

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

台灣溫泉水之氧化還原電位研究(2/2) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2116-M-041-001-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：陳文福

計畫參與人員：大學生-兼任助理：鄭偉志

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96年08月03日

台灣溫泉水之氧化還原電位研究

陳文福

嘉南藥理科技大學觀光事業管理系助理教授

摘 要

雖然台灣的溫泉研究，已超過一百年的歷史，對於各地溫泉（超過 100 處）的地層、產狀、水溫、水質等，都已有基本認識，但是對於溫泉水的氧化還原電位（redox potential）及離子對（redox couples）還是相當缺乏瞭解，在相關的論文及報告中也都沒有提及，例如硫化氫及銨離子的濃度大都沒有化驗。本研究的主要目的，在於實地量測溫泉源頭之溫泉水的氧化還原電位，並分析溫泉中常見的氧化還原離子，例如銨離子/硝酸鹽離子，硫酸根/硫化氫離子，探討台灣地區溫泉水的氧化還原狀態。

本研究採樣的溫泉源頭由北到南有天籟、名流、天祥、未來城、錦屏、虎山、四季、惠來、麒麟峰、泰雅、寶來等共 11 個溫泉源頭，分屬 8 個溫泉區，其中 5 個為自然湧出，6 個為鑽井。若以地質分區計，有 3 個在大屯火山區，3 個西部麓山帶，4 個在雪山山脈，1 個在中央山脈板岩區。

研究結果顯示：現地的氧化還原電位（ORP）量測值都小於 0 mV，顯示溫泉水可能偏向還原狀態，最高值為「天祥」（台北行義路）-23mV，最低值為「虎山」（苗栗泰安）-277mV。研究之溫泉水中普遍含有硫化氫及銨離子，顯示溫泉在源頭區時以還原狀態為主，硫化氫濃度以火山區溫泉最高，濃度都超過 5 mg/L，源頭中冒出的火山氣體更供應源源不絕的硫化氫。本研究之 11 個溫泉中有 9 個含有大於 1 mg/L 的銨離子，以位於沉積岩區的溫泉其銨濃度最高、達 54.8mg/L，該溫泉產於井深 1500m 的深井中。

推測銨離子及硫化氫的來源為深部地層，往上湧出時才受到淺部地下水或地面氧氣的氧化，形成硝酸根及硫酸根，還未受氧化的溫泉水應皆為還原狀態，可據以推算其中的微量金屬的價態（例如砷），並可推測湧出後溫泉水被氧化後的改變。

關鍵詞：氧化還原、溫泉、台灣、地球化學

THE OXIDANT-REDUCED POTENTIAL OF HOT SPRINGS IN TAIWAN

Wen-fu Chen

Department of Tourism Management, Chia-Nan University

ABSTRACT

Redox potential is one of the most important parameter for water chemistry, which represents the interaction of oxidizable and reducible species in water, rock, sediments and biota. The purpose of this study is to explore the redox environment of hot springs in Taiwan by measuring ORP (oxidation-reduction potential) in the field and determines concentrations of commonly found redox couples in hot springs, i.e. $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$. The results will assist in the physical and chemical interpretation of hot springs, i.e. trace element speciation.

A total of 11 hot springs located at 8 areas were surveyed, from north to south are Tien-Lai, Elite, Tian-Hsyang, Future Town, Jin-Ping, Hu-Shan, Four Season, Bali Nature SPA, Kylin Peak, Atayal, and Baolai. The values of ORP measured are all less than 0 mV and suggest the hot springs were reduced. The highest value of ORP is -23 mV in Tian-Hsyang and the lowest value is -277 mV in Hu-Shan. High concentrations of sulfide and ammonium are the dominated redox species in the hot springs.

The hot springs of Tien-Lai, Elite and Tian-Hsyang contain high concentrations of hydrogen sulfide originated from fumarolic gas in the Tatun Volcano Group. In the non-volcanic area, except for the Jin-Ping and Kylin Peak, the other 6 hot springs are ammonium-dominated with concentrations of 1~55 mg/L.

(Key words: Hot spring, Redox, Oxidation-reduction potential, Taiwan)

前 言

台灣地區的溫泉研究，最早可追溯至日據時期，例如台灣北部的金山（舊名金包里）與北投地區（中島榮次，1896；恩田重吉，1896），後續日本學者的研究，至少發表了超過 20 篇的論文。戰後顏滄波教授總其大成，在台銀季刊發表了一篇回顧的文章（顏滄波，1955）。光復後，比較有系統及大規模的研究，是 1960-1980 年政府大力推動的地熱能源探勘（礦業研究所，1969-1980；Feng and Huang, 1970；Cheng, 1970；Chen, 1970），累積的相關報告與論文近百篇。近年、比較大的調查與研究是經濟部水利署委託工業技術研究院能源與資源研究所，所進行的「台灣溫泉水資源之調查及開發利用--四年計畫」（工業技術研究院能源與資源研究所，1999-2003）。雖然台灣的溫泉研究，已超過一百年的歷史，對於各地溫泉（超過 100 處）的地層、產狀、水溫、水質等，都已有基本認識，但是對於溫泉水的氧化還原電位（redox potential）及離子對（redox couples）還是相當缺乏瞭解，在相關的論文及報告中也都沒有提及，例如硫化氫及銨離子的濃度大都沒有化驗。

在水化學上，除了溫度、壓力與 pH 外，氧化還原電位也是非常重要的基本水質之一。氧化還原電位代表水中及水岩系統（water-rock）中參予氧化還原反應物質的狀態，影響許多元素的存在狀態（species）。例如溫泉中常見的硫元素（sulfur），其常見的狀態有六種：由氧化數最高+6 的硫酸根，到最低-2 的硫化物，換言之、溫泉中硫是如何存在，乃受氧化還原電位所控制（表一）。如果已知氧化還原電位，理論上可以推算硫的存在價態（species）。

除了硫以外，水中的重金屬，如鐵、錳、砷、鉻等，都至少有兩種價態，不同的價態，溶解度並不相同，例如鐵在三價氧化態時的溶解度與二價時（碳酸亞鐵或硫化亞鐵）相差數十次方（三價氧化鐵可視為不可溶）（Stumm and Morgan, 1995）。有時不同價態之重金屬，其毒性也不相同，例如鉻及砷（陳健民，2002）。因此評估水樣的氧化還原環境，也有助於推知重金屬元素的離子價態。

本研究的主要目的，在於實地量測溫泉源頭之溫泉水的氧化還原電位（ORP: oxidation-reduction potential），並分析溫泉中常見的氧化還原元素（redox couples）之濃度，例如溶氧/水、銨離子/硝酸鹽離子、硫酸根/硫化物離子，探討溫泉水中氧化還原主控的成份，以瞭解台灣地區溫泉水的氧化還原狀態等水質特性。此研

究將有利於未來更進一步的研究，例如：模擬溫泉抽出後泉質的演化、微量元素（例如砷離子）的價態，有助於台灣溫泉資源之應用與管理。

研究方法

本研究採樣的溫泉源頭由北到南有天籟、名流、天祥、未來城、錦屏、虎山、四季、惠來、麒麟峰、泰雅、寶來等共 11 個溫泉源頭（表二），分屬 8 個溫泉區，其中 5 個為自然湧出，6 個為鑽井。若以地質分區計，有 3 個在大屯火山區，3 個西部麓山帶，4 個在雪山山脈，1 個在中央山脈板岩區（圖一）。

採樣方法、現地檢測及樣品保存

採樣前須先和溫泉使用的業者聯絡，請業者帶路，有些溫泉源就在道路邊，但有些溫泉源頭離道路很遠（如寶來），需涉水過溪。照相機、全球衛星定位儀（GPS）、採樣瓶、紙、筆、地圖、pH 計及導電度計等裝備都需隨身攜帶。

若是自然流出的溫泉露頭，或已有抽水機之溫泉孔（溫泉井），就在溫泉出口直接盛裝，並現地量測溫度、pH、及導電度。若無抽水機之溫泉孔（溫泉井），須自備貝勒管（bailer）放入井內採樣。

pH、導電度、溫度及溶氧須在現場測定，每次量測之前先以標準液，依照使用手冊方法校正。溶氧計為飽和空氧校正、導電度標準校正為 1410 及 14100 μ S/cm、pH 三點校正為 4.0-7.0-10.0、氧化還原電位為+280 及-280mV。

因為許多溫泉水是還原態，故應進行還原電位標準液的查核或校正。因環保署尚未規定無氧及還原電位標準液，本研究使用鹼性維他命 C 溶液（APHA，1998）。配方為：純水一公升、維他命 C 1g、氫氧化鈉 0.1g；泡好 1 分鐘內即達穩定，溶氧小於 0.1mg/l，氧化還原電位-250 - -310mV（圖二）。

現地量測時將水管出水口接封閉測量槽(flow cell)，以避免空氣混入，以手提式溶氧度計（德國 WTW Oxi 315）、導電度計（美國 ORION Cond 130）、pH 計（德國 WTW pH Electrode SenTix 21）、水銀溫度計，每隔 5 分鐘記錄一次，當溫度、pH 及導電度值穩定（ $T\pm 0.1$ 、 $pH\pm 0.1$ ， $EC\pm 5\%$ ），停止量測後採水樣，以耐熱塑膠瓶（PE 瓶）盛裝水樣、貼上標籤，放置於冰桶中。並填寫採樣記錄表及照相存證。重金屬分析水樣，現場以 0.45 μ m 濾紙過濾，並添加硝酸使 $pH < 2$ 。

水樣保存原則參考環保署及國際標準（如 APHA）規定（表三），碳酸氫根

離子（鹼度）硫酸根離子及氯離子，採樣後不超過 48 小時。硫化物很容易被氧化，採樣後以不超過 24 小時為原則。重金屬水樣保存期限為 6 個月。

化學分析方法

本研究之分析方法(表四)，主要依據行政院環保署公告(NIEA)或國際組織之標準方法(APHA)。實驗室之品保品管，以檢量線、空白樣品、查核樣品、重覆樣品、添加樣品及標準水樣來控制，每一批次約 5-10 樣。查核樣品需來自不同於檢量線之標準品，添加樣品的基質為所採的地下水水樣，例如鹼水基質(氯化鈉高濃度)或是鈣鎂硬度高的地下水。

溫泉水化學與地質背景

本研究 11 處溫泉之溫度、導電度、pH、溶氧及氧化還原電位如表五所示，每一處溫泉又分為源頭及儲槽等兩處採樣（除了未來城尚未興建儲槽）。本研究之溫泉，溫度約 30.1 - 80.0 ，最高為大屯山區之「名流」、最低為台中大坑之「麒麟峰」，大多數溫泉在源頭之溫度較高，隨著因流動散熱，在儲槽的溫度因此降低。但有三處溫泉，其儲槽的溫度明顯高於源頭，例如「天籟」由 68.5 升高為 73.6、「麒麟峰」由 30.1 升高為 65.4、「泰雅」由 33.9 升高為 48.5，推測此三處溫泉，因為商業利用的需求，需將溫泉人工加熱。

導電度介於 275 - 18900 μ S/cm，最低為「天籟」、最高為「未來城」。「天籟」溫泉之泉值乃為溪水與火山氣體混合而成，一般溪水的導電度都較低，因此如果火山氣體的混入比例較低，溫泉的導電度也會偏低。「未來城」位於台灣北部的林口台地，溫泉井鑿深達 1500 公尺。因為導電度很高，達 18900 μ S/cm（海水約 50000 μ S/cm），推測是海相沉積的地層水。因數百公尺的泥層隔絕、降雨的影響很低，地層水的循環不良、又年代久遠，因此形成高鹽度的地下水。

pH 介於 1.39 - 8.62，最低為「天祥」、最高為「麒麟峰」。推測前者因位於火山地區，溫泉中含大量的酸性氣體，所以 pH 偏低。而後者位於台中大坑、溫泉井深度達 2000 公尺，是本研究中井深最深的一處，此處溫泉（地下水）蘊含於深部的孔隙及裂隙中，靜水位深達地面下 50 餘公尺，循環很慢，可能因地層有機質降解及碳酸鈣礦物溶解，而導致 pH 較高（表五）。

大屯火山區--天籟、名流、天祥

「天籟」及「名流」位於台北縣金山鄉，接近八煙溫泉及四磺坪溫泉，距離約 0.5-1 公里，泉質比較類似四磺坪溫泉（圖三）。「天祥」位於台北縣北投區行義路，該地的溫泉皆來自於上游的龍鳳谷溫泉。上述溫泉區都有許多噴氣孔，皆屬火山氣體與地面水或地下水混合的「人工溫泉」（圖四）。根據台灣的溫泉法規定，以地熱蒸氣（指火山氣體）混合地面水者仍是法律所承認的溫泉（行政院經濟部，2003）。

「天籟」與「名流」的泉質相近（表五、表六），溫度為 68-80℃，導電度為 275-286 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，pH 為 2.49-2.74。主要陰離子以硫酸根為主，濃度為 97mg/L（表六）；鹼度為零，氯離子小於 10mg/L。主要陽離子中，鈣、鎂、鈉、鉀都很低，都小於 10mg/L。根據陳耀麟（2001）的研究，四磺坪溫泉的總溶解固體（TDS）約 350-500mg/L，其中矽濃度高達 100-150mg/L。

「天祥」的溫泉水來自龍鳳谷，雖然也是火山氣體與水的混合，但和天籟與名流的泉質相差很多（表五），溫度為 58℃，導電度為 5840 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，pH 為 1.39。主要陰離子也是以硫酸根為主，濃度為 1740 mg/L（表六）；鹼度為零，氯離子為 393 mg/L。主要陽離子中，鈣及鉀較高，分別為 189 及 170 mg/L。根據陳耀麟（2001）的研究，龍鳳谷溫泉的總溶解固體（TDS）約 500-800mg/L，顯然比「天祥」的溶解固體低，因龍鳳谷也屬於地面水與火山氣體混合的溫泉，混合比例常因地面水的多寡而差異很大，所以造成本次分析結果與陳耀麟（2001）不同。「天祥」溫泉的氯離子高達 393mg/L，可能來自地層的熱水脈，此區地面水的氯離子都不高，氯離子的來源可能是鹽酸氣體及沉積岩的鹵水，日本的火山性溫泉有些泉質也有相同的現象（Momoshima et al., 1997）。

西部麓山帶—未來城、虎山、麒麟峰

「未來城」位於台灣北部的林口台地，林口交流道的北側約一公里處。本溫泉井鑿深達 1500 公尺，推測是深層的受壓含水層。因為導電度很高，達 18900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （海水約 50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ），推測地層水的循環很差，幾乎沒有降雨的影響，是古老的地層水。

溫度為 47.6 °C, pH 為 7.14 (表五) 陰離子以氯離子為主, 濃度高達 6960 mg/L (表六); 鹼度為 110 mg/L, 硫酸根很少, 只有 17.8 mg/L, 推測可能因硫酸根還原作用, 但並沒有測到硫化物 (濃度小於 0.03 mg/L), 表示硫酸根還原作用已停止。陽離子中, 以鈉離子濃度最高, 達 3620 mg/L; 鈣離子次之, 濃度為 592 mg/L。

「虎山」位於苗栗縣泰安鄉汶水溪邊, 臨近虎山吊橋, 由中新世地層的裂隙中自然湧出。泉溫約 46 °C、導電度 813 μ S/cm, pH 為 6.76 (表五) 陰離子以碳酸氫根為主, 鹼度高達 1083 mg/L (表六); 其次為氯離子 65.3 mg/L, 及硫酸根, 48.7 mg/L。陽離子中, 以鈉離子濃度最高, 達 480 mg/L; 鈣離子次之, 濃度為 26 mg/L。

「麒麟峰」溫泉位於台中大坑的大里溪的北側, 中臺醫專北方約二公里。本溫泉鑿井約 2000m, 地層狀況並不清楚, 推測是深層的受壓含水層, 但導電度並不高, 只有 1210 μ S/cm, 溫度為 30.1 °C, pH 為 8.00 (表五) 陰離子以碳酸氫根為主, 鹼度 420 mg/L (表六); 其次為硫酸根 45.0 mg/L, 及氯離子 21.6 mg/L。陽離子中, 以鈉離子濃度最高, 達 225 mg/L; 鉀離子次之, 濃度為 28.8 mg/L。

雪山山脈—錦屏、四季、惠來、泰雅

「錦屏」溫泉位於新竹縣尖石鄉的錦屏溫泉區, 地質上屬於雪山山脈。本溫泉並非自然露頭, 而是鑽井約 1000 公尺。導電度並不高, 只有 813 μ S/cm, 溫度為 41.3 °C, pH 為 8.55 (表五) 陰離子以碳酸氫根為主, 鹼度 415 mg/L (表六); 硫酸根及氯離子都很低, 分別為 5.1 及 4.2 mg/L。陽離子中, 以鈉離子濃度最高, 達 176 mg/L; 鈣、鎂、鉀離子都極低, 都小於 3.5 mg/L。

「四季」與「惠來」溫泉都位於台中谷關, 沿大甲溪之河床, 井深分別為 80m 及 150m 深, 推測溫泉水產自始新 - 漸新世變質砂頁岩的裂隙。「四季」溫泉導電度並不高, 只有 490 μ S/cm, 溫度為 57.7 °C, pH 為 7.72 (表五) 陰離子以碳酸氫根為主, 鹼度 218 mg/L (表六); 硫酸根及氯離子都很低, 分別為 11.6 及 7.6 mg/L。陽離子中, 以鈉離子濃度最高, 達 106 mg/L; 鈣、鎂、鉀離子都極低, 都小於 11 mg/L。

「惠來」溫泉距離「四季」只有一百多公尺, 水質相類似。導電度並不高, 只有 592 μ S/cm, 溫度為 58.2 °C, pH 為 7.82 (表五) 陰離子以碳酸氫根為主, 鹼度 273 mg/L (表六); 硫酸根及氯離子都很低, 分別為 14.1 及 8.45 mg/L。陽

離子中,以鈉離子濃度最高,達 131 mg/L;鈣、鎂、鉀離子都極低,都小於 9 mg/L。

「泰雅」溫泉位於南投國姓與仁愛鄉的交界,沿北港溪之河床,井深約 600m,推測溫泉水產自始新 - 漸新世變質砂頁岩的裂隙。導電度 763 μ S/cm,溫度為 33.9 , pH 為 8.18 (表五)。陰離子以碳酸氫根為主,鹼度 299 mg/L (表六);硫酸根及氯離子都很低,分別為 6.5 及 4.4 mg/L。陽離子以鈉離子濃度最高,達 121 mg/L;鈣、鎂、鉀離子都極低,都小於 8.3 mg/L。

中央山脈板岩區—寶來

「寶來」溫泉位於高雄六龜,沿寶來溪之河床,本溫泉為自然湧出,產自中新世的板岩及砂岩的裂隙。導電度 2040 μ S/cm,溫度為 59.0 , pH 為 6.95 (表五)。陰離子以碳酸氫根為主,鹼度 930 mg/L (表六);硫酸根及氯離子都很低,分別為 11 及 23 mg/L。陽離子以鈉離子濃度最高,達 410 mg/L;其次鉀離子 37 mg/L、鈣離子 31 mg/L、鎂極低 4.6 mg/L。

氧化還原電位與相關離子

溶氧介於 0.23 - 5.84mg/L,最低為「虎山」、最高為「天祥」。本計劃所使用的德國 WTW 溶氧計的靈敏度 (resolution) 可達 0.1mg/L,準確度 (accuracy) 為 0.2mg/L,但根據美國地質調查所的經驗 (Radtke et al., 1998) 溶氧在微濃度時 (<1 mg/L) 並不準確。在台灣平原帶的地下水調查研究 (陳文福, 2003; Chen and Liu, 2003) 也指出,溶氧濃度低於 0.5mg/L,應為無溶氧狀態。本研究之溫泉水,源頭部份有溶氧者為 6 處,無溶氧者 (<0.5 mg/L) 為 5 處。值得注意的是大屯山區的溫泉都混有溶氧,因為此處的溫泉為火山氣體加入地面水為主,地面水中應有溶氧,再則混合的過程中也會混入氧氣,但因火山氣體含有許多硫化氫,也會消耗溶氧,因此此處火山性溫泉雖含有溶氧,但沒有達到飽和。其於沉積岩區及變質岩區的溫泉,溶氧不應生成於深部,應來自於地面或淺部土壤,所以推測溫泉水在上湧 (或抽取) 的過程中混入了空氣。

現地量測的氧化還原電位,源頭部份都小於 0mV,介於-23 - -277mV,最低為「虎山」、最高為「天祥」。美國的研究 (Lindberg and Runnells, 1984) 比對現地量測與利用離子濃度推算的氧化還原電位,發現兩者並不一致,而且相差甚

大，認為大部份的水樣應該未達平衡，因此現地量測的氧化還原電位，並不能代表該水樣最終的狀態，只能作為參考。

溶氧/水、硝酸根/銨離子、硫酸根/硫化氫離子為常見的氧化還原離子對（表六），可用來計算氧化還原電位。雖然亞鐵/三價鐵離子也是常見的氧化還原離子，但 pH 中性地下水中的三價鐵離子濃度很低，可以忽略。圖五為本研究 11 個溫泉水樣之氧化還原電位計算結果，與現地實測值比較。所使用的計算式如下（Parkhurst, 1995）：



因為有些水樣的硝酸根、銨離子、或硫化氫離子的濃度低於偵測極限（表六），為了推算方便，先假設其濃度為偵測極限的濃度。

結果顯示以溶氧/水、硝酸根/銨離子兩組離子算出來的氧化還原電位皆為正值，與實測值相差甚大。其中又以溶氧濃度所推算之值最大，氧化還原電位高達 600 - 1200mV 之間（圖五 A）；其次為硝酸根/銨離子所推算之值，介於 200 - 800mV。由上述推算可知，理論上，只要水中有些微的溶氧或硝酸根，水樣中的氧化還原電位便會達到 200mV 以上。若以「未來城」溫泉水質模擬，即 pH 7.14、銨離子 54.8mg/L、硫酸根 17.8mg/L，顯示雖然硝酸根濃度降低，氧化還原電位也會降低，但降低有限，硝酸根濃度雖已降至 10^{-5} mg/L，但氧化還原電位仍為正值 +168 mV（圖五 B）。而硫化氫離子的存在，則會使水樣的氧化還原電位呈負值，硫化氫離子濃度降至 10^{-5} mg/L，氧化還原電位仍在 -200 mV 以下。

在一個水樣中，如果同時存有溶氧、硝酸根、亞鐵離子、三價鐵離子、銨離子、硫酸根、硫化氫等會參予氧化還原反應的離子，勢必發生反應，以達最終的平衡狀態。因此 Lindberg and Runnells (1984) 建議，現地量測的氧化還原電位只能作為參考，僅代表某一特定時間及環境條件，而該水樣會因所含離子繼續進行氧化還原反應，最終達到平衡。

「天籟」溫泉的源頭的氧化還原電位為 -145mV、「名流」為 -65mV。水中硫化氫濃度大於 5mg/L，已超出檢測上限（表六）。天籟與名流的銨離子濃度分別是 4.70 與 1.10 mg/L，也是顯示還原環境。根據以上證據，天籟與名流應屬於還原性的溫泉水，因為硫化氫的濃度高於銨離子，所以氧化還原電位的主控原因應

為水中的硫化氫。

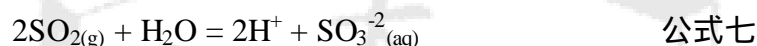
火山氣體 (volatile components) 中，硫化氫是常見的主要成份之一，在國內外的文獻中常有報導 (Mason and Moore, 1982; 何孝恆, 2001)。此氣體與地下水混合後，硫化氫溶於水中，放出氫離子，消耗鹼度，pH 降至 2.49-2.74。



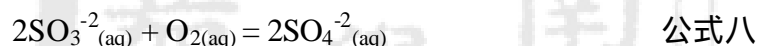
溫泉水湧出地面 (或淺層含水層) 後，混入氧氣，硫化氫被逐步的氧化，由元素硫 (零價、固態) 硫代硫酸根、亞硫酸根、最後的氧化態是硫酸根，因此溫泉水中的陰離子以硫酸根為主。



溫泉中的溶解二氧化硫氣體，也可能是電子的供應者：



二氧化硫先溶於水，形成亞硫酸，然後再與溶氧反應，最後形成硫酸根：



「天祥」溫泉的氧化還原電位為 -23mV，水中硫化氫濃度大於 5mg/L (表六)，銨離子濃度 5.49 mg/L，也是顯示還原環境。推測水中的硫化氫是氧化還原電位的主控原因。

銨離子的存在也反應還原狀態，11 個溫泉中只有錦屏及麒麟峰的銨濃度小於偵測極限 (<0.025 mg/L)，其餘 9 個溫泉都測出有銨離子，濃度最高的是未來城，高達 54.8 mg/L，未來城是本次樣本中唯一屬氯化鈉泉。其次為寶來溫泉，銨濃度為 13.9 mg/L，其餘溫泉的銨濃度為 1 - 6 mg/L。值得注意，火山氣體形成的溫泉 (天籟、名流及天祥) 也含有 1 - 6 mg/L 的銨離子。台灣的溫泉文獻中，幾乎都沒有提到銨離子，國外的研究顯示銨離子是火山熱液及氣體常出現的成份之一 (Hernandez et al., 2004)，美國黃石國家公園的 Washburn 溫泉銨濃度高達 880 mg/L (Holloway et al., 2003; McCleskey et al., 2004)，俄羅斯勘察加半島的火山區溫泉中，銨濃度約 21 - 46 mg/L，實測氧化還原電位約 -141 - -301 mV (Zhao et al., 2005)，研究者認為這些銨離子應來自於沉積岩中的有機質，熱水或熱氣流過沉積岩時，將其中的銨溶解帶出。

研究發現，不只沉積岩中含有銨，在火成岩及變質岩中也有少量的銨 (Hiroji and Yuuko, 1981)，花崗岩中的銨濃度約 10 - 100 ppm，平均約 45 ppm (Hall,

1999), 因此變質岩區及火成岩區的銨離子來源很可能是溶解岩石中的固態銨, 大部份應存在黏土礦物中。

應 用

北投溫泉中砷離子的價態

最近北投溫泉區的溫泉水及附近土壤檢測出微量的砷, 引起了大眾的關切 (陳柏淳等, 2007 ; 邵屏華等, 2007), 火山地熱區的溫泉中經常會有無機砷 (Yoshihiro et al., 2001; Webster and Nordstrom, 2003), 通常有兩種價態: 五價砷及三價砷, 前者為氧化態、毒性較低, 但後者為還原態、毒性較高 (Jain and Ali, 2000; Aposhian et al., 2003)。北投溫泉 (地熱谷) 的砷濃度約為 1.2 - 4.6 mg/L, 但對於該些無機砷的價態卻仍不清楚, 因為一般檢測常以總砷為主, 但可以氧化還原電位來計算砷的價態 (Nordstrom et al., 2003)。

若以本研究之天祥溫泉水為例, 假設其總砷濃度為 2 mg/L, 其餘條件同表五及表六, 以美國地質調查所的地化模擬軟體 PHREEQC 計算結果如表八, 此水樣的氧化還原電位存有三種情況, 以硫化氫/硫酸鹽濃度計算出來的氧化還原電位最小, p_e 為 2.85; 硝酸鹽/銨離子所計算的值, 介於中間, p_e 為 11.3; 以溶氧算出的值最高, 達 16.6, 此水樣在不同 p_e 之砷價態如圖七。

火山地區的溫泉一開始從深部冒出時應沒有溶氧及硝酸鹽, 但富含硫化氫, 此時的 p_e 值為 0 - 2.85 之間, 砷離子以三價為主。湧出地面後, 因接觸空氣中的氧, 溫泉中開始有溶氧, 溫泉中的銨離子也部份被溶氧氧化為硝酸鹽, 硫化氫則被氧化為硫酸鹽, 但此時地底冒出的火山氣體仍源源不絕加入反應, 故氧化還原反應持續進行中, 尚未達到平衡, 溫泉中的砷離子也在三價及五價間轉變。待溫泉水輸送入儲槽, 已沒有硫化氫的來源, 而氧氣漸漸增加, 硫化氫漸漸因變成氣態逸失或被氧化為硫酸鹽而減少, 最後溫泉水的氧化還原電位 p_e 可達到 16-17, 此時溫泉中的砷離子應以五價砷為主 (Schwenzer et al., 2001; Gihring et al., 2001)。

溫泉水因為輸送及儲存會有氧化的現象, 大部份的溫泉, 在現地量測的氧化還原電位皆小於儲槽所量測 (表五), 應該就是因為溫泉輸送的過程, 水中的還原性離子 - 如銨離子與硫化氫離子, 漸漸與氧反應, 溶氧的加入增加了氧化還原

電位，日本有研究也指出同樣的現象 (Shoichi et al., 1999 , 2000)。

銨離子與溫泉消毒問題

近年來，因溫泉休閒人口日眾，但許多溫泉區的出水量並無成長，溫泉水循環再利用已漸流行。日本的溫泉區曾經爆發退伍軍人病，導致多人死亡 (Furuhata et al., 2004 ; Yabuuchi and Agata, 2004)，台灣之溫泉區疑似有一人感染 (自由時報，2006 年 8 月 14 日報導)，雖並沒有像日本一樣的大規模疫情傳出，但根據學者研究，台灣溫泉水中約有二成被檢測出退伍軍人菌 (Hsu et al., 2006; Lin et al., 2007)。因此疾病管制局也針對溫泉水衛生加以管制，並建議溫泉業者應對溫泉營業環境定期消毒。根據日本及台灣的官方建議，氯系消毒仍為主要方式之一 (曾智樾等，2005 ; 日本厚生勞動省健康局，2006 ; 行政院衛生署疾病管制局，2006 ; 李文昌，2007)。並建議可使用氯系消毒藥劑如次氯酸鈉、二氧化氯等，且浴池溫泉水中之自由餘氯濃度保持於 2 - 3 mg/L。

本次抽樣研究的溫泉，除了「錦屏」和「麒麟峰」溫泉外，大多含有銨離子，以「未來城」溫泉濃度最高達 55mg/L。水中的銨離子在 pH 偏高時，轉變成氨氣的量變多，散發出惡臭，不利於溫泉水療的商業應用，同時也衍生出溫泉的消毒問題，溫泉中的銨離子，將會消耗氯消毒劑、減低消毒效果 (Wei et al., 2006; Duong et al., 2003)，而且產生惡臭的氯氨 (chloramines)，不但有害人體健康，也影響營業場所之空氣品質。如果含有銨離子的溫泉，其消毒方法應避免使用氯系藥劑，改用其它不會與銨反應的方法，如微過濾法或紫外線法。

地震預測之可能項目之一

目前使用硫化氫濃度變化來研究火山活動的數據比較多，其與火山的活動的關係相當明確 (Zimbelman et al., 2000; McGee et al., 2001; Symonds et al., 2001; Chiodini et al., 2002; Tassi et al., 2003)，銨離子的研究比較少，但近年也漸漸有監測證據證明銨離子濃度變化也與火山活動有關 (Valention and Stanzione, 2004)。

溫泉通常須透過大的裂縫及斷層帶來流動，此水流通路也會反應地殼變化，其與地震之關係，成了許多研究注意的焦點，台灣研究發現源自深部的溫泉比淺層自湧泉水及地下水更能反應地震 (Song et al., 2005)。但截至目前為止，學界

研究流體中化學離子改變，作為預測地震的指標，都以氫氣 (Kuo et al., 2006; Yasuoka et al., 2006)、氯離子 (Toutain et al., 1997; Toutain and Baubron, 1999) 及主要離子如鈉、鈣、硫酸根等 (Biagi et al., 2001) 等，還沒有使用銨離子及硫化氫。最近有些研究發現，硫的價態和濃度可能和岩石的破裂狀態有關 (Tsuji-mur et al., 2004)，硫化氫及銨離子因為是還原態，推測生成於地底深處，當更能反應水流通道，因其微量，所以濃度的改變會更敏感，此方面的研究應也是未來可著重的問題之一。

結 論

台灣的溫泉已有一百二十餘處，對於基本水質及主要離子的研究較多，但尚沒有關於氧化還原電位的研究。本研究採樣的溫泉源頭由北到南有天籟、名流、天祥、未來城、錦屏、虎山、四季、惠來、麒麟峰、泰雅、寶來等共 11 個溫泉源頭，分屬 8 個溫泉區，其中 5 個為自然湧出，6 個為鑽井。若以地質分區計，有 3 個在大屯火山區，3 個西部麓山帶，4 個在雪山山脈，1 個在中央山脈板岩區。現地的氧化還原電位 (ORP) 量測值都小於 0 mV，顯示溫泉水皆屬於還原狀態。最高值為「天祥」(台北行義路) -23mV；最低值為「虎山」(苗栗泰安) -277mV。

本次調查的 11 個溫泉源頭中大都含有銨離子和硫化氫，在大屯火山區，因含高濃度的硫化氫 (火山氣體主成份之一)，所以溫泉水偏向還原性。在非火山區的溫泉水中，除了兩個溫泉(錦屏及麒麟峰)外，其餘 6 個溫泉都含有 1~55mg/L 的銨離子，顯示銨離子在溫泉的氧化還原中也有重要影響。未來的溫泉水質研究，應增加氧化還原電位測量、銨及硫化氫離子濃度檢測，方能正確評估溫泉的來源地化狀態及抽出後的變化。

雖然溫泉以還原態為主，但進入儲槽後，因受到不同程度的空氣混入，使得水中還原態的離子(例如硫化物及銨離子)漸漸被氧化，而形成正值的氧化電位，所以在儲槽中所測的氧化還原電位應不能代表溫泉水的原始狀態。

誌 謝

感謝台糖公司地下水中心協助採樣，國科會 94 - 2116 - M - 041 - 002 經費

補助，嘉南藥理科技大學台灣溫泉研究發展中心諸位老師及助理，觀念上的討論及行政上的協助。

參考文獻

- 中島榮次 (1896) 金包里溫泉定量分析表。藥學，528-529 頁。(日文)
- 日本厚生勞動省健康局 (2006) 溫泉浴場之衛生管理。
<http://www.Sinkawa.com/insen/in-sen-1.html>。
- 行政院衛生署疾病管制局 (2006) 溫泉浴池衛生管理與消毒建議方法。
<http://www.cdc.gov.tw/>。
- 行政院經濟部 (2003) 溫泉法。<http://www.wra.gov.tw/>。
- 何孝恆 (2001) 台灣北部大屯火山群火山噴氣來源之探討。國立台灣大學地質科學研究所碩士論文。
- 李文昌 (2007) 日本溫泉消毒殺菌方法介紹。中華水電冷凍空調 96/3，68 - 83 頁。
- 邵屏華、陳華玟、謝凱旋、陳柏淳 (2007) 砷鉛鐵礬礦不應是導致北投溪及關渡平原砷含量高的元兇。經濟部中央地質調查所 2007 年 5 月 14 日新聞稿。
- 恩田重吉 (1896) 北投庄溫泉探見及分析表。藥學，408 - 411 頁。(日文)
- 恩田重吉 (1896) 金包里溫泉三種。藥學，412-413 頁。(日文)
- 陳文福 (2003) 濁水溪扇洲地下水系統之地球化學研究。國立台灣大學地質科學研究所博士論文。
- 陳文福 (2003) 台灣地區之地下水氧化還原環境及污染物宿命。水文地質調查與應用研討會論文集，經濟部中央地質調查所，第 85-101 頁。
- 陳文福 (2004) 台灣地區地下水觀測網水質常態監測與調查分析(1/2)：經濟部水利署委託台糖公司新營廠地下水開發保育中心出版。
- 陳正宏 (1990) 臺灣之火成岩。經濟部中央地質調查所。
- 陳柏淳、蕭如瑾、趙彥婷 (2007) 大屯火山區溫泉水質特性及砷污染問題初步探討。2007 台灣地球科學聯合學術研討會，H1 - 4A - 09。
- 陳健民 (2002) 環境毒物學。新文京開發出版有限公司。
- 陳肇夏 (1975) 台灣溫泉成因與地熱探勘之我見。地質，第 1 卷，第 2 期，第

107-117 頁。

陳肇夏 (1981) 地熱地質與探勘。貞觀出版社, 115 頁。

陳肇夏 (1989) 台灣的溫泉和地熱。地質, 第 9 卷, 第 2 期, 第 327-340 頁。

陳肇夏 (2000) 溫泉及地熱資源。臺灣能源礦產及地下水資源, 經濟部中央地質調查所, 第 142-160 頁。

陳耀麟 (2001) 大屯火山區溫泉水之化學成份及其對河水之影響。國立台灣大學地質科學研究所博士論文。

曾智禔、吳勤榮、邱俊彥、廖少威、徐淑玲、賴文亮 (2005) 加氯對 SPA 養生池水質之影響, 大仁學報第 27 期, 37-50。

劉治中 (2005) 大屯山系溫泉水資源總體檢。臺北產經季刊, 秋季號, 第 8 - 16 頁。

劉佳玫、宋聖榮、劉亞君 (2004) 西部麓山帶溫泉成因之初探。93 年地質年會摘要。

劉康克、陳中華、謝越寧、江新春 (1984) 台北市大屯山地熱區碳氫氧同位素之研究, 中央研究院地球科學研究所, 研究報告 ASIIES-CR8401, 共 39 頁。

顏滄波 (1955) 台灣之溫泉。台銀季刊, 第 7 卷, 第 2 期, 第 129-147 頁。

礦業研究所 (1969) 大屯火山群地熱探勘工作報告之一。礦研所報告, 第 90 號。

礦業研究所 (1970) 大屯火山群地熱探勘工作報告之二。礦研所報告, 第 102 號。

礦業研究所 (1971) 大屯火山群地熱探勘工作報告之三。礦研所報告, 第 111 號。

礦業研究所 (1973) 大屯火山群地熱探勘工作報告之四。礦研所報告, 第 126 號。

礦業研究所 (1975) 臺灣地熱資源探勘工作報告之一。礦研所報告, 第 146 號。

礦業研究所 (1977) 臺灣地熱資源探勘工作報告之二。礦研所報告, 第 163 號。

礦業研究所 (1978) 臺灣地熱資源探勘工作報告之三。礦研所報告, 第 170 號。

礦業研究所 (1979) 臺灣地熱資源探勘工作報告之四。礦研所報告, 第 174 號。

礦業研究所 (1980) 臺灣地熱資源探勘工作報告之五。礦研所報告, 第 181 號。

工業技術研究院能源與資源研究所 (1999-2003), 台灣溫泉水資源之調查及開發利用 (四年計畫)。經濟部水利署委託。

Andersen MS, Nyvang V, Jakobsen R and Postma (2005) Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer.

Ceochimica et Cosmochimica Acta 69/16, 3979-3994.

- APHA (1998) Standard methods for the examination of water and waste water 20th ed. American Public Health Assoc., Washington, DC.
- Aposhian HV, Zakharyan RA, Avram MD, Kopplin MJ, Wollenberg ML (2003) Oxidation and detoxification of trivalent arsenic species. *Toxicol Appl Pharmacol.* 193/1, 1-8.
- Biagi PF, Piccolo R, Ermini A, Fjunawa Y, Kingsley SP, Khatkevich YM, Gordeev EI (2001) Hydrogeochemical precursors of strong earthquakes in Kamchatka: further analysis. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 1, 9-14.
- Brookins, D.G. (1988) Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag, New York, USA.
- Chen, C.H. (1970) Geology and geothermal power potential of the Tatun volcanic region. *Geothermics*, 2(2), 1134-1143.
- 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.
- Chen, W.F. and Liu, T.K. (2005) Ion activity products of iron sulfides in groundwater: implications from the Choshui fan-delta, western Taiwan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3535-3544.
- Cheng, W.T. (1970) Geophysical exploration in the Tatun volcanic region, Taiwan. *Geothermics*, 2(1), 262-274.
- Chiodini, G., T. Brombach, S. Caliro, C. Cardellini, L. Marini, and V. Dietrich (2002), Geochemical indicators of possible ongoing volcanic unrest at Nisyros Island (Greece), *Geophys. Res. Lett.*, 29(16), 1759
- Duong HA, Berg M, Hoang MH, Pham HV, Gallard H, Giger W and Gunten U (2003) Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Research* 37/13, 3242-3252.
- Feng, T.T. and Huang, K.K. (1970) Exploration of geothermal resources in the Tatun volcanic region. *Geothermics*, 2(1), 150-154.
- Furuhata K, Har M, Yoshida S, Fukuyama M (2004) Distribution of *Legionella* spp. in hot spring baths in Japan. *Kansenshogaku Zasshi.* 78/8 710-716.
- Giggenbach, W.F. (1980) Geothermal gas equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 2021-2032.
- Giggenbach, W.F. (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca

- geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2965.
- Giggenbach, W.F. (1995) Variations in the chemical and isotopic composition of fluids discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 68, 89-116.
- Gihring TM, Druschel GK, McCleskey RB, Hamers RJ, Banfield JF (2001) Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: field and laboratory investigations. *Environ Sci Technol.* 35/19, 3857-62.
- Hall, A (1999) Ammonium in granites and its petrogenetic significance. *Earth Sci. Rev.*, 45, 145-165.
- Harvey CF, Ashfaque KN, Yu W, Badruzzaman ABM, Ali MA, Oates PM, Michael HA, Neumann RB, Beckei R, Islam S and Ahmed MF (2006) Groundwater dynamics and arsenic contamination in Bangladesh. *Chemical Geology* 228/1-3, 112-136.
- Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hernandez, P.A., Perez NM, Salazar ML, Ferrell R, Alvarez CE (2004) Soil volatile mercury, boron and ammonium distribution at Canadas caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Applied Geochemistry* 19/6, 819-834.
- Hiroji H. and Yuuko I (1981) Distribution of ammonium in minerals of metamorphic granitic rocks. *Geochimica et cosmochimica acta*, 45/6, 983-988.
- Holloway JM, Bohlke JK, Nordstrom DK (2003) Bedrock nitrogen and hydrothermal ammonium in Yellowstone National Park, WY, USA. *EOS Trans. AGU*, 84(46), Fall Meet. Suppl., Abstract B21D-0740.
- Hsu BM, Chen CH, Wan MT, Cheng HW (2006) Legionella prevalence in hot spring recreation areas of Taiwan. *Water Res.* 40/17, 3267-3273.
- Iwatsuki T and Yoshida H (1999) Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rock in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan – groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals. *Geochemical Journal* 33/1, 19-32.
- Jain CK and Ali I (2000) Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34/17, 4304-4312.
- Kohut M and Pieczka A (2003) Ammonium content in the Hercynian granites of the Western Carpathians and its petrogenetic significance. *Geolines* 16, 53-54.
- Kuo T, Fan K, Kuochen H, Han Y, Chu H, Lee Y (2006) Anomalous decrease in

- groundwater radon before the Taiwan M6.8 Chengkung earthquake. *Journal of Environmental Radioactivity* 88/1, 101-106.
- Lin YE, Lu WM, Huang HI, Huang WK (2007) Environmental survey of *Legionella pneumophila* in ot springs in Taiwan. *Toxicol Environ Health A*. 70/1, 84-87.
- 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.
- Mason, B. and Moore, C.B. (1982) *Principles of geochemistry*,
- McCleskey RB, Ball JW, Nordstrom DK, Holloway JM, Taylor HE (2004) Water-chemistry data for selected hot springs, geysers, and streams in Yellowstone National Park, Wyoming, 2001-2002. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1316.
- McGee, K.A., Doukas, M.P., and Gerlach, T.M., 2001, Quiescent Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Degassing From Mount Baker, Washington: *Geophysical Research Letters*, v. 28, n. 23, p. 4479-4483.
- Momoshima N, Nita J, Maeda Y, Sugihara S, Shinno I, Matsuoka N, Huang CW (1997) Chemical composition and radioactivity in hokutolite (plumbian barite) collected at Peito hot spring, Taiwan. *Journal of Environmental Radioactivity* 37/1, 85-99.
- Nordstrom DK, Ball JW and McCleskey RB (2003) Orpiment solubility equilibrium and arsenic speciation for a hot spring at Yellowstone National Park using revised thermodynamic data. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 35/6, 47.
- Parkhurst, D.L. (1995) User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations: Water-Resources Investigations Report, 95-4227, U.S. Geological Survey, Lakewood, Colorado.
- Radtke, D.B., White, A.F., Davis, J.V. and Wilde, F.D. (1998) Dissolved Oxygen, In: *National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*, eds, Wilde, F.D. and Radtke, D.B., USGS.
- Schilling, K.E. (2002) Occurrence and distribution of ammonium in Iowa groundwater. *Water Environment Research*, 74/2, 177-186.
- Schwenzer SP, Tommaseo CE, Kersten M, Kirnbauer T (2001) Speciation and

- oxidation kinetics of arsenic in the thermal springs of Wiesbaden spa, Germany. *Fresenius J Anal Chem.* 371/7, 927-933.
- Shoichi, O., Koyuki S., Masaki S., Yasuo K, (1999) Relationship between ORP (redox potentials) and pH in hot and cold spring waters and in human skins. *Journal of the Balneological Society of Japan* 49/2, 59-64.
- Shoichi, O., Koyuki S., Masaki S., Yasuo K, (2000) Relationship between ORP (oxidation reduction potential) and pH in spring waters of carbon dioxide type. *Journal of the Balneological Society of Japan* 50/2, 94-101.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1995) *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York, USA.
- Symonds, R.B., T.M. Gerlach, and M.H. Reed (2001),. Magmatic gas scrubbing: implications for volcano. monitoring, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 108, 303–341.
- Song SR, Chen YL, Kiu CM, Ku WY, Chen HF, Liu YJ, Kuo LW, Yang TF, Chen CH, Liu TK, Lee M (2005) Hydrochemical changes in spring waters in Taiwan: implications for evaluating sites for earthquake precursory monitoring. *TAO* 16/4, 745-762.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Nencetti, A., Montegrossi, G., Macias, J.L., Magro, G., (2003). Chemical composition of fumarolic gases and spring discharges from El Chichon volcano, Chiapas, Mexico: causes and implications of the changes detected over the period 1998-2000. *Jour. Volcanol. Geoth. Res.* 123, 105-121
- Taoutain JP and Baubron JC (1999) Gas geochemistry and seismotectonics: a review. *Tectonophysics* 304, 1-27.
- Toutain JP, Munoz M, Poitrasson F, Lienard AC (1997) Springwater chloride ion anomaly prior to a ML = 5.2 Pyrenean earthquake. *Earth and Planetary Science Letters* 149, 113-119.
- Tsujimura T, Xue X, Kanzaki M, Walter MJ (2004) Sulfur speciation and network structure changes in sodium silicate glasses: constraints from NMR and Raman spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68/24, 5081-5101.
- Valetino GM and Stanzione D (2004) Geochemical monitoring of the thermal waters of the Phlegraean Fields. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 133, 261-289.
- Webster JG and Nordstrom DK (2003) Geothermal arsenic. In Welch AH and Stollenwerk KG ed. *Arsenic in ground water*, 101-125. Kluwer Academic

Publishers.

- Wei DB, Wang LS, Wei J, Hu HY (2006) Effects of chlorine disinfection on toxicity formation in reclaimed water. *Bull Environ Contam Toxicol*. 76/2, 226-232.
- Yabuuchi E, Agata K (2004) An outbreak of legionellosis in a new facility of hot spring bath in Hiuga City. *Kansenshogaku Zasshi* 78/2, 90-98.
- Yasuoka Y, Igarashi G, Ishikawa T, Tokonami S, Shinogi M (2006) Evidence of precursor phenomena in the Kobe earthquake obtained from atmospheric radon concentration. *Applied Geochemistry* 21/6, 1064-1072.
- Yoshihiro K, Daiki Y, Yutaka I (2001) Arsenic concentration in hot spring waters from the Niigata Plain and Shinji lowland, Japan. Source supply of arsenic in arsenic contaminated ground water problem. Part 2. *Earth Science* 55/1, 11-22.
- Zhao, W., C. S. Romanek, G. Mills, J. Wiegel and C. L. Zhang. 2005. Geochemistry and Microbiology of Hot Springs in Kamchatka, Russia. *Geological Journal of China Universities* 11(2):217-223.
- Zimbelman DR, Rye RO, Landis GP (2000) Fumaroles in ice caves on the summit of Mount Rainier - preliminary stable isotope, gas, and geochemical studies. *J Volcanol Geotherm Res* 97:457-473.

表圖目錄

表一：自然水環境中硫的常見狀態 (species)

表二：採樣溫泉之源頭基本資料

表三：水樣保存方法

表四：化學分析方法

表五：本研究溫泉水之溫度、導電度、pH、溶氧及氧化還原電位

表六：本研究溫泉之離子濃度

表七：本研究溫泉區之溫泉產狀與氧化還原優勢離子

表八：以氧化還原離子對之濃度推算砷之價態

圖一：溫泉採樣點及其地質分區

圖二：鹼性維他命 C 溶液溶氧小於 0.1mg/l, 氧化還原電位-250~-310mV

圖三：天籟、名流及天祥溫泉之位置

圖四：火山氣體混合地面水形成人工溫泉

圖五：(A) 現地量測氧化還原電位與離子濃度計算之比較

(B) 不同濃度之硝酸根離子與硫化氫離子所計算之氧化還原電位

圖六：主要離子分類圖

圖七：模擬天祥溫泉水不同氧化還原電位之砷價態

表一 自然水環境中硫的常見狀態(species)

英文	中文	化學式	氧化數	備註
Sulfate	硫酸根	SO_4^{-2}	+6	最終之氧化態
Sulfite	亞硫酸根	SO_3^{-2}	+4	
Sulfur dioxide	二氧化硫 (氣態)	SO_2	+4	溶於水形成亞硫酸(H_2SO_3)
Thiosulfate	硫代硫酸根	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	+2	一個硫取代一個氧
Sulfur	硫元素	S	0	
Sulfide	硫化物 (通稱)	含有 S^{-2}	-2	最終之還原態
	硫化物 (水溶液)	H_2S 、 HS^- 、 S^{-2}		
	硫化物 (固態)	硫化金屬、如 FeS 、 PbS 、 CuS ...等		
	硫化氫 (氣態) Hydrogen sulfide	H_2S		

表二 採樣溫泉源頭之基本資料

地點	溫泉區	所在縣市	源頭型式	採樣日期	X 座標(m)	Y 座標(m)
天籟		台北金山	湧出	940524	309957	2787721
名流		台北金山	湧出	940524	309997	2787598
天祥	行義路	台北北投	湧出	940523	302612	2781544
未來城		台北林口	井深 1500m	940524	286097	2774073
錦屏	錦屏	新竹尖石	井深 1000m	940525	270331	2729598
虎山	泰安	苗栗泰安	湧出	940525	246763	2707343
四季	谷關	台中和平	井深 80m	940524	250127	2677939
惠來	谷關	台中和平	井深 150m	940524	250246	2677890
麒麟峰		台中大坑	井深 2000m	940524	223027	2676166
泰雅	北港溪	南投國姓	井深 600m	940523	243739	2663025
寶來	寶來	高雄六龜	湧出	940125	220547	2554146

表三 水樣保存方法及期限

檢驗項目	水樣需要量 (mL)	容器	保存方法	保存期限
溫度	現場檢測			
pH 值				
導電度				
碳酸氫根離子 (鹼度)	200	玻璃或塑膠瓶	暗處,4 冷藏	48 小時
鈉、鉀、鈣、鎂、鉍、氟、氯、溴、硝酸根、磷酸根、硫酸根等離子	100	玻璃或塑膠瓶	暗處,4 冷藏	48 小時
硫化物	500	玻璃或塑膠瓶	每 100mL 之水樣加入 4 滴 2N 醋酸鋅溶液,再加入氫氧化鈉使水樣之 pH>9, 暗處,4 冷藏	24 小時

表四 化學分析方法及偵測極限

項 目	檢 驗 方 法	偵測極限	單位
1. T(水溫)：溫度計法	現地檢測 NIEA W217.50 A	靈敏度 0.1	
2. pH：電極法	現地檢測 NIEA W424.50 A	靈敏度 0.01	
3. ORP：電極法	現地檢測 APHA(20th) 2580 B	靈敏度 0.1	mV
4. DO：溶氧	現地檢測 APHA(20th) 4500 OG	靈敏度 0.1	mg/L
5. EC：導電度計法	現地檢測 NIEA W203.51 B	靈敏度 0.01	μ S/cm
6. Alkalinity：滴定法	NIEA W449.00 B	15	mg/L
7. Cl ⁻ ：	NIEA W415.51 B	0.50	mg/L
8. SO ₄ ²⁻ ：離子層析法		0.50	mg/L
9. NO ₃ ⁻ -N：		0.10	mg/L
10. Ca：EDTA 滴定法	APHA(20th) 3500-Ca B	0.50	mg/L
11. Mg：EDTA 滴定法	NIEA W208.50 A	0.30	mg/L
12. Na：燄光光度計法	APHA(19th) 3500-Na D	0.50	mg/L
13. K：燄光光度計法	APHA(19th) 3500-K D	0.45	mg/L
14. NH ₃ -N：納氏比色法	NIEA W416.50 A	0.025	mg/L
15. 硫化物：甲烯藍法	NIEA W433.50 A	0.035	mg/L
16. 總溶解鐵	NIEA W305.51 A	0.038	mg/L

表五 溫泉水之溫度、導電度、pH、溶氧及氧化還原電位

地點	採樣處	溫度	導電度 μS/cm	pH	溶氧 mg/L	氧化還原電位 mV
天籟	源頭	68.5	275	2.74	2.74	-145
	儲槽	73.6	329	2.52	3.06	95
名流	源頭	80.0	286	2.49	2.81	-65
	儲槽	56.0	503	2.60	2.55	493
天祥	源頭	58.3	5840	1.39	3.90	-23
	儲槽	53.1	4130	1.65	5.84	382
未來城	源頭	47.6	18900	7.14	0.43	-216
	儲槽					
錦屏	源頭	41.3	813	8.55	2.53	-182
	儲槽	41.8	809	8.42	1.52	-11
虎山	源頭	46.1	2340	6.76	0.23	-277
	儲槽	40.9	2350	6.89	1.63	-236
四季	源頭	57.7	490	7.72	0.44	-266
	儲槽	54.1	496	7.81	0.54	-242
惠來	源頭	58.2	592	7.82	0.87	-245
	儲槽	58.9	593	7.90	0.78	-231
麒麟峰	源頭	30.1	1216	8.00	1.10	-97
	儲槽	65.4	1005	8.62	3.82	-112
泰雅	源頭	33.9	763	8.18	0.49	-55
	儲槽	48.5	674	8.15	0.88	27
寶來	源頭	59.0	2040	6.95	0.32	-240
	儲槽	50.0	2030	7.00	2.45	112

表六 離子濃度

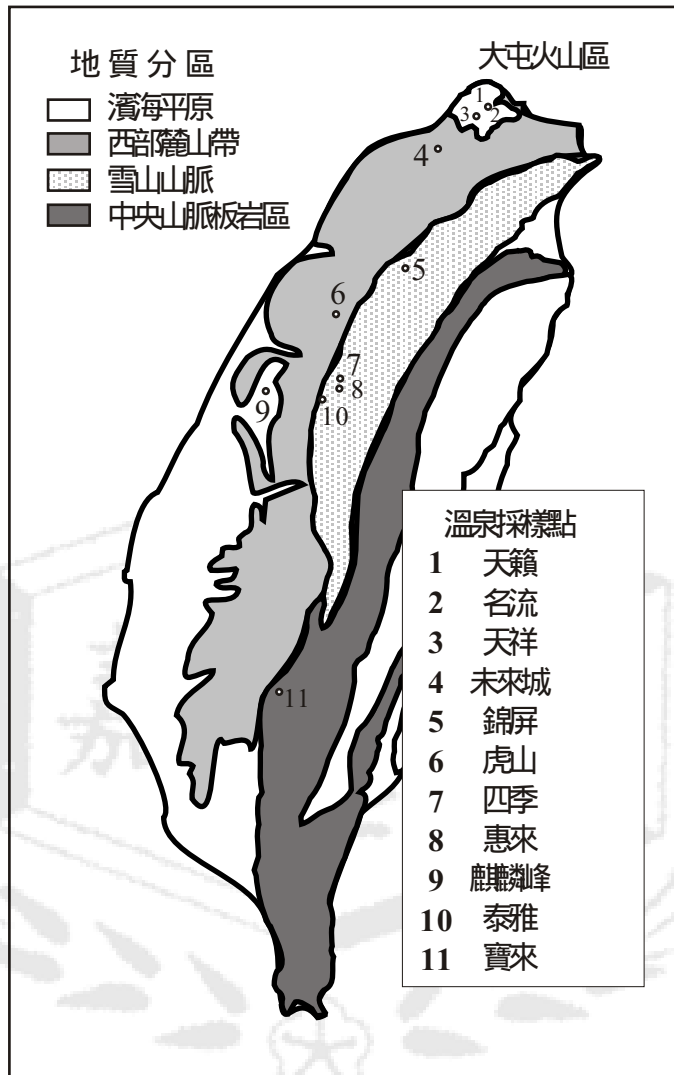
	地點	導電度	Na	NH4	K	Ca	Mg	Alkalinity	F	Cl	Br	NO3	PO4	SO4	Fe	Sulfide
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	天籟	400	6.6	4.70	<0.1	9.8	2.8	<1.0	0.21	8.9	<0.1	0.25	<0.1	97.8	26.7	>5
2	名流	388	7.3	1.10	3.8	8.9	3.2	<1.0	0.28	9.1	0.39	0.36	<0.1	96.4	0.94	>5
3	天祥	8100	35.6	5.49	170	189	35.8	<1.0	2.13	393	<0.1	1.78	1.72	1740	3.34	>5
4	未來城	19070	3620	54.8	179	592	121	110	1.98	6960	23.4	<0.1	<0.1	17.8	0.32	<0.03
5	錦屏	775	176	<0.025	3.4	3.1	0.4	415	1.16	4.2	<0.1	<0.1	<0.1	5.1	0.18	0.04
6	虎山	2270	480	5.24	13.1	26	6	1083	1.27	65.3	<0.1	0.49	<0.1	48.7	0.21	0.09
7	四季	498	106	1.60	4.1	10.3	0.9	218	2.21	7.6	<0.1	<0.1	<0.1	11.6	0.22	<0.03
8	惠來	594	131	2.47	4.6	8.2	0.6	273	2.76	8.45	<0.1	0.25	<0.1	14.1	0.07	<0.03
9	麒麟峰	1025	225	<0.025	28.8	17.7	7.6	420	1.12	21.6	1.33	7.36	1.13	45.0	0.25	0.24
10	泰雅	589	121	1.80	6.3	8.3	2.3	299	1.75	4.4	0.43	0.49	<0.1	6.5	0.46	<0.03
11	寶來	1996	410	13.9	37.0	31.5	4.6	930	4.3	23.1	<0.1	1.9	<0.1	11.4	0.10	<0.03

表七 本研究溫泉區之溫泉產狀與氧化還原優勢離子

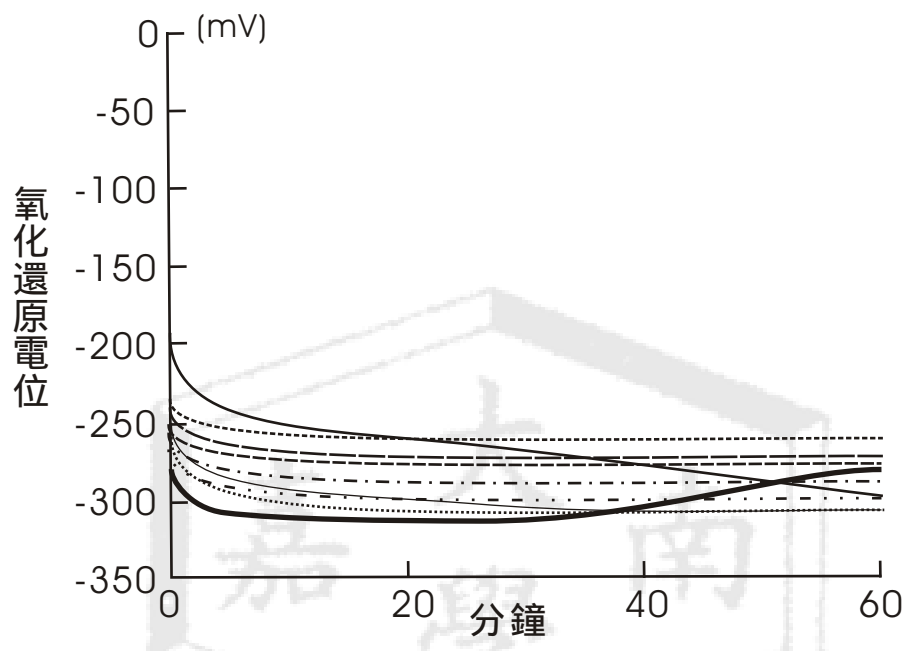
地點	地質區	溫泉產狀	氧化還原優勢離子
天籟	大屯火山	氣水混合	硫化氫
名流	大屯火山	氣水混合	硫化氫
天祥	大屯火山	熱水脈 + 氣水混合	硫化氫
未來城	西部麓山帶	孔隙流	鉍離子
錦屏	雪山山脈	裂隙流	硫化氫
虎山	西部麓山帶	裂隙流	鉍離子+硫化氫
四季	雪山山脈	裂隙流	鉍離子
惠來	雪山山脈	裂隙流	鉍離子
麒麟峰	西部麓山帶	孔隙流	硫化氫
泰雅	雪山山脈	裂隙流	鉍離子
寶來	中央山脈板岩	裂隙流	鉍離子

表八 以氧化還原離子對之濃度推算砷的價態

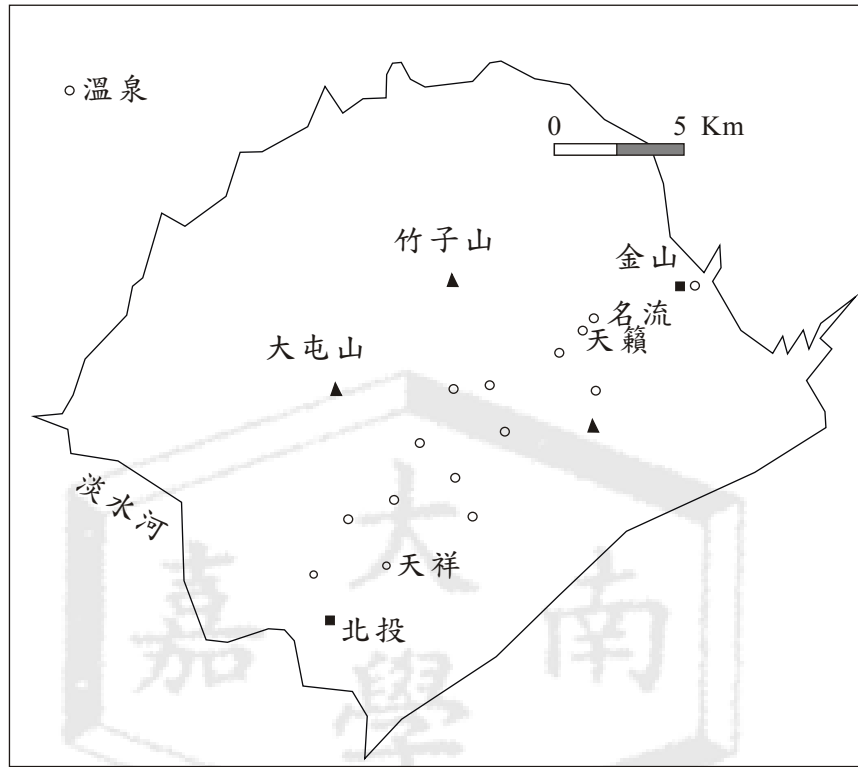
輸入		計算結果	
pH	1.39	Redox couple	pe Eh (volts)
temp	58.3	N(-3)/N(5)	11.3 0.747
units	ppm	O(-2)/O(0)	16.6 1.093
Ca	189	S(-2)/S(6)	2.85 0.187
Mg	35.8		
Na	35.6	Species	Molality
Cl	393	As(3)	2.7×10^{-5}
Alkalinity	0.00 as HCO ₃	H ₃ AsO ₃	2.6×10^{-5}
S(6)	1740	H ₄ AsO ₃ ⁺	6.6×10^{-7}
O(0)	2.74	H ₂ AsO ₃ ⁻	1.4×10^{-12}
N(-3)	5.49	HAsO ₃ ⁻²	2.0×10^{-22}
N(5)	1.78	AsO ₃ ⁻³	1.5×10^{-33}
S(-2)	5.0	As(5)	1.0×10^{-11}
Fe	3.34	H ₃ AsO ₄	9.2×10^{-12}
As	2.0	H ₂ AsO ₄ ⁻	1.2×10^{-12}
		HAsO ₄ ⁻²	1.1×10^{-17}
		AsO ₄ ⁻³	4.4×10^{-27}



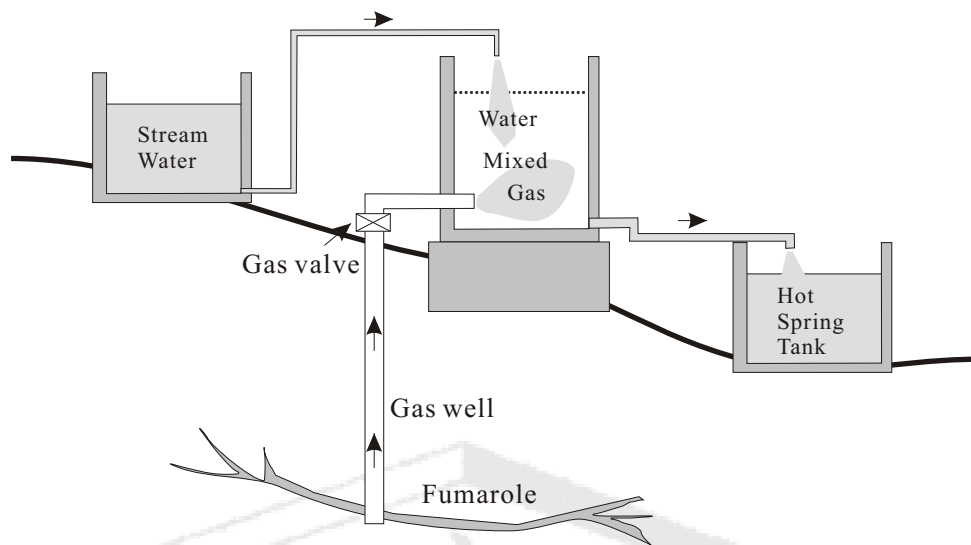
圖一 溫泉採樣點及其地質分區



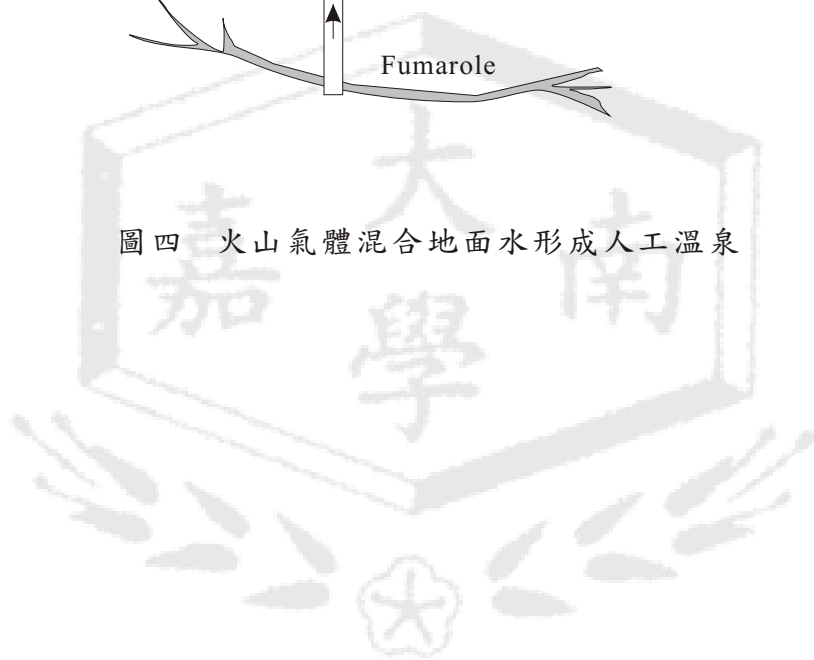
圖二 鹼性維他命C溶液泡好1分鐘內即達穩定，溶氧小於0.1mg/L，氧化還原電位-250~-310mV, 配方：純水一公升、維他命C 1g、氫氧化鈉0.1g

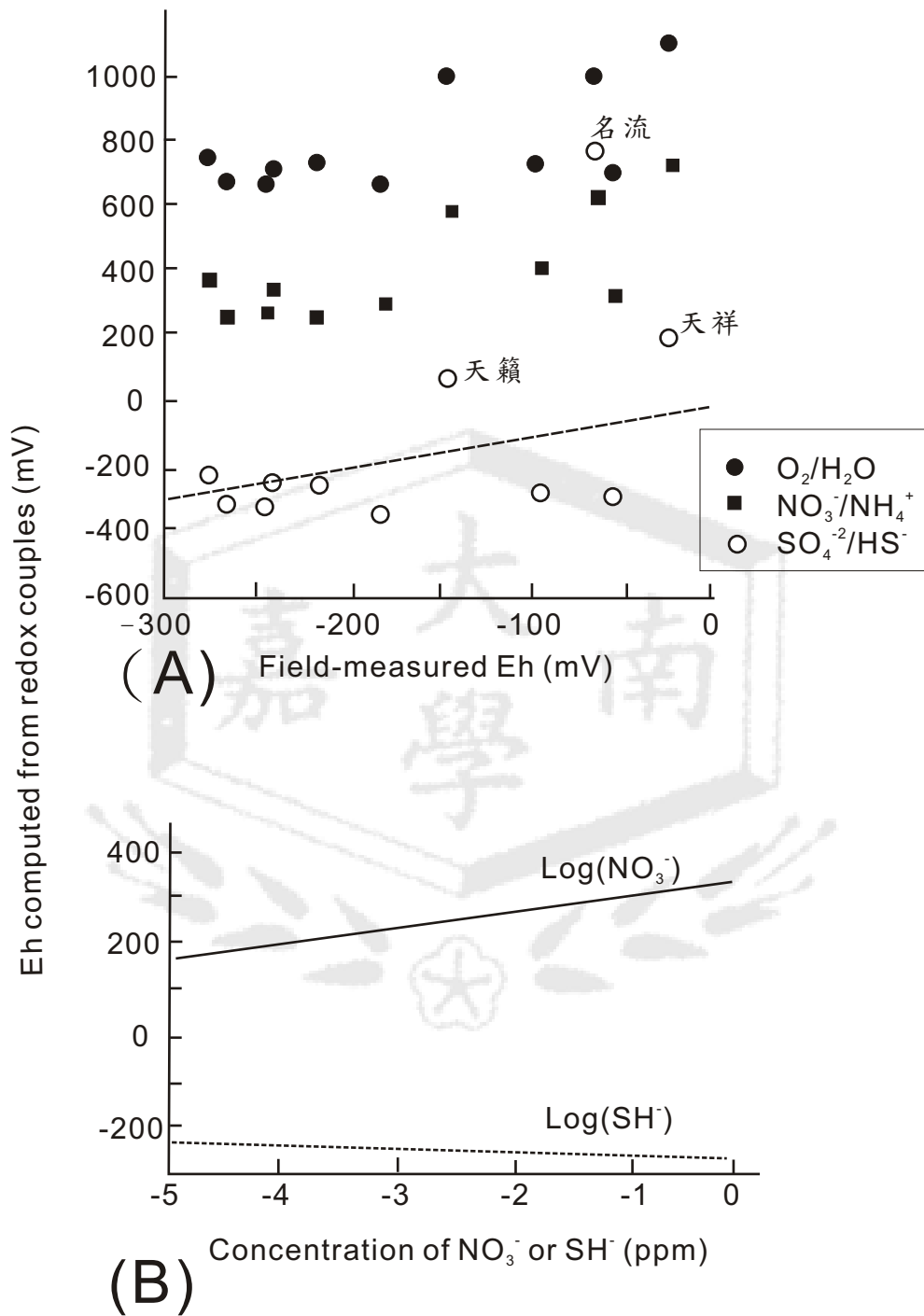


圖三 天籟、名流、天祥等溫泉之位置

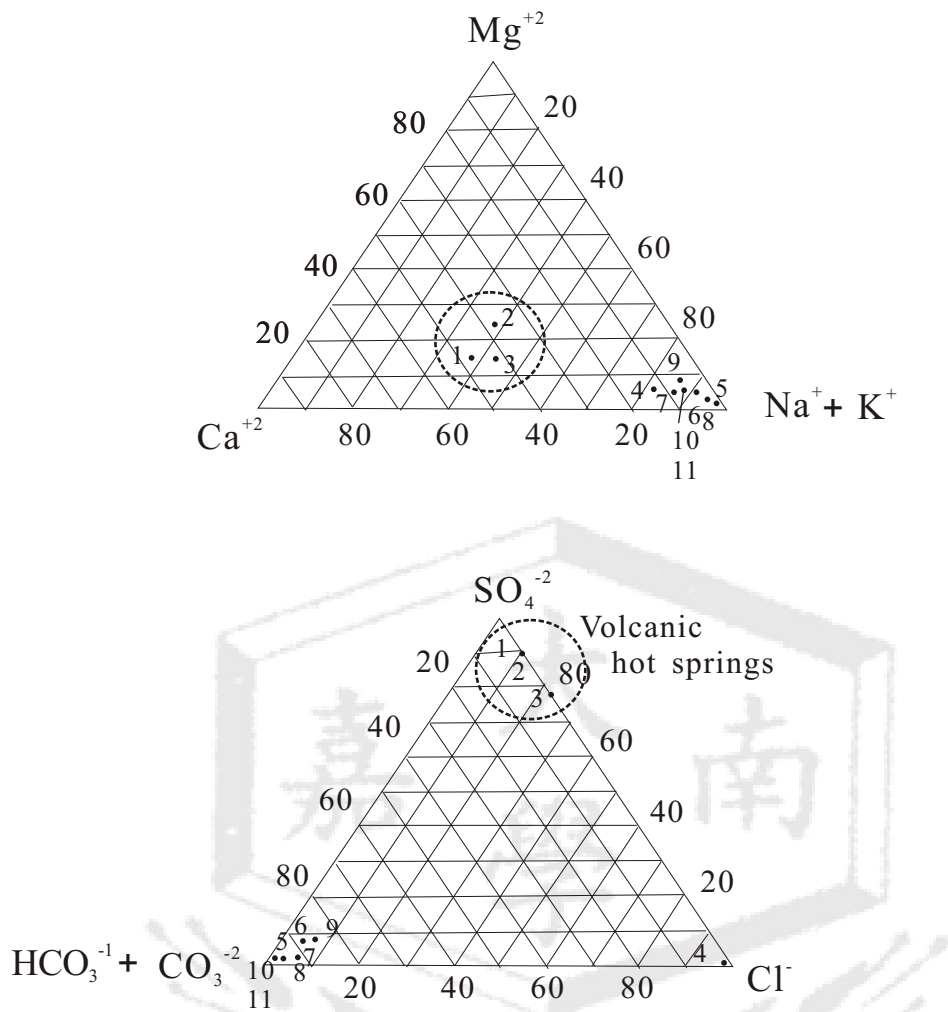


圖四 火山氣體混合地面水形成人工溫泉

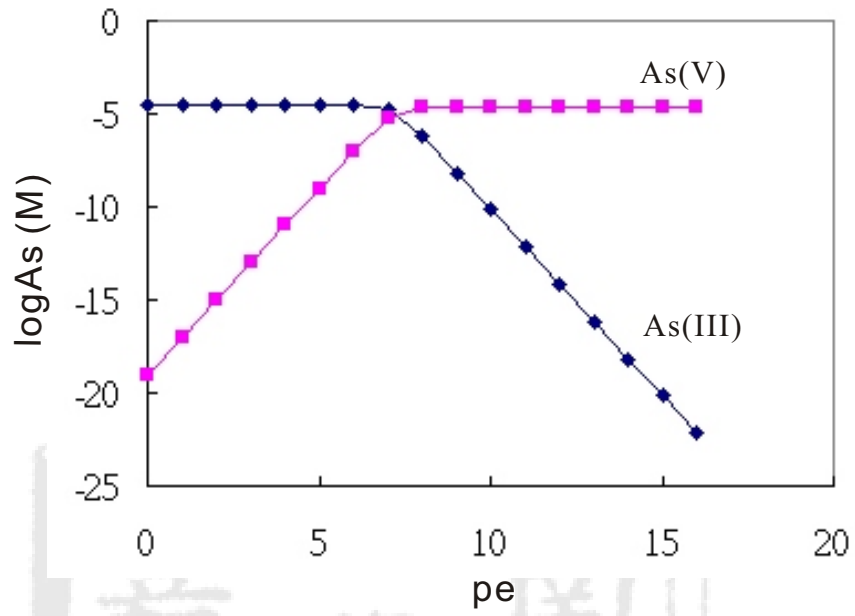




圖五 (A)現地量測氧化還原電位與離子濃度計算之比較
 (B)不同濃度之硝酸根離子與硫化氫離子所計算之氧化還原電位



圖六 主要離子分類圖，溫泉代碼請見圖一



圖七 模擬天祥溫泉水不同pe狀態下之砷的價態
(pH 1.39、總砷濃度2.0mg/L)

計畫成果自評

本研究內容與原計畫相符、已達成預期目標。本研究成果之學術部份，可提昇吾人對於台灣溫泉水氧化還原電位之認識，適合在學術期刊發表，應用價值甚高、可應用於溫泉水資源之管理。例如：可用於溫泉中砷離子價態的探討、溫泉消毒方法之選擇、地震預測之可行性、溫泉水資源之管理等。

