

生物 溶處 河川底 時 PAH 之釋出

計畫 別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(1)

執 期間：93 1月1日至93 12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：余光昌

計畫 與人員： 彗紋

執 單位：嘉南藥 科技大學環境工程與科學系

中華民國 94 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，其底中富含積而成之高濃重屬。本研究主要探討由二仁溪底所馴養出之原生氧化菌在底中重屬之生物溶時 PAH 釋出之情形。結果顯示，底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生物溶，過程中到試程結束時 PAHs 皆會隨著 pH 下而釋出，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：重屬、底、生物溶、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-sterization 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腐蝕皆導因於此。但生物溶也有正面之作用，如從礦物質中溶出重屬，從礦中回收重屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污中去除重屬等。

生物溶之原可由下反應式明：

direct mechanism



leaching bacteria :

Thiobacillus(T.) ferrooxidants

T. thiooxidants

T. prosperus

T. cuprinus

Leptospirillum ferrooxidants

藉此機制溶出重屬，需時較長。

indirect mechanism



(2)式及(3)式反應係循環反應，持續地溶出重屬。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 :pH 4.0)下，以鐵氧化菌進生物溶作用。而(4)式則加入粉做為基質，以氧化菌進生物溶，且無需調整 pH 值。

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

影響底或污進生物溶之因素很多，包括下各項：

1. 底(或污)特性
2. 底(或污)之起始 pH 值
3. 生物接種百分

4. 反應停 時間
5. 基質添加
6. 操作溫
7. 底 (或污)中 AVS 含 高低
8. 底 (或污)中重 屬種 及其鍵結 型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形
10. 底 (或污)氧化還原 態

大部份之生物 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 後，所產生之污 的重 屬脫除處 ，以 有 於後續掩埋之處置。

而關於河川底 用生物 溶方法 除去重 屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H.等(1997)，用德國萊比錫當地馴養之 氧化菌 進 研究。其結果發現，剛疏浚起 之厭 氧性底 ，生物 溶效果 佳， 將其久置 一段時間，形成的好氧 態，就可以有較高 之效 。因此，以生物 溶法脫除河川污染 底 重 屬之研究，急待加強，以 提出 好之菌種及最佳之操作條件。以生物 溶方法處 工業廢水或生活污水污 時，一般 Cd、Cu、Zn 溶出效 較高，Ni 次之，對 Pb 及 Cr 溶出效 最差。因此，河川底 中 Pb、Cr 溶出效 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 代即宣佈其中 16 種化合物為優先 管污染物。

本研究之目的，乃欲探討由二仁溪底 所馴養出之原生 氧化菌在進 底 中重 屬之生物 溶時 PAH 釋出之情形。

二、研究方法

本研究方法可分為下 各項：

1. 底 樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採 器採取 樣，取 0~10cm 樣混合均勻，以供生物 溶試驗用。混合 樣將以冰盒 藏攜回實驗室，先測其含水 ，假密 後，一部分底 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 (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 樣 則供 氧化菌馴養及生物 溶試驗用。

2. 氧化菌之馴養

取 8.0g 二仁溪底 (濕重)放入 250mL 培 養基中進 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 (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 溶試驗

生物 溶試驗之進 ，係每一試程配置 4.5g/L 之二仁溪底 (濕重)，再加入控制 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 同 氧化菌植種 (0, 1, 2, 4, 8 %)之下及 120 rev/min 攪動速 下培 養，每 2 至 3 日取出 5mL 樣品，經 10000g, 10min 之 心後，上澄液則供 pH、氧化還原 電位(ORP)、酸鹽含 及重 屬鉛含 之分析，以觀察其變化。殘餘 樣則分析重 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 秤取 約 1.00 ±0.01g，經 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 中有機 化合物的存在。步驟如下：

將秤取完的 樣至於 氏萃取裝置中的 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 水使之回 效果加以萃取，之後接回 出的溶液經真空 濃縮，使溶液濃 加純化。接著吹氮，同 時加入環己烷將殘 在玻璃壁上的溶液沖下 最後定 至 1mL。接著將吹氮完的溶液進

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 酸 鈉 (Na_2SO_4) 再以 CH_2Cl_2 洗使矽膠全部濕潤並 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 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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_5\text{H}_{12}$ 比 為 2 : 3 沖洗 (即 10mL 的 CH_2Cl_2 、的 15mL C_5H_{12}) 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 再以 GC-FID 分析。

三、結果與討

1. 經生物 溶時底 顆 中 PAHs 的釋出

依照美國環保署(U.S. EPA)宣佈 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, 做為底 顆 經生物 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 有滅菌但無添加基質; 原始底 無特別滅菌也無添加基質; 原始底 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 的範圍於原始底 有滅菌但無添加基質下(45.13 23.14 mg/kg)、原始底 無特別滅菌也無添加基質 下(44.93 38.33mg/kg)、原始底 無特別滅 菌但有添加基質下(46.89 27.60mg/kg) 有 明顯減少的情形, 這表示底 中 PAHs 的釋 出, 進一部 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 溶一開始 時pH7.93, 在16種PAHs化合物中以4環之 Fluoranthene (FL)濃 最高為13.47 mg/kg, 其 次 為 2 環 中 的 Naphthalene(Naph)(8.79 mg/kg); 經過生物 溶過程於14天時底 顆 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 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 濃 的一半或 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 溶過程 中釋出情形並 顯著, 釋出為原 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 的 存在, 這跟圖4.4.4.2結果一至, 可能的原因為 底 中並沒有這 種有機化合物的存在, 而 這 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 溶 一開始時, 有這 種有機化合物的存在, 這 顯示電子提供者之還原態 會造成(BbF)和 (BkF)的產生。

在底 無特別滅菌也無添加基質之生物 溶過程中 PAHs 濃 的變化如圖 4.4.4.2 所 示, 以 2 環中(Naph)的濃 最為顯著, 這跟 底 無特別滅菌但有添加基質(圖 4.4.4.3)結 果一致, 濃 相當高(17 18mg/kg); 相對 的, 在底 有滅菌但無添加基質(圖 4.4.4.2) 中, 濃 所佔為其 1/2, 這顯示經高溫高壓滅 菌後的底 比在自然界環境中之底 , PAHs 中 2 環之化合物濃 較低; 只有在 4 環中的 (FL)在底 經滅菌後濃 較高並最顯著。在 圖 4.4.4.2 中 溶一開始 pH7.91 時濃 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 溶到試程結束 pH6.54 的第 20 天, 發現以 原始 中 原生 氧化菌的氧化作用經化學反 應使 pH 下 , pH 遞減過程中 PAHs 中 16 種 化合物 , 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 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 氧化菌 氧化 pH 下 之圖 4.4.4.3 顯示生物 溶一開始時 pH6.11 到試程結束的 pH2.20 整個試程在 26 天 溶時間下，PAHs 中的化合物 有釋出的情形，最顯著為(Ant)、(Chr)、(BbF)、(BkF)、(IND)、(BghiP)而其中(Chr) 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 溶過程中基質輔助下 能減少存在底的濃 度，使濃 度由原先(1.74 5.16 mg/kg)減少至(0 0.39 mg/kg)。整個 溶過程中有機化物的釋出在其 pH3.78 至 pH2.20 小幅下 降時，對 PAHs 溶出影響並 大；在圖 4.4.4.1、圖 4.4.4.2、圖 4.4.4.3 中 同 溶條件下，發現 溶過程到 溶結束時 2 3 環中的(PA)、5 環中的(BaP)及(DBA)並沒有變化。

五、 考文獻

1. Seidel H., Ondrusch Ka. J., Morgenstern P. and Stottmeister U., 1997, Bioremediation 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 Bioremediation 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, Bioremediation 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.

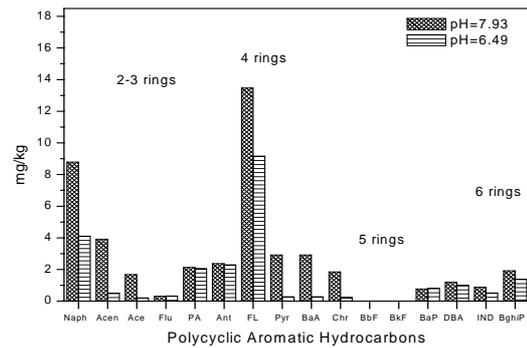


圖 4.4.4.1 原始底 有滅菌但無添加基質之生物 溶過程底 類 中 PAHs 濃 度的變化

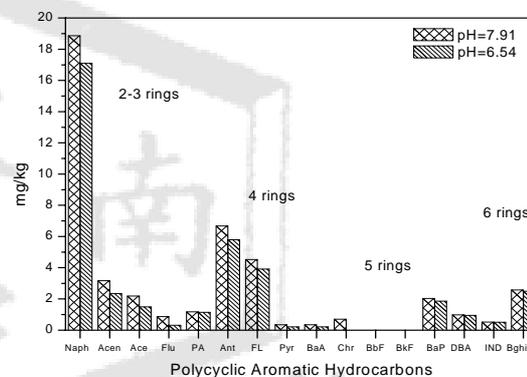


圖 4.4.4.2 原始底 無特別滅菌也無添加基質之生物 溶過程底 類 中 PAHs 濃 度的變化

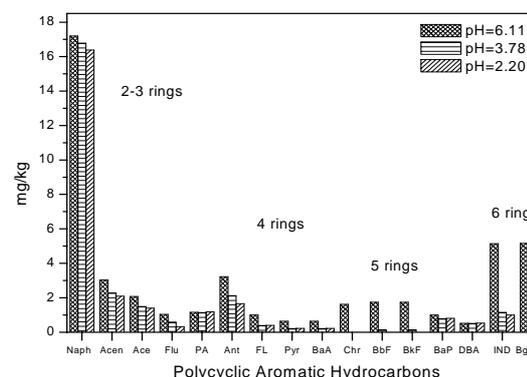


圖 4.4.4.3 原始底 無特別滅菌但有添加基質之生物 溶過程底 類 中 PAHs 濃 度的變化

表 4.4.4.1. 原始底 有滅菌但無添加基質之生物 溶過程底 顆 中 PAHs 濃 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 無特別滅菌也無添加基質之生物 溶過程底 顆 中 PAHs 濃 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 無特別滅菌但有添加基質之生物 溶過程底 類 中 PAHs 濃 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 科技大學專題研究計畫成果報告

生物 溶處 河川底 時重 屬各鍵結
型態之變化

計畫 別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(2)

執 期間：93 1月1日至93 12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：余光昌

計畫 與人員： 彗紋

執 單位：嘉南藥 科技大學環境工程與科學系

中華民國 94 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，其底中富含積而成之高濃重屬。本研究主要探討二仁溪底所馴養出之原生氧化菌在進底中重屬之生物溶時底中重屬各鍵結形態之變化。結果顯示，用逐步萃取的方法清楚知道各個屬鍵結的型態，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：重屬、底、生物溶、氧化菌、生物接種、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腐蝕皆導因於此。但生物溶也有正面之作用，如從礦物質中溶出重屬，從礦中回收重屬以及工業廢棄物或廢水廢棄污中去除重屬等。

生物溶之原可由下反應式

明：

direct mechanism



leaching bacteria :

Thiobacillus(T.) ferrooxidans

T. thiooxidans

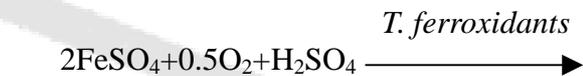
T. prosperus

T. cuprinus

Leptospirillum ferrooxidans

藉此機制溶出重屬，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 :pH 4.0)下，以鐵氧化菌進生物溶作用。而(4)式則加入粉做為基質，以氧化菌進生物溶，且無需調整 pH 值。

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

影響底或污進生物溶之因素很多，包括下各項：

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

4. 反應停 時間
5. 基質添加
6. 操作溫
7. 底 (或污) 中 AVS 含 高低
8. 底 (或污) 中重 屬種 及其鍵結 型態分佈
9. 營養質(N, P)之添加情形
10. 底 (或污) 氧化還原 態

大部份之生物 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 後，所產生之污 的重 屬脫除處 ， 以 有 於後續掩埋之處置。

而關於河川底 用生物 溶方法 除 去重 屬之研究較為缺乏，僅有 Seidel H.等 (1997)， 用德國萊比錫當地馴養之 氧化菌 進 研究。其結果發現，剛疏浚起 之厭 氧性底 ，生物 溶效果 佳， 將其久置 一段時間，形成的好氧 態，就可以有較高 之效 。因此，以生物 溶法脫除河川污染 底 重 屬之研究，急待加強，以 提出 好之菌種及最佳之操作條件。以生物 溶方 法處 工業廢水或生活污水污 時，一般 Cd、Cu、Zn 溶出效 較高，Ni 次之，對 Pb 及 Cr 溶出效 最差。因此，河川底 中 Pb、Cr 溶出效 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 所 馴養出之原生 氧化菌在進 底 中重 屬 之生物 溶時底 中重 屬各鍵結形態之變 化。

二、研究方法

本研究方法可分為下 各項：

1. 底 樣品的採集

本研究將在二仁溪下游污染河段以 Ekman-Birge 採 器採取 樣，取 0~10cm 樣混合均勻，以供生物 溶試驗用。混合 樣將以冰盒 藏攜回實驗室，先測其含水 ，假密 後，一部分底 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 (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 樣 則供 氧化菌馴養及生物 溶試驗用。

2. 底 顆 之物化特性分析

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

(2) 以 Walkley-Black method 測定顆 中有 機物含 。

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

3. 氧化菌之馴養

取 8.0g 二仁溪底 (濕重)放入 250mL 培 養基中進 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 (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 溶試驗

生物 溶試驗之進 ，係每一試程配置 4.5g/L 之二仁溪底 (濕重)，再加入控制 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 同 氧化菌植種 (0, 1, 2, 4, 8 %)之下及 120 rev/min 攪動速 下培 養，每 2 至 3 日取出 5mL 樣品，經 10000g, 10min 之 心後，上澄液則供 pH、氧化還原 電位(ORP) 酸鹽含 及重 屬鉛含 之分 析，以觀察其變化。殘餘 樣則分析重 屬 各鍵結型態之分佈。

5. 以逐步萃取法(SEP)分析

底 中重 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 總合稱為重 屬之總 可萃取 (Total Extractable Heavy Metals, TEHM)。

三、結果與討論

1. 重 屬鎘(Cadmium)之鍵結型態的變化

鎘在原始底 中的含 並 高，經生物 溶過程之鍵結型態的變化可由圖 1(a) (d)顯示，四個 同操作條件下之 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 較少(1.0 1.5mg/kg)之間，而整個 溶過程到 溶結束時鎘之鍵結型態的含 依舊以與碳酸鹽鍵結態和有機物鍵結態之鎘為主，顯示 溶過程並 會影響鎘之鍵結型態分佈的變化，同時也顯示鎘在底 中較具穩定性 被移動，雖然在與 溶過程中 pH 變化之相關性 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性 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性 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 高，同時由於鎘之含 原本就 多，而與殘餘態鍵結之鎘含 也居高的情況下，使鎘存在底 顆 晶格中較 移動，導致雖然相關性高但 屬溶出效果卻 佳的情形。

2. 重 屬鈷(Cobalt)之鍵結型態的變化

底 中重 屬鈷的含 跟鎘 似 高，主要 存在礦物晶格之中 具移動性。在經生物 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 溶過程中初期主要與碳酸鹽鍵結型態之鎘含 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 ，其他鍵結型態的鎘含 ，在這四個試程中含 較少且 顯著；隨著 溶時間的增加 pH 下 ，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 ，皆有 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 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 有較高的關性(0.82 1.00)，其中以試程三之 溶過程鍵結型態與 pH 下 趨勢之相關性最差，並有負相關性的存在。在這四個試程 溶過程到 溶結束，可發現主要鍵結型態之鈷含 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 屬鉻(Chromium)之鍵結型態的變化

底 中的重 屬鉻在經生物 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 為主可由圖 3(a) (d)所示，其餘所分佈之鍵結含 皆 高，在四個試程中鍵結含 超過 100mg/kg。經 溶過程到試程結束時，鉻之各個鍵結型態中 有 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 有增加，但在各試程中還是以與鐵氧化物鍵結之鉻含 佔主要，這顯示底 中的鉻在與鐵氧化物鍵結態上有較高的結合能 ，而且 會輕 在 溶過程中而改變其鍵結型態。表 3 個試程鉻之鍵結型態與 溶過程中 pH 變化之相關性可以發現 高，在試程一和試程二中只有與鐵氧化物鍵結之鉻含 、試程三中在可交換態之鉻含 、在試程四中與碳酸鹽鍵結之鉻含 與 溶過程 pH 下 有較佳的相關性外 0.73 0.93，其餘之鍵結型態的鉻含 在 溶過程中雖然也會有減少的趨向，但與 pH 下 卻沒有 想的相關性，這顯示 溶過程底 中的鉻較 隨著 pH 下 的趨勢而溶 釋出。

4. 重 屬鐵(Iron)之鍵結型態的變化

底 中的重 屬鐵在整個生物 溶過程中，主要鍵結型態是以與鐵氧化物鍵結之含 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 和殘餘態的鐵含 為主。四個試程中與鐵氧化物鍵結的鐵在經生物 溶過程時，其含 皆有升高後再 低的趨向，這可能是由於其餘之鍵結型態之鐵含 低或升高，而轉移到與鐵氧化物鍵結之鐵中導致此鍵結含 有高有低的原因，同時各鍵結型態之鐵在 溶過程中也有隨 溶時 pH 的變化而有 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 ；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 ；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 ，皆有明顯下 的情形； 溶過程各鍵結型態之鐵與 pH 下 趨勢之相關性並 想如表 4 所示，尤其在試程三之與錳氧化物鍵結之鐵含 則是呈現完全 相關的情

況，只有試程一中與鐵氧化物鍵結之鐵含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有較高的相關性(0.79-1.00)。

5. 重 屬錳(Manganese)之鍵結型態的變化

圖 5(a) (d)為 同試程之底 中重 屬錳經生物 溶過程中之鍵結型態的分佈，顯示錳主要與碳酸鹽鍵結含 最高約為 110-120mg/kg 這可能由於人為污染造成錳元素較容 移動之故，其次為與錳氧化物鍵結之含 ；鍵結含 較低者為與可交換碳鍵結和與錳氧化物鍵結的錳含 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 也滿高的，這也顯示有一部份的錳元素在底 之礦物晶格中也有較高的結合 。在 溶過程到試程結束時，試程一中之鍵結型態皆隨著 pH 下 而呈現鍵結含 低的現象，之間的相關性 在 0.74 以上如表 5 所示，同時這也顯示 溶時間的增加 pH 的下 有助於底 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 ，試程四中與可交換態、有機物鍵結態及殘餘態鍵結之錳含 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 佳，雖然各鍵結型態之錳含 會隨著 溶時間的增加而 低，但卻 是依照 pH 下 的趨勢進 ，最有可能的原因可能是底 中微生物作用所導致。

6. 重 屬鉛(Lead)之鍵結型態的變化

生物 溶過程中底 之重 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 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 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 較高，整個 溶試程中 重新與其他鍵結

型態鍵結，較 改變同時也較 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 有較高的相關性 0.87-1.00，而其他鍵結型態之鉛含 相關性 佳也有呈現負相關性者，由於鉛所鍵結之含 較少同時移動性較差的緣故，所以將鉛由底 中溶出並 太容 。

五、 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.
7. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt Chem* 1979;51:844-851.

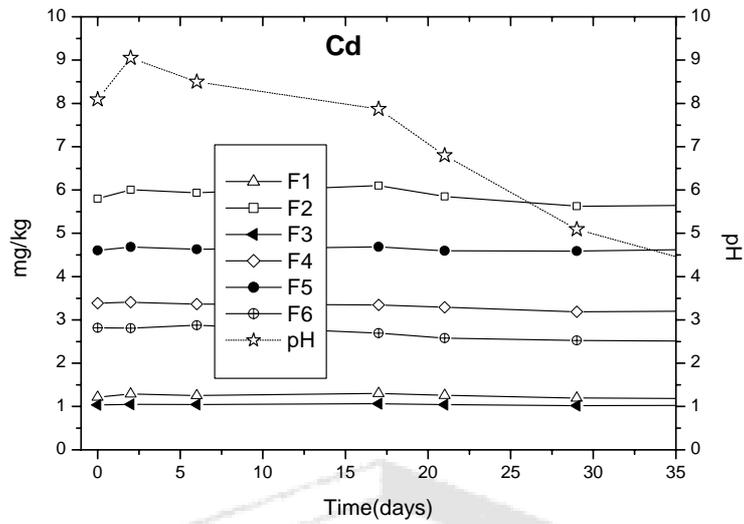


圖 1(a)原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cd 各鍵結型態的變化 (F1：可交換態；F2：與碳酸鹽鍵結態；F3：與錳氧化物鍵結態；F4：與鐵氧化物鍵結態；F5：與有機物鍵結態；F6：殘餘態)

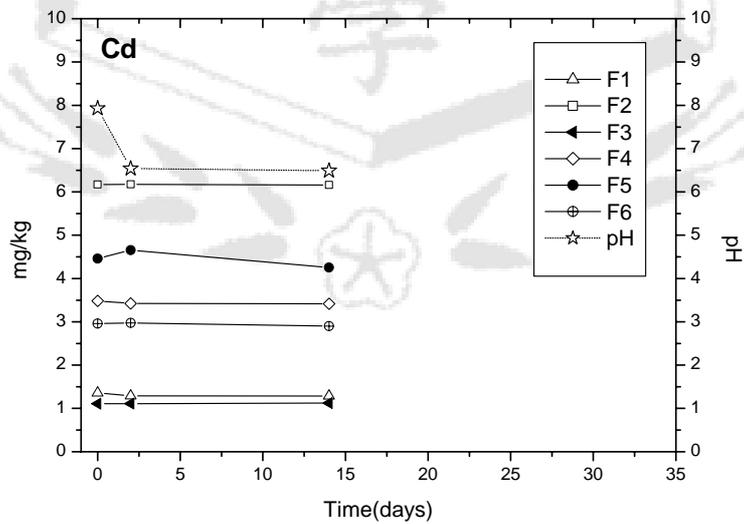


圖 1(b)原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cd 各鍵結型態的變化

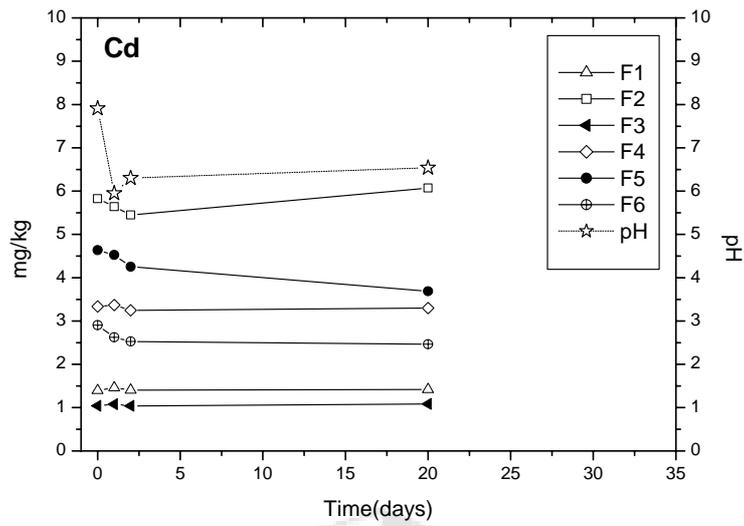


圖 1(c)原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cd 各鍵結型態的變化

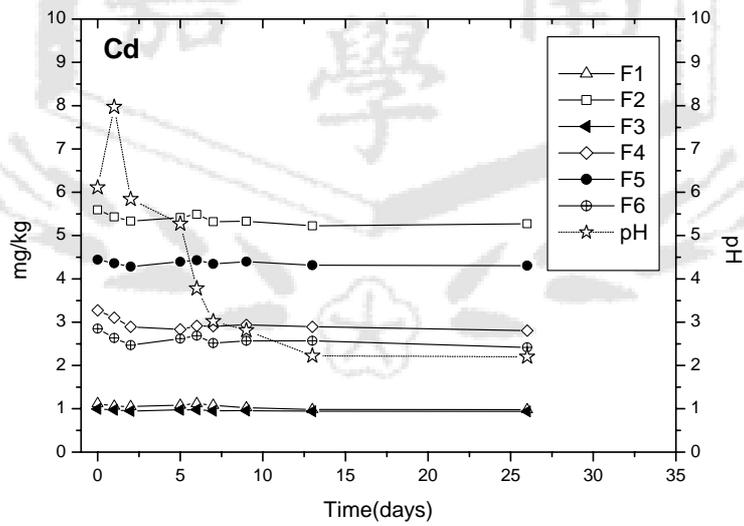


圖 1(d)原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cd 各鍵結型態的變化

表 1 pH 變化與各鍵結型態 Cd 含 變化之相關係

	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

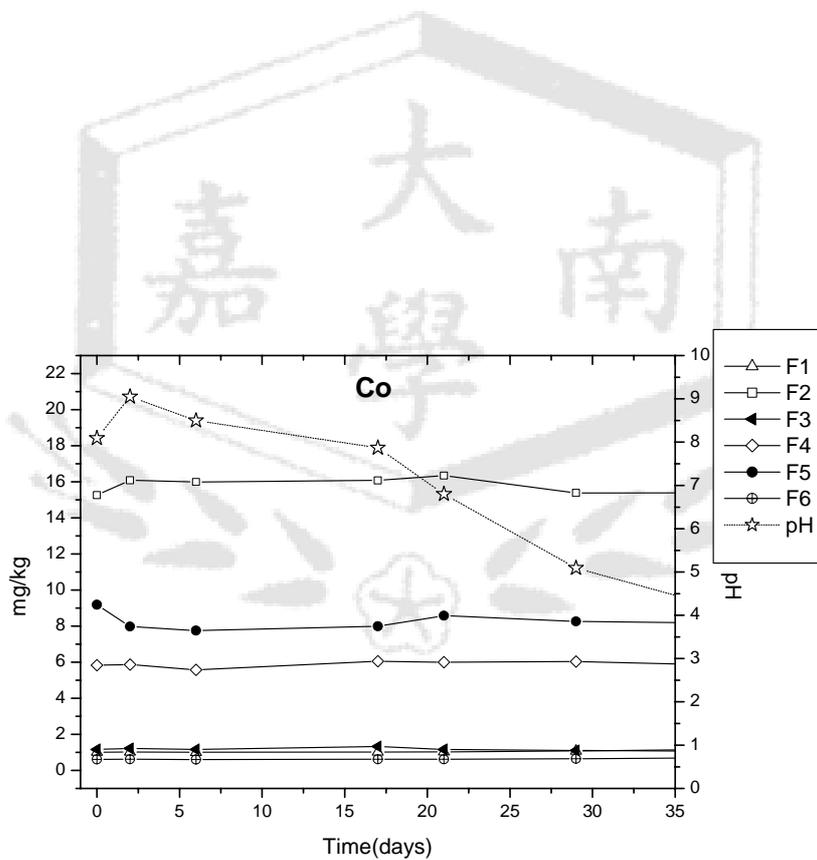


圖 2(a)原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Co 各鍵結型態的變化

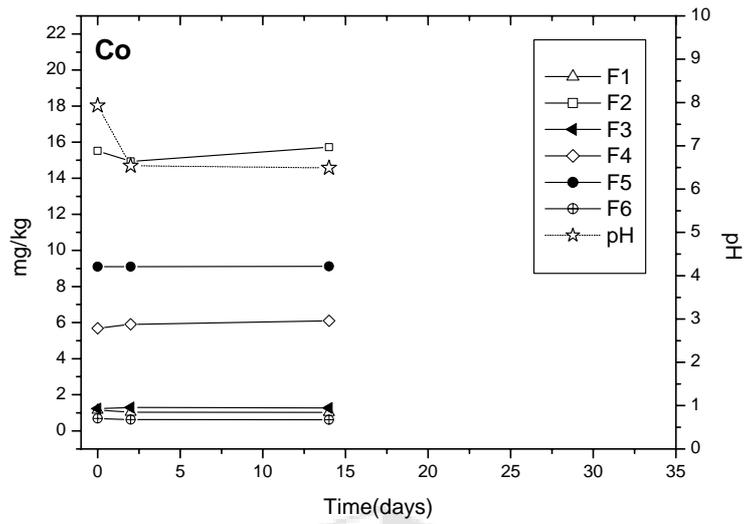


圖 2(b)原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Co 各鍵結型態的變化

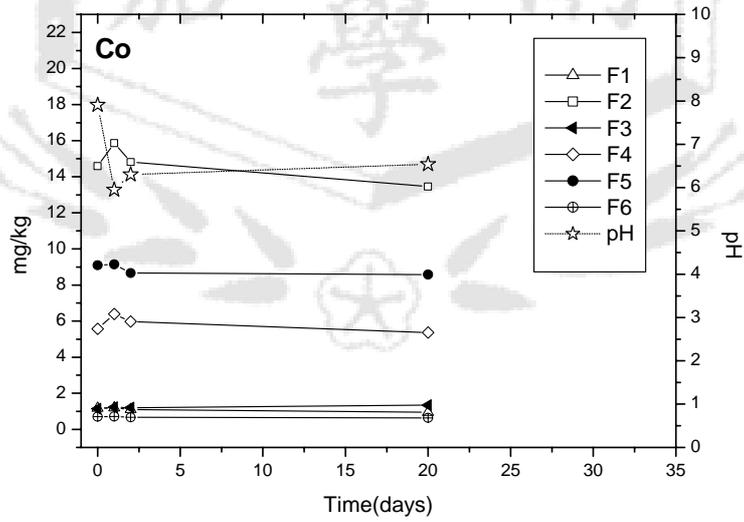


圖 2(c)原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Co 各鍵結型態的變化

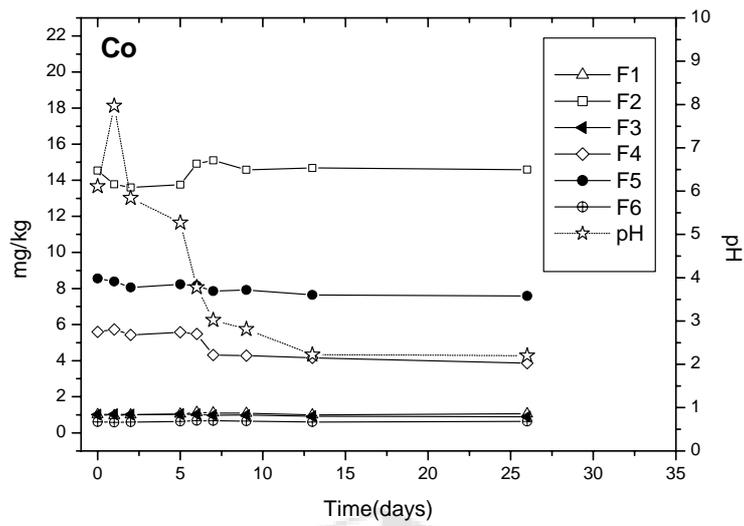


圖 2(d)原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Co 各鍵結型態的變化

表 2 pH 變化與各鍵結型態 Co 含 變化之相關係

	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

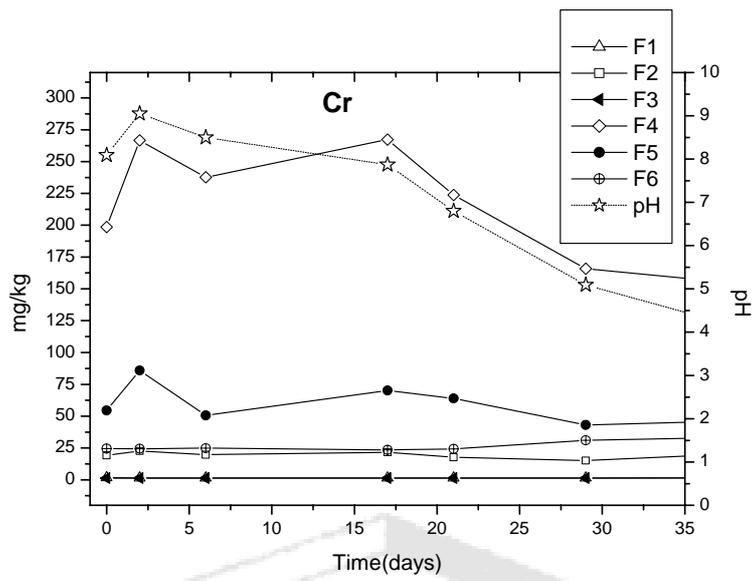


圖 3(a) 原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Cr 各鍵結型態的變化

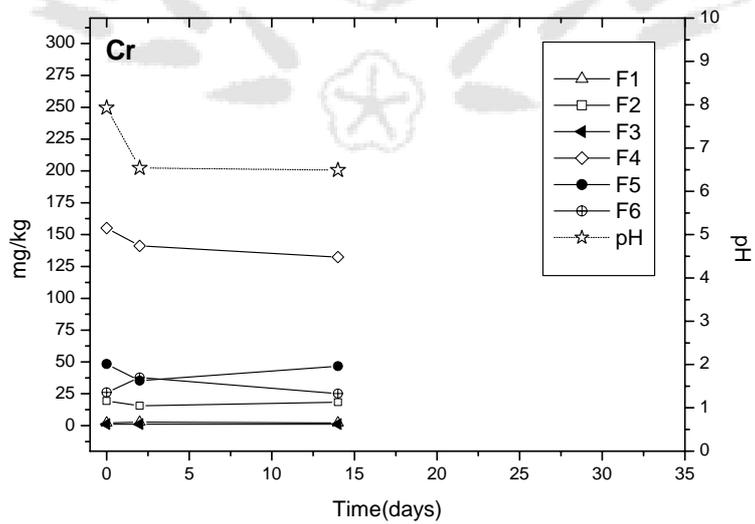


圖 3(b) 原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Cr 各鍵結型態的變化

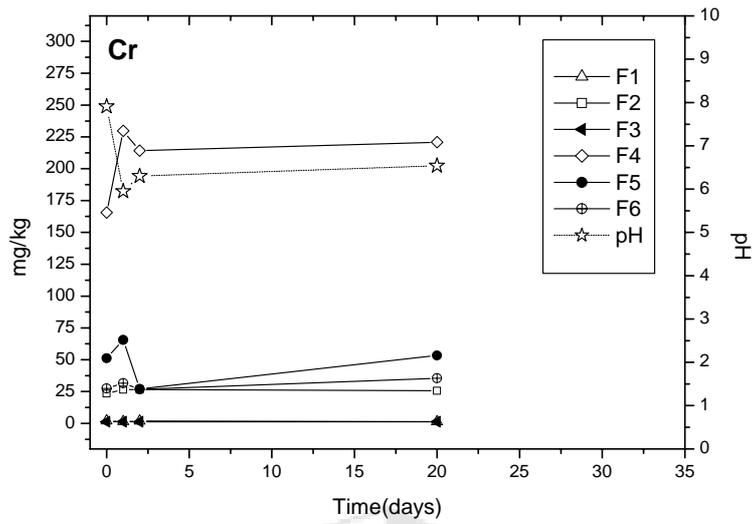


圖 3(c) 原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Cr 各鍵結型態的變化

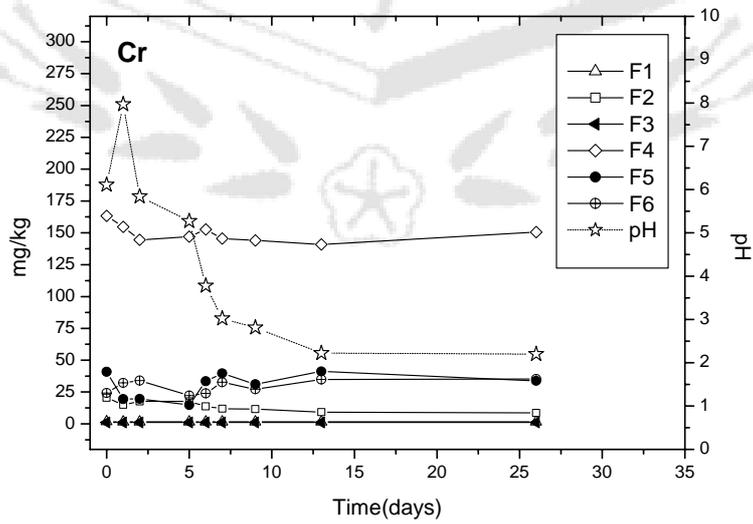


圖 3(d) 原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Cr 各鍵結型態的變化

表 3 pH 變化與各鍵結型態 Cr 含 變化之相關係

	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

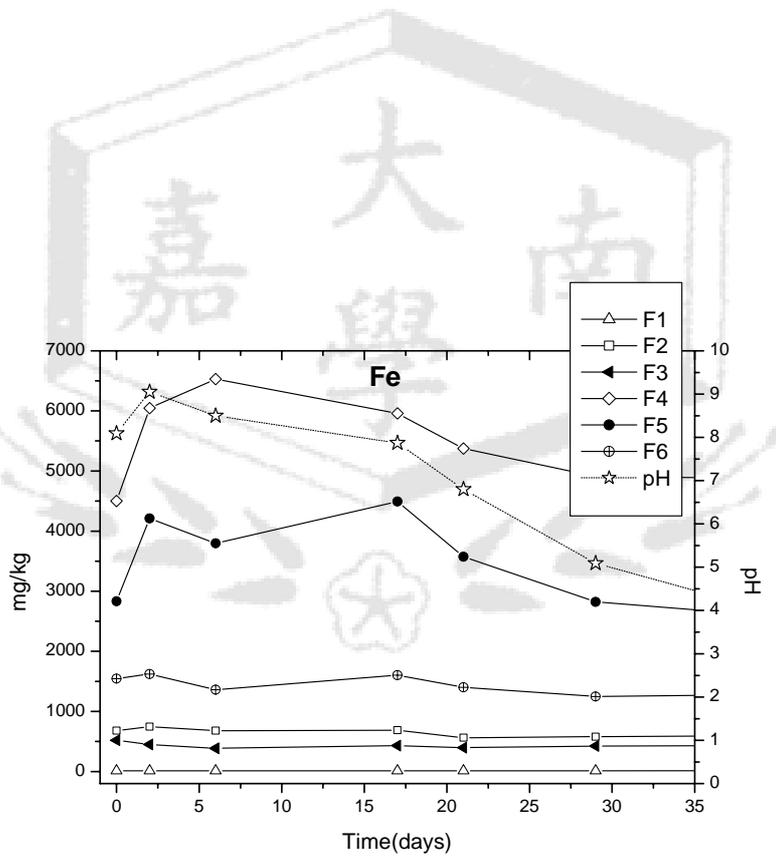


圖 4 (a)原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Fe 各鍵結型態的變化

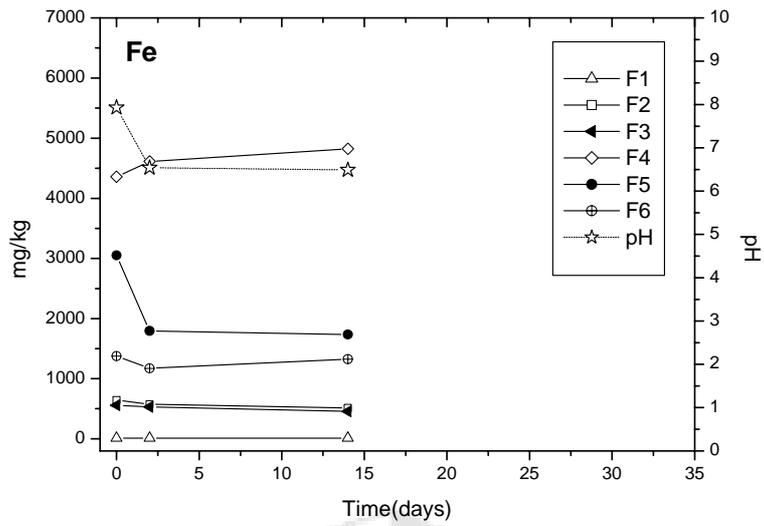


圖 4(b) 原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Fe 各鍵結型態的變化

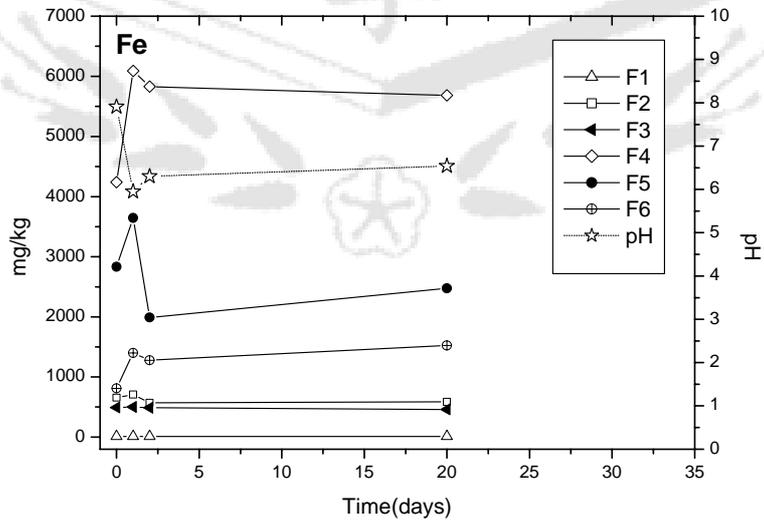


圖 4(c) 原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Fe 各鍵結型態的變化

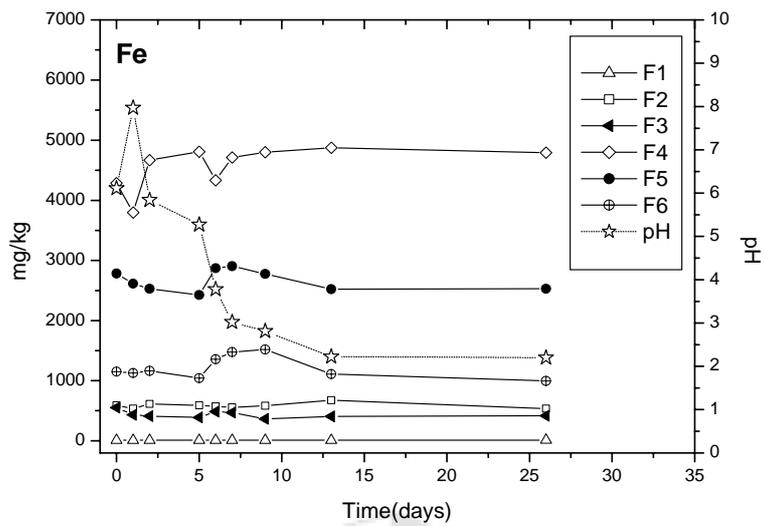


圖 4(d) 原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Fe 各鍵結型態的變化

表 4 pH 變化與各鍵結型態 Fe 含 變化之相關係

	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

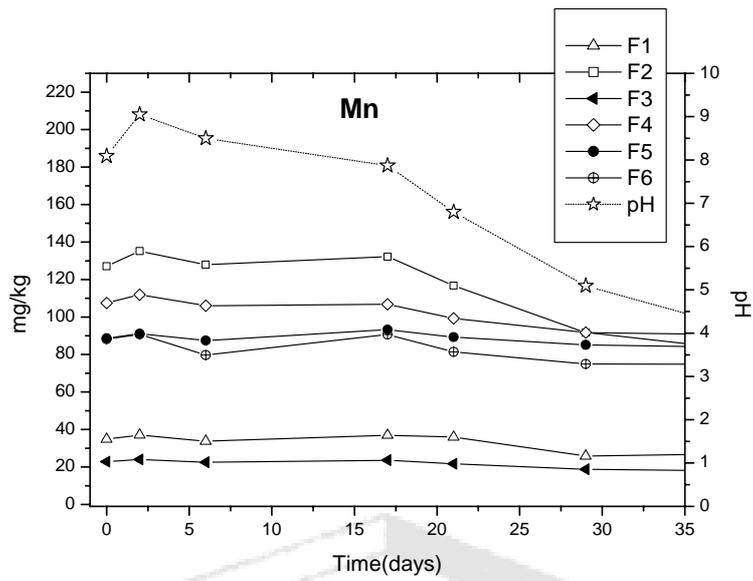


圖 5(a) 原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Mn 各鍵結型態的變化

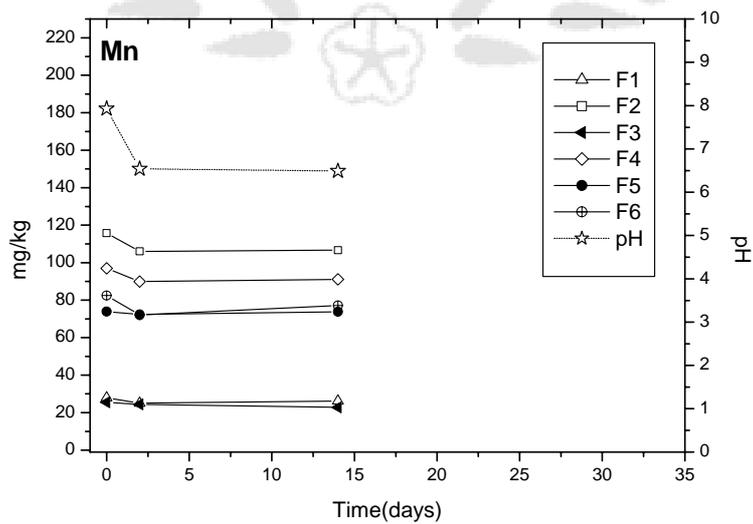


圖 5(b) 原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Mn 各鍵結型態的變化

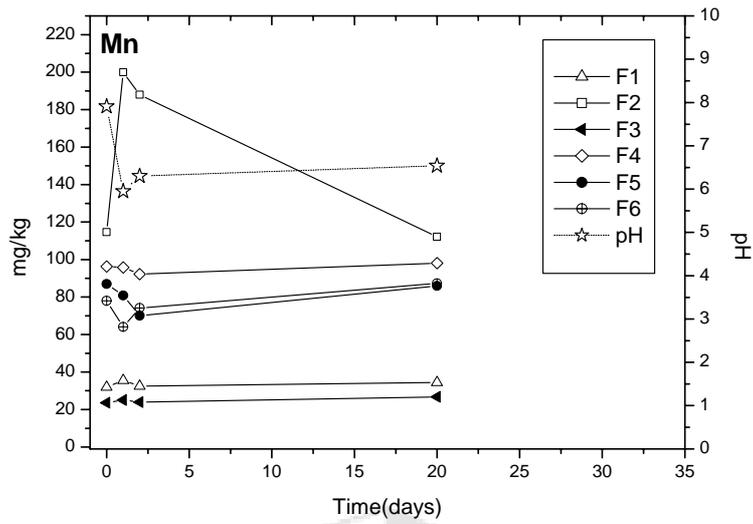


圖 5(c) 原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中, Mn 各鍵結型態的變化

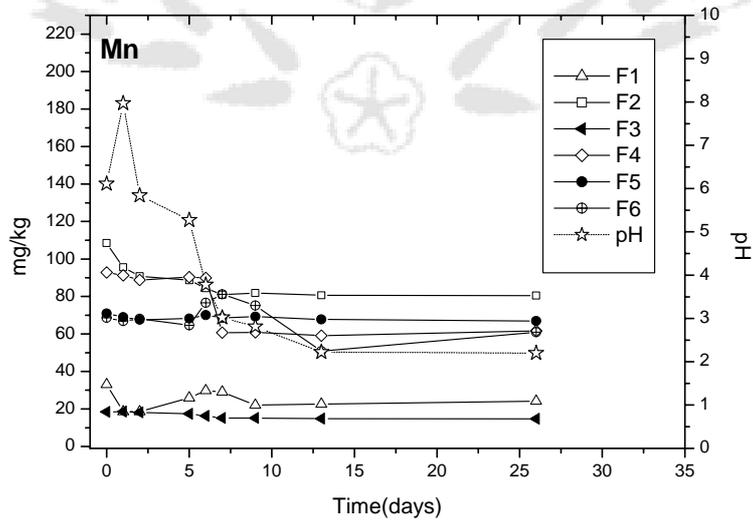


圖 5(d) 原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中, Mn 各鍵結型態的變化

表 5 pH 變化與各鍵結型態 Mn 含 變化之相關係

	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

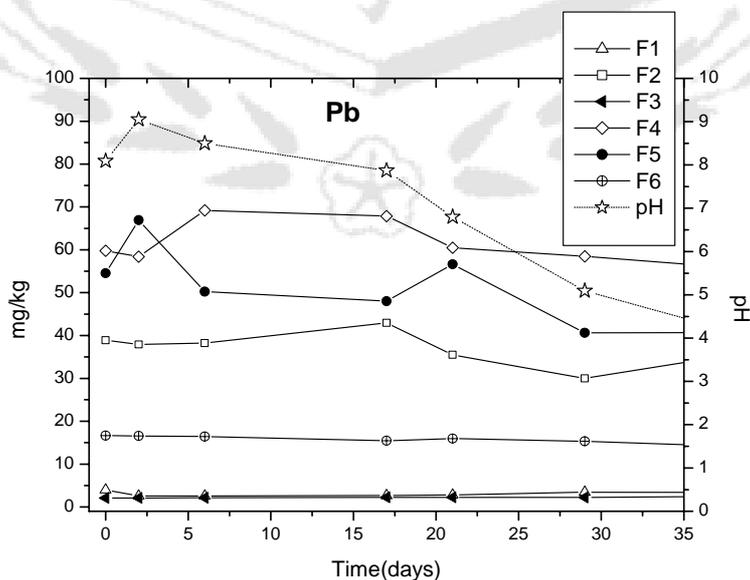


圖 6(a) 原始底 有滅菌且有添加基質的第一試程中，Pb 各鍵結型態的變化

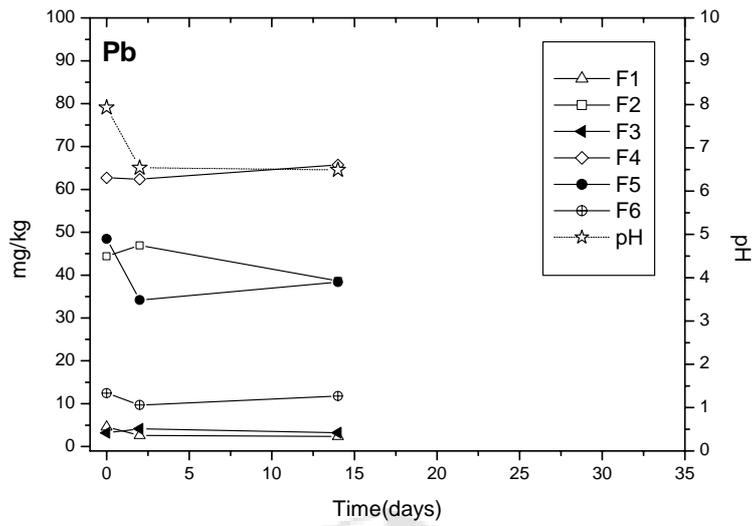


圖 6(b) 原始底 有滅菌但無添加基質的第二試程中，Pb 各鍵結型態的變化

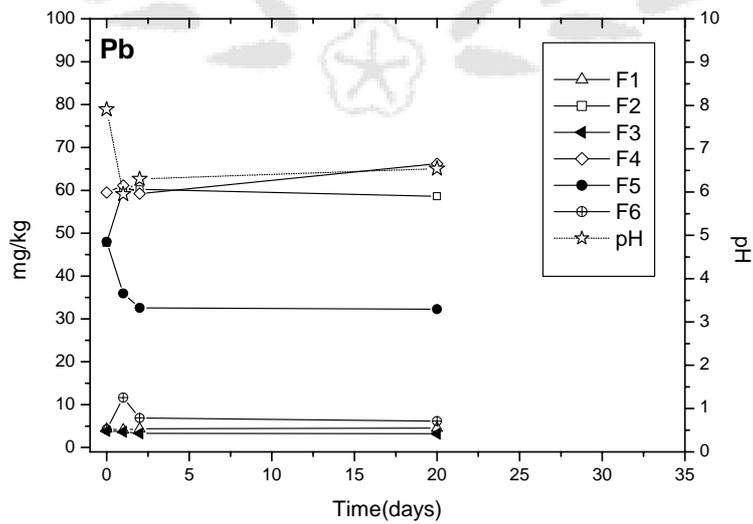
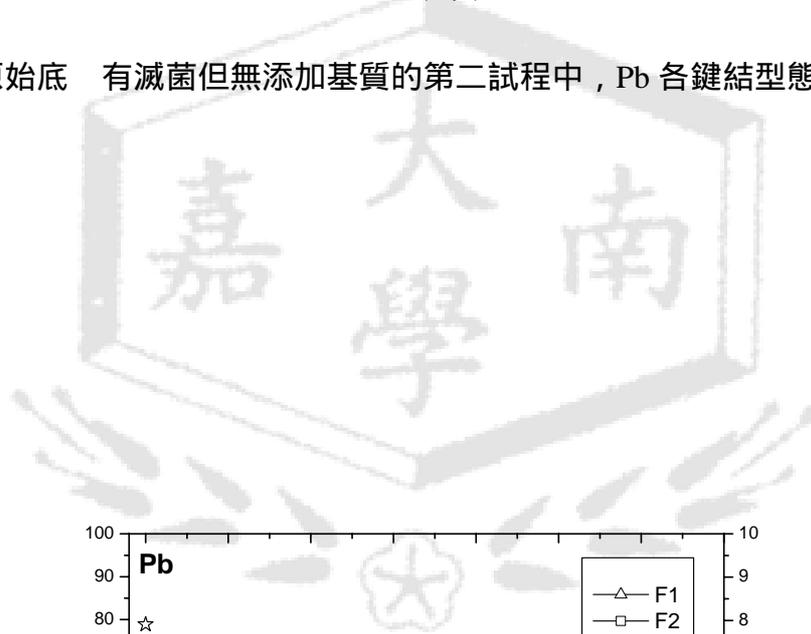


圖 6(c) 原始底 無特別滅菌也無添加基質的第三試程中，Pb 各鍵結型態的變化

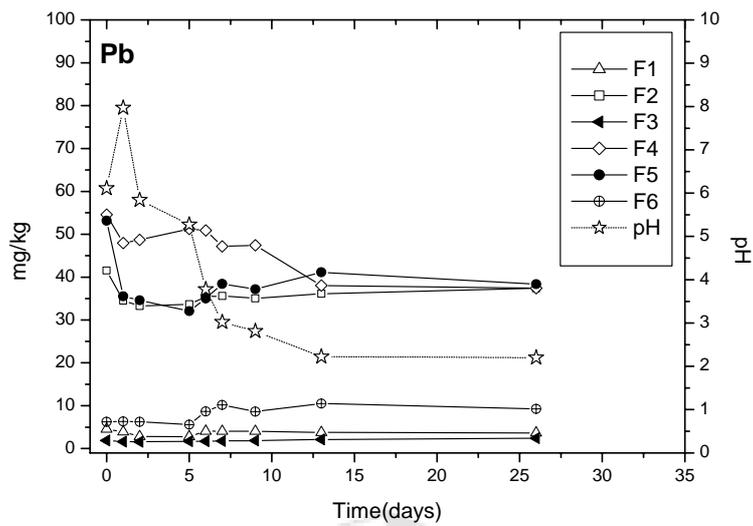


圖 6(d) 原始底 無特別滅菌但有添加基質的第四試程中，Pb 各鍵結型態的變化



表 6 pH 變化與各鍵結型態 Pb 含 變化之相關係

	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 科技大學專題研究計畫成果報告

受污染河川底 中重 屬與有機物含
之關 性

計畫 別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEE93-02 子計畫(3)

執 期間：93 1月1日至93 12月31日

計畫總主持人：余光昌

子計畫主持人：蔡 局

執 單位：嘉南藥 科技大學環境工程與科學系

中華民國 94 2月15日

摘要

重屬子隨著工業及家庭污水排放至河川，河水中重屬子因物沉、化學混凝、化學沉澱及生物吸附吸收等作用沉積於河川底基質中。重屬子積於河川底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屬蓄積於底之主要方式。有機物含有許多官能機(如-COOH、-OH等)對於帶正電荷之重屬子具有強鍵結能，重屬子將隨著腐質酸、黃酸自植物組織中失並存在水體中，部分之腐質酸、黃酸將和底顆粒吸附構成底中有機態重屬。種植作物於受重屬汙染之土壤或自河川浚堦之廢棄河川底為目前相當之重屬育法，即看中於植物體中有機物擁有許多官能基具有和重屬子之強錯合能。本計畫針對遭受同重屬及有機物污染程之鹽水溪、曾文溪、急水溪、朴子溪及港溪河川底中各種重屬含(銅、鎳、鋅、鉛、鈷、錳及鐵)和河川底中有機物含間關係性進行探討，發現重屬含和河川底中有機物含呈現正相關，且相關係高達0.95以上。同一河川底中有機物含量高，則相對應積於底中之重屬含就高。可以經驗公式表示為

底中重屬含 (mg/kg) = A + Bx
底中有機物含 (%)

此經驗公式證明底中高濃有機物是決定底是否能吸附滯留河水中重屬子之重要因素。

關鍵詞：重屬、河川底、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.

Heavy metals in sediment (mg/kg) = A +
B × 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工業開發地區，經十之工業發展及密集人口形成之工業區及會區，將大工業及民生廢水排入西部河川，廢水中含有大之有機物及重屬，在河水入台灣海峽前部分吸附沉積於河川形成底，尤其是南部地區之鹽水溪及

二仁溪因為 域內有許多 屬加工、電鍍及熔 工廠排放廢水，且人口密集生活廢水多，造成河川底 之大 積重 屬。底 中重 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 中有機物含 是否會影響重 屬之吸附，為瞭解河川受污染程 造成之影響，故選擇研究之河川底 包括受高 污染之鹽水溪及只受輕 污染且 域內人口分佈 農業及工業型態 同之曾文溪、急水溪、朴子溪及 港溪，藉此瞭解環境背景對底 中有機物和重 屬相關性之干擾。

二、研究方法

1、底 樣品準備：

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

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

3、重底 中重 屬溶出操作：取 0.2 至 0.5 克乾燥底 放入鐵氟 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±5 操作 10 分鐘。

4、重 屬含 分析：以火焰式或石墨 式原子吸收光譜儀 (GBC, AA960,

Australia)分析經微波萃取溶出液中重 屬含 。

5、統計分析：以統計軟體將各河川底 樣品分析收集到之重 屬及有機物含 進 相關性分析。

三、結果與討

1. 底 中有機物及重 屬含 之變化

鹽水溪底 因匯集大 重 屬處 業及市生活廢水，故底 中蓄積大 之重 屬及有機物，銅、鉻、鋅、鉛及鈷濃 分別為 80-100Q 15-82Q 45-83Q 15-43Q 10-105 及 8-140 mg/kg，有機物含 變化為 0.5 - 3.8%；越深層底 片重 屬及有機物濃 越低，代表 同深 底 可顯示河川底 受污染之 史 (表一及二)。曾文溪、急水溪、朴子溪及 港溪 域主要為農業區、小型市及鄉村、及輕 污染之食品加工工業區，因此河川底 只受輕 之重 屬污染，銅、鉻、鋅、鉛及鈷濃 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 域養 頭 及人口 較急水溪及 港溪 域高，因此有機物含 變化為 0.5 - 2.35%、0.7 - 2.6%、0.4 - 1.75%、及 0.7 - 1.7%。

2. 重 屬含 與有機物含 間之線性相關係 R

本研究中自各河川底 採得之有效樣品 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 中重 屬（銅、鉻、鋅、鉛、鈷、鐵及錳）與有機物含 間存在非常明顯之正相關，其線性相關係 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 污染之其他河川 (曾文溪、急水溪、朴子溪及 港溪) 底 中除銅外，其他重 屬與有機物間之線性相關係 減少，但絕大多 亦有 0.65 以上之

正相關性，因此底 中重 屬之蓄積 和有機物含 存在正關係性。如能減少底 中有機物含 將有助於釋出被底 鍵結之重 屬，在河川底 之整治技術應用時應將此項因素 入考慮。

3. 底 中有機物含 與重 屬存在 之關係

同河川底 中單位重 有機物可吸附之各別重 屬 受河川水體中曾經存在之重 屬濃 之影響，在鹽水溪底 中單位重 有機物對應之重 屬存在 (mg 重 屬 /g 有機物) 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 中每 g 有機物存在時相對應之吸附鍵結微 重 屬 為 86.9mg (表四)。另針對遭受輕 重 屬污染之河川水體，其銅、鉻、鋅、鉛、鈷等微 重 屬，當每 g 有機物存在時相對應之吸附鍵結 (mg 重 屬 /g 有機物) 分別為曾文溪、急水溪、朴子溪及港溪 9.1、6.45、13.8 及 13.02。

結

河川底 中有機物含 高低會影響重 屬之總鍵結 ，有機物 高之河川底 其總鍵結 屬 亦跟著增加，而單位有機物含 相對應之存在於河川底 中總 屬 受到曾發生之河水中重 屬污染物濃 之影響。

誌謝

本研究承蒙嘉南藥 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、 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 受污染河川底 中重 屬濃 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。

^b 取自曾文溪、急水溪、朴子溪及 港溪底。

表二 嚴重及輕 受污染河川底 中有機物含 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 中重 屬含 與有機物含 間之線性相關係 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 同污染程 之河川底 中單位重 有機物相對應之重 屬

(mg 重 屬 /g 有機物)

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