

# 中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

國中組 地球科學科

第二名

030509

南崁溪污染對河川沉積物的影響

學校名稱：桃園縣立光明國民中學

作者： 國二 姚俊辰 國二 杜秉融	指導老師： 徐達偉 池婷伊
-------------------------	---------------------

關鍵詞：南崁溪、污染、沉積物

## 摘要

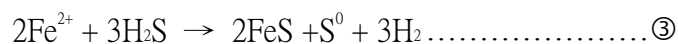
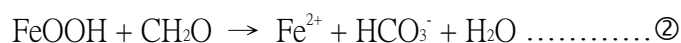
南崁溪水具有低溶氧、高有機碳特性，使沉積物形成墨黑色單硫鐵和充滿腐蛋味的硫化氫。沉積物中的氧化鐵還原後，將多餘的鐵釋放至河水中，根據流量估算，每日有 527~1166 公斤的鐵自河流流失出海。南崁溪水銅含量亦相當高，由於重金屬易附著於單硫鐵，使得南崁溪沉積物可含有高達 0.4% 的銅。出海口彩虹橋乾潮線下的礫石表面沉澱出相當多黑色單硫鐵，使礫石呈現墨黑色，由電子顯微鏡分析顯示，黑色礫石表面還有含量很高的銅。黑色礫石若被拍打上潮間帶後便會逐漸氧化成水褐鐵礦或針鐵礦，最後受日光照射脫水而形成紅色赤鐵礦，原本沉澱在表面的銅便會被釋放進入水中。因此建議環保單位除了監測水質外，沉積物的重金屬應列入監測項目。

## 壹、研究動機

上下學的途中，位於學校旁的南崁溪總令人印象深刻，溪水常呈現汙濁黑色、灰色甚至暗紅色，偶而表面還出現大量白色泡沫，腐臭味更是經常飄出。這兩年河岸邊雖然完成了自行車道和綠化工程，但是河水仍然混濁暗沉、腐味四溢。由環保署的網頁資料得知，南崁溪大部分河段被歸類為中度至嚴重污染，這讓我們大為震驚，如此繁華地區竟有一條高污染河川陪伴。因此我們想了解這樣的汙染，到底對河水和沉積物造成了什麼影響，以及對環境造成何種危害。

在設計實驗之前，我們收集了環保署的河川水質資料以及數篇相關研究資料，進行簡要的文獻探討：

河水中的有機物質（簡化為  $\text{CH}_2\text{O}$ ），可以消耗水中溶氧使河水呈現缺氧狀態（陳文福，2005），有機物質的沉積，在細菌作用下將孔隙水中的硫酸根還原產生具有腐蛋味的硫化氫（ $\text{H}_2\text{S}$ ）（如式 1），同時會將沉積物中的氧化鐵或氫氧化鐵還原釋放出亞鐵離子（如式 2），而硫化氫會和還原的亞鐵形成墨黑色的單硫鐵（ $\text{FeS}$ ）（如式 3），單硫鐵會緩慢的繼續反應成黃鐵礦（ $\text{FeS}_2$ ）（如式 4）（謝偉琦，2006）：



因此，沉積物如果含有大量有機物質，將使沉積物呈還原狀態，形成單硫鐵使得外觀成為墨黑色且含有濃烈腐蛋味。由於重金屬容易附著在單硫鐵上，若河川遭受重金屬污染，這些重金屬將大量附著於沉積物的單硫鐵中，二仁溪就是一個最鮮明的例子（龔佩怡，2003）。單硫鐵遇酸會反應產生具腐蛋味的硫化氫，因此又稱為酸可揮發性硫化物（Acid Volatile Sulfides, AVS），AVS 遇氧氣會氧化產生硫酸根和氧化鐵，若含有重金屬則會使重金屬釋放溶入水體，因此整治河川的同時，必須將沉積物挖出處理，否則一但溶氧增加，重金屬將再度被釋放。

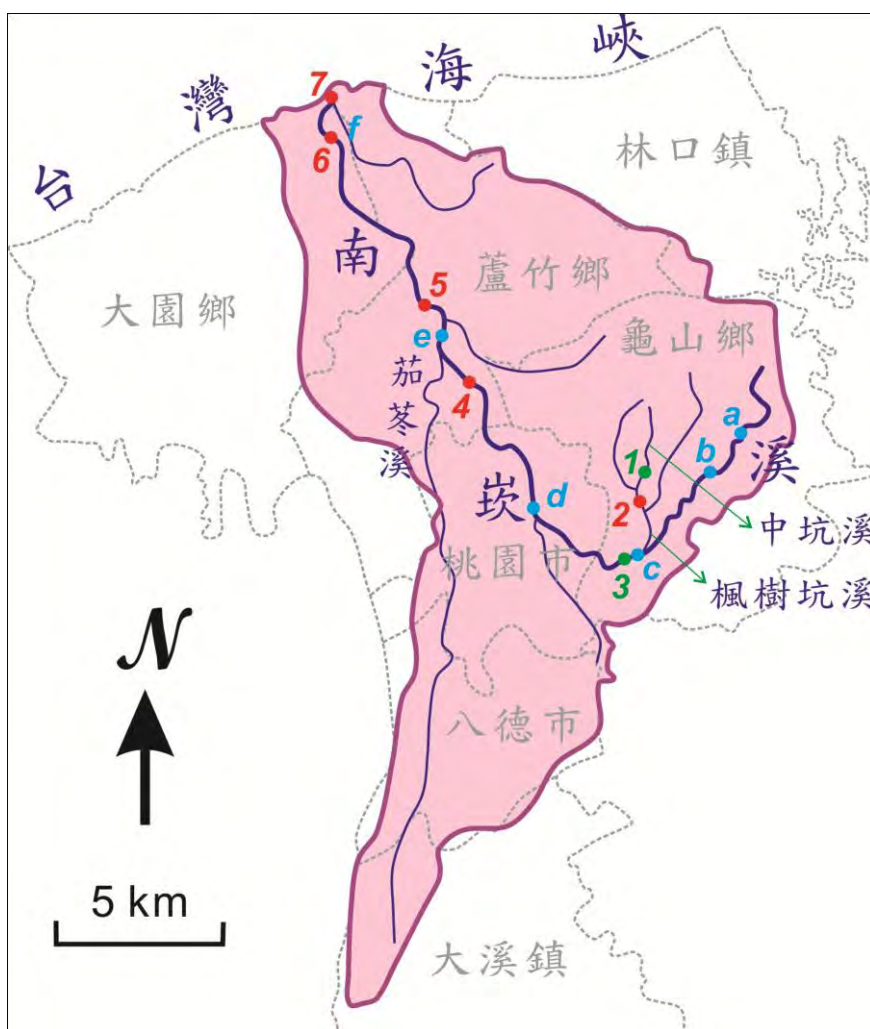
南崁溪主流流經桃園縣龜山鄉、桃園市、蘆竹鄉及大園鄉（表一；圖一），屬於次要河川。該流域人口為桃園縣之冠，主要污染源為工業廢水，其次為家庭污水及畜牧污水（歐妙玲，2007），全年度中度和嚴重汙染次數佔 100%，以中度汙染為主（環保署，2011）。工業廢水以印刷電路板製造業（145 家）、印染整理業（74 家）、金屬表面處理業（55 家）為主（歐妙

玲，2007)，河水銅濃度可達 16 ppm（葉明吉，2006），遠高於灌溉用水（0.2 ppm）和工業區排放水標準（3 ppm）。由此可知，南崁溪河床沉積物極有可能類似二仁溪一般，重金屬附著在沉積物中。另外，南崁溪流域地層屬於桃園層，組成包括紅土、礫石、砂和粘土，這是岩層經過數萬年的風化作用，使含鐵礦物氧化呈現紅褐色的結果（林朝宗，1981）。缺氧的南崁溪，除了將氧化鐵還原成亞鐵離子且產生 AVS 之外，甚至可能將過多的亞鐵離子釋放進入水體中。

表一 南崁溪基本資料

發源地	桃園坪頂台地牛角坡
流域概述	幹流長度30.73公里，全長44.01公里
	流域面積214.67 平方公里
流經區域	龜山鄉、桃園市、八德市、蘆竹鄉、大園鄉

資料來源：水利署（2011）。



圖一 南崁溪流域採樣點位置圖，修改自水利署（2011），紫色區域為南崁溪流域。本研究採樣點包括如下，編號1：鳳尾一號橋、2：光明三號橋、3：新路大橋、4：忠孝西橋、5：長安橋、6：竹圍大橋、7：彩虹橋，編號綠色者僅採水樣。本研究使用的環保署水質採樣地點如下，a：大埔橋、b：舊路大橋、c：龜山橋、d：大檜溪橋、e：南崁溪橋、f：竹圍大橋。

## 貳、研究目的

- 一、比較南坎溪和台灣地區嚴重污染與未受污染河川水質異同。
- 二、了解水質污染對沉積物鐵、銅含量的影響。
- 三、了解沉積物沉澱出的鐵和銅之化學風化作用。

## 參、研究設備及器材

### 一、沉積物岩心採集和沉積物粒徑分析

- (一) 2 吋 PVC 管。14 支，每支 1 公尺長
- (二) 沉積物標準篩，孔徑：2 mm、1 mm、1/2 mm、1/4 mm、1/8 mm、1/16 mm
- (三) 電子秤，精確至 0.001 g
- (四) 解剖顯微鏡

### 二、河水水質分析和沉積物鐵、銅濃度分析

- (一) 10M 鹽酸，試藥級
- (二) 德製比色法水質試劑：
  - JBL 牌：鐵 (Fe)，色卡濃度 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5 ppm
  - API 牌：銅 (Cu)，色卡濃度 0、0.25、0.5、1.0、2.0、4.0 ppm
  - 硝酸根 ( $\text{NO}_3^-$ )，色卡濃度 0、5.0、10、20、40、80、160 ppm
  - 亞硝酸根 ( $\text{NO}_2^-$ )，色卡濃度 0、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0 ppm
  - 磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )，色卡濃度 0、0.25、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ppm

- (三) 50 ml 燒杯，150 個
- (四) 逆滲透水

### 三、礫石氧化測試和礫石顯微組織觀察

- (一) 3.5% 食鹽水
- (二) 35% 雙氧水，試藥級
- (二) JEOL 牌 JSM840A 掃描式電子顯微鏡 (SEM)，Bruker 牌能量分散分析系統 (EDS)

## 肆、研究過程及方法

### 一、野外調查

2010 年 7 月 25 日沿南坎溪自行車道由忠孝西橋出發至上游光明三號橋。2010 年 8 月 15 日沿台 4 線由忠孝西橋出發至彩虹橋出海口。大略觀察水質顏色、沿岸污水排放、沉積物分布及顏色、植被密度和種類。根據兩次調查結果，選擇上游水質較清澈三處（鳳尾一號橋、光明三號橋、新路大橋），中下游住宅密集和工廠密集各一處（忠孝西橋、長安橋），下游近出海口一處（竹圍大橋），出海口潮間帶一處（彩虹橋）。採樣位置參閱圖一，各採樣點特徵描述如下。

#### (一) 鳳尾一號橋

位於中坑溪，屬於南坎溪上游支流楓樹坑溪的分支，水質清澈用於灌溉，普遍種植筍白筍等作物。此處僅測水質（圖二 a）。

## (二) 光明三號橋

位於南崁溪上游支流楓樹坑溪，水質清澈河寬約 3 公尺，河床以礫石為主，無法採岩心，除測水質之外，僅挖取河床沉積物（圖二 b）。

## (三) 新路大橋

河岸住宅漸增，但水仍清澈。此處僅測水質（圖二 c）。

## (四) 忠孝西橋

四周大多為住宅區，高樓林立，河水呈現暗黑色（圖二 d），於河岸旁採集底泥，發現較深處底泥呈現黑色（圖二 e）。河岸兩側常可見不同顏色之污水排入（圖二 f）。橋下有一溼地，分別於溼地中央和濕地旁採集兩支岩心（圖二 g），溼地中央之岩心呈現黑色（圖二 h），且有濃烈腐蛋味。

## (五) 長安橋

橋的兩側分別為染整廠和食品工廠，且附近工廠林立。在橋下自河水與岸邊交界處開始，向離岸方向每公尺採一支沉積物岩心，共採四支（圖二 i）。此處河水距離河岸不到十公分，底泥就已呈現黑色（圖二 j），可能是 AVS 或有機物，表示河水在淺處即已呈現缺氧狀態。

## (六) 竹圍大橋

附近有一砂石廠，但住宅和工廠較少見，河水呈黃褐色。與長安橋相同，自河水與岸邊交界處開始，向離岸方向每公尺採一支沉積物岩心，共採四支（圖二 k）。

## (七) 彩虹橋

為南崁溪出海口，河寬約 200 公尺。左岸流速較快，為砂質沉積物，右岸流速較慢，為泥質和礫石混合沉積物。左岸自河水與岸邊交界處，和離岸一公尺各採一支沉積物岩心；右岸則是自河水與岸邊交界處，和離岸四尺各採一支沉積物岩心，左岸和右岸共採四支（圖二 l、m）。

另外，乾潮線以下埋於沉積物之礫石呈現黑色，將其挖出時，還可見黑色油污浮起，且有腐蛋味飄出。潮間帶礫石間的泥砂呈現灰色至黑色，礫石則呈現褐色或紅褐色（圖二 o）。由遠處觀察時，明顯可見滿潮線至水面的礫石呈現較深的紅褐色，而滿潮線以上的礫石顏色則呈現灰白色至褐色（圖二 p）。由於礫石顏色隨離岸遠近有明顯差異，因此採集黑色、紅褐色、灰白色礫石數顆進行分析。

## 二、沉積物黑色物質鑑定

(一) 分別取彩虹橋和忠孝西橋的黑色沉積物一小匙。

(二) 滴入 1M 鹽酸後觀察是否有腐蛋味的氣體產生。若有，則含有 AVS。

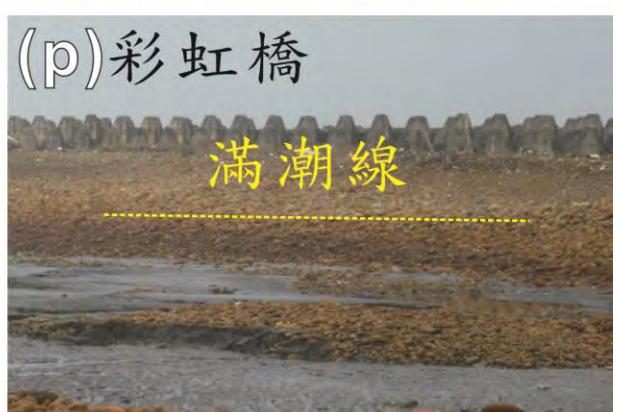
(三) 沉積物與鹽酸反應後，再用逆滲透水清洗，且以濾紙過濾。過濾完的沉積物再滴入 35% 雙氧水，若顏色明顯變淡，則含有有機物。





圖二 各採樣點野外照片。





圖二(續) 各採樣點野外照片，照片(1)為取自 google 之衛星影像。

### 三、水質分析

(一) 由環保署網站下載 2010 年南崁溪、二仁溪、頭前溪水質分析資料進行比對分析。選取原則：二仁溪為嚴重污染比例最高；頭前溪為未受污染比例最高。各河川皆選取最下游的水質數據，包括：二仁溪南荳橋、頭前溪湳雅取水口、南崁溪竹圍大橋。水質比較項目為：溶氧、生化需氧量、氨氮、總有機碳、總磷、銅。各比較項目的原理如下（環保署，2011）：

1. 溶氧 (DO)：水中溶氧來自大氣溶解、自然或人為曝氣及水生植物光合作用。水若受到有機物質污染，則水中微生物在分解有機物時會消耗水中溶氧，造成水中溶氧降低甚至缺氧。
2. 生化需氧量 (BOD)：生化需氧量可表示水中生物可分解的有機物含量，間接表示水體受有機物污染程度。
3. 氨氮(NH<sub>3</sub>-N)：含氮有機物主要來自動物排泄及植物屍體之分解，分解時先形成胺基酸，再依氨氮、亞硝酸鹽氮、及硝酸鹽氮程序漸趨穩定。因此當水體中存在氨氮可表示該水體受污染時間較短。
4. 總有機碳 (TC)：表示水體中可氧化的有機物全量。
5. 總磷(TP)：水中的磷幾乎以磷酸鹽形式存在，是植物生長的重要養分，但是過多將導致水體優養化。
6. 銅(Cu)：人體必需之微量元素，對人體不具累積性危害，高劑量時方視為毒性物質，會造成嘔吐、疼痛等症狀。

(二) 現地採樣分析

採樣時間分別為 2010 年 10 月 2 日、11 月 6 日、12 月 18 日，皆為晴天或雨後至少三日以上，避免雨水稀釋河水中的離子濃度。採樣完畢立即以試劑分析河水鐵 (Fe)、銅 (Cu)、硝酸鹽 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、亞硝酸鹽 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、磷酸鹽 (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) 濃度。

### 四、沉積物採集、分切、乾燥

(一) 沉積物採集 (2010 年 11 月 6 日、12 月 18 日)

1. 在光明三號橋和忠孝西橋河岸，由於沉積物多礫石，僅以鏟子挖掘沉積物後用夾鍊袋封存。
2. 在長安橋、竹圍大橋、彩虹橋河岸，沉積物較厚，以 PVC 管垂直打入沉積物採岩心，岩心採樣完畢當日隨即剖半，並以保鮮膜包覆。

(二) 沉積物分切、乾燥 (2010 年 12 月 26 日)：將岩心以塑膠刀每 2 公分裁切後，取出沉積物，再置入夾鍊袋。並將所有夾鍊袋打開使沉積物自然乾燥。

### 五、沉積物粒徑分析

(一) 將粒徑大於 2 mm 礫石篩除之乾燥土壤，取約 50 公克。

(二) 將海砂和紅土分別放入標準篩中篩選，篩目孔徑由大至小分別為：1、1/2、1/4、1/8、1/16 mm。分別篩出六組不同粒徑的樣品：

1 ~ 2 mm：極粗砂

1/2 ~ 1 mm：粗砂

1/4 ~ 1/2 mm：中砂

1/8 ~ 1/4 mm：細砂

1/16 ~ 1/8 mm：極細砂



< 1/16 mm：泥

(三) 以電子秤把上述六組不同粒徑的樣品分別稱重並記錄之，並且計算其重量比。

(四) 選取部份樣品，以解剖顯微鏡觀察。

#### 六、沉積物鐵、銅濃度分析

(一) 將乾燥號的沉積物混合均勻，取出精秤至  $1.00 \pm 0.01$  g，置入 50 ml 燒杯。

(二) 將 10M 試藥級鹽酸以逆滲透水稀釋 10 倍至 1M，取 50 ml 之 1M 鹽酸倒入裝有 1.00 g 沉積物之燒杯。

(三) 沉積物以 1M 鹽酸淬取 24 小時後，用最小刻度 0.05 ml 針筒吸出 1 ml 淬取液，並以逆滲透水稀釋至 200 ml。將稀釋液以鐵試劑測量，假設測得之稀釋液濃度為  $X$  ppm，則沉積物即含有  $X\%$  的可溶解鐵，計算方式如下：

$$X \text{ ppm} \times 200 \times 50 = X\%$$

(四) 另將淬取液稀釋 20 倍，以銅試劑測量，假設測得之稀釋液濃度為  $Y$  ppm，則沉積物含有  $0.Y\%$  的可溶解銅。

(五) 隨機抽取長安橋、竹圍大橋、彩虹橋沉積物進行重複誤差試驗，皆顯示相同色階，表示沒有操作上的誤差產生。

(六) 1M 鹽酸淬取 24 小時可溶出紅土沉積物所富含的的氧化鐵類礦物，以及受到還原作用的 AVS。這些可以被溶出的物質稱為活性鐵（謝偉琦，2006）。

#### 七、礫石氧化測試

(一) 在南崁溪右岸靠近出海口附近，採集乾潮線下埋於沉積物內的黑色礫石數顆、潮間帶的紅色礫石數顆、滿潮線以上的灰白色礫石數顆。

(二) 以三顆黑色礫石為一組，第一顆每日以自來水澆淋一次（模擬河水噴濺），第二顆每日以 3.5% 食鹽水澆淋一次（模擬海水噴濺），第三顆則靜置不做任何處理。

(三) 另取一組以上述方式處理，但每日澆淋三次。

(四) 連續觀察三十天，並且記錄每日的溫、溼度。

(五) 取黑色礫石一顆，切成適當大小後，置於燒杯中以雙氧水浸泡一日，將礫石表面黑色物質氧化，氧化後的礫石乾自然燥後觀察顏色變化。

(六) 將氧化後的礫石以瓦斯爐火灼燒約 5 分鐘，待冷卻後觀察顏色變化。

#### 八、礫石顯微組織觀察（委託分析）

分別敲取一小塊黑色礫石表面和紅色礫石核心部份，以碳膜蒸鍍後置入 SEM，觀察表面顯微組織，並以 EDS 鑑定表面元素分布。

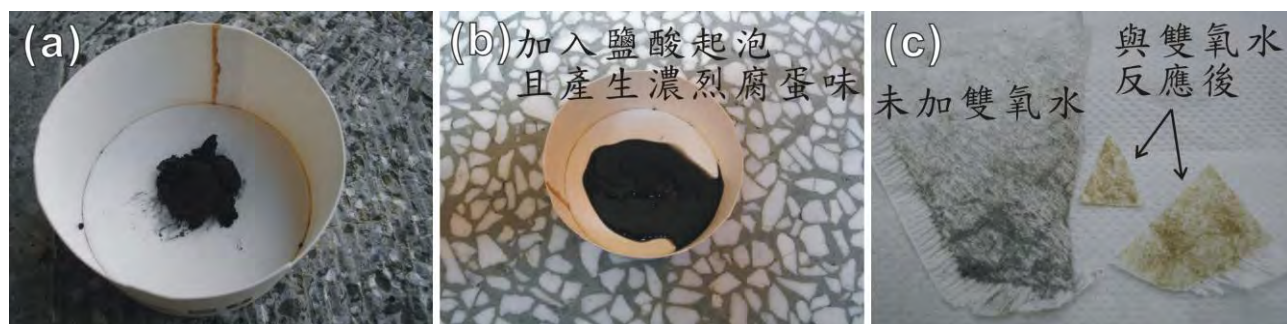
## 伍、研究結果

### 一、沉積物黑色物質鑑定

取彩虹橋和忠孝西橋黑色沉積物（圖三 a）與 1M 鹽酸反應產生氣泡且有濃烈腐蛋味，顯示此氣體應為  $H_2S$ ，因此黑色物質含有 AVS（圖三 b）。

約 30 分鐘後將沉積物洗淨、過濾、乾燥，仍呈現灰黑色，將此灰黑色的殘餘沉積物滴入 35% 雙氧水，約 10 分鐘後沉積物即轉變為淡褐色（圖三 c），表示殘餘的灰黑色物質為有機物

質。此實驗顯示沉積物中的黑色物質為 AVS 和有機物的混合物。



圖三 彩虹橋沉積物中黑色物質鑑定實驗。

## 二、水質分析

### (一) 南崁溪、二仁溪、頭前溪水質比較分析

圖四顯示污染最輕微的頭前溪的各項數值都相當低。令人意外的是，南崁溪除了水中溶氧比二仁溪多之外，其餘污染指標皆高於二仁溪。

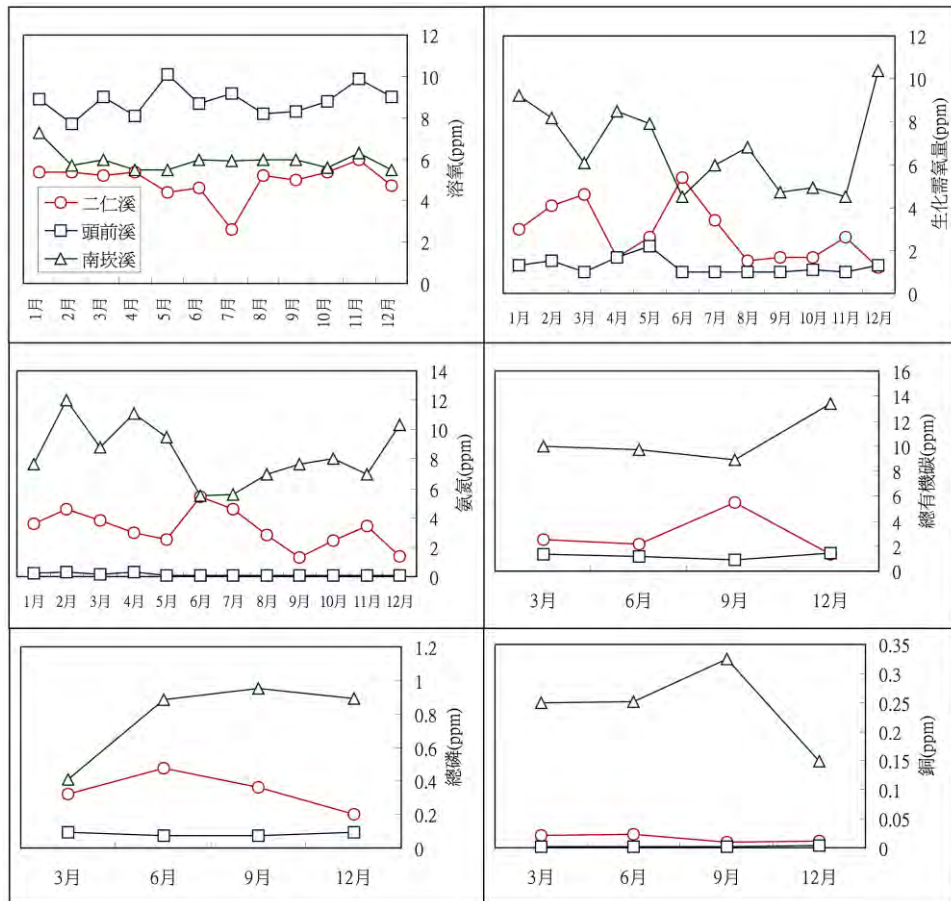
根據數據可推知南崁河流域的高人口密度導致河流總磷含量偏高，使水生生物大量繁殖，造成生化需氧量增加。廚餘、排泄物亦使有機碳和氨氮增加。水中的高有機碳沉澱至河床後，導致沉積物含有較高的有機碳，成為沉積物中的還原劑，沉積物中的有機碳可在圖三的實驗中証實。而水中溶氧比二仁溪高，應是南崁溪流速快、水深淺，使得大氣中的氧氣較易和河水混合而溶入。南崁溪銅濃度明顯高於其他兩溪，由於南崁河流域地層多為紅土，缺乏銅元素，因此推測銅來自於沿岸工廠的排放。

本實驗實際採水日期為 10 月至 12 月，因此選擇日期相近之 2010 年 12 月 1 日南崁溪上游至下游的環保署水質資料，分析同一天的水質變化（圖五）。金屬元素（銅、錳、鋅）皆有往下游增加的趨勢。前段已推論銅的來源，不再贅述，而鋅濃度的增加，可能也與銅一般，是工廠排放的結果，使得越往下游累積量越高。錳和鐵氧化物是紅土中常見的成分，錳的增加應暗示著沉積物的還原作用向下游加劇，使下游沉積物的氧化錳還原量增加，因而增加了水體中的錳濃度。

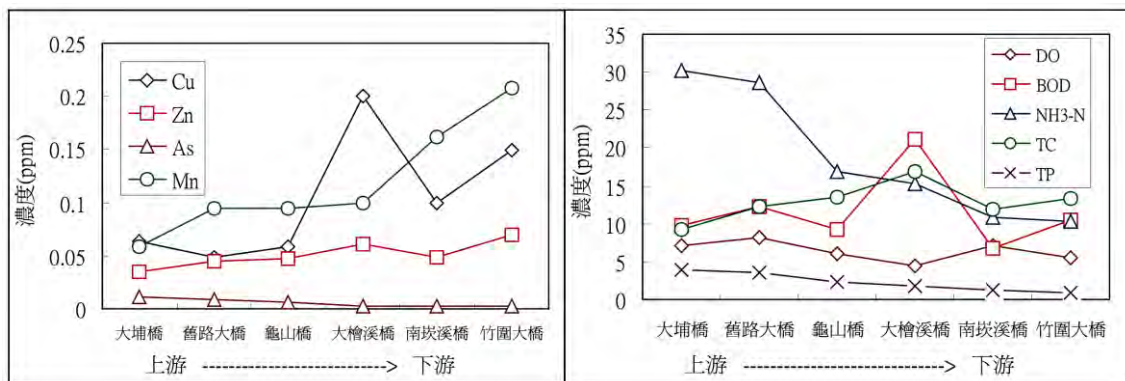
圖五亦顯示氨氮、總磷向下游減少；總有機碳向下游增加；溶氧、生化需氧量沒有明顯趨勢。根據此趨勢推測，由於下游住宅區較少，使得家庭廢水減少，因而降低氨氮和總磷濃度，但是有機碳需要較長時間分解，因此向下游累積而濃度增加。

### (二) 現地採樣分析（表二）

1. 硝酸鹽和亞硝酸鹽：從上游至下游沒有明顯趨勢，且不同日期測量的濃度有明顯差異。



圖四 二仁溪南楚橋、頭前溪湳雅取水口、南崁溪竹圍大橋 2010 全年水質比較(環保署, 2011)。



圖五 南崁溪 2010 年 12 月 1 日，由上游至下游水質變化(環保署, 2011)。

2. 磷酸鹽：除了 10 月 2 日在忠孝西橋地區的分析之外，其他地區濃度都不超過 5 ppm，與環保署的分析相近。然而 10 月 2 日在忠孝西橋地區磷酸鹽濃度特別高(圖六)，當天兩岸的排水口都有土黃色污水排入(圖二 f)，因此高濃度的磷酸鹽很可能和這些污水有密切關係。
3. 鐵：若水中溶解鐵是由沉積物氧化鐵經還原作用釋放，這種反應較為緩慢，應不受短期的汙染或人為活動影響，因此不同日期所得到的結果應相當接近。鐵濃度最小值出現在最上游的鳳尾一號橋和光明三號橋，最大值出現在出海口附近的彩虹橋(圖六)。水中鐵濃度增加，和前述錳濃度增加的原因類似，應是沉積物還原作用向下游加劇的結果。
4. 銅：僅在竹圍大橋測出，其餘地區皆低於試劑偵測極限，無法得知銅濃度的趨勢。



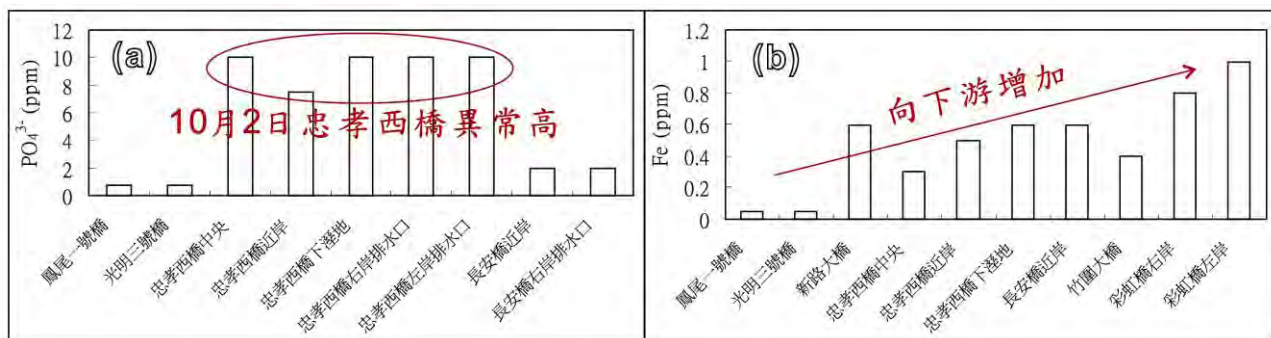
表二 各採樣點水質分析結果。

		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fe	Cu	pH
上游	鳳尾一號橋	2.5	0.1	0.75	0.05	0	7.2
	光明三號橋	2.5	0.5	0.75	0.5	0	7.1
	新路大橋	10	1	2	0.6	0	
	忠孝西橋中央	0	1	10	1	0.3	7.4
	忠孝西橋近岸	2.5	0.5	7.5	2	0.5	7.2
	忠孝西橋下溼地	2.5	0.25	10	1	0.6	7.3
	忠孝西橋右岸排水口	2.5	0.25	10		0	7.3
	忠孝西橋左岸排水口	2.5	0	10		0	7.4
	長安橋近岸	15	1	2	0.6	0	7.5
	長安橋右岸排水口	7.5	0.4	2		0	7.5
	竹圍大橋	1	5	3.5	0.4	0.75	
	彩虹橋右岸	5	1		2	0.8	
	下游	彩虹橋左岸	10	1		1.5	1

黑色字體：2010 年 10 月 2 日分析

紅色字體：2010 年 11 月 6 日分析

藍色字體：2010 年 12 月 18 日分析



圖六 (a) 2010 年 10 月 2 日南坎溪磷酸鹽濃度；(b) 各測站水中溶解鐵濃度。

### 三、沉積物粒徑和鐵、銅濃度分析

(一) 光明三號橋。沉積物礫徑以細砂至粗砂為主 (圖七)，活性鐵含量為 0.1%，銅含量低於色卡極限。

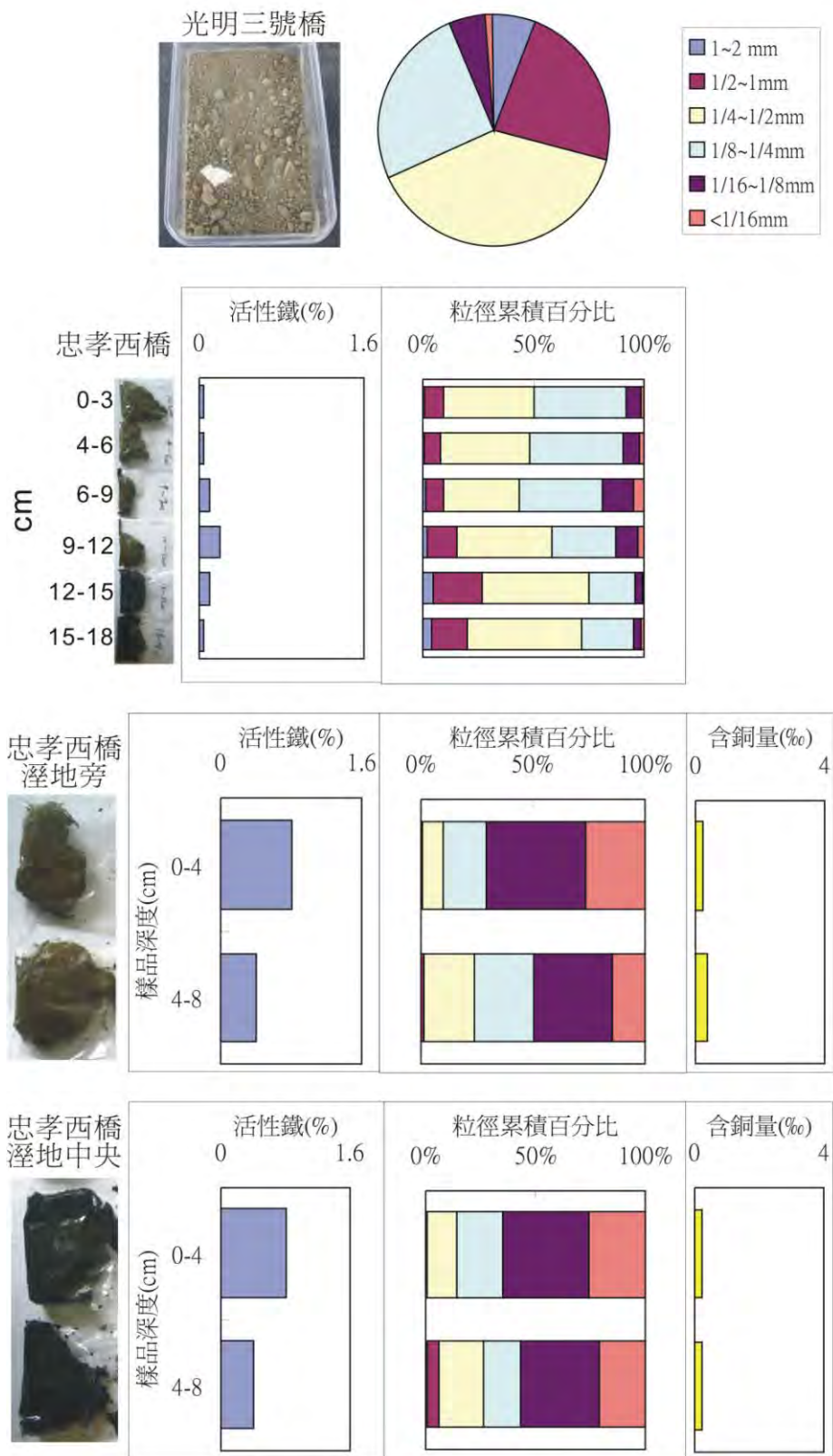
(二) 忠孝西橋

沉積物礫徑以細砂至中砂為主 (圖七)，活性鐵含量最高為 0.2%。沉積物顏色、活性鐵含量、沉積物礫徑三者之間沒有明顯關聯。

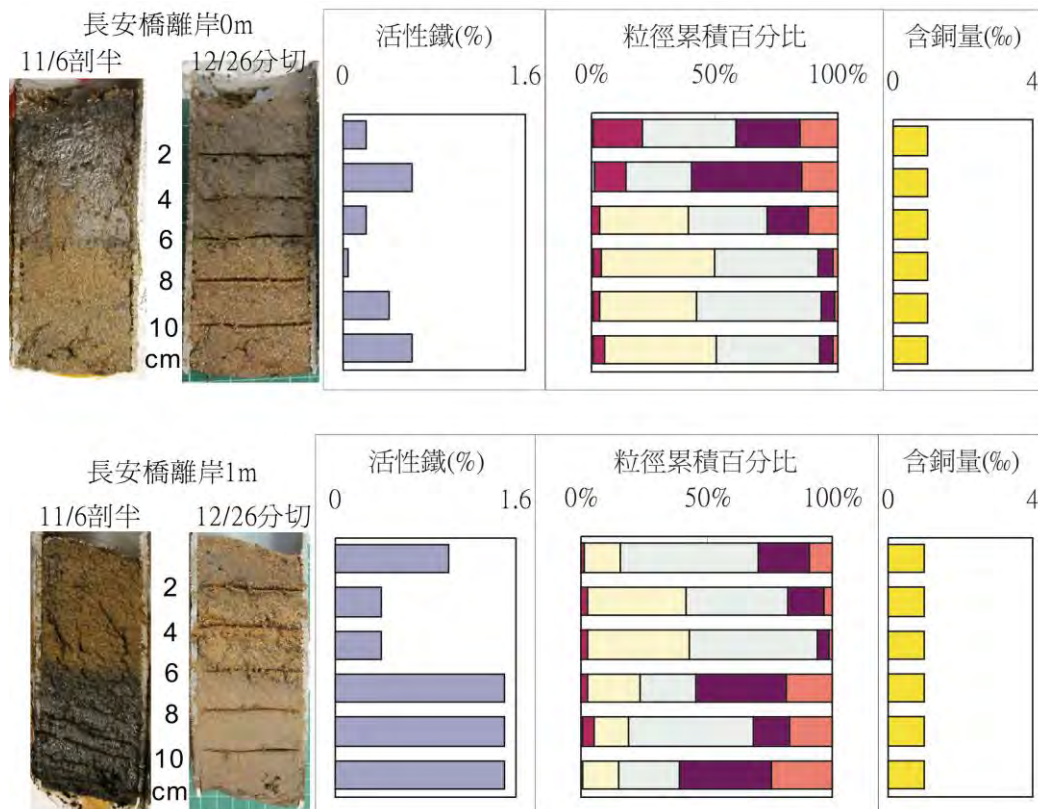
橋下溼地的泥和極細砂比例比河岸要高，活性鐵含量最大值也增加至 0.8%，似乎意味著活性鐵含量和沉積物顆粒大小呈反比。至於沉積物顏色則和活性鐵含量、沉積物礫徑之間沒有明顯關聯。

(三) 長安橋

離岸 0 m、1 m、2 m 可見沉積物有黑色 AVS 和有機物的分布，離岸 2 m 岩心 20 公分處有一明顯的棕色氧化帶，離岸 3 m 樣品已完全無呈黑色處 (圖八)。根據沉積物顏色，隨著離岸越遠，黑色部分逐漸消失，沉積物由還原環境逐漸過度至氧化環境。極細砂至中砂以石英和板岩屑為主，表面可見褐色氫氧化鐵沉澱 (圖九)。另外，可溶解銅含量在 6-8 公分處有最大值 4%。



圖七 光明三號橋和忠孝西橋樣品外觀、活性鐵和可溶解銅濃度、各粒徑累積百分比（粒徑圖例皆與光明三號橋相同）。



圖八 長安號橋樣品外觀、活性鐵和可溶解銅濃度、各粒徑累積百分比(粒徑圖例參考圖七)。

#### (四) 竹圍大橋

離岸 0 m、1 m、2 m 可見沉積物有黑色 AVS 和有機物的分布，離岸 3 m 樣品有褐色斑狀氧化現象，顯示離岸 3 m 沉積物已由還原環境逐漸過度至氧化環境(圖十)。整體來看，沉積物泥含量較長安橋和忠孝西橋高，但是活性鐵卻沒有相對增加。

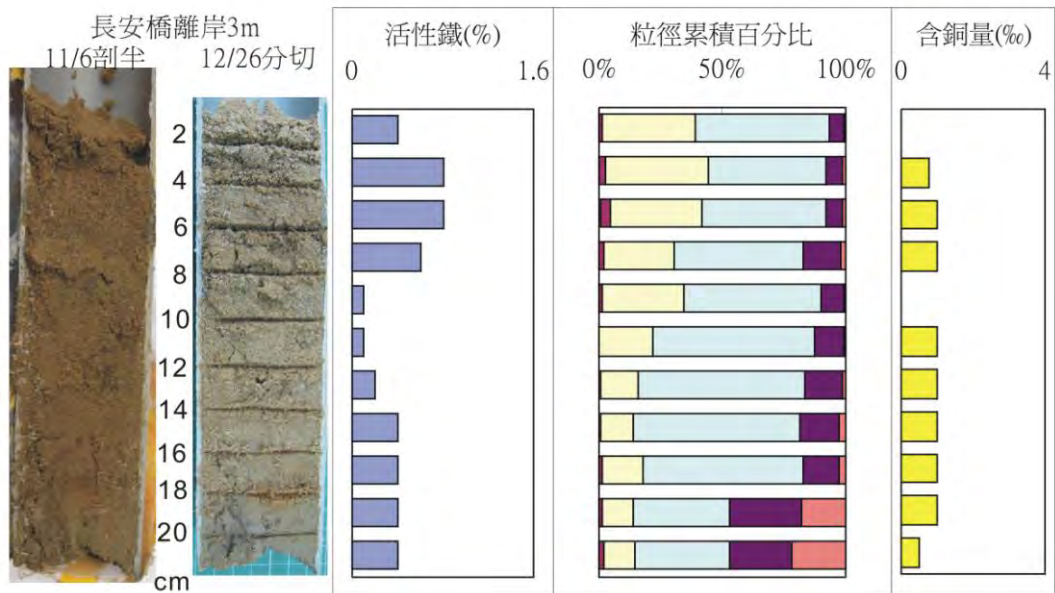
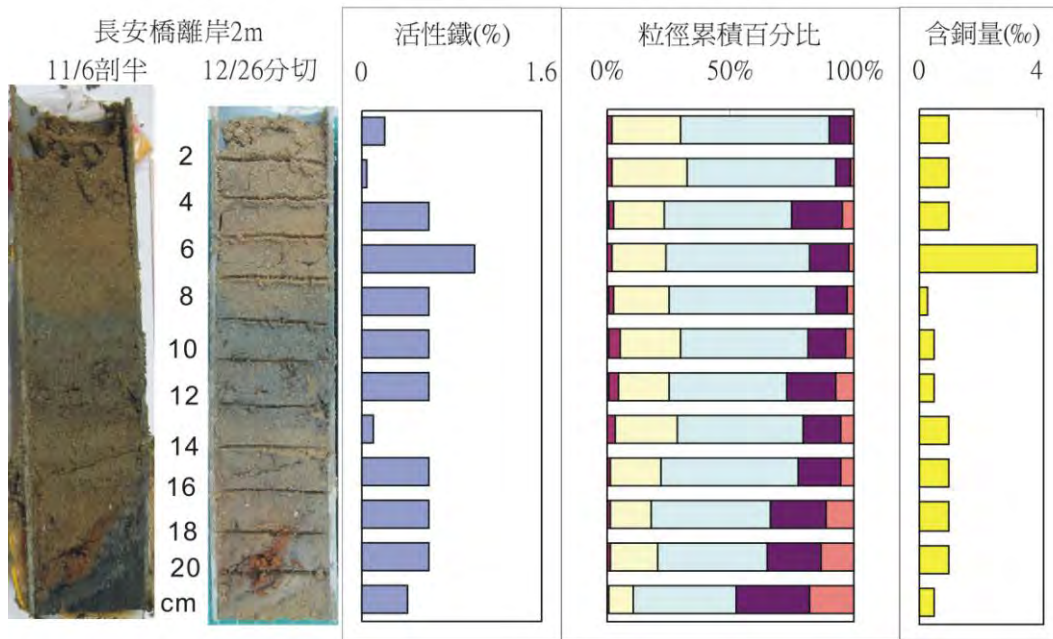
#### (五) 彩虹橋右岸

沉積物呈顯著黑色，切開放置一個多月後，可見局部氧化成黃褐色，部分深度及細砂和泥含量相當高，但是活性鐵卻沒有相對增加。氧化後的黃褐色區域，也和鐵含量沒有顯著關係(圖十一)。

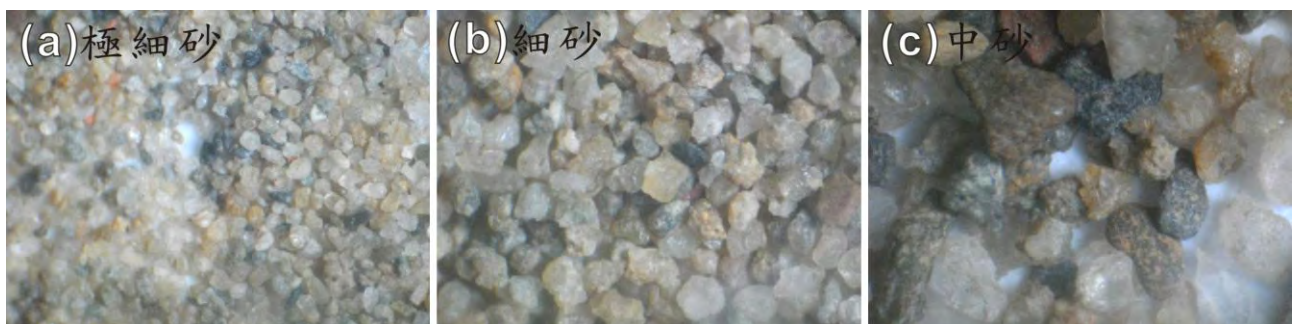
#### (六) 彩虹橋左岸

沉積物幾乎由細砂和中砂組成，淘選良好，可能與河流左岸流速較快有關。整體來看，沉積物呈現深灰色，活性鐵含量也較低(圖十一)。

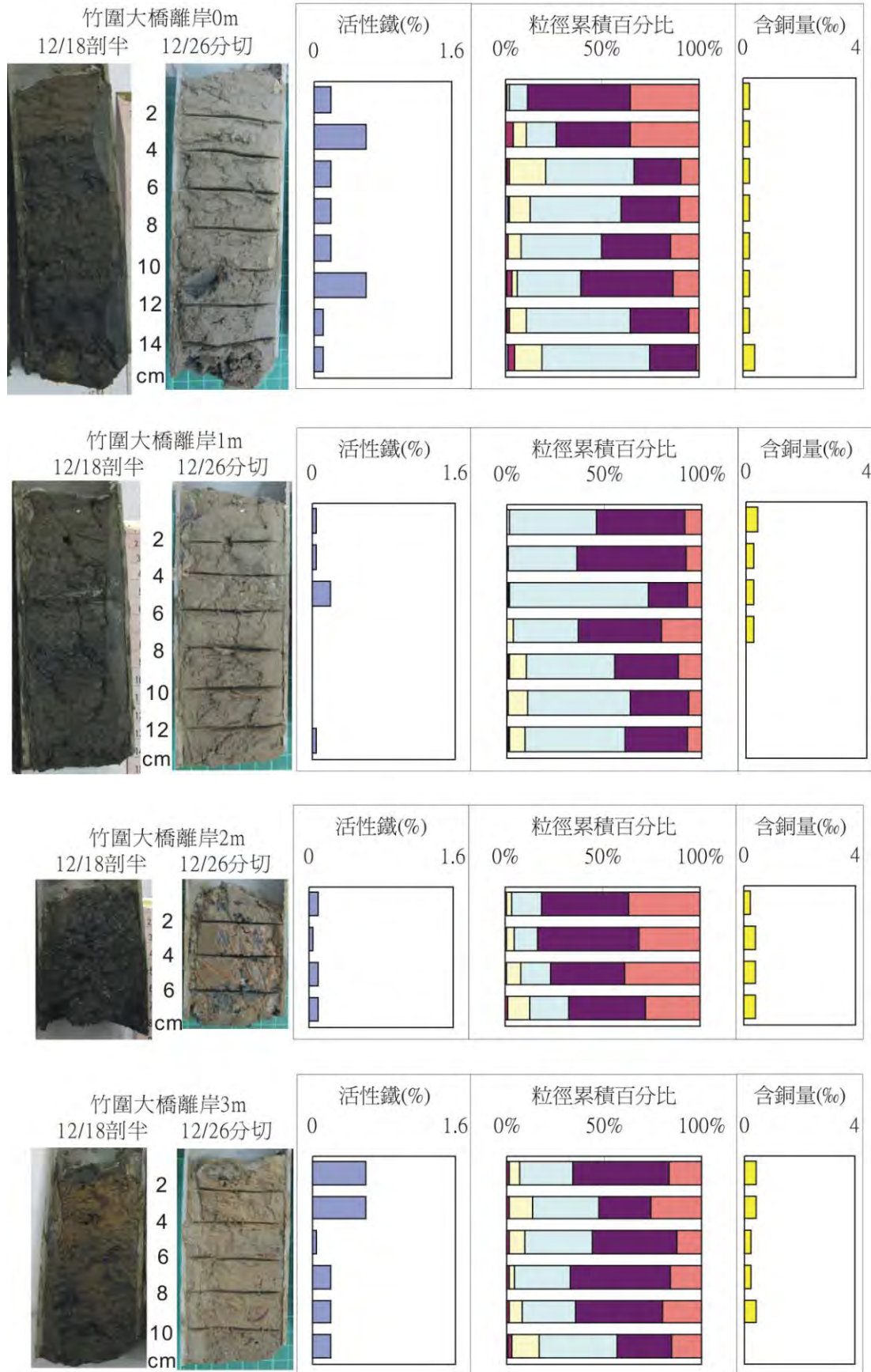




圖八 (續)

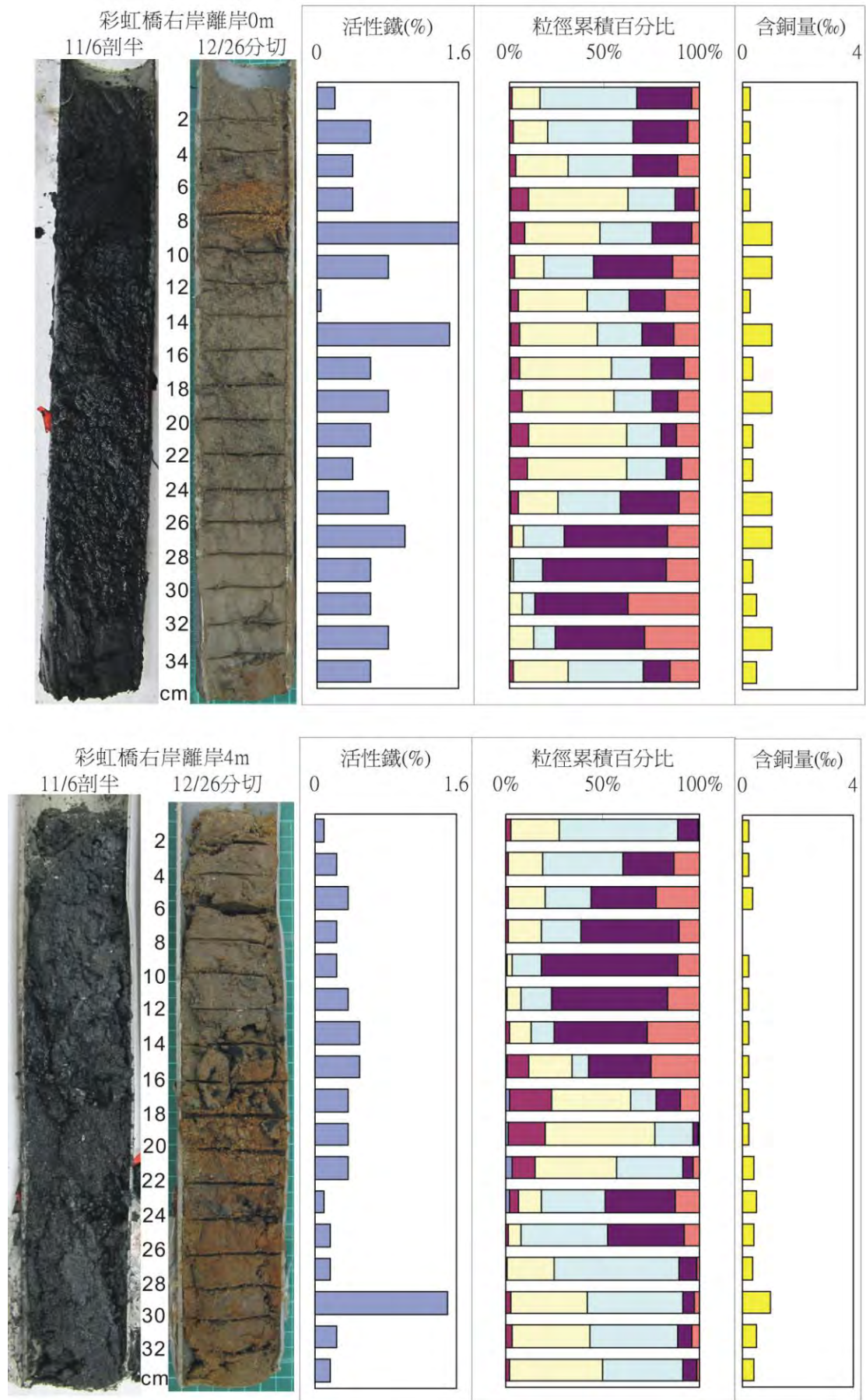


圖九 長安橋離岸 2 公尺，6-8 公分樣品。以石英和板岩屑為主，表面可見褐色氫氧化鐵沉澱。



圖十 竹圍大橋樣品外觀、活性鐵和可溶解銅濃度、各粒徑累積百分比(粒徑圖例參考圖七)。



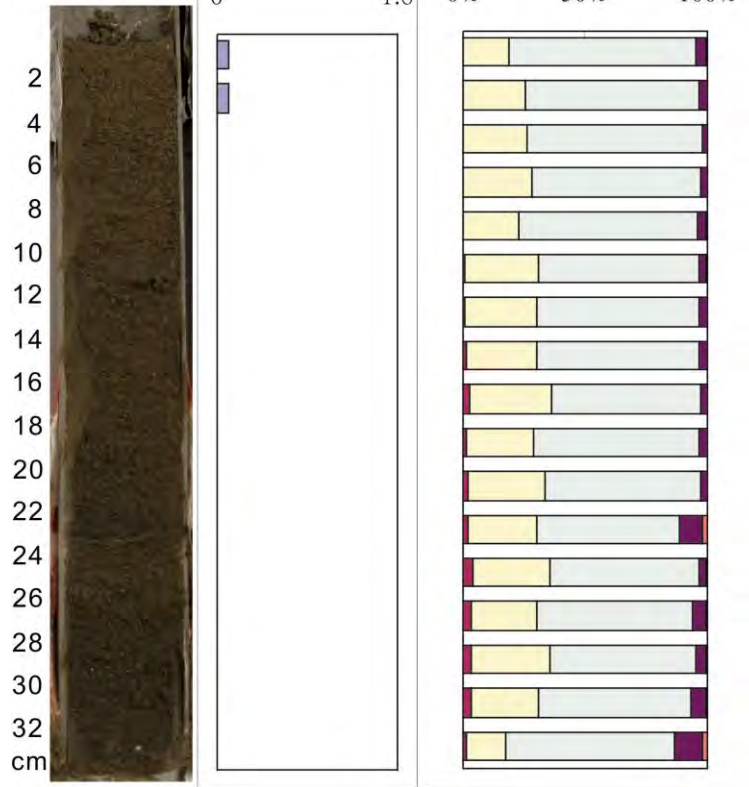


圖十一 彩虹橋右岸樣品外觀、活性鐵和可溶解銅濃度、各粒徑累積百分比（粒徑圖例參考圖七）。



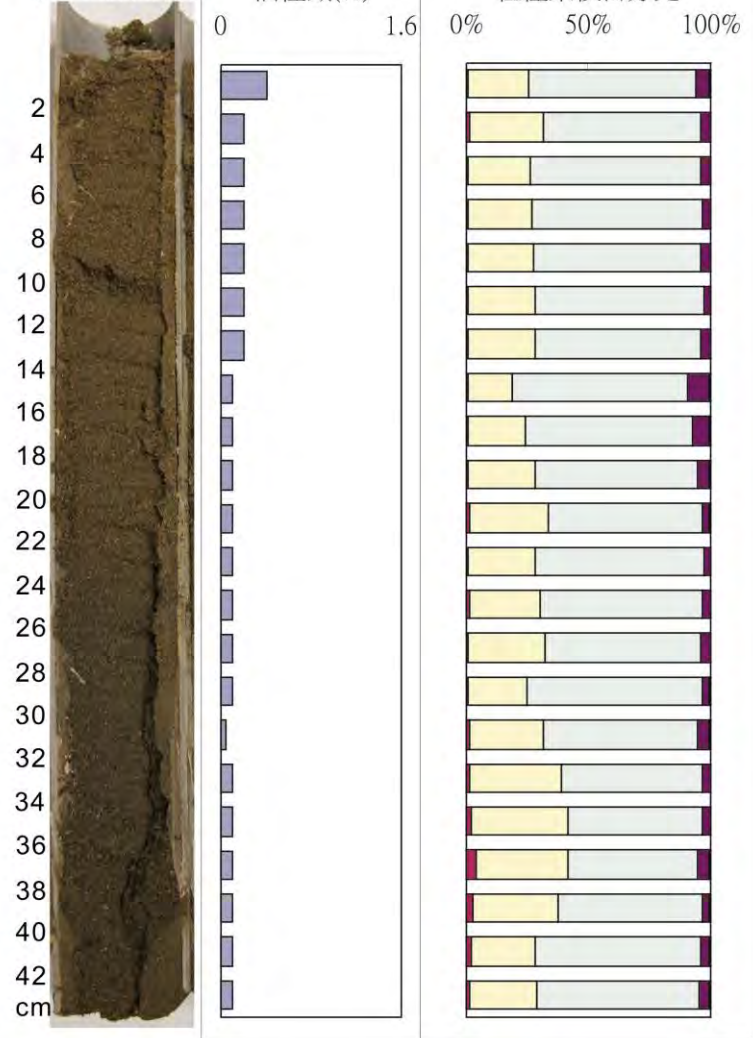
彩虹橋左岸離岸0m

12/18剖半  
缺12/26分切照



彩虹橋左岸離岸1m

12/18剖半  
缺12/26分切照



圖十一 (續) 彩虹橋右岸樣品外觀、活性鐵濃度、各粒徑累積百分比 (粒徑圖例參考圖七)。

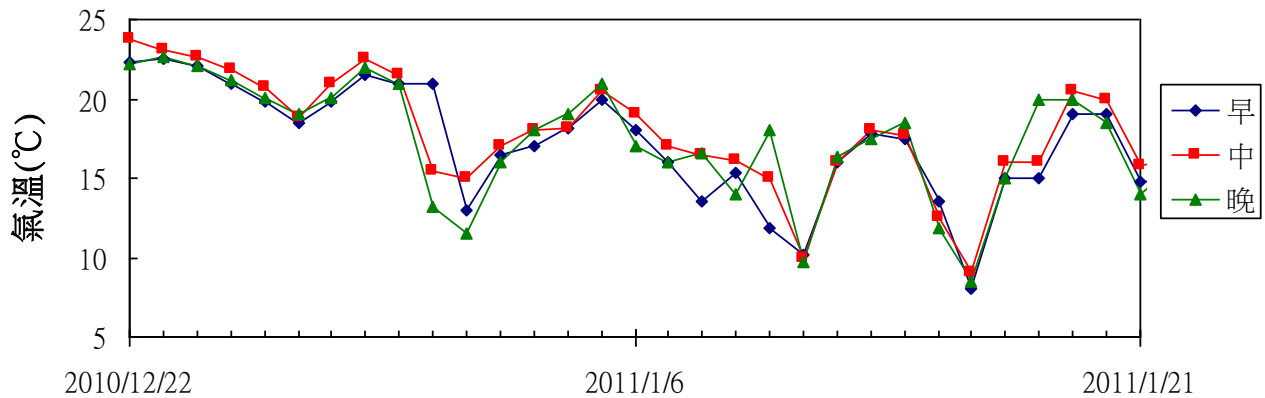
#### 四、礫石氧化測試

##### (一) 模擬河水、海水噴濺實驗

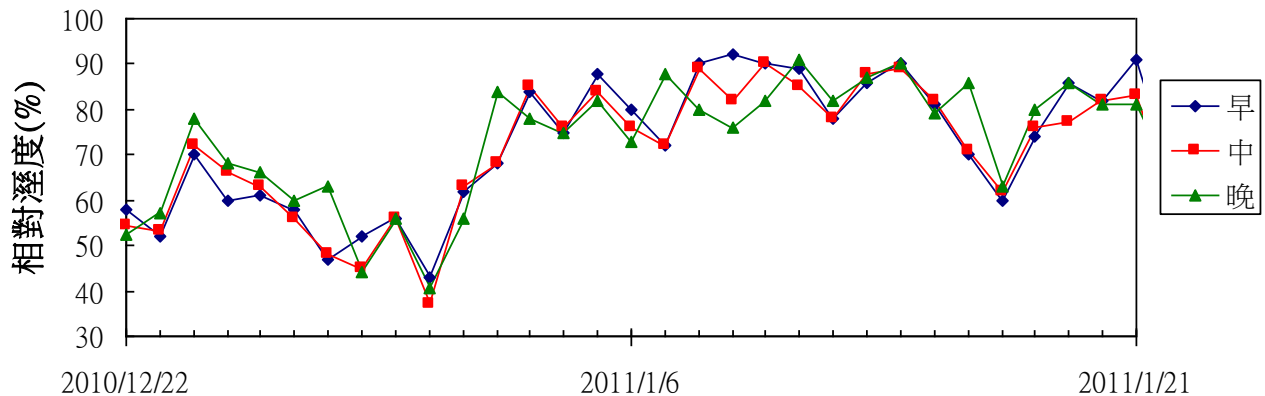
實驗期間為 2010 年 12 月 22 日至 2011 年 1 月 20 日，氣溫介於 8~24°C 之間（圖十二），相對溼度為 37~92%（圖十三），三十天後黑色礫石表面有局部氧化成褐色現象，但是無論是乾燥、淡水澆淋、食鹽水澆淋、澆淋次數，礫石顏色沒有顯著差異（圖十四、十五）。

##### (二) 雙氧水和爐火灼燒實驗

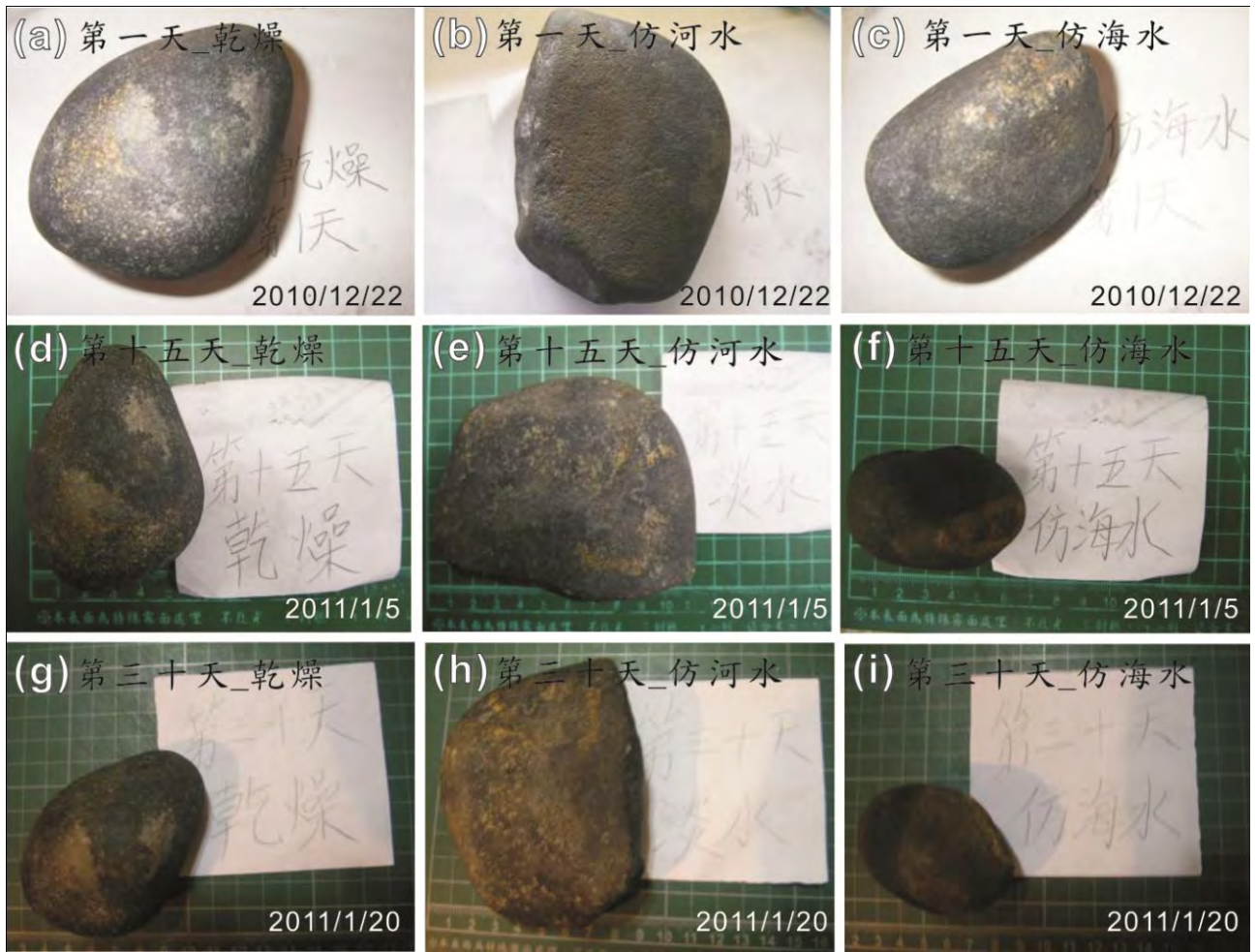
黑色礫石浸泡雙氧水 24 小時後，表面氧化呈現黃褐色，將其灼燒 5 分鐘後，灼燒處明顯變為暗紅色（圖十六）。



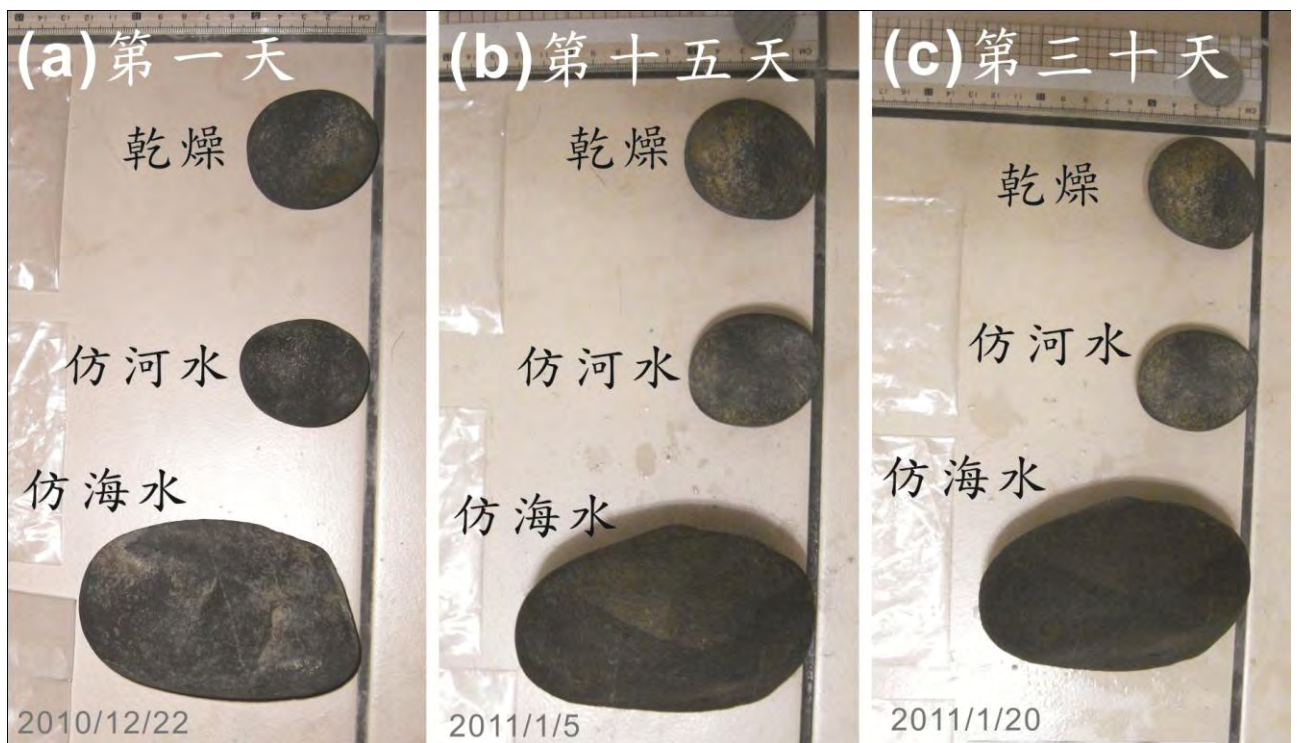
圖十二 模擬河水、海水噴濺實驗期間的氣溫變化。



圖十三 模擬河水、海水噴濺實驗期間的相對溼度變化。

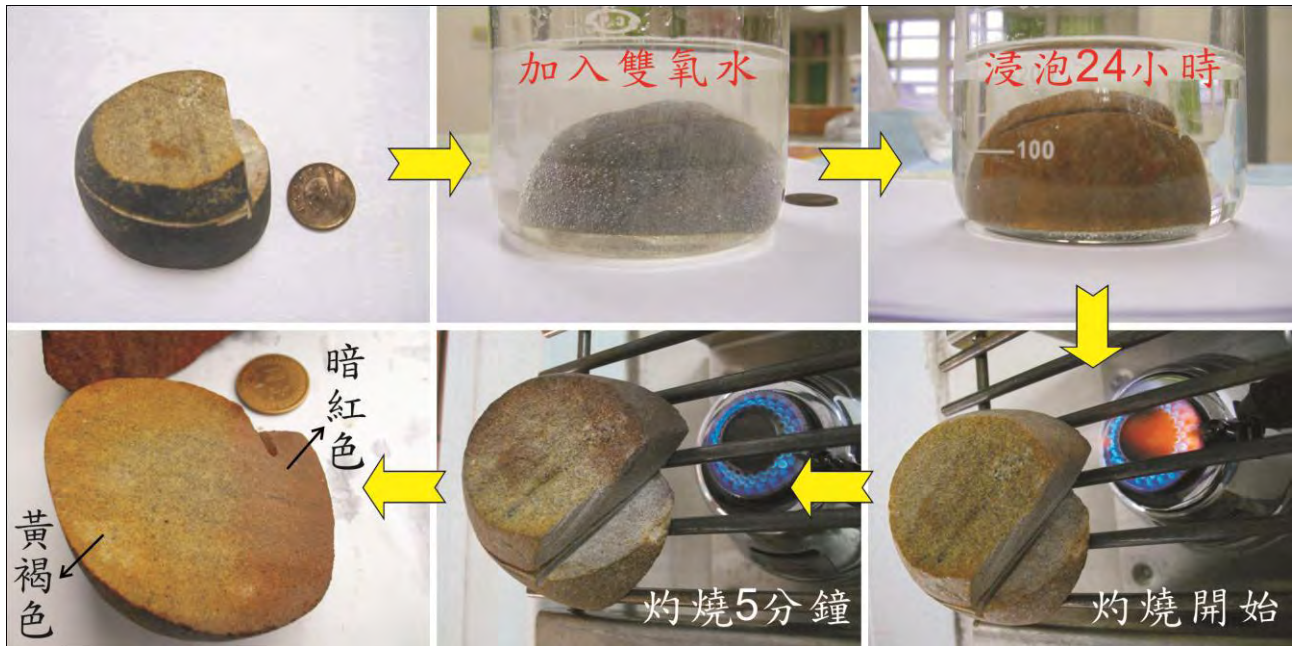


圖十四 每日澆淋一次的模擬實驗之礫石顏色變化。



圖十五 每日澆淋三次模擬實驗之礫石顏色變化。

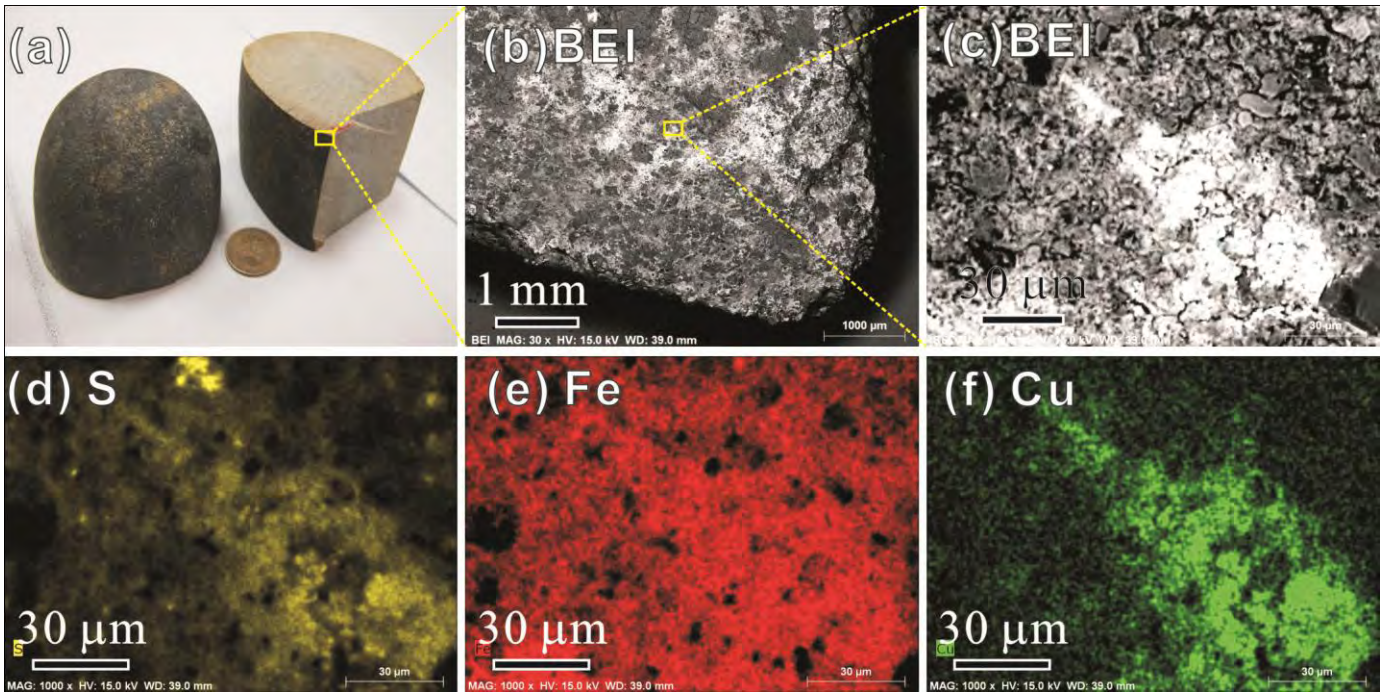




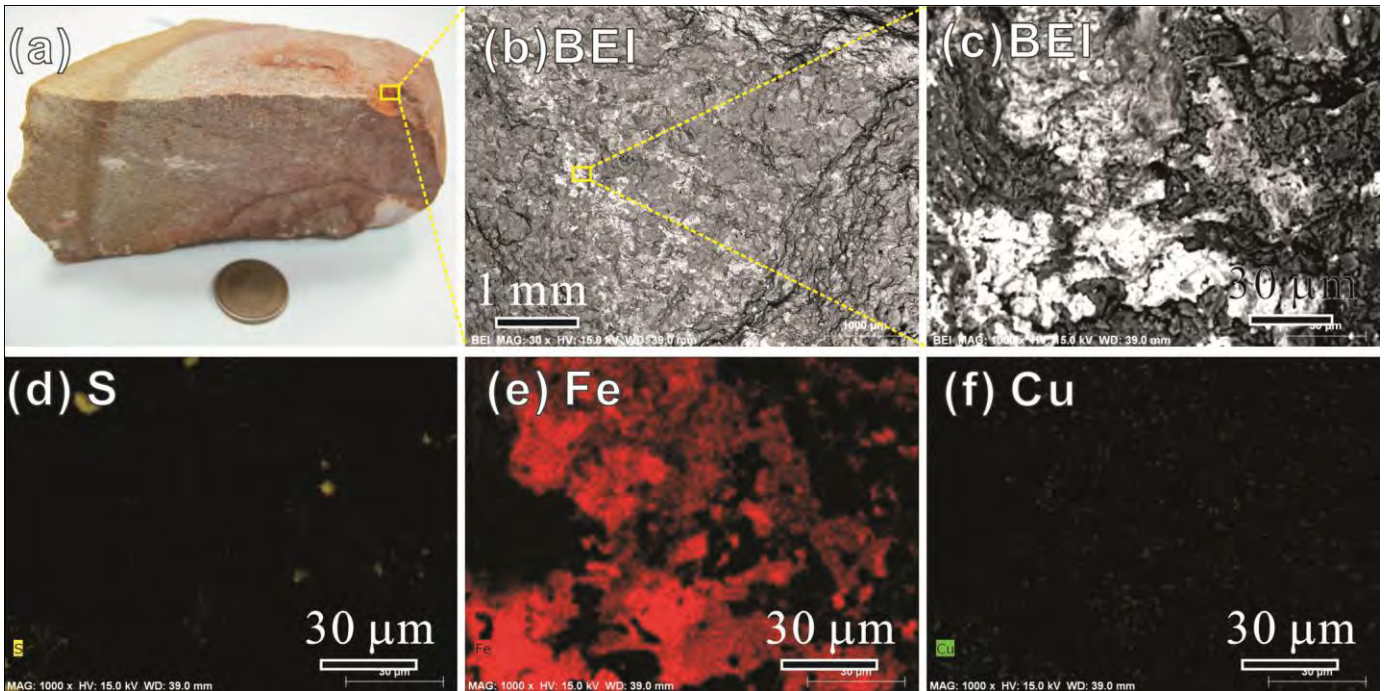
圖十六 黑色礫石加入雙氧水和灼燒實驗流程及顏色變化。

### 五、礫石顯微組織觀察

表面為黑色之礫石（圖十七 a），在背反式電子影像下可見許多含重元素的亮帶（圖十七 b），高倍下仍無法辨識這些亮帶的結晶外形（圖十七 c），顯示其結晶顆粒極細。根據能量散射光譜（EDS）的面分析顯示這些亮帶主要含有硫、鐵、銅（圖十七 d、e、f）。表面紅棕色的礫石（圖十八 a），表面也有許多顆粒極細的亮帶（圖十八 b、c），但是亮帶以鐵為主（圖十八 d、e、f）。黑色礫石位於乾潮線下的還原環境，而紅棕色礫石是潮間帶的氧化環境，顯示黑色礫石的亮帶應為附著大量銅的 AVS，再經過氧化作用之後，轉變為硫酸根且將銅釋放進入水體。



圖十七 黑色礫石電子顯微鏡觀察。(a) 礫石切開外觀；(b)、(c) 背反式電子影像 (BEI)，亮處代表重元素濃度高；(d)、(e)、(f) 照片 (c) 之表面硫、鐵、銅元素分布。



圖十八 紅棕色礫石電子顯微鏡觀察。(a) 礫石外觀；(b)、(c) 背反式電子影像 (BEI)，亮處代表重元素濃度高；(d)、(e)、(f) 照片 (c) 之表面硫、鐵、銅元素分布。



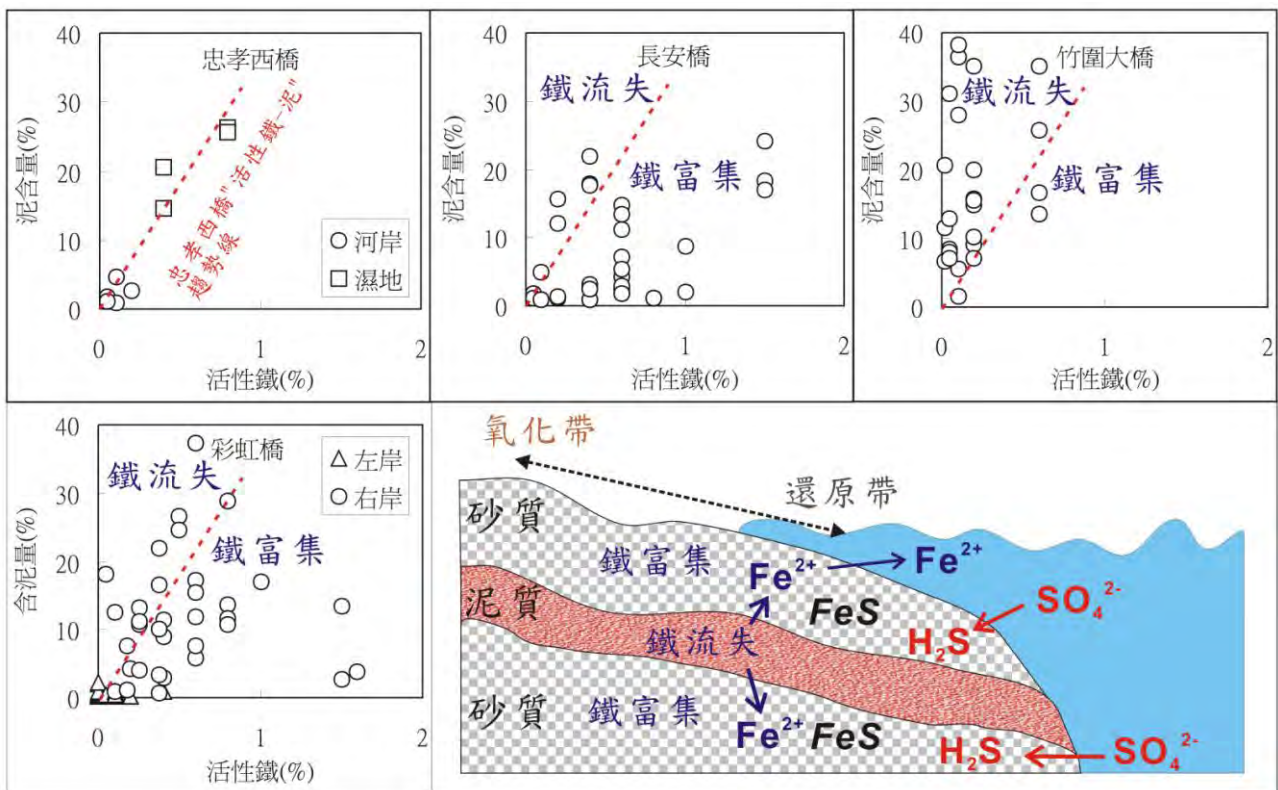
## 陸、討論

### 一、南崁溪沉積物鐵的遷移

一般而言，沉積物中的氧化鐵是化學風化作用的產物，我們在電子顯微鏡下觀察到的氧化鐵顆粒極細，因此泥質顆粒中應含有較多的氧化鐵。本研究沉積物的活性鐵濃度和泥含量僅在忠孝西橋有較好的正比關係（圖十九），其餘地點都沒有顯著趨勢，這意味著細粒的氧化鐵可能在優養化的還原環境下被溶解、遷移。我們將忠孝西橋的活性鐵濃度和泥含量之回歸線作為參考值，回歸線以上為泥含量較高但活性鐵濃度低，表示泥質顆粒的氧化鐵被溶解、遷出而流失；回歸線以下為泥含量較低但活性鐵濃度高，表示溶解的鐵在此沉澱出 AVS（圖十九）。我們推測由於強烈優養化使得泥質沉積物還原出許多亞鐵離子，由於泥質沉積物的孔隙很小，不利於擴散，因此釋出的亞鐵離子便在孔隙較大的砂質顆粒間和河水中的硫產生 AVS 沉澱（圖十九），在長安橋極細砂至中砂顆粒表面可見到氫氧化鐵附著（圖九），推測即是沉澱其上的 AVS 氧化之結果。

### 二、南崁溪鐵離子輸出量估算

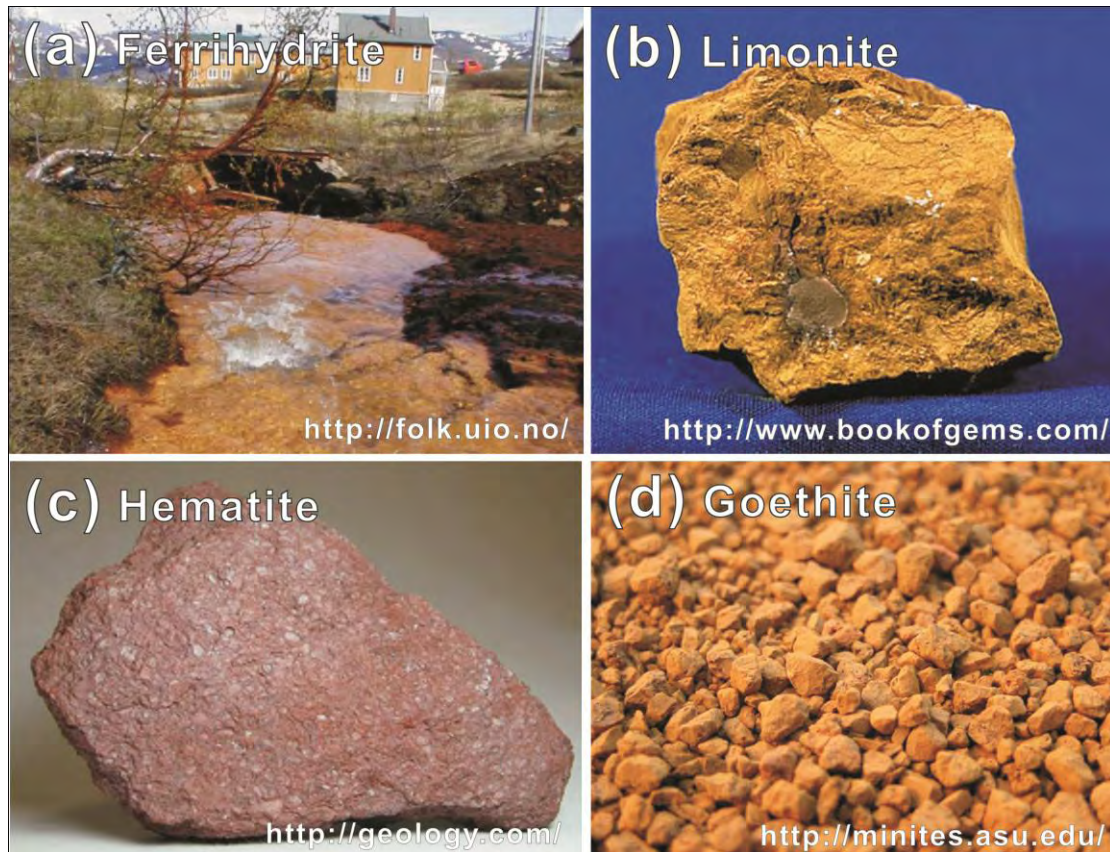
根據葉明吉（2006）的報導，竹圍大橋地區的河水流量為每秒 6.1~13.5 立方公尺，我們在彩虹橋所測得的河水鐵離子濃度為 1 ppm，若根據上述流量計算，每秒將有 6.1~13.5 克鐵離子輸出至大海，每日輸出量則為 527~1166 公斤。顯然優養化的南崁溪，正在將桃園台地紅土中的鐵大量溶出、流失。



圖十九 各採樣點含泥量和活性鐵的關係（紅色虛線為忠孝西橋數據的回歸線  $y = 34.162x$ ）和沉積物中的鐵遷移示意圖。

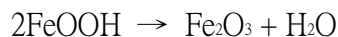


### 三、河川優養化對南崁溪礫石的影響及礫石的化學風化作用



圖二十 常見的氧化鐵類礦物：(a)水合鐵礦；(b)褐鐵礦；(c)赤鐵礦；(d)針鐵礦。

岩石中的含鐵礦物與空氣當中的氧氣接觸之後，會形成氧化鐵類礦物，常見的氧化鐵類礦物包括：水合鐵礦（ferrihydrite,  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、褐鐵礦（limonite,  $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）、赤鐵礦（hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）、針鐵礦或纖鐵礦（goethite or lepidocrocite,  $\text{FeOOH}$ ）。外觀上大多數的氧化鐵類礦物非常細粒，呈現黃褐色至棕色，僅赤鐵礦呈現暗紅色（如圖二十）。成分上赤鐵礦不含結晶水及氫氧根離子，且可經由水合鐵礦、褐鐵礦、針鐵礦或纖鐵礦經加熱脫水作用轉變而成（Cornell and Schwertmann, 2003）：

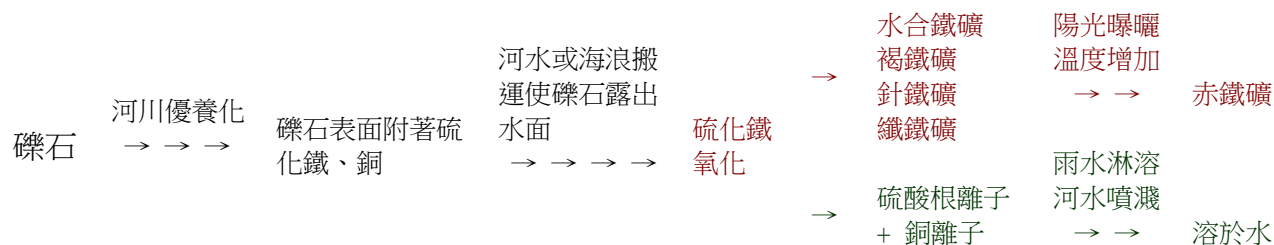


南崁溪河床底部礫石在忠孝西橋以下，礫石表面即呈現黑色，由電子顯微鏡鑑定為極為細粒的硫化鐵和吸附的銅，由前段所述應為河川優養化所形成。若這些黑色礫石被河水搬運離開水面，硫化鐵很容易氧化形成氧化鐵類礦物。在彩虹橋黑色礫石的氧化實驗當中，所有礫石氧化後皆呈現黃褐色，這樣的顏色與我們在長安橋高於河面和彩虹橋出海口高於水面的礫石顏色不同。高於河面和水面的礫石表面呈現紅棕色，顯示它們已經部份轉變為赤鐵礦。而將彩虹橋紅棕色礫石敲開後發現礫石由外而內，顏色由紅棕色漸變為暗紅色，顯示礫石核心較外圍有更多的赤鐵礦。

我們的模擬實驗在常溫下反應，因此無法使含氫氧根或含水氧化鐵脫水形成赤鐵礦而複製出暗紅色礫石，必須灼燒才能產生暗紅色赤鐵礦。而自然環境中的紅棕色礫石，由於已離開水面，再加上長年的日曬，使得氧化鐵礦物脫水而轉變為赤鐵礦，但是礫石外圍由於仍可能受到河水噴濺以及雨水澆淋，使得外圍脫水轉變為赤鐵礦的情形沒有核心顯著。Cornell and Schwertmann（2003）指出，水合鐵礦在  $127^\circ\text{C}$  的溫度下，經由 1150 小時（約 48 天），可以脫

去約 50%的水。彩虹橋的紅褐色礫石僅由陽光曝曬脫水，反應溫度低於 127°C，其脫水產生赤鐵礦估計至少已持續數月甚至數年。而紅褐色礫石表面幾乎無銅和硫的成分，推測應是氧化作用造成的結果，使得硫氧化成硫酸根（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）且釋放出銅離子（Cu<sup>2+</sup>）溶於水中。

最後，我們將礫石由黑色演變為紅棕色的化學風化作用歸納如下：



這些紅棕色礫石過去曾經被認為是河川污染下被染色的結果（曾晴賢等，2003），在當時印染業排放污染可能為變色因素之一，但是目前經由我們的研究顯示這些紅色礫石應是化學風化作用中的氧化作用所造成，雖然污染物沒有直接染紅礫石，但是礫石呈現紅棕色之主要因素與河川嚴重優養化有密切關係。

## 柒、結論

- 一、南崁溪水具有低溶氧、高有機碳特性，使沉積物呈現還原狀態，形成墨黑色單硫鐵和充滿腐蛋味的硫化氫。
- 二、沉積物中的氧化鐵還原後，將多餘的鐵釋放至河水中，根據流量估算，每日有 527~1166 公斤的鐵自河流流失出海。
- 三、南崁溪水銅含量亦相當高，推測是由沿岸工廠所排放。由於重金屬易附著於單硫鐵，使得南崁溪沉積物可含有高達 0.4%的銅。
- 四、出海口乾潮線下的礫石表面沉澱出相當多黑色單硫鐵，使礫石呈現墨黑色，這些黑色礫石表面還有含量很高的銅。
- 五、黑色礫石若被拍打上潮間帶後便會逐漸氧化成水褐鐵礦或針鐵礦，最後受日光照射脫水而形成紅色赤鐵礦，原本沉澱在表面的銅便會被釋放進入水中。

## 捌、參考資料

水利署（2011）。讓我們看河去（縣市管河川）-- 南崁溪。取自：

<http://www.wra.gov.tw/ct.asp?xItem=14323&CtNode=4381>

林朝宗（1981）。五萬分之一台灣地質圖-林口。新北市：經濟部中央地質調查所。

陳文福（2005）。台灣的地下水。台灣：遠足文化。

曾晴賢、陳國璽、林偉彥、楊正雄（2003）南崁溪生態手冊。台北市：行政院環境保護署。

葉明吉（2006）。農業灌溉水質探討。資源與環境學術研討會，花蓮，47-54。

歐妙玲（2007）。水污費徵收及行政管制對河川污染改善之研究—以南崁溪為例。國立中央大學環境工程研究所碩士在職專班論文，未出版，中壢市。

- 環保署 (2011)。全國環境水質監測資訊網。取自：<http://wqshow.epa.gov.tw/>
- 謝偉琦 (2006)。台灣西南海域硫酸鹽還原作用與甲烷擴散之關係。國立台灣大學海洋研究所碩士論文，未出版，台北市。
- 龔佩怡 (2003)。以生物淋溶法溶出受污染河川底泥中各鍵結型態之重金屬。嘉南藥理科技大學環境工程衛生研究所碩士論文，未出版，台南市。
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (2003) **The iron oxides**, 2nd. WILEY-VCH GmbH and Co. KGaA, Germany.



## 【評語】 030509

優點：研究主題能關心周遭生活環境實際問題；分析透徹，具學術性，並能提出具體改善方法。

缺點：部分實驗分析方法與流程，超出國中學生程度，以致於學生難以親自參與操作。說明書第二頁化學反應式有誤。

建議：選擇符合自身程度之實驗研究方法。