

行政院環境保護署

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷的分佈型態之研究

期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計 畫 執 行 單 位：國立臺灣大學／生物環境系統工程學系

計 畫 主 持 人：張尊國 教授

計 畫 執 行 期 間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印 製

土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐已發表____篇； ☐未發表之文稿____篇； ☒撰寫中 1 篇； ☐無

專利：☐已獲得____件； ☐申請中____件； ☐無

技轉：☐已技轉； ☐洽談中； ☐無

其他：（100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

本研究希冀說明水體中砷的移動狀況及釋出機制，藉由代表不同化學性質的萃取條件，研析底泥砷型態分佈之吸附過程，並進一步解釋其型態分布與鍵結狀況，以評估底泥砷污染程度與對周遭環境的影響。結果顯示磺港溪之底泥型態以弱結晶鐵、鋁氧化物態、強結晶鐵、鋁氧化物態與特定吸附態所佔比例較高，同時底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高。而其非特定吸附態(<10%)及殘餘態(<3%)所佔比例較其他三者低。與之前本研究團隊針對關渡平原土壤所做的分析資料比較發現有顯著差異，待後續實驗資料陸續補足，應可進一步說明原因何在。本研究在分析逐級萃取之個別階段資料發現，底泥粒徑越小的顆粒所含砷濃度也越高的現象出現差異化，在粒徑由介於 0.075~0.05 mm 轉變成小於 0.05 mm 時，砷濃度值反而下降，其中以殘餘態(AsRD)最明顯。逐級萃取程序有助於理解受污染農地及土壤中重金屬的型態分佈、移動狀況及釋出機制，以評估土壤污染程度與影響。

摘要

地熱谷溫泉形成於 18 萬年前，至今每天仍然有 2,000 噸含高礦物成分之溫泉水排出，導致在礮港溪河道底泥中因結晶、吸附等形成許多富含砷的沉積物。本研究的目的係針對礮港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序(SEP)的定量方法說明砷的移動狀況及釋出機制，並進一步解釋其型態分布與鍵結狀況，以評估底泥中砷污染程度與對周遭環境的影響。本研究將底泥通過五種不同尺寸的篩號，分別為 16 號(1.19 mm)、20 號(0.84 mm)、100 號(0.15 mm)、200 號(0.075 mm)、300 號(0.05 mm)，藉由代表不同化學性質的萃取條件，研析底泥重金屬砷型態分佈之吸附過程，依序為非特定吸附態、特定吸附態、弱結晶鐵、鋁氧化物態、強結晶鐵、鋁氧化物態與殘餘型態。結果顯示礮港溪之底泥型態以弱結晶鐵、鋁氧化物態、強結晶鐵、鋁氧化物態與特定吸附態所佔比例較高，同時底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高。而其非特定吸附態(<10%)及殘餘態(<3%)所佔比例較其他三者低。本研究在分析逐級萃取所得之個別萃取階段資料發現，底泥粒徑越小的顆粒所含砷濃度也越高的現象出現差異化，在粒徑由介於 0.075~0.05 mm 轉變成小於 0.05 mm 時，砷濃度值反而下降，其中以殘餘態(F5)最明顯。逐級萃取程序有助於理解受污染農地及土壤中重金屬的型態分佈、移動狀況及釋出機制，以評估土壤污染程度與影響。

Abstract

The hot spring at Geothermal Valley was took place 180,000 years ago and the discharge of more than 2,000 tons hot spring daily containing highly mineral substance has led to the rich lead and arsenic sediments via crystallizing and adsorbing in Huang Gang Creek up to present. The objective of this study is to investigate the distribution of arsenic concentrations by using the sequential extraction procedure(SEP) in the different particles-size sediments of Huang Gang creek. Prior to analysis, sediment samples were collected along the creek and sieved to fine-grained fractions: 1.19-0.84 mm, 0.84-0.15 mm, 0.15-0.075 mm, 0.075-0.05 mm and <0.05 mm in order to analyze the processes absorbed by arsenic via the different extraction conditions in chemistry. The SEP could obtain five chemical fractionations: the non-specifically sorbed, specifically-sorbed, amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al, well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al, and residual phases. The results show that amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al, well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al and specifically-sorbed were in the ascendant; in the meanwhile, finer grained sediment samples tend to have higher concentrations of As. Conversely, the percentage of the non-specifically sorbed(<10%) and residual phases(<3%) was lower than theirs. The study indicated that finer grained sediment samples don't tend to have higher concentrations of As under considering each step of SEP. in other words, arsenic concentrations decreased in the particles-size sediment from 0.075-0.05 mm to <0.05 mm, especially for residual phases. Performing a SEP can target all potential primary chemical forms of arsenic in the soil solid phase, provide useful information to explain the agricultural land and soil heavy metal contamination, and then propose countermeasures.

目次

一、	前言.....	1
二、	研究目的.....	3
三、	文獻探討.....	4
3.1	自然界的砷.....	4
3.2	砷與溫泉的關係.....	6
3.3	底泥形成與粒徑分布.....	8
3.4	底泥砷的形態分布.....	12
3.5	底泥粒徑與重金屬濃度分布.....	16
3.6	重金屬的移動性與吸附現象.....	18
3.7	序列萃取程序.....	20
3.8	序列萃取相關案例分析.....	23
四、	研究方法與材料.....	28
4.1	研究架構.....	28
4.2	磺港溪水文環境.....	29
4.3	樣本收集與處理.....	31
4.4	序列萃取方法.....	41
4.5	工作進度甘特圖.....	48
五、	結果與討論.....	49
5.1	底泥採樣概述.....	49
5.2	底泥基本性質.....	51
5.3	底泥粒徑與砷濃度之關係.....	54
5.4	砷形態分布分析.....	61
5.5	SEM與XRD分析.....	70

5.6 結論與建議.....	75
5.7 建議後續直行工作項目.....	77
六、 參考文獻.....	78
七、 附錄一 磺港溪底泥採樣記錄表.....	89
八、 附錄二 底泥樣本物理、化學性質分析資料.....	91
九、 附錄三 底泥樣本砷濃度序列萃取實驗數據.....	94
十、 附錄四 品保規劃書.....	96

圖次

圖3.1	火成岩溫泉示意.....	6
圖3.2	水體底泥形成過程.....	8
圖3.3	水中砷的循環圖.....	12
圖3.4	不同 pH 及 Eh 在 25°C 砷型態.....	14
圖4.1	研究架構.....	28
圖4.2	磺港溪於薇閣國小後進入地下之入口.....	30
圖4.3	磺港溪於延壽橋下出口.....	30
圖4.4	磺港溪底泥採樣點位置圖.....	31
圖4.5	採樣鏟.....	34
圖4.6	長柄採樣勺.....	34
圖4.7	烘乾後河川底泥部分樣本(尚未過篩).....	35
圖4.8	16、20、100 大篩網圖.....	36
圖4.9	200 號與 300 號小篩網三組.....	36
圖4.10	搖晃式機械搖篩機.....	37
圖4.11	現場採樣背景及採樣點位現地狀況.....	39
圖4.12	現場採樣背景及採樣點位現地狀況.....	40
圖4.13	底泥中重金屬含量萃取流程.....	42
圖4.14	實驗儀器設備與萃取過程樣本圖.....	44
圖4.15	實驗儀器設備與萃取過程樣本圖.....	45
圖4.16	人工合成之砷鉛鐵礬 X-射線繞射光譜圖.....	46
圖5.1	磺港溪河道底泥不同粒徑之總砷平均濃度圖.....	56
圖5.2	基隆河匯流後底泥不同粒徑之總砷平均濃度圖.....	56
圖5.3	磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F1)圖.....	57
圖5.4	磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F2)圖.....	57
圖5.5	磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F3)圖.....	58
圖5.6	磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F4)圖.....	58
圖5.7	磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F5)圖.....	59

圖5.8	不同粒徑底泥中連續逐級萃取砷含量百分比圖.....	60
圖5.9	磺港溪底泥 (A01、A02) 砷型態分佈濃度及百分比.....	62
圖5.10	磺港溪底泥 (A03、A04) 砷型態分佈濃度及百分比.....	63
圖5.11	磺港溪底泥 (A05、A06) 砷型態分佈濃度及百分比.....	64
圖5.12	磺港溪底泥 (A05、A06) 砷型態分佈濃度及百分比.....	65
圖5.13	磺港溪底泥 (A09、A10) 砷型態分佈濃度及百分比.....	66
圖5.14	磺港溪底泥 (A11、A12) 砷型態分佈濃度及百分比.....	67
圖5.15	不同濃度之底泥繞射圖.....	71
圖5.16	底泥之砷鉛鐵螢波峰強度比較圖.....	71
圖5.17	底泥中礦物組成 X 光繞射圖.....	73
圖5.18	磺港溪底泥砷高濃度 SEM 及探針元素分析圖.....	74
圖5.19	磺港溪底泥砷中濃度 SEM 及探針元素分析圖.....	74
圖5.20	磺港溪底泥砷低濃度 SEM 及探針元素分析圖.....	74

表次

表3.1	底泥砷濃度一覽表.....	10
表3.2	重金屬於土壤中存在型態.....	15
表3.3	非特定吸附和特定吸附比較.....	19
表3.4	逐級萃取型態名稱與縮寫.....	20
表3.5	逐級萃取文獻整理.....	21
表3.6	逐級萃取化學試劑.....	22
表3.7	西班牙果園土壤砷型態分佈濃度與百分比.....	23
表3.8	孟加拉污染土壤砷型態分佈濃度與百分比.....	24
表3.9	奧地利污染土壤砷型態分佈濃度與百分比.....	24
表3.10	德、奧污染土壤與底泥中砷型態分佈濃度與百分比.....	25
表3.11	新加坡人工模擬污染土壤砷型態分佈濃度與百分比.....	26
表3.12	臺灣濁水溪沖積扇岩心砷型態分佈濃度與百分比.....	27
表4.1	各國篩孔規格對照表.....	32
表4.2	逐級萃取條件一覽表.....	43
表4.3	實驗藥品一覽表.....	43
表4.4	選擇靶物質的 X 射線管的特徵性波長及濾光器.....	47
表4.5	工作進度甘特圖.....	48
表5.1	底泥樣本對照編號一覽表.....	50
表5.2	底泥樣本基本性質敘述統計資料(A01~A12).....	51
表5.3	礮港溪河道底泥樣本基本性質敘述統計資料(A01~A08).....	52
表5.4	匯流處後底泥樣本基本性質敘述統計資料(A09~A12).....	52
表5.5	礮港溪河道與基隆河匯流後底泥基本性質之F檢定分析表.....	53
表5.6	礮港溪河道底泥逐級萃取總砷平均濃度統計資料(A01~A08).....	54
表5.7	匯流處後底泥逐級萃取總砷平均濃度統計資料(A09~A12).....	54
表5.8	礮港溪河道底泥逐級萃取不同粒徑總砷平均濃度表(A01~A08)...	55
表5.9	匯流處後底泥逐級萃取不同粒徑總砷平均濃度表(A09~A12).....	55
表5.10	礮港溪底泥 (A01、A02) 砷型態分佈濃度及百分比.....	62

表5.11	磺港溪底泥(A03、A04)砷型態分佈濃度及百分比.....	63
表5.12	磺港溪底泥(A05、A06)砷型態分佈濃度及百分比.....	64
表5.13	磺港溪底泥(A07、A08)砷型態分佈濃度及百分比.....	65
表5.14	基隆河匯流後(A09、A10)砷型態分佈濃度及百分比.....	66
表5.15	基隆河匯流後(A11、A12)砷型態分佈濃度及百分比.....	67
表5.16	溶解性砷(F1+F2)與其序列萃取相關係數 t-value 檢定表(n=8)	69
表5.17	砷鉛鐵礬波峰數值.....	70
表5.18	河川底泥樣本之砷鉛鐵礬波峰強度.....	70
表5.19	石英、高嶺石、伊來石之波峰數值.....	72

一、前言

土壤為空氣、水、無機與有機固體以及微生物的不均勻混合物，亦稱環境受體；有機與無機潛在污染物在土壤中進行分解、吸附、交換等作用，使不易分解之污染物經過長時間累積於土壤中。人類活動所產生的污染物通過各種途徑進入土壤，當數量和速度超出土壤的涵容和自淨能力，使其性質、組成及性狀發生變化，污染物逐漸地累積而破壞土壤天然的循環機制與自淨功能。在臺灣諸多的工業行為分散於農業區附近，其產業項目包含製造業的基礎化合物、含砷農藥、採礦和冶煉含砷礦石、燃燒礦物燃料、工業廢料和化學製劑的填埋及處理。其他的不當人為活動亦如工廠廢水、農業化肥及農藥直接或間接排入農田污染鄰近水源，或通過淋洗作用(Leaching)污染地下水。因此評估自然環境與重金屬關係，對環境、生態和農業管理皆為重要之議題(Adriano, 1986; Fedotov et al., 2005)。

土體中存在的重金屬會成為自由離子而隨土壤溶液自由移動，或以離子交換型態暫存，或經由有機質、黏粒等吸附而降低移動性，或形成沉澱物型態(陳逸凡, 2002)。重金屬若經由植物根部吸收而傳輸至葉部，高濃度重金屬會直接造成土壤中的生物致死；低濃度則會抑制與干擾生物的生理作用並在生物體內蓄積，經由食物鏈的循環而造成生物濃縮效應使人體受害(李與王, 1999)。文獻資料指出(Wenzel et al., 2001)逐級萃取程序(Sequential Extraction Procedure, SEP)技術可分析底泥中重金屬的型態分佈、移動狀況及釋出機制是相當重要且不可或缺。藉由代表不同化學性質的萃取條件，模擬底泥中重金屬固相型態的吸附過程，在不同階段所產生的單一萃取結果，可預估重金屬的空間分佈及滯留時間；應用於環境風險評估的領域上，更能直接反映生物體的吸附率及有效性(Bioavailability)實際情形，以利日後作為底泥受砷污染問題的解決對策和參考依據。

本研究團隊於民國 95 年發現關渡平原的水田土壤因早期(自清朝道光年間 1830 年起至 1980 年)引用含砷溫泉水灌溉而導致土壤受到砷污染，超過土壤砷含量管制標準(60 mg kg^{-1})的農地面積達 128 公頃。之後持續針對關渡平原及其周遭環境投入相當精力之研

究調查，成果豐碩包括農地土壤砷之型態分布(逐級萃取程序)、利用鉛同位素鑑識該農地土壤砷污染來源、磺港溪不同粒徑底泥砷、鉛濃度分布等。

二、 研究目的

地熱谷溫泉形成於 18 萬年前，至今每天仍然有 2,000 噸含高礦物成分之溫泉水排出，導致在磺港溪河道中因結晶、吸附等形成許多富含砷、鉛高濃度的底泥，因此必須加以探討可能帶來之風險。文獻顯示單一萃取結果對於土壤污染，能夠提供地下水和生物利用的潛在流動性風險，並預測沉積物溶液的污染情形；逐級萃取程序有助於預測及觀察土壤中，重金屬的固相型態因修復或變動所顯現的變化及波動。藉由代表不同化學性質的萃取條件，模擬沉積物中重金屬型態分佈之吸附過程，依序為非特定吸附型態、特定吸附型態、無定形及弱結晶鐵鋁氧化物型態、強結晶鐵鋁氧化物型態與殘餘型態。隨著科技的發展與精密儀器的相繼問世，本研究的目的係針對磺港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序(SEP)的定量方法說明砷、鉛的移動狀況及釋出機制；並借重臺灣大學貴重儀器中心的 X-光繞射分析儀(XRD)與掃描式電子顯微鏡(SEM)等非破壞性檢測方法，進一步解釋不同粒徑底泥中砷的型態分布與鍵結狀況，以評估底泥中砷污染程度與對周遭環境的影響。

三、文獻探討

3.1 自然界的砷

自然界的砷含量主要來自於含砷岩石的風化、土壤以及火山噴發形成的含砷礦岩，經水解後由水體傳輸進入河流或地下水中，其過程被認為是環境中砷主要的釋放來源(Tamaki and Frankenberger, 1992)。黃鐵礦是許多岩石中常見的硫化物礦物，在岩石中是主要含砷的硫化物礦物(Kolker and Nordstrom, 2001)。在沉澱物、土壤，與其他風化與氧化的自然物質中，砷對於含水的鐵氧化礦物有吸附與濃縮的傾向 (Goldberg, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002; Stollenwerk, 2003)。

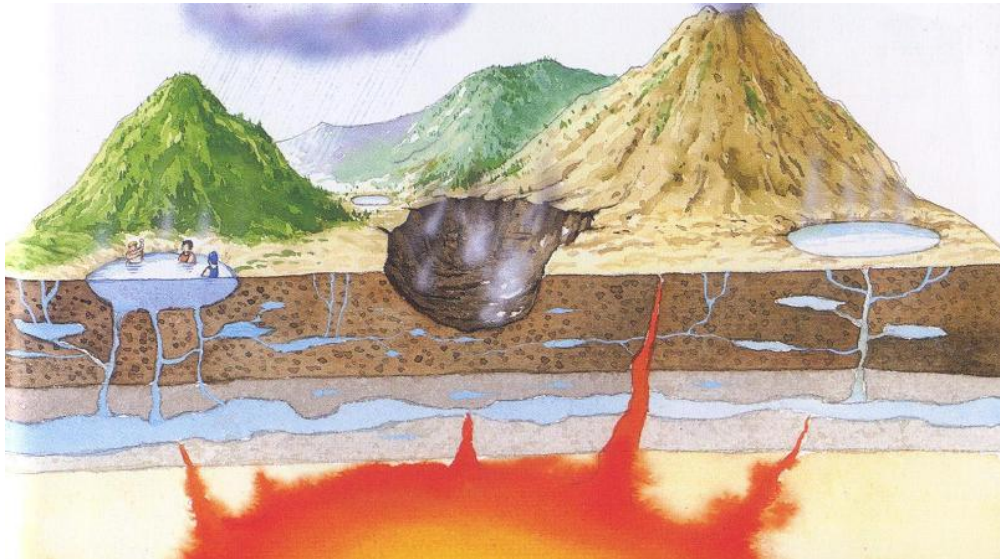
砷廣泛存在於自然環境中。研究報告指出，自然界一般底泥的砷含量值約低於 10 mg kg^{-1} ，該值隨著地區環境條件的差異有所變化 (Crelius, 1974)。然而，隨著人為活動的干擾，諸如含砷農藥的使用、化石燃料的燃燒、採礦作業的進行、工廠廢水的排放等，會導致大量的砷累積在土壤或底泥中的現象發生 (Melamed, 2005; Morin and Galas, 2006)。正常土壤中砷的含量範圍則介於 $0.1\text{-}40 \text{ mg kg}^{-1}$ (地殼中的砷含量大約是 1.7 mg kg^{-1}) (Wedepohl, 1995)，美國佛羅里達土壤平均濃度 6.21 mg kg^{-1} (Chen and Ma, 2001)，臺灣地區農田土壤的平均砷濃度為 5.65 mg kg^{-1} (張尊國, 2007)。一般自然水體中的砷含量非常少，Lenvik et al.(1978)發現挪威從岩床中流出的河水水中的平均砷含量很低，大約是 $0.25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 。但在油田及熱泉水中有較高的含量 (Smedley et al., 2002)。

人類活動暴露於受砷污染的環境中，尤其透過飲水進入人體將導致人類健康遭受嚴重威脅 (Smedley and Kinniburgh, 2002; and Hopenhayn, 2006)。砷為類金屬 (Metalloid) 與磷同族，原子序 33，原子量 74.9，具有四種氧化還原價數： -3 (Arsine)、 0 (Arsenic)、 $+3$ (Arsenite)、 $+5$ (Arsenate)，並依化學形式分為有機與無機兩類 (Bissen and Frimmel, 2003; Stoeppeler, 2004)。砷的生物有效性與毒性的強弱端視於該物質的化學形態 (Cullen and Reimer, 1989)。砷引起的

毒性效應受到多種生物與非生物因子操縱，如溫度、酸鹼值、氧化還原電位、有機質、磷酸鹽、砷物種、暴露延時及其他毒性物質等(WHO, 2001)。簡言之，無機砷毒性高於有機砷，As(III)毒性高於 As(V)，毒性高低依序為 $\text{AsH}_3 > \text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{MMA} > \text{DMA}$ 。其中，As(III) (Arsenite)的毒性與移動性約為 As(V)(Arsenate,)的 10 倍有餘(Van Herreweghe et al., 2003)，原因是因為 As(V)與礦物表面的吸附能力比 As(III)強(Pierce and Moore, 1982)。

3.2 砷與溫泉的關係

火山活動會導致環境中砷廣泛地分布，在世界各地已有報導指出砷與溫泉水的相關性，包括美國、日本、紐西蘭、智利、法國等地的溫泉中都有發現(e.g. Welch et al., 1988; Criaud and Fouillac, 1989)。火成岩區的溫泉熱源主要是來自岩漿，在火山活動的地區，尤其是年輕(第四紀)的火山地底下有岩漿庫可提供大量的熱源，火山岩溫泉示意圖，如圖 3.1 所示。火山噴發時所形成的火山碎屑岩，或是火山劇烈活動對岩層產生爆破作用，形成豐富的裂隙和斷層。當地下水層的壓力大於地表壓力，此時含水層的水就會從裂隙冒出形成溫泉(宋聖榮，2003)。



資料來源：宋聖榮「台灣的溫泉」

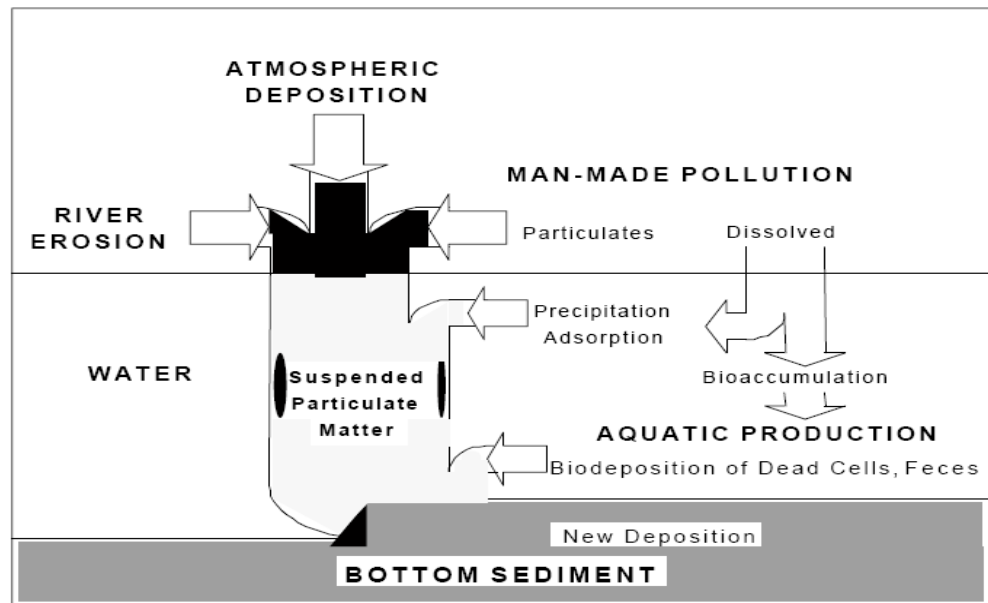
圖 3.1 火成岩溫泉示意圖

在美國加州由於地熱的關係，溫泉水提供了顯著的溶解性的砷(高達 20 mg l^{-1})到 Mono Lake(Maest et al., 1992)，根據研究從地熱區域流出的河水中的砷濃度可達 $10\sim70 \mu\text{g l}^{-1}$ (McLaren and Kim, 1995; Robinson et al., 1995; Nimick et al., 1998)。在日本溫泉中的砷濃度可以高達 25 mg l^{-1} ，而且一般來說水溫越高其中的砷含量也越高(Takeshi, 1990)。日本群馬縣草津市內的溫泉是 pH 值為 1.7 至 2.1 的強酸性硫磺泉，溫泉中和有大量懸浮物質後流向下游 Shinaki 水庫，其中最令人注意的是經過計算每年有 35 公噸的砷經由河流傳輸帶入水庫，沉澱物中的砷應該跟鐵氧化物共同沉澱或是吸附在中

和後的物質上(Kikawada; Kawai,2006)。菲律賓的 Marbel River 與 Matingao River，在下游流域因為含有砷的天然溫泉的匯入使得水中砷濃度上升，溫泉中砷濃度為 $5.4\sim6.2\text{ mg l}^{-1}$ (Webster, 1999)。智利的 Rio Loa 的水中含有高濃度的砷($13\sim27,000\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$)，主要是因為在河川上游的 Andes Cordillera 的火山作用與地熱活動所造成，而底泥中的平均砷濃度為 320 mg kg^{-1} 範圍介於 $26\sim2000\text{ mg kg}^{-1}$ (L. Romero, 2003)；Elqui 流域的水質約 $8\sim1,514\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ ，經過檢驗發現底泥的砷濃度約 $119\sim2,344\text{ mg kg}^{-1}$ 。Nimick et al.(1998)發現從黃石公園地熱區流出來 Madison River 的水中砷濃度甚至高達 $370\text{ }\mu\text{g l}^{-1}$ 。地熱谷溫泉形成於 18 萬年前，至今每天仍然有 2,000 噸含高礦物成分之溫泉水排出，其中砷含量大約 4.8 mg l^{-1} ，鉛含量為 0.4 mg l^{-1} ，累積 18 萬年之排放總量驚人，導致在磺港溪河道中因結晶、吸附等形成許多富含砷、鉛高濃度的底泥。

3.3 底泥形成與粒徑分布

湖泊或河川底泥的組成主要以河岸的沖蝕物、河川中無機體及有機體的沉降、大氣的乾濕沉降與人為的污染為主要來源。河岸沖蝕物為河川底泥無機體的主要來源，此類無機體包含礫石、砂、淤泥及黏土質等，無機物構成的底泥與其地理及地質的特徵有關；河川中有機物的沉降，其中包括水中生物的死亡體與水中生物體的排泄物，形成過程如圖 3.2 所示(Literathy et al., 1987)。前人研究中將河川底泥的粒徑分成三種，砂粒($>63\mu\text{m}$)、壤粒($2\sim63\mu\text{m}$)、黏粒($<2\mu\text{m}$)。研究結果顯示河川中移動性高的懸浮底泥會受到季節與粒徑變化的影響，在秋冬的時候粒徑通常比春夏的時候細，而粒徑中 $63\mu\text{m}$ 以下之顆粒移動性高，容易被水流帶走(Stone; Walling, 1995)。



資料來源：Literathy et al., 1987

圖 3.2 水體底泥形成過程

湖泊或河川底泥的組成主要以河岸的沖蝕物、河川中無機體及有機體的沉降、大氣的乾濕沉降與人為的污染為主要來源。河岸沖蝕物為河川底泥無機體的主要來源，此類無機體包含礫石、砂、淤泥及黏土質等，無機物構成的底泥與其地理及地質的特徵有關；河川中有機物的沉降，其中包括水中生物的死亡體與水中生物體的排泄物，形成過程如圖 3.2 所示(Literathy et al., 1987)。前人研究中將河川底泥的粒徑分成三種，砂粒($>63\mu\text{m}$)、壤粒($2\sim63\mu\text{m}$)、黏粒($<2\mu\text{m}$)。研究結果顯示河川中移動性高的懸浮底泥會受到季節與粒

徑變化的影響，在秋冬的時候粒徑通常比春夏的時候細，而粒徑中 63 μm 以下之顆粒移動性高，容易被水流帶走(Stone; Walling, 1995)。世界各國底泥砷濃度的變化隨著環境地理條件的不同而產生差異，本研究蒐集底泥資料如表 3.1 所示。

表 3.1 底泥砷濃度一覽表

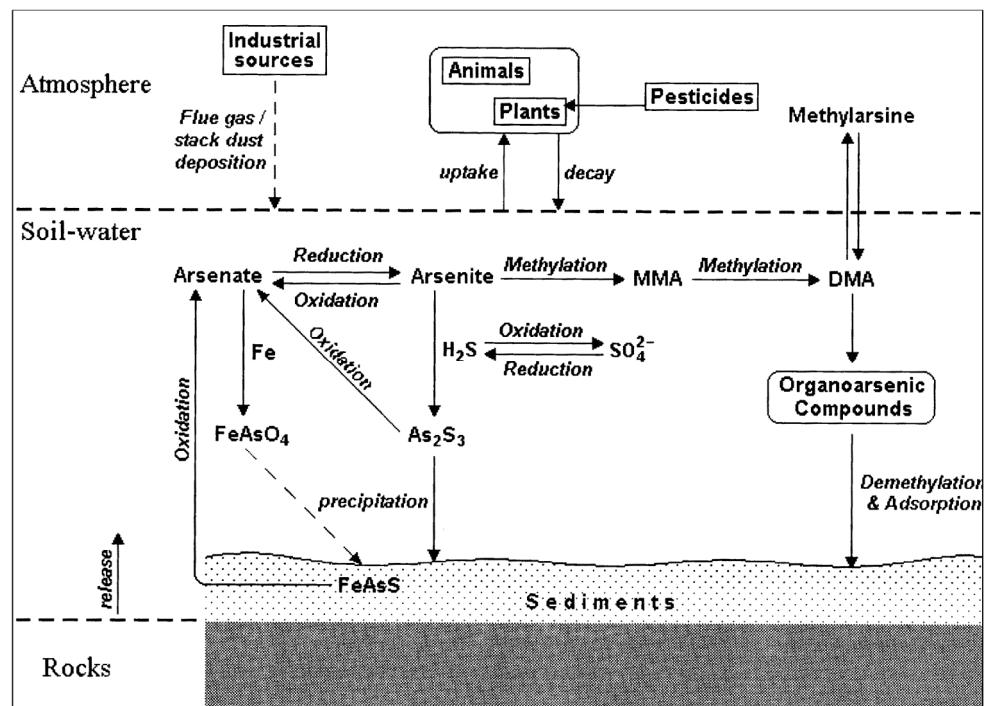
地點	砷濃度(ppm)	資料來源
美國		
紐約(肖托夸, Chautauqua)	0.5-306.0	Ruppert et. al., 1974
德州(Texas)	3.0	Ahr et. al., 1973
	0.8-8.0	Presley et. al., 1972
溫紐灣(Winyah)	8.0-12.0	Johnson, 1970
密西根湖(Lake Michigan)	5.0-30.0	Ruch et. al., 1970
	7.2-28.8	Seydel, 1972
蘇必略湖(Lake Superior)	2.8-5.4	Seydel, 1972
Lakes(威斯康辛州)	0.1-45.0	Shukla et. al., 1972
Sugar Creek(受汙染)	4,470-66,700	Wilder, 1972
普吉特海灣(Puget Sound)	2.9-10,000	Crecelius et. al., 1975
威斯康辛州(河川)		
斯卡吉特(Skagit)	15-34	Crecelius et. al., 1975;
斯蒂拉瓜密什 (Stillaguamish)	17-48	Crecelius and Carpenter, 1974
斯諾克米西(Snohomish)	22-74	
度百密西河(Duwamish)	15-40	
皮阿拉普(Puyallup)	2.6-7.5	
尼斯跨利(Nisqually)	4.5-12	
Dosewallips	7.4	
Duckabush	6.8	
英國		
哈萊奇穹丘(Harlech Dome)	1.5-142	Graham et. al., 2014
英格蘭	<2-5,000	Aston et. al., 1975 Leatherland and Burton, 1974; Thornton et. al., 1975;
法國		
地中海沿岸(Mediterranean coast)	10-220	Yannick et. al., 2013
日本		
	0.0-93.4	Kanamori and Sugawara, 1965
水俣(Minamata area)	4.7-60	Hamaguchi et. al., 1960
塞爾維亞		
塞沃伊諾(Sevojno)	0.08-1.56	Snežana et. al., 2012
荷蘭		
萊茵三角洲(Rhine Delta)	n.d.-310	de Groot et. al., 1969

表 3.1 底泥砷濃度一覽表(續 1)

地點	砷濃度(ppm)	資料來源
紐西蘭		
懷奧塔普谷泥漿(Waiotapu Valley muds)	51-14,250	Grimmett et. al., 1939
海洋地區(Marine)	6.6	Portmann et. al., 1964
浮游區(Pelagic)	40	Van Itallie, 1932
阿根廷	4.3-29.8	María et. al., 2012
印度		
印度中部(Central India)	19-489	Patel et. al., 2005
大陸		
大寮河水系(Daliao River System)	1.8-83	Shiliang et. al., 2012
河南大沙河(Dasha River)	4.8-140	Ruiping et. al., 2013
台灣		
磺港溪(本研究場址)	8.26-1,290	

3.4 底泥砷的形態分布

河川底泥重金屬的來源可分為天然與人為兩種，底泥中天然來源之金屬物種為地質原生礦物，其特徵為金屬原子主要分佈於礦物晶格之中；人為來源的金屬物種為人類活動所造成，其特徵則係因離子吸附、化學錯合及金屬共沈降等作用而形成底泥(Gemma, 1997; Chlopecka, 1996)。土壤或底泥的有機物含量也會影響砷濃度之多寡，尤其是腐植質可以當作砷的吸附劑(Aiken et al., 1985; Schwertmann et al., 1986)。研究顯示底泥重金屬之濃度常是水體溶解相濃度的 10^3 倍~ 10^5 倍，因此底泥中含有更高的金屬濃度(Balls, 1989)。在土壤與沉澱物中普遍存在著鐵、鋁、錳的氧化物是重要的吸附物，與砷的吸附有很大的關係，而鈣、鐵等陽離子會增加氧化物表面的正極數量來增加砷的吸附量(Wilkie, 1996)。水中砷的循環圖，如圖3.3所示，在氧化的環境中砷的衰減主要是由於鐵(3價)氧化物與氫氧化物的吸附，在低pH值時對五價砷的吸附能力較強，在高pH值時對三價砷的吸附能力較強。硫酸根(SO_4^{2-})的還原作用會在還原的環境下發生，同時硫的次級礦物例如含砷的黃鐵礦(FeS_2)與 As_2S_3 會與砷共同沉澱。對於砷有吸附能力的吸附物還有鋁氧化物、錳氧化物與黏土礦物(Stollenwerk, 2003)。



資料來源：Pradosh Roy, 2002

圖 3.3 水中砷的循環圖

Tessier(1979)認為金屬在底泥相態可分為可交換相、碳酸鹽相、鐵錳氧化相、硫化物/有機結合相及殘餘相等五種；就五種金屬型態分類而言，僅殘餘態之金屬不受環境因子影響而釋出，其它四個部分的金屬相態皆可能因環境因素有釋出的可能。影響底泥重金屬之鍵結機制主要包括 pH、氧化還原狀況、金屬物種及濃度、有機物之物種與含量、底泥無機物的組成與含量、陰離子的種類與含量等，其中無機物又以黏土質及鐵錳氧化物最為重要 (Lietz and Galling, 1989)。一般而言，底泥中碳酸鹽、鐵錳氧化物及有機物，以上各種物種之表面積依序為 $< 1\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ 、 $300\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ 及 $1,900\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ，三者之中以有機物的表面積最大；同時有機物通常因本身帶負電的物質，對於帶正電的金屬離子具有吸附作用，因此，底泥中的有機物含量多寡會影響底泥中重金屬的儲存能力 (Suriya and Branica, 1995)。在 Florida 西南部的水源管理區的河川底泥研究中，研究結果利用氫原子螢光光度計(HG-AFS)檢驗發現黏土($< 63\mu\text{m}$)中通常含有較高的砷濃度。有機物有很小的顆粒粒徑，因此有很大的比例表面積來增加對砷的吸附能力。

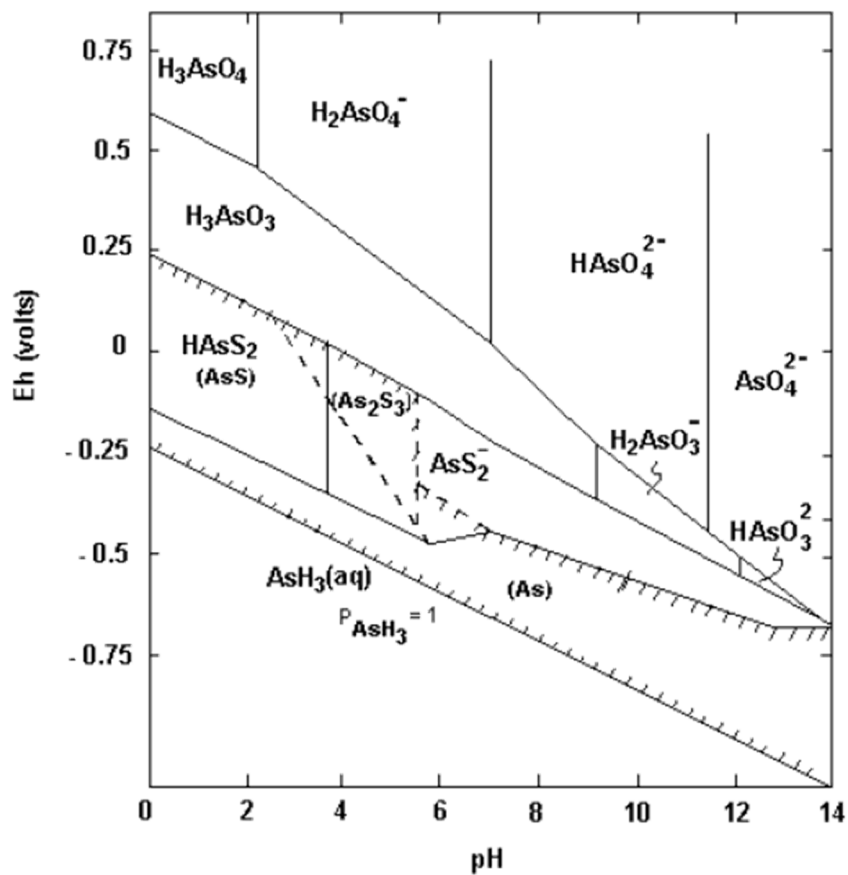
影響砷流動性的重要化學因子，包含土壤溶液的化學性質、酸鹼值、氧化還原條件下的土壤成分、分佈型態、吸附和脫附、生物轉化、揮發等因素 (Sadiq, 1997)。土壤中重金屬濃度產生影響的相關因子，包含鐵、鋁、錳氧化物、黏土含量和有機質。在大多數被污染土壤和沉積物中主要是以無機形式產生。砷酸化合物通常的好氧土壤中佔有主導地位 (O'Neill, 1995)。90%砷物種在好氧性的土壤中存在，15-40%的 As(V)被發現於飽和水的厭氧性土壤中。

Ondra(2004)認為砷的吸附行為受限於環境中氧化還原的程度，大致概念上可以分成三種：

1. 淺灘溶氧量高的氧化區域，砷是吸附在鐵氧化物與氫氧化物上。
2. 缺少氧氣的中度還原區域，鐵氧化物與氫氧化物受到還原而釋出砷，此地區可能含有高濃度的鐵離子與砷離子(Nickson et al., 1998)。然而鐵離子的濃度可以沉澱成其他礦物而受到控制，例如菱鐵礦，藍鐵礦。

3. 深度還原的區域，硫酸根會還原成 H_2S ，在此區域砷會與其共同沉澱形成硫的次級礦物例如砷黃鐵礦(Belzile, 1990)。

砷穩定存在的形式，主要取決於酸鹼值與氧化還原電位，相互關係，如圖 3.4 所示。砷在水體及土壤環境中，氧化狀態下(好氧狀態)的砷酸鹽為砷主要型態；還原狀態下(厭氧狀態)則以亞砷酸鹽為優勢型態。As(III)與 As(V)轉換速率與酸鹼值、氧化還原電位、物理化學及生物因子有關。簡言之，在中、高氧化還原電位，砷大多為五價的氧化陰離子，如砷酸鹽(H_3AsO_4 、 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-})與砷酸根離子(AsO_4^{3-})，而在 Eh 較低的還原狀態下，亞砷酸鹽則為主要的存在型態(施孟聰，2007)。



資料來源：Ferguson and Gavis, 1972

圖 3.4 不同 pH 及 Eh 在 25°C 砷型態

砷型態轉換的速率受到物理、化學、生物因子等環境條件的影響，Quastel 與 Scholefield(1953)發現 As(III)在好氧土壤環境中，完全氧化為 As(V)需約四天，As(V)要完全還原為 As(III)則需要數個星

期。Lin 與 Puls(2000)分別將吸附 As(III)、As(V)黏土樣本以氮氣罐封存，經過七十五天後發現在厭氧狀態下仍有部份 As(III)氧化為 As(V)，但吸附在黏土表面的 As(V)卻無還原為 As(III)的現象，因此推測與黏土礦物有關。

Salt 等 (1995) 研究指出，植物的根釋放出質子 $[H^+]$ 以酸化根圈環境，加速土壤中重金屬的溶出，以增加植物吸收重金屬之有效性。離子移動到根部表面的主要過程包含物質流(Mass Flow)和擴散(Diffusion)(Page et al., 1981)。重金屬在土壤中的存在型態為植物能否吸收的關鍵因素，通常會以五種狀態存在於土壤中，如表 3.2 所示。人為造成的土壤重金屬污染，大多為第一至第四型態，第五類型則為自然環境下的存在型態(劉鎮宗，1996)。

表 3.2 重金屬於土壤中存在型態

類型	存在型態
一	自由金屬離子及可溶性金屬複合物存在於土壤溶液中。
二	重金屬離子佔據土壤膠體的離子交換位置，被吸附於土壤無機物表面。
三	重金屬與有機物鉗合。
四	重金屬沉澱或形成不溶化合物，如金屬氧化物、碳水化合物及氫氧化合物。
五	存在於含矽的土壤礦物中。

資料來源：(劉鎮宗，1996)

3.5 底泥粒徑與重金屬濃度分布

河川中沉澱物與土壤中砷的基準濃度大約在 5-8 mg kg⁻¹(Smedley and Kinniburgh,2002)，研究結果顯示，不同粒徑底泥顆粒中的重金屬濃度變化與粒徑有高度的相關性，當顆粒粒徑越小所含的重金屬濃度越高(Nair., 1990; Qian J., 1996; 蘇群仁, 2000; Karin, L., 2006; 劉仁煜, 2007)。Förstner(1980)認為細緻的顆粒中含有較高的重金屬濃度，是因為其含有較大的表面積以及含有較多的黏土礦物、有機質、鐵錳氧化物與硫化物。在中國大陸湘江河川的底泥，利用連續萃取法說明砷在河川底泥中不同的存在形式。採樣流域沿途有化學工廠、殺蟲劑工廠與發電廠，河水的 pH 值約為 7.5。針對 fine sand (200-20 μ m)、powdery sand(20-2 μ m)與 clay(2-0.45 μ m)三種範圍的粒徑，分析底泥砷濃度的殘餘態(晶格相)。顯示當粒徑越小時砷濃度則越高，在黏土的含量中最高，而連續萃取結果發現河川底泥與懸浮固體中砷的殘餘態平均約為 24%，在不同的存在相中是濃度最高的形式。底泥中的砷濃度大約是水中砷濃度的 2,000 倍(Guo; Liu, 1988)。工廠所排放的廢水中主要是溶解態的砷，然而研究區域的底泥卻有高比例殘餘態砷，有研究指出砷在黏土礦物表面經過長時間的吸附，可能會擴散到黏土團粒的內部的晶格(Lin, 2000)。黏土礦物中的高嶺石與蒙脫石，對砷有很大的吸附傾向(Frost and Griffin, 1997)。在阿拉斯加的中南部有豐富的礦產與火山活動導致環境中的砷廣泛地分佈，在 Cook Inlet 流域的河床中採了 220 個樣本。樣本收集並且過篩後發現，越細的粒徑沉澱物中含有越高的砷濃度。可以發現砷在底泥顆粒中的濃度有隨著粒徑減小而增加的趨勢，而且對於鐵錳氧化物與黏土礦物會有很強的吸附性。

在土壤中也與河川沉澱物有相同的趨勢，Karin. L(2006)收集 25 個遊樂園的土壤，將粒徑分成三種，>4mm、50~100 μ m、<50 μ m，分析土壤中的砷與其他重金屬濃度。研究結果發現砷在粒徑>4mm 與 50~100 μ m 中的濃度值相似，而在顆粒粒徑<50 μ m 的濃度比粒徑>4mm 與 50~100 μ m 的濃度高出 1.5 倍。作者認為土壤質地與粒徑是濃度差異的主因。在顆粒粒徑>4mm 與 50~100 μ m 中，砷與其他元素的濃度與沙土的含量成反比；然而在粒徑<50 μ m 中與沙土含量

呈正比。而細顆粒之表面積相對地比粗顆粒多，所以濃度也較高。重金屬與河川底泥的吸附型態已於上節中敘述，而鉛在不同粒徑的底泥顆粒中之濃度變化也與砷相同，皆會隨著粒徑減小而增加。Stamatios(1995)研究中收集紐約 Hudson River Estuary 六個地點的河川底泥，將其粒徑分成 fine($<7.8\mu\text{m}$)與 coarse($7.8\sim62\mu\text{m}$)兩種範圍的粒徑，利用連續萃取方式檢驗其中的重金屬濃度。研究結果顯示重金屬鉛(Pb)、鉻(Cr)、銅(Cu)濃度與粒徑小於 $7.8\mu\text{m}$ 之細緻顆粒有顯著關係。河川上游若有溫泉水，農業活動所使用的殺蟲劑或除草劑，以及工業廢水的排入，都有很高的可能性導致水中的砷含量急劇增加。

Qiao J.(1996)發現底泥中的重金屬有累積在黏土($<2\mu\text{m}$)與砂土($>500\mu\text{m}$)的傾向。重金屬在粒徑中的分佈主要受到礦物組成與吸附機制的影響。在砂土中也含有較高的重金屬含量的現象，被認為與砂土中含有大量的礦物有關，這些礦物對於重金屬有很強的保留能力。在美國蒙大拿西邊的 Clark Fork River 底泥研究中，將樣本分成五種粒徑(>300 、 $300\sim63$ 、 $63\sim38$ 、 $38\sim17$ 、 $<17\mu\text{m}$)，而結果顯示砷濃度隨著粒徑減少而增加。前人研究中表示有機物含量應隨著粒徑減少而增加的(Brownlow, 1979)，然而研究中大於 $300\mu\text{m}$ 的顆粒中有較高的有機物含量，作者是因為其中含有較多的植物體，而氧化的型態與有機物的含量有關(Edward J. Brook, 1988)。劉仁煜(2007)在「土壤粒徑篩分對污染土壤重金屬移除效率之影響」的研究中，將台中與雲林受到重金屬污染的農田土壤分成四種粒徑範圍進行實驗分析，研究結果也顯示重金屬濃度隨著粒徑減小而增加，然而在 sand 1($200\sim150\mu\text{m}$)中的重金屬濃度比卻比 sand 2 ($150\sim50\mu\text{m}$)較高，作者認為的原因是農地土壤中的植物殘體在過篩時被歸類到 sand 1 的部份，導致 sand 1 的有機質較 sand 2 多，對重金屬離子有較高的吸附能力，萃取的結果也表示 sand 1 中的有機物與 CEC 較高。蘇群仁(2000)在「不同粒徑底泥顆粒中重金屬分佈特性之研究」中，將客雅溪與二仁溪底泥進行萃取實驗，實驗結果發現重金屬濃度於粒徑較大($>250\mu\text{m}$)與粒徑較小($<63\mu\text{m}$)的底泥顆粒中累積較多，作者由萃取的結果解釋粒徑大的顆粒中主要也是含有較多的有機物，研究中大部分底泥中重金屬濃度分佈，與有機物含量與殘餘態的分佈有關。

3.6 重金屬的移動性與吸附現象

重金屬污染對環境衝擊甚大，其影響移動行為包括移動性 (Mobility) 及生物有效性 (Bioavailability)，並與土壤中存在的不同型態及化學作用所造成的傳輸機制多變有極大關聯。重金屬被吸收與否取決於該物種型態，通常與自由金屬離子之活性極為相關。因此在複雜的土壤環境系統中，對於重金屬的污染程度，以全量濃度進行預測及直觀評估並非最佳的方式 (Laxen and Harrison, 1981; Knight and McGrath, 1995; Naidu et al., 1997; Parker and Pedler, 1997)。

土壤屬於非均質 (Non-Homogeneous) 成分及動態系統 (Dynamic System)，其穩定性及差異性甚大。重金屬進入土壤中可能受到固相停滯作用，或以自由離子型態存在於液相中，或成為溶解性之錯合狀態；因此移動性為估計重金屬對環境影響的重要評估因子之一。土壤成分中與鐵、鋁結合性的相關程度最為豐富，因此改變土地用途或農地處理，如有機層去除、加入酸化殺菌劑和施用大量磷肥，可能造成潛在的有效性砷釋放 (Juan et al., 2007)。Harter (1983) 指出較低的土壤 pH 能減少重金屬的吸附，增加重金屬在土壤溶液中的濃度及有效性。McBride 等 (1997) 認為土壤溶液中重金屬含量及活性，與土壤的 pH、有機質相關。土壤有機物質對於重金屬的吸附反應佔有重要地位，不但影響土壤陽離子交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC)，更促使重金屬中的陽離子與有機配位子形成穩定的錯合物 (Elliott et al., 1986)。土壤溶液中可溶性之重金屬，包括自由離子 (Free Ion)、錯合離子 (Complex Ion) 及中性分子，依照不同鍵結能量吸附於有機或無機膠體，或存在於無機礦物晶格中，並建立熱力學之平衡系統 (Lindsay, 1979; Evans, 1989; McBride, 1994; Sparks, 2003)。依據土壤溶液中離子、分子尺寸及其等電荷大小，其生物毒性高低依序為自由離子型態、錯合離子型態與中性分子型態。

物理吸附主要以凡得瓦爾力 (van der Waals force) 為作用力，作用力較小且吸附能約等於液體凝結熱，此吸附多屬於多層吸附 (Multilayer)，有較大的吸附速率，可快速達到平衡，但引力變小就容易造成脫附情形產生。外部球體錯合及擴散離子團吸附，主因在於靜電作用為可交換性質 (Exchangeable) 屬於非特定吸附 (林炎昌，

1988)。化學吸附(Chemisorptions)為吸附劑表面和吸附質產生分子軌域的重疊，形成化學鍵結稱為專一性鍵結(Specific Adsorption)屬於單層吸附，具有非常強之吸引力，但因吸附能龐大且反應需要極大活化能，故反應速率較慢(Ruthven, 1984)。表面官能基的化學鍵結特性，是土壤系統中膠體與溶液介面的吸附關鍵。內部球體錯合吸附靠共價鍵的結合，共價鍵則與表面官能基及錯合離子的電子配置有關，屬於特定吸附。吸附特性比較見表 3.3。

表 3.3 非特定吸附和特定吸附比較

類型	非特定吸附（物理性吸附）	特定性吸附（化學性吸附）
機制	藉由分子間微弱的凡得瓦爾力進行	表面親和力產生分子軌域重疊化學鍵結
反應	官能基和離子間有水分子介於其中	離子以共價鍵直接與官能基結合
型態	外部球體錯合，長距離作用	內部球體錯合，短距離作用
吸附層	多層吸附	單層吸附
特性	無活化能，反應速率快	活化能高，反應速率慢
專一性	無專一性	具專一性
可逆性	可逆	不可逆

資料來源：(Ruthven, 1984; 林炎昌, 1988; 黃任偉, 2002)

3.7 逐級萃取程序

在複雜的環境條件下，利用化學分析技術區分不同形式的重金屬型態組成是不可或缺。文獻顯示單一萃取結果對於土壤污染和應用在人類健康影響評估上，能夠提供地下水和生物利用（吸收、釋放及再遷移）的潛在流動性風險，並預測土壤溶液的污染情形，以作為解決土壤問題的對策；逐級萃取程序有助於預測及觀察土壤中，重金屬的固相型態因修復或變動所顯現的變化及波動（Beckett, 1989; Belzile et al., 1989; Wenzel et al., 2001）。利用不同破壞程度的化學藥劑，以量化土壤中不同形式的元素型態，在分析技術上屬於操作型定義（Operational Definition）。此外除了土壤的化學分析，也應用於各種受污染的環境樣本，包含沉積物、道路灰塵和污泥。美國地質調查所(U.S. Geological Survey)於1997年調查阿拉斯加南部河流 Cook Inlet 流域之沉澱物，將河川中沉澱物至少通過100號篩(0.149 mm)之顆粒做後續之分析，發現顆粒粒徑越小其中所含砷濃度越高；在智利的 Rio Loa 河川中的沉澱物的砷含量分析，將沉澱物通過80 mesh (0.17 mm)後做後續之分析(L. Romero., 2003)。

土壤中的砷污染一般位於礦區及工業區，其中砷製劑溶解性高和低波動特性，而容易積聚在表土層(Woolson et al., 1973; Brandstetter et al., 2000)。逐級萃取中不穩定型態(水溶態和交換態)砷濃度偏低，卻具有高度生物利用性。Bhattacharyya 等(2008)發現酶的活性和水溶態、交換態為顯著負相關。因此酶的活性大小有助於評估土壤中重金屬污染影響，及土壤品質優劣參考標準。萃取試劑應針對重金屬特性及污染區以進行相關分析(Wenzel et al., 1997)。逐級萃取型態名稱、文獻、化學試劑見表3.4、表3.5、表3.6。

表 3.4 逐級萃取型態名稱與縮寫

型態	中文名稱	英文名稱	縮寫
F1	非特定吸附態	Non-specifically sorbed	NEA
F2	特定吸附型態	Specifically-sorbed	EA
F3	弱結晶鐵、鋁氧化態	Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al	AM
F4	強結晶鐵、鋁氧化態	Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al	CR
F5	殘餘態	Residual	RD

資料來源：徐偉展(2009)

表 3.5 逐級萃取文獻整理

交換態	碳酸鹽	鐵、錳氧化態	有機態	殘餘態	文獻來源
MgCl ₂	NaOAc	Na ₂ S ₂ O ₄ + Na-citrate or NH ₂ OH·HCl in 25%HOAc	HNO ₃ + H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	HF + HClO ₄	Tessier et al., 1979
BaCl ₂	NaOAc	NH ₂ OH·HCl in 25%HOAc	HNO ₃ + H ₂ O ₂	HF or HCl	Meguellati et al., 1983
NaOAc		NH ₄ Ox ; NH ₂ OH·HCl	H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc	HNO ₃	Förstner, 1985
Ca(NO ₃) ₂	HOAc + Ca(NO ₃) ₂	NH ₄ Ox + H ₂ C ₂ O ₄ ; NH ₂ OH·HCl + HNO ₃	K ₄ P ₂ O ₇	Aqua Regia + HF	Miller et al., 1986
NH ₄ NO ₃	NH ₄ OAc	NH ₄ Ox; Ascorbic acid in NH ₄ Ox; NH ₂ OH·HCl + NH ₄ OAc	NH ₄ EDTA	HClO ₄ + HNO ₃	Zeien and Brümmer, 1989
MgCl ₂	NaOAc	NH ₂ OH·HCl	HNO ₃ + H ₂ O ₂	HClO ₄ + HNO ₃	Ramos et al., 1994
MgCl ₂	NaOAc	NH ₄ Ox + H ₂ C ₂ O ₄	Na ₄ P ₂ O ₇	HF + HNO ₃	Obrador et al., 1997
-	NaOAc	NH ₂ OH·HCl	HNO ₃ + H ₂ O ₂	HF + HClO ₄	Irene et al., 1998
非特定吸附態	特定吸附態	弱(未)結晶鐵、鋁氧化態	強結晶鐵、鋁氧化態	殘餘態	文獻來源
(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄)H ₂ PO ₄	NH ₄ -oxalate	NH ₄ -oxalate and Ascorbic Acid	HNO ₃ + H ₂ O ₂	Wenzel et al., 2001

資料來源：徐偉展(2009)

表 3.6 逐級萃取化學試劑

萃取型態	萃取方法使用之化學試劑
交換態	MgCl ₂ 、BaCl ₂ 、Ca(NO ₃) ₂ 、NH ₄ NO ₃
碳酸鹽	NaOAc、NH ₄ OAc、HOAc + Ca(NO ₃) ₂
鐵氧化態	NH ₂ OH·HCl、NH ₂ OH·HCl in 25%HOAc、Na ₂ S ₂ O ₄ + Na-citrate、NH ₄ Ox、Ascorbic acid in NH ₄ Ox
錳氧化態	NH ₂ OH·HCl + NH ₄ OAc、NH ₂ OH·HCl + HNO ₃
有機態	Na ₄ P ₂ O ₇ 、K ₄ P ₂ O ₇ 、NH ₄ EDTA、HNO ₃ + H ₂ O ₂ 、 HNO ₃ + H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc、H ₂ O ₂ + NH ₄ OAc
殘餘態	HF + HClO ₄ 、HF + Aqua Regia、HF + HNO ₃ 、HClO ₄ + HNO ₃ 、HNO ₃
註：Amorphous and poorly ordered Fe oxides—NH ₄ Ox Crystalline Fe oxides—Ascorbic acid in NH ₄ Ox Mn oxides—NH ₂ OH·HCl	

資料來源：徐偉展(2009)

3.8 逐級萃取相關案例分析

案例一：西班牙葡萄園

西班牙加利西亞 (Galicia) 葡萄園，以不同深度 (0-10 公分、10-30 公分和 30 公分) 的強酸性土壤為研究對象。結果顯示不同的逐級萃取階段，彼此具有很強的相關性，其中鐵、鋁結晶氧化物占總濃度 40% 見，見表 3.7，可能造成毒性部分低於 4%，由此可知土壤中重金屬(砷)潛在移動程度很低 (Juan et al., 2007)。

表 3.7 西班牙果園土壤砷型態分佈濃度與百分比

研究樣本 萃取型態	土壤砷濃度 (mg kg ⁻¹)		
	表土	底土	底土下
非特定吸附態	<0.30 (<1%)	<0.30 (<1%)	<0.30 (<1%)
特定吸附態	2.7 (3%)	1.4 (1%)	1.9 (3%)
弱結晶鐵、鋁氧化態	19 (25%)	17 (22%)	20 (24%)
強結晶鐵、鋁氧化態	30 (40%)	32 (41%)	34 (41%)
殘餘態	24 (32%)	28 (36%)	26 (31%)

資料來源：(Juan et al., 2007)

案例二：孟加拉

在印度和孟加拉地下水中的砷污染，被視為世界上最大的污染問題 (Acharyya et al., 1999)，在西孟加拉共 18 個區域及 2700 個村莊，地下水砷濃度高於 0.05 mg kg⁻¹ (Roychowdhury et al., 2005)。該地區土壤以中性為主 (pH 6.9-7.5)，陽離子交換能量為 15 cmol kg⁻¹，有機質含量為 10%；可能造成毒性部分 (水溶態、交換態、碳酸鹽) 比例為 15-38%，見表 3.8。土壤污染最嚴重地區為 Chakdah，推測可能原因是鐵、錳氧化物的結合，造成重金屬砷不穩定的原因之一。該地區淹灌的水田中，鐵、錳氧化物結合並還原為可溶性的溶鐵而造成重金屬砷的釋放，都普遍發生於該地區之污染土壤中 (Bhattacharyya et al., 2008)。

表 3.8 孟加拉污染土壤砷型態分佈濃度與百分比

萃取型態 \ 污染區域	土壤砷濃度 (mg kg ⁻¹)			
	Canning	Deganga	Baruipur	Chakdah
水溶態	0.04 (0.4%)	0.40 (1%)	0.64 (2%)	0.97 (3%)
交換態	0.43 (5%)	2.2 (8%)	3.8 (11%)	8.8 (25%)
碳酸鹽	1.4 (13%)	4.9 (16%)	1.2 (4%)	3.9 (11%)
有機態	1.2 (12%)	3.3 (11%)	4.0 (12%)	1.5 (4%)
鐵、錳氧化態	6.7 (61%)	17 (56%)	20 (61%)	18 (51%)
殘餘態	1.0 (9%)	2.1 (7%)	2.9 (9%)	2.1 (6%)

資料來源：Bhattacharyya et al., 2008

案例三：奧地利

Wenzel 等 (2001) 在奧地利人為污染的土壤研究中發現，見表 3.9，由第一階段的單一萃取結果得知，可能造成毒性部分約 10%，其他不易釋出的砷型態為 90%。第三至第五階段（弱結晶及未結晶鐵鋁氧化態、強結晶鐵鋁氧化態、殘餘態）經由氧化還原反應、酸鹼值等不同環境條件因素影響下，有相當高比例之型態存在於土壤中。因此藉由重金屬不同固相型態之潛勢變化，可得知土壤復育或改變後的結果。

表 3.9 奧地利污染土壤砷型態分佈濃度與百分比

萃取型態	非特定吸附態	特定吸附態	弱(未)結晶 鐵、鋁氧化態	強結晶鐵、鋁 氧化態	殘餘態
土壤砷濃度 mg kg ⁻¹ (%)	2.0(0.3%)	61(10%)	205(34%)	186(31%)	145(24%)

資料來源：(Wenzel et al., 2001)

案例四：德國底泥與奧地利森林

Fedotov 等 (2005) 在研究中指出，以德國受污染底泥與奧地利森林遭受污染的土壤為例，見表 3.10，底泥可能造成生物毒性部分約 12%，強結晶及弱(未)結晶鐵、鋁氧化態與殘餘態比例為 88%；

另外三種不同土壤的生物毒性部分約 2-5%，強結晶及弱（未）結晶鐵鋁氧化態、殘餘態共佔 95-98%。由上述結果可知在土壤由於吸附效應影響，使大部分的砷不容易流動而固結於土體中。

表 3.10 德、奧污染土壤與底泥中砷型態分佈濃度與百分比

研究樣本 萃取型態	底泥砷濃度 (mg kg^{-1})		土壤砷濃度 (mg kg^{-1})		
	A72651	A72660	951002	951004	970113
非特定吸附態	3.1 (1%)	11 (1%)	3.2 (0%)	0.04 (0%)	0.05 (0%)
特定吸附態	30 (11%)	148 (11%)	113 (5%)	6.1 (5%)	4.4 (2%)
弱結晶鐵鋁氧化態	193 (69%)	918 (68%)	1517 (67%)	43 (32%)	38 (16%)
強結晶鐵鋁氧化態	40 (14%)	159 (12%)	631 (28%)	82 (61%)	192 (81%)
殘餘態	15 (5%)	117 (9%)	8.2 (0%)	2.3 (2%)	3.8 (2%)

資料來源：(Fedotov et al., 2005)

案例五：新加坡熱帶紅壤

Goh 與 Lim (2005) 以新加坡無污染之熱帶酸性紅壤土，利用人工模擬污染的方式，萃取不同鹽類的陰離子濃度反應，評估地表下重金屬型態分佈的流動情形，見表 3.11。在陰離子豐富的環境條件下，可能發生海水入侵或肥料滲透至土壤中而造成鹽類過度累積，導致重金屬固相型態的釋放且濃度升高。

表 3.11 新加坡人工模擬污染土壤砷型態分佈濃度與百分比

萃取型態	土壤砷濃度 (mg kg ⁻¹)
交換態	147 (11%)
特定吸附態	520 (41%)
未(弱)結晶鐵氧化態	62 (5%)
強結晶鐵氧化態	200 (16%)
氧化物和矽酸鹽沉澱物	25 (2%)
殘餘態	321 (25%)

資料來源：(Goh and Lim, 2005)

案例六：臺灣濁水溪沖積扇岩心

盧光亮 (2007) 指出，臺灣濁水溪沖積扇南翼包括扇央及扇尾部分岩心樣本，砷型態來源主要集中在磷酸鹽(PO_4)、鹽酸態(HCl)、氧化物態(Ox)、鈦型態(Ti)及氫氟酸態(HF)，在該樣本的全量百分比中佔 80%以上，其中以氫氟酸型態最高，為該地區砷之主要來源，見表 3.12。此實驗分析結果與 Swartz 等 (2004) 研究結果相似，即砷雖然高濃度但移動性低，可移動相（交換態、磷酸鹽）佔砷總量的 10%，含水層與阻水層的砷濃度無明顯差異，其的移動途徑可能經由海水入侵或農藥施用而釋放至地下水層 (Keon et al., 2001)。因此濁水溪沖積扇岩心中的砷，不易釋放至地下水體中而造成大規模污染情形。

表 3.12 臺灣濁水溪沖積扇岩心砷型態分佈濃度與百分比

樣本	Mg	PO ₄	HCl	Ox	Ti	HF	HNO ₃	SUM
— mg kg ⁻¹ (%) —								
S1	n.d.	9.1 (16)	9.4 (16)	13 (22)	8.3 (14)	16 (28)	2.4 (4)	59
S2	n.d.	15 (15)	17 (18)	9.6 (10)	13.2 (14)	38 (40)	3.8 (4)	96
S3	n.d.	9.0 (9)	14 (14)	14 (14)	15 (15)	39 (40)	8.3 (8)	100
S4	n.d.	5.3 (11)	5.0 (10)	3.1 (6)	2.3 (5)	34 (69)	n.d.	50
S5	n.d.	2.2 (5)	5.4 (11)	3.5 (7)	7.7 (16)	25 (54)	2.9 (6)	47
S6	n.d.	3.4 (5)	5.7 (9)	2.0 (3)	3.2 (5)	40 (62)	9.6 (15)	63
S7	0.2 (0.5)	6.0 (11)	5.5 (10)	1.1 (2)	2.4 (5)	34 (66)	2.9 (6)	53
S8	n.d.	3.2 (10)	5.3 (17)	1.8 (6)	1.6 (5)	16 (52)	3.1 (10)	31

資料來源：盧光亮(2007)

四、研究方法與材料

4.1 研究架構

本研究以北投磺港溪與淡水河交匯處為研究範圍，採集溪流中不同河段位置的底泥樣本，經由不同篩目之篩網分篩後，分析其基本性質，透過重金屬逐級萃取與 X-光繞射等分析方法，瞭解重金屬砷在研究區域中存在的型態與分佈情形，本研究架構如圖 4.1 所示。

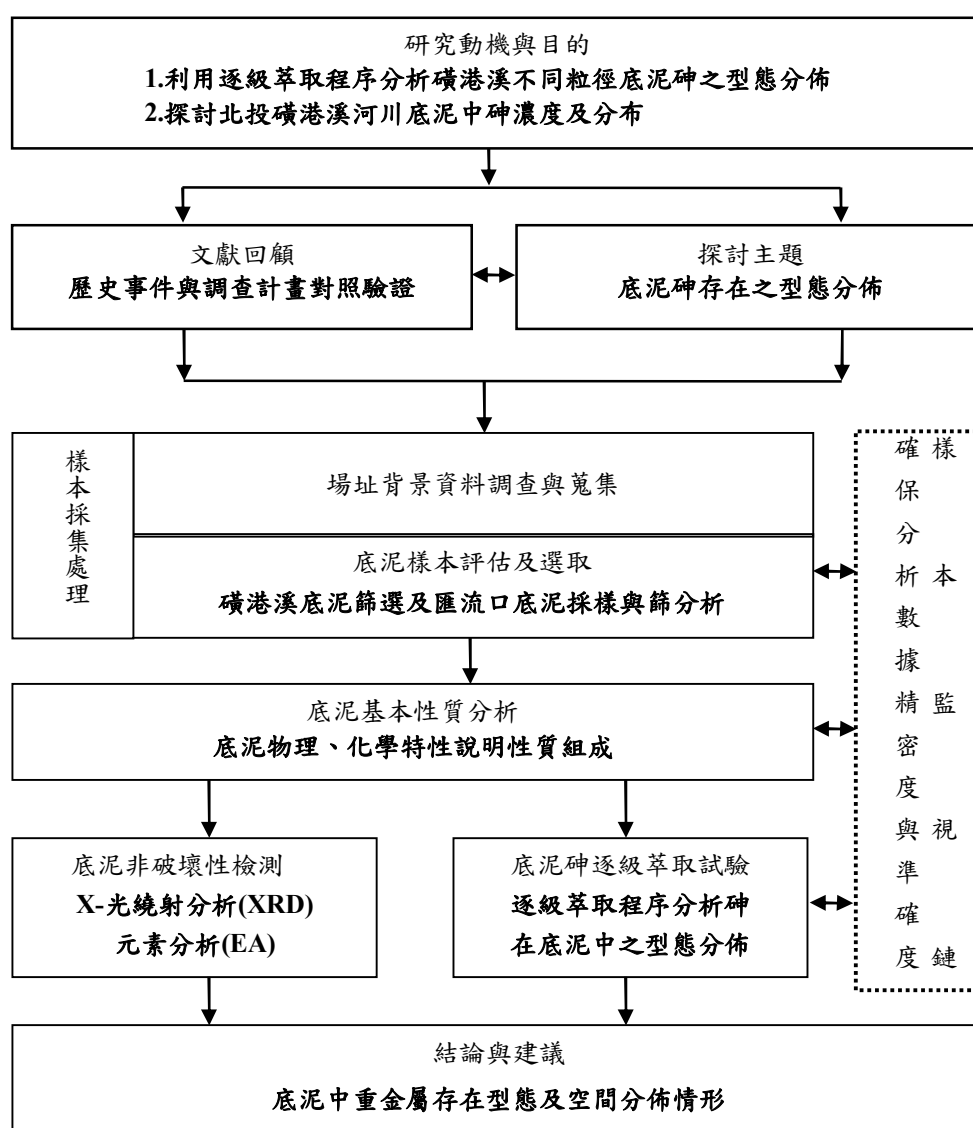


圖 4.1 研究架構

4.2 磺港溪水文環境

磺港溪位於北投區為基隆河的支流之一，發源於大屯山南麓，上游兩支流於復興公園附近匯合，流經薇閣國小、北投市場、忠義新村，爾後從大同公司附近的朝賴橋穿過承德路七段注入基隆河。全長約 10 公里，流域面積約 11.6 平方公里，而本研究中磺港溪的範圍始至地熱谷溫泉，終於洲美快速道路橋下靠近基隆河口位置，長度約為 4.6 公里，以及薇閣國小匯流處的磺港溪上游。

地熱谷位於新北投溫泉親水公園東側；溫泉路與中山路之間的窪地，為硫氣及溫泉的天然出口。當地人稱之為「磺水頭」，是大屯山群區域內水溫最高的溫泉，也是北投區最早開發的溫泉。1894 年(清光緒 20 年)，德國硫磺商人 Quely 於北投溫泉開設溫泉俱樂部。地熱谷泉孔密佈，常年蒸氣繚繞，其谷底地熱區域面積約 7,000 平方公尺，終日磺氣蒸騰、煙嵐裊裊蔚為奇觀。由台北自來水事業處所立告示可知地熱谷水溫約攝氏 81 度~100 度，酸鹼值約 1.6，每日出水量約 2,000 立方公尺，水中溶有大量的硫酸鹽礦物，呈透明青色，俗稱為青磺。

地熱谷溫泉泉質名稱為「酸性硫酸鹽氯化物泉」具有硫磺味，由陽明大學環衛所王懿德(2005)在「台灣地區溫泉特性與其有害重金屬及陰離子濃度研究」中的資料得知「酸性硫酸鹽氯化物泉」的酸鹼值為 $\text{pH}=1\sim4$ ，其中硫酸根離子佔總陰離子 20~40%，陽離子以鈉為主；地熱谷泉水中硫酸根離子約 $2,480\pm667 \text{ mg L}^{-1}$ 、氯離子約 $3,459\pm911 \text{ mg L}^{-1}$ 。

磺港溪河道的斷面狹窄，跨越河道的橋樑甚多，台北市政府養工處於民國 64 年及 65 年進行北投橋間河道整治，於北投市場附近約 100 公尺河道上施工加蓋，69 年時完成北投橋至薇閣小學間河道整治。磺港溪雖然經過多次整治，但是在北投溫泉博物館之前的河道還是保留較原始的河川原貌，平時晴天時河中水深不及膝，大部分河段採樣可穿雨鞋涉水而過。上游溪流中尚可發現未風化的岩石，然而在河道兩側因溫泉業興盛，因此可發現許多業者利用管線將使用後的溫泉廢水，抑或是家庭廢水直接排入河道中。

磺港溪從復興公園進入地下後，流至薇閣國小之前出現，且在薇閣國小轉彎處有另一支流匯入，磺港溪在薇閣國小後又從磺港橋下進入地下，如圖 4.2 所示。根據 95 年度「臺北市農地土壤重金屬砷含量調查及查證計畫」，期末報告書中說明早期磺水上下圳取水口在薇閣國小附近，因此本研究也在薇閣國小轉彎處，支流匯流前後進行密集的採樣。磺港溪從薇閣國小後，沿途均流於地底下直到延壽橋下出口方可採樣，如圖 4.3 所示，使用 GIS 從地圖上測量磺港溪以及現地勘查發現，約有 1.3 公里為地下河段而無法採樣。



圖 4.2 磺港溪於薇閣國小後進入地下之入口



圖 4.3 磺港溪於延壽橋下出口

4.3 樣本收集與處理

北投磺港溪坡度大、流速快，河床中之底泥粒徑係受有機質、顆粒孔隙、絮聚(flocculation)、膠結(cementation)等作用所形成之“團粒”。本研究以磺港溪沿岸至入流基隆河前依序採集 8 處(溪流長度約 2.5 公里)，計有 8 個底泥樣本(A1~A8)，並於磺港溪與基隆河交匯處採集 4 個底泥樣本(兩個點位，豐、枯水期各採樣 1 次，A9~A12)，底泥採樣點位編號與位置如圖 4.4 所示。

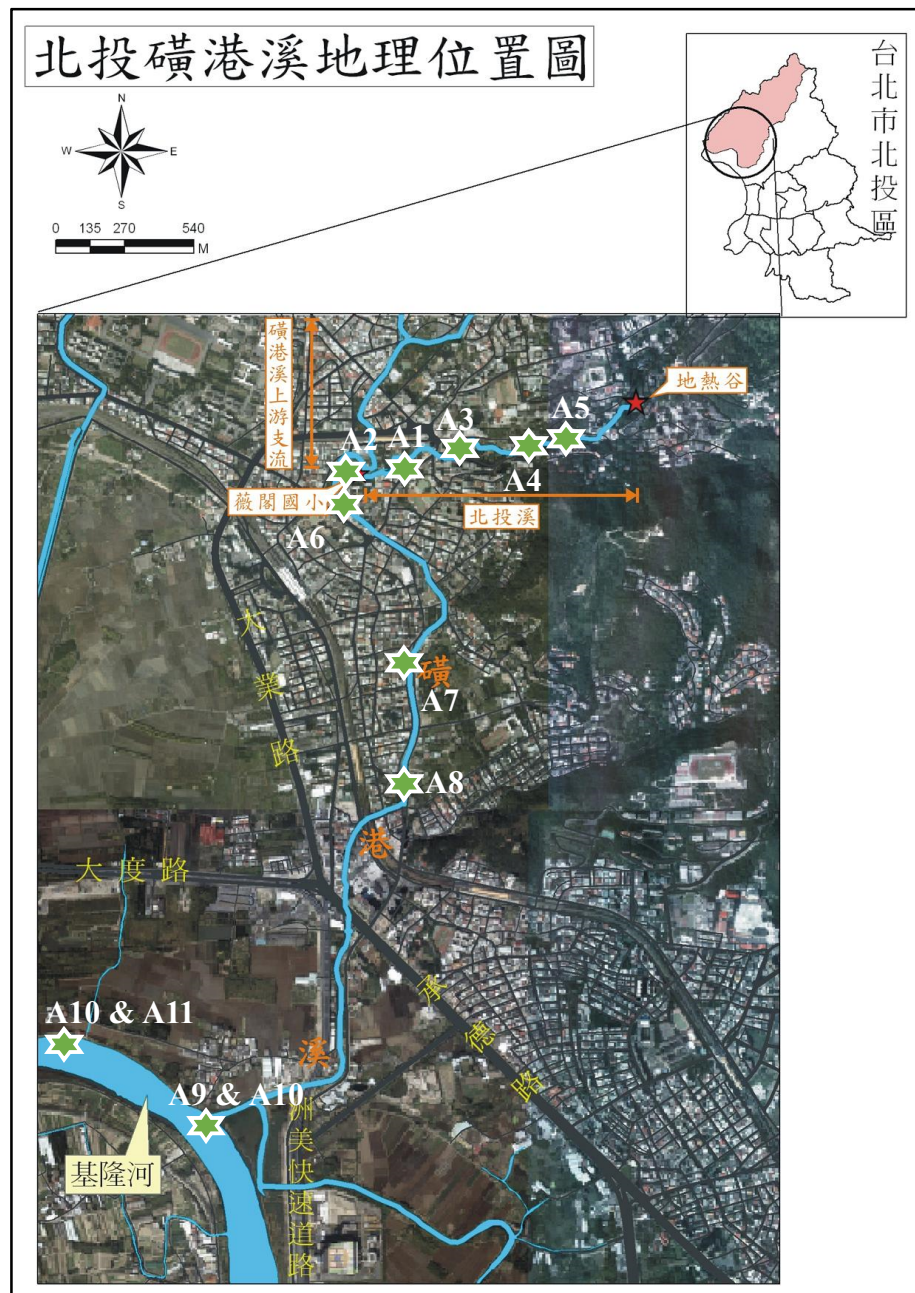


圖 4.4 磺港溪底泥採樣點位置圖

一次顆粒(Primary particle)係指大小不可再分的初始晶粒大小。二次顆粒(Secondary particle)則為一次顆粒的團聚體，通常是由許多一次顆粒(藉由氫鍵、凡德瓦爾力或其它方式)連接在一起之尺寸較大顆粒，再者二次顆粒有軟團聚和硬團聚之區分。底泥篩分析實驗為本計畫主要實驗重點，初期規劃於磺港溪(n=8)及基隆河匯流處(n=4)等位置所採集之底泥樣本，經過挑除雜枝、濾除水分、風乾、破碎、研磨等前處理程序，再將前處理後之底泥通過 16 號(1.19 mm)、20 號(0.84 mm)、100 號(0.149 mm)、200 號(0.074 mm)、300 號(0.05 mm)五種篩號，此種物理性之篩分方法，所得之底泥粒子為二次顆粒(Secondary particle)之樣本，並進行後續化學萃取型態之分析。

表 4.1 各國篩孔規格對照表

篩號 NO.	孔徑(mm)		
	ASTM	JIS	BSI
4	4.76	4.69	4.00
6	3.36	3.327	2.80
8	2.38	2.362	2.00
10	2.00	1.981	1.70
16	1.19	1.168	1.00
18	1.00	0.991	0.850
20	0.840	0.850	0.780
30	0.590	0.589	0.590
60	0.25	0.246	0.250
100	0.149	0.147	0.150
120	0.125	0.124	0.125
200	0.075	0.074	0.075
300	0.050	0.050	0.053
底蓋	--	-	

註：ASTM：American Society for Testing and Materials

BSI：British Standards Institution

JIS：Japan Industrial Standard

美國地質調查所(USGS, United State Geological Survey)在 1997 年調查阿拉斯加南部河流 Cook Inlet 流域之沉澱物，將河川中沉澱物至少通過 100 號篩(0.149mm)之顆粒做後續之分析，發現顆粒粒徑越

小其中所含砷濃度越高；在智利的 Rio Loa 河川中的沉澱物的砷含量分析，將沉澱物通過 80 mesh (0.17mm)後做後續之分析(L. Romero., 2003)。本研究沿用美國測試及材料學會(ASTM)規定之篩號，所有底泥樣本皆按照篩分析實驗將底泥通過 16 號(1.19 mm)、20 號(0.84 mm)、100 號(0.150 mm)、200 號 (0.075 mm)與 300 號(0.050 mm)等五種篩號(表 4.1 為各國篩孔規格對照表)。每一個底泥採樣點位樣本經由過篩程序得到 5 個不同粒徑的底泥樣本，再分別進行逐級萃取程序分析實驗。

出野外至河川採樣時需注意攜帶足夠設備與急救醫藥箱，出發前一天注意天氣預報與河口漲退潮時刻，並且紀錄採樣過程。以下為採樣時所使用之器具。

- (1) 採樣鏟：常用不銹鋼材質製品，或其表面具有塑膠、鐵氟龍塗佈者。規格大型者如水泥拌合用，小型者如園藝用。如樣品僅檢測重金屬時亦可使用塑膠材質之採樣鏟代替，如圖 4.5。
- (2) 抓取式採樣器：採樣使用長柄採樣杓，若遇上漲潮時可以較安全地採取水深處之河床砂石，如圖 4.6。
- (3) 耐重之塑膠袋：上游河床中砂石形狀較為尖銳，放入塑膠袋內容易刺穿袋子，因此建議使用至少 20 cm × 40cm、厚度大於 0.1 mm、材質可耐重 10 kg 以上之塑膠袋；本研究採樣時主要使用台塑高密度聚乙烯塑膠袋。
- (4) 採樣地區之地圖或空拍圖：一般 GPS 定位儀在精準度上誤差可達數十公尺，而誤差在十公尺內之 GPS 售價昂貴不易取得；空照圖相對於 GPS 價格便宜且容易攜帶，在每個採樣點採樣完畢後必須立即在圖上定位紀錄，如圖 3.3 為磺港溪流域空照圖，從地熱谷至基隆何出海口。
- (5) 數位相機、黑板、雨鞋、急救箱等雜物。



圖 4.5 採樣鏟



圖 4.6 長柄採樣杓

河床底泥採樣步驟依序為將採樣杓深入水底挖取底泥樣品，以肉眼觀察選擇細粒徑之河床砂石，將直徑超過一公分以上之礫石先剔除。流速快的區段細粒徑的砂石容易被水流帶走，因此必須選擇流速較緩慢之區域。取出樣品全數倒入厚塑膠袋中。採樣方式為混樣，在選取好的採樣地點周邊進行數次採樣，採樣狀況因河段不同而做改變。採樣結束後回到實驗室將樣本鋪平置塑膠盤或鋁盤上(如圖 4.7)，將樣本烘乾或是放置室外自然晾乾(避免放置風大之處將顆粒吹散)。

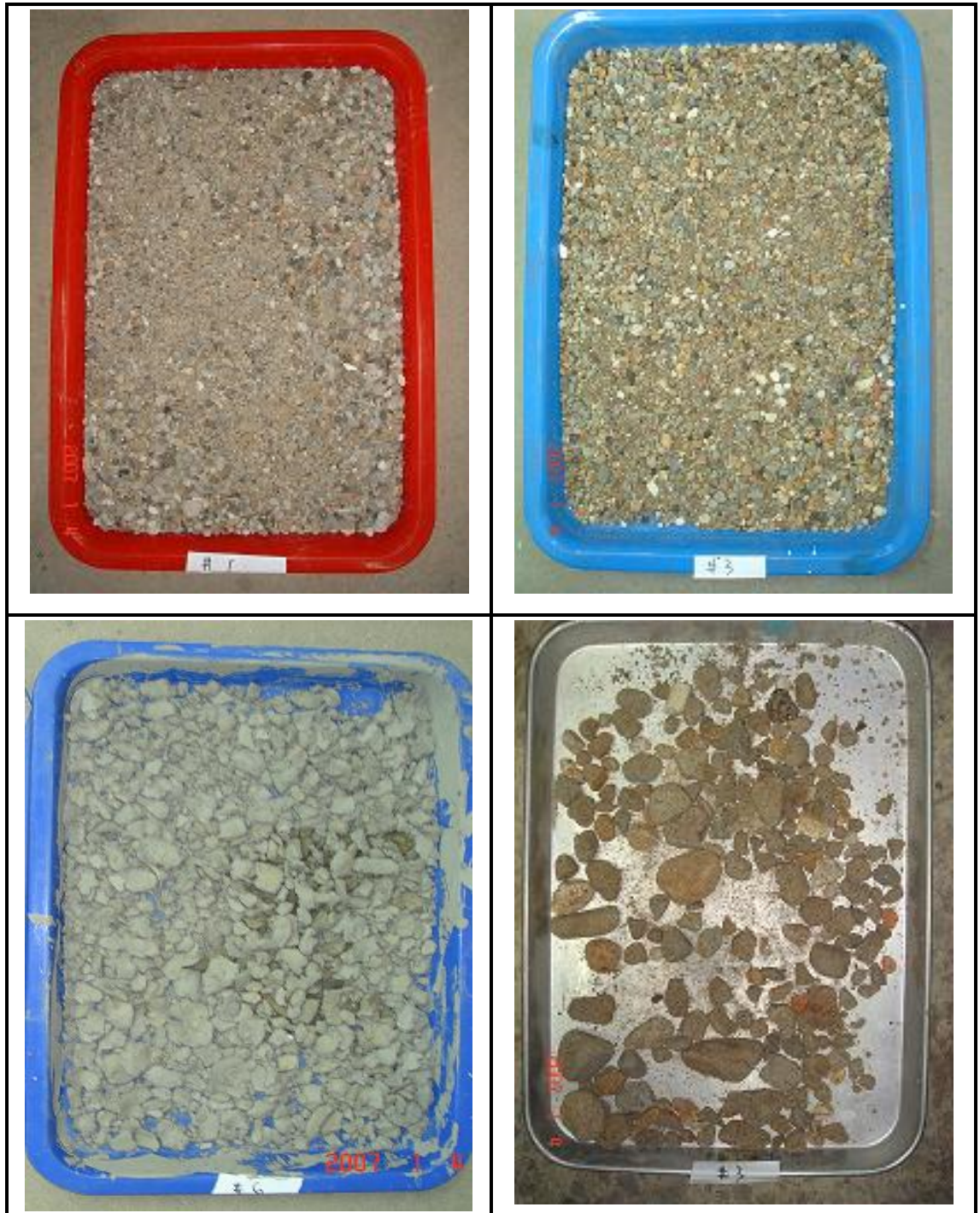


圖 4.7 烘乾後河川底泥部分樣本(尚未過篩)

採樣原則參考「水土保持技術規範」第 37 條(河床質調查方法)，採樣點除須考量現場採樣作業之可行性、方便性、經濟性及安全性。礮港溪人工渠道採樣，渠道在平日晴天時水量較小，水深大約至膝蓋下方，若穿雨鞋可橫越渠道。12 個底泥樣本(8 個位於礮港溪，4 個位於礮港溪與基隆河交匯處)經採集、分類及編號後，自然狀態

下常溫風乾並送入烘箱以 60℃ 烘乾至土壤重量達恆重狀態，分裝後置於陰暗通風處避光保存。

進行土壤篩分析試驗利用設備如下所述：

- (1) 電子磅秤或天平：用於測試粗細粒料之天平或磅秤，靈敏度應為試樣重量的 0.1%，本研究所使用磅秤其最小讀值及準確度可至 0.01g，最大秤重量為 3,100g。
- (2) 標準篩一組：本研究總共使用美國標準篩 16 號、20 號、100 號大篩網一組(如圖 4.8)，200 號、300 號小篩網三組(如圖 4.9)以及上蓋與底盤。



圖 4.8 16、20、100 大篩網圖



圖 4.9 200 號與 300 號小篩網三組

- (3) 機械式搖篩機：進行篩分析實驗時使用電動搖篩機(如圖 4.10)，需注意將上蓋夾緊篩網以免搖晃過程中脫落。
- (4) 刷子：用以刷清篩子，有鋼刷(用以清潔 16 號與 20 號篩網)和軟鬃毛刷(用以清潔 100 號、200 號、與 300 號篩網)。
- (5) 容器：金屬製容器，裝置土樣用。



圖 4.10 搖晃式機械搖篩機

篩分析目的在於利用試驗之結果，檢驗底泥中的重金屬濃度在不同粒徑中之分佈與相關性，實驗步驟參考 ASTM 規範 C136-67。再者，進行底泥的基本性質測定(12 個)，項目包括黏粒百分比、酸鹼值(pH)、電導度值(EC)、有機質測定(Organic Mater)、鐵鋁錳氧化物以及元素分析(Elemental Analysis)等，主要依照環檢所公告之標準檢驗方法及中華民國土壤肥料學會之土壤分析手冊進行分析檢測。檢測方法與項目分述如下：

- (1) 土壤酸鹼值(pH)－酸鹼值測定方法(NIEA S410.61C)取 20 g 的樣品加入 20 mL 的去離子水，攪拌靜置後以玻璃電極量測上層澄清液 pH 值。
- (2) 土壤電導度值(EC)－取 20 g 的樣品加入 20 mL 的去離子水，攪拌靜置後，測定土壤飽和抽出液之電導度(US EPA, 2004)。
- (3) 土壤質地分析(Soil Texture)－鮑氏土壤機械分析法(鮑氏比重計法)以懸濁液比重，求得土壤中大小粒子分佈情形(王新傳，1981)。
- (4) 土壤有機質測定(Organic Mater)－土壤有機質含量測定採用重鉻酸鉀滴定方法(土壤分析手冊，中華民國土壤肥料學會，1993)，取 0.5 g 經 35 mesh (0.5 mm) 篩過後的土壤，放入 500 mL 錐形瓶中，加入 10 mL 1 N 重鉻酸鉀搖晃均勻，再加入 20 mL 濃硫酸，

待冷卻後加入 100 mL 去離子水及 5 mL 磷酸(H_3PO_4)。加入二苯胺(Dipheny Larmino)指示劑 2 滴，以硫酸亞鐵(FeSO_4)溶液滴定至顏色由灰藍色變成綠色，計算其有機質含量。

- (5) 土壤元素分析(Elemental Analysis)—利用可燃性元素燃燒所產生氧化性氣體之特性，經吸附、脫附分離，再以熱傳導偵檢器(Thermal Conductivity Detector, TCD)換算求出碳、氫、氮、硫組成百分比。

後續進行篩分析實驗，完成後會有 5 種不同粒徑的底泥樣本，共計有 60 個。本研究現場採樣背景及採樣點位現地狀況的現勘照片如圖 4.11 與 4.12 所示；現場底泥樣本採樣記錄與圖片如附件一所示。除了經由本研究團隊建立之逐級萃取技術「利用逐級萃取程序分析關渡平原土壤砷之型態分佈」，進行不同粒徑底泥砷型態分析，說明砷的移動狀況及釋出機制之外（徐，2009）；同時將該底泥樣本透過 X-光繞射分析以及元素分析等非破壞性檢測資料作為相互比對分析，評估底泥砷污染程度與對周遭環境的影響



圖 4.11 現場採樣背景及採樣點位現地狀況



圖 4.12 現場採樣背景及採樣點位現地狀況

4.4 逐級萃取方法

本研究針對底泥進行砷含量的逐級萃取實驗，該逐級萃取方法係 Wenzel et al.(2001)所發展的實驗步驟，將步驟分為 5 個階段(如表 3.3 所示)，分別為非特定吸附態(Non-specifically sorbed; NEA)、特定吸附態(Specifically sorbed; EA)、弱結晶鐵、鋁氧化態(Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al; AM)、強結晶鐵、鋁氧化態(Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al; CR)與殘餘態(Residual; RD)。

本研究底泥中重金屬含量萃取流程與逐級萃取條件分別如圖 4.13 與表 4.2 所示。底泥中砷的實驗樣本經採集、分類及編號，自然狀態下常溫風乾並送入烘箱以 60°C 烘乾至底泥重量達恆重狀態。秤取土樣 0.5 克(精秤至 1 毫克)以不同化學藥劑，見表 4.3，依照土壤中重金屬型態分佈及環境特性，進行連續式逐級萃取程序。本研究實驗儀器設備與萃取過程如圖 4.14 與 4.15 所示。土壤中砷的檢測為經由碘化鉀還原為 As(III)，再經硼氫化鈉還原為砷化氫，利用自動化連續流動式氫化物產生裝置 (Automatic Hydride Formation System, HFS-3)，由載流氣體送至原子吸收光譜儀於波長 193.7 nm 定量後測定。其他重金屬鐵、鋁、錳使用感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-OES)進行濃度分析。

(1) **非特定吸附態**—0.05 M 硫酸銨 ((NH₄)₂SO₄)，20°C 以試管用旋轉式混合器萃取四小時。

(2) **特定吸附態**—0.05 M 磷酸二氫銨 (NH₄H₂PO₄)，20°C 以試管用旋轉式混合器萃取十六小時。

(3) **無定形弱(未)結晶鐵、鋁氧化態**—0.2 M 草酸銨((NH₄)₂C₂O₄)，調整 pH 至 3.25，以試管用旋轉式混合器在 20°C 下避光萃取四小時，再以 0.2 M 草酸銨進行二次萃取 (避光萃取十分鐘)。

(4) **強結晶鐵、鋁氧化態**—0.2 M 草酸銨 ((NH₄)₂C₂O₄) 及 0.1 M 維他命 C (C₆H₈O₆) 為萃取劑及還原劑，調整 pH 至 3.25 以隔水加熱 96±3°C 萃取三十分鐘，再以 0.2 M 草酸銨二次萃取 (避光萃取十分鐘)。

(5) 殘餘態—65%硝酸 (HNO_3) 及 30%過氧化氫 (H_2O_2)，進入密閉式微波消化程序進行最終型態萃取。

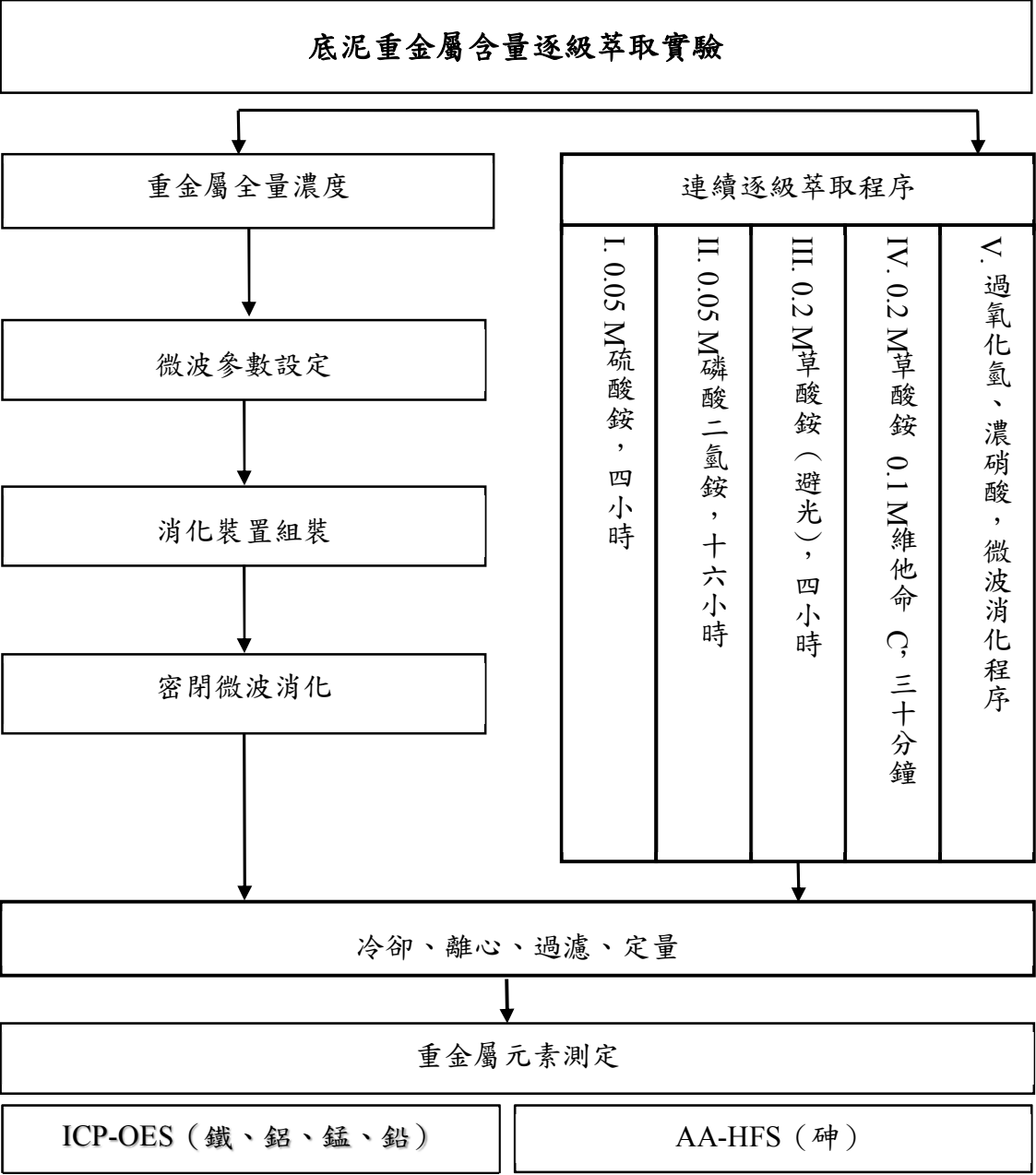


圖 4.13 底泥中重金屬含量萃取流程

表 4.2 逐級萃取條件一覽表

Step	Extractant	Extractant Conditions	SSR
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ , 0.05 M	4 h shaking, 20°C	1 : 25
2	NH ₄ H ₂ PO ₄ , 0.05 M	16 h shaking, 20°C	1 : 25
3	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 0.2 M	4 h shaking in the dark, 20°C	1 : 25
4	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , 0.2 M ; C ₆ H ₈ O ₆ , 0.1 M	30 min at 96±3°C , pH 3.25	1 : 25
5	HNO ₃ , 65%、H ₂ O ₂ , 30%	Microwave Digestion	1 : 50

表 4.3 實驗藥品一覽表

藥品名稱	化學式	廠牌等級
磷酸二氫銨 (Ammonium Dihydrogen Phosphate)	NH ₄ H ₂ PO ₄	林純藥工業試藥級
草酸銨 (Ammouium Oxalate)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	藥理純藥工業試藥級
硫酸銨 (Ammonium Sulfate)	(NH ₄) ₂ SO ₄	SIGMA 分析級
砷標準溶液 (Arsenic Standard Solution)	Arsenic	林純藥工業試藥級
過氧化氫 (Hydrogen Peroxide) 30%	H ₂ O ₂	島久純藥工業試藥級
硼氫化鈉 (Sodium Borohydride)	NaBH ₄	SIGMA 分析級
氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide)	NaOH	Riedel-de Haën分析級
碘化鉀 (Potassium Iodide)	KI	和光純藥工業試藥級

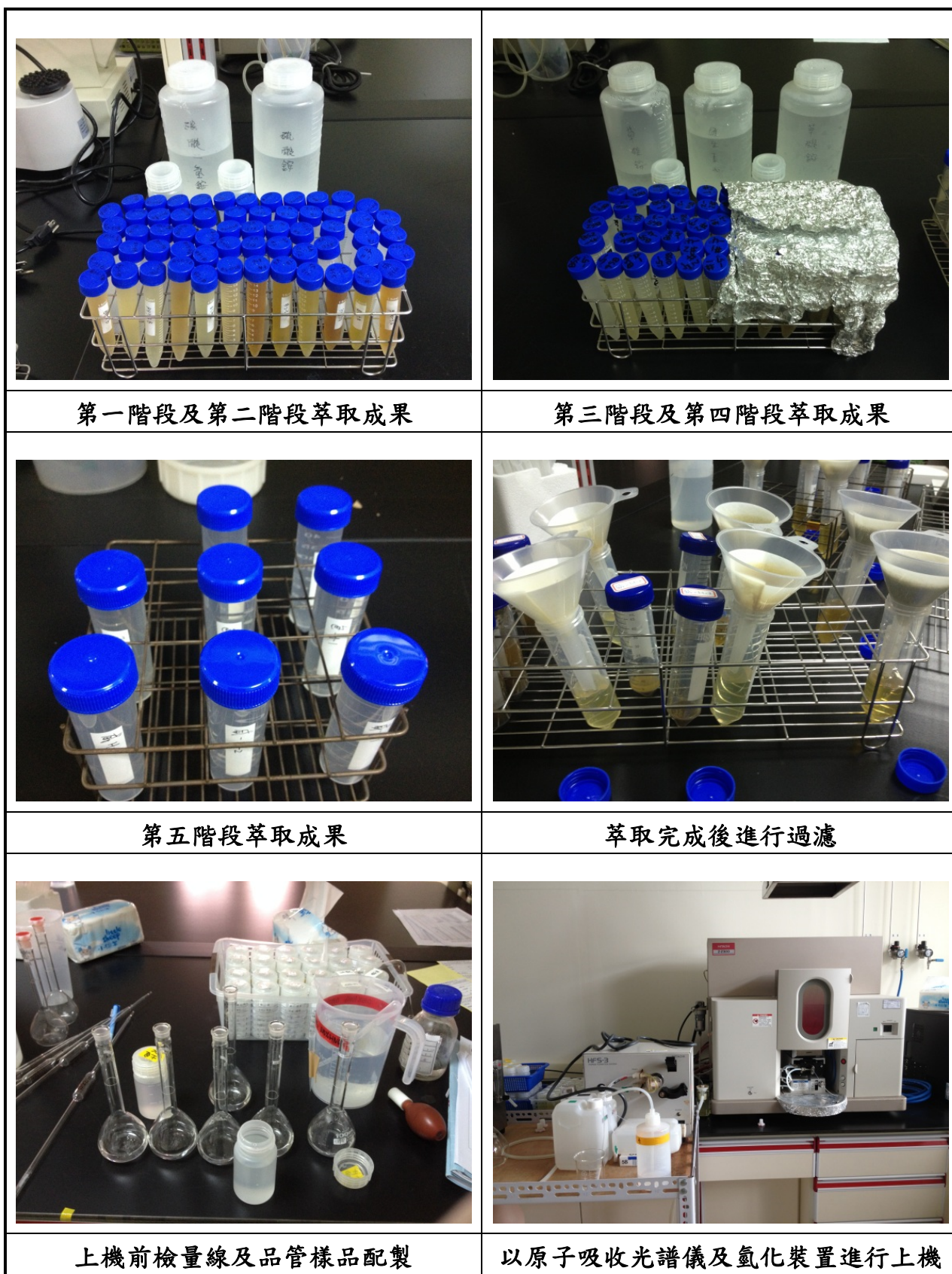


圖 4.14 實驗儀器設備與萃取過程樣本圖

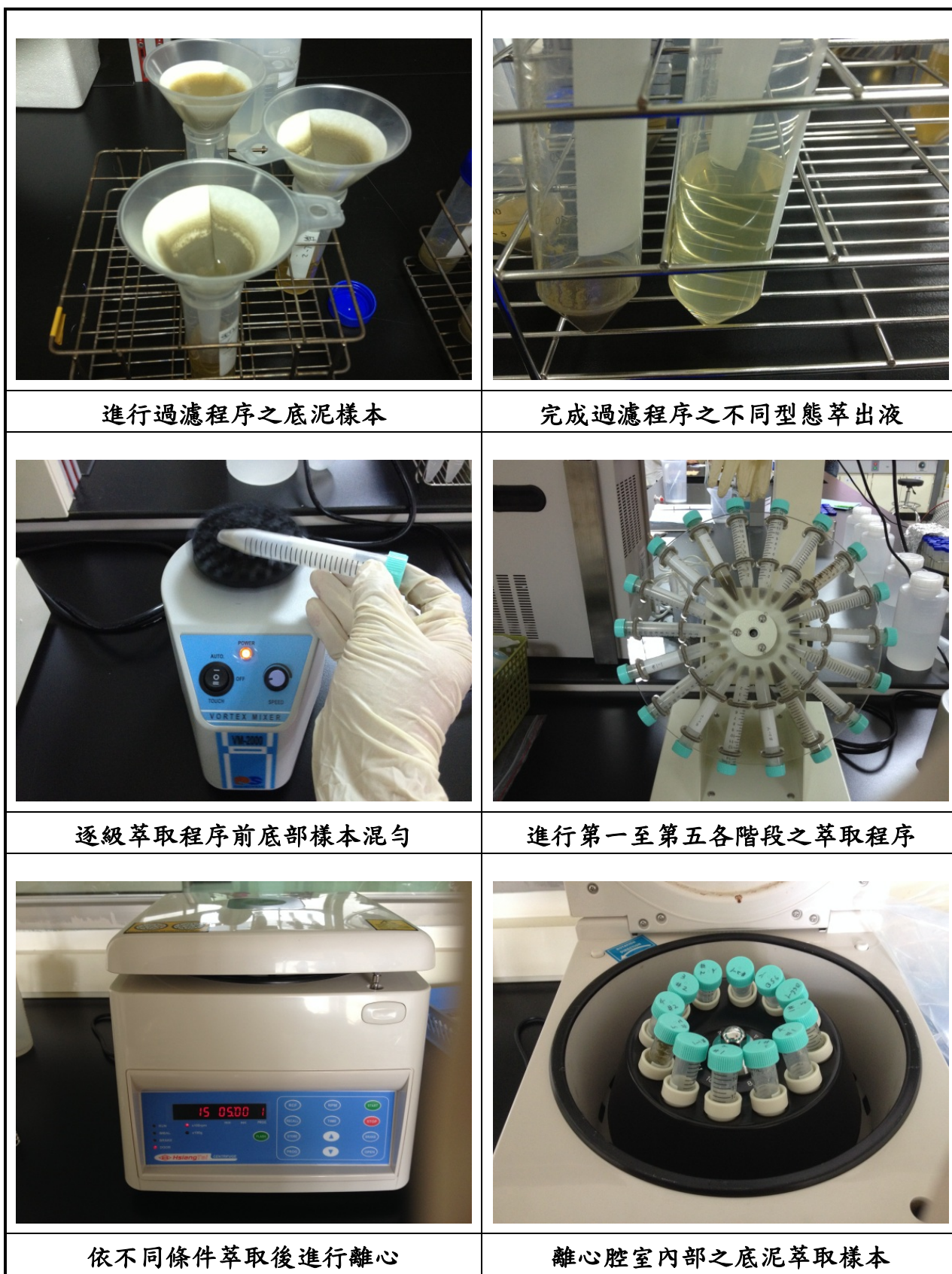


圖 4.15 實驗儀器設備與萃取過程樣本圖

1913 年 W.L.Bragg 父子在晶體結構分析實驗中，從散射 X 光的分佈情形，他們認為可以將繞射現象視為入射光被晶面反射。通常同一平面原子所產生的散射現象不足以產生所謂繞射強度極大結果。反之若考量不同平面層的原子同時同相的產生散射，則繞射現象將會明顯表現出來。此外，晶胞內組成原子不同時，由於各原子對 X 光散射能力相異，故雖結構相同也會造成不同的繞射強度。隨材料之晶體結構與組成變化，每個晶體此兩項資料各不相同，正如同人類的指紋一樣，因此可以利用 X 光的繞射分析來決定材料是屬於那一種礦物晶體或是結晶材料。紀錄圖形解釋繞射束強度作為繞射角(以 2θ 表示)的函數圖形，稱為繞射圖譜(如圖 4.16)。然後根據布拉格方程式 $2d \sin \theta = n\lambda$ 計算其晶格 d 的距離。

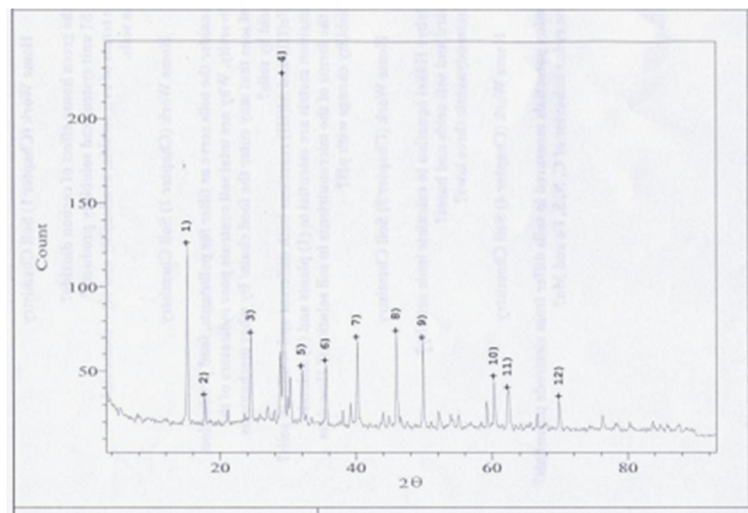


圖 4.16 人工合成之砷鉛鐵礬 X-射線繞射光譜圖

當礦物晶格越完整時，繞射峰強度也會越好。為了減少樣本之差異性，本研究將含砷量高的河川底泥樣本，進行 X 光繞射實驗。分析濃度高低與晶格強度之關係。X 射線儀器設備有，X 光燈管、濾光器和分光儀。X 光管必須具有高度真空，且同時包含電子來源、電子之加速電壓與金屬標靶。通常僅有 1%之動能轉化成 X 光，其餘 99%則變為熱能，因此 X 光管外層必須以水冷卻，避免標靶過熱熔化。一般繞射用之 X 光管兩極間電壓，都維持在 3 至 5 萬伏特左右，以供電子加速。電子的來源乃來自通以高電流之高熱燈絲(多為鎢絲)所釋放出來的熱電子，這些熱電子受到兩電極間的高電壓加速，從

陰極端射向陽極端集中撞擊在陽極靶的焦點(focal spot)上，許多種金屬標靶的材料，然而最常用的標靶元素為銅、鉬和鎢。

濾光器(Filters)：當兩光譜線有相同波長時，另有一元素的吸收邊緣則介入此二光譜線之間時，則該元素即可用作減低較短波長的光譜線強度之濾光器。例如在表 4.4 中，如發現一種物質，其吸收邊緣在 $\text{CuK}\alpha(1.5418 \text{ \AA})$ 與 $\text{CuK}\beta(1.3922 \text{ \AA})$ 之間，即可通過 α -線時而吸收 β -線，這種濾光器可以以鎳片(Nickel)製成。本研究儀器使用銅靶， λ 值為 1.5418，每分鐘旋轉角度為 2 度，共旋轉 90 度費時 45 分鐘。

表 4.4 選擇靶物質的 X 射線管的特徵性波長及濾光器

靶	波長($\text{\AA}$)		透過 $\text{K}\alpha$ 並吸收 $\text{K}\beta$ 的濾光器		吸收 $\text{K}\alpha$ 及 $\text{K}\beta$ 的濾光器	
	$\text{K}\alpha$	$\text{K}\beta$	元素	K 邊緣	元素	K 邊緣
24 Cr	2.2909	2.0848	23 V	2.2630	22 Ti	2.4912
26 Fe	1.9373	1.7565	25 Mn	1.8916	24 Cr	2.0659
27 Co	1.7902	1.6207	26 Fe	1.7394	25 Mn	1.8916
28 Ni	1.6591	1.5001	27 Co	1.6040	26 Fe	1.7394
29 Cu	1.5418	1.3922	28 Ni	1.4839	27 Co	1.6040
42 Mo	0.7107	0.6323	40 Zr	0.6874	38 Sr	0.7684
47 Ag	0.5609	0.4970	45 Rh	0.5330	42 Mo	0.6185
			46 Pd	0.5080		
74 W	0.2106	0.1846				

資料來源：王明光(2000)，土壤環境礦物學。

4.5 工作進度甘特圖

表 4.5 工作進度甘特圖

月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
回顧化學萃取方式 發展歷程與案例		▲											
回顧化學萃取方式 參數及分析方法			▲										
測試並建立化學萃 取條件及優化參數								▲					確認品管 查核程序
場址現勘及河口底 泥採樣及前處理											▲		豐、枯水期 採樣
磺港溪底泥化學萃 取分析及參數優化												▲	萃取底泥 固相型態
底泥樣本之單晶結 構解析及元素分析												▲	貴儀 XRD 及 EA 檢測
期中報告撰寫修正 期末報告撰寫修正						▲						▲	
工作進度百分比%	8	16	25	35	40	55	60	70	75	80	95	100	
預定查核點	期末 報告	1.完成化學萃取方式發展歷程與案例回顧(▲已完成) 2.完成所有樣本分析、結果討論與建議(▲已完成) 3.103 年 10 提交完成期末報告乙式 15 份(▲已完成)											
說明： 1、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 達成目標具體數字。 2、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項；▲表示已完成之工作項目。													

五、結果與討論

5.1 底泥採樣概述

本研究河川底泥採樣共分為三個梯次，分別為 103 年 03 月 22 日(星期五)、4 月 22 日(星期二)與 07 月 11 日(星期五)。磺港溪河川底泥採樣位置如圖 4.4 所示，從地熱谷開始到北投公園旁為北投溪河段採樣，磺港溪底泥從薇閣國小匯流前開始採樣，沿途經過延壽橋、三合橋，下游採樣位置止於洲美快速道路橋下河口，最後再往磺港溪上游支流方向採樣。磺港溪上游支流又分成兩條支流，然而往復興高中方向之河道已經整治為人工鋪面無法採樣，因此只在青廉橋方向的支流河道採樣。並於磺港溪與基隆河交匯處選取 2 個採樣點(豐、枯水期各採樣 1 次，共計 4 個底泥樣本)。現場底泥樣本採樣記錄與圖片如附錄一所示。

本研究所有底泥樣本皆按照篩分析實驗將底泥通過 16 號(1.19 mm)、20 號(0.84 mm)、100 號(0.149 mm)、200 號 (0.074 mm)、300 號(0.05 mm)五種篩號，沿用美國測試及材料學會(ASTM)所規定之篩號。第一次採樣數目為 2 個，樣本過篩後共有 10 個樣本；第二次採樣數目為 3 個，過篩之後共有 15 個樣本；第三次採樣數目為 4 個，過篩之後共有 20 個樣本。同時併利用 2007 年陳威智(北投溫泉地區磺港溪底泥中重金屬砷鉛濃度分佈之探討)採集之底泥樣本 3 個作為分析，樣本過篩之後共有 15 個樣本。本研究底泥樣本合計有 12 個(A01~A12)，過篩之後共有 60 個底泥樣本(A01-1~A12-5)。所有底泥樣本都已完成 5 個步驟的逐級萃取程序，將所取得之萃取液逕行砷濃度分析，完成之砷濃度檢測數量共計達 300 個，如表 5.1 所示。本研究編碼形式為 A□-△-F◇，□代表底泥採樣點位(見圖 4.4)；△代表底泥樣本粒徑(見表 4.1)；◇代表逐級萃取步驟(見表 3.3)。

砷的檢測為經由碘化鉀還原為 As(III)，再經硼氫化鈉還原為砷化氫，利用自動化連續流動式氫化物產生裝置 (Automatic Hydride Formation System, HFS-3)，由載流氣體送至原子吸收光譜儀於波長

193.7 nm 定量後測定。至於其他重金屬鐵、鋁、錳則是使用原子吸收光譜儀(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)進行濃度分析。

表 5.1 底泥樣本對照編號一覽表

初始底泥 樣本編號	過篩後底泥樣本		逐級萃取後溶液	
	編號	數量	編號	數量
A01	A01-1~A01-5	5	A01-1-F1~ A01-5-F5	25
A02	A02-1~A02-5	5	A02-1-F1~ A02-5-F5	25
A03	A03-1~A03-5	5	A03-1-F1~ A03-5-F5	25
A04	A04-1~A04-5	5	A04-1-F1~ A04-5-F5	25
A05	A05-1~A05-5	5	A05-1-F1~ A05-5-F5	25
A06	A06-1~A06-5	5	A06-1-F1~ A06-5-F5	25
A07	A07-1~A07-5	5	A07-1-F1~ A07-5-F5	25
A08	A08-1~A08-5	5	A08-1-F1~ A08-5-F5	25
A09	A09-1~A09-5	5	A09-1-F1~ A09-5-F5	25
A10	A10-1~A10-5	5	A10-1-F1~ A10-5-F5	25
A11	A11-1~A11-5	5	A11-1-F1~ A11-5-F5	25
A12	A12-1~A12-5	5	A12-1-F1~ A12-5-F5	25
小計		60		300

註：A□-△-F◇中，□代表底泥採樣點位；△代表底泥樣本粒徑；◇代表逐級萃取步驟

5.2 底泥基本性質

待完成採樣底泥進行烘乾與過篩之前處理程序後，得到底泥樣本數計有 60 個，針對所有採樣底泥(A01~A12)進行基本物理、化學性質分析後，得知 pH 平均值為 4.83(中間值為 4.34)；飽和導電度平均值為 0.98 dS m⁻¹(中間值為 0.52 dS m⁻¹)；有機質(Organic matter)平均值為 2.10 %(中間值為 2.18 %)；黏粒百分比(Clay)平均值為 2.78 %(中間值為 2.69 %)；溶解性鐵離子濃度平均值為 17,840 mg kg⁻¹(中間值為 7,905 mg kg⁻¹)以及溶解性錳離子濃度平均值為 697 mg kg⁻¹(中間值為 709 mg kg⁻¹)，如表 5.2 所示。底泥樣本(A01~A12)之基本物理、化學性質原始檢測資料如附錄二所示。

表 5.2 底泥樣本基本性質敘述統計資料(A01~A12)

檢測項目 敘述統計	pH	導電度 (dS m ⁻¹)	有機質 (%)	黏粒 (%)	溶解性鐵 (mg kg ⁻¹)	溶解性錳 (mg kg ⁻¹)
平均值	4.83	0.98	2.10%	2.78%	17,840	697
中間值	4.34	0.52	2.18%	2.69%	7,905	709
標準差	1.54	1.04	0.97%	0.90%	16,664	297
最大值	7.23	3.40	4.63%	5.23%	48,200	1,220
最小值	3.09	0.15	0.43%	1.43%	1,050	167
樣本數	60	60	60	60	60	60

分析檢測數據結果發現，其中底泥飽和導電度與溶解性鐵離子濃度的平均值與中間值差異過大，兩者數據相差達 2 倍，亦可從兩者的標準差值分別為 1.04 dS m⁻¹ 與 16,664 mg kg⁻¹ 中發現底泥性質差異性明顯；再者，底泥樣本有機質(平均值 2.10 %)與黏粒百分比(平均值 2.78 %)的標準差值分別達到 0.97 %與 0.90 %之譜。綜觀上述資料，本研究認為礮港溪河道底泥與基隆河匯流後底泥的基本性質應該有顯著差異產生。因此，進一步將資料一分為二，分別針對礮港溪河道底泥(A01~A08, HGC)以及與基隆河匯流後底泥(A09~A12, KLHGC)進行基本敘述統計之分析，說明如下所述：

- (1) 礮港溪河道底泥(A01~A08, n=40)分析結果得知 pH 平均值為 3.91(中間值為 3.42)；飽和導電度平均值為 0.43 dS m⁻¹(中間值為 0.41 dS m⁻¹)；有機質(Organic matter)平均值為 1.71 %(中間值為

1.67 %)；黏粒百分比(Clay)平均值為 2.80 %(中間值為 2.77 %)；溶解性鐵離子濃度平均值為 6,601 mg kg⁻¹(中間值為 6,635 mg kg⁻¹)以及溶解性錳離子濃度平均值為 540 mg kg⁻¹(中間值為 557 mg kg⁻¹)，如表 5.3 所示。

- (2) 與基隆河匯流後底泥(A09~A12, n=20)分析結果得知 pH 平均值為 6.68(中間值為 6.68)；飽和導電度平均值為 2.07 dS m⁻¹(中間值為 2.04 dS m⁻¹)；有機質(Organic matter)平均值為 2.88 %(中間值為 2.86%)；黏粒百分比(Clay)平均值為 2.74%(中間值為 2.40 %)；溶解性鐵離子濃度平均值為 40,320 mg kg⁻¹(中間值為 40,250 mg kg⁻¹)以及溶解性錳離子濃度平均值為 1,012 mg kg⁻¹(中間值為 995 mg kg⁻¹)，如表 5.4 所示。

表 5.3 磺港溪河道底泥樣本基本性質敘述統計資料(A01~A08)

檢測項目 敘述統計	pH	導電度 (dS m ⁻¹)	有機質 (%)	黏粒 (%)	溶解性鐵 (mg kg ⁻¹)	溶解性錳 (mg kg ⁻¹)
平均值	3.91	0.43	1.71%	2.80%	6,601	540
中間值	3.42	0.41	1.67%	2.77%	6,635	557
標準差	0.96	0.17	0.96%	0.95%	4,277	226
最大值	5.89	0.81	4.63%	5.23%	22,000	1,080
最小值	3.09	0.15	0.43%	1.43%	1,050	167
樣本數	40	40	40	40	40	40

表 5.4 匯流處後底泥樣本基本性質敘述統計資料(A09~A12)

檢測項目 敘述統計	pH	導電度 (dS m ⁻¹)	有機質 (%)	黏粒 (%)	溶解性鐵 (mg kg ⁻¹)	溶解性錳 (mg kg ⁻¹)
平均值	6.68	2.07	2.88%	2.74%	40,320	1,012
中間值	6.68	2.04	2.86%	2.40%	40,250	995
標準差	0.36	1.20	0.26%	0.79%	5,184	111
最大值	7.23	3.40	3.41%	4.73%	48,200	1,220
最小值	6.11	0.82	2.49%	1.78%	31,200	878
樣本數	20	20	20	20	20	20

在比較礮港溪河道底泥以及與基隆河匯流後底泥數據之前，考量兩種底泥地理位置雖屬上、下游關係，但是基隆河流量遠遠大於礮港溪，利用單因子變異數分析方法比較兩者底泥之基本物理、化學性質是否存在顯著差異性應屬可行。統計檢定結果發現兩種底泥在 pH、導電度、有機質、溶解性鐵與錳濃度等項目，其 p-value 皆小於 $\alpha=0.01$ 之顯著水準(如表 5.5 所示)，表示這兩種底泥在 pH、導電度、有機質、溶解性鐵與錳濃度等項目都存在顯著性的差異；但是在黏粒含量項目中，其 p-value(0.79)大於 $\alpha=0.01$ 之顯著水準(如表 5.5 所示)，表示這兩種底泥在黏粒含量並無存在顯著性的差異。基隆河匯流後底泥之導電度約為礮港溪底泥 5 倍，原因之一可能是基隆河匯流後底泥的溶解性鐵、錳濃度偏高導致，該值分別是礮港溪底泥的 7 倍(溶解性鐵)與 2 倍(溶解性錳)之多，如表 5.3 與表 5.4 所示。

表 5.5 礮港溪河道與基隆河匯流後底泥基本性質之 F 檢定分析表

項目 檢定	pH	導電度	有機質	溶解性鐵	溶解性錳	黏粒
F 檢定	155.3	73.7	28.4	718.5	77.3	0.1
p-value	4.8E-18	6.5E-12	1.7E-06	2.3E-34	2.9E-12	0.79

註：單因子變異數分析， $F(1,58)=7.1$ ， $\alpha=0.01$ 。

5.3 底泥粒徑與砷濃度之關係

根據上述底泥的物理、化學基本性質分析結果，本研究在討論底泥含砷濃度變化時，係將逐級萃取各階段濃度加總後得到總砷濃度。並進一步將磺港溪河道底泥(A01~A08, HGC)以及與基隆河匯流後底泥(A09~A12, KLHGC)分開進行統計檢定分析(實驗數據如附件三)。首先，在磺港溪河道底泥部分(計 40 個樣本)，底泥含砷量之平均值為 316 mg kg^{-1} (中間值為 221 mg kg^{-1})，如表 5.6；基隆河匯流後底泥含砷量(計 20 個樣本)之平均值則只有 11.32 mg kg^{-1} (中間值為 11.32 mg kg^{-1})，如表 5.7。利用單因子變異數分析方法進行統計檢定(F 檢定)結果發現其 p-value($2.16\text{E-}5$)小於 $\alpha=0.01$ 之顯著水準($F(1,58)=7.1$; F 檢定值為 21.4)，表示在不同河道中底泥平均砷含量存在顯著性的差異。同時，比較兩者標準差值得知磺港溪河道底泥砷濃度的變異性比基隆河匯流後底泥砷濃度的變異性大，如表 5.6 與 5.7。

表 5.6 磺港溪河道底泥逐級萃取總砷平均濃度統計資料(A01~A08)

項目	F1	F2	F3	F4	F5	Total
敘述統計	(mg kg ⁻¹)					
平均值	29.6	74.9	109	93.5	9.5	316
中間值	10.9	46.3	64.4	64.5	3.9	221
標準差	56.2	83.1	119	80.7	15.0	294
最大值	289	450	607	392	64.8	1290
最小值	2.20	12.90	21.50	14.00	0.00	67.2
樣本數	40	40	40	40	40	40

表 5.7 匯流處後底泥逐級萃取總砷平均濃度統計資料(A09~A12)

項目	F1	F2	F3	F4	F5	Total
敘述統計	(mg kg ⁻¹)					
平均值	0.65	2.35	3.74	4.20	0.38	11.32
中間值	0.60	2.36	3.66	4.20	0.37	11.32
標準差	0.46	0.86	0.56	0.66	0.21	2.02
最大值	1.50	4.14	4.76	5.68	0.72	15.34
最小值	0.08	1.10	2.98	2.97	0.12	8.26
樣本數	20	20	20	20	20	20

礮港溪河道底泥計有 40 個樣本，將逐級萃取各階段濃度加總後得到不同底泥粒徑的總砷濃度。根據研究規劃的 5 個不同粒徑大小，分別計算其總砷的平均濃度值，如表 5.8。本研究將總砷濃度與所對應的粒徑繪製關係圖，其中 X 軸的底泥粒徑取對數，表示粒徑大小與其總砷平均濃度之關係，如圖 5.1。從研究結果中可以清楚發現，河川底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高，此上升趨勢與前人研究的結果一致 (Brook, 1988; Guo, 1988; Daniel., 1989; Christophe, 2000)。礮港溪河道底泥總砷平均濃度以粒徑小於 0.05 mm 為最高，其值高達 612 mg kg^{-1} 。

表 5.8 礮港溪河道底泥逐級萃取不同粒徑總砷平均濃度表(A01~A08)

項目	F1	F2	F3	F4	F5	Total
底泥粒徑(mm)	(mg kg ⁻¹)					
1.19-0.84	10.14	38.04	45.15	48.33	6.70	148
0.84-0.15	5.66	25.45	29.18	35.53	1.65	124
0.15-0.075	15.09	52.28	60.20	60.91	6.14	216
0.075-0.050	66.25	131.76	143.88	126.73	32.39	483
<0.050	51.38	128.54	265.75	195.25	0.86	612
樣本數	40	40	40	40	40	40

基隆河匯流後底泥計有 20 個樣本，將逐級萃取各階段濃度加總後得到不同底泥粒徑的總砷濃度。根據研究規劃的 5 個不同粒徑大小，分別計算其總砷的平均濃度值，如表 5.9。從總砷濃度與所對應的粒徑繪製關係圖中發現隨著底泥粒徑越小所含的總砷濃度並沒明顯升高的趨勢，如圖 5.2。該河道底泥總砷平均濃度以粒徑 0.075-0.050 mm 為最高，其值為 12.32 mg kg^{-1} 。

表 5.9 匯流處後底泥逐級萃取不同粒徑總砷平均濃度表(A09~A12)

項目	F1	F2	F3	F4	F5	Total
底泥粒徑(mm)	(mg kg ⁻¹)					
1.19-0.84	0.62	2.20	3.26	3.47	0.32	9.88
0.84-0.15	0.85	2.24	3.83	4.06	0.34	11.31
0.15-0.075	0.58	2.26	3.63	4.27	0.43	11.17
0.075-0.050	0.60	2.75	3.84	4.75	0.38	12.32
<0.050	0.58	2.30	4.16	4.46	0.44	11.94
樣本數	20	20	20	20	20	20

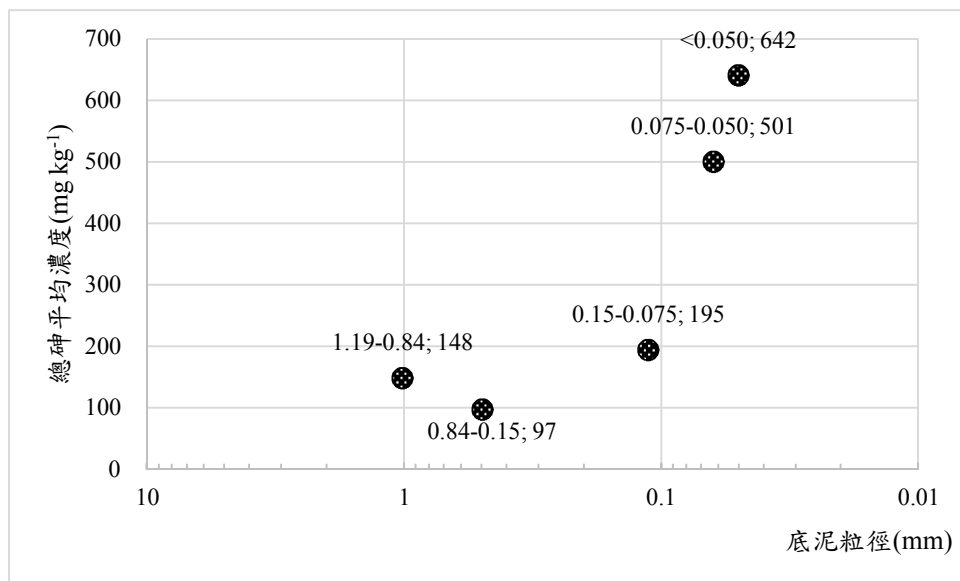


圖 5.1 磺港溪河道底泥不同粒徑之總砷平均濃度圖

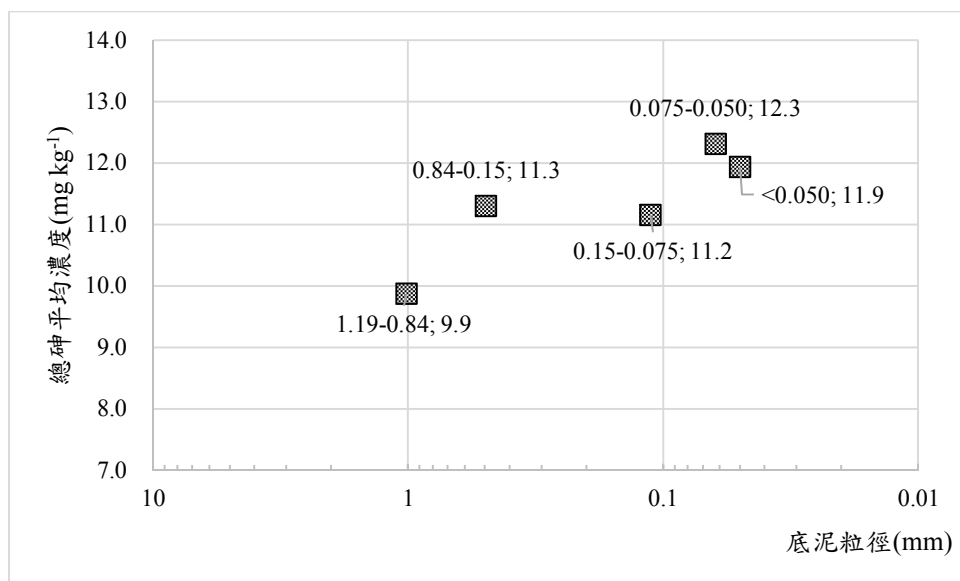


圖 5.2 基隆河匯流後底泥不同粒徑之總砷平均濃度圖

本研究僅針對磺港溪底泥部份，分析其逐級萃取所得之個別萃取資料，研究結果發現河川底泥粒徑越小的顆粒所含砷濃度也越高的現象出現差異化，就是在粒徑由介於 0.075~0.05 mm 轉變成小於 0.05 mm 時，砷濃度值反而下降。其中以殘餘態(F5)最明顯，但是檢測所得的濃度值相對偏低，如圖 5.7 所示。再者是非特定吸附態(F1)與特定吸附態(F2)也都有此現象發生，分別如圖 5.3 與圖 5.4 所示。

至於弱結晶鐵鋁氧化態與強結晶鐵鋁氧化態則無此現象發生，分別如圖 5.5 與圖 5.6 所示。後兩者的砷濃度加總後佔約總砷濃度值達 60%以上，符合單就考量底泥粒徑越小時，總砷濃度值越大的趨勢。

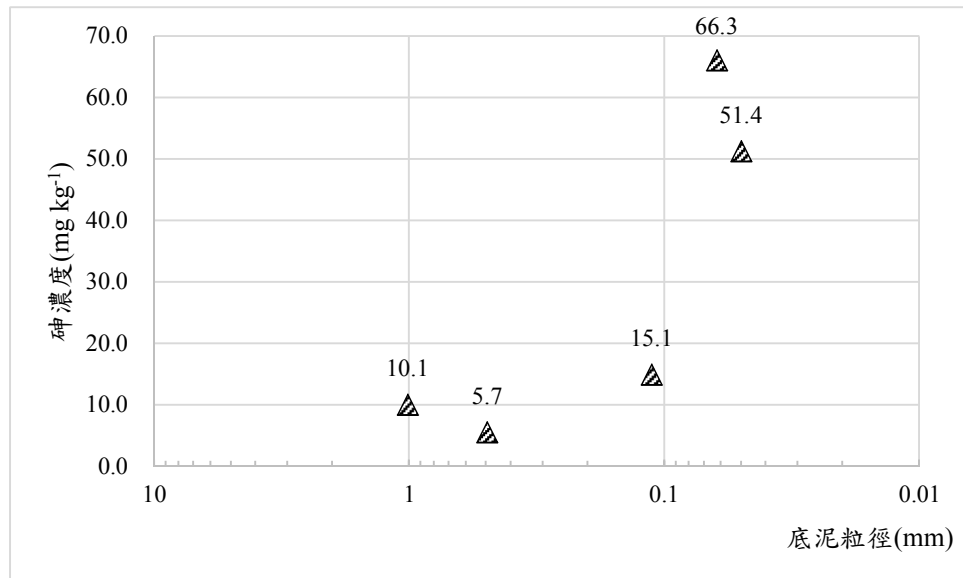


圖 5.3 礮港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F1)圖

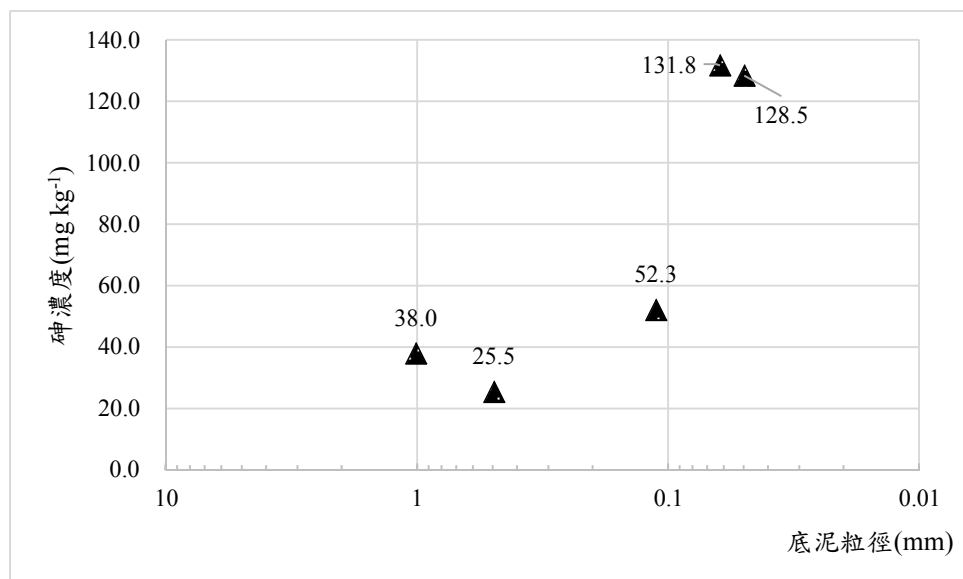


圖 5.4 礮港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F2)圖

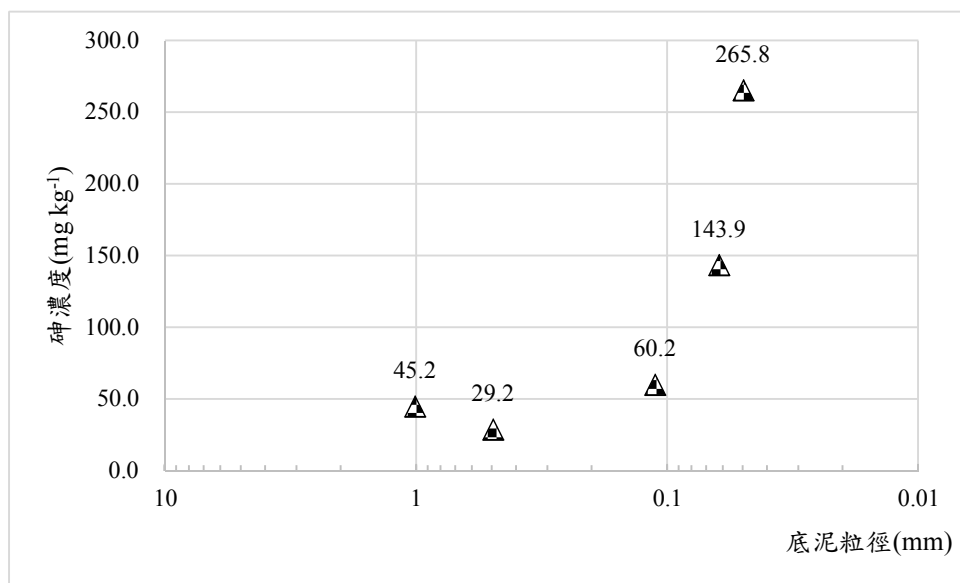


圖 5.5 磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F3)圖

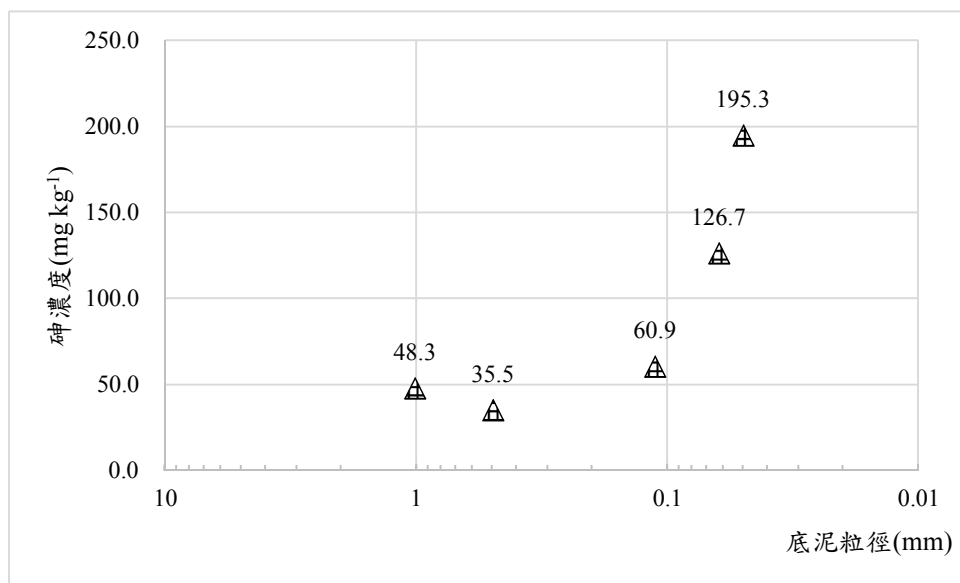


圖 5.6 磺港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F4)圖

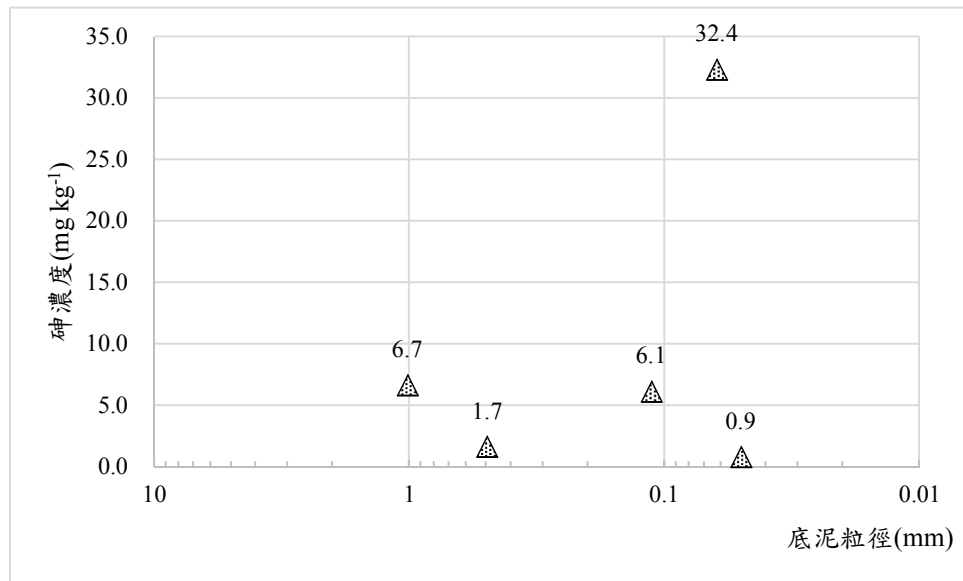


圖 5.7 礮港溪河道底泥不同粒徑之砷平均濃度(F5)圖

粒徑大小差異確實會影響不同階段萃取的結果，因序列萃取屬於操作型定義，現有國內、外科學文獻資料僅就實驗數據做說明，並無直觀科學證據加以佐證粒徑不同加上砷萃取效率差異，因而造成其不同粒徑底泥砷含量之多寡。單就以礮港溪底泥逐級萃取各階段砷濃度的數據顯示在特定吸附態(F2)、弱結晶鐵、鋁氧化態(F3)與強結晶鐵、鋁氧化態(F4)之粒徑越小所含的砷濃度也越高，但是在非特定吸附態(F1)與殘餘態(F5)此一現象並不明顯。造成此一現象可能原因除了總砷濃度變化之外，還包含在序列萃取過程中，砷在各個萃取階段會因與顆粒間產生吸附與脫附作用的干擾(影響萃取效率原因之一)等因素。

本研究進一步以百分比呈現不同粒徑底泥序列萃取砷含量在不同粒徑下之差異，發現礮港溪底泥粒徑介於 1.19-0.05 mm 間的砷濃度在前兩個萃取階段所佔百分比隨著粒徑越小所佔百分比越高。以非特定吸附態(F1)由 7%增加至 15%最為明顯；特定吸附態(F2)則僅由 25%增加至 27%左右。但是，其餘三個階段(弱結晶鐵、鋁氧化態(F3)、強結晶鐵、鋁氧化態(F4)與殘餘態(F5))並無此一明顯的趨勢，如圖 5.8 所示。

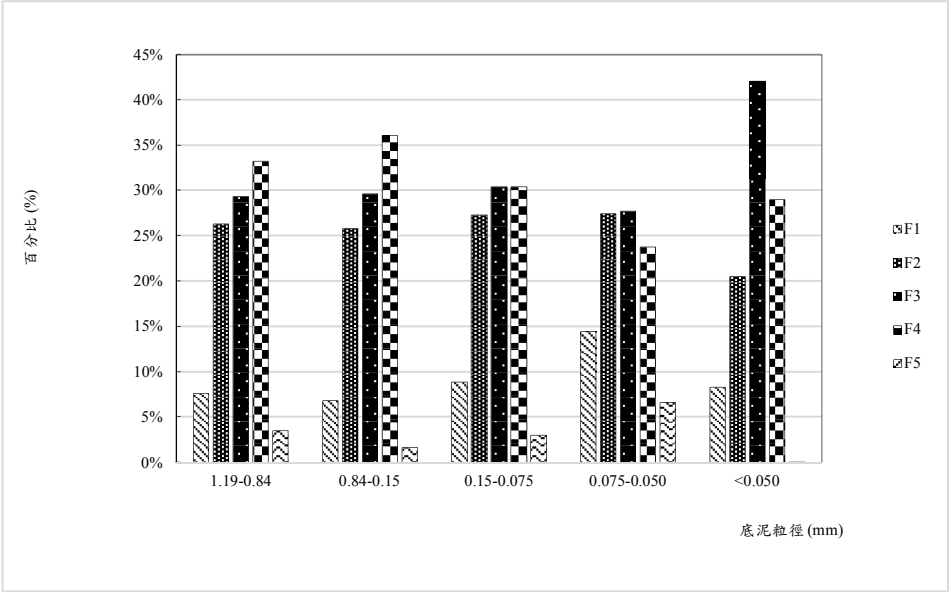


圖 5.8 不同粒徑底泥中連續逐級萃取砷含量百分比圖

5.4 砷形態分佈分析

非特定吸附態 (F1) 與水溶態、交換態性質相近，吸附能量低、發生速率快 (Beckett, 1989)。特定吸附態 (F2) 與碳酸鹽形態相近，主要受到 pH 影響。Chao 與 Sanzolone (1989) 指出交換態、碳酸鹽態為植物所能吸收利用，尤其以交換態為高度可溶性，更容易為植物所吸收而在食物鏈循環。非特定吸附與特定吸附兩種形態在土壤中較容易被植體與生物體所吸收。以 A01 為例，砷在非特定吸濃度為 12.9 mg kg^{-1} (表 5.10) 佔濃度比例約 3%。

鐵、鋁氧化物存在於土壤結核、根瘤、凝固物及微粒間，在土壤環境中為優秀之淨化劑 (Tessier et al., 1979)。最初是以交換形態吸附於土壤中，隨時間增加變成較接近共價鍵 (特定吸附形態)，屬於非植物可直接利用形態，同時也必須需經由化學或微生物作用，在低 pH 及低 Eh 條件下，弱結晶或無定型礦物才能釋放金屬成為可溶性形態，而強結晶的鐵、鋁氧化物也需要在較高溫環境下才能加以解離釋放出來 (初與王，1999)。砷在該污染區以鐵、鋁氧化形態存在比例達 69%，推測因該地區地下水層較高，形成鐵、錳脆盤導致高比例鐵、鋁形態鍵結。

殘餘態 (F5) 存在原生或次生礦物晶格，除非破壞晶格否則重金金屬無法釋放 (Tessier et al., 1979)。上述結果顯示，砷在磺港溪底泥存在形態係以非特定吸附態 (F1)、特定吸附態 (F2)、弱結晶鐵、鋁氧化態 (F3) 與強結晶鐵、鋁氧化態 (F4) 等前 4 階段為最主要存在形態。而砷在水田土壤中 (以關渡平原為例) 以還原形態與強氧化鐵、鋁氧化物結合，也以殘餘態固定在礦物晶格中。陳聖堃 (2008) 由群集分析結果指出，關渡農地位處磺港溪沖積範圍內，受大屯火山母岩影響甚深，顯示關渡平原農地土壤之砷污染源，並非短期人為因素造成 (農業行為、工業製程)，而是過去就已經存在該地層中。雖然北投地區人口稠密，透過河道整治與農業灌溉渠道規劃得宜等措施有效阻絕民生用水與之相互混用。儘管磺港溪流量遠遠低於基隆河，但是含高濃度砷的溪水散佈至環境的長期影響不容小覷。

表 5.10 磺港溪底泥（A01、A02）砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A01-1	6.9	3	72.6	31	71.5	30	72.1	30	13.4	6	237
A01-2	2.2	2	23.4	26	27.5	30	36.2	40	1.6	2	90.8
A01-3	5.1	3	58.0	31	58.1	31	57.2	31	8.5	5	187
A01-4	14.7	4	127	33	116	30	104	27	24.4	6	386
A01-5	30.8	5	70.7	12	214	35	292	48	ND	0	607
平均值	11.9	3	70.4	26	97.3	31	112	35	9.6	4	302
A02-1	4.6	3	38.6	30	38.7	30	40.0	31	8.7	7	130
A02-2	2.5	4	12.9	19	21.5	32	29.1	43	1.2	2	67.2
A02-3	6.8	4	43.2	24	59.1	33	65.6	37	3.9	2	179
A02-4	17.8	5	98.3	29	102	30	95.9	29	20.6	6	334
A02-5	11.3	3	61.8	16	141	36	178	45	3.0	1	394
平均值	8.6	4	50.9	24	72.4	32	81.6	37	7.5	4	221

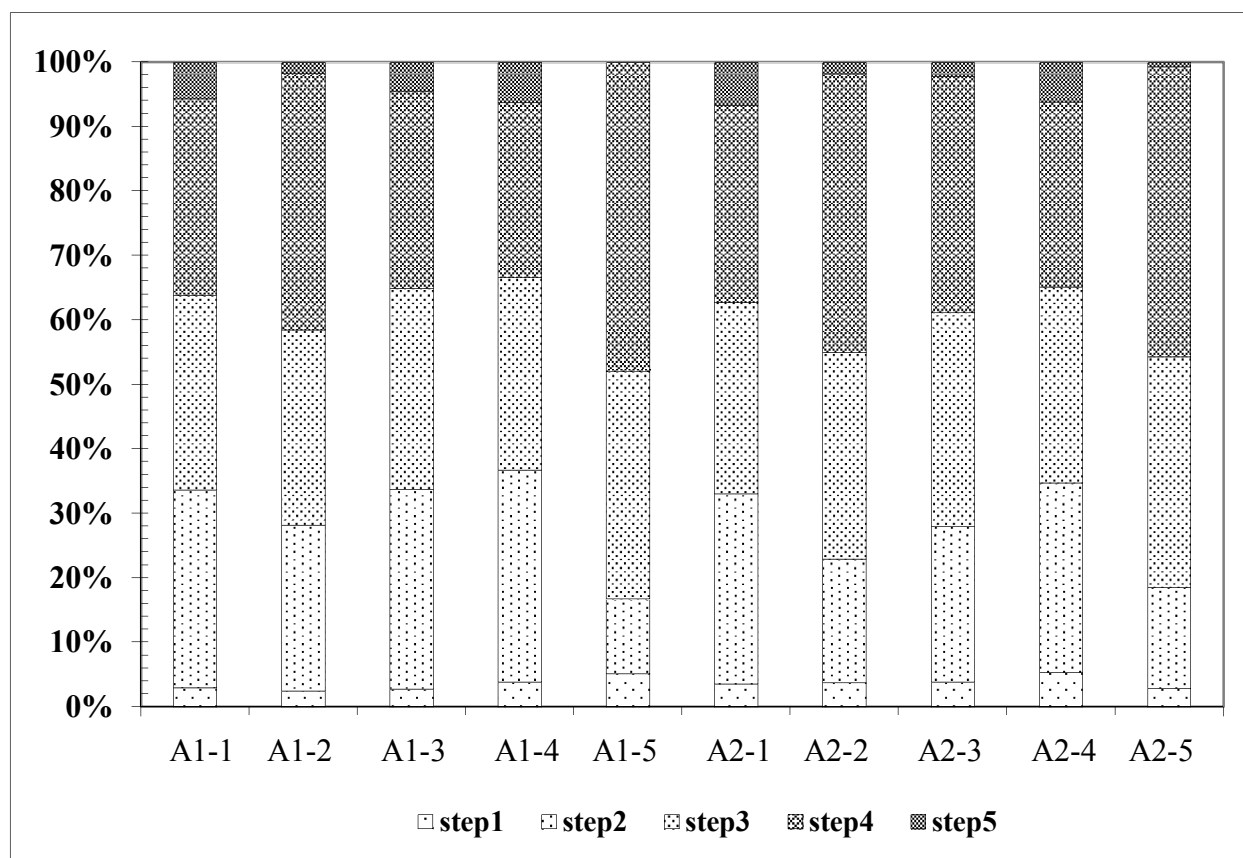


圖 5.9 磺港溪底泥（A01、A02）砷形態分佈濃度及百分比

表 5.11 磺港溪底泥 (A03、A04) 砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A03-1	37.4	18	52.5	25	55.8	27	55.7	27	4.6	2	206
A03-2	17.6	15	30.1	25	32.8	28	36.7	31	1.0	1	118
A03-3	49.5	19	68.0	27	69.6	27	63.4	25	3.8	2	254
A03-4	289	28	247	24	240	23	183	18	64.8	6	1024
A03-5	219	17	450	35	607	47	14.0	1	ND	0	1290
平均值	122	20	169	27	201	31	70.5	20	14.8	2	578
A04-1	8.8	6	35.2	25	43.3	31	51.0	36	2.8	2	141
A04-2	10.5	7	41.4	28	46.6	31	46.0	31	4.2	3	149
A04-3	21.2	9	72.6	30	72.7	30	68.5	28	9.1	4	244
A04-4	95.5	14	211	30	186	26	150	21	62.3	9	704
A04-5	57.0	5	180	17	438	41	392	37	ND	0	1068
平均值	38.6	8	108	26	157	32	142	31	15.7	3	461

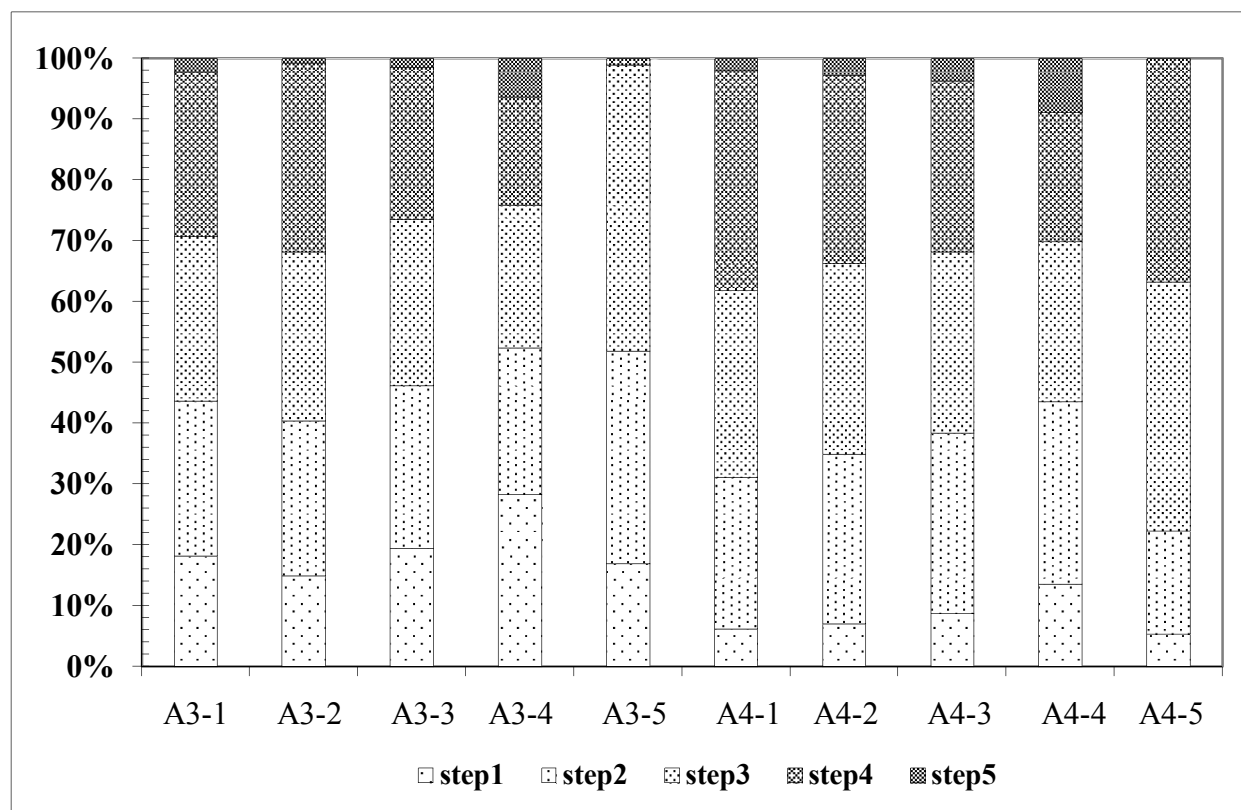


圖 5.10 磺港溪底泥 (A03、A04) 砷形態分佈濃度及百分比

表 5.12 磺港溪底泥（A05、A06）砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A05-1	6.9	5	25.0	20	36.6	29	54.4	43	2.5	2	126
A05-2	3.2	4	29.2	33	23.0	26	31.2	36	1.0	1	87.7
A05-3	5.9	7	21.4	24	27.8	31	33.6	37	1.5	2	90.2
A05-4	24.5	8	47.5	15	110	36	108	35	16.9	6	307
A05-5	18.8	5	53.3	13	182	46	142	36	0.0	0	396
平均值	11.9	6	35.3	21	75.8	34	73.8	37	4.4	2	201
A06-1	5.4	6	19.2	23	25.7	30	34.1	40	0.7	1	85.1
A06-2	4.3	5	15.7	20	23.7	30	34.0	43	0.9	1	78.6
A06-3	20.7	7	73.2	26	87.1	31	86.2	31	9.9	4	277
A06-4	60.0	8	220	31	209	29	183	26	40.1	6	711
A06-5	33.0	5	100	14	292	42	274	39	0.0	0	698
平均值	24.7	6	85.5	23	127	33	122	36	10.3	2	370

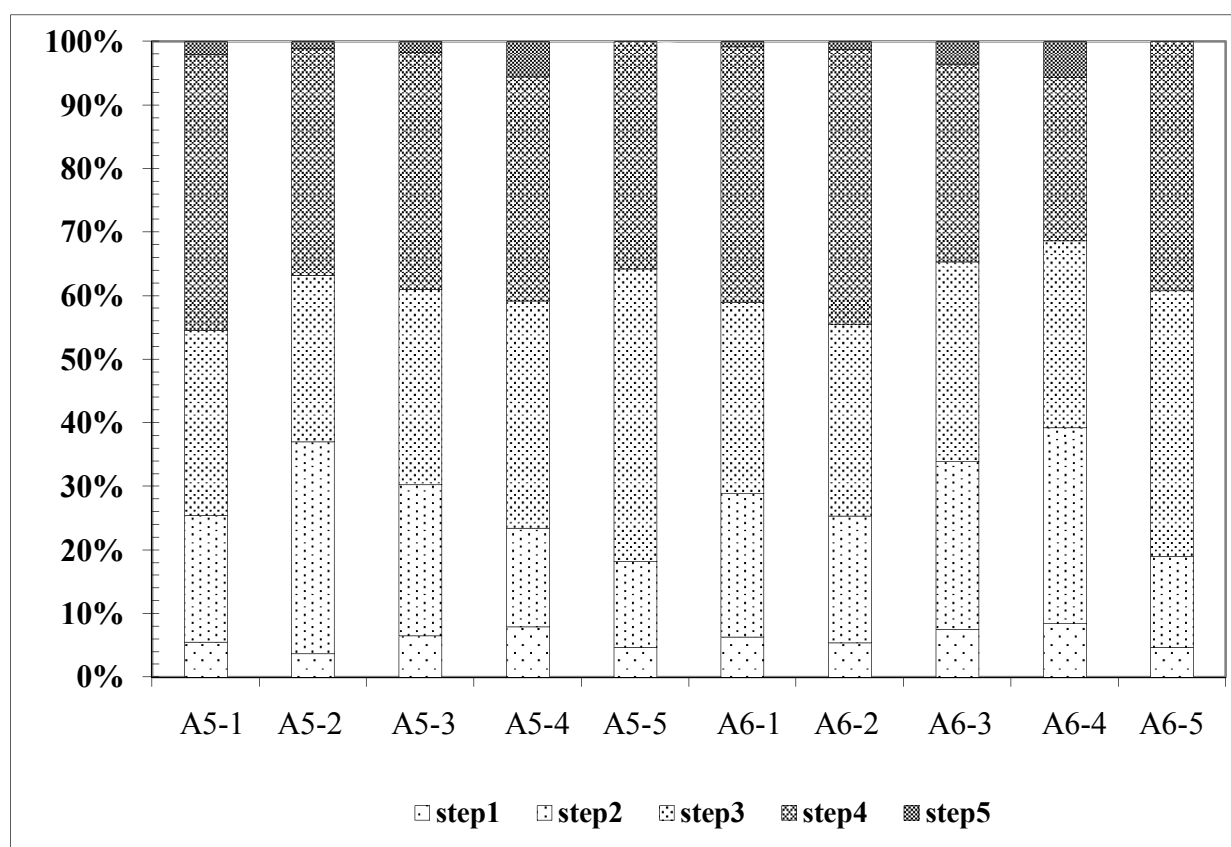


圖 5.11 磺港溪底泥（A05、A06）砷形態分佈濃度及百分比

表 5.13 磺港溪底泥 (A07、A08) 砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A07-1	6.30	5	22.6	20	41.5	36	32.1	28	12.4	11	115
A07-2	2.56	2	35.3	31	37.5	33	36.2	32	1.43	1	113
A07-3	4.78	3	38.6	26	48.1	33	47.2	32	8.50	6	147
A07-4	14.7	5	45.0	16	116	41	94	33	14.4	5	284
A07-5	33.8	10	70.7	20	104	30	142	41	0	0	351
平均值	12.4	5	42.4	23	69.4	34	70.3	33	7.35	5	202
A08-1	2.61	2	28.6	26	32.7	30	40.8	37	5.23	5	110
A08-2	2.43	3	12.9	15	21.5	25	49.1	56	1.24	1	87.2
A08-3	6.76	4	43.2	24	59.1	33	65.6	37	3.95	2	179
A08-4	13.8	5	58.3	23	72	28	95.9	38	15.6	6	256
A08-5	7.33	2	41.8	13	148	45	128	39	3.87	1	329
平均值	6.59	3	37.0	20.1	66.7	32	75.9	41	5.98	3.1	192

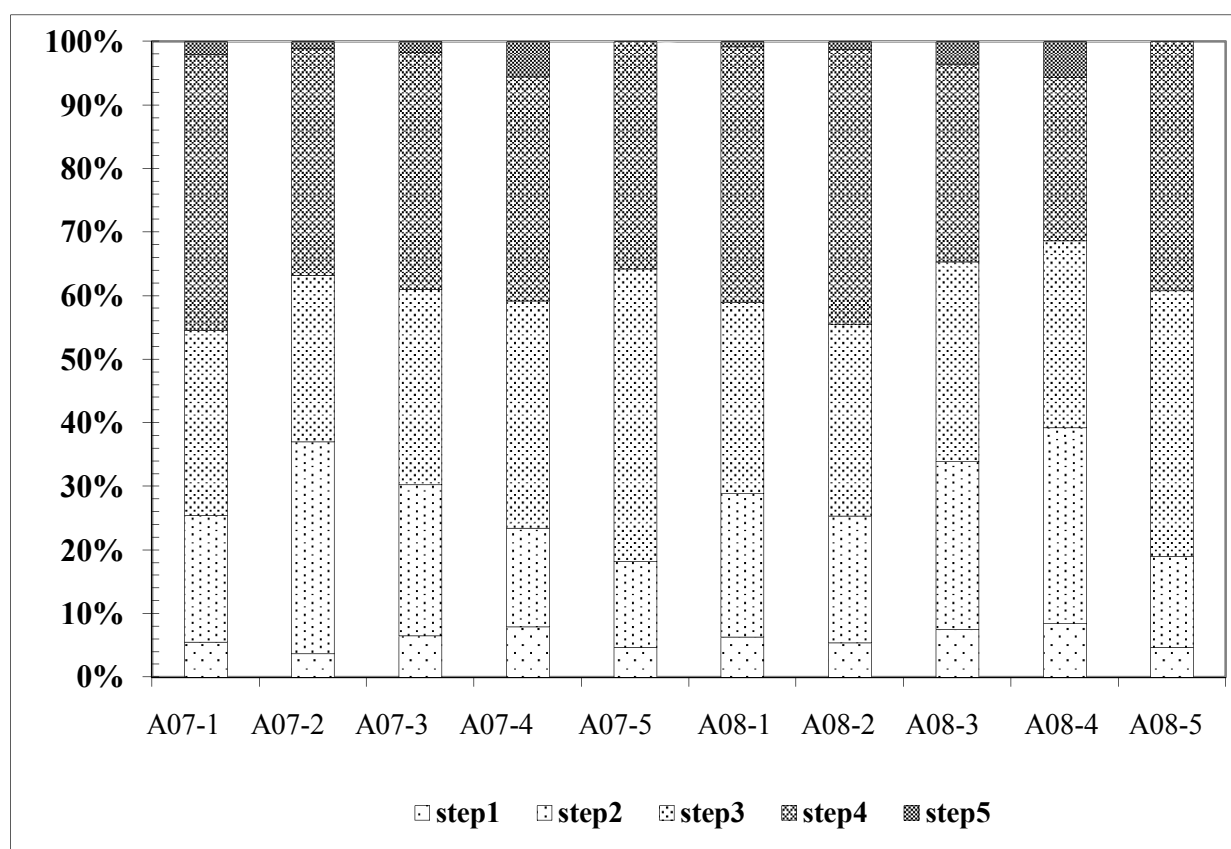


圖 5.12 磺港溪底泥 (A07、A08) 砷形態分佈濃度及百分比

表 5.14 基隆河匯流後 (A09、A10) 砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A09-1	0.43	4	2.72	25	3.58	33	3.69	34	0.43	4	10.86
A09-2	1.42	11	2.83	21	4.45	33	4.18	31	0.61	5	13.48
A09-3	0.75	5	3.67	25	4.40	30	5.13	35	0.72	5	14.66
A09-4	0.11	1	4.14	27	4.76	31	5.68	37	0.66	4	15.34
A09-5	1.23	9	3.17	22	4.61	32	4.76	33	0.64	4	14.42
平均值	0.79	6	3.31	24	4.36	32	4.69	34	0.61	4	13.75
A10-1	0.49	4	2.89	26	3.44	31	3.77	34	0.51	5	11.10
A10-2	0.08	1	2.89	25	3.81	33	4.28	37	0.50	4	11.56
A10-3	0.73	6	2.76	23	3.35	28	4.55	38	0.59	5	11.98
A10-4	0.15	1	3.06	25	3.79	31	4.65	38	0.59	5	12.24
A10-5	0.16	1	2.95	26	3.86	34	3.86	34	0.52	5	11.34
平均值	0.32	3	2.91	25	3.65	31	4.22	36	0.54	5	11.64

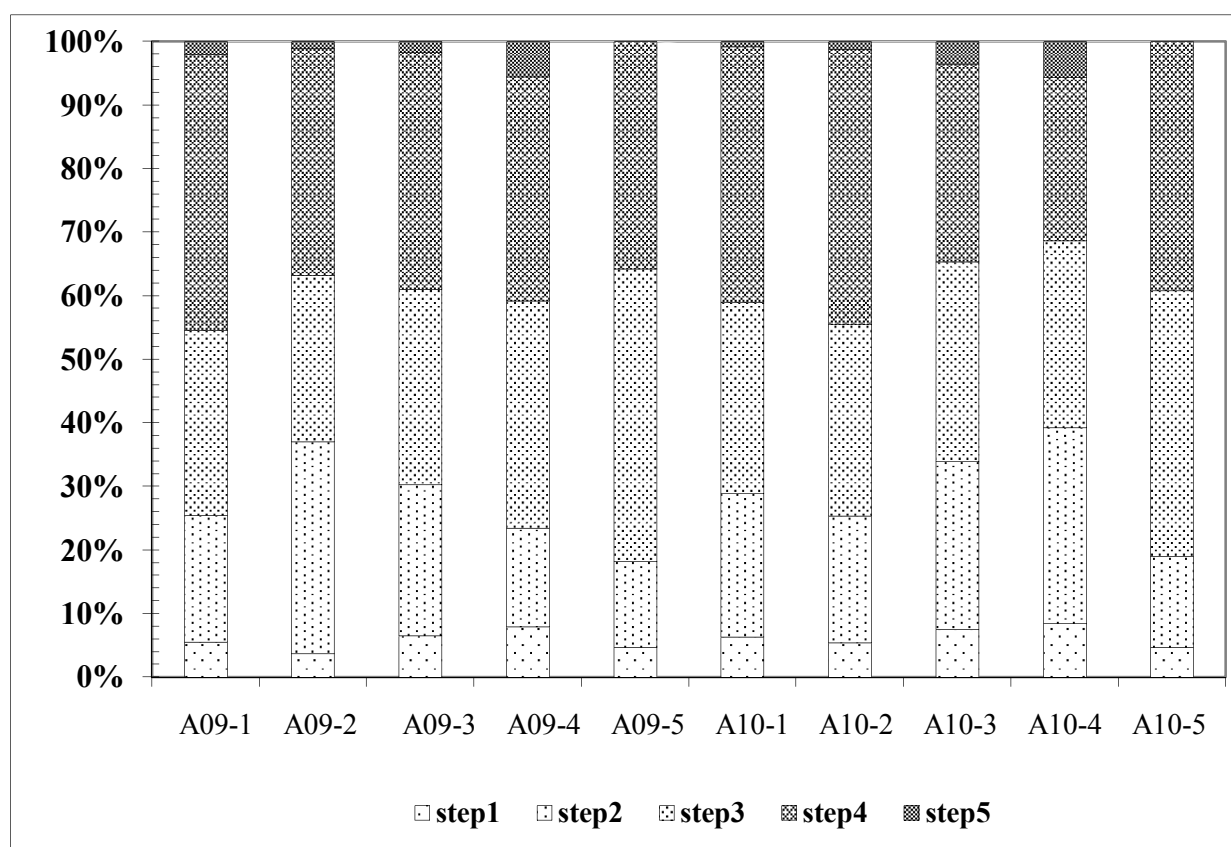


圖 5.13 磺港溪底泥 (A09、A10) 砷形態分佈濃度及百分比

表 5.15 基隆河匯流後 (A11、A12) 砷形態分佈濃度及百分比

形態 編號	F1		F2		F3		F4		F5		Total
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹
A11-1	1.36	15	1.30	14	2.98	32	3.44	37	0.22	2	9.30
A11-2	1.10	10	1.92	17	3.84	34	4.29	38	0.15	1	11.30
A11-3	0.57	7	1.10	13	3.05	36	3.55	42	0.19	2	8.46
A11-4	1.50	13	2.00	17	3.52	30	4.58	39	0.14	1	11.74
A11-5	0.30	3	1.67	14	4.66	39	5.02	42	0.30	3	11.96
平均值	0.96	9	1.60	15	3.61	34	4.18	40	0.20	2	10.55
A12-1	0.22	3	1.90	23	3.06	37	2.97	36	0.12	1	8.26
A12-2	0.79	9	1.32	15	3.20	36	3.47	39	0.12	1	8.90
A12-3	0.27	3	1.51	16	3.73	39	3.82	40	0.23	2	9.56
A12-4	0.65	7	1.82	18	3.29	33	4.08	41	0.12	1	9.96
A12-5	0.63	6	1.39	14	3.51	35	4.22	42	0.28	3	10.04
平均值	0.51	5	1.59	17.2	3.36	36	3.71	40	0.17	1.8	9.34

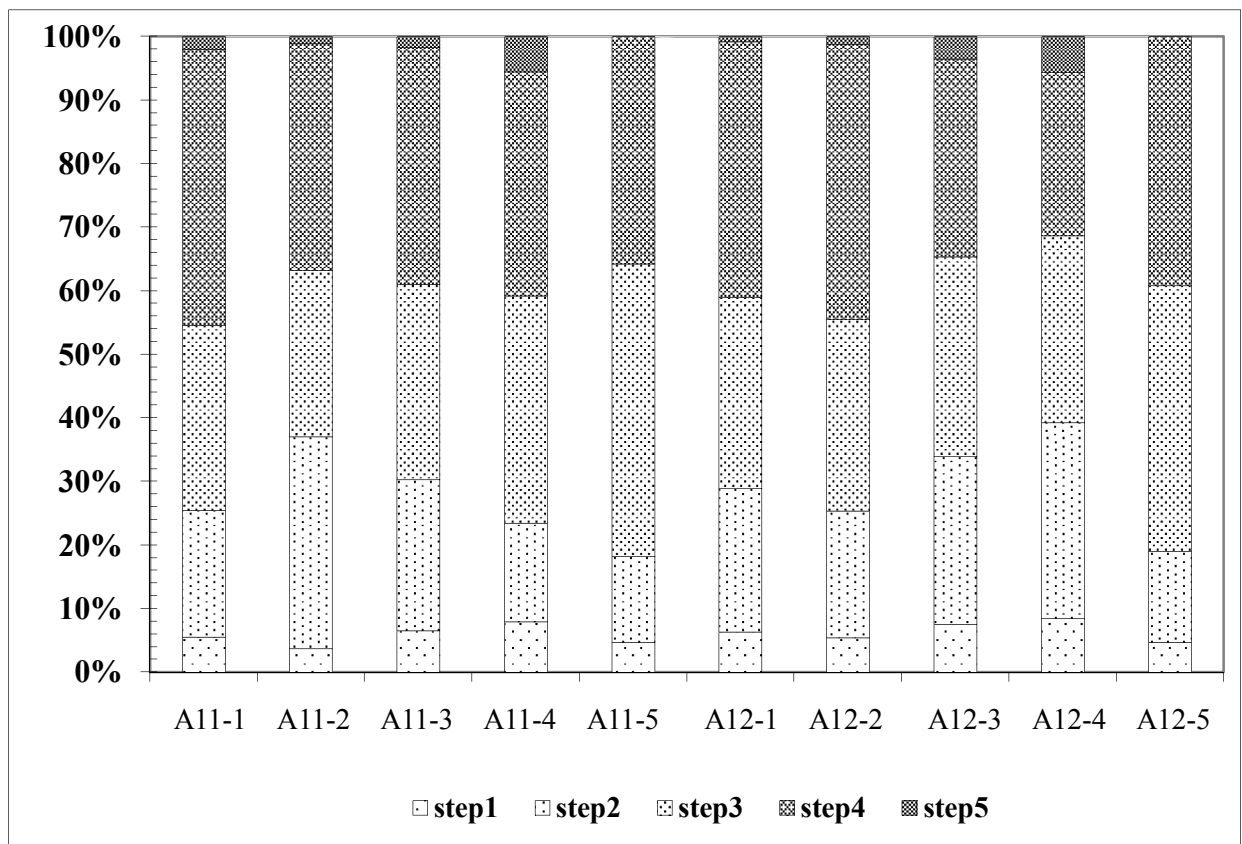


圖 5.14 磺港溪底泥 (A11、A12) 砷形態分佈濃度及百分比

考量粒徑大小的影響可以發現在粒徑介於 1.19-0.05 mm 間(計有 4 種粒徑分佈)，殘餘態砷含量所佔百分比約為總砷濃度的 3%；當粒徑小於 0.05 mm 時，殘餘態砷含量所佔百分比幾乎可以忽略不計。顯示本研究場址的溫泉源頭溶解性的砷在河道移動過程中產生沉降作用，以非特定吸附態(F1)、特定吸附態(F2)、弱結晶鐵、鋁氧化態(F3)與強結晶鐵、鋁氧化態(F4)等前 4 階段為最主要存在形態。有別於國內、外文獻中針對含砷礦區所做逐級萃取結果多以弱結晶鐵、鋁氧化態、強結晶鐵、鋁氧化態與殘餘態等後 3 階段為最主要存在形態(Wenzel et al., 2001; 徐偉展, 2009)。導致此一差異的原因可能是因為砷來源的差異(溶解態與固態)、環境中發生不同物理化學反應(沉降與溶出作用)亦或者砷在黏土礦物表面經過長時間的吸附，擴散到黏土團粒的內部的晶格等因素。

為瞭解溶解性砷與其它序列萃取階段砷濃度的關聯性，本研究以底泥粒徑大小做為分類依據，得到 5 組(每組有 8 個樣本分析數據)不同粒徑大小的砷序列萃取濃度分佈。首先，將非特定吸附態(F1)與特定吸附態(F2)的砷濃度總合定義為溶解性的砷(F1+F2)。利用迴歸係數顯著性測驗方法(採用 t 值檢定法)分析溶解性砷與其它序列萃取階段砷濃度的相關係數(correlation coefficient, r)在 99%信賴區間裡($t_{0.01/2,6}$)是否顯著。茲就兩者呈現高度顯著相關($\alpha=0.01$)的相關係數、t-value 與粒徑大小列舉如表 5.16 所示。由研究數據得知在所有粒徑中，特定吸附態(F2)、弱結晶鐵、鋁氧化態(F3)以及總砷濃度(Total As)皆與溶解性砷的濃度(F1+F2)呈現高度顯著相關($\alpha=0.01$)；其中，在底泥粒徑 0.075-0.050 mm 的資料顯示所有序列萃取階段砷含量和總砷濃度皆與其對應之溶解性砷(F1+F2)亦呈現高度顯著相關($\alpha=0.01$)。隨著底泥粒徑變細，兩者的相關係數有越來越大的趨勢，以底泥粒徑為 0.075-0.050 mm 最為明顯，如表 5.16 所示。

砷的序列萃取程序有助於預測及觀察土壤或底泥中，其受污染固相型態因修復或變動所顯現的形態分佈、移動狀況及釋出機制，進而評估污染程度與對周遭環境的影響。進一步分析相關數據得知，特定吸附態砷(F2)與溶解性砷(F1+F2)呈現高度顯著相關的原因係因特定吸附態(F2)砷含量佔溶解性砷(F1+F2)的總量約為 80%所致，數據分別如表 5.10、表 5.11、表 5.12 與表 5.13 所示。

表 5.16 溶解性砷(F1+F2)與其序列萃取相關係數 t-value 檢定表(n=8)

萃取階段	項目	相關係數(r)**	t-value ^a	粒徑範圍(mm)
F2		0.91	5.23	1.19-0.84
F3		0.88	4.47	
Total As ^b		0.95	7.55	
F2		0.94	6.62	0.84-0.15
F3		0.87	4.35	
Total As		0.92	5.78	
F2		0.89	4.71	0.15-0.075
F3		0.92	5.90	
Total As		0.93	6.13	
F1		0.94	6.93	0.075-0.050
F2		0.93	5.98	
F3		0.93	6.24	
F4		0.89	4.90	
F5		0.94	6.64	
Total As		0.99	17.27	
F1		0.99	24.83	<0.050
F2		0.99	49.07	
F3		0.92	5.56	
Total As		0.88	4.54	

註： **: $\alpha=0.01$; ^a: $t_{0.01/2,6}=3.71$; ^b: Total As=F1+F2+F3+F4+F5.

5.5 SEM 與 XRD 分析

為了明確的找出河川底泥中是否含有砷鉛鐵礬礦物或是其他含砷礦物，選取 5 個不同濃度相同粒徑之河川底泥樣本進行 X 光繞射實驗，所選取的樣本為避免環境影響因素過大，選取範圍為北投溫泉博物館以上之河段。最高濃度為 $3,004 \text{ mg kg}^{-1}$ ，最低濃度為 362 mg kg^{-1} 。本研究選出砷鉛鐵礬礦物中強度(I/I_1)在 50 以上之波峰，來進行河川底泥樣本 X 光繞射圖譜之比對，砷鉛鐵礬 JCPD 卡所列出其礦物 X 光繞射之 D 值(如表 5.17 所示)，選取其中強度(I/I_1)大於 50 的波峰，來比較 5 個樣本中砷鉛鐵礬的波峰強度，選取的波峰 2θ 與 D 值如表 5.17。

表 5.17 砷鉛鐵礬波峰數值

2θ	d	I/I_1
28.990	3.08	100
14.789	5.99	80
24.251	3.67	70
39.705	2.27	60
45.852	1.979	60
49.857	1.829	60
31.500	2.84	50
35.336	2.54	50

將 5 個河川底泥 X 光繞射的圖譜繪製在同一張圖上，並且用紅線標示所選取的 2θ 值，如圖 4.15 所示，來比較每條紅線所對應底泥樣本波峰之晶格強度，所對應之結果如表 5.18 所示。

表 5.18 河川底泥樣本之砷鉛鐵礬波峰強度

角度 2θ	強度(count)					
	3004	1622	1241	993	600	362
14.789	16.82	17.86	17.93	15.89	15.98	17.54
24.251	21.96	23.34	24.23	23.55	23.43	22.70
28.990	27.32	30.20	30.73	27.02	20.62	23.34
31.500	26.35	25.39	20.10	18.35	21.22	22.98
35.336	21.24	19.17	19.41	26.98	21.66	22.80
39.705	22.34	17.45	19.46	19.52	24.52	27.03
45.852	17.59	16.79	15.82	16.71	17.03	14.67
49.857	18.35	17.35	17.71	13.92	16.28	14.88

將每個樣本的波峰強度繪製成圖可發現所有的繞射波峰強度都很低，而且每個繞射波峰的強度與樣本中的砷濃度並沒有明顯的相對關係。假設中砷濃度越高的樣本，晶格強度會越好因此波峰強度也會越高，然而從圖上來看濃度高低與晶格強度並無明顯的正相關性，如圖 5.16。

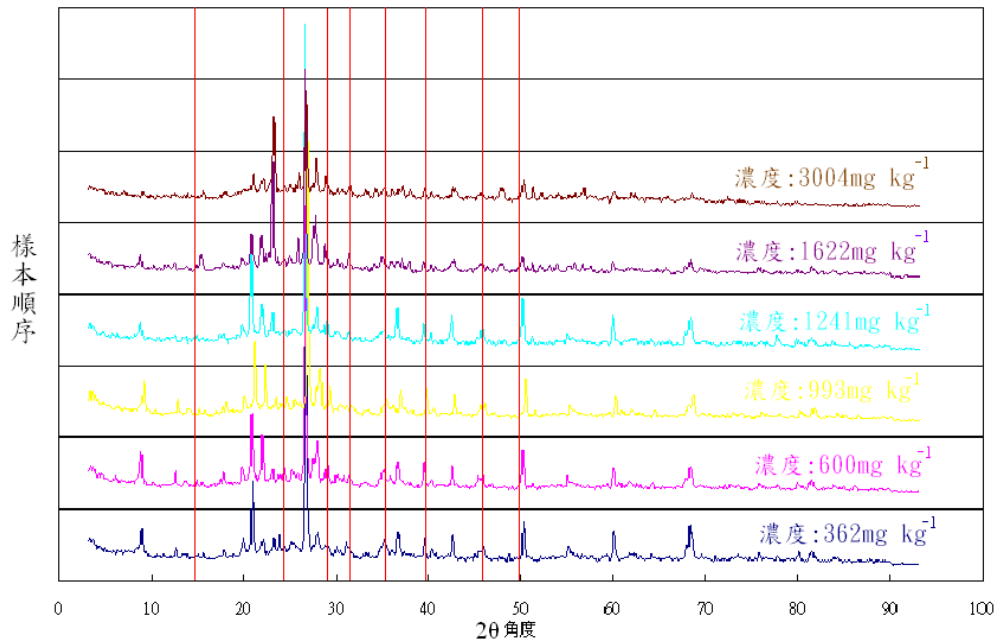


圖 5.15 不同濃度之底泥繞射圖

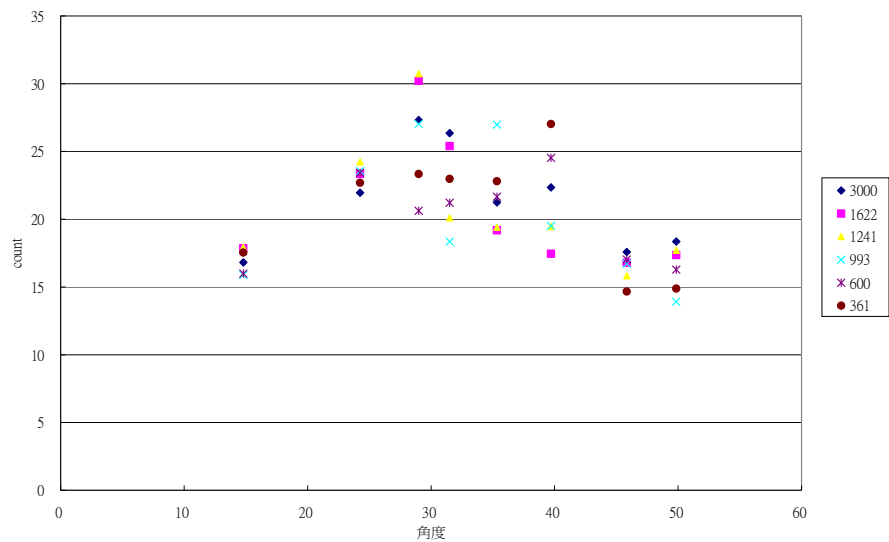


圖 5.16 底泥之砷鉛鐵錳波峰強度比較圖

礦物掃描完畢後，繞射圖譜上可看出比較明顯的波峰均為非砷鉛鐵礬之黏土礦物，大部分的樣本中砷鉛鐵礬的波峰形狀並不明顯而無法清楚去比較其強度，為了了解底泥中含有何種黏土礦物我們參考表 5.19 石英、伊利石與高嶺石之 D 值，透過布拉格方程式：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

已知所使用之 X 光繞射儀器之 $n=1$ ， $\lambda=1.5418$ ，透過布拉格方程式即可計算出砷鉛鐵礬之 2θ 值。將繞射圖譜中較明顯的波峰計算出其 D 值，並且對照表 4.18 將波峰標示來自何種礦物與其 D 值，如圖 5.17。

表 5.19 石英、高嶺石、伊來石之波峰數值

Quart			Kaolinite			Illite		
2 θ	d	I/I ₁	2 θ	d	I/I ₁	2 θ	d	I/I ₁
26.67	3.342	100	12.34	7.17	100	8.84	10	90
20.86	4.257	22	20.34	4.366	60	17.67	5.02	50
50.13	1.817	14	24.88	3.579	80	26.71	3.34	100
59.94	1.541	9	34.92	2.566	35	35.08	2.558	12
39.52	2.28	8	37.71	2.385	25	45.23	2.005	50
42.47	2.127	6	---	---	---	61.90	1.499	14

我們可以發現河川底泥的繞射圖譜中，較明顯的波峰中，大部分是石英以及伊來石與高嶺土等黏土礦物，而無法發現明顯的砷鉛鐵礬波峰，在繞射圖上只發現兩支砷鉛鐵礬的波峰。在國外研究中的砷鉛鐵礬主要來自礦脈的開採，而礦物中的砷濃度至少高達 40,000~70,000 mg kg⁻¹ (Christophe.R, 2000)，而使用 X 光繞射技術該礦物濃度一般需要 5% (50,000 mg kg⁻¹) 或更多才能清楚的產生繞射波峰 (Stephen K.Kennedy, 2002)。因此磺港溪底泥中砷濃度雖然高於土壤管制標準 (>60 mg kg⁻¹)，可是整體而言砷濃度還是太低，加上其他礦物與雜質的遮蔽與干擾，很難有明顯的波峰出現。

繞射圖譜波峰不明確的可能原因有幾項，文獻中礦區所出產的砷鉛鐵礬砷濃度可高達 40,000 mg kg⁻¹，而本研究中樣本的砷濃度最高只有 3,004 mg kg⁻¹ 無法找出明顯的波峰。同時底泥也夾雜其他黏土

礦物與雜質，因此在進行 X 光繞射時可能會被其他物質遮蔽，無法顯示明顯的波峰。磺港溪底泥掃描式電子顯微鏡分析資料，在此列舉砷濃度高、中、低三種的分析資料，結果分別如圖 5.18、圖 5.19 與圖 5.20 所示。

X 光繞射必須對排列有一定順序的晶格原子才有效用，雖然砷鉛鐵礬中的砷排列在礦物晶格內，但是底泥中的砷不只有來自砷鉛鐵礬的殘餘態，還有其他吸附或共同沉澱型式的砷，而且吸附的濃度應該相當可觀，若要詳細的吸附形態與濃度，必須經過連續萃取的化學分析才可確定，而吸附態的砷為無定性(amorphous)的狀態，即使濃度在高也無法用 X 光繞射得到礦物的波峰。

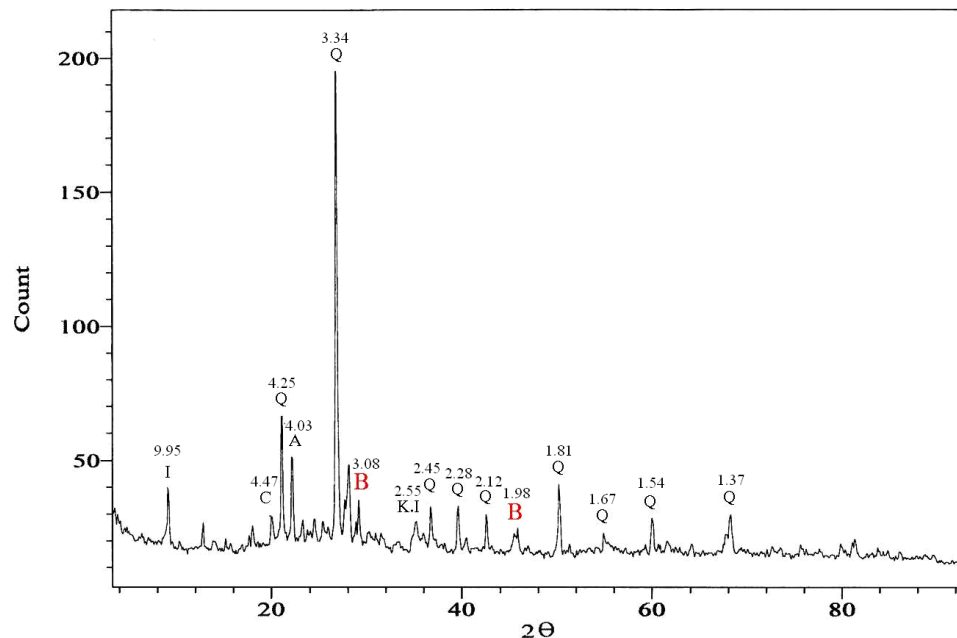


圖 5.17 底泥中礦物組成 X 光繞射圖

- 註 Q : Quartz(石英)
 I : Illite(伊來石)
 K : Kaolinite(高嶺石)
 C : Chloritoid(硬綠泥石)
 B : Beudantit(砷鉛鐵礬)
 A : Albite(鈉長石)
 d 值單位為 Å (10^{-10}m)

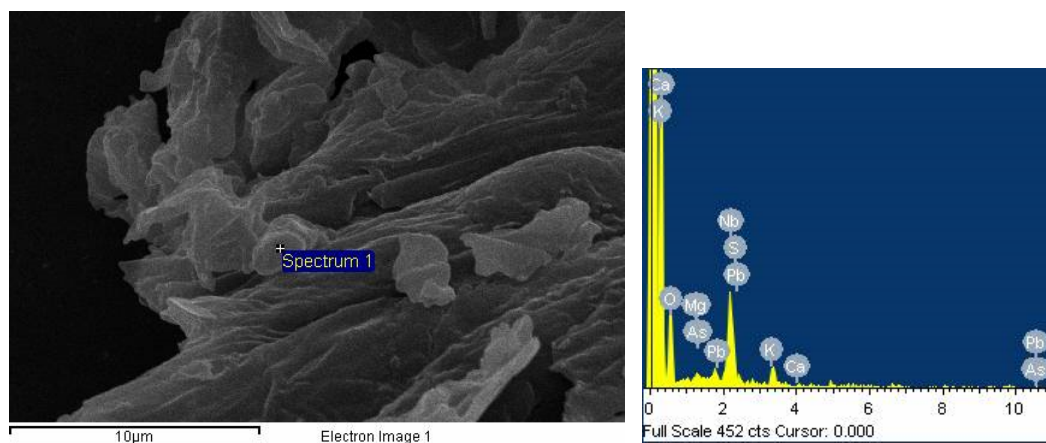


圖 5.18 磺港溪底泥砷高濃度 SEM 及探針元素分析圖

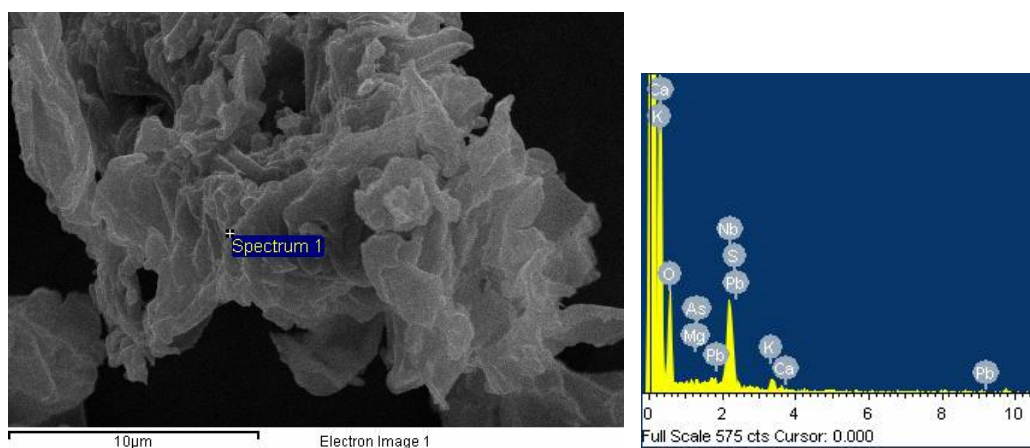


圖 5.19 磺港溪底泥砷中濃度 SEM 及探針元素分析圖

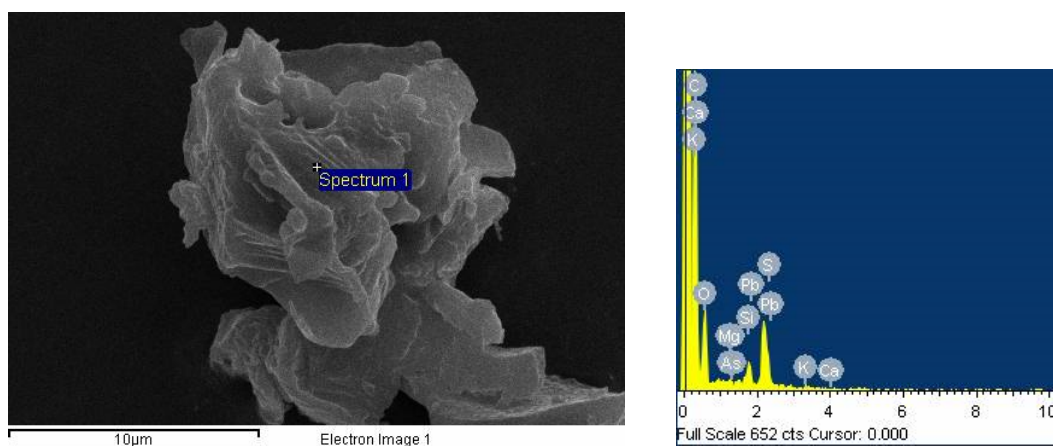


圖 5.20 磺港溪底泥砷低濃度 SEM 及探針元素分析圖

5.6 結論與建議

1. 本研究認為礮港溪河道底泥與基隆河匯流後底泥的基本性質應該有顯著差異產生。統計檢定結果發現兩種底泥在 pH、導電度、有機質、溶解性鐵與錳濃度等項目都存在顯著性的差異；但是在黏粒含量項目中並無存在顯著性的差異。基隆河匯流後底泥之導電度約為礮港溪底泥 5 倍，原因之一可能是基隆河匯流後底泥的溶解性鐵、錳濃度偏高導致，該值分別是礮港溪底泥的 7 倍(溶解性鐵)與 2 倍(溶解性錳)之多。
2. 礮港溪底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高，此上升趨勢與前人研究的結果一致(Brook, 1988; Guo, 1988; Daniel, 1989; Christophe, 2000)。該河道底泥總砷平均濃度以粒徑小於 0.05 mm 為最高，其值高達 612 mg kg^{-1} 。但在基隆河匯流後的底泥分析資料中，此一現象並不明顯。
3. 研究結果得知礮港溪之底泥在不同尺寸粒徑下，形態以弱結晶與未結晶之鐵、鋁氧化物形態(32%)與強結晶與未結晶之鐵、鋁氧化物形態(31%)所佔比例較高，同時底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高。
4. 分析逐級萃取所得之個別萃取階段資料發現，河川底泥粒徑越小的顆粒所含砷濃度也越高的現象出現差異化，在粒徑由介於 0.075~0.05 mm 轉變成小於 0.05 mm 時，砷濃度值反而下降，其中以殘餘態(F5)最明顯，其次是非特定吸附態(F1)，再者是特定吸附態(F2)。
5. 礮港溪底泥砷的非特定吸附態 (<10%) 及殘餘態 (<3%) 所佔比例較其他三者低，其濃度平均值分別為 11.9 mg kg^{-1} ~ 122 mg kg^{-1} 。但因總砷濃度相對於自然背景濃度高出許多，表示礮港溪沉積物中的砷在環境中形態會隨著移動而發生變遷，可能是因為砷的來源屬於溶解態的溫泉水亦或是溪流底泥中發生物理、化學的沉降作用後，導致砷在黏土礦物表面僅有短時間的吸附現象，尚未擴散到黏土團粒內部的晶格等因素造成。

6. 自然界砷藉由溫泉散佈至周遭環境屬於地質演化的過程，雖然北投地區人口稠密，透過河道整治與農業灌溉渠道規劃得宜等措施有效阻絕民生用水與之相互混用。儘管磺港溪流量遠遠低於基隆河，但是含高濃度砷的溪水散佈至環境的長期影響不容小覷，本研究建議應針對北投地區地下水與基隆河和磺港溪匯流處後之下游地區進行例行性砷濃度分布的調查監測工作，項目包括底泥以及水生動、植物等。做為後續建立環境水體含砷濃度標準與風險評估的參考依據。
7. 磺港溪主河段大部分均已整治為人工河道，建議相關單位進行例行性清淤工程時，底泥的處置須格外謹慎，應嚴格遵守相關規範，避免因二次汙染造成對環境生態的 危害。
8. X 光繞射必須對排列有一定順序的晶格原子才有效用，雖然砷鉛鐵礬中的砷排列在礦物晶格內，但是底泥中的砷不只有來自砷鉛鐵礬的殘餘態，還有其他吸附或共同沉澱型式的砷，而且吸附的濃度應該相當可觀，若要詳細的吸附形態與濃度，必須經過連續萃取的化學分析才可確定，而吸附態的砷為無定性(amorphous)的狀態，即使濃度在高也無法用 X 光繞射得到礦物的波峰。研究發現磺港溪底泥的繞射圖譜中，較明顯的波峰中，大部分是石英以及伊來石與高嶺土等黏土礦物，而無法發現明顯的砷鉛鐵礬波峰，加上其他礦物與雜質的遮蔽與干擾，很難有明顯的波峰出現，在繞射圖上只發現兩支砷鉛鐵礬的波峰。顯示底泥中大部分的砷並不是以較穩定的形態存在，此一現象亦與連續逐級萃取實驗的結果相符合。

5.7 建議後續執行工作項目

1. 砷的序列萃取屬於操作型定義，現有國內、外科學文獻資料僅就實驗數據做呈現與說明，並無直觀科學證據加以佐證砷在底泥中吸附與脫附作用的機制。隨著科學檢測儀器的日新月異，透過非破壞性檢測方法(如 X-光電子能譜儀、同步輻射等)直接分析含砷底泥的化學配位鍵與化學結構式的排列等資料，將可更有效作為預測砷在環境中的流佈與宿命。
2. 建議應針對北投地區地下水與基隆河和磺港溪匯流處後之下游地區進行例行性砷濃度分布的調查監測工作，項目包括底泥以及水生動、植物等。進而評估污染程度與對周遭環境的影響，做為後續建立環境水體含砷濃度標準與風險評估的參考依據之一。

六、參考文獻

1. 王明光，2000，土壤環境礦物學，藝軒圖書出版社。
2. 行政院環境保護署環境檢驗所，2014，中華民國環保署環境檢驗所網站檢測方法彙編 <http://www.niea.gov.tw/niea/WATER/W20351B.htm>。
3. 行政院環境保護署環境檢驗所，2000，水中金屬元素萃取消化法—微波輔助酸消化法，NIEA W312.50C，環署檢字第 55199 號公告。
4. 行政院環境保護署環境檢驗所，2002，砷化氫原子吸收光譜法，NIEA S310.62C，環署檢字第 0910041985 號公告。
5. 初建、王敏昭，1999，重金屬於其污染土壤之固相型態，中國農業化學會誌，37，1，32-41。
6. 李雲峰、王興理，1999，腐植質-金屬離子的錯合穩定性及土壤胡敏素的研究，貴州科技出版社，1-37。
7. 林炎昌，1988，有機物影響土壤吸附重金屬特性之探討，國立臺灣大學環境工程學系碩士論文。
8. 徐偉展，2009，利用逐級萃取程序分析關渡平原土壤砷之型態分佈，國立臺灣大學環境工程學系碩士論文。
9. 施孟璉，2007，關渡平原土壤砷鉛污染之空間分佈及成因探討，國立臺灣大學生物環境系統工程學系碩士論文。
10. 姚佩萱，2008，砷污染地區農田土壤與稻作砷含量關係之研究，國立臺灣大學生物環境系統工程學研究所碩士論文。
11. 孫琴、王曉蓉、丁士明，2005，超積累植物吸收重金屬的根隙效應研究進展，生態學雜誌，24，1，30-36。
12. 黃任偉，2002，粒狀氫氧化鐵吸附地下水中砷之研究，國立成功大學環境工程學系碩士論文。
13. 陳逸凡，2002，臺灣地區不同土系土壤膠體組成分對鎘吸附作用的影響，國立屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文。

14. 陳聖堃，2008，鉛同位素示蹤法鑑識關渡農地砷、鉛濃度異常之成因，國立臺灣大學生物環境系統工程學系碩士論文。
15. 張尊國，2007，臺北市農地土壤重金屬砷含量調查及查證計畫，臺北市政府環境保護局。
16. 廖睿宏，2005，土壤溶液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 與黃酸根陰離子對 Cd^{2+} 濃度之影響，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文。
17. 劉鎮宗，1996，土壤中有毒金屬的清道夫，環境工程會刊，7，1，76-84。
18. 盧光亮，2007，濁水溪沖積扇南翼地質岩心中砷釋出機制探討，國立臺灣大學生物環境系統工程學系碩士論文。
19. 謝正苗、黃昌勇、何振立，1998，土壤中砷的化學平衡，環境科學進展，6，1，22-34。
20. 臺灣農家要覽增修訂三版策劃委員會，2005，臺灣農家要覽，行政院農業委員會，初版。
21. 黎靜韻，1976，本省水稻田土壤有效矽與其他理化性質之研究，中華農業研究，25，4，273-280。
22. Acharyya, S. K., Chakraborty, P., Lahiri, S., Raymahashay, B. C., Guha, S., Bhowmik, A., 1999. Arsenic poisoning in the Ganges delta. Nature 401, 545.
23. Adriano, D. C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, p. 533.
24. Ahr, W. M. Long-lived pollutants in sediments from the Laguna Atoscosa National Wildlife Refuge, Texas. Geol. Soc. Amer. Bull. 84:2511– 2516, 1973.
25. Aston, S. R., I. Thornton, and J. S. Webb. Arsenic in stream sediments and waters of south west England. Sci. Total Environ. 4:347– 358, 1975.
26. Beckett, P. H. T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge treated soils. Soil Science 9, 143-176.

27. Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science Technology* 23, 1015-1020.
28. Bhattacharyyaa, P., Tripathyb, S., Kima, K., Kim, S. H., 2008. Arsenic fractions and enzyme activities in arsenic-contaminated soils by groundwater irrigation in West Bengal. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 71(1), 149-156.
29. Bissen, M., Frimmel, F. H., 2003. Arsenic — a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31, 1, 9-18.
30. Brandstetter, A., Lombi, E., Wenzel, W. W., 2000. Remediation Engineering of Contaminated Soils. In: Wise, D. L., Tarantolo, D. J., Cichon, E. J., Inyang, H. I., Stottmeister, U. (Eds.), Marcel Dekker, New York, p. 715.
31. Chao, T. T., Sanzolone, R. F., 1989. Fractionation of Soil Selenium by Sequential Partial Dissolution. *Soil Science Society of America Journal* 53, 385-392.
32. Crecelius, E.A., M.H. Bothner, and R. Carpenter. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.* 9:325333, 1975.
33. Crecelius EA. The geochemistry of arsenic and antimony in Puget Sound and Lake Washington, WA. Seattle: University of Washington; 1974. p. 133.
34. Crecelius, E.A., and R. Carpenter. Arsenic distribution in waters and sediments of the Puget Sound region, pp. 615– 625. In *Proceedings of First Annual NSF Trace Contaminants Conference*, Oak Ridge National Laboratory, August 8– 10, 1973. Oak Ridge, Tenn.: U.S. Atomic Energy Commission, 1974.
35. de Groot, A. J., K. H. Zschuppe, M. de Bruin, J. Houtman, and P. A.

- Singgih. Activation analysis applied to sediments from various river deltas. National Bureau of Standards (U.S.) Special Publication No. 312:62– 71, 1969.
36. Elliott, H. A., Liberati, M. R. Huang, C. P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality* 15, 214-219.
 37. Evans, L. J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology* 23, 1046-1056.
 38. Fedotov, P. S., Fitz, W. J., Wennrich, R., Morgenstern, P., Wenzel, W. W., 2005. Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction. *Analytica Chimica Acta* 538, 93-98.
 39. Ferguson, J. F., Gavis, J., 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 6, 1259-1274.
 40. Fitz, W. J., Wenzel, W. W., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology* 99, 259-278.
 41. Förstner, U., 1985. Chemical forms and reactivities of metals in sediments: Chemical Methods for Assessing Bio-available Metals in Sludges and Soils. In: Leschber, R., Davis, R., L'Hermite, D. (Eds.), Elsevier, London, p. 1-30.
 42. Goh, K. H., Lim, T. T., 2005. Arsenic fractionation in a fine soil fraction and influence of various anions on its mobility in the subsurface environment. *Applied Geochemistry* 20, 229-239.
 43. Graham B.H., Bell E.G. and Perkins W.T., 2014, Arsenic within the secondary environment resulting from geogenic inputs, Harlech Dome, United Kingdom, *Environ Earth Sci*, DOI 10.1007/s12665-014-3261-2.
 44. Grimmett, R. E. R., and I. G. McIntosh. Occurrence of arsenic in soils and waters in the Waioapu Valley, and its relation to stock health. *N. Z. J. Sci. Tech. A. Agric. Sect.* 21:137A– 145A, 1939.

45. Hamaguchi, H., N. Ohta, N. Onuma, and K. Kawasaki. Studies on inorganic constituents in biological material. XIV. Contents of thallium, selenium, and arsenic in fish and shells from the Minamata district, Kyushu. J. Chem. Soc. Jap. (Nippon Kagaku Zasshi) 81:920– 927, 1960. (in Japanese, summary in English)
46. Harter, R. D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. Soil Science Society of America Journal 47, 47-51.
47. Irene, M., Lo, C., Yang, X. Y., 1998. Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method. Waste Management 18, 1-7.
48. Jain, C. K., Ali, I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. Water Research 34, 4304-4312.
49. Johnson, F. A. A Reconnaissance of the Winyah Bay Estuarine Zone, South Carolina. South Carolina Water Resources Commission Report No. 4, 1970. 36 pp.
50. Juan, C. N. M., José, M. G. Q., Daniel. B. W., Cristalina, Á. O., Eduardo, G. R., Antonio, M. C., 2007. Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure. Science of the Total Environment 378, 18-22.
51. Kanamori, S., and K. Sugawara. Geochemical study of arsenic in natural waters. I. Arsenic in rain and snow. J. Earth Sci. Nagoya Univ. 13(1):23– 35, 1965.
52. Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C., Hemond, H. F., 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. Environment Science Technology 35, 2778-2784.
53. Knight, B., McGrath, S. P., 1995. A method to buffer the concentrations of free Zn and Cd ions using a cation exchange resin in bacterial toxicity studies. Environmental Toxicology 14, 2033-2039.
54. Kobayashi, T., 1978. Pollution by cadmium and the Itai-Itai disease in

- Japan. In Ohme, F. W. (ED.), Toxicity of heavy metals in the environment Part I, p. 199-260.
55. Laxen, D. P. H., Harrison, R. M., 1981. The physicochemical speciation of Cd, Pb, Cu, Fe and Mn in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in receiving river. *Water Research* 15, 1053-1065.
 56. Leatherland, T. M., and J. D. Burton. The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 54:457– 468, 1974.
 57. Lin, Z., Puls, R. W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology* 39(7), 753-759.
 58. Lindsay, W. L., 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York, p. 10-33, p. 238-266, p. 315-327.
 59. María d.C.B., Juan D.P., Hector M., Carmen F., Mario E.S., Nilda N.A., Oscar B., Silvana D. and Martín E., 2012, Partition of arsenic in soils sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern pampa region (Argentina), *Environ Earth Sci*, Vol. 66, pp.2075–2084.
 60. Marschner, H., 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants* (2nd ed.). Academic Press, San Diego, CA.
 61. McBride, M. B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, p. 3-30, p. 121-168.
 62. McBride, M., Sauve, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
 63. McLaughlin, M. J., Singh, B. R., 1999. Cadmium in soil and Plants: a global perspective. In McLaughlin, M. J. and Singh, B. R. (Eds.), *Kluwer*

Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 13-21.

64. Meguellati, N., Robbe, D., Marchandise, P., Astruc, M., 1983. A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments — interpretation. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Edimburg CEP, Consulting, p. 1090-1093.
65. Melamed D. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements. *Anal Chim Acta* 2005;532:1-13.
66. Miller, W. P., Maters, D. C., Zelazny, L. W., 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Journal of Soil Science* 50, 598-601.
67. Morin G, Calas G. Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements* 2006;2:97-101.
68. Naidu, R., Kookana, S., Sumner, M. E., Harter, R. D., Tiller, K. G., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charges soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 602-617.
69. Nelson, D. W. Sommers, L. E., 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis, Part II* (2nd ed.). In A. L. Page et al. (eds.), *Soil Science Society of America Journal*, Madison, Wisconsin, USA, p. 570-573.
70. Obrador, A., Rico, M. I., Mingot, J. I., Alvarez, J. M., 1997. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. *Science of the Total Environment* 206, 117-126.
71. O'Neill, P., 1995. Arsenic (Section 2). *Heavy Metals in Soils*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Blackie Academic & Professional*, Glasgow, p. 83-99.
72. Onken, B. M., Hossner, L. R., 1996. Determination of Arsenic species in soil solution under flooded. *Soil Science* 60, 1385-1392.

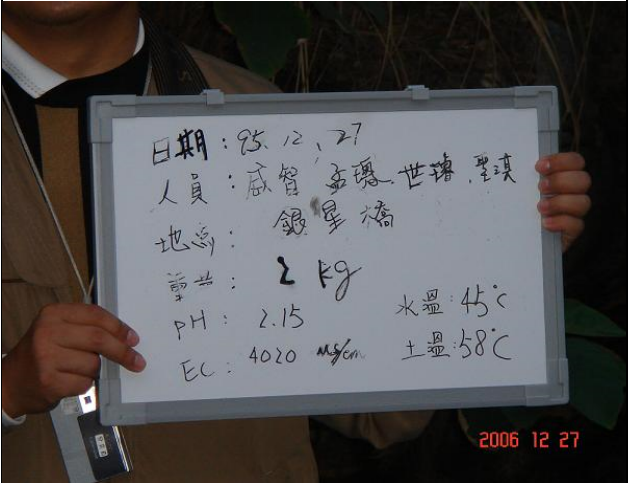
73. Page, A. L., Bingham, F. T., Chang, A. C., 1981. Cadmium Effects of Heavy Metal Pollution on Plants: Effects of Trace Metals on Plant Function, In: Lepp, N. W. (Ed), Applied science publishing, London, New York, 1, p. 77-109.
74. Parker, D. R., Pedler, J. F., 1997. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant and Soil* 196, 223-228.
75. Patel K.S., Shrivastava K., Brandt R., Jakubowski N., Corns W. and Hoffmann P., 2005, Arsenic contamination in water, soil, sediment and rice of central India, *Environmental Geochemistry and Health*, Vol.27, pp.131–145.
76. Portmann, J. E., and J. P. Riley. Determination of arsenic in sea water, marine plants and silicate and carbonate sediments. *Anal. Chim. Acta* 31:509– 519, 1964.
77. Presley, B. J., and J. H. Culp. Lead and Arsenic Concentrations in Some South Texas Coastal Zone Sediments. Texas A & M Environmental Quality Note 09. College Station: Texas Agricultural and Mechanical University, 1972. 14 pp.
78. Quastel, J. H., Scholefield, P. G., 1953. Arsenite oxidation in soils. *Soil Science* 75, 279-285.
79. Ramos, L., Hernandez, L. M., Gonzalez, M. J., 1994. Sequential fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in soils from or near Donana National Park. *Journal of Environmental Quality* 23, 50-57.
80. Roychowdhury, T., Tokunaga, H., Uchino, T., Ando, M., 2005. Effect of arsenic-contaminated irrigation water on agricultural land soil and plants in West Bengal, India. *Chemosphere* 58(6), 799-810.
81. Ruch, R. R., E. J. Kennedy, and N. F. Shimp. Studies of Lake Michigan Bottom Sediments. — Number Four. Distribution of Arsenic in Unconsolidated Sediments from Lake Michigan. Illinois State Geological Survey. Environmental Geology Notes No. 37. 1970. 16 pp.
82. Ruiping L., Wei X., Kun W., Wenxin G., Huijuan L. and Jiahui Q., 2013,

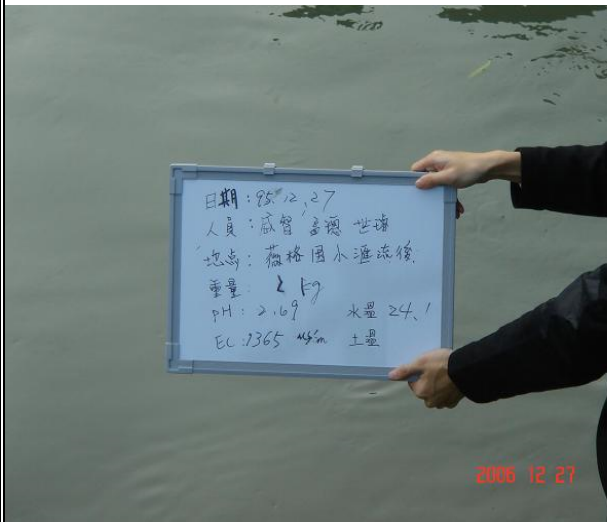
- Species distribution of arsenic in sediments after an unexpected emergent discharge of high-arsenic wastewater into a river, *Front. Environ. Sci. Eng.* Vol. 7(4), pp. 568–578.
83. Ruppert, D. F., Ph. K. Hopke, P. Clute, W. Metzger, and D. Crowley. Arsenic concentrations and distribution in Chautaugua Lake sediments. *J. Radioanal. Chem.* 23:159– 169, 1974.
 84. Ruthven, D. M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes.* 29-30.
 85. Sadiq, M., 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 117-136.
 86. Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P. B. A., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chen, I., Raskin, I., 1995. Phytoremediation: a novel strategy for removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology* 13, 468-474.
 87. Seydel, I. S. Distribution and circulation of arsenic through water, organisms and sediments of Lake Michigan. *Arch. Hydrobiol.* 71:17– 30, 1972.
 88. Shiliang W., Ping W., Bin M., Chunye L. and Mengchang H., 2012, Chemical forms and ecological risk of arsenic in the sediment of the Daliao River System in China, *Environ Monit Assess* , Vol. 184, pp.2237– 2245.
 89. Shukla, S. S., J. K. Syers, and D. E. Armstrong. Arsenic interference in the determination of inorganic phosphate in lake sediments. *J. Environ. Quality* 1:292– 295, 1972.
 90. Snežana A., Jelena K. and Milica V.V., 2012, Arsenic distribution in water/sediment system of Sevojno, *Environ Monit Assess*, Vol. 184, pp. 335–341.
 91. Sparks, D. L., 2003. *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press, New

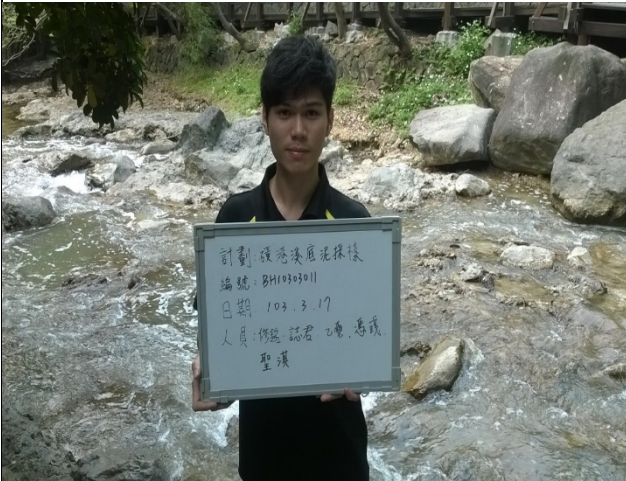
- York, p. 115-186.
92. Stoeppler, M, 2004. Arsenic (Part IV 6): Elements and their Compounds in the Environment, (2nd ed.), In Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (eds.), Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 3, p. 1321-1364.
 93. Swartz, C. H., Blute, N. K., Badruzzman, B., Ali, A., Brabander, D., Jay, J., Besancon, J., Islam, S. Hemond, H. F., Harvey, C. F., 2004. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4539-4557.
 94. Takahashi, y., Minamikawa, R., Hattori, K. H., Kurishima, K., Kihou, N., Yuita, K., 2004. Arsenic Behavior in Paddy Fields during the cycle of flooded and non-flooded periods. *Environmental Science* 38, 1038-1044.
 95. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
 96. Thornton, I., H. Watling, and A. Darracott. Geochemical studies in several rivers and estuaries used for oyster rearing. *Sci. Total Environ.* 4:325– 345, 1975.
 97. U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Method 9045D “Soil and Waste pH”. Revision4. November 2004.
 98. U.S. EPA, 1998. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. Method 3051A.
 99. Van Itallie, L. Arsenic content of nails. *Pharm. Weekblad* 69:1145– 1147, 1932. (in Dutch)
 100. Wenzel, W. W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D. C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436(2), 309-323.

101. Wenzel, W. W., Blum, W. E. H., 1997. Biogeochemistry of trace metals: Advances in Environmental Sciences. In: Adriano, D. C., Chen, Z. S., Yang, S. S., Iskandar, I. K. (Eds.), Science Reviews, Northwood, p. 121.
102. Wilder, H. B. Investigation of the occurrence and transport of arsenic in the upper Sugar Creek Watershed, Charlotte, North Carolina, pp. D205–D210. In Geological Survey Research 1972. Chapter D. Geological Survey Professional Paper 800-D. Scientific Notes and Summaries of Investigations in Geology, Hydrology, and Related Fields. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1972.
103. World Health Organization (WHO), 2001. Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds, Geneva.
104. Woolson, E. A., Axley, J. H., Kearney, P. C., 1973. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: II. Effects of time and phosphorus. Soil Science Society of America, 37, 254-259.
105. Wu, M. M., Kuo, T. L., Hwang, Y. H., 1989. Dose-response relation between arsenic concentration in well water and mortality from cancers and vascular diseases. American Journal of Epidemiology 130, 1123-1132.
106. Xu, G., Zhan, X., Li, C., Bao, S., Liu, X., Chu, T., 2001. Assessing method of silicon in calcareous soils. Soil Science and Plant Analysis 32, 787-801.
107. Yannick M.P., Charlotte H., Florence G., François G., Fabienne B.B., Nicolas M. and Michèle R., 2013, Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: Geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. Chemosphere, Volume 90, Issue 11, Pages 2730–2736.
108. Yrasad, M. N. V., Hagemeyer, J., 1999. Biogeochemical process in the rhizosphere: role in phytoremediation of metalpolluted sites: Heavy Metal Stress in Plants from Molecules to Ecosystem, p. 273-303.
109. Zeien, H., Brümmer, G., 1989. Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitteilgn. Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft, 59/I, 505-510.

附錄一 磺港溪底泥採樣記錄表

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣		1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣	
2.採樣時間：12/27	3.天氣：晴天	2.採樣時間：12/27	3.天氣：晴天
4.採樣人員：聖淇	5.記錄人員：聖淇	4.採樣人員：聖淇	5.記錄人員：聖淇
6.採樣地點：銀星橋下		6.採樣地點：北投溫泉博物館	
7.樣品現場編號：A1		7.樣品現場編號：A2	
8.現場描述：橋下河岸旁有許多黃褐色砷鉛鐵礬，接近原始面貌		8.現場描述：現場附近較多遊客民眾，此河段水流較緩慢	
9.採樣照片：		9.採樣照片：	
			

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣		1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣	
2.採樣時間：04/20	3.天氣：晴天	2.採樣時間：04/20	3.天氣：晴天
4.採樣人員：聖淇	5.記錄人員：聖淇	4.採樣人員：聖淇	5.記錄人員：聖淇
6.採樣地點：磺港溪上游支流		6.採樣地點：磺港溪上游支流	
7.樣品現場編號：A3		7.樣品現場編號：A4	
8.現場描述：超越匯合處支流上游，上游水流較湍急且水深及膝，也尚未發現砷鉛鐵礬總機		8.現場描述：此為上游支流採樣最上游處	
9.採樣照片：		9.採樣照片：	
			

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣	
2.採樣時間：03/17	3.天氣：晴天
4.採樣人員：馮或	5.記錄人員：聖淇
6.採樣地點：磺港溪上游支流	
7.樣品現場編號：A5	
8.現場描述：匯合處支流上游，上游水流較湍急	
9.採樣照片：	
	

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣	
2.採樣時間：03/17	3.天氣：晴天
4.採樣人員：乙璽	5.記錄人員：聖淇
6.採樣地點：薇閣國小匯流處	
7.樣品現場編號：A6	
8.現場描述：薇閣國小匯流後水深過高無法涉水採樣，且此處底泥也較上游底泥細緻	
9.採樣照片：	
	

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣(補充照片)	
2.採樣時間：03/17	2.採樣時間：03/17
4.採樣人員：馮或	4.採樣人員：馮或
6.採樣地點：磺港溪上游支流	
7.樣品現場編號：A5	
8.現場描述：匯合處支流上游，上游水流較湍急	
9.採樣照片：	
	

1.採樣名稱：磺港溪底泥採樣(補充照片)	
2.採樣時間：03/17	3.天氣：晴天
4.採樣人員：乙璽	5.記錄人員：聖淇
6.採樣地點：薇閣國小匯流處	
7.樣品現場編號：A6	
8.現場描述：薇閣國小匯流後水深過高無法涉水採樣，且此處底泥也較上游底泥細緻	
9.採樣照片：	
	

附錄二：底泥樣本物理、化學性質分析資料

編號	A1-1	A1-2	A1-3	A1-4	A1-5
pH	3.09	3.56	3.34	3.34	3.31
EC(ds m ⁻¹)	0.79	0.15	0.25	0.43	0.4
O.C(%)	0.4%	0.8%	1.3%	2.5%	3.5%
溶解性鐵(ppm)	7880	5520	6790	7990	10010
溶解性錳(ppm)	224	314	567	421	874
Clay(%)	3.65%	3.12%	2.63%	1.81%	1.43%
編號	A2-1	A2-2	A2-3	A2-4	A2-5
pH	3.30	3.38	3.35	3.32	3.29
EC(ds m ⁻¹)	0.32	0.15	0.26	0.33	0.31
O.C(%)	0.7%	1.0%	1.3%	1.5%	2.2%
溶解性鐵(ppm)	1680	1280	1650	2100	3300
溶解性錳(ppm)	314	261	397	725	1040
Clay(%)	4.65%	3.27%	3.76%	2.98%	2.43%
編號	A3-1	A3-2	A3-3	A3-4	A3-5
pH	3.42	3.43	3.51	3.62	3.39
EC(ds m ⁻¹)	0.29	0.29	0.25	0.29	0.28
O.C(%)	0.7%	0.5%	0.8%	1.5%	1.2%
溶解性鐵(ppm)	2340	4640	7830	10020	6030
溶解性錳(ppm)	452	336	512	821	767
Clay(%)	4.85%	4.12%	3.87%	3.34%	3.11%
編號	A4-1	A4-2	A4-3	A4-4	A4-5
pH	3.21	3.31	3.34	3.31	3.24
EC(ds m ⁻¹)	0.55	0.52	0.44	0.38	0.39
O.C(%)	0.7%	0.8%	3.0%	4.6%	3.0%
溶解性鐵(ppm)	2530	1050	4060	3010	6020
溶解性錳(ppm)	214	222	455	628	719
Clay(%)	5.23%	3.72%	3.21%	2.91%	2.63%
編號	A5-1	A5-2	A5-3	A5-4	A5-5
pH	3.51	3.44	3.43	3.37	3.39
EC(ds m ⁻¹)	0.52	0.53	0.55	0.48	0.47
O.C(%)	0.4%	0.7%	2.1%	2.3%	3.6%
溶解性鐵(ppm)	9160	8580	12870	19370	22000
溶解性錳(ppm)	167	194	322	605	1080
Clay(%)	2.81%	2.93%	2.14%	1.92%	1.44%

附錄二：底泥樣本物理、化學性質分析資料(續 1)

編號	A6-1	A6-2	A6-3	A6-4	A6-5
pH	3.41	3.61	3.42	3.32	3.36
EC(ds m ⁻¹)	0.34	0.36	0.38	0.44	0.41
O.C(%)	0.8%	1.0%	2.0%	1.6%	2.6%
溶解性鐵(ppm)	4050	3010	6640	7120	9020
溶解性錳(ppm)	429	558	582	614	698
Clay(%)	2.72%	2.92%	2.13%	1.64%	1.54%
編號	A7-1	A7-2	A7-3	A7-4	A7-5
pH	5.54	5.61	5.05	5.89	5.21
EC(ds m ⁻¹)	0.25	0.29	0.43	0.49	0.51
O.C(%)	1.7%	1.8%	1.9%	1.9%	2.1%
溶解性鐵(ppm)	5520	4260	7460	7450	7930
溶解性錳(ppm)	556	513	628	729	773
Clay(%)	2.73%	2.23%	2.11%	2.01%	1.81%
編號	A8-1	A8-2	A8-3	A8-4	A8-5
pH	5.51	5.77	5.87	5.64	5.12
EC(ds m ⁻¹)	0.63	0.68	0.78	0.77	0.81
O.C(%)	1.6%	1.8%	2.1%	2.1%	2.4%
溶解性鐵(ppm)	6210	6630	6820	6910	7280
溶解性錳(ppm)	459	557	414	633	817
Clay(%)	3.58%	3.25%	2.12%	1.77%	1.65%
編號	A9-1	A9-2	A9-3	A9-4	A9-5
pH	6.12	6.22	6.34	6.69	7.11
EC(ds m ⁻¹)	0.83	0.82	0.86	0.94	1.05
O.C(%)	2.6%	2.7%	2.8%	3.1%	3.0%
溶解性鐵(ppm)	33400	35200	31200	38200	37300
溶解性錳(ppm)	878	897	961	1090	1220
Clay(%)	2.34%	2.22%	2.14%	1.78%	2.11%
編號	A10-1	A10-2	A10-3	A10-4	A10-5
pH	6.32	6.11	6.66	6.71	6.98
EC(ds m ⁻¹)	0.83	0.83	0.87	1.02	1.07
O.C(%)	2.5%	2.7%	2.5%	2.9%	3.0%
溶解性鐵(ppm)	37300	31200	38800	39300	43100
溶解性錳(ppm)	893	945	993	954	1090
Clay(%)	3.69%	3.88%	3.12%	2.46%	2.12%

附錄二：底泥樣本物理、化學性質分析資料(續 2)

編號	A11-1	A11-2	A11-3	A11-4	A11-5
pH	6.53	6.41	6.87	7.01	7.23
EC(ds m ⁻¹)	3.23	3.1	3.31	3.35	3.36
O.C(%)	2.9%	2.5%	2.8%	2.7%	3.1%
溶解性鐵(ppm)	41200	38100	42100	43200	45200
溶解性錳(ppm)	904	997	1080	1110	1220
Clay(%)	2.66%	2.34%	2.14%	2.24%	1.89%
編號	A12-1	A12-2	A12-3	A12-4	A12-5
pH	6.64	6.47	6.89	7.12	7.13
EC(ds m ⁻¹)	3	3.01	3.4	3.31	3.23
O.C(%)	3.1%	3.0%	2.7%	3.4%	3.4%
溶解性鐵(ppm)	45500	47400	48200	43300	47200
溶解性錳(ppm)	897	901	996	1050	1170
Clay(%)	4.73%	3.76%	3.23%	3.12%	2.78%

附錄三：底泥樣本砷濃度逐級萃取實驗數據

序號	樣本 編號	底泥粒徑 (mm)	F1	F2	F3	F4	F5	Total
mg kg ⁻¹								
1	A01-1	1.19-0.84	6.9	72.6	71.5	72.1	13.40	236.5
2	A01-2	0.84-0.15	2.2	23.4	27.5	36.2	1.60	90.9
3	A01-3	0.15-0.075	5.1	58.0	58.1	57.2	8.50	186.9
4	A01-4	0.075-0.050	14.7	127.0	116.0	104.0	24.40	386.1
5	A01-5	<0.050	30.8	70.7	214.0	292.0	0.00	607.5
6	A02-1	1.19-0.84	4.6	38.6	38.7	40.0	8.70	130.6
7	A02-2	0.84-0.15	2.5	12.9	21.5	29.1	1.20	67.2
8	A02-3	0.15-0.075	6.8	43.2	59.1	65.6	3.90	178.6
9	A02-4	0.075-0.050	17.8	98.3	102.0	95.9	20.60	334.6
10	A02-5	<0.050	11.3	61.8	141.0	178.0	3.00	395.1
11	A03-1	1.19-0.84	37.4	52.5	55.8	55.7	4.60	206.0
12	A03-2	0.84-0.15	17.6	30.1	32.8	36.7	1.00	118.2
13	A03-3	0.15-0.075	49.5	68.0	69.6	63.4	3.80	254.3
14	A03-4	0.075-0.050	289.0	247.0	240.0	183.0	64.80	1023.8
15	A03-5	<0.050	219.0	450.0	607.0	14.0	0.00	1290.0
16	A04-1	1.19-0.84	8.8	35.2	43.3	51.0	2.80	141.1
17	A04-2	0.84-0.15	10.5	41.4	46.6	46.0	4.20	148.7
18	A04-3	0.15-0.075	21.2	72.6	72.7	68.5	9.10	244.1
19	A04-4	0.075-0.050	95.5	211.0	186.0	150.0	62.30	704.8
20	A04-5	<0.050	57.0	180.0	438.0	392.0	0.00	1067.0
21	A05-1	1.19-0.84	6.9	25.0	36.6	54.4	2.50	125.4
22	A05-2	0.84-0.15	3.2	29.2	23.0	31.2	1.00	87.6
23	A05-3	0.15-0.075	5.9	21.4	27.8	33.6	1.50	90.2
24	A05-4	0.075-0.050	24.5	47.5	110.0	108.0	16.90	306.9
25	A05-5	<0.050	18.8	53.3	182.0	142.0	0.00	396.1
26	A06-1	1.19-0.84	5.4	19.2	25.7	34.1	0.70	85.1
27	A06-2	0.84-0.15	4.3	15.7	23.7	34.0	0.90	78.6
28	A06-3	0.15-0.075	20.7	73.2	87.1	86.2	9.90	277.1
29	A06-4	0.075-0.050	60.0	220.0	209.0	183.0	40.10	712.1
30	A06-5	<0.050	33.0	100.0	292.0	274.0	0.00	699.0
31	A07-1	1.19-0.84	6.3	22.6	41.5	32.1	12.40	114.9
32	A07-2	0.84-0.15	2.6	35.3	37.5	36.2	1.43	113.0

附錄三：底泥樣本砷濃度逐級萃取實驗數據(續 1)

序號	樣本 編號	底泥粒徑 (mm)	F1	F2	F3	F4	F5	Total
mg kg ⁻¹								
33	A07-3	0.15-0.075	4.8	38.6	48.1	47.2	8.50	147.2
34	A07-4	0.075-0.050	14.7	45.0	116.0	94.0	14.40	284.1
35	A07-5	<0.050	33.8	70.7	104.0	142.0	0.00	350.5
36	A08-1	1.19-0.84	2.6	28.6	32.7	40.8	5.23	109.9
37	A08-2	0.84-0.15	2.4	12.9	21.5	49.1	1.24	87.2
38	A08-3	0.15-0.075	6.8	43.2	59.1	65.6	3.95	178.6
39	A08-4	0.075-0.050	13.8	58.3	72.0	95.9	15.60	255.6
40	A08-5	<0.050	7.3	41.8	148.0	128.0	3.87	329.0
41	A09-1	1.19-0.84	0.43	2.72	3.58	3.69	0.43	10.86
42	A09-2	0.84-0.15	1.42	2.83	4.45	4.18	0.61	13.48
43	A09-3	0.15-0.075	0.75	3.67	4.40	5.13	0.72	14.66
44	A09-4	0.075-0.050	0.11	4.14	4.76	5.68	0.66	15.34
45	A09-5	<0.050	1.23	3.17	4.61	4.76	0.64	14.42
46	A10-1	1.19-0.84	0.49	2.89	3.44	3.77	0.51	11.1
47	A10-2	0.84-0.15	0.08	2.89	3.81	4.28	0.50	11.56
48	A10-3	0.15-0.075	0.73	2.76	3.35	4.55	0.59	11.98
49	A10-4	0.075-0.050	0.15	3.06	3.79	4.65	0.59	12.24
50	A10-5	<0.050	0.16	2.95	3.86	3.86	0.52	11.34
51	A11-1	1.19-0.84	1.36	1.30	2.98	3.44	0.22	9.3
52	A11-2	0.84-0.15	1.10	1.92	3.84	4.29	0.15	11.3
53	A11-3	0.15-0.075	0.57	1.10	3.05	3.55	0.19	8.46
54	A11-4	0.075-0.050	1.50	2.00	3.52	4.58	0.14	11.74
55	A11-5	<0.050	0.30	1.67	4.66	5.02	0.30	11.96
56	A12-1	1.19-0.84	0.22	1.90	3.06	2.97	0.12	8.26
57	A12-2	0.84-0.15	0.79	1.32	3.20	3.47	0.12	8.9
58	A12-3	0.15-0.075	0.27	1.51	3.73	3.82	0.23	9.56
59	A12-4	0.075-0.050	0.65	1.82	3.29	4.08	0.12	9.96
60	A12-5	<0.050	0.63	1.39	3.51	4.22	0.28	10.04

北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷 的分佈型態之研究

品保規劃書

主辦單位：行政院環境保護署

執行單位：臺灣大學 / 生物環境系統工程學系所

專案主持人：張尊國 教授

執行期間：102 年 11 月 25 日至 103 年 11 月 24 日

目錄

第一章 計畫簡述.....	1
1.1 計畫緣起.....	1
1.2 工作期限.....	1
1.3 工作項目.....	1
1.4 採集分析流程及方法.....	2
1.5 分析技術.....	4
1.6 工作進度.....	5
1.7 檢測方法.....	6
第二章 計畫執行組織及其職責.....	7
第三章 數據品保目標.....	10
第四章 取樣程序.....	11
4.1 採樣前準備工作.....	11
4.2 樣品採樣作業.....	12
第五章 樣品管制.....	15
5.1 樣品之採集.....	15
5.2 樣品之運輸.....	15
5.3 樣品之接收.....	16
5.4 樣品之保存.....	16
5.5 樣品之銷毀.....	16
5.6 分包作業.....	17
第六章 校正程序及頻率.....	19
第七章 分析程序.....	21

7.1 採樣與分析配合流程	21
7.2 樣品分析	21
第八章 數據演算與驗證及報告	24
8.1 檢驗分配	24
8.2 取樣分析	24
8.3 數據管理	24
8.4 檢驗結果表示	25
8.5 數據處理及確認	25
8.6 報告撰寫及檔案管理保存	25
第九章 內部品質管制檢查及頻率	26
9.1 重複分析	26
9.2 添加分析	27
9.3 品管樣品分析	28
9.4 標準參考樣品分析	29
9.5 管制圖或設定之數據品質目標	30
9.6 空白分析	30
9.7 校正標準及確認	31
第十章 績效查核與系統查核	32
10.1 系統查核	32
10.2 績效查核	33
第十一章 預防性維護	35
第十二章 評估數據品質方法	36
第十三章 矯正措施之依據及步驟	38
13.1 異常判斷及處理程序	38
13.2 改正措施流程	38
13.3 矯正措施負責人	39

13.4 矯正措施執行	39
13.5 矯正措施追蹤	42
第十四章 品保報告之提出	43
14.1 品保規劃書之修改	43
14.2 品保執行及改正措施.....	43
14.3 績效查核及系統查核之結果.....	43
14.4 五項數據指標及方法偵測極限之定期評估.....	43
14.5 品保有關訓練	43
14.6 轉包案件報告數據品質評估	44
14.7 品保報告書之撰寫	44
第十五章 監測作業防災計畫	45

表目錄

表 1.3-1 北投磺港溪與基隆河交匯處採集分析工作計畫表	2
表 1.4-1 各國篩孔規格對照表	3
表 1.6-1 預定工作時程表	5
表 1.7-1 檢驗項目及方法依據及執行單位	6
表 2-1 職責劃分表	9
表 4.2-1 噪音樣品保存方式及期限	16
表 4.2-2 振動樣品保存方式及期限	17
表 4.2-3 水質現場採樣器材清單	22
表 4.2-4 水質現場採樣及樣品運送接收記錄表	23
表 4.2-5 水質樣品（處理前後水質）保存方法及期限	24
表 4.2-6 噪音振動監測	25
表 4.2-7 放流水採樣	25
表 6-1 實驗室重要儀器校正日程表【1/2】	19
表 6-1 實驗室重要儀器校正日程表【2/2】	20
表 7.2-1 本計畫檢測項目方法一覽表	34
表 9.3-1 品管樣品總數核算（比色法）	28
表 9.7-1 噪音與振動之品質管制說明表	42
表 9.7-2 水質之品質管制說明表	43
表 13.1-1 矯正措施紀錄表	40

圖目錄

圖 1.4-1 計畫執行架構圖.....	2
圖 1.5-1 底泥中重金屬含量萃取流程圖	4
圖 2.-1 計畫管理組織.....	8
圖 5.6-1 樣品分包流程.....	18
圖 7.1-1 採樣與分析配合流程圖	22
圖 13.2-1 數據異常追蹤處理流程	41

第一章 計畫簡述

1.1 計畫起緣

關渡平原的水田土壤因早期引用含砷溫泉水灌溉而導致土壤受到砷污染，超過土壤砷含量管制標準(60mg kg^{-1})的農地面積達 128 公頃。至今每天仍有 2,000 噸含高礦物成分之溫泉水排出，導致磺港溪河道中因結晶、吸附等形成許多富含砷、鉛高濃度的底泥，因此，須加以探討可能之潛在風險。本計畫之目的係針對磺港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序(SEP)的定量方式說明砷、鉛之移動狀況及釋出機制；並以 X-光繞射分析儀(XRD)與元素分析儀(EA)等非破壞性檢測方法，進一步解釋不同粒徑底泥中砷、鉛的型態分布與鍵結狀況，以評估底泥中砷污染程度與對週遭環境的影響。

工程名稱：

(--) 北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷的分佈型態之研究

1.2 工作期限

本計畫監測期限自 104 年 1 月 1 日起至 104 年 12 月 31 日止，共計 365 天。

1.3 工作項目

本計畫之採集分析工作計有：

- 一、北投磺港溪與基隆河交匯處：採集選取底泥樣本、不同粒徑之基本性質、重金屬多重萃取等化學型態、X-光繞射分析。
- 有關採集項目、地點及樣品數如表 1.3-1 所示。

表 1.3-1 北投磺港溪與基隆河交匯處採集分析工作計畫表

採集項目	採集地點	測定參數	採集樣本數
底泥樣本	磺港溪沿岸至入流基隆河前	五種篩號、化學萃取分析、單晶結構解析、元素分析判識	共 8 處(河川距離長度約 2.5 公里)
底泥樣本	磺港溪與基隆河交匯處	五種篩號、化學萃取分析、單晶結構解析、元素分析判識	共 2 個採集點(豐、枯水期各採集 1 次，共 4 個)

1.4 採集分析流程及方法

本計畫採集分析究係以北投磺港溪與基隆河交匯處為研究樣區，並由分析結果將重金屬砷存在型態與分佈情形進行探討，計畫執行架構如圖 1.4-1。

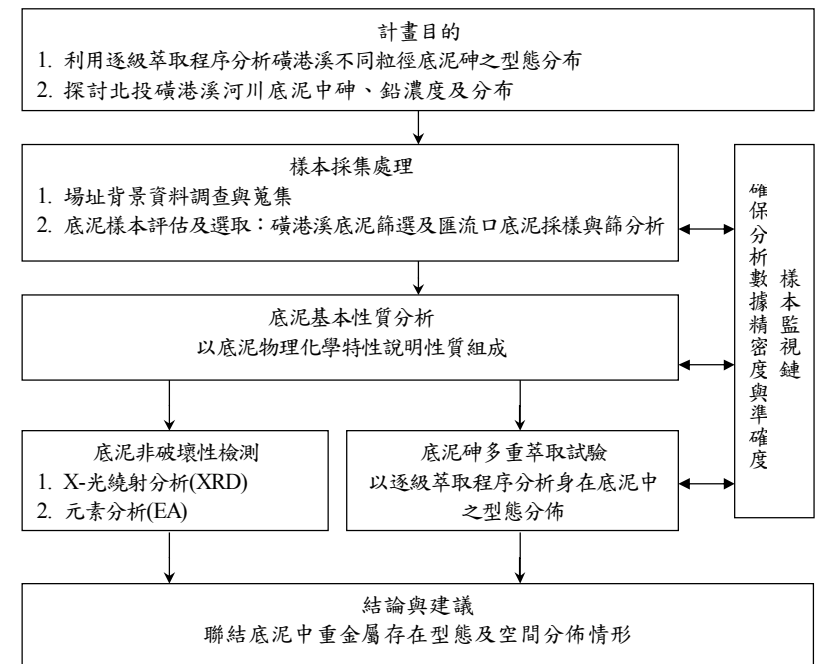


圖 1.4-1 計畫執行架構圖

本計畫之底泥樣本皆按照篩分析實驗將底泥通過 16 號(1.19mm)、20 號(0.84mm)、100 號(0.149mm)、200 號(0.074mm)、300 號(0.05mm)五種篩號(表 1.4-1 為各國篩孔規格對照表)；本計畫篩分析實驗沿用美國測試及材料學會(ASTM)所規定之篩號。

表 1.4-1 各國篩孔規格對照表

篩號 NO.	孔徑(mm)		
	ASTM	JIS	BSI
4	4.76	4.679	4.00
6	3.36	3.327	2.80
8	2.38	2.362	2.00
10	2.00	1.981	1.70
16	1.19	1.168	1.00
18	1.00	0.991	0.850
20	0.840	0.850	0.780
30	0.590	0.589	0.500
60	0.25	0.296	0.250
100	0.149	0.147	0.150
120	0.125	0.124	0.125
200	0.075	0.074	0.075
300	0.050	0.050	0.053
底蓋	-	-	

註：ASTM：American Society for Testing and Materials
BSI：British Standards Institution
JIS：Japan Industrial Standard

採集之 12 個底泥樣本(8 個位於磺港溪，4 個位於磺港溪與基隆河交匯處)進行篩分析實驗，有 5 種不同粒徑之底泥樣本，共計 60 個。先進行底泥基本性質測定(12 個)，項目包括黏粒百分比、酸鹼值、有機質測定、鐵鋁錳氧化物及元素分析等。再以逐級萃取技術進行底泥砷型態分析，探討砷的移動狀況及釋出機制，並同時將底泥樣本透過 X-光繞射分析及元素分析等非破壞性檢測資料進行相互比對分析，以瞭解不同粒徑底泥中砷的型態與鍵結狀況，評估底泥砷污染程度與周遭環境衝擊。

1.5 分析技術

本計畫利用土壤、底泥逐級萃取技術，進行不同粒徑底泥砷型態分析。將採集樣本底泥秤取 0.5 克(精秤至 1 毫克)以不同化學藥劑，依照土壤中重金屬型態分佈及環境特性，進行連續式逐級萃取程序(如圖 1.5-1 所示)。圖壤終身的檢測為經由點化鉀還原為 As(III)，再經硼氫化鈉還原為砷化氫，利用自動化連續流動式氫化物產生裝置，由載流氣體送至原子吸收光譜儀於波長 193.7nm 定量後測定。其他重金屬鉛、鐵、鋁、錳是使用原子吸收光譜儀進行濃度分析。

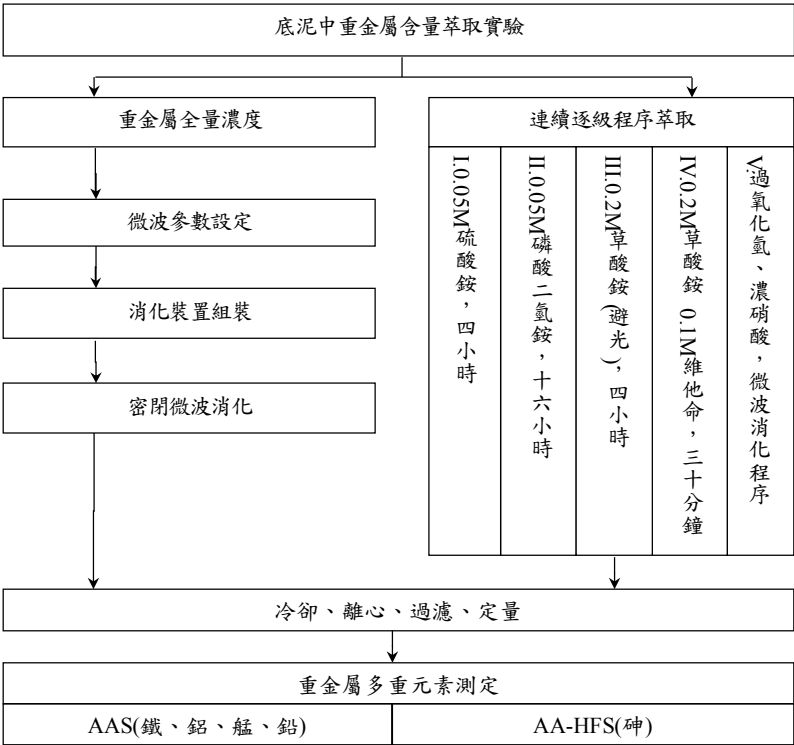


圖 1.5-1 底泥中重金屬含量萃取流程圖

1.6 工作進度

工作進度及採樣、分析預定行程詳如表 1.6-1

表 1.6-1 預定工作時程表

時 間 工作項目	民國 103 年~104 年												備註
	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	
化學萃取方式案例文獻彙整													
化學萃取方式條件參數及分析方法													
測試並建立化學萃取相關條件及優化參數													確認品保品管查核程序
場址現勘及河口底泥樣本採集及前處理													豐、枯水期採樣
磺港溪底泥化學萃取分析及參數優化													萃取底泥樣本固相型態
底泥樣本之單晶結構解析及元素分析判識													貴儀 XRD 及 EA 檢測
期中報告					※								
期末報告											※		
工作進度估計百分比	8%	16%	25%	35%	40%	50%	60%	70%	75%	80%	95%	100%	
預定查核點	期 中		1.化學萃取方式案例文獻蒐集 2.分析技術建立及測試 3.關渡平原污染場址案例資料蒐集及文獻 4.104 年 5 月提交期中書面報告乙式 15 份										
	期 末		1.化學萃取方式案例文獻彙整 2.分析化學萃取技術建立及實驗參數條件優化 3.化學萃取於污染事件及環境議題可行性評估 4.104 年 11 月提交期末書面報告乙式 15 份										

1.7 檢測方法

本計畫監測方法，採用行政院環保署環境檢驗所公告之標準方法（NIEA），如表 1.7-1 所示。

表 1.7-1 檢驗項目及方法依據及執行單位

類別	監測項目	監測方法	執行單位
底泥	1、鎘	NIEA S321.63B	中央科技顧問有限公司(統籌執行)
	2、鉛	NIEA S321.63B	
	3、銅	NIEA S321.63B	
	4、鋅	NIEA S321.63B	
	5、鎳	NIEA S321.63B	
	6、鉻	NIEA S321.63B	
	7、砷	NIEA S310.64B	
	8、汞	NIEA M317.03B	

第二章 計畫執行組織及其職責

圖 2-1 表示執行本計畫之管理組織，由主辦單位行政院環境保護署負責督導，中央科技顧問有限公司負責底泥採集及樣品分析之工作執行。執行單位之個人職責詳述於表 2-1。

本計畫之管理組織著重在技術性檢驗人員與品保人員明確的分工。計畫技術主管將負責管理全部有關檢測之事務，包括採樣及分析作業，並直接向計畫主持人報告及協助其達成各項技術管理任務。

本計畫之計畫品保師負責落實此專案計畫品保規劃書中所撰寫之品質保證目標與標準作業程序。負責本計畫各項技術工作相關之品保人員，應協助品保師執行品保方針與程序並且蒐集及評估品管/品保資料。

為使品保單位對本計畫操作程序及數據品質，能作公正、獨立之評估，將禁止任何工作人員同時擔任技術操作與品保工作雙重職責。今就各人負責的職掌分述於下：

一、計畫統籌部分

(一) 檢測計畫主辦單位：負責本計畫之推動、規劃、與監測工作之監督與聯絡。

(二) 檢測計畫主辦單位品保人員：負責本計畫監測數據之應用，並執行品保監督之責。

二、採樣與檢驗執行部分

(一) 受委託檢測計畫經理：負責掌控檢測工作進度與技術指導，及行政院環境保護署聯絡溝通。

(二) 檢驗分析負責人：負責技術督導及安排本計畫檢測分析工作、分析數據品質管制、結果分析、內部查核及數據複核。

(三) 檢驗室品管師：負責執行品管查核、檢驗技術支援以及負責分析數據初核作業。

(四) 檢驗分析組（檢驗組員）負責本計畫相關分析項目之檢驗工作。

(五) 計畫品保小組：負責查核檢測單位（不定期抽查）是否依品保規劃書執行，並負責與執行單位之品保人員進行溝通，確實掌控品保作業的執行。

(六) 現場採樣監測負責人：負責督導、安排本計畫之採樣工作，並協調採樣作業事宜。

(七) 採樣監測組（採樣監測組員）負責本計畫現場採樣與監測工作，以及相關樣品保存與運送等作業。

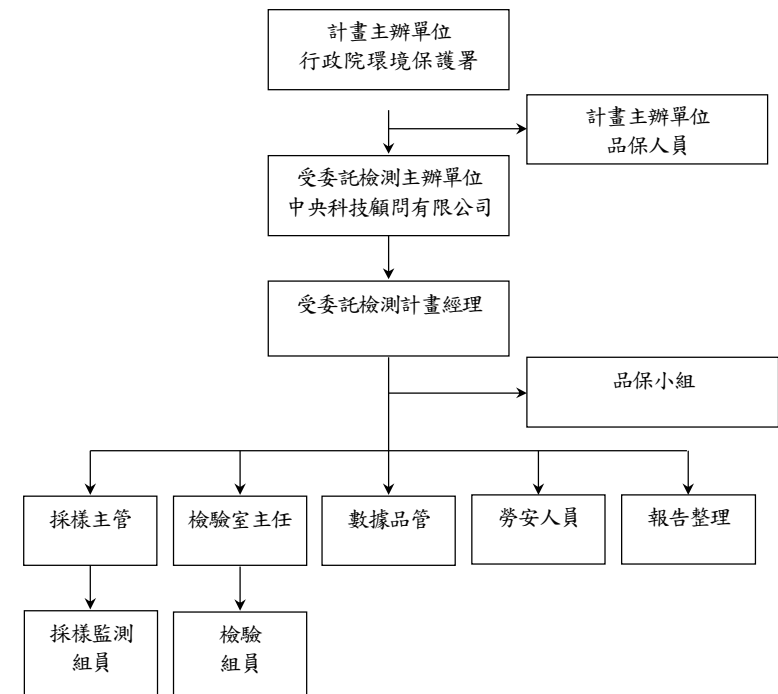


圖 2-1 計畫管理組織

表 2-1 職責劃分表

職稱	職責
技術主管	負責收集資料、分析數據之初步統計與分析研判
採樣主管	負責督導、安排本計畫之採樣工作，並協調採樣作業事宜
分析主管	負責技術督導及安排本計畫檢測分析工作、分析數據品質管制、結果分析、內部查核及數據複核
數據品管員	負責分析數據複核及初步統計，並進一步分析研判
採樣人員	負責現場採樣事宜
分析人員	負責實驗室樣品分析事宜
報告整理主管	負責報告排版、列印及裝訂

第三章 數據品保目標

專案計畫品質保證規劃書（Quality Assurance Project Plans）的主要目的為確保檢測數據之品質，因此數據品質目標（Data Quality Object）之建立可釐清計畫之目的，並可確立數據之型態（Type）與數量（Quantity）及品質（Quality），提供收集數據之最佳時機。本實驗室以準確度、精密度、完整性、代表性及比較性等五大數據品質指標（Data Quality Indicator）來對數據品質目標作定量和定性的描述。

本計畫之採樣分析與環境品質監測工作中，有關底泥等各類分析與監測數據之品保目標分別說明如下：

一、底泥

指標值 檢測項目	精密度 (相對差異百分比)	準確度 (查核樣品) (%)	回收率 (添加樣品) (%)	實驗室空白樣品	完整性 (≥%)	方法偵測極限 (mg/kg)
鎘	—	—	—	—	95	0.33
鉛	—	—	—	—	95	3.33
銅	—	—	—	—	95	3.33
鋅	—	—	—	—	95	1.67
鎳	—	—	—	—	95	3.33
鉻	—	—	—	—	95	3.33
砷	<±20%	<±30	<±25	≤2 MDL	95	0.25
汞	<±20%	<±20	<±25	≤2 MDL	95	0.20

第四章 取樣程序

4.1 採樣前準備工作

檢驗室受理的環境檢體來源種類殊異，所以若每一件採樣工作進行前訂有週詳的規畫，對分析所得數據之研判將有莫大助益。採樣前工作規劃與準備包括：

- 一、瞭解計畫目的。
- 二、現場資料蒐集。
- 三、現場初勘。
- 四、擬定採樣計畫。
 - * 工作名稱。
 - * 採樣日期與工作時程。
 - * 採樣地區與採樣點分佈位置。
 - * 樣品種類與分析項目。
 - * 採樣器具及保存試劑。
 - * 樣品前處理步驟。
 - * 樣品保存容器與樣品保存時限。
 - * 人員調派。
 - * 交通工具。
 - * 聯絡工作（人員、檢驗室、交通）。
 - * 記錄。
 - * 其他。

4.2 樣品採樣作業

本計畫採樣為底泥，採樣作業概述如下：

底泥採樣依計畫書規劃之採樣點進行並紀錄其 GPS 座標。採樣時，採集 0 至 15 公分厚之表層底泥，如經多次採集樣品時，建議依樣品需求量依序選擇氧化還原電位測值中負值最大者(沉積較久之底泥)為該採樣點之代表性樣品。如無法取得負值底泥，依序選擇正值最低者為樣品。依調查目的或特殊需求可進行混樣，但如分析揮發性有機物(如 AVS 等)，或分析微型無脊椎動物之群聚性質，或經評估發現其具特定污染潛勢位置時，則不宜混樣。採樣過程之採樣器具操作及底泥氧化還原電位測定步驟如下：

一、抓取式採樣

(一)艾克曼採泥器採樣

1. 先將連接採樣器的鋼索，固定在絞盤上。
2. 將艾克曼採泥器之抓柄先固定於卡樺上，使採樣器之抓斗呈現開啟之狀態。
3. 將採樣器舉起，鬆開絞盤，自作業船之船緣垂直沉入水中。
4. 待採樣器沉至水體底部，將鋼索拉直，但不可將採樣器拉離底部，再沿鋼索送出信錘，觸動卡樺使採樣器之抓斗關閉。
5. 以絞盤將採樣器緩慢拉起，置於不銹鋼或鐵氟龍盤內，以虹吸管或輕輕倒出上層水後，緩慢將抓勺拉開，儘量避免樣品散落於盛裝容器外。測定底泥氧化還原電位並記錄。

(二)范恩採泥器採樣

1. 先將連接採樣器的鋼索，固定在絞盤上。
2. 將范恩採泥器之抓柄先固定於卡樺上，使採樣器之抓斗呈現開啟之狀態。
3. 將採樣器舉起，鬆開絞盤，自作業船之船緣垂直沉入水中。

4.待採樣器沉至水體底部，觸動卡榫鬆脫後，緩慢將鋼索拉直上提使採樣器之抓斗關閉抓取底泥樣品。

5.以絞盤將採樣器緩慢拉起，置於不銹鋼或鐵氟龍盤內，以虹吸管或輕輕倒出上層水後，緩慢將抓勺拉開，儘量避免樣品散落於盛裝容器外。測定底泥氧化還原電位並記錄。

二、重力式岩心採樣器採樣

(一)將連接採樣器的鋼索，固定在絞盤上。

(二)將重錘鎖至採樣器上。

(三)打開採樣器底部的蛋形捕捉器，將採樣管裝入採樣器內。

(四)鎖緊採樣管底部的套蓋，並將採樣器上之活塞固定於卡榫上，使採樣器之活塞呈現開啟之狀態。

(五)舉起採樣器，鬆開絞盤，自作業船之船緣垂直將採樣器沉入水中。

(六)採樣器鑽入底泥層中會有氣泡產生，待氣泡消失，沿鋼索放下信錘，以關閉活塞。

(七)關閉活塞後，利用絞盤緩慢拉回採樣器。

(八)採樣器拉回後平放，打開採樣器底部的套蓋，取出採樣管，並用橡皮塞塞住二端。採樣管需垂直放置，以使懸浮微粒沉澱及避免破壞底泥層。

(九)採樣管送至樣品分樣處進行分樣及檢測作業。

(十)底泥採樣器拉回時，必須將活塞緊閉，以免採樣管中的底泥在拉回的過程中流失。

(十一)利用塑膠管或定量滴管將底泥樣品上層的水導出，樣品上層水導出過程中，儘可能不要擾動固液界面。

(十二)將採樣管置於盛樣之塑膠淺盤中。

(十三)打開一邊的橡皮塞，利用橡皮塞控制，將採樣管內的底泥樣品送至採樣管頂部。

(十四)用不銹鋼片或不銹鋼刮勺切取出欲分析層的樣品至不銹鋼或鐵氟龍盤內，測定底泥氧化還原電位並記錄。

三、氧化還原電位測定

(一)氧化還原計測定前，需進行校正並將校正資料記錄於採樣紀錄表中。

(二)以攜帶式電位測定儀測定時，將測定儀使用模式設定為 mV 模式，用試劑水潤濕沖洗電極棒後，將電極棒直接插入現採的底泥 5 公分深度，待氧化還原電位讀值穩定後，記錄氧化還原電位值。每次使用後必須用試劑水將電極棒上的底泥沖洗乾淨，然後置於含有飽和氯化鉀溶液之塑膠套筒中，以避免電極棒內之玻璃薄膜乾裂。另外，電極棒插入過程不可擾動底泥樣品，且為避免空氣之影響，插入之電極棒需與底泥緊密接觸。

第五章 樣品管制

為了獲得代表性之樣品並避免採樣後樣品之污染，增加實驗分析之可信賴，做好採樣及樣品保存工作是不容忽視的。

5.1 樣品之採集

- 一、採樣前，須先收集各種資料，初步擬訂調查計劃，此調查計劃內容應包括有調查區域範圍、採樣地點、採樣次數、採樣時間、樣品分析項目、採樣量、樣品檢驗方法及採樣時之人員編排、交通、儀器、樣品運輸記錄等等。
- 二、採樣時，應先準備好各種適當之採樣瓶。
- 三、試樣採集時必須詳加登記採集時之各項自然環境條件，並立即編號，按規定以現場分析，或帶回實驗室保存，採樣記錄表。
- 四、底泥樣品至少需達到公告方法之最小體積量，如作某些特殊項目，可酌增其量。
- 五、採樣時須注意獲得具代表性之樣品，並避免被污染的可能。

5.2 樣品之運輸

- 一、樣品標示：採樣員完成採樣後，在樣品收集瓶(或採樣瓶)貼上標籤，並按檢驗室編碼格式標示現場編號並紀錄採樣時間及採樣員。
- 二、樣品瓶簽封：樣品收集瓶(或採樣瓶)編碼後，採樣員確密封良好，即貼上封條，並簽名負責。
- 三、樣品輸送：樣品可能以郵寄、托運或取樣者直接送回檢驗室，送交樣品管理員，送樣者須簽名負責。

5.3 樣品之接收

樣品接收員在樣品接收時，必須檢查下列項目：

- 一、樣品是否密封，封條是否完整。
- 二、樣品接收時是否有破損現象。
- 三、盛裝樣品的容器(塑膠瓶、玻璃瓶或)是否適當。
- 四、樣品體積或外形。
- 五、樣品保存方法(室溫或4℃冷藏，是否添加保存劑)。
- 六、樣品瓶上貼示標籤是否與文件吻合。

樣品檢查後，應由樣品管理員在樣品總登錄表上核對各種資料並簽名以示負責。

5.4 樣品之保存

樣品保存期限及條件須符合環境檢驗所之「環境檢驗室樣品採集及保存作業指引(NIEA-PA102)」之規定。

除上述指引規定外，亦應符合底泥採樣方法內所述之樣品保存期限及條件。主要保存方式為：

- 一、樣品完成接收登錄後，樣品管理員則依分析項目之不同，而將樣品適當的保存於專屬之樣品冷藏冰箱內，保存溫度應控制於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
- 二、空氣樣品如濾紙則保存於乾燥箱內。
- 三、品管員每月應查核樣品冰箱之溫度及環境。

5.5 樣品之銷毀

樣品於分析後保存半個月後銷毀，由樣品管理員負責銷毀工作，銷毀時將銷毀的樣品資料登錄於樣品監視鏈。

5.6 分包作業

檢驗室分包事項包含樣品之分包檢驗、儀器之外送維修及正校、廢液之外送處理。

一、分包時機

- (一)接收到本檢驗室尚未經環保署認可之分析項目。
- (二)業務繁忙，為了紓緩檢驗室之工作。
- (三)因應樣品有效期限之要求。
- (四)儀器故障，出現異常狀況而本身無法維修。
- (五)檢驗室本身無校正之設備或能力。
- (六)檢驗室本身無檢驗之能力。
- (七)廢液之處理。

二、於分包時，需注意下列事項

- (一)包行為須經顧客之同意下始得為之。
- (二)並經主任核可後始可分包外送。
- (三)分包對象為環保署認可之代檢機構，且必須確認委託分析項目為其已經認可之項目。
- (四)樣品運送過程須依據本檢驗室之樣品輸送規定。
- (五)當樣品委託分析時，則須填寫記錄表，以利分包單位了解需檢測之項目。
- (六)當樣品委託分析時，樣品管理員須於樣品分析項目總表及檢驗報告中予以註明。
- (七)分包單位提供之檢驗報告，須附檢驗記錄表以確保符合本公司品保管的要求。

分包作業之作業流程如圖 5.6-1 所示。

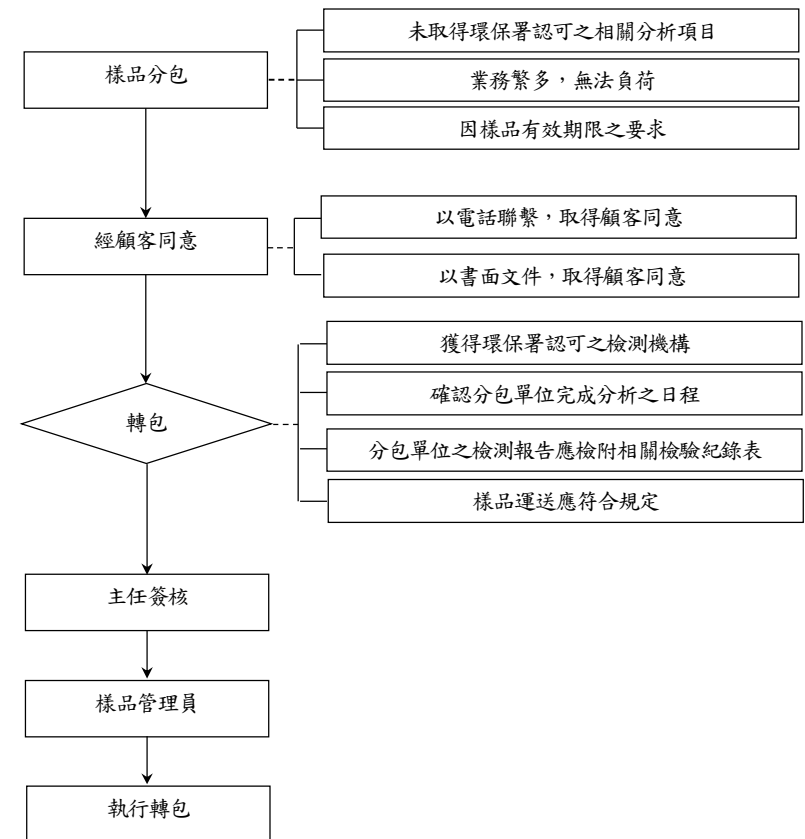


圖 5.6-1 樣品分包流程

第六章 校正程序及頻率

本公司根據廠商提供之操作手冊與品管管制計劃之規定，就儀器名稱、測試項目、測試頻率、一般程序或注意事項製作儀器校正及維護保養日程表，除每工作日校正及維護由當日檢驗室巡查人員外或另有責任區域負責人每週維護，其餘均由各該儀器保管負責人按期確實測試，並將各測試結果，詳實記錄在各校正及維護記錄本上，以確保儀器正常使用。本公司重要儀器設備校正日程如表 6-1 所示。

表 6-1 實驗室重要儀器校正日程表【1/2】

儀器名稱		校正頻率	校正單位/人員
天平	外校正	每 3 年	國家標準實驗室/認可校正單位
	內校正	半年	分析員
溫度計	外校正	每五年	國家標準實驗室/認可校正單位
	內校正	半年	分析員
烘箱		每年	分析員
冰箱(存放藥品)		每年	分析員
樣品冷藏庫		每年	分析員
導電度計		使用前	分析員
微量注射器		每年	超微量中心
分注器		每年	超微量中心
無塵無菌操作台		每季	分析員
水銀氣壓計		每年	中央氣象局
大氣壓力計		每工作日	採樣員
氣體流量計		每年	國家標準實驗室/認可校正單位
		每季	採樣員
吸氣嘴		每月	採樣員
熱電偶溫度計	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位
	內校正	每季	採樣員
高量採樣器	多點校正	每月	採樣員
	單點校正	使用前	採樣員
NC-72 活塞式校正器	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位
NC-73 音位校正器	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位

表 6-1 實驗室重要儀器校正日程表【2/2】

儀器名稱		校正頻率	校正單位/人員
噪音計	外校正	每月	採樣員
	內校正	使用前	採樣員
振動計	內校正	使用前	採樣員
溫度校正器	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位
攜帶型 pH 測定儀		使用前	採樣員
砝碼	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位
	採樣用砝碼	每半年	採樣員
天平	外校正	每年	國家標準實驗室/認可校正單位
	刻度校正	每月	分析員
	重覆性校正	每半年	分析員
	採樣用天平	使用前	採樣員
紫外-可見光線光譜儀	光學強度校正	每年	分析員
	基準線校正	每月	分析員
	波長能量校正	每月	分析員
溫度計	外校正	每 5 年	國家標準實驗室/認可校正單位
	內校正	每半年	分析員
烘箱		每年	分析員
恆溫培養箱		每年	分析員
pH計		每次使用前	分析員
移液管	新購時	隨時	分析員
	使用後	每年	
定量瓶	新購時	隨時	分析員
	使用後	每年	
自動滴定計		每月	分析員
原子吸收光譜儀		每年	分析員
高壓滅菌釜	確效試驗	每月	分析員

第七章 分析程序

7.1 採樣與分析配合流程

樣品分析數據之準確度除了與實驗室人員、環境有關外，採樣方法、樣品保存方式與時效皆為重要影響因素。

本計畫為確保樣品由採樣至分析報告期間作業流程迅速正確，配合實驗室之 QA/QC，提出採樣與分析配合流程如圖 7.1-1。

7.2 樣品分析

提供正確的分析數據是環境檢驗工作的重要目標，為了獲得正確的數據，蒸餾水之製造，實驗器皿之清洗，試劑溶液及標準溶液之配製等一連串之實驗過程均需非常小心以避免任何系統性誤差之導入。

一、工作分配

檢驗組長由品保組送來之樣品監視管理鏈，清算得知待分析樣品之數量及項目，分配予檢驗組之組員分析，填寫檢驗室工作分配表，分配工作之原則如下述：

- (一)合乎人員訓練之要求檢驗員，才可正式分析樣品。
- (二)注意各項目之分析保存期限，務必在該期限內完成分析工作。
- (三)注意儀器設備使用之分配。

二、樣品檢驗方法之依據

檢驗員由工作分配表得知所擔任之工作，根據環檢所示之方法，從事檢驗工作。

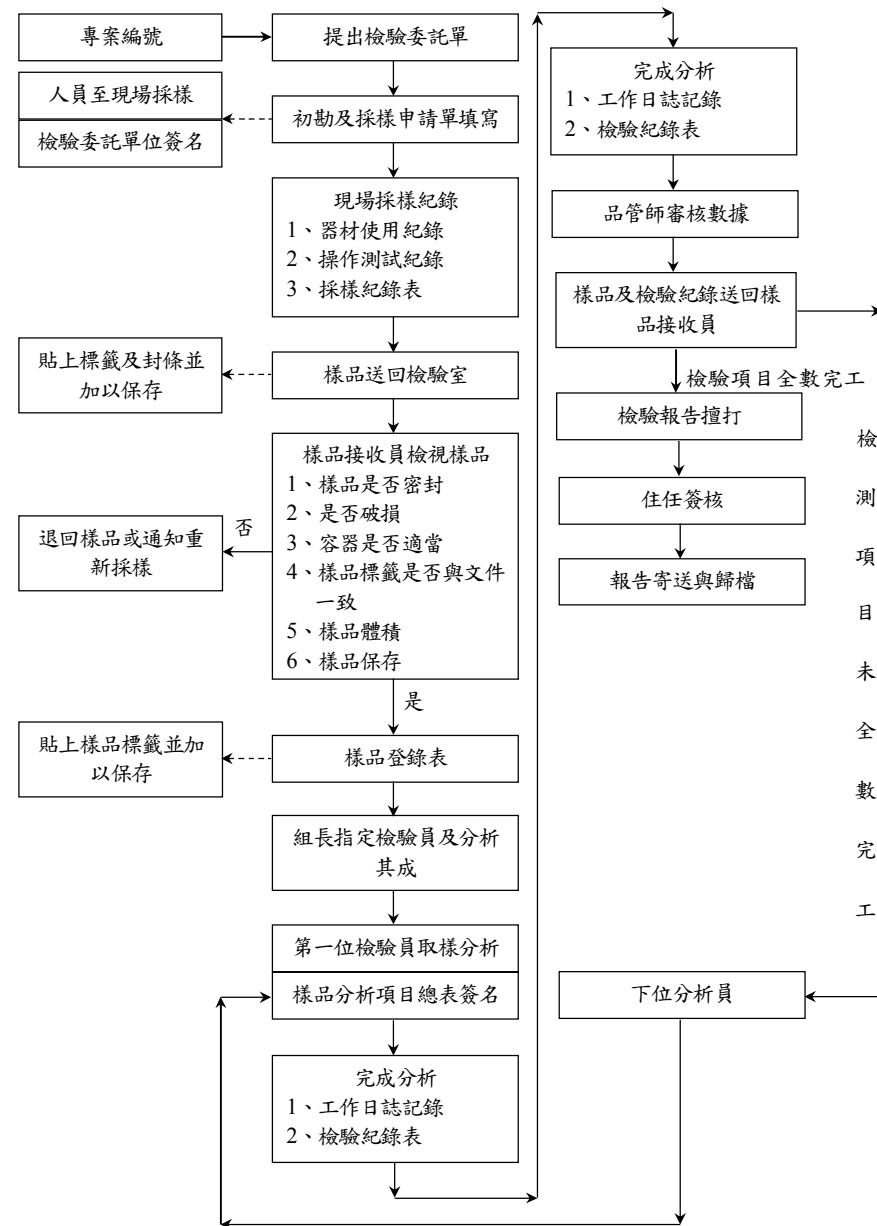


圖 7.1-1 採樣與分析配合流程圖

三、分析前準備工作

檢驗員根據工作分配表得知所分析之項目及樣品之編號後，應先做以下之準備工作。

- (一)將要分析之樣品，由冰箱取出，放置至室溫後，再取樣分析。
- (二)使用經校正過合格且清洗乾淨之移液管、定量瓶，以增加分析結果之準確性。
- (三)使用之儀器需暖機者，先開機。
- (四)儀器校正用溶液，亦應取出放置室溫再取用。

四、樣品分析

檢驗員依據 SOP 所述之流程從事一般樣品及品管樣品之分析，並將數據記錄於個人工作紀錄本上。分析過程中若有配製試劑、使用儀器時，參照藥品儀器及設備管理記錄於各種紀錄本。對 SOP 之內容若疑問，應向檢驗組長報告，尋求解決之方法。

第八章 數據演算與驗證及報告

8.1 檢驗分配

樣品經樣品管理員收樣並完成登錄後，樣品管理員即將分析申請單交予分析主管，根據內部作業狀況排定檢驗員，檢驗日程及數據查核者，並通知各指定檢驗員。

8.2 取樣分析

檢驗員經指定工作日分析時，先至樣品管理員登記，樣品管理員確認後，至樣品儲存處領取樣品，交予檢驗員分析，檢驗員依樣品分析流程進行檢驗，所得之數據須詳實登載於個人工作日誌中，工作日誌撰寫內容依(1)操作流程、(2)藥品配製、(3)分析結果、(4)數據計算、(5)研究討論。分別登載，並將樣品申請號碼及分析項目加註於標題。同時將分析數據及結果詳填於各分析項目之分析記錄表內。

8.3 數據管理

本檢驗室均發給各檢驗員個人專屬工作日誌，並編有不同號碼，隨時紀錄實驗上有關之參數。這些參數包括樣品編號、分析項目、分析日期、分析方法、使用儀器及測定參數等。

其中測定參數包括吸光值、波長、試劑濃度、天平讀值、滴定管讀值、標定濃度、空白值、取樣體積、稀釋倍數、標準溶液配製流程等均需詳細記錄，如有列印出來之檢量線、吸光值或層析圖等亦應黏貼於工作日誌上。原始數據紀錄愈詳細愈能提供更多資訊以作為下次分析上之參考，或作為檢討實驗誤差之依據。本實驗室之工作日誌目前均由個人自行保管，當檢驗完成需要立即將此紀錄簿呈交主管查核，品保／品管負責人可不定時抽查，並簽名以示督導之實。

8.4 檢驗結果表示

一、單位

通常根據環保署公告之排放標準濃度單位來表示檢驗結果。若濃度物理或化學是以 ppm 或 mg/L 表示之。

二、位數

報告數據時，應使用有效數字法表示之，即數據的最後一數字為不確定，其餘之每一數字均為確定，舉例言之，分析結果 "10.7 mg/L" 意指 "10" 部份為絕對確定，"7" 部份可能為 "6"，"8" 甚至 "5"、"9"，有效數字之決定，端視分析工作之準確度或精密度。

本實驗室所有之採樣及分析紀錄表，皆有範例可依循，參考準則例如：

(一)溫度取至小數點後一位。

(二)大氣壓力取至整數位毫米汞柱。

(三)儀器顯示板顯示位數。其餘各項詳見各表格位數範本。

8.5 數據處理及確認

檢驗員完成分析後，剩餘樣品交回樣品管理員，將結果及填寫之工作日誌頁碼回填至樣品總登錄上，並由指定查核者校對分析結果及數據計算是否正確無誤，確認無誤後，檢驗員將工作日誌連同檢驗記錄一併交予其他組員審核，工作日誌每週由主辦審查撰寫情況。

8.6 報告撰寫及檔案管理保存

組長審核採樣記錄及檢驗記錄無誤後，將各項數據，結果整合詳填於檢驗記錄表上，交由打字員打字，打字員打字完成後，交予品管員做最後查核，品管員可抽查工作日誌及檢驗記錄表，認定完全無誤後，送交主任覆核、簽名，而後將完整之檢測報告送達委託人。

整份報告完成後，除了將檔案資料存於電腦磁碟片以外，另外製作相同的一份檢測報告存檔，存檔三個月後，封箱保存五年。

第九章 內部品質管制檢查及頻率

9.1 重複分析

重複分析之目的在確定操作之再現性（精密度）及可靠性，其管制圖表建立方式如下：

一、重覆樣品之測定值應為正之樣品，於每批次樣品檢驗時，同時執行重覆樣品之檢驗，其測定值應登錄於管制樣品記錄表。

二、重覆樣品之測定值，依下式計算其差異百分比 R：

$$R = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \times 100\%。$$

X_1, X_2 為同一樣品作重覆做兩次時，所得之測定值

三、累積 15 個 R 值，計算其平均值 $\bar{R}$ 。

四、依下式分別計算警告上限值（UWL）、管制上限值（UCL）、以及管制下限值（LCL）：

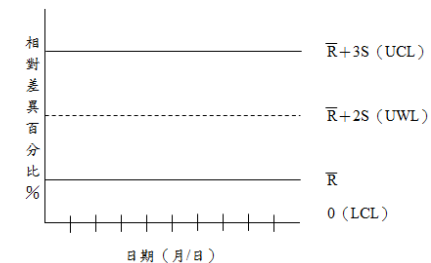
$$UWL = \bar{R} + 2S$$

$$UCL = \bar{R} + 3S$$

$$LCL = 0$$

五、審查步驟二所使用之 R 值，若有大於 UCL 者，應加以剔除，並重新依步驟三及四，計算 UWL、UCL、LCL。

六、依下圖建立重覆分析管制圖。



七、重覆分析管制圖每年應重新建立，使用前一年至少 15 個重覆樣品之相對差異值，依前述步驟，建立新管制圖表。另視需要可將重複分析樣品依濃度劃歸為數個濃度管制範圍，並分別建立管制圖表。

9.2 添加分析

添加標準品分析之目的在於確認樣品中有無基質干擾或所用之分析是否適當，本檢驗室添加標準品樣品乃取原樣品分析值之 1~5 倍，其管制圖表建立方式如下：

一、每批次樣品檢驗時，同時執行添加標準品樣品檢驗，其測定值應登錄於管制樣品記錄表。

二、依下式計算回收率

$$P\% = (M-B)/T \times 100\%$$

T＝目標值，即添加於樣品中之標準液之分析成分總量。

M＝添加於樣品中之標準品之測定總量。

B＝樣品實測總量。

三、累積 15 個添加標準品之回收率，由品管員計算其平均值 $\bar{P}$ 。

四、依下式計算標準偏差 S：

$$S = \sqrt{\sum (P - \bar{P})^2 / (N - 1)}$$

P＝回收率個別測定值。

$\bar{P}$ ＝回收率測定值之平均值。

N＝測定值數目。

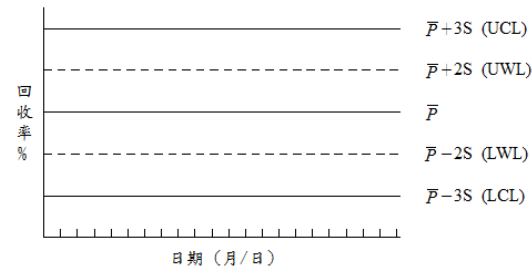
五、依下式分別計算警告上限值（UWL）、警告下限值（LWL）、管制上限值（LUL）以及管制下限值（LCL）。

$$UWL = \bar{P} + 2SD \quad UCL = \bar{P} + 3SD$$

$$LWL = \bar{P} - 2SD \quad LCL = \bar{P} - 3SD$$

六、審查步驟二所累積之回收率，若大於 UCL 或小於 LCL 限值應加以剔除，並再累積不足數，重新依步驟四及五，計算 UWL、LWL、UCL 及 LCL。

七、依下圖建立品質管制圖



八、添加標準品分析管制圖每年應重新建立使用前一年至少 15 個添加標準品之回收率，依前述步驟，建立新管制圖表。

9.3 品管樣品分析

日常進行實際樣品分析前需先核算品管樣品總數，表 9.3-1 是以本檢驗室品管樣品代碼及以比色法檢驗為例，目前若以檢驗方法並未特殊品管要求時，則以每批次(10 個樣品)執行空白、查核、重覆及添加樣品分析。

以一批次 10 個樣品為例，檢量線一般包括實驗室空白及 4 種不同濃度之標準液，方法偵測極限樣品每年必須測定一次以上，實驗室空白每次均需測定，查核樣品、添加標準樣品及重覆分析為每批次分析一次。

表 9.3-1 品管樣品總數核算（比色法）

品 管 要 求	頻 率	分 析 數 目
檢量線	每 次	BLK、STD1、STD2、STD3、STD4、STD5
方法偵測極限樣品	每 年	MDL1、MDL2、MDL3、MDL4、MDL5、MDL6、MDL7
實驗室空白	每批次	BLK
查核樣品	每批次	RS
實際樣品	每批次	1、2、3、4、5、6、7、8、9、10
重覆分析	每批次	DUP
添加標準樣品	每批次	SPK

9.4 標準參考樣品分析

查核樣品分析之目的主要在長期觀察檢驗室對各分析方法檢測之穩定性，包括儀器校正程序、人員分析技術及對實際樣品分析值之確認，可由購買經確認濃度之樣品或自行由資深人員配製已知適當濃度之樣品，本檢驗室大部分是自行配製反應強度約為檢量線中間樣品充當之，於每批次實際樣品分析時共同分析，並建立管制圖表來瞭解分析穩定性，管制圖表建立如下：

一、分析員每批次樣品檢驗時，應同時執行查核樣品之檢驗，其測定值應登錄於品管樣品檢驗記錄表。

二、累積 15 個品管樣品之測定值，由品管員計算其平均值 $\bar{X}$ 。

三、依下式計算標準偏差 S：

$$S = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / N - 1}$$

X = 查核樣品個別測定值。

$\bar{X}$ = 查核樣品測定值之平均值。

N = 測定值數目。

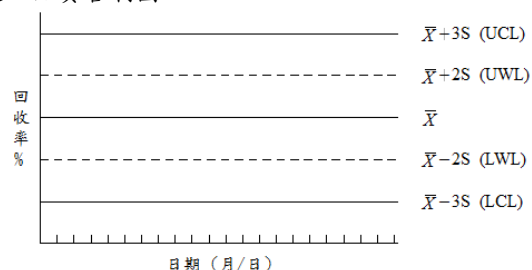
四、依下式分別計算警告上限值 (UWL)、警告下限值 (LWL)、管制下限值 (UCL) 以及管制下限值 (LCL)。

$$UWL = \bar{X} + 2S \quad UCL = \bar{X} + 3S。$$

$$LWL = \bar{X} - 2S \quad LCL = \bar{X} - 3S。$$

五、審查步驟二所累積之測值，若大於 UCL 或小於 LCL 限值應加以剔除，並再累積不足數，重新依步驟三及四，計算 UWL、LWL、UCL 及 LCL。

六、依下圖建立品質管制圖



七、查核樣品管制圖每年應重新建立，使用前一年至少 15 個查核樣品之回收率，依前述步驟，建立新管制圖表。

9.5 管制圖或設定之數據品質目標

檢測作業品質保證計畫主要目的是為確保檢測數據之品質要求，因此數據品質目標之建立可確保計畫之正確性及可信賴度。在分析檢驗室內，品保作業包括用來監視所發展而產生有效數據的整個檢驗過程(包括樣品採集、分析、品管等)之所有活動，以保證整體過程妥為實施且有效產生所需品質，確保檢測數據的準確度、精密度、完整性、代表性及比較性等五項數據品質指標，滿足及保障委方品質要求。

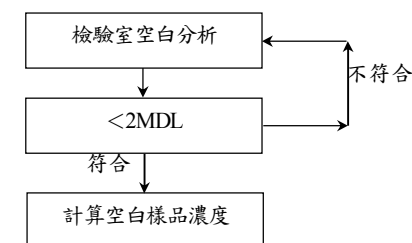
9.6 空白分析

空白樣品是一種為監視檢測過程中是否會導入人為污染而設計的人造樣品。以溶液樣品為例，試劑水即可用來做為樣品的空白基質。以固體樣品而言，因沒有一個能適合所有基質的空白樣品，較不常使用。

常見之空白值為空白分析或實驗室空白或稱試劑空白樣品。主要是檢測樣品在前處理及分析過程中是否受到污染。實驗室空白樣品係以試劑水為樣品，經過與待測樣品相同之前處理及分析步驟檢驗所得之值為實驗室空白值，有關空白分析品管措施如下：

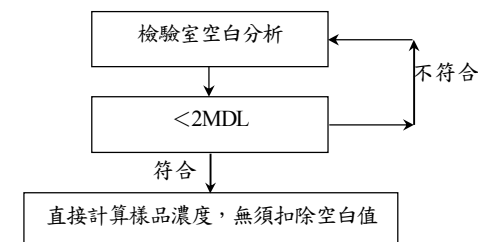
- 一、本檢驗室品管要求每次需進行實驗空白分析。
- 二、實驗室空白值品管範圍如下：

(一) 滴定法



註：重新分析若情況一樣，則由品管師召開品管小組檢討會。

(二) 其他方法



9.7 校正標準及確認

儀器設備是分析檢驗中不可或缺的工具，檢驗結果的準確性，往往與儀器設備是否妥當的校正、使用及維護等有關，檢驗室必須確保各項儀器設備與其軟體正常運作及能達到所要求之精密度與準確度及相關之檢測規範，以執行檢測工作。為維護檢驗室具備正確執行檢測業務之能力，並確保日常運作之順暢及達到所要求之精密度與準確度等，所需之儀器設備與軟體應定期保養、維修及校正。

第十章 績效查核與系統查核

本計畫內部稽核作業主要分有系統查核、記錄查核、口頭查核、現場操作確認、樣品績效查核及現場採樣稽核等。在一般作業中，分析查核屬例行性的品管作業，因此不論是例行性檢驗或計畫性工作，都須遵守此查核工作。至於其它各項查核，將配合計畫性的查核，可做項目的調整與安排。同時為確保數據之可靠性，將進行內部系統查核，至於外部系統查核工作，將配合環保署委託學者專家到各檢測機構查核。執行方法如以下各節說明：

10.1 系統查核

一、系統稽核

檢驗室每年執行一次依照環境檢驗所公告之自行評鑑查核項目進行稽核，系統稽核時間預定在每年的 7~9 月。

二、記錄查核

所有紀錄均應列入查核，記錄查核區分為經常性及週期性兩類。

(一)經常性查核：檢測人員分析完成後，其工作日誌及檢驗記錄表等相關表冊，由品管員審核。現場採樣人員之現場數據記錄、儀器使用及校正記錄等，在完成採樣後，交由採樣技術主管審核。檢驗室主任及品管員需抽驗相關記錄表冊。

(二)週期性查核：品管員將所有批次報告歸檔，並抽取部分檢驗報告執行內部查核，將查核記錄與「檢驗室月查核記錄表」；檢驗室主任、報告簽署人及品管員負責執行每季之查核工作，查核內容主要為檢驗室之品質系統，並須將查核結果記錄於「檢驗室季查核記錄表」；若內部查核結果有需要進行檢討及修正時，由品管員將查核缺失記錄於「檢驗室系統查核缺失檢討修正記錄表」以利力後續追蹤。

三、口頭查核

檢驗室主任、報告簽署人、技術主管及品管員必須不定時對檢驗室人員作口頭查核、討論分析過程、步驟及數據取得之各項細節，以加強分析數據之正確性。

四、現場操作確認

當記錄查核及口頭查核仍有疑義時，由品管人員負責安排檢測人員及相關人員進行現場操作確認。

五、樣品績效查核

檢驗室每年使用外購查核樣品或由品管員負責樣品配製，交由檢驗員分析，或以一般樣品檢測作業流程於檢驗員不知情下進行分析。

六、現場採樣稽核

檢驗室採不定期之方式，由檢驗室主任、報告簽署人、品管員或採樣技術主管逕至採樣現場稽核，並將查核結果記錄於現場採樣查核表中。

10.2 績效查核

一、績效查核樣品之來源，包括由品管員自行配製之查核樣品，購買已經證實濃度之查核樣品、環檢所或環境檢測(驗)機構許可管理工作秘書處所配製之績效評鑑盲樣。各查核樣品檢驗結果之回收率需符合檢驗室所訂定該項目之管制上下限，或各查核單位所規定之管制值。此查核工作之結果需彙整於人員績效查核記錄表及考核表，以供檢驗室主任或報告簽署人對於內部人員之檢測工作精密度及準確度之評估及修正。

二、檢驗室內部自行配製之查核溶液，由品管員填寫績效查核溶液配製記錄表。各式查核樣品需先於績效評鑑記錄表上，登錄其來源及原始編號後，再交由採樣員或分析員進行測試。

三、對於無法購得或配製績效評估樣品之檢測項目或採樣操作，品管員或技術主管可以其他方式(如與其他資深人員之分析數據比對)進行考核。

四、品管員應建立個人訓練記錄檔案，內容包括人員之學經歷、訓練記錄、考核記錄、心得報告等資料。

第十一章 預防性維護

為了保證儀器設備能長期正常使用，一套有效的預防性維護程序規劃，可以提高監測設備之精確度。

依據廠商提供之服務手冊及品質管制計劃之規定，訂定名稱、測試項目、測試頻率、一般程序或注意事項及備註，除每工作日校正及維護由當日檢驗室巡查人員另有責任區域負責人每週維護，其餘均由各該儀器保管負責人按期確實測試，並將各測試結果，詳實紀錄在各校正及維護紀錄本上，以確保儀器正常使用，紀錄本由品管負責人定期審查，以保證其符合各校正及維護程序需要。

第十二章 評估數據品質方法

本計畫之檢測數據品質目標評估方式說明如右：各批次樣品分析數據品質目標之評估主要係以「樣品重覆分析或(重覆樣品添加分析)之差異百分比」來評估其精密性，以「查核樣品分析回收率」與「樣品添加分析回收率」來評估其準確性，並以「有效分析數據之百分比」來評估其完整性。各梯次樣品分析之數據品質目標評估，即以該梯次樣品分析之各項品質分析結果，以及樣品分析之有效數據達成率，與本計畫先前對於各檢測數據所訂定之數據品質目標相比較，以檢視確認各項目標是否符合本計畫所訂定之品質目標的規範。現就各項品質目標說明於下：

一、精密性

以樣品重覆分析值之再現性，即相對差異百分比作為依據，由管制圖作為精確性判斷，重覆樣品分析之目的主要能瞭解檢驗室對各分析方法檢測之穩定性，包括儀器操作條件、人員分析技術及實際樣品分析值之確認，在每批次分析時，檢驗員對其中某一樣品配製等量之待測物，以相同操作條件及程序，同時進行分析，並建立管制圖表來瞭解分析穩定性。

重覆樣品之回收率測定值，依下式計算其相對差異百分比 RPD(%)：

$$RPD(\%) = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2} \times 100\%。$$

X_1 、 X_2 為同一樣品重覆做兩次時，所得之濃度測定值。

二、準確性

以查核樣品分析值與配製值比較，由管制圖作為準確性判斷，查核樣品分析之目的主要能長期觀察檢驗室對各分析方法檢測之正確性，包括儀器校正程序、人員分析技術及對實際樣品分析值之確認，可由購買經確認濃度之樣品或自行由資深人員配製已知適當濃度之樣品來查核，本實驗室大部分是自行配製反應強度約為檢量線最高濃度 80% 之濃度樣品充當之，於每批次實際樣品分析時共同分析，並建立管制圖表來瞭解分析正確性。

(一)查核樣品回收率計算如下：

$$\text{回收率}(\%) = (\text{測試值}/\text{配製值或標準值}) \times 100\%。$$

(二)添加標準品回收率計算如下：

$$\text{回收率}(\%) = (\text{測試濃度值} - \text{樣品濃度值}) / \text{添加濃度} \times 100\%。$$

三、完整性

實際得到的檢驗數據的數目與品質人員確認可接受數據的數目之比較。數據的完整性可用百分比表示，其計算公式為：

$$\text{完整性百分比} = \frac{24\text{小時} - \text{無效小時紀錄值}}{24\text{小時}} \times 100\%。$$

四、方法偵測極限

偵測極限是一個以濃度(或量)為表示單位的數字，它的定義為某待測元(或成份)能夠被分析人員量測出之最低濃度，此最低濃度在統計學上必須和空白樣品(即基質)有顯著不同。

根據下式計算出此七組分析值之標準偏差，三倍標準偏差即為方法偵測極限值。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n Xi^2 - (\sum_{i=1}^n Xi)^2 / n}{N - 1}}。$$

Xi = 分析值。

N = 分析次數 = 7。

偵測極限，根據統計學定義即七次測定可信度為 99% 之 Student's value 為 3。

第十三章 矯正措施之依據及步驟

13.1 異常判斷及處理程序

本計畫針對不同檢測項目訂定品保目標。檢測分析結果如超過本規劃書所訂定之標準，應進行數據有效性確認工作，由品管人員與檢驗室主任負責判別監測數據是否因人為疏失、儀器故障、儀器漂移等因素而造成異常，並填寫矯正措施記錄表(表 13.1-1)，及研擬改善措施。

13.2 改正措施流程

在檢測儀器的操作過程中，可能遭遇到無法預期的問題時，必須要立即處理以確保數據品質，可能的問題包括設備故障、程序上的缺失及其它來源。因此必須採取改善措施來解決問題，其程序流程如圖 13.2-1。

在環境檢測過程中可能遭遇各種問題非常多且複雜，故無法專對某一問題提出特定之改善措施。以下就改善措施之一般原則問題進行說明。

一、確認可能造成數據品質不良之問題原因是改善措施的第一步。在一般環境監測工作的操作、採樣、實驗室分析及數據處理時，遭遇到問題或故障時，採樣人員及數據處理人員是發現問題並採取行動的最佳人選。因此，採樣人員應該瞭解並負責在問題發生初期時找出問題，並開始採取改善措施。

二、有良好的訓練和經驗，可協助即時發現問題。因此儀器操作人員應具有充份的經驗，並經適當訓練和通盤瞭解正常操作狀況。有經驗及受良好訓練的操作人員可以檢查出微小的變化、偏移或故障，並即時加以修復，以免造成重大的故障發生。

三、計畫之品保人員亦應同時負起發現問題與採取行動之責任。品保人員應定期觀察監測儀器及檢查數據記錄，以判定是否有任何儀器或程序問題。

13.3 矯正措施負責人

一、品管員須將矯正措施之執行內容，如異常原因、擬定之解決方案、執行結果及追蹤等，記錄於矯正措施記錄表或系統查核缺失檢討修正記錄表，並於品保品管會議時提出供其他檢測人員參考。檢驗室主任或報告簽署人則需監控與追蹤矯正措施之執行。

二、檢驗室主任或報告簽署人應對矯正措施未完成改善前，可能會影響檢驗品質之項目，停止該項檢驗報告發出之裁示，直至矯正措施經確認已獲改善時，再行出具報告。

13.4 矯正措施執行

改善措施應立即執行以避免問題點持續發生，而影響工作執行之成果。然而，所選取之措施必須適切與完整，足以完全解決問題。應儘量避免不適宜、執行不當或只能解決部份問題之修正措施。

發現問題的人員經常面臨做正確的抉擇，決定採取正確的改善措施並執行改善工作，若發現問題的人員對改善措施有疑問，應請教品管人員或實驗室主任，而不應擅做主張。實驗室主任將負責改善措施的執行並告知計畫承辦單位。

表 13.1-1 矯正措施紀錄表

表單編號：	TAB-QC-022
啟用日期：	101.09.28
版次：	1.1

中央科技顧問有限公司

矯正措施紀錄表

提報人員：	提報日期：
分析項目：	分析日期：
樣品編號：	工作日誌編號：
參與人員：	
品質異常原因說明：	
執行人員/日期：_____	
擬定之解決方案：	
執行人員/日期：_____	
執行結果：	
執行人員/日期：_____	
追蹤檢討：	
確認人員/日期：_____	

檢驗室主任：_____ 品管員：_____

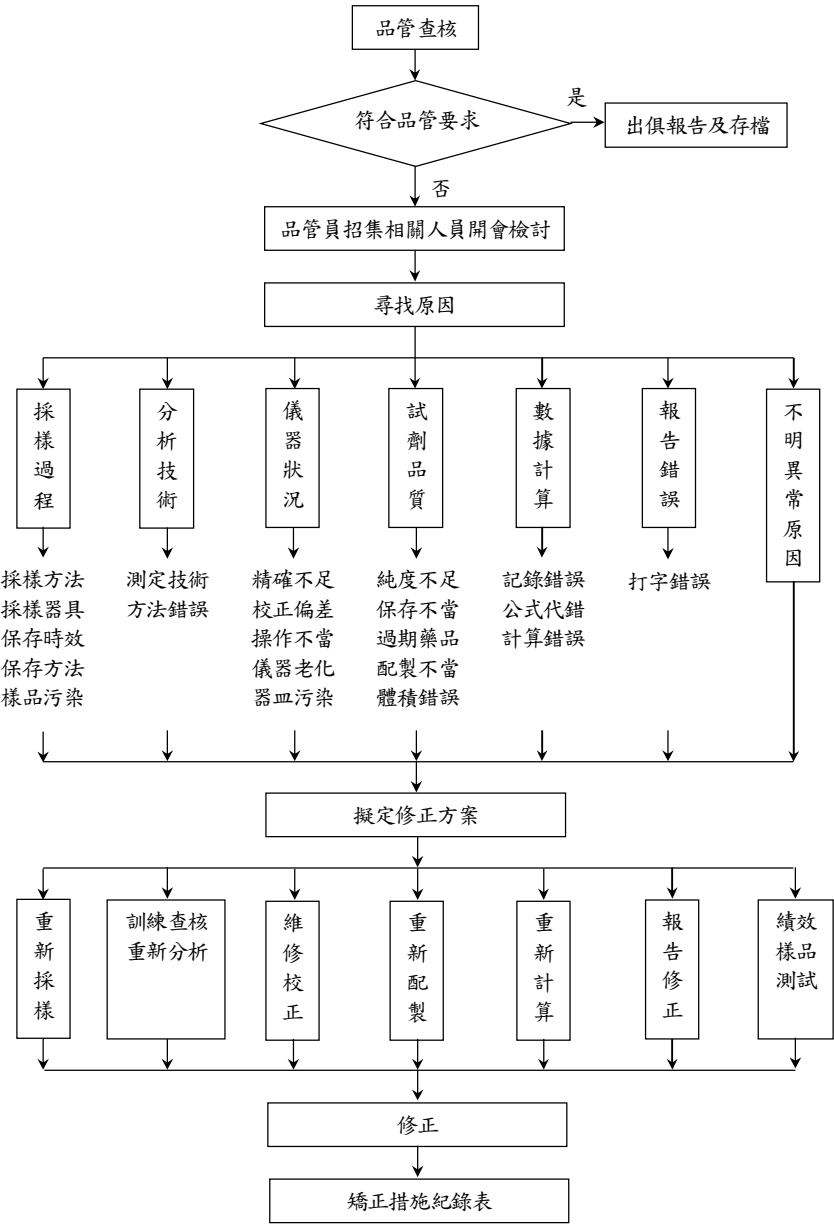


圖 13.2-1 數據異常追蹤處理流程

13.5 矯正措施追蹤

改正措施執行後應該加以追蹤執行情形，以確保問題已經妥善解決。追蹤可包括品質管制檢查以及品質保證查核等。若相同問題屢次出現，則應該增加品質保證檢查及功能查核次數，直到問題解決或程序受到控制後，再恢復原狀。若問題較大或較複雜時，必須執行系統查核以判定問題所在及採取最佳改善措施。

第十四章 品保報告之提出

14.1 品保規劃書之修改

依實驗室認證項目定時複查，修改品保要項。

14.2 品保執行及改正措施

品保報告將於每月執行完畢時之每月報告中提出。

14.3 績效查核及系統查核之結果

一、內部稽核若發現缺失時，需將查核缺失內容記錄於系統查核缺失檢討修正結果表中，並與相關人員進行檢討及擬定修正措施。若發現重大缺失足以影響檢測結果時，依第十三章矯正措施規定辦理矯正，必要時需召開品保品管會議進行檢討修正。

二、修正措施或矯正措施之執行情形，由品管員負責記錄其結果及追蹤複查等事項。

三、稽核所發現之缺失影響檢測結果的正確性時，若檢測報告已送交客戶，則以書面方式通知委託之客戶要求寄回原報告，進行報告修正或註銷。修正後之報告、原報告及矯正措施情形需予以建檔備查。

14.4 五項數據指標及方法偵測極限之定期評估

每月品保報告其內容包括計畫執行中所有品管及品保數據(準確度、精確度及完整性)和預期之數據品質目標比較。

14.5 品保有關訓練

一、為了解採樣人員對於採樣現場操作熟悉度及品管要求，由檢驗室主任、報告簽署人、品管員、採樣技術主管或檢驗室主任指定之資深採樣員，於年度內不定期至採樣現場就其採樣技能進行術科考核。

二、檢驗室人員職務異動或其所負責之採樣或分析需增加考核項目時，在此種狀況下，檢驗室人員應依新進人員訓練及考核之方式，進行各項目之專業訓練及考評。

三、為了解檢測人員對於檢測方法操作熟悉度及品管要求，品管員每年至少一次以績效查核樣品測試分析員或採樣員之檢測能力，對於不經常執行檢測之項目，品管員應於該檢測人員執行檢測前以績效查核樣品測試其檢測能力。

14.6 轉包案件報告數據品質評估

一、委外單位提供書面或電子資料形式之檢驗報告須附上檢驗紀錄表，其內容除樣品濃度外，還須包括相關的品管資料(如：檢量線製備、空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析、添加樣品分析及檢量線查核等)，以利於品管數據查核。

二、委外報告之數據須經檢驗室主任、報告簽署人或品管員審核，並將審核結果記錄於轉包報告檢核表，若檢核結果符合，則將數據回填於分析總表內；反之，則退回委外檢測單位。

三、委外檢測報告原件必須和正式報告一併建檔保存。

14.7 品保報告書之撰寫

本品保規劃書之修訂由檢驗室主任負責，並將修訂內容通告本計畫相關人員。每月品管報告將由品保負責人負責撰寫。

第十五章 監測作業防災計畫

一、目的與適用範圍

(一)目的

本計畫係依據公共危險物品及可燃性高壓氣體設標準暨安全管理辦法(以下簡稱管理辦法)第四十七條，明定製造、分裝、儲存或處理公共危險物品之數量達管制量三十倍以上之場所，應由管理權人選任危險物品保安監督人製定消防防災計畫，報請當地消防機關核備，並依該計畫執行危險品保安監督相關業務，以達預防火災及保障人命安全、減輕災害為目的。

(二)適用範圍

1.在本場所居住、服務、工作、施工及出入之所有人員都必須遵守本計畫。

2.受託執行本計畫之所有人員。

二、管理權人之業務及職責

(一)選任保安監督人，使其正當公正地執行各項保安監督業務。

(二)指導監督保安監督人業務之推動。

(三)申報消防防災計畫書，且其變更時亦同。

(四)監督消防安全設備檢修與維護之實施。

(五)保安監督人製定或變更消防防災計畫時，提供相關必要之指示。

(六)申報保安監督人之遴用及解任。

三、保安監督人之業務及職責

(一)消防防災計畫之製作、檢討及變更。

(二)搬運、製程、儲存及處理作業之指導及監督。

(三)製造、儲存、處理場所用火、用電之監督管理。

(四)場所施工安全之監督。

(五)電器電器配線、電器、機械等用電、用火設備之安全監督管理。

(六)消防安全設備檢修、維護之實施及監督。

- (七)通報、滅火、避難訓練之實施。
- (八)對管理權人提出建議、請示及其他相關協調聯絡事項。
- (九)防火避難設施自主檢查及管理。
- (十)防止縱火之預防措施。
- (十一)發現設施異常之處置。
- (十二)火災等災害發生時之緊急變處置，以及與消防單位之通報連繫。
- (十三)其他防災上必要之事項。

四、向消防機關聯絡報告

- (一)消防防災計畫製作或變更完成後，應於十五日內依附件 1 向當地消防機關提報。
- (二)保安監督人遴用或解任後時，應於十五日內依附件 2 向當地消防機關提報。
- (三)實施通報、滅火、避難訓練時，應於七日內填註附件 3 向當地消防機關提報，並報告其結果
- (四)消防安全設備檢修結果報告之處置及保存。
- (五)遇有增建、改建、修建等施工時，應另訂定施工中消防防災計畫，並於開工前報消防機關核備。

五、場所安全管理對策

(一)搬運安全

- 1.廠區間之原料、成品或半成品之搬運機具、車輛，應有明顯「危險」警告之標示，且搬運過程應遮蔽嚴密。
- 2.搬運人員在場所內應禁煙，且工作服與裝卸工具不得沾有火藥。
- 3.搬運時，車行速度應平穩，保持在 10 公里以下。
- 4.廠區道路應平整無坑洞，以及避免急轉彎或陡坡之路段。
- 5.裝卸時應輕裝、輕卸、嚴禁碰撞、摩擦、拋擲、或劇烈震動。
- 6.裝載原料、成品或半成品不得超過車體之高度。

(二)製程安全

1.預防措施

- (1)溶劑以管路輸送，應避免外洩且作業環境溶劑濃度應低於法令規定之濃度。
- (2)作業場所加強局部排氣設備功能。
- (3)原料、半成品、成品應分別置放，保持作業空間通暢。
- (4)有效監督用火、用電之管理，並防止靜電及摩擦產生火花。
- (5)強化消防教育訓練，提升消防觀念。

2.危害控制

- (1)管路洩漏應立即修護及處理洩漏物。
- (2)落實生產設備一級保養及日常點檢，防止靜電產生。
- (3)定期點檢消防相關設施。
- (4)強化緊急應變處理能力。
- (5)落實教育訓練並選用防爆設備。

(三)處理作業

(四)儲存場所安全

- 1.製造原料、半成品、成品必須根據不同性質分類存放，溶劑採用儲槽存放及管路輸送。
- 2.製造原料、半成品、成品外觀須有明顯標示，包括原料名稱、製造日期、及數量(重量)。
- 3.保持作業環境通風及適當走道照明。
- 4.嚴禁在倉庫之整潔，不得堆放其它非經許可之物品。
- 5.保持倉庫之整潔，不得堆放其它非經許可之物品。
- 6.庫內照明應採用防爆照明燈，外部周圍不得堆放可燃物。

(五)危險性機械及設備之運轉及操作要領

- 1.所使用有機溶劑均屬於揮發性及易燃液體，因此於操作時個人需配戴相關防護具，以維護個人健康。

2.現場動火作業需經相關人員確認完成後使可執行動火作業(儘可能移至安全地帶作業)。

3.鍋爐、壓力容器依照操作說明書操作。

4.製造設備或溶劑儲槽均需防爆設備且需接地以防靜電產生。

(六)安全維護設施外觀檢查及性能檢查

有關安全維護設施外觀檢查及性能檢查，參考第六項「廠區消防安全設備及其它設施檢查與維修」。

(七)用火、用電之監督管理

1.用火設備之注意事項

- (1)使用火之設備其周圍均以斷熱材料或不燃材料建構。
- (2)確保用火設備之安全維護。
- (3)防止物體掉落及設備。
- (4)使用正確之燃料，注意勿隨意更換。
- (5)有發生異常燃燒之虞者，應裝設防止異常燃燒之安全裝置。
- (6)燃料箱、配管、容器等應防止傾覆或撞擊。

2.用電設備之注意事項

- (1)電燈、電阻器等有發熱部之設備，應檢查有無過熱之虞。
- (2)檢查電線包覆有無損傷、充電部有無露出等可能造成漏電或短路之現象。
- (3)開關、插頭等有無因接觸不良而發熱或短路之現象。
- (4)使用多孔插頭座，有無超過配線容許電流量，保險絲有無使用鐵絲等不當物品代替。
- (5)塑膠電線有無電用釘子固定使用。
- (6)防止場所靜電之發生。

六、場所施工安全對策

(一)雙方之負責人事先應協商設置「場所施工安全協商會」，確立場所整體的安全管理對策，然後依據協議推展防災管理體制。

(二)為確保雙方面之連絡體制，施工安全協商會議應定期舉行，對於施工之進行狀況、防災對策、教育訓練等之實施，隨時檢討改進。

(三)施工部分之保安監督人對於該施工現場之作業人員，應嚴格要求其遵守施工安全管理事項。

(四)施工中其消防安全設備仍非維持有效狀態不可，若因施工之原因，不得已必須停用時，應依施工內容，採取必要之代替措施。

(五)施工場所因器材機械等設備搬入，極易雜亂，必須整理清掃，隨時保持避難通道之暢通，採取防止施工中起火之對策。

(六)在施工現場或明顯之處所，應分別將災害發生時之通報聯絡處所、電話號碼、處理火氣之滅火準備、吸煙管理等作業人員一般遵守事項揭示週知。

(七)施工現場與使用現場應做防火區劃。

(八)因施工而對走廊、通道、樓梯等構成妨礙者，應設置替代道路。

七、員工危險物品安全管理教育訓練

員工危險物品安全管理教育訓練依其性質可分為職前講習、長年訓練、技能訓練等三項，有關實施要項如下：

- (一)職前講習：新進員工需經一天至一週之職前講習。內容包括：操作技術訓練、安全衛生訓練、防護器具使用訓練、裝卸作業安全訓練、消防設備系統及監測系統操作訓練等課程。
- (二)自衛消防編組訓練：為使工廠員工保持危險事故之處理能力，應定期辦理自衛消防編組訓練，每次不得少於四小時，並事先通報當地消防機關。
- (三)技能訓練：各工廠應是其工作性質及生產技術，訓練員工應具備之技能與安全常識，其內容包括：機器故障排除技能、化學原料反映之危險性常識、特種化學物質或毒性化學物質之處理技術等訓練。

八、洩漏、爆炸等意外事故之應變措施

(一)洩漏時之應變措施

- 1.人命救助第一優先。

- 2.有爆炸危險時，其警戒範圍盡量擴大，並禁止非救災人員進入警戒區內。
- 3.若係瓦斯或有毒氣體洩漏，必須透過各種廣播、傳播媒體對下風居民進行勸告儘速避難。
- 4.指導避難之同時，並告知關閉使用中之電器及火源。
- 5.面積廣闊時，應集中一方面進行搶救。
- 6.隨時注意風向變化，注意搶救隊員安全，最好以輪流方式，避免過度疲累。
- 7.搶救若需耗費長時間，應準備應急之醫療與飲用食品。

(二)爆炸(燃燒)的應變要領：

- 1.建築物與危險物品同時發生火災時，採取守勢的防禦行動。
- 2.阻止蔓延應比熄滅火災行動優先。
- 3.阻止蔓延行動，應先將未燃容器(槽、鋼瓶、桶)予以冷卻及搬運危險物品至安全地帶。
- 4.先確定火場內燃燒物品的種類和性質，在採取適當的滅火手段。
- 5.基本資料在平時就應準備妥善，以謀求隨時都可以在火災現場上應用。
- 6.燃燒有毒氣體時，必須穿著空氣呼吸器具，並由上風位置進行滅火。

九、洩漏、爆炸等意外事故之應變措施

(一)洩漏時之應變措施

- 1.人命救助第一優先。
- 2.有爆炸危險時，其警戒範圍盡量擴大，並禁止非救災人員進入警戒區內。
- 3.若係瓦斯或有毒氣體洩漏，必須透過各種廣播、傳播媒體對下風居民進行勸告儘速避難。
- 4.指導避難之同時，並告知關閉使用中之電器及火源。
- 5.面積廣闊時，應集中一方面進行搶救。

- 6.隨時注意風向變化，注意搶救隊員安全，最好以輪流方式，避免過度勞累。

- 7.搶救若需耗費長時間，應準備應急之醫療與飲用食品。

(二)爆炸(燃燒)的應變要領：

- 1.建築物與危險物品同時發生火災時，採取守勢的防禦行動。
- 2.阻止蔓延應比熄滅火災行動優先。
- 3.阻止蔓延行動，應先將未燃容器(槽、鋼瓶、桶)予以冷卻及搬運危險物品至安全地帶。
- 4.先確定火場內燃燒物品的種類和性質，在採取適當的滅火手段。
- 5.基本資料在平時就應準備妥善，以謀求隨時都可以在火災現場上應用。
- 6.燃燒有毒氣體時，必須穿著空氣呼吸器具，並由上風位置進行滅火。

十、地震預防措施

- (一)感覺到地震時應及關閉火源及瓦斯。

- (二)檢查公共危險物品有無掉落，傾倒之虞。

- (三)檢查燃器設備、用火氣具有無防止掉落措施，以及燃料自動停止裝置之動作狀況。

- (四)檢查附屬在建築物之設施如廣告招牌、窗框、外幣等級陳列物品有無倒塌、掉落、鬆脫等現象。

- (五)地震時不可匆忙往外跑，尤其是在有公共危險物外漏、房屋倒塌及玻璃掉落之虞時。

- (六)由收音機、電視蒐集情報（避免使用電話佔線）

- (七)掌握人數，避難到安全處所

十一、紀錄之製作及保存

- (一)場所管理權人將消防防災計畫向消防機關申報完畢後，交由保安監督人保存妥當。

- (二)有關計畫內容，如人員、聯絡方式、訓練等內容有所異動時，必須隨時更改防災計畫內容。

(三)遇有災難時，須針對事故調查之結果，修改消防防災計畫之內容。

十二、避難逃生路線

(一)保安監督人應製作避難逃生路線圖，清楚標示各區消防安全設備位置及通往室外之避難逃生路線，張貼於從業人員及進出人員顯而易見之位置。

(二)樓梯、走廊、出入口、通道等避難路線不得放置物品。

(三)室外樓梯、直通樓梯、安全梯、特別安全梯之僅擊出入口不得設鎖。

(四)屋頂設有避難場所時，其屋頂及通往屋頂之避難路線，不得放置妨礙避難之物品。

(五)平時應保持防火門正常動作，不得放置妨礙防火門機能之物品。

(六)避難路線及滅火器、室內消防栓之周邊，應經常整理，不得放置妨礙避難逃生及滅火之物品。