

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

重金屬在底泥中各鍵結型態分佈受底泥顆粒大小的影響

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：90-EV-06

執行期間：90年1月1日至90年12月31日

計畫主持人：蔡利局

計畫參與人員：吳岱曉、龔佩宜

執行單位：環境工程衛生系

# 嘉南藥理學院九十學年度教師專題研究補助計劃報告

研究主題：重金屬在底泥中各鍵結型態分佈受底泥顆粒大小的影響

主持人：蔡利局 計劃編號：90-EV-06 執行期間：90/01/01- 90/12/31

執行單位：環境工程衛生系

## 摘要

河川底泥中重金屬(銅、鉻、鉛、鋅及鎳)之五種化學鍵結型態(可交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物態、有機物鍵結態及殘渣態)，受到底泥顆粒大小之影響。銅因主要鍵結在有機物態，少部分在殘渣態，受粒徑大小之影響較小。另四種金屬之五種化學鍵結型態受底泥顆粒大小之影響較明顯，底泥顆粒粒徑愈小，鉛、鉻、鎳及鋅在有機物鍵結態之含量百分比愈大；在碳酸鹽鍵結態之含量百分比愈小。底泥顆粒粒徑愈小，鉛、鉻及鎳在鐵錳氧化物鍵結態之含量百分比愈小，但鋅在鐵錳氧化物鍵結態之含量百分比愈大。底泥顆粒粒徑愈小，鉻在殘渣態之含量百分比愈小，但鉛、鋅及鎳在殘渣態之含量百分比則先降後升。

## 前言

底泥是受污染河域各種重金屬污染物的主要蓄積位置，重金屬在底泥中之含量分佈可分為可交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物態、有機物鍵結態及殘渣態(Suriya et al., 1995; Guo et al. 1997)。各種鍵結型態之重金屬可能受到環境改變而自底泥顆粒中釋出，如PH值、氯鹽、氧化還原電位等(Guo et al. 1997; Donahoe et al. 1998)，造成水體水質重金屬濃度增加，水體中生物蓄積高濃度重金屬，其中以可交換態重金屬最易釋出，次為碳酸鹽鍵結態，故為減少底泥中重金屬對水體生態造成毒性不良影響，河川底泥整治時首應針對底泥中可交換態及碳酸鹽鍵結態重金屬加以去除。不同種類底泥由各種比例之黏土、粉土及砂所組成，底泥最終處置時如能先進行粒徑分離，再針對容易釋出重金屬量比例較高的底泥顆粒，進行有害廢棄物處理，其餘底泥根據容易釋出重金屬含量多寡，採一般廢棄物處置，或用作路基、土壤改良劑，皆可節省可觀的最終處置費用。

本研究將自二仁溪下游採集受高度重金屬污染底泥，經淘洗法，將較小顆粒底泥分成 $125\text{--}32\mu\text{m}$ 、 $32\text{--}16\mu\text{m}$ 、 $16\text{--}5\mu\text{m}$ 及小於 $5\mu\text{m}$ 泥樣，將各種粒徑底泥顆粒經逐步萃取法(sequential extraction procedure)釋出各種鍵結型態重金屬，分析計算銅、鉻、鉛、鋅及鎳在五種鍵結型態中的分布百分比與底泥顆粒大小的相關性，瞭解易釋出重金屬量受底泥顆粒大小影響之程度，作為底泥最終處置規劃人員，決定最終處置方法的參考。

## 實驗材料與方法

### 一、底泥顆粒分離：

以淘洗裝置(elutriator apparatus)( Muller et al., 1977 & Follmer et al., 1973)分離出不同粒徑底泥；將自二仁溪採樣獲得之底泥以 elutriator apparatus 分成  $125\text{ }\mu\text{m}$ - $32\text{ }\mu\text{m}$ (D1)、 $31\text{ }\mu\text{m}$ - $16\text{ }\mu\text{m}$ (D2)、 $16\text{ }\mu\text{m}$ - $5\text{ }\mu\text{m}$ (D3)、及 $<5\text{ }\mu\text{m}$ 底泥(D4)，多餘水分於  $60^\circ\text{C}$  下蒸發去除。

二、各種鍵結型態重金屬之萃取：採用連續萃取步驟(Tessier et al., 1979; Nelson et al., 1989; Keller et al., 1994)，將不同粒徑顆粒底泥中重金屬，分成五種不同型態鍵結(可交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物鍵結態、有機物鍵結態及殘渣態)。詳細萃取步驟如下：

- 1、可交換態(F1)：取 3 克經  $60^\circ\text{C}$  空氣乾燥之不同粒徑顆粒底泥，加 20 mL 1M  $\text{MgCl}_2$  溶液，置入 PTFE 材質之離心管中，以硝酸溶液調整 PH 值至 7.0，搖混 30 分鐘後靜置 2 小時，離心取得上澄液，經  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  薄膜過濾液，以原子吸收光譜儀測量可交換態重金屬含量。
- 2、碳酸鹽鍵結態(F2)：離心管中殘留底泥再加入 20 mL 1M  $\text{NaOAc}$  (pH 5.0)，持續攪拌 5 小時後靜置 2 小時，離心取得上澄液，經  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  薄膜過濾液，以原子吸收光譜儀測量碳酸鹽鍵結態重金屬含量。
- 3、鐵錳氧化物鍵結態(F3)：離心管中殘留底泥再加入 20 mL 0.04M  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 25% (v/v)  $\text{HOAc}$ ，於  $96^\circ\text{C}$  下攪拌 6 小時，靜置冷卻至室溫，離心取得上澄液，經  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  薄膜過濾液，以原子吸收光譜儀測量鐵錳氧化物鍵結態重金屬含量。
- 4、有機物鍵結態(F4)：離心管中殘留底泥再加入 10 mL 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  及 5mL，0.1N  $\text{HNO}_3$ ，於  $85^\circ\text{C}$  下攪拌 5 小時，冷卻後再加入 15 mL 3.2M  $\text{NH}_4\text{Oac}$  in 20% (v/v)  $\text{HNO}_3$ ，於室溫下攪拌 30 分鐘，離心取得上澄液，經  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  薄膜過濾液，以原子吸收光譜儀測量有機物鍵結態重金屬含量。
- 5、殘渣態(F5)：離心管中殘留底泥再加入 30 mL 65% 濃硫酸及 6 mL 37 % 濃鹽酸，移入高壓微波消化瓶，在 400 W 功率下消化 5 min，離心取得上澄液，以原子吸收光譜儀測量殘渣態重金屬含量。

三、重金屬含量分析：首先需將底泥萃取液，於 10,000 rpm 下，離心 5 min 後之上澄液，先經  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  薄膜(polycarbonate membrane filter)過濾後(Ma et al. 1977)，再以原子吸收光譜儀(AAS)來測量各種重金屬含量。

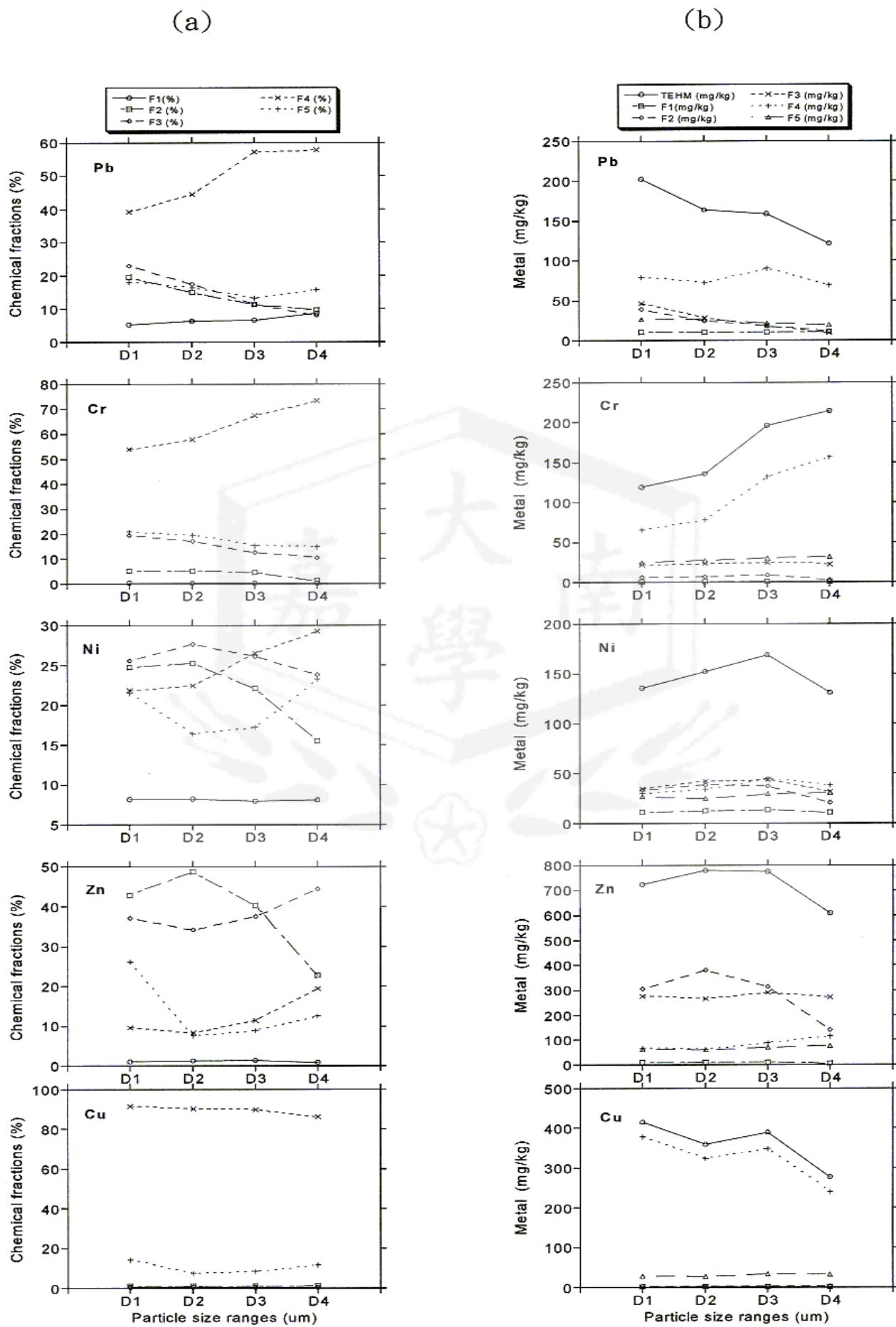
## 結果與討論

重金屬(銅、鉻、鉛、鋅及鎳)在五種不同型態鍵結(可交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物鍵結態、有機物鍵結態及殘渣態)之分布百分比，受河川底泥顆粒粒徑大小變化之影響可由圖一(a)顯示，底泥顆粒粒徑愈小，鉛、鉻、鎳及鋅在有機物鍵結態之含量百分比愈大，此表示有機物鍵結態重金屬是以有機物錯合物之型態吸附或吸收在底泥顆粒之表面，因此顆粒愈小之底泥顆粒提供愈大

之表面積，故愈小顆粒之底泥其單位泥重之有機物鍵結態重金屬含量愈高，如圖一(b) 鉛、鉻、鎳及鋅所示。雖然底泥中銅金屬絕大部份以有機物鍵結態存在，鍵結百分比約 90%，但反而是顆粒愈小，其有機物鍵結態含量及百分比愈小。底泥顆粒粒徑愈小，鉛、鉻、鎳及鋅在碳酸鹽鍵結態之含量百分比愈小，此可能因為碳酸鹽在較大底泥顆粒中含量較高，故鍵結較多之碳酸鹽鍵結態重金屬，銅在碳酸鹽鍵結態之含量變化則不明顯。底泥顆粒粒徑愈小，鉛、鉻及鎳在鐵錳氧化物鍵結態之含量百分比愈小，但鋅在鐵錳氧化物鍵結態之含量百分比愈大，銅在鐵錳氧化物鍵結態之含量變化則不明顯。底泥顆粒粒徑愈小，鉻在殘渣態之含量百分比愈小，但鉛、鋅及鎳在殘渣態之含量百分比則先降後升，銅在殘渣態之含量變化則不明顯。

#### 參考文獻

- Donahoe R. J. ; Liu C. 1998. Pore water geochemistry near the sediment-water interface of a zoned, freshwater wetland in the southeastern united states. *Environ. Geology*, 33(2/3), 143-153.
- Follmer L. R. Beavers A. H. , 1973. An elutriator method for particle-size analysis with quantitative silt fractionation. *J. Sedimentary Petrology*. 43(2), 544-549.
- Guo T. ; Delaune R. D. ; Patrick Jr. W. H. 1997. The influence od sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. International*, 23(3), 305-316.
- Keller C. and J. C. Vedy, 1994, Distribution of Copper and Cadmium Fractins in two Forest Soils. *J. Environ. Qual.* 23, 987-999.
- Ma L. Q. , Rao G. N. , 1997, Effects of phosphate Rock on Sequential Chemical Extraction of Lead in Contaminated Soils, *J. Environ Qual.* , Vol. 26, 788-794.
- Nelson B. , P. Lecomte, and A. Tessier, 1989, Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments, *Environ. Sci. technol.* , Vol. 23, pp. 1015-1020.
- Muller R. N. , Tisue G. T. , 1977. Preparative-scale size fractionation of soils and sediments and an application to studies of plutonium. *Geoche. Soil Sci.* 124, 191-198.
- Surija B. ; Bramica M. 1995. Distribution of Cd Pb Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *The Science of the total environment*, 170, 101-118.
- Tessier A. , P. G. C. Campbell and M. Bisson, 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation on Particulate Trace Metals, *Analyt.*



圖一、底泥顆粒粒徑變化影響五種鍵結型態重金屬之(a) 百分比(%)及(b) 含量 (mg/kg)。