

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

底泥毒性測試方法之建立及應用於評估河川整治成效之研究(二)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2313-B-041-009-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

計畫主持人：李孫榮

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 92 年 11 月 3 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

底泥毒性測試方法之建立及應用於評估河川整治成效之研究(二)

Determination of Sediment Toxicity Test and its Application in Evaluating River Remediation (2)

計畫編號：NSC ----

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：李孫榮 嘉南藥理科技大學 環境工程與科學系
共同主持人：

一、中文摘要

對水體而言底泥是一潛在污染源，故以傳統水體水質指標的變異來評估河川污染的嚴重程度已明顯不足。以重金屬為例，目前國內研究底泥污染的方向大多以總濃度為主要重點，卻減少以生物毒性之角度探討各金屬物種分佈對於生物有效性之關係。由於底泥成分不似水相般均質(homogeneous)，其中常含有許多可與金屬鍵結與錯和之螯合劑，所形成之錯和物不見得具有生物有效性，相對於金屬自由離子對生物所造成之毒性，此類錯和物的產生將明顯降低底泥毒性。目前台灣多數河川污染嚴重，整治行動迫在眉睫，然整治過程中重金屬在底泥中之濃度降低並不意味毒性亦隨之降低。

本計畫係針對底泥與間隙水中重金屬之不同鍵結型態與生物毒性之關係，使用逐步萃取法進行底泥與間隙水中重金屬之不同鍵結型態檢測，得到底泥與間隙水中重金屬的型態與濃度，以評估 Microtox™ 與青魚將魚卵毒性試驗之適用性及其與重金屬之不同鍵結型態之關係。研究結果顯示，四種重金屬銅、鎳、鉛、鋅之最高濃度均發生於同一採樣點，鉛總濃度約 400ppm 為最高。銅主要以有機鍵結為主，鎳主要以鐵錳氧化物及碳酸鹽之鍵結為主，鉛在四種型態中均有分佈，惟與有機鍵結之比例較小，鋅以鐵錳氧化物及碳酸鹽之鍵結為主。Microtox™ 毒性試驗結果與重金屬濃度並無一密切之相關性，銅之碳酸鹽相應為造成 Microtox™ 毒性試驗誤差之主因之一。底泥重金屬濃度較高者之間隙水所造成之魚卵死亡率普遍較高。然而河川原水所進行魚卵死亡率試驗之結果並無類似之趨勢。

關鍵詞：底泥、毒性試驗、青魚將魚、物種分佈、Microtox™

Abstract

Since sediments are recognized as a potential source of toxic contaminants in the aquatic environment. The assessment of sediment contaminants must be predictive of pollutant transport and of potential biological effects. The speciation of a metal, rather than its total concentration, will be the key to evaluating its effect on the biota. The toxicity of a river can not be simply determined by traditional chemical basis technique. To establish biomonitoring system is necessary to control toxic substances releasing to a river. Since implementation of such legislation will be in near future in Taiwan, it is necessary to set up our own toxicity testing programs.

We had evaluated the goodness of the river remediation technologies proposed by researchers in the first-year project. This study is the second year of the 3-yrs project, according to the first year results the methodology had been applied to conduct the toxicity test for metals presented in sediment. The correlation between the toxicity and the concentrations of metal speciation had also been determined.

Keywords : Sediment, Toxicity test, Daphnia, Metal speciation, Microtox™

二、緣由與目的

河川中重金屬經由化學沈澱、吸附離子交換及化學錯合等反應沈積於河川底泥中，導致河川底泥貯存大量重金屬，底泥中之重金屬可能因環境因子的改變而經由脫附、溶出等反應釋出至水體，再度污染河川水質。因此，評估底泥中重金屬對底棲及水體中生物的危害性

便將是一重要議題。工業廢水或都市污水處理廠排放水中，通常含有許多化學物質，有些對水中生物具有突變性、致癌性、生殖毒性或其他慢毒性；而有些在高濃度時，則具有急毒性甚至造成生物死亡。這些有機污染物及重金屬等毒性物質一旦進入承受水體，即有可能蓄積於河川底部的沈積物(即底泥)，當底泥中的污染物濃度大時，即有產生毒害之虞。一般而言，河川污染的嚴重程度，可由河川水體水質標準來評估及判定。但若僅由水質的變異情形來評定河川整體的污染情況，仍嫌不足，因為河川底部的沈積物(即底泥)，長久以來蓄積來自河川水體之污染物，亦即扮演著污染物貯存庫(reservoir)的角色，而形成水體另一個潛在污染源。蓄積在底泥中之有機及無機性的污染物，藉由分佈平衡(partitioning equilibrium)現象而釋出至水體，一方面被水生底棲生物所吸收而造或毒害，甚至影響其生存；另一方面，也直接或間接的危害到使用該水體之人類。

若以生態之角度考量底泥中的污染，我們應著重於污染物對生物造成之影響，而不是泥中污染物之含量；因為，這些污染物是否會造成毒害與其含量並無直接關係。與危害性有關的應是生物可利用性(bioavailability)。若底泥中之污染物皆藏於底泥中而釋出甚少，則其危害性亦相對的微小。以毒性為考量的觀念已在歐美等先進國家中被接受及肯定。當然，污染物之生物利用性與許多因素有關。這些因素包括水文、底泥特性、污染物物種型態及其物化特性等、微生物作用、底棲生物活動等。以重金屬為例，因重金屬之環境宿命及對生物之影響乃取決於其存在之不同物種而定，故這些評估必須針對其物種分佈(chemical speciation)來作探討。然而，單是金屬之各種物種分佈並未能即時反應其對生物之有害影響，若物種分佈分析能輔以生物毒性試驗，則可更清楚了解個別金屬物種存在的潛在毒性。

現今對於河川檢測上仍多著重於傳統水質標準之變異，此標準則未能表示出河川底泥之毒性，而河川底泥中所吸附之重金屬毒性因無人重視未能去除，且與水中生物直接接觸，造成長久之影響。所以本研究之目的在於建立一套有效之短期慢毒性試驗方法，檢測底泥中之重金屬毒性，最終目的為建立重金屬物種與毒性之關係模式；因重金屬毒性受到其鍵結型態之不同而有所影響，所以，我們希望能探討出各種不同之重金屬鍵結型態與其毒性關係，建立重金屬物種與毒性影響程度之模式，以利往後為各界整治受污染之河川的成效建立一較為客觀可靠之評估依據。

三、研究設備與方法

1.底泥的採集

泥樣採集頻率及方法

於採樣地點以自製之 Sediment Core 採樣設備。當底泥深度 0~10cm 時，每一次刮取 2 公分深底泥成一樣本，10cm 以上深度底泥，每一次刮取 5cm 深底泥裝入採樣袋成一混合泥樣，採集後置於冰筒中冷藏帶回實驗室，一部分做底泥特性分析，其他則以 4°C 冷藏，留待生物毒性試驗之用。採樣與分析時間為 91 年 9 月至 92 年 6 月。

孔隙水

原始泥樣利用離心機於 11,000 rpm，離心 20 min 後再通過 0.2 μ m 薄膜得到孔隙水，馬上加入純硝酸 0.5 μ L / 5mL 孔隙水，放入冰箱中冷藏，水樣之使用應於 36 小時內完成。稀釋水則以實驗室中去氣之自來水取代，水樣及稀釋水皆須進行化學分析。離心處理過底泥依分析項目的需要，加以風乾或直接進行 AVS 分析。風乾後之泥樣先將硬塊搗碎，再以 2 mm 細篩去除粗顆粒 (dp>2 mm)，並均勻混合。

2.底泥重金屬鍵結型態分析

利用修正後之 Sequential Extraction Procedure (SEP)法(Tessier A. et al. 1979; Nelson et al. 1982; Keller, C. and Vedy J. C. 1994)進行底泥中重金屬之鍵結型態分析。

3.生物試驗

青魚將魚卵孵化率試驗:

將魚卵密封於含測試水之小樣本瓶進行試驗，直至試驗結束前皆無須將魚卵取出，整個測試時間約為兩星期。此試驗目的為觀察魚卵之孵化率是否會受到測試水之影響，於檢測期間，藉由觀察胚胎發育情形是否減緩或受改變，為毒性反應終點。

Microtox™試驗:

此法乃利用螢光細菌之發光強度為毒性反應之依據。若水中含毒性物質則會抑制細菌生長，使其發光強度相對減弱。

四、結果與討論

本研究進行底泥中四種重金屬銅、鎳、鉛、鋅等之鍵結型態分析，主要針對以下四種鍵結型態進行分析，分別為：

1. 與有機物鍵結者；
2. 與鐵錳氧化物鍵結者；
3. 與碳酸鹽鍵結者；
4. 易交換態。

圖 1 至圖 4 為各月份與各採樣點中重金屬濃度最高者。圖中顯示四種重金屬之最高濃度

均發生於同一採樣點，銅濃度最高者為 92 年 3 月，總濃度約為 64ppm，鎳濃度最高者為 92 年 2 月，總濃度約為 16ppm，鉛濃度最高者為 91 年 10 月，總濃度約為 400ppm，鋅濃度最高者為 92 年 2 月，總濃度約為 227ppm，顯示該點重金屬污染嚴重，且其中以鉛污染尤甚。在鍵結型態方面，銅在四種型態中均有分佈，在銅濃度較高之採樣點中，主要以有機鍵結為主。鎳之鍵結型態主要為鐵錳氧化物、碳酸鹽與易交換態，在鎳濃度較高之採樣點中，主要以鐵錳氧化物及碳酸鹽之鍵結為主。鉛在四種型態中均有分佈，惟與有機鍵結之比例較小。鋅之鍵結型態主要為鐵錳氧化物及碳酸鹽，在鋅濃度較高之採樣點中，亦以鐵錳氧化物及碳酸鹽之鍵結為主。

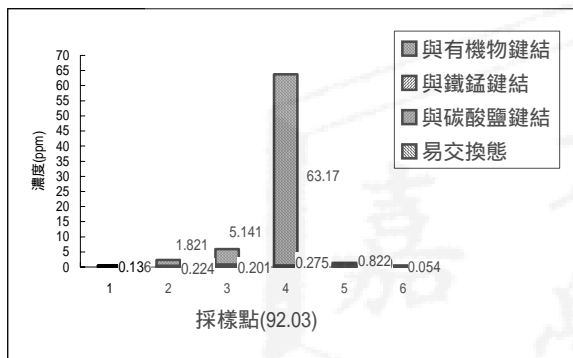


圖 1 Cu 濃度最高者

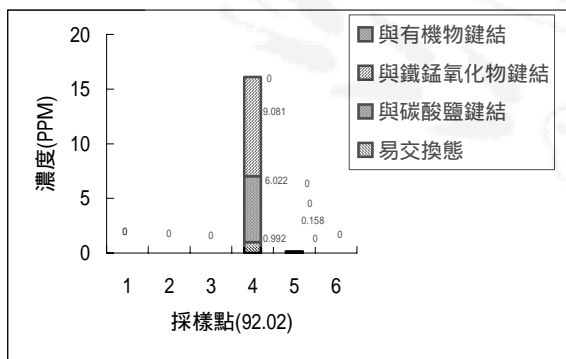


圖 2 Ni 濃度最高者

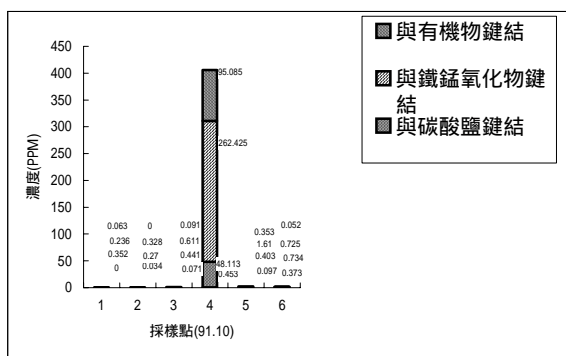


圖 3 Pb 濃度最高者

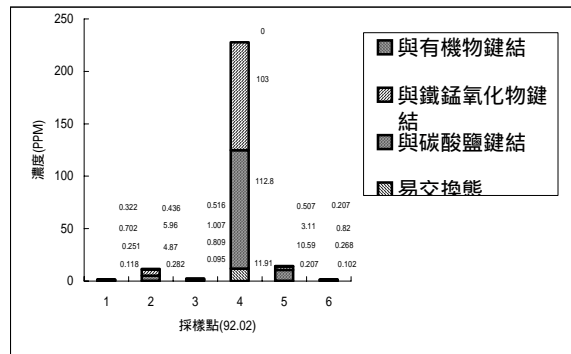


圖 4 Zn 濃度最高者

各採樣點樣本經 Microtox™ 試驗測試，代表性闡述如下結果如下：

中路橋：(上游第一點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗所呈現 5 分鐘的急毒性 EC50 >100% (代表不具急毒性)，此區底泥樣本，經 Microtox™ 內建統計軟體所求得 15 分鐘最高濃度為 27.07%。

二層行橋：(上游第二點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗所呈現在 5 分鐘的最高濃度 15.21%，15 分鐘最高濃度 24.29%，但數據經統計驗證無法求得 EC50。

廢五金區：(中游第三點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗所呈現 5 分鐘的急毒性 EC50 為 67.21%，此區底泥樣本，經 Microtox™ 內建統計軟體所求得 15 分鐘最高濃度 5.495%。

永寧橋：(中游第四點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗其 5 分鐘和 15 分鐘之濃度 EC50 無法求得。

南楚橋：(下游第五點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗所呈現在 5 分鐘的最高濃度 25.82%，15 分鐘最高濃度 37.69%，但數據經統計驗證無法求得 EC50。

二仁溪出海口：(下游第六點)，孔隙水經過 Microtox™ 試驗所呈現在 5 分鐘的濃度無法求得 EC50，而 15 分鐘最高濃度 7.414%，但數據經統計驗證無法求得 EC50。

研究結果顯示，Microtox™ 毒性試驗結果與重金屬濃度並無一密切之相關性，吾人於部分 Microtox™ 毒性試驗過程中發現底泥間隙水呈現著促進螢光的趨勢，相關文獻指出，銅之碳酸鹽相可促進 Microtox™ 毒性試驗過程中螢光偵測值的增加，造成實驗結果無法顯示底泥間隙水真正之毒性特徵。本研究結果發現，銅在四種型態中均有分佈，且主要以有機鍵結為主，但其與碳酸鹽之鍵結亦有相當之比例(見圖 5 所示)，顯見銅之碳酸鹽相應為造成 Microtox™ 毒性試驗誤差之主因之一。

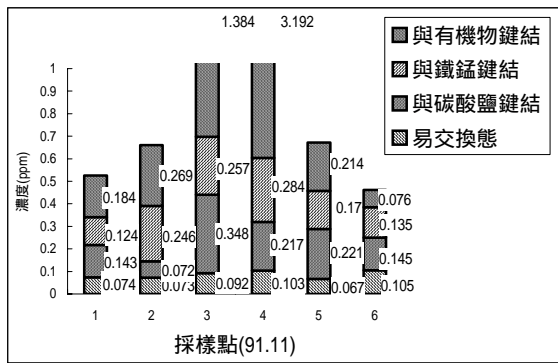


圖 5 Cu 在底泥中之物種分布濃度

就底泥毒性測試方面，圖 6 為間隙水與原水魚卵死亡率試驗結果，就間隙水魚卵死亡率試驗而言，上游與下游底泥間隙水所造成之魚卵死亡率雖各有高低，但在永寧橋段底泥之間隙水所造成之魚卵死亡率普遍較高，如前所述，底泥重金屬濃度較高者亦發生在相同之採樣點，顯示二者有其相關性存在。然而以河川原水所進行魚卵死亡率試驗之結果並無類似之趨勢。因底泥長年累積於河川底部，不若河川之水體般易受外在因素改變，其所產生之生物毒性性質亦可能與表面水體不盡相同。

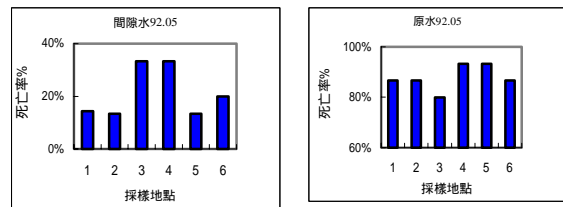


圖 6 間隙水與原水魚卵死亡率

五、參考文獻

1. Czupyan, G., and R. D. Levy, "In Situ Immobilization of Heavy Metal- Contaminated Soil: Section II", Noyes Data Corp., pp. 26-28, Park Ridge, NJ (1989).
2. Samanidou, V., and K. Fytianos, "Mobilization of Heavy Metal from River Sediments of Northern Greece by Complexing Agents", Water, Air, and Soil Pollution, 52, pp. 217-225 (1990).
3. Wang, F., and J. Chen, "Relation of Sediment Characteristics to Trace Metal Concentrations: a statistical study", Water Research, 34, 694-698 (2000).
4. Tessier, A., P. C., Campbell, and M., Bisson, "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals", Analytical Chemistry, 51, pp. 544-851 (1979).
5. Van Ryssens, R., Leemakers, M. and Baeyens, W. "The mobilisation potential of trace metals in aquatic sediments as a tool for sediment quality classification", Environmental Science & Policy, 2, PP. 77-86. (1999)
6. MacDonald, D. D., Carr, R. S., Calder, F. D. and Long, E. R. "Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters ", Ecotoxicology, 5, PP. 253-283. (1996).
7. Pedersen, F., Bjørnstad, E., Andersen, H. V., Kjølholt, J. and Poll, C. Water Science and Technology, 37(6-7), PP. 233-240. (1998).
8. Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A. R., Hamacher, C. and Scotto, S. "A five-year study on the heavy metal pollution of guanabara bay sediments (Rio De Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation", Water Research, 31(12), PP. 3017-3028. (1997).
9. Lau, S. S. S. and Chu, L. M. "Contaminant release from sediments in a coastal wetland", Water Research, 33(4), PP. 909-918. (1999).

