

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

氧化還原電位對底泥孔隙水中化學物質濃度影響之潛勢
Effect of oxidation reduction potential on variation of chemicals concentration in sediment pore water

計畫編號：CNEV 92-32

執行期限：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

主持人：蔡利局 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

一、中文摘要

重金屬等底泥中物質自受污染底泥釋出到表面水體或被水中生物及底棲生物吸收代謝造成毒害，皆須透過孔隙水(pore water)做為中間傳輸介質。本研究計畫目的乃著重於探討底泥表面之水體，受季節雨量影響時，水中溶氧改變造成氧化還原電位(ORP)變化，此時對二仁溪不同深度底泥顆粒中重金屬等物質釋出到孔隙水中程度之影響。將探討之孔隙水中可能釋出物質包括硫酸根離子、磷酸根離子、硝酸根離子等將採用離子層析儀分析。鉛、鉻、銅、鋅、鎳離子等將採用石墨爐式原子吸收光譜儀分析，同時監測水體及孔隙水中之 DO、ORP、pH 值。預期實驗結果將有助於瞭解及推估重金屬在底泥顆粒及週遭孔隙水中的傳輸現象。對於建立國內底泥品質標準(Sediment Quality Criteria)，將有助益。

本計畫將以二仁溪底泥做為研究對象。採用新式之 Sediment core 採泥器(SOFIE)，採集未受干擾破壞合乎自然河川底泥物化特性之泥樣，帶回實驗室培養，改變表面水體之溶氧量後，偵測底泥中 ORP 等因子隨時間及深度之變化速度。本研究設備之特點為在不同深度泥層以特製 PES 孔隙水採樣測針，收集各種深度之孔隙水，減少受干擾之機會。分析由不同深度獲得之孔隙水中重金屬、陰離子、DO、pH、ORP 等濃度，並以多變數統計分析方法(相關性矩陣)探求 pH、ORP 和孔隙水中各項物質濃度、重金屬濃度之相關性。結果顯示孔隙水中 ORP 和溶氧量、pH 值、硫酸根、

磷酸根、及硝酸根成明顯正相關，相關係數分別為 0.76、0.96、0.96、0.6、及 0.86。孔隙水中 ORP 和 Cr、Cd、Zn、Cu、Ni 離子濃度成明顯負相關，相關係數分別為 -0.83、-0.86、-0.9、-0.79 及 -0.85。

關鍵詞：底泥、氧化還原電位、孔隙水、化學物質濃度。

Abstract

The pore water act as the transformation medium for the remediation of heavy metal ions, sulfate ion, phosphate ion, and nitrate ion from contaminated sediment to invertebrates living in the river water. The purpose of this study is to realize the variation of oxidation reduction potential (ORP) on the remobilized concentration of heavy metal ions in the pore water at the influences of rain season. The chemical speciation discussed in pore water included lead, chromium, copper, zinc, and nickel ions, which were determined with graphite atom absorption spectrophotometer. The study results will be useful for the prediction and assessment of transformation happened in the pore water in river sediment.

An modified Sediment or Fauna Incubation Experiment (SOFIE) was used to collected the Ell-ren river sediment which was not disturbed and preserved the natural quality of sediment in river. By the variation of dissolved oxygen concentration in surface water, the ORP will vary with sediment depth. For the reduction of interface,

Polyethersulfone (PES) was used as the probe to collect the pore water in different depth. The multivariate statistic method was used to realize the association of chemical speciation found in the pore water.

The correlation between ORP and concentrations of dissolved oxygen, pH, sulfate ion, phosphate ion and nitrate ion was positive significant ($r=0.76, 0.96, 0.96, 0.6$, and 0.86). The correlation between ORP and ions of Cr, Cd, Zn, Cu, and Ni found in pore water have negative significant correlation with coefficient $r = -0.83, -0.86, -0.9, -0.79$ and -0.85 .

Keywords: Sediment, Oxidation reduction potential, Pore water, Chemicals concentration.

二、緣由與目的

台灣地區四周環海，污染物絕大多數都經由河川注入海洋，因此河川底泥與受污染河水經長期接觸後，蓄積大量高濃度之污染物，包括無機及有機之污染物。近十餘年來，二仁溪流域受到電鍍、皮革、廢五金回收、染整及金屬表面處理等工業廢水、農牧及生活污水之注入，使得河中重金屬及有機物濃度特別高。受污染底泥中全部重金屬含量，並不會全部被水中生物(如微生物、無脊椎軟體動物、魚、蝦等)吸收。只有部分受污染底泥中重金屬會自顆粒表面或內部傳輸釋出到表面水體或被水中生物及底棲生物吸收代謝造成毒害，但皆須透過孔隙水(pore water)做為中間傳輸介質【1、2、3、4、5、6、7】。故孔隙水中重金屬含量將影響河口豐富生物相及近海生物對重金屬的吸收累積量，影響重金屬在食物鏈的分佈。

本研究計畫目的乃著重於探討重金屬在孔隙水中的濃度受到底泥中氧化還原電位、DO、pH、硫酸根離子、磷酸根離子、硝酸根離子等之影響，建立不同深度孔隙水中重金屬含量和化學物質濃度受

氧化還原電位影響之關係，此結果將有助於未來河川底質環境監測時，快速推估孔隙水中重金屬濃度。對於建立國內底泥品質標準(Sediment Quality Criteria)將有助益。

三、研究方法及步驟

(一) 試驗材料及設備：

在二仁溪下游於北岸三宮爺溪和二仁溪交會口選一採樣點。因在河川現場不易進行底泥長期之觀測及即時精密之化學及儀器分析，故採用修正之新式 Sediment core 採泥器(Sediment or Fauna Incubation Experiment, SOFIE)(8)，將底泥在物理結構、微生物及生物相不變之情況下，採集未受干擾破壞合乎自然河川底泥物化特性之泥樣，帶回實驗室培養觀測，找出河川水質中氧化還原電位變化對不同深度孔隙水中化學物質濃度之影響。整個培養槽高度 60 cm ，直徑 40 cm ，在槽之圓周上等距離鑽孔放入半透性直徑 1 mm ，長度 5 cm 之 polyethersulfone 塑膠管做為收集不同深度孔隙水之採樣管。採樣深度分別為底泥和表面水交界下 $2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30\text{ cm}$ 。採集之水量以足夠分析項目之最少量，減少對不同深度孔隙水中 ORP 及其他化學性質之干擾。採樣時間為每批次試驗達平衡後。加 4 滴濃硝酸降低 PH 值至 2.0 以下， 4°C 冰箱冷藏，利用石墨爐分析孔隙水中重金屬（鉛、鎳、銅、鉻及鋅）濃度；取出離心管中底泥經室溫空氣乾燥後磨粉，秤重進行逐步萃取步驟，分析底泥中各種鍵結型態重金屬含量。

(二) 實驗步驟及分析方法：

- 1、不同深度底泥之溶氧量以溶氧電極偵測。
- 2、不同深度孔隙水中 pH 以 pH 電極偵測。
- 3、不同深度孔隙水中 ORP 以 ORP 電極

偵測。

4、重金屬（鉛、鎳、銅、鉻及鋅）含量以火焰式及電熱式原子吸收光譜儀分析重金屬含量。

5、硫酸根離子、磷酸根離子、硝酸根離子以離子層析儀分析。

四、結果與討論

(一) 底泥孔隙水中 ORP 和溶氧量之變化
底泥和表面水交界面以上之河水，因為受到空氣中氧之自由交換作用使水中溶氧量維持在 4.5mg/L 到 6.0mg/L 間（圖 2），水中 ORP 可維持在 150 mV 以上（圖 1），隨著底泥深度之增加，底泥孔隙水中溶氧量漸次減少，河水和底泥交界面下 8 cm 處，孔隙水中溶氧量降至 0 mg/L ，水中 ORP 降至 -46 mV 。越往深處底泥孔隙水中 ORP 最低降至 -288 mV 。詳細變化如圖 1 和 2 所示。

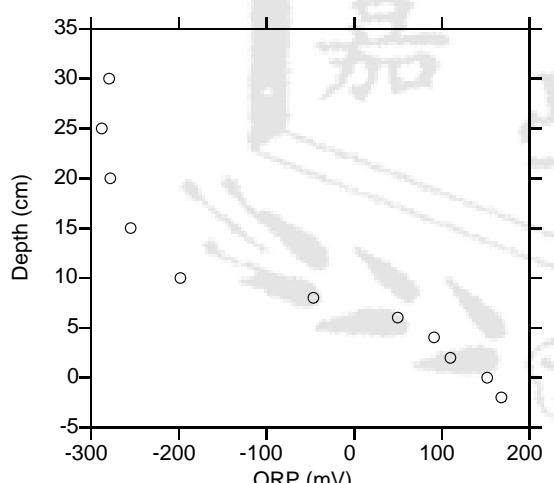


圖 1 不同深度底泥孔隙水中 ORP 之變化

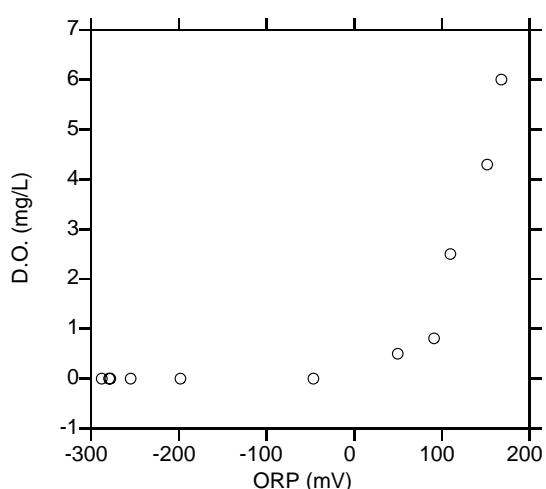


圖 2 底泥孔隙水中溶氧和 ORP 之關係

(二) 孔隙水中 pH 和 ORP 之關係

孔隙水中 ORP 越低溶氧量越小。於厭氧狀態下水中之硫酸鹽還原菌將會把孔隙水中之硫酸根還原成硫化氫，硫化氫中之硫離子將會和孔隙水中之重金屬離子氧化成金屬硫化物沉澱，此時將會釋出氫離子到水中使孔隙水之 pH 值降低。此預測符合圖 3 和圖 10 監測分析之結果。

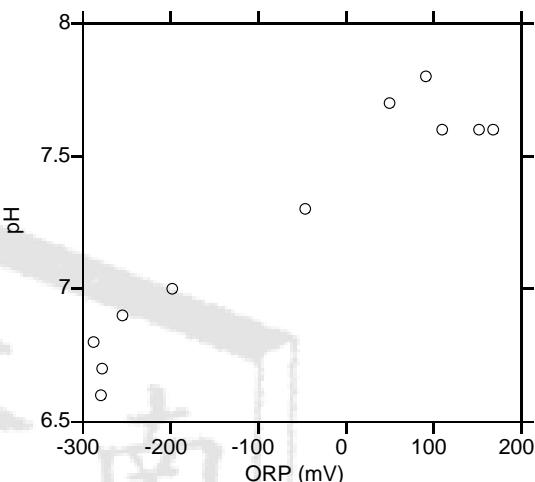


圖 3 底泥孔隙水中 pH 和 ORP 之關係

(三) 底泥孔隙水中重金屬離子濃度和 ORP 之關係

底泥孔隙水中重金屬離子濃度來自於底泥顆粒中重金屬濃度和孔隙水間之分佈平衡。故越深層之底泥因其顆粒中重金屬含量高，所以孔隙水中重金屬離子濃度亦高， Pb 、 Cu 及 Cd 離子濃度受 ORP 電位之影響並不明顯。但 Ni 、 Cr 、及 Zn 離子濃度則隨 ORP 電位降低而增加（如圖 4、5、6、7、8、及 9）。

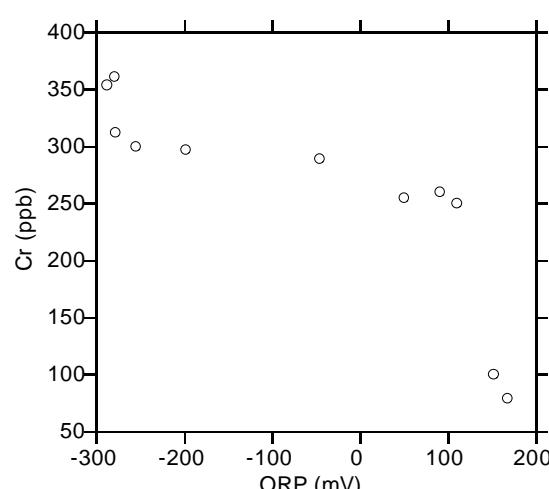


圖 4 底泥孔隙水中 Cr 濃度和 ORP 之關係

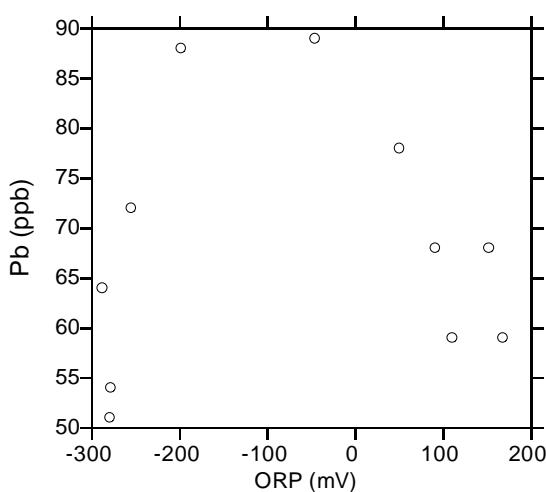


圖 5 底泥孔隙水中 Pb 濃度和 ORP 之關係

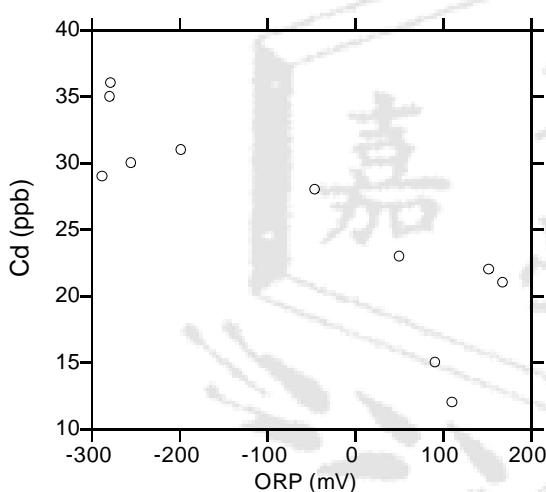


圖 6 底泥孔隙水中 Cd 濃度和 ORP 之關係

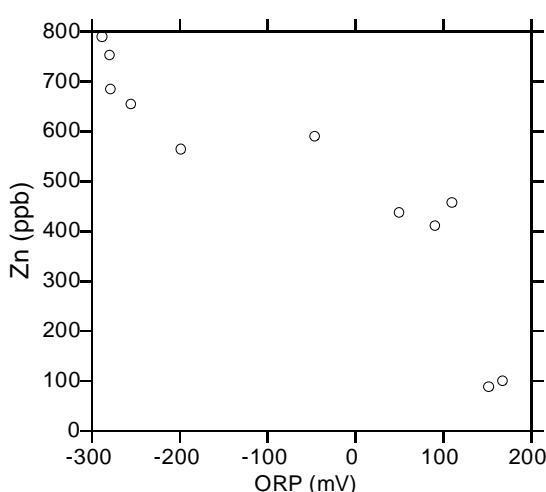


圖 7 底泥孔隙水中 Zn 濃度和 ORP 之關係

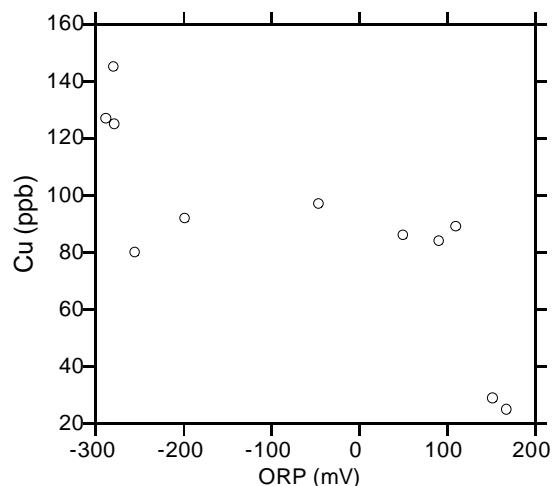


圖 8 底泥孔隙水中 Cu 濃度和 ORP 之關係

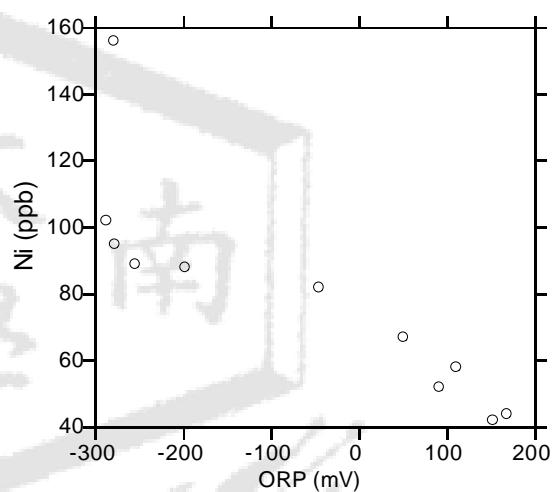


圖 9 底泥孔隙水中 Ni 濃度和 ORP 之關係

(四) 孔隙水中陰離子濃度和 ORP 之關係
由實驗分析得之，孔隙水中陰離子濃度（硫酸根、磷酸根、及硝酸根）和 ORP 值成正比關係。即 ORP 電位值高使水中溶氧量增加，有助於水中好氧性微生物之生長，促成水中硫、磷及氮元素之循環，容易生成硫酸根、磷酸根、及硝酸根離子（如圖 11、12、及 13）。

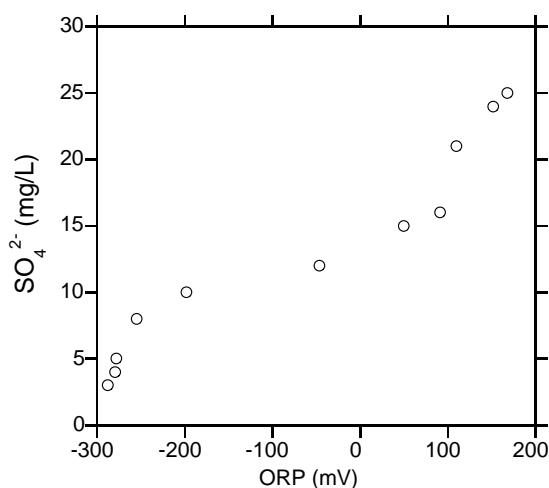


圖 10 底泥孔隙水中硫酸根濃度和 ORP 之關係

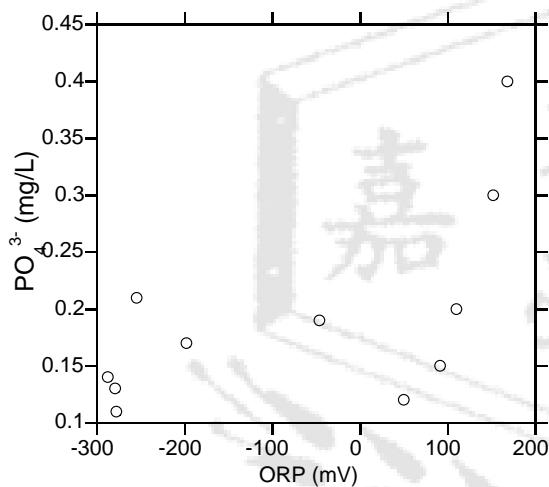


圖 11 底泥孔隙水中磷酸根濃度和 ORP 之關係

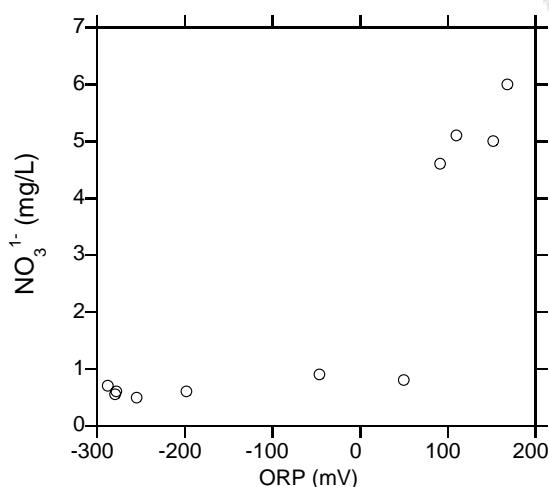


圖 12 底泥孔隙水中硝酸根濃度和 ORP 之關係

(五) 底泥孔隙水中 ORP、DO 及化學物質濃度間之相關性分析

本研究使用統計軟體進行針對底泥孔隙水中 ORP、DO 及化學物質濃度（如表一所示）間進行相關性分析，結果如表二所示，孔隙水中 ORP 和溶氧量、pH 值、硫酸根、磷酸根、及硝酸根成明顯正相關，相關係數分別為 0.76、0.96、0.96、0.6、及 0.86。孔隙水中 ORP 和 Cr、Cd、Zn、Cu、Ni 離子濃度成明顯負相關，相關係數分別為 -0.83、-0.86、-0.9、-0.79 及 -0.85。

五、計畫成果自評

孔隙水中重金屬濃度通常為 ppb 級濃度，採樣及分析不易。本計畫探討及建立孔隙水中重金屬離子濃度、pH、溶氧量與孔隙水中 ORP 變化之關係，將有助於未來河川底質環境監測時，只需測量分析 ORP 濃度，即可快速推估孔隙水中重金屬濃度。

六、參考文獻

- [1] Modak, D.P., K.P. Singh, H. Chandra and P.K. Ray, 1992, Mobile and Bound Forms of Trace Metals in Sediments of the Lower Ganges, *Wat. Res.*, Vol.26, No.11, pp.1541-1548.
- [2] Juan G.M. and A.M. Sosa, 1994, Trace Metals in Valencia Lake (Venezuela) Sediments, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol.67, pp.141-150.
- [3] Pardo R., E. Barrado, L. Perez and M. Vega, 1990, Determination and Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Pisuega River, *Wat. Res.*, Vol.24, No.3, pp.337-343.
- [4] Lee P. K., P. Baillif and J.C. Touray, Geochemical behaviour and relative mobility of metals (Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, Vol.32, No. 2, pp.142-152.
- [5] Boughriet A., B. Ouddane, J.C. Fischer, M. Wartel and G. Leman, Variability of Dissolved Mn and Zn in the Seine Estuary and Chemical Speciation of these Metals in Suspended Matter, *Wat. Res.*, Vol.26, No.10, pp.1359-1378.
- [6] Turner A. 1996, Trace-metal partitioning

in estuaries: importance of salinity and particle concentration, Marine Chem., Vol.54, pp. 27-39.

- [7] Simard R.R., C.R.D. Kimpe, and J. Zizka, 1992, Release of Potassium and Magnesium from Soil Fractions and its Kinetics, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.56, pp.1421-1428.
- [8] Vink J.P.M. 2002. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms. Environ. Sci. Technol. Vol. 36, pp5130-5138.



表一 不同深度底泥中化學物質濃度變化受 ORP 之影響

Sediment depth (cm)	ORP (mV)	D.O. (mg/L)	pH	Cr ppb	Pb ppb	Cd ppb	Zn ppb	Cu ppb	Ni ppb	SO_4^{2-} ppm	PO_4^{3-} ppm	NO_3^- ppm
-2	168	6	7.6	79	59	21	99	25	44	25	0.4	6
0	152	4.3	7.6	100	68	22	87	29	42	24	0.3	5
2	110	2.5	7.6	250	59	12	456	89	58	21	0.2	5.1
4	91	0.8	7.8	260	68	15	410	84	52	16	0.15	4.6
6	50	0.5	7.7	255	78	23	436	86	67	15	0.12	0.8
8	-46	0	7.3	289	89	28	589	97	82	12	0.19	0.9
10	-198	0	7	297	88	31	564	92	88	10	0.17	0.6
15	-255	0	6.9	300	72	30	654	80	89	8	0.21	0.5
20	-278	0	6.7	312	54	36	684	125	95	5	0.11	0.6
25	-288	0	6.8	354	64	29	789	127	102	3	0.14	0.7
30	-279	0	6.6	361	51	35	752	145	156	4	0.13	0.56

表二 不同深度底泥孔隙水中 ORP、DO 及化學物質濃度間之相關性分析

	ORP	D.O.	pH	Cr	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NO_3^-
ORP	1.00											
D.O.	0.76	1.00										
pH	0.96	0.57	1.00									
Cr	-0.83	-0.94	-0.69	1.00								
Pb	0.08	-0.28	0.24	0.03	1.00							
Cd	-0.86	-0.54	-0.89	0.54	-0.01	1.00						
Zn	-0.90	-0.89	-0.79	0.98	-0.03	0.63	1.00					
Cu	-0.79	-0.84	-0.71	0.95	-0.18	0.56	0.94	1.00				
Ni	-0.85	-0.67	-0.87	0.80	-0.23	0.77	0.83	0.85	1.00			
SO_4^{2-}	0.96	0.87	0.87	-0.92	0.04	-0.79	-0.95	-0.89	-0.86	1.00		
PO_4^{3-}	0.60	0.91	0.43	-0.88	-0.06	-0.37	-0.80	-0.87	-0.58	0.75	1.00	
NO_3^-	0.86	0.87	0.74	-0.81	-0.29	-0.81	-0.84	-0.73	-0.75	0.89	0.71	1.00