

# 河川水中氟離子對於底泥重金屬溶出的影響

學生：吳憲昌

指導教授：林志高博士

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

在半導體及光電業的製程中需要大量的氫氟酸作為蝕刻的溶液，因此會產生大量的含氟廢水，而在一般典型的半導體製造廠中其廢水中的氟離子濃度為 1,000-3,500 mg/L，因此在半導體的廢水處理中，又特稱為氟系廢水，雖然經過廢水的處理使其濃度降至放流水標準 15 mg/L 以下，但氟離子進入河川之後的宿命是如何，是否對環境有潛在的危險，目前這方面的研究並不多。

氟離子本身對人類來說並沒有太大的危險，故排放至河川中並不會引起太大的注意，但是氟離子對於河川中底泥的影響卻是很少人注意，河川底泥扮演著重金屬的儲存和排放角色，重金屬以游離態進入河川水，並藉著物理沈降、化學錯合、生物濃縮等作用吸附於砂石上，而後沈積於河川底部，這些重金屬短時間也許不會釋放至水體中，一旦河川的物化性質有改變，如翻動、pH 值變動等等這些重金屬會再度進入水體中，造成危險。

而氟離子進入水中因為與底泥接觸，會造成底泥重金屬的鍵結形態改變，而底泥中重金屬再釋出的機率就和其鍵結形態有關，其鍵結形態可分

為可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化態、有機結合態、殘存態等，所以本研究探的目的在於討氟離子進入河川後對底泥中的重金屬鍵結形態的影響，並進一步評估底泥重金屬的危害潛勢。

由研究結果顯示，氟離子會使得底泥中重金屬的鍵結形態改變，造成其移動至可交換態及碳酸鹽結合態，尤其是對鉻的影響最大，而在銅的鍵結則是移動至碳酸鹽結合態及有機態為主，鋅的鍵結則以碳酸鹽結合態為主，鎳和鉛的鍵結形態則是沒有顯著的影響，而底泥中最易受到環境因為改變而釋出的鍵結形態依序為可交換態及碳酸鹽結合態，因此氟離子對於底泥中的鉻、銅、鋅有使其再釋出的危害潛勢。

關鍵字：氟離子、河川底泥、重金屬、溶出作用。



# **The Influence of Fluoride on Metal Mobilization from Contaminated River Sediment**

**Student : Shian-Chang Wu**

**Adviser : Dr. Jhi-Gaw Lin**

**Institute of Environmental Engineering  
National Chiao Tung University**

## **Abstract**

The semiconductor industry in Taiwan was the 4th of the world. It was also the most important industry which leded the Taiwan to High-technology production. The hydrofluoric acid (HF) is a chemical which used to wafer etching and quartz cleaning in semiconductor industry. Fluoride concentration is 1,000-3,500 mg/L found in typical wastewater of local semiconductor industry. In Taiwan the discharge standard of fluoride is 15 mg/L. When the fluoride discharge into the river how the fate it would be and if it would have the potential to damage the environment. The subject above is the aim of our research.

The river sediment was a storage which accepted the pollution form various source. The heavy metal was the most important pollutant in river sediment. The heavy metal deposits in the river bottom sediment have a potential to leaching to the aquatic environment again. The releasing probability depends on the binding phases of the heavy metal. The

binding phases of heavy metal have five classifications, such as Exchange, Carbonate, Fe/Mn Oxides, Organic and Residual. The Exchange and Carbonate phases are the most easily releasing again bindings. When the environmental factor changes the metal storages in the two phases will leaching to the aquatic environment.

The results of our study find the quantity of Chromium binds to the Exchange and Carbonate phase increase. The Copper shifts to the Carbonate and Organic phase. The Zinc moves to the Carbonate phase. The fluoride does not affect the Nickel and Lead binding phases significantly. On the results of our study deduced that the fluoride would influence the Cr, Cu, Zn to move to the binding phases which have the potential to leach again.

Keywords: fluorides, sediment, heavy metal, leaching.

## 誌謝

論文可以完成首先要感謝恩師林志高教授，因為您無私的付出及教導，這本論文才能誕生。在我研究生活這幾年有好多人要感謝，首先是學長姊，勝一學長、曉芬學姊、秀鳳學姊、人傑學長在你們的身上讓我看到對學識上專注的追求，以及身為一位知識份子該有的擔當跟胸襟。伯亭、峻銘、宏旭、昆宏、至誠學長，感謝你們在學業及生活上的照顧，因為有了你們的努力，讓整個研究室除了充滿著汗水的辛勤之外，更有濃濃的人情味在。揚根、仕音、榮杰對你們我只能說：一切盡在不言中，我們一起揮灑身上的汗採樣，一起整夜打拚實驗，一起歡笑流淚的日子，是我在研究所生涯裡美好的記憶。理安學弟對你我只能說：你是個好人，有什麼困難找你就對了。佳紘學妹對你我只能說：一切盡在不言中，謝謝你的陪伴。少奇學弟對你我只能說：一起加油吧！在這裡我要感謝我的家人，沒有你們的支持，我不可能辦到的，謝謝我的母親以及我的二位好弟弟憲傑和憲政。感謝我遠東組的弟兄，小武、小耀、小凡、小蔣、大炳、胖胖及蘇大砲，在我低潮時，有你們的鼓勵，謝謝你們。最後要感謝宋士武老師，在您的身上我看見一位真正散發出生命光和熱的人，是如何生活的，希望還有機會聽到您立志的講題。

# 目錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	iii
誌謝	.....	v
目錄	.....	vi
圖目錄	.....	ix
表目錄	.....	xi
第一章	前言.....	1
1.1	研究緣起.....	1
1.2	研究內容.....	2
1.3	研究目的.....	4
第二章	文獻回顧.....	5
2.1	高科技產業中氟系廢水的由來及處理.....	5
2.2	氟離子在環境上的移動、分佈及轉換.....	8
2.3	氟離子和金屬的錯合反應.....	12
2.4	底泥中重金屬之總量及鍵結相態.....	22
第三章	實驗方法與設備.....	27
3.1	實驗器材.....	28
3.2	實驗材料與藥品.....	29

3.3	實驗方法及步驟	30
3.3.1	底泥的基本性質分析	31
3.3.2	底泥污染性質分析	33
3.3.3	底泥經河道模擬設備實驗	37
3.3.4	實驗數據分析	38
第四章	結果與討論	41
4.1	底泥的基本性質分析	41
4.2	底泥的污染性質分析	42
4.2.1	底泥重金屬總量	42
4.2.2	底泥的金屬鍵結型態實驗 (五相萃取)	44
4.3	底泥經模擬河道實驗數據	46
4.3.1	模擬河道實驗溫度變化	46
4.3.2	模擬河道實驗氟離子變化	47
4.3.3	模擬河道實驗 pH 變化	50
4.3.4	模擬河道實驗溶解性有機碳變化	53
4.3.5	模擬河道實驗重金屬遷移變化	56
第五章	結論與建議	86
5.1	結論	86
5.2	建議	87

參考文獻	.....	89
附錄一	反應槽發生問題解決與改善.....	94



## 圖目錄

圖 3.1	Schematic diagram of experimental apparatus.....	27
圖 3.2	實驗流程圖.....	30
圖 4.1	每日水溫及氣溫圖.....	47
圖 4.2	氟離子濃度.....	49
圖 4.3	每日 pH 值.....	51
圖 4.4	每日 DOC 值.....	54
圖 4.5	Cr 五相萃取.....	61
圖 4.6	Cr 液相中濃度.....	62
圖 4.7	Cr 百分比.....	63
圖 4.8	液相中 Cr 百分比.....	64
圖 4.9	Cu 五相萃取.....	67
圖 4.10	Cu 液相中濃度.....	68
圖 4.11	Cu 百分比.....	69
圖 4.12	液相中 Cu 百分比.....	70
圖 4.13	Ni 五相萃取.....	72
圖 4.14	Ni 液相中濃度.....	73
圖 4.15	Ni 百分比.....	74
圖 4.16	液相中 Ni 百分比.....	75

圖 4.17	Pb 五相萃取.....	77
圖 4.18	Pb 液相中濃度.....	78
圖 4.19	Pb 百分比.....	79
圖 4.20	液相中 Pb 百分比.....	80
圖 4.21	Zn 五相萃取.....	82
圖 4.22	Zn 液相中濃度.....	83
圖 4.23	Zn 百分比.....	84
圖 4.24	液相中 Zn 百分比.....	85



## 表目錄

表 2.1	施瓦曾巴哈金屬分類表.....	14
表 2.2	硬軟鹼表.....	16
表 2.3	金屬離子和其他路易氏酸的分類.....	19
表 2.4	不同金屬離子及配位基之逐級穩定常數.....	20
表 2.5	連續萃取的綱要.....	23
表 2.5	連續萃取的綱要 (續一).....	24
表 3.1	實驗器材.....	28
表 3.2	實驗藥品.....	29
表 4.1	底泥基本性質.....	41
表 4.2	底泥總重金屬含量.....	42
表 4.3	底泥五相萃取.....	44
表 4.3	底泥五相萃取 (續一).....	45
表 4.4	金屬錯合物穩定常數 (L=Organic Ligand ex: fulvates).....	59
表一	反應槽操作件對策表.....	94
表一	反應槽操作件對策表 (續).....	95

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

隨著政府全力發展高科技產業，除了原本的新竹科學園區之外，也將在中部及南部興建大型的半導體及光電業等高科技產業，引進高科技產業帶動產業升級與繁榮地方經濟，而北、中、南三個核心科學園區，將共同形成台灣西部的科技走廊，實現政府「綠色矽島」的施政目標。未來北、中、南三個核心科學園區，將以「北 IC、中奈米、南光電」的產業發展為目標，從竹科及南科的發展情況來看，各核心科學園區將可積極帶動區域性高科技產業的蓬勃發展、促進產業根留台灣，使產業全球競爭力更為活躍與提升。而在這些高科技產業中會使用到大量的氫氟酸來做蝕刻劑以及表面清洗的作用，在高科技產業中因使用氫氟酸而產生的廢水又特稱為氟系廢水，在一般的半導體廠其氟系廢水所含的氟離子濃度約為 1,000~3,500 mg/L 有時甚至可以到達上萬，經由處理後排入承受水體中。例如新竹科學園區的承受水體為客雅溪，跟據我們的調查客雅溪中的氟離子濃度約為 3-5 mg/L，而地面水及一般河川表面水的氟離子濃度在 0.01 至 0.3 mg Fluoride/L 其含量會隨著其地點及其鄰近的排放污染源而影響，在未受污染的海水中氟離子的濃度為 1.2 至 1.5 mg Fluoride/L (Camargo, 2003)，所以這個值比起一般河水的背景值高出許多，也因此可

能會對河川中的物理、化學、生物等造成影響。

## 1.2 研究內容

河川水中氟離子的出現可能是因為工業廢水中玻璃及電鍍廠排出的氟化氫 (HF) 或氟離子 (F<sup>-</sup>) 及自染料工廠則排出四氟化矽 (SiF<sub>4</sub>)；鋁業加工廠則利用冰晶石 (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) 為鐵礬土礦 (bauxite ore) 還原之催化劑，氟化物氣體經濕式滌氣設備轉為水污染問題，彩色電視機映像管的蝕刻作業，也會使用氫氟酸，其它殺蟲劑、肥皂、牙膏、陶器工廠、半導體工廠、金屬加工廠等均有可能造成氟化物污染。根據環保署毒化物許可用途一覽表中可以得知道氟離子有以下的用途，所以其污染也是由此產生：1. 研究、試驗、教育。2. 作為氟化系溶劑。3. 次氯酸鈉、含氟有機化合物、鹽酸、氯酸鹽、環氧氯丙烷、氯化鐵之製造。4. 合成氯乙烯、染料、塑膠、橡膠、醫藥、農藥之製造。5. 合成抗凍劑、冷媒、漂白劑、接著劑、固著劑、耐火材料、錫系安定劑、鋁、錫湯之除氣除渣之製造。6. 煉製鎂及其他金屬用。7. 特殊電池 (內填充物) 之製造。8. 消毒劑。9. 半導體晶片蝕刻。10. 防縮毛條、溴、二氯乙烷、氯化蠟、二氧化鈦之製造。11. 作為氧化劑。

氟化物對環境的影響各有好壞，但均為非常重要。它的好處是在飲水中維持最適量時，能防止齲齒 (通常在飲用水中加入氟化鈉或矽化鈉等氟化物約 1 mg/L 濃度)，但若長期飲用含過量氟化物的自來水，則易引起牙齒

及骨骼的氟化物症 (fluorosis)。氟化物症包含骨硬症及黃斑牙症，前者為飲用水中含氟量在 8 ppm 左右長期飲用致使軟骨帶肌腱會產生石灰化，脊柱及骨盤合成一體無法做前屈運動，關節也合為一。後者為牙齒正在形成時期之嬰兒飲用含氟量 3 ppm 以上之飲用水時，牙齒琺瑯質發生形成不全現象，尤其前齒有白濁現象，嚴重者牙齒實質缺損及小孔，更嚴重者有褐色色素沉著現象。

氟離子的一些重要行為，如不同濃度的氟離子對受污染河川底泥中重金屬的釋出情形，以及氟離子及其金屬錯鹽在河水中的生物分解特性等，目前均沒有完整的研究報告，而其它有關錯合劑對於底泥中重金屬之釋出研究是採用實驗室之批或振盪實驗，而對於生物分解方面，由於仍有許多的機制仍未明，本研究採自受污染河川之底泥，於連續流動之模擬河道系統中進行各項實驗，以探討氟離子對於底泥中重金屬移動性的影響。

近年來，台灣地區之河川為家庭污和工業廢水之主要承受水體。導致河川錯合物存在，最後經由化學沉澱、離子交換或吸附等反應，最後沈積於底泥中，底泥中之重金屬可能因為脫附、河川流速改變等因素，再度污染河川水質。因此被認為是非點源污染之主要來源之一，故底泥扮演自然水體中重金屬儲存與釋放兩種角色。在底泥中的重金屬可以分為五種鍵結形態，當水中有氟離子出現時可能會對底泥中的重金屬造成影響，底泥重金屬的溶出可能會導致對於水中的生物及人類健康的害處。

### 1.3 研究目的

本研究的目的為：

1. 了解氟離子對於底泥中重金屬溶出及移動的影響。
2. 那些鍵結形態的重金屬受到氟離子影響。
3. 了解氟離子對於底泥中的有機物溶出及移動的影響。
4. 對於將來中、南部等的科學園區所可能對環境所造成的影響先提供參考的資料及建議。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 高科技產業中氟系廢水的由來及處理

在半導體及光電業的製程中需要大量的氫氟酸作為蝕刻的溶液，因此會產生大量的含氟廢水。所謂的蝕刻分為濕式化學蝕刻及乾式蝕刻兩種，濕式蝕刻主要是利用液體化學物質與基質表面的特性材料反應溶出，此程序廣泛運用在半導體的製造中。最常用的侵蝕液是硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 及氫氟酸 ( $\text{HF}$ ) 水溶液或是醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 溶液，乾式蝕刻 (電漿蝕刻) 乃利用低壓放電將氣體電離成電漿，所以電漿含全部或部分電離之氣體，其中有離子、電子及中子。在濺射蝕刻製程及平行台電漿蝕刻所使用之氣體。在台灣半導體製造業為全球第四，在半導體製造業中除了高精密也會產生一般及有害的廢棄物，其中氫氟酸因為用途廣泛故所產生的廢水也最大量，在一般典型的半導體製造廠中其廢水中的氟離子濃度為 1,000-3,500 mg/L (Huang et al., 1999)，因此在半導體的廢水處理中，又特稱為氟系廢水，氟化物的處理方法包括化學混凝沉降法 (鈣、鎂、明礬等) 以及吸附 (活性礬土)、離子交換法等。各方法簡介如下：

- (1) 流體化床結晶法：此法需要設置圓柱形的結晶槽，以矽砂或螢石作為擔體，擔體的選擇會決定生成之氟化鈣晶體的純度，利用水流使擔體

表面流體化，以及金屬低溶解度及穩定晶體的特性，在處理的過程中控制溶液的酸鹼值使溶液維持在低飽和度，污染物便在擔體上結晶。根據研究報告，利用結晶的高純度與脫水特性，可獲得含水率小於 10%、純度大於 80% 的氟化鈣晶體。

(2) 高瘦型通風導管結晶法：此法是由杜邦公司旗下 MET 公司所設計，主要是經由加藥  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、結晶、沈澱、濃縮等處理流程，將氫氟酸廢水轉化成氟化鈣晶體。依研究報告及實廠案例顯示可獲得純度大於 85% 以上的氟化鈣晶體，處理後的放流水濃度低於 100 mg/L。

(3) 鈣鹽沉澱法：鈣鹽，包括  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{CaSO}_4$ ， $\text{CaCl}_2$  均能用來沉澱氟化物，反應如下  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$  此時使氟化物降至 30 mg/L 以下。但在實際廢水中，因各種干擾物及複合物存在所產生的離子效應，而影響處理效率，此時則需要增加鈣離子來提高氟離子之去除率，氟化物最低鈣鹽溶解度的 pH 範圍為 8-9 以及  $\text{pH} > 12$ ，此時同時加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  及  $\text{CaCl}_2$  將有助於達到所需之鈣，並控制預定的 pH 值，避免加入過量的 Ca，即可得良好的去氟效率，且污泥量較少，在選擇適當 pH 使氟化物有最大沉澱，但須考慮的其他因素包括廢水中尚存何種物質、這些組成預期的最終濃度為何、氟去除程序如何與其他處理程序結合。

#### (4) 其他方法：冰晶石結晶法、碳酸鈣處理法、離子交換處理法

目前氟系廢水的處理主要仍以加入氟化鈣和氟離子形成氟化鈣沉澱去除，可是由於許多的限制，例如 pH 值、廢水中的硫酸、磷酸根濃度等等，造成其去除效率不高，一般操作的策略 (1) 最常用的方法為以鈣鹽沉澱去除，放流水約 12-30 mg/L (阮氏, 1989)。(2) 廢水分流處理再利用其他廢水稀釋是使放流水降低氟化物濃度的一種策略措施。(3) 在飲用水處理可行的技術亦可應用於工業廢水除氟上，但仍須了解工業廢水的特性。(4) 鈣鹽沉澱法後繼之淨化步驟相當需要，且能顯著降低氟化物排放濃度，一般使用過濾法。(5) 除氟技術中一般均會增加處理水中的溶解性固體濃度。雖然有許多替代方法例如以離子交換附吸去除氟化物、吸附管法、浮除法、流體床式等等，但是仍是在實驗或實廠試驗中，加上新的技術，其中有些尚未臻成熟，加上需要投資新設備，多數工廠並不敢貿然使用，因此鈣鹽沉澱法目前仍是國內工廠處理氟系廢水最主要的方法，但是因為氟化鈣的顆粒通常很細小以致於在沉澱池中無法沉降，因為需要加入無機的促凝劑如硫酸鋁  $[Al_2(SO_4)_3]$  或是多元氯化鋁 (PAC) 來幫助絮凝，但是在大部分的例子中，即使在還有相當高濃度的鈣離子之下，其出流水的氟離子濃度仍然在 15-30 mg/L (Yang et al., 1999)。工業廢水中氟離子的排放標準為 15 mg/L (環保署 2000)，當大量含氟的廢液進入河川，對於河川底泥中的重金

屬會與其形成錯合物而使重金屬從底泥中溶出。當氟離子進入承受水體之時亦可能會對環境造成的影響，對於水體生物的抑制作用，氟離子對於水中生物是具有毒性的，尤其是魚類，氟離子不但會有顯著的慢性效應例如減低其呼吸速率、抑制其酵素的活性、氧消耗力及乙醯膽鹼化 (acetylcholinesterase activity)，也會造成一些迴游性魚類的活動障礙，例如當水中的氟離子濃度高於 0.5 mg/L 時，大平洋鮭魚的遷移就會被其影響 (Metcalf-Smith et al., 2003)。

## 2.2 氟離子在環境上的移動、分佈及轉換

在天然水中氟離子 (fluoride) 會和鋁形成錯合物而氟分子 (fluorine) 的濃度在水中絕大部分則是由鋁濃度和 pH 值控制，在  $\text{pH} < 5$  時氟分子幾乎全都和鋁形成錯合物，所以自由氟離子 (free fluoride) 濃度就會相當的低。當 pH 值增加時 Al-OH 錯合物則會比 Al-F 還要具優勢，所以自由氟離子的濃度增加。在  $\text{pH} < 5.5$  時，主要的 Al-F 的錯合物是  $\text{AlF}^{2+}$ 。在中性 pH 值時，缺少鋁則溶解的氟離子通常會呈現自由氟離子，當 pH 減低時氟離子的部分就會減少，而  $\text{HF}^{2-}$  和未解離的氫氟酸的濃度會增加。氟離子可以和鈣及鎂形成穩定的合物，因為這兩種陽離子出現在海水中的濃度相當高，所以比較海水中的氟物種的穩定常數時，其中有 51.0% 是自由氟離子 47.0% 會是  $\text{MgF}^+$  而 2.0% 會是  $\text{CaF}^+$ ，碳酸鈣是在海水中主

要移除溶解的氟離子的物質，氟離子會和鈣鹽反應而會形成可沉澱的晶體。在水中，氟離子的移動和轉換主要是受到 pH，水中硬度及離子交換物質如黏土 (clays) 所影響 (Environment Canada, 1994)。氟離子在水環境中的傳輸通常是與鋁形成錯合物的方式，在極端酸度或鹼度的環境下，氟離子可能會從含氟離子礦物質中溶出至表面水或地下水，當出現離子交換的物質如膠狀黏土或腐植酸時氟離子的溶解度也會增強。一旦溶解，無機狀態的氟離子會在低 pH 值和低硬度的水中維持一段時間，直到出現離子交換物質，可溶性的氟離子可以藉由形成氣膠在空氣-水的介面或形成蒸氣直接散佈至大氣層中，而不可溶的氟物種則通常會沉澱於底泥中。

地殼中之氟化物通常會形成氟石 (fluorspar  $\text{CaF}_2$ )，冰晶石 (cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 及氟磷石 [fluorapatite  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ ] 存在，按地殼元素之多寡排列氟為第十三多之元素。影響氟離子在土壤中的移動因素為土壤的 pH 值、鋁及鈣所形成的錯合物，氟離子在土壤中主要是鍵結於錯合物中，土壤在 pH 值 5.5 時具有對氟最大的吸附度，在酸性土壤中 pH 通常都低於 6，大部分的氟離子會和鋁或者鐵離子形成錯合物如 ( $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{FeF}^{2+}$ ,  $\text{FeF}_2^+$ ,  $\text{FeF}_3^0$ )，在低 pH 時鋁錯合物  $\text{AlF}^{2+}$ ,  $\text{AlF}_2^+$ ,  $\text{AlF}_3^0$  是主要可溶性物種而這些可溶性的錯合物會隨著 pH 的減少而增加，這可以解釋為什麼在酸性土壤中不但有較多的水溶性氟離子而且其交換性鋁離子濃度也較高，雖然鋁也會和土壤中有機物中的鈞合物錯合，但是這並不會

改變鋁和氟離子錯合的優勢。在一些土壤中氟離子大部分是以氟化鈣呈現，而在有充分的鋁時氟離子會形成較不可溶的鋁物種  $[Al_2(SiF_6)_3]$  被固定。而在較鹼性的土壤中如果有足夠的鈣離子或碳酸鹽，氟離子幾乎全部會形成鈣的錯合而固定於土壤中。

Meeussen et al. (1996) 發現氟離子鍵結於黏土 (caly) 時會取代黏土表面的氫氧根，其吸附作用是順從 Langmuir 吸附方程或而且跟 pH 值及氟離子濃度有強烈的關係，在 pH 3-4 時最為顯著而在 pH 6.5 以上就會減弱。Pickering et al. (1988) 的研究，發現在難溶的氟離子物種例如氟化鈣、氟化鋁或是由煉鋁廠排放出來富含氟的廢棄物中自由氟離子或總氟離子的濃度改變平衡，而其實驗為使用具有不同離子交換能力的固體物質如人工合成樹脂、黏土礦物、錳氧化物及腐植酸，當這些固體物質中的交換陽離子釋出時那些氟鹽及富含氟的廢棄物會增加其釋放出氟離子的數目，而且當氟離子有更多的可交換位置或是可交換陽離子物質和氟離子結合時，所產生的這個效應會增大，在一些例子裡，被釋放的氟離子會再攻擊這些基質，例如伊利石或鋁氧化物廢棄物而形成可溶性的錯合物。氟離子在土壤中幾乎是不會移動，大約有 75.8%-99.6% 的氟離子會滯留土壤中約 4 年，氟離子滯留的原因和土壤中的鋁離子濃度有關，當土壤中氟離子的溶出時也會同時發生鋁、鐵及有機質溶出，土壤磷酸鹽對於氟離子的移動也有所貢獻。而土壤的表面 0-10 公分處大約有 50% - 90% 的氟離子會累積於此，

而土壤 B 層吸附的氟離子比起 Ah 層更多，因為含有較多的鋁氧化物及鋁氫氧化物。在砂質酸性的土壤中，氟離子會傾向於以水溶性物質呈現。Haidouti (1995) 的研究中顯示包含氟離子溶液會增加土壤中鋁的移動性及溶出，受煉鋁廠污染的土壤和在未受到污染的土壤比較，發現前者會溶出較多的鋁，在未受污染的土壤中酸性和石灰性的比較發現在具酸性的土壤會失去更多的鋁，而在 Arnesen (1998) 的研究中也發現氟離子會使鋁、鐵及有機質增加溶解度，也會因為透過和氫氟離子交換而增加土壤的 pH 值。

空氣中的氟離子是以氣狀和粒狀存在，由天然及人為污染源都會排放出氟離子，當氟離子是從氣態或粒狀釋放出來會沈降於污染源的附近，在天然環境下有些粒狀氟離子會和大氣的成份反應，但是空氣媒介氟離子的分佈及沈降受到排放的強度、氣象條件、顆粒大小和化學反應性所影響。在一些不是排放源直接鄰近的地區其周遭空氣中的平均氟離子濃度通常會少於  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。而城市和鄉鎮的濃度比起來前者的氟離子濃度稍微高一點，然而即使是在排放源的鄰近地區，其空氣中氟離子的濃度通常也不超過  $2-3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在許多不同種類的土壤中氟離子是其中的成份，其中總氟的濃度在一些沒有天然磷酸鹽或氟沈積的地區範圍在 20 至  $1,000 \mu\text{g}/\text{g}$  而在有氟離子沈積的土壤中其濃度會到達數千  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。空氣中氣狀和粒狀的氟離子會傾向累積在土壤的表面層但是也有可能被置換到底層，既使是在

石灰質土壤。土壤中黏土和有機碳成份及 pH 是氟離子在土壤停留的時間有直接的關係。

氟離子在土壤中主要是在其中膠體或黏土成份鍵結，對於所有的土壤，其可溶性的氟離子成份對於植物和動物是相當重要的。氟離子可以被水生有機體直接從水中吸收或藉由小範圍的食物鏈。氟離子傾向在水生動物中的外骨或骨組織中累積，平均氟離子的濃度曾在磷蝦中檢驗出大於 2,000 mg/kg，平均骨中的氟離子濃度在水中的哺乳動物例如鯨魚為 135 至 18,600 mg/kg。氟離子在陸上的生物中大部分的氟離子在土壤中是可溶的，因此對植物是較難獲取，然而在高濃度氟離子或低 pH 值、黏土及有機質土壤中可能會增加氟離子在土壤溶液中的濃度，增加植物的根對於氟離子的吸收，如果氟離子被植物所吸收時，它在根的濃度會比莖的濃度多，這是因為氟離子在植物中的移動性很低，而大部分的氟離子可以由植物的氣孔進入而累積在葉子中，空氣媒介的粒狀氟離子只有少部分可以由植物的表皮層或角質層中進入。在茶葉植物已經被廣泛地應用在監測人為氟離子的排放源，因為氟離子會造成植物葉子的前端形成壞疽症。

### 2.3 氟離子和金屬的錯合反應

在水環境中存在著多種多樣的天然和人工合成的配位基，它們能與金屬離子形成穩定度不同的錯合物或螯合物，對重金屬元素在水環境中的遷

移有很大的影響。有人認為，金屬離子配位化合物的溶解度可能是影響重金屬遷移的最重要因素。所謂的重金屬遷移之所以與錯合作用有密切關係，主要是因為重金屬大多是週期表中的過渡性元素。過渡元素的原素的原子有自己電子構型特點：其最外層為 s 電子，數目為 2 或 1，而次外層為 d 電子，電子數 1-9，未填滿。這樣過渡元素在失去最外層 s 電子而成為金屬離子時，未填滿的 d 層電子層可接收外來電子。水環境中的配位基與重金屬離子之間的錯合作用和反應速度等，可以應用溶液錯合物化學基本理論，如路易氏軟硬酸理論和歐文-威廉斯順序等，予以描述。而影響錯合物穩度的因素中有兩個主要的因素控制錯合物穩定度 (a) 金屬離子的錯合能力 (b) 配位基的特性金屬可認為是路易士酸，因為它能接受路易士鹼 (配位子) 所賦予的一對電子而金屬的相對錯合能力或許可以敘述金屬分為 A 級和 B 級路易士酸來開端。

所謂 A 級金屬 (路易士酸) 有二項重要性質 (1) 它們和鹵素離子在此族中位置上升者有漸降的親和力 (在水溶液中)，因此鹵化錯合物的強度如下列的順序減低。 $F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$ 。(2) 最穩定的錯合物由週期表中給出電子對的各族第一位成員 (氮、氧、氟) 形成。

B 級金屬具有的特性是 (1) 比起氟離子它更易與碘離子配位。(2) 與週期表中給出電子對各族的第二位成員 (磷、硫、氯)，組成更穩定的錯合物。施瓦曾巴哈 (Schwarzenbach) 定義了金屬-離子接受體的三個屬類。

我們稱這三族依次為 A、B 和 C。

表 2.1 施瓦曾巴哈金屬分類表

施瓦曾巴哈		典型的金屬	路以士酸	鍵結性質	配位子的強弱例子	
Schwarzenbach Group					強	弱
A 族	鹼金屬 鹼土金屬 鋁	A 級	離子為主	F <sup>-</sup> EDTA**	I <sup>-</sup> EDTA**	
B 族	Cu, Au Ag, Zn Cd, Hg	B 級	共價鍵占多數	CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> F <sup>-</sup> I <sup>-</sup> , EDTA		
C 族	過渡金屬	A-B 級	離子 — 共價	CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> F <sup>-</sup> EDTA*		

\*\*EDTA與Ca<sup>2+</sup>形成頗強的錯合物，穩定度從Mg<sup>2+</sup>至Be<sup>2+</sup>至Na<sup>+</sup>遞減 (Na<sup>+</sup>形成最弱的錯合物)。

\* 這金屬 - EDTA錯合物的穩定度與依文 - 威廉斯順序一致。



A 族的金屬一般都呈現離子式組成簡單的化合物。在組合的二元間若有大的陰電性差額，則偏向於離子鍵結，例如鈉與氟，再者具有高電荷的小離子如 Al<sup>3+</sup> 與 F<sup>-</sup> 間的靜電引力是特殊強勁。那些有助於離子形成的因素對錯合物是十分重要。還有一個因素是配位作用亦有賴於配位子偶極力矩 (dipole moment)，又水較氨有較大的偶極矩(水分子的氧較氨的氮原子具有較多的負電荷)。所以在這族群，氟-錯合物是特別穩定，水比氨鍵結更強，而氟離子只有少些趨勢形成錯合物，因為它們只在鹼性溶液中存在，該處它們無法與 OH<sup>-</sup> 離子競爭 (較強的路易士鹼)。

B 族陽離子具有完全充滿的 d 能階，這一族的典型成員是  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$  由於 d 軌域比 s 或 p 軌域擴散，而其結果不能有效地遮蔽核電荷，因此這些陽離子具有明顯的二極化能力，於是在錯合物中形成的鍵結主要的是共價鍵。更進一步地說金屬與配位基中的予體原子間陰電性差影響穩定度，當金屬與予體子間的陰電性差值愈小則共價鍵的特性愈顯，因此錯合物較堅強牢。因此這類金屬必須盡可能具陰電性（低的電荷性），在配位子內的予體子則是隨者遞減的陰電性，以偏向形成穩定的共價鍵錯合物。其錯合物的穩定度是隨著予體-原子的等次為  $\text{C} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$ 。所以氨的錯合力優於水，又氫離子比氫氧離子 ( $\text{OH}^-$ ) 能形成穩定的錯合物。故而與 A 族金屬所顯示的行為相反。跟著看金屬離子  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ （亦有 d 10 的結構）會與碘離子形成強勁錯合物例如  $(\text{HgI}_4)^{2-}$ ，又能與氫離子牢牢錯合，但與氫離子只組成弱錯合物。

C 族過渡金屬元素具有不完全充滿的 d 能階在這族群中 A 級和 B 級雙方受體的趨向可以辨別出來。那一型佔優勢有賴於離子的電荷、大小、及離子化能量。酸鹼的軟硬觀念對描述金屬-離子受體的行為很有用。所謂軟鹼是其內予體原子具有低陰電性和高極化率，又是在低層軌域有空缺者。所給出的電子沒有緊緊地繫住，因此很容易變形或移走。至於硬鹼其予體原子具有強陰電性、低極化率又空缺軌域具有高能量而電子不能進入者。

A 族金屬喜愛與硬鹼結合，例如氟、氧或氮等予體原子。但是 B 族金屬則偏好與軟鹼結合，例如磷、砷、硫、溴或碘等予體原子。

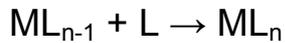
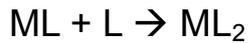
表 2.2 硬軟鹼表

硬鹼、軟鹼和中間鹼 (R代表烴基)	
硬 鹼	軟 鹼
$F^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 、 $H_2O$ 、 $Cl^-$ 、 $CH_3COO^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $ROH$ 、 $R_2O$ 、 $(NH_3$ 、 $RNH_2$ 、 $N_2H_4)$	$R_2S$ 、 $RSH$ 、 $SCN^-$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $R_3P$ 、 $(RO)_3P$ 、 $I^-$ 、 $CN^-$ 、 $RNC$ 、 $CO$ 、 $C_2H_4$ 等
	中間鹼
	$Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、吡啶等



多數的金屬離會與供給電子對者形成配位化合物或錯化合物。這些供給者物種，或配位基，必須至少有可供形成化學鍵結之未共用電子對。水、氨與離子常見的無機配位。事實上，大多數金屬離子在水溶液中會形呈水合錯化合物。譬如在水溶液中，銅會與水分子錯化合成如  $Cu(H_2O)_4^{2+}$  的物種。當金屬離子 M 與配位子 L 進行錯化合反應而形成如式子所表示的錯化合物 ML 為  $M + L \rightarrow ML$  其中，依據習慣用法，將離子所帶之電價數予以省略。配位子 L 可以是一個中性分子 (例如氨)，或者一個離子 (例如氟離子) 而當錯化合反應以逐步反應方式進行時，則上述反應常就會有後續之

反應接著進行：



就如上述式子所表示的繼續置換而最後生成  $ML_n$ ，金屬離子的配位數 coordination number， $n$  的定義是與它能鏈結的最高數目的簡單配位子。所以在鈷錯合物，這鈷  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  離子有配位數為六，至於鎳錯合物，這鎳  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  離子有配位數為四。雖然有時有例外，陰離子通常具有的配位數為二或四或為六。在一系列的反應中在水環境金屬化學的研究中人們特別重視羰基錯合作用及氯離子的錯合作用，認為這些是影響一些重金屬難溶鹽類溶解度的重要因素。尤其是氯離子被認為是天然水中重金屬難溶鹽類溶解度的重要因素。尤其是氯離子被認為是天然水中重金屬的最穩定的錯合劑 (complex agent)。氯離子對重金屬離子的錯合作用水環境中的氯錯重金屬離子主要有以下幾種形態，氯與重金屬錯合的程度既決定於  $Cl^-$  的濃度，也決定於重金屬離子對  $Cl^-$  的親和力。 $Cl^-$  對  $Hg$  的親和力最強。氯離子錯合作用對重金屬遷移的影響主要表現為：

- (1) 可大大提高難溶重金屬化合物的溶解度。當  $Cl^- = 1 \text{ mol/L}$ ， $Zn$ 、 $Cd$ 、 $Pb$  化合物的溶解度分別增加 3-39 倍，氫氯化汞和硫化汞的溶解度分別增加 10 倍和 3.6107 倍。當  $Cl^- = 0.0001 \text{ mol/L}$  (3.5 ppm) 時， $Hg(OH)_2$  和  $HgS$  的溶解度分別增加 55 倍和 408 倍。

(2) 由於氯錯重金屬離子的生成，可使膠體 (colloid) 對重金屬離子的吸附作用 (adsorption) 減弱，對汞尤為突出。當  $\text{Cl}^- > 10^{-8} \text{ mol/L}$ ，無機膠體 (inorganic colloid) 對汞的吸附作用顯著減弱，氯離子能明顯地降低班脫土對汞的吸附作用，尤其是在 pH 較低及  $\text{Cl}^- > 10^{-1} \text{ mol/L}$  時，班脫土對汞吸附就微乎其微了。鑒於氯離子在提高汞化合物方面的作用，曾有一些研究者提出過應用 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  等除凍鹽類消除水體沉積物中汞污染的可能性問題。而天然水體重要的無機配位基 (inorganic ligand) 有  $\text{OH}^-$ 、 $\text{ClCO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等。在 Darban et al. (2000) 的研究中提到以除凍鹽類如 NaCl 去除地面上的積雪會使得土壤中的金屬溶出，其研究以 NaCl 及 EDTA 分別代表無機及有機的配位基，探討兩者對重金屬溶出的影響，發現重金屬的溶出對於有機配位基的 EDTA 極端敏感，當其濃度增加時重金屬的溶出也相對增加，無機的配位基氯離子雖然也同樣如此但其影響程度較低。

對於重金屬的錯合作用氯離子會比氟離子更具錯合的優勢，可以從表 2.3 中看出，所以我們可以推論河川中的氯離子可能會對底泥的重金屬形成錯鹽溶出。

表 2.3 金屬離子和其他路易氏酸的分類

A型重金屬陽離子	過渡金屬陽離子	B型金屬離子
惰性氣體的電子構型 低極化度 “硬區” $(H^+)$ 、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ $Be^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ $Sr^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Se^{3+}$ $La^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Ti^{4+}$ $Zr^{4+}$ 、 $Th^{4+}$	1—9 個外層電子 空間不對稱 $V^{2+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ $Cu^{2+}$ 、 $Ti^{3+}$ 、 $V^{3+}$ $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ $Co^{3+}$	電子數同 $Ni^0$ 、 $Pd^0$ 、 $Pt^0$ ， (10 或 12 個外層電子) 低電負性，變極化度 “軟區” $Cu^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Au^+$ 、 $Tl^+$ 、 $Ga^+$ $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ $Sn^{2+}$ 、 $Tl^{3+}$ 、 $Au^{3+}$ $In^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$
硬 酸	介於中間的	軟 酸
所有A型金屬陽離子以及 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ $Co^{3+}$ 、 $UO_2^{2+}$ 、 $VO^{2+}$ 以及像下面的化合物 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $SO_3$ $RSO^+$ 、 $RPO^{2+}$ 、 $CO_2$ $RCO^+$ 、 $R_2C$	全部二價過渡金屬離子以及 $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$  $SO_2$ 、 $NO^+$ 、 $B(CH_3)_3$	所有B型金屬陽離子 但以下陽離子除外 $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$  所有金屬原子，大部分金屬 $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $ICN$ 、 $I^+$ 、 $Br^+$
對配位原子的優先錯合 $N \gg P$ $O \gg S$ $F \gg Cl$	金屬：歐文-威廉斯順序 $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} <$ $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$	$P \gg N$ $S \gg O$ $I \gg F$
配位基 $F > O > N = Cl > Br$ $> I > S$ $OH^- > RO^- > RCO_2^-$ $CO_3^{2-} \gg NO_3^-$ $PO_4^{3-} \gg SO_4^{2-} \gg ClO_4^-$		配位基 $S > I > Br > Cl = N > O$ $> F$

表 2.4 不同金屬離子及配位基之逐級穩定常數

配位基	金屬離子	log K <sub>1</sub>	Log K <sub>2</sub>	log K <sub>3</sub>	log K <sub>4</sub>
Cl <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	3.45	2.22	0.33	0.04
	Cd <sup>2+</sup>	2.00	0.60	0.10	0.30
	Cu <sup>2+</sup>	2.80	1.60	0.49	0.73
	Fe <sup>2+</sup>	0.36	0.04		
	Fe <sup>3+</sup>	1.48	0.65	-1.40	-1.92
	Zn <sup>2+</sup>	-0.50	-0.50	-0.25	-1.0
	Hg <sup>2+</sup>	6.75	6.48	1.00	0.97
	Sn <sup>2+</sup>	1.51	0.73	-0.21	-0.55
	Pb <sup>2+</sup>	1.60	0.18	-0.10	-0.30
F <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup>	6.13	5.02	3.85	2.74
	Be <sup>2+</sup>	5.89	4.94	3.56	1.99
	Cd <sup>2+</sup>	0.30	0.20	0.70	
	Fe <sup>3+</sup>	5.30	4.46	3.22	2.00
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	4.59	3.34	2.56	1.36
OH <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	2.30	1.90	1.22	
	Ca <sup>2+</sup>	1.51			
	Cd <sup>2+</sup>	6.08	2.62	-0.32	0.04
	Cu <sup>2+</sup>	6.0	7.18	1.24	0.14
	Fe <sup>3+</sup>	11.5	9.30		
	Hg <sup>2+</sup>	11.51	11.15		

許多的文獻上提到在煉鋁廠附近的土壤會因為氟離子引起土壤中重金屬及微量元素的溶出，氟離子引起重金屬的溶出有直接及間接機制，直接機制是由於氟離子會和金屬離子形成錯合物溶出，其形成的機制已於上面提過。間接機制則是氟離子會使土壤中的有機物形成 DOC 溶出，再由 DOC 在與金屬離子形成錯合物溶出。Totsche et al. (2000) 的研究中指出在土壤溶液中氟離子會引起土壤中的溶解性有機碳 (DOC)，鋁以及重金屬的溶出，但是金屬的溶解度的增加，可能是因為形成氟錯化物或有機錯合物，其結果發現重金屬的移動主要是因為有機質的關係，只有鋁是因為形成氟錯化物而溶出。Wilcke et al. (2000) 發現氟離子會使土壤有機物形成 DOC 溶出是因為氟離子會和  $\text{OH}^-$  競爭  $\text{H}^+$  使得 pH 值上升，並且會使有機物中的酸基解離出  $\text{H}^+$  而增加有機物的溶解度，故 DOC 會增加，而氟錯合物和有機錯合物對重金屬溶出的影響可以分為三種 (1) 以氟錯合物為主的金屬，如鋁。(2) 以有機錯合物為主的金屬，如銅、鎘及鉀。(3) 氟錯合物和有機錯合物相似的金屬，如鐵及鉛。

由有機錯合劑所造成的重金屬遷移，有數種由有機物質造成溶解的可能性 (1) 金屬離子可能被溶解因為被降為更低的價數。(2) 金屬離子可能和有機酸形成可溶性的化學錯合物或者膠狀的懸浮物。

溶解性有機物質對於重金屬在水質系統的行為影響為 (1) 會和重金屬形成錯合增加其溶解度。(2) 改變金屬在氧化及還原態的分佈。(3) 緩和重

金屬的毒性及改變水生生物對金屬的可利用性。(4) 影響金屬在懸浮物上的吸附程度。(5) 影響金屬膠體的穩定性。

## 2.4 底泥中重金屬之總量及鍵結相態

河川的底泥可以是重金屬的貯藏及釋放的地方，而其重金屬的來源可分為天然與人為兩種，天然者是由地質原生，底泥中的天然來源金屬物種，其特徵為主要分佈於礦物晶格中。而人為者則是由人類活動所造成，人為來源的金屬物種，其特徵為容易移動，這是因為這類人為的金屬是由離子吸附、化學錯合及金屬共沉降等作用而形成底泥，所以當環境因子改變時這些沉澱的金屬會再溶出，而來自原生地質由於其具有較佳的鍵結結構，故其危害性遠小於人為活動所形成的金屬，在底泥中重金屬根據其鍵結型態可以分為五種，分別是可交換相、碳酸鹽結合相、鐵錳氧化相、與硫化物/有機質結合態、殘餘相，其中可交換相、碳酸鹽結合相中的重金屬很容易因為環境因素的改變而釋出鍵結的重金屬，雖然由許多的文獻上可以得知氟離子會使土壤及底泥中的重金屬溶出，但只是粗略地了解其結果，對於氟離子到底影響那些鍵結型態的金屬卻不確定，因此本研究目的之一就是氟離子影響金屬離子的鍵結的型態中的那幾項，對於底泥或土壤中的重金屬研究之所以要使用連續萃取，係因金屬對於環境的影響並不能以金屬的總含量當作污染的指標。自 1970 年代起，學者開始提出連續萃取法

(Sequential Extraction Procedure), 並運用於土壤及底泥金屬相態之相關研究, 包括應用於底泥金屬物種的分析, 研究污染物長時間的排放潛勢, 污染物在地質化學上的分佈型態, 及模擬環境劇烈改變時, 重金屬物種的轉換情形 (mobility), 連續萃取方法已被廣泛應用於底泥或土壤相關的研究 (Gemma, 1997)。連續萃取方法之基本原理, 在於運用萃取劑之不同萃取能力, 對於底泥或土壤進行連續萃取, 如此即可將其中不同鍵結型態之金屬, 由鍵結較弱至較強, 逐一萃取, 因此我們使用此方法可以進一步分析底泥中金屬的鍵結分佈。

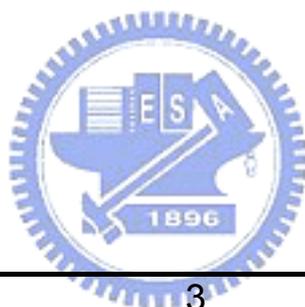


表 2.5 連續萃取的綱要

Method	1	2	3	4	5
Tessier et al.	MgCl <sub>2</sub> mol L <sup>-1</sup>	NaOAc mol L <sup>-1</sup>	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0.04 mol L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8.8 mol L <sup>-1</sup>	HF / HClO <sub>4</sub>
	pH 7	pH 5	25% HOAc	HNO <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> O Ac	
	Exchangeable	carbonate	Fe/Mn oxides	organic matter + sulphide	residual silicate phase

表 2.5 連續萃取的綱要 (續)

Method	1	2	3	4	5
Förestner	NaOAc 1mol L <sup>-1</sup> pH 5 exchang+ carb	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0.1 mol L <sup>-1</sup> easily reducible	NH <sub>4</sub> Ox/H Ox 0.1 mol L <sup>-1</sup> pH 3 in dark moderatel y reducible	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8.8 mol L <sup>-1</sup> pH 7 NH <sub>4</sub> OAc organic matter + sulphide	HNO <sub>3</sub> residu al silicate phase
Meguellati	BaCl <sub>2</sub> 1 mol L <sup>-1</sup> pH 7 Exchange able	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8.8 mol L <sup>-1</sup> + HNO <sub>3</sub> organic matter + sulphide	NaOAc 1mol L <sup>-1</sup> pH 5 Carbonate	NH <sub>2</sub> OH.HCL 0.1 mol L <sup>-1</sup> 25 % HOAc Fe / Mn oxides	Ashing + HF / HCl residu al silicate phase

自 1973 年後，發展出許多種分段萃取分法，主要分為五相、四相及三相萃取之連續萃取方法，本研究選擇五相萃取為主要的參考分法，此方法係由 Tessier et al. (1979) 所提出，也是最普遍採用的分段萃取方式，其萃取劑依其萃取步驟上的原理及萃取劑之形式，主要分為：無緩衝性鹽類 (Unbuffered Salt)、弱酸鹽 (Weak acids)、還原劑 (Reducing agent)、氧

化劑 (Oxidizing) 及強酸 (Strong acids)，其中金屬可交換相及碳酸鹽相的萃取劑稱為軟性萃取劑 (Soft Agent)，原理為應用具緩衝能力的鹽類或對金屬具錯合能力的化學藥品，對陽離子形成穩定的錯合物種，此類化學藥劑對於結合於鐵錳氧化物，有機結合相及殘存相中的重金屬不具交換能力。

五種金屬相態的萃取劑選擇如下：

1. 可交換相：所選擇之萃取劑為弱（強）酸加鹼所形成的鹽類，調整 pH 7 則是預防氫氧化物的產生。
2. 碳酸鹽相：使用較弱酸為碳酸鹽相的萃取劑，此相所使用萃取劑未必可將碳酸鹽態金屬全量萃取，對碳酸鎂的萃取能力不佳，且可能萃取部分之有機結合相的金屬。
3. 鐵錳氧化相：所選擇使用的萃取劑，以還原劑為主，其缺點在於對鐵的氧化物可能無法全量溶出。
4. 有機相或硫鹽相：主要是以氧化劑氧化有機物，破壞有機官能基或使硫氧化成高價的離子態，吸附物種失去對金屬的化學特性。
5. 殘存相：通常使用強酸加高溫的消化方式，利用此方法足以溶出晶格中的所有金屬。

選擇 Tessier et al. (1979) 提出之五相萃取方法為主，因此方法最常被

應用於土壤或底泥相態之研究，雖然無法精確的判斷各相態之金屬含量，可假設萃取劑對於該相態是具唯一性的，且操作過程並不發生再吸附的效應，在尚未得到明確之連續萃取方法，應用此方法對於金屬各相態的粗估，不失為一個可接受方式，故本類方法可稱為準量化方法 (Semi-Quantitative Approach)。本研究將使用低萃取力的萃取劑針對可交換相與碳酸鹽相，於室溫下萃取鐵錳氧化相及有機物硫化相，採用還劑或氧化劑於高下長時間萃取；殘存相則選擇以強酸高溫消化方式萃取。



### 第三章 實驗方法與設備

本實驗之目的為研究排入河川之氟離子對河川底泥中重金屬遷移的影響情形，以及氟離子對底泥重金屬鍵結形態五相的變動關係，本研究以一個河川模擬裝置 (如圖 3.1) 進行實驗，以期能得到較符合實際情況的結果。

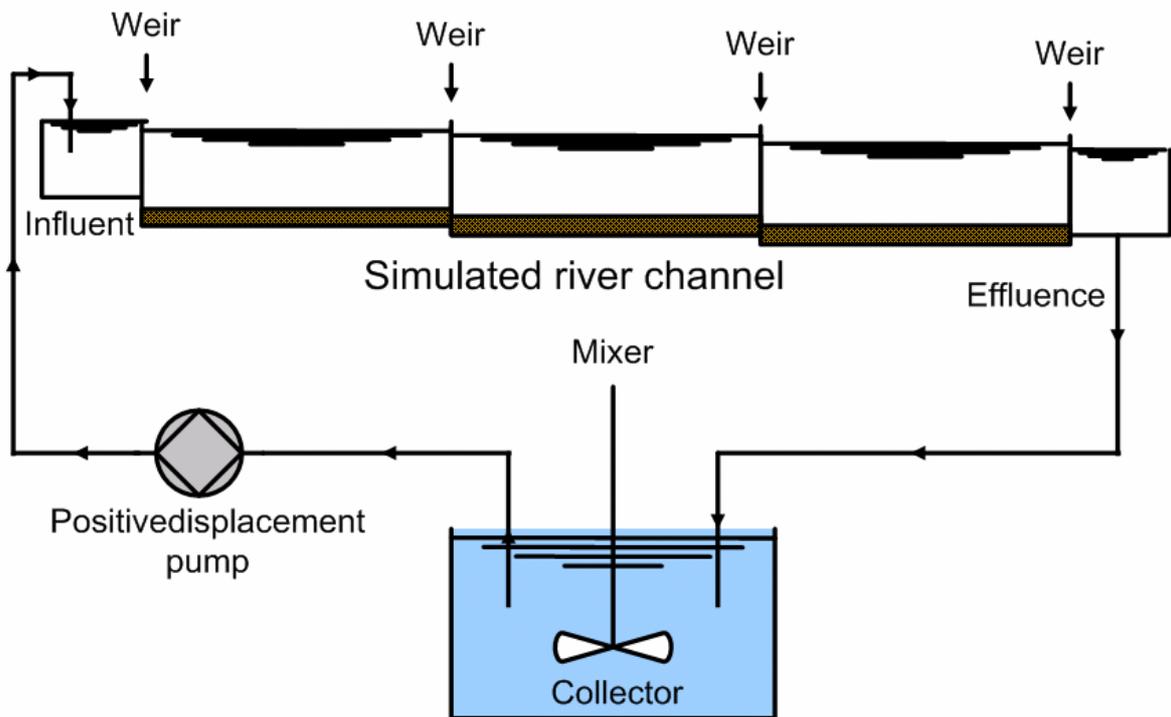


圖 3.1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 3.1 實驗器材

本實驗使用的儀器及設備分別如下表：

表 3.1 實驗器材

儀器與設備名稱	廠牌規格
1. pH 值測定儀	SCHOTT, Model CG841 (實驗室使用)
2. 原子吸收光譜儀 (AA)	HITACHI, Model Z-8100
3. 微波消化樣品系統	CEM, Model MDS-2000
4. 磁石攪拌器	CORNING, Model PC-310
5. 高溫烘箱	NABERTHERM, Model L9/R
6. 氟離子偵測電極	ASI, FL44-0003
7. 真空過濾機	GAST, Model No.1 HAB-25-M 100X
8. 總有機碳分析儀	ASTRO, Model 2001
9. 蠕動馬達	COLE-PARMER, Model No.7553-20
10. 河道模擬系統	自行設計 (如圖 3.1)



### 3.2 實驗材料與藥品

本實驗使用的儀器及設備分別如下表：

表 3.2 實驗藥品

藥品名稱	等級	廠牌
1. 過氧化氫 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	分析級	R.D.H, Germany
2. 冰醋酸	分析級	Fisher, USA
3. 硼酸 (Boric acid)	分析級	FISONS, USA
4. 氟標準液	分析級	R.D.H, Germany
5. 硝酸 (HNO <sub>3</sub> )	分析級	FISONS, USA
6. 醋酸銨	試藥一級	片山化學工業株式會社
7. NH <sub>2</sub> OH.HCl	試藥級	藥理化學株式會社
8. 氫氟酸 (HF)	分析級	Apx Ajat Finechem
9. 鹽酸 (HCl), 37%	分析級	R.D.H, Germany
10. 鈣標準液	分析級	FISONS, USA
11. 鎳標準液	分析級	FISONS, USA
12. 鉻標準液	分析級	FISONS, USA
13. 銅標準液	分析級	FISONS, USA
14. 鉛標準液	分析級	FISONS, USA
15. 鎳標準液	分析級	FISONS, USA
16. 鋅標準液	分析級	FISONS, USA
17. 氯化鈉 (NaCl)	試藥級	R.D.H, Germany
18. 氟化鈉 (NaF)	試藥級	R.D.H, Germany
19. 氫氧化鈉	試藥級	R.D.H, Germany

### 3.3 實驗方法及步驟

圖 3.2 為本研究中主要實驗流程圖，以下逐項說明之

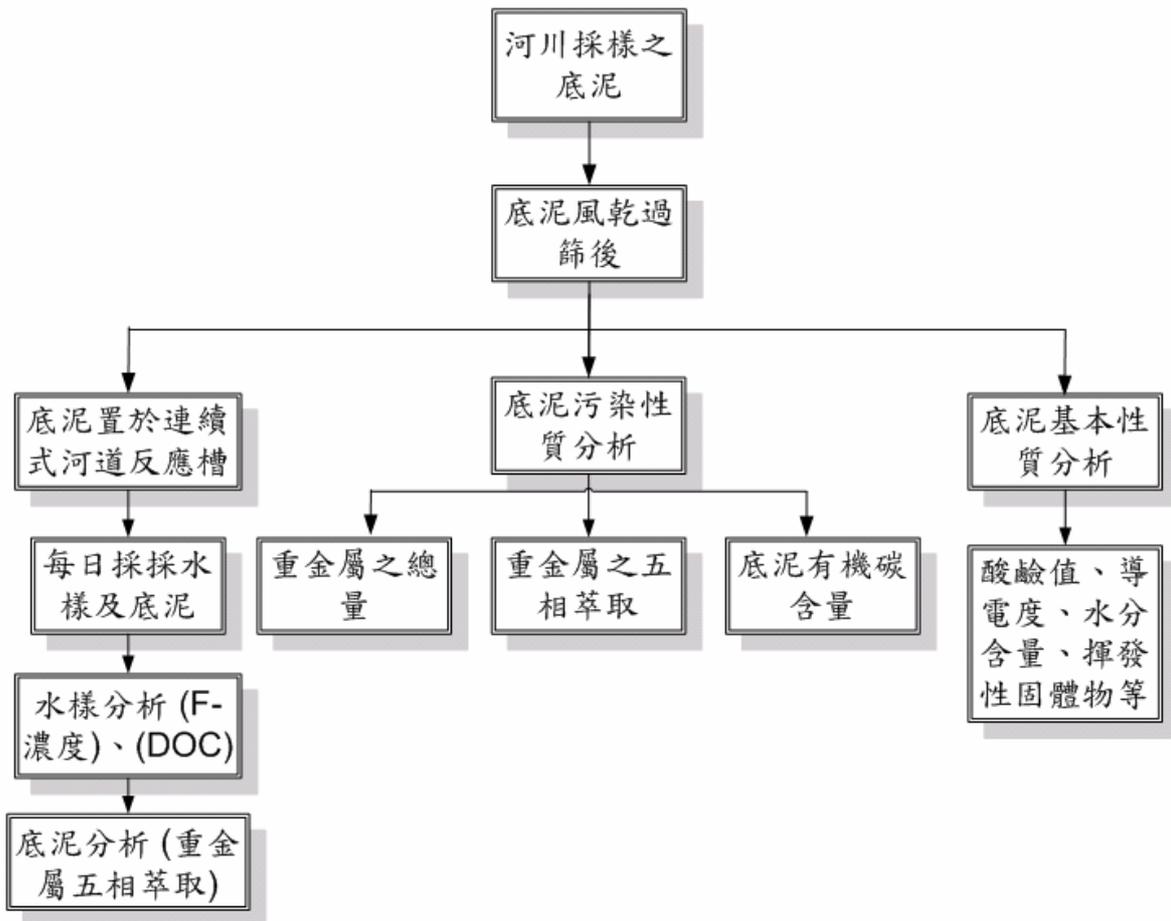


圖 3.2 實驗流程圖

本實驗所用之河川底泥採自台南縣二仁溪，二仁溪為一重金屬污染的河川，底泥樣品採樣時以塑膠或表面無金屬裸露之小鏟子挖取河道的底泥或以底泥採樣器採取底泥，取樣時儘量使底泥的擾動降至最低，避免底泥被河水帶走。將所採得之底泥先去除礫石及雜物後，置入已酸洗乾淨之塑

膠瓶，以河水填滿採樣瓶，避免瓶中有氣體殘存，旋緊瓶蓋，將採樣瓶置入冰箱中低溫保存，至於河川水深無法以此方法採樣時，輔以底泥抓取器採取水深較深之底泥，底泥採取回來後先置於冰箱冷藏，於進行實驗時再取出。另外也採取水樣以了解其背景狀態。

實驗的流程分為三部分，分別為 1. 底泥的基本性質分析。2. 底泥的污染性質分析。3. 底泥經河道模擬設備實驗。

### 3.3.1 底泥的基本性質分析

底泥基本性質分析前之樣品需經前處理，將底泥自然風乾，過篩後，以便進行分析。基本分析項目包括：底泥之酸鹼值、導電度、含水率、揮發性固體物陽離子交換能力。

1. 底泥含水率測定 (Standard Method 2540B)
2. 底泥中固體物之測定 (Standard Method 2540G)
3. 底泥陽離子交換容量之測定 (環檢所 NIEA S202.60A)

(一) 處理過之部份風乾土壤然後再稱取 4.00 g (精秤至 0.01 g) 中或細的風乾土壤或 6.00 g (精秤至 0.01 g) 的粗土壤，放置於圓底窄口的離心管中。(細土壤乃指其顆粒尺寸小於或等於 0.074 mm 者超過 50%，中土壤乃指顆粒尺寸大於或等於 0.425 mm 者超過 50%，而粗土壤乃指顆粒尺寸大於或等於 2

mm 者超過 50%。

(二) 加入 33 mL 1 M 醋酸鈉溶液，試管加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止。

(三) 移出並丟棄上澄液，然後重覆 (二) 三次。

(四) 加入 33 mL 99% 異丙醇或 95% 乙醇，加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止。

(五) 移出並丟棄上澄液，重覆步驟 (四) 二次。

(六) 加入 33 mL 中性 1 M 醋酸銨溶液，加蓋，用振盪器振盪 5 分鐘，然後離心至溶液澄清為止，將洗滌液倒入 100 mL 的 A 級量瓶中。

(七) 重覆步驟 (六) 二次。

(八) 結合洗滌液以中性 1 M 醋酸銨溶液定量至 100 mL，用原子吸收或發射光譜儀或相當的方法測定鈉離子濃度。

#### 4. 導電度

#### 5. 底泥之酸鹼值 (pH) 測定 (環檢所 NIEA S410.60T)

(一) 非石灰質土壤樣品之前處理及酸鹼值測定：

a. 置 20 g 的土壤樣品於 50 mL 的燒杯內，加入 20 mL 的去離子水，並在 30 分鐘內攪拌懸浮液數次。

b. 靜置懸浮液約 1 小時，使懸浮的泥土沈澱。

- c. 調整電極在架上的位置，使得玻璃電極的玻璃纖孔足以浸入樣品的上層澄清液層，以建立良好的電接觸。若使用甘汞和玻璃的組合電極時，只將玻璃圓頭部分浸入樣品的澄清液層即可。
- d. 如果樣品的溫度和緩衝溶液的溫度相差  $2^{\circ}\text{C}$  以上時，必須校正所測得之酸鹼值。
- e. 所測得之 pH 值如大於 7，則假設為石灰質土壤而進行步驟。

(二) 石灰質土壤樣品之前處理及酸鹼值測定：

- a. 置 10 g 的土壤樣品於 50 mL 的燒杯中，加入 20 mL 0.01 M 之氯化鈣溶液。並在 30 分鐘內攪拌懸浮液數次。
- b. 靜置懸浮液 30 分鐘，讓懸浮的泥土沈澱。
- c. 調整電極在架上的位置，使得玻璃電極足以浸入樣品部分沉澱物中，而甘汞電極的玻璃纖孔，則需浸到上層澄清液中，使溶液與電極建立良好的電接觸。
- d. 如果樣品的溫度和緩衝溶液的溫度相差  $2^{\circ}\text{C}$  以上時，須校正所測得之酸鹼值。

### 3.3.2 底泥污染性質分析

#### 1. 底泥重金屬總量分析 (微波消化法)

此方法提供一種底泥酸消化法，其係於密閉容器內以壓力控制微波

加熱，作為重金屬分析之前處理。其實驗步驟如下：

- a. 於每一個消化瓶中置入 0.5 g 底泥樣品後，在加入 10 mL 去離子水、5 mL  $\text{HNO}_3$ 、4 mL HF、1 mL HCl，壓力監測瓶必須含有最大量及反應性最大之樣品。
- b. 除壓力監測瓶外，旋緊其餘之消瓶。
- c. 旋緊壓力監測瓶。
- d. 將消化瓶置於轉盤內，從消化瓶連接排氣管至廢氣收集瓶。
- e. 將轉盤置入微波消化器內，連接壓力偵測管制壓力監測瓶。
- f. 設定加熱程式或叫出已存之加熱程式。
- g. 執行加熱程式直到完成。
- h. 消化完後，使消化瓶於爐內冷卻至少 5 分鐘，再將壓力監測瓶內之廢氣排出並且拔除壓力偵測管，然後將轉盤取出。
- i. 以人工方式洩壓並且打開消化瓶，在室溫或低於室溫時將密閉之消化瓶洩壓時，必須穿著手部、眼部及身體之保護裝備，以避免危險。
- j. 每一瓶消化瓶中加入約 2 g Boric Acid，混合均勻使 Boric Acid 完全溶解。
- k. 將混合液過濾，若需要的話，可將其稀釋。

## 2. 底泥的有機碳含量 (Walkey - Black 濕氧化法)

- a. 稱取約 0.25 g 之土樣，置於 500 mL 錐形瓶中。以吸管吸取 10 mL 之 1 N 重鉻酸鉀 ( $K_2Cr_2O_7$ ) (或視土壤狀況增加 1 N 重鉻酸鉀量至 15 或 20 mL) 加入其中，搖晃均勻。迅速加入 20 mL 濃硫酸，搖晃均勻後靜置 30 分鐘。
- b. 另做空白試驗，即錐形瓶中不加土樣而重覆以上步驟。
- c. 加入約 200 mL 試劑水 (必要時過濾之) 及 10 mL 之 85% 磷酸，放冷。滴入 3-4 滴二苯胺指示劑 (o-Phenanthroline/ $Fe_2^+$ ) 後，以 0.5 N 之硫酸亞鐵銨溶液 ( $Fe_2^+$ ) 滴定之。
- d. 滴定過程顏色變化如下：暗褐色→濁藍色→鮮明藍色→深綠色→紅棕色 (終點)。

## 3. 底泥的金屬鍵結型態實驗

經過自然風乾處理過後的底泥以 2 mm 篩網過篩後，使用 Tessier et al. (1979) 所建議的五相萃取，而連續萃取流程如並以下列步驟詳述之：

- a. 離子交換態萃取實驗：取約 3.0 g 之風乾底泥置入 45 mL 離心管中，加入 30 mL 之 1 M  $MgCl_2$  溶液，以 250 rpm 震盪 1 小時後，並以 2,000 rpm 離心 20 分鐘，倒出上澄液，並以  $HNO_3$  保存待測，加 8 mL 去離子水於離心管，心後並捨棄廢

液。

- b. 碳酸鹽態萃取實驗：承步驟 a.，加入 45 mL 之 1 M 之  $\text{CH}_3\text{COOH}$  及  $\text{CH}_3\text{COONa}$  之緩衝液於離心管中，以 250 rpm 震盪 6 小時後，並以 2,000 rpm 離心 20 分鐘，倒出上澄液，並加  $\text{HNO}_3$  保存待測，加 8 mL 去離子水於離心管，離心後並捨棄廢液。
- c. 鐵錳氧化態萃取實驗：承步驟 b.，加入 45 mL 之 0.04 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (in 25%  $\text{HOAc}$ )，並將離心管移入油浴  $96 \pm 3^\circ\text{C}$ ，以 250 rpm 震盪 5 小時後，並以 2,000 rpm 離心 20 分鐘，倒出上澄液，並加  $\text{HNO}_3$  冷藏保存待測，加 8 mL 去離子水於離心管，離心後並捨棄廢液。
- d. 有機態及硫鹽態萃取實驗：
- i. 承步驟 c.，加入 10 mL 之 0.02 M  $\text{HNO}_3$  及 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 於離心管中，並將離心管移入油浴  $85 \pm 2^\circ\text{C}$ ，以 250 rpm 震盪 3 小時。
  - ii. 承步驟 i.，加入 10 mL 之  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 於離心管中，並將離心管移入油浴  $85 \pm 2^\circ\text{C}$ ，以 250 rpm 震盪 2 小時。
  - iii. 承步驟 ii.，取出離心管冷卻之室溫後，加入 15 mL 之 3.2 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (in 10%  $\text{HNO}_3$ )，震盪 30 分鐘，以防止萃

取出之重金屬再度吸附於底泥，並以 2,000 rpm 離心 20 分鐘，倒出上澄液，並加入 HNO<sub>3</sub> 冷藏保存待測，加 8 mL 去離子水於離心管，離心後並捨棄廢液。

- e. 殘餘態萃取實驗：承步驟 iii.，將離心管中底泥置入微波消化瓶中，以總重金屬萃取方法（見本章底泥基本性質分析），分析殘存相之重金屬，取其濾液冷藏保存。

由前述五項萃取步驟所取得之上澄液及濾液，以火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS) 分析欲測之重金屬，必要時加以稀釋。

### 3.3.3 底泥經河道模擬設備實驗



實驗是以連續式河道實驗設備，其大小約為長 150 cm 寬 20 cm 深 6 cm，採樣回來的底泥先以篩網過篩去除大顆粒的雜質及砂礫等雜質，然後置於冰箱等待測時再將樣品平鋪於反應槽中，本研究為瞭解較符合實際之情況，以一個河道模擬裝置，總共分為三段反應槽，每段槽中約置入 3 Kg 的底泥，使其高度約為 2 公分，以去離子水先將底泥潤濕，以減少底泥因溶液進流而造成之擾動。

以氟鹽儲備溶液 [溶解 0.221 g 無水氟化鈉 (NaF) 於試劑水中，並以試劑水稀釋至 1,000 mL ; 1.00 mL = 100 $\mu$ g F<sup>-</sup>]，加入試劑水 (不含干擾物質之蒸餾水或去離子水)，調配成不同濃度的含氟溶液，然後以蠕動馬達

將含氟溶液導入連續式河道模擬系統中，觀察含氟溶液對底泥重金屬的影響，每天定時採放流區水樣及各槽中之底泥，分析水樣中的重金屬含量、氟離子濃度以及溶解性有機碳 (DOC)，而底泥採出後置於陰涼處風乾，待五相萃取實驗。其中水樣中的重金屬使用石墨式 AA 檢測而氟離子濃度以氟離子電極檢測，水樣中的溶解性有機碳檢定方法為將水樣以 0.45 薄膜過濾後再以 TOC 測定而得，底泥的五相萃取方法則如同前所述。

### 3.3.4 實驗數據分析

#### 基本統計分析

根據實驗所獲得之實驗數據進行了一些基本的統計分析，本研究中利用基本統計方法來進行統計分析，其中包括了分析算數平均、最小值、最大值、標準偏差、變異數等統計量數以了解其分佈特性：

1. 平均數 (Mean Value)：將各數值的總合除以各數，所得的商值即為算數平均數。
2. 最小值 (min Value)：資料數中最小值。
3. 最大值 (max Value)：資料數中最大值。
4. 標準偏差 (Stand deviation)：將所得變異數取平方根即為標準偏差。
5. 變異數 (Variance)：將一數列中 n 個數值的平均數分別減掉各數

值，將各差值分別取平方數，並計算這些平方數的平方值，所得值即為變異數。

### 變異數分析 (Analysis of Variance, ANOVA)

變異數分析法為 1920 年 R.A.Fisher 所創造檢定多組因子水準平均數的方法。檢定一個因子對整個樣本產之影響稱為單因子變異數分析 (One-way analysis of variance)，而檢多個因子對整個樣子產生之影響稱為多因子變異數分析 (Multivariate analysis of variance)。一樣本可根據不同的因子水準分成多個母群體。每個母群體內之觀察值與讓母群體平均數間之變異稱為組內變異 (within group variation)。若組間變異有顯著大於組內變異之情形時，可判定各母群體之平均數有所不同，即代表此因子對樣本有顯著的影響。

進行變異數分析時的第一個步驟，即是計算各母群體之平均數與總均數，並將樣本以不同之因子水準分成多個母群體以及建立虛無假設 ( $H_0$ ) 及對立假設 ( $H_1$ )，此兩個假設之意義為，虛無假設 ( $H_0$ )：各母群體的平均數均相等，對立假設 ( $H_1$ ) 並非各母群體的平均數均相等，若總樣本數為  $N$ ，分為  $k$  個母群體，則組間變異之自由度為  $k-1$  (分子自由度)，組內變異之自由度為  $Ni-k$  (分母自由度)，變異數總和之自由度為  $Ni-1$  完成樣本之分組工作後，再根據各母群體之平均數與總平均數計算組間變異、組內變異

與總變異的離差平方和 (Sum of squared deviation) 與變異數估計值，再根據組間與組內之變異數估計值來計算 F 檢定統計量值並製成變異數分析表。表中的 SST (total sum of squares) 為總變異，SSF (sum of squares due to factor) 為因子引起之組間變異，SSE (sum of squares due to error) 為隨機引起之組內變異，三者之間的關係為  $SST = SSF + SSE$ 。而 SSF 與 SSE 會受樣品數個數多的影響，因此不能直接比較 SSF 與 SSE 的大小，而需進一步求其平均平方和。MSF (mean squares due to factor) 為因子引起之組間平均變異 (the variance due to factor) 或稱為平均平方和，為其分子為 SSF，而分母  $k-1$  代表 SSF 的自由度，MSE (mean squares due to error) 為隨機引起之組內平均變異 (the variance due to error)，為其分子為 SSE，而分母代表 SSE 的自由度。

變異數分析的檢定方法即是將 F 檢定統計量值與 F 臨界值比較，若 F 檢定統計量值大於 F 臨界值，則代表檢定結果落在拒絕區域內且虛無假設  $H_0$  不成立(各母群體之平均數並不相等)，因此則拒絕  $H_0$ ，即表示這迴歸模型是可接受的，顯示此因子與樣本之觀察值具有顯著關係；反之，若 F 檢定統計量值小於 F 臨界值，則代表檢定結果落在非拒絕區域內且虛無假設  $H_0$  成立 (各母群體之平均數相等)，因此則接受  $H_0$ ，此即表示此迴歸模型是不可接受的，顯示此因子與樣本之觀察值沒有關係，各母群體平均數間之差異主要是抽樣時的誤差或其它非相關誤差所造成。

## 第四章 結果與討論

### 4.1 底泥的基本性質分析

關於底泥的基本性質分析結果如表 4.1 所示

表 4.1 底泥基本性質

分析項目	數值
pH	7.96 ± 0.02*
Water Content (%)	25.95 ± 0.58*
Volatile solids (%)	1.76 ± 0.04*
Organic Carbon Content (g/Kg)	6.99 ± 0.08*
Cation Exchangeable Capacity (µeq/g)	114.13 ± 6.32*

\* (n=3)

本研究之底泥採自二仁溪之南荳橋附近之底泥，二仁溪的污染以金屬表面處理業、電鍍業及染整業為主，重金屬污染方面以鉻、銅、鉛及鋅較為嚴重 而本研究一開始以 6 種重金屬的測定為主即鎘、銅、鉻、鎳、鉛、鋅為主，但在底泥污染性質分析中鎘的含量極低都在偵測極限之下，故之後的分析以鉻、銅、鎳、鉛、鋅為主。

## 4.2 底泥的污染性質分析

### 4.2.1 底泥重金屬總量

將底泥風乾後，取 0.5 g 底泥經微波消化後再分析，其測得所含濃度如下表 4.2 所示：

表 4.2 底泥總重金屬含量

分析項目	數值
Total Cd (mg/Kg)	N.D. (< 0.02 mg/Kg)
Total Cr (mg/Kg)	72.47 ± 2.47
Total Cu (mg/Kg)	80.60 ± 1.87
Total Ni (mg/Kg)	51.47 ± 5.43
Total Pb (mg/Kg)	65.10 ± 0.39
Total Zn (mg/Kg)	176.43 ± 3.65

(n=3)

二仁溪曾因重金屬污染及綠牡蠣事件而引起人民及政府的注意，位於台南市的灣裡是廢五金處理的發源地，早期當地居民直接露天燃燒及酸洗熔溶來回收金屬，因為回收後的貴重金屬頗具利益，後來引來廢棄物回收

業者更大規模的處理，到處可以酸洗作業及露天燃燒，民國七十年代，各樣的公害開始陸續的發生，如戴奧辛事件、綠牡蠣事件，政府於民國八十二年經由環保相關法令之修定已全面禁止廢五金的進口，因此廢五金的污染逐漸減少，但後來仍有電鍍及熔煉廠等的設立，為了節省廢水處理成本，直接將未處理的廢水排放至二仁溪，即使被環保單位舉發，仍然暗地裡偷偷以暗管於夜晚排放，造成二仁溪嚴重的重金屬污染。

根據蘇等 (2000) 在二仁溪中的南楚橋所採樣分析的底泥重金屬 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 的含量分別為 114.69、182.00、178.44、101.99、765.00 mg/Kg，均較本研究中所分析的底泥重金屬含量高，除了可能是採樣地點不完全相同，也是因為國內環保署近年在河川整治上的努力，目前許多的違法電鍍及熔煉工廠均已拆除，因此底泥所受到的污染減少。目前國內對於河川底泥的重金屬並沒有法規管制，但如之前所述河川底泥是重金屬的儲存及釋放的重要場所，因此即使河川水質的重金屬含量符合法規，但是底泥中的重金屬仍然有可能再度釋放至河川中，因此利用五相萃取來了解具有溶出潛勢的重金屬含量為多少比起只管重金屬總量的方式來得有效。

#### 4.2.2 底泥的金屬鍵結型態實驗 (五相萃取)

關於底泥基本分析之五項萃取結果如表 4.3 所示：

表 4.3 底泥五相萃取 (單位 mg/Kg)

Cr	Exchangeable	N.D. (< 0.02)
	Carbonate	5.38 ± 0.55
	Fe-Mn oxides	25.54 ± 1.60
	Organic	9.97 ± 0.59
	Residual	29.96 ± 2.54
Cu	Exchangeable	N.D. (< 0.03 mg/Kg)
	Carbonate	45.18 ± 1.86
	Fe-Mn oxides	N.D. (< 0.03 mg/Kg)
	Organic	3.17 ± 0.28
	Residual	32.19 ± 1.38
Ni	Exchangeable	0.90 ± 0.20
	Carbonate	10.08 ± 0.29
	Fe-Mn oxides	6.42 ± 0.14
	Organic	4.59 ± 0.85
	Residual	28.70 ± 1.90

表 4.3 底泥五相萃取 (續)

Pb	Exchangeable	N.D. (< 0.12 mg/Kg)
	Carbonate	35.63 ± 0.34
	Fe-Mn oxides	15.78 ± 1.89
	Organic	3.47 ± 0.20
	Residual	9.07 ± 0.34
Zn	Exchangeable	4.96 ± 0.51
	Carbonate	25.49 ± 0.20
	Fe-Mn oxides	50.72 ± 0.43
	Organic	12.71 ± 0.87
	Residual	77.12 ± 1.87

(n=3)

由底泥的五相萃取可以得知 Cu 有 56% 鍵結於碳酸鹽相 Pb 有 55% 因此二種金屬由底泥再釋放至河川的可能性較大。而 Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 分別有 42%、40%、56%、14%、45% 鍵結於殘存態，而鍵結於殘存態的重金屬主要是原生型的即鍵結礦物晶格內，因此其溶出的可能性最小，而殘存相的金屬除了是礦物晶格內之金屬外，其它則是經由長期累積而來。因此 Pb 可能是近來受到污染，故鍵結於碳酸鹽相及鐵錳氧化相中佔 80% 具有再溶出的潛勢。

#### 4.3 底泥經模擬河道實驗數據

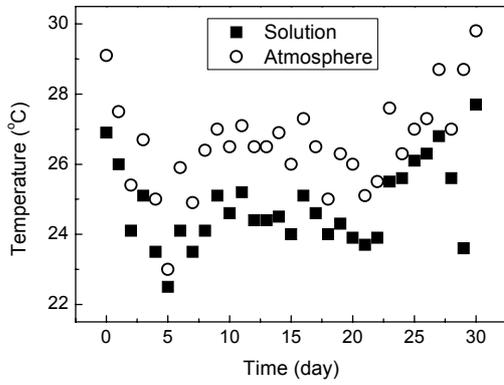
底泥的模擬河道實驗分為四組即氟離子濃度為 0、10、30、50 mg/L 的情況下觀察含氟溶液對底泥重金屬的影響。

以下分各組討論，每組除氟離子濃度不同之外其它的條件均相同，實驗操作溫度為常溫下，而底泥取樣為 9 Kg 而含氟溶液為 90 L，溶液流量為 1.2 L/min。實驗進行時每 12 小時採取一次水樣，每 24 小時採取底泥土樣一次，每天記錄其氣溫、水溫及 pH。

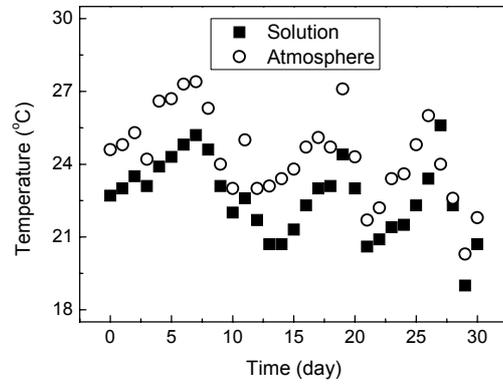
##### 4.3.1 模擬河道實驗溫度變化

在各組的溫度圖中可以得知溶液溫度和氣溫大約都相差 2°C 左右，除了在 30 mg/L fluoride (圖 4.1 c) 這組，因有寒流來襲所以氣溫有時比水溫

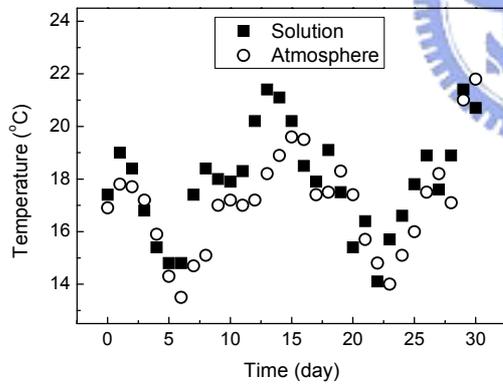
低，其溫度範圍大約為 13.5-22.0°C。而其它組的氣溫範圍大約在 23.0-29.8°C。



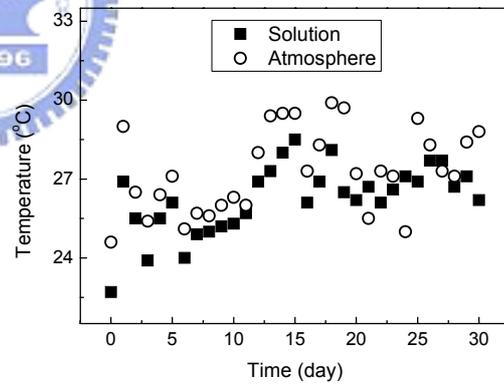
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.1 每日水溫及氣溫圖

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

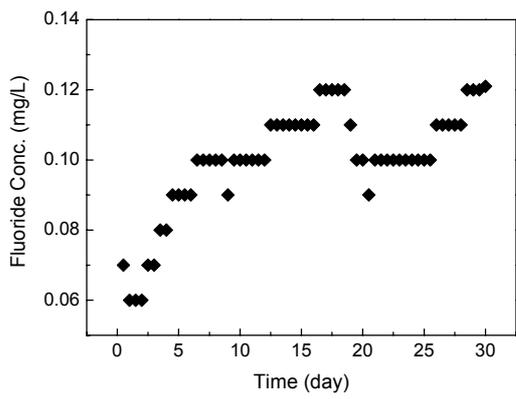
(c) 30 mg/L fluoride

(d) 50 mg/L fluoride

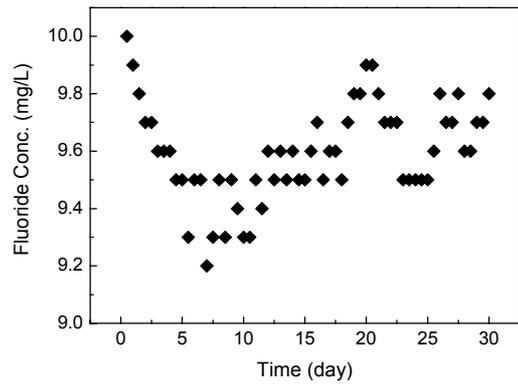
#### 4.3.2 模擬河道實驗氟離子變化

在 0 mg/L fluoride 這組的溶液中並沒有人為添加的氟離子，但卻可以測出氟離子的原因，可能是由土壤中本身所含的氟離子釋出的影響，由文獻可以得知一般土壤所含的氟離子濃度大約是 300 mg/Kg (Larsen and Widdowson, 1971)，故溶液中所測得之氟離子來自底泥本身所含有的氟離子。而在先前的文獻回顧也提及氟離子在土壤及底泥中幾乎是不會移動的，這是因為氟離子和土壤中的交換性陽離子的鍵結很穩定，所以所測得的氟離子濃度很低約在 0.06-0.12 mg/L。

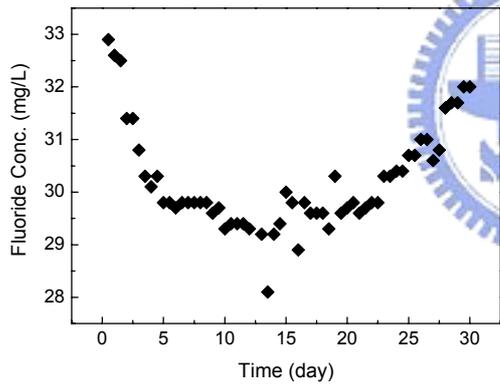
圖 4.2 在 10、30 及 50 mg/L fluoride 這三組可以看出來氟離子的濃度先減少而後再慢慢增加，這是因為底泥會吸附氟離子所造成的，在 Egli et al. (2004) 的研究裡提到底泥及土壤可以吸附氟離子尤其是含有膠體物質愈多的可以吸附愈多的氟離子，如土壤中的黏土物質 (clay)，而土壤中的鐵錳氧化物也可以吸附所以此時的氟離子會減少，但是經過一段時間後會再度脫附出來。而隨著人為所添加的氟離子愈多，土壤所能吸附的氟離子就愈多，Cengeloglu et al. (2004) 提到在 pH 為 5.5 時土壤對於氟離子有最大的吸附能力，當 pH 超過 5.5 時土壤的吸附作用會突然減少，因為氟離子必須同氫氧離子競爭吸附表面，而在更酸的環境下吸附作用也會減少，這是因為氟離子會形成弱解離態的氫氟酸。



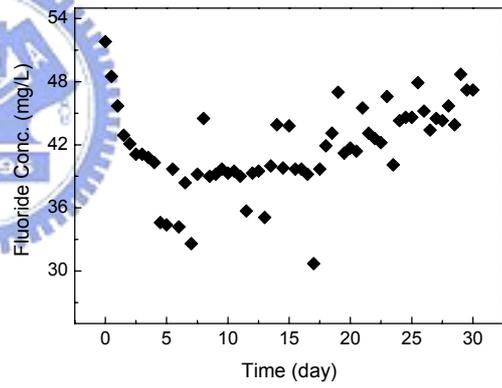
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.2 氟離子濃度

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

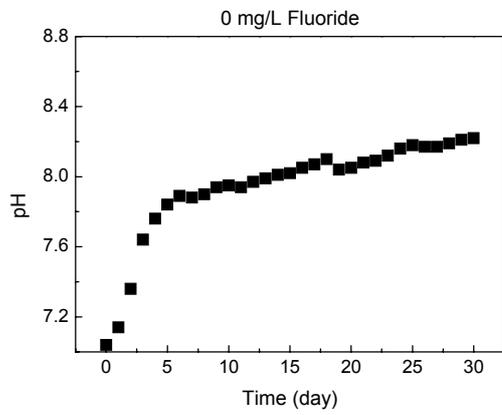
(c) 30 mg/L fluoride

(d) 50 mg/L fluoride

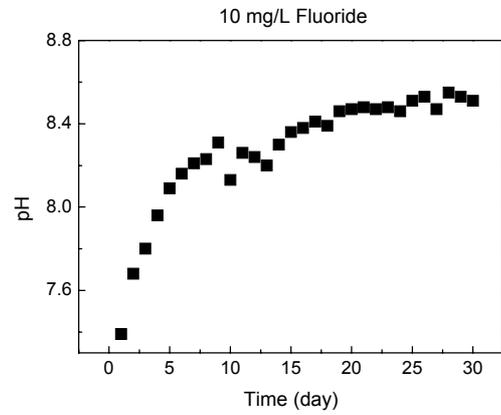
### 4.3.3 模擬河道實驗 pH 變化

由圖 4.3 的 10、30 和 50 mg/L fluoride 之 pH 圖可以看出隨著時間 pH 值會上升，這是因為氟離子會和底泥中的  $\text{OH}^-$  基競爭  $\text{H}^+$  而使得  $\text{OH}^-$  釋出到溶液中因此造成 pH 值的上升在 Arnesen (1998) 的研究中也提到類似的情況，尤其是在有鋁氧化物或氫氧化鋁基的情況下更明顯。Zhuang and Yu (2002) 認為一般來說土壤顆粒中所含有的鐵、鋁無定形氧化物在水相時會含有大量的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{OH}_2$  和  $\text{OH}_3^+$  這些鐵鋁氧化物對氟離子有特別的吸附能力而吸附  $\text{F}^-$  的方程式可以寫成  $\text{FeOH}^{-1/2} + \text{F}^- \rightarrow \text{FeF}^{-1/2} + \text{OH}^-$  這個方程式說明了可以把氟離子想成是完全鍵結於表面，因此若有愈多的  $\text{OH}^-$  存在於固態表面時，愈多的氟離子會被土壤顆粒所吸附。Meeussen et al. (1996) 以其研究中所配製的針鐵礦來研究氟離子的吸附模式發現其方程式  $\text{S-OH}^{-1/2} + \text{F}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{S-F}^{-1/2} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\log K^0 = 8.2$  可以適當地用來敘述氟離子在不同 pH 時的主要吸附作用，而其實驗結果也顯示出隨著氟離子被吸附，溶液中的 pH 值會上升。但是由於本研究使用的底泥其原始所測得的 pH 為 7.96 即原始底泥的酸鹼度偏鹼，加上實驗時所使用之底泥為風乾後，故在 0 mg/L fluoride 的這組中 pH 值也升高至 8.2 左右，所以含氟溶液對底泥的 pH 值所造成的影響與沒有添加氟離子的相比並不明顯，但我們可以使用 ANOVA 分析來了解是否有差異性，而除了 ANOVA 分析之外再使用 Tukey 檢定，因為 ANOVA 的分析結論是

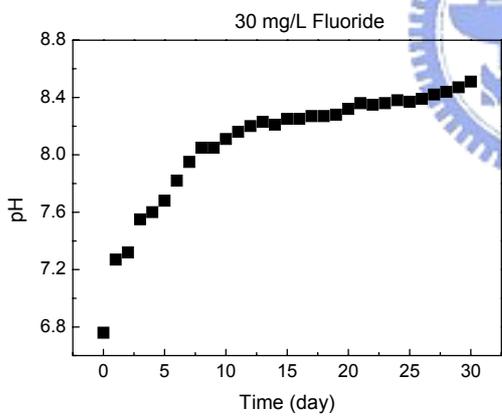
棄卻所有處理均數全相等的虛無假設，而 Tukey 檢定則是可以用來檢定所有成對均數是否相等。



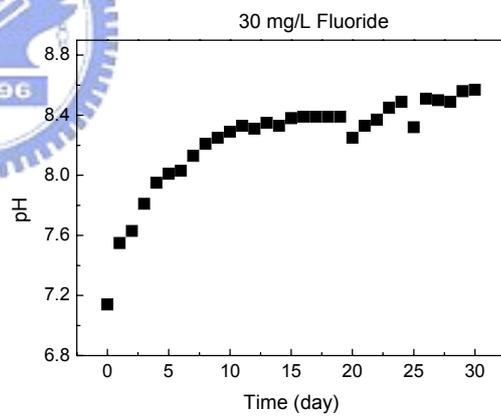
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.3 每日 pH 值

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

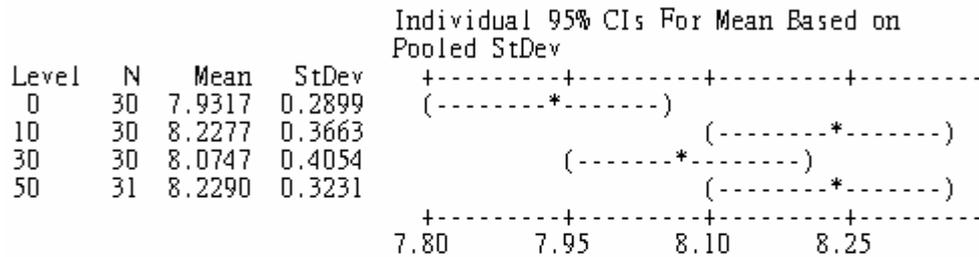
(d) 50 mg/L fluoride

以 MINITAB 所運算出來的結果如下：

**One-way ANOVA: pH versus fluoride**

Source	DF	SS	MS	F	P
fluoride	3	1.841	0.614	5.05	0.003
Error	117	14.227	0.122		
Total	120	16.068			

S = 0.3487    R-Sq = 11.46%    R-Sq(adj) = 9.19%

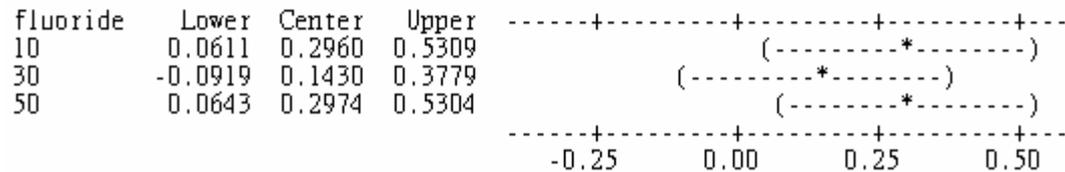


Pooled StDev = 0.3487

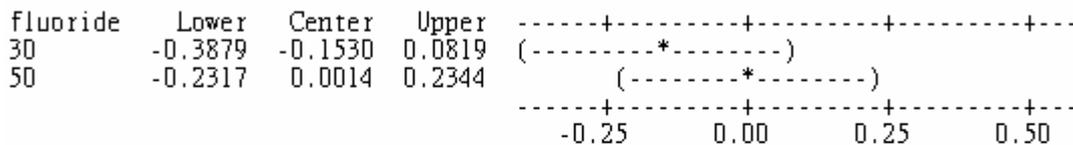
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of fluoride

Individual confidence level = 98.97%

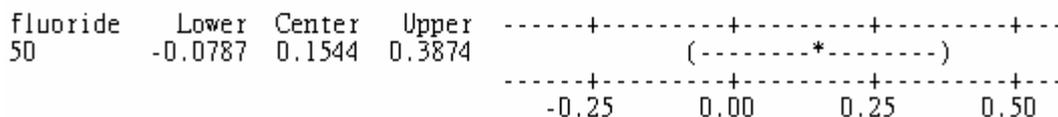
fluoride = 0 subtracted from:



fluoride = 10 subtracted from:



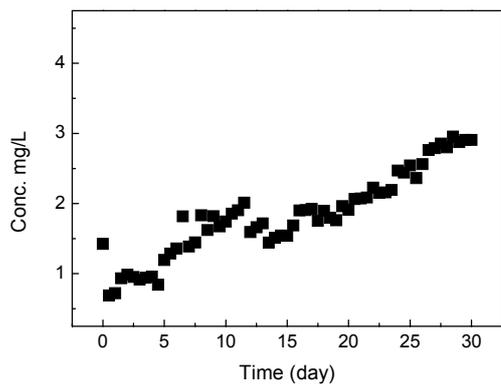
fluoride = 30 subtracted from:



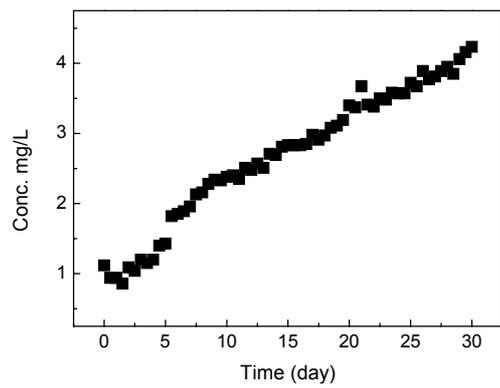
由以上的 ANOVA 結果中  $p = 0.003 < 0.01$  可以得知在 0、10、30、50 mg/L fluoride 四組的 pH 值的均值並不完全相同即  $\mu_i \neq \mu_j$ 。而在 Tukey 檢定中可以得知 10、50 mg/L fluoride 二組和 0 mg/L  $F^-$  的 pH 均值在統計上有明顯差異，但是 30 mg/L fluoride 的 pH 值則沒有統計上的明顯差異。

#### 4.3.4 模擬河道實驗溶解性有機碳變化

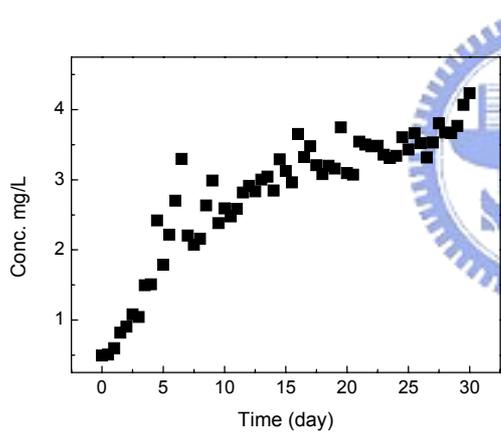
在先前提過氟離子會使得底泥的溶液 pH 值高是因為和  $OH^-$  基競爭  $H^+$ ，除了金屬氧化物及金屬氫氧化物上的  $H^+$ ，氟離子也會跟有機物中的酸團競爭  $H^+$  例如羥基等等，因而增加了有機物的溶解度 (Jardine et al., 1989) 因此加入氟離子之後溶液中的溶解性有機碳濃度增加，因此氟離子會抑制有機物的分解，氟離子會使得土壤中的有機成份及微量元素移動，使得他們容易被植物所攝取 (Haidouti, 1995)。由圖 4.4 氟離子會使得底泥中的有機物形成溶解性有機碳溶出，由於本研究的底泥所含的有機碳濃度較少約 7 g/Kg，因此溶出的結果的並不是很明顯，加上氟離子對於有機物中的分子量較小者，如黃酸等等的影響較大，而分子量大的腐植質等其影響較小。



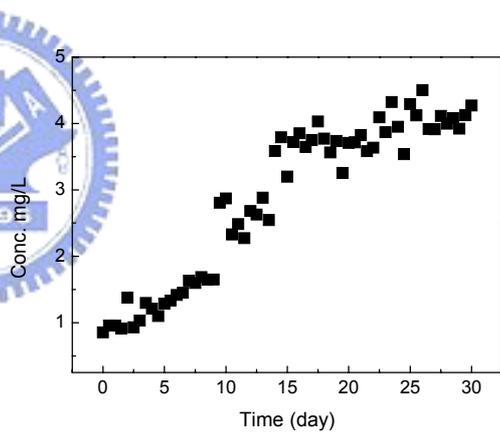
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.4 每日 DOC 值

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

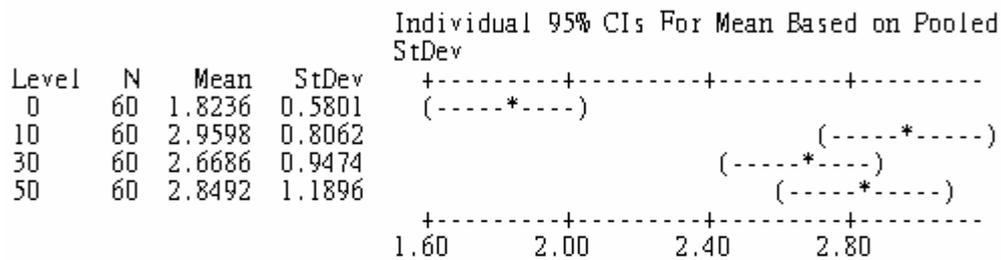
(d) 50 mg/L fluoride

由於不知道這四組氟離子濃度是否對 DOC 的溶出有統計上的差異，故也和 pH 值一樣使用 MINITAB 來做 ANOVA 的分析，其結果如下。

**One-way ANOVA: DOC versus fluoride**

Source	DF	SS	MS	F	P
fluoride	3	47.799	15.933	19.32	0.000
Error	236	194.650	0.825		
Total	239	242.449			

S = 0.9082 R-Sq = 19.71% R-Sq(adj) = 18.69%

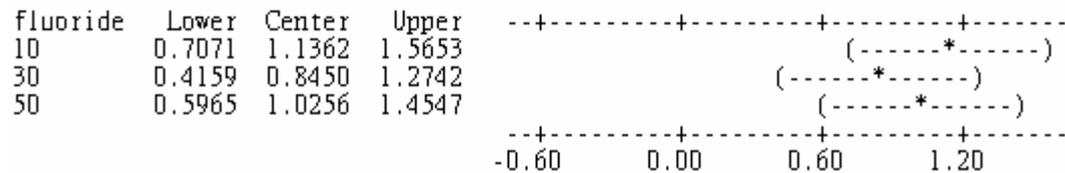


Pooled StDev = 0.9082

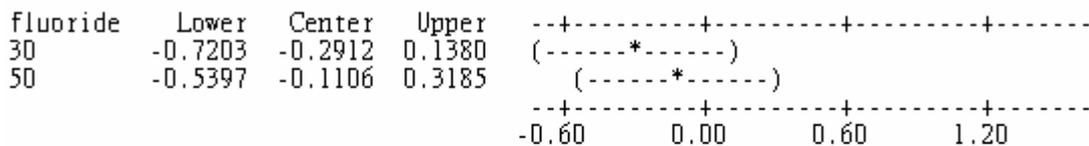
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of fluoride

Individual confidence level = 98.97%

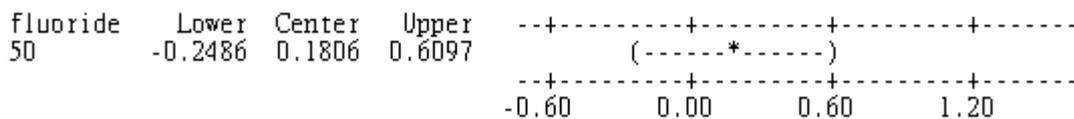
fluoride = 0 subtracted from:



fluoride = 10 subtracted from:



fluoride = 30 subtracted from:



由以上的 ANOVA 結果中  $p = 0.000 < 0.01$  可以得知在 0、10、30、50 mg/L  $F^-$  四組的 DOC 濃度均值並不完全相同即  $\mu_i \neq \mu_j$ 。而在 Tukey 檢定中可以得知 10、30、50 mg/L  $F^-$  的 DOC 濃度和 0 mg/L  $F^-$  的相比在統計有明顯的差異，而 10、30 和 50 mg/L 之間則沒有明顯差異。

#### 4.3.5 模擬河道實驗重金屬遷移變化

以下的重金屬五相萃取圖是由氟離子遷移實驗中的反應槽每日取出底泥經自然風乾後分析，可以瞭解每日重金屬在五相中的濃度變化，而溶液相中的重金屬分析是每 12 小時取反應槽的放流水經石墨式 AA 分析而得，可以瞭解重金屬在液相中濃度的變化。而重金屬百分比圖則是以底泥中重金屬總量為基準，比較五相萃取中各相在底泥中所佔之比例，可以比較添加氟離子之後各相所佔百分比之變化。至於液相中重金屬百分比圖則是以底泥中重金屬總量為基準，比較液相中重金屬佔底泥重金屬的比例，可以瞭解添加氟離子之後底泥中的重金屬溶出多少比例於液相中。

其中底泥含之重金屬量再依鍵結形態分為 5 種，分別是可交換相 (Exchange)、碳酸鹽相 (Carbonate)、鐵錳氧化相 (Fe-Mn-Oxide)、有機相 (Organic) 及殘存相 (Residual)。由圖中可以看出來各重金屬在 0 mg/L  $F^-$  的條件下分佈於底泥的那些鍵結形態，這組實驗下鉻以鐵錳氧化相 24% 及殘存相 68% 佔最大量，約佔鉻金屬總量的 92%。銅的分佈是以碳

酸鹽相 31% 和殘存相 55% 中，約佔銅金屬總量的 86%。鎳則分佈在碳酸鹽相 20% 及殘存相 64% 中，約佔鎳金屬總量的 84%。鉛則是分佈在碳酸相 41% 及殘存相 41% 中，約佔鉛金屬總量的 82%。鋅則分佈碳酸相 35% 及殘存相 40% 約佔鋅金屬總量的 75%。鉻的含量在殘存量很高是因為鉻離子之帶電價數較其它二價重金屬為大，因此形成的錯合物物種亦比其它二價重金屬穩定 (Morgan and Stumm, 1991)。因此鉻在底泥主要是以鍵結力最強的殘存態為主。在 Chlopeccka (1996) 的研究中認為受人為污染而造成的鉛、鋅，在進入水體後沈積放底泥時傾向形成鍵結力較弱的鍵結形態，因此在 0 mg/L fluoride 這組實驗中的鉛和鋅鍵結在碳酸鹽分別佔 41% 及 35%。

由 10 mg/L fluoride 這組的重金屬五相萃取圖與 0 mg/L fluoride 比較可以得知在這組實驗時每一種重金屬鍵結在有機相的量增加，尤其是對銅而言，因為銅對有機物的鍵結力十分強烈，Savvides et al. (1995) 指出在沈積物中銅的結合形態以有機結合相與殘存相為主要物種，而在本研究中可以發現銅在有機結合相中的平均百分比在 0 mg/L fluoride 為 9.3% 而在 10、30、50 mg/L fluoride 則是 40.4%、25%、28%，除了可能是重金屬往有機結合相移動外，還有可能是因為部分有機物被氟離子溶出所以造成重金屬在有機結合相濃縮，也因此其它重金屬在有機結合相中的量較 0 mg/L fluoride 增加。在 0 mg/L fluoride 時原本大都鍵結在殘存相的鉻金

屬，在 10、30、50 mg/L fluoride 時分別移動至碳酸鹽相及鐵錳氧化相，以上是二種變動最大的重金屬，至於鎳、鉛、鋅除了有機鍵結相增加一些之外，其它變動並不大，但值得注意的是各重金屬的可交換相有少量的增加，在先前提到可交換相及碳酸鹽相是最容易因為環境因子變動而釋出的重金屬，所以也是具有污染潛質的重金屬的儲存場所。

在 30、50 mg/L fluoride 的重金屬五相萃取圖中可以看出各重金屬的可交換相中的含量增加較 10 mg/L fluoride 為多，而銅金屬的分佈以碳酸鹽相和有機結合相為主，但碳酸鹽相的量較大，至於其它的重金屬在萃取相上的分佈與 10 mg/L fluoride 相比除了在可交換相的量較多一些外並沒有重大的差異，而其它細部的變化將於以下分各種金屬討論。

在討論氟離子對重金屬的影響時，我們先用鋁這個金屬為例，許多文獻都提到氟離子確實會和土壤中的鋁形成氟鋁錯合物，而使得鋁的溶解度提高，因此土壤溶液中的鋁增加 (Arnesen, 1998; Haidouti, 1995; Totsche et al., 2000)。我們可以由鋁和氟所形成的錯合物穩定常數來得知其原因，錯合物穩定常數的 Log K 值愈大代表愈容易形成此錯合物，因此由表 4.4 可以知道鋁氟錯合物的 Log K 較有機鋁錯合物的來得大，這也是 Wilcke et al. (2000) 在其研究所提到鋁氟錯合物比起有機鋁錯合物更具有優勢，也可以說是氟跟鋁的親和力較大。

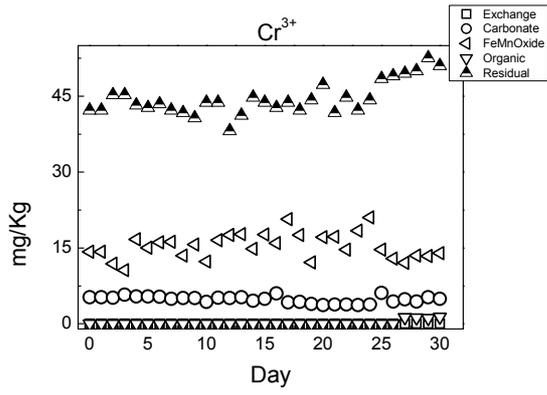
表 4.4 金屬錯合物穩定常數 (L=Organic Ligand ex: fulvates)

Reaction equations	Log K
$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow \text{AlF}^{2+}$	7.02 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_2^+$	12.76 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_3$	17.03 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + 4\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_4^-$	19.73 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + 5\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_5^{2-}$	20.92 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + \text{Org}^{3-} \rightarrow \text{AlOrg}$	8.39 <sup>(a)</sup>
$\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ + \text{Org}^{3-} \rightarrow \text{AlHOrg}^+$	13.09 <sup>(a)</sup>
$\text{Cr}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow \text{CrF}^{2+}$	4.41 <sup>(b)</sup>
$\text{Cr}^{3+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}^+$	3.40 <sup>(b)</sup>
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{CrF}_3$	2.48 <sup>(b)</sup>
$\text{Cr}^{3+} + \text{Org}^{3-} \rightarrow \text{CrOrg}$	5.0 <sup>(a)</sup>
$\text{Cu}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{CuF}^+$	1.26 <sup>(c)</sup>
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{CuL}$	6.0 <sup>(a)</sup>
$\text{Ni}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{NiF}^+$	1.3 <sup>(c)</sup>
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{NiL}$	4.0 <sup>(a)</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{PbF}^+$	1.25 <sup>(c)</sup>
$\text{Pb}^{2+} + \text{L}^{2-} \rightarrow \text{PbL}$	3.0 <sup>(a)</sup>
$\text{Zn}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{ZnF}^+$	1.15 <sup>(c)</sup>

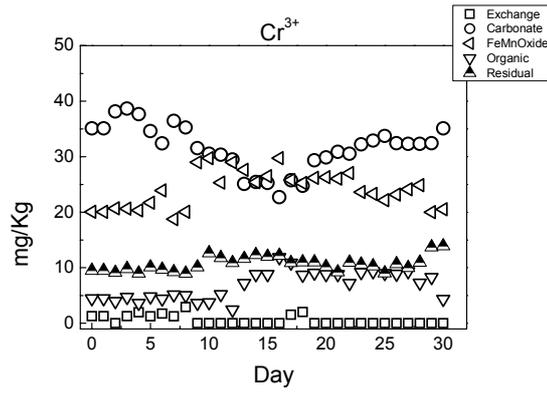


Reference: <sup>(a)</sup> Bi et al., 2001 <sup>(b)</sup> Ehrling et al., 1996 <sup>(c)</sup> Wilcke et al., 2000

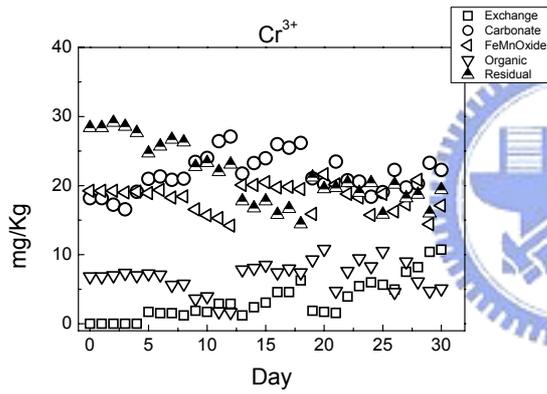
由圖 4.5-4.8 可以看出來有添加氟離子跟沒有添加的有很大差別，鉻的鍵結量在可交換相及碳酸鹽相中增加，可以由表 4-4 的穩定常數得知，鉻金屬與氟離子的穩定常數  $\text{Log K}$  比起本研究中其它金屬還要大，所以鉻會受到氟離子的影響，與氟離子形成錯合物造成其溶解度增加，往具有污染潛勢的可交換相及碳酸鹽中，因此氟離子對於鉻的影響可以說是類似鋁，加上鉻本身的價電位跟鋁一樣為三，所以鉻對氟離子的親合力比起本研究中其它金屬來得大，也造成氟離子會增大金屬鉻的溶解度。鉻在 10、30、50 mg/L fluoride 的碳酸鹽相中百分比平均為 42%、30%、34% 而 0 mg/L fluoride 為 10%。而可交換相分別佔 3%、1.5%、0.4% 較 0 mg/L fluoride 的 0% 為多。而且由液相中的鉻金屬濃度可以看出來在加入氟離子之後液相中的鉻金屬濃度確實增加，再由圖 4.8 可以得知，加入氟離子後約提高了固相中 0.2-0.4% 的鉻溶出入溶液中。



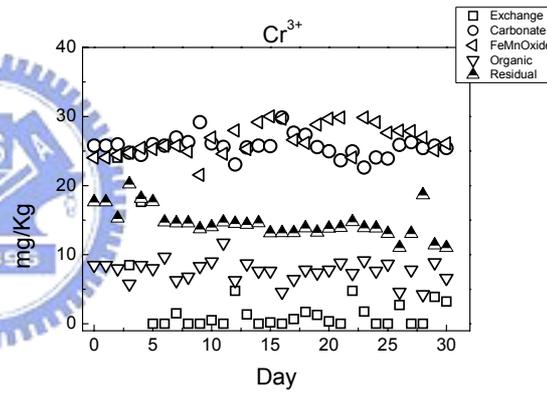
(a)



(b)



(c)



(d)

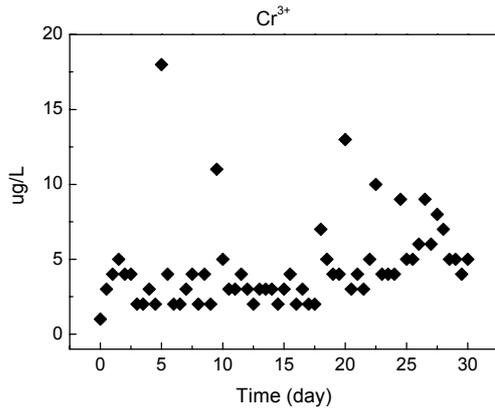
圖 4.5 Cr 五相萃取

(a) 0 mg/L fluoride

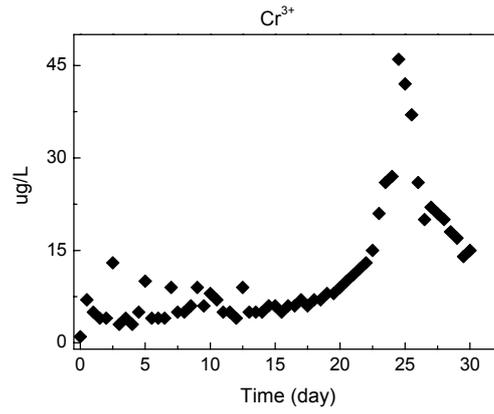
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

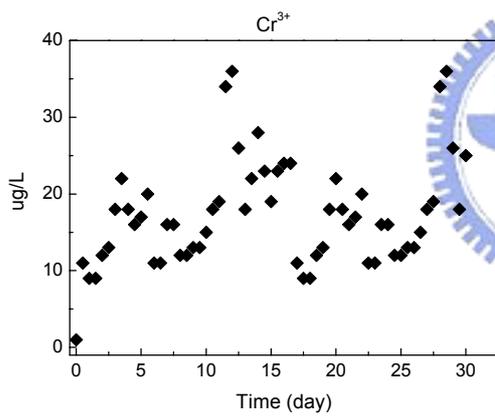
(d) 50 mg/L fluoride



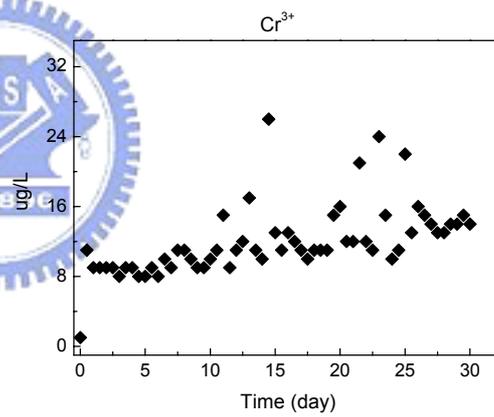
(a)



(b)



(c)



(d)

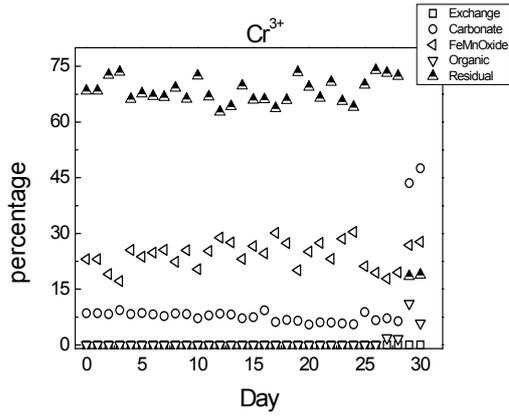
圖 4.6 Cr 液相中濃度

(a) 0 mg/L fluoride

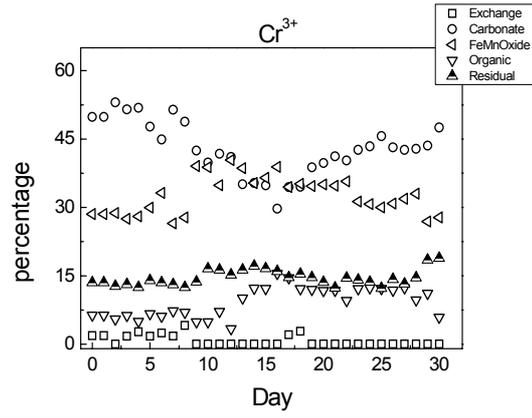
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

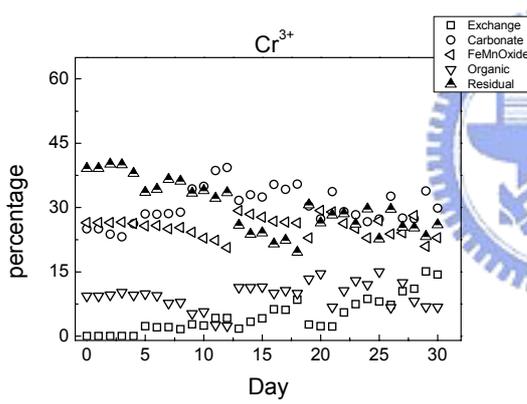
(d) 50 mg/L fluoride



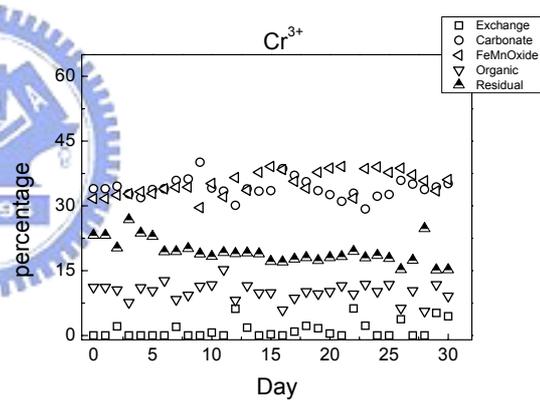
(a)



(b)



(c)



(d)

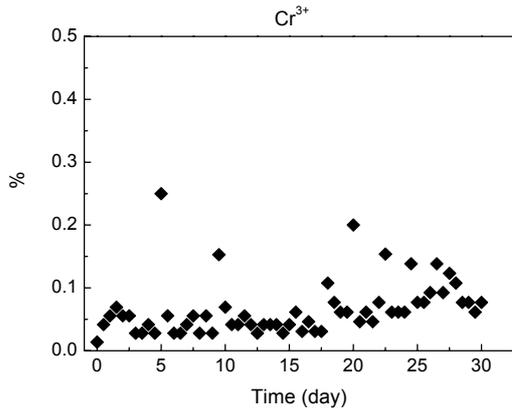
圖 4.7 Cr 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

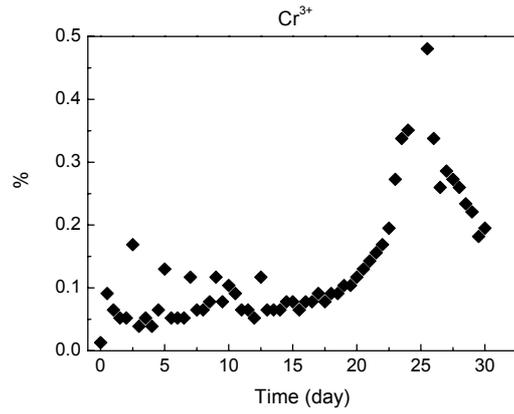
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

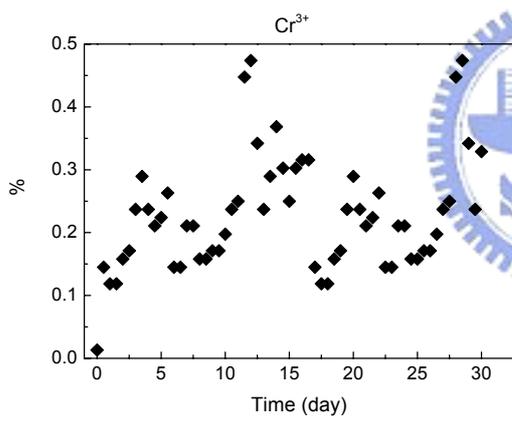
(d) 50 mg/L fluoride



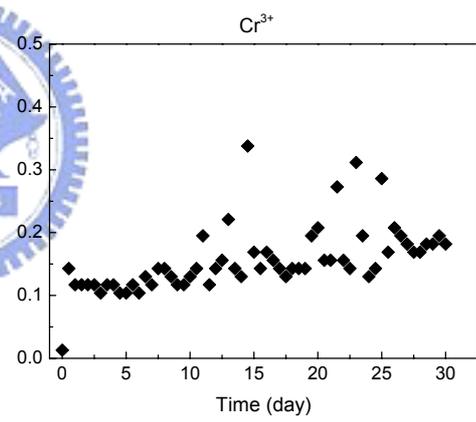
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.8 液相中 Cr 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

(d) 50 mg/L fluoride

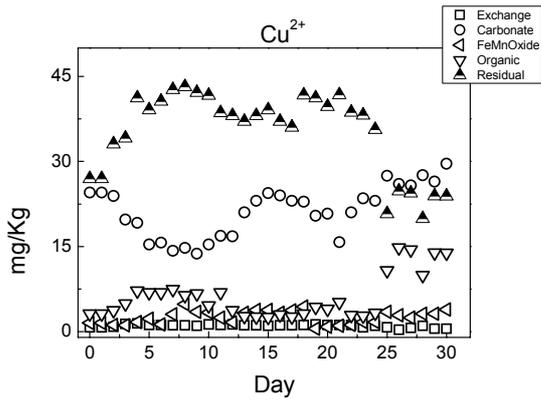
重金屬在土壤溶液中的存在可以是游離自由態，沒有錯合化的金屬離子例如 ( $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ ) 或是和無機及有機配位基形成各樣的可溶性的錯合物，或吸著在可移動的無機或有機的懸浮顆粒上。重金屬和有機配位基的錯合物形成會影響重金屬的吸附也因此影響重金屬的移動性，金屬和可溶性有機物的錯合化程度取決於金屬所鍵結表面位置和可溶性有機配位基。金屬可以和可溶性有機物形成穩定的錯合物很可能在土壤中是可移動的。Khan et al. (1982) 發現土壤中金屬的移動性的排序如  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Ag} > \text{Cd}$  銅和鎳的高移動性是因為他們對土壤中可溶性的有機配位基有很強的錯合力，



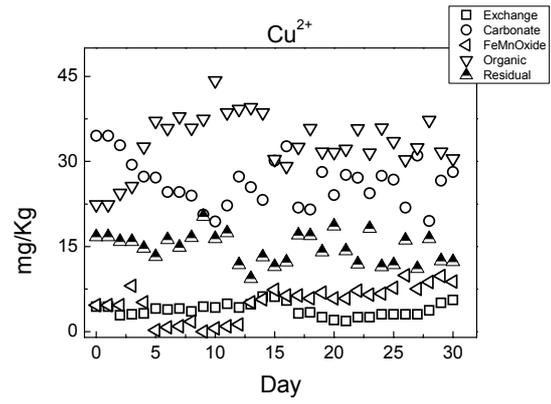
對於銅則是有機鍵結相以及碳酸鹽相增加，可以由表 4.4 得知，銅與有機物錯合的鍵結力大於氟，因此對於銅的移動來說，氟造成的影響是小於有機物的，在 Wilcke et al. (2000) 的研究中，發現在氟離子對於土壤中的 Al、Cr、Cu、Fe、Ni、Pb 和 DOC 有明顯的溶出的現象，而重金屬溶出的原因除了是和氟離子形成錯合物之外，有部分是跟 DOC 形成有機錯物而溶出，而其中 Cu、Cd 和 K 的溶出以有機錯合為主、而 Fe 及 Pb 則是氟錯合物跟有機錯合物相當。因此氟離子所溶出的 DOC 除了造成銅的溶解度增加，也造成原本鍵結在有機結合相的銅因為有機物的減少而濃縮。可以在 10、30、50 mg/L fluoride 這三組看出來銅在碳酸鹽相中比例分別為 31%、40%、36% 而 0 mg/L fluoride 則是 32%，而在有機結合

相方面則是 40%、25%、28% 較 0 mg/L fluoride 的 9% 為多。銅和有機物的鍵結力遠大於氟，因此氟離子對於銅的影響力相對之下較小，所以在液相中的銅濃度並沒有因為加入氟離子後而增加。

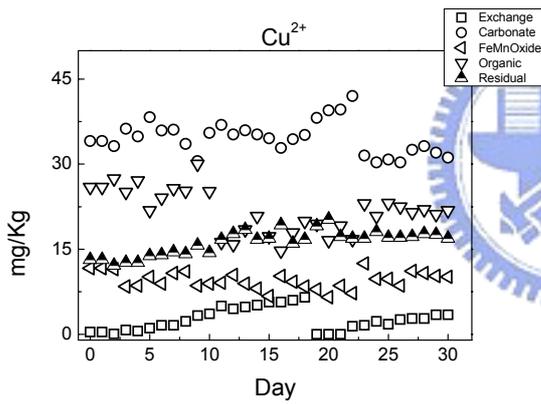




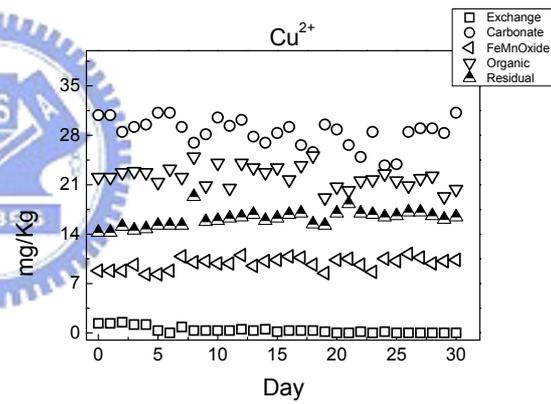
(a)



(b)



(c)



(d)

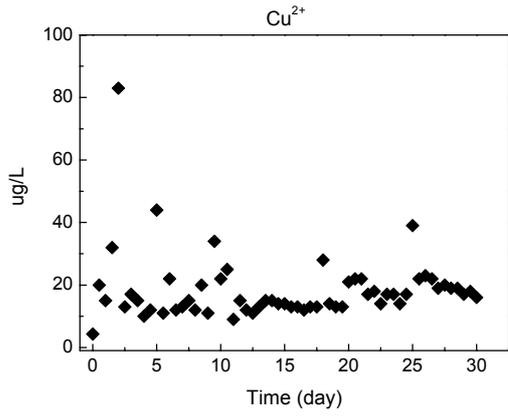
圖 4.9 Cu 五相萃取

(a) 0 mg/L fluoride

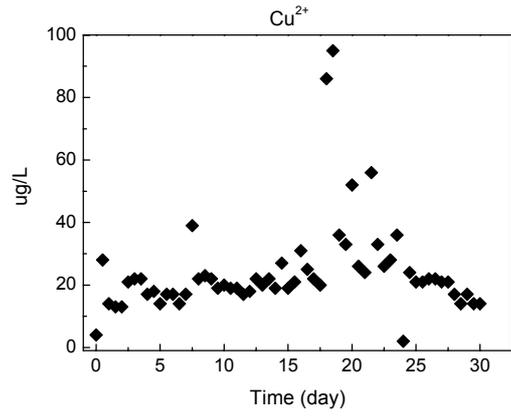
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

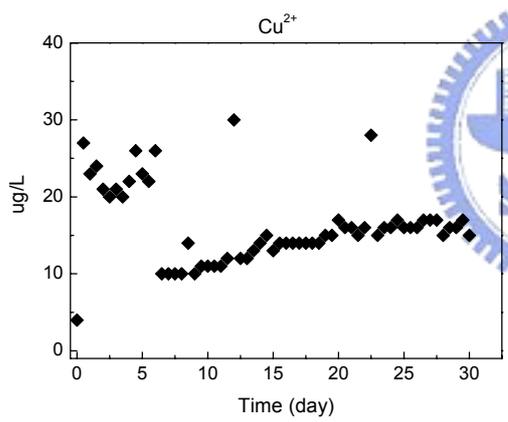
(d) 50 mg/L fluoride



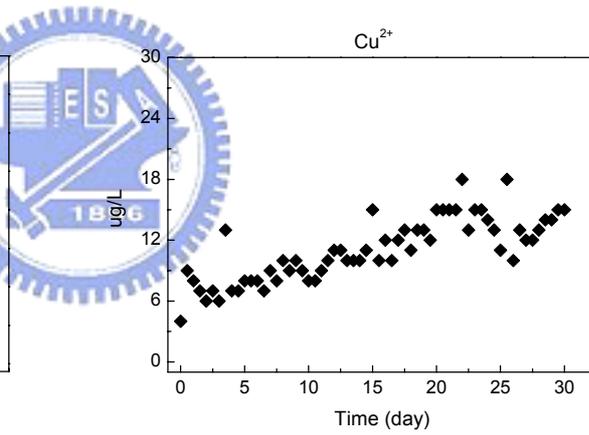
(a)



(b)



(c)



(d)

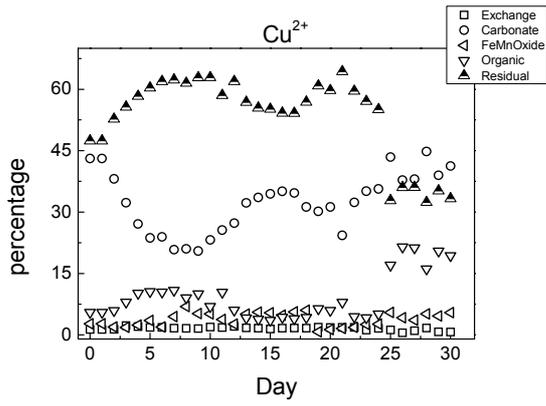
圖 4.10 Cu 液相中濃度

(a) 0 mg/L fluoride

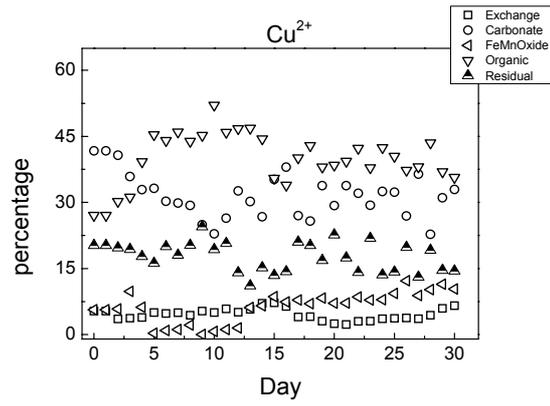
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

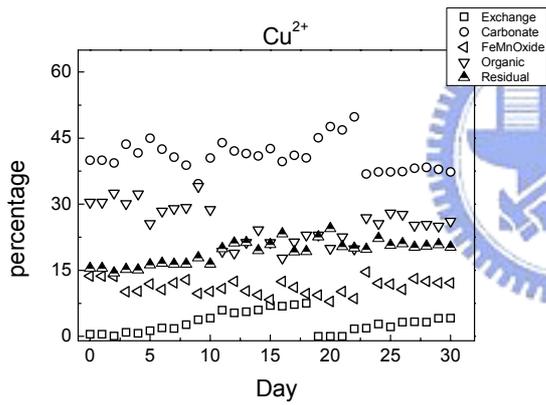
(d) 50 mg/L fluoride



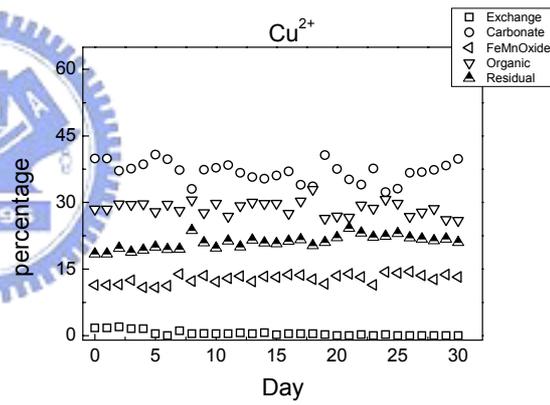
(a)



(b)



(c)



(d)

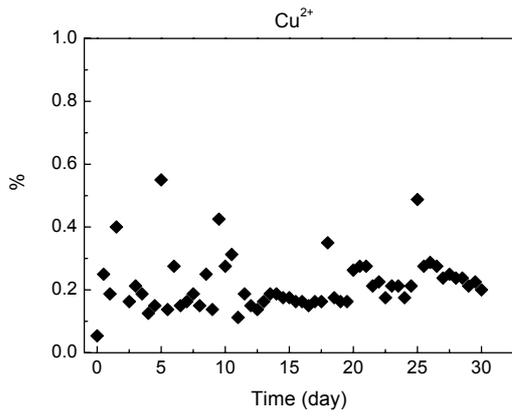
圖 4.11 Cu 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

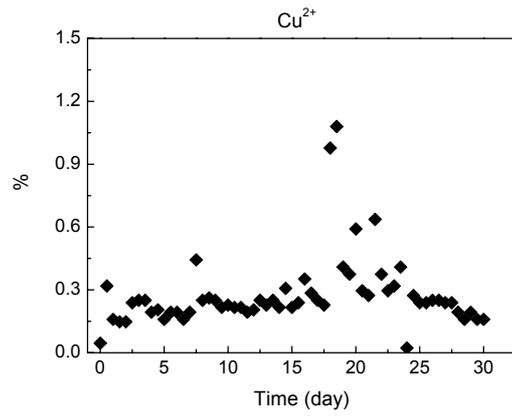
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

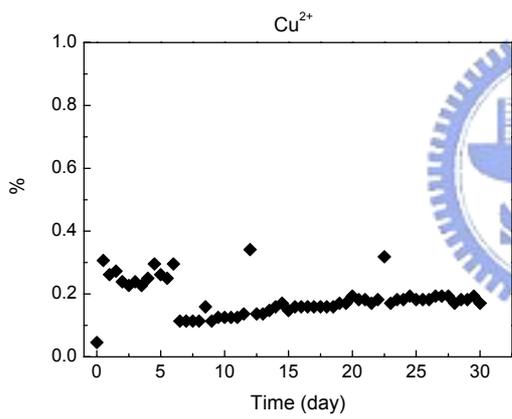
(d) 50 mg/L fluoride



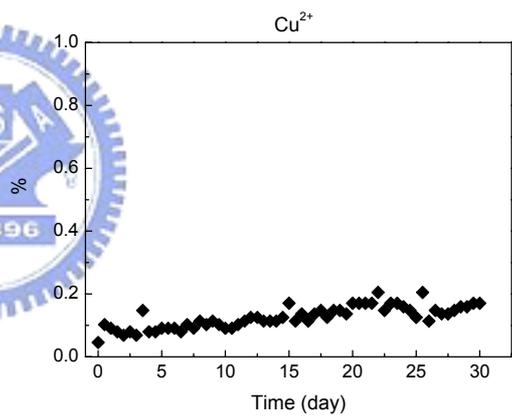
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.12 液相中 Cu 百分比

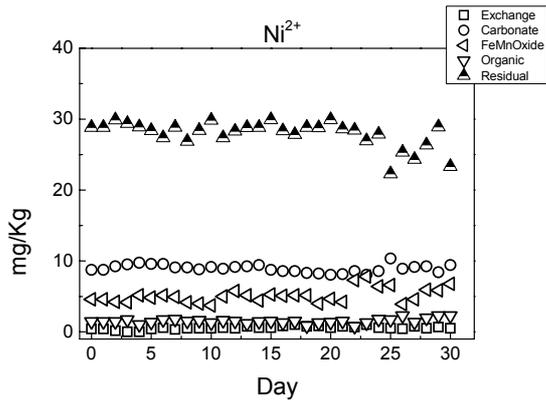
(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

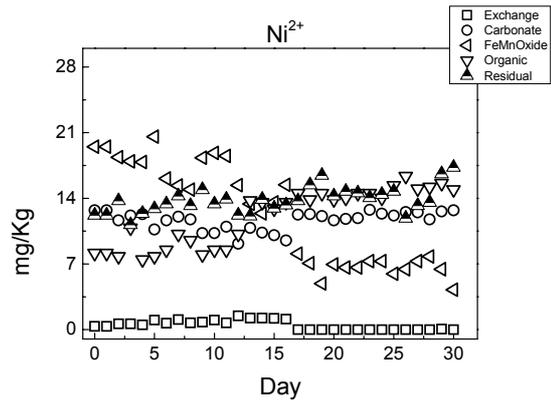
(c) 30 mg/L fluoride

(d) 50 mg/L fluoride

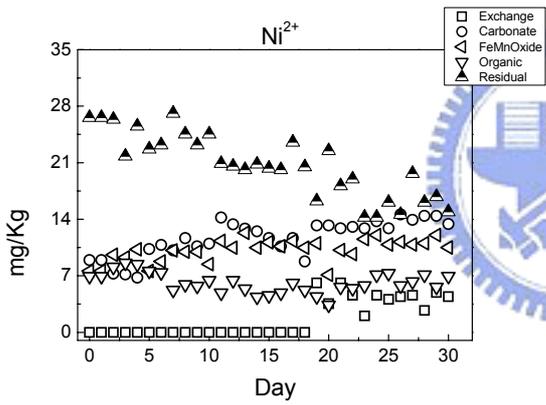
由圖 4.13-4.16 可以發現 Ni 在有添加氟離子之後的變化為，鐵錳氧化相及有機結合相增加，以 10、30、50 mg/L fluoride 其中鐵錳氧化相中金屬所佔比例平均為 23%、20%、21% 較沒有添加氟離子的 11% 為多。至於有機結合相平均則是 24%、12%、12% 較沒有添加氟離子的 3% 為多。表 4.4 中鎳與氟離子的錯合物穩定常數較有機錯合物的來得小，因此底泥中鎳會與有機態結合，加上氟離子溶出 DOC 的原因，使得有機結合相中的金屬濃縮，故鎳在有機結合相中的百分比提高。而鐵錳氧化相的增加，則是因為底泥中的鐵錳氧化物對於鎳有較大的吸附力。Moturi et al. (2004) 發現鐵錳氧化相中的錳氧化物對於鎳有很大的吸附力，加上錳在土壤表面上為混合價數，因此可以被鎳所代替，而且鐵錳氧化物因吸附機制，使得鐵錳氧化物之表面吸附其它可與金屬結合的物質，包括有機物，因此，使得鐵錳氧化物直接或間接成為底泥中重金屬的重要鍵結物質之一。在圖 4.14 可以發現添加氟離子後，溶液中鎳的濃度增加，可以由表 4.4 得知鎳和氟錯合物的穩定常數為本研究中次高，因此氟和鎳形成錯合物後，而提高固相中鎳的溶解度，使其往液相中移動造成溶液中鎳的濃度增加。在圖 4.16 中可以發現當加入氟離子的濃度愈高，溶出的鎳愈多，在 50 mg/L fluoride 這組中溶出最大量的鎳約佔固相中鎳的 2%。



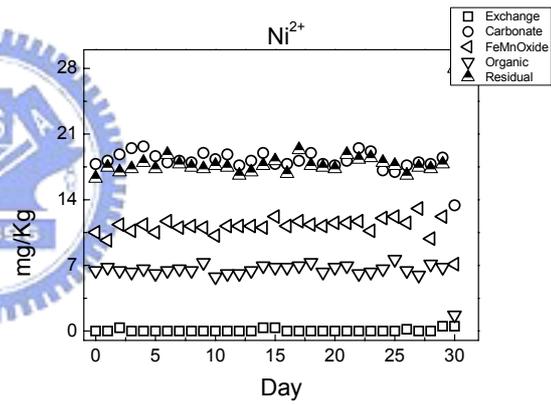
(a)



(b)



(c)



(d)

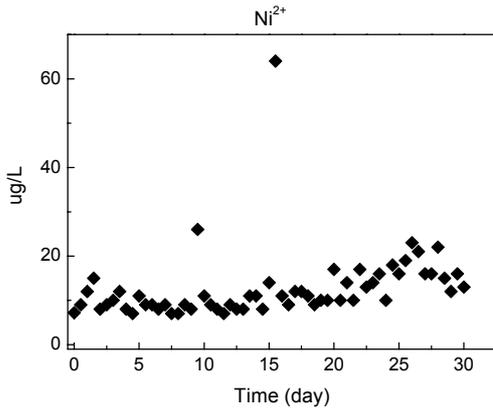
圖 4 13 Ni 五相萃取

(a) 0 mg/L fluoride

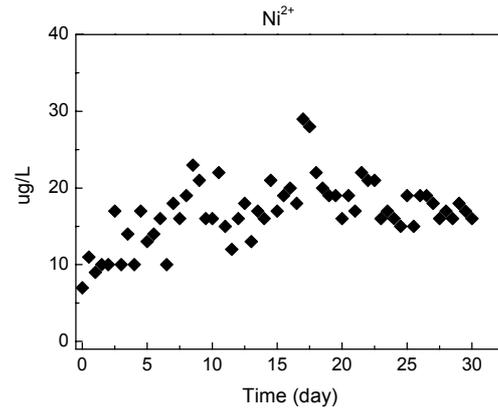
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

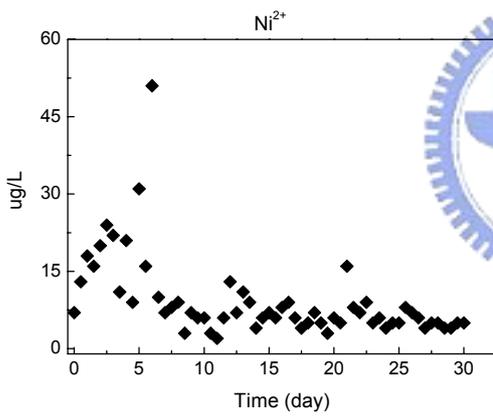
(d) 50 mg/L fluoride



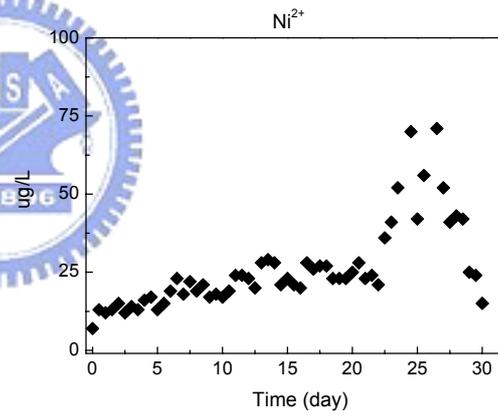
(a)



(b)



(c)



(d)

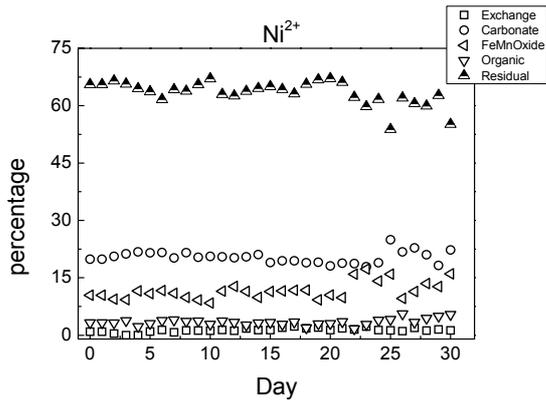
圖 4.14 Ni 液相中濃度

(a) 0 mg/L fluoride

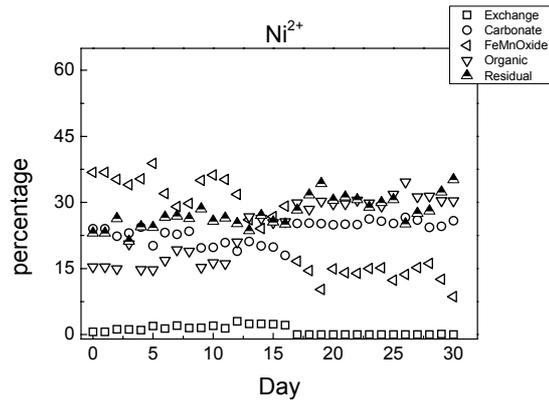
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

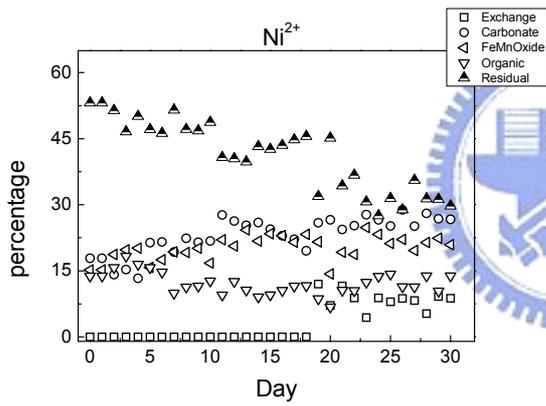
(d) 50 mg/L fluoride



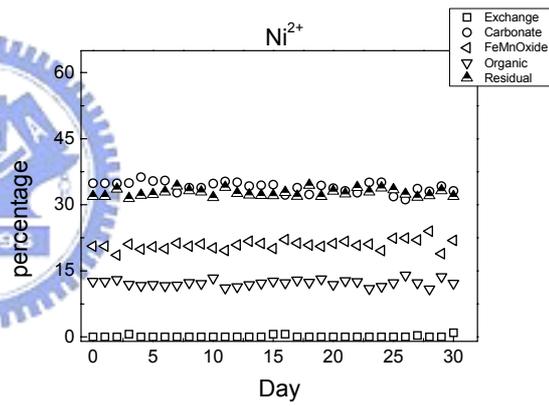
(a)



(b)



(c)



(d)

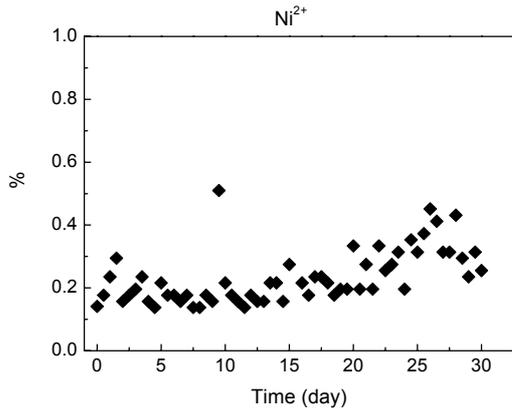
圖 4.15 Ni 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

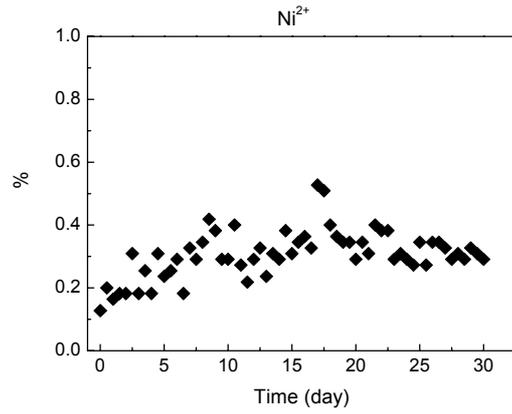
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

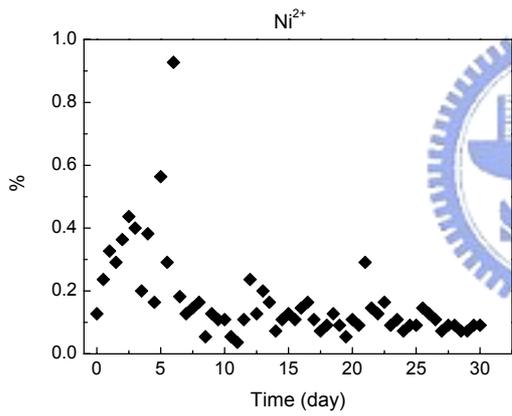
(d) 50 mg/L fluoride



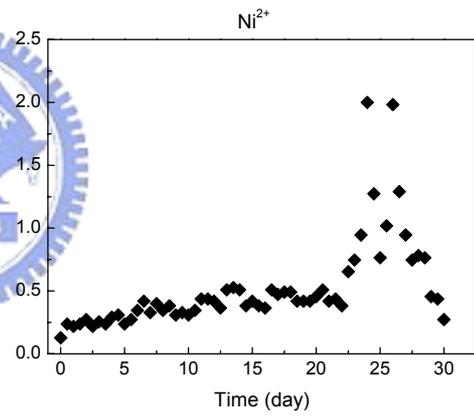
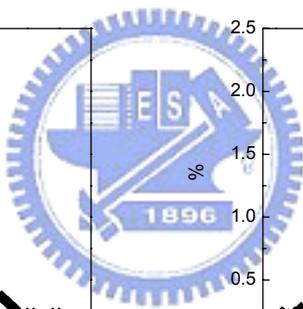
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.16 液相中 Ni 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

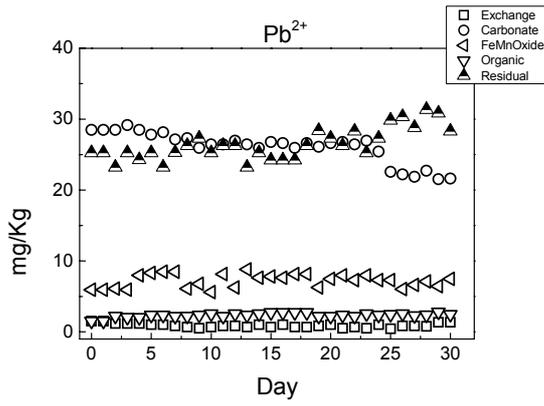
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

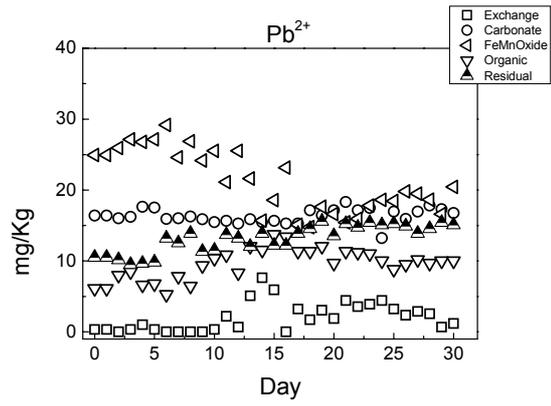
(d) 50 mg/L fluoride

由圖 4.17-4.20 可以看出來添加氟離子之後，鉛在鐵錳氧化相中的比例增加，以 10、30、50 mg/L fluoride 分別為 34%、39%、33% 較沒有添加氟離子的 11% 增加 20% 左右，主要的原因與鎳相同，因為鉛容易與可溶性有機質形成錯合物而提高溶解度，加上氟離子溶出 DOC 的影響，因此有機結合相中的鉛金屬濃縮，而溶出的鉛在鐵錳氧化相中聚集，因為鐵錳氧化相對於鉛有較強的吸附力，但是經過 10 天後鉛在鐵錳氧化相的比例逐漸降低，而可交換相中的比例逐漸提高。由圖 4.20 得知加入氟以後，液相中的鉛約占固相中鉛的 0.2%，而在液相中的鉛濃度並沒有因為加入氟離子之後而增加，因鉛和氟錯合物的穩定常數較低，因此無法使固相中的鉛溶解度增加。

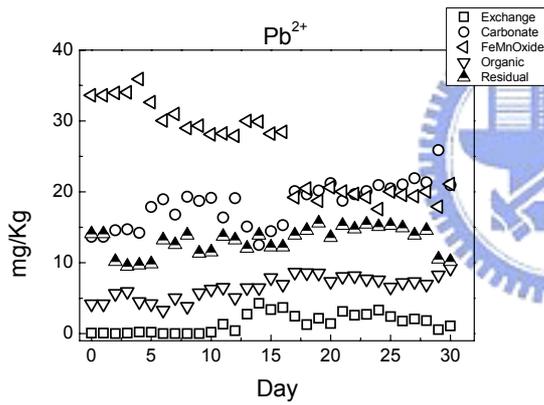




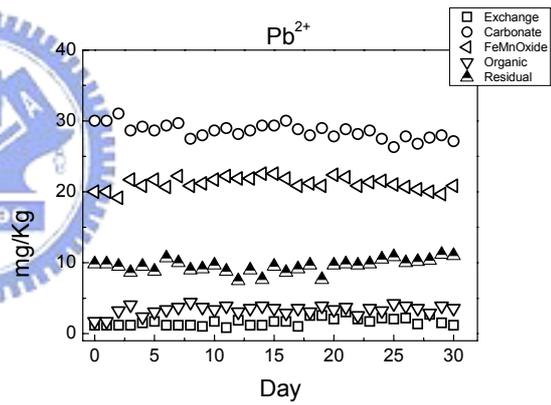
(a)



(b)



(c)



(d)

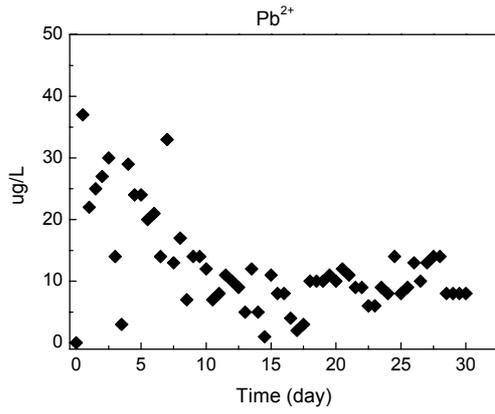
圖 4.17 Pb 五相萃取

(a) 0 mg/L fluoride

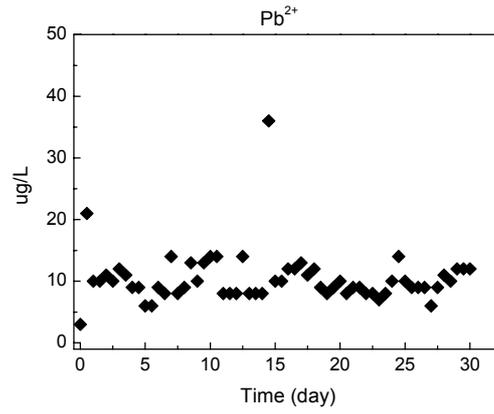
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

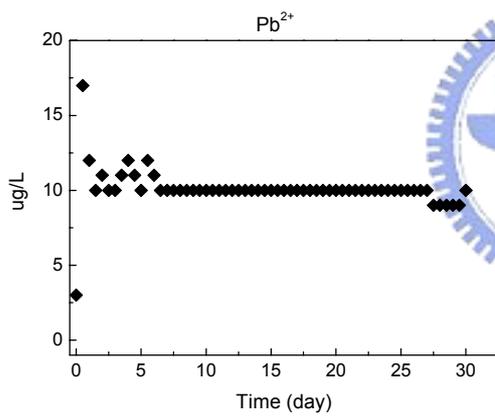
(d) 50 mg/L fluoride



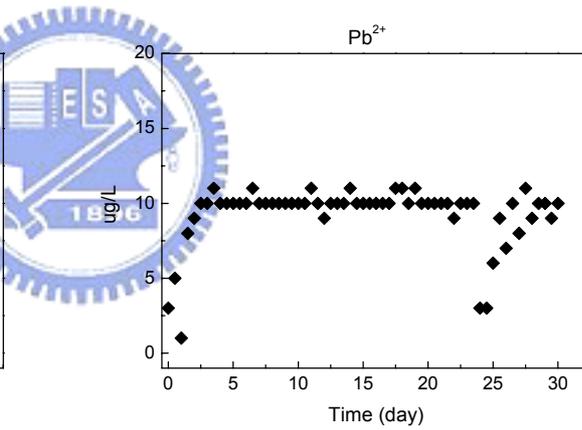
(a)



(b)



(c)



(d)

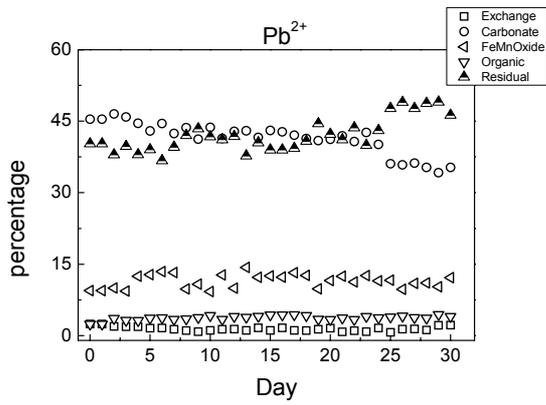
圖 4.18 Pb 液相中濃度

(a) 0 mg/L fluoride

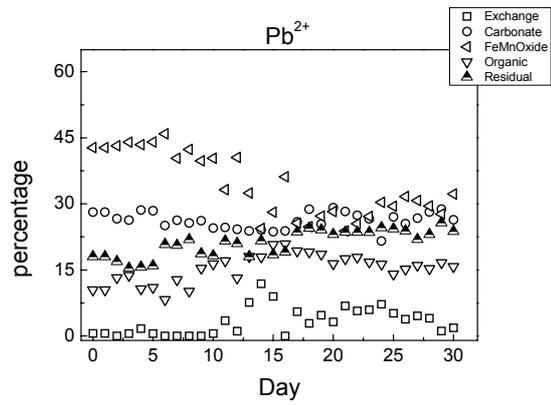
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

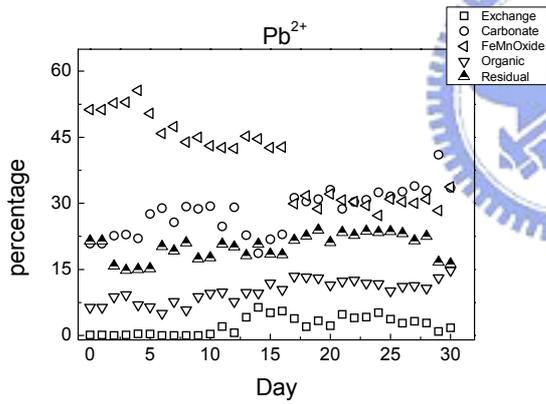
(d) 50 mg/L fluoride



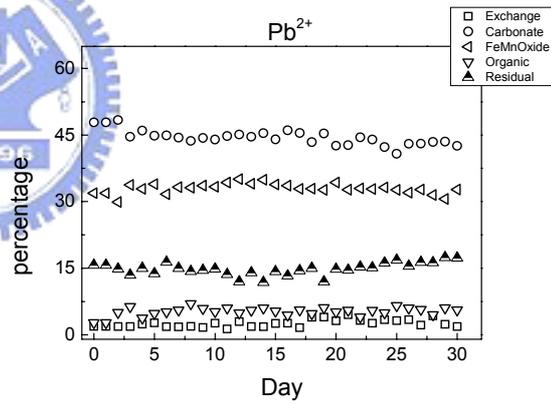
(a)



(b)



(c)



(d)

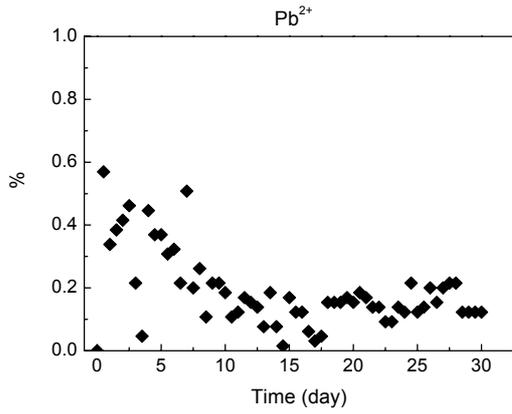
圖 4.19 Pb 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

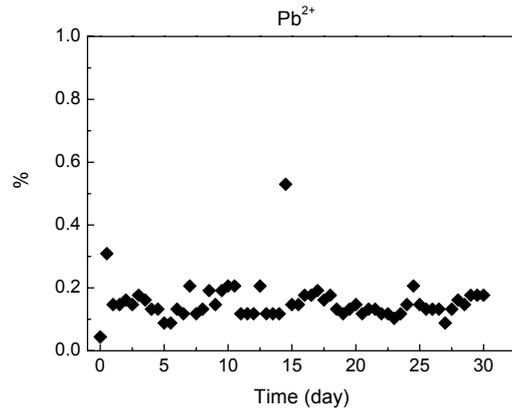
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

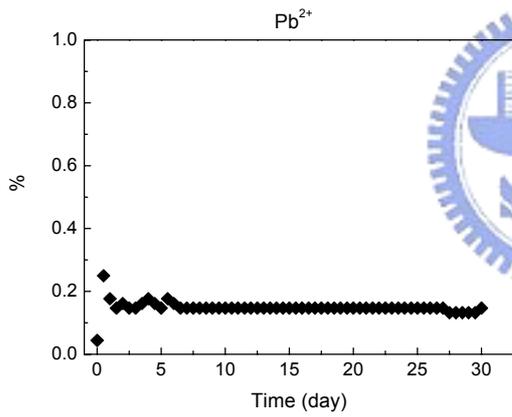
(d) 50 mg/L fluoride



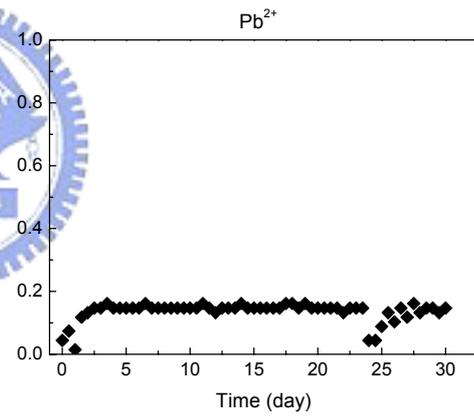
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.20 液相中 Pb 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

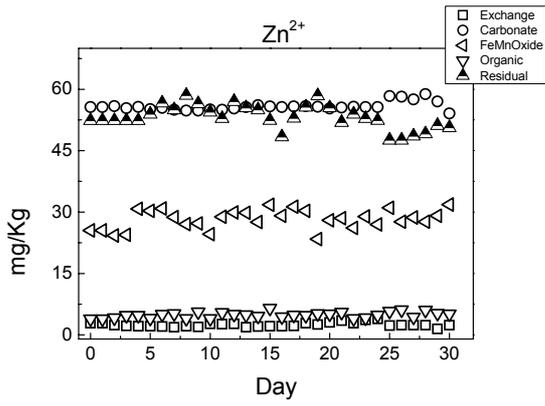
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

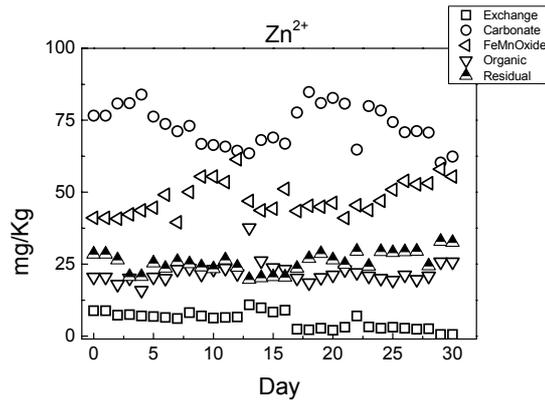
(d) 50 mg/L fluoride

由圖 4.21-4.24 可以看出來鋅在加入氟離子後，碳酸鹽相、鐵錳氧化相及有機結合相都只增加了少許，原因可以由表 4-4 得知，鋅跟氟錯合物的穩定常數是本研究中的金屬裡面最低的，也因此氟無法使得鋅的溶解度增加太大，故鋅的變化趨勢並不明顯，在 Amrhein et al. (1992) 的研究中發現銅、鎳和鉛在有溶解性的有機質時會增加其移動性，而鎘和鋅因為無法和有機質形成穩定性高的錯合物，因此當出現可溶性的有機物時，跟銅、鎳、鉛比較起來在移動性上沒有很大的影響。因此氟離子或溶解性有機物對鋅在底泥中的遷移影響不大，所以在液相中的鋅沒有很大的變化。由圖 4.24 可以發現液相中的鋅約占固相中的 0.05% 左右，並沒有因為加入氟離子而有溶出的效果。

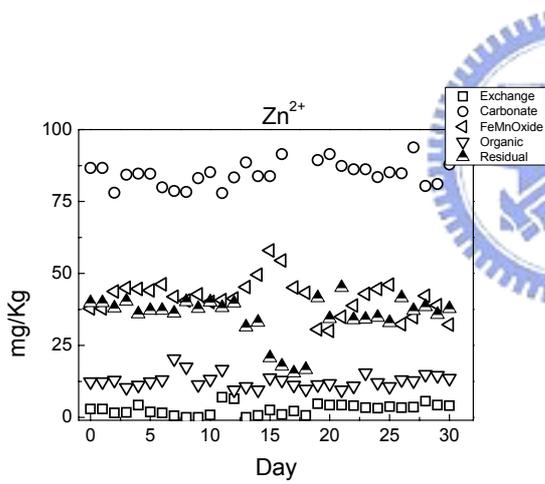




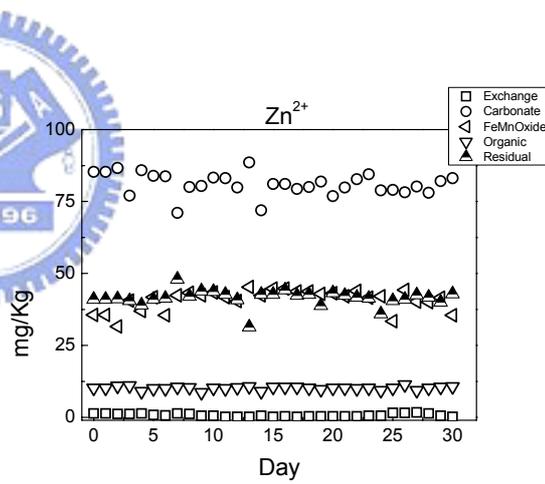
(a)



(b)



(c)



(d)

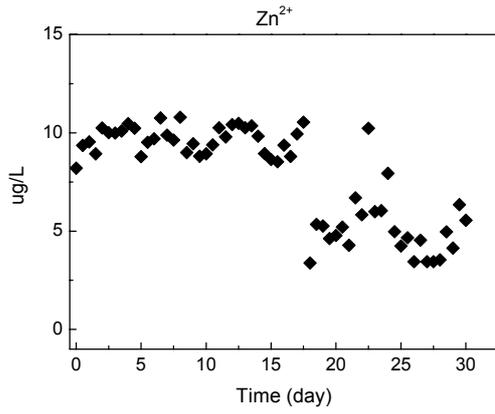
圖 4.21 Zn 五相萃取

(a) 0 mg/L fluoride

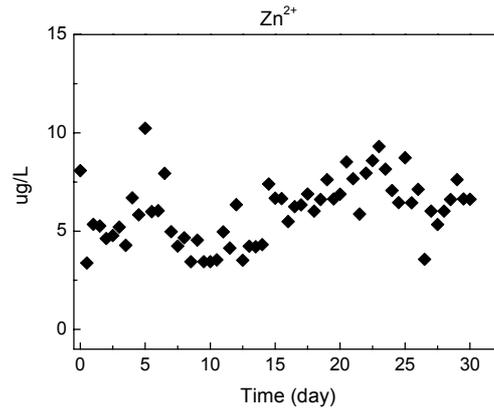
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

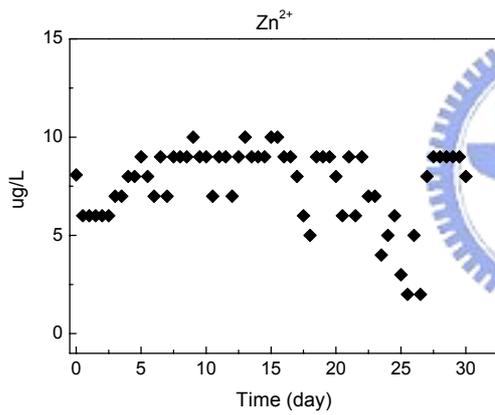
(d) 50 mg/L fluoride



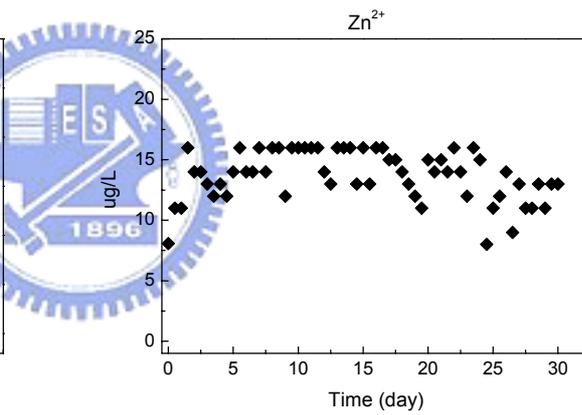
(a)



(b)



(c)



(d)

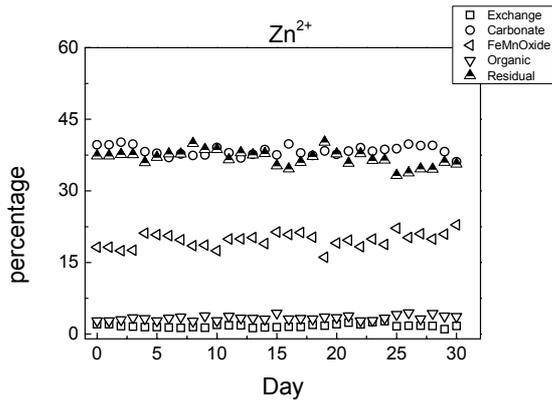
圖 4.22 Zn 液相中濃度

(a) 0 mg/L fluoride

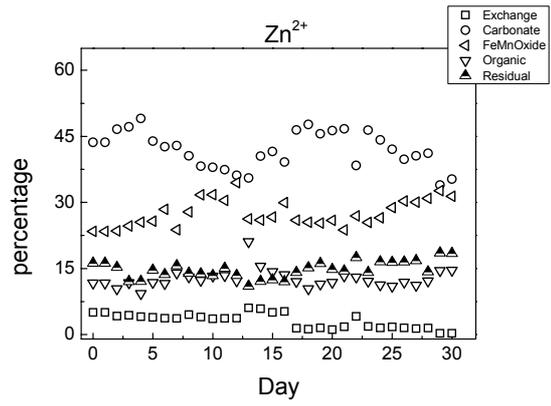
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

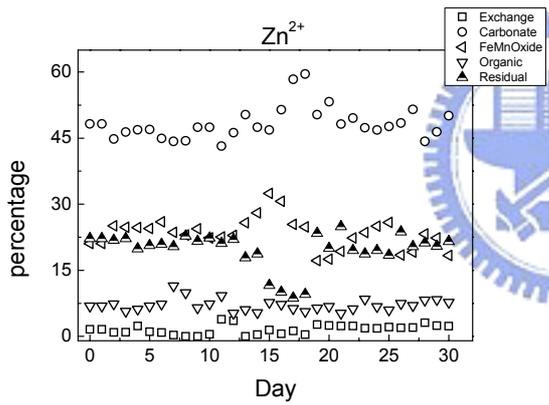
(d) 50 mg/L fluoride



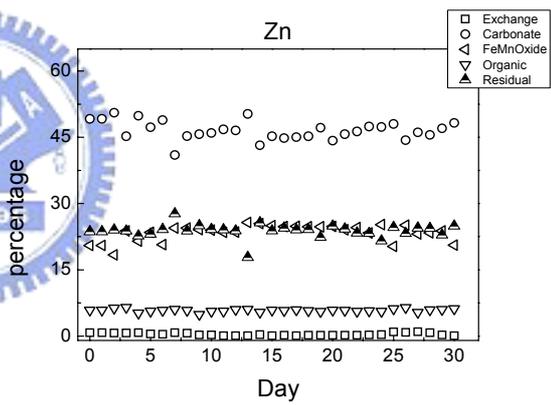
(a)



(b)



(c)



(d)

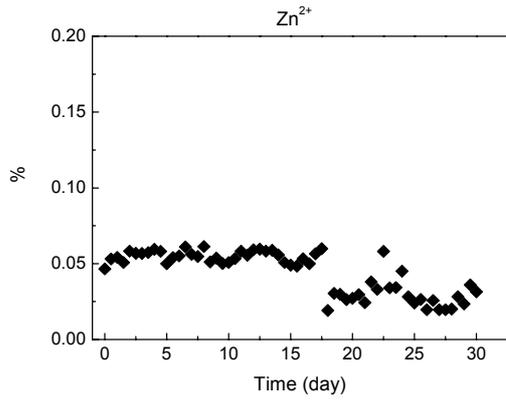
圖 4.23 Zn 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

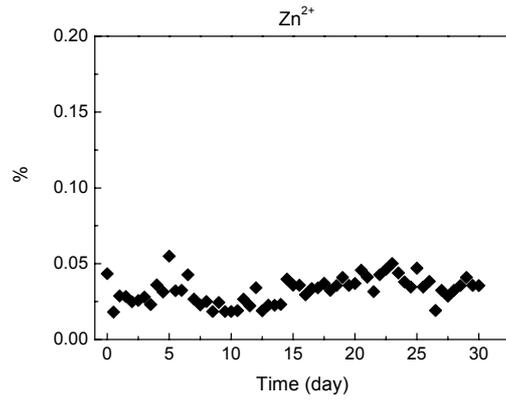
(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

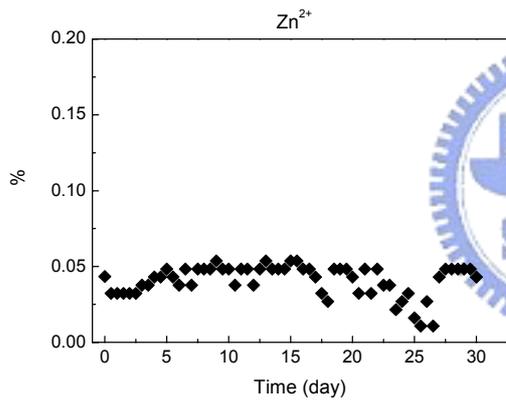
(d) 50 mg/L fluoride



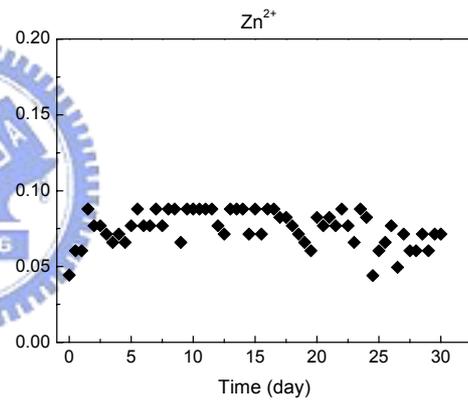
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.24 液相中 Zn 百分比

(a) 0 mg/L fluoride

(b) 10 mg/L fluoride

(c) 30 mg/L fluoride

(d) 50 mg/L fluoride

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究主要的目標為觀察不同氟離子濃度對於河川底泥中重金屬遷移或溶出的影響，同時藉著底泥重金屬的結合形態，進一步瞭解氟離子對於底泥重金屬的鍵結形態的變化，比較不同溶出的潛勢的情形。

1. 氟離子會使得底泥溶液中的 pH 上升。
2. 氟離子會使得底泥溶液中的溶解性有機物增加，因為底泥中所含的有機物會受到氟離子的影響而增加溶解度。
3. 在本研究中氟離子會使得底泥中重金屬的鍵結形態向可交換相及碳酸鹽相移動，增加底泥中重金屬再溶出的潛勢。
4. 可交換相、碳酸鹽相、鐵錳氧化相、有機結合相皆具有再釋出的潛能，但以可交換相最具移動性，在重金屬碳酸鹽相被視為一種非有效的儲存所，因此也容易釋出，以此二種鍵結形態來評估重金屬的穩定性，穩定性係指底泥中重金屬再溶出的潛勢，即從固相轉移至液相，在本研究中加入氟離子後，重金屬的穩定性依序  $Pb > Zn > Ni > Cu > Cr$ 。
5. 在本研究中氟離子使鉻金屬的溶出潛力大大的增加，在許多的文獻上指出氟離子對於三價的重金屬有極大的親合力，尤其是鋁，氟離子會和鋁產生錯合物而使其從固態移動至液態，使得鋁會被動植物攝取機會增加。因此氟離子使得鉻金屬溶出潛力增加原因，應是鉻本身所含

的價電數為本研究中金屬中的最高的，加上鉻與氟離子所形成的錯合物穩定常亦是本研究金屬中最高的，造成氟離子增大鉻的溶解度，因此會有此現象。

## 5.2 建議

1. 氟離子排放進入承受水體除了一般的濃度限制並不會引起太大的注意，加上飲用水中加入 1 mg/L fluoride 可以預防齲齒，使得人們對於氟離子更是放心，所以除非有過量的氟離子排放水體，不然並不會造成人們對於氟離子的關注，但以本研究的結果得知道氟離子會使底泥重金屬的溶出潛勢增加，而造成對環境的危害。
2. 氟離子本身雖然並不會引起人體太大的危害，除了濃度過高外超過 1 mg/L fluoride 會造成黃斑牙而更嚴重時則是氟化症，但由本研究可以發現氟離子對重金屬的溶出有正面的效果，因此對於氟離子的關注不能只放在氟離子本身而已，應是氟和重金屬所產生的效應來看待，而以重金屬結合型態之研究，評估重金屬在底泥環境的移動性或對水體生物危害性及危害潛勢，使得重金屬之風險評估，得到更佳的評估結果。
3. 在本研究中發現氟離子使重金屬在有機態的鍵結相的濃度增加，當水體中有動植物時，可能使得重金屬對生物的危害加大。在這方面已有

研究指出，氟離子造成土壤中鋁金屬的溶出並且被動植物所吸收，尤其是對植物的傷害最大，氟可以增加鋁的溶解度造成植物根莖易於攝取氟鋁的錯合物。氟離子對於環境的危險性還需要更多研究。



## 參考文獻

- Amrhein C., Strong J. E. and Mosher P. A. “Effect of deicing salts on metal and organic matter mobility in roadside soils”, Environmental Science & Technology, 26, pp. 703-709, 1992
- Arnesen A. K. M. “Effect of fluoride pollution on pH and solubility of Al, Fe, Ca, Mg, K and organic matter in soil from Ardal (Western Norway)”, Water, Air, and Soil Pollution, 103, pp. 375-388, 1998.
- Bi S. P., An S. Q., Tang W., Yang M., Qian H. F., Wang J. “Modeling the distribution of aluminum speciation in acid soil solution equilibria with the mineral phase alunite”, Environmental Geology, 41, pp 25-36 2001.
- Camargo J. A. “Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review”, Chemosphere, 50, pp 251-264, 2003.
- Cengeloglu Y., Kir E. and Ersoz M. “Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud”, Separation and Purification Technology, 28, pp. 81-86, 2002.
- Chlopecka A. “Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in Southwest Poland”, The Science of The Total Environment., 188, pp. 253-262, 1996.
- Darban A. K., Foriero A., Yong R. N. “Concentration effects of EDTA and

chloride on retention of trace metals in clays”, Engineering Geology, 57, pp. 81-94, 2000.

Egli M., Durrenberger S., Fitze P. “Spatio-temporal behaviour and mass balance of fluorine in forest soils near an aluminium smelting plant: short- and long-term aspects”, Environmental Pollution, 129 pp. 195-207, 2004.

Ehring C., Schmidt U., Liebscher H. “Analysis of chromium (III)-fluoride-complexes by ion chromatography”, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 354 pp. 870-873, 1996.

Environment Canada Inorganic fluorides. Ottawa, Ontario, Environment Canada, Ecosystem Science and Evaluation Directorate, Eco-Health Branch, 1994.

Gemma R. “Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment”, Talanta, 46, pp. 449-445, 1997.

Haidouti C. “Effects of fluoride pollution on the mobilization and leaching of aluminum in soil”, Sci. Total Environ., 166, pp. 157–160, 1995.

Huang C. J., Liu J. C. “Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer”, Water Research, 33, pp. 3403-3412, 1999.

Jardine P. M., Weber N. L., McCarthy J. F. “Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil”, Soil Science Society of America Journal, 53, pp. 1378-1385, 1989.

- Khan S., Nandan D. and Khan N., "The mobility of some heavy metals through Indian red soil", Environmental Pollution Series B, 4, pp. 119-125, 1982.
- Larsen S., Widdowson A. E. "Soil Flourine", Journal of Soil Science, 22, pp. 210-211, 1971.
- Meeussen J. C. L., Scheidegger A., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., Borkovec M. "Predicting multicomponent adsorption and transport of fluoride at variable pH in a goethite–silica sand system", Environ Science and Technology, 30, pp. 481–488, 1996.
- Metcalfe-Smith J. L., Holtze K. E., Sirota G. R., Reid J. J., de Solla S. R. "Toxicity of aqueous and sediment-associated fluoride to freshwater organisms", Environmental Toxicology and Chemistry, 22, pp.161-166, 2003.
- Morgan J. J., Stumm W. "Chemical process in the environment, relevance of chemical speciation. In Merian E. (Ed.) Metal and their compounds in the environment: Occurrence", Analysis and Biological Relevance, VCH, New York, U.S.A., pp.67-104, 1991.
- Moturi M. C. Z., Rawat M. and Subramanian V. "Distribution and fractionation of heavy metals in solid waste from selected sites in the industrial belt of Delhi, India", Environmental Monitoring and Assessment, 95, pp. 183-199, 2004.
- Pickering WF., Slavek J., Waller P "The effect of ion exchange on

solubility of fluorine compounds”, Water Air Soil Pollution, 39, pp. 323-326, 1988.

Savvides C., Papadopoulos A., Haralambous K. J., Loizidou M. “Sea sediments contaminated with heavy metals: metal speciation and removal”, Water Science and Technology, 32, pp. 65-73, 1995.

Tessier A., Campbell P. C., Bisson M. “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals”, Analytical Chemistry, 51, pp. 544-851, 1979.

Totsche K. U., Wilcke W., Korber M., Kobza J., Zech W. “Evaluation of fluoride-induced metal mobilization in soil columns”, Journal of Environmental Quality, 29, pp.454-459, 2000.

Wilcke W., Totsche K. U., Korber M., Kobza J., Zech W. “Fluoro-mobilization of metals in a Slovak forest soil affected by the emissions of an aluminum smelter”, Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 163, pp. 503-508, 2000.

Yang M., Hashimoto T., Hoshi N., Myoga H. “Fluoride removal in a fixed bed packed with granular calcite”, Water Research, 33, pp. 3395-3402, 1999.

Zhuang J. and Yu G. R. “Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals”, Chemosphere 49, pp. 619-628, 2002.

行政院環境保護署，事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之放流水標準，水污染防治法，2000

阮國棟，「氟化物之污染特性及處理技術」，工業技術污染防制，第 29 期，67-78 頁，1989

陳靜生，水環境化學，台北曉園出版社，1992。

蘇群仁，「不同粒徑底泥顆粒中重金屬分佈特性之研究」，國立交通大學環境工程系碩士論文，2000。

楊萬發，水及廢水處理化學，茂昌圖書有限公司，1987。

施英隆，環境化學，五南圖書出版股份有限公司，2000。



## 附錄一 反應槽發生問題解決與改善

表一 反應槽操作對策表

反應槽操作對策	發生的情況	發生情況時反應槽的情形	解決方法 (處理及應變步驟)	恢復情形 (處理後結果)
反應槽本體	漏水	反應槽漏水至周圍	使用 Silicone 來填補縫隙	反應槽不再漏水
	短流	反應槽溶液只流向一邊	將反應槽確實放平穩	反應槽內溶液流向平均
	異物進入	異物在反應槽內流動	移除異物	反應槽異物消失

反應槽操作對策	發生的情況	發生情況時反應槽的情形	解決方法 (處理及應變步驟)	恢復情形 (處理後結果)	
馬達汲水系統	未進水	反應槽內的溶液不流動	檢查電源，問啓電源	開啓電源後即會進水	
	進水失誤	太多	反應槽內溶液	檢查定量表 (如損壞則更換之)	恢復定量標準後，間隔一段間，水量回復平均
		太少	反應槽內溶液流動不均勻	檢查定量表 (如損壞則更換之)	恢復定量標準後，間隔一段間，水量回復平均
	未出水	反應槽內溶液會溢流	檢查出水管	清除阻塞後即會出水	

表一 反應槽操作對策表 (續)

反應槽操作對策		發生的情況	發生情況時反應槽的情形	解決方法 (處理及應變步驟)	恢復情形 (處理後結果)
週邊設備	管線	阻塞	管線因固體阻塞不通	清洗管線或更換新管	進出水量正常
		脫落	管線掉落於槽外	接回管線，並加強脫落處	進出水量正常
		變形	管線被擠壓變形	更換新管	進出水量正常
	馬達	過熱	馬達產生振動及高溫	換馬達，並將其置放於陰涼處	馬達汲水正常

