國立臺灣大學工學院環境工程學研究所 碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering
College of Engineering
National Taiwan University
Master Thesis

原台灣金屬鑛業公司所屬煙道區逕流對承受水體砷污染之影響評估

The impact of surface runoff near wasted gas tunnels on the arsenic pollution of receiving waters at a contaminated abandoned copper mine and refinery site in Chinkuashih, Taiwan

賴允傑

Yun-Jie Lai

指導教授: 吳先琪 博士

Advisor: Shian-Chee Wu, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月 July 2013

國立臺灣大學碩士學位論文 口試委員會審定書

原台灣金屬鑛業公司所屬煙道區逕流對承受水體 砷污染之影響評估

The impact of surface runoff near wasted gas tunnels on the arsenic pollution of receiving waters at a contaminated abandoned copper mine and refinery site in Chinkuashih, Taiwan

本論文係賴允傑君(學號 P99541202)在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文,於民國 102 年 7 月 24 日承下列考試委員審查通過及口試及格,特此證明

論文審查委員:

麦达季 题 意 爱

李達源博士 國立臺灣大學農業化學系教授

闕蓓德博士 國立臺灣大學環境工程學研究所助理教授

吳先琪博士 國立臺灣大學環境工程學研究所教授

指導教授: 天

关先琪

所長: 一般

The impact of surface runoff near wasted gas tunnels on the arsenic pollution of receiving waters at a contaminated abandoned copper mine and refinery site in Chinkuashih, Taiwan

by

Yun-Jie Lai

A Thesis Submitted to the Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of

Master of Environmental Planning and Management July 2013

Certificate of Approval

Dar-Yuan Lee, Ph.D.

Professor of the Department of Agricultural Chemistry, National Taiwan University

Pei-Te Chiueh, Ph.D.

Assistant Professor of the Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University

Shian-Chee Wu, Ph.D. (Adivisor)

Professor of the Graduate Institute of Environmental

Engineering, National Taiwan University

Len-Fu Chang, Ph.D.

Director of the Graduate Institute of Environmental

Engineering, National Taiwan University,

Taipei, Taiwan

春風化雨,師恩浩瀚,本論文得以順利完成,首要感謝恩師 吳先琪教授對學生的指導,老師日常的言行、教學上認真的態度、以及對學生真誠的關懷,點滴如甘露,也難忘老師總是願意撥空聆聽學生所提出的各種問題,耐心且深入的點出問題的關鍵,專業的學養以及堅定而精闢的見解讓學生受益良多。

文稿初成,承蒙國立臺灣大學農業化學系李達源教授及環境工程學研究所關 蓓德教授,對本論文細心審閱與斧正,在專業的領域上提供許多寶貴的意見與建 議,使本論文的內容更臻完備,謹此致上由衷謝意。

於研究的過程中,感謝關蓓德教授於地理資訊系統課程上的盡心教學及指導,讓學生得以自完全陌生而能夠熟稔的應用 GIS 於研究中。感謝臺大農化系土壤調查與整治研究室陳尊賢教授提供研究設備及空間,學弟顥嚴詳盡的解說並協助砷的序列萃取及分析作業,讓我得以如期完成實驗分析。另臺大豐富的學術研究資源則提供了深入探索研究結果的各種可能,也節省了資料蒐集的時間。

在人生的旅途上,以在職的身分回到學校念書並非是自己所預期,若非瑞昶 科技史麗芬董事長刻意的栽培以及不時的鞭策,魏裕庭學長的鼓勵與經驗分享, 劉泰銘與陳慎德學長在工作上提供各項專業諮詢及協助,以及珮嘉認真負責的執 行各項計畫工作,我想我很難有動力在三年內完成繁重的課業以及研究論文。

因為工作的關係在環工所及環境宿命與評估實驗室裡出現的時間較短,相當感謝實驗室夥伴簡鈺晴學姐、晏禎、鎮維、展鵬、俊嘉、楊格竭力提供我在學業上的各項協助,雅婷、枋霖、政達、重愷不厭其煩的帶我熟悉實驗室各項設備,宜安、其鋒協助於濕冷的天氣採集地表逕流,亦難忘與冠宇、譚喆、郭骥的互相切磋討論,以及與同為在職生的振棋聊聊在工作與學業間奔波的甘苦。

這三年間,忙碌的工作與難以兼顧的課業壓力,幸賴家人於日常生活中全力協助,內心深感歉疚與虧欠,無以彌補回報。感謝父親及岳父母平時的關懷,以 及愛妻丁禕的包容與諒解,於學位完成之際,謹以此論文獻給摯愛的家人。

多年來對於金瓜石一帶獨特的地質環境、金銅採礦冶煉之人文歷史、以及黃金稜線上雲霧縹緲宛若仙境般之美麗奇景相當著迷,亦能深刻體會瞭解金瓜石地區因觀光遊憩壓力、文化資產保存、污染物健康危害等矛盾因素所面臨的困境,身為一位環境工程師,期許自己能貢獻所學為這美麗的黃金之地有著一點貢獻。

原台灣金屬鑛業公司所屬煙道區逕流對承受水體砷污染之影響評估

賴允傑

摘要

原台灣金屬鑛業公司濂洞煉銅廠所屬三條廢煙道已於露天環境下破損棄置近 40年,且經分析確認殘存於廢煙道內之煙道碴與煙道周邊受污染土壤均含有高濃 度之砷,然該區域歷年之環境影響調查均未評估污染物可能受土壤沖蝕及地表逕 流影響下之污染情形,以及對承受水體之影響。本研究以序列萃取方式探討現場 廢煙道內及附近之土壤中砷之化學型態特徵,運用地理資訊系統軟體及通用土壤 流失公式估算區域之地表逕流量及土壤流失量,進而推估地表逕流中之砷濃度, 最後則以研究區域採集之水樣砷濃度比較承受水體影響程度推估結果。

以 Wenzel 序列萃取法分析煙道碴及受污染土壤砷濃度之結果顯示,70%以上之總砷含量均屬無定形與結晶性水合鐵鋁氧化物之結合態,3~30%為樣品表層之特異性或非特異性吸附態,殘餘態之比例僅佔1~5%。根據 BCR 序列萃取法醋酸萃取砷濃度結果顯示具移動性或潛在環境危害之砷含量最高應不超過總量之30%,並隨風化程度由低至高遞減。

廢煙道周邊地區受污染範圍約 25.8 公頃,利用地理資訊系統軟體空間分析功能及通用土壤流失公式估算每年每公頃之土壤流失量約為 95 公噸,換算污染區全區每年平均流失 2,400 噸土壤,其中 83%流入濂洞溪流域,其餘則流入濂洞煉銅廠或樂利橋集水區。經模擬推估污染區每年因土壤流失所輸出之含砷污染物總量約為 5.4 公噸,以土壤平均濃度推估地表逕流中砷濃度平均值最高約為 3.11 mg/L,與所屬集水區內未受污染之地表逕流匯流後會增加承受水體砷濃度 1.28 mg/L。

於廢煙道周邊實測採集之地表逕流水樣砷濃度值為 1.5 mg/L, 有煙道之集水 (污)區地表逕流砷濃度平均值則介於 0.2~0.5 mg/L, 由於水樣中砷濃度多為溶 解態,應為煙道碴及受污染土壤於酸性環境下溶解釋出之砷,由雨水挾帶於土壤 表面漫流或入滲至土層中以中間流之型式流出之地表逕流,與依據土壤沖蝕量推 估產生之顆粒態砷濃度不同,故不合適以模式推算之濃度值直接比較。

本研究之結果說明煙道碴及受污染土壤因風化程度不同以致砷濃度相態分佈 之差異性,詳細估算廢煙道周邊地區受污染土壤沖蝕情形以及污染物輸出量,以 及綜合探討地表逕流對承受水體之影響,可提供此污染區環境危害評估及風險管理之參考。

關鍵詞:砷、土壤污染、地表逕流、廢煙道、土壤重金屬型態、土壤流失、金瓜石、台灣金屬鑛業公司

The impact of surface runoff near wasted gas tunnels on the arsenic pollution of receiving waters at a contaminated abandoned copper mine and refinery site in Chinkuashih, Taiwan

Yun-Jie Lai

Abstract

There are three 40-years-old wasted gas tunnels in the abandoned Taiwan Metal Mining Corporation (TMMC) complex in Chinkuashih, New Taipei City, Taiwan. It was found that the residue in the gas tunnels or the soil near the tunnels contained high concentration of arsenic. However, in the field survey and pollution impact assessment conducted in the past, the impact on the water quality of receiving waters by soil erosion or surface runoff was not assessed. In this study, sequential extraction was used to characterize the speciation of arsenic in soils, the surface runoff and soil loss quantity were estimated with the assist of global information system (GIS) and universal soil loss equation (USLE), and the arsenic concentration in the surface runoff was estimated. Surface runoff and receiving water in the study area were also collected and analyzed to compare to the simulation results.

The results of the sequential extraction analyses indicate that more than 70% of arsenic is in the forms of amorphous and crystalline hydrous Fe/Al bound speciation, 3 to 30% is non-specific or specific bound arsenic speciation on the sample surface, only 1 to 5 % is residual form in the waste and soil samples. According to the results of BCR sequential extraction, no more than 30% of arsenic can be regarded as the most easily mobilizable arsenic fraction from acetic acid extraction procedure, and is lower for samples subject to longer weathering time.

The total contaminated land in this site is estimated about 25.8 hectare. 95 tons of soil is lost per hectare per year, that is 2,400 tons of polluted soil lost for this contaminated site estimated by GIS and USLE calculation. The loading of arsenic from soil erosion is about 5.4 tons each year. The predicted arsenic concentration in the surface runoff would be 3.11 mg/L in the polluted area, and be diluted to 1.28 mg/L with non-polluted surface runoff from the catchment.

Arsenic concentration of surface water runoff collected near waste gas tunnels is

1.5 mg/L, whereas the average concentration is only 0.2 to 0.5 mg/L for the contaminated catchment. Most of the arsenic in the water sample is in dissolved form, which might be released from the gas tunnels waste and polluted soil due to acidic leachate, then entrained by surface water flows or intermediate flow downgradient. The dissolved load contributes more to the arsenic concentration in the receiving waters than the particulate arsenic from the soil impacted by raindrops and mobilized by surface water runoff. The USLE is not suitable to estimate the concentration of arsenic in runoff in very acidic soil condition as the soil in this site. Therefore, it is not suitable to compare the arsenic concentration of water samples directly to the simulation results.

The arsenic speciation of gas tunnel waste and polluted soils with different weathering condition were revealed. The amount of soil eroded and pollutants exported from the polluted area have been investigated and the impact of surface runoff near wasted gas tunnels on the water quality of receiving waters was estimated. The results can provide valuable information for the environmental hazardous assessment and risk management of this contaminated abandoned copper mine and refinery site in Chinkuashih, Taiwan.

Key words: arsenic (As), soil pollution, surface runoff, waste gas tunnel, soil heavy metal fractionation, soil errosion, Chinkuashih, Taiwan Metal Mining Corporation (TMMC)

目錄

目錄	馬
中文摘要	杨荣
英文摘要Ⅱ	I de
目錄V	T
圖目錄VI	П
表目錄	ζ
第一章 前言	
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	1
第二章 文獻回顧	
2.1 研究區域環境背景資料	2
2.2 原台金公司濂洞煉銅廠之廢氣處理方式與煙道	6
2.3 研究區域環境污染概況	7
2.4 重金屬污染物對地表逕流及承受水體之影響	4
2.5 砷10	6
2.6 砷的序列萃取18	8
第三章 研究方法	
3.1 研究架構	2
3.2 煙道碴及受污染土壤採樣分析	3
3.3 土壤沖蝕量與影響區域範圍評估	7
3.3.1 地理資訊系統軟體分析工具及圖資處理	7
3.3.2 通用土壤流失公式	8
3.3.3 通用土壤流失公式坡度因子(S)之計算	1
3.3.4 通用土壤流失公式坡長因子(L)之計算	7
3.3.5 水文模擬分析	3
3.4 地表逕流水質採樣分析	3

第四章	結果與討論	TO TO TO
4.1	煙道碴及受污染土壤特性	54
4.2	廢煙道周邊地區污染影響範圍與污染輸出量評估結果	60
4.3	地表逕流水質特性	65
4.4	地表逕流砷污染對當地居民及承受水體之影響評估	73
第五章	結論與建議	
5.1	結論	74
5.2	建議	75
參考文獻	款	76
附錄	A1	- A4

圖目錄

		頁碼
昌	2-1、研究區域地理位置示意圖	
邑	2-2、廢煙道位置及周邊村里範圍示意圖	4
昌	2-3、研究區域鄰近雨量站位置示意圖	5
啚	2-4、研究區域土壤污染控制場址及污染管制區公告範圍示意圖	10
昌	2-5、砷元素的氧化還原一酸鹼值圖	17
昌	2-6、不同砷型態的毒性差異示意圖	17
邑	3-1、研究架構示意圖	22
邑	3-2、煙道碴及受污染土壤採樣點現況照片	26
昌	3-3、研究區域等高線地形圖	29
昌	3-4、研究區域數值地形高程模型圖	29
昌	3-5、廢煙道鄰近區域坡度分析示意圖	33
昌	3-6、廢煙道坡度分析圖	34
昌	3-7、研究區域坡度因子(S)示意圖	36
啚	3-8、坡度因子數值出現頻率長條圖	36
啚	3-9、坡長示意圖	38
啚	3-10、坡長計算方式示意圖	38
昌	3-11、研究區域坡長計算結果	41
昌	3-12、研究區域坡長因子(L)計算結果	42
昌	3-13、水文模擬分析流程圖	44
邑	3-14、研究區域水流流向模擬結果示意圖	45
啚	3-15、研究區域水流累積通量模擬結果示意圖	46
昌	3-16、研究區域河流模擬結果示意圖	47
昌	3-17、研究區域河流分段模擬結果示意圖	48
昌	3-18、研究區域各河段子集水區模擬結果示意圖	49
昌	3-19、廢煙道所屬各子集水分區模擬結果示意圖	50
昌	3-20、廢煙道及周邊區域地表逕流模擬結果示意圖	51
昌	3-21、廢煙道及周邊區域河流及地表逕流勘查及採樣點位置示意	5圖52

圖 4-1、Wenzel 序列萃取法砷之分析結果示意圖	56
圖 4-2、Wenzel 序列萃取法各劃分砷含量相對百分比示意圖	56
圖 4-3、廢煙道周邊地區集污範圍劃分模擬結果示意圖	61
圖 4-4、廢煙道周邊地區土壤流失量計算結果示意圖	63
圖 4-5、廢煙道周邊地區土壤流失量計算結果數值出現頻率長條圖	63
圖 4-6、地表水採樣作業期間瑞芳測站累積雨量圖	65
圖 4-7、地表逕流受雨量變化影響以及不同砷濃度型態關係示意圖	72

表目錄

		頁碼
表	2-1、研究區域鄰近雨量站歷年雨量統計資料表	5
表	2-2、廢煙道周邊地區土壤樣品重金屬濃度	9
表	2-3、83 年廢煙道周邊區域地表逕流水質檢測結果	12
表	2-4、廢煙道旁地表水水質檢測結果	13
表	. 2-5、Tessier 序列萃取法	19
表	. 2-6、BCR 序列萃取法	21
表	. 2-7、Wenzel 序列萃取法	21
表	3-1、本研究通用土壤流失公式選用參數值	30
表	. 3-2、坡度分級表	32
表	3-3、廢煙道坡度分析表	32
表	3-4、不同坡度下坡長指數及紋溝沖蝕與紋溝間沖蝕比例	40
表	. 4-1、煙道碴及受污染土壤樣品分析結果	55
表	4-2、煙道碴及受污染土壤砷濃度各劃分相對百分比	55
表	4-3、廢煙道周邊地區集污範圍劃分模擬結果	61
表	.4-4、廢煙道周邊地區集污範圍土壤流失量(Am)推估結果	64
表	4-5、廢煙道周邊地區地表逕流砷污染物濃度推估	64
表	. 4-6、地表逕流基本性質	66
表	4-7、地表逕流砷濃度分析結果	66
表	4-8、研究區域周邊歷年地表水檢測結果	68

第一章 前言

1.1 研究緣起

原台灣金屬鑛業股份有限公司濂洞煉銅廠所屬三條廢煙道及其周邊鄰近區域於 98 年間經行政院環境保護署調查發現該區域之土壤受砷、汞、鍋、銅及鉛等重金屬污染,其中砷濃度最高達 104,000 mg/kg,銅濃度最高達 36,300 mg/kg,遠高於土壤污染管制標準 (砷:60 mg/kg、銅:400 mg/kg)(環保署,2010a)。新北市政府環境保護局並於 99 年 3 月 26 日及 4 月 9 日公告廢煙道周邊約 17 公頃之區域為土壤污染控制場址及土壤污染管制區 (新北市環保局,2010a、2010b)。

研究區域主要之重金屬污染來源源自於廢煙道中目前仍殘存之煙道碴,經分析確認煙道碴中含有高濃度之砷、汞、鎘、銅及鉛等重金屬,且經有害毒性特性溶出試驗結果判定屬有害廢棄物(台灣電力股份有限公司,1994、2006;施堅仁,2003)。廢煙道係位於平均坡度40~50%,面積約20公頃之山坡地,當地年平均降雨量達3,500公釐以上。由於廢煙道之水泥結構體於60~70年間即已有受酸蝕、地震、雨水沖蝕而出現裂化、破損、崩塌之現象,原殘存於廢煙道內之煙道碴應有受土壤沖蝕及地表逕流影響而向外擴散之情形,然該區域歷年之環境影響調查均未考量此一污染情形,亦未曾評估污染物之化學型態特性以及對承受水體水質之可能影響。因此本研究之目的即欲探討研究區域污染物受土壤沖蝕及地表逕流進入承受水體之潛在影響程度。

1.2 研究目的

- 1. 以序列萃取方式探討煙道內污染物與其周邊受污染土壤砷的型態特性。
- 2. 以地理資訊系統與通用土壤流失公式估算研究區域污染物受土壤沖蝕或隨地表逕流進入承受水體之情形。
- 3. 採集地表逕流(地表水)比較承受水體影響程度預測結果合理性。

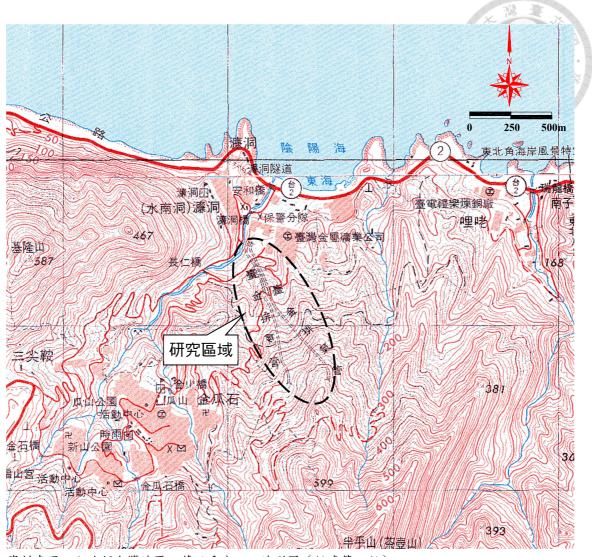
第二章 文獻回顧

2.1 研究區域環境背景資料

原台灣金屬鑛業股份有限公司濂洞煉銅廠所屬三條廢煙道,位於臺灣東北角新北市瑞芳區水湳洞,座落於北向面海之山坡上,北側臨濂洞灣(俗稱陰陽海)、西側臨濂洞溪與五番坑溪、東側臨長仁社區、南側廢煙道則延伸至本山山頂。本研究之研究區域範圍涵蓋此三條廢煙道及其周邊鄰近區域,均屬陡峭之山坡地且為荒地並無人居住。北側為原台金公司濂洞煉銅廠,現由台灣電力股份有限公司管理,西側為北34線鄉道(別稱金水公路),聯繫金瓜石與水湳洞間之交通。研究區域地理位置請參閱圖2-1。

研究區域所在位置周邊一公里範圍內所涵蓋之行政區包含新北市瑞芳區海濱里、濂洞里、濂新里、石山里、銅山里及南雅里等六個里,其中西側之海濱里與東側之南雅里範圍內均無住家。濂洞里及濂新里分別位於廢煙道區之西北側及東北側,石山里及銅山里則位於廢煙道區西南側山脈稜線之另一側。參考新北市瑞芳戶政事務所之人口統計資料,截至102年6月底,鄰近廢煙道之主要聚落濂洞里共有269户560人,濂新里141户321人。廢煙道及周邊村里範圍示意圖如圖2-2所示。

查閱中央氣象局網站及水利署水文年報資料,研究區域鄰近區域共有三處雨量測站(如圖 2-3),歷年統計資料顯示當地年平均雨量介於 3,700~4,600 公釐(如表 2-1),廢煙道因位於東北季風之迎風面,研判年平均雨量應達 4,000 公釐以上。



資料來源:內政部台灣地區二萬五千分之一地形圖 (經建第四版)。

圖 2-1 研究區域地理位置示意圖

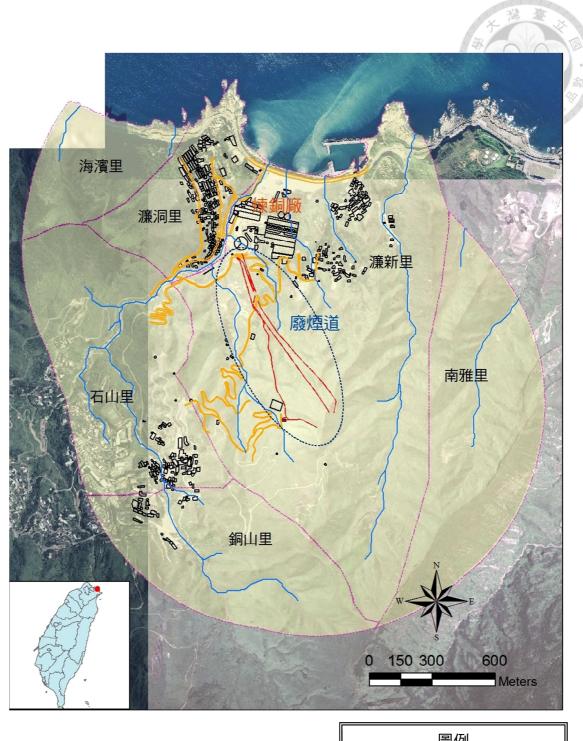




圖 2-2 廢煙道位置及周邊村里範圍示意圖

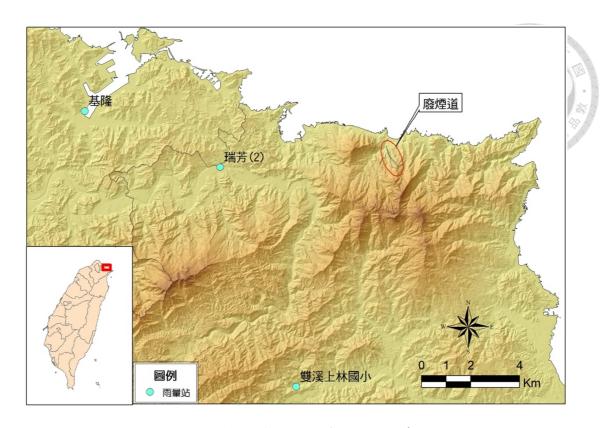


圖 2-3 研究區域鄰近雨量站位置示意圖

表 2-1 研究區域鄰近雨量站歷年雨量統計資料表

	管理單位	水利署	水利署	氣象局
7	則站名稱	瑞芳(2) ¹	雙溪上林國小1	基隆 ²
植	黄座標(X)	330,186.20	333,284.40	324,655.00
絲	從座標(Y)	2,778,442.8	2,769,487.0	2,780,737.0
	標高(m)	101.0	71.0	26.7
歷年終	統計資料時間	1962-2011 年	2004-2011 年	1981-2010 年
	1月	489.4	351.1	331.6
	2 月	498.6	266.1	397.0
	3 月	391.0	191.5	321.0
	4月	244.7	141.3	242.0
平均	5 月	281.3	279.1	285.1
月雨	6月	295.2	302.4	301.6
量	7月	146.0	158.6	148.4
(mm)	8月	210.0	373.1	210.1
	9月	465.9	668.4	423.5
	10 月	558.1	597.1	400.3
	11 月	587.7	484.5	399.6
	12 月	522.0	334.6	311.8
平	·均年雨量	4,596.6	4,147.8	3,772.0

資料來源:經濟部水利署 (2012),中央氣象局 (2013)。

2.2 原台金公司濂洞煉銅廠之廢氣處理方式與煙道

金瓜石礦區所產之銅礦屬硫砷銅礦 (enargite),其構造式為 Cu₃AsS₄,煉銅過程中會產生含硫、砷、銅等重金屬之廢氣,其組成份主要包含燻煙、蒸氣及氣體三部分。燻煙為凝結溫度較高之揮發物或昇華物 (如硫化砷、氧化砷),及由化學反應所生成之金屬硫酸鹽 (如硫酸鉛、硫酸銅、硫酸鋅),以及鉛、鋅、銅等金屬微粒所構成;蒸氣為凝結溫度低,仍以完好氣體狀態存在者,如水蒸氣等;氣體則如二氧化硫、二氧化碳等 (台灣電力股份有限公司,1994)。

煉銅廠所產生之廢氣中以二氧化硫之含量最高,二氧化硫屬毒性之刺激性氣體,空氣中二氧化硫濃度達 5 ppm 時一般人僅能忍受數分鐘,達 20 ppm 時喉嚨即會受到刺激而咳嗽(趙澤宏,1970)。據估算每出產 1 公噸之銅,會排出 1~1.2 噸之硫成為二氧化硫(周亮九,1973),所排放之二氧化硫濃度約 1~2%,但並無收集製作硫酸之經濟效益,因此煉銅廠初期均將廢氣處理後直接排放。監察院經濟委員會曾於 71 年調查民眾陳訴台金公司排放廢氣造成嚴重空氣污染燻死其所有林木,調查報告中指出濂洞煉銅廠所排放之廢氣二氧化硫濃度為 2,000 ppm,遠超過當時衛生署訂定之管制標準 (650 ppm),如遇風向不利,山谷煙霧瀰漫,花落葉枯,學童咳嗽不斷,往往戶外活動必須停止,顯示煉銅廠空氣污染情形相當嚴重(中央日報,1982)。

原台金公司於光復初期所採選之銅礦砂及沉澱銅均送往日本佐賀關製煉所代煉,但因原礦中含銅品位甚低(0.6~0.8%),經選礦後精砂中含銅量僅15%,砷含量約5%,運至國外代煉之運費高昂,乃於58年2月於水湳洞地區著手興建冶煉年產量一萬公噸之一貫作業煉銅廠,即所稱之「濂洞煉銅廠」(陳垚,1977;王宏韜,1983)。

濂洞煉銅廠建廠過程分為兩期,其中第一期工程建造一座每日可進料70公噸之反射爐及其附屬相關設備,於60年6月正式運轉,並考量精礦砂中硫含量達35%並含具毒害之砷,另設置收塵室、靜電除塵器、文式洗滌器、洗滌塔、送風機等設備,將爐煙經除塵及洗滌設備處理後,自廠區後方沿山坡排放至海拔約120公尺處(六坑附近)之煙囟,但因機械常發生故障、夏季枯水季節洗滌水量不足等因素,以致二氧化硫洗滌效果不佳,廢氣之排放常引起附近居民抗議。第二期工程為擴大產能並改善前期廢氣處理不佳造成之空氣污染問題,於61年7月至62年12月將煉銅廠之反射爐改善後擴建為100公噸,增添銅吹煉設備,並將原煙囪

廢棄,興建第一支長度約1公里之煙道,將爐煙自爐尾端排入煙道,煙道於海拔400公尺處鑽入山腹使煙氣通過長度約400公尺之舊礦坑(龜三坑)排放至山谷另側無人居住處,該煙道於海拔320公尺處並設置有一鼓風機房及一分流口,利用抽取之空氣增加煙氣流速,做為煙道氣體之輸送動力。但因第一支煙道使用之礦坑隧道極易崩塌,故興建第二支煙道將煙氣沿山坡排放至山巔處(海拔300公尺),利用大氣擴散方式解決空氣污染問題。由於金瓜石地區多雨,且氣體中含有高濃度之二氧化硫,煙道之壽命僅約兩年,故其後又再興建了第三支煙道,鼓風機並於67年廢棄,改以自然抽風排放於海拔385公尺處(爐尾排煙出口溫度為1,200℃,煙道氣體溫度在離開山巔煙囪時約70~80℃)。第三支煙道興建時間較晚,使用不久即因全球性煉銅業務持續不振,隨濂洞煉銅廠於71年7月奉命停工而棄置。該批廢煙道嗣後於75年12月間獲審計部同意報廢(陳垚,1977;王宏韜,1983;台灣電力股份有限公司,1994、2006)。

由於煙道係分期施工,依山勢而建,施工難度較高,施工品質良莠不齊,混凝土抗壓強度不均。煙道壁體內側則因煉銅廠營運期間排煙之高溫、酸氣及有毒物質造成混凝土剝落及鋼筋裸露銹蝕,壁體外側亦因金瓜石地區多雨,長年受海風造成混凝土剝落及鋼筋裸露鏽蝕,逐漸導致廢煙道之崩塌瓦解(或加上偶發之颱風、豪雨、地震及地滑等觸發了廢煙道之崩塌瓦解)。90年間瑞芳鎮公所於煙道區興建產業道路更造成煙道破裂及斷裂情形加劇,94年辦理調查時已有約10%之煙道嚴重破損或崩塌(台灣電力股份有限公司,1994、2006)。

2.3 研究區域環境污染概況

一、廢煙道內污染物性質研究

目前留存於廢煙道內部之煙道碴,依據煉銅廠製程及現有資料研判,應為原 高溫廢氣中所含之燻煙遇冷附著於煙道內壁或沉降形成,主要成份應為砷化物、 金屬塵粒及由鐵、銅、鉛、鋅等金屬所形成之硫酸鹽,以及其餘含硫、碳之物質。

施堅仁(2003)曾研究探討廢煙道中廢棄物之性質與可行之固化處理方式,研究發現含砷有害塵灰在排煙道中累積 10~60 公分之厚度,於其中兩座煙道共採集 14 處之塵灰樣品。分析結果顯示砷濃度約為 7,000~376,000 mg/kg(0.7~37.6%),鉛濃度則介於 800~42,800 mg/kg,pH 值呈酸性(介於 1.8~3.6)。X 光繞射圖譜顯示煙道塵灰中之砷粒子主要以三價砷或三氧化二砷的型態存在,且約有 50%的

粒徑小於 2 mm。重金屬溶出試驗之研究則顯示,含砷塵灰與酸性溶液反應後最高可溶出約 50%之砷,若以傳統水泥固化/穩定化技術處理此類高含砷塵灰,需添加六倍廢棄物量體之水泥添加劑,固化體之有害毒性特性溶出試驗(TCLP)砷之溶出量才可降至法規要求之 5.0 mg/L 以下,處理費用與處理後之體積和重量甚鉅。實驗結果亦顯示粒徑小之塵灰因表面積大,有利於固化/穩定化之效果。由於煉銅廠周邊地表水 pH 值僅介於 2.6~3.2,且部分煙道破碎處之塵灰重金屬濃度較低,推測此類廢棄物已有受雨水沖刷流出造成煙道周邊區域土壤污染之情形。

台灣電力股份有限公司(2006)針對廢煙道所辦理之污染調查作業成果顯示,煙道碴內含有高濃度之砷及鉛化合物,煙道碴之全量濃度砷含量最高達 570,000 mg/kg (57%),平均達 10%;鉛濃度最高達 170,000 mg/kg (17%),平均達 3%;銅全量最高為 2,470 mg/kg;編全量最高為 2,890 mg/kg。廢煙道內 50 組煙道碴樣品中有 40 組樣品有害毒性特性溶出試驗砷之溶出量超過溶出標準 (5.0 mg/L),平均溶出量為 402 mg/L;鉛溶出量最高為 25.1 mg/L,平均溶出量為 4.54 mg/L,有 16 組樣品超過溶出標準 (5.0 mg/L)。依據前述調查結果認定煙道碴為有害事業廢棄物,估算三條廢煙道內殘存之煙道碴總量約 2,600 噸(比重以 1.23 估算)。

二、廢煙道周邊土壤污染情形

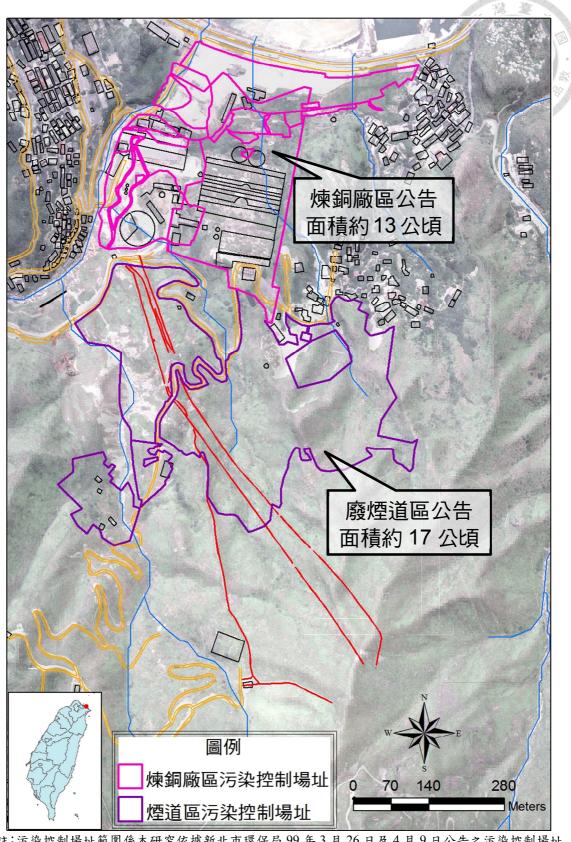
廢煙道周邊地區包含濂洞煉銅廠、廢煙道、鄰近社區等地,歷年由各相關單位陸續完成 203 組土壤樣品調查資料,本研究經蒐集彙整後選取研判可能受廢煙道污染物影響之 110 組表層土壤樣品數據分析,調查結果顯示多數土壤調查點位於煙道兩側 10 公尺範圍內,土壤砷濃度範圍介於 25.1~15,600 mg/kg,平均值為2,200 mg/kg,有 90%土壤樣品砷濃度超過土壤污染管制標準;銅濃度範圍介於 7.34~37,300 mg/kg,平均值為 695 mg/kg,有 30%土壤樣品銅濃度超過標準(如表 2-2)。然因調查區域位於礦區,部分土壤樣品重金屬濃度偏高情形亦可能受自然地質背景濃度影響,台灣電力股份有限公司(2006)曾以有限混合機率分布理論(finite mixture distribution)探討並推論場址內若有特定區域一定數量之土壤樣品砷平均檢測值超過 110 mg/kg,則可推測該區土壤已受原工廠操作或廢煙道之影響。

新北市環保局於 99 年依據環保署 98 年之污染調查成果,公告原台金公司濂 洞煉銅廠廠區約 13 公頃範圍、廢煙道所在地區所屬部分地號範圍約 17 公頃之區 域為土壤污染控制場址及土壤污染管制區如圖 2-4,惟並未涵蓋廢煙道全部範圍。

表 2-2 廢煙道周邊地區土壤樣品重金屬濃度

-					2007	
	濃度(mg/kg)	砷 (As)	汞 (Hg)	銅(Cu)	鉛 (Pb)	
	最小值	25.1	0.2	7.34	16.3	
	最大值	15,600	434	37,300	11,700	
	平均值	2,200	11.6	695	591	
	標準差	3,320	51.1	3,580	1,697	
•	土壤污染	60	20	400	2,000	
	管制標準	00	20	400	2,000	

註:本表參考下列調查報告篩選位於廢煙道周邊之 110 組表層土壤樣品分析結果,經統計計算後分析,惟剔除一組砷濃度值達 10.4%之土壤樣品分析結果(疑混雜含高濃度砷之煙道碴)。 資料來源:台灣電力股份有限公司(1994、2006),行政院環境保護署(2010a),財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司(2011)。



註:污染控制場址範圍係本研究依據新北市環保局99年3月26日及4月9日公告之污染控制場址及污染管制區地號資料自行套繪。

圖 2-4 研究區域土壤污染控制場址及污染管制區公告範圍示意圖

三、地表逕流污染概況

經濟部國營事業委員會(1995)於辦理水湳洞酸礦水整治可行性研究時,已利用 ILWAS (Integrated Lake-Watershed Acidification Study)模式,分析金瓜石地區不同子集流分區之水文特性,計算降雨量、地表逕流量、蒸發量、側流量、土壤層及岩層含水量變化、滲入礦層量之水文平衡分析結果。整體之估算結果顯示,金瓜石地區各集流分區內全年平均之地表逕流量約佔降雨量之42~50%,另有22~27%之降雨量則會入滲至礦層中形成當地之酸礦水來源,12~28%為土壤層及岩層間含水量之變化量,10%為蒸發散量,其餘1~7%為側流量。

由於調查評估發現金瓜石礦區於開採期間,有將廢礦碴傾棄於礦坑口附近地表之情形(如本山五坑口前約 0.24 公頃、本山六坑口前約 8.2 公頃),研判降雨時滲入礦碴之雨水會將礦碴中之重金屬及硫酸鹽類物質溶出,並流入承受水體。故前述研究於 83 年間於金瓜石地區 8 處採樣點採集地表逕流分析 pH、溶氧量、懸浮固體物、硫酸鹽、化學需氧量、鐵、銅、鉛及砷之濃度,採樣作業均於降雨期間辦理,分析結果彙整於表 2-3。分析結果顯示,鄰近廢煙道區之六坑山腳附近排水路(測站 V),砷含量為 2.46 mg/L,遠高於其他測站,且超過現行環保署規範之地面水體分類及水質標準(保護人體健康相關環境基準,砷:0.05 mg/L)與放流水標準(砷:0.5 mg/L),顯示降雨期間雨水確實可能會滲入廢煙道中,造成地表逕流中砷濃度偏高現象。

後續環保署等相關單位均曾於前述廢煙道區之六坑山腳附近排水路採集地表水樣品檢測分析,分析結果彙整如表 2-4,其中 99 年 8 月 30 日於廢煙道區斷裂處採集之地表水砷含量亦達 2.89 mg/L,與 83 年之調查結果相近,參考國家實驗研究院台灣颱風洪水研究中心大氣研究資料庫所提供之氣象局瑞芳自動氣象測站逐時雨量紀錄資料,83 年 9 月 1 日與 99 年 8 月 30 日兩次採樣作業當日降雨量均已達「大雨」等級(指 24 小時累積雨量達 50 毫米以上,且其中至少有 1 小時雨量達 15 毫米以上之降雨現象),且採樣作業當下均於降雨期間內,顯示廢煙道區若於短時間內累積極大的降雨量,地表逕流中砷含量會有明顯增加之情形。然各單位採集地表水之天候狀況不同,採樣方式及位置亦有差異,並不合適直接比較參考。

表 2-3 83 年廢煙道周邊區域地表逕流水質檢測結果

測站位置		下	游		中游				游
測站編	號	S	Т	U	V	W	X	Ý	Z
水質項目	日期	濂洞溪附 近排水路	茹川橋附 近排水路	自強橋附 近排水路		本山六坑 右側排水 路		瓜山橋橋 附近排水 路	金瓜石橋 附近排水 路
рН	1	6.5	4.3	-	-	3.1	2.8	5.5	5.5
	2	6.4	4.1	3.8	3.8	-	-	5.6	5.6
	3	6.3	5.9	-	-	3.8	3.3	5.6	4.9
DO (mg/L)	1	7.3	5.6	-	-	6.5	7.3	7.1	7.6
	2	6.3	5.1	6.4	4.9	-	-	4.9	5.1
	3	6.2	6.7	-	-	7.5	5.4	6.3	5.7
SS	1	8.5	11.5	-	-	1.8	4.0	4.8	5.3
SS (mg/L)	2	22.0	6.9	180.5	139.5	-	-	36.8	19.0
(IIIg/L)	3	7.3	8.3	-	-	ND	1.0	1.0	2.5
CO 2-	1	20.4	334.4	-	-	52.8	147.7	38.7	19.3
SO_4^{2-} (mg/L)	2	20	236	121.1	33.8	-	-	22.1	12.1
	3	23.6	410.2	-	-	33.2	125.5	41.4	22.0
COD	1	6	4	-	-	2	5	7	5
COD (mg/L)	2	19	21	14.4	27.2	-	-	13.2	19.8
	3	4.7	5.1	-	-	2.0	1.2	2.0	3.5
Fe (mg/L)	1	0.25	1.34	-	-	0.08	0.23	0.10	0.09
	2	1.21	15.4	21.3	5.9	-	-	1.69	0.73
(IIIg/L)	3	0.25	0.34	-	-	0.10	0.25	0.07	0.16
Fe ²⁺	1	0.09	0.33	-	-	0.05	0.20	0.08	0.06
re (mg/L)	2	0.25	1.35	2.4	0.9	-	-	0.28	0.4
(IIIg/L)	3	0.04	0.07	-	-	0.03	0.08	ND	0.05
Fe ³⁺	1	0.16	1.01	-	-	0.03	0.03	0.02	0.03
re (mg/L)	2	0.96	14.1	18.9	5.0	-	-	1.41	0.59
(IIIg/L)	3	0.21	0.27	-	-	0.07	0.17	0.07	0.11
Cu	1	0.03	13.6	-	-	0.24	0.70	0.09	ND
Cu (mg/L)	2	0.05	8.7	3.09	0.11	-	-	0.03	ND
(IIIg/L)	3	0.02	1.64	-	-	0.28	0.88	0.1	ND
Db	1	ND	0.08	-	-	0.04	0.04	0.03	0.04
Pb (mg/L)	2	ND	0.2	ND	0.05	-	-	0.10	ND
(IIIg/L)	3	ND	0.05	-	-	ND	ND	0.05	0.04
7	1	0.02	0.85	-	-	0.06	0.13	0.03	0.02
Zn (mg/L)	2	ND	0.32	0.15	0.09	-	-	ND	0.05
	3	ND	0.24	-	-	0.03	0.12	ND	MD
Λ α	1	0.01	1.01	=	=	0.04	0.02	ND	ND
As (mg/L)	2	ND	0.24	0.03	2.46	-	-	ND	ND
(mg/L)	3	0.02	4.9	-		0.07	0.02	0.02	0.02

註:1. 採樣日期 1 為 83 年 5 月 31 日、採樣日期 2 為 83 年 9 月 1 日、採樣日期 3 為 83 年 9 月 12 日。

2. ND: Not detected.

資料來源:經濟部國營事業委員會(1995)。

表 2-4 廢煙道旁地表水水質檢測結果

~ 水溫			導電度		重金屬	檢測項	目(mg/	L)	14	6	水質
採樣日期	pН	(℃)	(μmho/cm)	砷	汞	銅	鎳	鉛	鋅	降雨量	資料來源
83.09.01	3.8	_	_	2.46	_	<u>0.11</u>	_	0.05	0.09	114 公釐 (3-15 時)	À
94.03.10	6.2	20.1	157	<u>0.195</u>	ND	<u>0.15</u>	0.01	0.01	0.1	0	В
94.05.03	5.4	21.3	135	0.226	ND	0.08	ND	ND	0.08	24.5 公釐 (0-6 時)	В
94.07.22	6.0	29.5	190	0.238	ND	<u>0.16</u>	0.01	ND	0.09	0	В
98.12.09	5.8	20	275	0.0498	ND	0.393	<0.050 (0.011)	ND	0.125	315 公釐 (8 日 1 時- 9 日 3 時)	С
99.08.30	6.5	25.2	127	2.89	0.0052	0.168	< 0.050	<u>0.175</u>	0.068	78.5 公釐 (4-15 時)	D
101.09.09	4.3	27.7	764	0.0084	< 0.0004	<u>2.28</u>	0.069	< 0.01	<u>0.795</u>	0	Е
飲用水水質	質標準	<u>I</u>		0.01	0.002	1.0	0.1	0.05	5.0	_	
地面水體分	分類及	水質標	準	0.05	0.002	0.03		0.1	0.5	_	
放流水標準	隼			0.5	0.005	3.0	1.0	1.0	5.0		

註:地表水樣品濃度值超過地面水體分類及水質標準者以 <u>x.xx</u>表示。

降雨量資料來源:國家實驗研究院台灣颱風洪水研究中心大氣研究資料庫提供,使用氣象局瑞芳自動氣象測站資料。

地表水水質資料來源: A:經濟部國營事業委員會(1995), B:台灣電力股份有限公司(2006), C:行政院環境保護署(2011), D:財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司(2011), E:台灣糖業股份有限公司(2012)。

2.4 重金屬污染物對地表逕流及承受水體之影響

由於國內多數土壤重金屬污染場址均為位於平地之農地或工廠,面積亦較小, 故並無評估重金屬污染物可能對地表逕流及承受水體影響之必要性。本研究之研 究對象為一位於山坡地面積約20公頃且土壤受重金屬污染之區域,國內目前亦未 有類似之評估案例,但應可將其視為位於山坡地上之農地或性質相近之礦區之非 點源重金屬污染案例加以評估。

學者曾於實驗室中模擬降雨情境以研究污染上中重金屬移動或釋出至地表逕 流之程度,或於小型試驗田中收集分析降雨後流失之土壤以及地表逕流水中重金 屬濃度。如 Quinton and Catt (2007) 曾分析英國 8 個 0.1 公頃分屬不同農藝管理方 式之長期試驗區,坡度介於7~13%,連續監測六年之地表逕流、土壤流失及鉻、 銅、鎳、鉛濃度變化情形。結果顯示土壤受沖蝕流失後形成之沉積物中重金屬平 均濃度為原土壤之2~4倍,在低強度之降雨事件下最高則可達13.5倍。沉積物中 重金屬之濃度均與其土壤中黏粒與坋粒所佔比例及有機碳含量相關,但鉛之相關 性低於其他三種重金屬。不同農藝管理方式則並未顯著影響單位面積土壤所流失 之重金屬總量。由土壤流失量與沉積物中重金屬富集程度(沉積物與原土壤中重 金屬濃度之比例)之相關性可以發現,當土壤流失量越低時,沉積物中重金屬富 集程度由低至高變化相當大。但當土壤流失量增加時,沉積物中重金屬富集程度 則降低,研判高強度之降兩雖會造成較大範圍粒徑之土壤顆粒移動流失,但低強 度之降雨事件所移動之細顆粒土壤卻含有較高濃度之重金屬。此外,自試驗區所 流失之土壤中,有 50%以上之重金屬總量均源自於低強度降雨事件。故作者建議 若欲削減自土壤中流失之重金屬,應關注於出現頻率較高之低強度降雨事件。另 試驗資料亦顯示地表植被或耕作方式並未對沉積物中重金屬之富集程度造成顯著 影響,沉積物中重金屬之濃度變化則會隨地表逕流水文改變,但不同降雨事件所 產生之影響均不相同。

McDowell (2010) 於紐西蘭坡度 5%之牧草地分別以不同之磷肥施用量及模擬不同之降雨強度進行為期一年之試驗,探討長期施用以鎘濃度較高之諾魯磷礦石製造之磷肥(過磷酸鹽) 土壤,是否會對地表水造成影響。試驗結果顯示地表逕流中之鎘主要是以溶解態(<0.45 μm,平均為 65%)型態存在,其濃度並與土壤中鎘濃度及水萃取土壤濃度相關。作者認為土壤中鎘之流失量每年僅約 6 μg kg⁻¹,對水域環境之影響並不大,但可降低土壤中之鎘濃度及作物之吸收量。

朱等人(2012)則於實驗室以受鎘、鉻及鉛污染之土壤於坡度 5 度之槽體中,分別以每小時 55、100、120 公釐之降雨量進行一小時之降雨模擬試驗,收集分析地表逕流水樣中重金屬總量及溶解態之重金屬含量(以 0.45 μm 濾紙過濾後分析),兩者之濃度差值則視為顆粒態重金屬之濃度。試驗結果顯示於降雨後地表逕流出現初期 10 分鐘內,地表逕流中重金屬總量之 80%以上均為顆粒態之重金屬,重金屬濃度值並會於地表逕流出現後 20 分鐘內逐漸降低並達到穩定之濃度,此應與逕流中泥沙含量亦隨時間降低相關。另地表逕流中之鉛主要是以顆粒態之形式存在,水樣中溶解態鉛之濃度值極低可忽略不計。鍋及鉻於地表逕流初期亦均是以顆粒態之形式存在,但隨降雨時間增加溶解態濃度所佔比例亦隨之增加。該研究認為重金屬之移動主要仍與地表逕流初期所挾帶之泥沙有關,另降雨強度之增加雖造成土壤沖刷程度加劇,地表逕流量與含沙量亦大幅增加,但因砂粒中重金屬濃度較低以致水樣中重金屬濃度並未顯著增加。降雨強度越大時,地表逕流中總鉛及總鍋含量越低,總鉻含量則並無明顯變化規律,惟該項研究並未探討降雨量與土壤重金屬總流失量之相關性。

Zelanoa et al.(2013)則探討巴西兩處超基性變質岩區紅土鎮礦(Ni laterite ore),分別於未受人為干擾之自然環境下,以及已受人為礦區開採及冶煉作業影響之環境下,地表水中鎮之膠體及懸浮顆粒物質鎳之有效性。研究結果顯示,於未受人為干擾之自然環境下,地表水中僅有 10%之鎳為溶解態 (<0.45 μm)。以 ⁶¹Ni 於 0.4 M HNO₃ 溶液中進行之同位素交換動力學 (isotopic exchange kinetic technique, IEK)實驗結果亦顯示僅有 17%之鎳具可交換性,經以 X 光繞射圖譜及電子顯微鏡觀察認為懸浮顆粒物質可交換態之鎳應是存在於滑石、蛇紋石、綠泥石及針鐵礦等礦物表面;而受採礦冶煉作業影響之區域,水樣中則含有冶煉產生之飛灰或廢棄物,溶解態或膠體中之鎳含量可達 50%以上,有 60%以上之鎳具可交換性,經礦物相鑑定後認為因冶煉燒結過程產生之球狀具孔洞之鐵-鎂-矽-鋁顆粒物質提供相當大的吸附能力,因此含有較高比例之可交換性鎳。

前述之研究成果顯示,影響土壤或污染物中重金屬移動至地表逕流中之因素包含重金屬於土壤或污染物中之原始型態、重金屬之溶解度、降雨強度、土壤或污染物之組成顆粒大小等,且不同之降雨事件以及不同之地形環境均可能會造成水樣中濃度值有相當大之變化。本研究區域地勢陡峭,坡度遠大於前述學者研究試驗之條件,且主要之污染來源煙道碴為燃燒後之產物,其所含重金屬之型態特性均為未知,亦可能影響地表逕流中污染物之濃度值,故有深入探討之必要性。

2.5 砷

由於研究區域中砷之濃度最高且其對人體健康之危害性甚大,故以砷為主要研究關切之污染物,以下說明砷於環境中的型態以及對健康之危害。

一、環境中砷的型態

自然環境中砷的型態,可分為無機砷和有機砷。無機砷有正五價的砷(V)(如砷酸鹽 arsenate)和正三價的砷(Ⅲ)(如亞砷酸鹽 arsenite)兩大類;有機砷則以單甲基砷(methanearsonic acid)和雙甲基砷(cacodylic acid)存在的含量較高。

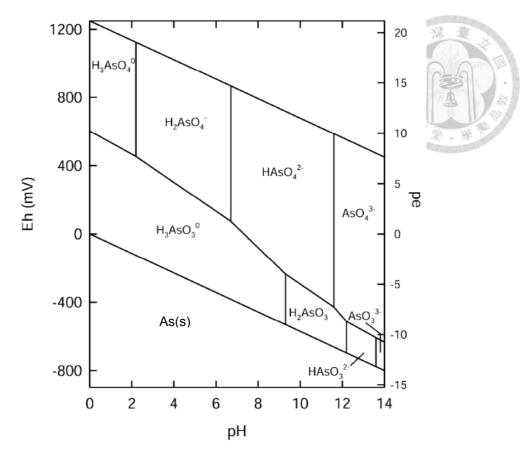
砷在氧化態的環境下,以五價砷為主要型態,在還原態的環境則以三價砷為主(如圖 2-5)。且三價砷在土壤中的移動比五價砷快,容易被淋洗出土層(劉鎮宗,1995)。有機砷主要靠微生物甲基化無基砷而來,在土壤中含量甚低,又其毒性亦遠低於無機砷,因此目前研究大多聚焦於無機砷。

二、對健康之危害

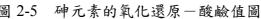
人體急性的砷暴露症狀包括:發燒、厭食、肝臟擴大、皮膚變色、呼吸系統發炎、以及心臟系統功能的改變。對人體有害的影響包括:腸胃系統的影響、細胞膜黏液損壞、神經系統受損、和死亡的可能性。慢性的暴露症狀包括:感官的改變、肌肉組織的萎縮、以及中樞神經系統的改變和肝臟的受傷。而慢性暴露的症狀特徵包括:下肢的壞死(鳥腳病)和指甲的灰白症(Mees'line)。美國環保署和世界衛生組織均已將砷或無機砷列為確定人體致癌物質(ATSDR, 2007; IARC, 2012; IRIS, 2013)。

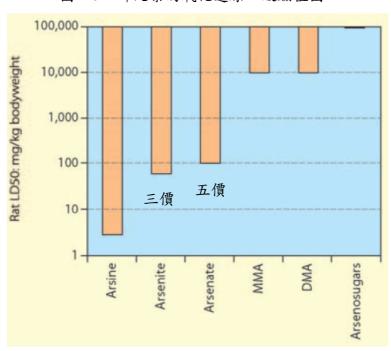
砷對動物和植物都具有毒害作用,不同型態的砷化合物,在毒性上有很大的差異。其中以三價砷對生物的毒性最強,五價砷次之,有機砷較低,但揮發性的有機砷則較毒(如圖 2-6)。美國毒物及疾病管理局於 2007 年針對砷所提出的毒性資料報告指出 (ATSDR, 2007),目前雖有多篇研究報告認為三價砷之毒性較五價砷高,但不須強調此差異性之主要原因為:

- 1. 於大多數的案例中,其毒性相對差異並不大(約 2~3 倍),一般均在「無可觀測有害效應劑量」(No Observed Adverse Effect Level, NOAEL)與「最低可觀測有害效應劑量」(Lowest Observed Adverse Effect Level, LOAEL)不確定性的範圍內。
- 2. 不同型態的砷不論在環境中或人體內均可能互相轉變。
- 於大多數的人體暴露案例中(尤其是住宅區鄰近廢棄物區域,自水及土壤的 吸收途徑),實際暴露的砷化學物種仍為未知。



資料來源: Smedley and Kinniburgh (2002)。





註:本圖係指於毒性試驗時會造成 50% 大鼠 (rat) 受試群體死亡之濃度。資料來源:Vaughan (2006)。

圖 2-6 不同砷型態的毒性差異示意圖

2.6 砷的序列萃取

土壤或底泥等固體物質中之重金屬,依其型態特徵會以不同的相貌存在,可能溶解於溶液中、或被吸附、或與金屬氧化物與碳酸鹽沉澱、或被有機質螯合,或者固定在原生礦物晶格中,這些分布型態的溶解度都不同,但可以確定的是,重金屬總量並不等同於對環境與生物的危害量。為探討重金屬實際可能對環境之影響程度,學者嘗試以不同的萃取液(水、稀酸、中性鹽類或螯合劑溶液)模擬在不同環境下,固體物質中之重金屬可能釋出至環境之程度,評估其溶解性、移動性、生物可利用性等。

序列萃取法 (sequential extraction procedure) 是目前廣泛用以評估重金屬在環境中可能危害性之方式,藉由不同化學試劑萃取能力的差異性以操作上的定義劃分重金屬的形式,然而不同萃取液的種類、濃度、酸鹼度、萃取溶液與固體物質的比例、萃取容量、萃取時間與萃取過程、萃取的溫度等不同因素,皆會影響萃取量,也增加了研究的難度。

負責整合歐盟各會員國科技研究發展之聯合研究中心(Joint Research Center, JRC)所成立的歐洲共同體參考局計畫(Community Bureau of Reference (法文為 Bureau Communautaire de Référence), BCR), 曾定義土壤或底泥化學型態分析 (Chemical speciation analysis)為一種辨識與定量物質中不同定義物種類別、相態或狀態之過程(the process of identifying and quantifying the different defined species, forms or phases present in a material), 而物種類別(species)的定義分類一般則可區分為三類,分別為①功能性定義,依據物種類別的功能區分,如植物有效性、具移動性、可交換性陽離子;②操作型定義,依據所使用之化學試劑可分離之物種類別區分,如土壤中草酸銨抽出部分;③化學元素之特定化合物或價態,如甲基汞、三價砷等(Ure et al., 1993; Herreweghe et al., 2003)。

Tessier et al. (1979) 鑒於學者於評估自然水體中固體顆粒(如懸浮固體或底泥)所含重金屬可能造成之危害時,均以總量濃度評估,並未考量重金屬不同型態之差異性,故參考或採用土壤化學之分析方法,利用不同之化學試劑選擇性地萃取固體物質中不同化學型態之重金屬,以瞭解在不同環境下微量元素可能釋出至溶液中之程度。Tessier et al. (1979) 以底泥為研究對象,將其所含之鎘、鈷、銅、錦、鉛、鋅、鐵、錳等金屬型態區分為可交換態(exchangeable)、碳酸鹽結合態(bound to carbonates)、鐵錳氧化物結合態(bound to iron and manganese oxides)、有機質結合態(bound to organic matter) 與殘餘態(residual) 五部分(如表 2-5)。

表 2-5 Tessier 序列萃取法

劃分	相態分佈	意義	萃取劑 英取劑 (適用於1g樣品)	萃取條件
F1	可交換態 (exchangeable)	與黏粒、鐵錳水合氧化物、 腐植酸等以靜電力吸附之 金屬元素相態,易受水中離 子組成狀態變化(如河口 區)而影響其吸附-脫附過程	8 mL MgCl ₂ (1M), pH 7.0	室溫下震 盪1小時
F2	碳酸鹽結合態 (bound to carbonates)	易受 pH 變化影響之金屬元 素相態	8 mL NaOAc (1M) (以醋酸調整pH至 5.0)	室溫下震 盪5小時
F3	鐵錳氧化物結合 態 (bound to iron and manganese oxides)	存在於結核、固體顆粒間或 僅附著於顆粒表面之鐵錳 氧化物,易與金屬元素吸附 或形成共沉澱,但於厭氧還 原狀態下(如低 Eh 時)並 不穩定	20 mL NH ₂ OH • HCl (0.04 M) in 25% (v/v) HOAc	96 ± 3℃ 下震盪 6 小時
	有機質結合態 (bound to organic matter)	_{七 嫩 所 紅 入 能} 以任何形式與有機質結合		85 ± 2℃ 下震盪2 小時
F4		(bound to 之金屬兀素相態,於氧化壞 倍下可能因有機質之公解	3 mL H ₂ O ₂ (30%)(以 HNO₃調整至pH 2)	85 ± 2℃ 下震盪3 小時
			5 mL NH ₄ OAc (3.2M) in 20% (v/v) HNO ₃	室溫下震 盪30分鐘
F5	殘餘態 (residual)	移除前四種型態劃分後殘餘之金屬元素,主要存於原生或次生礦物晶格結構中,預期於正常自然環境下並不會釋出至溶液中	10 mL HF (10%) +10 mL H ₂ O ₂ (30%)	60分鐘

資料來源: Tessier et al. (1979)。

其後歐盟各會員國之學者專家經多年之討論及不同實驗室之比較試驗後,於1993年提出標準化之底泥序列萃取方法流程(稱為BCR序列萃取法),建立編、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等六項金屬型態劃分方法,分為可交換態(水及酸可溶態)、可還原態(鐵錳氧化物結合態)與有機質與硫化物結合態三部分(Ure et al., 1993)(如表 2-6)。

然而,參考 Tessier 或 BCR 序列萃取法所發展之各類型重金屬型態劃分方式多適用於陽離子金屬元素,砷因於自然環境下係以含氧陰離子 (oxyanions)型態存在之元素,並不完全適用,故學者修改與砷性質相近之磷或硒的劃分方式建立砷的序列萃取方法,如 Wenzel et al. (2001)與 Herreweghe et al. (2003)等人之研究。

Herreweghe et al. (2003) 曾評估砷之不同序列萃取方式,比較 BCR 序列萃取法及兩種以磷劃分為基礎發展之序列萃取方式,對於標準參考物質及比利時兩處受工業污染含高濃度砷之土壤、熔渣於不同萃取劃分相態之差異性,研究結果認為參考 Manful (1992) 磷劃分方法為基礎發展之砷序列萃取方式可呈現較佳之型態劃分與回收率,其中以 NaOH 萃取之步驟萃取量佔了總砷濃度之一半以上。

Larios et al. (2012)則分別比較修改之 BCR 序列萃取法與 Herreweghe et al. (2003)參考 Manful (1992)磷劃分方法發展之序列萃取法,評估受砷污染之礦區底泥不同型態,研究結果認為 BCR 序列萃取法所使用之鹽酸羟胺萃取液,並無法充分萃取可還原態之鐵錳氧化物,而過氧化氫萃取液則因對於不同物種之選擇性較低,因而會高估屬於可氧化態之有機質與硫化物結合態,故 BCR 序列萃取法並不適合用於砷的型態劃分,但其第一個步驟使用醋酸萃取液所萃取之可交換態、水及酸可溶態(或碳酸鹽結合態),可充分代表最具移動性之砷的型態。以 Manful (1992)磷劃分方法為基礎發展之序列萃取法則因部分萃取液對不同型態之砷並不具有選擇性,以致部分型態會有濃度高估或型態劃分重疊的現象,且此萃取法並無法萃取土壤或底泥中砷主要富集之無定形鐵。

Wenzel et al. (2001) 則綜合參考多項有關磷或硒之序列萃取研究,挑選多達 11 種萃取液與 10 個萃取步驟流程,經反覆評估萃取能力與其實質萃取之砷型態特性後,最終建立 5 步驟之萃取流程(如表 2-7),經以選擇性及特異性試驗分析及礦物相分析鑑定,確認其劃分方式可將土壤中之砷區分為非特異性吸附態(可交換態或為外層錯合物(outer-sphere complexes))、特異性吸附態(表面結合態或為內層錯合物(inner-sphere complexes))、無定形與晶性不良之水合鐵鋁氧化物、良好結晶之水合鐵鋁氧化物、及殘餘相等五部分。

表 2-6 BCR 序列萃取法

劃分	相態分佈	萃取劑 (適用於 0.5 g 樣品)	萃取條件
F1	酸可溶與可交換態 (acid soluble and exchangeable fraction)	20 mL HOAc (0.11 M)	25℃下震盪16小時
F2	可還原態(鐵錳氧化物結合 態) (reducible fraction)	20mL NH ₂ OH • HCl (0.1 M)	25℃下震盪16小時
	可氧化態(有機物結合態) (oxidizable fraction)	5 mL H ₂ O ₂ (30%)	25、85℃下各震盪1小 時
F3		5 mL H ₂ O ₂ (30%)	85℃下水浴震盪1小時
		25 mL NH ₄ OAc (1 M)	25℃下震盪16小時
F4	殘餘態(residual fraction)	1 mL HCl (35%) + 2 mL HF (48%) + 4 mL HNO ₃ (70%) + 5 mL H ₂ O	

註:原 BCR 序列萃取法僅萃取劃分 $F1\sim F3$ 三相態,F4 殘餘態係參考普遍使用之多種酸消化法。資料來源:Ure et~al. (1993),Sutherland and Tack (2003)。

表 2-7 Wenzel 序列萃取法

劃分	相態分佈	萃取劑 (適用於1g樣品)	萃取條件	清洗步驟
F1	非 特 異 性 鍵 結 (non-specific bound As)	25 mL (NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 M)	室溫下振盪4小時	-
F2	特異性鍵結 (specific bound As)	25 mL (NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05 M)	室溫下振盪16小時	-
F3	無定形鐵鋁物質鍵結 (amorphous hydrous Fe/Al bound As)	$25 \text{ mL NH}_4\text{-oxalate}$ buffer (0.2 M) , pH 3.25	室溫下,於 暗室振盪 4 小時	12.5 mL NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M),pH 3.25,於暗室振盪 10 分鐘
F4	結晶形鐵鋁物質鍵結 (crystalline hydrous Fe/Al bound As)	25 mL NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M)+ 0.1 M ascorbic acid (0.1 M) , pH 3.25	照 光下 水 浴加熱 (96 ℃)30 分鐘	12.5 mL NH ₄ -oxalate buffer (0.2 M),pH 3.25,於暗室振盪 10 分鐘
F5	殘餘態(residual As)	HNO ₃ /H ₂ O ₂ ,消化後 定量至 50 mL	微波消化	_

資料來源: Wenzel et al. (2001)。

第三章 研究方法

3.1 研究架構

就研究區域現況而言,原廢煙道內殘存之煙道碴已有向外沖蝕擴散之現象,依據既有之土壤調查成果並可研判受污染區應已涵蓋廢煙道以及煙道周邊區域。由於廢煙道已於露天環境下破損棄置近 40 年,故假設在無其他人為因素影響之情況下,研究區域內之煙道碴及受污染土壤所含污染物之型態應已達到一穩定之平衡狀態,雖然既有之調查資料顯示總砷濃度相當高,但實際可能會因雨水溶出、pH 或氧化還原變化而釋出並對環境造成影響之比例應相對較低。本研究之主要目的即欲瞭解廢煙道內殘存之煙道碴以及煙道周邊受污染土壤,所含關切污染物砷的型態特徵,以及污染物可能對地表逕流與承受水體之環境影響評估。整體之研究架構如圖 3-1 所示。

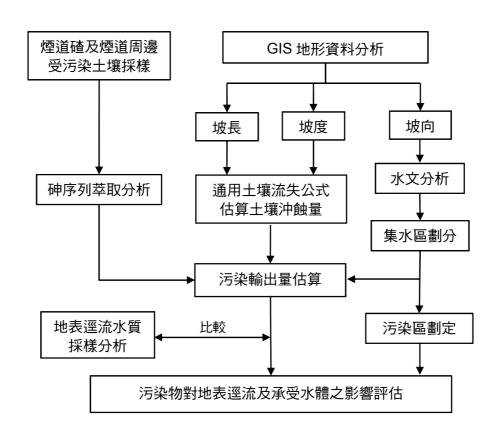


圖 3-1 研究架構示意圖

3.2 煙道碴及受污染土壤採樣分析

一、試驗樣品採集與基本性質分析

本研究於 102 年 5 月 4 日前往研究區域採集 5 組樣品,分別挑選煙道破裂口外側明顯受煙道碴污染之表層樣品 (S1)、煙道周邊因地表逕流沖刷形成之沖蝕溝土壤 (S2)、經長年露天日曬雨淋之煙道破裂段表層樣品 (S3)、煙道破裂段下方地表逕流沖蝕溝土壤 (S4)、及煙道內煙道碴 (S5)。其中 S1、S3、及 S5 樣品外觀均為灰白色,S5 樣品並夾雜少量紅磚碎屑。各採樣點現況照片如圖 3-2。

所採集之5組樣品各約500公克,經自然風乾、均勻混合、壓碎、過篩(10 mesh, <2 mm)及剔除枯枝與礫石之前處理後,另各取約100公克的樣品,以木槌及研缽研磨後過篩(100 mesh, <0.149 mm),裝入夾鏈袋中,以備試驗分析使用。樣品基本性質之分析項目與分析方法說明如下。

1. 水分含量 (water content): 重量法 (Gardner, 1986)

秤取約20g通過10 mesh 篩網的風乾樣品於玻璃杯中,以105~110℃將 土壤烘乾48小時,計算重量變化求得水分含量。水分含量計算方法如下:

乾基重水分含量(w/d)(%)= $[(風乾樣品重-烘乾樣品重)/烘乾樣品重] \times 100%$

2. pH 值:電極測量法 (Thomas, 1996)

秤取 10 g 通過 10 mesh 篩網的風乾樣品於塑膠杯中,加入 10 mL 去離子水,以固:液=1:1 充分攪拌混合後,靜置一小時(間或攪拌二至三次),以玻璃電極測定。

二、試驗樣品砷濃度全量分析:HNO3/H2O2消化分解法(Meharg and Rahman, 2003)

精秤 $0.2\,\mathrm{g}$ 通過 $100\,\mathrm{mesh}$ 篩網的風乾樣品於 $100\,\mathrm{mL}$ 分解管中,加入 $5\,\mathrm{mL}$ 濃硝酸(Merck KGaA),靜置過夜以消解土壤中有機物,避免反應過度激烈。隔天將分解管置於高溫爐中以 $60\,\mathrm{^{\circ}C}$ 加熱 $1\,\mathrm{hh}$,沿管壁加入 $1\,\mathrm{mL}$ 雙氧水(30%)

(Sigma-Aldrich Co. LLC.) 並於 60°C 下再加熱 20 分鐘,為避免反應過度劇烈, 此時溫度不可超過 60°C,以免產生過多氣泡後樣品顆粒易殘留於管壁。重複前述 步驟兩次共加入 3 mL 雙氧水,之後逐漸升溫至 120°C,使樣品消化 3 小時。將分 解管取出冷卻至室溫後,將樣品分解溶液倒入 25 mL 容量瓶,以去離子水定量至 25 mL,再以濾紙過濾收集濾液。

取經稀釋後之適量樣品分解溶液於 25 mL 容量瓶中,依序加入 2.5 mL 5%維他

命 C 溶液 (Sigma-Aldrich Co. LLC.)、2.5 mL 5% 碘化鉀溶液 (Merck KGaA)、2.5 mL 濃鹽酸 (37%) (Merck KGaA) 後以去離子水定量至 25 mL,靜置 1 小時使砷還原為三價砷。

精取適量之砷標準溶液,配製一個空白和濃度分別為 20、40、60、80、100 μg/L 之砷標準溶液,各取 5 mL 於 50 mL 容量瓶中,依序加入 5 mL 5% 維他命 C 溶液、5 mL 5% 碘化鉀溶液、5 mL 濃鹽酸後以去離子水定量至 50 mL, 靜置 1 小時後製備所得之溶液即為濃度分別為 2、4、6、8、10 μg/L 之檢量線標準溶液。

所有樣品溶液均以具氫化裝置的原子吸收光譜儀(Hydride generation atomic absorption spectrometer, HGAAS)(型號:Perkin-Elmer AAnalyst TM 200 fitted with flow injection atomic spectroscopy (FIAS 400))測定砷之濃度,於測定時與共同注入之 0.2% 硼氫化鈉溶液(Merck KGaA)與 10% 鹽酸溶液於氫化裝置中反應,將樣品溶液中之三價砷以硼氫化鈉還原為砷化氫,此砷化氫經由氫氣載送至原子吸收光譜儀,於波長 193.7 nm 處定量之。

本研究以美國國家標準參考物質 NIST SRM 2710 蒙大拿土壤(Montana soil)做為樣品中砷含量測定的標準品(NIST, 2003),認證樣品砷濃度值為 626 ± 38 mg/kg,樣品回收率須介於 80~120%。試驗樣品分解測定過程亦設置空白操作與樣品重複操作分析,重複樣品相對差異百分比須介於 80~120%,確保分析數據品質。

三、試驗樣品 Wenzel 砷序列萃取法分析(Wenzel et al., 2001)

本研究使用 Wenzel 序列萃取法探討試驗樣品中關切污染物砷於不同型態所佔比例,萃取試驗流程原則均參照表 2-7,僅殘餘態部分變更以前述砷濃度全量分析方法消化分析。所有萃取溶液均依據前述試驗樣品砷濃度全量分析方法之樣品分析作業流程測定砷濃度。詳細之分析流程說明如下:

1. 非特異性吸附態 (F1)

精秤 1g 通過 100 mesh 篩網的風乾樣品於 50 mL 離心管中,以 25 mL 0.05 M 硫酸銨 (Nakarai Chemicals Ltd.) 溶液於室溫下以 125 rpm 振盪 4 小時,之後將離心管以 $4500 \times g$ 離心 15 分鐘後,倒出上清溶液以濾紙過濾,收集之濾液(25 mL)即為 F1 劃分。

2. 特異性吸附態 (F2)

將前一步驟離心管中殘留之土壤,加入25 mL0.05 M 磷酸二氫銨

(Hayashi Pure Chemical Ind., Ltd.)溶液於室溫下以 125 rpm 振盪 16 小時, 之後將離心管以 $4500 \times g$ 離心 15 分鐘後,倒出上清溶液以濾紙過濾,收集 之濾液($25 \, \text{mL}$)即為 $F2 \, \text{劃分}$ 。

3. 無定形與晶性不良之水合鐵鋁氧化物 (F3)

將前一步驟離心管中殘留之土壤,加入 25 mL pH 3.25 之 0.2 M 草酸銨 (Nacalai Tesque, Inc.) 緩衝溶液,於室溫下暗室中以 125 rpm 振盪 4 小時,之後將離心管以 4500×g 離心 15 分鐘後,倒出上清溶液以濾紙過濾。再將離心管中殘留之土壤,再次加入 12.5 mL 之草酸銨緩衝溶液,於室溫下暗室中振盪 10 分鐘,離心過濾收集上清溶液。兩次過濾後所收集之濾液(37.5 mL)即為 F3 劃分。

4. 良好結晶之水合鐵鋁氧化物 (F4)

將前一步驟離心管中殘留之土壤,加入 25 mL pH 3.25 之 0.2 M 草酸銨緩衝溶液與 0.1 M 維生素 C 溶液,於照光下以水浴加熱 (96℃) 30 分鐘(此步驟需注意避免樣品反應過於劇烈以致離心管蓋爆裂噴濺),之後將離心管以 4500×g 離心 15 分鐘後,倒出上清溶液以濾紙過濾。再次加入 12.5 mL pH 3.25 之 0.2 M 草酸銨緩衝溶液,於室溫下暗室中以 125 rpm 振盪 10 分鐘,離心過濾收集上清溶液。兩次過濾後所收集之濾液 (37.5 mL) 即為 F4 劃分。

5. 殘餘態 (F5)

將前一步驟離心管中殘留之土壤以刮杓挖出置於玻璃杯中,以 105-110 ℃將土壤烘乾 24 小時至恆重後,秤取 0.2 g 土壤樣品於分解管中,遵照試 驗樣品砷濃度全量分析流程分析。

四、試驗樣品 BCR 序列萃取法 F1 劃分砷含量分析 (Ure et al., 1993)

本研究參考 Larios et al. (2012)的研究,以 BCR 序列萃取法第一個步驟之醋酸萃取溶液,代表最具移動性砷的含量。精秤 0.5 g 通過 100 mesh 篩網的風乾樣品於 50 mL 離心管中,加入 20 mL 0.11 M 醋酸 (Merck KGaA)溶液於室溫下以 125 rpm 振盪 16 小時,之後將離心管以 $4500 \times g$ 離心 15 分鐘後,倒出上清溶液以濾紙過濾,收集之濾液(25 mL)即為 BCR 序列萃取法之 F1 劃分。萃取溶液依據前述試驗樣品砷濃度全量分析方法之樣品分析作業流程測定砷濃度。

(A) S1 採樣點(煙道破裂口外側表層 樣品)



(C) S3 採樣點(煙道破裂段表層樣品)



(E) S5 採樣點廢煙道外觀



(B) S2 採樣點(地表逕流沖蝕溝土壤)



(D) S4 採樣點(煙道破裂段下方地表 逕流沖蝕溝土壤)



(F) S5 採樣點 (煙道內部煙道碴)



圖 3-2 煙道碴及受污染土壤採樣點現況照片

3.3 土壤沖蝕量與影響區域範圍評估

本研究假設廢煙道殘留之污染物已污染煙道周邊土壤,受研究區域地形因素影響,降雨或地表逕流沖蝕會使受污染土壤土粒脫離原有已平衡之地表面,隨地表逕流在地面漫流移動至廢煙道所屬集水區內。另地表逕流流經廢煙道所在區域後,部分較易溶解脫附之污染物則會自固相移動擴散至液相並隨地表逕流流入溝壑、野溪乃至於下游河川中。故本研究以國內目前普遍於山坡地使用之通用土壤流失公式估算研究區域土壤流失量以瞭解土壤沖蝕情形,並以集水(污)區概念分析廢煙道所在區域之集水範圍,以及地表逕流可能之流動路徑,評估污染物可能於地表漫流之區域範圍以及受影響之水系。最後以煙道碴及受污染土壤中較易釋出危害環境之污染物相態平均濃度與土壤流失量估算污染物之輸出量,並於研究區域採集地表水樣品分析污染物濃度探討實際之污染情形。

土壤沖蝕量之計算係以地理資訊系統軟體地形分析功能,分析研究區域坡度、坡長資料,將分析結果以通用土壤流失公式計算,並以水文分析模組分析研究區域地表水文、河流位置、子集水區劃分,以劃定可能之集水區域,界定可能之污染範圍。

3.3.1 地理資訊系統軟體分析工具及圖資處理

一、GIS 軟體分析工具

本研究使用 ESRI 公司 ArcGIS 9.3.1 地理資訊系統系列軟體(簡稱 ArcGIS 或GIS 軟體),包含 ArcView®、ArcMap、ArcCatalog™、ArcToolbox™等軟體及其所建置之空間分析工具(spatial analysis tool)、水文分析模組(hydrology tool)及水文分析軟體 ArcHydro 1.4。

二、數值地形高程模型資料製作

因國內目前以航空攝影測量測製之高解析度五公尺網格數值高程模型(digital elevation model, DEM)資料屬機密圖資,而可公開取得之四十公尺網格數值高程模型資料則因網格間距過大,並不適合用於小型研究區域之資料分析。本研究中以 GIS 軟體進行各項地形、水文、及空間分析之數值地形高程模型資料,係利用林務局農林航空測量所於 75 年 12 月拍攝,76 年出版之臺灣地區 1/5000 像片基本圖第二版九份圖幅(圖號:97232054)、濂洞(北部)圖幅(圖號:97232045)、

濂洞圖幅(圖號:97232055)為底圖,以AutoCAD 軟體將廢煙道鄰近一公里區域範圍 5 公尺間隔等高線數化後,將所有數化座標點轉出,再利用 ArcGIS Topo to Raster 模組將數化座標點轉製成網格資料,設定輸出網格資料大小為 5 公尺。研究區域之地形等高線圖與數值地形高程模型圖如圖 3-3 及圖 3-4。

3.3.2 通用土壤流失公式

通用土壤流失公式(Universal Soil Loss Equation, USLE)是美國自 1954 年起 蒐集超過 7,500 個標準單位試區年及 500 個集水區年資料發展而成之經驗公式,此 公式目前廣泛受世界各國採用計算土壤沖蝕量。所謂標準單位試區是指水平坡長 22.13 公尺、坡度 9%之均勻坡面,且坡面保持連續 2 年以上的休耕和裸露(林俐 玲,2010)。

行政院農業委員會於 85 年公告發布之水土保持技術規範,其中第三十五條規範「山坡地土壤流失量之估算得採用通用土壤流失公式」,第九十二條規定「泥砂生產量之估算,採用通用土壤流失公式」,國內目前亦普遍以通用土壤流失公式估算坡地土壤流失量及作為沉砂池設計容量之依據。

通用土壤流失公式為 $A_m = R_m \times K_m \times L \times S \times C \times P$,式中各參數說明如下

Am: 土壤流失量(公噸/公頃/年);換算成體積以每立方公尺 1.4 公噸計之

R_m:降雨沖蝕指數(百萬焦耳·公釐/公頃·小時·年)

Km: 土壤沖蝕指數(公噸·公頃·年/公頃·百萬焦耳公釐)

L:坡長因子

S:坡度因子

C:覆蓋與管理因子

P: 水土保持處理因子

本研究參考農委會與中華水土保持學會於 2005 年編印之水土保持手冊資料,計算土壤流失量所需之各參數值如表 3-1,其中降雨沖蝕指數 (R_m)及土壤沖蝕指數 (K_m) 選用研究區域鄰近地點之參數值,分別為 15,568 (瑞芳)及 0.0408 (瑞芳九份)。覆蓋與管理因子 (C) 依現地環境,選定適用雜草地之數值為 0.05。水土保持處理因子 (P) 則因研究區域並無任何水土保持處理,數值設定為 1.0。坡度因子 (S) 及坡長因子 (L) 則以 ArcGIS 軟體模組計算,分別說明於 3.3.3 節及 3.3.4 節。

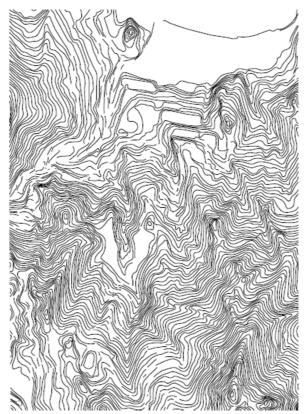




圖 3-3 研究區域等高線地形圖

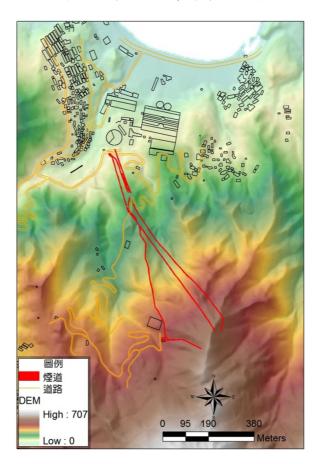


圖 3-4 研究區域數值地形高程模型圖

表 3-1 本研究通用土壤流失公式選用參數值

參數	參數名稱	參數值
R_{m}	降雨沖蝕指數	15568 (瑞芳)
K _m	土壤沖蝕指數	0.0408(瑞芳九份)
L	坡長因子	以 GIS 模組計算
S	坡度因子	以 GIS 模組計算
С	覆蓋與管理因子	0.05 (雜草地)
P	水土保持處理因子	1.0 (無任何水土保持處理時)

3.3.3 通用土壤流失公式坡度因子(S)之計算

依據水土保持技術規範之說明,山坡地坡度係指一坵塊土地之平均傾斜比,坡度並區分為一至七級(如表 3-2),其中平均坡度未滿百分之五之土地,得認定為平坦地。目前國內與土地開發有關之坡度限制法規,一般均規範坡度大於 30%或 40%以上者不得開發使用,如營建署非都市土地開發審議作業規範「基地內之原始地形在坵塊圖上之平均坡度在百分之四十以上之地區,其面積之百分之八十以上土地應維持原始地形地貌,且為不可開發區」;臺北市山坡地開發建築要點規範「開發區域內原自然地形平均坡度超過百分之三十者,除水土保持必要設施外,不得作為建築使用」。

ArcGIS 軟體於計算坡度時,係採用 Borrough and McDonell (1998) 提出的擬合曲面法計算坡度,擬合曲面法一般採用二次曲面,在 3×3 網格矩陣中,利用中央網格與周圍八個網格的高程資料 (z 值),以公式 3-1 及公式 3-2 分別計算自網格中央向 X 方向與 Y 方向之高程變化量 $\left(\frac{dz}{dx}\right)$ 與 $\left(\frac{dz}{dy}\right)$ 後,再以公式 3-3 計算求得矩陣中央網格坡度(簡耀鴻等人,2008;ESRI Inc., 2011)。

a	b	c
d	e	f
g	h	i

網格 e 在 X 方向上的坡度變化量:

$$\frac{dz}{dx} = \frac{(c+2f+i)-(a+2d+g)}{8\times 網格X方向長度}$$
....公式 3-1

網格 e 在 Y 方向上的坡度變化量:

$$\frac{dz}{dv} = \frac{(g+2h+i)-(a+2b+c)}{8\times 網格Y方向長度}$$
....公式 3-2

網格e之坡度變化量:

以 ArcGIS 軟體 Slope 模組分析研究區域周邊的坡度分級如圖 3-5 所示,由圖中可知僅研究區域北側為坡度小於 10%之平坦地或緩坡區域,其他區域均為陡峭之山坡地。利用 Raster to point 模組擷取煙道所在位置之坡度資料 (圖 3-6),分析結果顯示各區煙道之平均坡度均大於 40%,B 區煙道有 64%之區域位於五級坡以上區域,C 區煙道更有半數以上之煙道位於六級坡以上之區域 (表 3-3),顯示煙道所在位置均位於陡峻之坡面上。

表 3-2 坡度分級表

坡度級別	級序	坡度(S)範圍	分類
一級坡	1	S≦5%	平坦地
二級坡	2	5% <s≦15%< td=""><td>極緩坡</td></s≦15%<>	極緩坡
三級坡	3	$15\% < S \le 30\%$	緩坡
四級坡	4	$30\% < S \le 40\%$	中坡
五級坡	5	$40\% < S \le 55\%$	中坡-陡坡
六級坡	6	$55\% < S \le 100\%$	陡坡
七級坡	7	S>100%	極陡坡

表 3-3 廢煙道坡度分析表

坡度 級別	坡度(S)範圍	A區煙道	B區煙道	C 區煙道	B 區及 C 區 煙道合計
一級坡	S≦5%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
二級坡	$5\% < S \le 15\%$	2.5%	0.7%	0.5%	0.5%
三級坡	$15\% < S \le 30\%$	7.5%	19.0%	7.3%	10.5%
四級坡	$30\% < S \le 40\%$	32.5%	16.3%	13.5%	14.3%
五級坡	$40\% < S \le 55\%$	25.0%	56.9%	28.3%	36.2%
六級坡	$55\% < S \le 100\%$	32.5%	7.2%	49.4%	37.7%
七級坡	S > 100%	0.0%	0.0%	1.0%	0.7%
平均坡度百分比		46.7%	40.2%	54.9%	50.9%
坡度最小值		7.21%	13.3%	13.6%	13.3%
坡度最大值		77.9%	64.7%	108%	108%
資料點數		40	153	399	552

註:研究區域煙道以產業道路分隔區分為 A 區、B 區及 C 區,其中 A 區位於濂洞煉銅廠廠區內, B 區及 C 區煙道則位於煉銅廠廠區外之山坡地上。

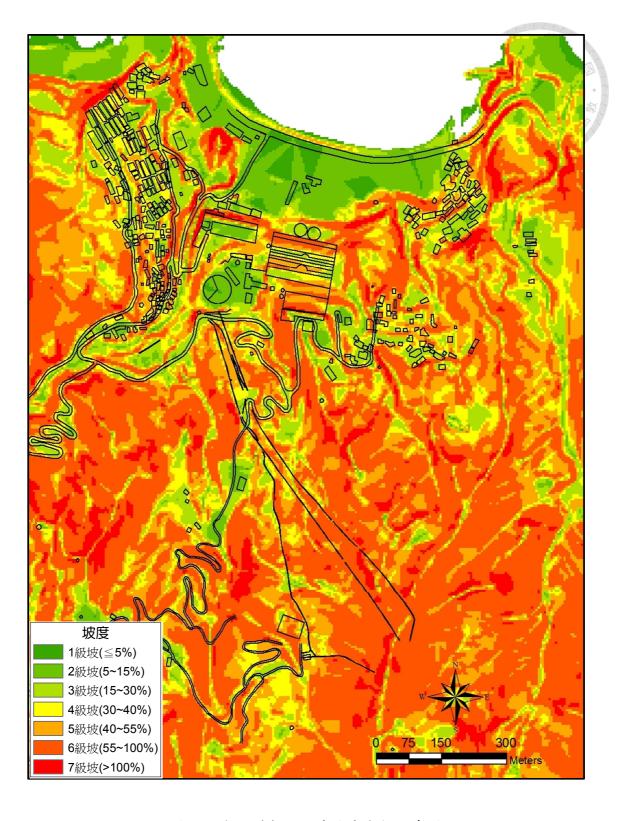


圖 3-5 廢煙道鄰近區域坡度分析示意圖

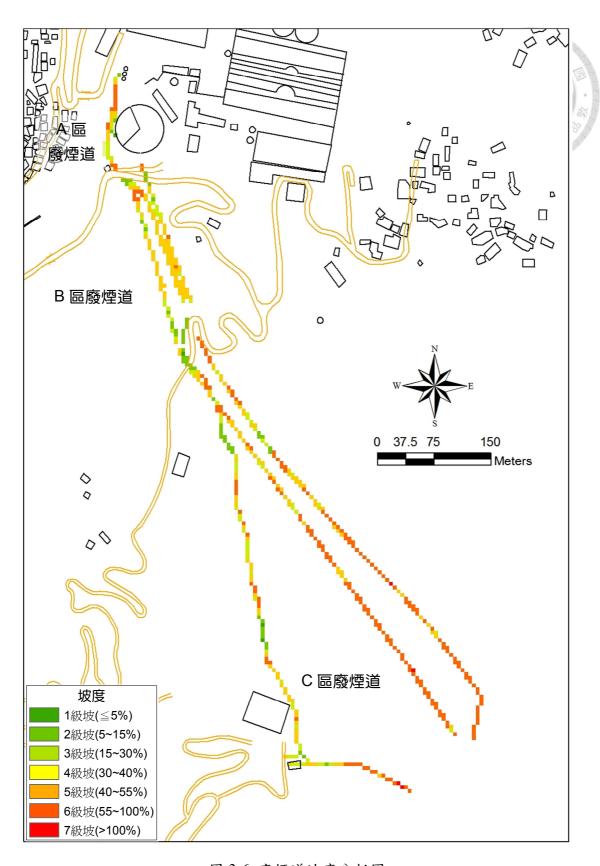


圖 3-6 廢煙道坡度分析圖

USLE 坡度因子 S 之計算公式中,以 Wischmeier and Smith (1978) 所推導之公式較常使用,此公式在坡度 $3\%\sim18\%$ 最為接近實測值,公式如下

 $S = (65.41 \times \sin^2 \theta) + (4.56 \times \sin \theta) + 0.065 (\theta 值為坡面角度)公式 3-4$

然本研究區坡度超過 18%者高達 95%, McCool et al. (1987) 建議之公式較適用於陡坡地形計算,公式如下

緩坡(坡度< 9%)時使用 $S = 10.8 \times \sin\theta + 0.03$公式 3-5 陡坡(坡度 \geq 9%)時使用 $S = (\sin\theta/0.0896)^{0.6}$公式 3-6

本研究將所有 DEM 資料點之坡面角度輸出後,以 Excel 公式計算
(=IF(Slope_%<9, 10.8*SIN(Slope_degree*PI()/180)+0.03, (SIN(Slope_degree
*PI()/180)/0.0896)^0.6)),再將計算結果匯入 ArcGIS 中,以 Point to raster 模組產生
S 參數圖層資料點。

計算結果顯示研究區域坡度因子(S)範圍介於 0.03~4.18, 平均值為 2.71。 若與坡度 9%時計算所得之坡度因子(S)值為 1 相較,則本研究區域因平均坡度 達 50%,坡度較陡,相較於坡度 9%之區域,土壤沖蝕程度會增加近三倍,因此坡 度為造成本研究區域土壤流失加劇之重要因子。圖 3-7 為研究區域坡度因子示意圖, 圖 3-8 為坡度因子數值出現頻率長條圖。

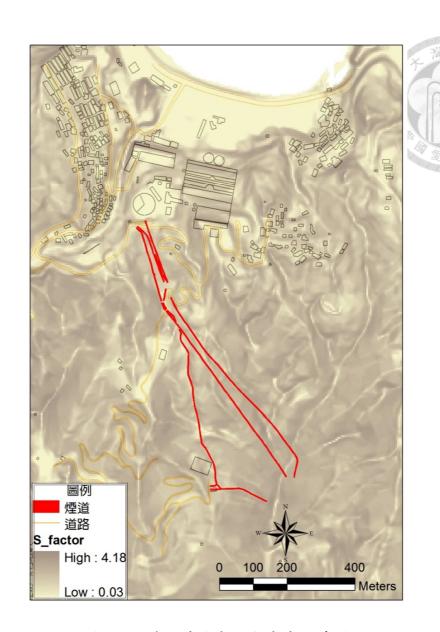


圖 3-7 研究區域坡度因子(S) 示意圖

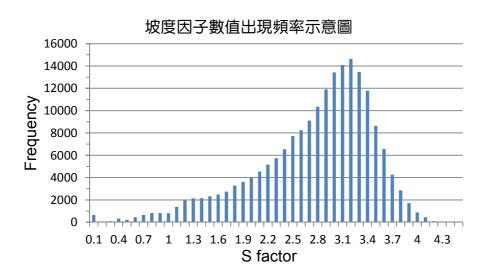


圖 3-8 坡度因子數值出現頻率長條圖

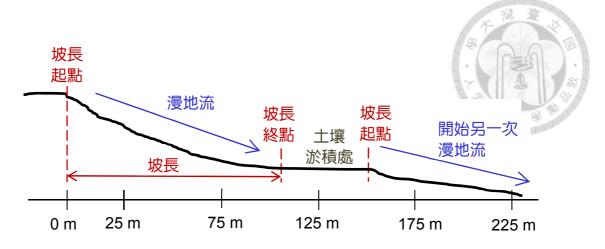
3.3.4 通用土壤流失公式坡長因子(L)之計算

通用土壤流失公式中所謂的坡地坡長,係指自地表逕流開始處至地面坡度減緩,沖蝕的土壤發生明顯淤積或至排放匯集逕流水之渠道止,其間的水平投影距離(如圖 3-9 所示)。所謂的土壤淤積處,可以是坡腳、山邊溝、內斜或水平式平台階段等。一般認為邊坡的坡長與坡度會影響土壤沖蝕的大小,坡長愈長、坡度愈陡,則逕流之流速愈快,因此侵蝕力量也愈大。

參考水土保持手冊之說明,若欲計算坡長因子L值,應先行測出現場代表坡長,實務上一般會以研究區域最遠距離量測值作為代表性坡長計算,但此坡長值往往會超過100公尺以上,已超過通用土壤流失公式適用範圍,林(2010)建議大範圍集水區應分區計算坡長,各分區之坡長應不超過120公尺。

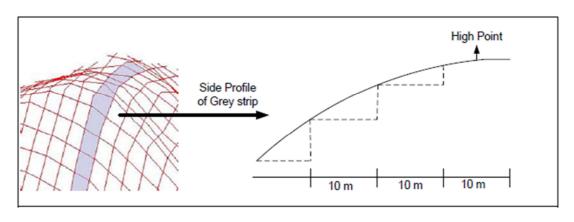
由於以人力判別量測每一處山坡的坡長相當耗費時間,因此學者嘗試利用數值地形高程模型資料計算坡長,如 Hickey (2000) 提出各 DEM 網格資料點坡長累積計算的基本邏輯並以 ARC/INFO AML 撰寫程式計算, Van Remortel et al. (2004a) 修改部分計算公式並撰寫 C++程式計算, 本研究使用 Van Remortel et al. (2004b) 所提出之 LS 因子計算程式模組計算坡長因子。該計算程式可於網頁免費下載使用 (http://iamg.org/index.php/publisher/articleview/frmArticleID/107), 並可同時計算坡長、坡度、坡長因子(L)、坡度因子(S)、坡長及坡度因子相乘值(LS)。由於程式中部份預設參數值並不適合本研究區域使用,故僅利用此程式計算坡長。計算前首先須將 DEM 資料轉成 ASCII 格式資料,再執行 LS 因子計算程式。此程式計算各 DEM 網格資料點坡長累加計算之邏輯如下,示意如圖 3-10:

- 1. 假設水流自某一網格資料中心點向東、西、南、北、東北、東南、西北、西南等八方位流向其中一個網格資料中心點。
- 2. 水流起點為最高點,因無入流僅有向外沖蝕,故假設其坡長為 0.5 網格長度。
- 3. 水流若向東、西、南、北四方位之網格流出,則假設其坡長為1網格長度。
- 4. 水流若向東北、東南、西北、西南四方位之網格流出,則假設其坡長為 1.4142 網格長度。
- 5. 坡長自水流最高點向流徑最長之最低處累加網格長度至停止計算坡度,停止 計算坡度之定義如下:
 - (1) 當坡度>5%時,低處坡度小於高處坡度之50%時。
 - (2) 當坡度<5%時,低處坡度小於高處坡度之70%時。



參考資料: Khosrowpanah et al. (2007)。

圖 3-9 坡長示意圖



圖片來源:Khosrowpanah et al. (2007)。

圖 3-10 坡長計算方式示意圖

以LS因子計算程式求得坡長後,接下來需計算坡長因子L值,一般係採用Wischmeier and Smith (1978)提出之公式計算:

$$L = \left(\frac{l}{22.13}\right)^m \dots 公式 3-7$$

式中 l=坡地之水平投影距離 (單位為公尺), m 為坡長指數,於水土保持手冊中,列示選取 m 值之方式如下:

當坡度小於 1%, m=0.2

當坡度介於 1%與 3%, m=0.3

當坡度介於 3%與 5%, m=0.4

當坡度大於 5%, m=0.5

經查閱相關文獻資料,事實上坡長指數 m 係對應於 β 值,β 值代表紋溝沖蝕 (rill erosion)(代表水流造成之沖蝕情形)與紋溝間沖蝕 (interrill erosion)(代表 雨滴造成之沖蝕情形)之比例,其公式 (Renard et al., 1997)如下

$$m = \left(\frac{\beta}{\beta+1}\right)$$
....公式 3-8

$$\beta = \frac{\left(\frac{\sin \theta}{0.0896}\right)}{3.0 \times (\sin \theta)^{0.8} + 0.56}.....$$

m 值為中度紋溝沖蝕與紋溝間沖蝕比例,一般係代表農地於剛播種時之情形 (seedbed condition);但當水流、土壤、表面覆蓋、管理等條件顯示研究區域之土壤沖蝕情形以紋溝沖蝕為主,則此時 m 值須以 2β 值代入計算求得高 m 值,一般 適用於較陡峭之山坡、新建置之排水坡、受高度擾動之土壤且僅有少量或並無任何植被之情況下;反之若紋溝沖蝕情形較不顯著,例如植生覆蓋良好之牧場,則 此時 m 值須以 0.5β 值代入計算求得低 m 值。以不同坡度分別計算求得之 β 值、低 m 值、中 m 值、高 m 值如表 3-4 所示。

本研究區域大部分地表均有芒草覆蓋,雖然部分區域因地勢陡峭而出現明顯之沖蝕溝,但比例較低,故選用低 m 值計算坡長因子。將 LS 因子計算程式之坡長計算結果匯出,以 Excel 分別計算 β 值及低 m 值後,將求得之低 m 值代入公式計算求得各地形高程網格資料點之坡長因子 L 值。

研究區域坡長計算結果如圖 3-11,85%以上區域坡長小於 120 公尺,平均為 38 公尺,僅河流區域坡長較長,坡長因子(L)計算結果如圖 3-12,坡長因子平均值為 1.17,顯示於本區域坡長對於土壤沖蝕之影響程度較低。

表 3-4 不同坡度下坡長指數及紋溝沖蝕與紋溝間沖蝕比例

.1 - 0/	11 - + (0)	0.75	紋溝沖蝕/紋溝間沖蝕比值			
坡度%	坡度(°)	β 值	低	中	高	
Slope_%	Slope_Degree=DEGREES (ATAN(Slope_%/100))	β=(SIN(Slope_Degree*PI()/180)/0.0896)/(3 *SIN(Slope_Degree*PI()/180)^0.8+0.56)	$=(0.5*\beta/(0.5*\beta+1))$	$=\beta/(\beta+1)$	$=2\beta/(2\beta+1)$	
0	0	0	0	0要	• 40	
0.1	0.06	0.019514	0.01	0.02	0.04	
0.2	0.11	0.038433	0.02	0.04	0.07	
0.5	0.29	0.092499	0.04	0.08	0.16	
1	0.57	0.175653	0.08	0.15	0.26	
2	1.15	0.322881	0.14	0.24	0.39	
3	1.72	0.451398	0.18	0.31	0.47	
4	2.29	0.565871	0.22	0.36	0.53	
5	2.86	0.669226	0.25	0.40	0.57	
6	3.43	0.763484	0.28	0.43	0.60	
7	4.00	0.850125	0.30	0.46	0.63	
8	4.57	0.930275	0.32	0.48	0.65	
9	5.14	1.004816	0.33	0.50	0.67	
10	5.71	1.074453	0.35	0.52	0.68	
12	6.84	1.201222	0.38	0.55	0.71	
14	7.97	1.314124	0.40	0.57	0.72	
16	9.09	1.415693	0.41	0.59	0.74	
18	10.20	1.507808	0.43	0.60	0.75	
20	11.31	1.591908	0.44	0.61	0.76	
25	14.04	1.773926	0.47	0.64	0.78	
30	16.70	1.924702	0.49	0.66	0.79	
35	19.29	2.051946	0.51	0.67	0.80	
40	21.80	2.160794	0.52	0.68	0.81	
45	24.23	2.254861	0.53	0.69	0.82	
50	26.57	2.336806	0.54	0.70	0.82	
55	28.81	2.408651	0.55	0.71	0.83	
60	30.96	2.471975	0.55	0.71	0.83	
65	33.02	2.528041	0.56	0.72	0.83	
70	34.99	2.577876	0.56	0.72	0.84	
75	36.87	2.622328	0.57	0.72	0.84	
100	45.00	2.785110	0.58	0.74	0.85	
125	51.34	2.884434	0.59	0.74	0.85	
150	56.31	2.948352	0.60	0.75	0.86	
200	63.43	3.021477	0.60	0.75	0.86	

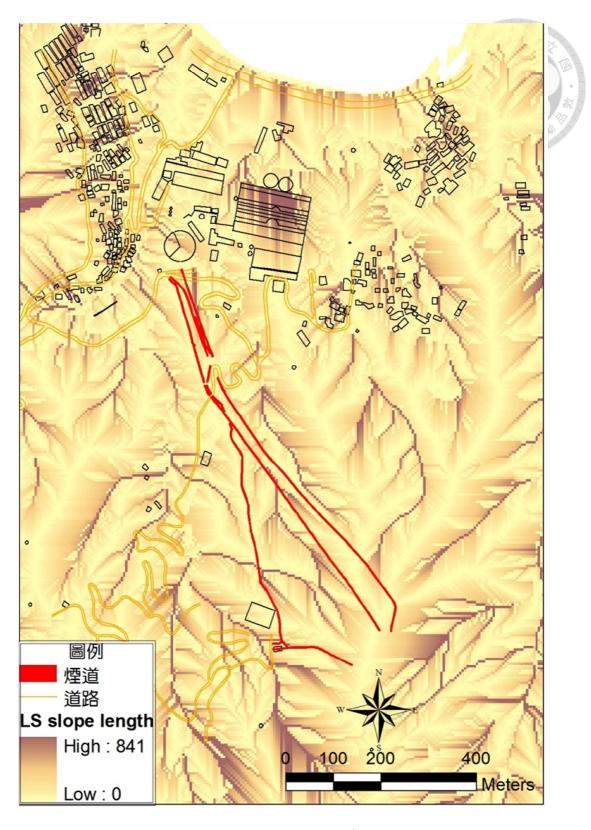


圖 3-11 研究區域坡長計算結果

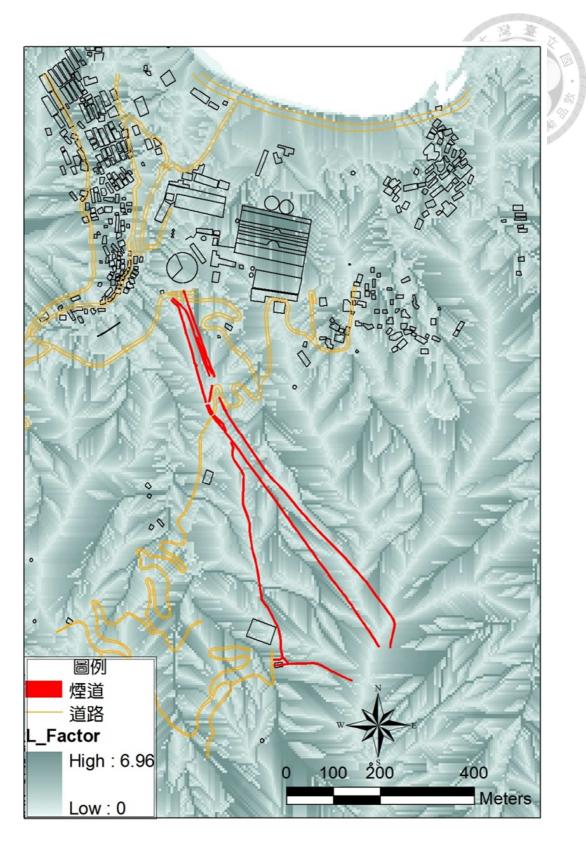


圖 3-12 研究區域坡長因子 (L) 計算結果

3.3.5 水文模擬分析

ArcGIS 軟體於空間分析模組中已內建 Hydrology 分析模組,提供主要之水文模擬分析計算功能,唯較為複雜詳細之水文分析計算如小型集水區劃分功能並未提供,經查詢相關資料後,ESRI 公司另建置提供 ArcHydro 水文模擬分析免費擴充軟體可輔助相關分析計算,ArcGIS 9.3.1 軟體可於網站下載 2011 年更新之ArcHydro 1.4 版本使用。

(http://blogs.esri.com/esri/arcgis/2011/02/11/arc-hydro-tools-version-1-4-now-available/) •

本研究使用 DEM 資料依序進行下列水文模擬分析,分析流程如圖 3-13 所示。 為避免原始地形高程資料中不適當的窪地或隆起位置,造成後續水文分析結果出 現錯誤,因此首先須以 Fill 功能修正 DEM 資料。將修正後之 DEM 資料,以 Flow Direction 功能計算水流流向,計算結果如圖 3-14 所示,研究區域水流流向受地形 影響多向北或東北流。

將 Flow Direction 功能計算結果,以 Flow Accumulation 功能計算水流累積通量,計算結果水流累積通量數值分佈為 0~88,570(如圖 3-15)。水流累積通量越大即代表匯集越多上游集水區的水流,數值越大越可能形成終年有水之河流或溪溝,可利用 ArcHydro 1.4 擴充軟體 Stream definition 功能定義河川區段,預設係將Flow Accumulation 最大數值之 1%視為河流,再以 Stream to Feature 產出河流之 shp 圖層(如圖 3-16)。

一條河流或溪溝自上游到下游之間涵蓋許多小型集水區,為了計算不同小型集水區範圍,以利後續估算雨水流經廢煙道後地表逕流可能之影響區域,因此需先行劃分各小型集水區範圍。首先須將河流分段,利用 ArcHydro 1.4 擴充軟體之Stream segmentation 功能分析,將每個河流匯流點前後之河川支流均定義一特定河段(如圖 3-17),再利用 Catchment grid delineation 功能劃定各支流河段之小型集水區,最後則以 Catchment polygon processing 功能產出各集水區範圍(如圖 3-18)、Drainage Point Processing 功能定義各河川支流匯流點。分析結果顯示廢煙道依據河流最終入流位置可區分為三個不同子集水區,分別為向西北流入濂洞溪之濂洞溪流域集水區、向北流向濂洞煉銅廠區之濂洞廠流域集水區、及向東北流至樂利橋後入海之樂利橋流域集水區(如圖 3-19)。

為分析污染物入流點位置,假設煙道區污染物可能藉由地表逕流流入最近之

入流點,利用 Cost path 模組以 Flow Accumulation 及 Flow Direction 數值加權計算自煙道流向最近之入流河流最可能之地表逕流流徑,模擬結果如圖 3-20。

本研究為瞭解 GIS 軟體空間分析及水文模擬分析結果是否合理,實地前往研究區域確認河川位置、地表逕流流徑及入流點,除因受人為建物阻擋或已施作截流排水溝之區域外(如煉銅廠區),多數仍保有自然地貌地形之區域水流流向與流徑均與 GIS 軟體分析結果相符(如圖 3-21)。

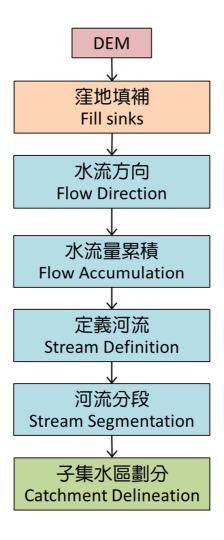


圖 3-13 水文模擬分析流程圖

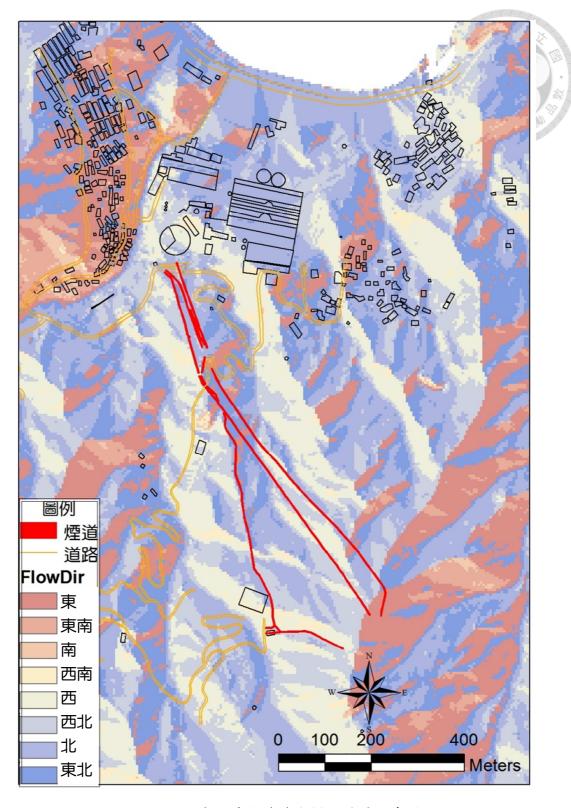


圖 3-14 研究區域水流流向模擬結果示意圖

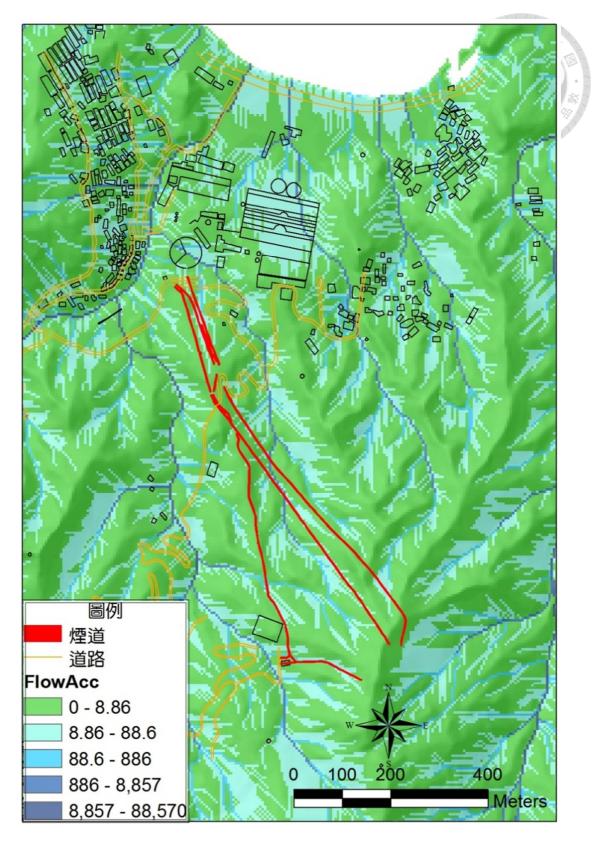


圖 3-15 研究區域水流累積通量模擬結果示意圖

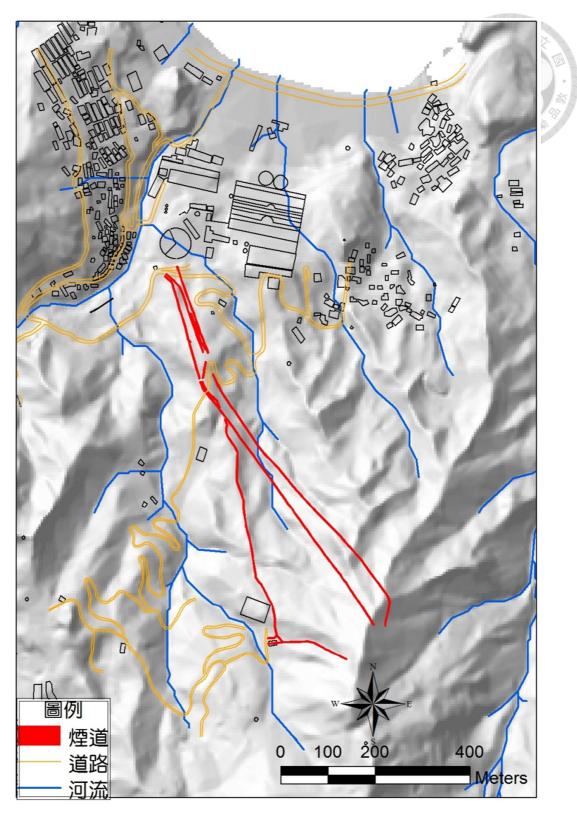


圖 3-16 研究區域河流模擬結果示意圖

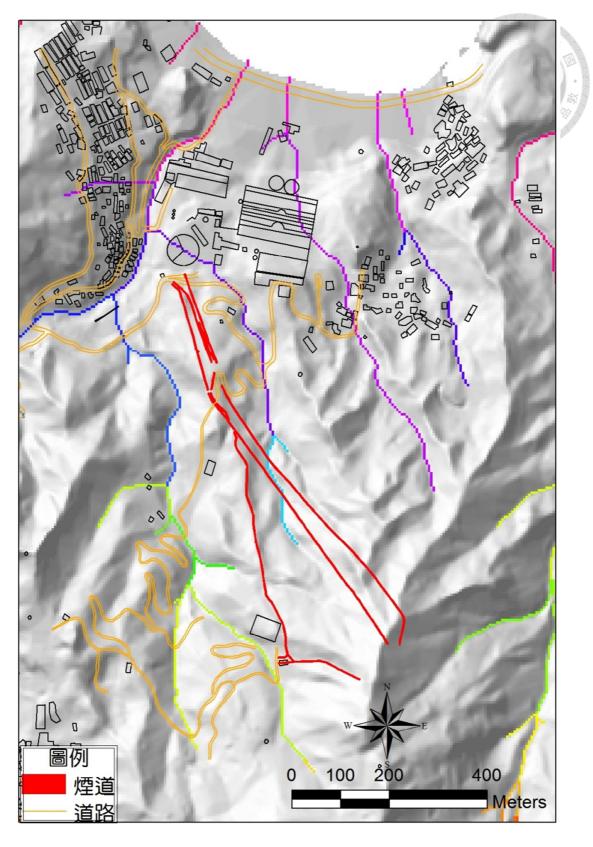


圖 3-17 研究區域河流分段模擬結果示意圖

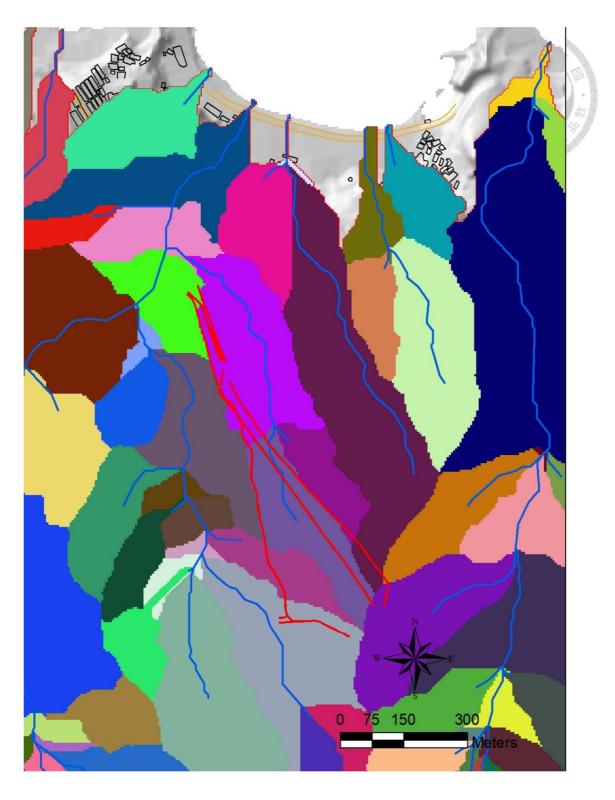


圖 3-18 研究區域各河段子集水區模擬結果示意圖

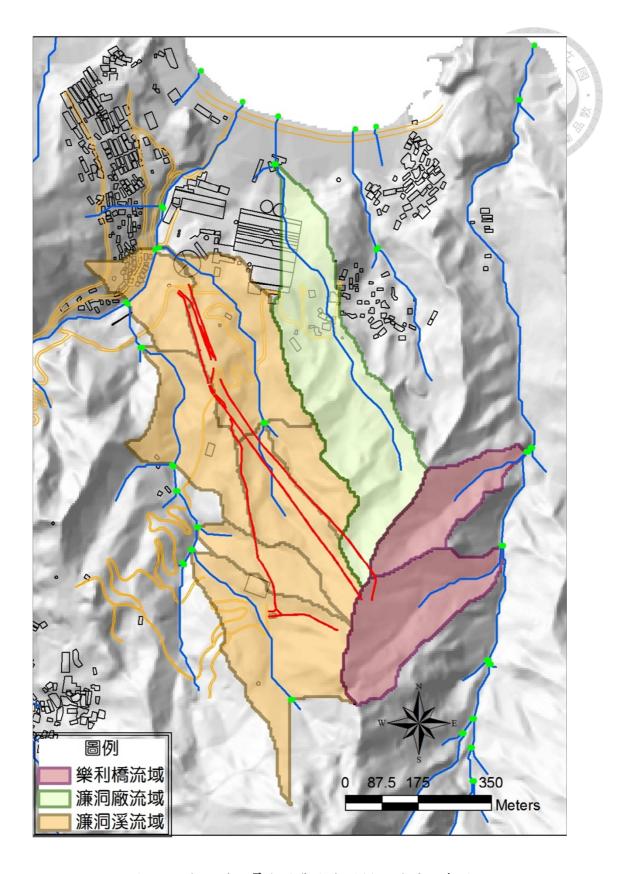


圖 3-19 廢煙道所屬各子集水分區模擬結果示意圖

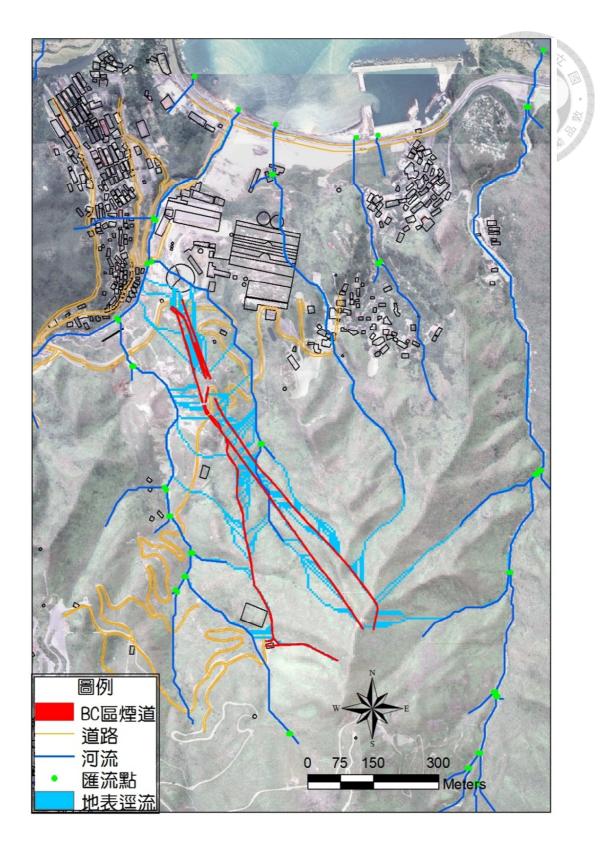


圖 3-20 廢煙道及周邊區域地表逕流模擬結果示意圖

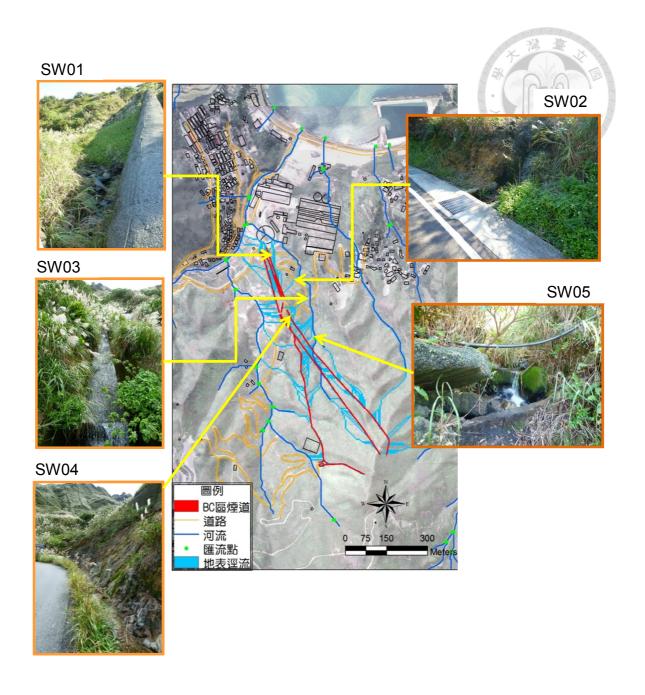


圖 3-21 廢煙道及周邊區域河流及地表逕流勘查及採樣點位置示意圖

3.4 地表逕流水質採樣分析

由於研究區域地表逕流中污染物濃度之調查資料較少(如表 2-4),為瞭解水 體實際受污染情形,並與地理資訊系統 S 軟體評估模擬估算之污染物輸出量結果 比較,本研究於研究區域採集地表逕流樣品分析。

一、地表逕流採樣作業

採樣作業地點需考量集水區之面積範圍於降雨時可產生足夠之逕流,所採集之水樣並具地理環境代表性,並為前節 GIS 軟體以水文模擬確認之地表逕流流徑及入流點。另因採樣作業需於雨天作業,部分採樣地點地面較為泥濘濕滑且不平整,或須穿過芒草叢,採樣前分別於晴天及雨天實地現勘後,確認採樣人員及採樣設備可安全到達採樣點。本研究規劃之5處採樣地點分別代表廢煙道集水區地表逕流應流處(SW01、SW03、SW05)、廢煙道周邊地表逕流(SW04)、及廢煙道70公尺外之地表逕流(SW02),各採樣點位置及現況照片如圖 3-21。

本研究於 101 年 12 月 8 日上午於規劃之採樣點採集 5 組地表逕流樣品。現場採樣作業係以塑膠採樣杓或直接以採樣瓶盛接 2 公升之水樣,採樣時採樣杓或採樣瓶口均朝向水流上游並避免擾動底部沉積物,若採樣點水深較深者,則採集中層水樣。採樣作業同時以 Xylem Inc. YSI 6920 V2 多參數水質儀量測紀錄水溫、pH、電導度、溶氧、氧化還原電位等基本水質參數項目。所有水樣於採樣後立即於現場添加濃硝酸將水樣酸化至 pH < 2 後冰存。

二、樣品分析

所採集之5組水質樣品分別分析樣品原液、消化液及濾液之砷濃度值。樣品原液係指水樣於採樣點採集後除添加硝酸保存外並未經任何處理;消化液則為參考3.2 節試驗樣品砷濃度全量 HNO₃/H₂O₂ 消化分解方法,取 5 mL 原液於 100 mL 分解管中,添加濃硝酸及雙氧水後以加熱爐加熱分解消化後之水樣;濾液則為水樣於送回實驗室後,取 200 mL 以 0.45 μm 濾膜過濾收集後之水樣。

所有樣品溶液均依據 3.2 節試驗樣品砷濃度全量分析方法之樣品分析作業流程,以具氫化裝置的原子吸收光譜儀(型號:Perkin-Elmer AAnalystTM 200 fitted with flow injection atomic spectroscopy (FIAS 400)) 測定砷濃度。

第四章 結果與討論

4.1 煙道碴及受污染土壤特性

一、分析結果



樣品基本性質分析結果顯示,五組樣品均為酸性,pH值介於2~5之間,並以S1採樣點煙道破裂處表層樣品及S5煙道碴樣品之pH值最低,應與原煉銅廠排放之廢氣中含高濃度二氧化硫以致成強酸性有關。另S5煙道碴樣品之水分含量接近10%、S3煙道破裂段表層樣品水分含量為7%,均明顯高於其他樣品,可能與煙道碴之質地較為細緻(Shih and Lin, 2003)而使樣品具吸濕性所致。

砷濃度全量消化分析結果顯示,五組樣品均含有極高之砷含量,廢煙道內外周邊之樣品砷濃度均高於 1%,如 S1 採樣點煙道破裂口外側表層樣品之砷濃度為48,042 mg/kg(4.8%)、S2 採樣點煙道破裂口附近地表逕流沖蝕溝土壤樣品砷濃度為13,597 mg/kg(1.3%)、S3 採樣點煙道破裂段表層樣品砷濃度為42,419 mg/kg(4.2%)、及 S5 採樣點煙道碴樣品砷濃度為24,290 mg/kg(2.4%)。另 S4 採樣點煙道破裂段下方地表逕流沖蝕溝土壤樣品砷濃度亦達6,183 mg/kg(0.6%),顯示研究區域內於煙道與煙道周邊均已明顯受到砷的污染。

以 Wenzel 序列萃取法分析樣品中不同相態分布之砷含量分析結果顯示(圖4-1),大致上五組樣品主要之砷含量均集中於以草酸萃取之 F3 及 F4 劃分,屬無定形與結晶性水合鐵鋁氧化物之結合態,約佔總砷含量之 70%以上;其次為以硫酸銨萃取之 F1 劃分及以磷酸二氫銨萃取之 F2 劃分,兩者主要為樣品表層之特異性或非特異性吸附態,約佔總砷含量之 3~30%;F5 劃分殘餘態之比例最低,僅佔總砷含量之 1~5%(表 4-2、圖 4-1)。Wenzel et al. (2003) 指出以硫酸銨萃取之 F1 劃分為評估環境危害風險時最重要之部分,並已證實其萃取濃度與現地所收集之土壤溶液濃度具良好相關性;以磷酸二氫銨所萃取之 F2 劃分,則代表於土壤環境改變時(如 pH 變化或磷含量增加時)可能具移動性之砷含量。

表 4-1 煙道碴及受污染土壤樣品分析結果

樣品編號			全量消 化法分 析砷				序列萃I	取法分析	 一 一 一 一 一 一 一 一 一 		9
	水分 含量	рН			Wenzel 法					Tall di	BCR 法
₩, J//L			(As total)	F1	F2	F3	F4	F5	Fsum	REC	₽F1
	%	-	mg/kg			m	g/kg			%	mg/kg
S1	1.44	2.0	48,042	6,687	3,466	14,519	25,181	2,482	52,335	109	13,045
S2	2.72	3.7	13,597	1,021	1,674	7,390	2,953	386	13,424	99	2,695
S3	7.19	3.9	42,419	66	1,402	42,093	6,935	465	50,961	120	341
S4	2.34	4.8	6,183	24	606	4,400	984	88	6,102	99	216
S5	9.77	2.3	24,290	5,240	2,111	7,393	10,216	867	25,828	106	6,734
NIST 2710	-	-	617	2	79	516	64	17	679	110	9

註:Wenzel 序列萃取法 Fsum = F1+F2+F3+F4+F5, REC (recovery) = Fsum/As_{total}

表 4-2 煙道碴及受污染土壤砷濃度各劃分相對百分比

14 -0		BCR 法 F1 劃分					
樣品 - 編號	F1	F2	F3	F4	F5	Fsum ¹	佔全量 百分比 ²
				⁄ ₀ ———			%
S1	12.8	6.62	27.7	48.1	4.74	100	27.2
S2	7.61	12.5	55.1	22.0	2.88	100	19.8
S3	0.13	2.75	82.6	13.6	0.91	100	0.81
S4	0.40	9.93	72.1	16.1	1.45	100	3.50
S5	20.3	8.17	28.6	39.6	3.36	100	27.7
NIST 2710	0.35	11.7	76.0	9.46	2.48	100	1.39

註:1. Wenzel 序列萃取法 Fsum=F1+F2+F3+F4+F5

2. BCR 序列萃取法 F1 / 砷全量消化法 Astotal

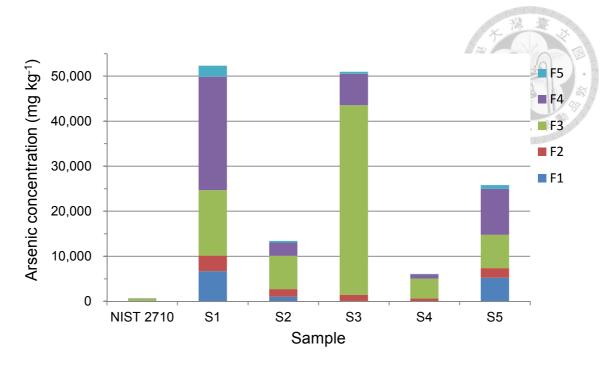


圖 4-1 Wenzel 序列萃取法砷之分析結果示意圖

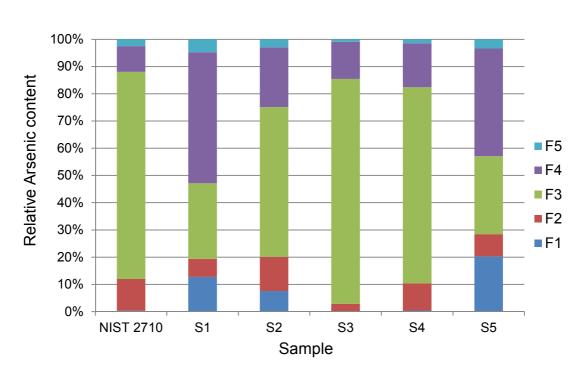


圖 4-2 Wenzel 序列萃取法各劃分砷含量相對百分比示意圖

二、砷濃度相態分佈與風化程度探討

五組煙道碴及受污染土壤之砷含量依據 Wenzel 序列萃取法所劃分之不同相態 相對百分比,大致可區分為 S1 與 S5 樣品、S2 樣品、及 S3 與 S4 樣品三類。S1 與 S5 樣品可歸類為風化程度較低(或風化時間較短),較「新鮮」之煙道碴類型 樣品,含砷物種之相態分布均為 F4>F3>F1>F2>F5,且兩樣品各劃分部分所佔 相對百分比亦相近,顯示兩者應屬同一來源。S5 樣品係於煙道內部採集之煙道碴 樣品, 而 S1 則應為煙道破裂後煙道碴隨雨水沖刷向外流出覆蓋於土壤表面之樣品, 可能仍含有極高比例之煙道碴,兩者間之差異在於 S5 樣品仍位於煙道內,並未直 接暴露於露天環境下受到當地氣候影響,S1 則位於煙道外煙道碴可能不斷受雨水 沖蝕及地表逕流之影響向外移動或由煙道內移出。分析結果亦顯示 S5 樣品仍含有 20%最易流失之非特異性吸附態 F1 劃分部分, S1 樣品則僅餘 12%, 顯示煙道碴中 之砷會隨雨水或地表逕流流失。若以環境危害風險而言,F1 及 F2 劃分兩部分均為 砷於樣品表面之結合型態,會有較高之機會釋出至環境中,兩者約佔煙道碴總砷 含量之 20~28%。另 BCR 序列萃取法 F1 劃分之萃取結果亦顯示, S1 及 S5 兩樣 品總砷含量之 27%具有較高之移動性。而由既有調查資料得知煙道碴之砷濃度普 遍高於 10,000 mg/kg,故煙道碴確實為研究區域最具顯著危害之砷污染來源,有極 高之環境危害風險。

S3與S4樣品可歸類為風化程度較高(或風化時間較久),較「不新鮮」之砷污染樣品,含砷物種之相態分布均為F3>F4>F2>F5>F1,與「新鮮」之煙道碴類型樣品呈現完全不同之分布情形,且S3與S4兩樣品各劃分部分所佔相對百分比亦相近,顯示兩者應屬同一來源或受同一環境影響所致。由採樣點位置觀之,S3為煙道破裂段表層之樣品,S4則位於S3採樣點下方地表逕流沖蝕溝之土壤,雖然兩者之樣品外觀並不相同,濃度亦有很大之差異,但研判兩處採樣點均完全暴露於露天環境下,降雨時並可能積水或為地表逕流流經之通道,兩停後則曝曬於陽光下排乾水分,可能周而復始出現乾溼交替之環境,因此砷之劃分結果出現高度風化之特性,屬移動性較高之劃分比例F1部分含量均低於1%,顯示受當地氣候因素影響,雨水及地表逕流已帶走樣品中多數可溶性或可交換態部分之砷。另BCR序列萃取法F1劃分之萃取結果亦顯示,S3與S4兩樣品中具移動性之砷含量分別小於1%及4%,與Wenzel序列萃取結果相近,就環境危害風險而言,對環境之影響程度已遠低於「新鮮」之煙道碴類型樣品。

另 S4 樣品五種不同型態砷之劃分相對比例關係與查核標準品 NIST SRM 2710 之分析結果亦極為相近,參考標準品 Montana soil 之來源說明,其土壤來源是採自美國蒙大拿洲比尤特 (Butte) 地區銀弓河 (Silver Bow Creek) 畔牧場表層 10 公分之土壤,位於美國超級基金優先整治場址安納康達礦業公司煉銅廠 (Anaconda Co. Smelter) 東南方約 11 英里處,由於煉銅廠內之沉澱池水會注入至銀弓河,而銀弓河週期性之氾濫便將污染物帶至河岸兩側沖積平原,以致採樣區域之土壤中含有高濃度之銅、錳、鋅等重金屬 (NIST, 2003)。此土壤生成環境亦與 S4 樣品為地表逕流沖蝕溝內之土壤相近。

S2 採樣點所採集之地表逕流沖蝕溝土壤樣品,為99 年~101 年間新崩落之土石,經地表逕流沖蝕後形成之沖蝕溝,在砷的型態劃分特性上似為前述「新鮮」與「不新鮮」間過渡轉變時期的樣品型態,含砷物種之相態分布為F3>F4>F2>F1>F5。F1 劃分的比例(7.6%)雖低於新鮮煙道碴樣品(>12%),但卻明顯高於「不新鮮」之砷污染樣品(<1%)。除F2 劃分部分之比例為五組樣品最高外,其他如F3、F4、F5 之劃分比例結果均位於兩類型樣品之間。BCR 序列萃取法F1 劃分之萃取結果亦有相似之現象,約有20%之砷具有移動性。

文獻資料指出BCR序列萃取法第一個步驟使用醋酸萃取液所萃取之可交換態、水及酸可溶態(或碳酸鹽結合態)可充分代表最具移動性之砷的型態(Larios et al., 2012),若以其萃取濃度所佔樣品之總砷含量比例高低視為潛在環境危害風險指標,則可發現五組樣品之潛在環境危害性呈現S1=S5>S2>S4=S3之趨勢,亦符合前述研判樣品風化程度由低至高之趨勢。若以濃度高低而言則為S1>S5>S2>S4=S3,新鮮之煙道碴類型樣品中可能具移動性之砷濃度約為五千至數萬ppm、風化過渡階段之樣品約為數千ppm、風化程度較高較不新鮮之砷污染樣品則仍有數百ppm。

若與Wenzel序列萃取法所劃分之不同砷型態比例相較,BCR序列萃取法F1劃分之萃取濃度,於新鮮之煙道碴類型樣品以及風化過渡階段之樣品大致均涵蓋屬樣品表面砷結合型態之F1與F2劃分,風化程度較高之樣品則僅涵蓋F1劃分以及一小部分之F2劃分。

三、無定形相態之砷與其環境危害性

本研究五組樣品於砷之型態劃分上,以無定形與結晶不良之水合鐵鋁氧化物

結合態所佔總砷含量比例最高,以強酸消化之殘餘相部分比例甚低。Larios et al. (2012)於西班牙含砷礦區所採集之受污染底泥及廢棄物中,以參考 Manful(1992) 磷劃分方法發展之序列萃取法所獲得之分析結果亦有相同之趨勢,該研究並進一步以 SEM-EDAX 證明土壤顆粒中不具結晶性或結晶性鐵氧化物(針鐵礦)中含有最高達 14%之砷。Matera et al. (2003)之研究認為若所採集之土壤同時受到污染以及礦區之影響,則砷於殘餘相部分之比例會小於 10% (本研究結果亦然),主要是因人為採礦活動與風化作用造成土壤原生礦物中之砷,會轉換及分散形成無定形相態之次生礦物所致。在酸性、氧化以及硫與鐵含量高之環境下,含砷礦物氧化作用後相當容易形成水合鐵氧化物等次生礦物,如砷黃鐵礦 (arsenopyrite, FeAsS)於氧化後即會形成不同型態之砷化鐵 (iron arsenate, FeAsO4*xH2O),砷化鐵於酸性環境下則以臭蔥石 (scorodite) 最為穩定,其氧化反應方程式如下:

 $FeAsS + 14Fe^{3+} + 10H_2O \rightarrow 14Fe^{2+} + SO_4^{2-} + FeAsO_4 \cdot 2H_2O + 16H^+$

Krause and Ettel(1989)曾探討結晶性與無定形砷化鐵礦物之溶解度,於 pH 為 $0.97\sim2.43$ 之環境下,無定形砷化鐵礦物(FeAsO₄•2H₂O)之溶解度積為 3.89×10^{-25} (mol² L⁻²) (p $K_{\rm sp}$ =24.41 + 0.15),結晶性砷化鐵礦物臭蔥石之溶解度積 $K_{\rm sp}$ 則為無定形礦物 FeAsO₄•xH₂O 之千分之一,兩者之溶解度均相當小。

Meunier et al. (2009)為評估金礦礦區中含砷礦碴及砷污染土壤對人體健康之潛在危害性,探討不同型態之含砷礦物於食入後可被人體消化並由循環系統吸收之生物可及性(bioaccessibility),以體外生理萃取試驗(in vitro physiologically based extraction test, PBET)模擬人體胃腸消化環境下可萃取之砷濃度,並以 XANES 分析樣品中主要之含砷礦物種類。研究結果顯示,砷之生物可及性與總量濃度並無相關性,但會受樣品中含砷礦物種類之影響。若樣品中含有鈣-砷化鐵礦物,則生物可及性最高可達 49%;樣品中若主要為砷化鐵或臭蔥石,由於其溶解度低,以致生物可及性最低(<1%);其他含砷物種如無定形砷化鐵礦物、含砷水合鐵氧化物(arsenic-bearing iron(oxy)hydroxides)則有中度之生物可及性(1~10%)。

由於研究區域內煙道碴及受污染土壤中有 70%以上之總砷含量均以無定形或 結晶型水合鐵鋁氧化物相態存在,由上述文獻資料研判,即使在酸性環境下,大 部分之砷均應不易溶出至水環境中,但應仍具有一定程度之生物可及性。

四、分析作業品保品管結果

本研究全量消化分析與序列萃取劃分之砷濃度分析結果與查核標準品 NIST SRM 2710 土壤樣品相較 (砷濃度值 626 ± 38 mg/kg),以全量消化法分析之結果 為 617 mg/kg,回收率為 98.6%;以 Wenzel 序列萃取法分析之五個劃分相態濃度總合為 679 mg/kg,回收率為 110%。兩分析方式樣品回收率均介於 80~120%,符合品保規範。另全量消化樣品重複分析相對差異百分比均小於 15%,數值分析變異係數則在 10%內。實驗分析儀器之方法偵測極限為 0.15 μg/L,定量極限為 0.50 μg/L。

4.2 廢煙道周邊地區污染影響範圍與污染輸出量評估結果

一、污染影響範圍評估結果

依據前述水文模擬分析結果,本研究假設研究區域於降雨後,煙道污染物會經地表逕流流入鄰近河流,故設定地表逕流所屬集水區邊界、入流河流、山脈稜線為集污區範圍邊界,可據以劃分廢煙道周邊地區所屬集污範圍。集污範圍判定區域即為研判污染物進入承受水體前可能受土壤沖蝕或隨地表逕流擴散、移動或流經之範圍,亦即可能受污染影響範圍,故可做為污染區劃定參考。

本研究判定之集污範圍如圖 4-3 所示,分析結果顯示廢煙道周邊地區之污染物可能隨地表逕流流入三個子集水區內,研判之集污區範圍(受污染影響範圍)分別為濂洞溪流域、濂洞廠流域及樂利橋流域三個子集水區範圍之 59.3%、15.5%、13.5%,合計總面積約為 26 公頃,估算佔煙道所屬集水區總面積之 41%,其中並以濂洞溪流域之集污區範圍最大,廣達 22 公頃(如表 4-3)。

二、污染輸出量計算結果

本研究 3.3.3 節與 3.3.4 節已計算通用土壤流失公式中所需之坡度因子及坡長因子,4.3 節則並已判定廢煙道污染物擴散範圍。利用 GIS 軟體 Raster calculation 模組功能將通用土壤流失公式中各參數資料相乘後即可計算求得全區每一網格資料點之 Am 值,再利用 Extraction by mask 模組取得研判之污染區範圍 Am 值,最後將 Am 值以 Raster to point 功能匯出點資料至 Excel,即可求得研究區域每一網格資料點每年每公頃之土壤流失量。

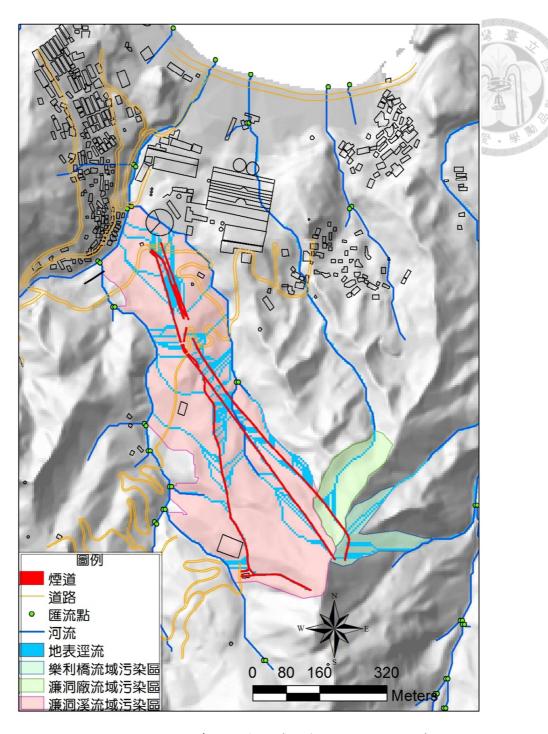


圖 4-3 廢煙道周邊地區集污範圍劃分模擬結果示意圖

表 4-3 廢煙道周邊地區集污範圍劃分模擬結果

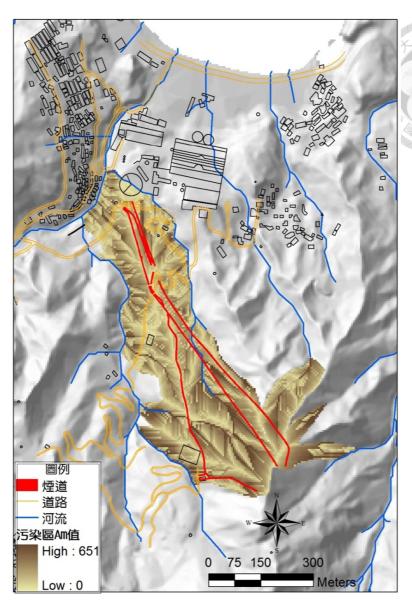
單位(m ²)	煙道所屬子集水區面積	污染區面積	污染區比例
濂洞溪流域	372,425	221,125	59.3%
濂洞廠流域	142,475	22,118	15.5%
樂利橋流域	116,400	15,705	13.5%
合計	631,300	258,948	41.0%

圖 4-4 為廢煙道周邊地區土壤流失量計算結果示意圖,計算結果顯示污染區每年每公頃之土壤流失量介於 0~651 公噸,平均值為 94.3 公噸,每年土壤沖蝕量約為 0.67 公分。圖 4-5 顯示多數區域每年每公頃之土壤流失量應小於 150 公噸,若以不同集污分區而言,濂洞溪集水區每年每公頃之污染土壤流失量為 91.6 公噸、濂洞廠集水區為 96.1 公噸、樂利橋集水區為 130 公噸(如表 4-4)。估算每年廢煙道周邊地區之土壤流失量約為 2,442 公噸。將土壤流失量以每立方公尺 1.4 公噸換算成體積,估算集污區範圍每年流失土壤 1,745 立方公尺,約佔所屬集水區範圍全區每年土壤流失量 4,517 立方公尺之 38.6%。

比較廢煙道周邊地區各子集水區土壤之流失比例可以發現,估算濂洞溪流域、濂洞廠流域及樂利橋流域三個子集水區受污染土壤之流失量各為該集水區土壤流失量之 56.6%、16.5%、15.4%,顯示濂洞溪流域受沖蝕所流失之土壤半數以上可能均為受污染土壤。

本研究假設廢煙道周邊地區之土壤重金屬濃度係平均分布,每年之土壤流失量亦不隨地點而有太大的差異,若以研究區域每年平均土壤流失量1,745 立方公尺,每立方公尺土壤重量為1,400 公斤,土壤砷濃度平均值2,200 mg/kg,則污染區每年因土壤流失所輸出之含砷污染物總量約為5.4 公噸(1,745 m³ × 1,400 kg/m³ × 2,200 mg/kg = 5,375 kg),其中濂洞溪流域污染區即輸出約4.5 公噸,濂洞廠集水區與樂利橋流域污染區各輸出約0.45 公噸(如表4-5)。

以研究區域年平均降雨量 4,000 公釐,煙道所屬子集水區總面積約為 63.13 公頃,各集流分區內全年平均之地表逕流量約佔降雨量之 50%計算,則全年之地表逕流量為 1,262,600 m³ (4,000 mm × 631,300 m² × 50% = 1,262,600 m³),其中約 26 公頃之受污染區全年地表逕流量為 517,896 m³ (4,000 mm × 258,948 m² × 50% = 517,896 m³)。若以本研究中試驗樣品 Wenzel 序列萃取法所劃分之 F1 及 F2 劃分濃度總和或 BCR 序列萃取法 F1 劃分之萃取濃度相對總量比例,估算研究區域煙道碴及受污染土壤中具移動性之砷含量最高不超過總量之 30%,假設這些移動性之砷於酸性環境下均會迅速釋出至地表逕流中,則推估污染區內地表逕流中砷濃度平均值約為 3.11 mg/L (5,375 kg × 30%/517,896,000 L = 3.11 mg/L),其中濂洞溪流域內污染區中地表逕流砷濃度平均值最高約為 3.02 mg/L (4,457 kg × 30%/442,248,000 L = 3.02 mg/L)、濂洞廠集水區內污染區中地表逕流砷濃度平均值最高約為 4.29 mg/L。



註:Am 值代表土壤流失量(公噸/公頃/年)

圖 4-4 廢煙道周邊地區土壤流失量計算結果示意圖

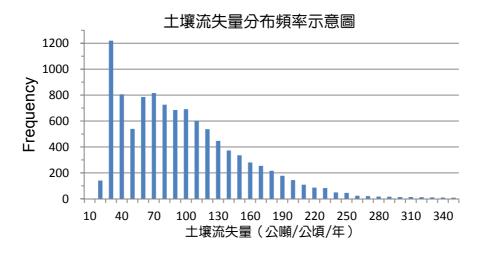


圖 4-5 廢煙道周邊地區土壤流失量計算結果數值出現頻率長條圖

表 4-4 廢煙道周邊地區集污範圍土壤流失量 (Am) 推估結果

集水區	集水區分區	面積 (m²)	Am 平均值 (ton/ha/yr)	Am 平均值 (m³/ha/yr)	平均沖蝕量 (cm/yr)	土壤流失 量(m³/yr)	污染土 壤流失 所佔比 例
濂洞溪	全區	372,425	96.1	68.6	0.69	2,557	· 1910101010101
集水區	污染區	221,124	91.6	65.4	0.65	1,447	56.6%
濂洞廠	全區	142,475	90.5	64.7	0.65	921	
集水區	污染區	22,118	96.1	68.6	0.69	152	16.5%
樂利橋	全區	116,400	114	81.3	0.81	947	
集水區	污染區	15,705	130	92.7	0.93	146	15.4%
煙道所	全區	631,300	100	71.5	0.72	4,517	
屬集水 區	污染區	258,948	94.3	67.4	0.67	1,745	38.6%
BC 區煙:	道污染區	13,475	84.2	60.1	0.60	81.0	

註:土壤重量換算成體積以每立方公尺1.4公噸計之。

表 4-5 廢煙道周邊地區地表逕流砷污染物濃度推估

集水區	集水區 分區	面積 (m²)	土壤流失量 (m³/yr)	土壤流失量 (ton/yr)	砷流失量 (kg/yr)	逕流量 (m³)	地表逕流 中砷濃度 (mg/L)
濂洞溪	全區	372,425	2,557	3,580		744,850	1.80
集水區	污染區	221,124	1,447	2,026	4,457	442,248	3.02
濂洞廠	全區	142,475	921	1,289		284,950	0.49
集水區	污染區	22,118	152	213	468	44,236	3.17
樂利橋	全區	116,400	947	1,326		232,800	0.58
集水區	污染區	15,705	146	204	450	31,410	4.29
煙道所	全區	631,300	4,517	6,324		1,262,600	1.28
屬集水 區	污染區	258,948	1,745	2,443	5,375	517,896	3.11
BC區煙	道污染區	13,475	81.0	113	249	26,950	2.77

- 註:1. 土壤重量換算成體積以每立方公尺1.4公噸計之。
 - 2. 砷流失量以煙道區土壤砷濃度平均值 2,200 mg/kg 計算。
 - 3. 地表逕流量假設研究區域年平均降雨量 4,000 公釐、各集流分區全年平均之地表逕流量約 佔降雨量之 50%計算,地表逕流中砷濃度以移動性之砷含量最高不超過總量之 30%計算。

前述各子集水區中污染區內之地表逕流與集水區內未受污染之地表逕流匯流後,於匯流點流入承受水體時所「貢獻」之砷濃度經計算分別為:濂洞溪流域內廢煙道污染區所屬子集水區之地表逕流,於流入承受水體濂洞溪時,平均約增加入流點砷濃度 1.80 mg/L (4,457 kg × 30% / 744,850,000 L = 1.80 mg/L);濂洞廠集水區內廢煙道污染區所屬子集水區之地表逕流,於流入承受水體濂洞灣時,平均約增加入流點砷濃度 0.49 mg/L;樂利橋流域集水區內廢煙道污染區所屬子集水區之地表逕流,流入承受水體濂洞灣時,平均約增加入流點砷濃度 0.58 mg/L(如表 4-5)。

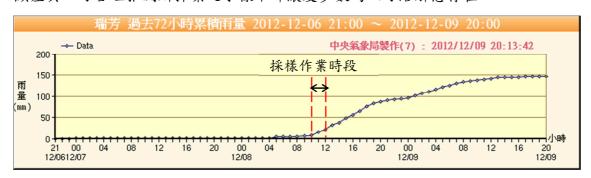
4.3 地表逕流水質特性

一、採樣分析結果

本研究於 101 年 12 月 8 日上午採集 5 組地表逕流水樣,採樣前兩天並無明顯之降雨,採樣時研究區域受東北季風影響開始下起大雨(圖 4-6),於初抵研究區域時(上午十點),SW02 與 SW04 採樣點並無地表逕流可供採樣,約莫一小時之後返回才可進行採樣作業,因此 SW02 與 SW04 水樣應可代表研究區域於初降雨時之地表逕流。SW01、SW03 與 SW05 為研究區域地表逕流匯流點,因集水區範圍較廣,除旱季水量較少外,全年均有穩定之流量。

所採集之5組水質樣品基本性質如表 4-6 所示,僅 SW03 與 SW05 (屬相同集水區)之pH值高於6接近中性,其他樣品之pH值均介於4~5之間呈現酸性。電導度、溶氧、氧化還原電位等項目則無明顯差異。

5組水樣原液、消化液及濾液之砷濃度值分析結果彙整於表 4-7,分析結果顯示,除 SW02 樣品以外,其他四組樣品之原液、消化液及濾液砷濃度值均未有明顯差異,可合理推測所採集之水樣中砷濃度多數均以可溶解態存在。



圖片來源:中央氣象局(2013)。

註:101年12月6日~8日清晨(採樣前)累積雨量為5公釐,12月8日中午前(採樣作業期間) 累積雨量為21公釐。

圖 4-6 地表水採樣作業期間瑞芳測站累積雨量圖

表 4-6 地表逕流基本性質

採樣點			ODD	FC	DO	水溫	採樣	
	採樣點位置	рΗ	ORP	EC	DO		61 /	備註
編號		•	(mV)	(µmho/cm)	(mg/L)	(℃)	時間	
	B區煙道地							475
SW01	表水匯流處	4.70	293	170	9.24	18.1	11:25	
	最低點							000000000000000000000000000000000000000
	n - 1-17 h							採樣當日10點
	B區煙道產							到達時觀察並
SW02	業道路旁側	4.56	296	115	9.33	17.5	11:40	無地表逕流可
	溝							採樣,採樣時
								才有水
	C區煙道產							
SW03	業道路交界	6.74	238	144	9.34	17.1	10:03	
	處集水溝渠							
	OFFICE							採樣當日10點
	C區煙道產							到達時觀察並
SW04	業道路告示	4.22	255	120	9.40	17.2	11:10	無地表逕流可
	牌旁側溝							採樣,採樣時
-	a = 1-14 1							才有水
	C區煙道中							SW05 採樣點
SW05	上游集水區	6.43	239	138	9.25	17.6	10:40	位於 SW03 採
S W 03	匯流處兩台	0.73	437	130	1.43	17.0	10.40	様點上游
	車隧道間							145 11117 144

註:採樣日期為101年12月8日

表 4-7 地表逕流砷濃度分析結果

採樣點	水	樣砷濃度 (με	g/L)	八七什田小丰辛美
編號	原液	消化液	濾液	- 分析結果代表意義
SW01	471	428	455	B區廢煙道地表水匯流處水質
SW02	2.30	15.3	1.35	降雨後始出現之地表逕流水質、 廢煙道 70 公尺外地表逕流水質
SW03	267	225	256	C區煙道集水區地表水匯流處水質
SW04	1,591	1,644	1,528	降雨後始出現之地表逕流水質、 廢煙道下方三公尺處地表逕流水質
SW05	300	338	302	C 區煙道南段上游集水區地表水匯 流處水質

註:原液係指於採樣點採集後除添加硝酸保存並未經任何處理之水樣,消化液為原液經 HNO₃/H₂O₂ 消化分解後之水樣,濾液為原液經 0.45 μm 濾膜過濾之水樣。 SW02 樣品經 HNO₃/H₂O₂ 消化分解後之砷濃度明顯高於未經任何處理之原液 以及經 0.45 μm 濾膜過濾之濾液,由於該處採樣點距離煙道較遠,所模擬之地表逕 流亦顯示除上游之煙道外流徑中並無其他高濃度污染來源流入,為一獨立之地表 逕流水流,推測經消化後所增加之砷濃度可能源自地表逕流中所含主要由土壤顆 粒組成之懸浮固體,並非為可溶態之砷。

比較水樣中之砷濃度值,SW04水樣之砷濃度最高,約為1.5 mg/L,該處採樣點位於廢煙道下方三公尺處,為降雨後始出現之地表逕流樣品,應可代表緊鄰廢煙道周邊地表逕流水質。

於地表逕流匯流採樣點 SW01、SW03 與 SW05 採集之水樣砷濃度值介於 0.2 ~0.5 mg/L,可代表有煙道之集水(污)區地表逕流砷濃度平均值,此濃度值遠高於未受煙道影響之濂洞溪上游長仁橋以上河段地表水背景砷濃度(<0.015 mg/L)(表 4-8),亦高於當地因雨水滲入至廢棄礦坑內產生之酸礦排水之砷濃度(0.12 ~0.24 mg/L)(金翁正,1996;楊高宏,2002)。

SW02 水樣之砷濃度值極低,僅約 0.015 mg/L,該採樣點並已遠離煙道,應可 將其視為當地於未明顯受高濃度煙道碴影響環境下(但仍受礦區地質背景或部分 污染土壤)地表逕流之砷濃度背景值。

二、地表逕流中砷濃度來源探討

依據既有調查資料與本研究分析結果,有煙道之集水(污)區地表水中砷濃度為 0.2~0.5 mg/L,除 SW02 水樣外,其他水樣顆粒態之砷含量僅佔水樣中砷濃度之 3~10%,其餘均可視為溶解態之部分。而研究區域地表水中砷濃度背景值為 0.015 mg/L,則僅佔地表水中砷濃度之 3~7.5%。亦即煙道所屬集水(污)區地表水中應有 80%以上之砷含量可能均來自於逕流水中懸浮顆粒釋放出來的溶解性污染物。

金(1996)於研究濂洞溪中砷的來源及傳輸過程時,曾於85年春季於廢煙道 附近採集地表水樣,分析結果顯示溶解態砷含量介於0.351~0.389 mg/L,懸浮顆 粒上的砷含量僅0.0012~0.0040 mg/L,亦證實研究區域水樣中主要之砷濃度來源 為溶解態之砷,砷濃度測值亦與本研究結果相近。

表 4-8 研究區域周邊歷年地表水檢測結果 (1/2) (濂洞溪流域集水區)

和	长様地點	採樣日期	рН	導電度			重金	屬檢測項	自(m	ng/L)		
1木	休地品	休休口期	рп	(µmho/cm)	砷	汞	鎘	鉻	銅	鎳	鉛	鋅
下	<u>-</u>	1994.05.04(大雨)	3.2	735	<u>0.071</u>				<u>2.54</u>	Y	ND	0.48
游	安和橋	1994.08.03(晴天)	2.7	1,823	<u>0.16</u>				<u>7.79</u>	1 1803	ND	1.46
\uparrow		1994.09.12(雨天)	3.0	488	0.016				<u>1.31</u>		0101 0 11010	0.24
	_	1994.05.04(大雨)	3.2	747	<u>0.102</u>				2.64		ND	0.43
	_	1994.08.03(晴天)	2.8	1,811	<u>0.08</u>				<u>7.97</u>		ND	1.52
		1994.09.12(雨天)	3.4	547	0.016				<u>1.49</u>		-	0.27
	w 14	2005.03.10	2.7	1,410	2.35	ND	0.008	0.04	14.9	0.19	0.05	0.92
	濂洞橋 -	2005.05.03	3.3	480	2.35	ND	ND	0.01	1.75	0.04	ND	0.42
	_	2005.07.22	7.2	745	0.09	ND	0.003	0.01	3.1	0.08	0.05	0.45
	-	2010.08.30	4.5	207	0.0403	ND	ND	< 0.005	0.357	0.013	< 0.01	0.12
	-	2012.09.09	2.9	1,217	0.0567	< 0.0004	0.003	0.018	6.56	0.128	0.022	0.79
1		1994.05.04(大雨)	3.0	744	0.088				2.68		ND	0.43
1	-	1994.08.03(晴天)	2.8	1,800	0.16				8.02		ND	1.56
_ 廉	茹川橋	1994.09.12(雨天)	3.5	561	0.016				1.49		-	0.28
漏洞	-	2010.08.30	4.3	226	0.0557	< 0.0004	< 0.001	< 0.005	0.479	0.016	0.013	0.14
溪	-	2012.09.09	3.0	1,200	0.0634	< 0.0004	0.003	0.018	6.6	0.125	0.023	0.83
· 流 域		1994.05.04(大雨)	2.8	1,363	0.154				6.7		ND	1.13
	-	1994.08.03(晴天)	2.5	2,030	0.35				10.2		ND	1.89
· 集	-	1994.09.12(雨天)	3.0	1,604	0.008				8.4		-	1.32
水	自強橋 -	2005.03.10	2.6	2,070	3.62	ND	0.012	0.05	25.8	0.33	0.07	1.8
品	-	2005.05.03	2.7	1,160	4.0	ND	0.004	0.03	6.15	0.12	0.02	0.72
	-	2005.07.22	4.9	1,390	0.231	ND	0.006	0.02	7.25	0.15	0.04	1.01
	黄金瀑布	2009.12.09	2.9	1,520	0.112	ND	ND	<0.050 (0.023)	<u>11.4</u>	0.117	<0.050 (0.018)	0.67
		2011.01	2.8		<u>0.201</u>	< 0.0004	0.003	0.038	<u>13.8</u>	0.121	0.044	0.83
	五番坑溪	2011.01	4.0		0.0026	< 0.0004	ND	ND	<u>0.463</u>	0.013	< 0.01	0.06
		1994.05.04(大雨)	6.1	154	0.007				0.03		0.03	0.05
	E / 14	1994.08.03(晴天)	6.8	234	ND				ND		0.07	0.08
	長仁橋	1994.09.12(雨天)	6.2	178	0.006				0.03		-	0.02
		2010.08.31	6.9	166	0.0046	ND	ND	ND	0.016	< 0.005	< 0.01	0.02
1		1994.05.04(大雨)	5.0	128	0.014				0.06		0.03	0.03
I	瓜山橋	1994.08.03(晴天)	5.9	267	ND				0.02		0.09	0.03
↓ 上	=	1994.09.12(雨天)	5.8	144	0.002				0.05		-	ND
上		1994.05.04(大雨)	4.8	157	0.012				0.02		ND	0.04
ソナ	金瓜石橋-	1994.09.12(雨天)	3.6	145	ND				0.02		-	0.0
	飲用水	水質標準	_	_	0.01	0.002	0.005	0.05	1	0.1	0.05	5
		類及水質標準			0.05	0.002	0.01		0.03		0.1	0.5

註:1. ND(Not Detected):低於方法偵測極限(method detection limit, MDL)。

^{2.} 檢測值超過地面水體分類及水質標準者以 <u>x.xx</u>表示。

^{3.} 檢測值標示 "<x.xx" 表示低於定量極限, "(x.xx)" 表示實測值。

^{4.} 鉛之飲用水水質標準自中華民國 102 年 12 月 25 日起為 0.01 mg/L。

資料來源:經濟部國營事業委員會(1995),台灣電力股份有限公司(2006),行政院環境保護署(2011),財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司(2011),台灣糖業股份有限公司(2012)。

表 4-8 研究區域周邊歷年地表水檢測結果 (2/2) (濂洞廠流域集水區)

採樣	ló lǎ 口 tho		導電度			重	金屬檢測	項目(n	ng/L)		0
地點	採樣日期	pН	(µmho/cm)	砷	汞	鎘	鉻	銅	鎳	鉛	鋅
長仁社	2005.03.10	4.4	110	0.0254	ND	ND	ND	<u>0.13</u>	0.01	0.02	0.05
區上游	2005.05.03	6.7	108	0.0267	ND	ND	ND	<u>0.06</u>	ND	ND .	0.04
取水口	2005.07.22	4.9	121	0.0383	ND	ND	ND	0.06	0.01	ND	0.06
長仁社	2005.03.10	4.4	106	0.0274	ND	ND	ND	<u>0.17</u>	0.02	0.03	0.07
區備用	2005.05.03	6.1	101	0.0235	ND	ND	ND	<u>0.06</u>	ND	ND	0.09
水源蓄	2005.07.22	4.6	126	0.0301	ND	ND	ND	<u>0.07</u>	0.01	ND	0.14
水池	2010.08.31	6.9	161	0.00165	ND	ND	< 0.0005	0.00391	< 0.0005	0.00062	0.00506
E / 11	2005.03.10	5.0	91.1	0.0025	ND	ND	ND	0.03	0.01	ND	0.07
長仁社	2005.05.03	6.6	100	0.0026	ND	ND	ND	0.02	0.01	ND	0.022
區消防	2005.07.22	6.7	121	<u>0.304</u>	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	0.05
蓄水池	2010.08.31	7.0	102	0.0942	ND	0.00037	0.00149	<u>0.089</u>	0.00317	0.0203	0.0282
濂新里											
備用水	2010.08.31	6.2	160	0.00159	ND	ND	<0.0005	0.0024	< 0.0005	∠ 0.0005	0.00404
源蓄水	2010.08.31	0.2	100	0.00139	ND	ND	<0.0003	0.0024	<0.0003	<0.0003	0.00404
池											
飲用水	水質標準	_	_	0.01	0.002	0.005	0.05	1	0.1	0.05	5
	體分類及 質標準	_	_	0.05	0.002	0.01	_	0.03	_	0.1	0.5

註:1. ND (Not Detected): 低於方法偵測極限 (method detection limit, MDL)。

^{2.} 檢測值超過地面水體分類及水質標準者以 x.xx 表示。

^{3.} 檢測值標示 "<x.xx" 表示低於定量極限。

^{4.} 鉛之飲用水水質標準自中華民國 102 年 12 月 25 日起為 0.01 mg/L。

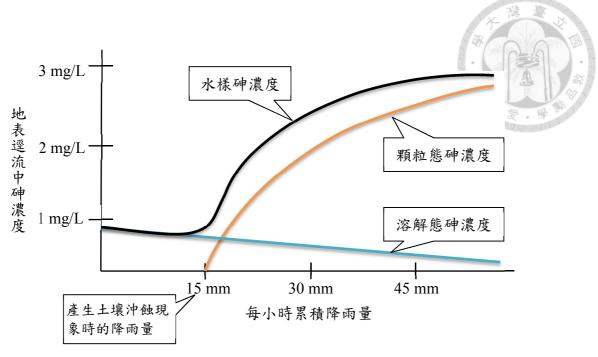
資料來源:經濟部國營事業委員會(1995),台灣電力股份有限公司(2006),財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞 芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司(2011),台灣糖業股份有限公司(2012)。

現高濃度之懸浮固體含量。以本研究5處地表逕流採樣點所在之濂洞溪流域為例, 由前節所推估之土壤流失量估算,則濂洞溪流域內污染區中地表逕流之懸浮固體 平均濃度應高達 4,581 mg/L (2,025,800 kg / 442,248,000 L = 4,581 mg/L), 地表逕 流中之砷濃度值才會達到推算之 3.02 mg/L。本研究雖並未檢測水樣中懸浮固體或 溶解固體之含量,但水樣卻相對澄清僅含有少許懸浮物。另參考既有調查資料, 83年9月1日與99年8月30日兩次採樣作業當日降雨量均已達「大雨」等級, 於廢煙道旁採集之地表逕流水樣品,砷濃度分別為 2.46 及 2.89 mg/L,遠高於歷次 及本研究採集之水樣砷濃度,並已接近本研究所推算之污染區地表逕流中砷濃度 值,其中83年9月1日水樣中懸浮固體濃度僅為139.5 mg/L,研判本研究區域因 地表已有良好之植生覆蓋,即使於降雨量大之情形下,因土壤流失造成地表逕流 中出現高濃度懸浮固體含量之情形亦不甚顯著。另一可能原因則為朱等人(2012) 之研究結果所示,降雨後地表逕流出現初期十分鐘內,含沙量即隨時間增加而降 低,且顆粒態重金屬所佔比例亦自80%以上迅速降低至10%以下,換言之,歷次 於研究區域所辦理之地表逕流採樣作業,均未能採集到降雨初期所產生之地表逕 流出現初期水樣,並無法代表研究區域實際受雨水沖刷造成污染土壤流失之情形。 而本研究之採樣作業當日,雨量亦未達「大雨」以上等級,以致水樣中懸浮固體 含量甚低,水樣中砷濃度亦不高。

地表逕流水樣中砷濃度之來源經前述之分析已可排除低濃度之環境背景來源、酸礦水來源、水樣中亦無大量之懸浮固體可提供顆粒態之砷濃度來源。由於水樣中之砷濃度經分析確認主要以溶解態為主,且當地除地表散布之煙道碴及受污染土壤中含高濃度之砷以外,並無其他砷濃度來源,故研判於一般正常降雨條件下,雨水雖提供土壤顆粒移動之動能,然因研究區域地表有良好之植被覆蓋,表層土壤顆粒事實上並不容易受雨水沖刷而移動。由於煙道碴及受污染土壤中仍含有一定比例之可交換態或可溶解態之砷,於酸性環境下應會迅速釋出至地表逕流或土壤溶液中,且砷以陰氧離子型態存在,並不易受帶負電之土壤表面所吸附,再加上研究區域坡度甚陡且土層淺薄,表土於飽合後,雨水即會挾帶溶解態之砷於土壤表面中漫流或入滲至土層中以中間流之型式向下游移動,並於集水區中下游匯流形成較具規模之地表逕流,因此所採集之地表逕流水樣中即會有較高濃度且多為溶解態之砷。但當大雨或暴雨時,則地表逕流中仍應可觀察到明顯之土壤流失情形以及較高濃度之懸浮固體含量以及顆粒態之砷。

本研究於前節中以研究區域之土壤流失量、土壤砷濃度平均值以及序列萃取判定具移動性之砷濃度比例,推估各子集水區地表逕流之砷濃度。以本研究 5 處地表逕流採樣點所在之濂洞溪流域為例,推估濂洞溪流域內污染區中地表逕流砷濃度平均值最高約為 3.02 mg/L,與污染區周邊鄰近未受污染之地表逕流匯流後,於流入承受水體濂洞溪時,此時地表逕流中砷濃度平均值最高約為 1.80 mg/L。若與歷次之水質分析結果相較,除 83 年 9 月 1 日與 99 年 8 月 30 日雨次於煙道旁採集之地表逕流中,受大雨影響砷濃度分析結果接近推估之 3.02 mg/L,其他多數地表水樣之砷濃度均僅介於 0.05~0.5 mg/L 之間,普遍低於所推估之濃度。由於本研究係使用通用土壤流失公式計算土壤沖蝕量,探討非點源之污染物輸出情形,亦即假設所推估之地表逕流砷濃度主要係來自於顆粒態而非溶解態,因此本研究以及歷次多數地表逕流水樣中之砷可能均屬於溶解態,事實上並不合適直接與模式推估結果相互比較。而非於大雨或暴雨期間所測得之地表逕流砷濃度,則研判可能於較長的時間尺度下,污染物緩慢移動釋出至土壤表面或土壤孔隙水中,並於降雨後隨雨水或中間流流出,因此水樣中砷濃度應會受到雨量多寡稀釋作用之不同而影響其濃度高低。

整體而言,未來若欲瞭解位於山坡地上重金屬污染場址對地表逕流或承受水體之影響,在評估作業上,應分別探討研究區域於高強度降雨事件以及一般降雨事件下對水體環境之影響程度,評估結果才能反應真實的水質影響變化情形。於一般低強度降雨條件下,因不易出現土壤流失之情形,研判地表逕流中水樣砷濃度應以溶解態之砷為主,且可能受雨量多寡而影響砷濃度。當降雨強度所產生之動能可造成土壤沖蝕,地表逕流中出現較多之懸浮顆粒時,此時地表逕流中顆粒態砷濃度即會迅速增加。推測研究區域地表逕流受雨量變化影響以及不同砷濃度型態之關係如圖 4-7 所示,但因既有之採樣分析資料甚少故仍須進一步調查驗證。



註:本圖僅為示意圖,用以呈現雨量及地表逕流中不同砷濃度來源之可能相關性,橫軸與縱軸刻度值並非代表研究區域真實之降雨量或濃度值。

圖 4-7 地表逕流受雨量變化影響以及不同砷濃度型態關係示意圖

4.4 地表逕流砷污染對當地居民及承受水體之影響評估

由於研究區域內所採集之地表逕流水中砷濃度多已超過地面水體分類及水質標準(0.05 mg/L)或飲用水水質標準(0.01 mg/L),且財政部國有財產局等(2011)於濂洞煉銅廠及其所屬三條廢煙道地區一公里範圍內 400 位居民與400 位遊

之問 調查資料顯示,當地雖已有83.5%之居民日常生活用水使用自來水,但亦有40.8%居民有使用或飲用山 水之情形(有24.3%居民同時有使用自來水及山水),另亦有8.5%之遊 會以地表水清洗手足及用品。雖相關單位曾檢測長仁社區及濂新里之備用水源蓄水池之水質皆符合飲用水水質標準,但仍建議應進一步評估當地居民乃至當地遊 使用或飲用地表水(或山 水)之可能健康危害,以及地表水之污染控制或風險管理方式。

依據本研究水文模擬分析結果,煙道所屬集水區內之地表逕流均會匯流流入 濂洞溪、濂洞廠流域或樂利橋流域之主支流中,並向北流入最終承受水體濂洞灣 內,所有水流之流徑最長均不超過1,500公尺,亦即地表逕流在地面停留之時間甚 短。而地表水中所挾帶之污染物最終亦會進入承受水體濂洞灣內,應會對濂洞灣 或其鄰近海域造成水質、沉積物之污染,甚至對生物體造成影響。參考基隆市環 境保護局(2012)於101年3月、5月、8月及10月所辦理之濂洞灣水質調查成 果,砷濃度最高僅為 0.0014 mg/L、銅濃度最高為 0.0174 mg/L,均符合海 環境水 質品質標準(砷:0.05 mg/L、銅:0.03 mg/L),研判海域之稀釋能力已大幅降低煙 道所屬集水區污染物進入濂洞灣後對水質之影響程度。然而於同年3月及8月辦 理之沉積物調查成果則顯示,濂洞灣中沉積物之砷濃度分別為 516 及 437 mg/kg、 汞濃度為 9.76 及 3.89 mg/kg、銅濃度則為 4,370 及 4,260 mg/kg, 已遠高於底泥品 質指標上限值(砷:33.0 mg/kg、汞:0.87 mg/kg、銅:157 mg/kg),雖然沉積物中 含有高濃度重金屬之原因可能與當地近百年採礦作業之礦砂洗選、金銅冶煉作業 工廠之廢水排放、廢棄礦坑中酸礦水之注入、以及煙道污染區地表逕流流入等多 項因素相關,亦已難以區分各項污染危害來源之相對影響程度。但本研究之成果 亦顯示,煙道區之主要污染來源煙道碴以及受污染土壤應有受土壤沖蝕及地表逕 流影響而向外擴散之情形,污染物應不斷地向外輸出至承受水體中,建議有關單 位仍應 考清除煙道區污染物、污染土壤流失量控制以及整治復 、地表逕流及 地表水截流處理等積極之污染場址管理作為,以降低對於國民健康及生活環境之 危害,確保土地及海 資源之 續利用。

第五章 結論與建議

5.1 結論

- 以 Wenzel 序列萃取法分析不同相態分布之砷濃度結果顯示,煙道碴及受污染 土壤中70%以上之總砷含量均屬無定形與結晶性水合鐵鋁氧化物之結合態, 3~30%為樣品表層之特異性或非特異性吸附態,殘餘態之比例僅佔1~5%。
- 2. 以BCR序列萃取法醋酸萃取砷濃度視為潛在環境危害風險指標,估算研究區域煙道碴及受污染土壤中具移動性之砷含量最高不超過總量之30%,並隨風化程度由低至高遞減。
- 3. 利用 GIS 軟體空間分析功能,模擬分析估算廢煙道周邊地區之污染物可能受 土壤沖蝕或隨地表逕流擴散、移動或流經之範圍約 25.8 公頃,其中濂洞溪流 域為 22 公頃、濂洞廠流域約為 2.2 公頃、樂利橋流域約為 1.6 公頃。
- 4. 以通用土壤流失公式估算廢煙道周邊地區每年每公頃之土壤流失量約為95公噸,亦即每年之地表沖蝕量約為0.7公分,換算污染區全區每年平均流失2,400噸土壤,其中83%流入濂洞溪,其餘則流入濂洞煉銅廠或樂利橋集水區,濂洞溪流域受沖蝕所流失之土壤並有半數以上可能均為受污染土壤。
- 5. 若以研究區域年平均降雨量 4,000 公釐,煙道所屬子集水區總面積約 63.13 公頃,全年平均地表逕流量約佔降雨量之 50%,煙道周邊地區土壤中砷濃度平均值 2,200 mg/kg,且具移動性之砷含量最高不超過總量之 30%估算,則污染區每年因土壤流失所輸出之含砷污染物總量約為 5.4 公頓,污染區地表逕流中砷濃度之平均值最高約為 3.11 mg/L,與所屬集水區內未受污染之地表逕流匯流後會增加承受水體砷濃度 1.28 mg/L。
- 6. 於濂洞溪流域污染區內採集之一組緊鄰廢煙道之地表逕流水樣砷濃度為 1.5 mg/L,有煙道之集水(污)區地表逕流砷濃度平均值則介於 0.2~0.5 mg/L,均低於以通用土壤流失公式推算之濃度值,由於水樣中砷濃度多為溶解態,應為煙道碴及受污染土壤於酸性環境下溶解釋出之砷,由雨水挾帶於土壤表面漫流或入滲至土層中以中間流之型式流出,而非為土壤沖蝕產生之顆粒態砷濃度,故不合適以模式推估值直接比較。
- 7. 研究區域地表逕流之砷濃度,應可依降雨強度是否造成土壤沖蝕或流失現象 而區分為溶解態砷含量為主或顆粒態砷含量為主兩階段,但因既有之採樣分

析資料甚少故仍須進一步調查驗證。

5.2 建議

- 1. 原台灣金屬鑛業公司所屬煙道雖已於露天環境下破損棄置近 40 年,然煙道內及煙道破裂口附近之煙道碴,砷濃度可高達 10,000 mg/kg (1%)以上,且有近 30%之總砷濃度仍具有移動性或潛在環境危害風險,建議應進一步評估污染控制或風險管理方式。
- 2. 煙道碴及受污染土壤中之砷含量有70%以上屬無定形或結晶性水合鐵鋁氧化物結合態,建議可進一步評估此型態之含砷物種於研究區域之環境危害特性。
- 3. 本研究使用通用土壤流失公式估算研究區域之土壤流失量,然公式中多項參數均非為現地調查數值,建議可逐一探討各參數值之適用性,或經研究試驗驗證過程取得研究區域適切之參數值,以增進模擬推估結果。
- 4. 建議可於晴天及雨天等不同天氣條件下採集水樣分析砷濃度之差異性,或於 暴雨之不同降雨延時採集地表逕流水樣探討水樣中砷濃度及相態隨時間之 變化情形,並增加流量之量測,以正確估算研究區域砷污染物之輸出量。

參考文獻

- 1. 中央日報,1982,臺金排放廢氣造成嚴重污染監院決另 委員調查,中央日 報71年4月17日第六版。
- 2. 中央氣象局,2013,中央氣象局網頁,www.cwb.gov.tw。
- 3. 王宏韜,1983,金銀銅鑛業-冶煉與加工,臺灣鑛業史續一冊(民國53-68 年),pp.436-438。
- 4. 台灣電力股份有限公司,1994,原台金舊煉銅廠煙道含砷化物等最佳處理方 案規劃報告。
- 5. 台灣電力股份有限公司,2006,原台金公司濂洞煉銅廠 留三條廢煙道之環 境影響與人體健康風險評估作業計畫期 報告。
- 6. 台灣糖業股份有限公司,2012,「原台灣金屬鑛業股份有限公司及其所屬三條 廢煙道地區(部分)土壤及地下水污染控制場址」污染控制計畫書(修正稿)。
- 8. 行政院環境保護署,2010a,98-99 年度土壤及地下水污染事件應變調查、查證及技術支 工作計畫期 報告(EPA-98-GA102-03-A205)—9803 案台北原台金舊煉銅廠三條廢煙道附近地區土壤污染查證報告。
- 9. 行政院環境保護署,2010b,廢棄工廠土壤及地下水污染潛勢第四期調查計畫 ()(EPA-98-GA10-03-A075 之 2)—98-40 台灣金屬鑛業股份有限公司調查 成果(調查工廠代碼 230026)。
- 10. 行政院農業委員會水土保持局、中華水土保持學會,2005,水土保持手册。
- 11. 周亮九,1973,銅的冶煉方法(上),*鑛冶*17:54-60。
- 12. 林俐玲, 2010, 通用土壤流失公式(USLE)之應用與誤用, 水保技術 5:119-121。
- 13. 金翁正,1996, 金瓜石-濂洞溪砷的來源傳輸過程和去處,國立臺灣大學海

研究所碩士論文。

- 14. 施堅仁,2003, *含砷有害塵灰固化處理程序之探討*,國立臺灣大學環境工程 學研究所博士論文。
- 15. 財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司,2011,「原台灣金屬礦業股份有限公司及其所屬三條廢煙道地區(部分)土壤及地下水污染控制場址」健康風險評估報告(定稿本)。
- 16. 基隆市環境保護局,2012,101 年度台灣北部海域環境品質調查監測及海調查計畫。
- 17. 國家實驗研究院台灣颱風洪水研究中心,2013,大氣研究資料庫, dbar.ttfri.narl.org.tw。
- 18. 陳垚, 1977, 台灣煉銅工業, *鑛冶* 21:14-21。
- 19. 陳 、劉進金,2012,不同坡度 算法對坡地可開發面積之影響—以新地區為例,2012 台灣地理資訊學會年會 學術研討會論文集 A7-4。
- 20. 新北市政府環境保護局(原臺北 政府環境保護局),2010a,99年3月26日 北環水 第0990017708號公告。
- 21. 新北市政府環境保護局(原臺北 政府環境保護局),2010b,99年4月9日 北環水 第0990028943號公告。
- 22. 楊高宏,2002,金瓜石酸礦水中亞鐵氧化行為之 究,國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文。
- 23. 經濟部水利署,2012, 中華民國一○○年臺灣水文年報。
- 24. 經濟部國營事業委員會,1995,水滿洞地區酸鑛水整治可行性研究計畫報告書。
- 25. 趙澤宏, 1970, 煉銅廠對環境會發生 污染?, *鑛冶* 14:76-83。
- 26. 簡耀鴻、 東 、王 印,2008,在不同空間解析度的 DEM 提取坡度的研究

- 一以烏山 水庫地區為例,農業工程學報 54:1-8。
- 27. 、陳尊賢,2009,現行土壤砷全量檢測方法之檢討與替代方法之可行性評估,2009 環境分析化學研討會大會手册,Poster-54。
- 28. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. Toxicological Profile for Arsenic. U.S. department of health and human services. Atlanta, Georgia.
- 29. Burrough, P.A. and R.A. McDonell. 1998. *Principles of geographical information systems*. Oxford University Press. New York. p.190.
- 30. ESRI Inc. 2011. ArcGIS Desktop 9.3 Help-how slope works. http://webhelp.esri.com/arcgisdesktop/9.3/index.cfm?TopicName=How%20Slope%20works (June. 20, 2013).
- 31. Gardner, W.H. 1986. Water content. pp.493-544. *In* Klute, A., G.S. Campell, R.D. Jackson, M.M. Mortland, and D.R. Nielsen (ed.) *Methods of soil analysis, Part 1.* 2nd ed. ASA and SSSA. Madison, WI, USA.
- 32. Hickey, R. 2000. Slope angle and slope length solutions for GIS. *Cartography* 29:1-8.
- 33. International Agency for Research on Cancer (IARC). 2012. *A review of human carcinogens: Arsenic, metals, fibres, and dusts.* IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, vol. 100C. Lyon, France.
- 34. Khosrowpanah, S., L. Heitz, Y. Wen, and M. Park. 2007. Developing a GIS-based soil erosion potential model of the Ugum watershed. Technical report No. 117. Water Environmental Research Institute of the Western Pacfic. University of Guam.
- 35. Krause E. and V.A. Ettel, 1989. Solubilities and stabilities of ferric arsenate compounds. *Hydrometallurgy* 22:311-337.
- 36. Larios, R., R. Fernández-Martínez, and I. Rucandio. 2012. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Anal Bioanal Chem* 402:2909-2921.

- 37. Larios, R., R. Fernández-Martínez, R. Álvarez, and I. Rucandio. 2012. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Sci Total Environ* 431:426-435.
- 38. Manful G. 1992. Occurrence and ecochemical behaviour of arsenic in a goldsmelter impacted area in Ghana. PhD Thesis. Centrum voor milieusaneringen aan de RUG, University of Gent, Belgium
- 39. Matera, V., I. Le Hécho, A. Laboudigue, P. Thomas, S. Tellier, and M. Astruc. 2003. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environ Pollut* 126:51-64.
- 40. McDowell, R.W. 2010. Is cadmium loss in surface runoff significant for soil and surface water quality: a study of flood-irrigated pastures? *Water. Air and Soil Pollution* 209:133-142.
- 41. Meharg, A.A. and M.M. Rahman. 2003. Arsenic contamination of Bangladesh paddy field soils: Implication for rice contribution to arsenic consumption. *Environ. Sci. Technol.* 37:229-234.
- 42. Meunier, L., S.R. Walker, J. Wragg, M.B. Parsons, I. Koch, H.E. Jamieson, and K.J. Reimer. 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci Technol.* 44: 2667-2674.
- 43. National Institute of Standards and Technology (NIST). 2003. Certificate of analysis, Standard Reference Material® 2710– Montana Soil, Highly elevated trace element concentrations. Gaithersburg, MD.
- 44. Quinton, J.N. and J.A. Catt. 2007. Enrichment of heavy metals in sediment resulting from soil erosion on agricultural fields. *Environmental Science and Technology* 41:3495-3500.
- 45. Renard, K.G., G.R. Foster, D.K. McCool, and D.C. Yoder. 1997. *Predicting soil erosion by water: A guide to conservation planning with the revised Universal Soil Loss Equation (RUSLE)*. USDA Agricultural Handbook 703.
- 46. Shih, C. J., and C. F. Lin. 2003. Arsenic contaminated site at an abandoned copper smelter plant: waste characterization and solidification/stabilization treatment.

- *Chemosphere* 53:691-703.
- 47. Smedley, P.L. and D.G. Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17:517-568.
- 48. Tessier, A., P.G.C. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particular trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- 49. Thomas, G.W. 1996. Soil pH and soil acidity. pp.475-490. *In* Sparks, D.L., A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnston, and M.E. Sumner (ed.) *Methods of soil analysis, Part 3*. ASA and SSSA. Madison, WI, USA.
- 50. Ure, A. M., P. Quevauviller, H. Muntau and B. Griepink. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 51:135-151.
- 51. U.S. Environmental Protection Agency (USEPA). 1998. Integrated Risk Information System (IRIS) http://www.epa.gov/IRIS/ (June. 20, 2013).
- 52. Van Remortel, R.D., M.E. Hamilton, and R.J. Hickey. 2001. Estimating the LS factor for RUSLE through iterative slope length processing of digital elevation data within ArcInfo Grid. *Cartography* 30:27-35.
- 53. Van Remortel, R.D., R.W. Maichle, and R.J. Hickey. 2004a. Computing the LS factor for the Revised Universal Soil Loss Equation through array-based slope processing of digital elevation data using C++ executable. *Computers & Geosciences* 30:1043-1053.
- 54. Van Remortel, R.D., R.W. Maichle, and R.J. Hickey, 2004b. Computing the LS factor for the Revised Universal Soil Loss Equation through array-based slope processing of digital elevation data using a C++ executable [Software]. <Available from http://iamg.org/index.php/publisher/articleview/frmArticleID/107> (June. 20, 2013).
- 55. Vaughan, D.J. 2006. Arsenic. *Elements* 2:71-75.

- 56. Wenzel, W.W., N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stingeder, E. Lombi, and D.C. Adriano. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta.* 436:309-323.
- 57. Wischmeier, W.H., and D.D. Smith. 1978. *Predicting rainfall erosion losses a guide to conservation planning*. U.S. Department of Agriculture, Agriculture Handbook No. 537.
- 58. Zelanoa, I., Y. Sivrya, C. Quantinc, A. Gélaberta, M. Tharauda, D. Jouvinc, E. Montarges-Pelletierd, J. Garniere, R. Pichonc, S. Nowakf, S. Miskac, O. Abollinob, and M.F. Benedettia. 2013. Colloids and suspended particulate matters influence on Ni availability in surface waters of impacted ultramafic systems in Brazil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. (In Press)

附表 A1、統計分析使用之廢煙道周邊地區 110 組表層土壤樣品分析結果

附錄

sample	X	Y	depth	рН	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	TWD97, m	TWD97, m	cm	-				-mg/	kg		學 . 學	THE PARTY OF
SL-LD-A02	337187	2778404	0~30	4.4	74.5	0.443	ND	33.8	57.2	36	51.1	83.4
SL-LD-A06	337115	2778873	0~30	7.1	3,080	2.45	11.7	30.3	605	<16.7	57.1	282
SL-LD-A07	337157	2778838	0~30	6.1	721	0.548	1.27	27.7	116	26.9	54	116
SL-LD-A08	337174	2778793	0~30	4	15,600	434	13.2	26.7	33.2	<16.7	8,020	65
SL-LD-A09	337098	2778928	0~30	4.2	9,210	12.6	6.61	18.1	636	ND	3,980	22.2
SL-LD-A10	337170	2778844	0~30	3.8	10,700	14.4	19.3	20.4	196	<16.7	11,700	47.8
SL-LD-A11	337177	2778818	0~30	4.8	164	1.47	ND	19.4	183	20.1	85.8	59.6
SL-LD-A12	337062	2778997	0~30	5	1,550	2.36	0.75	22.7	50.7	<16.7	84.4	29.2
SL-LD-A13	337061	2778966	0~30	4.9	1,820	22.8	1.27	14.4	45.3	ND	270	110
SL-LD-A14	337062	2778941	0~30	2.9	139	4.76	ND	8.36	7.34	ND	82.2	ND
SL-LD-A15	337052	2778970	0~30	5.6	1,100	4.56	2.17	17.1	101	<16.7	110	23.2
SL-LD-A16	337048	2778980	0~30	5	6,440	25.2	7.03	28	218	<16.7	1,060	55.6
SL-LD-A17	337035	2779134	0~30	5	79	0.343	0.76	32.5	197	29	31.2	103
SL-LD-A18	336966	2779202	0~30	6.4	1,950	12.5	19.4	32.4	1180	26.2	907	201
SL-LD-A19	337007	2779196	0~30	7.1	1,100	2.76	< 0.67	22.6	165	17.7	118	56.4
S9803-03	336985	2779188	0~15	5.2	13,800	83	2.25	20.8	393	17.1	2,560	100
S9803-07	337056	2778941	0~15	4	8,290	15.8	ND	8.15	41.7	2.25	499	14
S9803-08	337049	2779006	0~15	4.8	1,430	0.88	ND	32.6	134	10.3	27.8	43.8
S9803-09	337064	2779020	0~15	4.5	104,000	107	125	36.3	1,810	5.43	12,300	241
S9803-10	337103	2778965	0~15	4	8,350	5.78	ND	15	107	3.31	268	34.6
S9803-11	337107	2779012	0~15	5.6	814	1.84	ND	19.1	181	11.6	119	80.3
S9803-12	337080	2779105	0~15	4.8	39.2	0.292	ND	21	144	10.8	18.3	38.9
S9803-13	337025	2779150	0~15	4.3	2,450	1.83	ND	27	216	19	50.9	77.5
C-1-01	337285.548	2778435.356	0~15	3.7	224	0.608	0.37	44.1	206	16.6	67.4	77.6
C-1-02	337232.139	2778435.146	0~15	4.4	521	2.85	0.37	36.0	426	15.2	112	81.3
C-1-03	337238.988	2778422.116	0~15	4.1	1,060	30.4	0.37	28.3	185	13.4	181	59.5
C-1-04	337238.598	2778412.506	0~15	3.7	789	1.33	0.37	30.5	354	11.4	93.3	60.7
C-1-05	337239.318	2778417.656	0~10	3.8	722	0.886	0.37	26.1	235	9.41	76.8	50.8
C-1-06	337298.228	2778408.276	0~15	3.9	299	0.557	0.37	25.2	305	13.2	101	70.1
C-3-07	337337.758	2778562.966	0~15	5.2	596	2.78	2.2	25.2	504	28.3	180	133
C-3-08	337334.168	2778557.746	0~15	4.3	203	0.263	0.37	26.4	162	27.7	40.3	90.9
C-3-09	337330.718	2778553.046	0~15	4.3	46.1	0.21	0.37	23.7	113	21.7	35.9	81.8

sample	X	Y	depth	pН	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	TWD97, m	TWD97, m	cm	_				-mg/	kg			14,
C-2-10	337410.348	2778480.326	0~13	4	228	0.703	0.37	29.4	71	3.45	124	27.1
C-2-11	337354.308	2778622.166	0~15	4.9	315	0.61	0.37	28.6	284	23.8	71.8	78.2
C-2-12	337350.518	2778617.536	0~15	4.1	263	0.479	0.37	33	201	16	54.6	72.6
C-2-13	337333.288	2778639.746	0~15	4.3	107	0.217	0.37	27.4	317	17.8	49	76
C-2-14	337329.848	2778659.926	0~15	4.8	2,320	0.287	1.76	40.8	586	22.7	415	130
C-2-15	337333.468	2778662.696	0~15	3.9	14,500	0.335	0.48	21.5	91.1	5.72	55.3	104
C-1-16	337207.699	2778494.356	0~8	4.4	1,850	5.58	0.38	38.6	518	18.5	155	106
C-1-17	337201.839	2778456.266	0~15	5	1,790	10.6	1.84	45.3	1070	29.1	465	344
C-1-18	337197.579	2778457.106	0~11	5.0	1,210	8.74	0.37	38.3	933	21.8	461	192
B-2-19	337003.26	2779188.354	0~15	3.9	2,330	1.35	0.37	22.7	331	11.4	69.9	68.1
B-1-20	336968.57	2779186.144	0~15	4.4	236	0.312	0.37	17.4	86.2	14.4	16.3	54.3
B-1-21	336937.71	2779150.584	0~15	4.1	195	1.39	0.37	23.1	233	16.8	51.7	73.2
B-2-22	337042.409	2779163.684	0~13	5.1	450	1.01	0.37	17.4	71.2	20.6	51.5	85.1
B-2-23	337046.029	2779132.284	0~15	4.9	167	0.295	0.37	20.6	102	19.1	25	68.1
B-2-24	337078.169	2779145.324	0~15	5.3	226	1.18	0.37	22.2	140	19.3	66	168
B-2-25	337077.419	2779114.794	0~13	3.8	2,330	2.05	0.37	38.4	803	8.49	319	62
B-2-26	337083.229	2779031.755	0~10	4.0	183	0.322	0.37	20.4	163	9.74	55.4	59.4
C-3-27	337117.519	2778876.075	0~9	5.3	8,200	0.765	31.1	25.6	1820	15.1	61.2	852
C-2-28	337144.899	2778885.035	0~13	4.0	1,130	0.377	0.37	14.6	170	7.82	74.3	40
C-2-29	337143.869	2778874.395	0~15	3.8	12,200	6.8	3.79	13.9	97.6	4.31	5,270	28.1
C-2-30	337162.619	2778871.145	0~7	3.9	882	3.78	0.37	19.3	521	12	162	47.7
C-2-31	337247.019	2778749.395	0~7	4.4	7,540	63	9.1	19	116	14	1,830	65.5
C-2-32	337223.369	2778777.215	0~9	6.0	2,420	1.72	4.68	22.6	696	12.7	213	176
C-2-33	337228.279	2778782.165	0~15	4.6	1,420	1.05	0.37	14.4	216	6.61	70	38.3
C-2-34	337232.199	2778787.725	0~12	3.9	148	2.36	0.37	15.2	269	4.88	61.1	31.5
C-2-35	337274.548	2778710.746	0~15	5.2	545	0.81	0.37	18.8	308	13	94	76.4
C-2-36	337270.398	2778704.486	0~15	4.2	708	1.02	0.37	21.8	122	14.3	101	62
C-3-37	337280.538	2778661.196	0~5	4.0	122	0.551	0.37	18.5	275	12.1	48.8	62.3
C-3-38	337325.398	2778591.076	0~8	4.6	1,240	1.84	0.37	24.5	318	18.9	136	72.1
C-1-39	337174.269	2778556.266	0~11	4.6	2,400	4.04	0.37	23.9	123	17.1	159	67.4
C-1-40	337154.559	2778552.136	0~6	4.1	1,460	2.42	0.37	24	263	9.51	142	46.7
C-1-41	337142.799	2778550.396	0~9	4.5	7,250	11.2	2.28	38.8	2,380	23.9	419	234
C-1-42	337144.419	2778615.376	0~15	4.1	3,500	26.6	0.37	77.4	791	20	1,180	139
C-1-43	337148.209	2778659.406	0~15	4.6	3,670	2.97	0.37	23.9	184	8.31	79.1	54.6
C-1-44	337122.969	2778718.896	0~15	4.0	225	0.562	0.37	259	303	8.54	80.9	68.8
-												

sample	X	Y	depth	рН	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	TWD97, m	TWD97, m	cm					—mg/	kg			10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1
C-1-45	337111.279	2778804.975	0~15	4.1	29.2	0.21	0.37	23.1	158	14.8	60.2	91.9
C-3-46	337221.339	2778726.826	0~15	4.5	25.1	0.21	0.37	18.3	107	22.2	37.9	92.1
C-3-47	337140.629	2778840.615	0~15	4.5	230	0.985	0.37	25.4	338	20.5	62.3	135
C-3-48	337069.339	2778927.565	0~15	4.1	81.7	0.969	0.37	26.5	103	6.29	17.1	30.3
C-2-49	337110.709	2778958.025	0~15	4.0	312	1.77	0.37	17.7	357	5.31	63.9	41.1
c-1-50-1	337221.889	2778398.717	30~35	6.6	109	0.427	1.04	36.7	95.6	26.4	39.3	98.4
c-2-51-1	337434.648	2778474.486	0~15	6.2	188	1.65	1.4	30	83.3	4.93	106	25.4
B1	336969.199	2779196.259	0~15	5.2	5,330		12.8		404		789	
B2	337018.161	2779094.711	0~15	5	2,400		12.9		611		558	
В3	337032.925	2779061.254	0~15	7.1	1,220		5.9		2160		427	
B4	337039.767	2779042.33	0~15	6.9	1,110		5.4		857		171	
В5	337048.468	2779049.18	0~15	5.1	664		2.3		701		203	
В7	337052.158	2778990.062	0~15	4.4	802		2.6		53.2		120	
В8	337046.886	2778971.884	0~15	5.1	1,480		10		247		1,420	
В9	337052.052	2778946.618	0~15	3.7	2,060		3.9		74		423	
B10	337017.358	2779130.4	0~15	4	10,800		5.8		313		148	
B11	337034.758	2779085.798	0~15	5.9	163	1	5.2	22.8	37300	1	203	266
B12	336949.386	2779175.26	0~15	7.1	396		6		441		72.8	
B13	336987.27	2779147.985	0~15	4.8	53.1		1.2		307		55.6	
B14	336996.791	2779108.044	0~15	6.5	792		3.4		583		53	
B15	337006.034	2779082.066	0~15	4.7	142		1.8		323		96.2	
B16	337012.47	2779056.638	0~15	4.4	394		2.8		874		438	
B17	337020.786	2779027.208	0~15	4.6	95.9		1.2		144		46.5	
B18	337037.658	2778996.911	0~15	4.5	374		1.7		322		66.1	
B19	337013.667	2779173.685	0~15	7.3	1,240		1.3		134		22.5	
B20	337020.258	2779152.266	0~15	3.1	1,420		4.4		1110		231	
B21	337030.804	2779120.652	0~15	4.6	428		2.8		597		135	
B22	337039.504	2779094.755	0~15	4.9	807		12.1		198		349	
B23	337051.631	2779060.771	0~15	4.5	1,410		1.7		401		51.9	
B24	337061.386	2779034.69	0~15	8.3	980		2.7		430		190	
C1	337096.372	2778956.952	0~15	4.6	2,010		1.5		212		294	
C2	337068.075	2778956.481	0~15	8	350		2.3		274		66.3	
C3	337127.498	2778765.522	0~15	4.8	2,350		1.2		119		121	
C4	337191.633	2778439.289	0~15	4.5	2,420		11.8		164		8,780	
C5	337215.267	2778711.593	0~15	5	68.9		0.8		59.6		49.1	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·										_	

sample	X	Y	depth	pН	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni P	b	Zn
	TWD97, m	TWD97, m	cm	-				—mg	/kg			
C6	337240.777	2778765.381	0~15	4.4	2,680	4.6	6.8	3.5	61.9	90	51	42.7
C7	337300.68	2778541.446	0~15	7.4	4,110		11.8		243	9	10	1014
C8	337288.366	2778664.466	0~15	4.4	42.8		0.5		117	61	.5	Will Colon
С9	337318.077	2778686.616	0~15	3.7	1,410		0.6		95.2	2010101	30	
C10	337396.393	2778440.794	0~15	4.3	879		0.8		87.2	89	0.3	
C14	337083.638	2778895.687	0~15	3.9	4,600		4.2		265	1.	39	
C15	337091.184	2778846.58	0~15	5	3,690		8.2		1110	1,8	310	

註:多數採樣點原始報告座標資料均為 TWD67 座標系,統一轉換為 TWD97 座標系表示。 資料來源:

- 1. 樣品編號 Bx、Cx:台灣電力股份有限公司,1994,原台金舊煉銅廠煙道含砷化物等最佳處理方案規劃報告。
- 2. 樣品編號 C-x-xx:台灣電力股份有限公司,2006,原台金公司濂洞煉銅廠 留三條廢煙道之環境影響與人體健康風險評估作業計畫期 報告。
- 3. 樣品編號 S9803-xx:行政院環境保護署,2010a,98-99 年度土壤及地下水污染事件應變調查、查證及技術支 工作計畫期 報告(EPA-98-GA102-03-A205)-9803 案台北 原台金舊煉銅廠三條廢煙道附近地區土壤污染查證報告。
- 4. 樣品編號 SL-LD-xx:財政部國有財產局、新北市政府、新北市瑞芳區公所、台灣糖業股份有限公司、台灣電力股份有限公司,2011,「原台灣金屬鑛業股份有限公司及其所屬三條廢煙道地區(部分)土壤及地下水污染控制場址」健康風險評估報告(定稿本)。