食物鏈之關係，而受到重金屬之毒害使健康受到影響(賴，2008)。在土壤中銅來源的型態主要包括水溶性、可交換性和複合性的次生礦物，如黏土、鐵及錳所構成的氫氧化合物，有機質、原生矽酸鹽礦物及碳酸鹽及磷酸鹽的共同沉澱物(Kabata-Pendias, 2010)。根據李(2003)將土壤重金屬型態分為下列幾項：

1、可交換型態(exchangeable fraction)

重金屬離子主要是被土壤黏粒、有機物質或非結晶礦物的負電荷靜電吸引力所吸附，屬於鍵結能較弱之部分，容易受到環境中離子強度改變而影響其吸脫附行為。

2、碳酸鹽聯結型態(carbonate fraction)

此型態為金屬離子與碳酸鹽類作用而結合，容易受到環境中 pH 值的改變而釋出。

3、鐵錳氧化物聯結型態(Fe-Mn oxide fraction)

重金屬離子與氧化物表面產生共價鍵或配位鍵而將重金屬牢牢吸附在土壤表面，鍵結能強，但是在低還原電位或低 pH 值環境下較不穩定。

4、有機物聯結型態(organic fraction)

重金屬與多種形式有機物形成鍵結，有機物以複合 (complex) 或螯合 (chelate) 作用將重金屬固定在有機分子內，此部份重金屬可溶性則要視與重金屬結合之有機物分子結構而定。在氧化條件下，有機物可能被破壞而釋放金屬離子。

5、殘餘物型態(residue fraction)

係指存在於土壤原生或次生礦物晶格中的重金屬而言，此部份重金屬除非破壞礦物晶格構造，否則難以釋出。

重金屬在不同性質的土壤中有不同的型態比例，對於生存在土壤中的動植物而言，重金屬型態的利用難易度分別是可溶性型態>可交換性型態>碳酸鹽聯結型態>鐵-錳氧化物聯結型態>有機物聯結型態>殘餘物型態。因此儘管土壤中銅的濃度約為 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，但植物可利用的重金屬型態大多是可溶解，易於交換或吸附的部分(李，2003)。經上述可以得知，由於總量的重金屬在土壤中有不同的型態，並且不同型態的重金屬可以被釋放至土壤溶液的能力也有高有低，植物根部吸收重金屬的來源即是土壤溶液，因此土壤重金屬全量並不等於生物可以完全利用的量，這個概念就稱為生物有效性(Bioavailability)，此一專有名詞在環境科學的定義是生

物在生理條件下通過脫附(desorption)土壤中的化合物含量，而使生物得以吸收利用 (Semple *et al.*, 2004)。本篇研究則特別指重金屬銅可以被植物吸收利用的含量。



三、植物銅的吸收、運移及累積

植物可藉由氣孔和根來吸收營養物質，其中植物所吸收之重金屬通常是以離子態存在於土壤溶液中或吸附於膠體上。重金屬由土壤輸送至植物根部主要的過程為：(1)根部攔截-植物根部的根毛因細胞壁上羧基和酚基脫氫之後帶負電而能吸附陽離子，因此可與土壤膠體上之陽離子直接交換，將膠體上之離子吸收至根部裡；(2)質流(mass flow)-植物吸收水分時，因蒸散作用使得水分會經由根部往莖、葉移動，土壤溶液中之重金屬同時亦往根內移動；(3)擴散作用-植物自土壤溶液中吸取營養離子後，這些離子濃度隨之降低，而高濃度之離子因擴散定律而往低濃度之處所移動，接著被植物所吸收(莊，2004)。細胞壁由纖維素、果膠及醣蛋白組成，並可作為特定的離子交換者，使銅以陽離子的型態吸附在根表面上(Allan and Jarrell, 1989)。銅的吸附及運移始由植物根部開始至木質部、韌皮部的導管和篩管，接著轉送到枝條(Ando *et al.*, 2013)。根細胞吸收銅的方式是通過不同的轉運蛋白來達成，目前發現的轉運蛋白有 copper transporter 1 (COPT1)、copper transporter 3 (COPT3)、copper transporter 5 (COPT5)、P-type ATP-ase 1 (PAA1)、P-type ATP-ase 2 (PAA2)及 copper-exporting ATPase / responsive-to-antagonist 1 / copper-transporting ATPase (RAN1)(Yruela, 2005)。與銅轉運蛋白相互作用的銅伴侶蛋白(Copper chaperones)，其位於細胞溶質，特性為可溶的低分子量金屬受體蛋白(metal receptor proteins)，在銅被轉運蛋白移入細胞後，會藉由銅伴侶蛋白運輸至所需的組織，或者將銅插入銅依賴性酶(Cu dependent proteins)的活性位點來進行生化反應，copper chaperones (CCH)、cytochrome c oxidase 17 (COX17)及 copper chaperone for SOD1 (CCS)皆屬於此類的金屬受體蛋白(Sancenón *et al.*, 2004)。銅的運輸除了轉運蛋白的共質體運輸外，也能藉由質外體的方式運輸，在銅以土壤溶液的形式被根吸收後，沿著細胞壁中的空隙從表皮、皮層、內皮層接著至木質部，直到卡氏帶後在繼續藉由共質體進行運輸(Adrees *et al.*, 2015)。銅在植物中的移動性不佳，因此與植物地上部相比，植物根部有最高的銅濃度，例如葡萄(*Vitis L.*)及玉米(*Zea mays L.*)(Benimeli *et al.*, 2010; Guan *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011)。作物的種類、品種及器官都會影響銅的

吸收與累積，例如綠豆兩個品種間的銅吸收及葉片累積能力不同(Ahmad *et al.*, 2008)。洋蔥(*Allium cepa* L.)和番茄(*Solanum lycopersicum* L.)之根莖葉吸收累積銅的能力不同(Badilla-Ohlbaum *et al.*, 2001)。在銅污染的農地上，作物銅累積的情形分別為洋蔥(*Allium cepa* L.)>大豆葉(*Glycine max* L.)>紫蘇葉(*Perilla frutescens* L.)≈辣椒(*Capsicum annuum* L.)>玉米粒(*Zea mays* L.)≈棗粒(*Zizyphus jujuba* M.)(Jung, 2008)。

四、銅對植物生長的影響

銅是一種過渡金屬，為生物組織中濃度非常低的必需微量元素，過高或過低都會造成植物生長的抑制。在植物對銅離子反應的假設上，劑量反應曲線顯示出植體乾重與植體地上部銅濃度之相對關係，當植體中銅濃度低於下限時，植物顯示銅缺乏的徵狀，並且隨著銅濃度降低使植物生長受到更嚴重的抑制，但是當植體中的銅濃度超過臨界上限時，植物則顯現銅毒害徵狀，植物必須處在合適的銅濃度範圍中才能獲得良好的生長和發育(Adrees *et al.*, 2015)。銅在植物細胞內的角色與鐵類似，銅參與了酵素的氧化還原，原理是藉由 Cu^+ 氧化為 Cu^{2+} 的可逆反應，如質體藍素，其參與光合作用光反應的電子傳遞過程(Marschner, 2011)。在許多植物種類中，缺乏銅的初始徵狀為產生暗綠色的葉子，並可能有壞死的斑點，壞死的斑點最初顯現在新葉的尖端，並沿著葉緣擴展至葉子基部，葉子也可能扭曲或畸形，穀類植物則顯現白化褪綠徵狀，並且葉尖端呈現滾筒狀捲曲，另外在極端嚴重的銅缺乏下，葉片可能提早掉落或造成花器不稔(Taiz *et al.*, 2015)。高濃度的銅也會造成植物褪綠現象，在這種生長條件下會使葉片的葉綠素含量減少，葉綠體和類囊體膜構造的改變或降解(Baszynski *et al.*, 1988; Pätsikkä *et al.*, 1998; Quartacci *et al.*, 2000)。銅的缺乏也會導致兩種重要的含銅酶—酚酶(phenolase)和漆酶(laccase)含量下降，而使木質素合成效率降低(Pandey, 2015)。高濃度的銅會對植物造成毒害，如小麥(*Triticum* L.)、綠豆(*Vigna radiate* L.)種子的發芽率隨著銅處理濃度的增加而下降(Gang *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2007; Verma *et al.*, 2011)。在養液中施用較高的銅會減少玉米(*Zea mays* L.)植物的根、芽及葉長(Benimeli *et al.*, 2010)。玉米(*Zea mays* L.)株高也會隨著銅濃度的增加而減少(Barbosa *et al.*, 2013)。小麥(*Triticum* L.)以相同濃度之銅、鋅及鎳處理後發現，枝條及根長對銅過量的敏感性較高(Gajewska and Skłodowska, 2010)。銅濃度過高也會造成葉片黃化的現象，如印度芥菜(*Brassica juncea* L.)、大

白菜(*Brassica rapa pekinensis*)及甘藍(*Brassica oleracea* L.)等皆有此現象(Ali *et al.*, 2015; Feigl *et al.*, 2013; Shahbaz *et al.*, 2010)。銅過量也會降低小麥(*Triticum* L.)和玉米(*Zea mays* L.)的根莖葉鮮重(Al-Hakimi and Hamada, 2011; Dresler *et al.*, 2014)。水稻(*Oryza sativa* L.)和玉米(*Zea mays* L.)籽粒的產量也因銅過量因而下降(Barbosa *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2006)。

第二節 材料與方法

一、試驗土壤

根據行政院環境保護署資料統計，全國列管的重金屬污染農地總件數為 3742 件，其中銅污染又占總件數最高的比例，為 77.5%(圖 1)。重金屬污染件數最高的縣市為彰化縣和桃園市，分別佔有 49%和 48%。本章盆栽試驗使用桃園市之田土，在第三章之現地試驗以彰化縣之田土作為試驗材料。採集表土經風乾磨碎後以 2 mm 篩網過篩去除雜物和有機質，後續進行土壤性質分析。

二、土壤理化性質分析

(一) 土壤粒徑分析

土壤樣本乾重(W)，一般土壤採用 50 g(砂土則用 100 g)，置於 1 L 量筒中，加純水 200 mL 充分攪拌，再加入 10 mL 5% 偏磷酸鈉(NaPO_3)₆ 水溶液後加純水至體積約 650 mL 刻度之間，以電動土壤攪拌器攪拌 10 分鐘並確認土樣與水溶液均勻混合。將攪拌器以純水沖洗懸濁液至燒杯中，並加純水至 1 L。以攪拌槳上下攪動 20 次後，待 20 秒液面平穩時，輕放入土壤比重計與溫度計，待 40 秒時記錄比重(P_s)與溫度讀值，此為黏粒及粉粒含量之合量。重新上下攪動，靜置 2 小時後以相同方法測定比重與溫度讀值，此為黏粒含量。同時量測未添加土壤之讀值作為空白樣本。比重計讀值校正方法有 1. 空白校正，扣除每 1000 mL 純水中含 10 mL 偏磷酸鈉溶液之比重計讀數；2. 溫度校正，每次測定比重時，應同時測定懸液之溫度，如高於 19.4°C，每增高 1°C，比重計之讀數應加 0.3，如低於 19.4°C，每減低 1°C 應減 0.3，校正後之讀數為 P'_s 、 P'_c 。以下式求得三種土壤質地之百分比：

$$\text{砂粒}\% = 100\% - (P'_s/W) \times 100\%$$

$$\text{黏粒}\% = (P'_c/W) \times 100\%$$



粉粒% = 100% - (砂粒% + 黏粒%)

(二) 有機質含量

本試驗的土壤須再以 0.5 mm 標準篩網過篩。供試樣本約 20 g 置於坩鍋，並以 105°C 2 小時去除水分記錄乾重(A)，在高溫爐內以 375°C 加熱灰化四小時後，灰分置於乾燥箱待其冷卻並秤重(B)，計算公式：有機質含量(%) = B / A × 100%

(三) pH 值

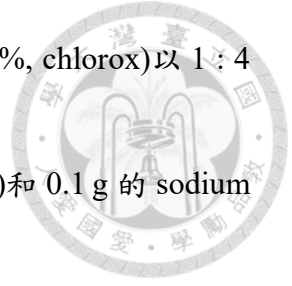
本試驗的土壤須再以 0.5 mm 標準篩網過篩。取 20 g 供試樣本置於 50mL 離心管，加入 20mL 去離子水充分混勻，將離心管置於試管架上後，再水平放置於水震盪器，於 25°C 下以 200 rpm 震盪 30 分鐘。靜置懸液 1 小時，以 pH 計測定。

(四) 陽離子交換容量

本試驗的土壤須以 0.5 mm 標準篩網過篩。實驗原理是利用銨離子交換土壤中的陽離子，再以呈色法定量交換出的銨離子濃度，便可回推土樣的陽離子交換容量。取 1 g 供試樣本置於 15 mL 離心管，加入 10 mL 之 1 M NH₄OAc pH 7.0 水溶液充分混勻，再於 25°C 下以震盪器 200 rpm 震盪 1 小時。震盪後的樣本以 5390 xg 離心 10 分鐘後移除丟棄上清液，接著加入 10 mL 75%酒精使之與土樣混合均勻，並再次離心將上清液丟棄，此步驟重複三次。後續要以 1 M MgCl₂ 水溶液將土樣中的 NH₄OAc 置換出來，加入 MgCl₂ 10mL 使之與土樣混勻，離心後蒐集置換液，此步驟重複兩次。加入去離子水定量置換液至 50 mL。

置換液內的銨濃度，以靛藍法(Indophenol blue)法測定，原理是銨離子與酚在適當氧化情況下會形成藍色的 Indophenol 化合物。以硫酸銨(NH₄)₂SO₄ 配置濃度為 0、15.625、31.25、62.5、125、250、500 及 1000 μM 等九個點的 NH₄⁺之標準品。標準品與樣本皆定量 1 mL 至離心管中，接著加入 40 μL 的 0.1% phenol solution 及 40 μL 的 0.005% nitroferricyanide solution、40 μL oxidizing solution，混合均勻後放置 1 小時，接著取 100 μL 以分光光度計(630 nm)測定吸光值。以標準品之吸光值製作檢量線並計算銨離子濃度，銨離子濃度回乘稀釋濃度及除以樣本乾重後即為土壤陽離子交換能力。藥劑配置如下：

1. Phenol solution：0.5 g 的 phenol(C₆H₅OH)溶於 95%酒精定量至體積 5 mL。
2. Nitroferricyanide solution：0.025 g 的 sodium nitroferricyanide(Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O)溶於去離子水定量至 5 mL。



3. Oxidizing solution : Alkaline complexing reagent 和漂白水(6.25%, chlorox)以 1 : 4 的比例配成。

4. Alkaline complexing reagent : 2 g 的 trisodium citrate($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)和 0.1 g 的 sodium hydroxide(NaOH)溶於去離子水定量至 10 ml。

(五) 土壤銅全量分析

本試驗的土壤須再以 0.149 mm 標準篩網過篩。取 1 g 供試樣本置於玻璃消化管中，加 7 mL 的鹽酸(32% hydrochloric acid, Emsure for analysis, Merck, Jerman)及 2.3 mL 的硝酸(65% nitric acid, Emsure for analysis, Merck, Jerman)靜置 10 小時。接著加熱溶液至王水沸點 108°C 2 小時。冷卻後加入去離子水定量至 33 mL，接著以針筒濾膜(promax syringe filter, 25 mm $0.45\ \mu\text{m}$ pes, DIKMA)過濾萃取液至 15 mL 塑膠離心管。以感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively couple plasma optical emission(ICP – OES) Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV)測定土壤銅濃度。

(六) 品保品管

各項銅濃度分析項目，測定過程包括空白、重複及標準樣品，重複樣品相對差異百分比須介於 $100 \pm 20\%$ 之間。以土壤標準品(SRM 2711a - Montana II soil, NIST, U.S.A.)確認回收率，回收率須介於 $100 \pm 20\%$ 之間，以確保樣本處理、分析技術及儀器系統功能正常。

三、土壤人工添加銅處理

(一) 硫酸銅溶液添加量

為了能控制添加硫酸銅水溶液後的土壤銅濃度，因此利用添加各種濃度的硫酸銅水溶液至土壤中，且建立添加之硫酸銅濃度與土壤中銅累積之迴歸線。後續便能以此迴歸線為依據，製備特定濃度銅污染之土壤。建構方法是分別澆灌 500 mL 之 100、200、300、400、500、600、700、800、900、1000、2000、3000、4000 及 $5000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硫酸銅水溶液於 $200\ \text{cm}^3$ 的土壤中進行污染，污染後的土壤銅濃度與添加的硫酸銅水溶液濃度以線性迴歸分析(圖 2)，得到土壤添加硫酸銅水溶液後的銅濃度預估公式，依據此公式決定硫酸銅溶液的添加量。

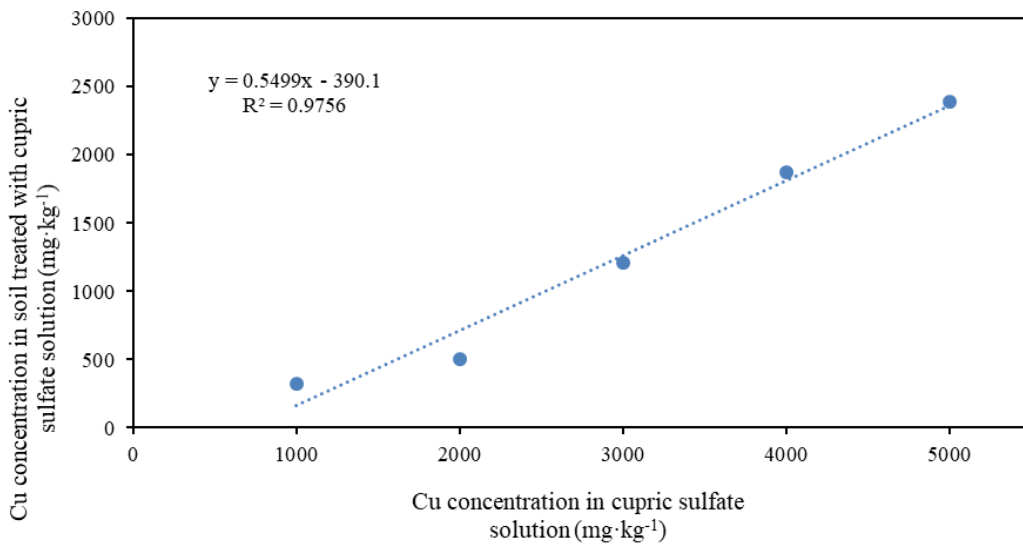
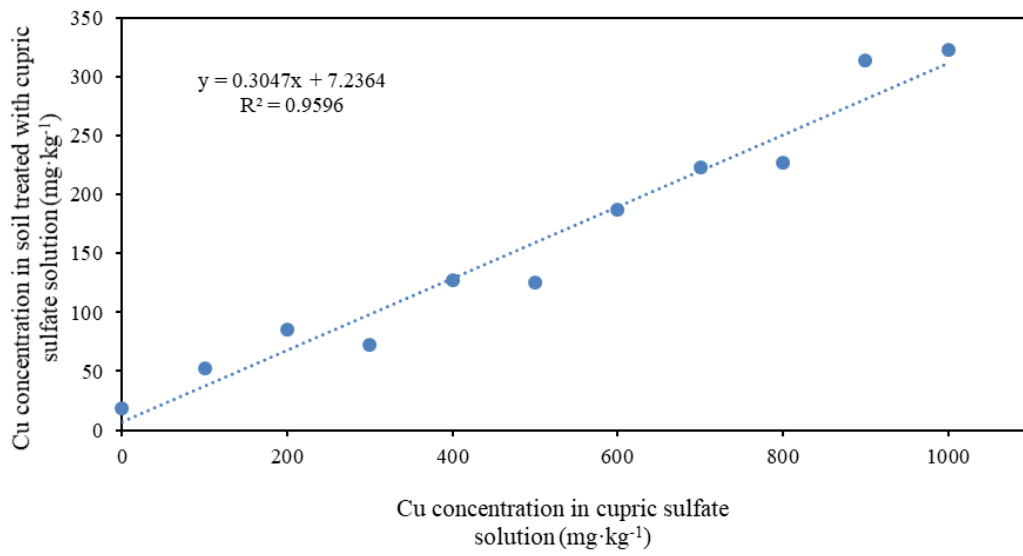


圖 2. 硫酸銅溶液濃度與經硫酸銅溶液處理之土壤銅濃度迴歸分析

Fig. 2. Regression analysis of cupric sulfate solution concentration and soil copper concentration in soil treated with cupric sulfate solution (A) cupric sulfate solution 0-1000 mg·kg⁻¹ (B) cupric sulfate solution 1000-5000 mg·kg⁻¹



(二) 添加方法

清除供試土壤內的雜物及有機質，在破碎土塊後裝入 5 吋盆。本試驗將土壤分為 5 種銅濃度，分別為 0 (對照組)、120、460、800 及 1140 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，依據上述檢量線之迴歸公式 (圖 2)，可知須加入硫酸銅水溶液濃度分別為 0、370、1546、2164 及 2783 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。將 5 種銅濃度每盆澆灌 500 mL 上述硫酸銅水溶液，並放置無孔洞之外盆避免溶液滲漏，靜置 16 小時使土壤完全吸收硫酸銅水溶液。風乾後蒐集相同添加濃度之盆土並確實混合均勻。

四、盆栽試驗

(一) 作物選擇

盆栽試驗的作物選擇臺灣農民經常種植的葉菜類，來探討市面上的葉菜類在種植於銅污染土壤是否會有重金屬超量而危害國人健康安全的疑慮。本試驗選用蕹菜(*Ipomoea aquatic* F. ‘白梗青葉種’)和白莧(*Amaranthus inamoenus* W. ‘白莧 53 號’)在夏季種植，另使用小白菜(*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis* ‘四季小白菜’)和茼蒿(*Chrysanthemum coronarium* L.)在冬季種植。除了白莧訂購自農友種苗股份有限公司外，蕹菜、小白菜及茼蒿均購自新合成種子行(台北)。

(二) 土壤施肥

按照中華肥料協會(2005)之作物施肥手冊葉菜類建議施肥量，換算為每盆所需肥料量。氮磷鉀三要素以尿素 480 mg、過磷酸鈣 734 mg 及氯化鉀 306 mg 提供。將肥料以水溶液的方式加入土壤中混合均勻，風乾後裝入 5 吋盆備用。

(三) 栽培

四種葉菜類中，蕹菜及茼蒿在播種時需要進行種子預措。方法如下，初步挑選飽滿無外傷之種子，清洗後置入 50 mL 離心管中加水浸泡 8-10 小時，恆溫 25°C，待種子均勻吸收水分些微腫裂後即可播種。種子皆均勻撒在盆土上，蕹菜和茼蒿播入土下 1 公分，小白菜和白莧則薄覆一層土後澆水至盆土濕透。四種葉菜類種子於發芽第三天和第五天進行間拔，間拔的原則為疏去極端大小的幼苗，並使幼苗生長空間不致過於擁擠。為避免銅處理濃度過高的葉菜因生長不良，而造成後續分析樣本重量不足，因此每盆留 2-3 株。

本試驗於臺灣大學生物資源暨農學院附設農業試驗場園藝分場(台北)進行，盆



栽的擺放採完全隨機設計，5 個銅濃度處理皆為 6 重複，每重複為 1 盆。蘿菜和白莧在 2017 年 6-7 月及 9-10 月進行兩次試驗；小白菜和茼蒿在 2017 及 2018 的 2-3 月進行兩次試驗，每次試驗為期 28 天。

(四) 紀錄

植株生長情形在第 28 天採收前拍照記錄。株高於間拔後每 7 天記錄 1 次，將植株葉片豎直後，量測自植株底部至最高豎直葉片尖端作為株高長度。為避免採收後蒸散作用的持續進行，因此地上部鮮重在植體採收後立刻秤重。

(五) 植體前處理

地上部植體採收後，先以自來水沖洗乾淨後再去離子水潤洗 1 次，植體陰乾後裝入牛皮紙信封袋以烘箱 60°C 烘乾(約 72 小時)，之後以研鉢磨碎植體並裝袋保存於防潮箱備用。

(六) 植體銅濃度分析

取 0.1 g 磨碎之乾燥植體裝入高壓消化瓶(xpress vessel replacement, 55 mL, CEM, U.S.A.)，加入 5 mL HNO₃(65% nitric acid, Tracepur for analysis, Merck, Jerman)及 2 mL H₂O₂(30% hydrogen peroxide, Suprapur for analysis, Merck, Jerman)，置入微波消化爐(Mars 5, CEM, U.S.A.)以 165°C 消化 30 分鐘，消化完畢檢查是否消化完全無殘體，冷卻後裝入 50 mL 離心管，以去離子水定量至 20 mL，再以針筒濾膜(promax syringe filter, 25 mm 0.45 μm pes, DIKMA)過濾消化液。以感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP - OES, Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV)測定植體銅濃度。

(七) 品保品管

各項銅濃度分析項目，測定過程包括空白、重複及標準樣品，重複樣品相對差異百分比須介於 100 ± 20% 之間。以植體標準品(SRM 1573a - Tomato Leaves, NIST, U.S.A.)確認回收率，回收率須介於 100 ± 20% 之間，以確保樣本處理、分析技術及儀器系統功能正常。

(八) 統計分析

統計分析的目的是為了瞭解不同土壤銅濃度處理對作物株高、鮮重及植體銅濃度造成的差異性，並且為了避免試驗重複數中的離群值造成統計上的誤差，以盒鬚圖(Boxplot)找出離群值是經常應用於生物統計相關的方法(Frigge *et al.*, 1989; Sun *et al.*, 2010)。以臺灣大學雲端共享軟體 SPSS Statistics 17.0 的盒鬚圖功能找出試驗

重複數中的離群值並剔除，後續再使用 CoStat 6.4 分析軟體進行數據分析，以 ANOVA 之 LSD(Least significant difference)，顯著差異水準均以 $p=0.05$ 為基準。



第三節 結果與討論

一、土壤理化性質

試驗土壤之物理化學性質列於(表 1)。土壤質地分類屬於坩質黏土，砂粒、坩粒及黏粒分別為 5.42%、52.60%及 41.98%；pH 值 5.84；有機質 3.91%；陽離子交換能力 $133 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ；土壤銅濃度 $24.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本試驗土壤母質為砂岩洪積層，為中質地排水良好紅壤，土壤分類為極育土和氧化物土(行政院農業委員會，2018)。紅壤的成因為近百萬年來經高溫多雨，乾濕循環交替之條件下，使土壤中之物質淋洗殆盡，僅剩大部份為鋁氧化物和鐵氧化物者，是臺灣最古老的土壤。紅壤土層深厚，一般在 2-5 m，有時厚達 20-30 m 者亦有。此類土壤構造明顯，通氣和排水良好，物理性質絕佳，唯土壤呈強酸性，肥力差，黏性和可塑性佳(行政院環境保護署，2003)。

二、人工添加硫酸銅溶液之土壤銅濃度在四次盆栽試驗後無明顯差異

為了觀察不同的銅濃度對植體造成之影響，本試驗將土壤銅濃度規劃為五個等級，濃度平均的由低至高。隨著試驗土壤添加的硫酸銅水溶液濃度由 0、370、1546、2164 及 $2783 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的增加，土壤銅濃度實際測值也觀察到由 25.3、78、272、340 及 $479 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的上升，然而實際量測土壤銅濃度的數值，與利用迴歸線推測出的預測值仍然有差異，預測值分別為 24.1、120、460、800 及 $1140 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，實際測值皆小於預測值，可見預測值會略為高估實際值(表 2)。在土壤銅濃度實際值中的 272、340 及 $479 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 已經超過食用作物農地的銅濃度監測($120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)及管制($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)標準(行政院環境保護署，2018)，由於土壤銅全量不等於植體吸收量，因此本試驗在超過銅的監測($120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)及管制($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)標準下種植之作物，在經檢測植體銅濃度，可知是否超過人體每日建議攝取銅含量，以了解種植於銅污染土壤之作物是否符合食用安全，並提供法規修訂之參考。本試驗硫酸銅溶液處理後的土壤共經過 4 次盆栽試驗的使用，每次作物栽培結束後，同樣銅濃度等級的土壤被回收並混合均勻，並在每次盆栽試驗栽培前量測土壤銅濃度。

表 1. 盆栽試驗土壤基本物理化學性質

Table 1. Basic physicochemical properties of soil in pot experiment

| Soil property | Value |
|---|------------|
| Texture | silty clay |
| Sand (%) | 5.42 |
| Silt (%) | 52.60 |
| Clay (%) | 41.98 |
| pH | 5.84 |
| Organic matter (w/w %) | 3.91 |
| Cation exchange capacity (cmol·kg ⁻¹) | 133 |
| Copper in soil (mg·kg ⁻¹) | 24.12 |

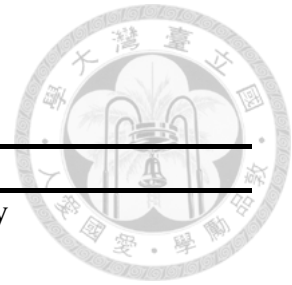


表 2. 硫酸銅溶液處理後之土壤銅濃度

Table 2. Soil Cu concentration after treatment with copper sulfate solution

| | | | | | |
|--|------|-----|------|------|------|
| CuSO ₄ solution concentration (mg·L ⁻¹) | 0 | 370 | 1546 | 2164 | 2783 |
| Expected soil concentration (mg·kg ⁻¹) | 24.1 | 120 | 460 | 800 | 1140 |
| Observed soil concentration (mg·kg ⁻¹) | 25.3 | 78 | 272 | 340 | 479 |

表 3. 盆栽試驗期間之土壤銅濃度

Table 3. Soil Cu concentration during pot experiment

| (mg·kg ⁻¹) Number of experiment | Soil Cu concentration level* | | | | |
|---|------------------------------|----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | 17 | 78 | 272 | 340 | 479 |
| 2 | 12 | 81 | 294 | 352 | 518 |
| 3 | 23 | 80 | 251 | 296 | 409 |
| 4 | 30 | 86 | 296 | 367 | 484 |

*本試驗將盆栽土壤銅濃度分為五個等級，每次的盆栽試驗前量測土壤銅濃度

*This experiment divides the Cu concentration of potted soil into five grades, and measures the copper concentration of soil before each pot experiment

盆栽試驗期間之土壤銅濃度範圍結果顯示，經過 4 次的盆栽試驗，同樣等級的土壤銅濃度範圍差異不大(表 3)。此結果可能就是由於本試驗所用之土壤為粉質黏土，其中黏土佔總比例 41.98% (表 1)。已知土壤中銅的活動及交換作用較低，易被有機質及黏土礦物所吸附，且與鐵錳氧化物有良好之親和力，因此銅於黏質土中不易向下移動(郭，1997)。

三、四種作物之生長指標隨著銅處理濃度的增加而下降

本試驗所選用的蕹菜(*Ipomoea aquatic* F.)、白莧(*Amaranthus inamoenus* W.)、小白菜(*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*)及茼蒿(*Chrysanthemum coronarium* L.)皆為臺灣重要的經濟食用作物，生長強健易栽培，發芽至採收需 23~35 天 (郭，1995；林，1995；劉和林，1995；王和王，1995)。另外由於在第三章的現地試驗情況，銅污染之農地上栽種的主要作物為水稻，雖有其它種類蔬菜，但不是每個採樣點都有蔬菜或蔬菜種類不一，因此為使研究更加全面完整，選擇上述四種臺灣重要的經濟食用葉菜進行盆栽試驗。盆栽試驗可控制許多會造成實驗誤差的變因，如光線、水分及溫度，更重要的是土壤銅的均一性。土壤中的重金屬濃度隨著與污染源的距離增加而減少，主要受水分運動和地形控制(Jung, 2008)。由於臺灣農地被重金屬污染的主要原因為灌溉水，在農田的入水口及排水口土壤是銅濃度最高的區域，因此會造成土壤銅濃度不均進而降低試驗結果的準確性，然而盆栽試驗的設計則可避免上述之情況。所有生物體在其生命週期中，都有不同的生長階段，當給予適當的條件，則會造成尺寸、型態或數量的變化，是生命最重要的現象(Hunt, 2012)。因此本試驗以外表型態、株高及鮮重來調查銅對作物造成的生長影響，並與植體銅濃度共同討論，釐清作物於銅污染種植之作物食用安全性。

(一) 外表型態

以五個不同的銅濃度處理四種作物第 28 天之外表型態之結果表明，不同濃度銅處理的植株型態差異明顯，皆呈現隨著土壤銅濃度的增加而導致植株生長受阻的趨勢(圖 3-6)。蕹菜及白莧兩批次的試驗結果相似，在等級 2 的銅濃度處理下植株生長情形最佳，後面接續為等級 1、3、4 及 5，這個結果可能是由於銅本來就是生物所需的微量元素，而等級 2 的銅濃度剛好是適合作物生長的範圍，因此有施肥的效果。小白菜和茼蒿於 2018 年的結果同樣與蕹菜和白莧相似，然而在 2017 年

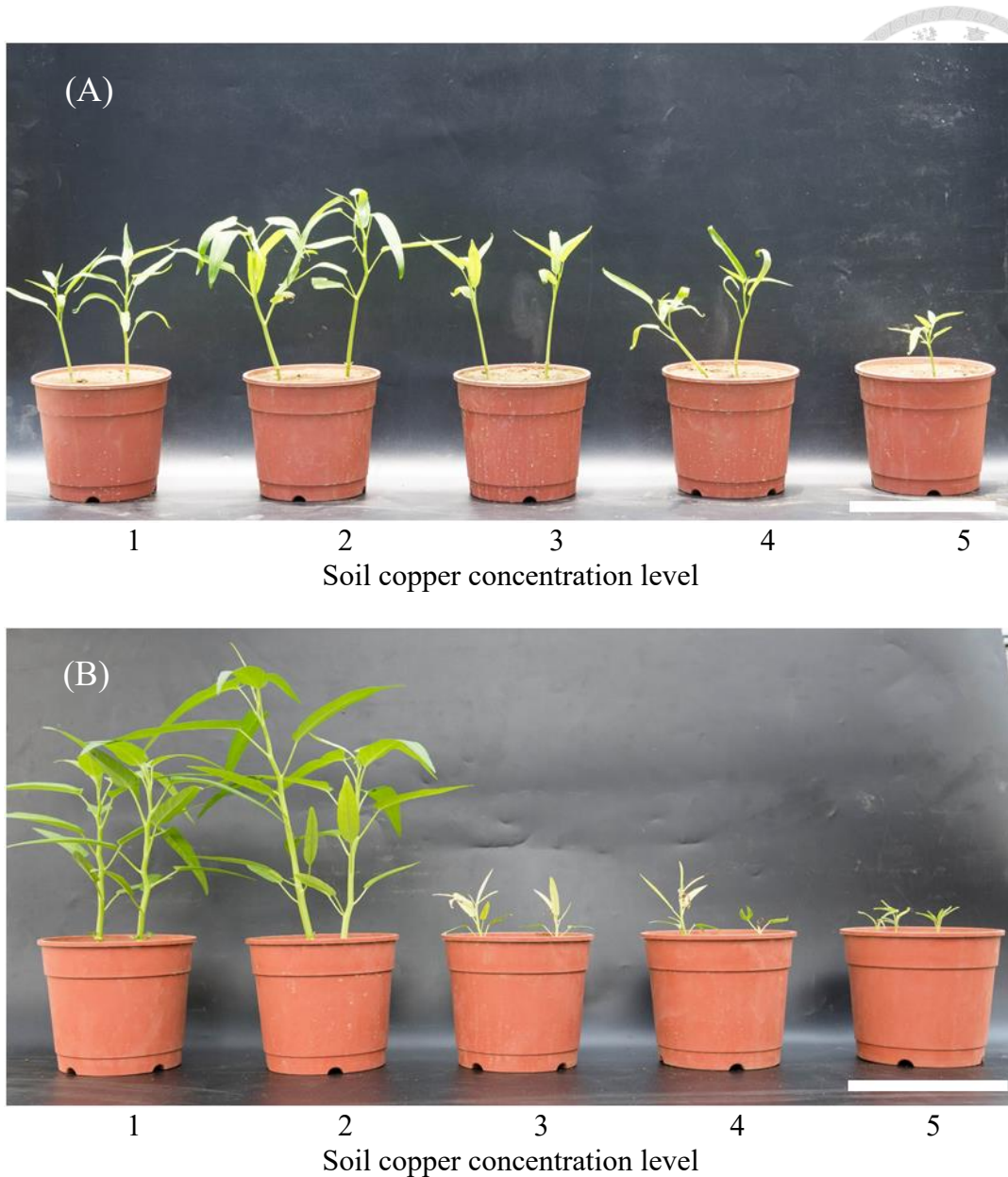


圖 3. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形

Fig. 3. Growth of water spinach in soil with different copper concentrations for 28 days. During the test period (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. Six replications were used for each treatment, and this picture is one of the six replication. The scale is equal to 15 cm. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively



圖 4. 白莧種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形

Fig. 4. Growth of amaranth in soil with different copper concentrations for 28 days. During the test period (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. Six replications were used for each treatment, and this picture is one of the six replication. The scale is equal to 15 cm. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively



圖 5. 小白菜種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形

Fig. 5. Growth of pakchoi in soil with different copper concentrations for 28 days. During the test period (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. six replications were used for each treatment, and this picture is one of the six replication. The scale is equal to 15 cm. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively

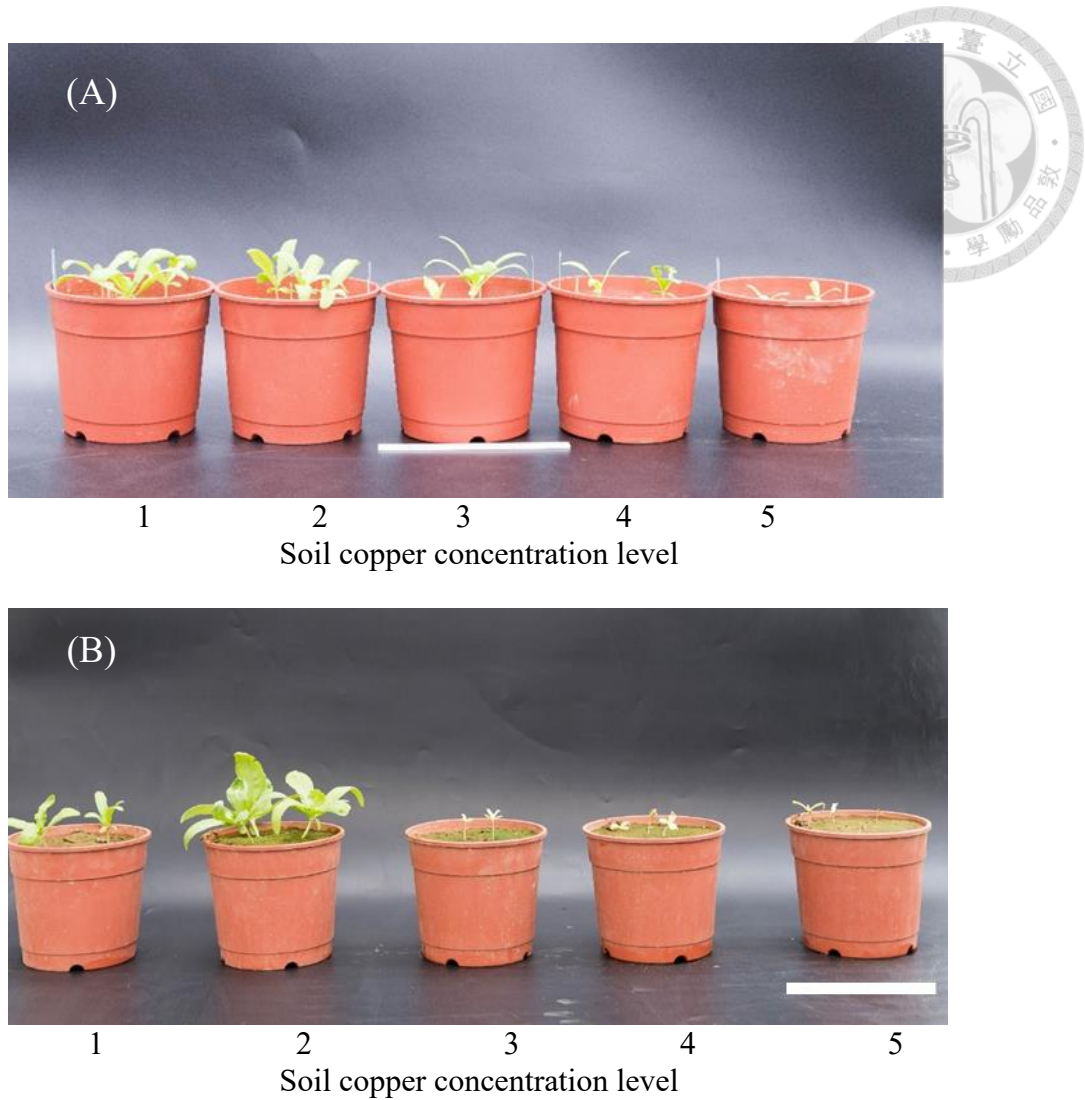


圖 6. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤 28 天生長情形

Fig. 6. Growth of garland chrysanthemum in soil with different copper concentrations for 28 days. During the test period (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. six replications were used for each treatment, and this picture is one of the six replication. The scale is equal to 15 cm. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively

試驗中，等級 2 銅濃度處理下小白菜和茼蒿生長情形則並未顯著的良好。盆栽試驗結束採收後可以發現，在等級 5 的銅處理下植株葉片與對照組相比有黃化及根長減少等情形。類似的結果在其它作物也有發現，甘藍(*Brassica oleracea* L.)以養液培養，加入 $\geq 2 \mu\text{M Cu}^{2+}$ 會使葉綠素下降(Ali *et al.*, 2015)。印度芥菜(*Brassica juncea* L.)以養液培養，加入 25 和 50 $\mu\text{M Cu}^{2+}$ 會造成褪綠及根長下降(Feigl *et al.*, 2013)。大白菜(*Brassica rapa pekinensis*)以養液培養，加入 1、2、5 及 10 $\mu\text{M Cu}^{2+}$ 會使葉綠體發育受阻(Shahbaz *et al.*, 2010)。綠豆(*Vigna radiate* L.)以水耕栽培加入 10、15、20 及 25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 後，其根重/植體重比會依序下降。小麥(*Triticum aestivum* L.)在裝有濾紙的培養皿中，加入 50、100、200、300、400 及 500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液後，根長顯著的減少(Gang *et al.*, 2013)。番茄(*Solanum lycopersicum* L.)及黃瓜(*Cucumis sativus* L.)以養液培養，加入 0-500 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 後，根長隨濃度的增加而下降(Işeri *et al.*, 2011)。

(二) 株高

為期二十八天的盆栽試驗期間，四種作物的株高呈現隨著土壤銅濃度的增加而導致降低的趨勢(圖 7-10)。

蕹菜在兩次的試驗中可以發現，土壤銅濃度處理等級 1 和 2 的作物株高，會隨著試驗時間而增加，然而等級 3、4 和 5 的作物株高的增加趨勢則趨於平緩，這表示高濃度的土壤銅濃度對作物株高造成的抑制效果，並且在種子發芽後第七天，即發現分別以高和低的土壤銅濃度處理下，其作物株高間就有顯著差異，這顯示銅對蕹菜株高的抑制在發芽後不久就表現，抑制效果持續到試驗結束的第二十八天；在土壤銅濃度處理對株高減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1 相比，試驗第二十八天株高減少的比例大約分別為 2017 年 6 至 7 月的 47%，以及同年 9 至 10 月的 80%(圖 7)。

白莧在 2017 年 6 至 7 月的試驗中，土壤銅濃度處理等級 4 和 5 的作物株高增加趨勢較低，同年 9 至 10 月的試驗為等級 3、4 和 5，由此可知若土壤銅濃度過高會降低作物的株高，銅對白莧株高的抑制在發芽後不久就表現，因為種子發芽後第七天，分別以高和低的土壤銅濃度處理下的作物株高間就有顯著差異；在土壤銅濃度處理對株高減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1 相比，試驗第二十八天株高減少的比例大約分別為 2017 年 6 至 7 月的 74%，以及同年 9 至

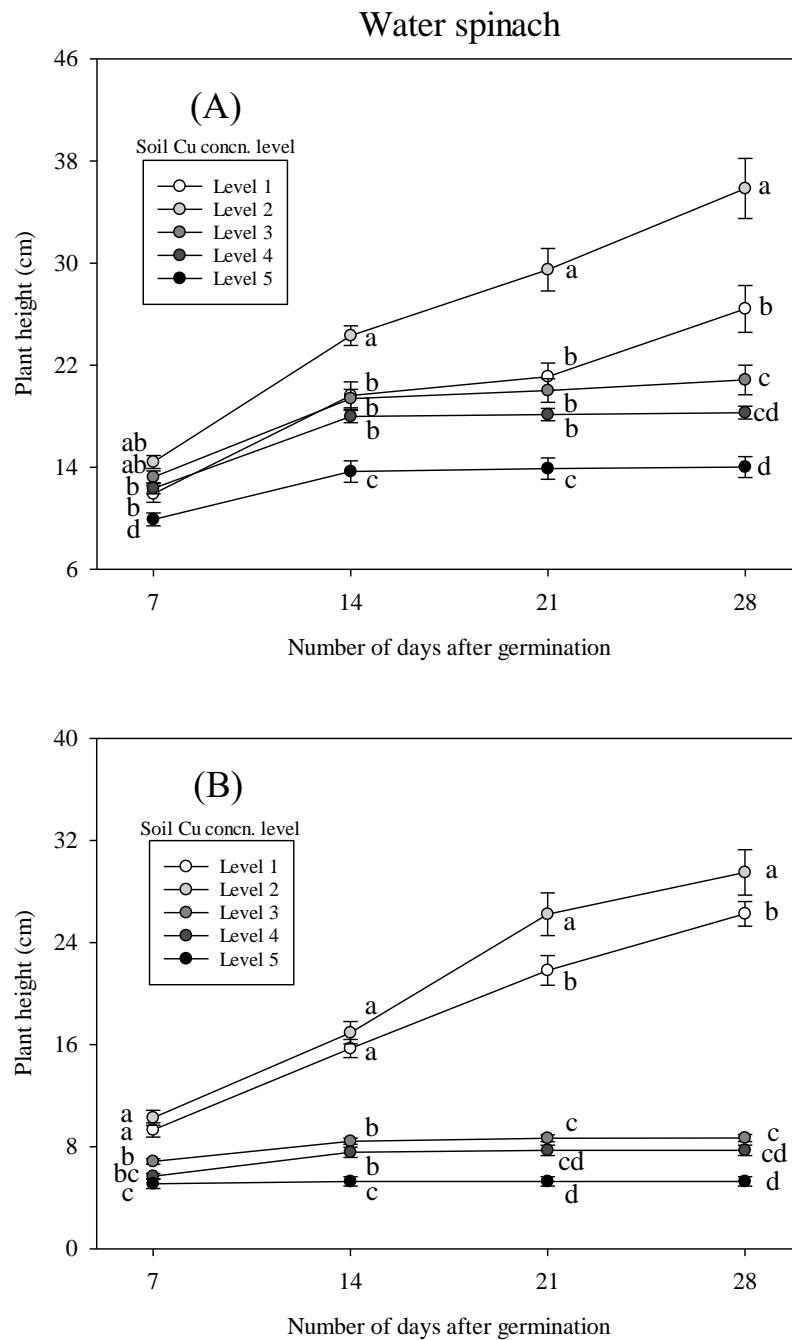


圖 7. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤之株高變化

Fig. 7. Effect of soil copper concentration on copper accumulation in the aerial part of water spinach. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters near error bars indicate that there are no significant differences between concentration levels on each time point at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

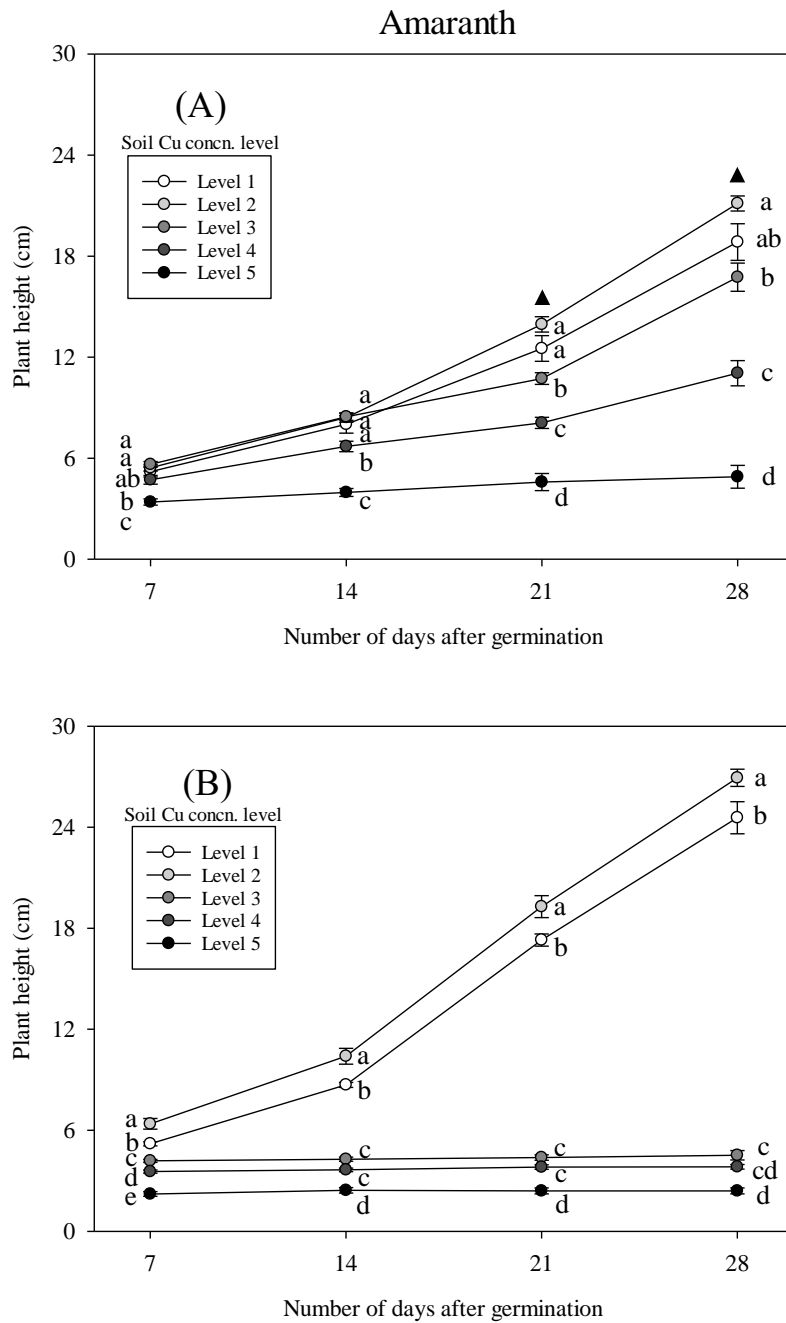


圖 8. 白莧種植於不同銅濃度土壤之株高變化

Fig. 8. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of amaranth. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). \blacktriangle : Delete outliers ($n=5$) using boxplot method. The same letters near error bars indicate that there are no significant differences between concentration levels on each time point at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

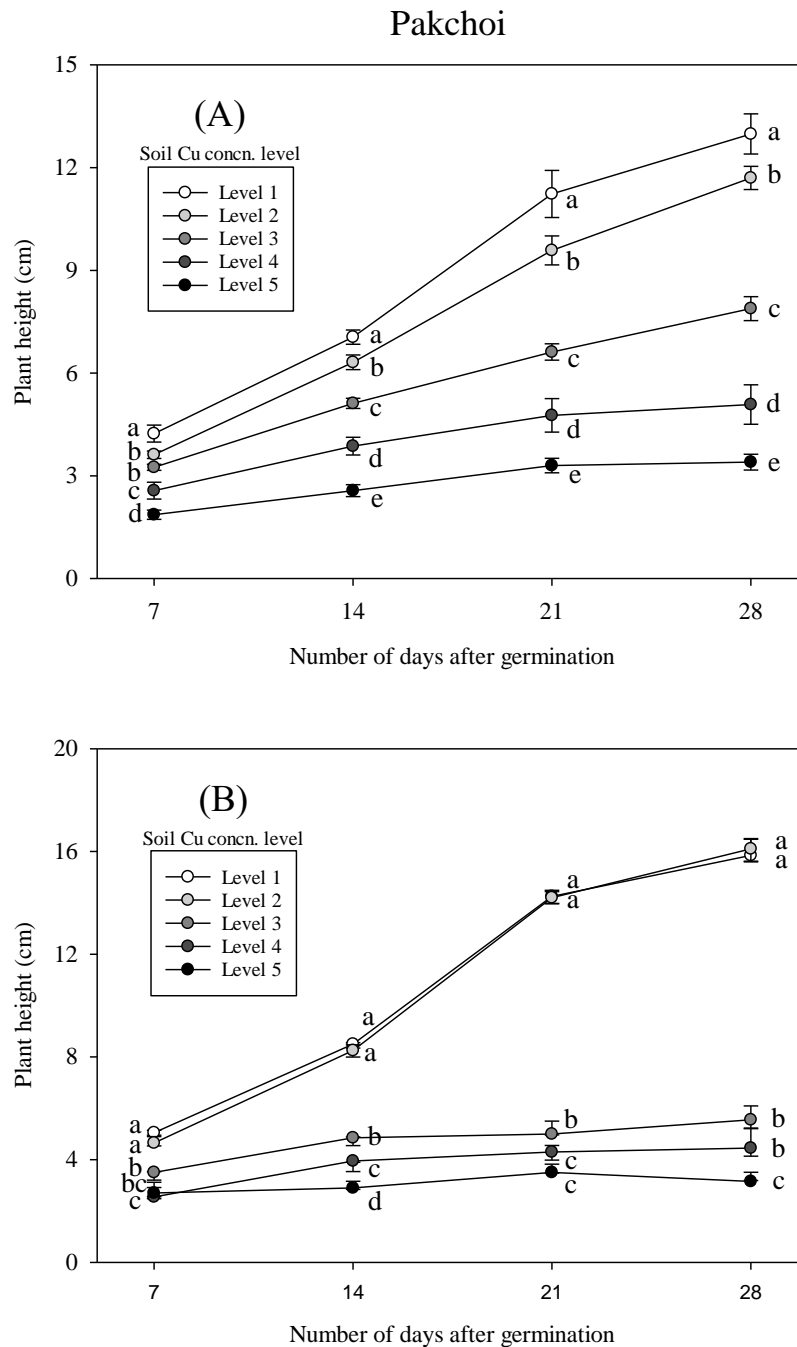


圖 9. 小白菜種植於不同銅濃度土壤之株高變化

Fig. 9. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of pakchoi. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters near error bars indicate that there are no significant differences between concentration levels on each time point at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) February to March 2017 (B) February to March. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

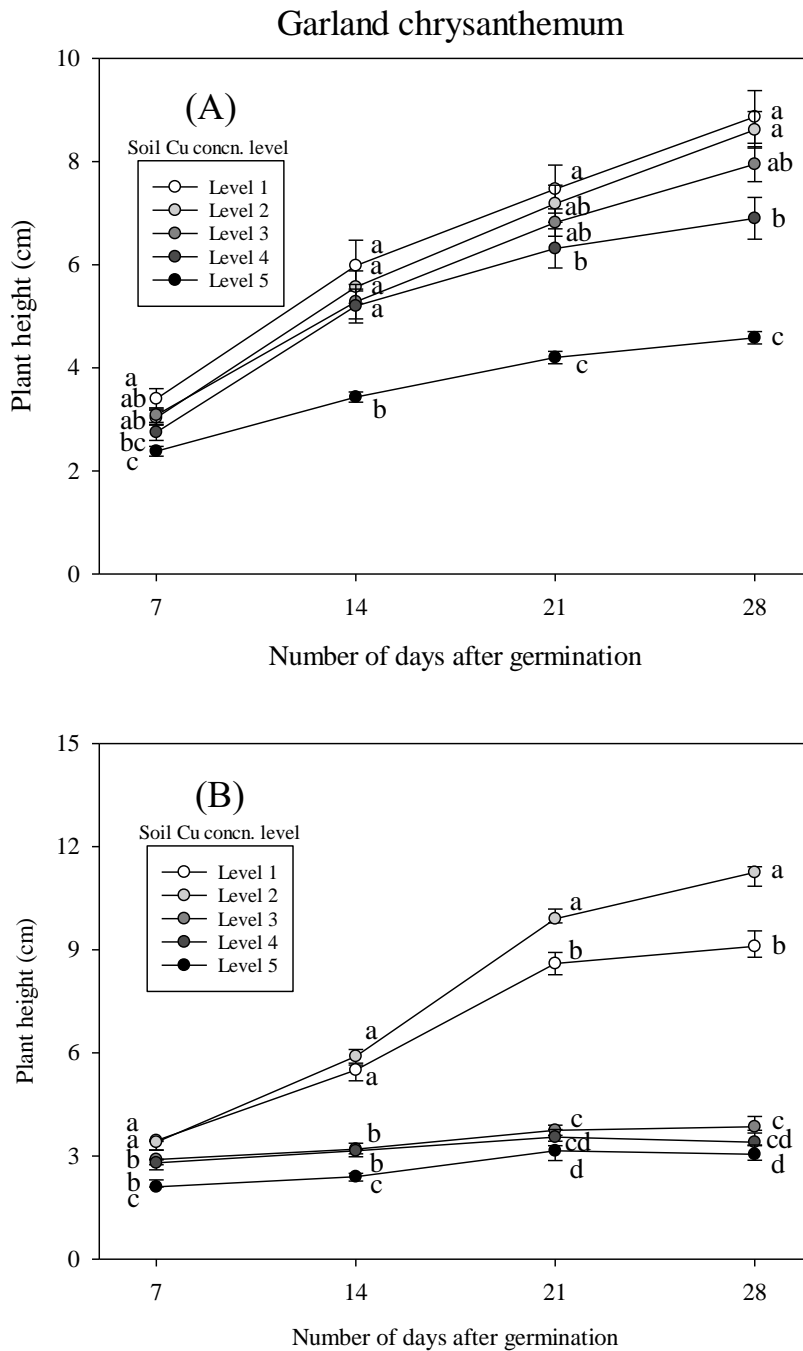
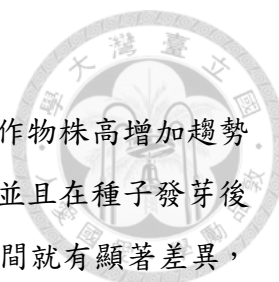


圖 10. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤之株高變化

Fig. 10. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of garland chrysanthemum. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters near error bars indicate that there are no significant differences between concentration levels on each time point at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively



10 月的 90%(圖 8)。

小白菜在兩次的試驗中，土壤銅濃度處理等級 3、4 和 5 的作物株高增加趨勢較低，這表示高濃度的土壤銅濃度對作物株高造成的抑制效果，並且在種子發芽後第七天，即發現分別以高和低的土壤銅濃度處理下，其作物株高間就有顯著差異，這顯示銅對薤菜株高的抑制在發芽後不久就表現；在土壤銅濃度處理對株高減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1 相比，試驗第二十八天株高減少的比例大約分別為 2017 年 2 至 3 月的 73%，以及 2018 年 2 至 3 月的 79%(圖 9)。

茼蒿在 2017 年 2 至 3 月的試驗中，土壤銅濃度處理等級 5 的作物株高增加趨勢較低，2018 年 2 至 3 月的試驗為等級 3、4 和 5，由此可知若土壤銅濃度過高會降低作物的株高，銅對茼蒿株高的抑制在發芽後不久就表現，因為種子發芽後第七天，分別以高和低的土壤銅濃度處理下的作物株高間就有顯著差異；在土壤銅濃度處理對株高減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1 相比，試驗第二十八天株高減少的比例大約分別為 2017 年 2 至 3 月的 48%，以及 2018 年 2 至 3 月的 66%(圖 10)。

與前人研究結果對照，玉米(*Zea mays* L.)在施用了 200、300、400、500 及 600 $\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 後會造成株高下降(Barbosa *et al.*, 2013)。小麥(*Triticum aestivum* L.)生長在 106-419 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 土壤中會造成株高下降(Cook *et al.*, 1997)。

(三) 鮮重

在二十八天的盆栽試驗結束後收穫四種作物，鮮重呈現隨著土壤銅濃度的增加而導致降低的趨勢(圖 11-14)。

薤菜在 2017 年 6 至 7 月的試驗中，以土壤銅濃度等級 2 處理的植體鮮重為顯著最高的，2017 年 9 至 10 月的試驗則是等級 1、2 處理的植體鮮重相近而無顯著差異，這可能是因為銅為植物所需的微量元素，銅濃度在一定範圍內有施肥的效果；兩次試驗在高的土壤銅濃度處理後結果相似，等級 3、4 和 5 處理的植體鮮重統計上無顯著差異，這代表以相對高的，並且一定的銅濃度範圍對土壤處理後，對植體鮮重的影響程度相似；在土壤銅濃度處理對鮮重減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1(C.K)相比，鮮重減少的比例大約分別為 2017 年 6 至 7 月的 77%，以及 2018 年 9 至 10 月的 98%(圖 11)。

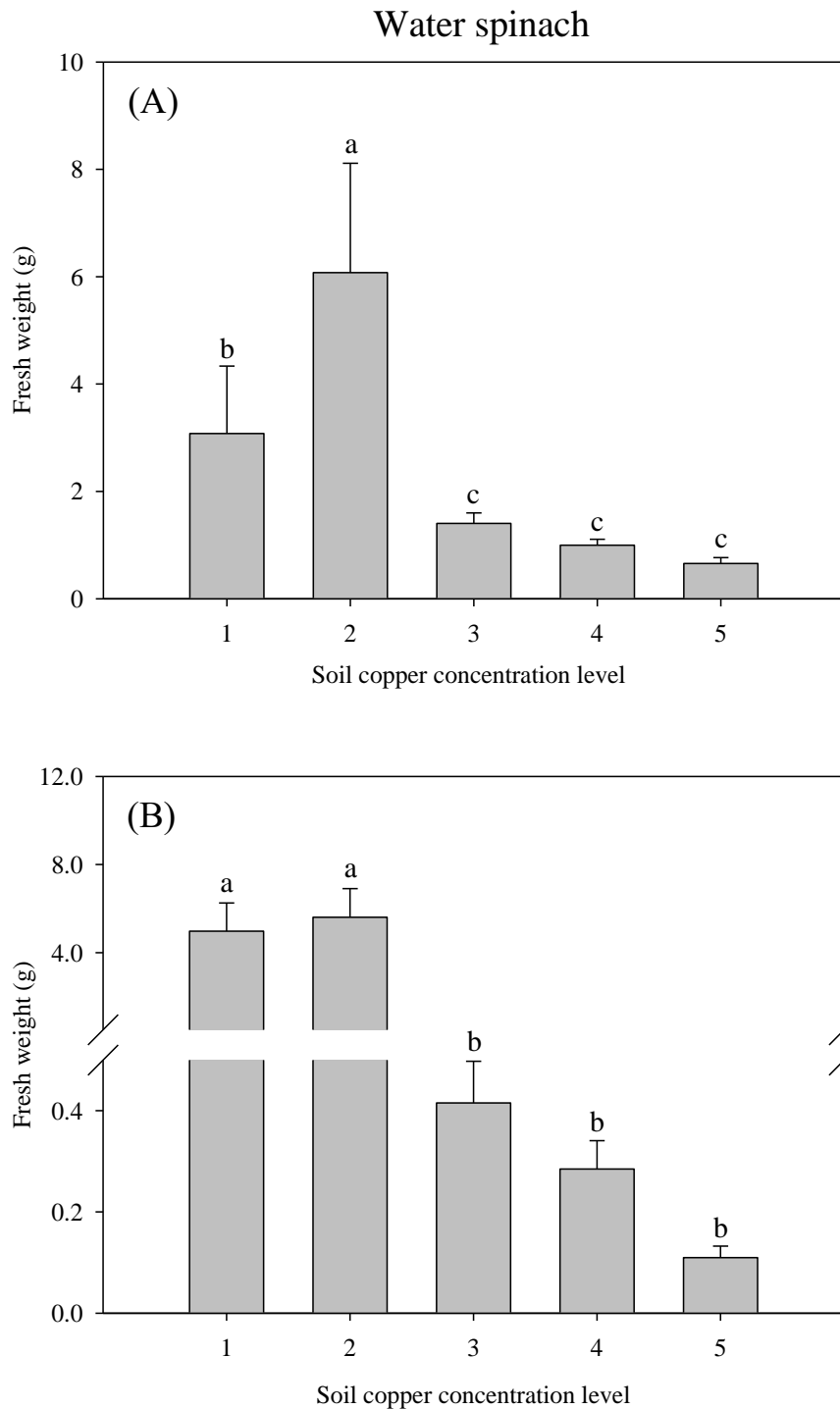


圖 11. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響

Fig. 11. Effect of soil copper concentration on fresh weight of water spinach. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

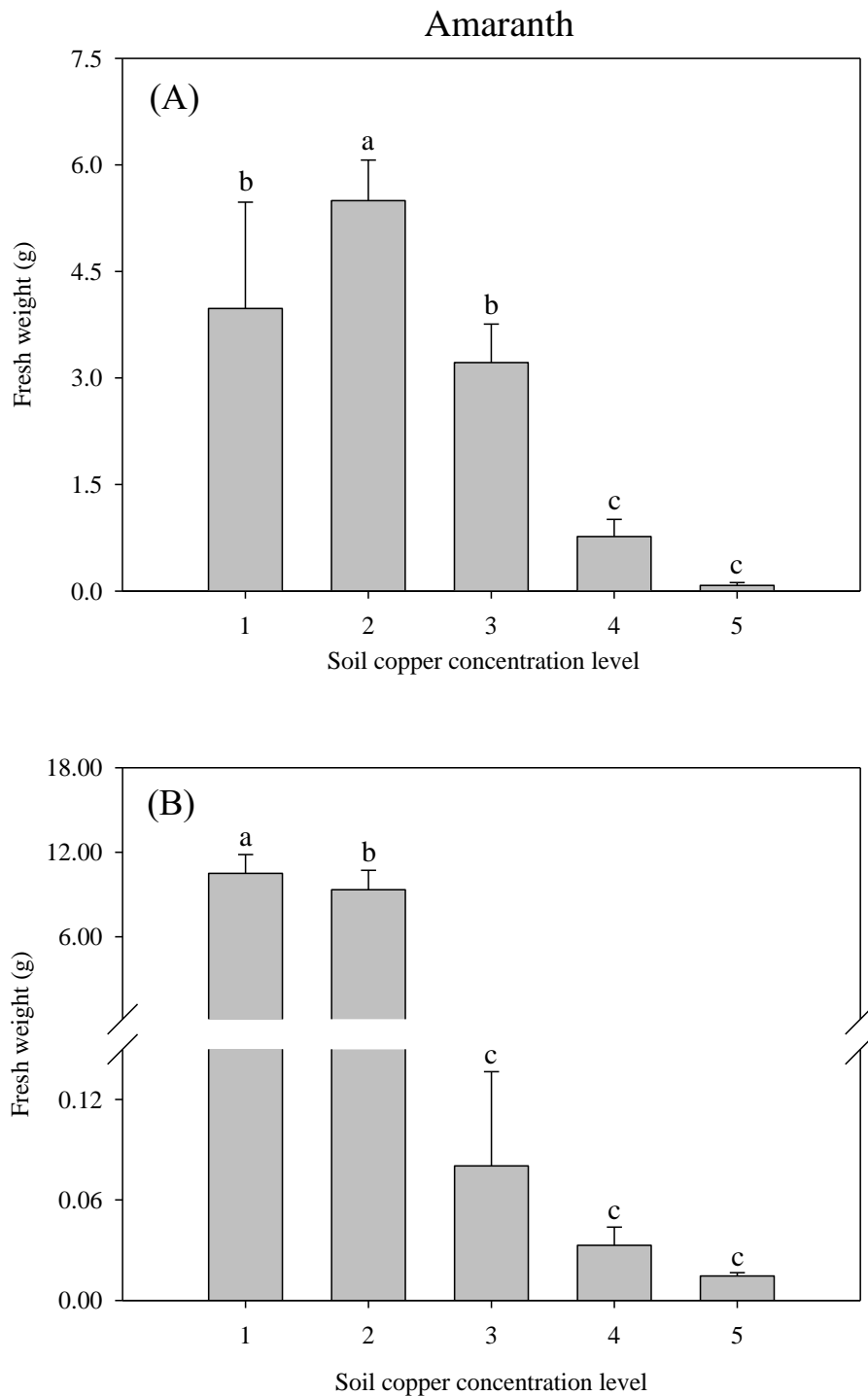


圖 12. 白莧種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響

Fig. 12. Effect of soil copper concentration on fresh weight of amaranth. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

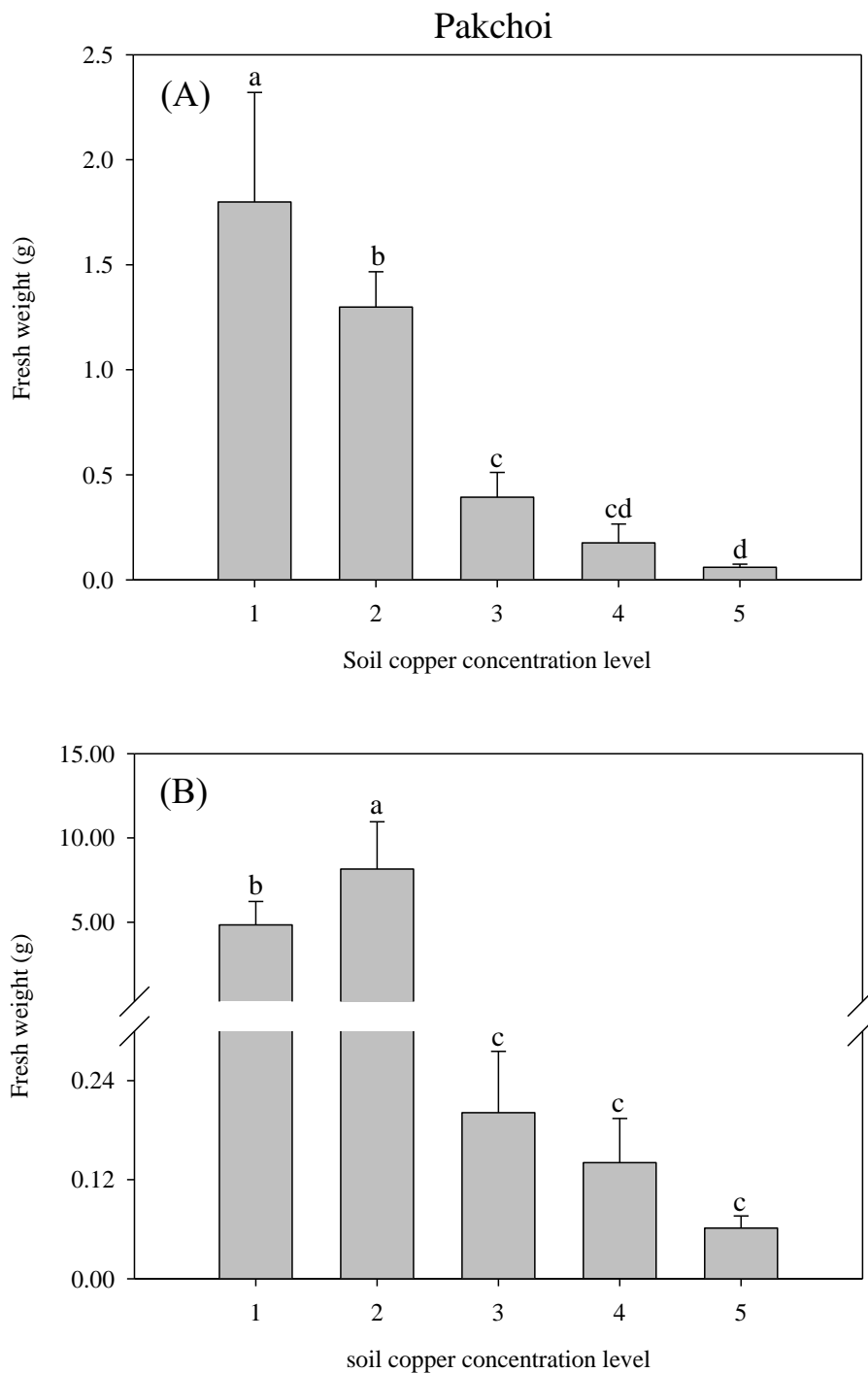
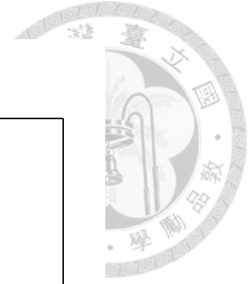


圖 13. 小白菜種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響

Fig. 13. Effect of soil copper concentration on fresh weight of pakchoi. The value are means \pm standard deviation (n=6). The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

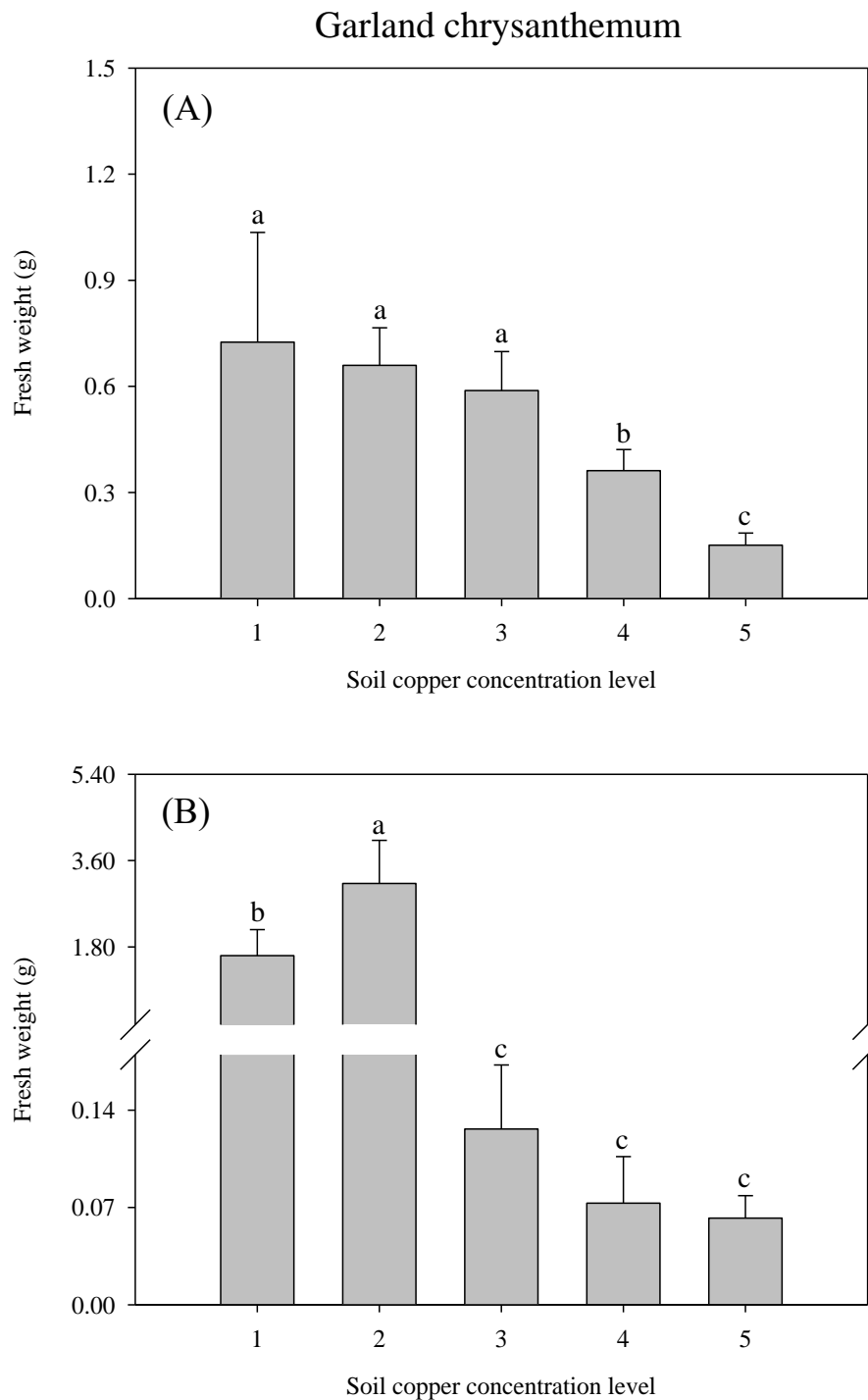


圖 14. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤對鮮重之影響

Fig. 14. Effect of soil Cu concentration on fresh weight of garland chrysanthemum. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

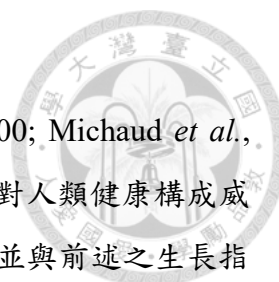
白芻在 2017 年 6 至 7 月的試驗中，以土壤銅濃度等級 2 處理的植體鮮重為顯著最高的，2017 年 9 至 10 月的試驗則是等級 1；兩次試驗在高的土壤銅濃度處理後，對鮮重的影響程度類似，2017 年 6 至 7 月的試驗中，土壤銅濃度處理等級 4、5 的植體鮮重統計上無顯著差異，2017 年 9 至 10 月的試驗則是等級 3、4 和 5，這代表以相對高的，並且一定的銅濃度範圍對土壤處理後，對植體鮮重的影響程度相似；在土壤銅濃度處理對鮮重減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1(C.K)相比，鮮重減少的比例大約分別為 2017 年 6 至 7 月的 97%，以及 2018 年 9 至 10 月的 99%(圖 12)。

小白菜在 2017 年 2 至 3 月的試驗中，以土壤銅濃度等級 1 處理的植體鮮重為顯著最高的，2018 年 2 至 3 月的試驗則是等級 2；2017 年 2 至 3 月的試驗中，土壤銅濃度處理等級 4，分別與等級 3 和 5 的植體鮮重無統計上的顯著差異，2018 年 2 至 3 月的試驗則是等級 3、4 和 5，這代表以相對高且定量的銅濃度範圍對土壤處理後，對植體鮮重的影響程度相似；在土壤銅濃度處理對鮮重減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1(C.K)相比，鮮重減少的比例大約分別為 2017 年 2 至 3 月的 96%，以及 2018 年 2 至 3 月的 97%(圖 13)。

茼蒿在 2017 年 2 至 3 月的試驗中，以土壤銅濃度等級 1、2 和 3 處理的植體鮮重為顯著最高的，2018 年 2 至 3 月的試驗則是等級 2；2017 年 2 至 3 月的試驗中，土壤以等級 5 的銅濃度處理使植體鮮重為顯著最低的，而 2018 年 2 至 3 月的試驗則是以土壤銅濃度等級 3、4 和 5 處理下的植體鮮重較低並且無顯著差異，這代表相對高的土壤銅濃度對會造成植體鮮重的下降；在土壤銅濃度處理對鮮重減少比例的部分，以最高的土壤銅度處理等級 5 與等級 1(C.K)相比，鮮重減少的比例大約分別為 2017 年 2 至 3 月的 71%，以及 2018 年 2 至 3 月的 93%(圖 14)。

目前也已知玉米在施用的營養液中添加 10^{-2} M 的 Cu^{2+} 會造成玉米乾鮮重的下降(Benimeli *et al.*, 2010)。小麥(*Triticum aestivum* L.)在水耕養液 $5 - 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 處理下，枝條和根之生物量也會顯著的下降(Al-Hakimi and Hamada, 2011)。

綜合本研究與前人研究的結果，雖然不同作物種類、生長階段及處理的銅濃度均會影響銅對作物的毒害程度，但整體結論是過量的銅會對作物的外表型態、株高及鮮重等三個生長指標造成抑制。



四、植體銅濃度隨著土壤處理銅濃度的增加而上升

已知高濃度的銅對植物和動物有高的毒性(Alonso *et al.*, 2000; Michaud *et al.*, 2007)。因此，土壤和作物中銅濃度過高可能會影響食品安全並對人類健康構成威脅(Kabata-Pendias, 2010)。本試驗調查四種作物的植體銅濃度，並與前述之生長指標一起探討，藉此了解不同的銅濃度處理對作物造成的生長影響。以下依照不同的種植季節，將夏季的蕹菜及白莧，冬季的小白菜及茼蒿分別比較討論。

(一) 蕹菜及白莧

蕹菜兩批次試驗的植體銅濃度結果，以等級 5 的銅濃度處理有最高的植體銅濃度(圖 15)；並與外表型態、株高及鮮重對照可以看出植株生長皆為最差的(圖 3、7 和 11)；而以等級 1、2、3 及 4 的銅濃度處理後的植體銅濃度並沒有顯著的差異。白莧兩批試驗的植體銅濃度結果，等級 1 及 2 銅濃度處理下的植體銅濃度無顯著差異，之後隨著處理濃度的增加，植體銅濃度也隨之上升，在等級 5 銅濃度處理有最高的植體銅濃度(圖 16)；與外表型態、株高及鮮重對照則可看出植體銅濃度越高則生長情形相對越差(圖 4、8 和 12)。

(二) 小白菜及茼蒿

小白菜與茼蒿兩批次試驗的植體銅濃度結果相似，皆隨著處理土壤銅濃度的增加而使植體銅濃度上升，在等級 5 的土壤銅濃度處理下有最高的植體銅濃度(圖 17 和圖 18)；並與植株外表型態、株高及鮮重對照後發現，隨著植體銅濃度的增加而使植株生長受到抑制(圖 5、6、9、10、13 和 14)。

小白菜及茼蒿相同，植體銅濃度雖有逐漸升高的趨勢，但在 2017 年的試驗中，土壤銅濃度處理等級 1 至 4 的植體銅濃度間，其統計差異不顯著；在 2018 年的試驗與上一年相比則是在等級 3 土壤銅濃度處理後的植體銅濃度有逐漸升高的趨勢(圖 17 和 18)。

五、土壤銅汙染未造成四種作物之植體銅濃度超出食用安全性

(一) 蔬菜銅含量規範

對於蔬菜銅含量規範問題，我國衛生福利部食品藥物管理署說明為「我國並未針對蔬菜訂有銅之限量規定，查各國亦無，銅為人體必需之微量元素，以及動植物之構成成分，可天然存在於特定食品中。」另外若以食品添加物使用範圍及限量

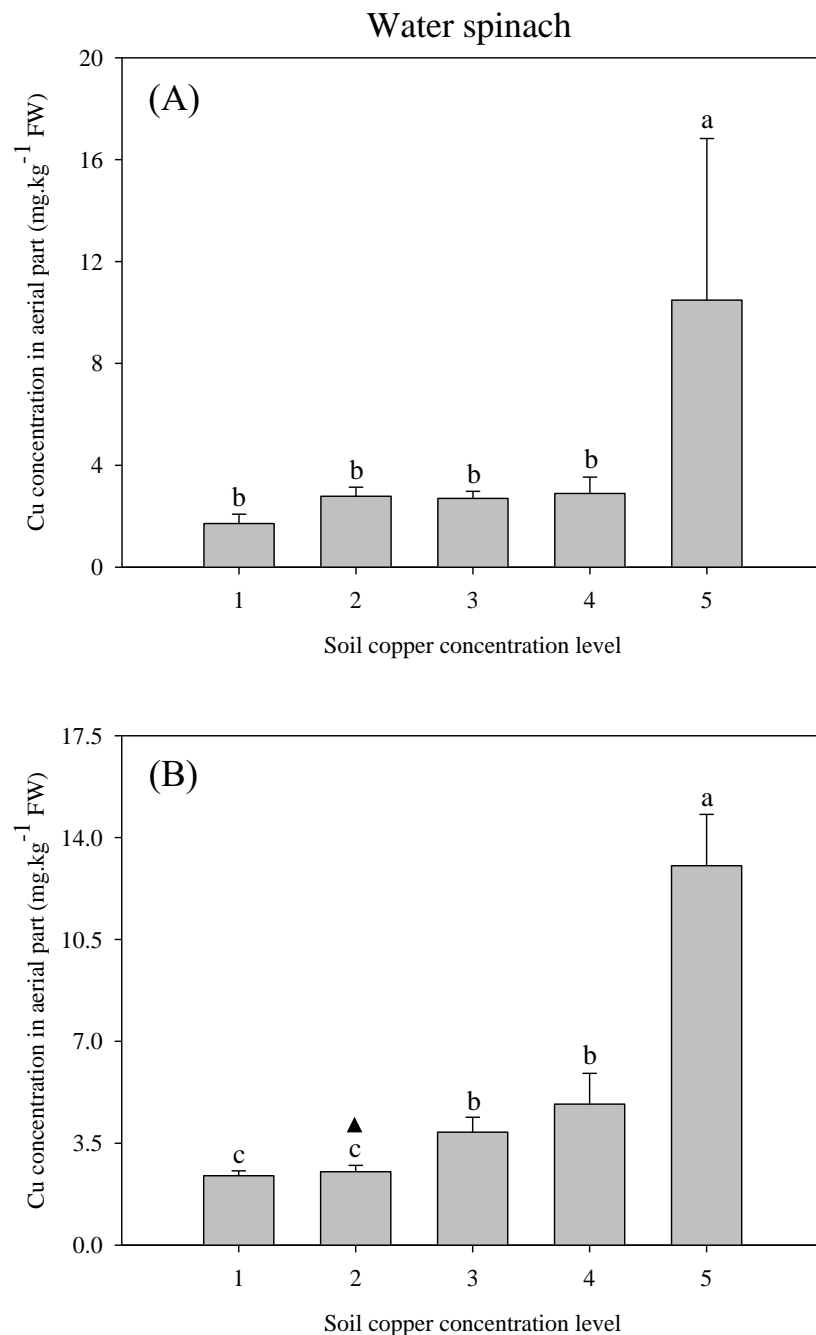


圖 15. 蕹菜種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量

Fig. 15. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of water spinach. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). \blacktriangle : Delete outliers ($n=5$) using boxplot method. The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

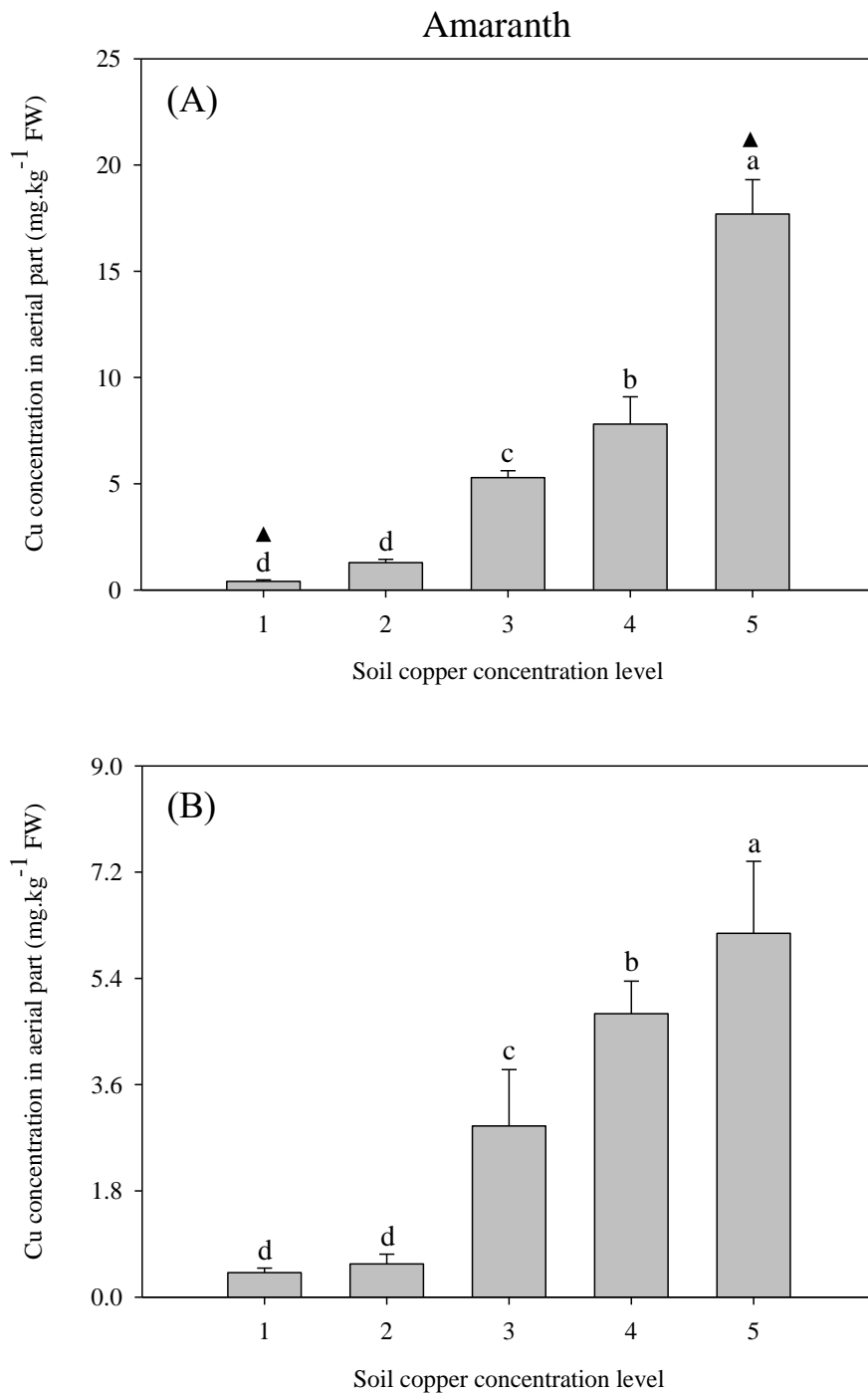


圖 16. 白莧種植於不同銅濃度土壤之地地上部銅累積量

Fig. 16. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of amaranth. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). \blacktriangle : Delete outliers ($n=5$) using boxplot method. The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) June to July 2017 (B) September to October 2017. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 12, 81, 294, 352 and 518 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 23, 80, 251, 296, and 409 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively

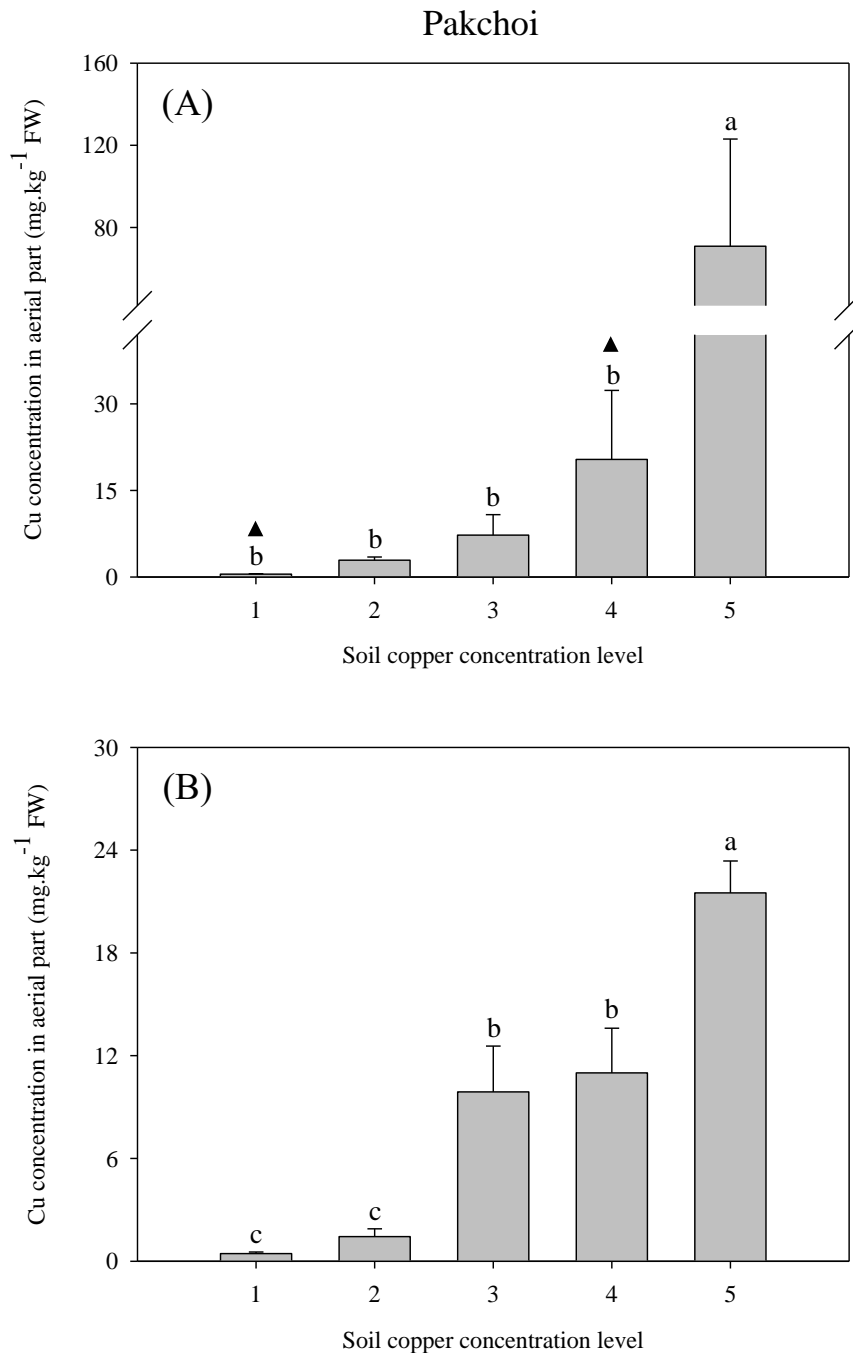


圖 17. 小白菜種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量

Fig. 17. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of pakchoi. The value are means \pm standard deviation ($n=6$). \blacktriangle : Delete outliers ($n=5$) using boxplot method. The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) February to March 2017 (B) February to March 2018. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively



Garland chrysanthemum

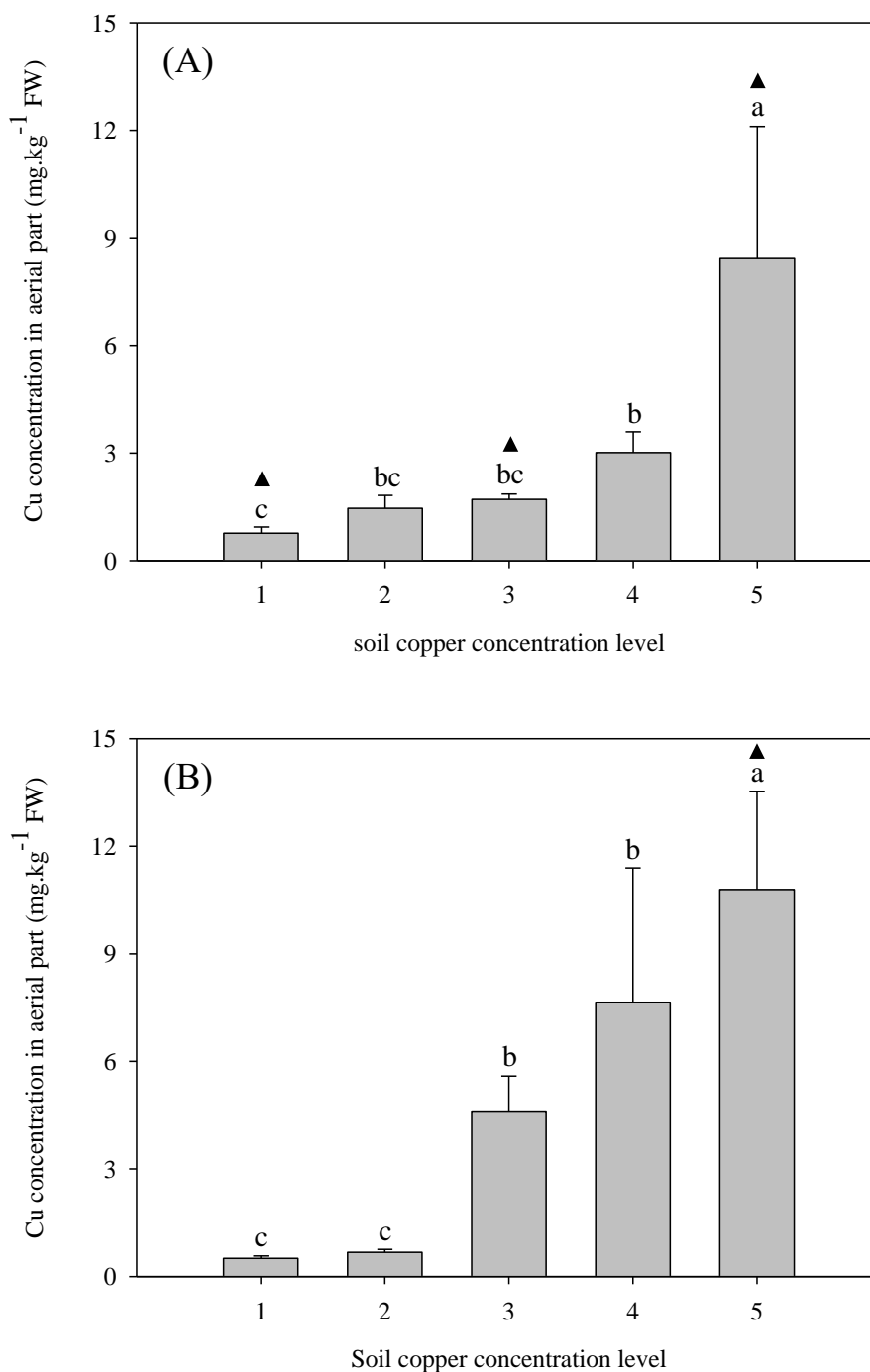


圖 18. 茼蒿種植於不同銅濃度土壤之地上部銅累積量

Fig. 18. Effect of soil Cu concentration on copper accumulation in the aerial part of garland chrysanthemum. The value are means \pm standard deviation (n=6). \blacktriangle : Delete outliers (n=5) using boxplot method. The same letters above error bars indicate that there are no significant differences at $p \leq 0.05$ according to the LSD. During the test period: (A) Feburary to March 2017 (B) Feburary to March 2018. The soil copper concentrations of numbers 1 to 5 are (A) 17, 78, 272, 340 and 479 mg.kg⁻¹ (B) 30, 86, 296, 367, and 484 mg.kg⁻¹ respectively

為標準，當含銅添加物用途為補充食品中不足之營養素時，銅之總含量不得高於 8 mg(衛生福利部食品藥物管理署，2018)。另外若以健康之考量，成人每天建議之安全攝取上限為 12 mg (以 60 公斤體重計算)(林，2002)。

(二) 蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿之食用安全性

每日飲食指南(2018)將每日熱量需求依照性別、年齡、體重、身高及活動強度分組，其中每日熱量需求最高組別的蔬菜建議攝取量為每日 500 公克。利用四種作物在盆栽試驗期間所測得之最高植體銅濃度為依據(表 4)，經過計算後則每 500 g 的蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿銅濃度分別為 7.35、9.6、61.4 及 6.7 mg。由上述的蔬菜銅含量規範得知白莧及小白菜的銅含量超出了食品添加物使用範圍及限量的 8 mg，小白菜更超過了成人每天建議之安全攝取上限 12 mg。但汙染程度等級 5 栽培之小白菜及白莧的外表型態、株高及鮮重可以發現皆被嚴重的銅逆境給抑制，已失去商品價值，被收穫而流入市場危害消費者的可能性非常低。四種作物以等級 4、5 銅處理的植株皆因生長抑制而失去商品價值，然而等級 3 銅濃度處理之植株在幾次的試驗中與對照組相比，其各項生理指標並沒有嚴重降低，但植體銅濃度則相對較高，因此經過計算後確認了若銅每日攝取上限為 8 mg 而言，蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿若分別在一日內食用 826、1431、640 及 1431 g 後會超標，銅攝取上限若為 12 mg 計算，則在食用 2739、2146、960 及 2146 g 後會超標。

表 4. 蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿在試驗期間所測得之最高植體銅濃度
 Table 4. The highest Cu concentration measured in the test of water spinach, amaranth, pakchoi and garland chrysanthemum.

| Aerial part (mg·kg ⁻¹ FW) | Soil Cu concn. level | | | | |
|---|----------------------|------------|------------|------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Water spinach | 2.38 ± 0.1 | 2.79 ± 0.3 | 3.88 ± 0.5 | 4.84 ± 1.0 | 13.0 ± 1.7 |
| Amaranth | 0.41 ± 0.08 | 1.29 ± 0.1 | 5.29 ± 0.3 | 7.81 ± 1.2 | 17.6 ± 1.6* |
| Pakchoi | 0.49 ± 0.07* | 2.91 ± 0.5 | 9.89 ± 2.6 | 23 ± 11* | 70 ± 52 |
| Garland chrysanthemum | 0.76 ± 0.1* | 1.46 ± 0.3 | 4.59 ± 1.0 | 7.65 ± 3.7 | 10.7 ± 2.7* |

The value are means ± standard deviation (n=6)

*: Delete outliers (n=5)

第三章、植體銅濃度預估模型的建立



在本章中用以建立模型的數據分為兩個部分，分別為第二章的盆栽試驗，以及彰化地區的現地試驗。藉由可控制條件的盆栽試驗及符合現實栽培的現地試驗，來加強試驗結果的深度及廣度。

現地試驗的部分為了建立可靠性較高的植體銅濃度預估模型，需要足夠的土壤及植體樣本進行分析，因此本試驗採集了 50 個樣點的土壤及相對樣點的水稻糙米進行銅濃度的分析。

為了探究土壤銅濃度由低至高的植體銅濃度變化，土壤採樣的規劃是依據行政院環境保護署現階段應用之重金屬污染潛勢農地篩選機制，將農地區污染潛勢分為危害、污染、警戒、安全及優良 5 個等級進行採樣。

這 50 個樣點的土壤土系種類分別有彰化系、和美系和雅溝系，這三種不同土系土壤的母質種類、土壤特性、土壤型態、排水等級、石灰性、梯度和表土酸鹼值相同，惟不同層土壤質地不同。

另外在土壤銅全量分析的部分，除了以行政院環境保護署公告的標準方法-王水消化法操作外，也另以 X 射線螢光光譜儀(X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF)來測量土壤的全量銅濃度。XRF 的操作具有方便、快速、安全及機動性高的特性，並且對供測樣本不具破壞性而可重複使用，與王水消化法的比較在(表 5)。藉由調查使用這兩種測量土壤銅全量的結果，期望能增加未來試驗的效率及選擇性。

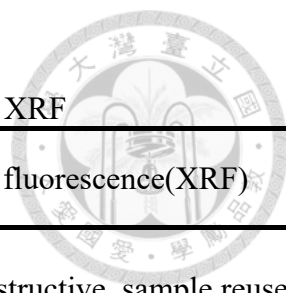
第一節、前人研究

單一萃取法

重金屬全量並不等於生物可利用量(Chojnacka *et al.*, 2005; Ernst, 1996; Kidd *et al.*, 2007)。且重金屬在土壤的不同型態決定了它們的移動性和生物可利用性(Meers *et al.*, 2007)。過去常以連續萃取法(sequential extraction)或單一萃取法(single extraction)來進行土壤重金屬型態分析(Lo and Yang, 1998; Rao *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2018)。單一萃取法相對於連續萃取法的優勢為，土壤樣本可同時進行測量和自動化，並節省化學藥品，相對簡單執行和解釋，具有成本效益，並且通常具有很高的重複性，與連續萃取法相比，降低了將實驗性錯誤從一個步驟

表 5. 王水消化與 XRF 之優缺點比較

Table 5. Comparison of the advantages and disadvantages of AR and XRF



| | Aqua Regia digestion(AR) | X-ray fluorescence(XRF) |
|---------------|---|--|
| Advantages | Low detection limit with ICP-OES, MS measurement | 1. Non-destructive, sample reuse 2. Time-saving, Easy-to-use |
| Disadvantages | 1. Samples need to be preprocessed 2. Time-consuming and laborious | 1. Relatively high detection limit 2. Element interference effect |

ICP-OES : Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
ICP-MS : Inductively coupled plasma mass spectrometry

帶到另一個步驟的可能性，另外單一萃取法試驗也不需要劇毒的酸劑，如氟化氫和過氯酸等(Li *et al.*, 2017)。以不同單一萃取劑評估土壤重金屬之生物有效性已有許多案例(表 6)，其中本試驗所使用之 0.1 M HCl、0.05 M EDTA、0.1 M NaNO₃ 及 0.01 M CaCl₂ 皆曾被使用於研究銅的生物有效性濃度。根據萃取機制的不同，又可将化學萃取劑分類為交換性試劑、酸性試劑與有機螯合劑(Peijnenburg *et al.*, 2007)。

(一)交換性試劑

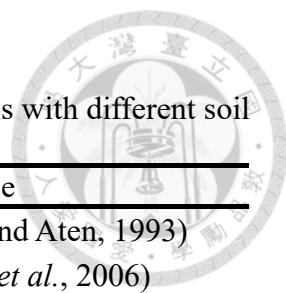
交換性試劑，如乙酸銨 (NH₄OAc)、硝酸鎂[Mg(NO₃)₂]、氯化鋇 (BaCl₂)、氯化鈣 (CaCl₂) 及硝酸鉛[Pb(NO₃)₂]等，以離子交換反應置換吸附於土壤表面的陽離子，經由此競爭性的吸附作用，將欲置換的金屬自土壤表面脫附。土壤雖具有離子交換作用的特性，但每種金屬離子因離子半徑及離子價數不同，因此交換能力亦不同(李, 2003)。本研究所使用的 0.1 M NaNO₃ 及 0.01 M CaCl₂ 皆歸類於交換性試劑，並廣泛的用來測定土壤中的重金屬濃度(Feng *et al.*, 2005; Gupta and Aten, 1993; Lebourg *et al.*, 1998; Takeda *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2010)。其中建議使用 0.1 M CaCl₂ 作為土壤萃取劑的理由有以下四點：1. 平均而言與土壤溶液有相似的鹽類濃度(0.01 mol/L)；2. 由於鈣是土壤吸附錯合物主要的陽離子，因此 CaCl₂ 比其它陽離子萃取劑有更佳的能力去萃取土壤溶液中的其它陽離子；3. 相較於如 Na⁺、NH₄⁺ 的單價陽離子，二價陽離子的鈣在土壤溶液中與其它離子的交換會更有競爭力，因此萃取液配置的濃度不需要太高；4. 用於萃取的藥劑量及萃取後產生的有害廢液量皆是最少的(Novozamsky *et al.*, 1993)。

(二)酸性試劑

酸性試劑可分為兩大類，一類為無機酸，如硝酸 (HNO₃)、鹽酸 (HCl)、硫酸 (H₂SO₄) 及磷酸 (H₃PO₄) 等；另一類為有機酸，如乙酸 (CH₃COOH) 及檸檬酸 (C₆H₈O₇-H₂O) 等。加入酸性試劑造成酸性環境，利用 pH 下降使重金屬由沈澱態轉變為溶解態的原理，而達到分離效果(李, 2003)。0.1 M HCl 被廣泛的用來測定土壤中的重金屬濃度(Duinker *et al.*, 1974; Peijnenburg *et al.*, 2007; Romkens *et al.*, 2009; Sutherland, 2002; Taylor *et al.*, 1993)。酸性試劑在性質上模擬了植物根系有機酸分泌所造成的微酸性環境(Wang *et al.*, 2009)。根據研究結果表示，0.1 M HCl 的重金屬萃取能力會受到土壤或重金屬性質的不同而有所差異，植物所吸收之重金屬含量亦隨著植物及重金屬種類而有所不同(歐, 2000)。另外也發現，雖然生物可

表 6. 以不同萃取劑評估土壤重金屬之生物有效性案例

Table 6. Cases of assessing the bioavailability of heavy metals in soils with different soil extractants



| Extraction solution | Elements | Reference |
|--------------------------|------------------------|--------------------------------|
| 0.1 M NaNO ₃ | Cu, Zn, Cd, Ni, Pb | (Gupta and Aten, 1993) |
| 0.01 M CaCl ₂ | Cu, Zn, Y, La, Al, Cd | (Takeda <i>et al.</i> , 2006) |
| 0.1 M HCl | Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb | (Romkens <i>et al.</i> , 2009) |
| 0.05 M EDTA | Cu, Zn, Cd | (Guo <i>et al.</i> , 2006) |



利用型態之含量和 0.1 M HCl 土壤重金屬萃取量呈正相關性，但 0.1 M HCl 土壤重金屬萃取量幾乎超過生物可利用型態含量，因此以 0.1 M HCl 萃取量判定生物有效性會是高估的(黃，2003)。

(三)有機螯合劑

Ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)、Diethylenetriaminepentaacetic acid(DTPA)、Hydroxyethyl ethylenediamine triacetic acid (HEDTA)、Nitrilotriacetic acid (NTA)、Ethylene glycol tetraacetic acid (EGTA)及檸檬酸等皆為有機螯合劑，含有二個以上的配位基，能與土壤溶液中重金屬離子產生錯合作用形成穩定的複合物 (complex)，而達到分離效果(李，2003)。0.1 M EDTA 被廣泛的用來測定土壤中的重金屬濃度(Feng *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2006; Peijnenburg *et al.*, 2007; Rauret *et al.*, 2000)。有機螯合劑在性質上模擬了植物根系有機酸分泌物對金屬元素吸附的部分(Wang *et al.*, 2009)。評估土壤的生物有效性的研究中，EDTA 及 DTPA 被廣泛的應用(Brun *et al.*, 2001; Chaignon *et al.*, 2003; Hammer and Keller, 2002; Haq *et al.*, 1980; Zhang *et al.*, 2010)。並且發現到土壤重金屬的生物有效性與 EDTA、DTPA 及土壤 pH 值相關聯。酸性土壤以 EDTA 萃取之重金屬濃度，其與生物有效性有高的相關性；中性和鹼性土壤則是以 DTPA 萃取的相關性為高(Feng *et al.*, 2005)。

第二節 材料與方法

一、試驗土壤

根據行政院環境保護署資料統計，全國列管的重金屬污染農地總件數為 3742 件，其中彰化縣佔了 49%，本章之現地試驗以彰化縣之田土作為試驗材料。採集表土風乾磨碎過 2 mm 的篩網以去除雜物及有機質，後續進行土壤基本性質分析。

二、土壤理化性質分析

與第二章試驗方法相同，詳請參閱第 8 頁。

三、土壤銅全量測量(X 射線螢光光譜儀)

本萃取試驗使用之土壤需研磨後以 0.5 mm 之標準篩網過篩，過篩的土壤置入承裝的樣品杯後以 XRF 進行重金屬含量檢測，依不同土壤質地需要長短不一的分

析時間，約 3-5 分鐘。XRF 機型為 Olympus Innov-X DELTA-D50，以金作為陽極靶材，檢測器規格為 $\geq 30 \text{ mm}^2$ SDD, Silicon Drift Detector，光管功率 50 KV，處理器規格為 530 MHz CPU, 128M RAM, 500 MHz Dual core DSP。



四、植體銅濃度分析

植體重金屬的量測材料，是脫殼的糙米穀粒，植體重金屬分析數據，是委託農業藥物毒物試驗所進行，同樣在微波消化後以 ICP-OES/MS 分析。

五、土壤生物有效性銅濃度測定

(一)EDTA 0.05 M 萃取法

本試驗的土壤須再過 0.149 mm 標準篩網。試劑配置 0.05 M 之 EDTA (pH 8.0) 是以微量天平秤取 18.612 g EDTA- $\text{Na}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 溶於去離子水中，以 NaOH 調整至 pH 8.0 後，加入去離子水定量至 1 L。取 1 g 供試土壤樣本置於 15 mL 離心管，加入 10 mL 0.05 M EDTA 萃取液充分混勻，再以水平震盪器 200 rpm 下 25°C 震盪 1 小時，震盪後的樣本以 5390 xg 離心 10 分後，上清液以針筒濾膜 (promax syringe filter, 25 mm 0.45 μm pes, DIKMA) 過濾萃取液，以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP - OES, Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV) 測定萃取液銅濃度。

(二)HCl 0.1 M 萃取法

本試驗的土壤須再過 0.149 mm 標準篩網。試劑配置是以分注器注入 9.81 mL HCl (hydrochloric acid 32%, Emsure for analysis, Merck, Taiwan)，加入去離子水定量至 1 L。取 1 g 供試樣本置於 15 mL 離心管，加入 10 mL 0.1 M HCl 萃取液充分混勻，再以水平震盪器 200 rpm 下 25°C 震盪 1 小時，震盪後的樣本以 5390 xg 離心 10 分後，上清液以針筒濾膜 (promax syringe filter, 25 mm 0.45 μm pes, DIKMA) 過濾萃取液，以感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP - OES, Perkin Elmer OPTIMA 5300 DV) 測定萃取液銅濃度。

(三)NaNO₃ 0.1 M 萃取法

本試驗的土壤須再過 0.149 mm 標準篩網。試劑配置是以以微量天平秤取 8.499 g NaNO₃，加入去離子水定量至 1 L。取 1 g 供試樣本置於 15 mL 離心管，加入 10 mL 0.1 M NaNO₃ 萃取液充分混勻，再以水平震盪器 200 rpm 下 25°C 震盪 1



小時，震盪後的樣本以 5390 xg 離心 10 分後，上清液以針筒濾膜(promax syringe filter, 25 mm 0.45 μm pes, DIKMA)過濾萃取液，以感應耦合電漿質譜儀(ICP - MS, Agilent 7700x)測定萃取液銅濃度。

(四)CaCl₂ 0.01 M 萃取法

本試驗的土壤須再過 0.149 mm 標準篩網。試劑配置是以以微量天平秤取 1.1098 g CaCl₂，加入離子水定量至 1 L。取 1 g 供試樣本置於 15 mL 離心管，加入 10 mL 0.1 M CaCl₂ 萃取液充分混勻，再以水平震盪器 200 rpm 下 25°C 震盪 1 小時，震盪後的樣本以 5390 xg 離心 10 分後，以感應耦合電漿質譜儀(ICP - MS, Agilent 7700x)測定萃取液銅濃度。

六、植體銅濃度預估模型之建立

模型的建立是以臺灣大學雲端共享軟體 SPSS Statistics 17.0 製作，將各項生物有效性因子(盆栽試驗為植體銅全量 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、土壤銅全量 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 與四種生物有效性萃取液 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；現地試驗則又包括黏粒%、pH、陽離子交換能力 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 及有機質%)代入 SPSS 以複迴歸分析(multiple regression analysis)。由於各項目的單位不同，因此先將數據統一換算成 Log 值，除了 pH 原本即為氫離子的 Log 值不換算。另外由於數學上小於 1 的 Log 值會以負數呈現，部分水溶液萃取之土壤銅濃度非常低，不少樣本是小於 $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的，為避免過多正負數值影響判讀，因此會先將銅濃度數據皆乘以 1000 後，再進行 Log 的轉換。統計分析將植體銅全量設為應變數，其他因子為自變數，跑出統計結果後進行數據判讀，需檢視的項目有 1. 其他因子與植體銅濃度的相關性及顯著性 2. 迴歸模型的合適性(Adjusted R Square)及顯著性 3. 迴歸模型各項係數的顯著性。藉由上述項目的檢視，逐步剔除相關性低的因子來進行模型的建立。

第三節 結果與討論

一、供試土壤的基本理化性質皆相似

根據前人研究可以知道，土壤基本理化性質如土壤 pH 值、有機質、陽離子交換能力及粒徑大小皆與植物銅的生物有效性相關(Bravin *et al.*, 2009; Chaignon *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2010)。本章的目的為建立植體銅濃度預估模型，

將在調查供試土壤的基本理化性質後，用以後續模型的建立。

盆栽試驗的結果已於第二章描述(表 1)。但由於盆栽試驗中所使用之土壤性質皆相同並無差異，因此這部分的數據不用於建立植體銅濃度預估模型。

現地試驗 50 個不同樣點的土壤基本理化性質分析結果中，50 樣點中 pH 值介於 4.79-7.18 間，平均值為 6.33；陽離子交換能力介於 8.7-17.9 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，平均值為 13.13 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；有機質介於 2.75%至 6.5%間，平均值為 4.75%；土壤粒徑方面有 32 個樣本分類為粉質壤土，18 個為壤土。結果顯示這 50 個土壤性質都相當接近(表 7)。

二、土壤銅全量以 XRF 測量之數據，與王水消化法相關性高

XRF 的使用原理為，直接將土壤樣本以 X 光照射，土壤原子中的電子可以透過吸收 X 光的能量，躍遷出原來的軌道，當此內殼層軌道上的電子躍遷出去後，位於外殼層軌道，能量較高的電子，將填補這個空缺，並釋放出以光子形式存在的能量（放出螢光），然而放出的能量是恆定的，因此只要量測出這個螢光的值，就能夠辨識特定的元素(Kalnicky et al., 2001)。相較於一般量測土壤重金屬全量的方法，需要先將土壤樣本進行王水消化後以 ICP-OES 或 MS 檢測，XRF 的特點為樣本不用複雜的處理，樣本重金屬濃度的分析相對快速，且檢測機器可以方便攜帶，因此機動性相當高。若能以 XRF 取代傳統土壤重金屬全量濃度的檢測，將使工作的效率大幅提升。目前已有許多使用 XRF 檢測土壤重金屬的研究(Carr et al., 2008; Jang, 2010; Wei and Yang, 2010)。

XRF 及王水消化後測得的土壤銅全量在比較後發現，除了 44 號樣本有顯著的落差外，其它樣點的數據相當接近(表 7)。將王水消化法與 XRF 測得的土壤銅全量以散佈圖進行分析， R^2 高達 0.9857。若將 44 號樣本的 XRF 測值視為誤差別除後，則 R^2 皆高達 0.99(圖 19)。

三、現地試驗之土壤與植體銅濃度的相關性不高

現地試驗之結果可以看到，50 個樣點的土壤銅濃度範圍(王水消化)介於 19.3-691 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之間，期望藉由較大的土壤銅濃度範圍，觀察植體(稻米)的銅累積變化；

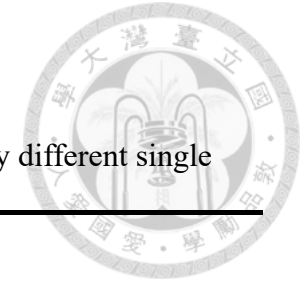


表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度

Table 7. The basic physical and chemical properties of the soil and the concentration of heavy metal copper extracted by different single chemical extraction methods

| Sample name | Cu | | | | | | | cmol·kg ⁻¹ | pH ^r | % | | | |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|---------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | Aqua regia ^z | XRF ^y | Rice ^x | mg·kg ⁻¹ | | | | | | CEC ^s | OM ^q | Sand ^p | Silt ^o |
| 1 | 19.3 | 19.7 | 3.408 | 0.067 | 0.04 | 7.979 | 6.368 | 11.2 | 6.1 | 3.31 | 32 | 48.6 | 19.4 |
| 2 | 21.48 | 19.4 | 2.431 | 0.004 | 0.027 | 8.957 | 58.9 | 11.9 | 5.37 | 4.67 | 23.6 | 54 | 22.4 |
| 3 | 22.11 | 20.9 | 3.751 | 0.017 | 0.026 | 8.045 | 9.586 | 13.4 | 6.25 | 5.18 | 25.6 | 58 | 16.4 |
| 4 | 22.78 | 22.3 | 3.512 | 0.026 | 0.038 | 10.28 | 10 | 15.4 | 5.61 | 4.87 | 21 | 60 | 19 |
| 5 | 23.26 | 22.1 | 3.567 | 0.031 | 0.059 | 8.61 | 8.954 | 13 | 6.3 | 4.46 | 37.6 | 46 | 16.4 |
| 6 | 23.38 | 24.3 | 3.883 | 0.025 | 0.025 | 9.025 | 10.28 | 14 | 4.79 | 5.16 | 23.3 | 58.3 | 18.4 |
| 7 | 23.53 | 21.7 | 3.518 | 0.022 | 0.03 | 8.743 | 10.5 | 15.7 | 6 | 4.98 | 31.6 | 47.6 | 20.8 |
| 8 | 23.89 | 24.3 | 4.067 | 0.014 | 0.065 | 9.029 | 9.727 | 11.4 | 6.03 | 5.03 | 35 | 51.6 | 13.4 |
| 9 | 24.16 | 23.2 | 3.393 | 0.017 | 0.032 | 8.328 | 9.94 | 13 | 6.38 | 4.24 | 23.6 | 54 | 22.4 |
| 10 | 24.27 | 22.3 | 3.976 | 0.021 | 0.029 | 8.399 | 10.01 | 14.9 | 6.25 | 4.07 | 29.6 | 50.6 | 19.8 |

^z soil aqua regia digestion analysis. ^y soil x-ray fluorescence spectrometer analysis. ^x brown rice grains copper content analysis. ^w 0.01 M CaCl₂ extraction. ^v NaNO₃ extraction. ^u 0.1 M HCl extraction. ^t 0.05 M EDTA extraction. ^s cation exchange capacity. ^r pH value. ^q organic matter. ^p sand. ^o silt. ⁿ clay

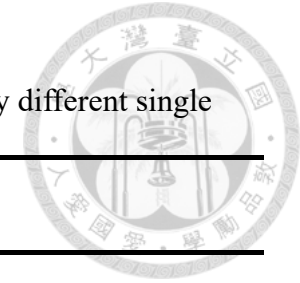


表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 7. The basic physical and chemical properties of the soil and the concentration of heavy metal copper extracted by different single chemical extraction methods

| Sample name | Cu | | | | | | | cmol·kg ⁻¹ | pH ^r | % | | | |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| | Aqua regia ^z | XRF ^y | Rice ^x | CaCl ₂ ^w | NaNO ₃ ^v | HCl ^u | EDTA ^t | | | CEC ^s | OM ^q | Sand ^p | Silt ^o |
| 11 | 24.29 | 24 | 3.475 | 0.019 | 0.033 | 8.882 | 10.49 | 15.1 | 6.21 | 4.77 | 27.6 | 58.6 | 13.8 |
| 12 | 24.6 | 20.47 | 1.635 | 0.052 | 0.016 | 9.025 | 9.585 | 15.8 | 5.61 | 4.69 | 27.6 | 52.6 | 19.8 |
| 13 | 24.71 | 24.8 | 5.223 | 0.026 | 0.041 | 9.374 | 10.91 | 13.3 | 6.07 | 4.26 | 33.6 | 46 | 20.4 |
| 14 | 26.89 | 25.1 | 2.695 | 0.037 | 0.06 | 11.48 | 11.62 | 14.5 | 6.35 | 5.22 | 39.6 | 48.6 | 11.8 |
| 15 | 27.85 | 22.1 | 3.337 | 0.021 | 0.028 | 12.11 | 11.82 | 14.5 | 6 | 5.9 | 37.6 | 50 | 12.4 |
| 16 | 28.9 | 25.8 | 2.586 | 0.018 | 0.035 | 10.36 | 12.52 | 12.4 | 6.34 | 5.58 | 25.6 | 58 | 16.4 |
| 17 | 31.27 | 30.8 | 2.55 | 0.007 | 0.066 | 12.81 | 13.79 | 12.5 | 6.14 | 4.26 | 23.6 | 56.6 | 19.8 |
| 18 | 44.29 | 39 | 2.757 | 0.056 | 0.2 | 24.83 | 21.33 | 10.5 | 6.98 | 4.09 | 27.6 | 56 | 16.4 |
| 19 | 46.87 | 41.8 | 1.773 | 0.045 | 0.145 | 26.93 | 22.18 | 11.1 | 6.56 | 3.71 | 33.6 | 50 | 16.4 |
| 20 | 48.67 | 34.9 | 2.502 | 0.326 | 0.496 | 24.76 | 19.17 | 9.6 | 6.62 | 6.23 | 33.6 | 54 | 12.4 |

^z soil aqua regia digestion analysis. ^y soil x-ray fluorescence spectrometer analysis. ^x brown rice grains copper content analysis. ^w 0.01 M CaCl₂ extraction. ^v NaNO₃ extraction. ^u 0.1 M HCl extraction. ^t 0.05 M EDTA extraction. ^s cation exchange capacity. ^r pH value. ^q organic matter. ^p sand. ^o silt. ⁿ clay

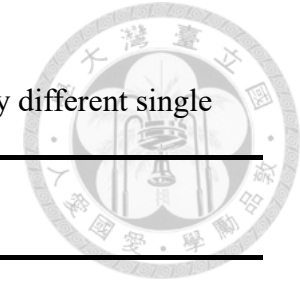


表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 7. The basic physical and chemical properties of the soil and the concentration of heavy metal copper extracted by different single chemical extraction methods

| Sample name | mg·kg ⁻¹ | | | | | | | cmol·kg ⁻¹ | pH ^r | % | | | |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Aqua regia ^z | XRF ^y | Rice ^x | CaCl ₂ ^w | NaNO ₃ ^v | HCl ^u | EDTA ^t | CEC ^s | | OM ^q | Sand ^p | Silt ^o | Clay ⁿ |
| 21 | 51.28 | 44.9 | 3.989 | 0.067 | 0.294 | 27.09 | 27.84 | 15.4 | 6.61 | 5.83 | 39.6 | 48 | 12.4 |
| 22 | 52.67 | 51.1 | 5.945 | 0.103 | 0.294 | 26.8 | 28.84 | 11.8 | 6.14 | 6.5 | 53 | 40 | 7 |
| 23 | 57.68 | 53.2 | 3.924 | 0.011 | 0.098 | 28.98 | 27.36 | 13.7 | 6.76 | 3.93 | 21 | 58 | 21 |
| 24 | 63.78 | 61 | 3.671 | 0.026 | 0.139 | 36.03 | 31.92 | 13.2 | 6.27 | 4.3 | 19.6 | 56 | 24.4 |
| 25 | 69.44 | 66.8 | 5.997 | 0.058 | 0.216 | 43.16 | 39.39 | 13.7 | 6.51 | 5.93 | 43 | 49.2 | 7.8 |
| 26 | 69.46 | 61.5 | 5.37 | 0.108 | 0.226 | 40.86 | 40.07 | 13.1 | 6.48 | 5.92 | 51.6 | 38.6 | 9.8 |
| 27 | 75.45 | 69.4 | 7.227 | 0.065 | 0.178 | 38.74 | 40.26 | 8.7 | 7.18 | 2.75 | 21.6 | 56.6 | 21.8 |
| 28 | 76.35 | 70.1 | 7.36 | 0.047 | 0.171 | 41.79 | 36.69 | 13.4 | 6.53 | 4.33 | 21 | 52 | 27 |
| 29 | 79.02 | 72.6 | 3.084 | 0.039 | 0.174 | 49.94 | 44.86 | 10.6 | 6.28 | 4.11 | 29 | 52.6 | 18.4 |
| 30 | 82.01 | 77.4 | 3.451 | 0.146 | 0.369 | 46.89 | 45.88 | 12.3 | 6.3 | 5.08 | 27 | 54.6 | 18.4 |

^z soil aqua regia digestion analysis. ^y soil x-ray fluorescence spectrometer analysis. ^x brown rice grains copper content analysis. ^w 0.01 M CaCl₂ extraction. ^v NaNO₃ extraction. ^u 0.1 M HCl extraction. ^t 0.05 M EDTA extraction. ^s cation exchange capacity. ^r pH value. ^q organic matter. ^p sand. ^o silt. ⁿ clay

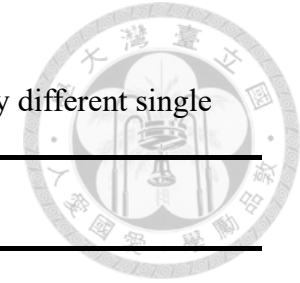


表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 7. The basic physical and chemical properties of the soil and the concentration of heavy metal copper extracted by different single chemical extraction methods

| Sample name | Cu | | | | | | | cmol·kg ⁻¹ | pH ^r | % | | | |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|---------------------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Aqua regia ^z | XRF ^y | Rice ^x | mg·kg ⁻¹ | | | | | | OM ^q | Sand ^p | Silt ^o | Clay ⁿ |
| 31 | 82.26 | 74 | 4.932 | 0.322 | 0.574 | 46.38 | 45.86 | 15.7 | 6.56 | 6.42 | 43 | 46.6 | 10.4 |
| 32 | 83.27 | 78.3 | 3.422 | 0.062 | 0.175 | 48.93 | 46.39 | 12.4 | 5.91 | 4.39 | 27.6 | 56.6 | 15.8 |
| 33 | 85.16 | 72.1 | 5.349 | 0.071 | 0.169 | 49.46 | 55.55 | 12.5 | 6.41 | 4.69 | 25.6 | 52 | 22.4 |
| 34 | 88.89 | 84.2 | 3.735 | 0.349 | 0.588 | 50.47 | 47.39 | 12.2 | 5.77 | 4.8 | 29.6 | 54.6 | 15.8 |
| 35 | 92.26 | 124.8 | 4.53 | 0.405 | 0.672 | 56.59 | 54.57 | 13.3 | 7.06 | 4.21 | 37.6 | 44.6 | 17.8 |
| 36 | 94.35 | 76.7 | 4.406 | 0.063 | 0.328 | 57.61 | 61.67 | 14.2 | 7.12 | 4.74 | 33 | 52.6 | 14.4 |
| 37 | 99.22 | 85.6 | 4.493 | 0.14 | 0.266 | 58.65 | 51.48 | 10.5 | 6.04 | 3.84 | 33.6 | 42 | 24.4 |
| 38 | 102.2 | 89.8 | 5.043 | 0.069 | 0.24 | 50.97 | 50.47 | 15.2 | 6.62 | 4.2 | 23 | 50.6 | 26.4 |
| 39 | 105.1 | 90.5 | 5.062 | 0.053 | 0.174 | 59.62 | 63.71 | 17.9 | 6.66 | 4.91 | 29.6 | 50 | 20.4 |
| 40 | 108.1 | 97.1 | 2.8 | 0.067 | 0.166 | 66.8 | 58.12 | 12 | 6.17 | 4.58 | 33 | 46.6 | 20.4 |

^z soil aqua regia digestion analysis. ^y soil x-ray fluorescence spectrometer analysis. ^x brown rice grains copper content analysis. ^w 0.01 M CaCl₂ extraction. ^v NaNO₃ extraction. ^u 0.1 M HCl extraction. ^t 0.05 M EDTA extraction. ^s cation exchange capacity. ^r pH value. ^q organic matter. ^p sand. ^o silt. ⁿ clay

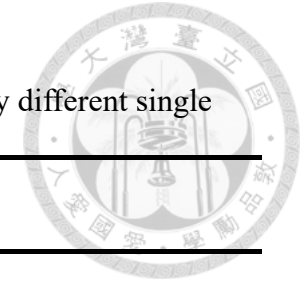


表 7. 現地試驗土壤基本物理化學性質及不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 7. The basic physical and chemical properties of the soil and the concentration of heavy metal copper extracted by different single chemical extraction methods

| Sample name | Cu | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | mg·kg ⁻¹ | | | | | | | cmol·kg ⁻¹ | % | | | | |
| | Aqua regia ^z | XRF ^y | Rice ^x | CaCl ₂ ^w | NaNO ₃ ^v | HCl ^u | EDTA ^t | CEC ^s | pH ^r | OM ^q | Sand ^p | Silt ^o | Clay ⁿ |
| 41 | 124.4 | 97.8 | 3.694 | 0.195 | 0.509 | 80.03 | 73.91 | 16.1 | 6.89 | 4.73 | 37.6 | 46.6 | 15.8 |
| 42 | 130.6 | 113.9 | 5.055 | 0.043 | 0.202 | 74.93 | 77.47 | 12.7 | 6.04 | 5.46 | 39.6 | 46.6 | 13.8 |
| 43 | 177.4 | 151 | 5.65 | 0.191 | 0.46 | 101.4 | 95.8 | 14.4 | 6.53 | 5.6 | 41 | 44.6 | 14.4 |
| 44 | 180.8 | 85.5 | 4.284 | 0.254 | 0.5 | 54.02 | 52.5 | 12 | 6.06 | 5.55 | 29.6 | 56.6 | 13.8 |
| 45 | 181.3 | 152 | 8.69 | 0.088 | 0.284 | 108.1 | 86.14 | 11.2 | 6.18 | 3.75 | 27.6 | 54.6 | 17.8 |
| 46 | 245.5 | 218 | 4.857 | 0.138 | 0.424 | 125.91 | 125.9 | 14.8 | 6.52 | 5.28 | 27.6 | 54 | 18.4 |
| 47 | 320.3 | 268 | 3.671 | 0.144 | 0.375 | 178.7 | 182.7 | 11.8 | 6.27 | 4.65 | 29 | 54.6 | 16.4 |
| 48 | 341.6 | 290 | 4.128 | 0.201 | 0.543 | 238.2 | 172.7 | 11.8 | 6.89 | 3.8 | 37 | 45.2 | 17.8 |
| 49 | 446.8 | 392 | 5.627 | 0.621 | 0.971 | 335.1 | 264.6 | 12.5 | 6.9 | 4.33 | 43 | 40.6 | 16.4 |
| 50 | 691.1 | 585 | 7.074 | 0.568 | 1.515 | 498.8 | 419.8 | 14.5 | 7.18 | 4.33 | 33.6 | 48 | 18.4 |

^z soil aqua regia digestion analysis. ^y soil x-ray fluorescence spectrometer analysis. ^x brown rice grains copper content analysis. ^w 0.01 M CaCl₂ extraction. ^v NaNO₃ extraction. ^u 0.1 M HCl extraction. ^t 0.05 M EDTA extraction. ^s cation exchange capacity. ^r pH value. ^q organic matter. ^p sand. ^o silt. ⁿ clay

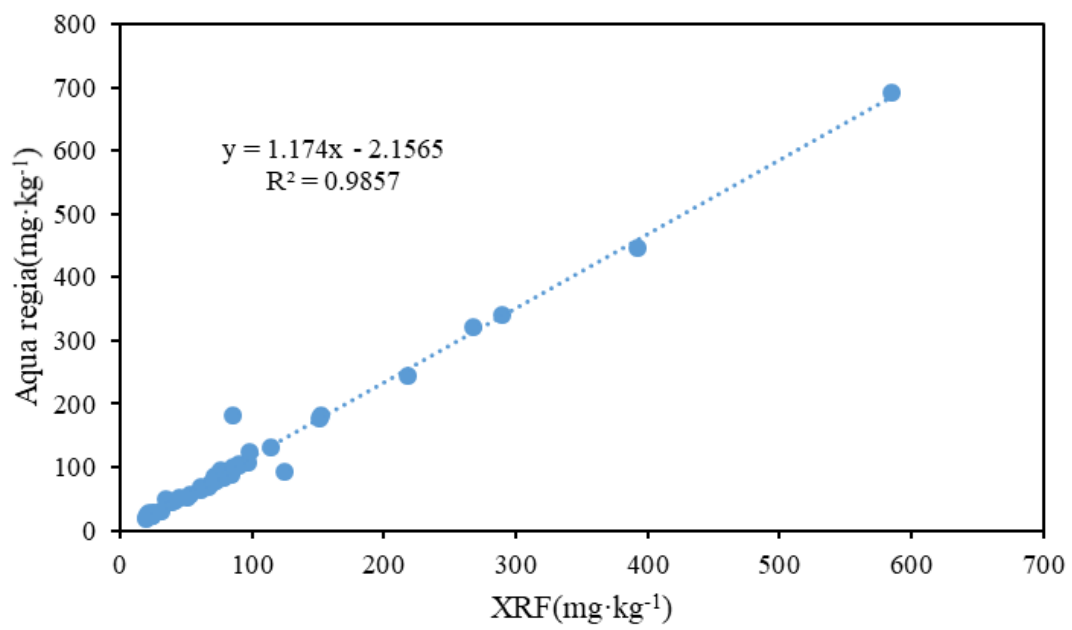


圖 19. 使用王水消化和 XRF 分析土壤銅濃度之迴歸分析

Fig. 19. Regression analysis of soil copper concentration using aqua regia digestion and XRF analysis

稻米銅濃度範圍介於 1.63-8.69 mg·kg⁻¹，平均銅濃度為 4.21 mg·kg⁻¹，相對於土壤的銅變化量較小(表 7)。第二章盆栽試驗的土壤銅濃度範圍在 12-518 mg·kg⁻¹，以小白菜為例，紀錄到的最高植體銅濃度範圍介於 26.4-164.5 mg·kg⁻¹，平均植體銅濃度為 70.8 mg·kg⁻¹，與稻米的平均銅濃度相比差了將近 17 倍。另外薤菜、白莧及茼蒿的植體銅濃度變化量也可看出相對於稻米來的高，記錄到的最高植體平均銅濃度分別為 13、17.6 及 10.7 mg·kg⁻¹。由此可以看出稻米相對於薤菜、白莧、小白菜及茼蒿，其銅的累積量對土壤銅濃度的變化較為鈍感。(李與王，1992)的試驗結果也指出，當土壤銅全量濃度為 20-320 mg·kg⁻¹，白米銅含量為 4-8，糙米為 5-11 mg·kg⁻¹，不會因土壤銅含量增多而增加。

另外將土壤及稻米的銅濃度以散佈圖觀察可以發現(圖 20)，稻米的銅濃度大略隨著土壤銅濃度的上升而增加，但在土壤銅濃度 20-190 mg·kg⁻¹ 區間的稻米銅濃度則有很多高估或低估的情形，這表示稻米與土壤間的銅濃度相關性並不佳，表示有其它的生物有效性因子影響了稻米的銅累積量，由此結果也加強了本研究的必要性。

四、銅可被 EDTA 及 HCl 有效萃取，與銅在土壤的結合型態有關

生物有效性是一個適合用來評估重金屬污染土地實際或有潛在風險的工具 (Peijnenburg *et al.*, 2007)。單一萃取法就是其中一個用來研究土壤重金屬生物有效性的方法。本試驗利用四種化學萃取劑，萃取劑的種類包括中性鹽類、酸劑及螯合劑，藉此模擬植物根部吸收重金屬的方式，萃取出植物可能可以吸收利用的重金屬濃度。後續會再以此數據與植體銅濃度做相關性分析，最後建立合適及可利用的植體銅濃度預估模型。

四種作物盆栽試驗之盆土，以不同單一萃取方法萃取重金屬銅之濃度結果顯示，四種萃取劑萃取之銅濃度會隨著土壤銅濃度等級的增加而上升，意即萃取的銅濃度是與土壤銅全量相關的(表 8-11)。四種萃取劑的萃取能力為，兩個中性鹽類 CaCl₂ 及 NaNO₃ 萃取的銅濃度最低且相近；酸劑 HCl 及螯合劑 EDTA 是最高且相似。由於銅在土壤中主要與有機質及黏土結合(Marschner, 2011)。因此與其它離子的交換能力較弱，但 EDTA 及酸劑可以有效的將土壤的有機結合態銅給脫附出來 (Brun *et al.*, 2001)。另外也可以發現，盆土可萃取的銅濃度與作物種類無關，意即

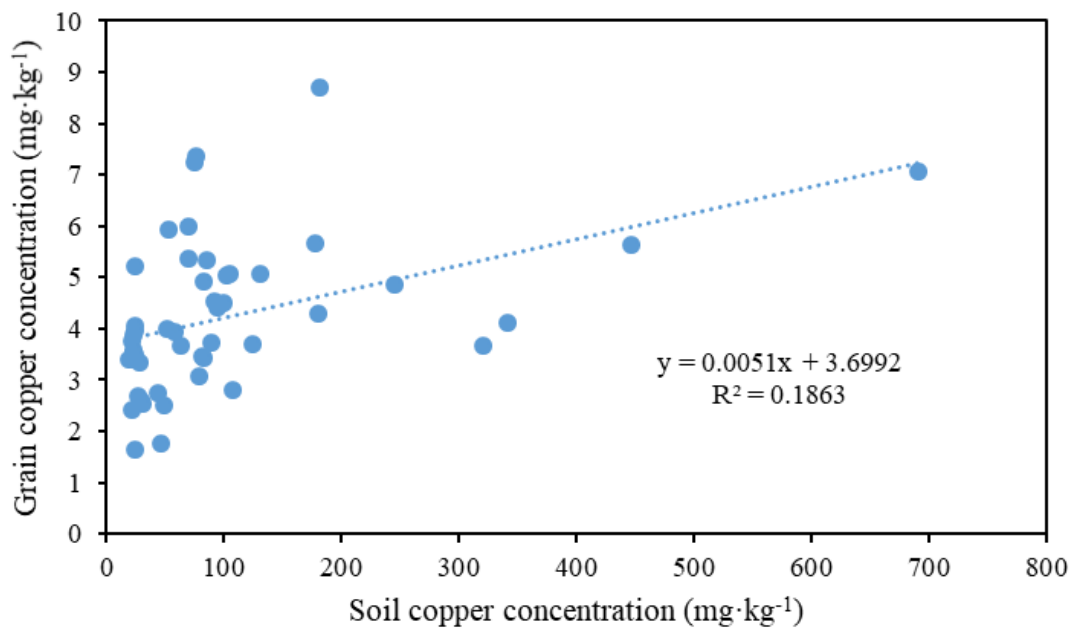


圖 20. 稻米與土壤銅濃度的迴歸分析

Fig. 20. Regression analysis of copper concentration in rice and soil

表 8. 蕹菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取銅之濃度

Table. 8. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with water spinach

| Soil Cu concn. level | Water spinach | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 1 | 0.052 | 0.056 | 4.380 | 5.100 |
| | 0.049 | 0.049 | 4.380 | 5.040 |
| | 0.060 | 0.060 | 4.380 | 5.040 |
| | 0.055 | 0.049 | 4.380 | 4.920 |
| | 0.110 | 0.087 | 5.460 | 5.460 |
| | 0.103 | 0.089 | 5.220 | 4.440 |
| | 0.113 | 0.086 | 5.160 | 4.080 |
| | 0.108 | 0.091 | 4.860 | 4.080 |
| 2 | 0.245 | 0.178 | 32.19 | 32.93 |
| | 0.271 | 0.196 | 31.45 | 32.19 |
| | 0.240 | 0.193 | 31.82 | 31.82 |
| | 0.245 | 0.187 | 32.93 | 34.04 |
| | 0.545 | 0.354 | 35.15 | 34.78 |
| | 0.562 | 0.368 | 34.04 | 31.08 |
| | 0.630 | 0.390 | 33.30 | 25.53 |
| | 0.521 | 0.376 | 34.78 | 22.57 |
| 3 | 2.131 | 1.405 | 146.2 | 149.6 |
| | 2.168 | 1.344 | 141.0 | 149.6 |
| | 2.201 | 1.314 | 142.8 | 146.2 |
| | 1.935 | 1.215 | 141.0 | 151.4 |
| | 4.487 | 2.711 | 147.9 | 108.4 |
| | 4.170 | 2.348 | 142.8 | 149.6 |
| | 3.734 | 2.188 | 139.3 | 134.2 |
| | 4.129 | 2.548 | 142.8 | 111.8 |

表 8. 蕹菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table. 8. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with water spinach

| Soil Cu concn. level | Water spinach | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 4 | 4.604 | 2.950 | 193.1 | 201.8 |
| | 4.036 | 2.419 | 197.5 | 201.8 |
| | 4.702 | 2.757 | 191.0 | 197.5 |
| | 4.452 | 2.849 | 191.0 | 204.0 |
| | 9.874 | 6.358 | 180.1 | 130.2 |
| | 10.20 | 6.438 | 184.5 | 138.9 |
| | 8.418 | 5.706 | 186.6 | 188.8 |
| | 9.118 | 6.542 | 199.6 | 167.1 |
| 5 | 18.72 | 12.20 | 305.4 | 308.0 |
| | 19.57 | 12.80 | 292.3 | 294.9 |
| | 27.96 | 20.03 | 305.4 | 318.4 |
| | 19.55 | 12.67 | 308.0 | 315.8 |
| | 15.61 | 10.77 | 300.2 | 172.3 |
| | 19.01 | 13.78 | 292.3 | 156.6 |
| | 18.78 | 13.59 | 297.5 | 161.8 |
| | 18.98 | 13.39 | 308.0 | 211.4 |

表 9. 白莧盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度

Table 9. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Amaranth

| Soil Cu concn. level | Amaranth | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 1 | 0.090 | 0.068 | 4.560 | 5.220 |
| | 0.065 | 0.059 | 4.320 | 4.980 |
| | 0.062 | 0.043 | 5.220 | 6.000 |
| | 0.048 | 0.037 | 4.260 | 5.040 |
| | 0.103 | 0.074 | 4.380 | 4.200 |
| | 0.104 | 0.071 | 4.440 | 3.600 |
| | 0.093 | 0.067 | 4.560 | 3.480 |
| | 0.103 | 0.079 | 4.620 | 3.600 |
| 2 | 0.269 | 0.192 | 31.08 | 32.19 |
| | 0.422 | 0.289 | 32.93 | 31.82 |
| | 0.255 | 0.171 | 31.82 | 31.82 |
| | 0.336 | 0.202 | 32.56 | 32.56 |
| | 0.550 | 0.353 | 32.93 | 30.71 |
| | 0.771 | 0.463 | 33.67 | 26.64 |
| | 0.615 | 0.378 | 32.19 | 23.31 |
| | 0.606 | 0.397 | 32.19 | 21.83 |
| 3 | 2.927 | 1.509 | 130.7 | 135.9 |
| | 3.049 | 1.097 | 132.4 | 139.3 |
| | 3.000 | 1.673 | 137.6 | 139.3 |
| | 3.472 | 1.811 | 135.9 | 139.3 |
| | 4.303 | 2.574 | 139.3 | 99.76 |
| | 3.584 | 2.048 | 142.8 | 139.3 |
| | 3.339 | 1.918 | 134.2 | 120.4 |
| | 4.476 | 2.695 | 130.7 | 110.1 |

表 9. 白莧盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 9. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Amaranth

| Soil Cu concn. level | Amaranth | | | |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| 4 | 7.150 | 3.942 | 173.6 | 177.9 |
| | 8.173 | 4.447 | 171.4 | 180.1 |
| | 6.900 | 3.728 | 171.4 | 175.8 |
| | 5.912 | 3.333 | 180.1 | 191.0 |
| | 10.34 | 7.326 | 167.1 | 121.5 |
| | 9.522 | 7.104 | 167.1 | 128.0 |
| | 10.34 | 7.012 | 158.4 | 184.5 |
| | 9.502 | 6.337 | 158.4 | 160.6 |
| 5 | 9.355 | 4.768 | 263.6 | 281.9 |
| | 19.00 | 11.51 | 274.1 | 287.1 |
| | 15.34 | 10.00 | 261.0 | 279.3 |
| | 15.56 | 12.81 | 292.3 | 305.4 |
| | 18.45 | 12.88 | 258.4 | 159.2 |
| | 22.53 | 16.30 | 250.6 | 148.8 |
| | 18.52 | 13.75 | 253.2 | 156.6 |
| | 18.28 | 12.74 | 258.4 | 214.0 |

表 10. 小白菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度

Table 10. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Pakchoi

| Soil Cu concn. level | Pakchoi | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 1 | ND | 0.097 | 5.890 | 5.690 |
| | 0.519 | 0.048 | 6.220 | 5.620 |
| | ND | 0.069 | 5.190 | 5.200 |
| | 0.681 | 0.061 | 4.680 | 5.120 |
| | 0.107 | 0.026 | 7.920 | 8.400 |
| | 0.105 | 0.029 | 8.220 | 8.160 |
| | 0.102 | 0.016 | 7.980 | 7.620 |
| | 0.085 | 0.019 | 7.980 | 7.620 |
| 2 | 0.061 | 0.150 | 34.45 | 37.72 |
| | 0.249 | 0.131 | 34.42 | 37.07 |
| | 0.064 | 0.152 | 31.75 | 39.82 |
| | 0.246 | 0.134 | 34.66 | 37.39 |
| | 0.468 | 0.205 | 37.37 | 33.30 |
| | 0.467 | 0.190 | 37.37 | 32.93 |
| | 0.517 | 0.190 | 37.37 | 32.93 |
| | 0.495 | 0.189 | 37.37 | 34.04 |
| 3 | 0.903 | 0.400 | 149.0 | 115.7 |
| | 0.949 | 0.416 | 128.6 | 116.4 |
| | 0.513 | 0.609 | 141.6 | 101.6 |
| | 0.659 | 0.680 | 134.6 | 99.8 |
| | 4.000 | 1.801 | 163.4 | 142.8 |
| | 3.889 | 1.644 | 168.6 | 142.8 |
| | 4.209 | 1.843 | 163.4 | 139.3 |
| | 4.261 | 1.786 | 163.4 | 137.6 |

表 10. 小白菜盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)
 Table 10. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Pakchoi

| Soil Cu concn. level | Pakchoi | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 4 | 1.603 | 0.563 | 174.7 | 128.9 |
| | 2.693 | 0.645 | 189.6 | 132.2 |
| | 1.312 | 0.490 | 187.5 | 135.6 |
| | 2.194 | 0.564 | 184.7 | 135.7 |
| | 7.325 | 5.514 | 201.8 | 175.8 |
| | 5.767 | 1.985 | 204.0 | 175.8 |
| | 5.373 | 2.758 | 204.0 | 175.8 |
| | 3.993 | 3.167 | 201.8 | 177.9 |
| 5 | 2.378 | 0.699 | 281.9 | 193.9 |
| | 3.949 | 0.791 | 289.4 | 192.2 |
| | 2.960 | 0.693 | 256.6 | 180.8 |
| | 3.525 | 0.843 | 272.8 | 183.0 |
| | 8.255 | 6.225 | 313.2 | 263.6 |
| | 8.910 | 5.969 | 305.4 | 268.8 |
| | 7.589 | 6.088 | 308.0 | 263.6 |
| | 5.410 | 5.457 | 308.0 | 266.2 |

ND : Not detectable

表 11. 茼蒿盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度

Table 11. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Garland chrysanthemum

| Garland chrysanthemum | | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| Soil Cu concn. level | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 1 | 0.002 | 0.001 | 3.950 | 4.670 |
| | 0.390 | 0.070 | 3.610 | 4.960 |
| | ND | 0.060 | 3.200 | 5.880 |
| | 0.470 | 0.080 | 3.120 | 4.800 |
| | 0.055 | 0.057 | 8.040 | 7.140 |
| | 0.047 | 0.050 | 7.740 | 7.260 |
| | 0.047 | 0.063 | 7.740 | 7.740 |
| | 0.041 | 0.062 | 7.980 | 7.320 |
| 2 | 0.060 | 0.100 | 20.61 | 32.55 |
| | 0.280 | 0.160 | 18.39 | 34.92 |
| | 0.060 | 0.150 | 14.92 | 34.55 |
| | 0.200 | 0.140 | 14.30 | 36.73 |
| | 0.318 | 0.221 | 37.00 | 34.41 |
| | 0.273 | 0.230 | 35.89 | 32.56 |
| | 0.265 | 0.226 | 35.89 | 32.93 |
| | 0.313 | 0.228 | 37.00 | 34.04 |
| 3 | 0.510 | 0.440 | 154.9 | 100.6 |
| | 0.880 | 0.560 | 158.6 | 107.1 |
| | 0.300 | 0.490 | 160.3 | 106.9 |
| | 1.120 | 0.460 | 162.3 | 100.5 |
| | 2.666 | 1.583 | 161.7 | 139.3 |
| | 2.765 | 1.604 | 161.7 | 137.6 |
| | 2.693 | 1.532 | 163.4 | 141.0 |
| | 3.346 | 1.833 | 163.4 | 137.6 |

表 11. 茼蒿盆土以不同單一化學萃取方法萃取重金屬銅之濃度(續)

Table 11. Concentration of copper by different single chemical extraction methods for potting soil grown with Garland chrysanthemum

| Garland chrysanthemum | | | | |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------|-------|
| Soil Cu concn. level | CaCl ₂ | NaNO ₃ | EDTA | HCl |
| | (mg·kg ⁻¹) | | | |
| 4 | 1.580 | 0.530 | 201.3 | 136.7 |
| | 1.590 | 0.730 | 204.5 | 127.3 |
| | 1.590 | 0.610 | 203.7 | 128.8 |
| | 2.490 | 0.650 | 209.6 | 124.7 |
| | 3.330 | 1.894 | 199.6 | 177.9 |
| | 3.538 | 2.255 | 193.1 | 177.9 |
| | 4.106 | 2.061 | 201.8 | 175.8 |
| | 4.288 | 2.525 | 204.0 | 177.9 |
| 5 | 2.820 | 0.920 | 296.8 | 165.1 |
| | 3.080 | 1.100 | 306.1 | 208.0 |
| | 3.230 | 0.840 | 273.9 | 182.6 |
| | 2.870 | 0.920 | 310.4 | 179.8 |
| | 8.642 | 3.952 | 302.8 | 268.8 |
| | 4.007 | ND* | 305.4 | 268.8 |
| | 7.123 | 3.739 | 297.5 | 263.6 |
| | 8.652 | 4.632 | 310.6 | 271.4 |

ND : Not detectable

* : Insufficient sample

四種作物在相同的銅濃度土壤，以一樣的萃取劑萃取，其結果會是相似的。

現地試驗與盆栽試驗中，以這四種萃取劑萃取之銅濃度大致會隨著土壤銅濃度等級的增加而上升，尤其以酸劑 HCl 及螯合劑 EDTA 最為明顯(表 7)。由此可得知銅可被 EDTA 及 HCl 有效萃取。

五、植體銅濃度預估模型中，以盆栽試驗的模型預測性較佳

(一) 薺菜

以薺菜植體銅濃度與土壤、四種萃取液銅濃度(生物有效性因子)進行相關性分析，Pearson 相關係數最高的為 NaNO_3 及 CaCl_2 兩個中性鹽類，分別是 0.808 及 0.793；最低的為土壤銅全量及酸劑 HCl 的 0.685 及 0.633，所有相關性組合的顯著性水平皆小於 0.001(表 12)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子來建立銅濃度預估模型。

經過上述的方式，建立了 7 個薺菜植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 13)，各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後可得到植體銅濃度推估值，在與實際值以線性迴歸分析，結果顯示若單以土壤銅全量建構的模型 R^2 最低為 0.336，斜率為 1.4791(圖 21)；以 NaNO_3 、HCl、EDTA 及 CaCl_2 建構的模型 R^2 最高為 0.8319，斜率為 0.7268(圖 22)。可以觀察到 R^2 大致上是隨著自變項的增加而上升(表 13)，但所有自變項所建構的模型 $R^2=0.8281$ (斜率為 1.0734)，卻低於少一項自變項(HCl)所建構的模型 $R^2=0.8319$ (斜率為 0.7268)(圖 23、22)，其原因可能是因為，HCl 與植體銅濃度的 Pearson 相關係數本來就較低(表 12)，因此將 HCl 此一自變項剔除還能使植體銅濃度預估模型的準確性提高。

另外只以 NaNO_3 、HCl 及 EDTA 三個自變項所建構之模型 $R^2=0.8144$ ，斜率為 1.1804(圖 24)，在 7 個薺菜植體銅濃度預估模型的自變項組合也相對的高，這代表使用此模型預估薺菜植體銅濃度也有高的準確性，並且節省了人力、時間及成本。

(二) 白莧

以白莧植體銅濃度與土壤、四種萃取液銅濃度(生物有效性因子)進行相關性分析，Pearson 相關係數相關係數皆在 0.9 以上，順序分別為 $\text{HCl} > \text{土壤銅全量} > \text{EDTA} > \text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3$ ，所有相關性的顯著性水平皆小於 0.001(表 14)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子來建立銅濃度預估模型。

表 12. 蕹菜銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項自變數相關性

Table 12. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the water spinach copper concentration prediction model

| Pearson Correlation | | | | | |
|---------------------------|----------------|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| (mg·kg ⁻¹) | Soil Cu concn. | Cu concn. extracted by CaCl ₂ | Cu concn. extracted by NaNO ₃ | Cu concn. extracted by EDTA | Cu concn. extracted by HCl |
| Plant Cu concn. | 0.685 | 0.793 | 0.808 | 0.704 | 0.633 |
| Significance ^x | *** | *** | *** | *** | *** |

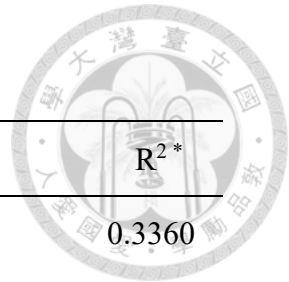
^x *** indicate significant $p \leq 0.001$.

表 13. 蕹菜銅濃度預估模型

Table 13. Prediction model of water spinach copper concentration

| Multiple regression analysis | | R ² * |
|---|--|------------------|
| $y = 0.325 a + 1.888$ | | 0.3360 |
| $y = 0.245 N + 2.812$ | | 0.5660 |
| $y = 1.537 N - 1.228 C + 2.805$ | | 0.6569 |
| $y = 0.495 N - 0.352 H + 3.735$ | | 0.7227 |
| $y = 0.305 N - 1.123 H + 0.978 E + 3.29$ | | 0.8144 |
| $y = 0.278 a - 1.268 C + 1.468 N + 1.058 E - 1.204 H + 2.377$ | | 0.8281 |
| $y = 1.256 N - 1.177 H + 1.225 E - 1.045 C + 2.801$ | | 0.8319 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 a : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 * : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration



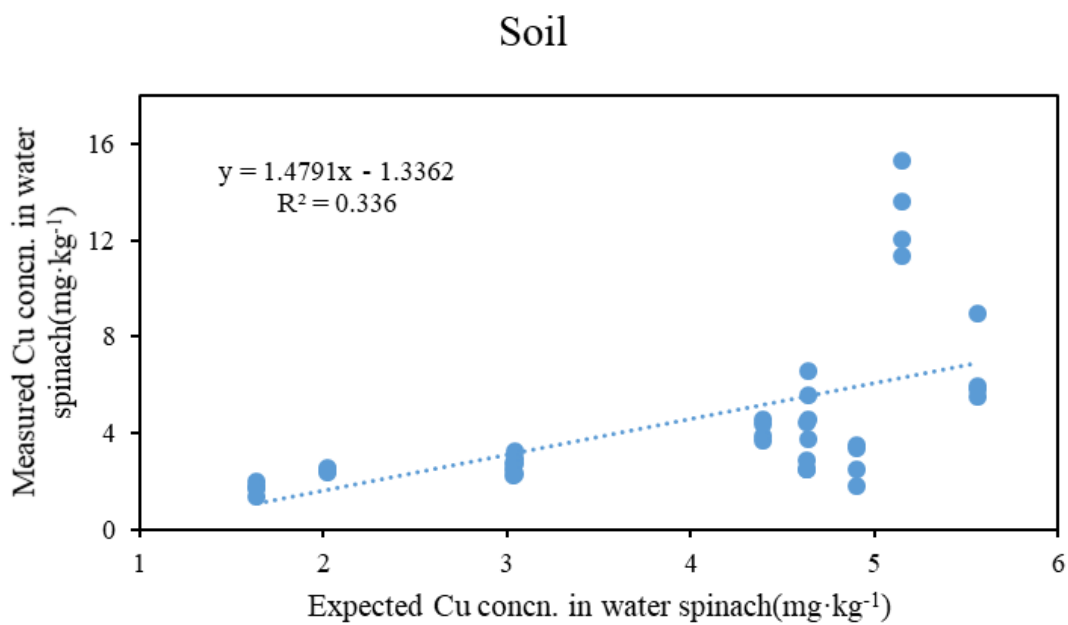


圖 21. 菠菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 21. The relationship between the actual and predicted copper concentration of water spinach. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation.

NaNO₃、HCl、EDTA、CaCl₂

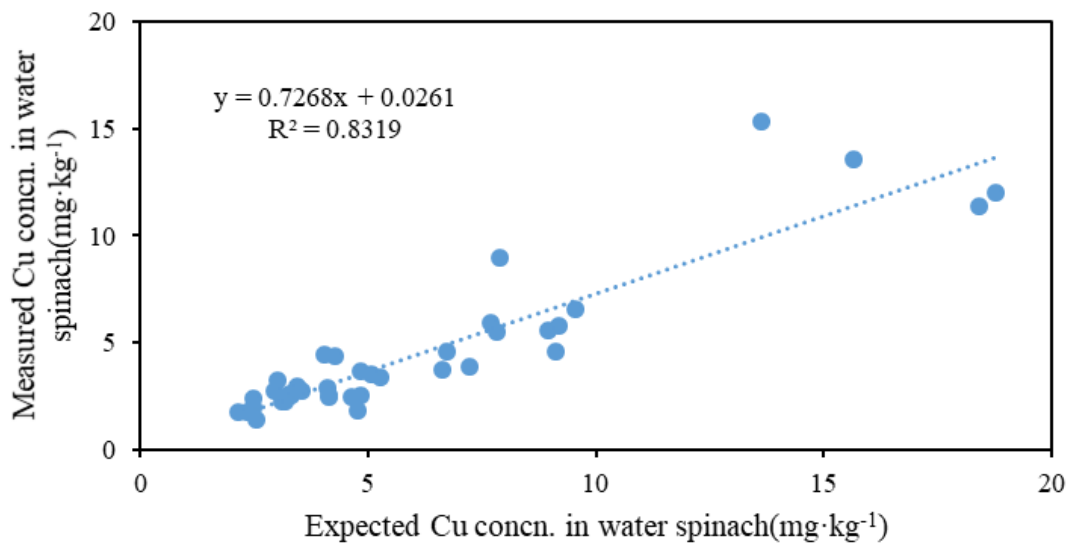
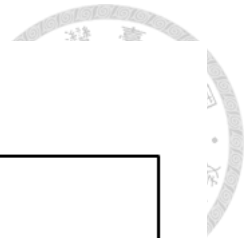


圖 22. 菠菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 NaNO₃、CaCl₂、HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 22. The relationship between the actual and predicted copper concentration of water spinach. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration extracted by NaNO₃, HCl, EDTA and CaCl₂ (mg·kg⁻¹) as a variable in the equation



All factors

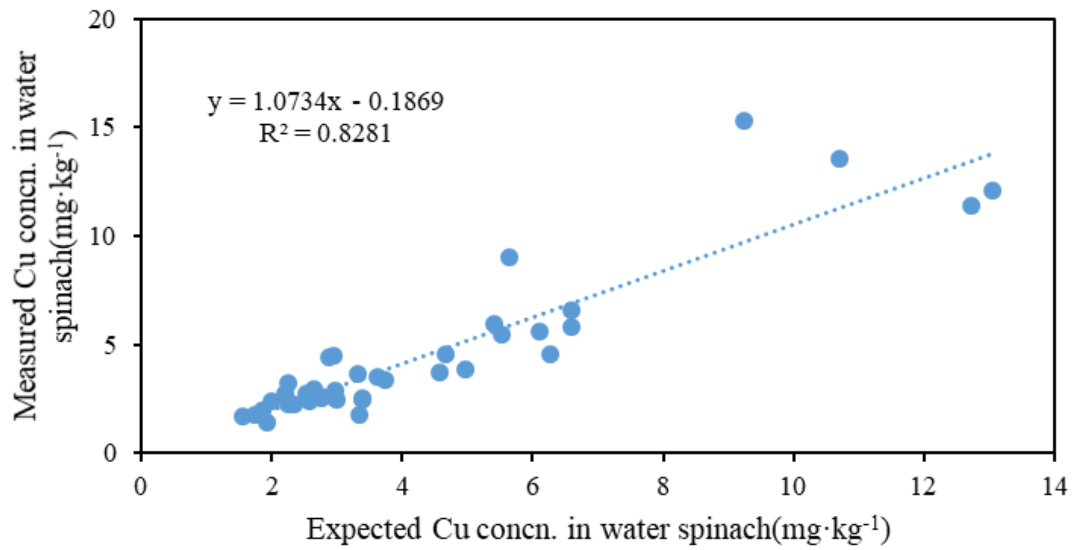


圖 23. 菠菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 23. The relationship between the actual and predicted copper concentration of water spinach. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), copper concentration extracted by NaNO_3 , HCl , EDTA and CaCl_2 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation

NaNO₃、HCl、EDTA

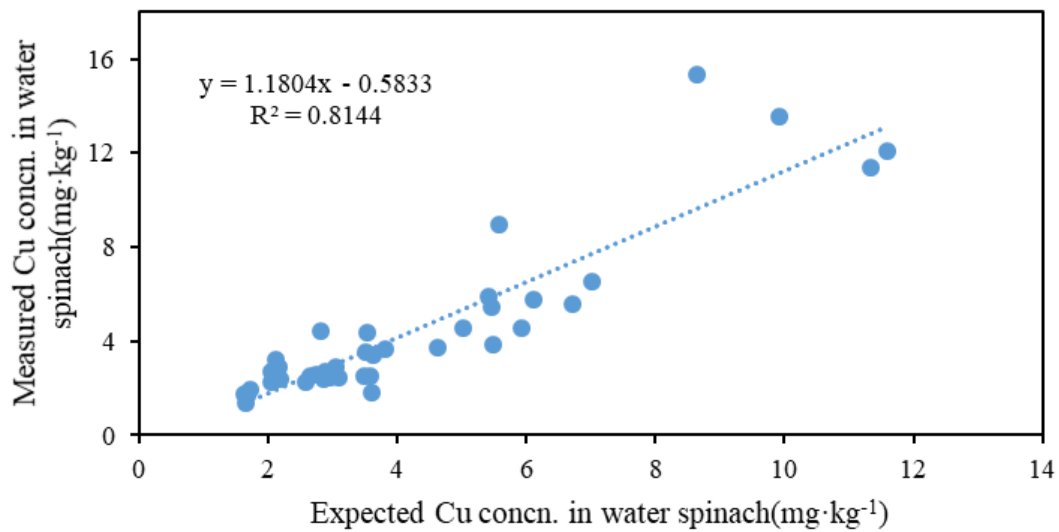


圖 24. 菠菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值 NaNO₃、HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 24. The relationship between the actual and predicted copper concentration of water spinach. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration extracted by NaNO₃, HCl and EDTA (mg·kg⁻¹) as a variable in the equation

表 14. 白莧銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項自變數相關性

Table 14. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the amaranth copper concentration prediction model

| (mg·kg ⁻¹) | Pearson Correlation | | | | |
|---------------------------|---------------------|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| | Soil Cu concn. | Cu concn. extracted by CaCl ₂ | Cu concn. extracted by NaNO ₃ | Cu concn. extracted by EDTA | Cu concn. extracted by HCl |
| Plant Cu concn. | 0.940 | 0.925 | 0.913 | 0.935 | 0.951 |
| Significance ^x | *** | *** | *** | *** | *** |

^x *** indicate significant $p \leq 0.001$.

經過上述的方式，建立了 6 個白莧植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 15)，各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後可得到植體銅濃度推估值，在與實際值以線性迴歸分析，結果顯示若單以土壤銅全量建構的模型 R^2 最低為 0.7474，斜率為 1.5532(圖 25)；以所有自變項建構的模型 R^2 最高為 0.8473，斜率為 1.1856(圖 26)。只以 HCl 及 EDTA 兩個自變項所建構之模型 $R^2 = 0.8135$ ，斜率為 1.4878，在 6 個白莧植體銅濃度預估模型的自變項組合也相對的高，這代表使用此模型預估白莧植體銅濃度也有高的準確性，並且更加節省了人力、時間及成本(圖 27)。

可以觀察到 R^2 大致上是隨著自變項的增加而上升，其中有兩個模型的 R^2 分別為 0.8135 及 0.8457，皆比起以 CaCl_2 、 NaNO_3 、EDTA 及 HCl 所建構的模型($R^2 = 0.8033$)高，這三個模型間的差異為，建構前兩個模型的自變項沒有 CaCl_2 及 NaNO_3 (表 15)。原因可能是因為， CaCl_2 及 NaNO_3 與植體銅濃度的 Pearson 相關係數本來就相對其它自變項低(表 14)，因此將這兩個自變項剔除還能使植體銅濃度預估模型的準確性提高。但同時也觀察到以所有自變項(包括 CaCl_2 及 NaNO_3)建構的模型 $R^2 = 0.8473$ ，斜率為 1.1856(圖 26)，為 6 個白莧植體銅濃度預估模型最高的，因此可以推斷植體銅濃度與各項自變數相關性的結果(表 14)，可以作為我們建構模型的依據，但影響模型預估能力的因素不只一個，需要分析各種組合來篩選最佳的結果。

(三)小白菜

以小白菜植體銅濃度與土壤、四種萃取液銅濃度(生物有效性因子)進行相關性分析，Pearson 相關係數皆在 0.7 以上，順序分別為 EDTA > 土壤銅全量 > HCl > NaNO_3 > CaCl_2 ，所有相關性組合的顯著性皆小於 0.001(表 16)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子來建立銅濃度預估模型。

經過上述的方式，建立了 4 個小白菜植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 17)，各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後則可得到植體銅濃度推估值，在與實際值以線性迴歸分析，則結果顯示若單以土壤銅全量建構的模型 R^2 最低為 0.6115，斜率為 1.5533(圖 28)；以所有自變項建構的模型 R^2 最高為 0.634，斜率為 1.5821(圖 29)。可觀察到 R^2 隨著自變相的增加而上升，但增加的幅度不大(表 17)。另外只以土壤銅全量、HCl 及 EDTA 三個自變項所建構之模型

表 15. 白莧銅濃度預估模型

Table 15. Prediction model of amaranth concentration

| Multiple regression analysis | |
|--|------------------|
| | R ² * |
| $y = 0.972 a - 1.605$ | 0.7474 |
| $y = 0.822 H - 0.512$ | 0.7889 |
| $y = 0.515 C - 0.078 N - 1.406 E + 1.662 H + 0.797$ | 0.8033 |
| $y = -0.487 E + 1.309 H - 0.496$ | 0.8135 |
| $y = 0.979 a - 1.393 E + 1.412 H - 1.684$ | 0.8457 |
| $y = 1.076 a - 0.231 C + 0.559 N - 2.31 E + 1.854 H - 0.852$ | 0.8473 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

a : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

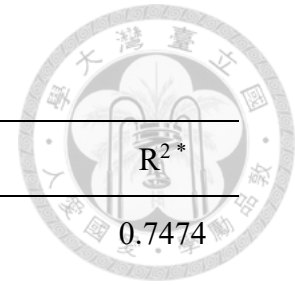
C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

* : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration



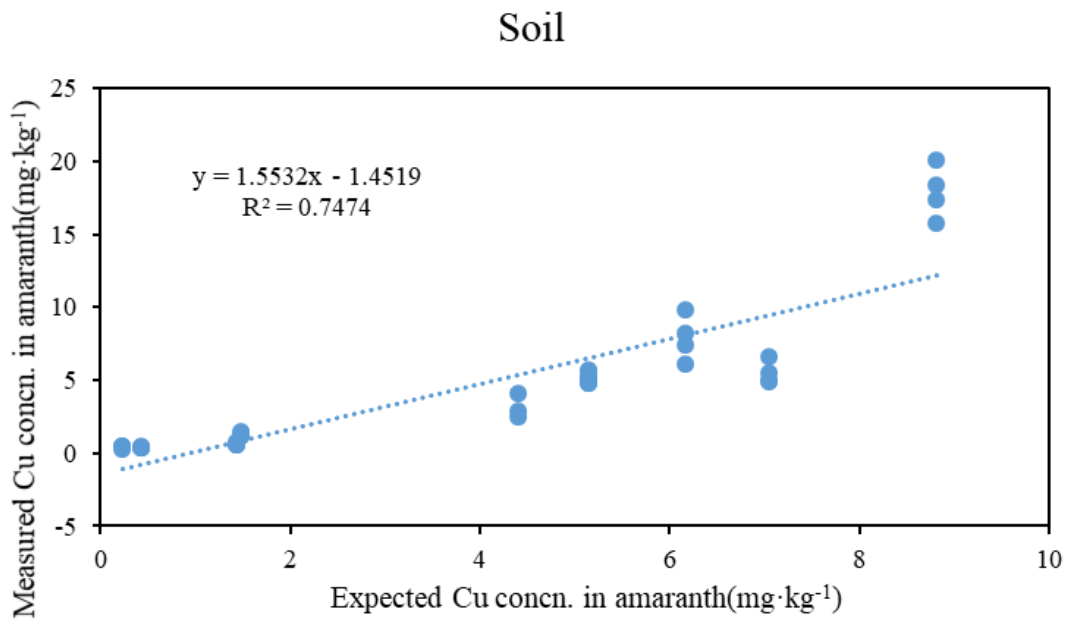
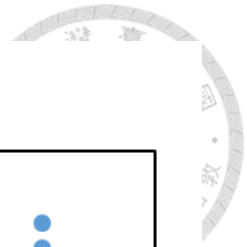


圖 25. 白莧銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 25. The relationship between the actual and predicted copper concentration of amaranth. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation.

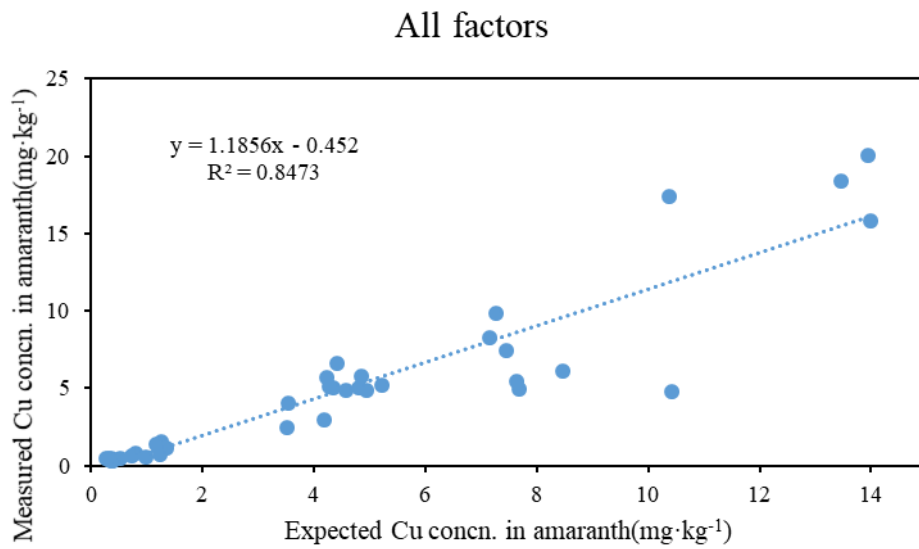
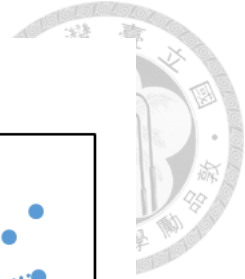


圖 26. 白莧銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 26. The relationship between the actual and predicted copper concentration of amaranth. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), copper concentration extracted by NaNO_3 , HCl , EDTA and CaCl_2 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation.

EDTA、HCl

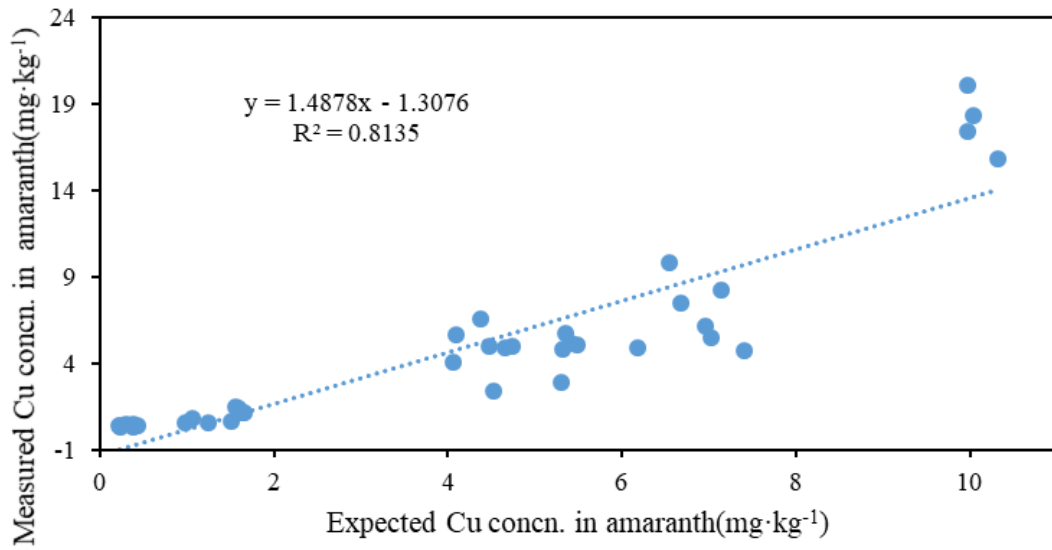


圖 27. 白莧銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 27. The relationship between the actual and predicted copper concentration of amaranth. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration extracted by HCl and EDTA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation

表 16. 小白菜銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項係數相關性

Table 16. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the pakchoi copper concentration prediction model

| Pearson Correlation | | | | | |
|---------------------------|----------------|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| (mg·kg ⁻¹) | Soil Cu concn. | Cu concn. extracted by CaCl ₂ | Cu concn. extracted by NaNO ₃ | Cu concn. extracted by EDTA | Cu concn. extracted by HCl |
| Plant Cu concn. | 0.946 | 0.765 | 0.839 | 0.947 | 0.942 |
| Significance ^x | *** | *** | *** | *** | *** |

^x *** indicate significant $p \leq 0.001$.

表 17. 小白菜銅濃度預估模型

Table 17. Prediction model of pakchoi copper concentration

| Multiple regression analysis | |
|---|------------------|
| | R ² * |
| $y = 1.253 a - 2.836$ | 0.6115 |
| $y = 0.086 a + 1.324 E - 0.396 H - 1.315$ | 0.6148 |
| $y = -0.088 a - 0.048 N + 1.407 E - 0.277 H - 1.263$ | 0.6306 |
| $y = 0.057 a - 0.033 C - 0.033 N + 1.323 E - 0.286 H - 1.505$ | 0.6340 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

a : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

* : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration



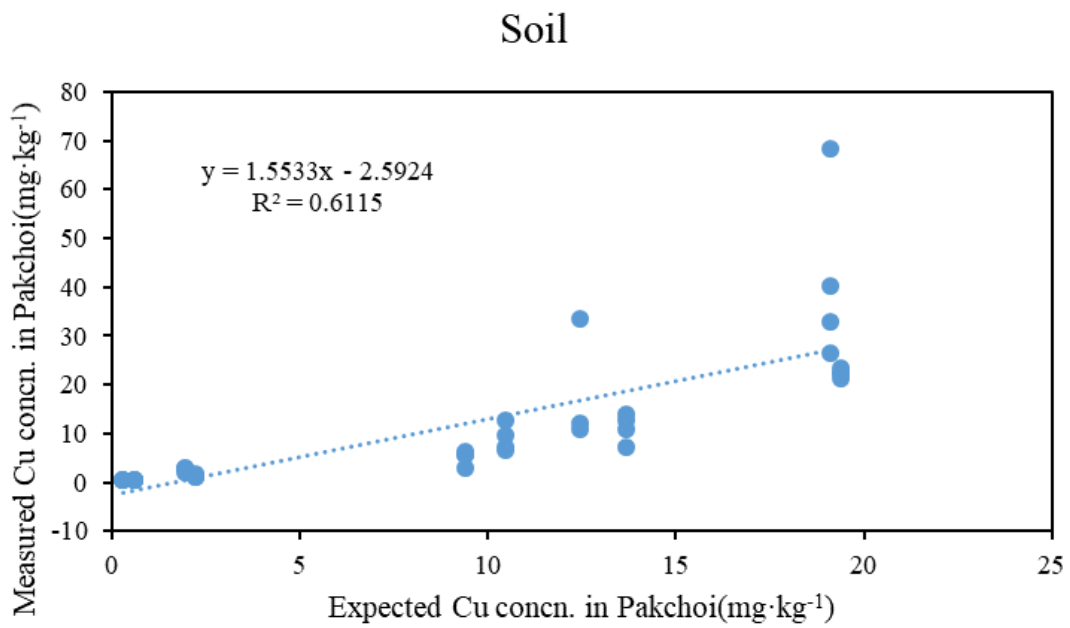


圖 28. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 28. The relationship between the actual and predicted copper concentration of pakchoi. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation.

All factors

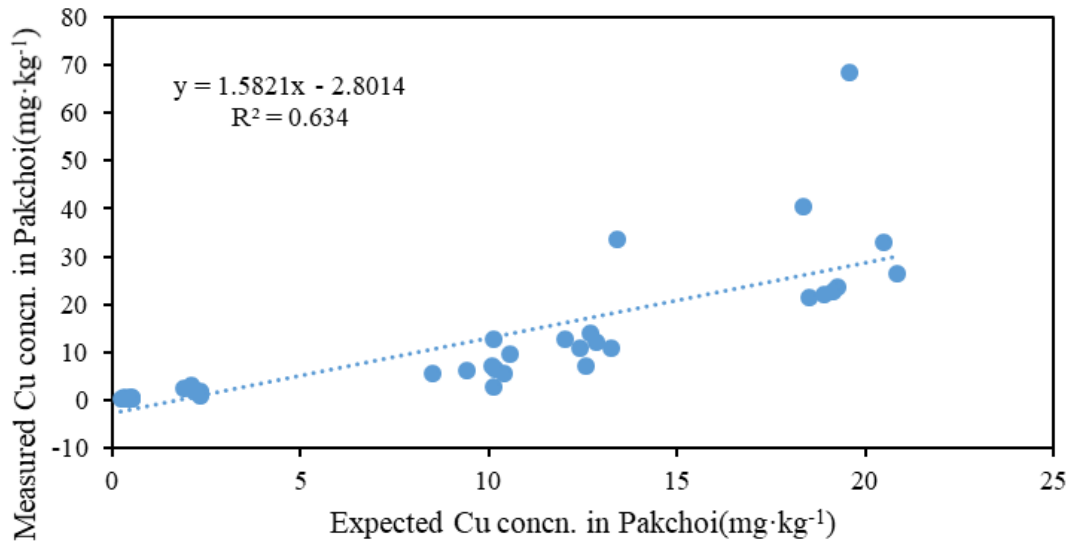


圖 29. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 NaNO₃、CaCl₂、HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 29. The relationship between the actual and predicted copper concentration of pakchoi. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration (mg·kg⁻¹), copper concentration extracted by NaNO₃, HCl, EDTA and CaCl₂ (mg·kg⁻¹) as a variable in the equation.

Soil、EDTA、HCl

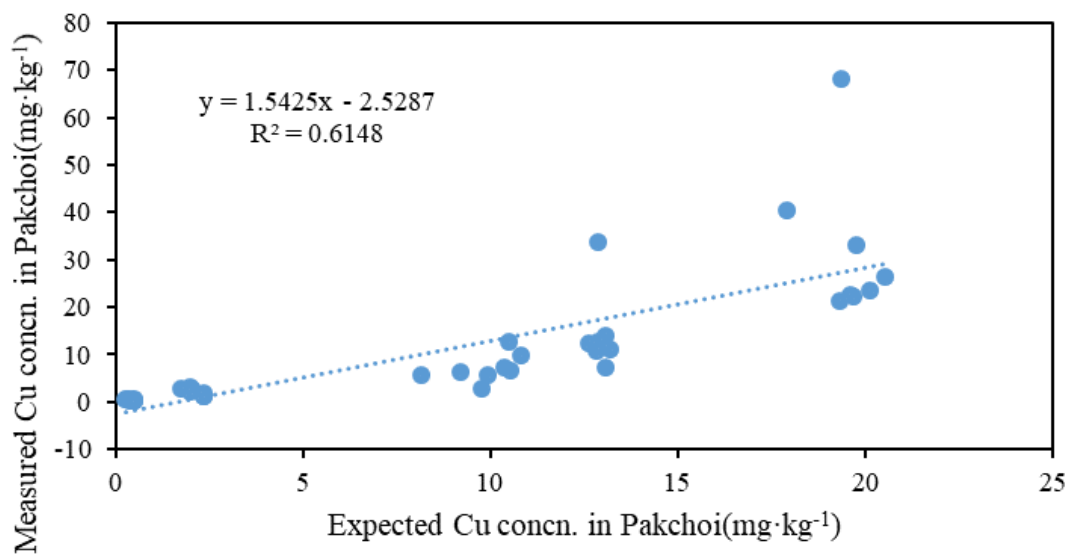


圖 30. 小白菜銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和 HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 30. The relationship between the actual and predicted copper concentration of pakchoi. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), copper concentration extracted by HCl and EDTA ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation.



$R^2=0.6148$ ，斜率為 1.5425(圖 30)，在 4 個小白菜植體銅濃度預估模型的自變項組合也相對的高，這代表使用此模型預估小白菜植體銅濃度也有高的準確性，並且節省了人力、時間及成本。

(四) 茼蒿

以茼蒿植體銅濃度與土壤、四種萃取液銅濃度(生物有效性因子)進行相關性分析，Pearson 相關係數皆在 0.8 以上，順序分別為 $HCl > 土壤銅全量 > EDTA > CaCl_2 > NaNO_3$ ，所有相關性組合的顯著性皆小於 0.001(表 18)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子來建立銅濃度預估模型。

經過上述的方式，建立了 6 個茼蒿植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 19)，各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後則可得到植體銅濃度推估值，在與實際值以線性迴歸分析，結果顯示若單以土壤銅全量建構的模型則 R^2 最低為 0.6602，斜率為 1.4928(圖 31)；以土壤銅全量、 $CaCl_2$ 、EDTA 及 HCl 建構的模型 R^2 最高為 0.7617，斜率為 1.4633(圖 32)。另外只以 HCl 單個自變項所建構之模型 $R^2=0.7239$ ，斜率為 1.5588(圖 33)，在 6 個茼蒿植體銅濃度預估模型的自變項組合也相對的高，這代表使用此模型預估茼蒿植體銅濃度也有高的準確性，並且節省了人力、時間及成本。可觀察到 R^2 大致上隨著自變相的增加而上升(表 19)，但以所有自變項建構的模型，由於包含了與植體銅濃度相關性較差的生物有效性因子 $CaCl_2$ 及 $NaNO_3$ ，因而導致 R^2 值相對於未包含的模型較差的結果。但另外也觀察到 R^2 為最高的模型包含了與植體銅濃度相關性較差的因子 $CaCl_2$ (圖 32)，因此可以推斷植體銅濃度與各項自變數相關性的結果(表 18)，可以作為我們建構模型的依據，但影響模型預估能力的因素不只一個，需要分析各種組合來篩選最佳的結果。

(五) 水稻(土壤銅全量以王水消化法測量)

以水稻植體銅濃度與土壤銅全量(王水消化法測量)及其它生物有效性因子進行 Pearson 相關性分析，陽離子交換能力、有機質及黏粒與植體銅濃度的相關性不佳，分別為 0.046、-0.036 及 -0.075，並且均未通過顯著性分析，其餘生物有效性因子的相關性由最高的 0.511 至 0.336 依序為 $土壤銅全量 > HCl > EDTA > NaNO_3 > CaCl_2 > pH$ ，顯著性分析結果 $CaCl_2$ 及 pH 小於 0.01，其餘因子則小於 0.001(表 20)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子，建立多

表 18. 茼蒿銅濃度預估模型之植體銅濃度與各項係數相關性

Table 18. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the garland chrysanthemum copper concentration prediction model

| Pearson Correlation | | | | | |
|---------------------------|----------------|--|--|-----------------------------|----------------------------|
| (mg·kg ⁻¹) | Soil Cu concn. | Cu concn. extracted by CaCl ₂ | Cu concn. extracted by NaNO ₃ | Cu concn. extracted by EDTA | Cu concn. extracted by HCl |
| Plant Cu concn. | 0.864 | 0.831 | 0.808 | 0.835 | 0.873 |
| Significance ^x | *** | *** | *** | *** | *** |

^x *** indicate significant $p \leq 0.001$.

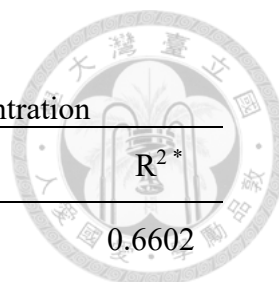


表 19. 茼蒿銅濃度預估模型

Table 19. Prediction model of garland chrysanthemum copper concentration

| Multiple regression analysis | R ² * |
|---|------------------|
| $y = 0.770 a - 0.673$ | 0.6602 |
| $y = 1.775 a + 0.378 C - 0.317 N - 1.081 E + 0.282 H - 2.269$ | 0.7114 |
| $y = 1.672 a - 0.903 E + 0.274 H - 2.312$ | 0.7150 |
| $y = 0.669 H + 0.124$ | 0.7239 |
| $y = -0.151 a + 0.798 H + 0.291$ | 0.7297 |
| $y = 2.049 a + 0.188 C - 1.089 E - 0.073 H - 2.247$ | 0.7617 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 a : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 * : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration

Soil

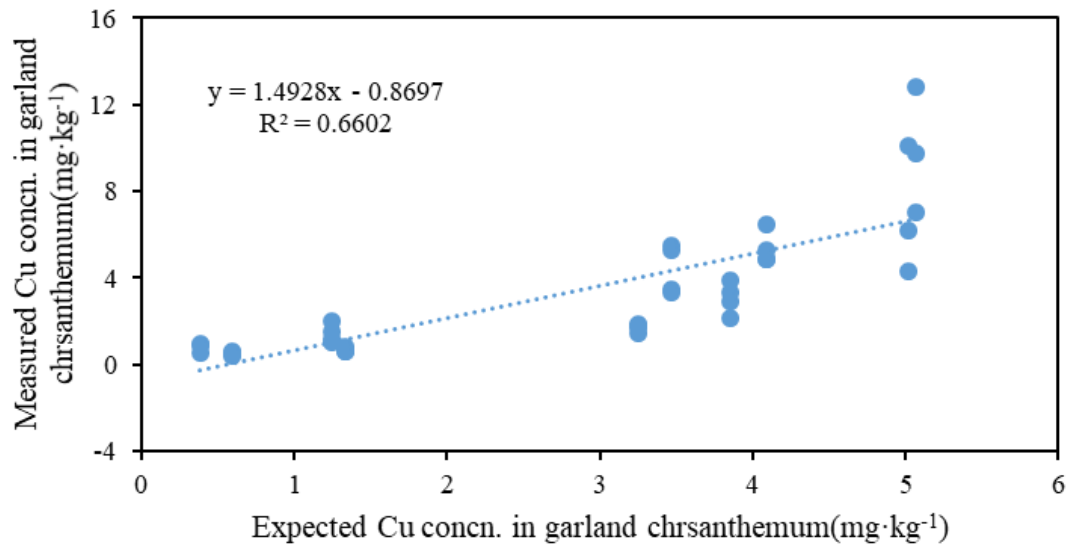


圖 31. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 31. The relationship between the actual and predicted copper concentration of garland chrysanthemum. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation

Soil、CaCl₂、EDTA、HCl

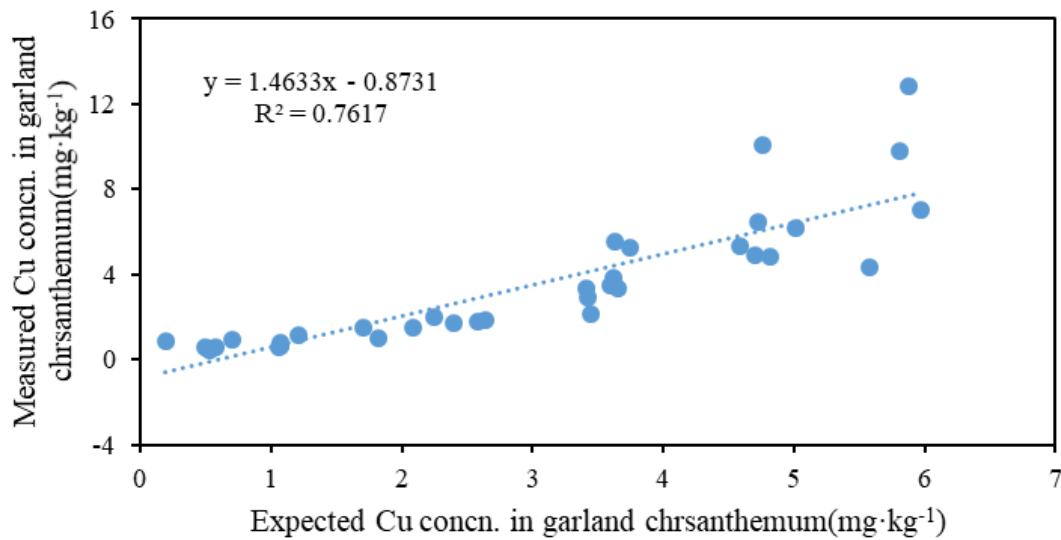


圖 32. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以土壤銅全量和土 CaCl₂、HCl、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 32. The relationship between the actual and predicted copper concentration of garland chrysanthemum. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration (mg·kg⁻¹), copper concentration extracted by HCl, EDTA and CaCl₂ (mg·kg⁻¹) as a variable in the equation

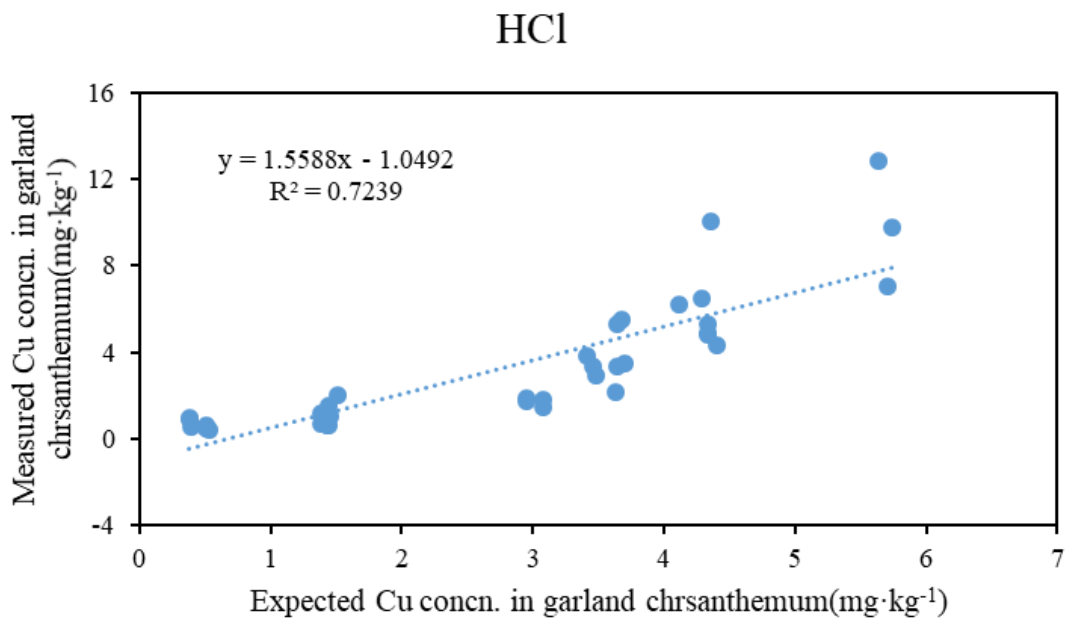


圖 33. 茼蒿銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 HCl 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 33. The relationship between the actual and predicted copper concentration of garland chrysanthemum. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration extracted by HCl ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation

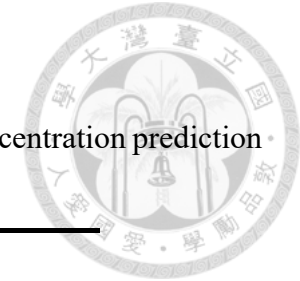


表 20. 水稻銅濃度預估模型(土壤銅全量以王水消化分析)之植體銅濃度與各項係數相關性

Table 20. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the rice copper concentration prediction model. Analysis of the total amount of copper in the soil by aqua regia.

| Pearson Correlation | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | Soil | CaCl ₂ | NaNO ₃ | HCl | EDTA | Clay | OM | CEC | pH |
| Plant | 0.511 | 0.373 | 0.467 | 0.503 | 0.478 | -0.075 | -0.036 | 0.046 | 0.336 |
| Significance ^x | *** | ** | *** | *** | *** | NS | NS | NS | ** |

Plant : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Soil : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

CaCl₂ : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl₂ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

NaNO₃ : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO₃ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

HCl : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

EDTA : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

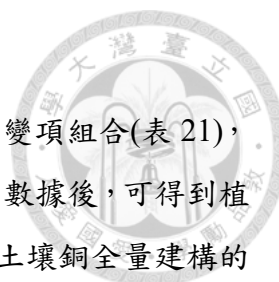
Clay : Log vaule of soil clay content (%)

OM : Log vaule of organic matter (%)

CEC : Log vaule of cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

pH : pH value

^x NS, **, *** indicate insignificant or significant $p \leq 0.01$ and 0.001 , respectively.



個變因組合的銅濃度預估模型。

經過上述的方式，建立了 4 個水稻植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 21)，各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後，可得到植體銅濃度推估值。推估值與實際值以線性迴歸分析得知，若單以土壤銅全量建構的模型 R^2 最低為 0.2555，斜率為 0.9747(圖 34)；以所有生物有效性因子建構的模型 R^2 最高為 0.2855(斜率為 0.9627)(圖 35)，然而以土壤銅全量、 CaCl_2 、 NaNO_3 、 HCl 及 EDTA 等自變項所建構之模型 $R^2=0.2581$ (斜率為 0.9966)，也相對較高(圖 36)，此模型預估水稻植體銅濃度不需測量其它生物有效性因子，因此節省了人力、時間及成本。

(六)水稻(土壤銅全量以 XRF 測量)

以水稻植體銅濃度與土壤銅全量(XRF 測量)及其它生物有效性因子進行 Pearson 相關性分析，陽離子交換能力、有機質及黏粒與植體銅濃度的相關性不佳，分別為 0.046、-0.036 及 -0.075，並且均未通過顯著性分析，其餘生物有效性因子的相關性由最高的 0.534 至 0.336 依序為土壤銅全量 > HCl > EDTA > NaNO_3 > CaCl_2 > pH，顯著性分析結果 CaCl_2 及 pH 小於 0.01，其餘因子則小於 0.001(表 22)。以相關性與其顯著性水平為依據，逐步的剔除相關性差的生物有效性因子，建立多個變因組合的銅濃度預估模型。

經過上述的方式，建立了 4 個水稻植體銅濃度預估模型的自變項組合(表 23)各項生物有效性因子即為自變項，依據公式帶入相對應的自變項數據後，可得到植體銅濃度推估值。推估值與實際值以線性迴歸分析得知，若單以土壤銅全量建構的模型 R^2 最低為 0.2715，斜率為 0.9672(圖 37)；以所有生物有效性因子建構的模型 R^2 最高為 0.2981，斜率為 0.904(圖 38)。然而以土壤銅全量(以 XRF 分析)、 CaCl_2 、 NaNO_3 、 HCl 及 EDTA 等自變項所建構之模型 $R^2=0.2799$ (斜率為 0.8961)也相對較高(圖 39)，並且不需測量其它生物有效性因子，因此節省了人力、時間及成本。

相較於王水消化法，以 XRF 分析土壤銅全量可以減少許多步驟及風險。在水稻植體銅濃度預估模型的結果中，土壤銅全量以 XRF 分析的模型相較於王水消化法皆相近並且更加準確(表 23、21)。

表 21. 水稻銅濃度(土壤銅全量以王水消化分析)預估模型

Table 21. Prediction model of rice copper concentration. Analysis of the total amount of copper in the soil by aqua regia.

| Multiple regression analysis | R ² * |
|---|------------------|
| $y = 0.197 a + 2.654$ | 0.2555 |
| $y = 0.326 a - 0.049 C + 0.078 N - 0.088 H - 0.063 E + 2.63$ | 0.2581 |
| $y = 0.053 N - 0.032C + 0.170 H - 0.039 E + 2.949$ | 0.2583 |
| $y = 0.338 a + 0.029 e - 0.039 C + 0.055 N - 0.122 H - 0.037 E + 2.458$ | 0.2658 |
| $y = 0.397 a - 0.258 b - 0.496 c + 0.464 d + 0.001 e - 0.057 C + 0.104 N - 0.211 H - 0.014 E + 2.709$ | 0.2855 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

a : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

b : Log vaule of soil clay content (%)

c : Log vaule of organic matter (%)

d : Log vaule of cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

e : pH value

C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

* : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration

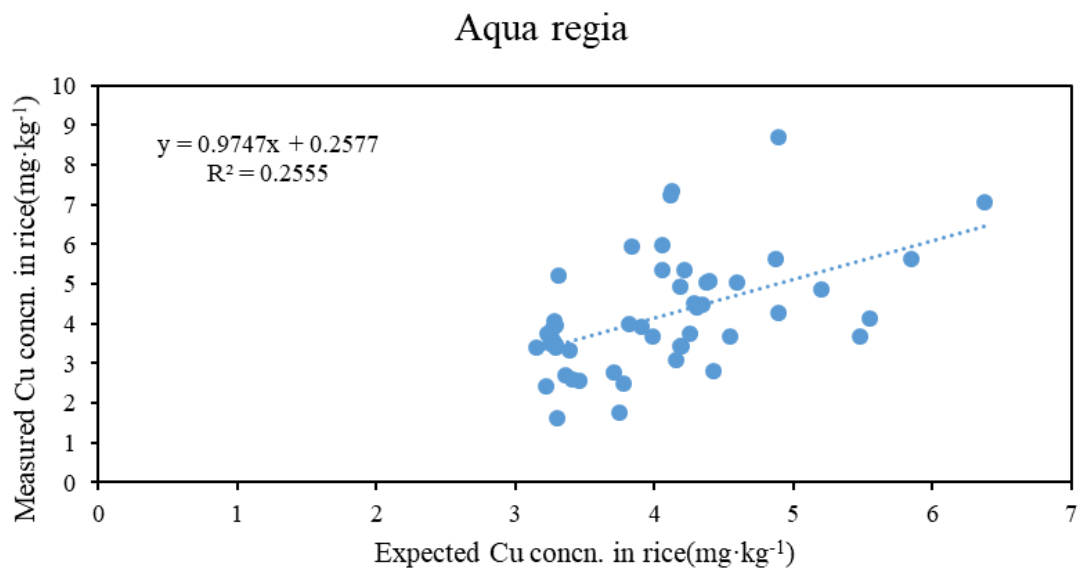


圖 34. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 34. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by aqua regia

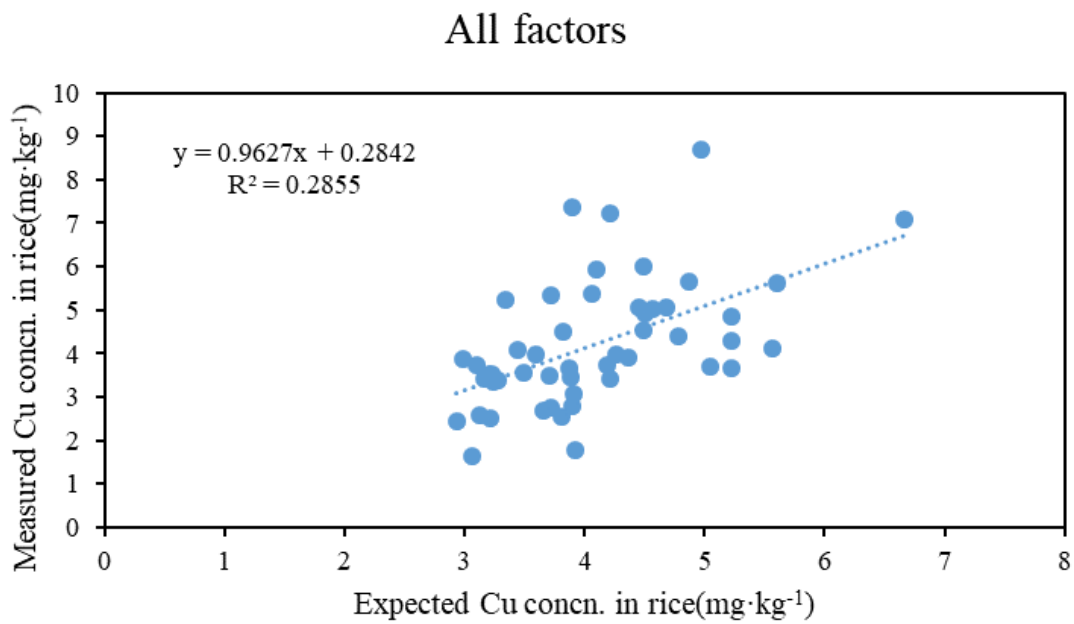


圖 35. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量和土壤 CEC、pH 值、黏土含量、有機質以及 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 35. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), soil copper concentration extracted by NaNO_3 , CaCl_2 , HCl , and EDTA, cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), pH value, soil clay content (%), organic matter (%) as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by aqua regia

Aqua、C、N、H、E

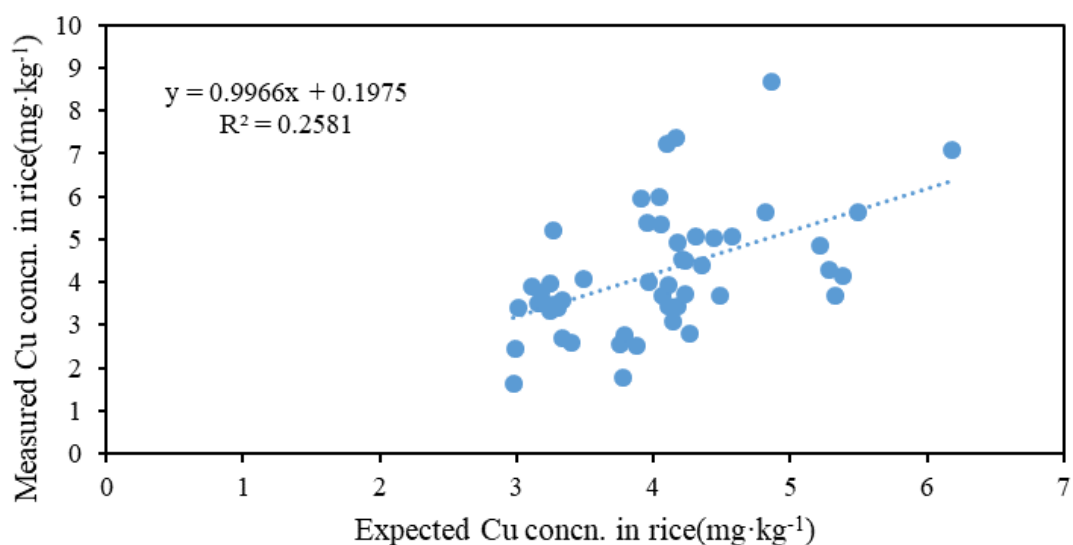


圖 36. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以王水消化測得的土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、 EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 36. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), soil copper concentration extracted by NaNO_3 , CaCl_2 , HCl , and EDTA as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by aqua regia



表 22. 水稻銅濃度預估模型(土壤銅全量以 XRF 分析)之植體銅濃度與各項係數相關性

Table 22. Correlation between plant copper concentration and various independent variables in the rice copper concentration prediction model. Analysis of the total amount of copper in the soil by XRF.

| Pearson Correlation | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------------------|-------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| | Soil | CaCl ₂ | NaNO ₃ | HCl | EDTA | Clay | OM | CEC | pH |
| Plant | 0.534 | 0.373 | 0.467 | 0.503 | 0.478 | -0.075 | -0.036 | 0.046 | 0.336 |
| Significance ^x | *** | ** | *** | *** | *** | NS | NS | NS | ** |

Plant : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Soil : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

CaCl₂ : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl₂ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

NaNO₃ : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO₃ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

HCl : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

EDTA : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Clay : Log vaule of soil clay content (%)

OM : Log vaule of organic matter (%)

CEC : Log vaule of cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

pH : pH value

^x NS, **, *** indicate insignificant or significant $p \leq 0.01$ and 0.001 , respectively.

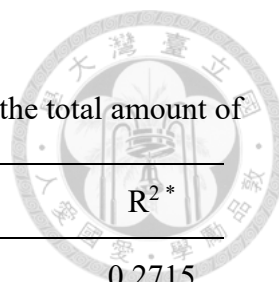


表 23. 水稻銅濃度(土壤銅全量以 XRF 分析)預估模型

Table 23. Prediction model of rice copper concentration. Analysis of the total amount of copper in the soil by XRF.

| Multiple regression analysis | R ² * |
|---|------------------|
| $y = 0.214 x + 2.578$ | 0.2715 |
| $y = 0.807 x - 0.055 C + 0.109 N - 0.475 H - 0.07 E + 2.077$ | 0.2799 |
| $y = 0.804 x + 0.023 e - 0.046 C + 0.09 N - 0.492 H - 0.049 E + 1.952$ | 0.2835 |
| $y = 0.081 x - 0.218 b - 0.235 c + 0.264 d + 0.012 e - 0.058 C + 0.093 N - 0.494 H - 0.033 E + 2.115$ | 0.2981 |

y : Log vaule of plant copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

x : Log vaule of soil copper concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

b : Log vaule of soil clay content (%)

c : Log vaule of organic matter (%)

d : Log vaule of cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

e : pH value

C : Log vaule of copper concentration extracted by CaCl_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

N : Log vaule of copper concentration extracted by NaNO_3 ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

E : Log vaule of copper concentration extracted by EDTA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

H : Log vaule of copper concentration extracted by HCl ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

* : regression analysis of the estimated and actual values of plant copper concentration

XRF

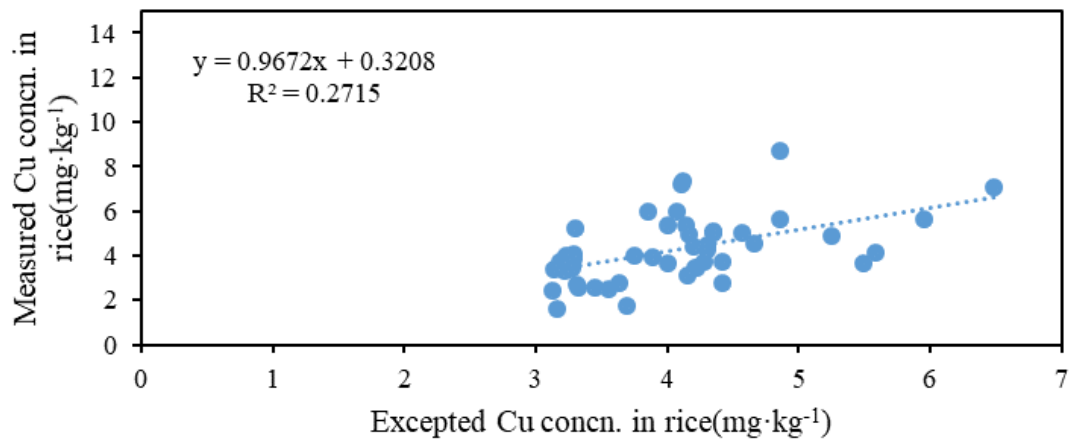


圖 37. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 37. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by XRF

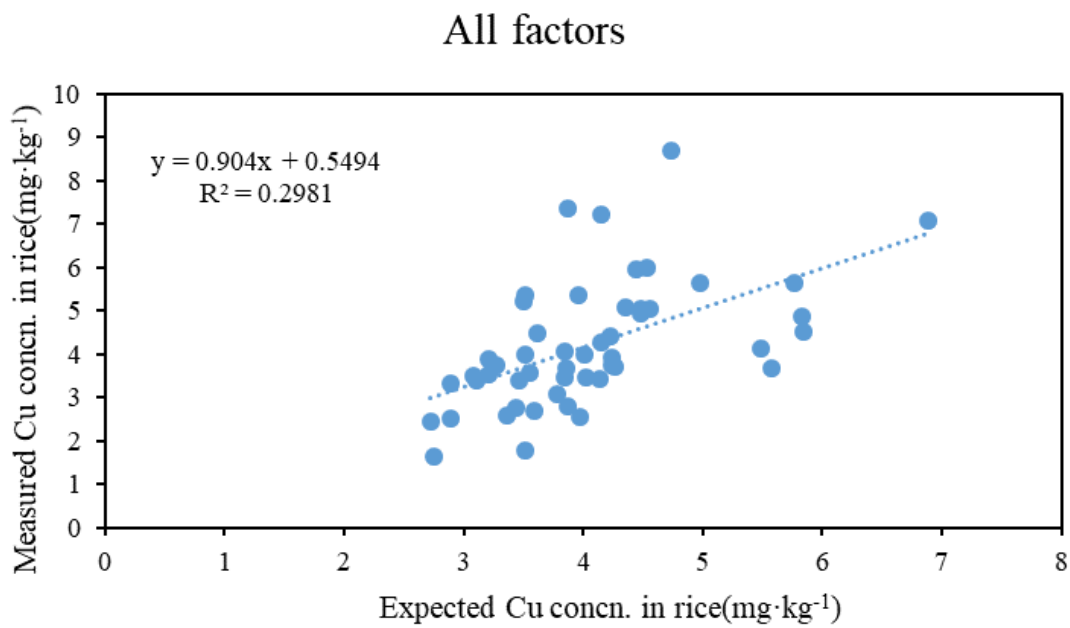


圖 38. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量和土壤 CEC、pH 值、黏土含量、有機質以及 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 38. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), soil copper concentration extracted by NaNO_3 , CaCl_2 , HCl , and EDTA, cation exchange capacity ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), pH value, soil clay content(%), organic matter(%) as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by XRF

XRF、C、N、H、E

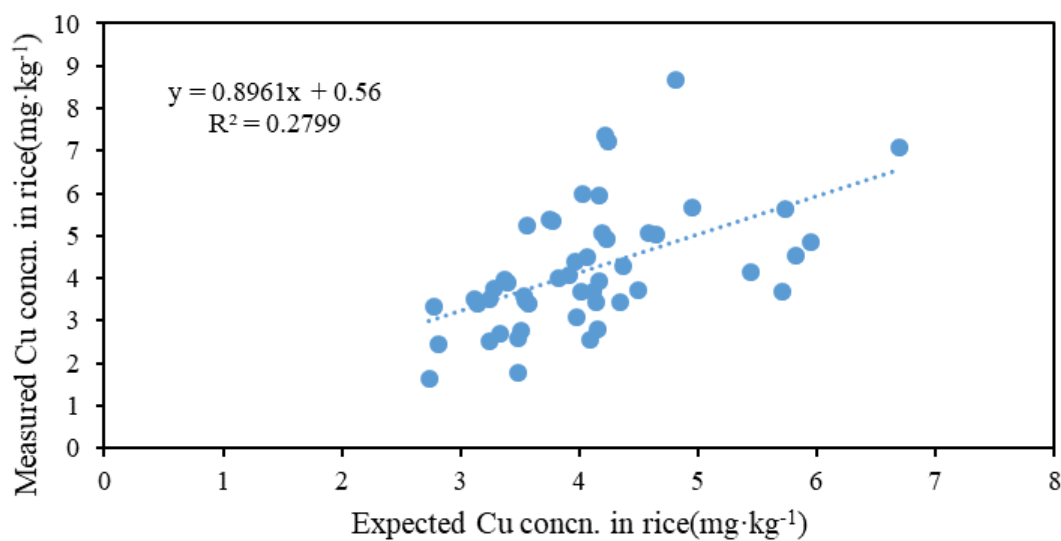


圖 39. 水稻銅濃度實際值與預測值的關係(預測值以 XRF 測得的土壤銅全量和 NaNO_3 、 CaCl_2 、 HCl 、EDTA 萃取的土壤銅濃度為方程式的變量所建構之模型所計算)

Fig. 39. The relationship between the actual and predicted copper concentration of rice. The predicted values are calculated by the multiple regression model, including soil copper concentration ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), soil copper concentration extracted by NaNO_3 , CaCl_2 , HCl , and EDTA as a variable in the equation. Analysis soil copper concentration by XRF

第四章、結論



本研究調查了作物種植於銅污染土壤的植體銅濃度與各項生長指標的變化來確認作物食用安全性，另外也以多元迴歸分析各項生物有效性因子與植體銅濃度的相關性，並以此為依據建立植體銅濃度預估模型來達到預警的功能。

雖然已有許多關於過量的銅對作物造成的逆境及食用安全風險研究，但不同種類的作物、品種、栽培環境、土壤條件、氣候等諸多因素皆會影響研究結果，因此前人研究可以做為參考，但試驗的設計及執行應該因地制宜，以期得到準確的結果。

經本研究得知，蕹菜、白莧、小白菜及茼蒿種植於桃園地區人工銅污染濃度為 12-30、78-86、251-296、296-367 及 409-518 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的田土，以 12-30 及 78-86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的銅濃度土壤栽培此四種作物，其植體銅濃度並無顯著差異，並且在 78-86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 栽培的作物其生長外觀、株高及鮮重等生長指標在大部分結果中表現為最高的，因此可建議在合理的添加下，提高土壤銅濃度的施肥，將有效增加栽培作物的質量。伴隨土壤銅濃度的增加，作物銅濃度會因此上升，而作物的生長指標則隨之下降，雖然最高銅濃度的小白菜超過人體每日銅安全攝取上限的 12 mg，但在試驗中分別有最高植體銅濃度的四種蔬菜皆生長不良，因此上市危害消費者的可能性低。

在建立植體銅濃度預估模型的部分，蕹菜以 NaNO_3 、 HCl 及 EDTA，白莧以 HCl 及 EDTA，小白菜以王水消化法、 HCl 及 EDTA，茼蒿以 HCl 等萃取方法得到的土壤銅濃度數據，所建立的植體銅濃度預估模型有相對高的植體銅濃度預估能力，及相對少所需要的模型建立數據。建立水稻植體濃度預估模型所需的土壤銅濃度數據，在比較過以王水消化法及 XRF 的測量後，結果皆有高的準確性，因此未來可以選擇 XRF 作為分析土壤銅全量的方式，來有效降低操作危險及增加數據蒐集效率。四種蔬菜的銅濃度預估模型的預估能力相對於水稻皆為高，但由於水稻的試驗方式是現實栽培的現地試驗，因此仍具有一定的參考性，為提高水稻銅濃度預估模型的預估能力，未來研究目標可進一步尋找其它生物有效性因子來加強模型的建構。

第五章、參考文獻



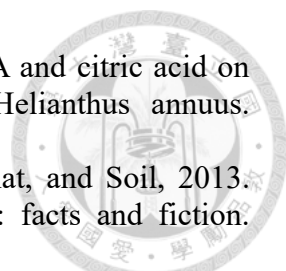
- 王三太、王毓華. 1995. 莧菜, p. 399-402. 刊於：洪筆鋒編著. 台灣農家要覽. 豐年社. 台北. 台灣.
- 王英偉. 2018. 每日飲食指南. 衛生福利部國民健康署. 台北. 台灣.
- 行政院環境保護署. 2018. 土壤汙染管制標準. 主管法規查詢系統.
< <https://goo.gl/ch7GCH> >.
- 羅秋雄. 2005. 作物施肥手冊. 中華肥料協會. 台北. 台灣
- 李春樹. 2003. 銅鉛鋅在土壤中之化學型態及其萃取性研究. 國立成功大學環境工程學博士論文. 台南.
- 李豔琪、王銀波. 1992. 銅汙染臺灣各類土壤與作物生長關係之研究. 第三屆土壤汙染防治研討會論文集. p. 309-323.
- 吳家誠. 2003. 台灣地區不同土綱土壤中重金屬總量檢測分析. 行政院環境保護署. 台北. 台灣
- 林浩潭、翁愷慎、李國欽. 2002. 食品中重金屬含量及管制標準. 行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所. 台北. 台灣.
- 林棟樑. 1995. 萵苣, p. 409-412. 刊於：洪筆鋒編著. 台灣農家要覽. 豐年社. 台北. 台灣.
- 林獻山、張添晉. 2006. 土壤汙染與整治復育. 高立出版社. 新北. 台灣.
- 莊作權. 2004. 土壤肥料. 三民書局. 台北. 台灣.
- 許正一. 2011. 土壤重金屬知多少. 科學發展. 468:54-59
- 郭孚熠. 1995. 茼蒿, p. 413-414. 刊於：洪筆鋒編著. 台灣農家要覽. 豐年社. 台北. 台灣.
- 郭魁士. 1997. 土壤學. 之宜出版社. 台北. 台灣.
- 黃舒瑜. 2003. 土壤重金屬 0.1N HCl 萃取量與全量濃度之相關性研究. 私立逢甲大學環境工程與科學研究所碩士論文. 台中
- 劉政道、林麗玉. 1995. 茼蒿, p. 403-408. 刊於：洪筆鋒編著. 台灣農家要覽. 豐年社. 台北. 台灣.
- 歐育憲. 2000. 土壤中重金屬汙染物之生物有效性意義研究. 私立逢甲大學環境工程與科學研究所碩士論文. 台中.
- 衛生福利部食品藥物管理署. 2018. 食品添加物使用範圍及限量. 食品法規查詢.
< <https://goo.gl/BSgWao> >.
- 賴琬婷. 2008. 以不同化學抽出法評估台灣 22 種土壤重金屬生物有效性濃度及小白菜吸收量. 國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士學位論文. 屏東.
- ATSDR. 2004. Agency for Toxic Substances and Disease Registry
<www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=206&tid=37>.
- Adrees, M., S. Ali, M. Rizwan, M. Ibrahim, F. Abbas, M. Farid, M. Zia-ur-Rehman, M.K. Irshad, and S.A. Bharwana, 2015. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review. *Environ Sci Pollut R* 22:8148-8162.
- Ahmad, M.S.A., M. Hussain, S. Ijaz, and A.K. Alvi, 2008. Photosynthetic performance of two mung bean (*Vigna radiata*) cultivars under lead and copper stress. *Int. J. Agric. Biol* 10:167-172.
- Al-hakimi, a.-b.m. and a.m. Hamada, 2011. Ascorbic acid, thiamine or salicylic acid

- induced changes in some physiological parameters in wheat grown under copper stress. *Plant Protect Sci* 47:92-108.
- Ali, S., M. Shahbaz, A.N. Shahzad, H.A.A. Khan, M. Anees, M.S. Haider, and A. Fatima, 2015. Impact of copper toxicity on stone-head cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata) in hydroponics. *PeerJ* 3:e1119.
- Allan, D.L. and W.M. Jarrell, 1989. Proton and copper adsorption to maize and soybean root cell walls. *Plant physiology* 89:823-832.
- Alonso, M.L., J.L. Benedito, M. Miranda, C. Castillo, J. Hernandez, and R.F. Shore, 2000. The effect of pig farming on copper and zinc accumulation in cattle in Galicia (North-Western Spain). *Vet J* 160:259-266.
- Ando, Y., S. Nagata, S. Yanagisawa, and T. Yoneyama, 2013. Copper in xylem and phloem saps from rice (*Oryza sativa*): the effect of moderate copper concentrations in the growth medium on the accumulation of five essential metals and a speciation analysis of copper-containing compounds. *Funct Plant Biol* 40:89-100.
- Badilla-Ohlbaum, R., R. Ginocchio, P.H. Rodriguez, A. Cespedes, S. Gonzalez, H.E. Allen, and G.E. Lagos, 2001. Relationship between soil copper content and copper content of selected crop plants in central Chile. *Environ Toxicol Chem* 20:2749-2757.
- Barbosa, R.H., L.A. Tabaldi, F.R. Miyazaki, M. Pilecco, S.O. Kassab, and D. Bigaton, 2013. Foliar copper uptake by maize plants: effects on growth and yield. *Ciência Rural* 43:1561-1568.
- Baszynski, T., A. Tukendorf, M. Ruskowska, E. Skorzynska, and W. Maksymieci, 1988. Characteristics of the photosynthetic apparatus of copper non-tolerant spinach exposed to excess copper. *J Plant Physiol* 132:708-713.
- Belimov, A., N. Hontzeas, V. Safronova, S. Demchinskaya, G. Piluzza, S. Bullitta, and B. Glick, 2005. Cadmium-tolerant plant growth-promoting bacteria associated with the roots of Indian mustard (*Brassica juncea* L. Czern.). *Soil Biology and Biochemistry* 37:241-250.
- Benimeli, C.S., A. Medina, C.M. Navarro, R.B. Medina, M.J. Amoroso, and M.I. Gomez, 2010. Bioaccumulation of Copper by *Zea mays*: Impact on Root, Shoot and Leaf Growth. *Water Air Soil Poll* 210:365-370.
- Bravin, M.N., A.L. Marti, M. Clairotte, and P. Hinsinger, 2009. Rhizosphere alkalisation - a major driver of copper bioavailability over a broad pH range in an acidic, copper-contaminated soil. *Plant Soil* 318:257-268.
- Brun, L., J. Maillet, P. Hinsinger, and M. Pepin, 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution* 111:293-302.
- Brun, L.A., J. Maillet, J. Richarte, P. Herrmann, and J.C. Remy, 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102:151-161.
- Carr, R., C.S. Zhang, N. Moles, and M. Harder, 2008. Identification and mapping of heavy metal pollution in soils of a sports ground in Galway City, Ireland, using a portable XRF analyser and GIS. *Environ Geochem Hlth* 30:45-52.
- Chaignon, V., F. Bedin, and P. Hinsinger, 2002. Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. *Plant Soil* 243:219-228.
- Chaignon, V., I. Sanchez-Neira, P. Herrmann, B. Jaillard, and P. Hinsinger, 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated

- soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution* 123:229-238.
- Chen, Z.S., 1991. Cadmium and Lead Contamination of Soils near Plastic Stabilizing Materials Producing Plants in Northern Taiwan. *Water Air Soil Poll* 57-8:745-754.
- Chojnacka, K., A. Chojnacki, H. Gorecka, and H. Górecki, 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Science of the Total Environment* 337:175-182.
- Cook, C.M., E. Vardaka, and T. Lanaras, 1997. Concentrations of Cu, growth and chlorophyll content of field-cultivated wheat growing in naturally enriched Cu soil. *B Environ Contam Tox* 58:248-253.
- Dresler, S., A. Hanaka, W. Bednarek, and W. Maksymiec, 2014. Accumulation of low-molecular-weight organic acids in roots and leaf segments of *Zea mays* plants treated with cadmium and copper. *Acta Physiologiae Plantarum* 36:1565-1575.
- Dudka, S. and W.P. Miller, 1999. Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain. *J Environ Sci Heal B* 34:681-708.
- Duinker, J., G.T.M. van Eck, and R. Nolting, 1974. On the behaviour of copper, zinc, iron and manganese, and evidence for mobilization processes in the Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*.
- Emsley, J. and S.W.R.C.D.J. Emsley, 2001. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford University Press.
- Ernst, W., 1996. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied geochemistry* 11:163-167.
- Feigl, G., D. Kumar, N. Lehotai, N. Tugyi, Á. Molnár, A. Ördög, Á. Szepesi, K. Gémes, G. Laskay, and L. Erdei, 2013. Physiological and morphological responses of the root system of Indian mustard (*Brassica juncea* L. Czern.) and rapeseed (*Brassica napus* L.) to copper stress. *Ecotox Environ Safe* 94:179-189.
- Feng, M.-H., X.-Q. Shan, S. Zhang, and B. Wen, 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution* 137:231-240.
- Frigge, M., D.C. Hoaglin, and B.J.T.A.S. Iglewicz, 1989. Some implementations of the boxplot. 43:50-54.
- Gajewska, E. and M. SkŁodowska, 2010. Differential effect of equal copper, cadmium and nickel concentration on biochemical reactions in wheat seedlings. *Ecotox Environ Safe* 73:996-1003.
- Gang, A., A. Vyas, and H. Vyas, 2013. Toxic effect of heavy metals on germination and seedling growth of wheat. *Journal of Environmental Research and Development* 8:206.
- Guan, T.X., H.B. He, X.D. Zhang, and Z. Bai, 2011. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications. *Chemosphere* 82:215-222.
- Guo, G.L., Q.X. Zhou, P.V. Koval, and G.A. Belogolova, 2006. Speciation distribution of Cd, Pb, Cu, and Zn in contaminated Phaeozem in north-east China using single and sequential extraction procedures. *Aust J Soil Res* 44:135-142.
- Guo, H.-y., T. Liu, C. Chu, C. Chiang, and P.-F. Römkens, 2007. Prediction of heavy metal uptake by different rice species in paddy soils near contaminated sites of Taiwan. Food & Fertilizer Technology Center.
- Gupta, S.K. and C. Aten, 1993. Comparison and Evaluation of Extraction Media and Their Suitability in a Simple-Model to Predict the Biological Relevance of Heavy-Metal Concentrations in Contaminated Soils. *International Journal of*

- Environmental Analytical Chemistry* 51:25-46.
- Hammer, D. and C. Keller, 2002. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality* 31:1561-1569.
- Haq, A.U., T.E. Bates, and Y.K. Soon, 1980. Comparison of Extractants for Plant-Available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in Contaminated Soils. *Soil Sci Soc Am J* 44:772-777.
- Hunt, R., 2012. Basic Growth Analysis: Plant growth analysis for beginners. Springer Netherlands.
- İşeri, Ö.D., D.A. Körpe, E. Yurtcu, F.I. Sahin, and M. Haberal, 2011. Copper-induced oxidative damage, antioxidant response and genotoxicity in *Lycopersicon esculentum* Mill. and *Cucumis sativus* L. *Plant cell reports* 30:1713.
- Jang, M., 2010. Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. *Environ Geochem Hlth* 32:207-216.
- Jung, M.C., 2008. Heavy metal concentrations in soils and factors affecting metal uptake by plants in the vicinity of a Korean Cu-W mine. *Sensors-Basel* 8:2413-2423.
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace elements in soils and plants. CRC press.
- Kidd, P., M. Dominguez-Rodriguez, J. Diez, and C. Monterroso, 2007. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. *Chemosphere* 66:1458-1467.
- Lebourg, A., T. Sterckeman, H. Ciesielski, and N. Proix, 1998. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *Journal of Environmental Quality* 27:584-590.
- Li, Z., D.L. Liang, Q. Peng, Z.W. Cui, J. Huang, and Z.Q. Lin, 2017. Interaction between selenium and soil organic matter and its impact on soil selenium bioavailability: A review. *Geoderma* 295:69-79.
- Lo, I.M.C. and X.Y. Yang, 1998. Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method. *Waste Manage* 18:1-7.
- Lu, L.T., I.C. Chang, T.Y. Hsiao, Y.H. Yu, and H.W. Ma, 2007. Identification of pollution source of cadmium in soil - Application of material flow analysis and a case study in Taiwan. *Environ Sci Pollut R* 14:49-59.
- Mackie, K.A., T. Muller, and E. Kandeler, 2012. Remediation of copper in vineyards - A mini review. *Environmental Pollution* 167:16-26.
- Marschner, H., 2011. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants. Elsevier Science.
- Meers, E., G. Du Laing, V. Unamuno, A. Ruttens, J. Vangronsveld, F.M.G. Tack, and M.G. Verloo, 2007. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma* 141:247-259.
- Michaud, A.M., M.N. Bravin, M. Galleguillos, and P. Hinsinger, 2007. Copper uptake and phytotoxicity as assessed in situ for durum wheat (*Triticum turgidum durum* L.) cultivated in Cu-contaminated, former vineyard soils. *Plant Soil* 298:99-111.
- Novozamsky, I., T.M. Lexmond, and V.J.G. Houba, 1993. A Single Extraction Procedure of Soil for Evaluation of Uptake of Some Heavy-Metals by Plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51:47-58.
- Pandey, R., 2015. Mineral Nutrition of Plants, p. 499-538, Plant Biology and Biotechnology. Springer.
- Peijnenburg, W.J.G.M., M. Zablotzkaja, and M.G. Vijver, 2007. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotox Environ Safe* 67:163-179.

- Pätsikkä, E., E.-M. Aro, and E. Tyystjärvi, 1998. Increase in the quantum yield of photoinhibition contributes to copper toxicity in vivo. *Plant Physiology* 117:619-627.
- Quartacci, M.F., C. Pinzino, C.L. Sgherri, F. Dalla Vecchia, and F. Navari-Izzo, 2000. Growth in excess copper induces changes in the lipid composition and fluidity of PSII-enriched membranes in wheat. *Physiologia Plantarum* 108:87-93.
- Rao, C.R.M., A. Sahuquillo, and J.F.L. Sanchez, 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Poll* 189:291-333.
- Rauret, G., J.-F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, E. Barahona, M. Lachica, A.M. Ure, C. Davidson, A. Gomez, D. Lück, and J. Bacon, 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2:228-233.
- Romkens, P.F., H.Y. Guo, C.L. Chu, T.S. Liu, C.F. Chiang, and G.F. Koopmans, 2009. Characterization of soil heavy metal pools in paddy fields in Taiwan: chemical extraction and solid-solution partitioning. *J Soil Sediment* 9:216-228.
- Sancenón, V., S. Puig, I. Mateu-Andrés, E. Dorcey, D.J. Thiele, and L. Peñarrubia, 2004. The Arabidopsis copper transporter COPT1 functions in root elongation and pollen development. *Journal of Biological Chemistry* 279:15348-15355.
- Semple, K.T., K.J. Doick, K.C. Jones, P. Burauel, A. Craven, and H. Harms, 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environ Sci Technol* 38:228a-231a.
- Shahbaz, M., M.H. Tseng, C.E.E. Stuiver, A. Koralewska, F.S. Posthumus, J.H. Venema, S. Parmar, H. Schat, M.J. Hawkesford, and L.J. De Kok, 2010. Copper exposure interferes with the regulation of the uptake, distribution and metabolism of sulfate in Chinese cabbage. *J Plant Physiol* 167:438-446.
- Singh, D., K. Nath, and Y.K. Sharma, 2007. Response of wheat seed germination and seedling growth under copper stress. *Journal of Environmental Biology* 28:409.
- SUN, X., Y. LIU, and W.J.C.J.o.A.H.I. CHEN, 2010. Application of Boxplot method in the validation of abnormal value of animal health data 27:66h68.
- Sutherland, R.A., 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry* 17:353-365.
- Taiz, L., E. Zeiger, I. Moller, and A. Murphy, 2015. Plant Physiology and development 6th edition. *Sinauer Assoc.*
- Takeda, A., H. Tsukada, Y. Takaku, S. Hisamatsu, J. Inaba, and M. Nanzyo, 2006. Extractability of major and trace elements from agricultural soils using chemical extraction methods: Application for phytoavailability assessment. *Soil Sci Plant Nutr* 52:406-417.
- Taylor, R., I. Ibeabuchi, K. Sistani, and J. Shuford, 1993. Heavy metal concentration in forage grasses and extractability from some acid mine spoils. *Water, Air, and Soil Pollution* 68:363-372.
- Tipping, E., J. Rieuwerts, G. Pan, M. Ashmore, S. Lofts, M. Hill, M. Farago, and I. Thornton, 2003. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental pollution* 125:213-225.

- 
- Turgut, C., M.K. Pepe, and T.J. Cutright, 2004. The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using *Helianthus annuus*. *Environmental pollution* 131:147-154.
- Van der Ent, A., A.J. Baker, R.D. Reeves, A.J. Pollard, H.J.P. Schat, and Soil, 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. 362:319-334.
- Verma, J.P., V. Singh, and J. Yadav, 2011. Effect of copper sulphate on seed germination, plant growth and peroxidase activity of Mung bean (*Vigna radiata*). *Int. J. Bot* 7:200-204.
- Wang, C., P.r. Guo, H.t. Chen, and Y.h. Shu, 2009. Evaluation of Bioavailability of Heavy Metals in Soils and Sediments. *Rock and Mineral Analysis* 2:008.
- Wang, C.H., Y.I. Lee, B.C. Chen, and K.W. Juang, 2011. Effects of Excess Copper on Plant Growth and Copper Concentration of Grapevine Cuttings. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science* 49:141-151.
- Wang, Q.Y., J.S. Liu, Y. Wang, and H.W. Yu, 2015. Accumulations of copper in apple orchard soils: distribution and availability in soil aggregate fractions. *J Soil Sediment* 15:1075-1082.
- Wei, B.G. and L.S. Yang, 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem J* 94:99-107.
- Wu, C.F., Y.M. Luo, and L.M. Zhang, 2010. Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. *Geoderma* 156:200-206.
- Xiong, Z.-T., 1998. Lead uptake and effects on seed germination and plant growth in a Pb hyperaccumulator *Brassica pekinensis* Rupr. *B Environ Contam Tox* 60:285-291.
- Xu, J., L. Yang, Z. Wang, G. Dong, J. Huang, and Y. Wang, 2006. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. *Chemosphere* 62:602-607.
- Yruela, I., 2005. Copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17:145-156.
- Zhang, M.-K., Z.Y. Liu, and H. Wang, 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 41:820-831.
- Zhao, X.P., Y. Jiang, X.Y. Gu, C. Gu, J.A. Taylor, and L.J. Evans, 2018. Multisurface modeling of Ni bioavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.) in various soils. *Environ Pollut* 238:590-598.

附錄



| | |
|--|-----|
| 附表 1、「建立農業生產環境安全管理及監測機制」該計畫中的 203 個桃園現地樣本之土壤銅全量..... | 108 |
|--|-----|

附表 1. 「建立農業生產環境安全管理及監測機制」該計畫中的 203 個桃園現地樣本之土壤銅全量

Table 1. The total amount of Cu in the soil of 203 Taoyuan samples in the plan 'Development of safety management and monitoring mechanism on the safety of agriculture production environment'

| Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) |
|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|----------------------------------|
| 1 | 58.3 | 24 | 38.8 | 47 | 20.9 |
| 2 | 159 | 25 | 95.5 | 48 | 27.2 |
| 3 | 29.9 | 26 | 318 | 49 | 65.2 |
| 4 | 311 | 27 | 87 | 50 | 41.9 |
| 5 | 40.1 | 28 | 75.9 | 51 | 72.1 |
| 6 | 95.8 | 29 | 13.3 | 52 | 54.8 |
| 7 | 296 | 30 | 18.1 | 53 | 28.6 |
| 8 | 28.9 | 31 | 20.2 | 54 | 129 |
| 9 | 61.1 | 32 | 114 | 55 | 28.9 |
| 10 | 34.8 | 33 | 518 | 56 | 61 |
| 11 | 32.1 | 34 | 61.8 | 57 | 27.9 |
| 12 | 25.7 | 35 | 108 | 58 | 36.9 |
| 13 | 51.3 | 36 | 53.2 | 59 | 116 |
| 14 | 29.3 | 37 | 38.2 | 60 | 30.9 |
| 15 | 206 | 38 | 143 | 61 | 50.3 |
| 16 | 35.8 | 39 | 35.9 | 62 | 24.8 |
| 17 | 692 | 40 | 148 | 63 | 169 |
| 18 | 520 | 41 | 29.9 | 64 | 43.9 |
| 19 | 154 | 42 | 33.1 | 65 | 54.2 |
| 20 | 27 | 43 | 8.8 | 66 | 34 |
| 21 | 32.1 | 44 | 56.3 | 67 | 189 |
| 22 | 37.1 | 45 | 26.7 | 68 | 145 |
| 23 | 60.4 | 46 | 43.9 | 69 | 112 |

資料來源：行政院農業委員會主管科技計畫
計畫編號：105 農科-15.2.3-利-b1

附表 1. 「建立農業生產環境安全管理及監測機制」該計畫中的 203 個桃園現地樣本之土壤銅全量(續)

Table 1. The total amount of Cu in the soil of 203 Taoyuan samples in the plan 'Development of safety management and monitoring mechanism on the safety of agriculture production environment'

| Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) |
|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 70 | 74 | 93 | 65.7 | 116 | 500 |
| 71 | 94.8 | 94 | 545 | 117 | 200 |
| 72 | 118 | 95 | 78.2 | 118 | 155 |
| 73 | 25.4 | 96 | 96.8 | 119 | 65.4 |
| 74 | 81.2 | 97 | 21.2 | 120 | 34.1 |
| 75 | 35.2 | 98 | 51.8 | 121 | 46.1 |
| 76 | 274 | 99 | 55 | 122 | 32.2 |
| 77 | 1140 | 100 | 47.8 | 123 | 29.1 |
| 78 | 977 | 101 | 131 | 124 | 45 |
| 79 | 55.6 | 102 | 839 | 125 | 158 |
| 80 | 29.3 | 103 | 71 | 126 | 37 |
| 81 | 90.4 | 104 | 95.1 | 127 | 972 |
| 82 | 178 | 105 | 31.7 | 128 | 35.8 |
| 83 | 36.2 | 106 | 340 | 129 | 19.1 |
| 84 | 182 | 107 | 250 | 130 | 30.2 |
| 85 | 178 | 108 | 348 | 131 | 76.1 |
| 86 | 121 | 109 | 81.2 | 132 | 33.7 |
| 87 | 32.2 | 110 | 49.7 | 133 | 220 |
| 88 | 36.4 | 111 | 36.8 | 134 | 134 |
| 89 | 35 | 112 | 274 | 135 | 63.1 |
| 90 | 41.8 | 113 | 215 | 136 | 89.2 |
| 91 | 42.8 | 114 | 953 | 137 | 73.8 |
| 92 | 50.9 | 115 | 152 | 138 | 32.2 |

資料來源：行政院農業委員會主管科技計畫

計畫編號：105 農科－15.2.3－利－b1

附表 1. 「建立農業生產環境安全管理及監測機制」該計畫中的 203 個桃園現地樣本之土壤銅全量(續)

Table 1. The total amount of Cu in the soil of 203 Taoyuan samples in the plan 'Development of safety management and monitoring mechanism on the safety of agriculture production environment'

| Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) | Sample ID | Cu concn. (mg·kg ⁻¹) |
|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| 139 | 34.8 | 162 | 170 | 185 | 141 |
| 140 | 57.3 | 163 | 140 | 186 | 24.1 |
| 141 | 77.6 | 164 | 159 | 187 | 30.8 |
| 142 | 109 | 165 | 65.7 | 188 | 38.8 |
| 143 | 106 | 166 | 19.2 | 189 | 173 |
| 144 | 164 | 167 | 106 | 190 | 164 |
| 145 | 872 | 168 | 799 | 191 | 63.2 |
| 146 | 42.8 | 169 | 534 | 192 | 64.1 |
| 147 | 431 | 170 | 574 | 193 | 47.1 |
| 148 | 29.3 | 171 | 23.8 | 194 | 39.2 |
| 149 | 162 | 172 | 48.2 | 195 | 85.1 |
| 150 | 62.7 | 173 | 27 | 196 | 158 |
| 151 | 63.1 | 174 | 24.9 | 197 | 94.2 |
| 152 | 155 | 175 | 20.9 | 198 | 131 |
| 153 | 138 | 176 | 39.8 | 199 | 151 |
| 154 | 42.4 | 177 | 33.9 | 200 | 38.1 |
| 155 | 43.3 | 178 | 35 | 201 | 33.1 |
| 156 | 410 | 179 | 152 | 202 | 31.3 |
| 157 | 34.8 | 180 | 269 | 203 | 109 |
| 158 | 31.1 | 181 | 26.3 | | |
| 159 | 109 | 182 | 37.3 | | |
| 160 | 49.8 | 183 | 33.1 | | |
| 161 | 48.1 | 184 | 311 | | |

資料來源：行政院農業委員會主管科技計畫
計畫編號：105 農科-15.2.3-利-b1