

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

重金屬在底泥顆粒和孔隙水間的分佈係數受環境因子的影響

Effect of environmental parameters on partition coefficient of heavy metals between pore water and sediment particles

計畫編號：CNEV 91-31

執行期限：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

主持人：蔡利局 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

為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，因此建立重金屬在底泥顆粒和孔隙水間的分佈係數 K_d (partition coefficient) 實有其必要性。另為瞭解及推估重金屬在底泥顆粒及週遭孔隙水間的傳輸現象受環境因子之影響，本研究以二仁溪受嚴重重金屬污染之底泥為例進行試驗。結果顯示，不同深度及不同採樣點獲得之底泥樣品，經分析計算後得到之分佈係數 K_d 值大小變化關係為銅 > 鎆 > 鉛 > 鎳 > 鋅。分佈平衡係數 k_D 愈小，代表重金屬愈易釋出，鋅及鎳比鉛及鉻更易於釋出到孔隙水中，而銅最不易釋出到孔隙水中。底泥顆粒中鐵氧化物含量和銅及鋅之分佈係數成正相關($r=0.61$ 及 0.50)。除與錳氧化物鍵結態之銅量外，銅之四種鍵結態量(易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與鐵氧化物鍵結態、及與有機物鍵結態)和分佈係數成明顯之正相關($r=0.73$ 、 0.57 、 0.62 及 0.66)。

關鍵詞：底泥、重金屬、分佈係數。

Abstract

To quickly analyze the concentration of heavy metals in pore water for routine measurement of sediment quality. It is necessary to establish the partition coefficient of heavy metals between sediment particles and pore water. Another focus of

this study is to realize and estimate the diffusion phenomena of heavy metals affected by the environmental parameters. For example, the contents of carbonates, iron-oxides, manganese-oxides, organic matter existed in sediment particles, and the concentration of heavy metals bound to five fractions. The results showed that the order of magnitude for partition coefficient of metals was Cu>Cr>Pb>Ni>Zn , in spite of the sediments were collected from different sites and depth. The lower the partition coefficient existed, the more easily the remobilization of heavy metals from sediment particles occurred. Zn and Ni were more easily to remobilize to the pore water than Pb and Cr. Cu was the most hard to remobilize to pore water in this study. The correlation between iron-oxides content and partition coefficient of Cu and Zn was positive significant ($r=0.61$ and 0.50). The concentration of Cu, found in phases of exchangeable, carbonates, Fe-oxides and organic matters have positive significant correlation with partition coefficient ($r=0.73$ 、 0.57 、 0.62 and 0.66).

Keywords: Sediment, Heavy Metal, Partition Coefficient.

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(一)重金屬在底泥顆粒和孔隙水間的分佈係數 K_d (partition coefficient)，建立底泥顆粒中重金屬含量及分佈係數值之關係，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；(二)可能影響重金屬在底泥顆粒和孔隙水間分佈係數大小的環境參數(parameter)因子，包括底泥有機物含量、鐵錳氧化物／氧氧化物含量、底泥顆粒中重金屬總量、各種鍵結型態金屬含量、碳酸鹽含量等。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間的傳輸現象。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：

在二仁溪下游南岸出海口附近選二個採樣點，於北岸三宮爺溪和二仁溪交會口選一採樣點。使用 sediment core sampler 採直徑 4.5 cm 底泥圓柱體試樣，帶回實驗室以塑膠刀片每隔 4cm 切割成一樣品，以

10,000rpm 離心 10 分鐘，用 0.45 μm 薄膜過濾器取得過濾液，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、底泥重金屬鍵結型態分析：以修正之逐步萃取方法【8】分析底泥五種鍵結型態(易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態、及與有機物鍵結態)之重金屬分布。

2、底泥顆粒中有機物量：以 Walkley-Black method 【9】測定顆粒中有機物含量。

3、底泥顆粒中碳酸鹽量：以 gravimetric method 【10】測定顆粒中碳酸鹽含量。

4、各重金屬含量：以火焰式及電熱式原子吸收光譜儀分析重金屬含量。

5、底泥顆粒中總可釋出重金屬總含量：易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態、及與有機物鍵結態重金屬含量之總和。

6、鐵、錳氧化物含量：由底泥中自各種鍵結型態釋出之鐵、錳總含量推求。由可交換態、碳酸鹽鍵結態及錳氧化物態中錳含量之總和推求錳氧化物含量；由可交換態、碳酸鹽鍵結態、錳氧化物態及鐵氧化物態中鐵含量總和推求鐵氧化物含量。

四、結果與討論

(一) 底泥基本特性資料

由表一所示，二仁溪不同採樣點及深度底泥中鐵氧化物含量變化在 6982-11581 mg/kg 間。錳氧化物含量變化在 109-247 mg/kg 間。碳酸鹽含量變化在 5.69-11.83 % 間。有機物含量變化在 0.93-2.75 % 間。總可釋出鉛含量變化範圍為 16.3-419.3 mg/kg，總可釋出銅含量變化範圍為

16.2-247.8 mg/kg，總可釋出鎳含量變化範圍為8.9-239.2 mg/kg，總可釋出鉻含量變化範圍為4.7-145.5 mg/kg，總可釋出鋅含量變化範圍為460.0-37.2 mg/kg，可見採得之樣品涵蓋到未受重金屬污染及受嚴重重金屬污染之底泥。計算得到之分佈係數將具有代表性。

(二) 總可釋出重金屬量影響底泥與孔隙水間之分佈係數 K_d

重金屬在底泥顆粒和孔隙水間的分佈係數 K_d (partition coefficient)，定義為每克底泥中某種重金屬總可釋出含量(g)/每mL孔隙水中某種重金屬含量(g)，分佈係數 K_d 之單位為 L/Kg。分佈係數越小，代表重金屬愈易自底泥顆粒釋出到孔隙水中，由表一結果顯示，鋅及鎳比鉛及鉻更易於釋出到孔隙水中，更易於被水中生物吸收進入食物鏈循環，另相對的銅離子最不易被釋出到孔隙水中。底泥顆粒中總可釋出重金屬量會影響孔隙水中重金屬濃度，由表一所示，不同深度及不同採樣點獲得之底泥樣品，經分析計算後得到之分佈係數 K_d 值大小變化關係皆為銅>鉻>鉛>鎳>鋅。銅、鉻之分佈係數與底泥中總可釋出銅及鉻含量成正相關($r=0.69$ 及 0.66) (表二)，即底泥中總可釋出銅及鉻含量增加百分比，大於孔隙水中銅及鉻含量增加幅度。另鉛、鋅之分佈係數與底泥中總可釋出鉛及鋅含量亦成正相關($r=0.045$ 及 0.54)如表二所示，

(三) 環境因子影響重金屬在底泥與孔隙水間之分佈係數 k_D

由表二所示，底泥顆粒中鐵氧化物含量和銅及鋅之分佈係數成正相關($r=0.61$ 及 0.50)。銅之分佈係數和錳氧化物成負相關($r=-0.47$)。底泥顆粒中碳酸鹽含量和銅、鎳及鉛之分佈係數成微負相關。底泥顆粒中有機物含量和銅及鉻之分佈係數成正相關，尤其是銅。

底泥顆粒中五種鍵結型態之重金屬(易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與錳氧化物鍵結態、與鐵氧化物鍵結態、及與有機物鍵結態)含量之相關性，以銅為例，除與錳氧化物鍵結態之銅量和分佈係數不明顯外，另四種鍵結態銅量(易交換態、與碳酸鹽鍵結

態、與鐵氧化物鍵結態、及與有機物鍵結態)和分佈係數成明顯之正相關($r=0.73$ 、 0.57 、 0.62 及 0.66) (表二)。此外與鐵氧化物鍵結之鉻量和分佈係數成明顯之正相關($r=0.86$)。存在與碳酸鹽鍵結態、與鐵氧化物鍵結態之鋅和分佈係數亦成明顯之正相關($r=0.72$ 及 0.62)。但存在五種鍵結態之鎳量和分佈係數無正相關。

表二 重金屬之分佈係數 K_d 與底泥環境因子之相關性係數分析

	Partition coefficient (K_d)				
	Pb	Ni	Cu	Cr	Zn
TEHM	0.45	-0.15	0.69	0.66	0.54
Fe-oxides	0.05	-0.30	0.61	0.36	0.50
Mn-oxides	-0.09	-0.34	-0.47	0.05	-0.11
Carbonates	-0.39	-0.38	-0.39	-0.13	0.00
O.M.	0.23	-0.19	0.67	0.51	0.37
Exchangeable	0.16	-0.12	0.73	-0.07	0.32
Bound to carbonates	0.42	-0.14	0.57	0.34	0.72
Bound to Mn-oxides	0.22	-0.12	0.15	0.36	0.38
Bound to Fe-oxides	0.35	-0.17	0.62	0.86	0.62
Bound to Organic matter	0.50	-0.17	0.66	0.37	0.36
n=18, P<0.05000					

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。本計畫探討及建立重金屬在底泥顆粒中含量及與孔隙水中重金屬濃度分佈之關係，將有助於未來河川底質環境監測時，只需測量分析高濃度之底泥顆粒中重金屬含量，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] Tessier A., P.G.C. Campbell and M. Bisson, 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation on Particulate Trace Metals, Analyt. Chem. Vol.51, No.7, pp.844-851.
- [9] Gerhardt A., 1993, Review of Impact of Heavy Metals on Stream Invertebrates with Special Emphasis on Acid Conditions, Water, Air and Soil Pollution, Vol.66, pp.289-314.
- [10] O'Donnell, J.R., Kaplan, B.M., and Allen, H.E. "Bioavailability of Trace Metals in Natural Waters", Aquatic Toxicology and Hazard Assessment : Seventh Symposium, ASTM STP 854, R.D. Cardwell, R. Purdy and R.C. Bahner, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985, pp.485-50

表一 二仁溪底泥基本特性資料

Sampling sites	Depth	partition coefficient (K_d)								
		Fe-oxides	Mn-oxides	CaCO_3	O. M.	Pb	Ni	Cu	Cr	Zn
	cm	mg/kg	mg/kg	%	%	L/Kg	L/Kg	L/Kg	L/Kg	L/Kg
PW1-A	2.00	11581.74	112.42	6.70	2.75	3419.09	909.74	121000.06	8968.74	981.61
PW1-B	6.00	9958.91	127.28	6.27	2.66	3438.93	589.38	88886.11	5884.78	922.48
PW1-C	10.00	9657.16	109.59	5.69	1.75	3854.90	1763.10	30638.92	5997.60	1123.66
PW1-D	14.00	6982.22	144.43	5.81	1.23	4174.96	1330.99	7468.46	3024.22	380.36
PW1-E	18.00	8477.70	144.85	7.27	1.45	5305.28	1503.58	88880.67	7723.48	1581.33
PW1-F	22.00	9524.69	130.33	9.11	1.36	2541.94	1586.04	21799.85	5929.74	608.82
PW1-G	26.00	9794.38	182.88	9.54	1.17	1091.17	664.21	3916.76	1413.71	351.16
PW1-H	30.00	9653.56	200.45	9.30	1.08	1783.23	1844.89	19684.20	2040.26	807.89
PW1-I	34.00	9442.04	247.61	7.70	1.46	4253.80	1731.08	1846.62	893.67	364.93
PW2-A	2.00	9344.62	208.36	9.40	1.63	3093.61	295.87	9816.23	5252.31	591.42
PW2-B	6.00	8871.00	221.37	10.17	1.38	2713.22	691.87	3694.94	1621.67	278.36
PW2-C	10.00	9205.76	236.96	11.83	1.44	999.13	1114.17	5972.11	2801.18	486.66
PW2-D	14.00	10180.82	259.98	7.89	1.82	6292.10	446.65	46126.81	18776.33	1312.49
PW3-A	2.00	11658.11	162.27	9.88	1.61	5821.91	411.45	89406.44	5831.41	2033.53
PW3-B	6.00	10599.34	230.49	8.36	1.26	2194.82	502.83	72204.99	3726.42	862.02
PW3-C	10.00	8849.26	228.62	11.76	1.33	1997.66	509.76	29116.25	3626.61	681.04
PW3-D	14.00	8377.88	224.36	10.61	0.93	5016.20	649.96	11750.33	1519.00	438.31
PW3-E	18.00	10060.43	239.39	11.33	1.89	3393.21	679.21	29996.18	14294.58	2163.56