

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

整合型計畫：河水底泥污染物釋出之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

整合型總主持：余光昌

子計畫一：生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出

計畫主持人：余光昌

子計畫二：生物淋溶處理河川底泥時重金屬各鍵結型態之變化

計畫主持人：余光昌

子計畫三：受污染河川底泥中重金屬與有機物含量之關聯性

計畫主持人：蔡利局

執行單位：嘉南藥理科技大學

中華民國 94 年 2 月 24 日

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(1)

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：余光昌

計畫參與人員：凌慧紋

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國 94 年 2 月 15 日

摘要

二仁溪下游河段為台灣南部地區污染最嚴重之河段之一，其底泥中更富含歷年來累積而成之高濃度重金屬。本研究主要探討由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時 PAH 釋出之情形。結果顯示，底泥在有滅菌無添加基質、無滅菌無添加基質及無滅菌有添加基質的情況下進行生物淋溶，過程中到試程結束時 PAHs 皆會隨著 pH 下降而釋出，只有 2~3 環的 Phenanthrene 和 5 環中的 Benzo(a)pyrene、Dibenz(a,h)anthracene 沒有釋出的現象。

關鍵詞：重金屬、底泥、生物淋溶、硫氧化菌、PAH

Abstract

The aim of this study is to explore the release of PAHs from sediment during the bioleaching process of remediating the sediment contaminated with heavy metals. Results reveal that the release of 4-rings, 5-rings and 6-rings PAHs in the bioleaching processes with non-sterilization and substrate adding significantly increased with the decrease of sediment pH.

一、緣由與目的

在以往之研究中[1, 2, 3, 4, 5, 6]，生物淋溶的方法最早係發現在酸礦排水中，為一種自然發生之現象，其他地方也可發現此現象，如土壤酸化或污水管之冠狀腐蝕皆導因於此。但生物淋溶也有正面之作用，例如從礦物質中溶出金屬，從硫礦中回收金屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污泥中去除重金屬等。

生物淋溶之原理可由下列反應式來說明：

direct mechanism



leaching bacteria :

Thiobacillus(T.) ferrooxidans

T. thiooxidans

T. prosperus

T. cuprinus

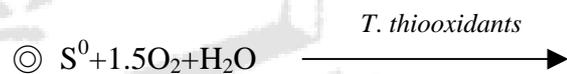
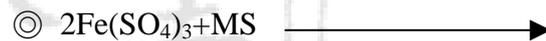
Leptospirillum ferrooxidans

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

indirect mechanism



單純化學反應



(2)式及(3)式反應係循環反應，持續地溶出重金屬。此二反應中係加入 FeSO₄ 做為基質，在 pH 值酸性(溶礦:pH 2.3 ; 溶污泥:pH 4.0)下，以鐵氧化菌進行生物淋溶作用。而(4)式則加入硫粉做為基質，以硫氧化菌進行生物淋溶，且無需調整 pH 值。

硫氧化菌在應用上除了 pH 值無需調整而節省費用外，尚有其他優點，包括：縮短反應時間(由 8-30 天左右降至 40 小時以下)；淋溶效果較佳；費用節省；操作上較容易；可在室溫下(20~30 °C)操作等等。

影響底泥或污泥進行生物淋溶之因素很多，包括下列各項：

1. 底泥(或污泥)特性
2. 底泥(或污泥)之起始 pH 值
3. 生物接種百分率

4. 反應停留時間
5. 基質添加率
6. 操作溫度
7. 底泥(或污泥)中 AVS 含量高低
8. 底泥(或污泥)中重金屬種類及其鍵結型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形
10. 底泥(或污泥)氧化還原狀態

大部份之生物淋溶方法用在環保方面之研究，多著重於在廢水或生活污水(sewage)處理後，所產生之污泥的重金屬脫除處理，以便有利於後續掩埋之處置。

而關於河川底泥利用生物淋溶方法來除去重金屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H.等(1997)，利用德國萊比錫當地馴養之硫氧化菌來進行研究。其結果發現，剛疏浚起來之厭氧性底泥，生物淋溶效果不佳，若將其久置一段時間，形成的好氧狀態，就可以有較高之效率。因此，以生物淋溶法脫除河川污染底泥重金屬之研究，急待加強，以便提出更好之菌種及最佳之操作條件。以生物淋溶方法處理工業廢水或生活污水污泥時，一般 Cd、Cu、Zn 溶出效率較高，Ni 次之，對 Pb 及 Cr 溶出效率最差。因此，河川底泥中 Pb、Cr 溶出效率能否提高，也是本研究之重點。

PAHs 在自然界中對生態和環境是有危害的，美國環保署早於 80 年代即宣佈其中 16 種化合物為優先列管污染物。

本研究之目的，乃欲探討由二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時 PAH 釋出之情形。

二、研究方法

本研究方法可分為下列各項：

1. 底泥樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採泥器採取泥樣，取 0~10cm 泥樣混合均勻，以供生物淋溶試驗用。混合泥樣將以冰盒冷藏攜回實驗室，先測其含水率，假密度後，一部分底泥在手套箱內缺氧

風乾。風乾後先將硬塊搗碎，再以 2mm 細篩去除粗顆粒(dp> 2mm)，混合均勻後放入乾燥器中等待測定其物化特性，而其他混合泥樣則供硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗用。

2. 硫氧化菌之馴養

取 8.0g 二仁溪底泥(濕重)放入 250mL 培養基中進行硫氧化菌之馴養。每一試程結束後，取上澄液 5 mL，放入含 250mL 培養基及 8.0g 二仁溪底泥(濕重)之錐形瓶中繼續馴養(subculturing)。培養基之組成為：

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5.16gS/L;

NH_4Cl 1g/L

KH_2PO_4 1g/L;

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5g/L

3. 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗之進行，係每一試程配置 4.5g/L 之二仁溪底泥(濕重)，再加入控制量之基質及 5mL 之已馴養菌種，然後再以純水稀釋至 250mL。接著，將錐形瓶放入恆溫培養箱中，在控制之不同硫氧化菌植種量(0, 1, 2, 4, 8%)之下及 120 rev/min 攪動速度下培養，每 2 至 3 日取出 5mL 樣品，經 10000g, 10min 之離心後，上澄液則供 pH、氧化還原電位(ORP)、硫酸鹽含量及重金屬鉛含量之分析，以觀察其變化。殘餘泥樣則分析重金屬各鍵結型態之分佈。

4. PAH 之分析

經自然風乾後搗碎去除雜質之底泥秤取約 1.00 ±0.01g，經索氏萃取(NIEA M165.00C) → 真空濃縮 → 吹氮 → 矽膠淨化(NIEA M183.00C) → 真空濃縮 → 吹氮 → 上機(GC-FID)(NIEA R812.20C); 分析底泥中有機化合物的存在。步驟如下：

將秤取完的泥樣至於索氏萃取裝置中的濾筒內，並再 250mL 的燒瓶中加入 200mL 二氯甲烷和少許沸石，接著加熱開冷水使之回流效果加以萃取，之後接回流出的溶液經真空濃縮，使溶液濃度更加純化。接著吹氮，同時加入環己烷將殘留在玻璃壁上的溶液沖下最後定量至 1mL。接著將吹氮完的溶液進行

矽膠淨化。先將淨化管先用 50mL 丙酮和 50mL 的環己烷沖洗（烘乾），接著淨化管內填充玻璃棉、矽膠 10.0g、1~2cm 的無水硫酸鈉（Na₂SO₄）再以 CH₂Cl₂ 流洗使矽膠全部濕潤並不使之乾掉，接著用 40mL 正戊烷預先沖洗並丟棄（以 2mL/min）約 25min，再將之前所吹氮定量之溶液倒入淨化管內並用 2mL 環己烷沖洗樣品瓶，接著以 25mL 正戊烷沖洗管柱並丟棄後以 25mL CH₂Cl₂/C₅H₁₂ 比例為 2：3 沖洗（即 10mL 的 CH₂Cl₂、的 15mL C₅H₁₂）這時收集所淨化出之溶液裝至於棕色瓶內。之後真空濃縮吹氮定量再以 GC-FID 分析。

三、結果與討論

1. 經生物淋溶時底泥顆粒中 PAHs 的釋出

依照美國環保署(U.S. EPA)宣佈列為優先管制之多環芳香族碳氫化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)16種化合物，來做為底泥顆粒經生物淋溶過程時是否釋出有機物中的16種PAHs化合物。試程以(原始底泥有滅菌但無添加基質；原始底泥無特別滅菌也無添加基質；原始底泥無特別滅菌但有添加基質)對於PAHs釋出的情形如及表4.4.4.1、表4.4.4.2、表4.4.4.3所示。結果顯示由16種PAHs總量的範圍於原始底泥有滅菌但無添加基質下(45.13~23.14 mg/kg)、原始底泥無特別滅菌也無添加基質下(44.93~38.33mg/kg)、原始底泥無特別滅菌但有添加基質下(46.89~27.60mg/kg)都有明顯減少的情形，這表示底泥中PAHs的釋出，更進一部了解PAHs釋出情形可由圖4.4.4.1、圖4.4.4.2、圖4.4.4.3看出。

由圖4.4.4.1顯示試程在生物淋溶一開始時pH7.93，在16種PAHs化合物中以4環之Fluoranthene (FL)濃度最高為13.47 mg/kg，其次為2環中的Naphthalene(Naph)(8.79 mg/kg)；經過生物淋溶過程於14天時底泥顆粒中所含有機物化合物逐漸釋出，pH6.49時2~3環中Naphthalene (Naph)、

Acenaphthylene(Acen)、Acenaphthene(Ace)及4環之化合物都呈現明顯的釋出，其中以Naphthalene(Naph)、Acenaphthylene(Acen)、Acenaphthene(Ace)、Pyrene(Pyr)、Benzo(a)anthracene(BaA)、Chrysene(Chr)效果最佳，釋出為原來濃度的一半或更多；而其他如Fluorene (Flu)、Phenanthrene(PA)、Anthracene(Ant)、Benzo(a)pyrene(BaP)、Dibenz(a,h)anthracene (DBA)、Indeno(1,2,3-c,d)pyrene(IND)及Benzo(g,h,i)perylene(BghiP)，在生物淋溶過程中釋出情形並不顯著，釋出為原來之0.08~0.6 mg/kg而已；在五環中的Benzo(b)fluoranthene(BbF)和Benzo(k)fluoranthene(BkF)並沒有濃度的存在，這跟圖4.4.4.2結果一至，可能的原因為底泥中並沒有這兩種有機化合物的存在，而這兩個試程中也沒有添加基質作用，因為在圖4.4.4.3試程中添加基質的情形於生物淋溶一開始時，有這兩種有機化合物的存在，這顯示電子提供者之還原態硫會造成(BbF)和(BkF)的產生。

在底泥無特別滅菌也無添加基質之生物淋溶過程中PAHs濃度的變化如圖4.4.4.2所示，以2環中(Naph)的濃度最為顯著，這跟底泥無特別滅菌但有添加基質(圖4.4.4.3)結果一致，濃度相當高(17~18mg/kg)；相對的，在底泥有滅菌但無添加基質(圖4.4.4.2)中，濃度所佔為其1/2，這顯示經高溫高壓滅菌後的底泥比在自然界環境中之底泥，PAHs中2環之化合物濃度較低；只有在4環中的(FL)在底泥經滅菌後濃度較高並最顯著。在圖4.4.4.2中淋溶一開始pH7.91時濃度較高為2環(Naph)(18.86 mg/kg)、3環中的(Ant)(3.16 mg/kg)和4環(FL)(4.53 mg/kg)，經生物淋溶到試程結束pH6.54的第20天，發現以原始泥中原生硫氧化菌的氧化作用經化學反應使pH下降，pH遞減過程中PAHs中16種化合物裡，只有2~3環中的(Naph)、(Acen)、(Ace)、(Flu)、(PA)；4環中的(FL)、(Pyr)、

(BaA)、(Chr)有較明顯的釋出趨勢，而其他化合物中經生物淋溶過程釋出情形非常微小並沒有太大的改變。

在添加基質作為電子提供者使硫酸化菌氧化 pH 下降之圖 4.4.4.3 顯示生物淋溶一開始時 pH6.11 到試程結束的 pH2.20 整個試程在 26 天淋溶時間下，PAHs 中的化合物都有釋出的情形，最顯著為(Ant)、(Chr)、(BbF)、(BkF)、(IND)、(BghiP)而其中(Chr)更可以完全的釋出，如圖 4.4.4.2 結果一至，並且在圖 4.4.4.1 中也可以將其幾乎完全釋出；在 5 環中的(BbF)、(BkF)和 6 環中的(IND)、(BghiP)在淋溶過程中基質輔助下都能減少存在底泥的濃度，使濃度由原先(1.74~5.16 mg/kg)減少至(0~0.39 mg/kg)。整個淋溶過程中有機化物的釋出在其 pH3.78 降至 pH2.20 小幅下降時，對 PAHs 溶出影響並不大；在圖 4.4.4.1、圖 4.4.4.2、圖 4.4.4.3 中不同淋溶條件下，發現淋溶過程到淋溶結束時 2~3 環中的(PA)、5 環中的(BaP)及(DBA)並沒有變化。

五、參考文獻

1. Seidel H., Ondrusch Ka. J., Morgenstern P. and Stottmeister U., 1997, Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments Using Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria : A Feasibility Study, International Conference on Contaminated Sediments, preprints, Vol. I, pp. 420-427.
2. Tyagi R. D., Blais J. F., Auclair J. C. and Meunier N., 1993, Bacterial leaching of Toxic Metals from Municipal Sludge : Influence of Sludge Characteristics, *Wat. Env. Res.*, Vol. 65, No. 3, pp. 196-204.
3. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J.C. and Lavoie M. C., 1992, Indicator Bacteria Reduction in Sewage Sludge by a Metal Bioleaching Process, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 4, pp. 487-495.
4. Couillard D. and Chartier M., 1991, Removal of Metals from Aerobic Sludges by Biological Solubilization in Batch Reactors, *J. Biotechnology*, Vol. 20, pp. 163-180.
5. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C., 1992, Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria, *J. Envir. Engrg.*, Vol. 118, No.5, pp. 690-707.
6. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C.P., 1992, Comparison of Acid and Micro bial Leaching for metal Removal from Municipal Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No.1-2 pp. 197-206.

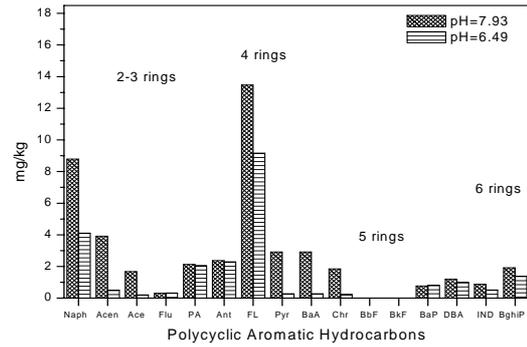


圖 4.4.4.1 原始底泥有滅菌但無添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

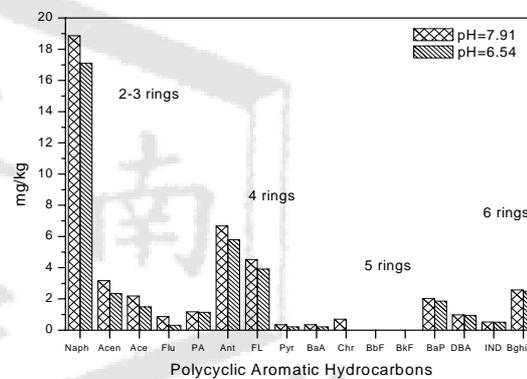


圖 4.4.4.2 原始底泥無特別滅菌也無添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

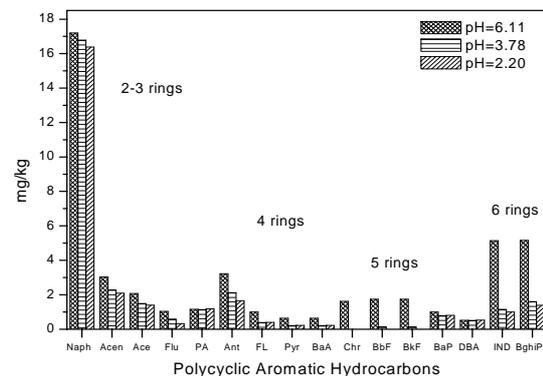


圖 4.4.4.3 原始底泥無特別滅菌但有添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

表 4.4.4.1. 原始底泥有滅菌但無添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

compound	Concentration(mg/kg dry weight)		
	At fast pH7.93	第 2 天 pH6.54	第 14 天 pH6.49
2-ring			
Naphthalene	8.79	5.28	4.11
3-ring			
Acenaphthylene	3.92	0.95	0.50
Acenaphthene	1.68	0.84	0.21
Fluorene	0.31	0.33	0.32
Phenanthrene	2.13	2.25	2.05
Anthracene	2.37	2.49	2.29
4-ring			
Fluoranthene	13.47	10.58	9.17
Pyrene	2.92	0.53	0.28
Benzo(a)anthracene	2.92	0.53	0.28
Chrysene	1.85	1.47	0.23
5-ring			
Benzo(b)fluoranthene	0	0	0
Benzo(k)fluoranthene	0	0	0
Benzo(a)pyrene	0.77	0.82	0.81
(Dibenz(a,h) anthracene	1.20	1.00	0.99
6-ring			
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.88	0.53	0.52
Benzo(g,h,i)perylene	1.92	1.40	1.38
Total PAHs	45.13	28.99	23.14

表 4.4.4.2. 原始底泥無特別滅菌也無添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

compound	Concentration(mg/kg dry weight)			
	At first pH 7.91	第 1 天 pH 5.95	第 2 天 pH 6.30	第 20 天 pH 6.54
2-ring				
Naphthalene	18.86	17.65	17.70	17.10
3-ring				
Acenaphthylene	3.16	2.59	2.50	2.35
Acenaphthene	2.18	1.62	1.55	1.49
Fluorene	0.87	0.38	0.35	0.31
Phenanthrene	1.17	1.15	1.17	1.14
Anthracene	6.68	5.92	5.88	5.8
4-ring				
Fluoranthene	4.53	4.20	4.33	3.91
Pyrene	0.34	0.24	0.21	0.21
Benzo(a)anthracene	0.34	0.24	0.21	0.21
Chrysene	0.7	0	0	0
5-ring				
Benzo(b)fluoranthene	0	0	0	0
Benzo(k)fluoranthene	0	0	0	0
Benzo(a)pyrene	2.03	2.06	1.99	1.86
(Dibenz(a,h) anthracene	0.98	1.97	0.98	0.95
6-ring				
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.52	0.51	0.52	0.51
Benzo(g,h,i)perylene	2.57	3.10	2.49	2.49
Total PAHs	44.93	40.64	39.9	38.33

表 4.4.4.3. 原始底泥無特別滅菌但有添加基質之生物淋溶過程底泥顆粒中 PAHs 濃度的變化

compound	Concentration(mg/kg dry weight)								
	At fast pH 6.11	pH 7.97	pH 5.84	pH 5.27	pH 3.78	pH 3.02	pH 2.81	pH 2.22	pH 2.20
2-ring									
Naphthalene	17.20	13.84	16.38	16.72	16.78	15.85	15.93	17.47	16.38
3-ring									
Acenaphthylene	3.04	2.18	2.4	2.32	2.27	2.08	2.08	2.27	2.09
Acenaphthene	2.08	1.45	1.61	1.59	1.49	1.36	1.35	1.47	1.4
Fluorene	1.03	0.72	0.77	0.61	0.58	0.44	0.42	0.33	0.32
Phenanthrene	1.15	0.93	1.11	1.13	1.14	1.08	1.1	1.22	1.18
Anthracene	3.23	2.08	2.44	2.17	2.12	1.99	1.98	1.99	1.66
4-ring									
Fluoranthene	0.99	0.45	0.37	0.38	0.39	0.37	0.37	0.41	0.4
Pyrene	0.63	0.17	0.20	0.21	0.21	0.20	0.2	0.22	0.22
Benzo(a)anthracene	0.63	0.17	0.20	0.21	0.21	0.20	0.2	0.22	0.22
Chrysene	1.62	0.65	0.44	0	0	0	0	0	0
5-ring									
Benzo(b)fluoranthene	1.74	1.27	0.88	0.59	0.13	0	0	0	0
Benzo(k)fluoranthene	1.74	1.27	0.88	0.59	0.13	0	0	0	0
Benzo(a)pyrene	0.99	0.68	0.79	0.78	0.78	0.74	0.75	0.83	0.81
(Dibenz(a,h)anthracene	5.14	3.39	2.94	2.57	1.15	0.94	0.92	1.02	0.99
6-ring									
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0.51	0.41	0.49	0.5	0.51	0.48	0.49	0.54	0.53
Benzo(g,h,i)perylene	5.16	3.17	3.72	1.92	1.60	1.46	1.32	1.43	1.39
Total PAHs	46.89	32.84	35.64	32.3	29.48	27.19	27.13	29.43	27.60

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

生物淋溶處理河川底泥時重金屬各鍵結
型態之變化

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(2)

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：余光昌

計畫參與人員：凌慧紋

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國94年2月15日

摘要

二仁溪下游河段為台灣南部地區污染最嚴重之河段之一，其底泥中更富含歷年來累積而成之高濃度重金屬。本研究主要探討二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時底泥中重金屬各鍵結形態之變化。結果顯示，利用逐步萃取的方法更清楚知道各個金屬鍵結的型態，如鎘跟鈷鍵結型態相似，主要是以碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態為主；鉻跟鐵相似，主要是以鐵氧化物鍵結態和有機物鍵結態為主；錳和鉛相似，主要是以鐵氧化物鍵結態、有機物鍵結態和碳酸鹽鍵結為主。

關鍵詞：重金屬、底泥、生物淋溶、硫氧化菌、生物接種量、逐步萃取法

Abstract

The aim of this study is to explore the variation of binding fractions of heavy metals in sediment during the bioleaching process of remediating the sediment contaminated with heavy metals. Results reveal that the variation of binding fractions of different metals was insignificant. Cadmium similar to cobalt, mainly bound to carbonates and organics; chromium similar to iron, mainly bound to Fe-oxides and organics; manganese similar to lead, mainly bound to Fe-oxides, organics and carbonates.

一、緣由與目的

在以往之研究中[1, 2, 3, 4, 5, 6]，生物淋溶的方法最早係發現在酸礦排水中，為一種自然發生之現象，其他地方也可發現此現象，如土壤酸化或污水管之冠狀腐蝕皆導因於此。但生物淋溶也有正面之作用，例如從礦物質中溶出金屬，從硫礦中回收金屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污泥中去除重金屬等。

生物淋溶之原理可由下列反應式來說

明：

direct mechanism



leaching bacteria :

Thiobacillus(T.) ferrooxidans

T. thiooxidans

T. prosperus

T. cuprinus

Leptospirillum ferrooxidans

藉此機制來溶出重金屬，需時較長。

indirect mechanism



單純化學反應



(2)式及(3)式反應係循環反應，持續地溶出重金屬。此二反應中係加入 FeSO_4 做為基質，在 pH 值酸性(溶礦:pH 2.3 ; 溶污泥:pH 4.0)下，以鐵氧化菌進行生物淋溶作用。而(4)式則加入硫粉做為基質，以硫氧化菌進行生物淋溶，且無需調整 pH 值。

硫氧化菌在應用上除了 pH 值無需調整而節省費用外，尚有其他優點，包括：縮短反應時間(由 8-30 天左右降至 40 小時以下)；淋溶效果較佳；費用節省；操作上較容易；可在室溫下(20~30 °C)操作等等。

影響底泥或污泥進行生物淋溶之因素很多，包括下列各項：

1. 底泥(或污泥)特性
2. 底泥(或污泥)之起始 pH 值
3. 生物接種百分率

4. 反應停留時間
5. 基質添加率
6. 操作溫度
7. 底泥(或污泥)中 AVS 含量高低
8. 底泥(或污泥)中重金屬種類及其鍵結型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形
10. 底泥(或污泥)氧化還原狀態

大部份之生物淋溶方法用在環保方面之研究，多著重於在廢水或生活污水(sewage)處理後，所產生之污泥的重金屬脫除處理，以便有利於後續掩埋之處置。

而關於河川底泥利用生物淋溶方法來除去重金屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H.等(1997)，利用德國萊比錫當地馴養之硫氧化菌來進行研究。其結果發現，剛疏浚起來之厭氧性底泥，生物淋溶效果不佳，若將其久置一段時間，形成的好氧狀態，就可以有較高之效率。因此，以生物淋溶法脫除河川污染底泥重金屬之研究，急待加強，以便提出更好之菌種及最佳之操作條件。以生物淋溶方法處理工業廢水或生活污水污泥時，一般 Cd、Cu、Zn 溶出效率較高，Ni 次之，對 Pb 及 Cr 溶出效率最差。因此，河川底泥中 Pb、Cr 溶出效率能否提高，也是本研究之重點。

本研究之目的，主要探討二仁溪底泥所馴養出之原生硫氧化菌在進行底泥中重金屬之生物淋溶時底泥中重金屬各鍵結型態之變化。

二、研究方法

本研究方法可分為下列各項：

1. 底泥樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採泥器採取泥樣，取 0~10cm 泥樣混合均勻，以供生物淋溶試驗用。混合泥樣將以冰盒冷藏攜回實驗室，先測其含水率，假密度後，一部分底泥在手套箱內缺氧風乾。風乾後先將硬塊搗碎，再以 2mm 細篩去除粗顆粒(dp> 2mm)，混合均勻後放入乾燥

器中等待測定其物化特性，而其他混合泥樣則供硫氧化菌馴養及生物淋溶試驗用。

2. 底泥顆粒之物化特性分析

(1)分析顆粒中之鍵結相成分(如 Mn-oxides 及 Fe₂O₃ 等)之含量。

(2)以 Walkley-Black method 測定顆粒中有機物含量。

(3)以 approximate gravimetric method 測定顆粒中碳酸鹽含量。

3. 硫氧化菌之馴養

取 8.0g 二仁溪底泥(濕重)放入 250mL 培養基中進行硫氧化菌之馴養。每一試程結束後，取上澄液 5 mL，放入含 250mL 培養基及 8.0g 二仁溪底泥(濕重)之錐形瓶中繼續馴養(subculturing)。培養基之組成為：

Na₂S₂O₃·5H₂O 5.16gS/L;

NH₄Cl 1g/L

KH₂PO₄ 1g/L;

MgCl₂·H₂O 0.5g/L

4. 生物淋溶試驗

生物淋溶試驗之進行，係每一試程配置 4.5g/L 之二仁溪底泥(濕重)，再加入控制量之基質及 5mL 之已馴養菌種，然後再以純水稀釋至 250mL。接著，將錐形瓶放入恆溫培養箱中，在控制之不同硫氧化菌植種量(0, 1, 2, 4, 8%)之下及 120 rev/min 攪動速度下培養，每 2 至 3 日取出 5mL 樣品，經 10000g, 10min 之離心後，上澄液則供 pH、氧化還原電位(ORP)、硫酸鹽含量及重金屬鉛含量之分析，以觀察其變化。殘餘泥樣則分析重金屬各鍵結型態之分佈。

5. 以逐步萃取法(SEP)分析

底泥中重金屬各鍵結型態之分佈以 Tessier 之方法[7]分析。五種鍵結型態，包括 exchangeable, bound to carbonates, bound to Mn-oxides, bound to Fe-oxides, bound to organic matters 之含量總合稱為重金屬之總可萃取量(Total Extractable Heavy Metals, TEHM)。

三、結果與討論

1. 重金屬鎘(Cadmium)之鍵結型態的變化

鎘在原始底泥中的含量並不高，經生物淋溶過程之鍵結型態的變化可由圖 1(a)~(d)顯示，四個不同操作條件下之淋溶過程中皆以與碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態之鎘為主為(5.5~6.5mg/kg)，其餘鍵結型態之鎘以與可交換態鍵結和與錳氧化物鍵結存在所佔的含量較少(1.0~1.5mg/kg)之間，而整個淋溶過程到淋溶結束時鎘之鍵結型態的含量依舊以與碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態之鎘為主，顯示淋溶過程並不會影響鎘之鍵結型態分佈的變化，同時也顯示鎘在底泥中較具穩定性不易被移動，雖然在與淋溶過程中 pH 變化之相關係數如表 1 所示中試程二之與可交換態和與鐵氧化物鍵結的相關係數皆為(1.00)，在試程一中之與可交換態和與鐵氧化物鍵結之相關係數可達(0.86)，但在其他試程中之鍵結型態與 pH 變化趨勢之相關性皆不高，同時由於鎘之含量原本就不多，而與殘餘態鍵結之鎘含量也居高的情況下，使鎘留存在底泥顆粒晶格中較不易移動，導致雖然相關性高但金屬溶出效果卻不佳的情形。

2. 重金屬鈷(Cobalt)之鍵結型態的變化

底泥中重金屬鈷的含量跟鎘類似都不高，主要都存在礦物晶格之中不具移動性。在經生物淋溶過程中鈷之鍵結型態的變化如圖 2(a)~(d)所示，試程一到試程四之淋溶過程中初期主要與碳酸鹽鍵結型態之鎘含量最高約為15mg/kg，其次為與有機物鍵結型態和與鐵氧化物鍵結之含量，其他鍵結型態的鎘含量，在這四個試程中含量較少且不顯著；隨著淋溶時間的增加 pH 下降，只有試程二中與碳酸鹽鍵結之鈷有上升的趨勢，其他試程中的鍵結型態之鈷含量，皆有略為減少之現象，而由表 2 顯示各試程中之鍵結型態皆與 pH 變化之相關性不佳，只有試程一中與錳氧化物鍵結之鈷、第二試程中與可交換態鍵結和殘餘態的鈷及試程四中與鐵氧化物鍵結和與有機物鍵結之鈷含量有較高的關性(0.82~1.00)，其中以試程三之淋溶過程鍵結型態與 pH 下降趨勢之相關性最差，並有負相關性的存在。在這四個試程淋溶過程到淋溶結束，可發現主要鍵結型態之鈷含量的趨勢並沒有太大的轉移或重新與別種鍵結型態鍵結的趨

向。

3. 重金屬鉻(Chromium)之鍵結型態的變化

底泥中的重金屬鉻在經生物淋溶過程之鍵結型態的分佈，主要是以與鐵氧化物鍵結之鉻含量為主可由圖 3(a)~(d)所示，其餘所分佈之鍵結含量皆不高，在四個試程中鍵結含量不超過 100mg/kg。經淋溶過程到試程結束時，鉻之各個鍵結型態中都有略為減少的趨向，只有在試程二和試程三中與有機物鍵結之鉻含量有增加，但在各試程中還是以與鐵氧化物鍵結之鉻含量佔主要，這顯示底泥中的鉻在與鐵氧化物鍵結態上有較高的結合能力，而且不會輕易在淋溶過程中而改變其鍵結型態。表 3 個試程鉻之鍵結型態與淋溶過程中 pH 變化之相關性可以發現都不高，在試程一和試程二中只有與鐵氧化物鍵結之鉻含量、試程三中之在可交換態之鉻含量、在試程四中與碳酸鹽鍵結之鉻含量與淋溶過程 pH 下降有較佳的相關性外 0.73~0.93，其餘之鍵結型態的鉻含量在淋溶過程中雖然也會有減少的趨向，但與 pH 下降卻沒有理想的相關性，這顯示淋溶過程底泥中的鉻較不易隨著 pH 下降的趨勢而溶離釋出。

4. 重金屬鐵(Iron)之鍵結型態的變化

底泥中的重金屬鐵在整個生物淋溶過程中，主要鍵結型態是以與鐵氧化物鍵結之含量為主約為 4500mg/kg，可由圖 4 (a)~(d)所示，而其次是以與有機物鍵結之鐵含量和殘餘態的鐵含量為主。四個試程中與鐵氧化物鍵結的鐵在經生物淋溶過程時，其含量皆有升高後再降低的趨向，這可能是由於其餘之鍵結型態之鐵含量降低或升高，而轉移到與鐵氧化物鍵結之鐵中導致此鍵結含量有高有低的原因，同時各鍵結型態之鐵在淋溶過程中也有隨淋溶時 pH 的變化而有降低的趨勢，如試程一中與錳氧化物鍵結及與有機物鍵結的鐵含量；試程二中與有機物鍵結、與錳氧化物鍵結及與碳酸鹽鍵結之鐵含量；試程三和試程四中與碳酸鹽鍵結及與錳氧化物鍵結之鐵含量，皆有明顯下降的情形；淋溶過程各鍵結型態之鐵與 pH 下降趨勢之相關性並不理想如表 4 所示，尤其在試程三之與錳氧化物鍵結之鐵含量則是呈現完全不相關的情

況，只有試程一中與鐵氧化物鍵結之鐵含量與試程二中與碳酸鹽鍵結、與錳氧化物鍵結及與有機物鍵結之鐵含量有較高的相關性(0.79~1.00)。

5. 重金屬錳(Manganese)之鍵結型態的變化

圖 5(a)~(d)為不同試程之底泥中重金屬錳經生物淋溶過程中之鍵結型態的分佈，顯示錳主要與碳酸鹽鍵結含量最高約為 110~120mg/kg 這可能由於人為污染造成錳元素較容易移動之故，其次為與錳氧化物鍵結之含量；鍵結含量較低者為與可交換碳鍵結和與錳氧化物鍵結的錳含量只有 20~40mg/kg，其中四個試程中之與殘餘態鍵結之錳所佔的含量也滿高的，這也顯示有一部份的錳元素在底泥之礦物晶格中也有較高的結合力。在淋溶過程到試程結束時，試程一中之鍵結型態皆隨著 pH 下降而呈現鍵結含量降低的現象，之間的相關性都在 0.74 以上如表 5 所示，同時這也顯示淋溶時間的增加 pH 的下降有助於底泥中的錳溶出；在試程二和試程四各鍵結型態 pH 變化之相關性，在試程二中只有在與有機物鍵結態之錳含量，試程四中與可交換態、有機物鍵結態及殘餘態鍵結之錳含量較差，其餘之相關性皆很好 0.80 以上；四個試程中唯獨試程三之各鍵結型態與 pH 變化間之相關性不佳，雖然各鍵結型態之錳含量會隨著淋溶時間的增加而降低，但卻不是依照 pH 下降的趨勢進行，最有可能的原因可能是底泥中微生物作用所導致。

6. 重金屬鉛(Lead)之鍵結型態的變化

生物淋溶過程中底泥之重金屬鉛之鍵結型態的變化如圖 6(a)~(b)所示，鉛主要是以鐵氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及碳酸鹽鍵結態為主，經生物淋溶試驗後達到最終 pH 時，試程四之最終 pH2.20 時，鉛之鍵結型態則轉變成與有機物鍵結態之鉛含量為主，但四個試程中還是以與鐵氧化物鍵結態、與有機物鍵結態及碳酸鹽鍵結態這三種型態佔大部分，這顯示與這三者型態鍵結之鉛結合力較高，整個淋溶試程中不易重新與其他鍵結

型態鍵結，較不易改變同時也較不具移動性。在表 6 各試程中之鍵結型態與 pH 變化之相關性只有試程一中之殘餘態，試程二中的與可交換態鍵結及與有機物鍵結和試程三中與有機物鍵結相態中的鉛含量有較高的相關性 0.87~1.00，而其他鍵結型態之鉛含量相關性不佳也有呈現負相關性者，由於鉛所鍵結之含量較少同時移動性較差的緣故，所以將鉛由底泥中溶出並不太容易。

五、參考文獻

1. Seidel H., Ondrusch Ka. J., Morgenstern P. and Stottmeister U., 1997, Bioleaching of Heavy Metals from Contaminated Aquatic Sediments Using Indigenous Sulfur-Oxidizing Bacteria: A Feasibility Study, International Conference on Contaminated Sediments, preprints, Vol. I, pp. 420-427.
2. Tyagi R. D., Blais J. F., Auclair J. C. and Meunier N., 1993, Bacterial leaching of Toxic Metals from Municipal Sludge: Influence of Sludge Characteristics, *Wat. Env. Res.*, Vol. 65, No. 3, pp. 196-204.
3. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J.C. and Lavoie M. C., 1992, Indicator Bacteria Reduction in Sewage Sludge by a Metal Bioleaching Process, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 4, pp. 487-495.
4. Couillard D. and Chartier M., 1991, Removal of Metals from Aerobic Sludges by Biological Solubilization in Batch Reactors, *J. Biotechnology*, Vol. 20, pp. 163-180.
5. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C., 1992, Bioleaching of Metals from Sewage Sludge by Sulfur-Oxidizing Bacteria, *J. Envir. Engrg.*, Vol. 118, No.5, pp. 690-707.
6. Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C.P., 1992, Comparison of Acid and Microbial Leaching for metal Removal from Municipal Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No.1-2 pp. 197-206.
7. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt Chem* 1979;51:844-851.

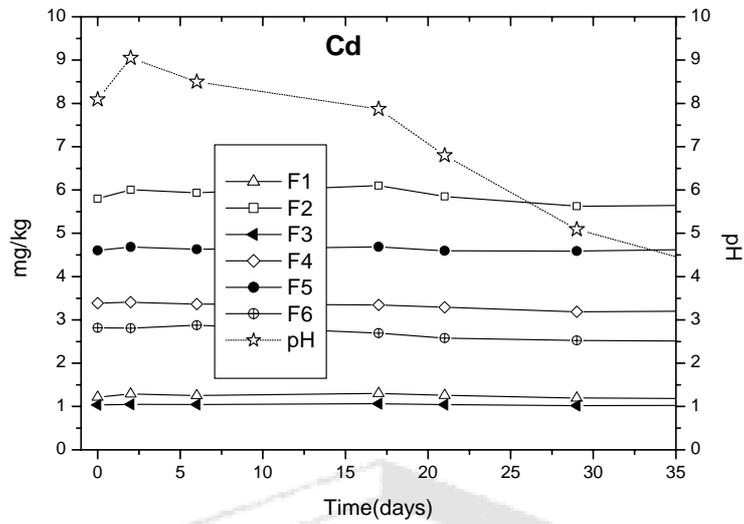


圖 1(a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cd 各鍵結型態的變化 (F1：可交換態；F2：與碳酸鹽鍵結態；F3：與錳氧化物鍵結態；F4：與鐵氧化物鍵結態；F5：與有機物鍵結態；F6：殘餘態)

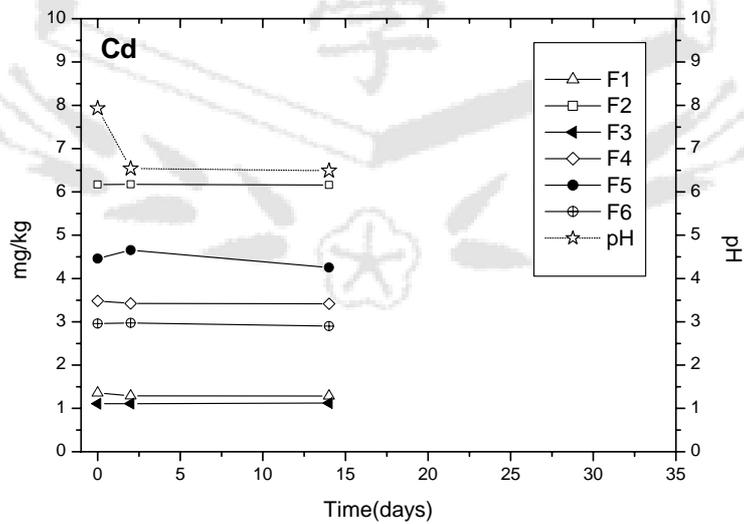


圖 1(b)原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cd 各鍵結型態的變化

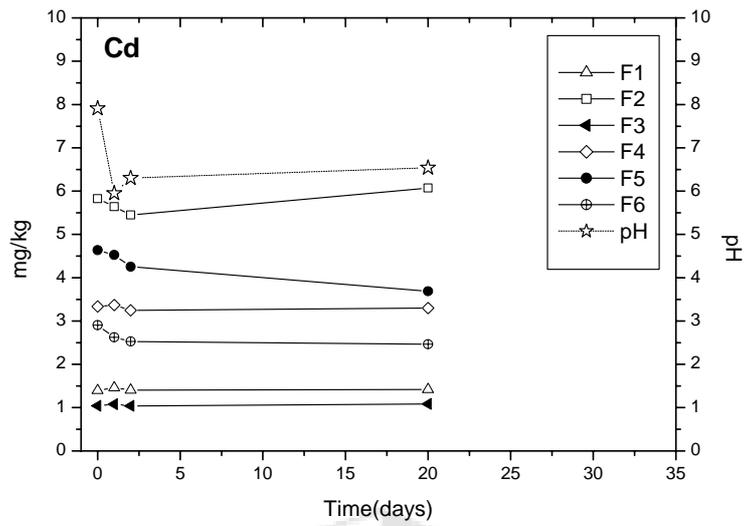


圖 1(c)原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cd 各鍵結型態的變化

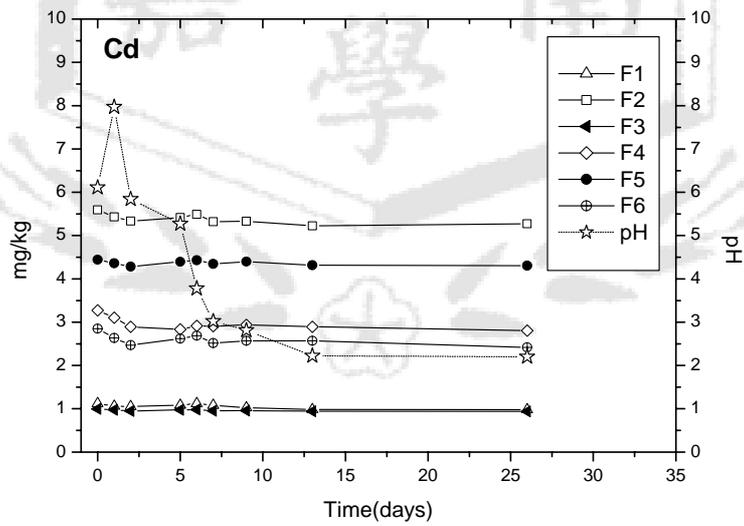


圖 1(d)原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cd 各鍵結型態的變化

表 1 pH 變化與各鍵結型態 Cd 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.86	1.00	-0.74	0.53
F2	0.72	0.22	0.35	0.63
F3	0.38	-0.78	-0.51	0.60
F4	0.82	1.00	0.10	0.61
F5	-0.31	0.05	0.33	0.21
F6	0.89	0.35	0.81	0.46

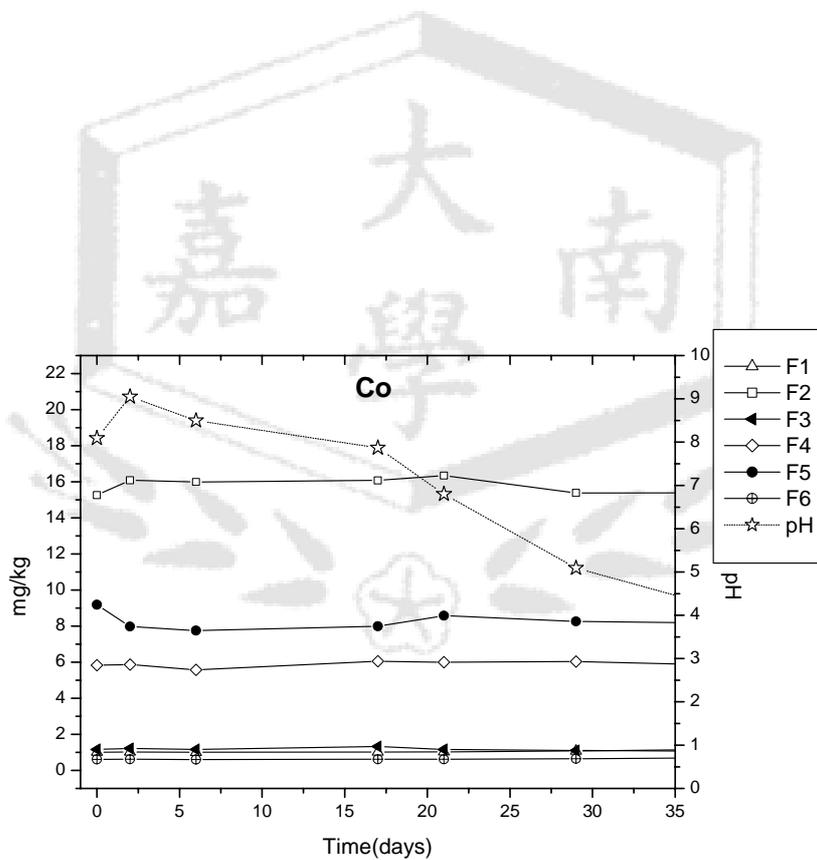


圖 2(a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Co 各鍵結型態的變化

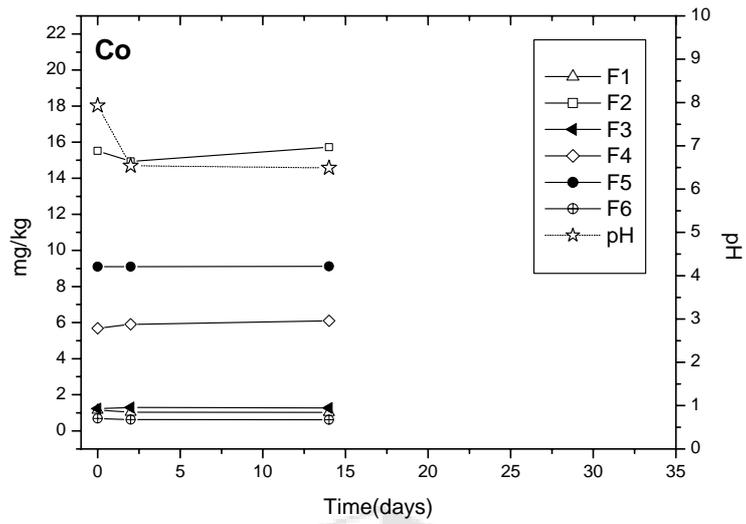


圖 2(b)原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Co 各鍵結型態的變化

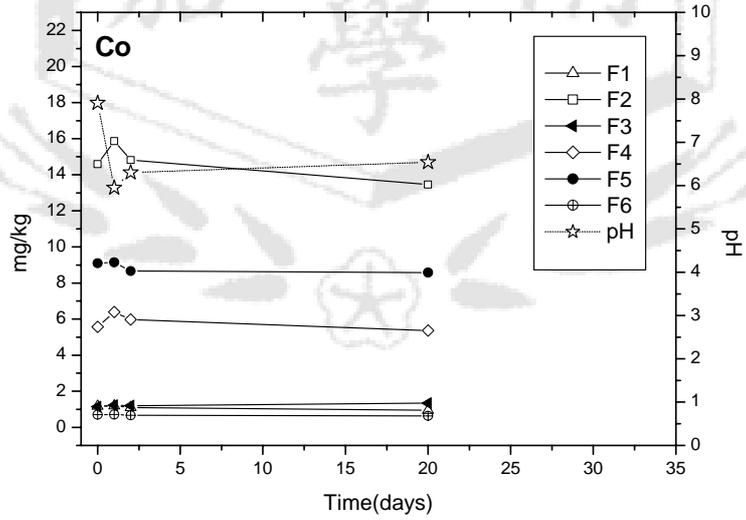


圖 2(c)原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Co 各鍵結型態的變化

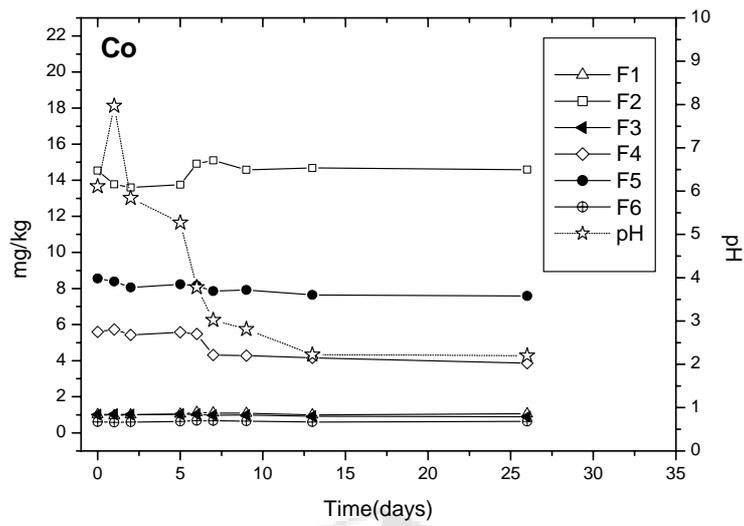


圖 2(d)原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Co 各鍵結型態的變化

表 2 pH 變化與各鍵結型態 Co 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.91	1.00	0.16	-0.58
F2	0.50	0.24	-0.34	-0.71
F3	0.82	-0.90	-0.48	0.74
F4	0.41	-0.89	-0.61	0.88
F5	0.11	-0.59	0.26	0.86
F6	-0.91	1.00	0.19	-0.58

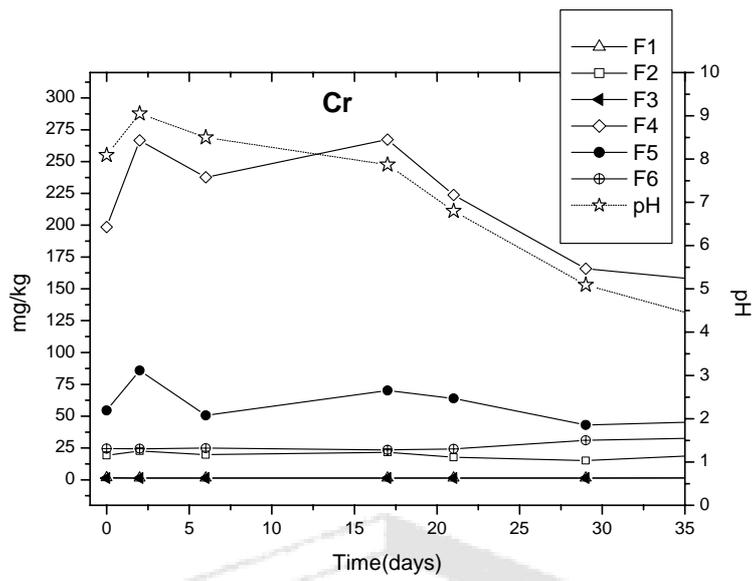


圖 3(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cr 各鍵結型態的變化

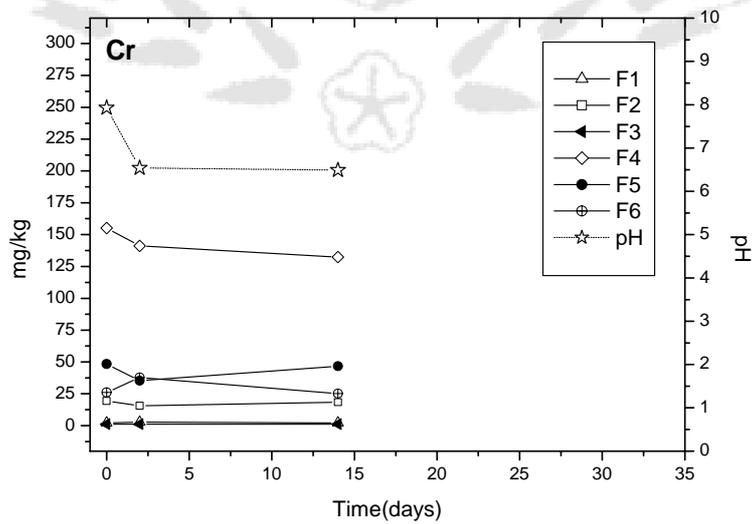


圖 3(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cr 各鍵結型態的變化

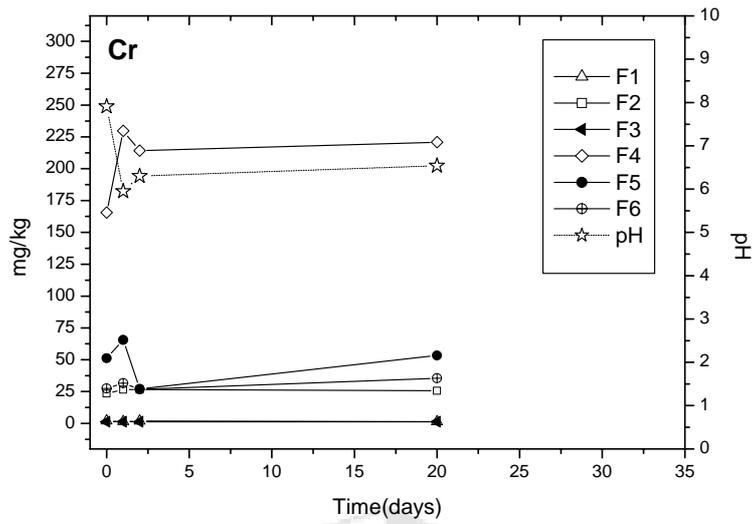


圖 3(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cr 各鍵結型態的變化

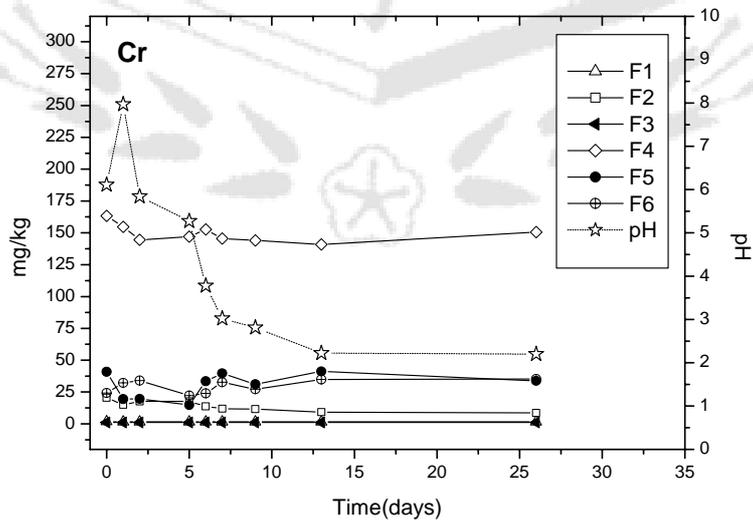


圖 3(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cr 各鍵結型態的變化

表 3 pH 變化與各鍵結型態 Cr 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.15	-0.54	0.73	0.37
F2	-0.51	0.66	-0.99	0.79
F3	-0.83	-0.96	-0.98	-0.17
F4	0.89	0.93	-0.98	0.55
F5	0.51	0.57	-0.04	-0.59
F6	-0.95	-0.42	-0.37	-0.25

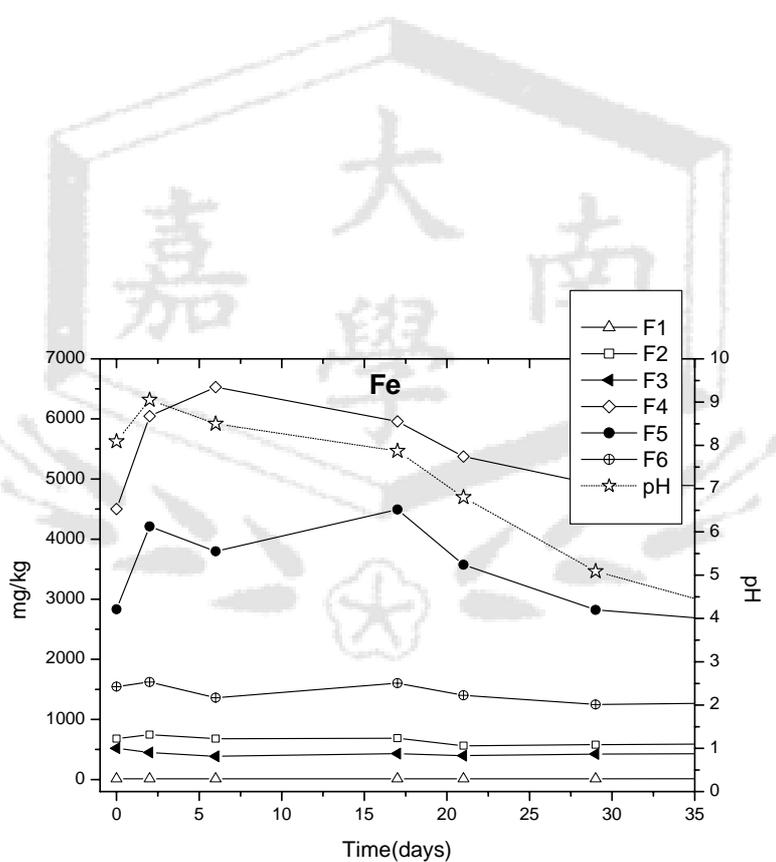


圖 4 (a)原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Fe 各鍵結型態的變化

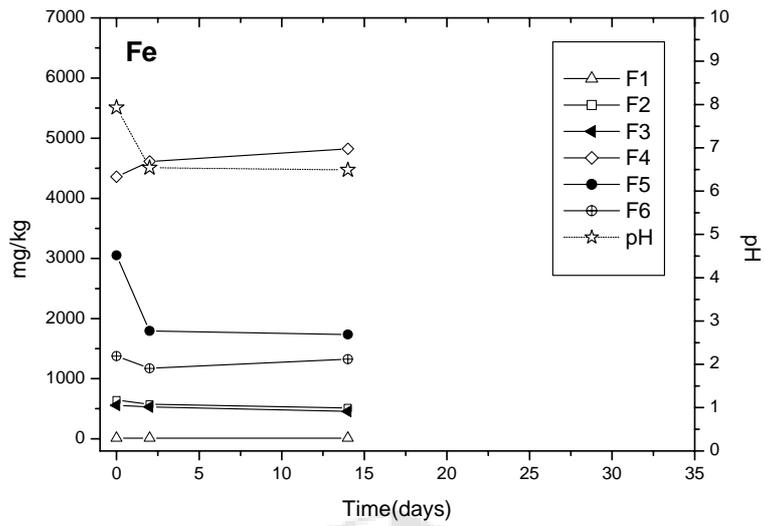


圖 4(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Fe 各鍵結型態的變化

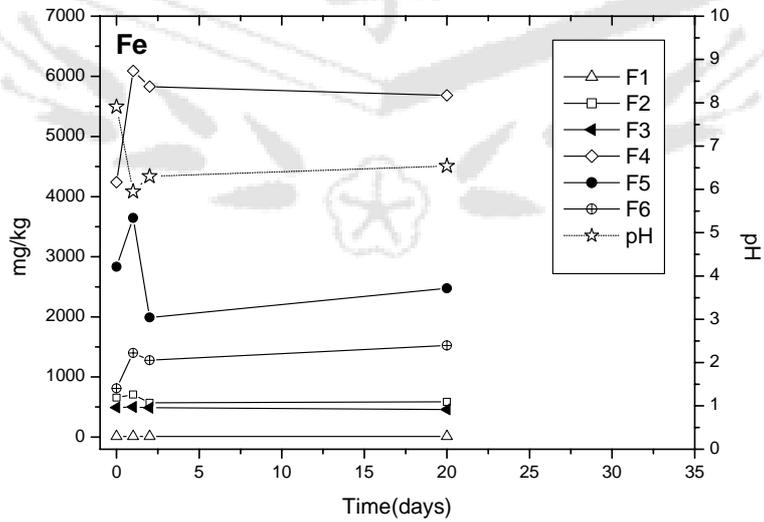


圖 4(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Fe 各鍵結型態的變化

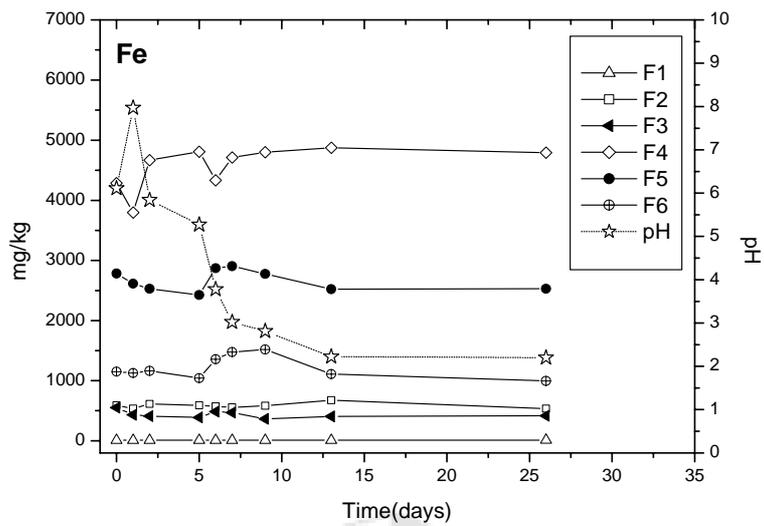


圖 4(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Fe 各鍵結型態的變化

表 4 pH 變化與各鍵結型態 Fe 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.62	0.55	-0.11	-0.39
F2	0.03	0.90	0.02	-0.23
F3	0.58	0.74	0.02	0.28
F4	0.79	-0.91	-1.00	-0.77
F5	0.67	1.00	-0.12	-0.14
F6	-0.44	0.67	-0.87	-0.28

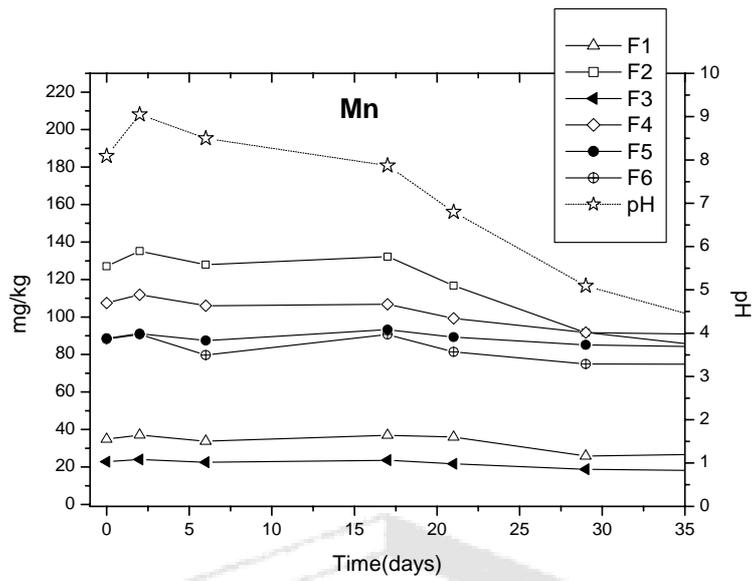


圖 5(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Mn 各鍵結型態的變化

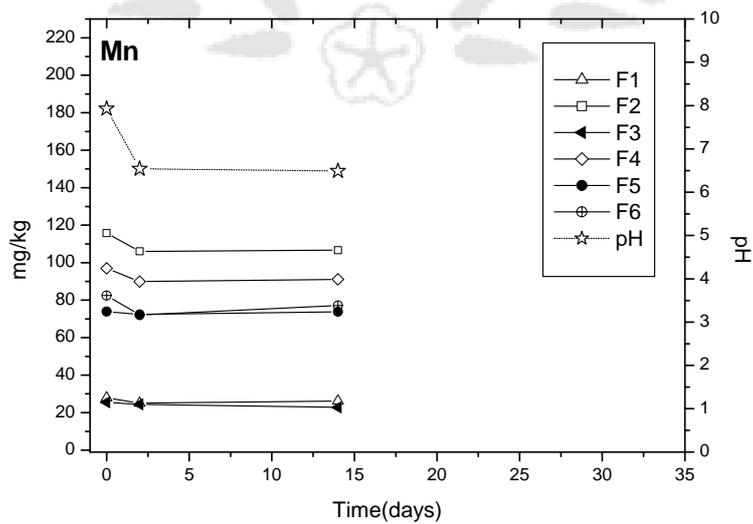


圖 5(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Mn 各鍵結型態的變化

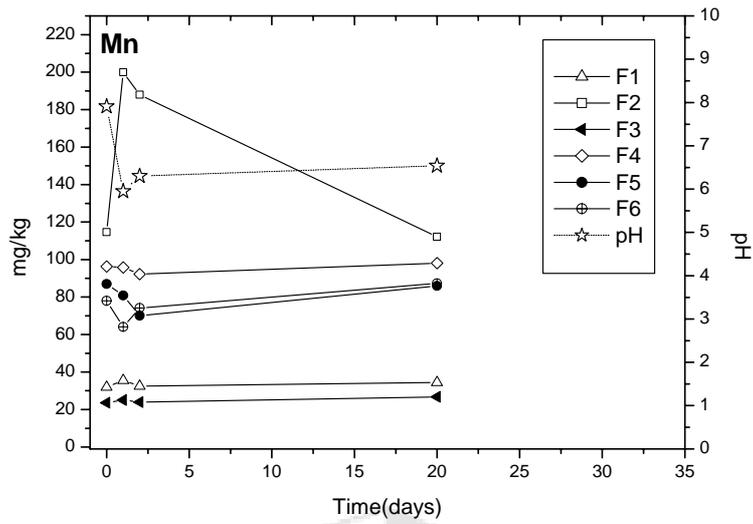


圖 5(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Mn 各鍵結型態的變化

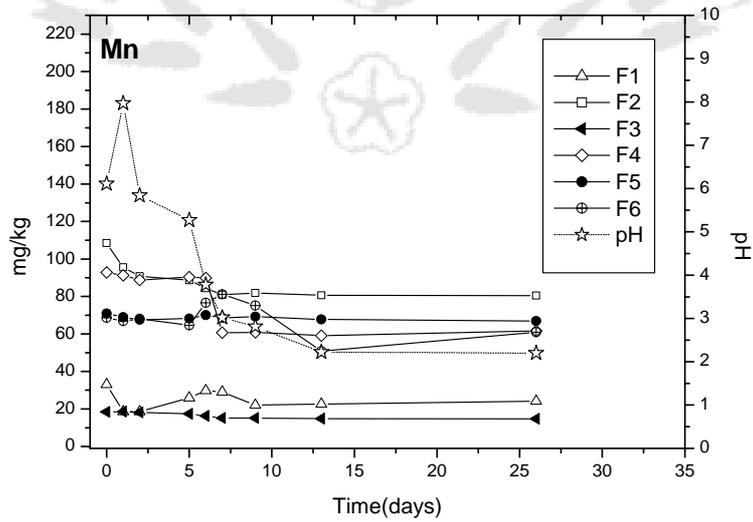


圖 5(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Mn 各鍵結型態的變化

表 5 pH 變化與各鍵結型態 Mn 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	0.74	0.91	-0.73	-0.18
F2	0.94	1.00	-0.74	0.80
F3	0.98	0.82	-0.43	0.97
F4	0.98	0.98	0.27	0.85
F5	0.85	0.53	0.55	0.35
F6	0.78	0.86	0.41	0.08

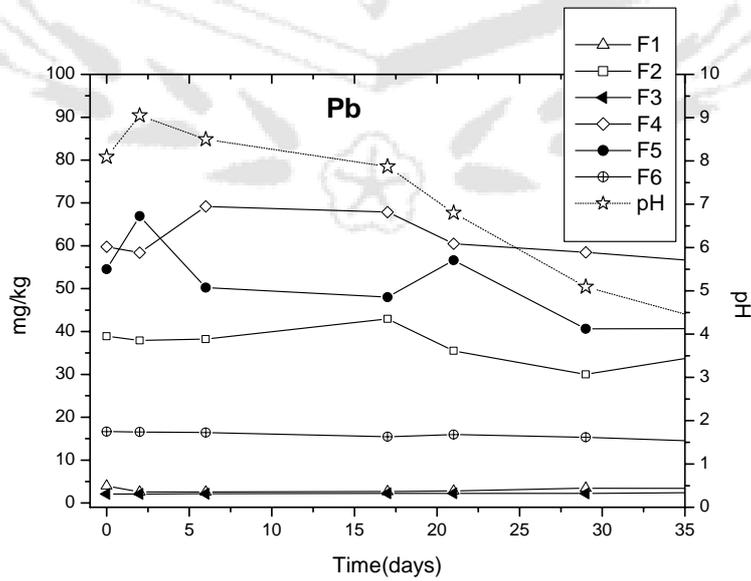


圖 6(a) 原始底泥有滅菌且有添加基質的第一試程中，Pb 各鍵結型態的變化

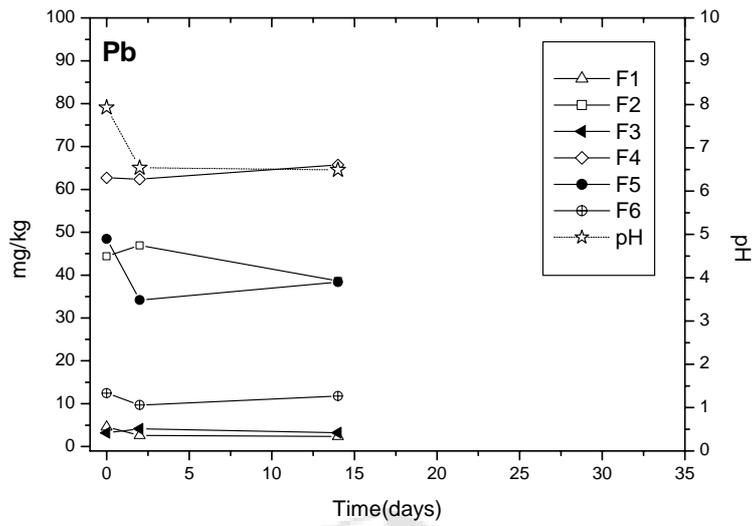


圖 6(b) 原始底泥有滅菌但無添加基質的第二試程中，Pb 各鍵結型態的變化

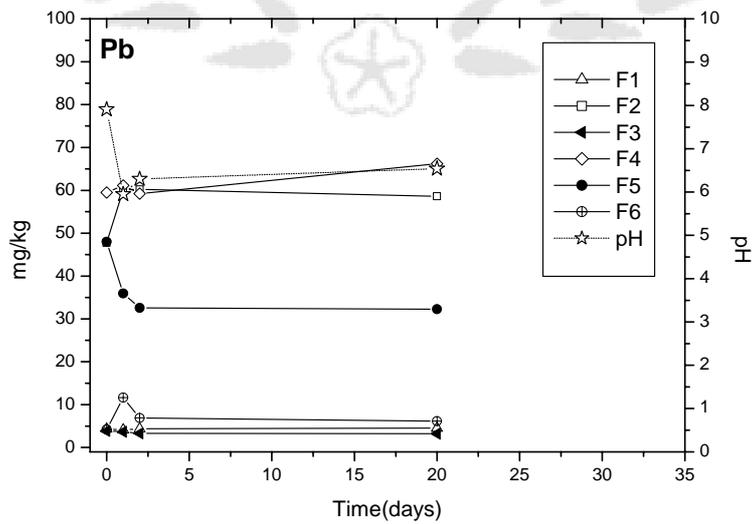


圖 6(c) 原始底泥無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Pb 各鍵結型態的變化

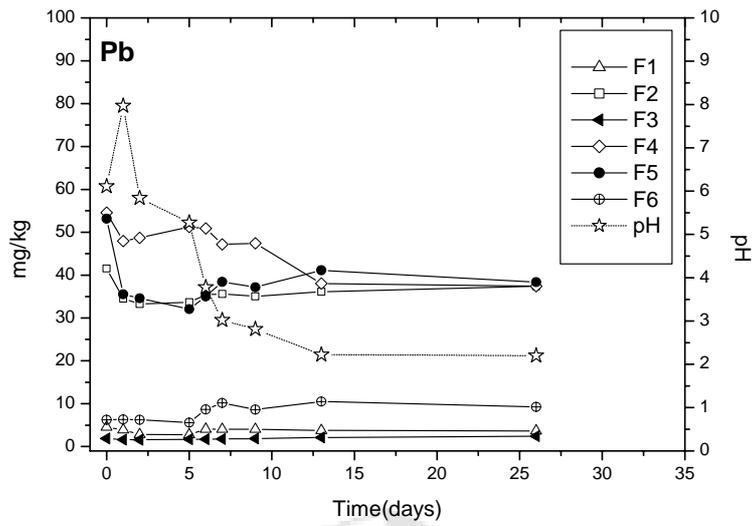


圖 6(d) 原始底泥無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Pb 各鍵結型態的變化



表 6 pH 變化與各鍵結型態 Pb 含量變化之相關係數

	pH			
	試程一	試程二	試程三	試程四
F1	-0.41	1.00	0.25	-0.13
F2	-0.28	0.25	-0.98	-0.07
F3	-0.88	-0.50	0.57	-0.67
F4	0.74	-0.45	-0.24	0.64
F5	0.75	0.95	0.87	0.02
F6	0.93	0.67	-0.82	-0.86

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

受污染河川底泥中重金屬與有機物含量
之關聯性

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(3)

執行期間：93年1月1日至93年12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：蔡利局

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

中華民國 94 年 2 月 15 日

摘要

重金屬離子隨著工業及家庭污水排放至河川，河水中重金屬離子因物理沉降、化學混凝、化學沉澱及生物吸附吸收等作用沉降累積於河川底泥基質中。重金屬累積於河川底泥基質之作用方式為有機物鍵結、鐵錳氧化物鍵結、碳酸鹽鍵結等，其中有機物之鍵結為重金屬蓄積於底泥之主要方式。有機物含有許多官能機(如-COOH、-OH等)對於帶正電荷之重金屬離子具有強鍵結能力，重金屬離子將隨著腐質酸、黃酸自植物組織中流失並存在水體中，部分之腐質酸、黃酸將和底泥顆粒吸附構成底泥中有機態重金屬。種植作物於受重金屬污染之土壤或自河川浚堦之廢棄河川底泥為目前相當流行之重金屬復育法，即看中於植物體中有機物擁有許多官能基具有和重金屬離子之強錯合能力。本計畫針對遭受不同重金屬及有機物污染程度之鹽水溪、曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪河川底泥中各種重金屬含量(銅、鉻、鋅、鎳、鉛、鈷、錳及鐵)和河川底泥中有機物含量間關係性進行探討，發現重金屬含量和河川底泥中有機物含量呈現正相關，且相關係數高達0.95以上。同一河川底泥中有機物含量高，則相對應累積於底泥中之重金屬含量就高。可以經驗公式表示為

$$\text{底泥中重金屬含量(mg/kg)} = A + B \times$$

底泥中有機物含量(%)

此經驗公式證明底泥中高濃度有機物是決定底泥是否能吸附留滯河水中重金屬離子之重要因素。

關鍵詞：重金屬、河川底泥、有機物

Abstract

Heavy metal ions were discharged into the river water with industrial waste. The heavy metal ions would deposit and accumulate in river sediment matrix by physical-chemical seposition, chemical coagulation, and

bioabsorption etc. The fraction of heavy metals existed in river sediment matrix can be divided into carbonate Fe-Mn oxides, and organic matters etc. The heavy metal ions with positive charge will have strong binding capacity with function groups (eg. -COOH, -OH) in organic matters. The heavy metals binded with humic and fulvic acids will discharge into the river in the destruction of plant tissue, some of the them will absorpt with inorganic solid into sediment. The remediation of heavy metals in polluted soil and dredged river sediment with plants are popular depending on the strong binding capacity of heavy metal with organic function groups in plant. The purpose of this study focuses on the correlation between heavy metals(Cu, Zn, Co, Pb, Ni, Cr, Mn, and Fe) and organic matters in five river sediments (The Yenshui River, Tsengwen River, Chishui River, Potzu River and Peikang River). The positive linear correlations were found with 0.95 over. High organic matters coincide with high heavy metal concentration in sediment of each river. The empirical equation can be used to express the correlation as follow.

$$\text{Heavy metals in sediment (mg/kg)} = A + B \times \text{organic matters in sediment (\%)}$$

Organic matters concentration was main factor for the accumulation of heavy metals in river sediment, when river water polluted with heavy metal ions.

Keywords: heavy metal, river sediment, organic matters.

一、緣由與目的

台灣地區西部平原屬於高度工業開發地區，經數十年之工業發展及密集人口形成之工業區及都會區，將大量工業及民生廢水排入西部河川，廢水中含有大量之有機物及重金屬，在河水流入台灣海峽前部分吸附沉積於河川形成底泥，尤其是南部地區之鹽水溪及

二仁溪因為流域內有許多金屬加工、電鍍及熔煉工廠排放廢水，且人口密集生活廢水量多，更造成河川底泥之大量累積重金屬。底泥中重金屬主要鍵結型態有可交換態、碳酸鹽、鐵錳氧化物、有機物及殘渣態 (Suriya et al., 1995; Guo et al. 1997)。本研究之目的在於探討底泥中有機物含量是否會影響重金屬之吸附量，為瞭解河川受污染程度造成之影響，故選擇研究之河川底泥包括受高度污染之鹽水溪及只受輕度污染且流域內人口分佈、農業及工業型態不同之曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪，藉此瞭解環境背景對底泥中有機物和重金屬相關性之干擾。

二、研究方法

1、底泥樣品準備：

在鹽水溪、曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪下游離出海口約5公里內選6至7個採樣點。使用 sediment core sampler 以人力插入方式採直徑4.5 cm 圓柱體底泥試樣冷藏帶回實驗室，自底泥與水交界面起算，10公分內以塑膠刀片每隔2cm 切割成一樣品，10公分以上深度每隔5cm 切割成一樣品，於室溫下乾燥後以研鉢研磨成粉狀，貯存於樣本瓶中待分析有機物含量及重金屬（鉛、鎳、銅、鉻、鋅、鈷、錳及鐵）含量。

2、有機物含量分析：以 Walkley-Black method (Gerhardt, 1993)測定顆粒中有機物含量並以 Sims et al. (1991)等提出之公式轉化成%表示

3、重底泥中重金屬溶出操作：取0.2至0.5克乾燥底泥放入鐵氟龍製消化瓶中，加入3mL 65%之濃硝酸及9mL 37%之濃鹽酸(Breder, 1981)，放入 Milestone MLS 1200 具程式升溫設定功能之微波消化器中以 $170\pm 5^{\circ}\text{C}$ 操作10分鐘。

4、重金屬含量分析：以火焰式或石墨爐式原子吸收光譜儀 (GBC, AA960,

Australia)分析經微波萃取溶出液中重金屬含量。

5、統計分析：以統計軟體將各河川底泥樣品分析收集到之重金屬及有機物含量進行相關性分析。

三、結果與討論

1. 底泥中有機物及重金屬含量之變化

鹽水溪底泥因匯集大量重金屬處理業及都市生活廢水，故底泥中蓄積大量之重金屬及有機物，銅、鉻、鋅、鎳、鉛及鈷濃度分別為80-1000、15-820、45-830、15-430、10-105及8-140 mg/kg，有機物含量變化為0.5—3.8%；越深層底泥切片重金屬及有機物濃度越低，代表不同深度底泥可顯示河川底泥受污染之歷史(表一及二)。曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪流域主要為農業區、小型都市及鄉村、及輕度污染之食品加工工業區，因此河川底泥只受輕度之重金屬污染，銅、鉻、鋅、鎳、鉛及鈷濃度分別為5-35、13-50、43-250、15-38、10-46及8-26 mg/kg，曾文溪及朴子溪流域養豬頭數及人口數較急水溪及北港溪流域高，因此有機物含量變化為0.5—2.35%、0.7—2.6%、0.4—1.75%、及0.7—1.7%。

2. 重金屬含量與有機物含量間之線性相關係數R

本研究中自各河川底泥採得之有效樣品數分別為50-60個，經統計軟體之線性回歸運算後，發現鹽水溪底泥中重金屬（銅、鉻、鋅、鎳、鉛、鈷、鐵及錳）與有機物含量間存在非常明顯之正相關，其線性相關係數R分別為0.95、0.89、0.93、0.91、0.88、0.83、0.90及0.77(表三)。在受輕度污染之其他河川（曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪）底泥中除銅外，其他重金屬與有機物間之線性相關係數減少，但絕大多數亦有0.65以上之

正相關性，因此底泥中重金屬之蓄積量和有機物含量存在正關係性。如能減少底泥中有機物含量將有助於釋出被底泥鍵結之重金屬，在河川底泥之整治技術應用時應將此項因素列入考慮。

3. 底泥中有機物含量與重金屬存在量之關係

不同河川底泥中單位重量有機物可吸附之各別重金屬量受河川水體中曾經存在之重金屬濃度之影響，在鹽水溪底泥中單位重量有機物對應之重金屬存在量 (mg 重金屬量/g 有機物量) 分別為 22.6 (銅)、26.2 (鉻)、22.5 (鋅)、10.5 (鎳)、2.2 (鉛)、2.9 (鈷)、692.5 (鐵) 及 5.9 (錳)，合計底泥中每 g 有機物存在時相對應之吸附鍵結微量重金屬量為 86.9mg (表四)。另針對遭受輕度重金屬污染之河川水體，其銅、鉻、鋅、鎳、鉛、鈷等微量重金屬，當每 g 有機物存在時相對應之吸附鍵結量(mg 重金屬量/g 有機物量)分別為曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪 9.1、6.45、13.8 及 13.02。

結論

河川底泥中有機物含量高低會影響重金屬之總鍵結量，有機物量高之河川底泥其總鍵結金屬量亦跟著增加，而單位有機物含量相對應之存在於河川底泥中總金屬量受到曾發生之河水中重金屬污染物濃度之影響。

誌謝

本研究承蒙嘉南藥理科技大學經費補助才得以完成，在此至上謝意，經費補助編號 CNEE93-02。

五、參考文獻

Breder R., 1981. Optimization studies for reliable trace metal analysis in sediments

by atomic absorption spectrometric methods. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 313, 395-402.

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.

Guo T.; Delaune R.D.; Patrick Jr. W.H. 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. International*, 23(3), 305-316.

Sims, J.T. and Heckendorn, S.E., 1991. Soil Organic matter: the Walkley-Black wet combustion. In *Methods of Soil Analysis, Cooperative Bulletin; Soil Testing Laboratory, Agricultural Experiment Station, College of Agriculture Sciences, University of Delaware: Taxia*, 10, 85-89.

Suriya 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.

表一 嚴重及輕度受污染河川底泥中重金屬濃度之分佈

Metals	Heavy Metals Pollution Levels	
	High pollution ^a	Moderate pollution ^b
	(mg/kg)	(mg/kg)
Cu	80-1000	5-35
Cr	15-820	13-50
Zn	45-830	43-250
Ni	15-430	15-38
Pb	10-105	10-46
Co	8-140	8-26

^a 取自鹽水溪底泥。

^b 取自曾文溪、急水溪、朴子溪及北港溪底泥。

表二 嚴重及輕度受污染河川底泥中有機物含量分佈

Rivers	Organic matters contents (%)
The Yenshui River	0.5 - 3.8
The Tsengwen River	0.5 - 2.35
The Chishui River	0.4 - 1.75
The Potzu River	0.7 - 2.6
The Peikang River	0.7 - 1.7

表三 河川底泥中重金屬含量與有機物含量間之線性相關係數 R

Rivers	Correlation Coefficients							
	Cu	Cr	Zn	Ni	Pb	Co	Fe	Mn
The Yenshui River	0.95	0.89	0.93	0.91	0.88	0.83	0.9	0.77
The Tsengwen River	0.84	0.82	0.86	0.79	0.66	0.79	0.91	0.92
The Chishui River	0.88	0.49	0.83	0.7	0.56	0.63	0.71	0.54
The Potzu River	0.92	0.83	0.94	0.59	0.54	0.62	0.83	0.66
The Peikang River	0.87	0.7	0.67	0.49	0.66	0.66	0.83	0.78

表四 受不同污染程度之河川底泥中單位重量有機物相對應之重金屬量
(mg 重金屬量/g 有機物量)

Rivers	Complexation Ratio							
	Cu	Cr	Zn	Ni	Pb	Co	Fe	Mn
The Yenshui River	22.58	26.15	22.51	10.44	2.18	2.85	692.51	5.9
The Tsengwen Riv	0.88	1.06	3.41	1.31	1.57	0.87	1688.6	29.06
The Chishui River	0.95	0.56	3.26	0.51	0.76	0.41	706.72	5.727
The Potzu River	1.16	1.37	9.73	0.57	0.66	0.34	973.81	8.204
The Peikang River	1.38	0.94	7.13	0.77	1.88	0.92	1337.4	20.02