

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基(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汙染之土壤或自河川浚渫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

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

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 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 (Surija 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 $170\pm5^{\circ}\text{C}$ 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 od 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: *Taxis*, 10, 85-89.

Surija 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 River	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