

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

感潮河段中鹽度影響重金屬在固相與溶解相間之遷移

Effect of salinity on the migration of heavy metals among dissolved and solid phases in estuarine

計畫編號：NSC 90-2211-E-041-011

執行期限：90 年 8 月 1 日至 91 年 7 月 31 日

主持人：蔡利局 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

共同主持人：張錦松 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

何先聰 嘉南藥理科技大學工業安全衛生系

計畫參與人員：吳岱曉 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

鹽度對水中溶解態重金屬、懸浮固體物及底泥中重金屬分佈平衡之真正影響，乃感潮河段中複雜物理、化學及生物作用之共同效應，而此平衡係數將有助於建立各項水質模式，提高預估污染物在河口系統流佈的準確性。本研究於實驗室控制條件下，探討鹽度影響二仁溪感潮河段河水中游離態重金屬與存在河水中有機物及底泥中重金屬間之分佈係數(K_s^{Me} 、 K_{DOM}^{Me})，結果顯示，鹽度增加將會提升重金屬（銅、鉛）在水相環境中濃度，使分佈係數(K_s^{Me} 、 K_{DOM}^{Me})降低。

排入河中重金屬主要鍵結吸附在懸浮固體及底泥中，當隨著河水流經感潮河段時，懸浮固體物及底泥中各鍵結型態重金屬(易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與鐵錳氧化物鍵結態及與有機物鍵結態)和河水中溶解態重金屬間之分佈平衡，將受到河口中鹽度之影響。重金屬受鹽度增加影響之遷移，銅主要由易交換態釋出、次為鐵錳氧化物鍵結態。鉛主要由易交換態釋出、次為鐵錳氧化物及有機物鍵結態。當底泥流經鹽度漸增之河口水域，底泥顆粒釋出到水中之重金屬（銅、鉛）濃度隨鹽度增加而增加。鹽度影響五種鍵結型態重金屬與溶解態重金屬量之分佈平衡係數(k_D^{DSP})，底泥顆粒中鉛與水相間鉛濃度達濃度平衡時，鹽度愈大，分佈平衡係數 k_D^{DSP} 愈小。底泥中各種鍵結態金屬量是固

定值，改變鹽度後，分佈平衡係數 k_D^{DSP} 愈小，代表重金屬愈易釋出。

關鍵詞：鹽度、重金屬、分佈係數

Abstract

The true effects of salinity on the partition coefficient of heavy metals between free metals ion, suspended particulate and sediment particles are due to the complicated common impacts of physical, chemical and biological activities in the estuarine. This partition coefficient will be valuable for predict the distribution of heavy metals in the estuarine system and constructs a water quality model. At the condition of laboratory control, one of the aims in this study was to assess the partition coefficient (K_s^{Me} 、 K_{DOM}^{Me}) between free metal ions (Copper and Lead), dissolved organic matter in water phase and metals in sediment particles. The result reveals that the increase of salinity in water phase will induce the increase of heavy metal concentration (Cu, Pb) in water phase and the decrease of partition coefficient (K_s^{Me} 、 K_{DOM}^{Me}).

The heavy metal will be adsorbed and absorbed into suspended particulate and different size particles in sediment when it is transported by water flow in the river. Second aim of this study is to realize that salinity may affect the distribution of heavy metal between dissolved and five fractions of sediment particles which is a complex matrix of different phases (including exchangeable,

bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic matters and residual fractions). When sediment was mixed with water in different salinity, Cu was remobilized primarily from exchangeable phase, secondary from iron-manganese oxides phase. Pb was remobilized primarily from exchangeable phase, secondary from iron-manganese oxides and organic matters phases. Salinity affects the partition coefficient (k_D^{DSP}) of heavy metals between dissolved phase and five speciations of metals in sediment particle. The increase of salinity induces the decrease of k_D^{DSP} . The lower k_D^{DSP} means the easy release of heavy metals from solids to the water phase.

Keywords: Salinity, 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，重金屬流經感潮河段，在溶解相(游離態及與溶解態有機物結合)和固相(懸浮微粒及不同粒徑底泥)間之流佈，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。估計自河川傳送到海洋的溶解性微量重金屬總量，不能只藉由淡水水域中金屬觀測值推算，河口感潮段存在之複雜物理化學作用必須加予考慮【1】。為何需要關心水中溶解態重金屬？因水中生物對金屬吸收量可能正比於水中溶解態重金屬量。鹽度會影響重金屬和腐植酸(Humic acid)的鍵結能力，造成生物可利用性(Bioavailability)重金屬量受到影響，Cr、Zn、Cd和腐植酸鍵結能力和水中鹽度成反比，Cu和腐植酸鍵結能力隨鹽度增加，先降低然後漸漸增加【2】。以懸浮固體物或底泥中重金屬總量，來表達重金屬對水中生物的毒性效應並不恰當，如採用生物可利用性重金屬量(如可交換態加碳酸鹽鍵結量)來表達固體物中重金屬對水中生物的毒性效應將較佳，當河川夾帶富含重金屬的固體物流經感潮河段時，受到水中鹽度逐漸增加的影響(0-40ppt)，生物可利用性重金屬釋出量，可能會影響河口水體中生

物對重金屬的吸收量。水中無脊椎動物從食物及水體吸收微量重金屬(主要是 Cu、Zn 次要是 Cd)，吸收率除受甲殼類本身生理特性控制，亦受水中重金屬存在之物理化學特性影響，微量重金屬吸收率和水中鹽度變化有關【3, 4】。

由質量平衡觀點，重金屬不是存在於水相(溶解態)就是轉移至固相(懸浮固體物或底泥)中，水中溶解態重金屬可以氣複合物型態存在水體中，重金屬在固相中鍵結方式可分成五種型態，而鹽度對重金屬在溶解態及五種鍵結態間之分佈影響，為含重金屬污水流經河口，注入海洋時必須加以關心考慮。

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，使河中重金屬濃度特別高。排入河中重金屬主要鍵結吸附在懸浮固體及底泥中，當隨著河水流經感潮河段時，懸浮固體物及底泥中各鍵結型態重金屬(易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與鐵錳氧化物鍵結態及與有機物鍵結態)和河水中溶解態重金屬間之分佈平衡，可能受到河口水體中鹽度之影響。如鹽度會增加易交換態、與碳酸鹽鍵結態重金屬之移出量，將提高水中生物之金屬吸收率，提昇環境危害之風險。

三、研究方法及步驟

(一) 試驗材料：

1、人工海水配製：採【5】建議之組成份，加蒸餾水配製成各種鹽度(5, 10, 15, 20, 25, 30 及 35 ppt)之人工海水。

2、以篩分析裝置分離不同粒徑底泥：自未受海水鹽度影響之二仁溪流域主要河流採 0-5cm 深度之底泥，依河水流量，以不同比例體積混合(A)，藉助一系列不同孔徑之 polyethylene 或 nylon 篩網，加少量蒸餾水配合震動水洗方式，分離出各種粒徑範圍底泥，2mm-210 μ m (B)、210 μ m

m-125 μ m (C)、125 μ m-65 μ m (D)、及 <65 μ m)；於 60°C 下加熱蒸發去除底泥中水分。篩網在使用前，先以 10%稀硝酸沖洗數次後，再的去離子水浸泡。

3、以淘洗裝置(elutriator apparatus, 【6, 7】)分離出更細粒徑底泥：將經篩分析獲得之底泥(<65 μ m)，以 elutriator apparatus 再細分成 65 μ m-34 μ m (E)、34 μ m-16 μ m (F) 及 <16 μ m (G) 底泥，多餘水分於 60°C 下蒸發去除。經分離後各種粒徑底泥分別以 1500mg/L 銅或鉛溶液，以 1:2 比例(固液比)混合，經吸附、吸收一週後乾燥待分析。

(二) 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、與鐵錳氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及殘餘態)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、底泥顆粒中重金屬總含量：易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與鐵錳氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及殘餘態重金屬含量之總和。

(三) 實驗步驟：

1、取 250ml PE 塑膠瓶，分批次以 30ml 人工海水加 15 克不同粒徑已吸收銅或鉛重金屬之底泥，改變人工海水鹽度(5, 10, 15, 20, 25, 30 及 35 ppt)；於旋轉攪拌器混合五天，靜置三天，以離心機在 10,000 RPM 下，離心 10 分鐘，上澄液經 0.45 μ m cellulose acetate filter 過濾，測水中 TOC、鹽度、PH 及溶解態重金屬量。濾紙連同離心管中底泥進行五種鍵結型態重金屬分離萃取步驟，分析各鍵結態金屬含量。探討鹽度影響五種鍵結型態重金屬與溶解態重金屬量之分佈平衡係數 k_D^{DSP}

2、取市售平均顆粒粒徑 1.5 μ m 之高嶺土配製成儲備溶液(代表水中固相)，以市售

(Aldrich Chemical Co.)單寧酸(tannic acid)配製成水溶液作為溶解態有機物替代品 (200mg/L 及 2000mg/L)，配合不同鹽度、不同種類及濃度之重金屬，配製成各種批次試驗用水樣，求 K_s^{Me} (吸附在高嶺土上重金屬與水中溶解態重金屬之分佈係數)及 K_{DOM}^{Me} (游離態重金屬及與溶解態有機物結合重金屬間之分佈係數)。

四、結果與討論

(一) 底泥特性分析

表一 底泥物理化學特性

	CaCO ₃	OM	鐵氧化物	氧物
	%	%	%	mg/Kg
原始泥樣	3.01	0.64	0.50	463.3
>210 μ m	3.65	0.37	0.48	594.6
210~125 μ m	2.76	0.26	0.40	314.7
125~65 μ m	2.17	0.26	0.40	291.7
65~34 μ m	3.33	1.40	0.55	766.0
16~34 μ m	3.45	1.96	0.68	968.9
<16 μ m	2.74	2.25	0.67	957.8

由表一所示，底泥物理化學特性受到底泥顆粒粒徑之影響。底泥顆粒粒徑愈大，有機物含量愈高；碳酸鹽含量並不隨底泥顆粒粒徑呈正相關或負相關，而在 65-125 μ m 時含量最低 (2.17%)，鐵氧化物含量和底泥顆粒粒徑成反比，錳氧化物含量於粒徑 65-125 μ m 最低。

(二) 鹽度影響重金屬在固相與液相間之分佈平衡係數 k_D^{DSP}

分佈平衡係數 k_D^{DSP} 定義為每克某粒徑底泥中某鍵結態金屬含量 (g) / 每 mL 溶解態金屬含量 (g)，其中 D 代表五種鍵結態。當底泥流經鹽度漸增之河口水域，底泥顆粒釋出到水中的重金屬 (銅、鉛) 濃度隨鹽度增加而增加，如表二、三所示。

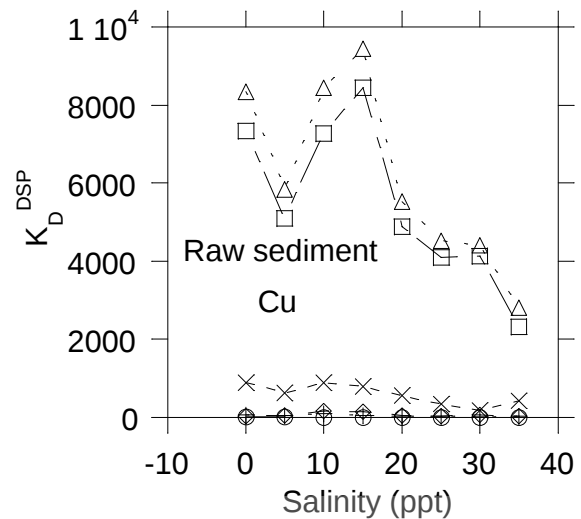
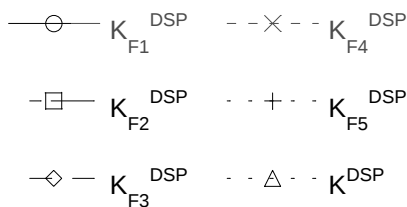
表二 不同粒徑底泥遇到各種鹽度時銅之溶出量 (mg/Kg)

粒徑			鹽度(ppt)					
微米	0.00	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00
混合泥樣	0.35	0.47	0.37	0.41	0.46	0.59	0.81	0.91
>210	0.69	0.84	0.88	0.94	1.16	1.22	1.32	1.46
210~125	0.52	0.58	0.54	0.98	1.28	1.44	1.53	1.98
125~65	0.23	0.24	0.25	0.61	0.54	0.16	1.69	0.57
65~34	0.14	0.67	0.71	1.45	1.30	0.44	1.16	0.99
16~34	0.03	0.54	0.49	0.63	0.59	0.30	1.50	0.92
<16	0.10	0.18	0.14	0.65	0.29	0.33	0.86	1.29

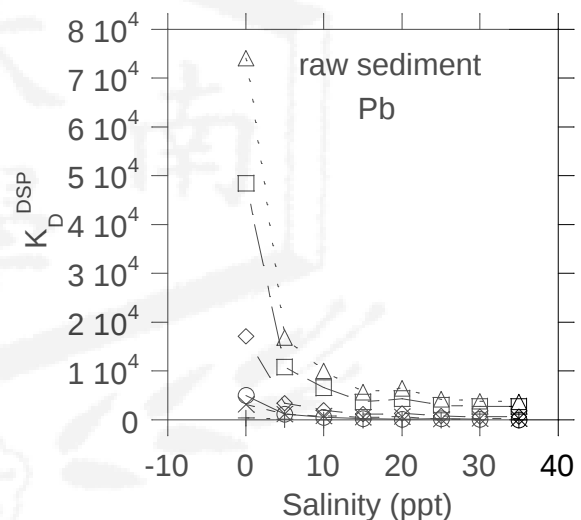
表三 不同粒徑底泥遇到各種鹽度時鉛之溶出量 (mg/Kg)

粒徑			鹽度(ppt)					
微米	0	5	10	15	20	25	30	35
混合泥樣	0.07	0.35	0.57	0.87	0.89	1.29	1.58	2.04
>210	0.10	0.48	0.54	0.60	0.93	2.39	1.51	1.67
210~125	0.38	0.62	0.59	0.59	0.87	1.55	1.67	2.33
125~65	0.13	0.58	0.67	0.94	1.38	1.62	1.74	2.27
65~34	0.07	0.34	0.51	0.57	0.76	1.55	1.15	1.53
16~34	0.05	0.23	0.32	0.86	0.65	0.84	1.21	1.50
<16	0.04	0.22	0.33	0.86	0.86	0.89	1.66	1.68

液相中重金屬與固相中重金屬（包括易交換態、與碳酸鹽鍵結態、與鐵錳氧化物鍵結態、與有機物鍵結態、殘餘態及總量）之分佈平衡係數 k_D^{DSP} （包括 k_{F1}^{DSP} 、 k_{F2}^{DSP} 、 k_{F3}^{DSP} 、 k_{F4}^{DSP} 、 k_{F5}^{DSP} 、 k^{DSP} ）受河水中鹽度之影響如圖一、二所示。底泥顆粒中鉛與水相間達濃度平衡時，鹽度愈大，分佈平衡係數 k_D^{DSP} 愈小。因各批次試驗中，底泥中各種鍵結態金屬量是固定值，改變鹽度後，分佈平衡係數 k_D^{DSP} 愈小代表重金屬愈易釋出。但銅在 15 及 20ppt 鹽度環境下反而不易釋出。



圖一、銅之各種分佈平衡係數 k_D^{DSP} 受水中鹽度之影響

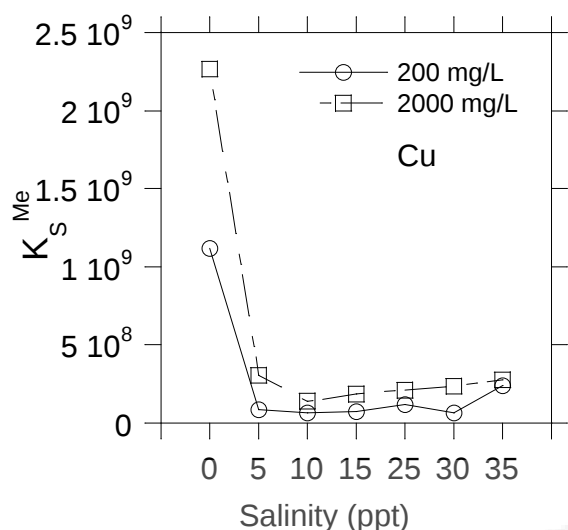


圖二、鉛之各種分佈平衡係數 k_D^{DSP} 受水中鹽度之影響

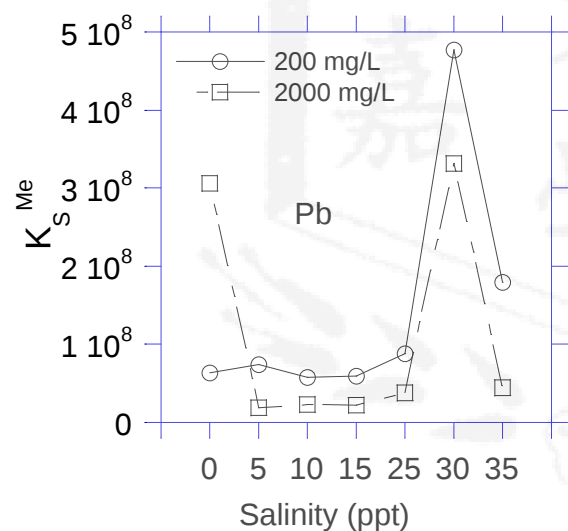
(三) 鹽度影響重金屬於游離態、有機物結合態及固體物上之分佈平衡

水中游離態、有機物結合態重金屬量和固體物中金屬量間之分佈平衡關係受鹽度之影響可以 K_s^{Me} 及 K_{DOM}^{Me} 表達，其中 $K_s^{Me} = (\text{每 g 高嶺土之重金屬量 g}) / (\text{每 ml 濾出液中游離態重金屬量 g})$ ， $K_{DOM}^{Me} = (\text{每 g 溶解性有機物吸附之重金屬量 g}) / (\text{每 ml 濾出液中游離態重金屬量 g})$ 。水中鹽度升高將提升水中游離態銅之濃度使 K_s^{Me} 減少，如圖三所示。類似地，含鉛固體物在遭遇各種鹽度海水時，一樣會增加水中之鉛濃度使 K_s^{Me} 降低，但 30ppt 鹽度水中鉛之游

離能力反而降低，如圖四所示。

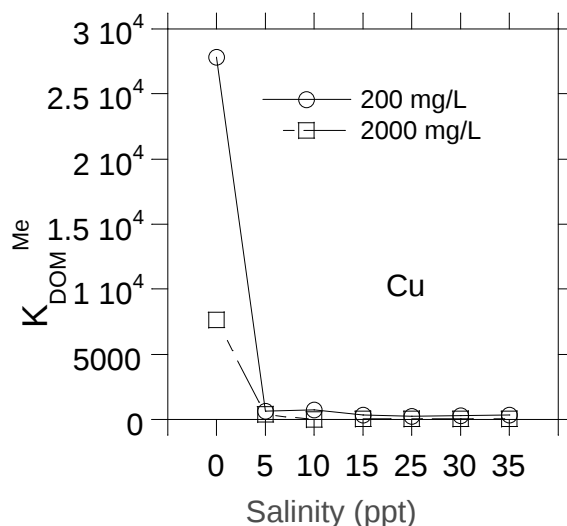


圖三、銅在水中游離態和固相間之分佈平衡（有機物濃度有兩種）

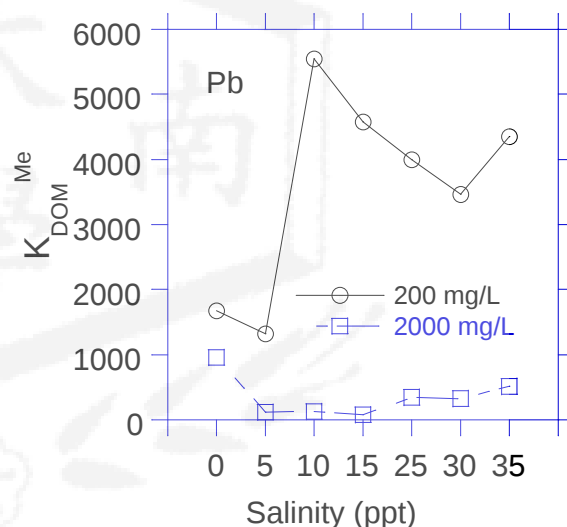


圖四、鉛在水中游離態和固相間之分佈平衡（有機物濃度有兩種）

重金屬在水中與有機物之結合受鹽度之影響示如圖五、六。水中鹽度增加，有機物結合之銅量減少，水中溶解性銅含量增加， K_{DOM}^{Me} 隨鹽度增加而減少（圖五），有機物含量愈高（2000mg/L） K_{DOM}^{Me} 愈低。相反地，鉛在有機物和游離態間之分佈平衡係數 K_{DOM}^{Me} ，於低有機物濃度時，隨鹽度增加而增加，於高有機物濃度時，隨鹽度增加而稍微增加。



圖五、銅在水中游離態和有機物間之分佈平衡（有機物濃度有兩種）



圖六、鉛在水中游離態和有機物間之分佈平衡（有機物濃度有兩種）

五、計畫成果自評

本計畫探討推導之含重金屬顆粒流經感潮河段時受到水中鹽度改變影響重金屬在液相和固相間之平衡係數值 K_s^{Me} 及 K_{DOM}^{Me} ，將有助於計算河川底泥中蓄積之重金屬在河口水域之釋出量，及其對河口生物之潛在毒性。

六、參考文獻

- [1] Chiffoleau J. F., Auger D., Chartier E.1999. Fluxes of selected trace metals from Seine estuarine to the eastern

- English Channel during the period August 1994 to July 1995, *Continental Shelf Res.*, 19, 2063-2082.
- [2] Lores E. M. & Pennock J. R., 1998. The effect of salinity on binding of Cd, Cr, Cu, and Zn to dissolved organic matter. *Chemosphere*, 37(5), 861-874.
- [3] Rainbow, P.S., 1997a. Trace metal accumulation in marine invertebrates: marine biology or marine chemistry. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 77, 195-210.
- [4] Rainbow, P.S., 1997b. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. *Estuar. Coastal Shelf Sci.* 44, 169-175.
- [5] Hsieh K.M., Lion L.W., Shuler M.L., 1985. Bioreactor for the study of defined interactions of toxic metals and biofilms. *Applied and Environ. Microbiology*. 50(5), 1155-1161.
- [6] Muller R.N., Tissue G.T., 1977. Preparative-scale size fractionation of soils and sediments and an application to studies of plutonium. *Geochim. Soil Sci.* 124, 191-198.
- [7] 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.
- [8] Tessier A., P.G.C. Campbell and M. Bisson, 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of 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'Donnel, 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.485-501.

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※
※
※ 感潮河段中鹽度影響重金屬在固相與溶解相間之遷移 ※
※
※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

執行期間： 90 年 8 月 1 日 至 91 年 7 月 31 日

計畫主持人：蔡利局
共同主持人：張錦松 何先聰
計畫參與人員：吳岱曉

☐赴國外出差或研習心得報告一份

☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

中 華 民 國 91 年 10 月 30 日