

重金屬在污染性底泥中各鍵結型態之分佈 及其化學可利用性

Distribution and chemical availability of heavy metals among binding fractions of contaminated river sediments

計畫編號：NSC-87-2211-E-041-009

執行期間：86年8月1日至87年7月31日

主持人：何先聰 嘉南藥理學院工業安全衛生系

協同研究人員：余光昌 張錦松 蔡利局

嘉南藥理學院環境工程衛生系

微縮送小組

一中文摘要

北港溪、朴子溪及急水溪下游河段為雲嘉地區受污染較嚴重的河川。本研究針對採樣自三條河川不同深度泥樣，利用連續萃取法(Sequential extraction procedure)進行分析，推求鎳(Ni)、鉻(Cr)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鈷(Co)及鉛(Pb)，在各深度泥樣中與五種鍵結型態(可交換態、碳酸鹽鍵結態、錳氧化物鍵結態、鐵氧化物鍵結態及有機物鍵結態)的分佈。了解重金屬在泥樣中鍵結量與泥值原始化學組成份之相關性及蓄積的時空變化。存在五種鍵結型態的重金屬總量稱為總可萃取量(TEHMs)。另針對北港溪、朴子溪混合底泥重金屬進行化學可利用性(Chemical availability)試驗，了解重金屬在河川底泥中受主要環境因子-氧化還原電位(ORP)影響而被釋出或轉換化學鍵結型態的程度。

結果顯示，各種重金屬在三條河川泥樣之五種鍵結型態分佈皆非常相似。Zn 主要和有機物、鐵氧化物及碳酸鹽鍵結，隨著底泥中 Zn 污染量增加，與碳酸鹽鍵結百分比增加。80% 的 TEHMCu 和有機物鍵結。Co 在底泥中含量最低 (8.2mg/kg) 濃度也沒有隨著底泥沉積時間而變化，表示流域中沒有 Co 污染源。Cr 與有機物及與鐵氧化物鍵結量約佔總可萃取重金屬量的 95%。Ni 主要和有機物鍵結(約 52-68%)，次為與鐵氧化物與碳酸鹽鍵結。將底泥 pH 固定 (pH7.0)，改變底泥 ORP 值 (-288, +316mV)，Cu、Ni、Co、Pb、Zn 之總可萃取重金屬量變化不大，在各種鍵結態間也沒有明顯互相轉移的現象。

關鍵詞：底泥、氧化還原電位、連續萃取法、重金屬

Abstract

Lower sections of Paikang, Potzu, and Chishui rivers, locate in area of Yunliu and Chiayi, have been heavily polluted. This study aims to investigate the binding fractions of Nickel (Ni), Chromium (Cr), Copper (Cu), Zinc (Zn), Cobalt (Co), and Lead (Pb) in different sediment depth of the three rivers. The binding fractions include exchangeable, bound to carbonates, bound to Mn oxides, bound to Fe oxides and bound to organic matters. The sum of heavy metals exist in five binding fractions defines as TEHMs. Sequential extraction procedure (SEP) was used to study both binding and transformation behaviors of heavy metals in sediments. Results show that the percentages of heavy metals in five binding fractions were similar in sediments of three rivers. Zn was primarily bound to organic matters, Fe oxides, and Carbonates. The percentage of Zn bound to carbonates increased with TEHMZn in the sediment. 80% of TEHMCu was bound to organic matters. The content of Co was lowest (8.2mg/kg) in the sediment and didn't change with the sediment depth. This meant that no Co pollution sources existed in the basin. The percentage of Cr bound to organic and Fe

oxides fractions was about 95% of TEHMCr. The batch chemical availability tests of heavy metals under different ORP values were carried out for contaminated sediments of Potzu and Peikang rivers. Those showed that the increase of ORP did not significantly change the binding fractions of heavy metals (Ni, Cu, Zn, Co and Pb) in river sediments when ORP increased from -288mV to 275 mV at Potzu river sediments or from 3mV to 316 mV at Peikang river sediments.

二緣由及目的

各種重金屬在不同水體底泥中各鍵結態之含量各不相同，如 Modak D. P. [1]針對印度 Ganges 河下游河段底泥之鍵結型態分析發現，Ganges 河底泥中 Cd、Cu 主要與有機質鍵結，Zn 主要與碳酸鹽鍵結。Juan G. M. et al. [2]作委內瑞拉 Valencia 湖之底泥分析，指出 Valencia 湖中底泥重金屬主要為不易釋出之殘渣態，顯示其重金屬污染輕微。Pardo R. et al. [3]研究西班牙 Pisuerga 河底泥，發現此河底泥中各種重金屬主要係與有機物鍵結，此與 Camano W. et al. [4]研究德國漢堡港底泥之重金屬鍵結態分佈相類似。Boughriet A. et al. [5]也發現賽納河中懸浮物所含重金屬中，Zn 主要以碳酸鹽鍵結態最多，Fe/Mn 氧化物鍵結態其次。

本研究計畫的目乃延續前幾年對二仁溪底泥重金屬的各鍵結型態釋出之研究，及去年度對二仁溪、鹽水溪及曾文溪汙染底泥各深度泥層重金屬之鍵結情形，及其化學可利用性研究之經驗，探討不同 ORP 值下，北港溪、朴子溪及急水溪受重金屬汙染底泥之化學可利用性。

三研究方法

(一) 泥樣採集及前處理

以 Ekman-Birge 採泥器採取北港溪、朴子溪及急水溪下游污染河段，0-10 cm 深度混合泥樣供化學利用性試驗用。另以 Sediment core 採樣器(Wildco Corp., U.S.A.)，在每條河川各選 6 個採樣站供不同深度泥樣中重金屬鍵結型態分析之用，無論是混合泥樣或 Sediment core 皆以冰盒冷藏攜回實驗室處理。混合泥樣在室內風乾後，先將硬塊搗碎，再

以 2 mm 細篩去除粗顆粒，待其結成硬塊再由 PE 採樣管中推擠出，依 0-10 cm 部份切成五塊(每塊 2 cm)，10 cm 以上每 5 cm 切成一塊，各塊待解凍後再進行風乾，風乾後始進行泥質之物化特性分析。

(二) pH 及 ORP 控制下底泥化學可利用性試驗

取 200 克乾泥放入反應槽中再加入 2L 之各採樣點之表面水(Surface water)，使泥水比例為 1:10。放入 pH 及 ORP 電極，並裝上 N₂ 及氧氣管線及攪拌設備。試驗控溫在室溫(22-25°C)間。泥水溶液之 pH 值以 1N 之 NaOH 及 1N 之 HNO₃ 配製。泥水溶液中之 ORP 以氧氣及不含氧之氮氣調整成各種不同值。出氣管線需浸入酸性過錳酸鉀溶液中以防止氧氣再進入槽中。每隔數天自反應槽中取出 30 mL 底泥和水的均勻混合液，離心獲得上澄液，底泥則進行 SEP 分析試驗，了解泥樣中金屬鍵結分佈改變情形。整個試驗設備係參照 Gambrell R. P. et al. [6] 之設計。

(三) 底泥中不同鍵結型態重金屬的連續萃取法

本人修正 Tessier A. et al. (1979)[7] 及 Nelson et al. (1982)[8] 的萃取法，進行底泥中重金屬鎳、鉻、銅、鋅、鈷及鉛之鍵結型態分析。

四結果與討論

(一) 總可萃取重金屬量和泥深的關係

北港溪、朴子溪及急水溪不同深度底泥中，鎳、鉻、銅、鋅、鈷及鉛的總可萃取重金屬量，隨底泥深度增加而降低，既愈深底泥所含重金屬量越少，由此推論三條河川中之重金屬污染是越來越嚴重。三條河川中以朴子溪重金屬含量較高，但比起二仁溪及鹽水溪的重金屬污染量約只達六分之一，屬輕度重金屬污染流域。北港溪相似於急水溪，不同深度底泥中總可萃取重金屬量大小順序為：鋅>鉛>銅>鉻>鎳>鈷，且鋅的污染量(80mg/kg)約為所測得最低值的 3 倍，其餘重金屬量約為所測得最低值的 0.5-1 倍(如圖 1)。但朴子溪底泥中鋅污染量(170mg/kg)高於北港溪及急水溪含量，約為所測得最低值的 5 倍，鉻污染量(53mg/kg)約為所測得最低值的 3 倍(如圖 2)，推論朴子溪流域中有鋅、鉻的污染源。因底泥採樣深度達 40 cm，故可認定所測得最低值接近底泥中重金屬背景值。

(二) 重金屬在五種鍵結型態間的分佈

北港溪、朴子溪及急水溪每條河川不同深度底泥中鎳、鉻、銅、鋅、鈷及鉛與可交換態、碳酸鹽鍵結態、錳氧化物鍵結態、鐵氧化物鍵結態及有機物鍵結態鍵結情形如下：

1. 鎳 朴子溪不同深度底泥中 Ni 的濃度範圍 10-23mg/kg；Ni 主要和有機物鍵結(約 52-68%)，次為與鐵氧化物鍵結(約 19-28%)，再次為與碳酸鹽鍵結(約 9-14%)(圖 3a)。北港溪及急水溪底泥中 Ni 的分配百分比相同。
2. 鉻 朴子溪底泥中 Cr(約 15-52mg/kg)，主要和有機物及與鐵氧化物鍵結合計約 95%(圖

- 3b)。北港溪及急水溪底泥中 Cr 的分配百分比相同。
3. 銅 朴子溪底泥中 Cu 濃度範圍 8-25 mg/kg，主要和有機物鍵結(約 80%)與碳酸鹽鍵結量(約 10%)(圖 3c)。北港溪及急水溪底泥中和有機物鍵結的 Cu，也是約佔 80%的總可萃取 Cu 量。
4. 鋅 朴子溪底泥 Zn 含量約 58mg/kg 時，主要分佈在有機物鍵結量(約佔 46%)，與鐵氧化物鍵結量約 26%，與碳酸鹽鍵結量(約 22%)。隨著底泥中 Zn 污染量增加至 105mg/kg 時，碳酸鹽鍵結量增加，但有機物與鐵氧化物鍵結量反而降低(圖 3d)，顯示河水中加進 Zn 污染物，優先和碳酸鹽鍵結，此種現象同樣出現在北港溪及急水溪不同深度底泥中。
5. 鈷 朴子溪泥樣中 Co 與其它金屬相比，污染量最低(8.2mg/kg)。濃度也沒有隨著底泥沉積時間而變化。與有機物鍵結量約 47% 與鐵氧化物鍵結量約 25% 與碳酸鹽鍵結量約 13% (圖 3e)。北港溪及急水溪底泥中 Co 存在相同的百分比
6. 鉛 朴子溪不同深度底泥中 Pb 濃度範 15-31 mg/kg。Pb 主要與有機物鍵結所佔百分比從 54-74%，和總可萃取 Pb 量成正比。次為與鐵氧化物及與碳酸鹽鍵結，其所佔百分比和總可萃取 Pb 量成反比(圖 3f)。Pb 在北港溪及急水溪底泥中存在相同情況。
- (三) 氧化還原電位(ORP)對底泥化學可利用性的影響
將北港溪底泥 pH 控制在 7.0，ORP 從 -288mV 增加到 275mV，只有 Cr 之總可萃取重金屬量隨 ORP 增加而明顯減少，其中 Cr 與有機物鍵結量減少，但與鐵氧化物鍵結量增加(圖 4)。Cu、Ni、Co、Pb、Zn 之總可萃取重金屬量變化不大，在各種鍵結態間也沒有明顯互相轉移的現象。控制朴子溪底泥在 pH7.0，ORP 從 3mV 增加 316mV，Cr 和其它金屬具有與北港溪底泥相同變化情形(圖 5)。

五參考文獻

- 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.
- 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.
- Pardo R., E. Barrado, L. Perez and M. Vega, 1990, Determination and Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Pisuerga River, *Wat. Res.*, Vol.24, No.3, pp.337-343.
- Calmano W., J. Hong and U. Forstner, 1993, Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected By pH and Redox Potential, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.28, No.8-9, pp.223-235.
- 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.
- Gambrell R.P., Khalid R.A., and W.H. Patrick Jr. (1980) Chemical Availability of Mercury, Lead and Zinc in Mobile Bay Sediment Suspensions as Affected by pH and Oxidation-Reduction Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 14, pp.431-436.
- 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.
- Nelson D.W., and Sommer L. E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. In : Methods of soil Analysis, part 2, Chemical and Microbiological properties, Page A. L., (Ed.) American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 539-580.

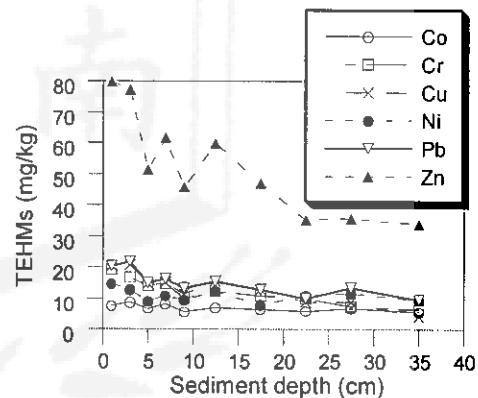


圖 1 北港溪不同深度泥樣中各種金屬的總可萃取量

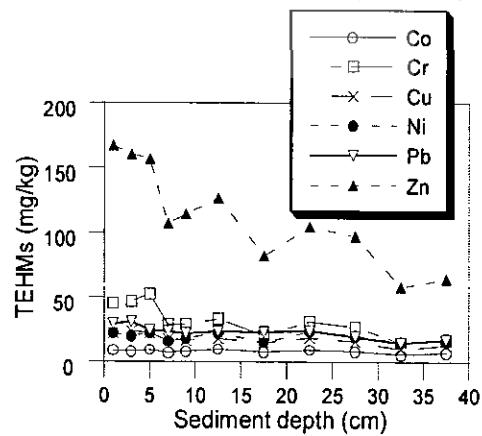


圖 2 朴子溪不同深度泥樣中各種金屬的總可萃取量

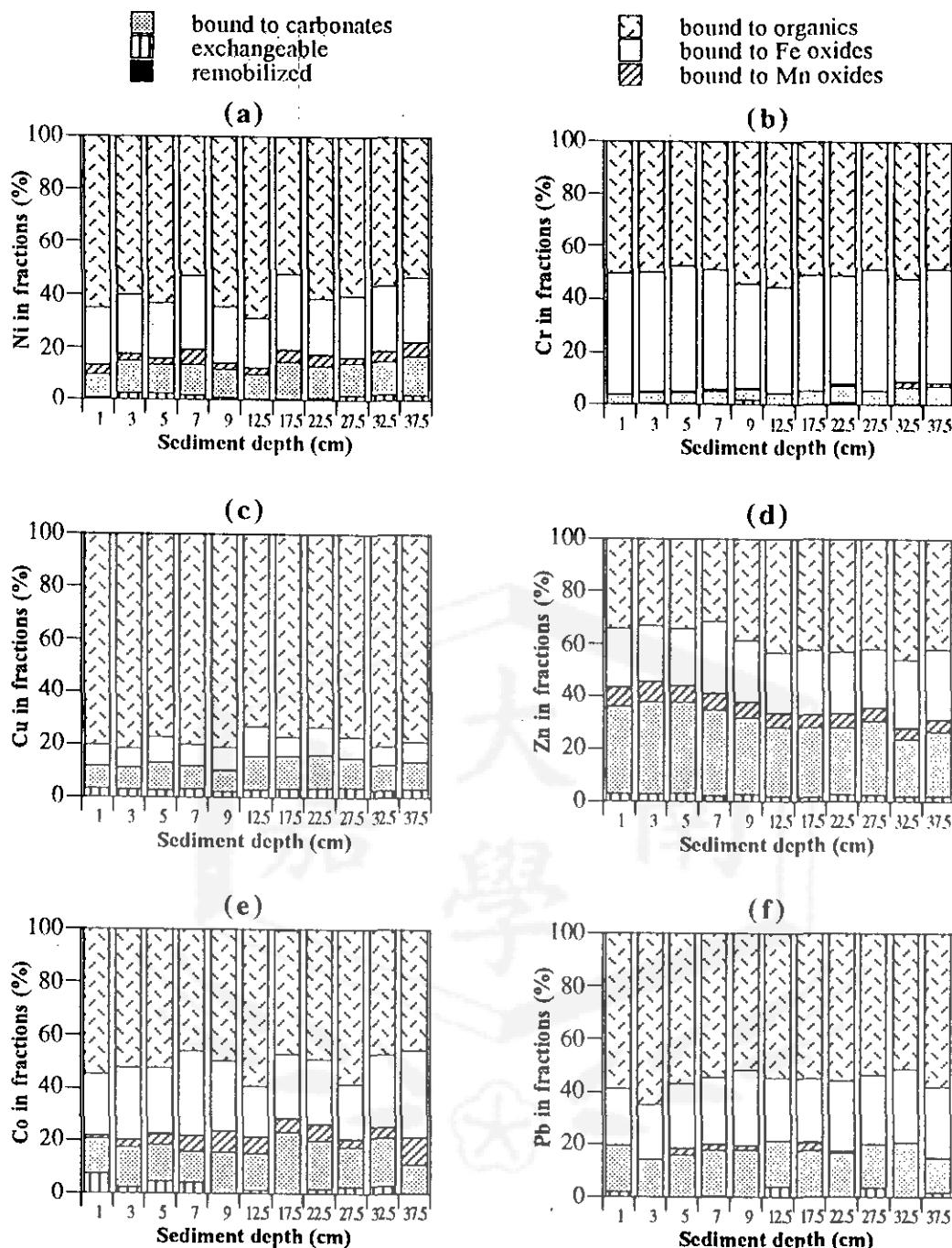


圖 3 朴子溪不同深度底泥中 Ni, Cr, Cu, Zn, Co 及 Pb 在五種鍵結型態間的分佈

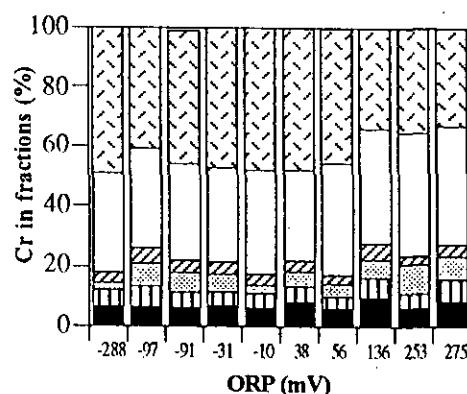


圖 4 北港溪底泥中 Cr 鍵結型態分佈受 ORP 的影響

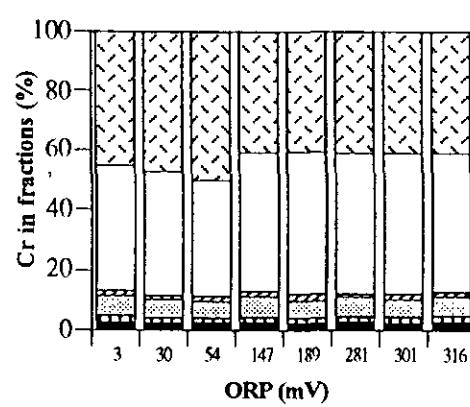


圖 5 朴子溪底泥中 Cr 鍵結型態分佈受 ORP 的影響