

台灣地下水之氧化還原狀態與砷濃度

The Redox Condition and Arsenic Concentration in Groundwaters of Taiwan

嘉南藥理科技大學
溫泉產業研究所
副教授

陳文福*

Wen-Fu Chen

國立中正大學
地球環境科學系
副教授

呂學諭

Hsueh-Yu Lu

國立台灣大學
地質科學系
教授

劉聰桂

Tsung-Kwei Liu

摘 要

台灣的地下水使用為水資源之三成，許多地區仍以地下水為飲用水源，而砷為地下水中常見的有害成份，瞭解台灣地下水中的砷濃度及其控因，實為一重要的工作。研究指出，地下水中砷濃度與氧化還原有極大之相關性，然而、台灣地下水的本地化參數及氧化還原程度的數據仍相當缺乏。本研究之目的，藉由地下水觀測網 610 口觀測井的水質採樣與分析，調查各區地下水之砷濃度、氧化還原程度，並探討此兩變項之關係。

本研究以氧化還原離子對作為地下水之氧化還原指標。結果顯示，台灣九個地下水區中，以台中地區的地下水含溶氧比例最高，偏向氧化環境；而桃園、新苗、及台北已進入鐵錳還原環境；彰雲、嘉南、高雄、屏東、及蘭陽的部份地下水，可達甲烷生成環境，其中又以嘉南地區的還原程度最高。

地下水之砷濃度超過環保署飲用水源水質標準 0.05 mg/L 的井數，其多寡排列為：嘉南 60%、高雄 30%、彰雲 20%、蘭陽 18%及屏東 8%；其餘之新苗、台北、桃園及台中皆低於此標準。超過環保署飲用水質標準 0.01 mg/L 的井數，高雄 85%、嘉南 82%、蘭陽 55%、屏東 40%、彰雲 33%、新苗 28%、台北 24%、桃園 23%及台中 6%。

本研究結果顯示，地下水區的氧化還原程度越高(碳酸氫根濃度大於 400 mg/L 或含有飽和甲烷氣)、其砷與鐵的濃度也都高，例如嘉南地區。因為地層深埋後，漸漸轉變為還原環境，鐵錳氧化物被還原後，其吸附的砷也被釋出，因此地下水中之砷濃度也增加。

關鍵詞：台灣，地下水，砷，氧化還原，離子對。

*通訊作者，嘉南藥理科技大學溫泉產業研究所副教授，71710 台南縣仁德鄉保安村二仁路一段 60 號，chenwenfu@mail.chna.edu.tw

ABSTRACT

Groundwater water makes up about 30 percent of total water supply in Taiwan and a lot population depends on groundwater for its drinking water supply. It is important to investigate arsenic concentration in groundwaters of Taiwan, which is a commonly occurring toxic substance in groundwater. Previous studies show that arsenic mobilization could be controlled by redox condition in aquifer. However, only few studies focus on the redox condition and arsenic concentration in groundwater of Taiwan. In this study, we take water samples from 610 monitoring wells of the Groundwater Monitoring Well Network in nine groundwater basins. The concentrations of arsenic and some redox couples in sampled groundwaters are determined for finding the correlation between the two variables.

We use concentrations of redox couples as the index of redox condition in aquifers. The values and concentrations of pH, Eh, dissolved oxygen, nitrate, sulfate, iron, methane, sulfide, bicarbonate and ammonium in groundwaters were determined. More than 60% of wells in the T6 basin with a concentration of arsenic exceed 0.05 mg/L. The groundwaters in T6 basin also have the highest average arsenic concentration. The exceeding percent (>0.05 mg/L) of wells for T7, T5, T9 and T8 basins are 30%, 20%, 18% and 8%, respectively. All of arsenic concentrations in groundwaters of T1 to T4 basins are lower than 0.05 mg/L, but some samples are higher than 0.01 mg/L. The exceeding percent of samples for arsenic 0.01 mg/L in T3, T1, T2 and T4 basins are 28%, 24%, 23% and 6%, respectively.

Our results suggest that the concentrations of arsenic as well as iron in groundwaters of Taiwan were elevated by the iron-reducing process in aquifers. Samples, especially those with higher concentration of bicarbonate (> 400 mg/L) and oversaturated methane, mostly in the T6 basin, show a trend of higher arsenic concentrations.

Keywords: Taiwan, Groundwater, Arsenic, Redox, Redox couples.

一、前言

台灣的地下水使用量約佔水資源三分之一，許多地區的飲用水主要來自地下水，例如彰化、雲林、屏東、宜蘭等，而砷為地下水中常見的有毒成份，瞭解台灣地下水的砷濃度，實為一重要之工作(Onishi, 1978; Wang, 1984; Chen *et al.*, 1985, 1992, 2007; Del Razo *et al.*, 1990; Varsanyi *et al.*, 1991; Alan *et al.*, 2000; Chiou, 2001; Guo *et al.*, 2001; BGS, 2001; Bert *et al.*, 2001; 劉振宇與張誠信, 2003; Yang *et al.*, 2003; Holm *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2004, 2006; Lin *et al.*, 2006; 陳文福等, 2006; 劉振宇等, 2007; Wang *et al.*, 2007)。地下水中的砷及金屬離子(例如鐵、錳)的價態與濃

度，大都與地下水之氧化還原狀態有關，例如還原態時，無機砷離子為三價，氧化環境時，砷大都呈五價，而且地下水還原程度越高、其砷濃度也越高(Cherry *et al.*, 1979; Cullen and Reimer, 1989; Chen *et al.*, 1994; Smedley and Kinniburgh, 2002)。

雖然國際上、有關砷與氧化還原環境的研究已相當多，但在台灣的研究仍相當有限。本研究以台灣地區地下水觀測網之觀測井(MOEA, 1996)，進行水質採樣與分析，調查台灣各地下水區：台北、桃園、新苗、台中、彰雲、嘉南、高雄、屏東及蘭陽之氧化還原狀態與砷濃度，探討其關係，以供水資源應用之參考(圖 1 及表 1)。

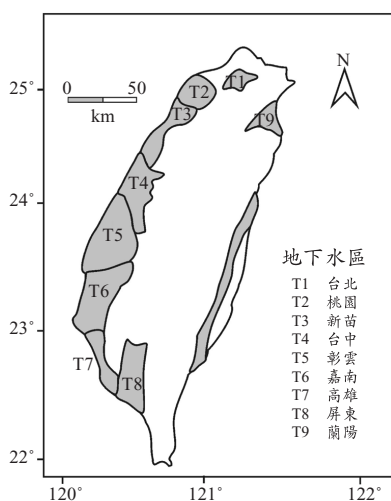


圖 1 本研究採樣分析的地下水區

二、地下水高濃度砷之來源

地下水高濃度砷的來源與作用，大致可分成四類(Welch *et al*, 2000; Smedley and Kinniburgh, 2002)：一、地熱水與鹵水的含砷量高，因為高溫溶解地層中的硫化礦物(Criaud and Fouillac, 1989)；二、蒸發作用，多發生於乾燥氣候的地下水層，因水份蒸發使離子富集、濃度增加；三、因鐵錳氧化物被還原；四、因硫化礦物被氧化。台灣的地下水和前兩項較無關連，推測與後兩項因素有關，可能是因含水層中鐵錳氧化物被還原，或是硫化礦物被氧化，因而地下水中的砷濃度升高(Chen and Liu, 2007)。

含水層中硫化礦物被氧化，其中的砷釋出水中。例如黃鐵礦中常含高濃度的砷，美國加州 Tuolumne 地區的黃鐵礦中，砷含量可高達重量比 1.2% (Savage *et al.*, 2000)。當含水層中的黃鐵礦或硫砷鐵礦被地下水氧化，其中的砷被釋出，即會造成地下水中砷濃度升高。

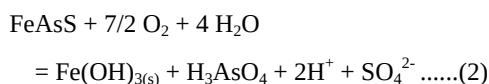
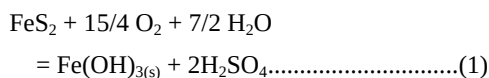
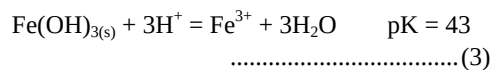


表 1 各地下水區之觀測井井數、井深與含水層類別

地區	觀測井井數(口)	井深(m)	含水層類別
台北	21	7-268	全新世至更新世未固結砂及礫石層
桃園	22	3-244	更新世半固結砂岩
新苗	42	5-157	上新世至更新世半固結砂岩
台中	31	15-195	全新世至更新世未固結砂及礫石層
彰雲	191	10-300	全新世至更新世未固結砂及礫石層
嘉南	97	4-289	全新世至更新世未固結砂及泥層
高雄	33	6-262	全新世至更新世未固結砂及泥層
屏東	134	3-264	全新世至更新世未固結砂及礫石層
蘭陽	39	3-230	全新世至更新世未固結砂及礫石層
總數	610		

此類地下水區如美國賓州 Newark 地區，其地下水的氧化還原電位為 50-450 mV，表示其為氧化環境，平均砷濃度約 0.01 mg/L，且以氧化態的五價砷為主，鐵濃度大都在 0.01 mg/L 以下，錳濃度大都低於檢測下限 0.001 mg/L。學者(Peters and Burkert, 2008)推測該地下水砷的來源應是黃鐵礦氧化的結果。

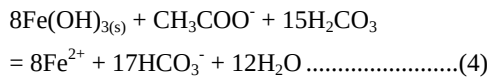
氧化狀態的含水層，其地下水的鐵濃度很低，通常低於 0.1 mg/L，因為鐵離子在氧化環境($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{FeOOH}$)，其溶解度極低(Grenthe *et al.*, 1992)，如下列反應式



理論平衡時，若 $\text{pH} = 7$ ，三價鐵離子的濃度為 10^{-22}M ，非常微量。

雖然是氧化環境，但含水層中若缺乏黃鐵礦(例如陸相沉積)，則地下水中的砷會與鐵共沉澱，形成氧化鐵，或者吸附於鐵氧化物之表面(Peirce and Moore, 1982; Peterson and Carpenter, 1983)，因此地下水中的砷濃度較低。

地層中的鐵錳氧化物若被還原，其中的砷釋出水中，也會增加水中砷的濃度。在無氧的含水層中，沉積物中的氧化鐵因為微生物還原作用，被還原成二價鐵，於是地下水中鐵濃度升高(Matisoff *et al.*, 1982; Nickson *et al.*, 1988, 2000)，如果過飽和，通常形成碳酸鐵或硫化鐵沉澱。



砷濃度因鐵被還原而隨之升高，因為吸附在鐵錳氧化物上的砷，被脫附並還原為三價砷(Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Anawar *et al.*, 2003; Islam *et al.*, 2004)。

但是還原環境中也有淨化水中砷的機制，例如含水層處於硫酸根還原時，生成硫化氫與砷形成沉澱，或形成硫化鐵沉澱時，水中的砷離子被吸附共沉澱，因此水中的砷濃度也降低(Akai *et al.*, 2004; Kirk *et al.*, 2004; Swartz *et al.*, 2004)。

甲烷氣的產生表示硫酸根還原作用減少，因此，甲烷還原作用的地下水中砷的濃度應較高，而無甲烷氣、且含有硫化氫及鐵離子的地下水之砷離子濃度應較低。

三、研究方法

地下水的氧化還原狀態可由兩項指標來顯示：實測的氧化還原電位值及由地下水中氧化還原離子對(redox couples)濃度推算值。實測的氧化還原電位通常以白金電極量測，但此法有兩個缺點：一、地下水中的氧化還原作用尚未達到平衡(Lindberg and Runnells, 1984)；二、各種離子對於白金電極的反應不一，例如硫化氫、二價鐵及離子與白金電極反應迅速，但甲烷、硝酸根及溶氧反應很慢(Chen and Sung, 2009)。因此，實測的氧化還原電位只能參考用，地下水及含水層的氧化還原狀態，應以其中所有的氧化還原離子濃度來衡量。

地下水中常見的氧化還原反應離子對有：溶氧/水、硝酸根/氮氣、二價鐵/三價鐵、四價錳/二價錳、硫酸根/硫化氫、碳酸氫根/甲烷(Stumm and Morgan, 1995; Chapelle, 2001)。自然的地下水

中含有溶氧時，其氧化程度最高，傾向還原態時，氧化還原電位漸漸降低，依序為：脫硝作用(denitrification)、錳還原、硝酸鹽還原、鐵還原、硫酸鹽還原、及甲烷生成。因此可以從含有哪些特定離子，推測地下水的氧化還原狀態。

地下水的基本性質：溫度、溶氧(DO)、氫離子濃度(pH)、氧化還原電位(ORP)及導電度(EC)等，在現場測比較準確(Wilson, 1995)。其中溫度、溶氧及氧化還原電位使用井內測棒量測，pH及導電度在井口量測。

觀測井以沉水馬達抽水採樣，出水管接封閉測量槽(flow cell)，以閉免空氣混入，抽水時以手提式導電度計及 pH 計每 5 分鐘量測一次，當抽出三倍井管水後或 pH 及 EC 值穩定(pH ± 0.1、EC ± 5%)，才停止抽水。

溫度、溶氧及氧化還原電位使用井內測棒量測。因為溫度抽出水面後，會受馬達、地面氣溫及陽光影響，溶氧及氧化還原電位會受空氣中氧氣混入影響，所以在井內測會比較準確，在抽完三倍井管水後，將測棒放入井內濾水管深度，至少測量 10 分鐘。

每站量測之前、手提儀器及測棒，先以標準液，依照使用手冊方法校正：導電度為 1412 μS/cm、pH 為 4.00-7.00-10.00、溶氧為空氣飽和校正、氧化還原電位為+280 mV。本研究使用的複合測棒為美國 HydroLab MiniSon 型，手提式導電度計為美國 ORION Cond 130 型，pH 計為德國 WTW pH Electrode SenTix 21 型。

甲烷氣體的量測使用甲烷氣體偵測器。甲烷在常溫常壓下於水中的飽和溶解度並不高、約 28~30 mg/L，局部地區地下水常有飽和甲烷，因抽出地面後解壓產生氣泡，為防甲烷散失導致測量誤差，因此需在現場偵測甲烷氣體。本研究使用的甲烷氣體偵測器為日本公司製 Riken Keiki GP-88S 型，偵測下限為 5000 ppm。停滯的井水甲烷大都已散失，抽水時，才能將地層內之地下水與甲烷帶入井內，井水往上流動時、解壓產生氣泡，甲烷會從井口散失，因此在井口處以塑膠袋封住，將偵測電極放入井內之上部空間，當甲烷濃度達 5000 ppm 時，偵測器即發出警告聲響。

表 2 檢驗方法及偵測極限

	項 目	檢 驗 方 法	偵測極限	單位
1.	水溫：溫度計法	現地檢測 NIEA W217.50 A	靈敏度 0.01	°C
2.	pH：電極法	現地檢測 NIEA W424.50 A	靈敏度 0.01	
3.	氧化還原電位：電極法	現地檢測 APHA (20th) 2580 B	靈敏度 0.1	mV
4.	溶氧：電極法	現地檢測 APHA (20th) 4500 OG	0.10	mg/L
5.	甲烷氣：燃燒計法	現地檢測 APHA (20th) 6211 B	5000	ppm (氣體)
6.	導電度：導電度計法	現地檢測 NIEA W203.51 B	靈敏度 0.01	μS/cm at 25°C
7.	鈣：EDTA 滴定法	APHA (20th) 3500-Ca B	0.51	mg/L
8.	鎂：EDTA 滴定法	NIEA W208.50 A	0.31	mg/L
9.	鉀：螢光光度計	APHA (19th) 3500-K D	0.65	mg/L
10.	鈉：螢光光度計	APHA (19th) 3500-Na D	0.69	mg/L
11.	總鹼度：滴定法	NIEA W449.00 B	15	mg/L as CaCO ₃
12.	氯離子：硝酸銀滴定法	NIEA W407.50 A	2	mg/L
13.	硫酸根：濁度法	NIEA W430.50 A	1.51	mg/L
14.	硝酸態氮：馬錢子比色法	NIEA W417.50 A	0.05	mg/L
15.	氨態氮：納氏比色法	NIEA W416.50 A	0.03	mg/L
16.	砷：二乙基二硫代氨基甲酸銀比色法	NIEA W310.50 A	0.011	mg/L
17.	鐵：	淡水(TDS<1000 mg/L) NIEA W306.50 A 火焰式原子吸收光譜法 鹹水(TDS>1000 mg/L) NIEA W309.20 A APDC 螯合 MIBK 萃取原子吸收光譜法	0.057	mg/L
18.	錳：		0.04	mg/L
19.	鋅：		0.008	mg/L
20.	銅：		0.008	mg/L
21.	鉻：		0.038	mg/L
22.	總有機碳：燃燒-紅外線測定法	NIEA W530.51 C	靈敏度 0.5	mg/L
23.	硫化物：分光光度計/甲烯藍法	NIEA W433.50 A	0.03	mg/L
24.	鎘：	NIEA W311.50 B 感應耦合電漿原子發射光譜法	0.0002	mg/L
25.	鉛：		0.0008	mg/L

鹼度及硝酸態氮保存不超過 48 小時，一般重金屬過濾後加硝酸可保存六個月，硫離子需添加醋酸鋅並以氫氧化鈉調成鹼性可保存 7 天。分析方法依據行政院環境保護署公告或國際組織 (APHA, 1998) 之標準方法(表 2)。實驗室之品保品管程序，以檢量線、空白、查核、重覆及添加來控制，每一批次約 10-15 樣。本研究的採樣時間為 2001 年，共有 610 口。

四、台灣地下水的氧化還原狀態

實測的氧化還原電位約為-400 ~ +300 mV，以極大值及中值觀之台中和新苗的氧化程度最高，高雄及嘉南則以還原程度最高(圖 2)。在各地地下水區中，水樣中含溶氧濃度超過 1 mg/L 的

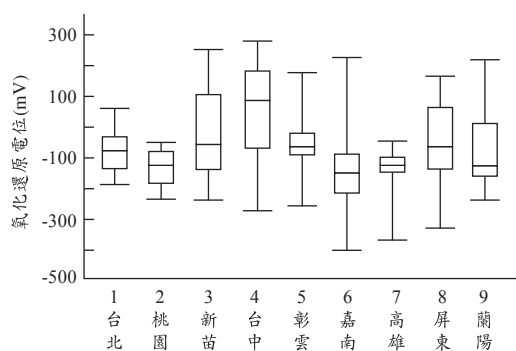


圖 2 氧化還原電位實測值統計

井數，也以台中地區最高、達 60% (表 3 及圖 3)。台中地區的含水層大部份為礫石組成，屬非壓含水層(unconfined aquifer)，含有溶氧的雨水或河

表 3 台灣地區地下水超過評估濃度之井數百分比

項目	評估濃度	台北	桃園	新苗	台中	彰雲	嘉南	高雄	屏東	蘭陽
pH	7.0	81	59	62	16	91	96	94	82	92
溶氧	1 mg/L	19	4	8	60	6	0	0	16	10
氧化還原電位	0 mV	24	0	30	60	13	5	0	27	28
導電度	750 μ S/cm	19	23	12	16	22	84	91	25	31
硬度	120 mg/L	57	50	76	90	77	91	100	90	49
砷	0.01 mg/L	24	23	28	6	33	82	85	40	55
砷	0.05 mg/L	0	0	0	0	20	60	30	8	18
鐵	0.3 mg/L	76	64	67	42	64	69	27	38	41
錳	0.05 mg/L	81	100	86	55	64	57	33	56	56
硝態氮	1 mg/L	5	14	17	35	12	0	0	38	0
硝態氮	10 mg/L	0	5	2	0	1	0	0	1	0
氨態氮	1 mg/L	52	0	21	3	22	88	79	24	62
硫酸根	3 mg/L	71	86	93	100	74	60	100	88	72
硫化氫	0.1 mg/L	57	27	21	0	0	43	33	16	10
硫化氫	0.03 mg/L	100	60	43	54	14	66	88	40	72
碳酸氫根	500 mg/L	0	0	0	0	4	30	9	2	15
甲烷氣	5000 ppm	0	0	0	0	3	41	9	5	13
總溶解有機碳	4 mg/L	10	5	0	6	6	47	18	1	10

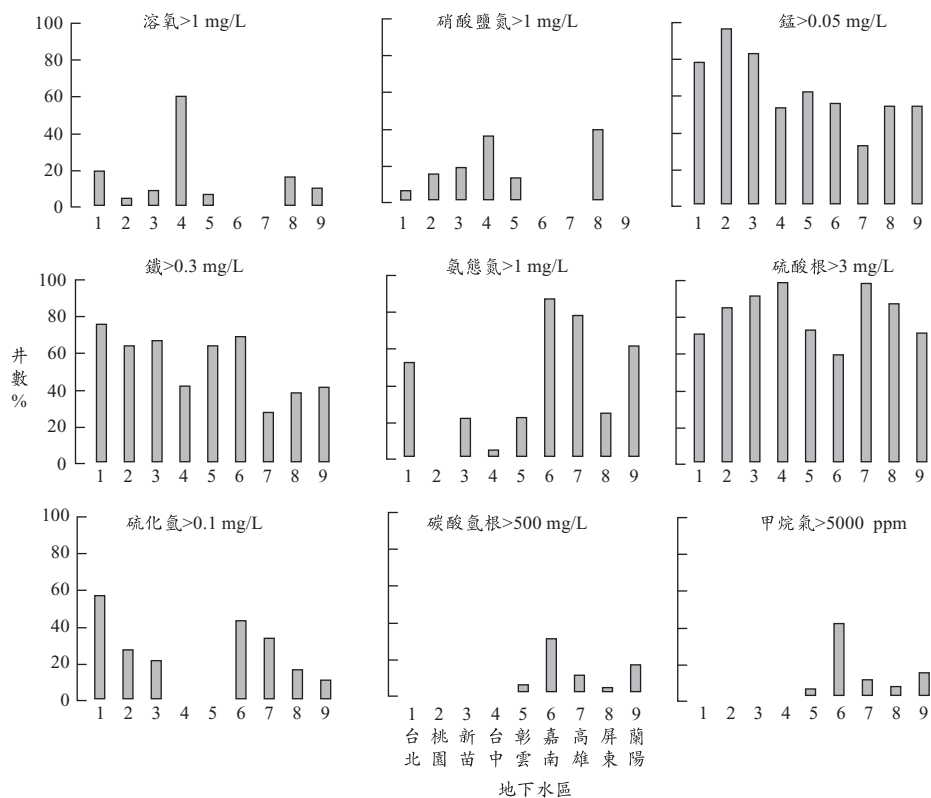
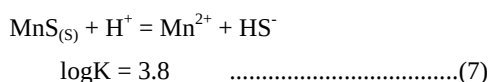
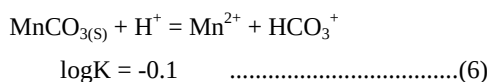
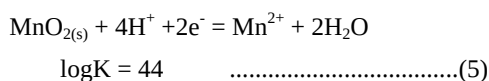


圖 3 超過評估濃度之井數

水，容易補注進入含水層，而且礫石層中的有機質較少，因此溶氧消耗較慢，而孔隙流通性較佳，使含氧的地下水往下游流動較廣。新苗地區大都屬於隆起的砂頁岩，可能含水層受到破裂帶的影響，地面水容易沿著破裂帶往下滲，因此有些水樣偏向氧化性。

硝酸鹽氮濃度超過 1 mg/L 的井數，以屏東與台中最多，分別為 38% 及 35%。屏東地下水盆地東側為礫石層、西南側為砂泥互層，東側的扇頂補注區為非壓含水層，生活廢水或農業化肥極易入滲，造成硝酸鹽濃度偏高(陳文福等，2003；Chen and Liu, 2003)。台中盆地的硝酸鹽偏高的原因，也是因為礫石層沒有上覆泥層、無法阻絕污染進入之故。相反的、嘉南與高雄地區硝酸鹽氮超過的井數為零，如同溶氧的結果(超過的井數為零)，也顯示此兩區的地下水還原程度較高，因此兩區的含水層為砂泥互層，大都為受壓含水層(confined aquifer)、有機質較多、孔隙流通性較差，溶氧只能分布於局部的淺層。

錳離子超過評估濃度(>0.05 mg/L)的井數，以桃園地區最多、達 100%，其次為新苗地區，超過的井數為 86%。地層中的鐵錳氧化礦物，在氧化還原電位約低於+500 mV，開始被還原成二價錳，然後與碳酸離子或硫化氫形成碳酸錳或硫化錳沉澱(Stumm and Morgan, 1995; Oren *et al.*, 2007; Billon *et al.*, 2001)：



桃園地區地下水之碳酸錳的飽和指數，除了兩點小於-1，竹苗地區除了 5 點小於-1 (呈明顯未飽和)，大都在-1~0 之間(圖 4)，飽和指數 ±1 內之值，應可以視為呈飽和狀態。嘉南及高雄的地下水也類似，大都呈碳酸錳飽和狀態，推測應有錳還原作用。

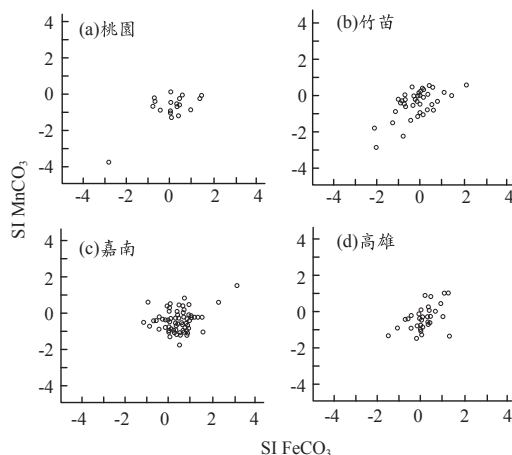


圖 4 碳酸錳與碳酸鐵之飽和指數

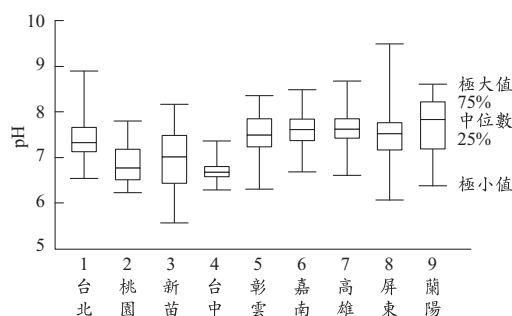
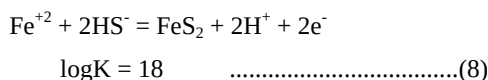


圖 5 pH 之統計

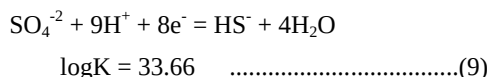
因為碳酸錳的溶解度較硫化錳低，因此地下水中應以碳酸錳為主要沉澱反應。碳酸錳或硫化錳沉澱的溶解度，皆與 pH 成反比，所以 pH 越低，水中的錳濃度越高。桃園與新苗地區的淺部地層為台地礫石層，表層有受到長期風化的紅土發育，地下水的 pH 值偏低，中位值各為 6.87 及 6.91 (圖 5)，因此地下水中的錳濃度偏高。

鐵離子濃度超過 0.3 mg/L 的井數，以台北和嘉南最多，分別為 76% 和 69%。鐵的地化性質和錳類似，在氧化還境以氧化鐵及氫氧化鐵沉澱為主，在還原環境漸漸被還原成二價鐵，溶於水中，但水中若有碳酸根及硫離子，變形成碳酸鐵及硫化鐵沉澱(Morse *et al.*, 1987; Chen and Liu, 2005)。桃園、竹苗、嘉南及高雄等地區的碳酸鐵飽和指數，也都為 0 ± 1 之內，顯示地下水鐵離子濃度與碳酸鐵沉澱接近平衡狀態(圖 4)。硫

化鐵(FeS)經長時間作用，常會轉變為黃鐵礦(FeS₂)，其溶解度比硫化鐵低很多。

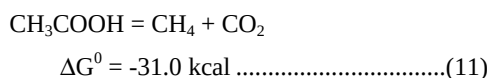
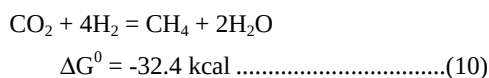


硫酸鹽還原作用生成硫化氫，因此硫化氫的存在，可以作為硫酸鹽還原反應進行的證據之一。



硫化氫離子大於 0.1 mg/L 的井數，以台北、嘉南及高雄地區最多(圖 3)。硫酸根超過 3mg/L 的井數，則以嘉南及台北最少。研究指出，水中硫酸鹽濃度低於 2.9 mg/L 就不易發生硫酸鹽還原作用(Lovley and Klug 1986, Kirk *et al.* 2004)。發生硫酸鹽還原作用的氧化還原電位大約低於-150 mV (Postgate 1984)。

自然水中的氧化還原反應，甲烷生成(Methanogenesis)是其中最強的還原作用之一。台灣地下水區中，以嘉南地區含過飽和甲烷氣的井數最多、達 41%，蘭陽、高雄、屏東及彰雲地區只有少數的井有過飽和的甲烷氣。嘉南地區部份地下水中甲烷氣的碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 值約 -67~-75‰，推測為微生物將水中二氧化碳還原而成(Liu *et al.*, 2009)。甲烷生成通常經由二氧化碳(公式 10)，或是經由醋酸來形成(公式 11)：



兩個反應都與二氧化碳有關(Oremland, 1988; Chapelle, 2001)。反應式 10 多發生於海相沉積，因為海水中富含硫酸鹽，而硫酸鹽還原反應先於甲烷生成反應，加上海相沉積中的有機質降解，形成硫化氫及二氧化碳，至硫酸鹽濃度低於 2.9 mg/L 後，才停止此反應：



但二氧化碳已累積許多，然後接著進入甲烷生成

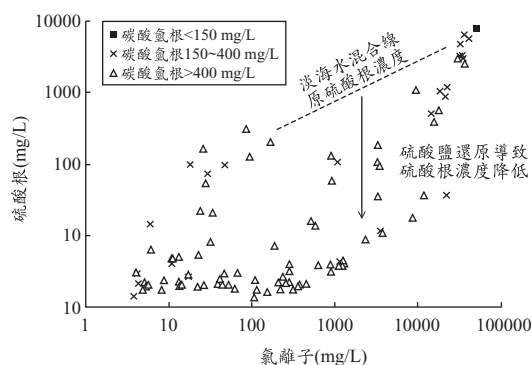


圖 6 嘉南地下水之氯離子與硫酸根

反應(Crill and Martens, 1986; Hoehler *et al.*, 1994)。一般可將氯離子小於 100 mg/L 視為淡水，海水的氯離子約 19000 mg/L，故介於 100~19000 mg/L 之間為淡水混合。嘉南地區地下水屬於淡水混合的水樣，其硫酸根濃度都比原濃度低，應為受到硫酸根還原的結果(圖 6)。海水的碳酸氫根約為 140~150 mg/L，嘉南地下水的碳酸氫根大都大於 150 mg/L，約 75%大於 400 mg/L，推測即因硫酸根還原作用，導致碳酸氫根增加。

公式 11 則多發生於陸相環境，適當的條件下，醋酸被甲烷菌轉化為甲烷及二氧化碳(Phelps and Zeikus, 1984; Kuivila *et al.*, 1989)。在含水層中，二氧化碳溶於水中，形成碳酸氫根：



嘉南地區地下水約有 40%屬於淡水(即氯離子 <100 mg/L)，碳酸氫根約為 200~1000 mg/L，且碳酸根越高、水樣常含有飽和甲烷氣(圖 7)。淡水混合的樣本，此關係則較不明顯。

由以上討論可知，九個地下水區中，以台中的地下水，含溶氧的比例最高；而桃園、新苗、及台北則以鐵錳的濃度較高；彰雲、嘉南、高雄、屏東、及蘭陽的部份地下水，可達甲烷生成環境，其中又以嘉南地區的還原程度最高。

五、台灣地下水之砷濃度分布

台灣的飲用水水質標準(環保署，2000)、美國的飲用水標準(USEPA, 2006)及世界衛生組織的飲用水準(NRC, 2001；WHO, 2006)，其砷濃度

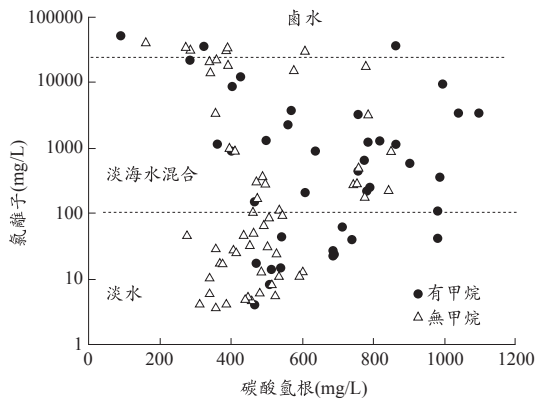


圖 7 嘉南地下水之氯離子與碳酸氫根

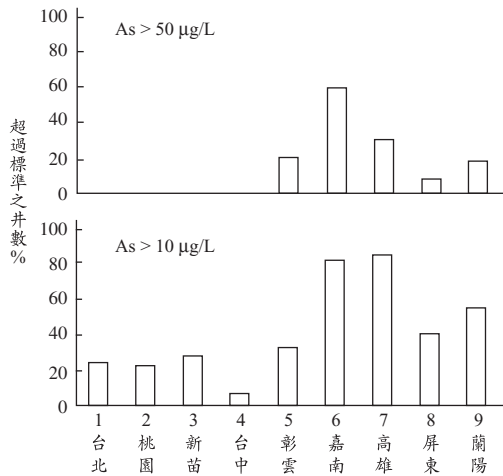
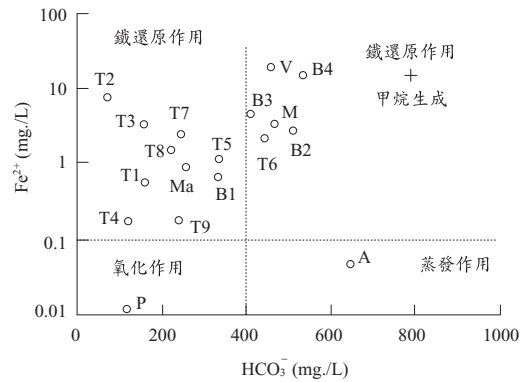


圖 8 砷濃度超過標準之井數

皆為 0.01 mg/L，但台灣的飲用水源水質標準之砷濃度為 0.05 mg/L (環保署，1997)，因此以此兩濃度來評估台灣各區地下水的砷濃度之高低。砷超過 0.05 mg/L 的區域，九個地下水區中有五個 (彰雲、嘉南、高雄、屏東及蘭陽)，其中又以嘉南的井數最多，有高達 60% 的觀測井，其地下水的砷超過 0.05 mg/L，其次為高雄地區 (30%)、彰雲 (20%)、蘭陽 (18%) 及屏東 (8%) (圖 8)。

如果以飲用水的標準 (0.01 mg/L) 來評估，則所有的地下水區都有超過標準的井，其井數多寡排列為：高雄 (85%)、嘉南 (82%)、蘭陽 (55%)、屏東 (40%)、彰雲 (33%)、新苗 (28%)、台北 (24%)、桃園 (23%) 及台中 (6%)。



數據來源：T1-T9 Tawiwn (本研究)；A-La Pampa, Argentina (Smedley *et al.*, 2002)；B1 (Zheng *et al.*, 2004)，B2 (Nickson *et al.*, 2000)，B3 (Swartz *et al.*, 2004)；B4 (Anawar *et al.*, 2003) Bangladesh；M-Mahomet, Illinois (Holme *et al.*, 2004)；Ma-Marshall, Michigan (Szamed *et al.*, 2004)；P-Newark, Pennsylvania USA (Senior and Sloto, 2006)；V-Hanoi, Vietnam (Postma *et al.*, 2007)。

圖 9 含高濃度砷地下水之氧化還原環境分類，鐵及碳酸氫根濃度取平均值

暫將九地下水區分為兩類：彰雲、嘉南、高雄、屏東及蘭陽，為局部含「高濃度砷的地下水區」；台北、桃園、新苗及台中，為局部含「低濃度砷的地下水區」。砷濃度平均以嘉南地區最高，嘉南地區早年曾是烏腳病的盛行區，以北門、學甲、布袋和義竹四鄉鎮為最，1958-1960 年的統計，四鄉鎮中又以北門鄉的盛行率最高，約每千人口中 5.6 人罹病。學者認為地下水中高濃度砷是致病的原因，因該區居民之飲用水以來自 100-200 公尺深的深井為主，地下水中砷濃度高達 0.3 mg/l 以上 (Chen and Wu, 1962; Tseng *et al.*, 1968; Hsu *et al.*, 1997)。後續的調查發現，除了以上的四鄉鎮外，尚有許多鄉鎮的井水含砷濃度高過 0.3 mg/l，例如新營、下營、台南市、永康、仁德等 (吳健民，1989)。

統計國際上研究砷地下水論文中的數據，共 9 個地區 (Smedley *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2004; Nickson *et al.*, 2000; Swartz *et al.*, 2004; Anawar *et al.*, 2003; Holm *et al.*, 2004; Szramek *et al.*, 2004; Senior and Sloto, 2006; Postma *et al.*, 2007)，加上台灣 9 個地下水區，以鐵離子及碳酸氫根濃度平均值作圖，大致可將含砷地下水分成四類：氧化性、蒸發性、鐵還原及甲烷生成環境 (圖 9)。

地下水中鐵平均濃度大於 0.1 mg/L，應有鐵還原作用發生，地下水中溶解的鐵應以二價鐵為主(三價鐵的溶解度很低、易沉澱)，此二價鐵的來源應為地層中的鐵錳氧化礦物，被微生物還原而成。統計數據中高達九成的地區都屬於鐵還原作用區，只有阿根廷的 La Pampa 及美國賓州的 Newark 分屬蒸發作用及氧化作用(圖 9)。

嘉南地區有過飽和甲烷氣的地下水大都碳酸氫根大於 400 mg/L，推測當碳酸氫根濃度大於 400 mg/L 可能已有甲烷生成(圖 7)，落於甲烷生成區的有越南河內、孟加拉的部份地區、美國伊利諾州的 Mahomet 及台灣的嘉南地區。

六、結 論

台灣的主要九個地下水區中，以台中的地下水，含溶氧的比例最高，顯示其偏向氧化環境；而桃園、新苗、及台北則以鐵錳的濃度較高，表示已進入鐵錳還原環境；彰雲、嘉南、高雄、屏東、及蘭陽的部份地下水，可達甲烷生成環境，其中又以嘉南地區的還原程度最高。

地下水之砷濃度超過 0.05 mg/L 的井數統計，以嘉南最多，高達 60%，餘為彰雲(20%)、高雄(30%)、屏東(8%)及蘭陽(18%)。超過 0.01 mg/L 的井數，其多寡排列為：高雄(85%)、嘉南(82%)、蘭陽(55%)、屏東(40%)、彰雲(33%)、新苗(28%)、台北(24%)、桃園(23%)及台中(6%)。

本研究結果顯示，地下水區的還原程度越高、其含砷的井數越多，例如嘉南及高雄地區。因為在氧化還境下、砷被鐵錳氧化物吸附或與其共沉澱，地層深埋後，漸漸轉變為還原環境，鐵錳氧化物被還原後，砷也被釋出，因此地下水中之砷濃度也增加。

誌 謝

感謝經濟部水利署及國科會(計畫編號 NSC96-2116-M-041-001)提供研究經費，經濟部水利署蕭健雄、李榮崇、曾鈞敏及張國強等之協助，台糖地下水中心及台糖研究所化驗中心之協助採樣與化驗。

參考文獻

1. 吳建民(1989)，「烏腳病地區地下水之水文地質特性」，經濟部中央地質調查所水文地質研討會論文集，第 115-148 頁。
2. 陳文福、林文勝、張國強、秦啓文、蔡克敏(2003)，「彰雲地下水補注區之溶氧與硝酸鹽氮濃度」，經濟部中央地質調查所彙刊，第 16 號，第 125-139 頁。
3. 陳文福、張承宗、李榮崇、官彥均(2006)，「高雄地區的地下水水質」，經濟部中央地質調查所彙刊，第 19 號，第 153—177 頁。
4. 劉振宇、張誠信(2003)，「應用指標克利金法評估雲林地區地下水層砷污染潛勢」，農業工程學報，第 49 卷第 2 期，第 1-12 頁。
5. 劉振宇、張介翰、張誠信、盧光亮、李金靖(2007)，「應用因子分析法探討高砷濃度地區地下水水質」，台灣水利，第 55 卷第 2 期，第 14-24 頁。
6. 環保署(1997)，「飲用水水源水質標準」，<http://www.epa.gov.tw/>。
7. 環保署(2000)，「飲用水水質標準」，<http://www.epa.gov.tw/>。
8. Akai, J., Izumi, K., Fukuhara, H., Masuda, H., Nakano, S., Yoshimura, T., Ohfuji, H., Anawar, H.M. and Akai, K. (2004) “Mineralogic and geomicrobiologic investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh.” Appl. Geochem., 19, 215-230.
9. Alan, H.W., Westjohn, D.B., Helsel, D.R. and Wanty, R.B. (2000) “Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry.” Ground Water, 38(4), 589-604.
10. Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. and Kato, K. (2003) “Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes.” J. Geochem. Explor., 77, 109-131.
11. APHA (1998) “Standard methods for the

- examination of water and waste water.” 20th ed, American Public Health Assoc., Washington, DC.
12. Bert, M., Tran, H.C., Nguyen, T.C., Pham, H.V., Schertenleib, R., Giger, W. (2001) “Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health treat.” *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2621-2626.
 13. BGS (2001) “Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh.” In: Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L. (Eds.), *British Geological Survey (Technical Report, WC/00/19. 4 Volumes)*. British Geological Survey, Keyworth.
 14. Billon, G., Ouddane, B., Laureyins, J., Boughriet, A. (2001) “Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments.” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3586-3592.
 15. Chapelle, F. H. (2001) “Ground-water microbiology and geochemistry.” John Wiley, New York, 477pp.
 16. Chen, C.J., Chuang, Y.C., Lin, T.M., Wu, H.Y. (1985) “Malignant neoplasms among residents of a blackfoot disease-endemic area in Taiwan: high –arsenic artesian well water and cancers.” *Cancer Res.*, **45**, 5895-5899.
 17. Chen, C.J., Chen, C.W., Wu, M.M., Kuo, T.L. (1992) “Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water.” *Br. J. Cancer*, **66**, 888-892.
 18. Chen, C.J., Wang, S.L., Chiou, J.M., Tseng, C.H., Chiou, H.Y., Hsueh, Y.M., Chen, S.Y., Wu, M.M., Lai, M.S. (2007) “Arsenic and diabetes and hypertension in human populations: a review.” *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **222**, 298-304.
 19. Chen, K.P. and Wu, H.Y. (1962) “Epidemiologic studies on blackfoot disease: II. A study of source of drinking water in relation to the disease.” *J. Formosan Med. Assoc.*, **61**, 611-617.
 20. Chen, K.Y. and Liu, T.K. (2007) “Major factors controlling arsenic occurrence in the groundwater and sediments of the Chianan coastal Plain, SW Taiwan.” *Terr. Atmos. Ocean. Sci.* **18**, 975-994.
 21. Chen, S.L., Dzeng, S.R., Yang, M.H., Chiu, K.H., Shieh, G.M., Wai, C.M. (1994) “Arsenic species in groundwaters of the blackfoot disease area, Taiwan.” *Environ. Sci. Technol.* **28**, 877-881.
 22. Chen, W.F. and Liu, T.K. (2003) “Dissolved oxygen and nitrate of groundwater in Choshui fan-delta, Western Taiwan.” *Environmental Geology* **44**, 731-737.
 23. Chen, W. F., and Liu, T.K. (2005) “Ion activity products of iron sulfides in groundwater: implications from the Choshui fan-delta, western Taiwan.” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 3535-3544.
 24. Chen, W.F. and Sung, M. (2009) “The redox potential of hot springs in Taiwan.” *Terr. Atmos. Ocean. Sci.*, **20**, 465-479.
 25. Cherry, J.A., Shaikh, A.V., Tallman, D.E., and Nicholson, R.V. (1979) “Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater.” *J. Hydrol.* **43**, 373-392.
 26. Chiou, H.Y., Chiou, S.T., Hsu, Y.H., Chou, Y.L., Tseng, C.H., Wei, M.L., Chen C.J. (2001) “Incidence of transitional cell carcinoma and arsenic in drinking water: a follow-up study of 8102 residents in an arseniasis-endemic area in northeastern Taiwan.” *Amer. J. Epidemiology*, **153**, 411-418.
 27. Criaud, A., Fouillac, C. (1989) “The distribution of arsenic(III) and arsenic(V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and southwest Bulgaria.” *Chem. Geol.* **76**, 259-269.
 28. Crill, P.M. and Martens, C.S. (1986) “Methane production from bicarbonate and acetate in an anoxic marine sediment.” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2089-2097.
 29. Cullen, W.R. and Reimer, K.J. (1989) “Arsenic speciation in the environment.” *Chem. Rev.*, **89**, 713-764.

30. Del Razo, L.M., Arellano, M.A., Cebrian, M.E. (1990) "The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico." *Environ. Pollut.* **64**, 143-153.
31. Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A.C., Wikber, P. (1992) "Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems." *Chem. Geol.* **98**, 131-152.
32. Guo, H.R., Yu, H.S., Hu, H., Monson, R.R. (2001) "Arsenic in drinking water and skin cancers: cell-type specificity (Taiwan, ROC)." *Cancer Causes Control.* **12**, 909-916.
33. Holm, T.R., Kelly, W.R., Wilson, S.D., Roadcap, G.S., Talbott, J.L., Scott, J.W. (2004) "Arsenic Geochemistry and Distribution in the Mahomet Aquifer, Illinois." *Waste Management and Research Center Reports* RR-107.
34. Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B. and Martens, C.S. (1994) "Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment." *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 451-463.
35. Hsu, K.H., Froines, J.R., Chen, C.J. (1997) "Studies of arsenic ingestion from drinking water in northeastern Taiwan: chemical speciation and urinary metabolites." In: Abernathy, CO, Calderon RL, Chappell WR (Eds.), *Arsenic Exposure and Health Effects*. Chapman Hall, London, 190-209.
36. Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A. and Carignan, R. (1998) "Geochemistry of trace elements associated with reduced sulfur in freshwater sediments." *Appl. Geochem.* **13**, 213-233.
37. Islam, F.S., Gault, A.G., Boothman, C., Polya, D.A., Charnock, J.M., Chatterjee, D., Lloyd, J.R. (2004) "Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments." *Nature* **430**, 68-71.
38. Kirk, M. F., Holm, T. R., Park, J., Jin, Q., Sanford, R.A., Fouke, B.W. and Bethke, C.M. (2004) "Bacterial sulfate reduction limits natural arsenic contamination of groundwater." *Geology*, **32**, 953-956.
39. Kuivila, K.M., Murray, J.W., Devol, A.H. and Novelli, P.C. (1989) "Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington." *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 409-416.
40. Lin, Y.B., Lin, Y.P., Liu, C.W., Tan, Y.C. (2006) "Mapping of spatial multi-scale sources of arsenic variation in groundwater on Chianan floodplain of Taiwan." *Sci. Total Environ.*, **370**, 168-181.
41. Lindberg, R.D. and Runnells, D.D. (1984) "Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling." *Science*, **225**, 925-927.
42. Liu, C.W, Jang, C.S. and Liao, C.M. (2004) "Evaluation of arsenic contamination potential using indicator kriging in the Yun-Lin aquifer (Taiwan)." *Science of the Total Environment*, **321**, 173-188.
43. Liu, C.W, S.W. Wang, and C.S. Jang, and K.H. Lin (2006) "Occurrence of arsenic in groundwater of the Choshui river alluvial fan, Taiwan." *Journal of Environmental Quality*, **35**(1), 68-75.
44. Liu, T.K., Chen, K.Y., Yang, T.F., Chen, Y.G., Chen, W.F., Kang, S.C., Lee, C.P. (2009) "Origin of methane in high-arsenic groundwater of Taiwan – Evidence from stable isotope analyses and radiocarbon dating." *Jour. Asian Earth Sciences* **36**, 364-370.
45. Lovley, D.R., Dwyer, D.F. and Klug, M.J. (1982) "Kinetic analysis of competition between sulfate reducers and methanogens for hydrogen in sediments." *Appl. Environ. Microbiol.* **43**, 1373-1379.
46. Lovley, D.R. and Klug, M.J. (1986) "Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments." *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 11-18.
47. Matisoff, G., Khourey, C.J., Hall, J.F., Varnes, A.W., Strain, W.H. (1982) "The nature and source

- of arsenic in northeastern Ohio ground water.” *Ground Water* **20**(4), 446-456.
48. MOEA (Ministry of Economic Affairs) (1996) “Groundwater monitoring network plan in Taiwan.” Taipei.
 49. Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C. and Rickard, D. (1987) “The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters.” *Earth Sci. Rev.* **24**, 1-42.
 50. Nickson, R.T., McArthur, J.M., Burgess, W.G., Ravenscroft, P., Ahmed, K.Z. and Rahman, M. (1998) “Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater.” *Nature*, **395**, 338.
 51. Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.B., Ahmed, K.Z. (2000) “Mechanism of arsenic poisoning of groundwater in Bangladesh and West Bengal.” *Appl. Geochem.* **15**, 403-413.
 52. NRC (National Research Council) (2001) “Arsenic in drinking water.” Washington, DC: National Academy Press.
 53. Onishi, Y. (1978) “Arsenic.” In *Handbook of geochemistry*, II/3: 33-A-1 to 33-O-1. Berlin: Springer-Verlag.
 54. Oremland, R.S. (1988) “Biogeochemistry of methanogenic bacteria.” In *Biology of anaerobic microorganisms* ed. A.J.B. Zehnder, p. 641-706, Wiley.
 55. Oren, O., Gavrieli, I., Burg, A., Guttman, J., Lazar, B. (2007) “Manganese mobilization and enrichment during soil aquifer treatment of effluents, the Dan Region Sewage Reclamation Project, Israel.” *Envir. Sci. Tech.*, **41**, 766-772.
 56. Peters, S.C. and Burkert, L. (2008) “The occurrence and geochemistry of arsenic in groundwaters of the Newark basin of Pennsylvania.” *Appl. Geochem.* **23**, 85-98.
 57. Peterson, M. L. and Carpenter, R. (1983) “Biogeochemical processes affecting total arsenic and arsenic species distributions in an anoxic fjord.” *Marine Chemistry* **12**, 295-321.
 58. Phelps, T.J. and Zeikus, J.G. (1984) “Influence of pH on terminal carbon metabolism in anoxic sediments from a mildly acidic lake.” *Appl. Environ. Microbiol.* **48**, 1088-1095.
 59. Pierce, M.L. and Moore, C.B. (1982) “Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide.” *Water Res.* **16**, 1247-1253.
 60. Postgate, J.R. (1984) “The Sulphate-Reducing Bacteria.” Cambridge University Press: Cambridge, England.
 61. Postma, D., Larsen, F., Hue, N.T.M., Duc, M.T., Viet, P.H., Nhan, P.Q., Jessen, S. (2007) “Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling.” *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5054-5071
 62. Savage, K.S., Tingle, T.N., O'Day, P.A., Waychunas, G.A. and Bird, D.K. (2000) “Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode gold district, Tuolumne County, California.” *Appl. Geochem.*, **15**, 1219-1244.
 63. Senior, LA, and Sloto, RA (2006) “Arsenic, boron, and fluoride concentrations in ground water in and near diabase intrusions, Newark basin, southeastern Pennsylvania.” U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2006-5261, 117 p.
 64. Smedley, P.L, Nicolli, H.B., MacDonald, B.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O. (2002) Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina.” *Appl. Geochem.* **17**, 259-284.
 65. Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters.” *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.
 66. Stumm, W. and Morgan, J.J. (1995) “Aquatic Chemistry.” 3rd ed. John Wiley & Sons, INC.
 67. Swartz, C.H., Blute, N.K., Badruzzman, B., Ali,

- A., Brabander, D., Jay, J., Besancon, J., Islam, S., Hemond, H.F., Harvey, C. (2004) "Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization." *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4539-4557.
68. Szramek, K., Walter, L.M., McCall, P. (2004) "Arsenic mobility in groundwater/surface water systems in carbonate-rich Pleistocene glacial drift aquifers (Michigan)." *Appl. Geochem.*, **19**, 1137-1155.
69. Tseng, W.P., Chu, H.M., How, S.W., Fong, J.M., Lin, C.S., Yeh, S. (1968) "Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan." *J. Natl. Cancer Inst.* **40**, 453-462.
70. USEPA (2006) "Drinking water standards." <http://www.epa.gov/>
71. Varsanyi, I., Fodre, Z., Bartha, A. (1991) "Arsenic in drinking water and mortality in the southern Great Plain, Hungary." *Environ. Geochem. Health* **13**, 14-22.
72. Wang, G. (1984) "Arsenic poisoning from drinking water in Xinjiang." *Chin. J. Prevent. Med.* **18**, 105-107.
73. Wang, S.W., Liu, C.W. and Jang, C.S. (2007) "Arsenic distributions in two spatially reversed redox environments." *Appl. Geochem.*, **22**, 460-476.
74. Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B. (2000) "Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry." *Ground Water*, **38(4)**, 589-604.
75. WHO (2006) "Guidelines for drinking-water quality." <http://www.who.int/>
76. Wilson, N. (1995) *Soil water and ground water sampling*, Lewis Publishers, London, 188pp.
77. Yang, C.Y., Chang, C.C., Tsai, S.S., Chuang, H.Y., Ho, C.K., Wu, T.N. (2003) "Arsenic in drinking water and adverse pregnancy outcome in an arseniasis-endemic area in northeastern Taiwan." *Environ. Res.* **91**, 29-34.
78. Zheng, Y., Stute, M., van Geen, A., Gavrieli, I., Dhar, R., Simpson, H.J., Schlosser, P., Ahmed, K.M. (2004) "Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater." *Appl. Geochem.*, **19**, 201-214.

收稿日期：民國 98 年 11 月 13 日

修正日期：民國 98 年 12 月 7 日

接受日期：民國 98 年 12 月 17 日