

行政院環境保護署

106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

河川底泥金屬生物有效性的評估方法

期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立屏東科技大學／環境工程與科學系

專案主持人：謝季吟 教授

專案執行期間：106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中 華 民 國 106 年 12 月 印製

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告
☒修正計畫書 ☐期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他	主持人：謝季吟 NO：	
計畫名稱	河川底泥金屬生物有效性的評估方法		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動貢獻似不易評估。 (1) 底泥重金屬生物有效性的評估，國內外已有相當多的研究，本計畫市擬重新開發一個評估流程？或是執行與上一年度類似的計畫(孔隙水)。 (2) 依計畫書所列是以特定對象的底泥為試驗標的，如此，較屬於是一般底泥重金屬含量調查。 (3) 生物有效性的定義，若依計畫書 4.7.1 節所述，則認知差異極大，本計畫市擬建立另一有效性的評估方法？或只是要比較國內的指標與其他基準的異同？		1. 謝謝委員意見。 (1) 去年 (105) 度執行計畫主軸在於瞭解金屬分配於固態底泥 (全底泥)及溶解態(孔隙水)之生物有效性(測試終點為存活)。而本年 (106) 度計畫所執行內容則是希望透過不同萃取手段(包括仍不普遍應用於底泥之被動式採樣)來探討對生物存活及成長的影響，應可當作未來生態風險評估流程中討論是否對生物造成影響暨整治順序之參考。 (2) 本年度計畫之標的污染物為金屬，藉由不同萃取方法來瞭解全底泥與孔隙水中金屬濃度對生物的急慢毒性效應，也可初步推估野外底泥之毒性是否來自金屬。 (3) 計畫書 4.7.1 節中表 4.2&表 4.3 係目前國內外以經過統計的生物毒性試驗數據推估而得之底泥準則上下限值，如果野外底泥金屬濃度高於下限值，則推斷可能具潛在生物效應，而由不同面向得到之化學分析結果也可和實際生物效應進行相關性探討。	

2. 本專案預估之成果績效似不易評估。 3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體(如何應用本計畫的成果?) (前一年度的計畫有類似的情形，研究成果如何應用未具體說明)。 4. 對國內外本研究領域現況了解。 (1) 宜彙整國內既有的成果(含計畫主持人的成果)。 (2) 國內對此領域已有極多的研究(含本計畫主持人)，但文獻中並未多加引用說明。 (3) 研究內容與國內已知的可能重複。 5. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。 6. 專案經費編列較高(如耗材費編列)。	2. 本計畫將嘗試釐清可能影響生物毒性之干擾因子(confounding factor)，應該能利用生物毒性試驗有效評估實場之金屬生物有效性。 3. 未來將參考澳洲所建立的底泥生態風險評估流程探討本計畫實場底泥金屬是否具有生態風險。 4. 目前在國內評估底泥金屬之測定方法、污染特性與傳輸的文獻相當眾多，與不同溪流或河口之水文狀況相關性可參考之數據也不少，或有些甚至以 TCLP 方式來判別是否進行底泥清除。然而實際以生物暴露得到生物有效性之資訊則不多見，結合生物急慢毒性結果來探討不同萃取技術對微量金屬之生物可利用性亦不普遍，而國內研究 DGT 技術僅發展於水相，應用於底泥上的技術則尚未發展。這些相關資訊在國內相對缺乏，也是歐美各國近十年討論的重點與方向。本計畫也將持續蒐集國內學者相關成果並彙整呈現於期末報告。 5. 本計畫所探討可能影響生物有效性因子及判斷生態風險的方法已陳述於計畫書中，惟未來需實場結果應用於規劃之生態風險評估流程。 6. 本計畫在被動式透膜技術執行上仍需嘗試穩定操作之目標，因此原計畫書中編列較多之耗材。
---	---

1. 風險評估為目前國內土壤及地下水領域發展重點方向之一，生態風險評估尤其更為重要，本研究提出之研究主題，與生態風險評估部分相關，或許可以提供後續相關應用。 2. 本研究結合化學分析與生物毒性測試，以探討底泥及孔隙水中重金屬之生物可利用性。研究內容包括底泥特性分析、毒性測試、重金屬分析、通量測試、及數據解析等，規劃內容豐富，預期對於底泥管理上，具有參考價值。	謝謝委員肯定。
1. 計畫書內容詳盡。 2. 研究方法及步驟可行。 3. 文獻蒐集完備性，預期成果。	謝謝委員肯定。
1. 本計畫擬結合化學分析及生物毒性測試，預測底泥重金屬之生物可利用性，而非以傳統全量分析進行評估，應為未來可推展實用之概念。 2. 惟請注意底泥或孔隙水中重金屬(規劃項目為銅、鋅、鎳、鉛、鎘、鉻、鐵、錳)，以溶解相或固相吸附等不同型態存在時，現場採樣後於實驗室分析，是否可能因環境改變，而改變其平衡濃度及移動性、生物可吸收性等，而與實際河川底泥狀態不同，宜請建立理論評估。	1. 謝謝委員意見。 2. 由於現地操做有其困難性，所以採樣所造成些微的變異恐怕無法避免，這些亦在國外文獻中被比較探討，因此經由小心的操作應能減少對底泥樣品及原有形態的干擾。
本署審查意見	計畫單位回覆

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☒期中報告 **審查意見回覆對照表**
☐修正計畫書 ☐期末報告

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他	主持人：謝季吟 NO：23	
計畫名稱	河川底泥金屬生物有效性的評估方法		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 執行現況、流程及方法已具體說明。 2. 計畫後續執行工作項目已於 5.6.3 節中說明。 3. 本計畫的執行進度並無落後。 4. 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫目標的。 5. 研究內容與計畫目的相符。 6. 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 7. 整體研究成果符合預期。 8. 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。 9. 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 10. 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。 11. 本計畫的部份研究成果顯示”...底泥金屬含量會對水生生物及人體健康造成不利影響...”，對”人體”的部分建議具體討論期可能的情境與假設，以免誤解。 12. 部份研究成果顯示 Mn 所產生的風險相對較高，但國內似乎並無 Mn 污染的情境？		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員肯定。 5. 謝謝委員肯定。 6. 謝謝委員肯定。 7. 謝謝委員肯定。 8. 謝謝委員肯定。 9. 本計畫採用不同中金屬萃取方法(包括稀釋酸、序列萃取法、酸揮發性硫化物及同時提取金屬濃度方法) 進行底泥品質與評估污染物質對生物危害與相關性之探討，屬研究類型，本年度尚無規劃搭配產業發展進行技術媒合及提出相關技術專利申請。 10. 謝謝委員建議。 11. 謝謝委員建議。本研究之 ”...底泥金屬含量會對水生生物及人體健康造成不利影響...”係引用 USEPA National Sediment Inventory (NSI) 數據庫之描述。其從比較底泥化學分析得到之理論生物累積潛勢值 (Theoretical Bioaccumulation Potential, TBP) 及魚體組織污染物等級分類而得。 12. RAC 評估法係將金屬中碳酸鹽結合態和離子可交換態所占百分比分為 5 個等級，碳酸鹽結合態和離子可交換態均為弱吸附	

	性，故水體污染較底泥嚴重。此結果與 2015 年高屏溪流域管理工作執行年報中武洛溪排水及牛稠溪採樣點水體錳濃度均超過乙類水體標準可互相呼應。目前的科學研究資料尚無法斷定過量的錳暴露會致癌，故尚無底泥指標或較少研究會針對 Mn 進行分析與風險評估。
1. 實際進度符合預期進度。 2. 河川底泥採樣點建議標示出來。 3. 底泥的重金屬分析結果，可以比對歷年河川監測資料。 4. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。	1. 謝謝委員肯定。 2. 本研究採樣點之相對位置圖已如圖 4-1 所示。 3. 謝謝委員意見。本團隊會持續蒐集相關背景文獻進行比對。 4. 謝謝委員建議。
1. 以擴散梯度薄膜技術（DGT）作為生物可利用性評估工具，惟該裝置是否為國外專利技術？是否有自製本土化之可能？ 2. 若DGT裝置必須向國外採購，則後續研究是否可增列成本分析，以茲評估推廣應用之可能性及經濟效益。	1. 本研究購買之擴散梯度薄膜技術（DGT）為國外之專利技術，但因 DGT 之固定膜及擴散膜可利用不同吸附材質及物理性質改善擴散效率與改變吸附/實驗時間，故有可自製本土化之可能性。 2. 謝謝委員建議，後續研究將增列成本分析，以供各界應用或推廣時參考。
1. 本研究已完成 10 個點的底泥採樣與特性分析、利用不同指標評估底泥汙染、評估萃取模式與生物可利用性間之關係、序列萃取法、薄膜擴散法、生物毒性測試等，整體工作量大，成果佳。 2. 雖然結論中提及 DGT 法 96 小時數據與實驗室吸附量關聯性高，但建議提供更具統計意義之分析數據，以確定其關聯性。 3. 生物毒性與污染物可及性應具有很大的關係，本研究發現孔隙水毒性較全底泥毒性更具代表性，似乎與可及性有關係，建議深入評估。 4. DGT 法數據與生物毒性之關聯性，建議應再詳細評估。	1. 謝謝委員肯定。 2. 本研究 5.3.2 節係其顯著性相關之敘述係利用 SPSS 統計軟體進行皮爾森積差相關分析 (Pearson Correlation) 。 3. 謝謝委員建議。後續將進行更全面性之探討。 4. 謝謝委員建議。待期末報告具有更完整之數據 (乾溼季節)，可更進一步探討 DGT 濃度與生物毒性之相關性。

本署審查意見	計畫單位回覆
基本資料本日期請補上。	遵照辦理。

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告 ☒修正計畫書 ☒期末報告 審查意見回覆對照表

計畫年度	106 年度	計畫類型	☒ 研究計畫 ☐ 模場試驗
計畫類別	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他	主持人：謝季吟 NO：23	
計畫名稱	河川底泥金屬生物有效性的評估方法		
委員審查意見		計畫單位回覆	
1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明。		1. 謝謝委員肯定。	
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 85 說明。		2. 謝謝委員肯定。	
3. 計畫執行進度與預定進度符合。		3. 謝謝委員肯定。	
4. 執行進度並未落後。		4. 謝謝委員肯定。	
5. 結案標準與原計畫相符。		5. 謝謝委員肯定。	
6. 研究內容與原計畫目的相符		6. 謝謝委員肯定。	
7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期。		7. 謝謝委員肯定。	
8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期。		8. 謝謝委員肯定。	
9. 成果研發獲得專利、技術轉移：未說明。		9. 本計畫今年度尚未規劃專利及技術轉移。	
10. 本計畫的研究成果的應用性建議說明。		10. 謝謝委員意見。本計畫研究成果與應用可分為三個方面進行說明：(1)學術性：生物毒性近年已列入環境生態評估，但當背景資料不足或無法進行生物毒性試驗時，DGT 相關技術結果可否可提供代表生物效應相關資訊；(2) 政策面：本研究技術及數據未來能提供底泥金屬污染物生物有效性評估，以利管理者在品質準則施行及風險定量之參酌；(3) 產業面：業界可應用 DGT 類似技術搭配政策評估整治必要性，降低污染底泥處理之經費，推廣學研績效。	
11. 結論第 13 點，建議更完整說明。		11. 已修正說明。	

1. 計畫執行工作項目及內容說明完整。 2. 計畫進度達成原訂目標。 3. 自評表計畫成果發表國外研討會及期刊，請於備註欄說明發表處，名稱等。 4. 計畫執行至 11 月底，甘特圖請配合修正	1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 已補充說明。 4. 已修正。
1. 本研究探討底泥生物有效性，評估多種方法，實驗數據豐富，並有適度討論，整體計畫成果佳。 2. 擴散法是一項廣泛用於各種環境的被動式採樣方法，濃度梯度薄膜技術也是屬於其中一種，依照其原理看起來，比較像是底泥中可透過水相移動、擴散至採樣器中的污染物，而採樣而得到的數據為採樣期間累積的平均數值，因此與生物毒性長期暴露結果較接近。敬請進一步討論。 3. 本研究使用之真實底泥樣品，可能除了含重金屬外，是否仍有其其他污染物，因此造成生物毒性無法完全由重金屬表達出，建議後續可透過實驗設計，釐清此部分，以評估分析方法之合適性。	1. 謝謝委員肯定。 2. 本研究結果顯示 DGT 濃度對於生物慢毒性試驗終點之成長效應結果較急毒性存活率具顯著性，但因國內 DGT 與生物可利用性研究之調查數量仍顯不足，建議應設立長期監測據點蒐集相關數據，以實地驗證其相關性。 3. 謝謝委員意見。本年度計畫僅先探討 DGT 應用於重金屬污染物機制與流程，所以吸附材質適用於金屬元素。而有機污染物吸附材質則有其他選項 (部分 PAH 可是使用 C18 材質)，其對生物效應之整合亦待進一步探討。
1. 本計畫以生物有效性的評估方法，成果值得肯定。 2. 同意結案。	謝謝委員肯定。

專案基本資料表

專案性質		☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質		專案類別(單選)		☒ 研究專案 ☐ 模場試驗	
研究主題		☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他					
申請機構系所		國立屏東科技大學環境工程與科學系					
機構地址		屏東縣內埔鄉老埤村學府路 1 號					
計畫主持人		謝 季 吟		職等／職稱		教 授	
協同主持人		繆 昌 琳		職等／職稱		助 理 教 授	
專案 名稱	中文	河川底泥金屬生物有效性的評估方法					
	英文	Methods for assessing metal bioavailability in river sediments					
	關鍵字	底泥、生物有效性、酸揮發性硫化物、同時提取金屬、 <i>Hyaella azteca</i> 、擴散梯度薄膜技術					
執行期程		自 民 國 1 0 6 年 0 1 月 0 9 日 起 至 民 國 1 0 6 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		姓名：謝季吟		E-mail：chiying@mail.npust.edu.tw		專線：08-7703202#7089 手機：0910757396	
專任助理		姓名：吳孟純		E-mail：light3712@hotmail.com		專線：08-7703202#7507 手機：0919716377	
經費 分 析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明	
		1.	人事費用		321,100	(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		0	(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		376,893	(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		23,680	(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用		5,600	(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費		72,727	(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		800,000			

執行單位：國立屏東科技大學

單位負責人：戴昌賢

專案主持人(簽名及蓋章)：_____ 日期：_____

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會
土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

106 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：106 年 11 月 11 日

專案性質	☒ 實驗性質 ☐ 非實驗性質	專案類別	☒ 研究專案 ☐ 模場試驗
研究主題	☐ 整治 ☐ 預防 ☒ 其他		
申請機構系所	國立屏東科技大學環境工程與科學系	計畫主持人	謝季吟
專案名稱	河川底泥金屬生物有效性的評估方法		
專案執行期程	☐ 申請階段 ☐ 期中 ☒ 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於「結案達成數」欄位中。

(一) 學術面

目標達成程度			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表名 稱、影響指數等)
項目							
A 學術 產出 及 活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	100	
		(2)研討會論文	0	0	0	100	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100	投稿於 The 3rd International Conference on Emerging Contaminants ("emcon forum 2017").
		(2)研討會論文	1	0	1	100	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	100	
		(2)研究報告	0	0	0	100	
	4.專著 (本數)		0	0	0	100	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	100	
		(2)成果發表會	0	0	0	100	
		(3)論壇	0	0	0	100	
B 人才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	0	0	0	100	
		(2)技術平台	0	0	0	100	
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	4	4	4	100	
		(2)博士	0	0	0	100	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1	100	
		(2)跨機構團隊	1	1	1	100	
		(3)形成研究中心	0	0	0	100	
		(4)形成實驗室	0	0	0	100	
	9.其他指標 (請自行命名)						
	(請自填)						

(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明	0	0	0	100	
			新型/設計	0	0	0	100	
			合計	0	0	0	100	
		申 請 中	發明	0	0	0	100	
			新型/設計	0	0	0	100	
			合計	0	0	0	100	
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	100	
		授權金(仟元)		0	0	0	100	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	100	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	100	
		授權金(仟元)		0	0	0	100	
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0	100	
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	100	
		授權金(仟元)		0	0	0	100	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	100	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		0	0	0	100	
(2)品種/系(件數)		0	0	0	100			
C 產 學 研 合 作	6.促成合作研 究	件數		0	0	0	100	
		金額(仟元)		0	0	0	100	
	7.促成投資	件數		0	0	0	100	
		投資金額 (仟元)		0	0	0	100	
	8.促成取得業 界科專	件數		0	0	0	100	
		業界投資金額 (仟元)		0	0	0	100	
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目 \ 目標達成程度			申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或 其他詳細資料)
A 服 務 便 民	1.技術服務	次數	0	0	0	100	
		收入(仟元)	0	0	0	100	
	2.諮詢服務	次數	0	0	0	100	
		收入(仟元)	0	0	0	100	
B 支 援 合 作	3.協助政府制 定 (件數)	(1)政策	0	0	0	100	
		(2)法規	0	0	0	100	
		(3)規範	0	0	0	100	
		(4)標準	0	0	0	100	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0	100	
	5.獲得獎項(件數)		0	0	0	100	
	6.提升能源效率(%)		0	0	0	100	
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0	100	
8.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依學術成就、技術創新、經濟效益、社會影響等方面，評估研究成果對現況或本署之學術或應用價值。（簡述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性，500 字為限）

環境監測中重金屬形態決定生物吸收和生物毒性，採用金屬總濃度作為其毒性效應和允許濃度之評估標準往往會高估毒性，並造成不同研究結果之間的差異。諸多研究資料顯示，底泥中金屬對底棲生物的毒性與其總量無直接關係，主要係取決於其可被生物利用的含量，且底棲生物的穴居和攝食活動亦會改變底泥中的金屬形態，間接影響生物體暴露金屬之毒性。近年來，因擴散梯度薄膜 (Diffusive gradients in thin-films, DGT) 技術於底泥品質評估觀點下考量污染物的生物可利用性，故利用此方法預測重金屬的生物可利用性之需求日漸普遍。

DGT 技術已被廣泛地應用於水體、土壤、底泥孔隙水中重金屬形態之採集與測量，並透過模擬生物對金屬的吸收過程來進行金屬生物有效性研究，可用於研究金屬形態與金屬可被生物吸收程度的相關性。目前國內相關研究及資料庫建立尚仍缺乏。因此，本計畫運用底泥中常見金屬污染物總量的資料進行金屬污染評估的基礎，並採用不同中金屬萃取方法(包括稀釋酸、序列萃取法、酸揮發性硫化物及同時提取金屬濃度方法)及物化特性(總有機碳、粒徑等)進行底泥品質之評估與評估污染物質對生物之危害，提供潛在毒性相關資訊及了解底泥潛在關切化學物質為評估生態風險及整治決策上之必要手段。

中文摘要

台灣溪流環境水流湍急，造成棲地環境物化特性的快速變動，許多污染物被沖刷而蓄積在水體底層表面。底泥為許多底棲生物棲息之場所，亦為溪流水體潛在污染來源，其中有許多包括物化交互作用、硫化物和生物等因子都會影響污染物的生物可利用性。本研究將嘗試結合化學評估和生物毒性測試來預測底泥和孔隙水中金屬的生物可利用性。除了利用會影響平衡分配的酸揮發性硫化物及同時提取金屬分析判斷台灣南部武洛溪及牛稠溪之底泥金屬生物毒性，主要目的還希望能探討不同萃取模式(全量金屬及稀釋酸萃取)及擴散梯度薄膜裝置等多面向來判斷底泥金屬之生物可利用性，並搭配底棲端足蟲 *Hyaella azteca* (10 天及 28 天全底泥急慢毒性及 48 小時孔隙水毒性)試驗進行水生生態系統危害程度(Tiers evaluations)評估，另外也利用潛在生態風險指數 (potential risk index) 來判斷各樣站底泥金屬在不同季節之風險等級。

本研究透過底泥基本物化性質可得知牛稠溪以砂粒為主，而武洛溪則以粉粒比例較高。總有機碳介於 0.38%~4.27%，其中以樣站 N2 最低，樣站 WR4 最高。利用不同底泥品質指標(台灣底泥品質指標上下限值、TEL/PEL、共識法底泥品質基準)判斷底泥污染程度之結果顯示，武洛溪高於上限值之比例大於牛稠溪，其中又以武洛溪 W4 高於三種指標上限值，及污染最為嚴重。以平衡模式法進行評估結果顯示，武洛溪 W4 經三種指標(以 $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 9$ 、 $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS} > 2\mu\text{mol/g}$ 及 $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}/\text{foc} > 130\mu\text{mol/g}$)，底泥金屬含量皆會對水生生物及人體健康造成不利影響，為本研究底泥金屬毒性最高之樣站；而底泥金屬影響程度最低樣站為 N5、及 W2，在三種指標均未超過閾值。擴散梯度薄膜技術結果顯示，放置現地 96h 之 DGT 與實驗室之吸附具有顯著相關。序列萃取搭配 RAC 計算之結果顯示武洛溪(W1~W5)樣站無風險或低風險之比例介於 62.5(W2) ~87.5% (W3)；其中以金屬 Mn 評估之風險值最高。牛稠溪流域之風險比例介於為 50.0~87.5%，以 Mn 及 Zn 產生之風險值最高。潛在生態危害風險指數評估結果顯示，單一及多重底泥金屬污染評估結果均顯示武洛溪較牛稠溪相對污染嚴重之流域。

全底泥毒性試驗急毒性顯果顯示，以 W1 存活最佳，枯水期 N3、N4 及 W3 與豐水期於試驗終點並未觀察到任何存活個體；慢毒性試驗結果顯示樣品暴露之個體體長及重量均低於控制組，且藉由統計分析結果顯示均具有顯著性差異，顯示樣站污染物對生物體體長與體重均具有明顯抑制效應。孔隙水急毒

性試驗結果顯示，武洛溪各樣站平均存活率低於牛稠溪，顯示因雨量或地區變化所存在溶解性污染物對底棲無脊椎動物具急毒性效應。

根據統計分析結果顯示，Cu 濃度對於底泥慢毒性試驗之成長效應(體長)具有顯著性相關 ($p<0.05$)；重量則與孔隙水中 Cd、Co、Cu 及 Ni 濃度具有顯著性相關($p<0.05$)，顯示生物體長時間暴露於溶解性污染物儘管並未直接產生生物死亡，但可能抑制其成長。此外，根據 DGT 濃度與生物體累積之金屬濃度進行線性迴歸結果顯示，吸附於 DGT 之 Cu 與 Mn 金屬與端足蟲生物體累積濃度呈正相關。

綜合各種以化學為基礎的潛在金屬生物利用性預測生物毒性之能力差異很大。並沒有一種方法足以完全預測其生物毒性，但初估能力排序依序為 DGT > 全量消化(總金屬濃度) > 孔隙水 > 序列萃取 > 稀釋酸 > SEM-AVS 模式。本研究數據未來能提供底泥金屬污染物生物有效性評估，其對管理者在品質準則施行及風險定量上是非常重要的。

關鍵字：底泥、生物有效性、酸揮發性硫化物、同時提取金屬、*Hyalomma azteca*、擴散梯度薄膜技術

英文摘要

Sediment not only provides habitat for benthic organisms, it is also a potential source of contamination of streams and therefore has a significant influence on the aquatic environment. Many contaminants are washed into and stored in bottom waters and subsequently change the physical and chemical characteristics of the habitat. Sediments are complex, within which many processes (physical/chemical interactions, acid volatile sulfide [AVS] interaction, and biological) occur that affect contaminant bioavailability.

A combination of chemical assessment and biological toxicity testing was conducted to predict the toxicity of metals in sediments or pore water. Equilibrium partitioning models using AVS were applied simultaneously with extracted metals analyses to evaluate the bioavailability of sediment metals that exhibit toxic effects from the Niuchou and Wuluo Rivers. Their bioavailabilities were compared in multiple approaches to determine which DGT-metal fluxes were useful for predicting the acute and chronic toxicities of multiple metals in selected sediments. That acid extracting metal (AEM) measurements provide more information on labile and biologically available sediment phases also remains unclear. Therefore, their toxic effects were evaluated using the amphipod *Hyaella azteca* (10-day and 28-day for whole sediments and 96-hr for pore waters) to assess their hazard (Tier 1, Tier 2, and Tier 3) to aquatic ecosystems. The potential risk index was applied to clarify the degree of ecological risk in the tested sediments.

In this study, a basic physico-chemical assessment showed that sediments in the Niuchou River were mainly composed of sand while in the Wuluo River consisted of a higher proportion of silt. Total organic carbon ranged from 0.38% to 4.27%, with the lowest found at site N2 and the highest at site WR5. The degree of contamination, based on different sediment quality indicators (Taiwan sediment quality guidelines, TEL / PEL, CBSQGs), indicated that metals in sediments exceeded upper guideline limits more often in the Wuluo River than in the Niuchou River. Among sampling sites, W4 in Wuluo exceeded all three guideline limits, which indicated more serious pollution. Three indicators ($\Sigma\text{SEM} / \text{AVS} > 9$, $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 2 \mu\text{mol/g}$, and $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} / \text{foc} > 130 \mu\text{mol/g}$) implied that metals in W4 sediments exerted the highest toxicity and therefore had the greatest adverse impacts on aquatic life. The lowest impacts from metals were at sites N5 and W2,

and did not exceed all three indicators. Our results showed that diffusion gradient thin films (DGT) under a 96-hr in situ field exposure were significantly correlated with adsorbed mass in laboratory tests. A combination of the sequence extraction technique and risk assessment code calculation (RAC) showed that the risk in the Wuluo River was in the range of 62.5 (W2) ~ 87.5% (W3) and the highest risk was from Mn. The risk for the Niuchou River was between 50.0 ~ 87.5%, with higher risk values being found for Mn and Zn. The potential ecological risk index showed that serious sediment contamination in the Wuluo River was from either single or multiple sediment indicators.

Whole sediment acute toxicity tests showed that survival at site N1 was highest and that there were no survivors at sites N3, N4, and W3 by the end of the trial. Chronic toxicity testing showed that the growth (body length and weight) of *H. azteca* was lower than in controls and that there were statistically significant differences among samples, indicating that the contaminants had significant inhibitory effect on growth. Average survival (pore water) in the Wuluo River was lower than in the Niuchou River, indicating that the presence of dissolved contaminants may have acute effects on benthic invertebrates.

Cu concentration was significantly correlated ($p < 0.05$) with the growth (body length) of exposed biota in sediment toxicity tests. Body weights were significantly correlated with Cd, Co, Cu, and Ni concentrations in porewater ($p < 0.05$), indicating that dissolved contaminants over extended periods of time may inhibit growth but not cause death directly. In addition, this relationship was observed for DGT measurements of Cu and Mn accumulating in *H. azteca*.

In summary, the ability of different chemistry-based measures to predict potential metal bioavailability to *H. azteca* varied considerably. None of the methods appeared to be particularly precise; however, our preliminary conclusion is that they followed the descending order of DGT > total metal concentrations > porewater concentration > sequential extraction > dilution acid concentration > SEM-AVS mode. Useful information could be provided to regulators when using this contamination evaluation during the process of quantifying risk and implementing related guidelines.

Keywords : Sediment, Bioavailability, Acid volatile sulfides, Simultaneously extracted metals, *Hyalella azteca*, Diffusive gradients in thin films

目次

一、前言	5
二、研究目的.....	7
三、文獻探討.....	8
3.1 底泥重金屬污染物	8
3.2 底泥毒性試驗物種(<i>Hyaella azteca</i>)	8
3.3 同時萃取金屬/酸揮發性硫化物(SEM/AVS)	9
3.4 擴散梯度薄膜 (Diffusive gradients in thin films, DGT)技術	11
3.5 序列萃取重金屬	15
3.6 Dilute-acid 萃取重金屬	15
四、研究方法與過程.....	17
4.1 採樣點背景描述	17
4.2 底泥基本性質分析	18
4.3 底泥毒性篩選試驗	20
4.4 化學分析	23
4.5 實驗室之品保品管	27
4.6 數據結果整理	30
4.7 研究進度及預期完成之工作項目	36
五、結果與討論.....	37
5.1 底泥基本特性	37
5.2 利用不同底泥品質指標評估底泥污染	37
5.3 不同萃取模式之生物可利用性探討	47
5.4 生物毒性試驗結果	65
5.5 不同萃取方法與生物毒性之相關性探討	70
5.6 結論與建議	83
六、參考文獻.....	86

圖次

圖 4-1	牛稠溪(代號 N) 與武洛溪 (代號 W) 採樣點相對位置圖	17
圖 4-2	土壤質地分類三角座標圖 (美國農業部).....	19
圖 4-3	底泥毒性試驗之試驗生物 (<i>Hyalella azteca</i>).....	22
圖 4-4	<i>H. azteca</i> 長度測量示意圖	23
圖 4-5	DGT 裝置示意圖	27
圖 4-6	研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖)	36
圖 5-1	底泥樣品質地分析.....	38
圖 5-2	環境樣品底泥重金屬濃度與底泥品質指標比較圖	40
圖 5-3	環境樣品金屬濃度與影響濃度恕限值及可能影響濃度值指標 ..	43
圖 5-4	環境樣品重金屬與共識法底泥品質基準指標比較圖	45
圖 5-4	環境樣品重金屬與共識法底泥品質基準指標比較圖	46
圖 5-5	各樣站之 SEM-AVS 比較圖	49
圖 5-6	各樣站之 SEM/AVS 比較圖.....	50
圖 5-7	各樣站之 SEM-AVS/foc 比較圖	51
圖 5-8	樣站 N5 於不同時間之 DGT 濃度分布	53
圖 5-9	樣站 W2 於不同時間之 DGT 濃度分佈	54
圖 5-10	樣站 W3 於不同時間之 DGT 濃度分佈	55
圖 5-11	樣站 N1 底泥金屬型態分佈圖.....	58
圖 5-12	樣站 N2 底泥金屬型態分佈圖.....	58
圖 5-13	樣站 N3 底泥金屬型態分佈圖.....	59
圖 5-14	樣站 N4 底泥金屬型態分佈圖.....	59
圖 5-15	樣站 N5 底泥金屬型態分佈圖.....	60
圖 5-16	樣站 W1 底泥金屬型態分佈圖.....	60
圖 5-17	樣站 W2 底泥金屬型態分佈圖.....	61
圖 5-18	樣站 W3 底泥金屬型態分佈圖.....	61

圖 5-19	樣站 W4 底泥金屬型態分佈圖.....	62
圖 5-20	樣站 W5 底泥金屬型態分佈圖.....	62
圖 5-21	<i>H.azteca</i> 暴露於環境底泥樣品之急毒性試驗結果(存活率).....	66
圖 5-22	<i>H. azteca</i> 暴露於環境底泥樣品之慢毒性試驗結果(存活率).....	67
圖 5-23	<i>H.azteca</i> 暴露於環境底泥樣品之慢毒性試驗結果(成長效應)..<	67
圖 5-24	<i>H.azteca</i> 暴露於孔隙水樣品之存活率	70
圖 5-25	DGT 與生物累積相關性	82

表次

表 4-1	市售 DGT 於不同溫度水體中之金屬離子的擴散係數	29
表 4-2	底泥品質不同規範中各重金屬的影響濃度恕限值	31
表 4-3	重金屬底泥品質指標濃度值	31
表 4-4	重金屬的參照值和毒性係數	32
表 4-5	重金屬污染程度分級	33
表 4-6	重金屬生態風險程度分級	33
表 4-7	風險評估準則之等級標準	35
表 5-1	底泥樣品物化性質	37
表 5-2	底泥樣品重金屬濃度	38
表 5-3	TEL/PEL 指標值	42
表 5-4	Consensus-Based TEC/ PEC 指標值	45
表 5-5	各樣站金屬 RAC 風險指數	63
表 5-6	各樣站金屬污染係數(C_f^i)及污染程度分級(CD)	64
表 5-7	各樣站金屬潛在生態危害係數(E_r^i)及潛在風險指數(RI)	65
表 5-8	底泥物化特性及存活率相關性	69
表 5-9	DGT 固定膜濃度與生物毒性試驗之相關性	73
表 5-10	底泥全量消化金屬濃度與生物毒性試驗之相關性	74
表 5-11	底泥稀釋酸濃度與生物毒性試驗之相關性	75
表 5-12	孔隙水金屬濃度與生物毒性試驗之相關性	76
表 5-13	弱酸提取態濃度與生物毒性試驗之相關性	77
表 5-14	序列萃取可還原態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性	78
表 5-15	序列萃取可氧化態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性	79
表 5-16	序列萃取殘留態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性	80
表 5-17	同時萃取金屬/酸揮發性硫化物與生物毒性試驗之相關性	81

一、前言

由於經濟發展及快速工業化，任意排放使得底泥金屬污染普遍存在於世界各地，環境中的金屬進入水體後容易被底泥吸附累積，而累積金屬之底泥會被底棲生物攝食利用，或經由氧化還原等作用再次於水體中釋放，使得水體中重金屬含量增加。重金屬進入水體環境後會迅速轉移至懸浮物及底泥中，部分以離子態溶於水中，因此有學者採集水庫附近支流水體進行生物體(*Pomacea canaliculata*)暴露試驗，探討重金屬季節性濃度變化及生物累積性(Dumme et al., 2012)。重金屬污染影響著整個生態系，進而對當地的生態環境造成影響。

金屬形態決定其生物吸收和生物毒性，採用金屬總濃度做為其毒性效應和允許濃度之評估標準往往易高估其毒害，亦造成不同研究結果間之差異。如諸多研究學者利用不同的分析方法和技術手段來預測生物或底泥中重金屬含量(Rieuwerts et al., 1998; Tessier et al., 1979; Pueyo et al., 2008)，但這些重金屬生物有效性分析方法往往都是操作定義，樣品採集及萃取過程中存在重金屬的再吸附與再分配問題，且缺乏對重金屬在環境中動態變化的研究。因此環境介質中重金屬研究主軸已從總量測定轉移到有效形態之分析，而有效形態分析主要目的在於確定重金屬之生物有效形態及其效應，以提供最終環境品質指標之基準。

近年來，越來越多研究將焦點置於具有潛在優勢之擴散梯度薄膜(Diffusive gradients in thin-films, DGT)技術，因其可做為底泥中金屬不安定性與動態評估之良好工具(Zhang et al., 2002; Naylor et al., 2006)。透過具有選擇性之方式累積二價金屬到包覆 Chelex 之水凝膠層，此時 DGT 裝置量測不安定存在於水域之重金屬污染物及可能從底泥顆粒相釋出之弱鍵結金屬離子(Zhang et al., 1995)，但鮮少研究以環境毒理學為目的運用 DGT 技術，以透過測量不安定的金屬的結合槽，改善暴露-效應關係之解釋並預測毒性，故為具有潛力幫助預測金屬的生物利用性之工具。Roulier et al.(2008)藉由 DGT 量測底泥孔隙水和淡水甲殼類搖蚊 *Chironomus riparius* 經 7 天暴露於污染底泥中之結果顯示，不安定的銅及鉛具有顯著相關，但與鎘具有低度相關。

Dabrin et al. (2012) 在 AVS-SEM (酸揮發性硫化物(acid volatile sulfide, AVS) -同時提取(simultaneously extracted metals, SEM) 模式 (標準化 OC 之條件)和 DGT 之量測研究顯示，底泥相之鎘具有移動(mobilize)性且累積於 *C. riparius*，推測攝食底泥微粒可能為主要暴露途徑，而在 *Potamopyrgus antipodarum* (淡水泥螺) 研究結果亦相同之累積情形；DGT 結果顯示，孔隙水是該物種的主要暴露途徑。Costello et al.(2012) 發現透過 DGT 測定不安定顆

粒中鎳(DGT-Ni)的型態改變是實用的，它可來解釋從 AVS 到鎳對鐵和錳的氫氧化均呈正相關。但該團隊研判預測淡水無脊椎動物對底泥鎳之效應，(SEM-Ni-AVS)/foc 關係優於 DGT-Ni。在底泥-水體介面 (sediment-water interface, SWI) 透過 DGT 量測不安定銅的通量，結果顯示該方法可成功預測底棲屑食河口雙貝類 *Tellina deltoidalis* 於添加銅基防污塗料顆粒底泥中具有不良影響。除研究結果外，該團隊還提出可藉由 DGT 測量不穩定的金屬做為達到評估生態風險之可能性。

DGT 技術能測量不安定性之金屬，從底泥不同區間 (上覆水、底泥-水體介面、更深底泥)，代表不同生物棲息地，並在提供現地積分量測。這些獨特的優勢可以顯著提高底泥中重金屬生物利用性的評估 (Amato et al.,2014)。

二、研究目的

本研究探討底泥中金屬(銅、鋅、鎳、鉛、鎘、鐵、錳及鈷)對底棲生物所造成之毒性效應，利用不同評估方式，包含物化特性、全量金屬分析、稀釋酸金屬分析、序列分析法、SEM/AVS 及擴散梯度薄膜技術 (Diffusive gradients in thin films, DGT) 探討生物對金屬的吸收來進行生物有效性之研究，透過不同檢測方式對底泥中的金屬生物可利用性進行分析，並結合底棲生物對溪流底泥之生物毒性進行測試，以更準確反應實際生態風險，期望透過傳統與新穎分析技術與底泥間之相關性及 DGT 技術呈現靜態及固液相之間之金屬變化之動態過程中，獲得最佳生物毒性相關性，作為重金屬污染控制與管理提供可靠之參酌依據。

三、文獻探討

3.1 底泥重金屬污染物

重金屬是指密度大於 5g/cm^3 之金屬元素，包含：鎘、鉛、鎳、銅、鋅等，在環境中穩定且容易長時間累積於生物體中，自然界中的重金屬廣泛分布於水體、土壤、空氣及生物體內，微量的重金屬也是生物體必須的，如銅、鋅是植物生長的必要元素，但濃度過高將導致植物生長受到抑制及毒性症狀(Hall, 2002)。重金屬污染大多來自人類活動，如化石燃料的燃燒、任意排放含高濃度重金屬廢液，導致重金屬污染日益嚴重。重金屬之毒性、持久性及非降解性曾經食物鏈危害水生生物，甚至對人體造成影響。快速工業化的結果導致重金屬污染存在於世界各個河流、河口 (Song et al., 2014; Yang et al., 2014; Fu et al., 2014)。

天然的重金屬來源包括地殼風化、侵蝕、火山活動等，這些來源佔了80%，其它如森林火災等佔10% (Nriagu, 1990)；人為排放主要從金屬開採、冶煉、高溫精煉、熔煉造成鋅、鎘、銅、鉛等金屬大量排放。陸域的重金屬污染物常藉由河川之轉運進入海洋(Tessier et al., 1980)，加上人口密集與港灣的發達，因此河口常累積大量的重金屬污染物(Fukue et al., 2007)。河川底部之底泥因水體環境的變化導致其物化特性改變，可能導致底泥中重金屬濃度發生變化甚至將污染物再次釋放於覆水中，因此底泥同時具有將污染物儲存及成為污染水體之來源兩種性質(Buado et al., 1990)。

世界其它國家的重金屬污染也很普遍，中國珠江三角洲之農業用土壤中重金屬砷、鎘、汞、鎳之濃度均超過中國環境質量標準，特別是鎘及汞超過了2倍及1.27倍，其中砷及汞之土壤污染來自工業、汞來自燃煤廢氣，由於是農業用地必須採取適當措施以確保不會影響當地生態(Cail et al., 2015)。德國工業與採礦業交界Lahn河的底泥重金屬鉛、鋅為主要污染物，重金屬濃度隨著底泥深度增加而隨之增加，表層鋅的濃度為 386mg/kg ；15cm底泥之鋅濃度為 494mg/kg (Martin, 2004)，近年來污染物的排放經管制後已減少許多，但儲存於底泥中之污染物對生物仍存在著威脅。

3.2 底泥毒性試驗物種(*Hyaella azteca*)

Hyaella azteca 為分布廣泛的底棲性端足目動物在北美、中美、加勒比海都可以發現牠的蹤跡，主要生活於淡水湖泊、河川，以藻類及有機碎屑為主要糧食，

對鹼性及海水有一定的容忍度，但不能忍受酸性物質，是許多水鳥、水禽的主要食物來源。

美國環保署公布利用 *Hyalella azteca* 進行底泥毒性試驗之方法(US EPA, 1994)，而美國材料試驗協會將其列為底泥毒性之標準方法(American Society for Testing and Materials; ASTM, 1995a)，加拿大環境部於 2013 年利用 *Hyalella azteca* 進行底泥毒性試驗包含攝食率、生存率及成長等試驗(Environment Canada, 2013)；該物種對於污染之水體及底泥有良好的靈敏度，在國外常被用來評估河川湖泊的環境污染程度，實驗室也廣泛應用於底泥毒性及生物累積試驗。有研究指出將 *Hyalella azteca* 暴露於含鎳(Ni)之底泥進行慢毒性效應探討生物累積及生物效應(Borgmann U et al., 2001)，另有研究則是將 *Hyalella azteca* 暴露於河川底泥中，證實急毒性效應為高濃度重金屬造成。而其他毒性物質雖然不會造成急性效應，但長期接觸仍會影響水生生態(New Jersey Department of Environmental Protection, 1999)。

3.3 同時萃取金屬/酸揮發性硫化物(SEM/AVS)

3.3.1 國外 SEM/AVS 執行現況

美國環境保護署(USEPA, 2005)發表了 Σ SEM-AVS模式用來預測底泥中的陽離子金屬(如鎘、銅、鎳、鉛、鋅、銀)是否對生物具有毒性或生物累積性。若AVS濃度高於SEM總金屬相加濃度時，表示其底泥重金屬對生物不具毒性及生物累積性。即 Σ SEM-AVS ≤ 0 時表示AVS能夠完全結合SEM之重金屬。在某些情況下 Σ SEM-AVS > 0 時重金屬不一定會產生生態風險，其原因可能為其它結合相也耦合部分金屬(趙建亮等，2011)。

USEPA於2004年利用底棲無脊椎動物*Hyalella azteca*進行毒性試驗，根據報告指出當 Σ SEM-AVS > 5 時有80%~90%的底泥具有毒性，因此將 Σ SEM-AVS > 5 作為重金屬造成底泥生態風險的閾值(USEPA, 2004)。然而過去有部分學者對SEM-AVS概念在金屬的適用性/實用性的風險評估產生質疑及批評，包括：AVS的動態性質如底泥類型及水文條件變化(Van Den Berg et al., 1998；Van Den Berg et al., 2001)、經生物擾動後使底泥環境不再處於厭氧狀態，大幅度減少了生物可利用性(Peterson et al., 1995)。但亦有大量文獻證明SEM-AVS是能有效預測底泥金屬毒性的工具(Di Toro et al., 1990; Di Toro et al, 1991)。Di Toro等學者於1992年提出了SEM/AVS模式，其中提到AVS可與金屬結合從而減少游離金屬離子濃度。即SEM/AVS ≤ 1 表示AVS能夠完全結合SEM之重金屬，則重金屬不會表現出生態毒

性，亦具低生態風險。此結果與 $SEM-AVS \leq 1$ 的結果一致。

Di Toro等學者於2005年擴展了原有的概念，將金屬結合有機碳作為預測毒性之依據，在這樣的情況下SEM若超過底泥中有機碳的結合能力則毒性就會發生(Di Toro et al., 2005)。即 $SEM-AVS/foc < 130 \mu\text{mol/g}$ 代表對生態具有較低程度之風險；當 $SEM-AVS/foc$ 介於 $130 \mu\text{mol/g}$ 與 $3000 \mu\text{mol/g}$ 代表對生態具有中度風險；當 $SEM-AVS/foc > 3000 \mu\text{mol/g}$ 代表對生態具有高度風險(USEPA, 2005)。此模式僅適用於底泥總有機碳 $> 0.2\%$ (Burgess et al., 2013)。

Rodrigues等學者於(2017)在巴西沿海地區最嚴重痕量金屬污染之區域之一，Sepetiba灣主要金屬污染源附近進行底泥品質評估。應用急性和慢性毒性試驗，底棲動物群落分析和金屬生物可利用性評估以確定底棲群落之風險。主要污染源附近觀察到顯著兩棲動物死亡率，並觀察到所有站點橈足類生殖力較低。平衡分配和生物配體模式預測基於酸揮發性硫化物 (acid-volatile sulfide, AVS) 和有機碳比例 (organic carbon fraction, fOC) 歸一化方法之孔隙水金屬毒性顯示，Cd、Pb和Zn濃度 ($> 50\%$) 與底泥結合較弱，顯示潛在之生物可利用性較高。

3.3.2 國外 SEM/AVS 執行現況

國內SEM/AVS相關研究部分，余光昌等學者於1998年調查並分析二仁溪各種深度底泥中 AVS 及 SEM 之含量分佈，以上游底泥樣品進行添加二仁溪底泥中所富含的 Cu 及 Pb 以進行二種底棲無脊椎動物*Tubifex sp.*的致死率及生物可利用性測試，評估以 $[SEM]/[AVS]$ 或 $[AVS]$ 預測重金屬 Cu 及 Pb 被*Tubifex sp.*利用之可能性。結果顯示，二仁溪底泥中 AVS 及 SEM 的含量以三爺宮溪匯入二仁溪處最高，出海口附近次之，中游及上游測站最低。在不同深度的底泥中，AVS 及 SEM 的含量以表層最高，中層次之，且隨著底泥深度增加，含量愈低。在SEM/AVS 比值分佈上，發現 AVS 及 SEM 含量愈多之處，SEM/AVS 比值反而較小，重金屬自底泥中釋出的可能性並不高。而中上游測站 SEM/AVS 比值雖然較大，但 SEM 與 AVS 相差量很低，因此自底泥中釋出的量並不多。在生物可利用性試驗方面，結果顯示 SEM/AVS 比值愈高，*Tubifex sp.*死亡率愈高，體內含 Cu 及含 Pb 量也較高。SEM_{Cu}/AVS 在 1.2 左右為臨界點， ≥ 1.2 以上致死率則突增，而SEM_{Pb}/AVS 在 1.5 左右為臨界點， ≥ 1.5 以上時死亡率也隨之突增 (余光昌, 1998)。次年該團隊則以酸可揮發性硫化物(AVS)及孔隙水來評估底泥中底棲無脊椎動物對鉻、鎘之生物可利用性，其目的乃要了解二仁溪底泥中毒性指標，包括 AVS、SEM及SEM / AVS 與 SEM – AVS 之分佈情形，並且評

估底泥與孔隙水中鉻及鎘對*Tubifex sp.*之急毒性影響，以及 AVS 在這些反應中所扮演之角色。結果顯示 AVS 及 SEM 之分佈與底泥深度無關，而高 AVS 及 SEM 含量之測站卻顯示出低莫耳比之 SEM / AVS，反之，低 AVS 及 SEM 含量之測站卻顯示出高莫耳比之 SEM / AVS。而高 AVS 及 SEM 含量之測站同時也顯示負的莫耳差值 (SEM - AVS)，而低 AVS 及 SEM 含量之測站卻顯示出正且低之莫耳差值。此結果顯示重金屬自二仁溪底泥中釋出或被生物利用之可能性不高。在底泥與孔隙水中鉻及鎘對*Tubifex sp.*之急毒性影響方面，結果顯示底泥中兩種重金屬對*Tubifex sp.*致死毒性臨界點之 SEM / AVS 為 4.5(Cr) 以及 3.0(Cd)。而孔隙水中鉻及鎘對*Tubifex sp.* 之致死毒性臨界點之 IWTU (Interstitial water toxic unit) 均為 1.5 左右(余光昌, 1999)。

環保署環境檢驗所於2010年依美國環保署評估底泥水生生物之潛在衝擊之方法，評估台南運河進行檢測及評估，SEM-AVS評估結果顯示，Tier 1、Tier 2 及Tier 3 分別占20、80 及 0 %，而生物體評估結果則為100%均為Tier 2，顯示以SEM-AVS 評估可當作底泥品質評估之有效工具。

本團隊於2016年執行環境保護署研究計畫以 Σ SEM-AVS數據評估結果顯示，典寶溪、三爺溪及阿公店溪風險程度均為Tier 1(即最高風險之不利影響)，後勁溪、牛稠溪及武洛溪風險程度為Tier 2，而鹽水溪及東港溪風險程度則為Tier 3。此外， Σ SEM/AVS及 Σ SEM-AVS/ f_{oc} 結果與 Σ SEM-AVS相似(以典寶溪、三爺溪及阿公店溪為最高風險)(謝季吟, 2016)。

近年來，國內鮮少使用SEM/AVS做為評估底泥毒性之工具，反觀國外學者至環保機構廣泛運用該模式進行底泥品質之評估。因此，國內溪流的基本資料庫之建立對於研究及政策(整治、疏浚)應是刻不容緩。由於不同文獻使用的評估方式略有差異，有些學者利用AVS探討底泥金屬毒性，有些學者則是探討底泥金屬毒性之 Σ SEM-AVS及 Σ SEM/AVS之差異性，加上是否將TOC納入評估金屬毒性考量(USEPA, 2005)。本研究參考Li等學者於2014年發表提及之指標 Σ SEM/AVS > 9、 Σ SEM-AVS > 2 μ mol/g 及 Σ SEM-AVS/ f_{oc} > 130 μ mol/g 範圍作為重金屬導致底泥生態風險的閾值(Li, 2014)。

3.4 擴散梯度薄膜 (Diffusive gradients in thin films, DGT)技術

3.4.1 國外 DGT 執行現況

Zhang et al.(1995)等利用 DGT 技術測定了沉積物孔隙水中鎳、銅和鐵等金屬

離子的流入量。結果顯示，DGT 技術可以作為直接測定現地平均流入量的方法，鎳的流入量為 $(0.5\sim1.0)\times10^{-5}\text{ mol/cm}^2/\text{s}$ ，銅的流入量為 $(0.5\sim2.5)\times10^{-16}\text{ mol/cm}^2/\text{s}$ ，鐵的流入量為 $(1.5\sim2.5)\times10^{-8}\text{ mol/cm}^2/\text{s}$ 。

Teasdale et al. (1999) 研究指出擴散梯度薄膜 (DGT) 技術可有效定量硫化物濃度 (95% 的回收率)，且證實硫氫官能機 (HS^-) 通過膠的擴散並無障礙，亦理論預測累積質量與擴散層厚度成反比。選定幾何形狀，24 小時的採樣的光密度方式的偵測極限為 $0.13\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ，最大偵測濃度為 $60\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ 。使用於缺氧湖水時，DGT 可提供合理的濃度，在河口表層底泥量測深度剖面時，可提供毫米的解析度。整體而言顯示擴散梯度薄膜 (DGT) 技術已經被發展成測量溶解硫化物的技術。

Naylor et al. (2004) 利用 DGT 技術 (結合相為 Chelex-100 和 AgI 的複合結合相) 研究了海港底泥中硫、鐵、錳、鎳和鋅的釋放規律。結果表明：在有機物降解的區域，氧化錳、氧化鐵和硫的釋放會降低，而降解的有機物抑制鎳的釋放，但是氧化錳或氧化鐵有助於鋅的釋放，利用複合結合相的 DGT 技術可以更好地理解微量金屬與硫配位的本質。

Fones 等(2004)利用 DGT 技術研究了大西洋愛爾蘭西北部的大陸坡底部底泥中重金屬元素的縱向濃度分佈。Krom 等利用 DGT 技術現地測定近海底泥中溶解性鐵的含量。Zhang 等還利用 DGT 技術測定了淡水底泥孔隙水中鈣、鎂、鉀、鈉、鐵和錳等離子的縱向濃度分佈。Fones 和 Metzger 等利用 DGT 技術原位測定了黑海沉積物孔隙水和法國南部 Thau 瀉湖底泥上覆水界面間可溶性重金屬的有效態濃度。

Leermars 等(2005)利用 DGT 技術測定了比利時 Pupel 河底泥孔隙水中金屬離子的有效態濃度。研究表明：對於鉛和鋅，用 DGT 法測得的有效態濃度與用離心法測得的金屬離子總濃度相同；對於鐵、錳和鎘，由於與沉積相結合緊密，所測得的有效態濃度與金屬離子總濃度相差很大；對於銅、鈷和鎳，所測得的有效態濃度與金屬離子總濃度的差距則介於上述兩種情況之間。

范英宏等(2007)利用 DGT 方法測定大遼河河段 3 個柱狀底泥孔隙水中重金屬元素的含量。研究發現：底泥中鎘、鈷、鉻和銅元素含量由高到低的順序依次是鉻、銅、鈷、鎘，底泥中鎘、鈷、鉻和銅元素的釋放通量分別為 $1.12\times10^{-7}\sim3.28\times10^{-7}\text{ nmol/cm}^2/\text{s}$ ， $2.48\times10^{-7}\sim10.40\times10^{-7}\text{ nmol/cm}^2/\text{s}$ ， $8.80\times10^{-6}\sim12.65\times10^{-6}\text{ nmol/cm}^2/\text{s}$ 及 $6.14\times10^{-6}\sim13.93\times10^{-6}\text{ nmol/cm}^2/\text{s}$ 。

擴散梯度薄膜 (DGT) 之現地應用被用於金屬的垂直分析，Wu et al.(2011) 選

用三種不同的 DGT 探針（三種分散膠的厚度分別為 0.40 mm, 0.80 mm 及 1.92 mm）測量界面濃度及從固體至溶液之誘導通量會隨著深度而有錯綜複雜的變化。四種金屬之界面濃度以及 DGT 誘導通量屬於”部份持續”的狀態，表示著金屬在固態及孔隙水間的不穩定平衡。濃度資料顯示 Mn 和 Co 之間具有良好 的關聯性，Mn 和 Fe 的濃度介於 2.00 及 5.25 公分與深度。良好的實驗室系統確保了在擴散過水凝膠層後的 DGT 累積之金屬具有良好的再現性及準確度。

除了現地底泥與水體界面金屬通量外，DGT 亦被用於底泥與生物體累積之相關研究。因底棲生物的穴居和攝食活動可以改變底泥中的金屬形態，而間接影響生物體暴露金屬之毒性。但由於污染物生物可利用性具以高度的變化，因此嘗試連結底泥中金屬濃度與生物體或生態毒理學效應往往得到令人失望之結果，近年來，因現地擴散梯度薄膜中技術於底泥品質評估觀點下考量污染物的生物可利用性，故利用此方法預測重金屬的生物可利用性之需求日劇增加。

Roulier et al.(2008) 於實驗室進行六個污染底泥中銅、鎘及鉛 DGT 金屬累積與搖蚊(*Chironomus riparius*)生物累積之比較。先於一段時間內量測 DGT 金屬累積然後建立模式，從易變化的顆粒大小與固體溶解態之交換動能兩個測量參數調整以確定金屬擴散至 DGT 裝置之動態效應。在金屬的流動性上發現金屬濃度和底泥具顯著有相關性。銅及鉛於 DGT 金屬累積與搖蚊生物累積具有顯著相關。然而，底泥最易檢測而用來預測生物累積為總金屬濃度，因此了解金屬移動性可增加研究者闡釋底泥中總金屬濃度與觀察到不同生物吸收能力之效應。

Yin et al.(2014) 利用 DGT 及傳統方式(SEM-AVS, 歐盟標準物質局(European Community Bureau of Reference, BCR)的序列萃取法(sequential extraction)及總金屬濃度) 評估中國淡水湖泊底泥中Cr, Ni, Cu, Zn, Cd 及Pb 及現地淡水螺(*Bellamya aeruginosa*) 之生物可利用性，以評估這些方法之間的相關性。結果顯示 DGT 量測之金屬濃度與使用 SEM-AVS 模式以及 BCR 序列萃取法間具有低度相關，其中，藉由 DGT 量測 Cr, Ni, Cu, 及 Pb 與淡水螺組織中金屬濃度呈顯著相關，且 SEM-AVS 可預測 Cr, Ni 及 Pb 生物可利用性，但無法以 SEM-AVS/foc 模式預測。最後，Pb 之 BCR 的序列萃取法與總金屬濃度僅與淡水螺(*Bellamya aeruginosa*) 可利用性具有密切關性。整體而言，此研究結果顯示，在預測淡水螺重金屬累積以 DGT 技術最佳，且由於樣品操作簡單，因此可被用於預測底泥金屬對現地湖泊中之淡水螺生物有效性。

Amato et al.(2014) 以 10 天實驗室生物試驗為基礎，探討利用 GDT 測定一系列河口底泥與水體界面 5mm 內深度之不安定性金屬通量與端足類 *Melita*

plumulosa 致死與亞致死之相關性。為考慮不同金屬之毒性，DGT 通量進行水體 (water quality guidelines, WQGs) 或底泥品質指標 (sediment quality guidelines, SQGs) 或特定端足類閾值進行標準化。多種金屬污染物及底泥物畫特性變化大之情況下，WQG 標準與 DGT 通量具有最佳的劑量-效應關係，且可成功預測毒性效應。該研究結果顯示，藉由 DGT 是一種可用預測底棲無脊椎生物對於不安定金屬之毒性，此團隊亦建議 DGT 技術可作為底泥品質評估之快速監測工具。

Amato et al (2016) 研究測試 DGT 技術預測不同程度干擾(生物擾動性低：雙殼類 *Tellina deltoidealis* 及生物擾動性高：雙殼類與高活動度穴居端足目 *Victoriopisa australiensis*) 受污染及乾淨底泥重金屬的生物可利用性。顯果顯示，不穩定性高之鎘，鎳，鉛，和鋅具有顯著釋放，且多發生於高生物擾動條件之水域，如底泥之孔隙水和上覆水，此結果亦導致雙貝類鋅具有更高之生物累積。研究結果亦發現鉛和鋅的生物累積性和時間積分下 DGT 金屬通量間距高相關性，而用全部或稀酸提取金屬的濃度之相關性低。此結果顯示，DGT 對於評估底泥中金屬生物利用性是良好的工具，可以提供及預測動態底泥環境下底棲生物對金屬化合物之生物可利用性。

3.4.2 國內 DGT 執行現況

環保署環檢所於 2010 年進行「被動式半透膜應用於環境採樣檢測之研究 (3/3)」計畫曾應用擴散梯度薄膜之被動式採樣技術，進行現場量測水中的微量重金屬濃度之測定。結果顯示，DGT 的前處理流程，具良好的回收率、重覆性和準確度，具低方法偵測極限。進行不同濃度、pH 和流速的模擬實驗，估算不同水質條件下 DGT 的擴散係數，結果顯示 DGT 的截存量與濃度具正相關，不同濃度級數及流速會影響擴散係數，pH 影響金屬物種的分佈，影響 DGT 對該金屬物種的截存性。計畫結果亦提出，DGT 技術適用於採集 ppb 濃度級數的水樣，水質 pH 介於 4~9 間，採樣時間介於 3~5 天間，長時間監測(水體濃度 100ppb 最多可放置 120 天)宜架設 3 組。對一般水質條件(如 pH)的河川水和湖水，DGT 能提供 Mn、Ni、Cu 的半定量濃度，提供可解離態的 In、Cd、Ga、Ba 和 Pb 濃度，及反應 Cr、Fe、Mo 和 Ag 濃度級數和趨勢。

國內研究 DGT 技術僅發展於水相，應用於底泥上的技術則尚未發展，反觀國外學者或環保機構已廣泛運用該模組技術進行底泥品質之評估。因此，國內溪流底泥快速評估生物有效性的基本資料庫 DGT 技術之建立，對於政策(整治、疏浚)擬定及生態風險決定應是刻不容緩。

3.5 序列萃取重金屬

重金屬的生物利用性和生物毒性不僅受到重金屬的總濃度的影響，也受到金屬的形態影響 (Yang et al., 2014)。在底泥中重金屬以多種化學形態存在，在化學反應、遷移性、生物可利用性和潛在毒性方面，展現不同的物理及化學行為，亦構成不同的生態風險。

金屬的生物可利用性與酸可溶性、可還原和可氧化部分中金屬的濃度有關，殘留部分不具有生物可利用性，並可長期保持穩定 (Rosado et al., 2016; Yin et al., 2014; Zhang et al., 2014)。底泥酸溶性部分之重金屬被認為不具穩定性，因為它們可釋放到水相，因此更具生物可利用性 (Gao and Chen, 2012)。其可透過廣泛用於評估底泥中重金屬之生物可利用性和風險評估代碼 (risk assessment code, RAC)，確定不同形態中濃度的比例 (de Andrade Passos et al., 2010; Singh et al., 2005)。

3.6 Dilute-acid 萃取重金屬

關於相互作用的生物體的類型和底泥的物理化學性質，生物可利用的部分可以主要在孔隙水中，或吸附到沉積物顆粒如有機物質，Fe-Mn 氧化物，碳酸鹽或無定形硫化物。更有可能的是，底棲生物群落當成整體生物可利用之部分，這將是不同相的組合 (Snape et al., 2004)

雖然已經提出許多不同的部分或多種萃取方法來專門針對底泥中的人為生物可利用部分 (Tessier et al., 1979; Campbell, 1988; Quevauviller, 1998; Usero et al., 1998)，但該參數的化學衍生定量仍然高度爭議 (Chester and Voutsinou, 1981; Campbell et al., 1988; Nirel and Morel, 1990)，目前使用的方法最多是近似的。

迄今為止，最常採用的用於底泥評估之分析方法多以全量分析為主，儘管這種方法提供了非常好的重複性，並且已被用於得出大多數底泥品質指標 (e.g. CCME, 1995; NOAA, 1999; ANZECC and ARMCANZ, 2000; USEPA, 2004; Hong Kong EPD, 2003; 行政院環境保護署於 2012)，但到目前為止，最常用的分析一個問題是，金屬總量對於區域變異性，常常並非最嚴重的局部污染區域，這可能導致許多底泥評估中的誤差 (即污染場地未被識別為與背景顯著不同)。此外，由於底泥消化與生物利用度的相關性較低 (Agemian and Chau, 1976)，因此底泥中

重金屬負荷量很大一部分是不太能被生物利用，故這種分析與鑑別生態顯著污染之研究不存在相關性。

生物可利用部分的最實際的化學估計包括測量孔隙水中金屬之平衡濃度，可能使用如薄膜擴散梯度裝置 (Harper et al., 1998; Webb and Keough, 2002)。這可以與序列萃取試驗(sequential extraction) 結合，以提供底泥到孔隙水中的長期潛在通量之估算以及底泥中金屬形態或態相分佈的濃度。然而，這種方法需要耗時和昂貴的複雜的化學操作，並且即使對於金屬主要與單相源相關聯的情況，化學代謝測量也通常受到損害，因為該方法本身就難以排除其他因素，將目標物獨立區分 (Campbell et al., 1988)。

部分提取是一個有吸引力之替代方案，因為其簡單及相對安全，並且針對不穩定和含有累積金屬的型態(Luoma and Bryan, 1982)。學者已發表許多不同部分提取方法，如以硝酸，鹽酸和乙酸都以濃度。反應時間和溫度的已被探討(Chester and Hughes, 1967; Agemian and Chau, 1977; Malo, 1977; Förstner and Salomons, 1980; Salomons and Förstner, 2012; Ying et al., 1992)。本研究使用 Billings and Ragland (1968)提出使用 1M HCl 作為具有足夠的緩衝能力以溶解碳酸鹽之濃度，對剩餘的粘土或硫化物具有有限的影響，且與生態毒性數據 (Luoma and Bryan, 1981; Luoma and Bryan, 1982; Ying et al., 1992)，包括澳大利亞和紐西蘭在內的一些國家底泥品質指標亦建議使用 1 M HCl 進行調查 (ANZECC and ARMCANZ, 2000 年)。

四、研究方法與過程

4.1 採樣點背景描述

本計畫底泥樣品擬採集牛稠溪及武洛流域溪分別設置 5 個採樣站(如圖 4-1)進行不同季節(豐枯水期)監測。本計畫樣品遵照底泥採樣方法 NIEA S104.31B 採集。

牛稠溪為高屏溪支流之一，流經屏東市、萬丹鄉及長治鄉。以畜牧廢水為主要污染，殺蛇溪與萬年溪匯流成牛稠溪最後流入高屏溪，從牛稠溪到萬大橋之間污染嚴重，溪水呈黑色，為高屏溪下游主要污染源。環保署 95 年度底泥監測之執行成果顯示，牛稠溪(昌農橋) 超過底泥品質指標上限值者計有鉻、銅、鋅及汞等 4 項。根據 105 年環保署研究計畫結果顯示，牛稠溪三個樣站底泥之鎳濃度均超過底泥品質指標下限值，其中上游樣站濃度接近底泥品質指標上限值，銅與鋅則是超過底泥品質指標上限值，鉛濃度則是接近底泥品質指標下限值，上游樣站為金屬污染最高的樣站。

武洛溪為高屏溪支流之一，發源於中央山脈的口社溪，後因修築隘寮溪南岸長堤，導引溪水向西北流而匯入荖濃溪，隨後又築堤截斷隘寮溪南岸眾分流，自此口社溪變成隘寮溪的支流，武洛溪流經九如、里港、鹽埔、長治等四個鄉鎮。主要污染源為畜牧廢水，污染程度屬於中度污染至嚴重污染，該區域屏東縣政府共計列管 389 家事業單位，其中畜牧業就佔 310 家(行政院環境保護署，1999)。根據 105 年環保署研究計畫結果顯示，武洛溪六個樣站中可檢出一樣站鉛濃度高過下限值，五個樣站鎳濃度均超過底泥品質指標下限值，銅的部分則有超過上限值，其中中游樣站之鋅濃度亦超過上限值。且以平衡分配模式及全底泥生物毒性評估結果均顯示牛稠溪及武洛溪對底棲無脊椎動物具急毒性效應，故本研究將針對此溪流進行更進一步探討。

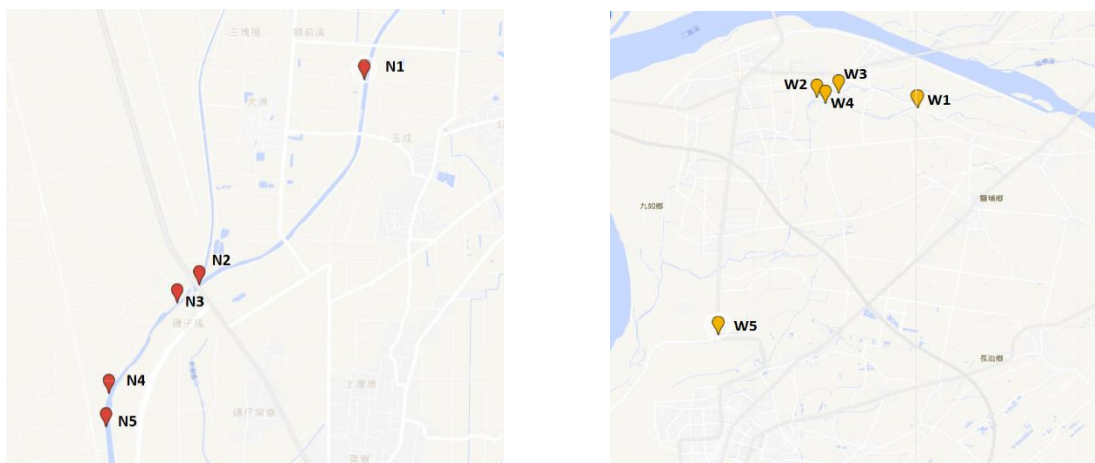


圖 4-1 牛稠溪(代號 N) 與武洛溪 (代號 W) 採樣點相對位置圖

4.2 底泥基本性質分析

採集的底泥經前處理〔冷凍乾燥、研磨、過篩(0.149mm)〕後，依據行政院環境保護署公告之標準方法進行底泥基本性質分析。本研究將測定採集樣品之基本性質，並探討與毒性測試結果之相關性。

4.2.1 pH 值

底泥風乾過篩(20 mesh)後，秤取 20 g 加入 20 mL 去離子水持續攪拌 5 分鐘，靜置 15 分鐘後取上層液測定 pH 值(NIEA R208.04C)。

4.2.2 總有機碳測定

本研究之總有機碳係參考 Walklye-Black 之濕式氧化法測定。秤取 0.25 g 之底泥樣品，加入 10 mL 之 1 N 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$)，加入 20 mL 濃硫酸，搖晃均勻後靜置 30 分鐘。加入 200 mL 試劑水及 10mL 之 85 %磷酸，冷卻後加入 3~4 滴二苯胺指示劑，以 0.5 N 之硫酸亞鐵銨溶液滴定。滴定終點為紅棕色。計算公式如式 4-2。

$$TOC(\%) = V \times \left(1 - \frac{S}{B}\right) \times 1.0 \times \frac{12}{4000} \times \frac{1.724}{0.77} \times \frac{100}{W} \quad (\text{式 4.2})$$

V：1 N 重鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 10 mL (15 或 20 mL)

S：土壤滴定 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

B：空白試驗 0.5 N Fe^{2+} 之體積 (mL)

12：碳之原子量； 4000：碳原子之價數改變，即換算為當量

1.724 為有機碳之轉換係數 (Van Bemmelen factor)

0.77 為本方法之回收率

4.2.3 底泥質地分析

底泥固相部份係由礦物質與有機質所組成，底泥質地 (Sediment texture) 是指礦物基本粒子的組成比例；使用吸管法(pipette method)先去除膠結物質後加入分散劑使土壤粒子分散，進行濕篩法將砂粒分離後，再把粉粒及黏粒移入

沈降筒內自然沈降。最後依據 Stokes law，計算求得不同粒徑之取樣時間與取樣位置，即可計算求得樣品中之砂粒、粉粒及粘粒之含量百分比，進而決定土壤質地。

本計畫底泥粒徑質地分類是依照美國土壤質地三角形圖區分，如圖 4-2 所示，可分為黏粒（clay particle）粒徑為 <0.002 mm，粉粒（silt particle）粒徑介於 $0.002\sim0.05$ mm，砂粒（sand particle）則介於 $0.05\sim2.0$ mm。

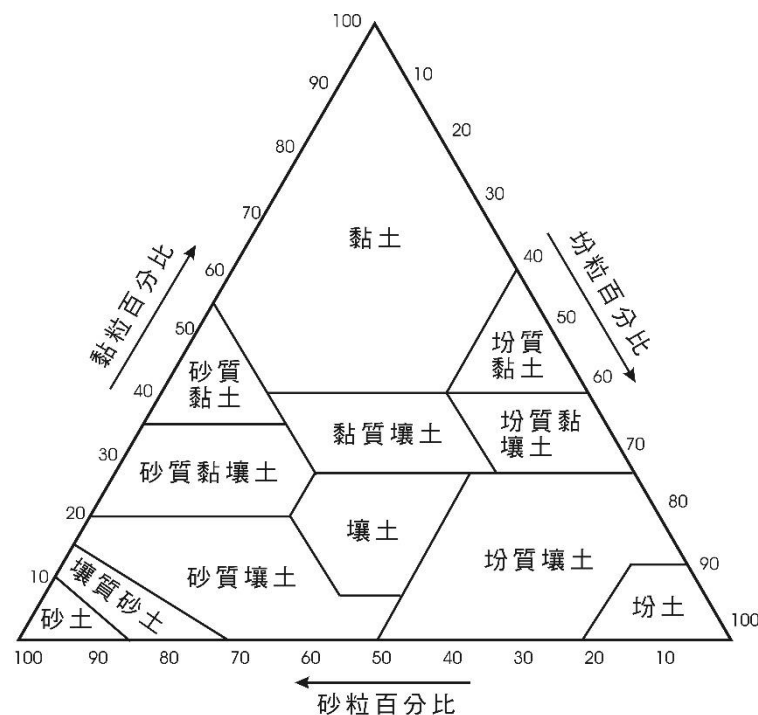


圖 4-2 土壤質地分類三角座標圖 (美國農業部)

因底泥顆粒間金屬含量之差異，細顆粒聚含較高濃度的金屬濃度；相較於細顆粒粗顆粒中之金屬含量明顯較低，加上考量篩分析實驗的效率及小於 $63\ \mu\text{m}$ 之底泥顆粒，受流量或流速而再懸浮與傳輸作用而產生橫向移動的機率較高。Herbert (1995) 學者選擇以 $63\ \mu\text{m}$ 為基準，將底泥顆粒以二分法區分為粗細兩部分。本研究亦將針對 $<63\ \mu\text{m}$ 顆粒大小吸附污染物進行生物可利用性探討。

4.3 底泥毒性篩選試驗

4.3.1 底泥毒性測試物種

試驗物種的選擇對於試驗的相關性、成功與否及數據的完整詮釋有很大的影響。然而，對所有底泥毒性測試而言，沒有”最適宜”物種。通常選擇測試物種時需考慮下列因素：(1) 有毒性儲存資料說明對所關切底泥化學物質有相當的靈敏性及區別性；(2) 有實驗室間對於試驗流程比對的相關資料庫；(3) 可以直接與底泥接觸(水層與底棲生物)；(4) 易於培養或野外採集獲得；(5) 易於實驗室中養護；(6) 易確認型態；(7) 具重要生態或經濟價值；(8) 分佈於廣泛地理區域及可反應評估場址本土種之生態；(9) 可容忍底泥不同物化特性(eg. 粒徑)；(10) 與選擇的暴露方法及測試終點相容。

根據美國 ASTM E1706 所公告利用無脊椎動物進行底泥相關污染物毒性測定中提到，主要底泥毒性測試物種包括端足目動物(amphipods)、蚊蚋類(midges)、多毛類(polychaetes)、寡毛類(oligochaetes)、蜉蝣類(mayfly)或枝角類(cladocerans)，其測試終點包括存活、成長、行為及繁殖效應。另外還包括利用 *Lumbriculus variegatus* 進行生物累積(bioaccumulation)效應的探討。其中常見的有 Amphipods (*Hyalella azteca* ; *Diporeia* spp.)、Midge (*Chironomus riparius* ; *Chironomus dilutus*)、Cladoceran (*Daphnia magna* ; *Ceriodaphnia dubia*)、mayfly 的 *Hexagenia* spp. (*H. limbata* ; *H. rigida* ; *H. bilineata* ; *H. munda*)、Oligochaete (*Tubifex tubifex*)。美國材料試驗學會 ASTM E1760 方法中將九種最適當測試物種之特性歸納後發現其中 *Chironomus riparius* 可進行更水式或非更水式的全底泥毒性試驗(進行幼蟲存活或成長試驗需 10-14 天；成熟個體出現則需要 30 天監測)，*Daphnia magna* 及 *Ceriodaphnia dubia* 可進行更水式全底泥毒性試驗(7 天或 60% 以上的控制組已產生第三子代)，*Hexagenia* spp. 及 *Tubifex tubifex* 主要進行非更水式的全底泥毒性試驗(分別為 21 及 28 天)；另外還有 *Diporeia* spp. 毒性試驗的進行屬於低溫(4-10°C)靜水式，而且必須以暗房紅光連續照射以利生物幼體鑽入底泥，才能觀察試驗存活終點和行為表現(ASTM, 2006)。*Hyalella azteca* 和 *Chironomus dilutus* 主要式進行更水式全底泥毒性試驗(42 天及 40~50 天)，亦是目前最常被廣泛使用的全底泥毒性測試物種。

端足蟲(*Hyalella azteca*) 被用來當作評估底泥化學物質毒性的物種已有近二十年，也曾當做水體毒性試驗之測試物種。美國環保署在 1994 年公佈利用 *H. azteca* 進行固相底泥毒性試驗的新方法(1994)。這些方法被美國材料試驗協會在 1995 年列為底泥毒性標準方法(American Society for Testing and Materials; ASTM, 1995)。同時，加拿大環境部(Environment Canada)也依 USEPA 陳述的

步驟運用 *H.azteca* 試驗流程及培養條件進行探討。但是最大的區別是 USEPA (1994)及 ASTM (1995a)測試 amphipod 存活效應的實驗期為 10 天，但是加拿大環保部進行的實驗測試為 14 天的存活成長試驗，其中更水性試驗通常不曝氣以每日二次速率更換覆水，但如選擇靜水式試驗，則覆水不更換，但要曝氣。美國評估底泥污染標準方法中利用 *H.azteca* 為測試物種的毒性試驗期程和試驗終點建議為 10 天的存活/致死率試驗 (致死率)。但由於短期暴露只能用來測量高濃度污染，對於中低度污染的底泥卻無法確認。因此，也有研究建議利用長達 28-42 天的測試期來評估底泥中低壓力因子濃度對 *H. azteca* 所造成的存活、生長及繁殖之潛在效應，但所需時間較長。

4.3.2 全底泥急毒性試驗

本計畫利用標準方法 NIEA *H.azteca* 當作急毒性測試物種，*Hyaella azteca* (如圖 4-3) 是一種底棲、攝食碎屑的淡水端足目動物(Amphipod)，占北美淡水、河口和海洋環境中底棲生物族群大宗。是許多魚類、水禽、遷移鳥類及大型無脊椎動物的主要食物來源(de March, 1981)，雌雄間具顯著差異(雄性約 8mm；雌性約 6mm)。 *H. azteca* 常存在於氣候溫和的湖泊、池塘及流速緩慢的溪流，與 1~2 公分底泥表層有密切的關係，在適合棲地的生長密度可達 10000/m² 以上，也可以在泥沼，溝渠，泉水，河流和沼澤中發現較低的數量 (USEPA,1994)。該物種不但廣泛分布在北美大陸，且已在瓜地馬拉及加勒比海群島到伊努維克的表層底泥中被發現(de March, 1981)，在加拿大水域及其棲息地的分佈也已被探討。研究指出 *H.azteca* 主要是選擇性的攝取細菌和附著在 <65μm 底泥顆粒上的藻類來維持生命(Hargrave, 1970)。

在實驗中，試驗生物 *Hyaella azteca* 馴養方式係參照美國材料試驗學會 ASTM E1706-05 中建議方法進行飼養，其成分包括分解魚飼料、草葉粉液及酵母菌液之混合液 (Yeast, Wheatgrass and Flake, YWF)，配製完成後，並以塑膠瓶分裝冷凍保存。



圖 4-3 底泥毒性試驗之試驗生物 (*Hyalella azteca*)

試驗前先篩選約 7-8 天大小之 *Hyalella azteca* 幼體當作毒性試驗的生物體，以確保試驗生物個體齡層之一致性。秤取 100g 底泥樣品置於 250mL 的試驗燒杯中，試驗前一天於更水式測試系統開始注水。更水式毒性測試系統操作條件其試驗光照時間為 16 小時，黑暗時間為 8 小時，溫度控制在 $23\pm1^{\circ}\text{C}$ ；每 6 小時注水一次，每次注水 125 mL。將底泥置入試驗杯中，進行二重複試驗，每個重複各放入 10 隻試驗生物體，並於實驗過程中監測溶氧、導電度、溫度和 pH 值。進行 10 天底泥急毒性及 96 小時孔隙水急毒試驗後計算其存活率，再針對結果進行底泥毒性鑑定評估。

孔隙水的樣品製備為透過底泥離心得到，並保存在 4°C 。取 50mL 的孔隙水進行二重複試驗，各放入 10 隻試驗生物體，並於實驗過程中監測溶氧、導電度、溫度和 pH 值。進行二天的靜態毒性試驗後計算其存活率，再針對結果進行孔隙水毒性鑑定評估 (U.S. EPA., 2007)。

本研究利用控制組進行調整後，相對存活率 $< 75\%$ 之底泥樣站定義為對生物具有毒性 (式 4.3)。其中由觀察到的樣品生物存活率 (Observed survival rate) 與控制組的存活率 (Expected survival rate) 之比例得到相對存活率 (Relative survival rate)。

$$\text{Relative survival rate} = \frac{\text{Observed survival rate}}{\text{Expected survival rate}} \times 100 \quad (\text{式 4.3})$$

4.3.3 全底泥慢毒性生物試驗

慢毒性試驗生物體篩選與急毒性試驗一致，試驗為在放入蟲體前須先測量鹽度、導電度、pH、溶氧及溫度 (試驗第一天及試驗結束)，期間需每天監測溫

度、溶氧並控制其光照時間，實驗過程中溶氧小於 2.5 mg/L 則需曝氣，實驗過程需每日餵食混合液 1mL (並依試驗期間，依據實際蟲體殘存數，調整混合液餵食量)，並依設計參數進行試驗。再將馴養約 8 天體齡之生物(取 20 隻做長度測定或 80 隻做重量(dw)測定)轉移至表水中並餵食 1.0mL 的 YWF (1800mg/L stock solution)，並觀察測試生物行為。在暴露 1-27 天期間，每日餵食 1 mL 的 YWF 及測量溫度；每週測量導電度；溶氧和 pH 值則每週測量三次，並於暴露期間觀察測試生物之行為。第 28 天計算存活率前，先量測上覆水 DO、pH、導電度、溫度。再進行硬度、鹼度、氨氮的測定(需確定取出之上覆水體無存活之個體)，計算存活率時，同時將存活個體直接移入前一天預先跑水的試驗杯中進行後續繁殖試驗，隨機選取四重覆將存活個體保存於 8% 福馬林，待後進行體長量測。體長之測量是從第三尾足基部至第一觸角的底部，如圖 4-4 所示。另外，在重量量測方面，需先將浸泡於福馬林個體轉移至培養皿，並使用 D.D.Water 潤洗，接著放入已預稱烘乾之鋁箔盤內，最後計算平均重量。在第 28 天成長測試終點時，需先量測溫度、溶氧、pH，硬度、鹼度、導電度和氨氮等基本水質參數，再選擇其中 4 重覆通過 40 號篩收集，並於計算存活後放入福馬林中保存待數日後進行長度及重量測量。

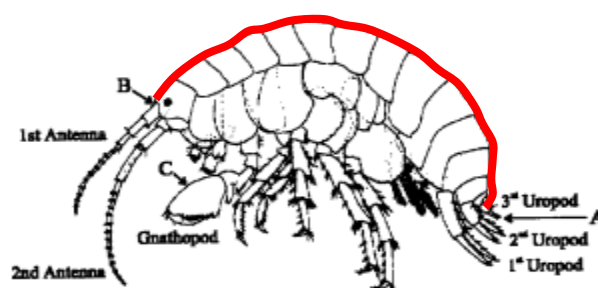


圖 4-4 *H. azteca* 長度測量(第三尾足基部(A)至第一觸角底部(B))示意圖
(圖片來源: ASTM E1706-05, 2010)

4.4 化學分析

4.4.1 金屬全量分析

重金屬是指密度大於 5 g/cm³ 之金屬元素，包含：鎘、鉛、鎳、銅、鋅等，在環境中穩定且容易長時間累積於生物體中，自然界中的重金屬廣泛分布於水體、土壤、空氣及生物體內，微量的重金屬也是生物體必須的，如銅、鋅是植

物生長的必要元素，但濃度過高將導致植物生長受到抑制及毒性症狀(Hall, 2002)。重金屬污染大多來自人類活動，如化石燃料的燃燒、任意排放含高濃度金屬廢液，導致重金屬污染日益嚴重。重金屬之毒性、持久性及非降解性會經食物鏈危害水生生物，甚至對人體造成影響。快速工業化的結果導致重金屬污染存在於世界各個河流、河口 (Song et al., 2014; Yang et al., 2014; Fu et al., 2014)。

本研究金屬分析方法係將取出冷凍乾燥完成後之底泥樣品，研磨過篩 (Mesh No.100) 秤取 1.5 g 乾燥底泥，倒入 100 mL 燒杯中，加入 10 mL (1:1) 硝酸與樣品混和均勻，蓋上錶玻璃加熱至 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，在不沸騰狀況下迴流 10 至 15 分鐘。待冷卻後再加入 5 mL 濃硝酸，蓋上錶玻璃，再迴流 30 分鐘。如果有棕色煙霧產生，顯示樣品被硝酸氧化，重複此步驟（加入 5 mL 濃硝酸）直至無棕色煙霧出現。持續兩小時後，冷卻後加入 2 mL 水及 3 mL 30% 過氧化氫，加熱直到冒泡平息後，冷卻燒杯。繼續加入 30% 過氧化氫，每次 1 mL，加熱直至樣品的外觀不再改變為止。保持於 $95\pm 5^{\circ}\text{C}$ 和樣品不沸騰狀況下加熱 2 小時。加入 10 mL 濃鹽酸於消化液中，蓋上錶玻璃加熱迴流 15 分鐘。待冷卻後以試劑水稀釋定容至 100 mL，使用 $0.45\mu\text{m}$ 玻璃纖維濾紙過濾。以 ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) 進行濾液金屬測定。分析流程參照標準方法 NIEA M353.01C 進行。

4.4.2 Dilute-acid 萃取重金屬分析

由於目前常見分析金屬總濃度（使用濃酸萃取）中有一部分可能非生物體可利用（例如：高礦物質形態）。對於大多數金屬藉由稀釋酸(dilute-acid extractable metal, AEM)方式可能測定“最大生物可利用性之濃度”，最常見的分析包括使用濕底泥以 1M HCl 進行一個小時的提取。該提取是類似於在 AVS-SEM 使用的金屬的提取（酸揮發硫化物減去同步提取金屬）分析。秤取 5g 濕底泥加入 250 mL 1M HCl 於燒杯中，進行 1 小時萃取，液取液以 $0.45\mu\text{m}$ 濾紙過濾後測定金屬濃度。

4.4.3 序列萃取金屬分析

序列萃取 (sequential extraction) 法係探討底泥中金屬之化學型態分佈，以瞭解金屬在環境中之移動性。底泥中重金屬根據其鍵結型態可以為，可交換態 (Exchangeable)、碳酸鹽結合態 (Bound to carbonates)、鐵錳氧化態 (bound to Fe/Mn oxides)、與硫化物/有機質結合態 (bound to organic matters and sulfides) 及

殘餘態(Residual) (Tessier et al.,1979)六大類。此六大類之分佈可用以表示金屬於自然界中之溶出潛勢，故於不同環境條件及不同固相中，以序列萃取法探討重金屬之鍵結型態，分析金屬含量，以評估環境潛在危害性。本研究分析方法係參考 Tessier et al.(1979)步驟如下：

1. 水溶態

取乾重底泥樣品 1.0 g 置於 50 mL 的離心管內。於室溫下，加入 20mL 超純水以 200rpm 震盪萃取 2 小時，離心後取上清液，並分析其含量。

2. 可交換態

取上述步驟之殘餘固體物加入以 NaOH 調整 pH 值至 7 之 1 M MgCl_2 8 mL，並以 200 rpm 在室溫下連續振盪萃取 1 小時，離心後取上清液，並分析其含量。

3. 碳酸鹽結合態

取上述步驟之殘餘固體物加入利用 HaOAc 調整 pH 值至 5 之 1 M NaOAc 8 mL，並以 200 rpm 在室溫下連續振盪萃取 5 小時，離心後取上清液，並分析其含量。

4. 鐵錳氧化態

取上述步驟之殘餘固體物加入 20 mL 之 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶於 25 % (v/v) HaOAc，在 $96 \pm 3^\circ\text{C}$ 下以 200rpm 震盪 6 小時，以 10000 rpm 離心 30 分鐘，離心後取上清液，並分析其含量。

5. 硫化物/有機質結合態

取上述步驟之殘餘固體加入 3 mL 之 0.02 M HNO_3 和已使用 HNO_3 調整 pH 值至 2 之 30% H_2O_2 5mL 後，混合加熱 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 下以 200 rpm 震盪 2 小時後；第二再加入 3 mL 30% H_2O_2 且用 HNO_3 調 pH 值至 2，加熱 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 下以 200 rpm 震盪 3 小時，待冷卻後加入 5 mL 之 3.2 M NH_4OAc 溶於 20% HNO_3 ，並稀釋至 20 mL，室溫下震盪 30 分鐘，離心後取上清液，並分析其含量。

6. 殘餘態

取上述步驟之殘餘固體以王水消化法消化進行殘留重金體屬的萃取。

以上五步驟之萃取液均以 ICP-OES 進行濾液重金屬測定。

4.4.4 SEM/AVS 分析

平衡分配模型(equilibrium partitioning model, EqP Model) 係將生物可利用性和毒性作為評估標準的底泥品質之指標(Adams et al, 1992), 亦為一種可有效配合現有底泥評估之工具, 其用於確定化學品導致的毒性, 藉以評估底泥的污染程度。酸揮發性硫化物(acid volatile sulfide, AVS)是指能被 1 mol/L 鹽酸所提取之硫化物; 同時提取(simultaneously extracted metals, SEM)是指在用鹽酸提取 AVS 過程中同時提取的金屬, 主要包括: 游離硫化物(free sulfides)、無定型 FeS 以及其它二價金屬的硫化物。在厭氧底泥中, 硫酸鹽還原菌(sulfate reductive bacteria, SRB)引起的硫酸鹽還原作用會導致 AVS 的形成(Campana et al., 2012; De Jonge et al., 2011), 而 SO_4^{2-} 的擴散及底泥的氧化還原作用都可能影響 AVS 的濃度。底泥中的 AVS 分佈是非常複雜的, 隨著底泥深度的不同 AVS 值隨之改變, 其具有季節及空間性變化(Besseret et al., 1996), 在其它文獻中也確認 AVS 有此特性(Oehm et al., 1997)。亦有研究利用 SEM 與 AVS 間的關係, 發展出許多模式($\Sigma\text{SEM-AVS}$ 、 $\Sigma\text{SEM/AVS}$)來預測底泥中重金屬潛在的生物可利用性(Lee et al., 2000), 然而有文獻指出, 即使 $\text{SEM} < \text{AVS}$ 重金屬仍會累積於底棲生物體內, 其原因為底棲生物經攝食將污染物攝入體內或生物間的行為差異(De et al., 2010)所導致。故本研究將沿用去年度計畫建立之方法一併探討不同評估方法對生態毒性與風險之相關性。

一般分析 SEM/AVS 之方法繁複(Allen, H. E et al., 1993), 因此本研究參考 Leonard 等學者於 1996 年提出之方法進行試驗, 此方法將一般分析 SEM/AVS 之繁複過程進行改進, 使用相對簡單的系統進行試驗(Leonard., 1996)。在厭氧條件下, 秤取 2 g 濕底泥加入 50 mL 1M HCl 及 40 mL 吸收液於消化瓶中, 攪拌 1 小時, 取出吸收液, 以滴定法測量硫化物濃度; 取出 50 mL 萃取液, 以 0.45 μm 濾紙過濾, 待測定金屬濃度。

本研究參考 Li 等學者於 2014 年發表提及之指標範圍, $\Sigma\text{SEM/AVS} > 9$ 、 $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 2 \mu\text{mol/g}$ 及 $\Sigma\text{SEM-AVS}/\text{foc} > 130 \mu\text{mol/g}$ 作為重金屬造成底泥生態風險的閾值(Li, 2014)。

4.4.5 DGT 試驗

本研究主軸 DGT 試驗方法建立與應用中之所需的 DGT 裝置購於南京智感環境科技有限公司(Easysensor Ltd), 如圖 4-5 所示。放置 DGT 之前, 將其浸入到不含金屬離子的 0.1% NaCl 中通入氮氣至少 24 h 去除游離氧。將

DGT 插入底泥中，24 h 後取出裝置，並記錄放置時間和溫度。打開 DGT 裝置，將 Chelex 凝膠放入到 1.5 ml 離心管中，加入濃度 1M 的 HNO_3 提取 24 h。加入超純水稀釋，最後以 ICP-OES 進行濾液重金屬測定，分析浸提液中 Cd，Cr，Cu，Ni，Pb 和 Zn 之濃度，並轉換成 Chelex 凝膠中金屬離子截存量 (M)。根據 Zhanget al.(2002)之方法，計算底泥重金屬的釋放通量 (F) 和生物可利用性濃度 (C_{DGT})

$$F = \frac{M}{t \times A} \quad (\text{式 4.4})$$

$$C_{\text{DGT}} = \frac{F \Delta g}{D} \quad (\text{式 4.5})$$

其中，A 為 DGT 採樣器的擴散面積；t 為 DGT 在底泥中的放置時間(s)； Δg 為擴散層厚度；D 為各種金屬在不同溫度下的擴散係數(如表 4-1)。

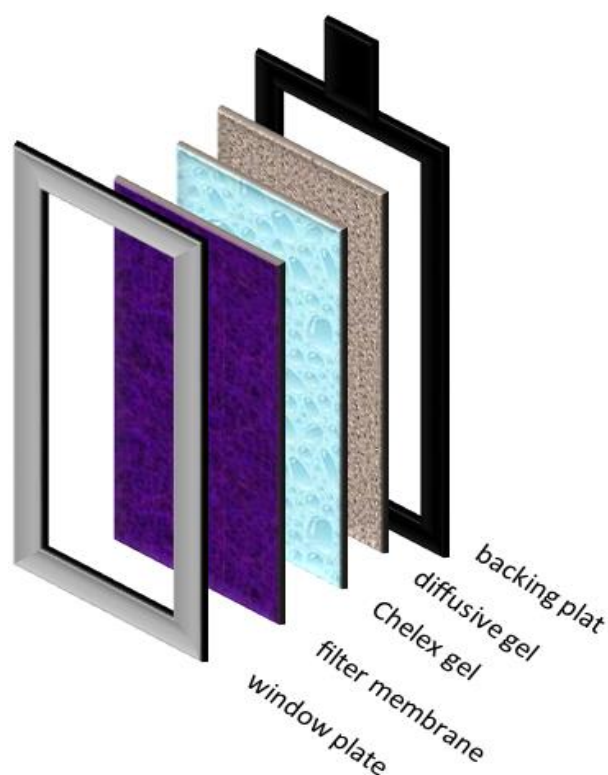


圖 4-5 DGT 裝置示意圖

4.5 實驗室之品保品管

4.5.1 檢量線(Calibration curve)製備

在進行銅、鋅、鎳、鉛、鎘、鉻、鐵及錳金屬濃度分析前，需配置不同濃度之標準品，製備檢量線，檢量線可作為同批次樣品定量之依據。本研究所配

製之檢量線 R^2 值皆 >0.995 以上，具良好之線性關係。

4.5.2 添加回收率(Recovery)

於參考底泥中添加已知濃度之標準品，依底泥前處理之步驟進行處理，以 ICP-OES 進行重金屬濃度測定，計算其回收率(式 4-5)，其值介於 70%~130% 為可接受範圍。

$$\text{回收率} = \frac{\text{檢測濃度}}{\text{實際添加濃度}} \times 100\% \quad (4-5)$$

4.5.3 毒性試驗品保/品管管制圖

為瞭解生物毒性試驗方法之穩定性，須先以參考毒物(Reference Toxicant) 進行毒性之品保品管試驗，證明受試物種具有穩定且良好之靈敏度，本研究選用氯化鈉(NaCl)進行試驗。首先秤取 10g NaCl 溶於 1 L 試劑水中，在依序稀釋為 5 %、2.5 %、1.25 %、0.625 %及空白組(blank)。每個濃度進行二重複試驗，並計算出半致死濃度(Lethal concentration 50%； LC_{50})，依上述步驟進行 10 次試驗，再計算出管制上下限，以提供未來試驗樣品檢測品質依據(底泥生物慢毒性檢測技術之建立與應用，2012)。

表4-1 市售DGT於不同溫度水體中之金屬離子的擴散係數D(10^{-6} cm²/sec)

°C	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	6.58	2.22	2.84	2.77	2.36	2.91	2.85	2.73	2.69	3.75	2.84
2	6.83	2.30	2.95	2.88	2.45	3.02	2.96	2.83	2.80	3.89	2.94
3	7.09	2.39	3.06	2.99	2.54	3.13	3.07	2.94	2.90	4.04	3.05
4	7.35	2.48	3.18	3.10	2.63	3.25	3.18	3.05	3.01	4.19	3.17
5	7.62	2.57	3.29	3.21	2.73	3.36	3.30	3.16	3.12	4.34	3.28
6	7.89	2.66	3.41	3.32	2.82	3.48	3.42	3.27	3.23	4.49	3.40
7	8.17	2.75	3.53	3.44	2.92	3.61	3.54	3.39	3.34	4.65	3.52
8	8.45	2.85	3.65	3.56	3.02	3.73	3.66	3.50	3.46	4.81	3.64
9	8.74	2.94	3.78	3.68	3.13	3.86	3.79	3.62	3.58	4.98	3.77
10	9.04	3.04	3.90	3.80	3.23	3.99	3.91	3.74	3.70	5.14	3.89
11	9.34	3.14	4.03	3.93	3.34	4.12	4.04	3.87	3.82	5.31	4.02
12	9.64	3.25	4.16	4.06	3.45	4.26	4.18	4.00	3.94	5.49	4.15
13	9.95	3.35	4.30	4.19	3.56	4.39	4.31	4.12	4.07	5.67	4.29
14	10.30	3.46	4.43	4.32	3.67	4.53	4.45	4.26	4.20	5.85	4.42
15	10.60	3.57	4.57	4.46	3.79	4.68	4.59	4.39	4.33	6.03	4.56
16	10.90	3.68	4.72	4.60	3.91	4.82	4.73	4.52	4.47	6.21	4.70
17	11.30	3.79	4.86	4.74	4.03	4.97	4.87	4.66	4.60	6.40	4.85
18	11.60	3.90	5.01	4.88	4.15	5.12	5.02	4.80	4.74	6.60	4.99
19	11.90	4.02	5.15	5.02	4.27	5.27	5.17	4.95	4.88	6.79	5.14
20	12.30	4.14	5.30	5.17	4.39	5.42	5.32	5.09	5.02	6.99	5.29
21	12.60	4.26	5.46	5.32	4.52	5.58	5.47	5.24	5.17	7.19	5.44
22	13.00	4.38	5.61	5.47	4.65	5.74	5.63	5.39	5.32	7.40	5.60
23	13.40	4.50	5.77	5.63	4.78	5.90	5.79	5.54	5.47	7.61	5.76
24	13.70	4.62	5.93	5.78	4.91	6.06	5.95	5.69	5.62	7.82	5.92
25	14.10	4.75	6.09	5.94	5.05	6.23	6.11	5.85	5.77	8.03	6.08
26	14.50	4.88	6.26	6.10	5.19	6.40	6.28	6.01	5.93	8.25	6.24
27	14.90	5.01	6.43	6.27	5.32	6.57	6.45	6.17	6.09	8.47	6.41
28	15.30	5.14	6.60	6.43	5.47	6.74	6.62	6.33	6.25	8.69	6.58
29	15.70	5.28	6.77	6.60	5.61	6.92	6.79	6.50	6.41	8.92	6.75
30	16.10	5.41	6.94	6.77	5.75	7.10	6.96	6.66	6.58	9.15	6.92
31	16.50	5.55	7.12	6.94	5.90	7.28	7.14	6.83	6.74	9.39	7.10
32	16.90	5.69	7.30	7.12	6.05	7.46	7.32	7.00	6.91	9.62	7.28
33	17.30	5.83	7.48	7.29	6.20	7.65	7.50	7.18	7.09	9.86	7.46
34	17.80	5.98	7.67	7.47	6.35	7.84	7.69	7.36	7.26	10.10	7.64
35	18.20	6.12	7.85	7.66	6.51	8.03	7.87	7.53	7.44	10.35	7.83

資料來源: DGT Research Ltd.

4.6 數據結果整理

本研究所測得之數值將利用 Excel 彙整、畫圖，並利用試驗所得數據，並使用 SPSS 22 (Statistical Product and Service Solutions) 統計軟體作為分析工具，針對生物暴露於樣品之存活率與污染物濃度(包含全量分析、稀釋酸萃取、序列萃取及 DGT 技術測定濃度)進行相關性分析，以了解各生物毒性與各因子間之相關性及探討生物可利用性之關係。本研究亦搭配以下污染指標進行底泥污染物的特性及毒性判定。

4.6.1 底泥品質評估

為評估水生生物及環境是否受到底泥中污染物影響，各國已有依據不同毒性特性訂定出底泥之品質指標，用來規範污染物濃度之生物效應。底泥品質指標(Sediment Quality Guidelines, SQG)為有效評估海洋、河口及淡水底泥品質之工具。目前常使用之 SQGs 包含低效應範圍(Effect Range Low, ERL)、中效應範圍(Effect Range Median, ERM)、濃度恕限值(threshold effect level, TEL) 及可能影響濃度值(probable effects level, PEL)。而濃度恕限值(threshold effect level, TEL)指對生物產生有害效應<10%，而可能影響濃度值(probable effects level, PEL)指對生物產生效應>75%，被當作評估底泥品質之生態風險指標值。依照污染物濃度可分為三種等級：污染物濃度小於 TEL 顯示對生態產生不利影響較低；污染物濃度大於 TEL 而小於 PEL 顯示偶爾對生態產生不利影響；污染物濃度大於 PEL 顯示經常對生態產生不利影響。

底泥中存在之污染物往往複雜及多樣，TEL 及 PEL 僅能評估單一污染物所造成之風險，因此 MacDonald 等學者於 2000 年發表了能夠評估多種污染物之共識法底泥品質基準(Consensus-based sediment quality guidelines, SQGs)，從現有的底泥品質基準值中定出兩種共識標準，分別為效應恕限濃度(threshold effect concentration, TEC)及可能效應濃度(probable effect concentration, PEC)，TEC 表示低於該閾值時，不利生物效應發生的可能性較小；PEC 表示高於該閾值時，不利生物效應發生的可能性較大，此方法能真實的反應出污染物的生物效應(Juracek, 2008)。底泥品質規範中各化合物質的影響濃度恕限值如表 4-2 所示。

另外，行政院環境保護署於 2012 年考量管理水體底泥之首要工作即為訂定底泥品質指標之判別基準(表 4-3)。底泥品質指標值之上、下限值主要係以人體健康及生態安全上之意義作為考量，參考國外長期研究調查結果，經統計後取可能對敏感底棲小型生物造成最大影響機率 50%及 25%的濃度分別訂出上、

下限值。而針對戴奧辛等高累積性污染物則由魚體對底泥累積關係推估人體食用致癌風險之基準值，分別以萬分之一及十萬分之一訂出上、下限值。(底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法，2012)。

在底泥品質評估部分，本研究選用共識法底泥品質基準(consensus-based criteria)與台灣底泥品質管制指標進行底泥不同污染程度探討。

表4-2 底泥品質不同規範中各重金屬的影響濃度恕限值

Metals (mg/kg DW)	Threshold Effect Concentrations			
	TEL	PEL	Consensus-Based TEC	Consensus-Based PEC
Cadmium	0.6	3.53	0.99	4.98
Chromium	37.3	90	43.3	111
Copper	35.7	197	31.6	149
Lead	35	91.3	35.8	128
Nickel	18	36	22.7	48.6
Zinc	123	315	121	459

TEL=Threshold effect level；dry weight (Burton，2002)

PEL= Probable effect level；dry weight (Burton，2002)

資料來源：MacDonald et al., 2000

表4-3重金屬底泥品質指標濃度值

底泥品質指標項目	上限值(mg/kg)	下限值(mg/kg)
銅(Cu)	157	50
鉛(Pb)	161	48
鎳(Ni)	80	24
鎘(Cd)	2.49	0.65
鋅(Zn)	384	140
砷(As)	33.0	11.0
鉻(Cr)	233	76

資料來源：行政院環境保護署

4.6.2 潛在生態風險指數法 (Potential Ecological Risk Index)

瑞典著名地球化學家 Hakanson (1980) 提出的潛在生態風險指數法 (The Potential Ecological Risk Index, RI)。該方法結合化學、生物毒理學、生態學等方面的內容，係利用底泥中重金屬相對於工業化以前底泥之最高背景值的蓄積程度及相對應重金屬的生態毒性係數進行加權求和得到生態風險指數，以定量的方法劃分出重金屬潛在風險程度。其為目前最為常用的評估重金屬污染程度的方法之一，該方法的重點之一是確認重金屬的毒性係數。

該方法係先根據污染因素(Contamination Factor) 進行單一重金屬污染係數的確認 (The factor of concentration)，簡稱 C_f^i 值 (公式 4-4)

$$C_f^i = \frac{C_D^i}{C_R^i} \quad (4-4)$$

C_f^i 為某一金屬之污染係數； C_D^i 為表層底泥重金屬濃度之實測值； C_R^i 為計算所需之參照值，Hakanson 提出以現代工業化前底泥中重金屬的最高背景值作為參照值，但也有學者在評估中以國家土壤環境標準值作為參比值。本研究採用 Martin and Meybeck (1979) 提出之世界主要河流元素質量平衡之背景值；而重金屬毒性係數參照 Hakanson et al., (2008)，如表 4-4 所示。

表4-4 重金屬的參照值和毒性係數

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Pre-industrial background values						
Background ^a (mg/kg), C_R^i	0.2	97	32	49	20	129
Toxic Response Factor ^b , T_r^i	30	2	5	5	5	1

^a Martin, J. M., & Meybeck, M., 1979. ^b Hakanson, L., 1980.

底泥金屬污染程度 (The degree of contamination)，簡稱 C_d ，係為多種重金屬污染係數之總和，污染等級判定如表 4-5 所示。此值被用來評估重金屬之毒性等級及水體對重金屬污染的敏感程度，如公式 4-5

$$C_d = \sum C_r^i \quad (4-5)$$

表4-5 重金屬污染程度分級

風險程度分級	C_f^i	C_d
Low degree of contamination	<1	$C_d < 6$
Moderate degree of contamination	$1 < C_f^i < 3$	$6 \leq C_d < 12$
Considerable degree of contamination	$3 < C_f^i < 6$	$12 \leq C_d < 24$
Very high degree of contamination	$C_f^i > 6$	$C_d \geq 24$

單一金屬潛在生態風險係數(The potential ecological risk factor)，簡稱 E_r^i 值，計算公式為

$$E_r^i = T_r^i C_r^i \quad (4-6)$$

多種金屬的潛在生態風險指數(The potential ecological risk index)，簡稱 RI，計算公式為

$$RI = \sum_{r=1}^n E_r^i \quad (4-7)$$

將上述歸納統整後可表示為

$$RI = \sum_{r=1}^n E_r^i = \sum_{r=1}^n T_r^i C_r^i = \sum_{r=1}^n T_r^i C_D^i / C_R^i \quad (4-8)$$

其生態風險程度分級如表 4-6 所示。

表4-6重金屬生態風險程度分級

風險程度分級	生態風險係數 E_r^i	生態風險指數 RI
Low degree of contamination	$E_r^i < 40$	<150
Moderate degree of contamination	$40 \leq E_r^i \leq 80$	$150 \sim 300$
Considerable degree of contamination	$80 \leq E_r^i \leq 160$	$300 \sim 600$
High degree of contamination	$160 \leq E_r^i \leq 320$	≥ 600
Very high degree of contamination	$4E_r^i \geq 320$	---

4.6.3 污染指標判定

美國環保署在評估 Eco-RBCA 利用生態毒性測試做為生態風險啟動值，定義土壤、水、底泥、食物間生態物種之毒性參考劑量最保守數值作為標準，確

認野生動物對於關切污染物質未觀察到不良效應劑量 (No observed adverse effect levels; NOAELs) 與最低可見不良效應劑量 (Lowest observed adverse effect levels; LOAELs) 外，並以存活率判定底泥毒性等級的分類方法包括第一層次 (Tier 1)：很可能對水體生物或人體健有害 (probable)；第二層次 (Tier 2) 為可能對水體生物或人體健有害 (possible)；第三層次 (Tier 3) 則為沒有顯示危害等級。

以存活率判斷底泥毒性等級的分類方法為：

Tier 1：單一試驗生物調整後存活率小於 75%，或 2 種試驗生物調整後存活率介於 75% 至 90% 之間；

Tier 2：單一試驗生物調整後存活率界於 75% 至 90% 之間；

Tier 3：所有試驗生物調整後存活率均大於或等於 90%。

Rhode Island 的環境研究工作實驗室對淡水和海水底泥中的片腳類 (甲殼類) 進行毒性分析，研究結果顯示 SEM / AVS 比值 <1.0 是具有低 (2.3%) 毒性，基於此評估標準之平均死亡率為 24%；當 SEM-AVS >5 時，80%~90% 的底泥表現出毒性，基於此評估標準之平均死亡率為 44~62% (Berry et al., 1996)。因此，EPA 選擇 SEM-AVS=5 做為 Tier 1 與 Tier 2 的分界，此評估的目的為當 SEM-AVS <5 時，樣品被定義屬 Tier 1，其存在的重金屬對水生生物和人類很可能造成不良影響；如果 $0 < \text{SEM-AVS} < 5$ 時，底泥樣品被歸類 Tier 2，其存在的金屬可能造成不良影響；如果 SEM-AVS <0 或者 AVS 對應的六種金屬濃度未被檢出，底泥樣品則被歸類為 Tier 3，其存在之金屬無顯示對生物產生不良影響。

根據 UPEPA 提出之 SEM/AVS 之等級劃分，

選擇以 $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] = 5$ (Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 及 $\frac{1}{2}$ Ag) 做為分界指標

以 SEM/AVS 判斷底泥毒性等級的分類方法為：

Tier 1： $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] > 5$

Tier 2： $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] = 0-5$

Tier 3： $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] < 0$

近年來，亦有學者將有機碳也考慮在內，對判斷底泥重金屬毒性方面做了必要的補充。Di Toro et al. (2005) 提出 $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] / \text{foc} < 150 \mu \text{mol/g (OC)}$ 時，則重金屬不會對熵棲生物產生急性或慢性毒性，而當 $[\text{SEM}] - [\text{AVS}] / \text{foc} < 3400 \mu$

mol/g (OC)時，則會對生物產生急性毒性。而且當[SEM]-[AVS] <2 時，底泥重金屬對底棲生物無生物有效性，反之亦然。Burton 等在研究中發現，[SEM]/[AVS]在 2.34~8.32 之間時，可能對大型無脊椎動物產生傷害，[SEM]/[AVS]>9 時，則會對底棲生物產生毒性。

在 SEM 及 AVS 計算評估上，本研究參考 Li 等學者於 2014 年發表提及之指標範圍， $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 9$ 、 $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS} > 2\mu\text{mol/g}$ 及 $\Sigma\text{SEM}-\text{AVS}/\text{foc} > 130\mu\text{mol/g}$ 作為重金屬造成底泥生態風險的閾值(Li, 2014)。

4.6.4 風險評估準則

風險評估準則(Risk assessment code, RAC)是基於底泥中重金屬的不同存在形態對其有不同的結合力而提出的，該準則係將碳酸鹽結合態和離子可交換態視為重金屬之有效性部分，透過計算這兩部分占重金屬總量的比例評估底泥中重金屬之有效性，即生物可利用性，進而對其環境風險進行危害等級評估。重金屬的有效性越高，其對環境構成之風險越大，反之亦然。為了對環境風險進行定量評估，RAC 將重金屬中碳酸鹽結合態和離子可交換態所占百分比分為 5 個等級，其分類如表 4-7。

表4-7風險評估準則之等級標準

風險等級	重金屬中碳酸鹽結合態和離子可交換態所占百分比 (%)
無風險	<1
低風險	1~10
中等風險	11~30
高風險	31~50
非常高風險	>50

4.7 研究進度及預期完成之工作項目

本計畫研究原定進度及預期完成之工作甘特圖如圖 4-6 所示。

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	備 註
確定河川底泥樣站樣品採集												
資料收集與彙整												
底泥 DGT 技術建立與確效												
枯水期樣品採集及樣品分析												
期中報告												*
豐水期樣品採集及樣品分析												
彙整底泥生物毒性結果及報告撰寫												
期末報告												
結案												*
工作進度估計百分比 (累積數)	5%	7%	15%	29%	41%	52%	57%	64%	77%	85%	94%	
預定查核點	期中		● 底泥 DGT 技術建立與確效 ● 應用 DGT 技術完成枯水期樣品基本特性分析、金屬濃度(全量、稀釋酸、序列萃取及 SEM/AVS) ● 完成枯水期樣品全底泥與孔隙水生物毒性試驗									
	期末		● 應用 DGT 技術完成豐水期樣品基本特性分析、金屬濃度(全量、稀釋酸、序列萃取及 SEM/AVS) ● 完成豐水期樣品全底泥與孔隙水生物毒性試驗 ● 完成物化特性、重金屬濃度與生物毒性試驗間相關性探討									

圖 4-6 研究進度及預期完成之工作項目 (甘特圖)

五、結果與討論

5.1 底泥基本特性

本研究底泥採集自牛稠溪(N1~N5)及武洛溪(W1~W5) 共 10 個樣站進行底泥物化性質分析。包括氧化還原電位(ORP)、總有機碳(TOC)、pH 值及土壤質地之探討，各樣站之基本物化性質如表 5-1 所示。

本研究樣站之 pH 值介於 7.38~8.01，研究指出底泥中 pH 值下降，金屬吸附能力及生物活性降低，金屬的流動性增加 (李仁英等，2011)。底泥中有機質的降解及 AVS 的氧化，使底泥中的 pH 值由中性降為酸性，導致累積於底泥中的金屬釋放到上覆水(K. Uta et al., 2006)。底泥 pH 亦會影響碳酸鹽結合態易受 pH 值變化的影響，在酸性條件下會向可交換態轉化；鐵錳氧化物結合態和有機結合態比較穩定，但在一定氧化還原電位和 pH 值條件下也會緩慢地向可交換態轉化，故 pH 會改變金屬型態，亦即影響底泥金屬之生物可利用性。

ORP 是用來表示氧化還原能力的測量指標。本研究 10 樣站均為還原態，而底泥環境呈還原態即表示可能有大量之 NH_3 、 H_2S 、 NO_2 等還原態物質產生。研究亦指出，還原態無機物會影響生物活動力(Avnimelech and Ritvo,2003)。一般而言，沉積物有機質含量越高，含還原細菌之數量愈大，其底泥之氧化還原電位愈低，還原性愈強，而本研究兩溪流亦符合此趨勢。

本研究測站底泥之總有機碳介於 0.38%~4.27%，其中以樣站 N2 最低，樣站 W4 最高，TOC 與微量金屬間研究指出有機碳含量與金屬濃度呈顯著相關(Wong et al.,2007; Shen et al.,2007)，因此推測總有機碳越高所能吸附之金屬濃度也越高，此結果亦與 W4 樣站所測得較高金屬濃度分析結果相符。

TOC 和細粒沉積物是河流微量金屬之重要載體，嚴重影響表層底泥中微量金屬的空間分佈(Hung and Hsu, 2004)。本研究透過粒徑分析可得知牛稠溪以砂粒為主，而武洛溪則以粉粒比例較高(圖 5-1)，初步推測武洛溪因質地關係有較易累積金屬之趨勢。

5.2 利用不同底泥品質指標評估底泥污染

本研究分析 10 個樣站乾季及濕季之底泥平均重金屬濃度(如表 5-2)，並以三種指標進行探討(台灣底泥品質指標上下限值、TEL/PEL、CBSQGs)，以探討底泥污染程度。

表5-1底泥樣品物化性質

Sampling sites	ORP	TOC	pH
----------------	-----	-----	----

	(mv)	(%)	
N1	-203	0.95	7.38
N2	-207	0.38	7.71
N3	-242	0.80	7.64
N4	-207	1.88	8.01
N5	-260	1.74	7.95
W1	-224	3.25	7.67
W2	-177	0.50	7.61
W3	-235	1.75	7.83
W4	-191	3.57	7.79
W5	-230	3.76	7.80

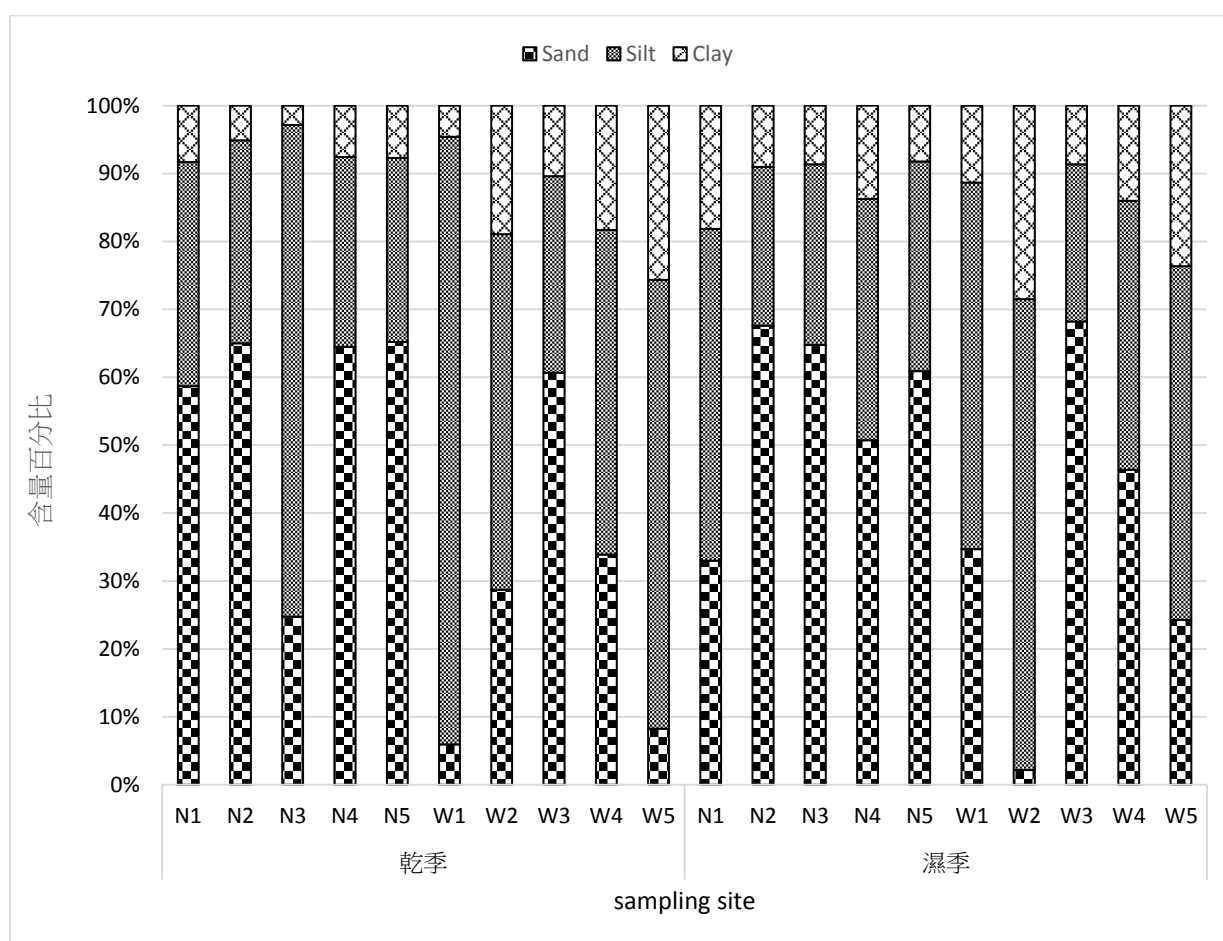


圖 5-1 底泥樣品質地分析

表5-2 底泥樣品重金屬濃度

	濃度 (mg/kg)
--	------------

	Cd	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
N1	0.30	63	65	28382	32	337	112	199
N2	0.08	61	19	30347	13	211	178	133
N3	0.20	65	55	33159	24	216	169	171
N4	0.43	57	44	32296	25	280	113	206
N5	0.26	60	33	33219	16	233	144	199
W1	0.24	62	108	31256	27	377	58	333
W2	0.13	66	30	43361	22	548	44	128
W3	0.24	66	83	17777	54	306	124	397
W4	0.46	65	260	39473	69	341	93	671
W5	0.21	63	93	35242	23	364	71	504

5.2.1 台灣底泥品質管制指標評估底泥污染

行政院環境保護署於 2012 年訂定底泥品質指標之判別基準，底泥品質指標值主要依人體健康及生態安全為考量，參考美國環保署及其它研究機構擬定過程，經統計後以 50%及 25%的濃度可能對小型之底棲生物造成影響分別訂出上、下限值。

各樣站金屬濃度與底泥品質指標之比較如圖 5-2 所示。金屬全量分析結果顯示，Cd 僅於豐水期檢出，其中 N4 及 W4 兩樣站檢出濃度高於台灣底泥品質管制下限值。Zn 檢出濃度顯示，牛稠溪除了豐水期樣站 N2 外，其他均高於下限值，武洛溪除了 W2 外，其餘樣站檢出濃度均高於下限值，且乾季有 80% 樣站高於上限值，顯示 Zn 對於兩溪流樣站多具有潛在風險。Ni 檢出結果顯示，牛稠溪樣站於雨季及枯水期分析濃度皆高於下限值，其中 N2、N3、N4 及 N5 檢出濃度均高於底泥品質管制上限值，顯示 Ni 於牛稠溪流域具有潛在生態風險；武洛溪於樣站 W1 僅枯水期低於底泥品質管制下限值，且 W3 高於底泥品質管制上限值，豐水期則均高於底泥品質管制下限值，顯示豐水期污染較枯水期嚴重，此結果與台灣學者於研究中提及因台灣為短期強降雨，因此大部分污染物產生於豐水期，且此情況於水體及底泥中更高達 70% 以上 (Yang, 2001) 相符。牛稠溪流域 5 個樣站目標檢測金屬均低於底泥品質管制下限值；武洛溪 W4 樣站於乾濕兩季均高於底泥品質管制上限值，顯示該樣站 Pb 污染嚴重。Cu 分析結果顯示牛稠溪僅於豐水期時，樣站 N1、N3 及 N4 高於下限值；武洛溪則僅 W2 於兩季分析結果皆低於下限值，其餘則高於底泥品質管制下限值，其中 W4 兩季均高於底泥品質管制上限，此結果亦顯示 Cu 對於樣站 W4 具潛在生態風險。

整體而言，武洛溪樣站高於底泥品質管制下限值之比例大於牛稠溪，其中以 W3 及 W4 高於下限值之比例最高，又以 W4 濃度高於上限值之比例最高。兩條溪流底泥金屬除了 Ni 在牛稠溪較高外，其它則以武洛溪的底泥濃度較高。

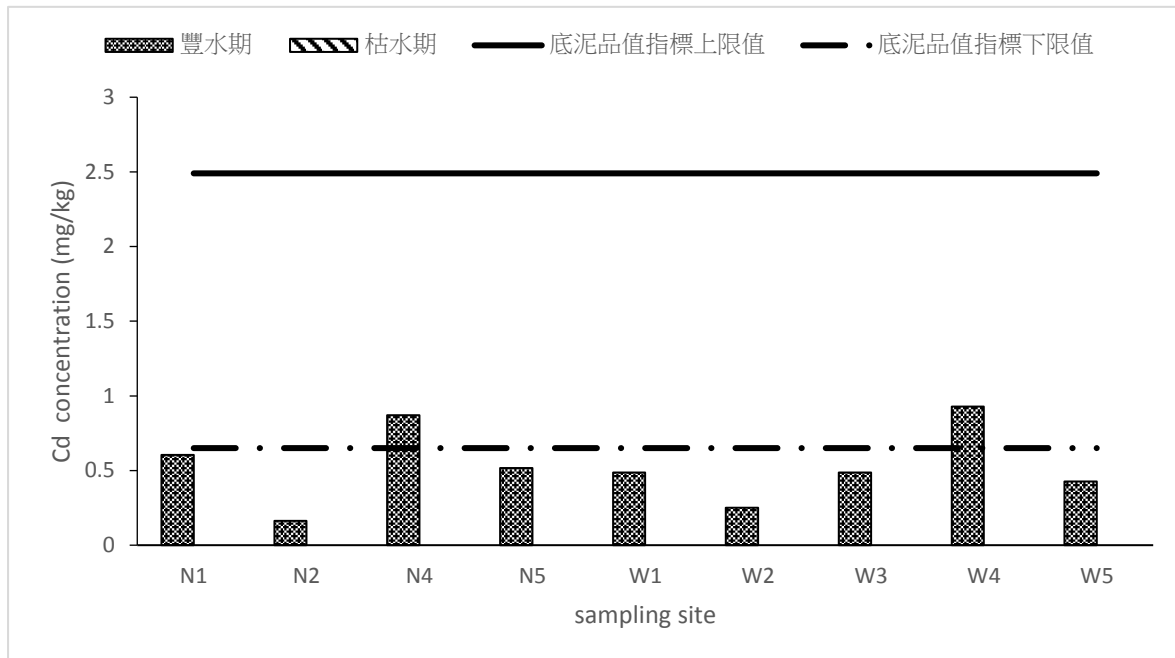


圖 5-2 環境樣品底泥重金屬濃度與底泥品質指標比較圖

*枯水期均未檢出 Cd

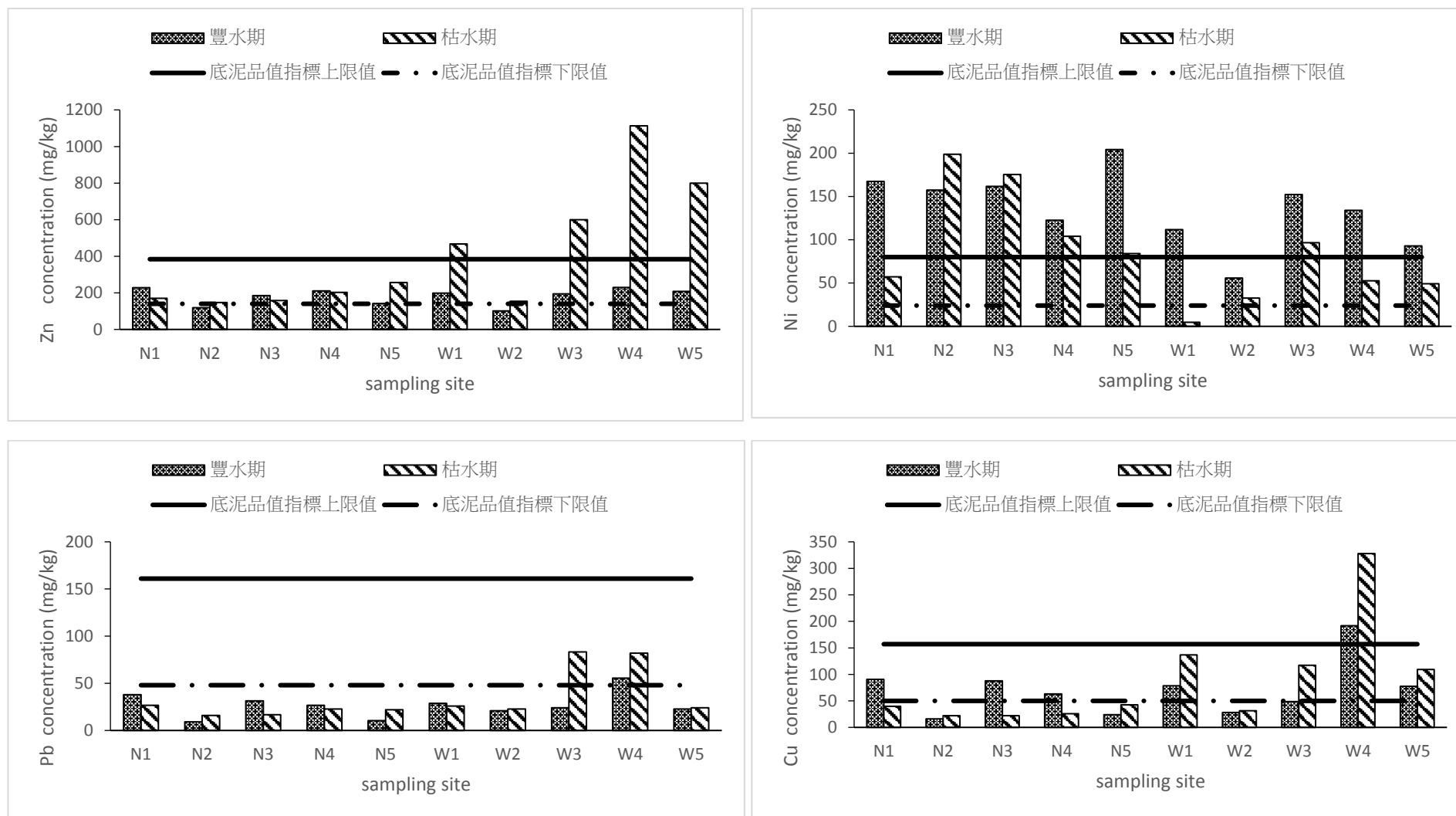


圖 5-2 環境樣品底泥重金屬濃度與底泥品質指標比較圖 (續)

5.2.2 影響濃度恕限值(TEL)/可能影響濃度值(PEL)

TEL 及 PEL 為歐美國家底泥品質的生態風險指標值，常用來評估污染物的生態風險效應。若污染物濃度 < TEL 則極少產生負面生態效應；若介於兩者間，則偶爾產生負面生態效應；若污染物濃度 > PEL 即經常產生負面生態效應，其指標值如表 5-3 所示。

本研究各樣站底泥金屬濃度與影響濃度恕限值及可能影響濃度指標值如圖 5-3 所示。本研究測站底泥產生負面生態效應百分比計算方式為：極少(經常)產生負面生態效應之樣站數/該溪流樣站(5)*100%。枯水期 Cd 濃度均為極少產生負面生態效應，而豐水期分析結果顯示 N4 及 W4 風險提高至偶爾產生負面生態效應等級；牛稠溪之 Zn 濃度乾豐水期均為偶爾產生負面生態效應；Ni 濃度於乾濕兩季亦均為經常產生負面生態效應；Pb 僅於溼季 N1 樣站經常產生負面生態效應，其餘四樣站則均為極少產生負面生態效應，枯水期 Cu 偶爾產生負面生態效應為 40%，極少產生負面生態效應為 60%；豐水期 Cu 偶爾產生負面生態效應為 60%，極少產生負面生態效應為 40%。武洛溪溼季 Zn 濃度經常產生負面生態效應為 80%；枯水期 Zn 常產生負面生態效應為 80%；Ni 濃度於枯水期及豐水期經常產生負面生態效應分別為 60%及 80%；Cu 於枯水期及豐水期濃度經常產生負面生態效應分別為 20%及 40%；Pb 濃度於枯水期偶爾產生負面生態效應為 80%，豐水期 W4 由枯水期之偶爾產生負面生態效應及經常產生負面生態效應。所有樣站中以武洛溪 W4 之污染最為嚴重。綜合 10 個樣站乾豐水期結果顯示，本研究選定之 10 樣站並未有樣站金屬濃度均低於 PEL，顯示底泥中普遍累積之金屬濃度已對生態產生潛在負面之效應。

表5-3 TEL/PEL指標值

Metals (mg/kg DW)	TEL	PEL
Zn	123	315
Ni	18	36
Pb	35	91.3
Cu	35.7	197
Cd	0.6	3.53

資料來源：Burton, 2002

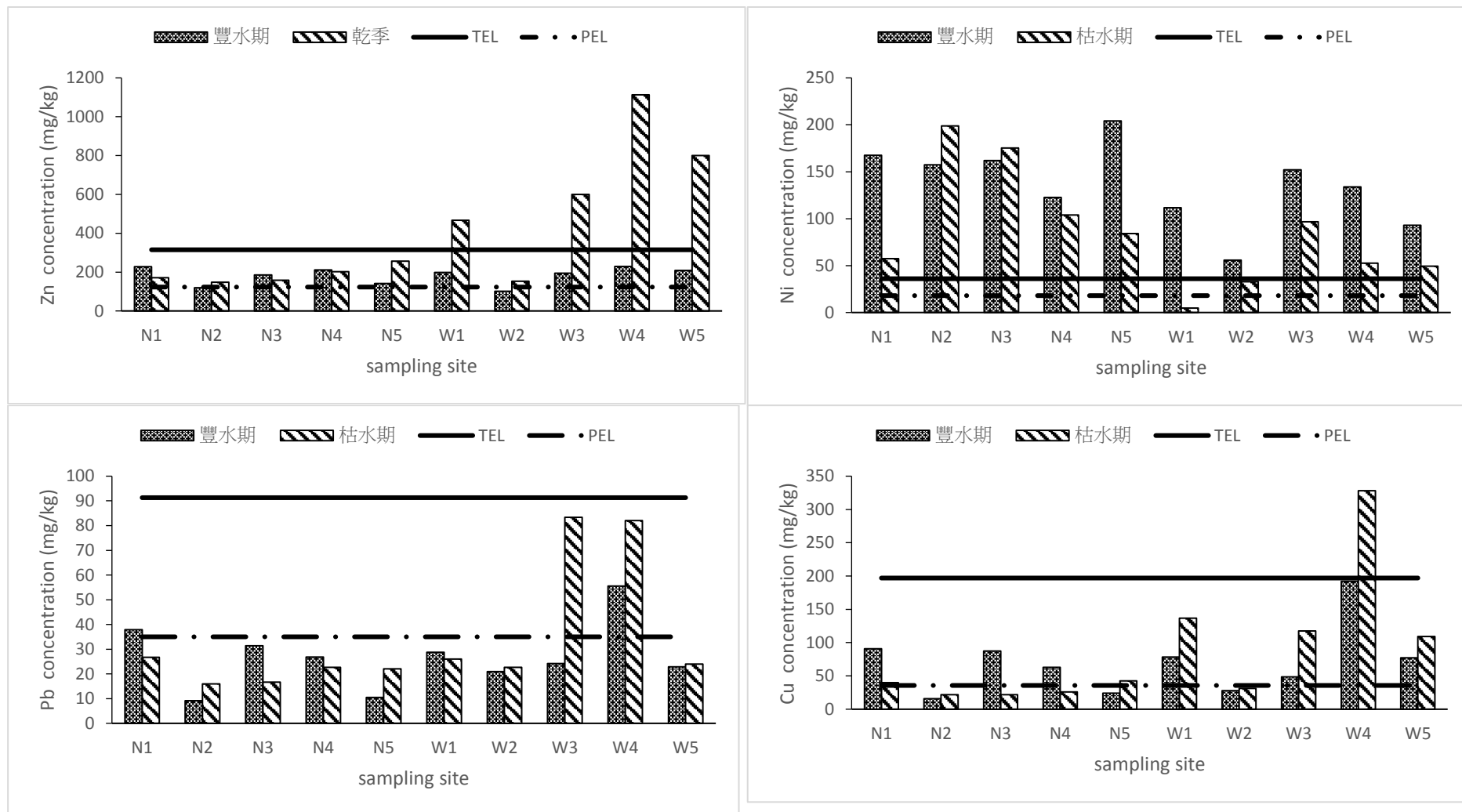


圖 5-3 環境樣品金屬濃度與影響濃度容忍限值及可能影響濃度值指標比較圖

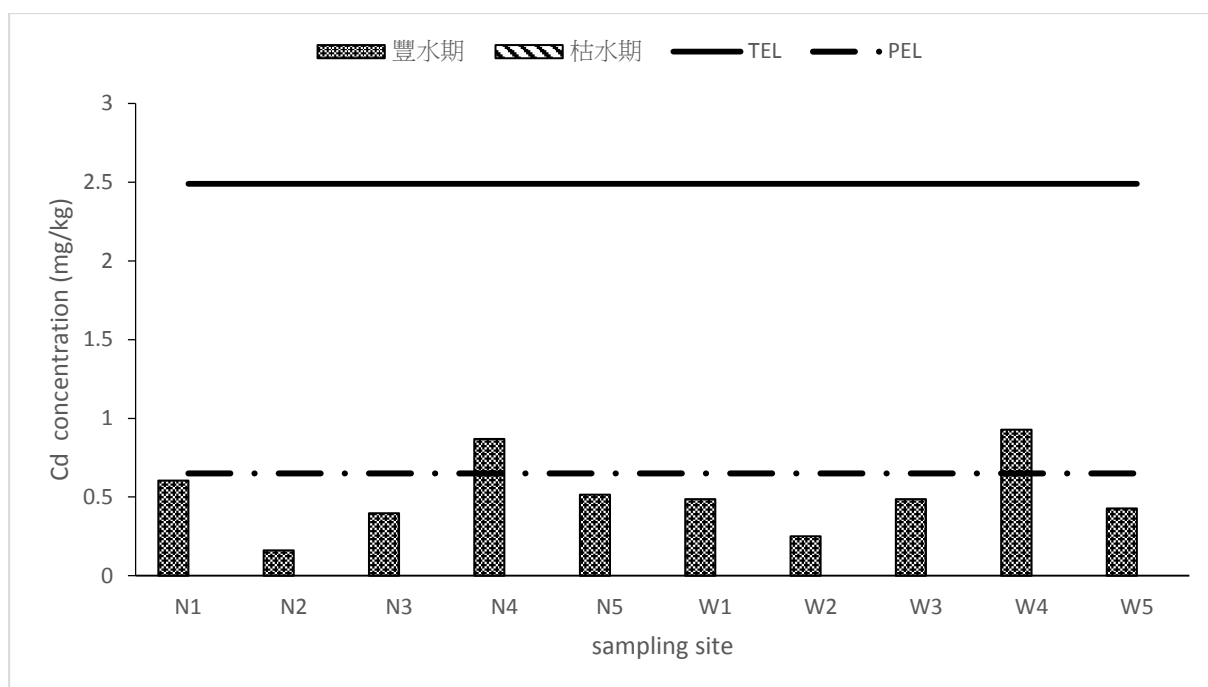


圖 5-3 環境樣品金屬濃度與影響濃度恕限值及可能影響濃度值指標比較圖(續)

*枯水期均未檢出 Cd

5.2.3 共識法底泥品質基準(Consensus-based sediment quality guidelines, CBSQGs)

歐美國家在評估底泥污染物綜合效應時也常依據共識法底泥品質基準(Consensus-based sediment quality guidelines, CBSQGs)作為評估標準，CBSQGs 可用來評估底泥污染物之潛在毒性或可能對底棲生物造成不利影響，其指標值如表 5-4 所示。

本研究採集之 10 個樣站底泥金屬濃度與 Consensus-Based TEC 值比較(圖 5-4 所示)，結果顯示枯水期所有樣站之鎘濃度均超過 Consensus-Based TEC 值，豐水期則有 N2 及 W2 低於 Consensus-Based TEC 值；豐水期所有樣站之 Ni 濃度均超過 Consensus-Based PEC 值，乾季僅 W1 及 W2 低於 Consensus-Based TEC，且其中 W3、W4 及 W5 樣站鎳濃度超過 Consensus-Based PEC，即可能對生物產生潛在之不利影響；80%之樣站 Ni 濃度超過 Consensus-Based TEC 值，其中牛稠溪樣站於乾溼兩季 Ni 鎳濃度均超過 Consensus-Based PEC 值；乾季及豐水期均為 20% 之樣站 Pb 濃度超過 Consensus-Based TEC 值；乾濕兩季 Cu 濃度超過 Consensus-Based TEC 值之比例分別為 60%及 70%，其中 W4 樣站於兩季均高於 Consensus-Based PEC。以 CBSQGs 判斷而言，乾濕兩季仍以 W4 超過上限值之比例做高。

綜合三種指標（台灣底泥品質指標上下限值、TEL/PEL、CBSQGs）進行探討，以判斷底泥污染程度之結果顯示，武洛溪高於底泥品質指標上限值之比例大於牛稠溪，其中又以武洛溪 W4 高於三種指標上限值之比例最高，顯示該採樣點污染較其他測站嚴重。

表5-4 Consensus-Based TEC/ PEC指標值

Metals (mg/kg DW)	Consensus- Based TEC	Consensus- Based PEC
Zn	121	459
Ni	22.7	48.6
Cu	31.6	149
Pb	35.8	128
Cd	0.99	4.98

資料來源：MacDonald et al., 2000

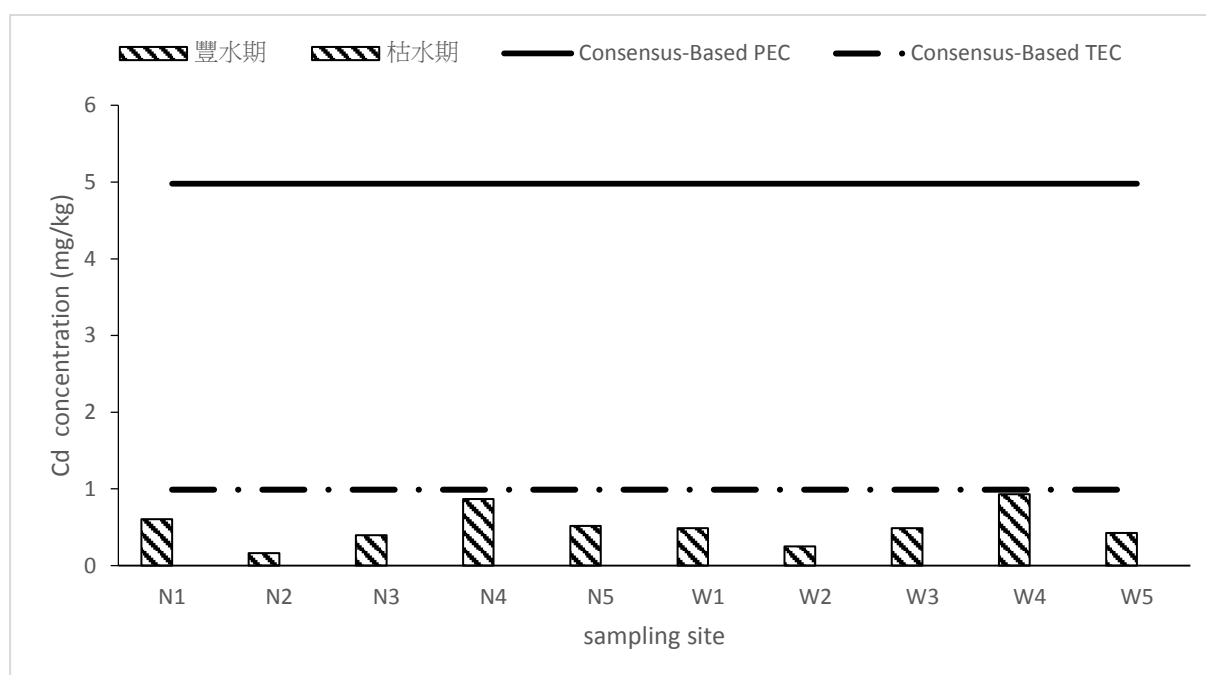


圖 5-4 環境樣品重金屬與共識法底泥品質基準指標比較圖

*枯水期均未檢出 Cd

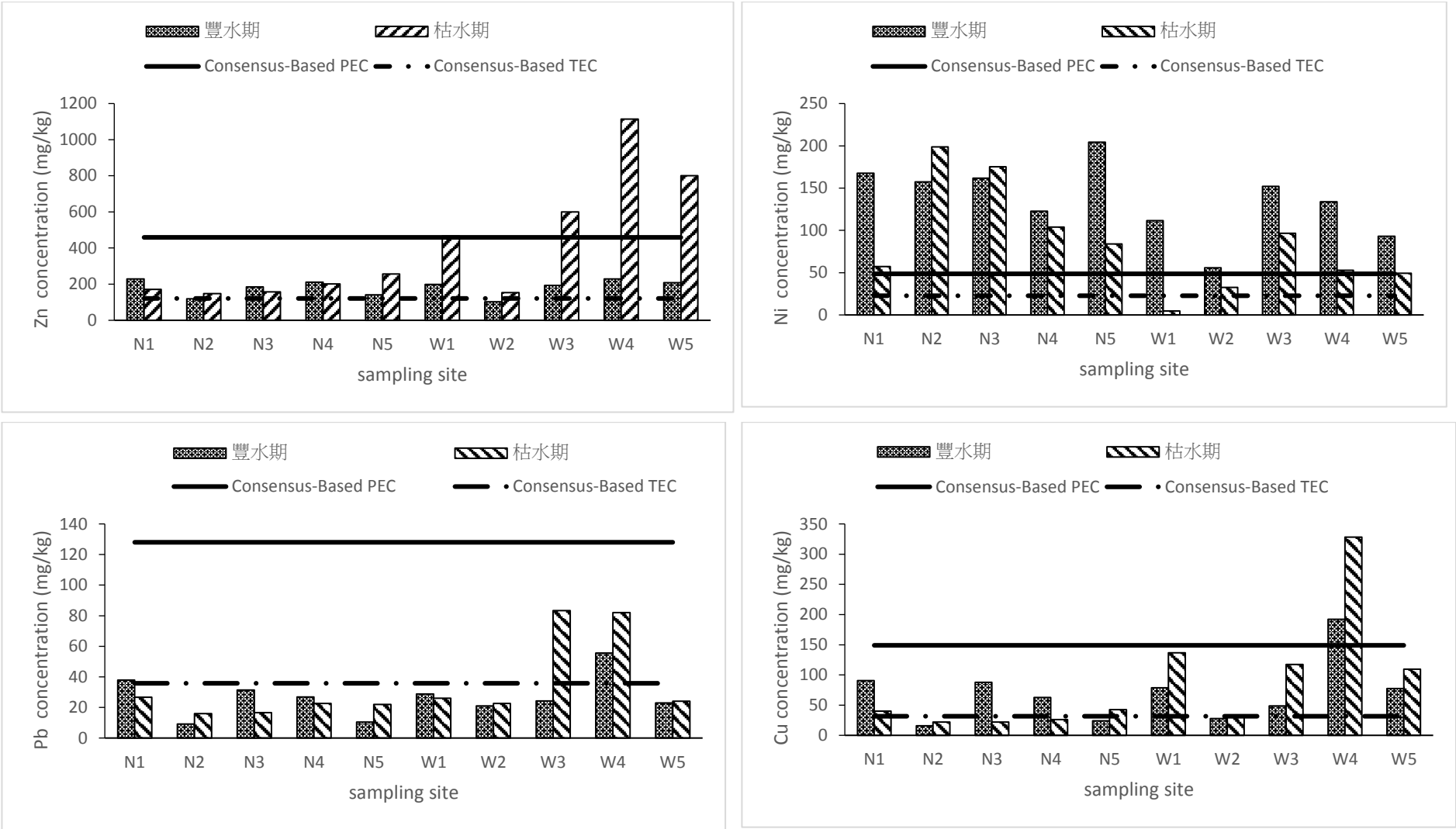


圖 5-4 環境樣品重金屬與共識法底泥品質基準指標比較圖

5.3 不同萃取模式之生物可利用性探討

5.3.1 SEM/AVS 評估模式

底泥中酸揮發性硫化物(AVS) 含量受到有機質、活性鐵、硫酸鹽等物質供給及氧化還原環境條件等多種因素的影響 (Van den Hoop et al.,1997; David et al, 2005)。牛稠溪枯水期表層底泥的 AVS 含量介於 0.1875~1.4375 $\mu\text{mol/g}$ ，平均值為 0.725 $\mu\text{mol/g}$ ；豐水期 AVS 含量介於 0.7500~2.3125 $\mu\text{mol/g}$ ；平均值為 1.375 $\mu\text{mol/g}$ 。武洛溪枯水期表層底泥的 AVS 含量介於 0.4375~1.6875 $\mu\text{mol/g}$ ，平均值為 1.1000 $\mu\text{mol/g}$ ；豐水期 AVS 含量介於 0.3750~1.0625 $\mu\text{mol/g}$ ；平均值為 0.9500 $\mu\text{mol/g}$ 。豐枯水期 AVS 變化與 TOC 具有正相關，牛稠溪枯水期 AVS 含量均低於豐水期之因素，亦有可能受陽光的影響比豐水期顯著，表層底泥之 AVS 易被氧化。此外，枯水期底泥表層溫度較高易使生成的 H_2S 逸散而進入大氣環境，均為可能導致枯水期 AVS 含量均低於豐水期之因素。

同時萃取金屬 SEM 為加入 HCl 從底泥中萃取釋出之金屬，不僅包括與硫化物形態存在之重金屬，還包括由於 pH 變化而易釋出之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態等的重金屬 (Berner, 1984; Van den Hoop et al.,1997; David et al., 2005)。分析結果顯示，牛稠溪枯水期 SEM 濃度介於 1.7447~3.8091 $\mu\text{mol/g}$ ，平均值為 3.0026 $\mu\text{mol/g}$ ；豐水期 SEM 濃度介於 0.9722~2.023 $\mu\text{mol/g}$ ，平均 1.548 $\mu\text{mol/g}$ 。武洛溪枯水期 SEM 濃度介於 1.1563~12.3628 $\mu\text{mol/g}$ ，平均值為 5.700 $\mu\text{mol/g}$ ；豐水期 SEM 濃度介於 1.2281 ~2.4167 $\mu\text{mol/g}$ ，平均 1.800 $\mu\text{mol/g}$ 。10 樣站豐枯水期除了 W5 是以 Cu 含量占 ΣSEM 最高外，其餘樣站均以 Zn 含量占 ΣSEM 比例最高，顯示 SEM_{Zn} 是控制 SEM 分布的主要污染物。

本研究根據不同學者提出之同時萃取金屬/酸揮發性硫化物(simultaneously extracted metals, SEM/ acid volatile sulfide, AVS；SEM/AVS)用 $\Sigma\text{SEM-AVS}$ 、 $\Sigma\text{SEM/AVS}$ 及 $\Sigma\text{SEM-AVS/foc}$ 等參數進行 10 個樣站生態風險，以利其探討危害程度(由高至低分別為 Tier 1、Tier 2 及 Tier 3)。

本研究參考 Li 等學者於 2014 年發表提及之指標範圍， $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 2 \mu\text{mol/g}$ 作為金屬造成底泥生態風險的閾值(如圖 5-5)。結果顯示，枯水期牛稠溪流域 N1 及 N5 測站之 $\Sigma\text{SEM-AVS}$ 介於 0-2 $\mu\text{mol/g}$ 之間，顯示對水生生物或人體健康不具潛在不良影響；而測站 N2、N3 及 N4 結果顯示可能對水生生物或人體健康造成不利影響，武洛河流域內有 40%之樣站危害性較高，另外 60%危害性為中度。豐水期 10 樣站之 $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS}$ 較枯水期均有明顯降低，僅 W1 樣站之 $\Sigma\text{SEM} - \text{AVS} > 2 \mu\text{mol/g}$ 。

根據 U.S. EPA 提出之 SEM/AVS 之等級劃分，選擇以 $[SEM]-[AVS]=5$ (Cd、Cu、Ni、Pb、Zn 及 $\frac{1}{2}$ Ag) 做為分界指標，以 SEM/AVS 判斷底泥毒性等級的分類方法為：Tier 1： $[SEM]-[AVS] > 5$ ；Tier 2： $[SEM]-[AVS] = 0 - 5$ ；Tier 3： $[SEM]-[AVS] < 0$ 。本研究探討之溪流並未檢測出重金屬銀，分類結果顯示枯水期僅測站 W1 及 W4 屬於 Tier 1 等級，其餘樣站均為 Tier 2；豐水期測站 N1 及 N3 屬於 Tier 3 等級，其餘樣站均為 Tier 2。

由 $\Sigma SEM/AVS$ (如圖 5-6) 評估方式顯示，枯水期 10 個樣站中有 20% 之樣站底泥金屬對生物具有毒性，其中牛稠河流域樣站 N1 及武洛溪 W4 樣站之底泥對生物具有毒性，為生態風險較明顯之測站；其餘各樣站在此判定條件下底泥重金屬含量皆未超過 $\Sigma SEM/AVS$ 之值。而豐水期所有樣站 $\Sigma SEM/AVS < 9$ ，產生生態風險機率低。

金屬會因底泥中不同 TOC 的濃度而有不同結合程度 (Mahony et al., 1996)，因此學者建議需將 TOC 加入 $\Sigma SEM-AVS$ 指標進行探討，且當總有機碳 (TOC) $> 0.2\%$ 時才適用，當 $\Sigma SEM-AVS/foc > 130 \mu\text{mol/g}$ 時，表示底泥金屬濃度會對水生生物造成毒性及潛在風險。在 $\Sigma SEM-AVS/foc$ 值探討方面；枯水期牛稠溪測站 N1、N3、N4 及武洛溪 W1 及 W4 樣站底泥之 $\Sigma SEM-AVS/foc > 130 \mu\text{mol/g}$ ，對水生生物具有潛在金屬毒性，但 N3 樣站之 TOC 因低於 0.2%，故 N3 並不適用此評估指標 (如圖 5-7)；豐水期僅牛稠溪 N2 及武洛溪 W3 測站之 $\Sigma SEM-AVS/foc > 130 \mu\text{mol/g}$ ，對水生生物具有潛在金屬毒性，經不同季節評估結果顯示，兩條溪流豐枯水期風險排序有所不同，得知當 TOC 加入評估後，原本以 $\Sigma SEM-AVS$ 和 $\Sigma SEM/AVS$ 兩種指標評估被歸為具風險之樣站 N1、W1 及 W4 測站，僅剩 W4 仍具風險，由此判斷 TOC 可能為影響 SEM/AVS 之重要因子。

此外，以 $\Sigma SEM/AVS > 9$ 、 $\Sigma SEM - AVS > 2 \mu\text{mol/g}$ 及 $\Sigma SEM-AVS/foc > 130 \mu\text{mol/g}$ 作為金屬造成底泥生態風險的閾值，當 TOC 加入評估更可顯示造成生物毒性判別 $\Sigma SEM-AVS$ 及 $\Sigma SEM/AVS$ 評估所得之結果變化。枯水期之武洛溪 W4 測站經三種指標評估後，其枯水期底泥金屬含量皆會對水生生物及人體健康造成不利影響，為本研究底泥金屬毒性最高之樣站；而豐枯水期底泥金屬影響程度最低樣站為 N5 及 W2，其三種指標均未超過閾值，即為影響最低之樣站。

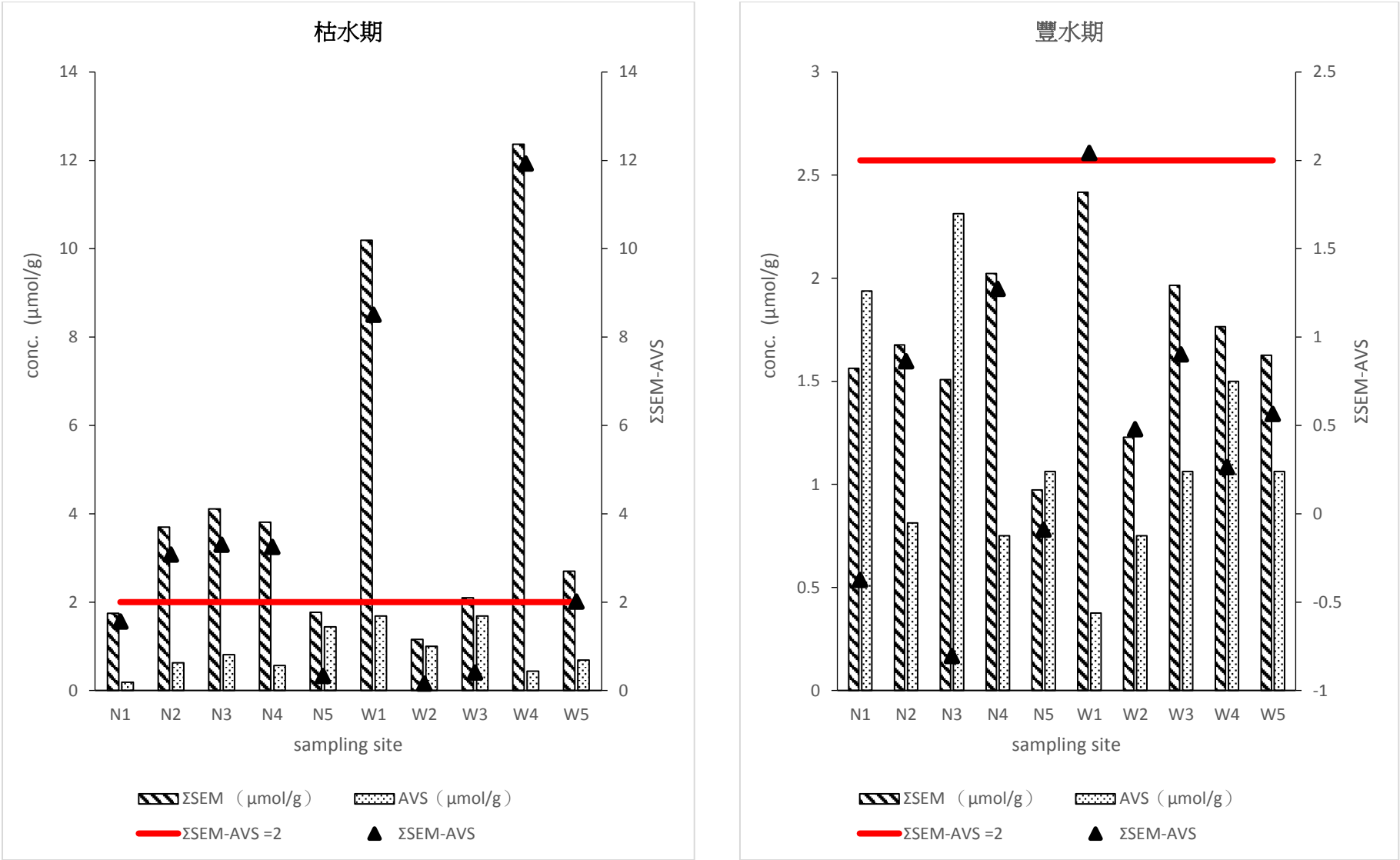


圖 5-5 各樣站之 SEM-AVS 比較圖

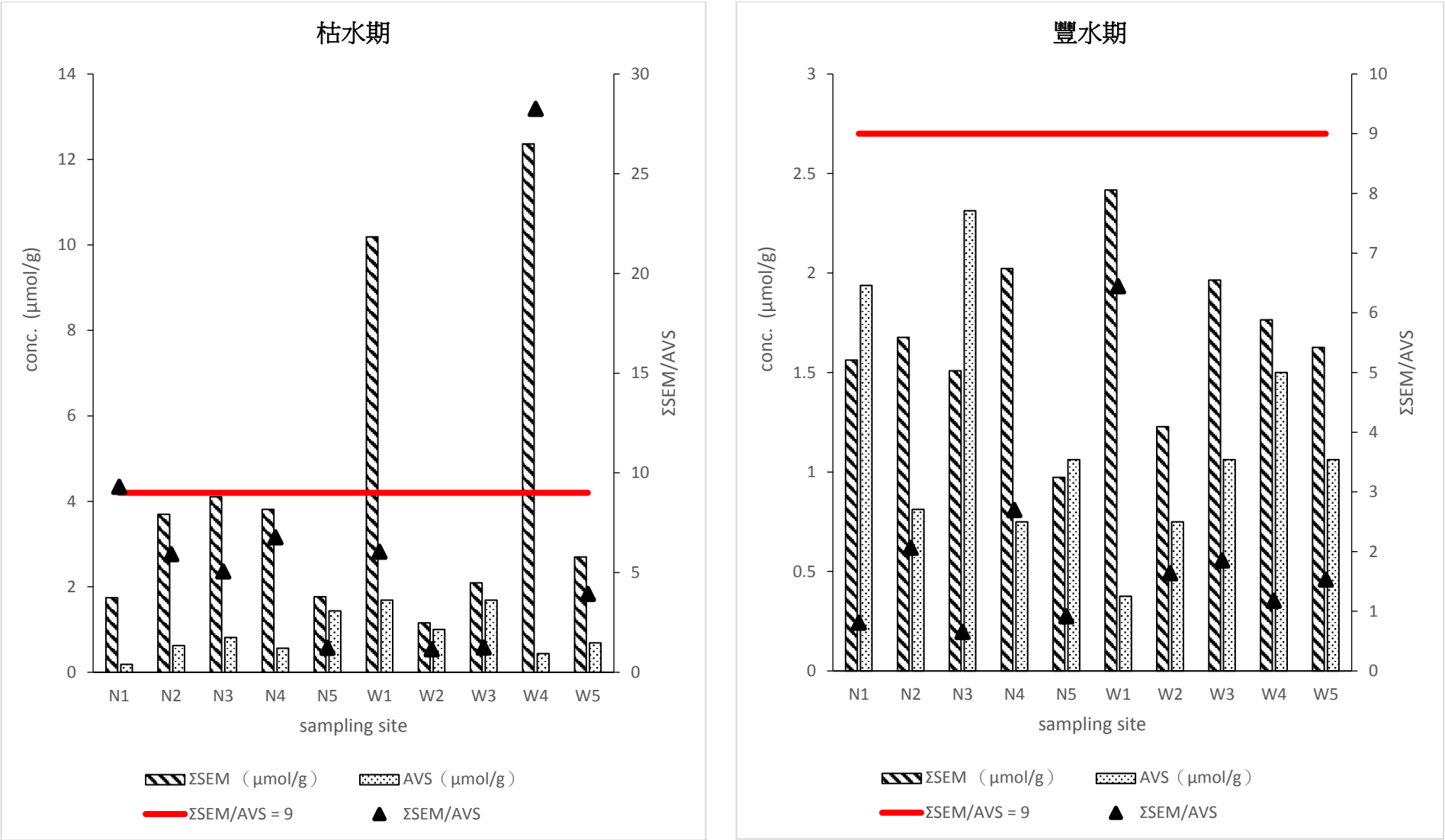


圖 5-6 各樣站之 SEM/AVS 比較圖

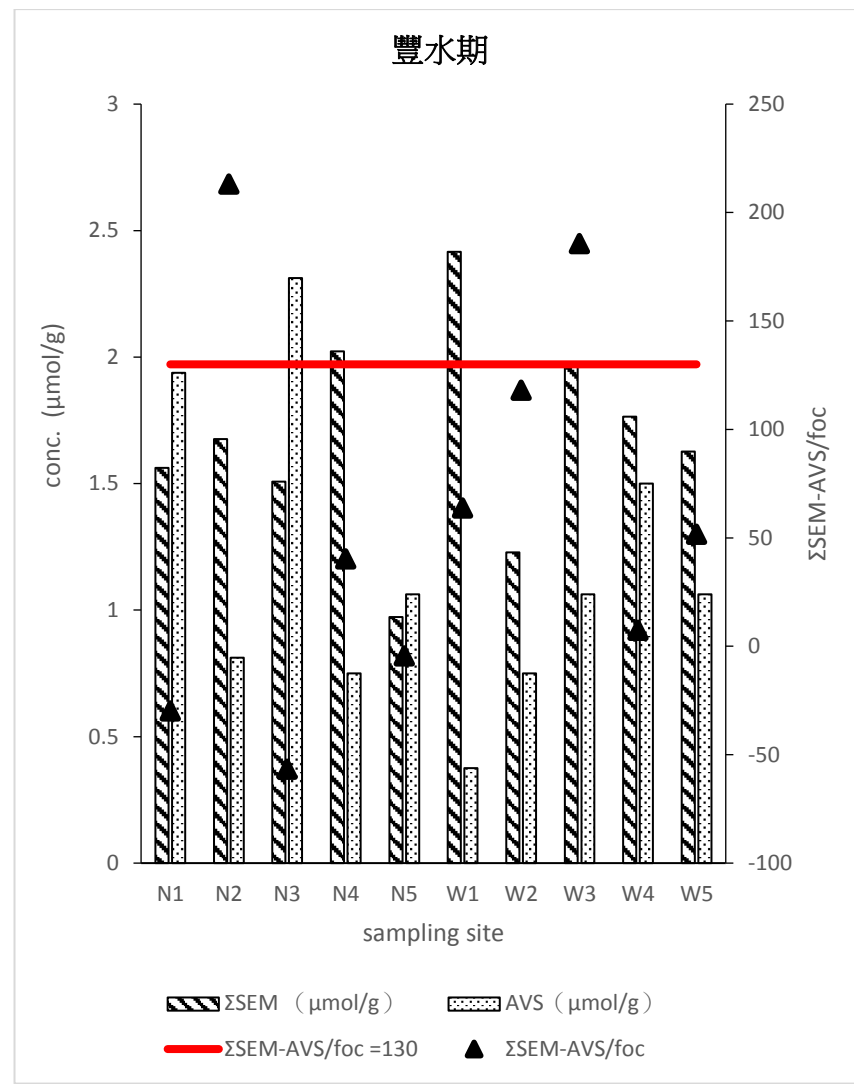
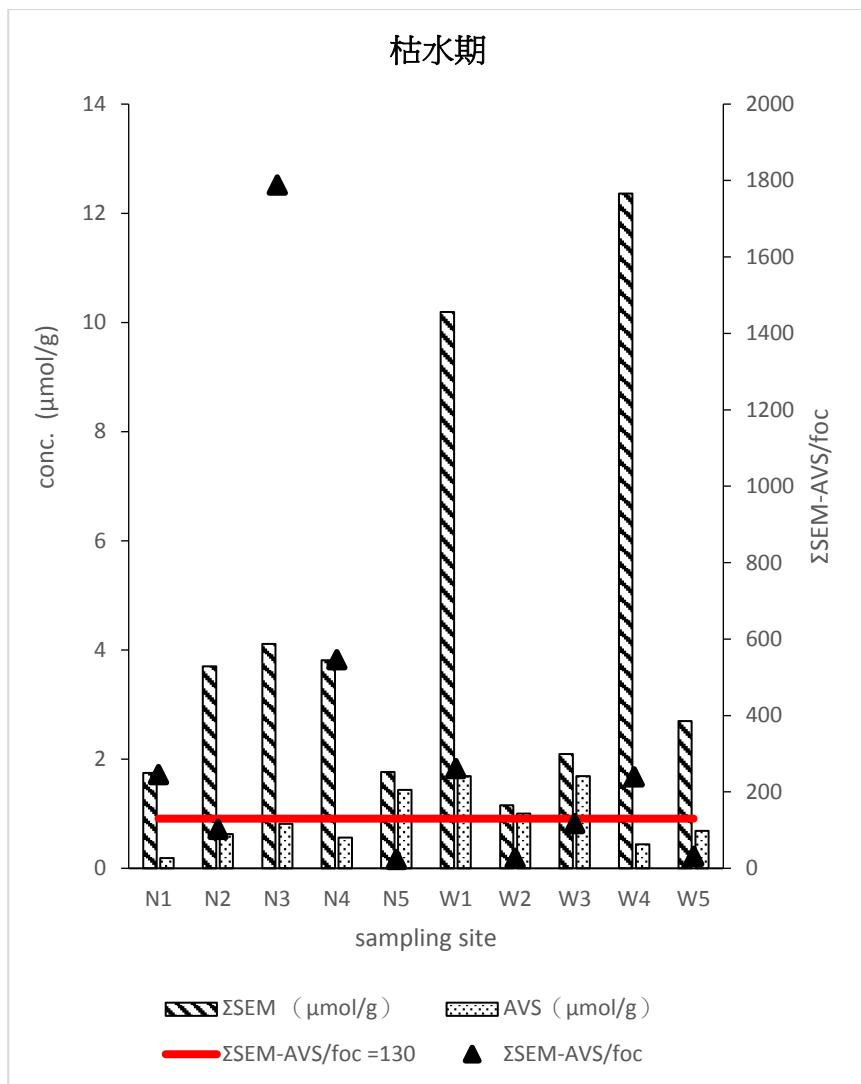


圖 5-7 各樣站之 SEM-AVS/foc 比較圖

5.3.2 擴散梯度薄膜技術評估方法

一般選擇於實驗室中進行毒性試驗或污染物濃度推估，學者提出可能因採集之擾動而與現場之條件有所差異。擴散梯度薄膜技術(DGT)可透過模擬生物對金屬的吸收程度來進行生物有效性的研究，所獲結果不僅反應靜態過程，還包括固液相之間的動態過程。但因並非每個採樣均適合進行 DGT 設置，故本研究選擇於兩條溪流各 2 個採樣點之現地設置 DGT，實驗室則於生物暴露期間，在 10 個樣站採集底泥樣品均設置 DGT，以進行現地與實驗室分析之相關性探討。除了現地設置可能的困難外，仍需考量該技術最佳放置時間，應萃取之體積較少，必須經過稀釋才能進行分析，因此，當吸附通量不足時，可能因稀釋樣品而低估或未能檢出目標污染物濃度，倘若放置吸附達飽和，亦可能因計算時間低估污染物濃度，故本次研究 DGT 放置於現地時間之設定選擇 24h、96h 及 10 天進行比較，以供未來選擇最佳試驗時間參考。

現地設置選擇牛稠溪 N3 及 N5 與武洛溪 W2 及 W3 樣站，其不同時間點分析之結果如圖 5-8~5-10 所示。樣站 N3 為污水處理廠放流及與溪流匯流處，流速較為湍急，原預設 96h 及 10day 所設置回收之 DGT 因水流湍急被沖走，故無法進行分析。樣站 W2 疑似被附近居民拔起後，再放置回水體中，故 10 day 之 DGT 無法辨別底泥與表面水之介面位置。24h、96h 及 10 天現地 DGT 與實驗室分析相關性結果顯示，放置 24h DGT 的 Cu 及 Zn 濃度與實驗室之 DGT 濃度呈顯著性相關；而放置達 96h 之 Fe、Mn 及 Pb 與實驗室之 DGT 濃度亦呈顯著性相關；Co、Cd 及 Ni 在三個時間點兩者均無顯著相關，推測可能因為孔隙水中 Co 及 Cd 濃度偏低有關。故後續係以 96h 分析濃度進行現地與實驗室間相關性之探討。

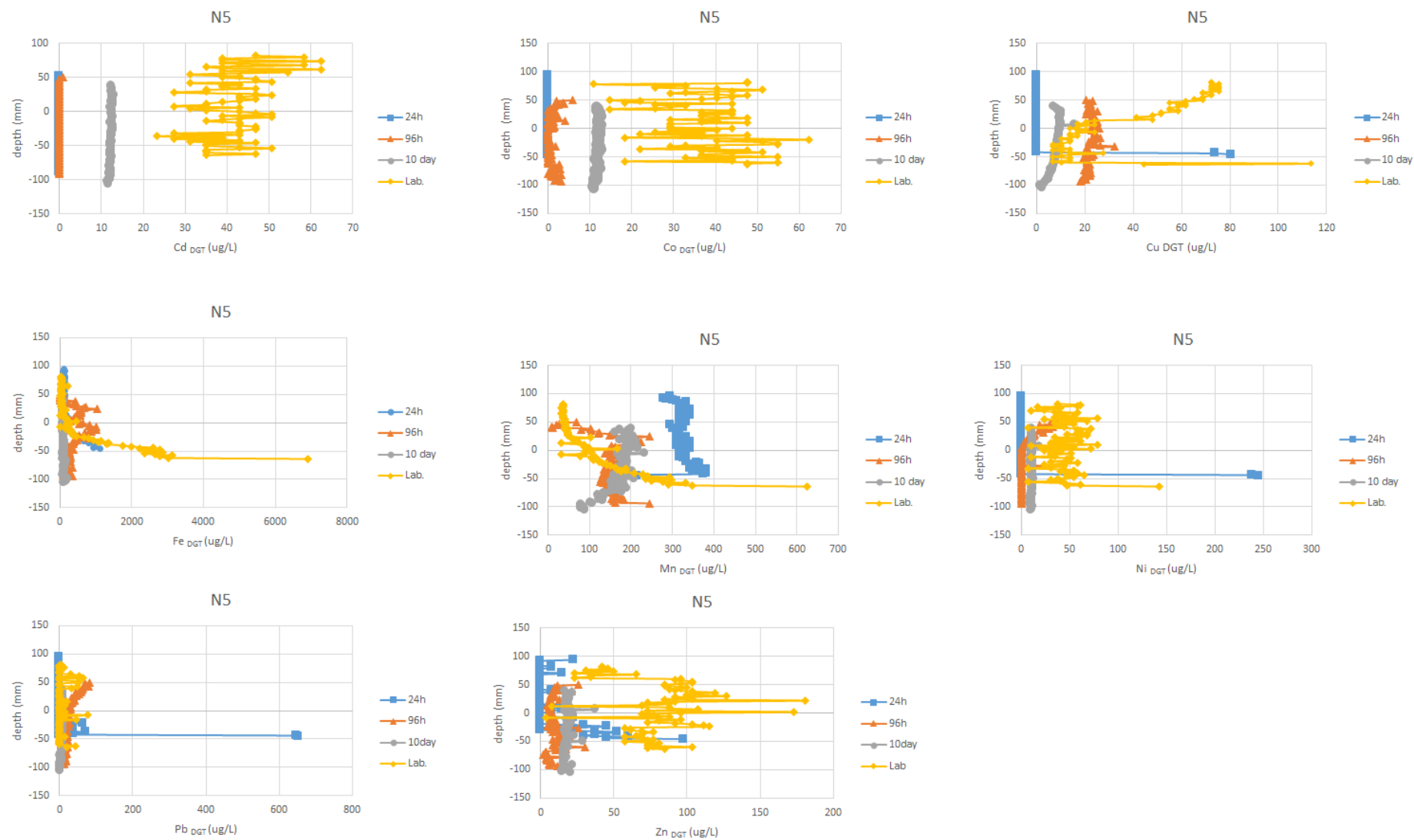


圖 5-8 樣站 N5 於不同時間之 DGT 濃度分布

河川底泥金屬生物有效性的評估方法

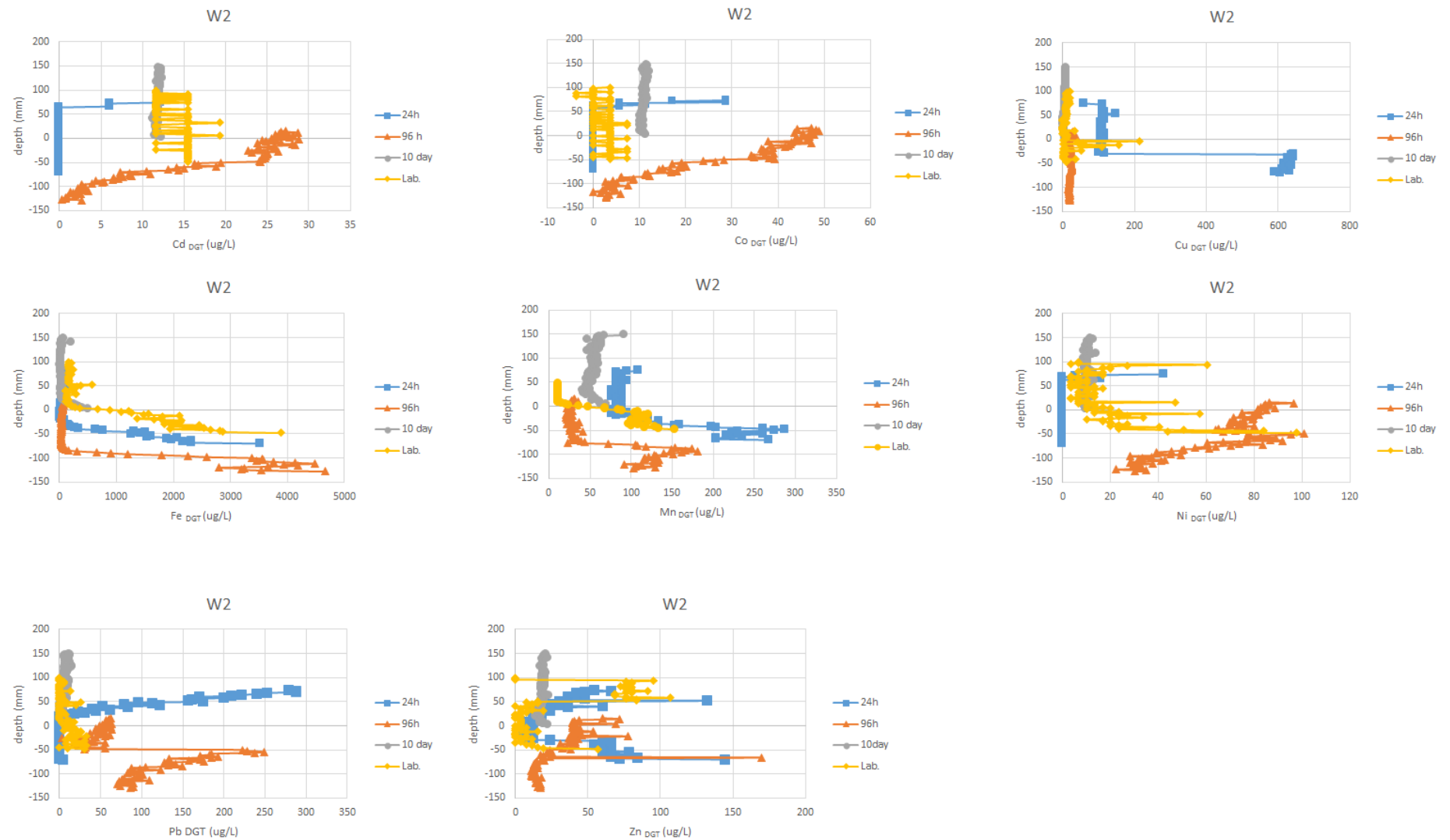


圖 5-9 樣站 W2 於不同時間之 DGT 濃度分佈

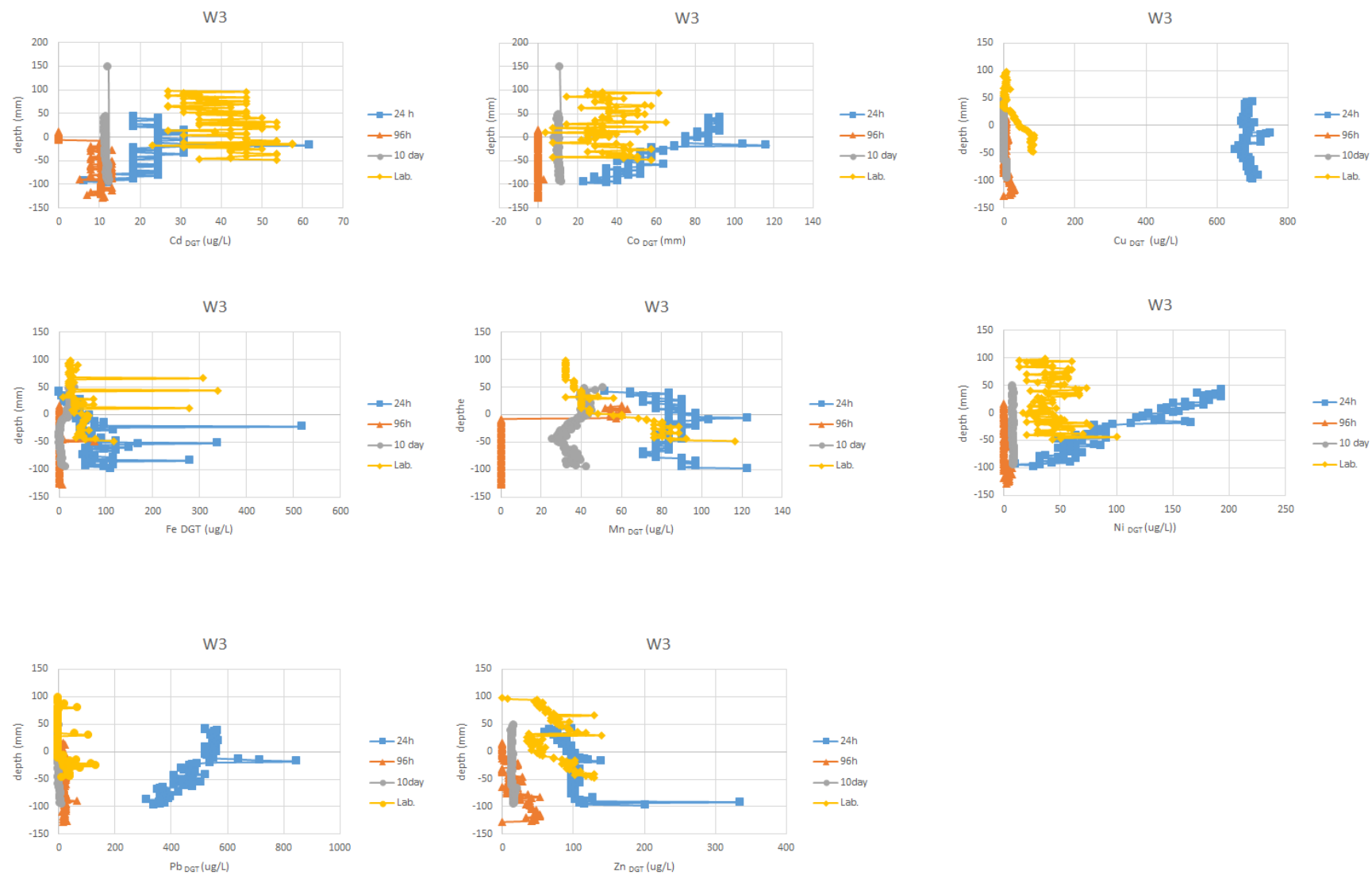


圖 5-10 樣站 W3 於不同時間之 DGT 濃度分佈

5.3.3 序列萃取法

本研究不同形態金屬的測定採用 Tessier 的連續提取法，該法把金屬分為 6 種不同的形態：水溶態、離子可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態、硫化物結合態和殘餘態。交換態金屬係指吸附在黏土、腐殖質及其他成分上的金屬，對環境變化敏感，易於遷移轉化，能被動植物吸收；碳酸鹽結合態金屬指以沉澱的形式存在於碳酸鹽中的之金屬，對 pH 值的變化最為敏感，酸性條件下易於解離、釋放；其他金屬型態則相對較穩定；鐵錳氧化物結合態是金屬元素被鐵錳氧化物包覆或本身就成為氫氧化物沉澱的一部分，屬於較強的離子鍵結合的化學形態，但在水體氧化還原電位降低或水體缺氧時易釋放出金屬元素，對水體造成二次污染；有機結合態是金屬元素與有機質活性基團或硫離子結合的部分，只有在強氧化條件下才可能分解；殘留態性質十分穩定，潛在生態風險較低。本研究表層底泥型態分佈如圖 5-11~5-20 所示，各金屬元素不同形態回收率符合美國 EPA 標準規範 80%~120%。

枯水期分析結果顯示，牛稠溪 5 個樣站(N1~N5)之 8 種金屬元素中均以殘餘態比例最高，Co 以水溶態及交換態次之，Cu 以有機物結合態次之，Fe、Pb、Mn、Ni 及 Zn 皆以碳酸鹽結合態次之，Cd 於五個樣站均未檢出。武洛溪 W1 測站之 8 種金屬元素中，Cd、Cu、Fe、Pb、Ni 多以殘留態型態存在，Co 則多以鐵錳氧化態存在；Mn 有 38.2%以碳酸鹽結合態存在、34.7% 以殘留態型態存在；Zn 仍以殘餘態比例最高，但碳酸鹽結合態、鐵錳氧化態及有機物結合態之比例則介於 12.2~18.6 間，顯示各型態所佔比例相近。W2 測站之 Co、Cu、Fe、Ni 及 Zn 之殘留型態比例均高於 70%，顯示穩定存在於底泥中，生物可利用性低，而 Pb 及 Mn 則有 48.6~54.3%係以碳酸鹽結合態形式存在，其濃度對生物之影響高於其他元素。W3 測站僅有 Mn 生物可利用性之碳酸鹽結合態比例占約 30%，其餘金屬殘留型態比例均高於 60%，多屬於生物無法利用之型態。W4 測站之 Cd、Cu、Fe、Pb、Ni 及 Zn 殘餘型態比例高於 50%，生物可利用性低；Pb、Mn 及 Zn 碳酸鹽結合態比例約占 8.6~24.3%，此存在型態對於生物可利用性高、Co 以鐵錳氧化態型態存在之比例最高，交換態及水溶態次之。W5 測站之 Fe、Pb 及 Ni 仍以殘留態存在之比例最高，而 Co 之賦存型態與樣站 W4 相似，均以鐵錳氧化態比例最高，交換態及水溶態次之，Cu 以有機物結合態比例約占 70%最高，Pb、Mn、Ni 及 Zn 於生物可利用性型態之碳酸鹽結合態存在比例可佔 10~50%，為影響生物毒性之重要因素。

豐水期分析結果顯示，牛稠溪 N1 測站之 8 種金屬元素中，除了 Cu 主要是以有機物結合態存在，其餘均以殘餘態比例最高，但 Mn 碳酸鹽結合態比例占

34.69%，仍屬可能產生生物毒性之元素。N2 測站除了 Fe 主要以有機物結合態型態存在外，其餘樣站均以殘餘態存在，但 Mn 及 Zn 碳酸鹽結合態比例分別為 23.90%與 16.56%，仍可造成生態風險。N3 測站之 8 種金屬元素主要以生物可利用性低之有機物結合態及殘餘態存在，其中 80% 的 Co、Cu、Fe、Pb 及 Ni 多屬生物無法利用之型態，而 Mn 及 Zn 碳酸鹽結合態占 28.64 與 17.54%，仍對環境構成風險。N4 及 N5 測站之 8 種金屬元素主要以生物可利用性低之有機物結合態及殘餘態存在，比例 50%以上。整體而言，牛稠溪流域 8 種金屬多屬生物可利用性低之有機物結合態及殘餘態存在，但有 10% Mn 及 Zn 以碳酸鹽結合態存在，顯示 2 元素為生物可利用性之主要元素。武洛溪 W1 測站之 8 種金屬元素中，Co、Cu、Mn 及 Ni 多以殘留態型態存在，Fe 多以水溶態存在，Zn 則以鐵錳氧化態占 38.96%最高，殘留型態占 31.42% 次之，碳酸鹽結合態及有機物結合態之比例則介於 12.2~18.6 間，顯示各型態 比例相近。W2 測站之 8 種金屬元素多以殘餘型態存在，其中 Co、Cu、Fe、Ni 及 Zn 之殘留型態及有機物結合態比例均高於 70%，顯示穩定存在底泥中，生物可利用性低，而 Pb 及 Mn 則有 23.48~31.40%係以碳酸鹽結合態形式存在，能存在影響生物有效性之弱酸提取態高。W3 測站僅有 Zn 以鐵錳氧化態比例占約 40%，其餘金屬殘留型態比例均高於 60%，多屬於生物無法利用之型態。W4 測站之 Co、Cd、Cu、Fe、Pb、Mn 及 Ni 殘餘型態比例高於 50%，生物可利用性低；Mn 及 Zn 碳酸鹽結合態比例約占 16.5~24.5%，此存在型態對於生物可利用性高。W5 測站之 8 種金屬元素均以殘留態型態存在之比例最高，但 Co、Pb、Mn、Ni 及 Zn 於生物可利用性型態之碳酸鹽結合態比例仍佔 4.0~11.5%，為可能影響生物毒性之重要來源。

金屬形態可再分為弱酸提取態 (可交換態及碳酸鹽結合態)、可還原態(Fe/Mn 氧化物結合態)、可氧化態(有機物及硫化物結合態)和殘留態四部分，其中前三種型態可統稱為可提取態，影響生物有效性之型態為弱酸提取態為主，金屬生物有效性越高，其對環境構成的風險越大。許多學者已成功利用 RAC 評估土壤及底泥中金屬生物可利用性。本研究計算 RAC 經整理如表 5-5 所示，結果顯示枯水期武洛溪(W1~W5)樣站無風險或低風險之比例介於 62.5 ~75.0%；而以金屬 Mn 評估之風險值最高。牛稠溪流域之風險比例介於為 50.0~87.5，以 Mn 及 Zn 產生之風險值最高。各金屬平均生態風險係數由強至弱為：Mn> Pb>Zn >Co> Cu > Ni >Fe>Cd。豐水期武洛溪(W1~W5)樣站為 Cd、Co、Cu、Fe 及 Ni 均為無風險及低風險，W1~W5 測站底泥的鉛分別為非常高風險、中等風險、低風險、非常高風險及中等風險；Ni 除了 W2 為高風險外，其餘樣站均為中等風險；Zn 於樣站 W2 及 W5 測站則為低風險，W1、W3 及 W4 為中等風險。牛稠溪 Cd、Fe、Ni 於各樣站均為無風險或低風險，Co 於 N3 樣站為中等風險其餘為低風險，Pb 於 N1、

N2 及 N4 均為低風險；Mn 於樣站 N1 為高風險，於 N2、N4 及 N5 為中等風險，N3 為低風險；Zn 於樣站 N1、N2 及 N5 測站為中等風險，N3 為高風險，N4 為中等風險。整體而言，牛稠河流域，各金屬平均生態風險係數由強至弱為：Mn> Zn > Pb > Co > Cu > Ni > Fe > Cd，且以 N3 風險係數最高，N4 最低；武洛河流域則為 Mn> Pb>Zn >Co>Ni>Cu>Fe>Cd，且以 W2 風險係數最高，W3 最低。

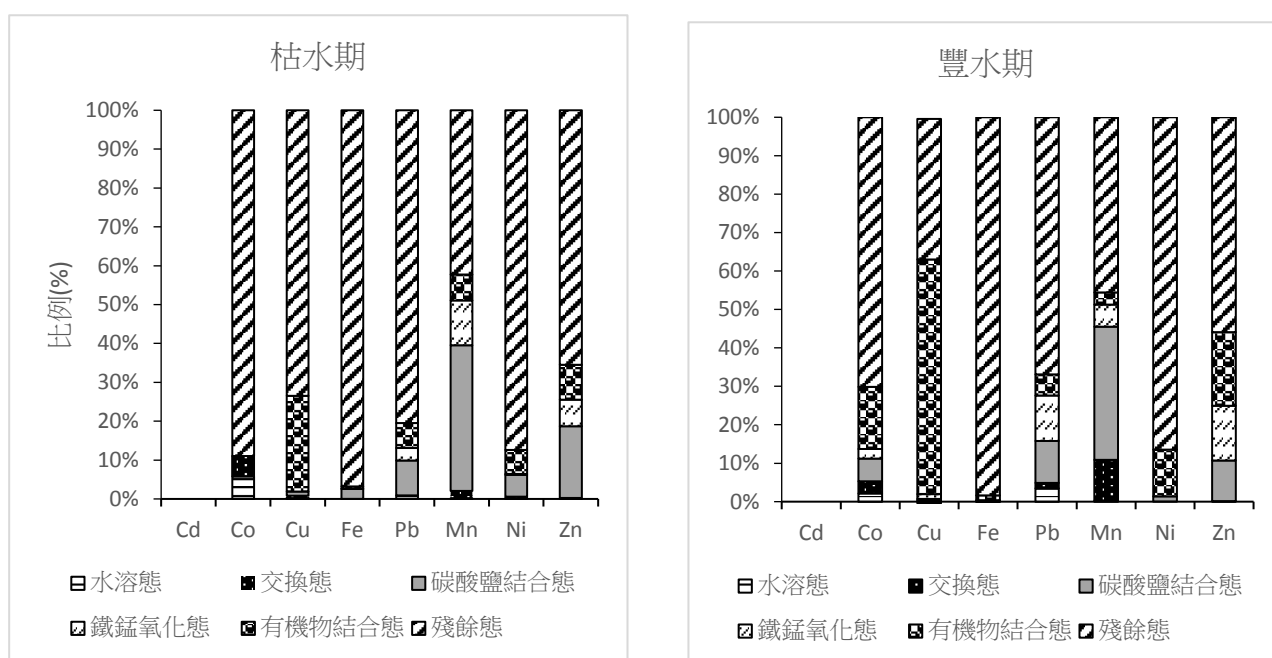


圖 5-11 樣站 N1 底泥金屬型態分佈圖

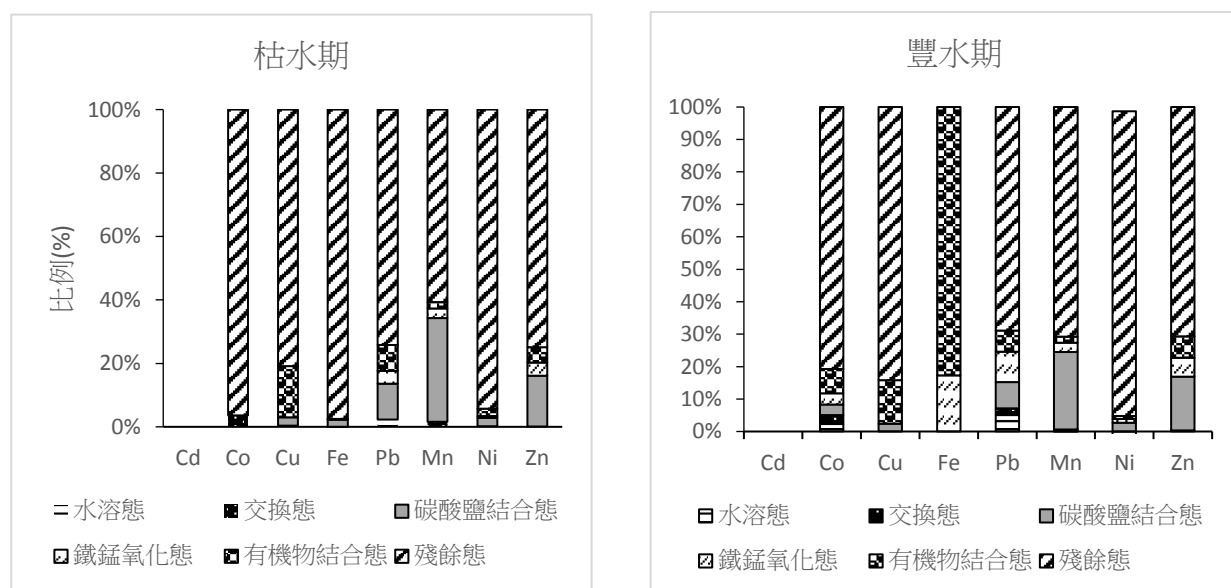


圖 5-12 樣站 N2 底泥金屬型態分佈圖

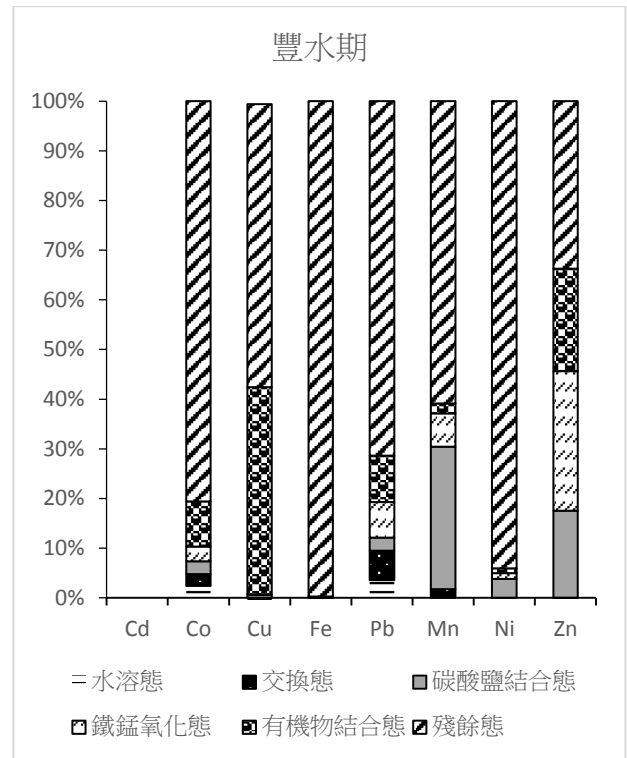
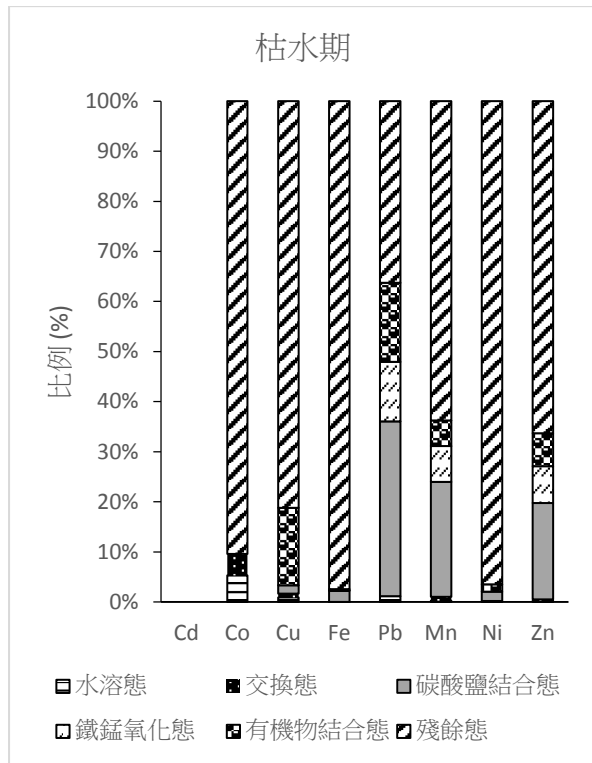


圖 5-13 樣站 N3 底泥金屬型態分佈圖

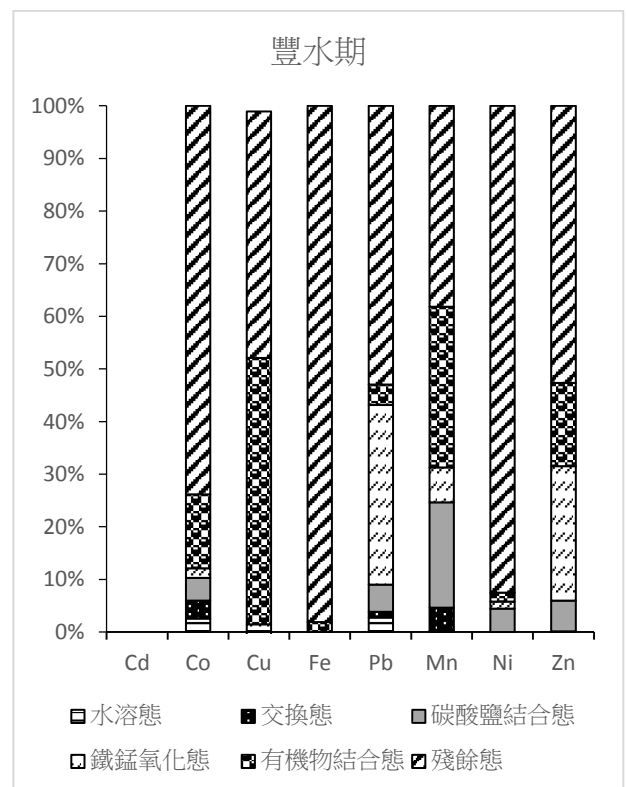
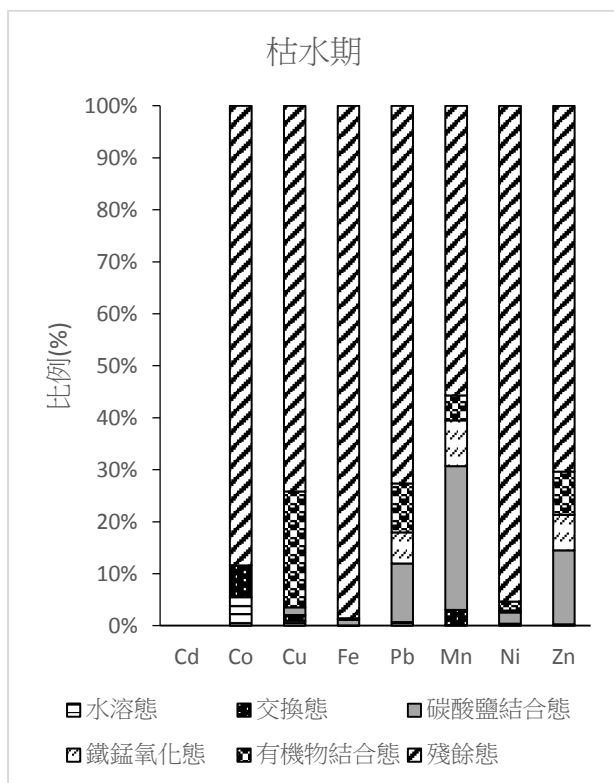


圖 5-14 樣站 N4 底泥金屬型態分佈圖

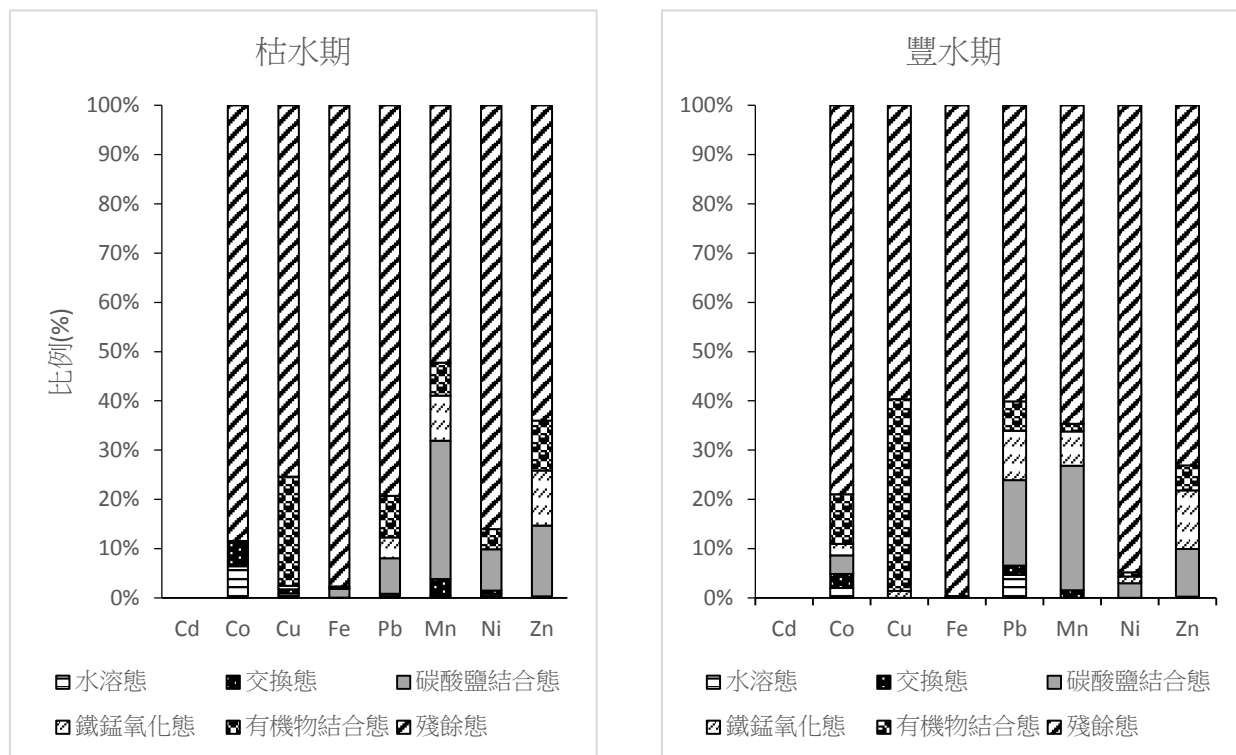


圖 5-15 樣站 N5 底泥金屬型態分佈圖

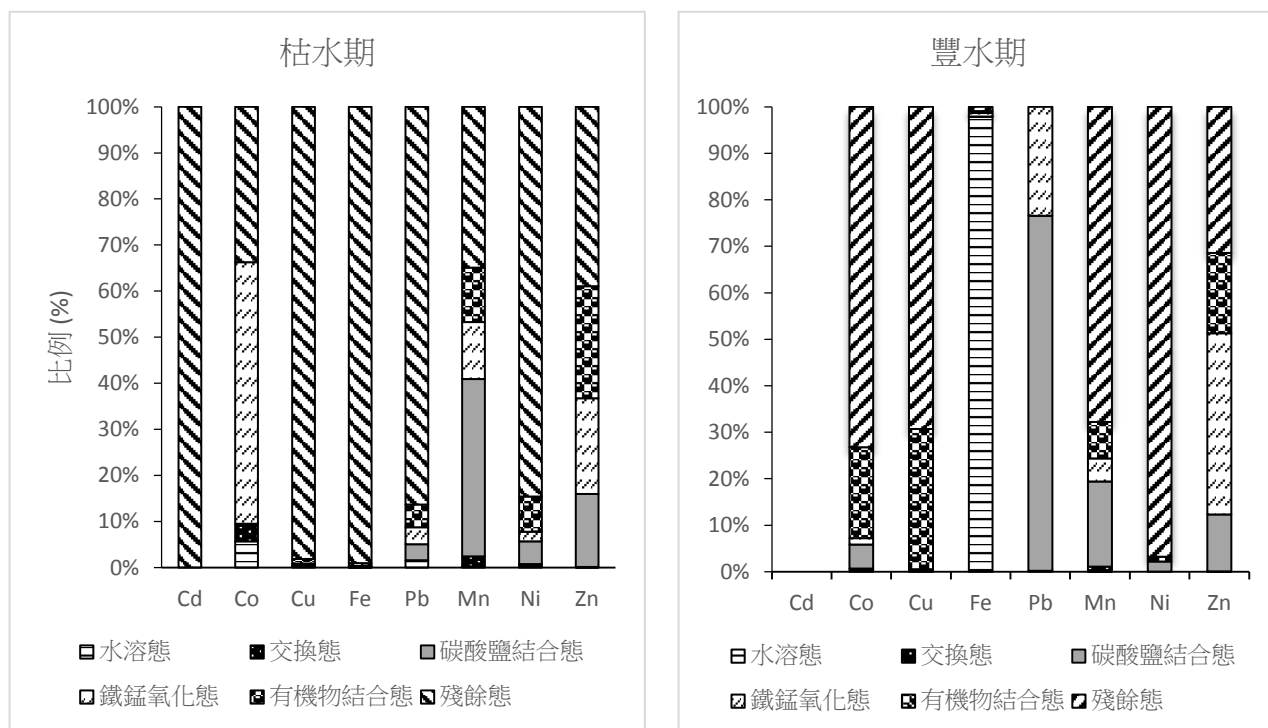


圖 5-16 樣站 W1 底泥金屬型態分佈圖

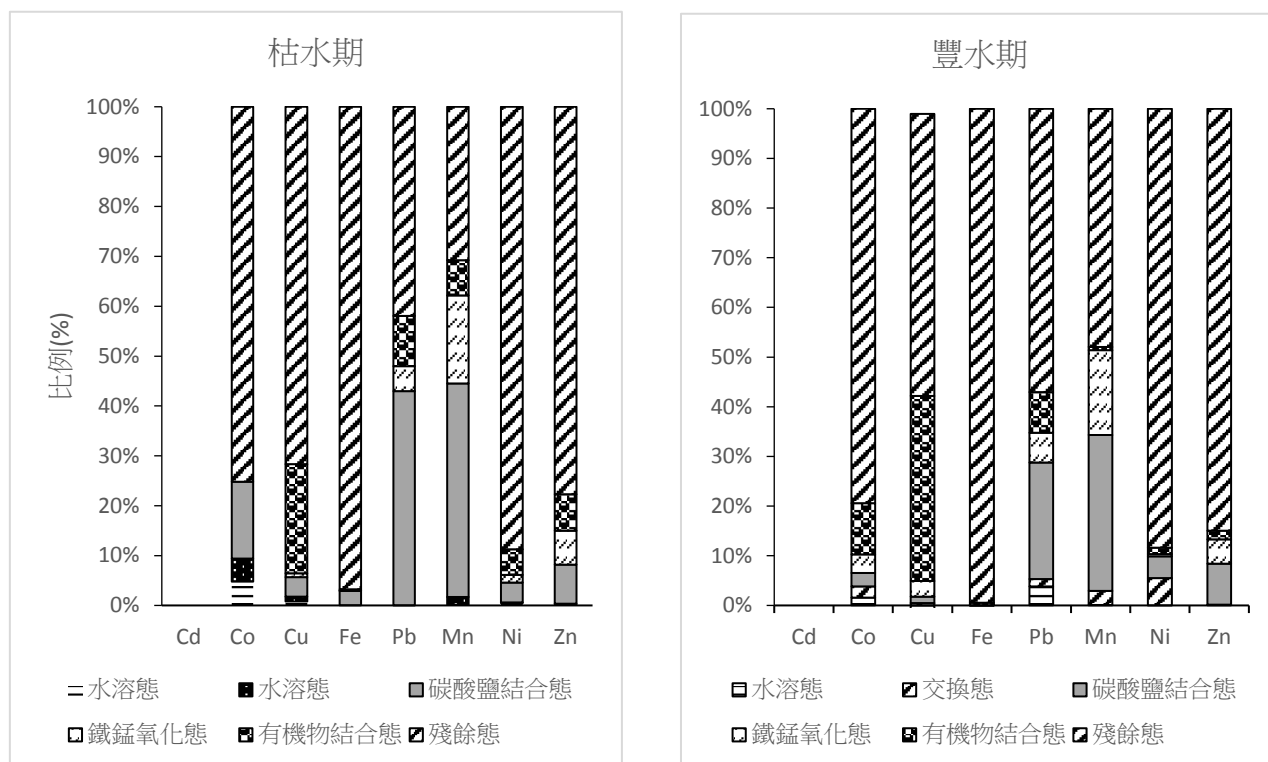


圖 5-17 樣站 W2 底泥金屬型態分佈圖

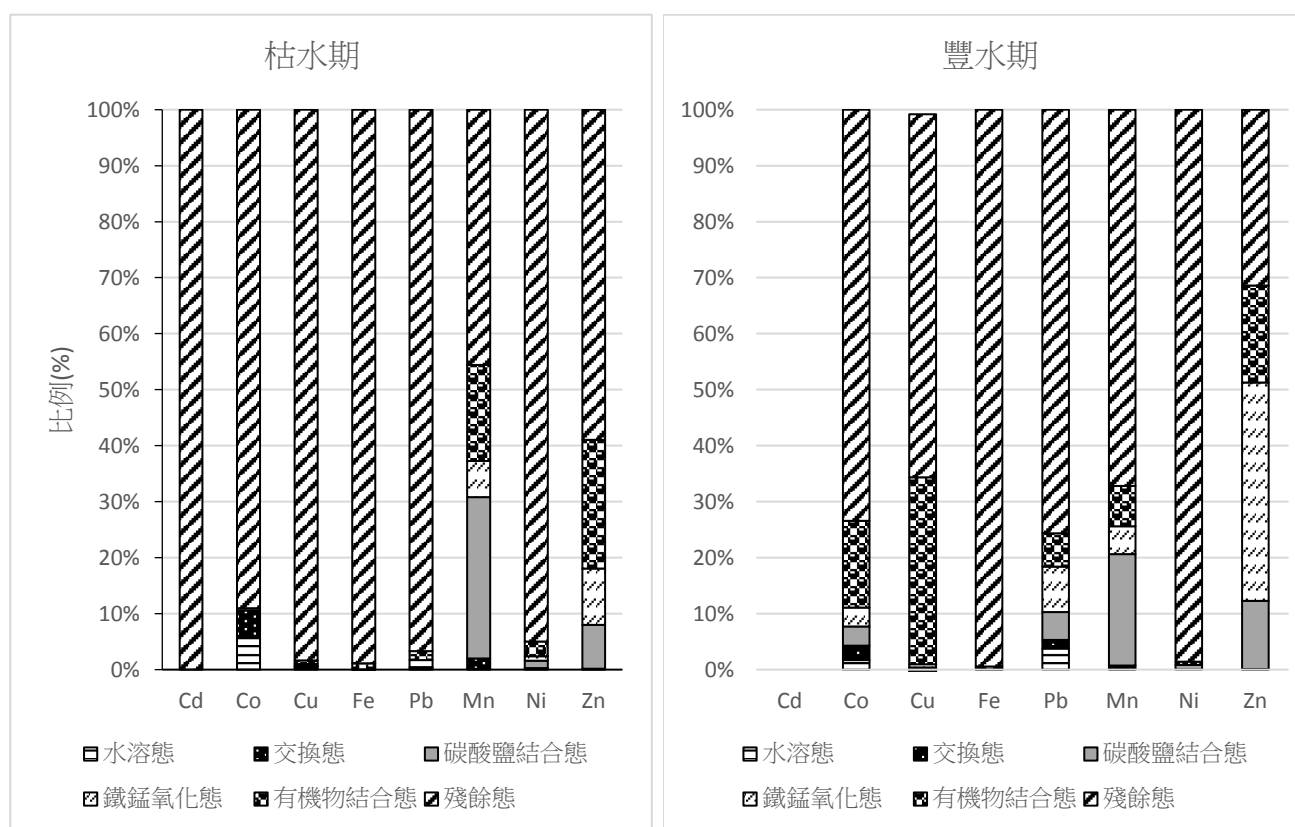


圖 5-18 樣站 W3 底泥金屬型態分佈圖

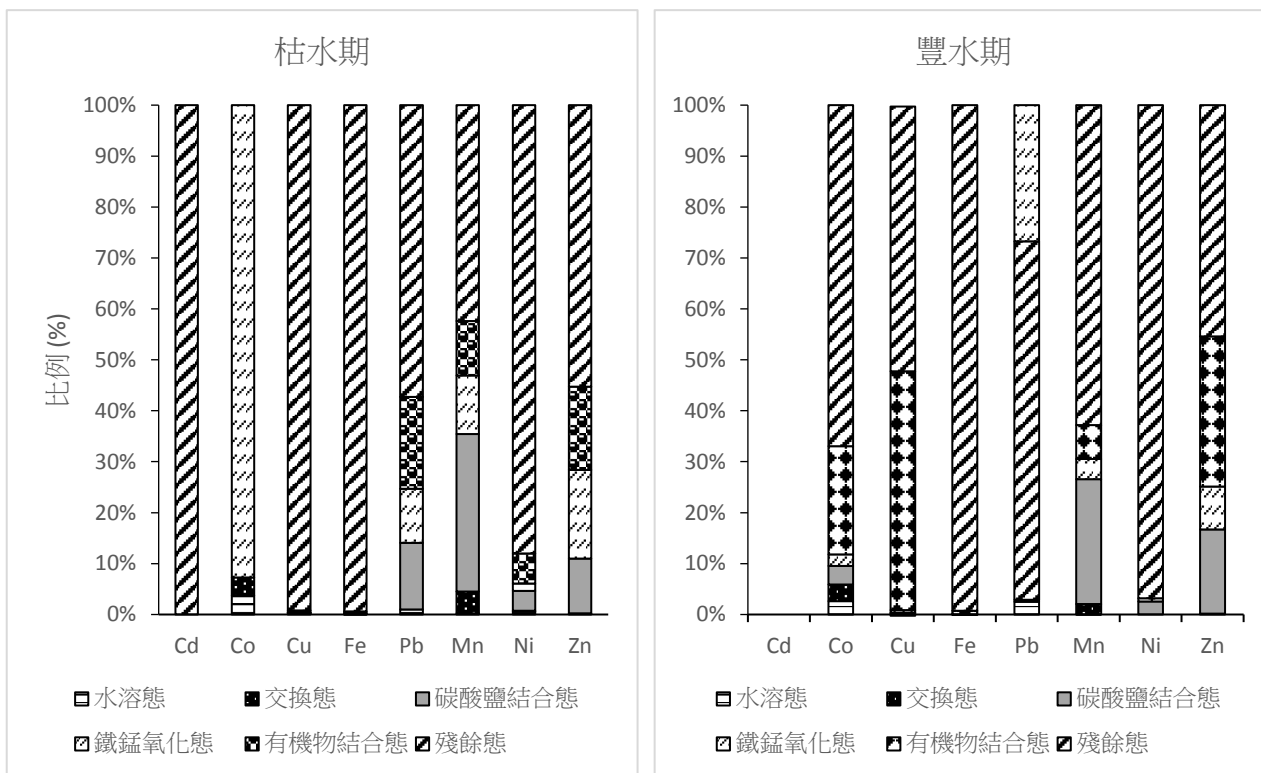


圖 5-19 樣站 W4 底泥金屬型態分佈圖

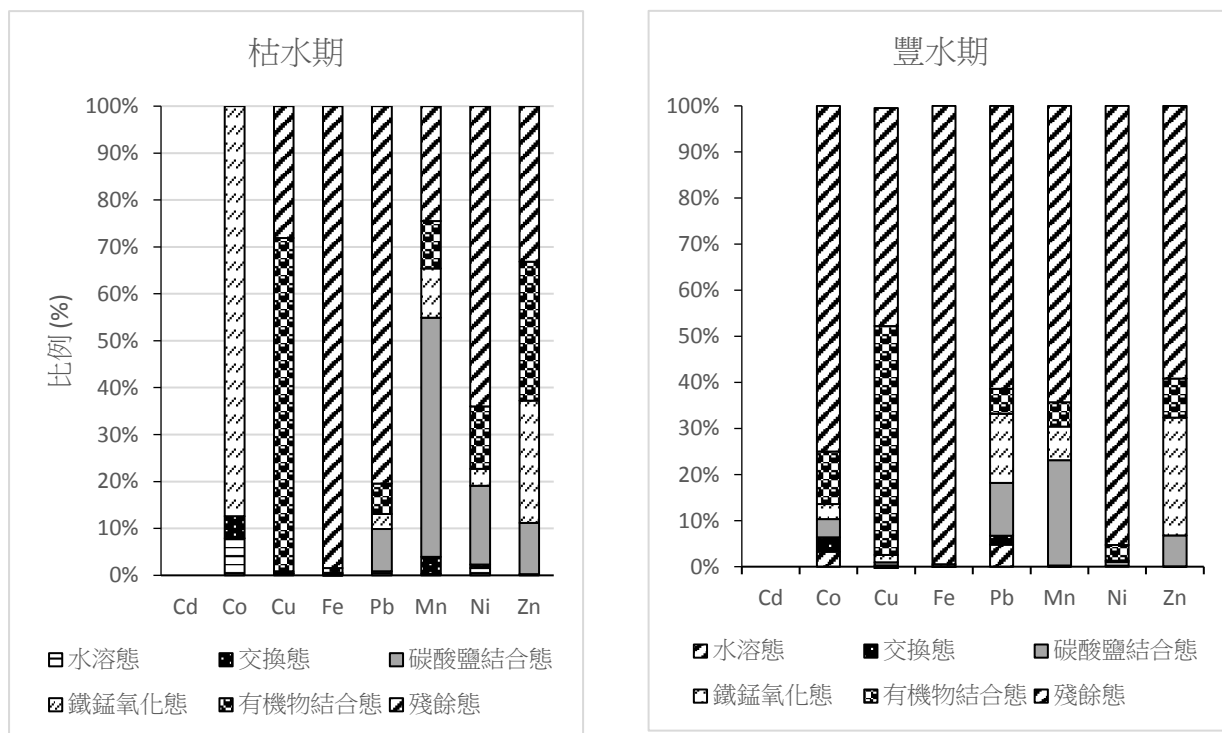


圖 5-20 樣站 W5 底泥金屬型態分佈圖

表5-5 各樣站金屬RAC風險指數

	RAC							
	Cd	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn
W1	0.0±0.0	4.7±0.3	0.3±0.1	0.1±0.1	36.7±47.9	30.3±14.3	4.1±2.7	12.3±0.2
W2	0.0±0.0	12.4±9.6	3.1±1.6	1.5±2.1	37.6±15.8	43.7±17.8	7.3±4.9	7.6±0.5
W3	0.0±0.0	6.1±2.2	0.4±0.1	0.0±0.0	2.9±3.7	22.7±3.2	0.9±0.3	9.5±4.4
W4	0.0±0.0	5.5±1.9	0.2±0.1	0.1±0.1	46.6±47.8	26.2±2.0	2.8±0.9	11.9±4.7
W5	0.0±0.0	5.5±1.7	0.5±0.4	0.2±0.2	10.5±1.7	38.0±23.9	8.8±11.4	6.9±1.3
N1	0.0±0.0	6.9±2.3	1.2±0.9	1.0±1.4	9.6±0.4	42.2±5.0	3.4±3.4	13.9±4.6
N2	0.0±0.0	5.7±2.8	2.5±0.5	1.0±1.4	11.1±0.2	27.9±4.5	2.8±0.4	16.6±1.2
N3	0.0±0.0	9.6±8.0	24.0±30.0	1.0±1.1	29.4±8.2	16.1±11.3	2.0±0.6	32.0±17.9
N4	0.0±0.0	6.1±1.5	1.2±1.4	0.5±0.7	8.7±2.6	30.6±2.3	3.0±1.2	9.1±5.4
N5	0.0±0.0	5.5±1.9	0.4±0.5	0.8±1.1	14.1±10.8	27.8±4.3	5.2±3.4	11.8±0.1

5.3.4 金屬之潛在生態危害風險指數評估法

底泥中金屬污染須進行有效之監控，才能評估其對水生生態環境品質影響。已有學者從不同角度提出諸多金屬評估方法。本計畫採用瑞典著名地球化學家 Hakanson (1980) 提出的潛在生態指數法(The Potential Ecological Risk Index, RI) 進行五種重金屬潛在生態危害評估，該方法的優點在於從金屬生物毒性角度出發，結合金屬含量、金屬生態、環境及毒理學等因素，進行多污染物之綜合影響評估，並制定出生態危害程度之劃分標準。

本計畫 10 個樣站底泥金屬污染程度如表 5-6，各溪流受污染的主要元素各有不同，由 C_i^f 分析可知，牛稠溪受到 Ni 之影響為最大；武洛溪流域則主要受到 Zn 及 Cu 之影響，且 Cu 及 Zn 為中高度污染。兩條溪流分別受到 5 種金屬污染程度除了 Ni 為牛稠溪高於武洛溪外，其餘金屬均以武洛溪高於牛稠溪。

在兩溪流不同樣站底泥潛在生態危害風險分析結果顯示，牛稠溪 40% 樣站屬輕度污染，另外 60% 均屬於中度污染；而武洛溪之輕度、中度、中高度及嚴重污染之比例分別為 20%、40%、20% 及 20%。單一及多重底泥重金屬污染評估結果均顯示武洛溪較牛稠溪為相對污染嚴重之流域。

表5-6 各樣站金屬污染係數(C_f^i)及污染程度分級(CD)

Sampling sites	C_f^i					CD	Classification
	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd		
N1	2.3±1.6	2.1±1.1	1.5±0.3	1.6±0.4	1.5±2.1	9.0	Moderate
N2	3.7±0.6	0.6±0.1	1.0±0.1	0.6±0.2	0.4±0.6	6.3	Moderate
N3	3.5±0.2	1.7±1.4	1.3±0.2	1.2±0.5	1.0±1.4	8.7	Moderate
N4	2.3±0.3	1.4±0.8	1.6±0.0	1.2±0.2	2.2±3.1	8.7	Low
N5	2.9±1.7	1.0±0.4	1.5±0.6	0.8±0.4	1.3±1.8	7.6	Moderate
W1	1.7±2.3	3.0±1.8	2.5±1.6	1.2±0.1	1.3±1.8	9.7	Moderate
W2	1.5±1.1	1.7±1.0	1.4±0.2	1.3±0.2	1.2±1.7	4.0	Low
W3	1.6±0.6	2.3±2.0	2.7±2.8	2.6±2.2	0.6±0.9	14.5	Considerable
W4	2.1±1.4	5.9±6.2	5.1±5.0	2.7±2.0	1.2±1.7	24.1	Very high
W5	1.9±1.2	4.7±1.8	4.0±3.1	2.0±1.1	2.3±3.3	11.8	Moderate

各溪流樣站底泥之金屬潛在生態風險危害係數及生態風險指數如表 5-7 所示。牛稠溪底泥中 5 種金屬的潛在生態風險因子依序為 $Cd > Ni > Cu > Pb > Zn$ ，其平均值分別為 38.8、14.6、6.8、5.5、1.4，Cd 為最主要的生態風險的貢獻者，此流域 5 個樣站之金屬均屬低度生態危害係數 ($E_r^i < 40$) 範圍，生態風險指數(RI)之平均值為 66.6，以 N4 測站為 91.6 最高，N2 測站為最低，總生態風險屬於低度風險。武洛溪底泥金屬生態風險依序為 $Cd > Cu > Pb > Ni > Zn$ ，其平均值分別為 38.7、17.9、9.8、8.0 及 3.2，Cd 為最主要的生態風險貢獻因子，此流域 5 個樣站之金屬均屬低度生態危害係數 ($E_r^i < 40$) 範圍，生態風險指數(RI)之平均值為 77.5，以 W4 為 142.2 居冠，屬低度風險，該流域總生態風險屬於低度風險。

整體而言，武洛河流域生態風險指數高於牛稠河流域，而依潛在生態危害係數評估結果顯示所有樣站均屬於低度風險。

表5-7各樣站金屬潛在生態危害係數(E_r^i)及潛在風險指數(RI)

Sampling sites	E_r^i					RI	Classification
	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd		
N1	11.5±7.9	10.2±5.6	1.5±0.3	8.1±2.0	45.3±64.1	76.7	Low
N2	18.2±3.0	2.9±0.7	1.0±0.1	3.1±1.2	12.2±17.2	37.4	Low
N3	17.2±1.0	8.5±7.3	1.3±0.2	6.0±2.6	29.9±42.2	62.9	Low
N4	11.6±1.4	7.0±4.0	1.6±0.0	6.2±0.7	65.2±92.3	91.6	Low
N5	14.7±8.7	5.2±2.1	1.5±0.6	4.1±2.0	38.7±54.7	64.3	Low
W1	8.6±11.4	15.1±8.9	2.5±1.6	6.1±0.5	38.3±54.1	68.7	Low
W2	7.3±5.7	8.6±5.2	1.4±0.2	6.4±1.1	36.5±51.6	34.4	Low
W3	7.8±3.0	11.3±9.9	2.7±2.8	13.0±11.0	18.8±26.6	78.7	Low
W4	10.5±7.2	29.4±30.9	5.1±5.0	13.3±10.2	36.5±51.6	142.2	Low
W5	9.3±6.1	23.5±9.1	4.0±3.1	9.9±5.6	69.7±98.5	63.7	Low

5.4 生物毒性試驗結果

5.4.1 全底泥毒性試驗結果

本研究利用控制組進行調整後，相對存活率<75%之樣站底泥定義為對生物具有毒性(式 5-1)。其中由觀察到的樣品生物存活率(Observed survival rate)與控制組的存活率(Expected survival rate)之比例得到相對存活率(Relative survival rate)。

$$\text{Relative survival rate} = \frac{\text{Observed survival rate}}{\text{Expected survival rate}} \times 100 \quad (\text{式5-1})$$

本研究將 *Hyalella azteca* 暴露於 10 個樣站底泥中進行 10 天之急毒性試驗，結果如圖 5-21 所示。不同控制組存活率皆達 80% 以上，符合 USEPA 之規範。

依據 USEPA 於 2004 年報告中使用之 NSI 數據評估方法，經調整過後生物存活率<75% 為很可能對水體生物或人體健有害(probable) (Tier 1)；存活率介於 75%-90% 之間為可能對水體生物或人體健有害(possible) (Tier 2)；存活率>90% 為對水生生物及人體健康危害較低(Tier 3)。本研究枯水期 10 個樣站中有 70% 之樣站屬於對水生生物及人體健康造成不利影響(Tier 1)，W2 樣站屬於 Tier 2，其餘樣站存活率<75% 為 Tier 3，顯示牛稠溪及武洛溪各樣站底泥污染物各具不同生態

風險。豐水期 10 個樣站中有 50%之樣站屬於對水生生物及人體健康造成不利影響(Tier 1)，N5 及 W5 樣站屬於 Tier 2，其餘樣站存活率 < 75% 為 (Tier 3)。

底泥生物慢毒性(28 天)試驗結果(圖 5-22)顯示，枯水期牛稠溪僅 N5 測站底泥之存活率高於 50%，其餘 4 個樣站存活率介於 0~10% 間；豐水期存活率則介於 0~30%之間，且能以 N5 存活率最高。枯水期武洛河流域樣站底泥生物存活率介於 0~60%，其中以 W4 存活率最佳，W3 存活率低；豐水期存活率介於 0~22%之間，以 W1 存活率最佳，W4 存活率最低。成長效應之評估以長度及重量(圖 5-23)作為評估標準，結果顯示，測試生物起始重量 (Day 0)平均為 0.0165 ± 0.0003 mg 與其它研究中 0.016 ± 0.001 mg (底泥生物慢毒性檢測技術開發計畫，2012) 及 Burton (2003) 在進行美國麻州 Lower Housatonic River 底泥毒性時，測試生物起始(Day 0)平均重量為 0.011mg 個體時相近。本計畫執行野外底泥暴露之控制組均符合美國環保署提到多數 28 天大之 *H. azteca* 重量(dw) > 0.15 mg/個體之要件。評估各測站底泥 *H. azteca* 暴露於環境樣品之成長效應結果顯示，顯示污染物對生物體體長與體重具有影響性。豐水期樣品暴露 28d(不包含存活率為 0 之樣站)之端足蟲體長介於 $1.46 \pm 0.10 \sim 2.77 \pm 0.68$ mm，重量則介於 0.0300~0.115mg/個體之間，樣品暴露之個體體長及重量均低於控制組，且藉由統計分析結果顯示均具有顯著性差異，顯示樣站污染物對生物體體長與體重均具有明顯抑制效應。

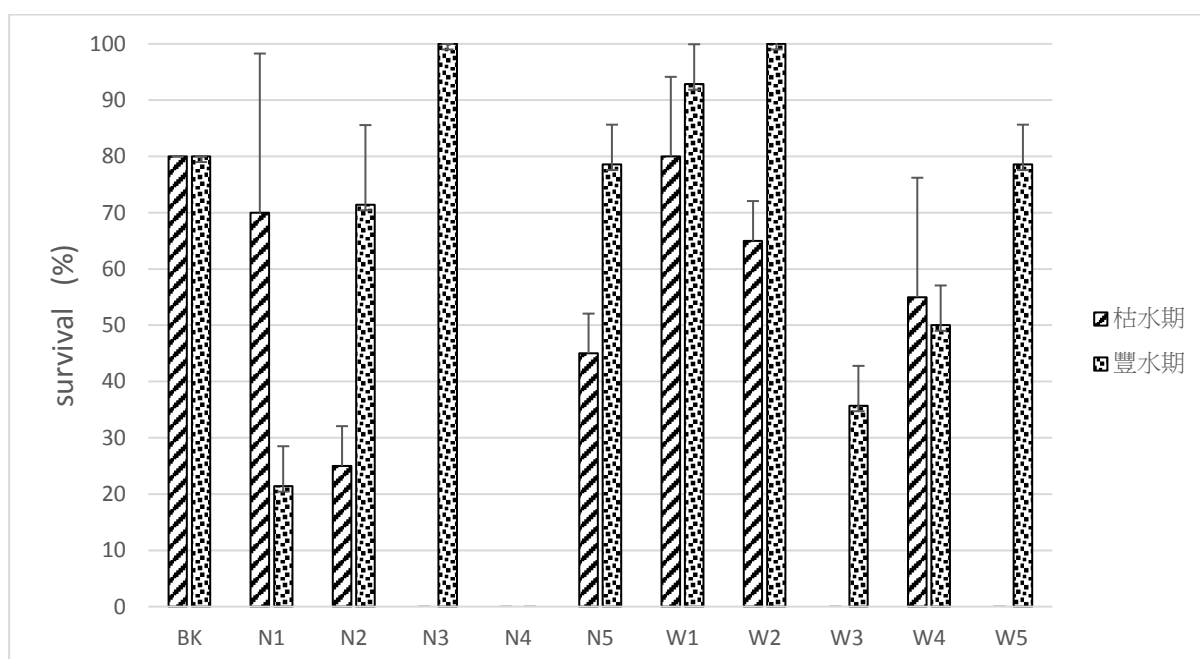


圖 5-21 *Hyalella azteca* 暴露於環境底泥樣品之急毒性試驗結果(存活率)

*枯水期 N3、N4 及 W3 與豐水期 N4 平均存活率為 0

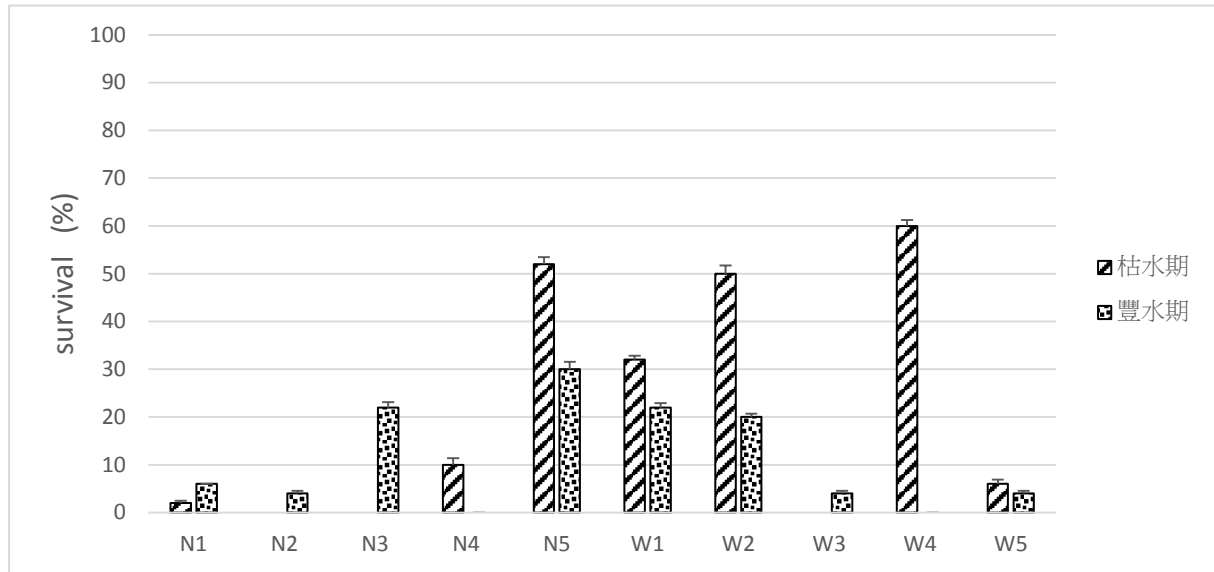


圖 5-22 *Hyalella azteca* 暴露於環境底泥樣品之慢毒性試驗結果(存活率)

*枯水期 N2、N3、W3 及豐水期 N4 及 W3 平均存活率為 0

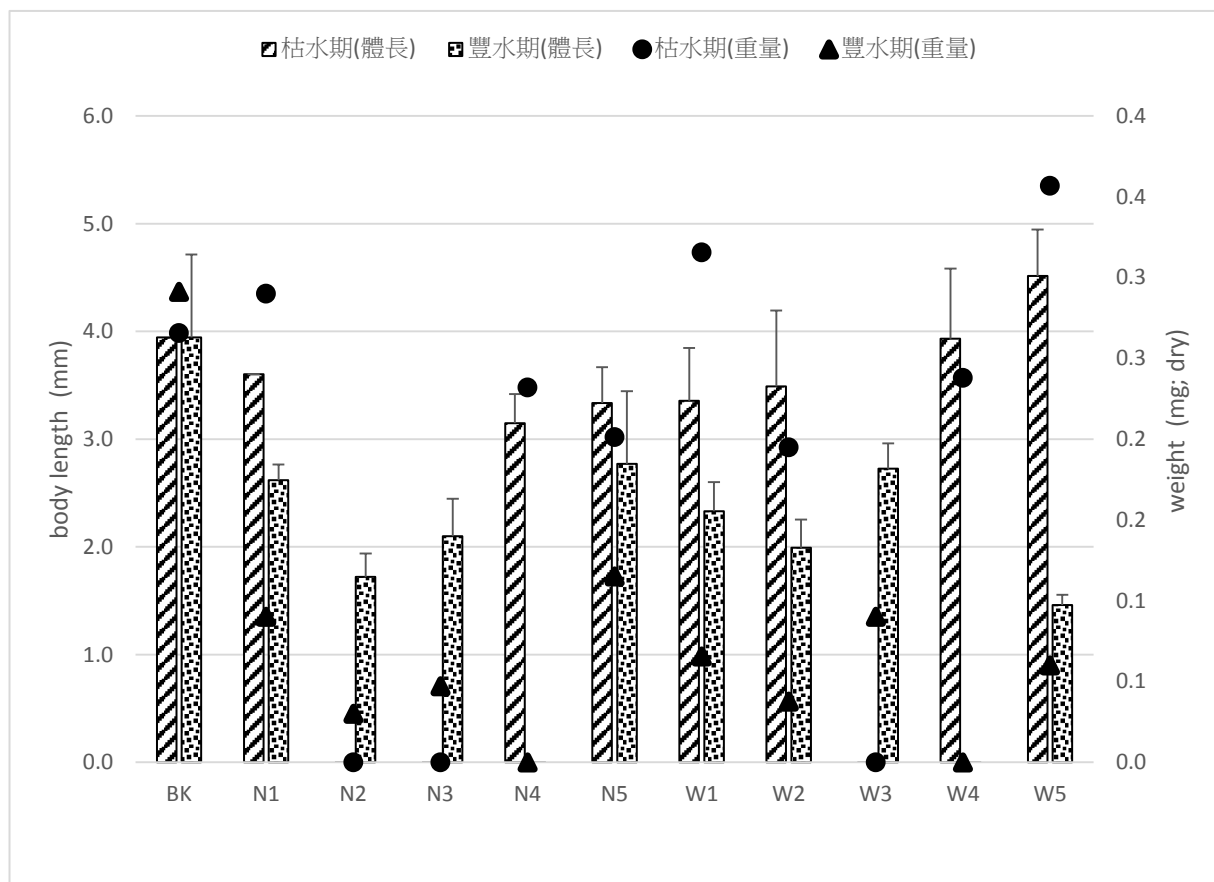


圖 5-23 *Hyalella azteca* 暴露於環境底泥樣品之慢毒性試驗結果(成長效應)

*枯水期 N2、N3、W3 及豐水期 N4 及 W3 平均存活率為 0

本研究利用 SPSS 統計軟體進行 *Hyaella azteca* 存活率及底泥物化特性之相關性分析，如表 5-8 所示。結果顯示 *Hyaella azteca* 10 天存活率與 pH 具顯著相關性，但 28 天存活率均無顯著相關，總有機碳與底泥粒徑間具有中度相關，此結果與文獻相符(陳虹菱，2010)。而文獻提到環境底泥樣品中添加 Ni，進行三種無脊椎動物 (*Gammarus*、*Hyaella* 及 *Hexagenia*)毒性評估試驗，結果顯示 *Hyaella* 存活率與 AVS 具有相關性，與 TOC 不具相關性，此結果亦與本研究相符，而 *Hexagenia* 則與評估項目(pH、AVS、TOC、底泥粒徑等)皆無相關性(Besser et al., 2013)。另有研究利用 *H. azteca* 及 *C. riparius* 之存活率探討 PAH、PCB 及 TOC 等相關性，結果顯示 *H. azteca* 及 *C. riparius* 之存活率與 TOC 及底泥粒徑(Silt、Clay)不具相關性，此結果亦與本研究相符。

5.4.2 孔隙水毒性試驗結果

底泥孔隙水之 *Hyaella azteca* 存活率如圖 5-24 所示。控制組存活率皆為 80% 以上，符合 USEPA 之規範，且差異百分比在 10% 內。枯水期生物在樣站 N1、N2、N3、N4 及 W2 有較高的存活率(>80%)，在樣站 W5 存活率為 0；豐水期在樣站 N2、N3 及 W5 有較高的存活率(>80%)。綜合豐枯水期結果，武洛溪各樣站平均存活率低於牛稠溪，顯示因雨量或地區變化所存在溶解性污染物對底棲無脊椎動物具急毒性效應。

有些底泥中孔隙水測得之金屬濃度低，但 *Hyaella azteca* 存活率卻不高，其可能原因為造成 *Hyaella azteca* 死亡之因素可能是其它種類污染物質，亦或是底泥中有機質含量較高而降低金屬的生物毒性(Young and Harvey, 1991)。文獻提到孔隙水的金屬濃度高，並非全部來自底泥重金屬溶解，也可能來自受污染之地下水釋出所導致(Besser et al., 2015)。亦有研究指出，儘管湖泊底泥之孔隙水中銅濃度與有機質含量呈現正相關性，但搖蚊幼蟲(*Chironomidae*)的死亡率卻難以用孔隙水中銅濃度來解釋(Call et al., 1999)。因此僅依據孔隙水金屬濃度來判斷造成 *Hyaella azteca* 死亡之因素。根據統計分析結果顯示，Cu 濃度對於底泥慢毒性試驗之成長效應(體長)具有顯著性相關 ($p<0.05$)；重量則與孔隙水中 Cd、Co、Cu 及 Ni 濃度具有顯著性相關($p<0.05$)，顯示生物體長時間暴露於溶解性污染物儘管並未直接產生生物死亡，但可能抑制其成長。

表5-8 底泥物化特性及存活率相關性

	ORP	TOC	pH	Sand	Silt	Clay	10-d survival	28-d survival	length	weight	survival of porewater
ORP	1	-.353	.029	-.034	-.080	.091	.188	-.235	-.172	-.199	.222
TOC		1	.054	-.342	.421	.313	-.163	.184	.235	.374	-.712**
pH			1	.064	-.043	-.096	-.520*	-.058	-.256	-.132	-.223
Sand				1	-.922**	-.599**	-.149	-.160	-.215	-.281	.300
Silt					1	.386	-.002	.263	.325	.487*	-.330
Clay						1	.140	.098	.237	.104	-.184
10-d survival							1	.407	.259	.018	.149
28-d survival								1	.590**	.447*	-.202
length									1	.882**	-.223
weight										1	-.288
survival of porewater											1

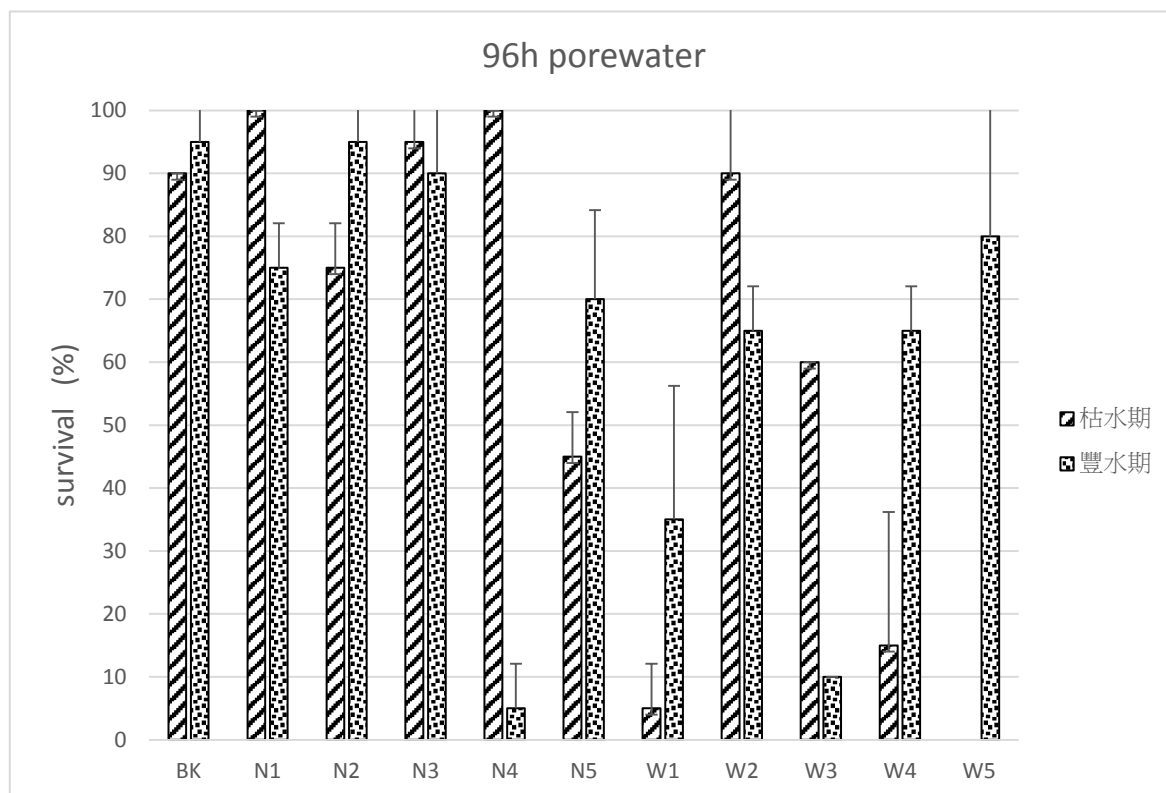


圖 5-24 *Hyalella azteca* 暴露於孔隙水樣品之存活率

5.5 不同萃取方法與生物毒性之相關性探討

本研究探討底泥中金屬(銅、鋅、鎳、鉛、鎘、鐵、錳及鈷)對底棲生物所造成之毒性效應，利用不同評估方式，包含物化特性、全量金屬分析、稀釋酸金屬分析、序列分析法、SEM/AVS 及擴散梯度薄膜技術 (Diffusive gradients in thin films, DGT) 探討生物對金屬的吸收來進行生物有效性之研究，其相關性結果如表 5-9~5-17。

由於很多情況下 DGT 的測定結果與傳統的平衡分配 (Equilibrium partitioning) 以及離子選擇電極的結果一致 (Jansen et al., 2001 ; Luider et al., 2004)，因此 DGT 測定被視為金屬離子的自由溶解態濃度或者生物有效濃度。DGT 固定膜濃度與生物毒性試驗之相關性結果顯示，全底泥生物急毒性與慢毒性試驗存活終點與 DGT 固定膜分析之 8 種濃度均無顯著相關，枯水期孔隙水存活率與 Mn、Ni 及 Pb 具有顯著相關 ($p < 0.01$)，推測與豐水期濃度較高，水體複合物污染物可能產生互相結抗有關或產生結合態有關。近年來研究亦顯示，通過 DGT 測定之有

效濃度可以預測金屬離子的生物累積以及毒性效應 (Luider et al., 2004; Royset, 2005)。為深入探討其影響效應，故本研究除探討存活外，加入慢毒性成長效應進行探討，分析結果顯示，試驗終點體長與 Cd、Co 及 Ni 具有顯著性相關 ($p < 0.05$)；重量部分則與 Co ($p < 0.05$) 與 Ni ($p < 0.01$) 具有顯著性相關。

全底泥中存活率與全量分析結果顯示慢毒性成長效應之體長與 Ni 具有顯著相關 ($p < 0.05$)，而重量則與 Cd、Co、Ni 及 Zn 具有顯著相關 ($p < 0.05$)，孔隙水存活率與 Cu 及 Zn 具有顯著相關 ($p < 0.05$)。稀釋酸僅生物試驗終點之重量與 Co 具有顯著相關。底泥孔隙水 Cu 濃度與體長具顯著性相關，且試驗終點重量與 Cd、Co、Cu 及 Ni 具有顯著性相關 ($p < 0.05$)。序列萃取弱酸提取態 (可交換態及碳酸鹽結合態) 濃度與生物毒性試驗可得到孔隙水存活率及全底泥毒性試驗終點重量與 Cu 有顯著相關 ($p < 0.05$)，全底泥試驗終點重量與微量金屬 Cu、Mn 及 Zn 具顯著相關 ($p < 0.01$)；可還原態部分，金屬 Co 與孔隙水試驗終點存活率呈顯著相關 ($p < 0.05$)，成長效應則與 Co 及 Pb 具有顯著性相關；可氧化態部分，成長效應 (重量) 與 Co 及 Fe 具有顯著性相關 ($p < 0.05$)；殘餘態部分，全底泥 10 天、28 天及孔隙水試驗終點存活率分別與 Mn、Cu 及 Ni 呈顯著相關 ($p < 0.05$)，成長效應體長及重量則分別與 Ni 及 Co、Mn 呈顯著相關。序列萃取一直飽受批評之因素為缺乏萃取物特異性及萃取期間之再分配，此因素可能導致金屬之生物可利用性預測效果不佳 (Tian et al., 2008; Tan et al., 2013)。同時萃取金屬/酸揮發性硫化物 (SEM-AVS) 之結果與全底泥及孔隙水存活率均無顯著相關。本研究與文獻 De Jonge et al. (2010) 研究發現透過 SEM-AVS 或 SEM-AVS / f_{oc} 預測金屬生物利用度和不同生物體之變化有所不同之結果相符，且學者亦認為水生環境中金屬積累非常複雜，即使在生物體中的金屬積累與 SEM-AVS 評估方式間發現正相關，也難以證明 AVS 的作用。除了上述因素外，底泥之地球化學性質也可能增加與生物利用性預測相關的不確定性。但不同型態結果均顯示，孔隙水存活率較全底泥存活率與金屬濃度更具相關性，且不同形態上均顯示成長效應較存活率與污染物具相關性。

綜上所述，各種以化學為基礎的潛在金屬生物利用性預測生物毒性之能力差異很大。並沒有一種方法足以完全預測其生物毒性，但初估能力排序依序為 DGT > 全量消化 (總金屬濃度) > 孔隙水 > 序列萃取 > 稀釋酸 > SEM-AVS 模式，可得知不同萃取方式與生物毒性結果顯示，生物可利用性以底泥中溶解態及不穩定態為主，本研究結果可得知擴散梯度薄膜技術適合當作生物可利用性評估工具。

使用 DGT 預測優於傳統方法可能是由於 DGT 反映金屬通量過程之動力學，因為它們與底泥及水生生物攝入金屬有關。因此，為了更進一步得知本研究生物

可利用性與 DGT 是否與文獻提及可反映金屬通量過程之動力學，除了存活與成長效應外，本研究另於豐水期進行全底泥生物毒性試驗之存活個體進行生物累積之分析。生物體分析結果顯示，控制組之金屬分析量均 $\leq$ 樣品金屬分析濃度，顯示生物體可能藉由攝食而導致金屬累積，Cu 濃度介於 342 (N3) ~1292 (N2) mg/kg；Fe 濃度介於 1953 (N5) ~11046 (N2) mg/kg；Mn 濃度介於 86.7 (W1) ~599.5(W2) mg/kg；Pb 濃度介於 ND (N1、N3、N5、W3 及 W3) ~640.8 (N2) mg/kg；Zn 濃度介於 1892(W1) ~10269 (W5) mg/kg，而 Cd、Co、Ni 之濃度均未檢出。DGT 濃度與生物體累積之金屬濃度進行簡單線性迴歸如圖 5-25 所示，結果顯示吸附於 DGT 之 Cu 與 Mn 金屬與 *H. azteca* 生物體累積濃度呈正相關。相關研究指出 DGT 測量與模擬 Cu 金屬毒性試驗與生物體中的金屬呈正相關，但不適用於 Cd (Roulier et al., 2010)，與本研究結果相符。然而，因試驗生物具有不同的攝食行為和攝取途徑(De Jonge et al.,2010)，故此比較之可靠性仍有待驗證。推測 DGT 分析濃度與生物累積缺乏相關性可能因素，除了底泥的地球化學性質在採樣點之間有很大變化外，試驗生物的攝食行也被認為在缺乏相關性方面扮演重要的因素(Yin et al.,2014)。底棲攝食生物 (deposit feeder) 直接攝食或穴居於底泥中，因此導致生物體中具有高濃度金屬累積(De Jonge et al.,2010)，但本研究發現淡水端足類的金屬積累受沉積物金屬濃度的影響較小，8 種目標化合物金屬中僅 2 種金屬呈正相關，推測生物體小重量較輕，且因多數 28 天存活數量少，導致重量誤差可能較大。整體而言，相較於其他方法，因 DGT 配備簡單操作解預測效果佳，使其成為底泥中金屬生物利用性評估之有效工具之一。

表5-9 DGT固定膜濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	1	.766**	-.027	.009	.227	.428	.104	.253	-.244	-.045	.339	-.505*	-.423
Co		1	.238	-.230	.047	.480*	.046	.120	-.266	-.167	-.037	-.494*	-.444*
Cu			1	-.246	.106	.390	.324	-.331	-.247	-.333	-.312	-.432	-.425
Fe				1	.619**	-.248	.035	.360	-.293	.185	.229	.222	.387
Mn					1	.115	.095	-.138	-.385	.110	.327	.003	.078
Ni						1	.386	-.231	.046	-.348	.226	-.454*	-.596**
Pb							1	-.099	-.057	-.311	.258	-.273	-.441
Zn								1	-.124	.139	-.083	.114	.304
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-10 底泥全量消化金屬濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	1	.836**	.077	-.233	.328	.417	.012	-.328	.114	-.309	-.152	-.384	-.516*
Co		1	-.108	-.277	.384	.445*	-.176	-.447*	.427	-.263	.020	-.259	-.564**
Cu			1	.267	.103	-.338	.810**	.814**	.018	.339	-.466*	.150	.218
Fe				1	.346	-.380	.244	.267	.099	.378	.131	-.034	.042
Mn					1	-.431	.120	-.039	.326	.089	-.172	.071	-.066
Ni						1	-.243	-.459*	-.170	-.440	.341	-.537*	-.675**
Pb							1	.689**	-.187	.145	-.241	-.103	-.030
Zn								1	-.242	.344	-.571**	.357	.476*
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-11 底泥稀釋酸濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	1	-.075	.183	.041	.486*	-.263	-.044	-.160	.307	.011	.007	-.158	-.249
Co		1	.215	.146	.027	.306	.281	-.036	.298	-.295	.074	-.305	-.475*
Cu			1	-.058	.025	.019	.143	.190	.034	.223	-.170	-.069	-.025
Fe				1	.390	.379	-.243	.102	.118	-.185	.265	.185	.122
Mn					1	-.273	-.175	.177	.384	.198	.203	-.115	-.294
Ni						1	.023	-.084	-.261	-.222	-.011	.130	.112
Pb							1	-.066	.353	.128	.154	-.020	-.163
Zn								1	-.231	-.329	.174	-.367	-.322
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

survival : 全底泥存活率 ; survival (P) : 孔隙水存活率 ; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-12 孔隙水金屬濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	1	.935**	.707**	.777**	.897**	.476*	.659**	.707**	.274	-.004	-.249	-.222	-.534*
Co		1	.690**	.765**	.933**	.466*	.648**	.754**	.342	.031	-.206	-.175	-.489*
Cu			1	.486*	.597**	.449*	.526*	.467*	.152	.285	-.409	-.460*	-.659**
Fe				1	.885**	.465*	.484*	.934**	.267	-.060	-.056	.058	-.256
Mn					1	.496*	.583**	.794**	.360	.052	-.092	-.015	-.371
Ni						1	.161	.388	.432	.410	.130	-.306	-.510*
Pb							1	.481*	.266	.023	-.046	.100	-.185
Zn								1	.175	-.138	-.074	.036	-.254
10-d survival									1	.111	.500*	.325	.123
28-d survival										1	-.202	-.223	-.288
survival in porewater											1	.590**	.447*
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-13 弱酸提取態 (可交換態及碳酸鹽結合態)濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a
Co		1	.410	.340	.224	-.030	.013	.371	.061	.112	.237	.129	-.007
Cu			1	.600**	.502*	.191	.262	.502*	.215	-.369	.698**	-.392	-.568**
Fe				1	.776**	.537*	.362	.751**	.251	-.165	.078	-.193	-.414
Mn					1	.485*	.425	.844**	.298	-.251	.013	-.268	-.519*
Ni						1	.073	.199	.415	.069	.077	-.125	-.287
Pb							1	.429	.246	-.145	-.033	-.292	-.320
Zn								1	.170	-.299	.098	-.211	-.453*
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-14 序列萃取可還原態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a
Co		1	-.462*	-.136	-.100	.123	-.150	-.166	.079	.325	-.655**	.510*	.576**
Cu			1	.198	.681**	-.386	.546*	.654**	.160	-.436	.252	-.385	-.529*
Fe				1	.159	-.426	.322	.477*	.212	-.013	-.103	.029	-.166
Mn					1	-.279	.336	.388	.396	-.104	-.030	-.190	-.402
Ni						1	-.269	-.326	.091	.335	.113	.226	.261
Pb							1	.554*	.012	-.291	-.224	-.469*	-.460*
Zn								1	.065	-.284	-.213	-.210	-.388
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-15 序列萃取可氧化態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a
Co		1	.818**	.691**	.430	.270	.353	.731**	.301	-.289	-.110	-.282	-.529*
Cu			1	.668**	.369	.470*	.289	.873**	.133	-.302	.046	-.337	-.442
Fe				1	.806**	.501*	.404	.802**	-.074	-.330	-.233	-.341	-.446*
Mn					1	.056	.128	.483*	-.223	-.262	-.390	-.394	-.341
Ni						1	.269	.758**	-.137	-.128	.087	.064	-.071
Pb							1	.288	.387	-.014	.026	.083	-.187
Zn								1	-.089	-.318	-.066	-.251	-.373
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	-.223
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-16 序列萃取殘留態金屬濃度與生物毒性試驗之相關性

	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Cd	1	-.512*	.749**	.153	-.346	-.306	.271	.330	-.041	.323	-.394	.080	.243
Co		1	-.451*	-.311	.645**	.313	.192	-.264	.409	-.338	.363	-.413	-.707**
Cu			1	.260	-.205	-.337	-.006	.393	.075	.472*	-.382	.189	.213
Fe				1	-.269	-.227	.170	.349	-.076	.357	-.082	.230	.258
Mn					1	-.167	-.273	-.236	.482*	-.149	.048	-.260	-.481*
Ni						1	.037	-.190	-.308	-.378	.486*	-.446*	-.428
Pb							1	.413	-.242	-.272	-.053	-.095	-.128
Zn								1	-.414	.046	-.006	-.071	-.075
10-d survival									1	.407	.149	.259	.018
28-d survival										1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater											1	-.223	-.288
length												1	.882**
weight													1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

表5-17 同時萃取金屬/酸揮發性硫化物(SEM/AVS)與生物毒性試驗之相關性

	Σ SEM/AVS	Σ SEM-AVS	Σ SEM-AVS/foc	10-d survival	28-d survival	survival in porewater	length	weight
Σ SEM/AVS	1	.867**	.176	-.004	.411	-.255	.325	.386
Σ SEM-AVS		1	.272	-.037	.405	-.422	.278	.443
Σ SEM-AVS/foc			1	-.360	-.198	.255	-.241	-.092
10-d survival				1	.407	.149	.259	.018
28-d survival					1	-.202	.590**	.447*
survival in porewater						1	-.223	-.288
length							1	.882**
weight								1

* $p < 0.05$; ** $p < 0.01$

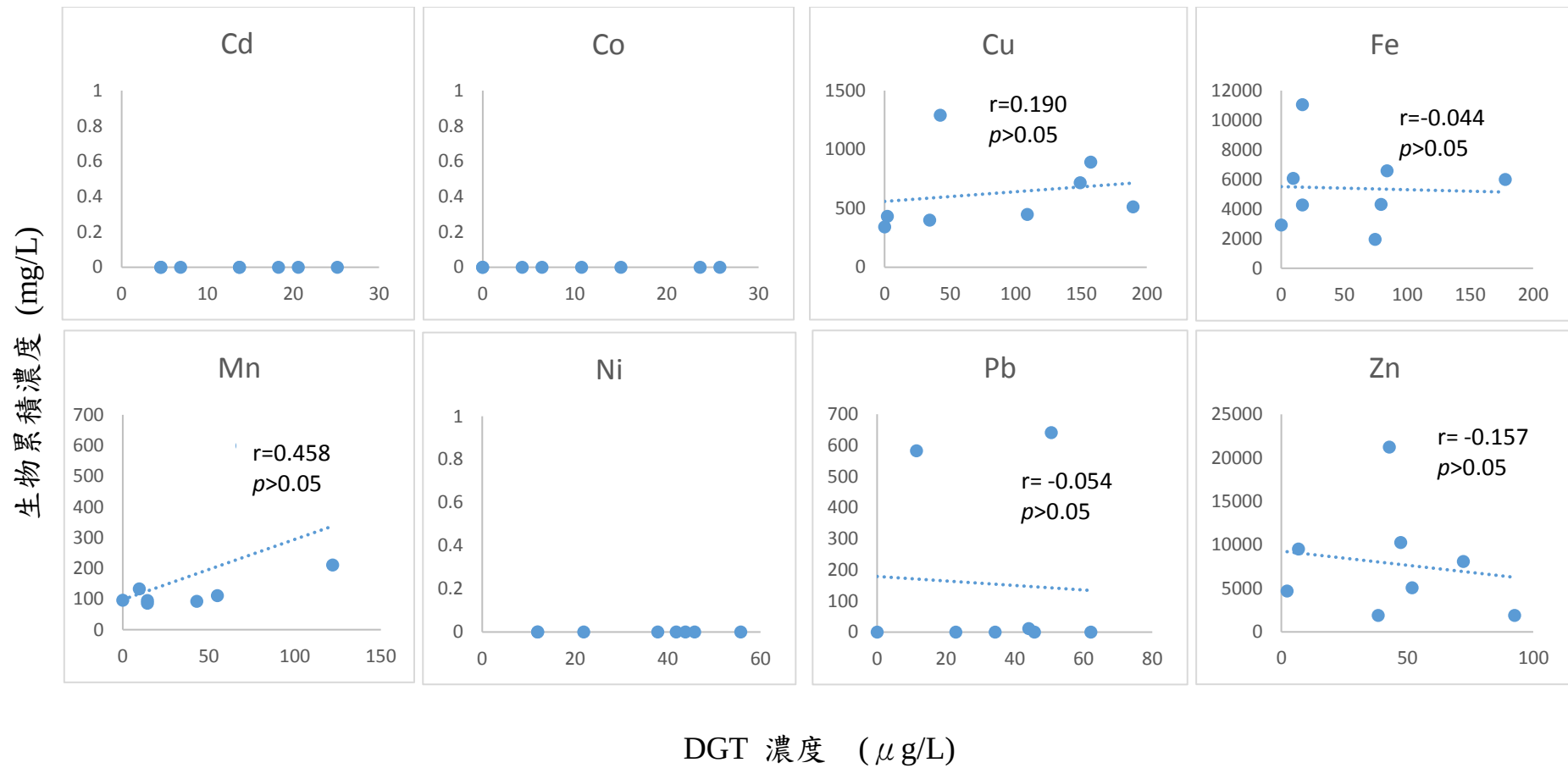


圖 5-25 DGT 與生物累積相關性

5.6 結論與建議

5.6.1 結論

本研究探討底泥中金屬(銅、鋅、鎳、鉛、鎘、鐵、錳及鈷)對底棲生物所造成之毒性效應，利用包含物化特性、全量金屬分析、稀釋酸金屬分析、序列分析法、SEM/AVS 及擴散梯度薄膜技術 (Diffusive gradients in thin films, DGT) 探討生物對金屬的吸收來進行生物有效性之研究等不同評估方式，並結合底棲生物對溪流底泥之生物毒性進行測試，以更準確反應實際生態風險。結論歸納如下：

1. 本計劃已完成 10 個樣站底泥採集分析，包括
 - (1) 完成 10 個全底泥樣品於豐枯水期基本物化特性分析
 - (2) 完成 10 個樣品於豐枯水期 10 天及 28 天全底泥急/慢毒性試驗及分析金屬濃度
 - (3) 完成 10 個樣品於豐枯水期 96h 孔隙水急毒性試驗及分析金屬濃度
 - (4) 完成 10 個樣品不同萃取模式(全量金屬及稀釋酸萃取)及擴散梯度薄膜裝置之底泥金屬濃度分析
2. 本研究透過溪流底泥基本物化性質可得知，牛稠溪以砂粒($20\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$)為主，而武洛溪粉粒($2\sim 20\mu\text{m}$)與黏粒($<2\mu\text{m}$)含量較高。底泥的基本性質差異對於後續之生物毒性試驗亦產生不同的影響。
3. 綜合三種指標 (台灣底泥品質指標值、TEL/PEL、CBSQGs) 進行金屬全量以判斷底泥污染程度，分析結果顯示武洛溪高指標於上限值之比例大於牛稠溪，其中又以武洛溪 W4 測站高於三種指標上限值之比例最高，顯示該採樣點污染較其它採樣點嚴重。
4. 以 $\Sigma\text{SEM/AVS} > 9$ 、 $\Sigma\text{SEM-AVS} > 2\mu\text{mol/g}$ 及 $\Sigma\text{SEM-AVS/foc} > 130\mu\text{mol/g}$ 作為金屬造成底泥生態風險的閾值結果顯示，枯水期之武洛溪 W4 測站經三種指標評估後，其底泥金屬含量皆會對水生生物及人體健康造成不利影響，為本研究底泥金屬毒性最高之樣站；而底泥金屬影響程度較低樣站為 N5 及 W2，其三種指標於豐枯水期均未超過閾值，即對水生生物及人體健康影響較低。
5. 擴散梯度薄膜技術(DGT)結果顯示，放置現地 96h 之 DGT 與實驗室之吸附量具有顯著相關。
6. 序列萃取搭配 RAC 計算結果顯示，武洛溪(W1~W5)樣站屬無風險或低風險之比例介於 62.5 ~75.0%；其中以金屬 Mn 評估之風險值最高。牛稠溪流域之風

險比例介於為50.0~87.5%，以Mn及Zn 產生之風險值最高。各金屬平均生態風險係數由強至弱為：Mn> Pb>Zn >Co> Cu > Ni >Fe>Cd。

7. 潛在生態危害係數評估結果顯示，單一及多重底泥重金屬污染評估結果均顯示武洛溪較牛稠溪為污染較嚴重之流域。但依潛在生態危害係數評估金屬檢測結果顯示所有樣站均屬於低度風險樣站。
8. 全底泥急毒性試驗結果顯示，10 個樣站中有 70% 屬於對水生生物及人體健康造成不利影響(Tier 1)，W2 樣站屬於 Tier 2，其餘樣站存活率<75% 為 (Tier 3)；豐水期 10 個樣站中有 50%之樣站屬於對水生生物及人體健康造成不利影響(Tier 1)，N5 及 W5 樣站屬於 Tier 2，其餘樣站存活率<75% 為 (Tier 3)。
9. 全底泥慢毒性試驗之存活率結果顯示，枯水期牛稠溪僅 N5 之存活率高於 50%，其餘 4 個樣站存活率介於 0~10%間；豐水期存活率則介於 0~30%之間，且仍以 N5 存活率最高。枯水期武洛溪流域樣站存活率介於 0~60%，其中以 W4 存活率最佳，W3 存活率低；豐水期存活率介於 0~22%之間，以 W1 存活率最佳，W4 存活率最低。
10. 全底泥慢毒性試驗之成長效應結果顯示，枯水期樣品暴露 28d 之 *H.azteca* 體長介於 $3.15\pm0.27\sim4.51\pm0.43\text{mm}$ ，重量則介於 $0.1948\sim0.3567\text{mg}$ /個體之間，樣品暴露之個體有 90%體長低於控制組，體重則有 70%低於控制組之重量；豐水期樣品暴露 28d 之端足蟲體長介於 $1.46\pm0.10\sim2.77\pm0.68\text{mm}$ ，重量則介於 $0.0300\sim0.115\text{mg}$ /個體之間，樣品暴露之個體體長及重量均低於控制組，且藉由統計分析結果顯示均具有顯著性差異，顯示樣站污染物對生物體體長與體重均具有顯著性抑制。
11. 孔隙水生物毒性試驗結果顯示，樣站 N1、N2、N3、N4 及 W2 有較高的存活率(>80%)，在樣站 W5 存活率為 0，豐水期在樣站 N2、N3 及 W5 有較高的存活率(>80%)。整體而言，武洛溪各樣站平均存活率低於牛稠溪。
12. 生物累積結果顯示，吸附於 DGT 之金屬 Cu 與 Mn 與端足蟲生物體累積濃度分析呈正相關。
13. 以各種化學為基礎之潛在金屬生物可利用性預測生物毒性能力差異甚大，根據本研究使用之不同評估生物有效性之工具，得知其預測能力(DGT 濃度與生物毒性之相關性) 排序為 DGT >全量消化(總金屬濃度) > 孔隙水 > 序列萃取 > 稀釋酸 > SEM-AVS 模式。不同萃取方式與生物毒性結果顯示，無法由單一方法完全預測生物毒性，但綜觀而言，生物可利用性以底泥中溶

解態及不穩定態為主，故初步結果可得知擴散梯度薄膜技術適合當作生物可利用性評估工具。

5.6.2 建議

1. 綜合不同萃取方式與生物毒性結果顯示，擴散梯度薄膜技術適合當作生物可利用性評估工具。但 DGT 售價高且國內並無廠商販售，須直接向國外廠商採購，對於短期實驗採購所需的花費及產品運送時間相對較高，如能更完善規劃實驗期程，必能得到更多監測數據，以利進行比較。

六、參考文獻

- Ahumada, I., Sepúlveda, K., Fernández, P., Ascar, L., Pedraza, C., Richter, P., Brown, S. 2014. Effect of biosolid application to Mollisol Chilean soils on the bioavailability of heavy metals (Cu, Cr, Ni, and Zn) as assessed by bioassays with sunflower (*Helianthus annuus*) and DGT measurements. *Journal of Soils and Sediments*, 14(5), 886-896.
- Agemian, H., & Chau, A. S. Y. 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. *Analyst*, 101(1207), 761-767.
- Agemian, H., & Chau, A. S. Y. 1977. A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 6(1), 69-82.
- Allen, H. E., Fu, G., Deng, B. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(8), 1441-1453.
- Amato, E. D., Simpson, S. L., Jarolimek, C. V., Jolley, D. F. 2014. Diffusive gradients in thin films technique provide robust prediction of metal bioavailability and toxicity in estuarine sediments. *Environmental Science and Technology*, 48(8), 4485-4494.
- Amato, E. D., Simpson, S. L., Remaili, T. M., Spadaro, D. A., Jarolimek, C. V., Jolley, D. F. 2016. Assessing the Effects of Bioturbation on Metal Bioavailability in Contaminated Sediments by Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *Environmental Science and Technology*, 50(6), 3055-3064.
- ANZECC and ARMCANZ, 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh water and marine water quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council/Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand, Canberra
- ASTM, 1995, Standard guide for conducting sediment toxicity tests with freshwater invertebrates. E 1383-92, Annual Book of ASTM standards. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- ASTM, 2006, Standard test method for measuring the toxicity of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates (ASTM E1706-05), ASTM Annual Book of Standards Volume 11.05, ASTM, West Conshohocken, PA.
- Besser, J. M., Ingersoll, C. G., Giesty, J. P. 1996. Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on the bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(3), 286-293.
- Bennett, W. W., Arsic, M., Welsh, D. T., Teasdale, P. R. 2016. In situ speciation of dissolved

inorganic antimony in surface waters and sediment porewaters: development of a thiol-based diffusive gradients in thin films technique for Sb III. *Environmental Science: Processes and Impacts*.

- Bilings, G. K., Ragland, P. C. 1968. Geochemistry and mineralogy of the recent reef and lagoonal sediments south of Belize (British Honduras). *Chemical Geology*, 3(2), 135-153.
- Burgess, R. M., Berry, W. J., Mount, D. R., Di Toro, D. M. 2013. Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: Equilibrium partitioning sediment benchmarks. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(1), 102-114.
- Burton Jr GA, Rowland CD, Greenberg MS, Lavoie DR, Nordstrom JF, Eggert LM. A tiered, weight-of-evidence approach for evaluating aquatic ecosystems. In: Munawar M, ed. Sediment Quality Assessment and Management: Insight and Progress, Ecovision World Monograph Series, Aquatic Ecosystem Health and Management Society. The Netherlands: Backhuys Publishers, 2003.
- Campbell, P. G. C 1988. *Biologically available metals in sediments* (Vol. 27694). National Research Council Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.
- Campana, O., Simpson, S. L., Spadaro, D. A., Blasco, J. 2012. Sub-lethal effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. *Environmental Science and Technology*, 46(12), 6835-6842.
- CCME, 1995. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC-98E. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Chen, H., Sun, T., Sui, D., Dong, J. 2011. Effective concentration difference model to study the effect of various factors on the effective diffusion coefficient in the dialysis membrane. *Analytica Chimica Acta*, 698(1), 27-35.
- Chester, R., Voutsinou, F. G. 1981. The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 12(3), 84-91.
- Chester, R., Hughes, M. J. 1967. A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2, 249-262.
- Costello, D. M., Burton, G. A., Hammerschmidt, C. R., Taulbee, W. K. 2012. Evaluating the performance of diffusive gradients in thin films for predicting Ni sediment toxicity. *Environmental Science and Technology*, 46(18), 10239-10246.

- Dabrin, A., Durand, C. L., Garric, J., Geffard, O., Ferrari, B. J., Coquery, M. 2012. Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment. *Science of the Total Environment*, 424, 308-315.
- Davison, W., Zhang, H. 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels.
- De Jonge, M., Blust, R., Bervoets, L. 2010. The relation between acid volatile sulfides (AVS) and metal accumulation in aquatic invertebrates: implications of feeding behavior and ecology. *Environmental Pollution*, 158(5), 1381-1391.
- De March, B. G. E. (1981). *Hyalella azteca* (Saussure). *Manual for the Culture of Selected Freshwater Invertebrates. Can Spec Publ Fish Aquat Sci*, 54, 61-77.
- Degryse, F., Smolders, E., Zhang, H., Davison, W. 2009. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. *Environmental Chemistry*, 6(3), 198-218.
- Di Toro, D. M., McGrath, J. A., Hansen, D. J., Berry, W. J., Paquin, P. R., Mathew, R., Santore, R. C. 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10), 2410-2427.
- Dočekalová, H., Diviš, P. 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, 65(5), 1174-1178.
- Dumme, V., Kruatrachue, M., Trinachartvanit, W., Tanhan, P., Pokethitiyook, P., Damrongphol, P. 2012. Bioaccumulation of heavy metals in water, sediments, aquatic plant and histopathological effects on the golden apple snail in Beung Boraphet reservoir, Thailand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 86, 204-212.
- Fan, H., Sun, T., Li, W., Sui, D., Jin, S., Lian, X. 2009. Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for the measurement of Cu^{2+} and Cd^{2+} in waters. *Talanta*, 79(5), 1228-1232.
- Förstner, U., Salomons, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology*, 1(11), 494-505.
- Fones, G. R., Davison, W., Holby, O., Jorgensen, B. B., Thamdrup, B. 2001. High-resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in Black Sea sediments using an autonomous benthic lander. *Limnology and Oceanography*, 46(4), 982-988.
- Fones, G. R., Davison, W., Hamilton-Taylor, J. 2004. The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic. *Continental Shelf Research*, 24(13),

1485-1504.

- Förstner, U., Wittmann, G. T. 2012. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- Fu, J., Zhao, C., Luo, Y., Liu, C., Kyzas, G. Z., Luo, Y., Zhu, H. 2014. Heavy metals in surface sediments of the Jialu River, China: Their relations to environmental factors. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 102-109.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14(8), 975-1001.
- Hall, J. L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, 53(366), 1-11.
- Hare, L., Tessier, A., Warren, L. 2001. Cadmium accumulation by invertebrates living at the sediment–water interface. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(4), 880-889.
- Hargrave, B. T. (1970). The utilization of benthic microflora by *Hyalella azteca* (Amphipoda). *The Journal of Animal Ecology*, 427-437.
- Harper, M. P., Davison, W., Zhang, H., Tych, W. 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(16), 2757-2770.
- Hong Kong EPD, 2003 Marine water quality in Hong Kong in 2003. http://www.epd.gov.hk/epd/sites/default/files/epd/english/environmentinhk/water/marine_quality/files/marine03.pdf
- Hung, J. J., & Hsu, C. L. 2004. Present state and historical changes of trace metal pollution in Kaoping coastal sediments, southwestern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 49(11), 986-998.
- Huynh, T., Harris, H. H., Zhang, H., Noller, B. N. 2015. Measurement of labile arsenic speciation in water and soil using diffusive gradients in thin films (DGT) and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES). *Environmental Chemistry*, 12(2), 102-111.
- Kokovides, K., Loizidou, M., Haralambous, K. J., Moropoulou, T. 1992. Environmental study of the marinas Part I. A study on the pollution in the marinas area. *Environmental Technology*, 13(3), 239-244.
- Krom, M. D., Mortimer, R. J., Poulton, S. W., Hayes, P., Davies, I. M., Davison, W., Zhang, H. 2002. In-situ determination of dissolved iron production in recent marine sediments. *Aquatic Sciences*, 64(3), 282-291.
- Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M., Baeyens, W. 2005.

- Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel River (Belgium) using DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques. *Water, Air, and Soil Pollution*, 166(1-4), 265-286.
- Li, W., Teasdale, P. R., Zhang, S., John, R., Zhao, H. 2003. Application of a poly (4-styrenesulfonate) liquid binding layer for measurement of Cu²⁺ and Cd²⁺ with the diffusive gradients in thin-films technique. *Analytical Chemistry*, 75(11), 2578-2583.
- Li, L., Wang, X., Liu, J., Shi, X., Ma, D. 2014. Assessing metal toxicity in sediments using the equilibrium partitioning model and empirical sediment quality guidelines: A case study in the nearshore zone of the Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1), 114-122.
- Lei, K., Han, X., Zhao, J., Qiao, F., Li, Z., Yu, T. 2016. Characterization of metal kinetics and bioavailability using diffusive gradients in thin films technique in sediments of Taihu Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 153-160.
- Long, E. R., MacDonald, D. D., Smith, S. L., Calder, F. D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1), 81-97.
- Luider, C. D., Crusius, J., Playle, R. C., Curtis, P. J. 2004. Influence of natural organic matter source on copper speciation as demonstrated by Cu binding to fish gills, by ion selective electrode, and by DGT gel sampler. *Environmental Science and Technology*, 38(10), 2865-2872.
- Luoma, S. N., Bryan, G. W. 1982. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 15(1), 95-108.
- Luoma, S. N., Bryan, G. W. 1981. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Science of the Total Environment*, 17(2), 165-196.
- Luo Yan, Qin Yan-wen, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Dahuofang Reservoir[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24 (12) : 1370-1377 .
- Jansen, B., Kotte, M. C., van Wijk, A. J., Verstraten, J. M. 2001. Comparison of diffusive gradients in thin films and equilibrium dialysis for the determination of Al, Fe (III) and Zn complexed with dissolved organic matter. *Science of the total environment*, 277(1), 45-55.
- Salomons, W., Forstner, U. (Eds.). 2012. *Chemistry and biology of solid waste: dredged material and mine tailings*. Springer Science & Business Media.

- Song, Y., Choi, M. S., Lee, J. Y., Jang, D. J. 2014. Regional background concentrations of heavy metals (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb) in coastal sediments of the South Sea of Korea. *Science of the Total Environment*, 482, 80-91.
- Stamoulis, S., Gibbs, R. J., Menon, M. G. 1996. Geochemical phases of metals in Hudson River estuary sediments. *Environment International*, 22(2), 185-194.
- Stone, P. M., & Walling, D. E. 1997. Particle size selectivity considerations in suspended sediment budget investigations. In *The Interactions Between Sediments and Water* (pp. 63-70). Springer Netherlands.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20-31.
- Malo, B. A. 1977. Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environmental Science and Technology*, 11(3), 277-282.
- Maiz, I., Esnaola, M. V., Millan, E. 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 206(2), 107-115.
- Mason, S., Hamon, R., Nolan, A., Zhang, H., Davison, W. 2005. Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical Chemistry*, 77(19), 6339-6346.
- Martin, J. M., & Meybeck, M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7(3), 173-206.
- Maher, W. G. E. B. L., Batley, G. E., Lawrence, I. 1999. Assessing the health of sediment ecosystems: use of chemical measurements. *Freshwater Biology*, 41(2), 361-372.
- Macdonald, D. D., Carr, R. S., Calder, F. D., Long, E. R., Ingersoll, C. G. 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5(4), 253-278.
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Elbaz-Poulichet, F., Jézéquel, D. 2007. Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 72(3), 497-510.
- National Oceanic and Atmospheric Administration, (1999) Screening quick reference tables. [http:// response.restoration.noaa.gov/sites/default/ files/SQuiRTs.pdf](http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf)
- Naylor, C., Davison, W., Motelica-Heino, M., Van Den Berg, G. A., Van Der Heijdt, L. M. 2004. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment

- measured using a combined metal/sulfide DGT probe. *Science of the Total Environment*, 328(1), 275-286.
- Naylor, C., Davison, W., Motelica-Heino, M., Van Den Berg, G. A., Van Der Heijdt, L. M. 2006. Potential kinetic availability of metals in sulphidic freshwater sediments. *Science of the total environment*, 357(1), 208-220.
- Nia, Y., Garnier, J. M., Rigaud, S., Hanna, K., Ciffroy, P. 2011. Mobility of Cd and Cu in formulated sediments coated with iron hydroxides and/or humic acids: A DGT and DGT-PROFS modeling approach. *Chemosphere*, 85(9), 1496-1504.
- Nirel, P. M. V., Morel, F. M. M. 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24(8), 1055-1056.
- Oehm, N. J., Luben, T. J., Ostrofsky, M. L. 1997. Spatial distribution of acid-volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake, PA. *Hydrobiologia*, 345(1), 79-85.
- Quevauviller, P. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5), 289-298.
- Roulier, J. L., Tusseau-Vuillemin, M. H., Coquery, M., Geffard, O., Garric, J. 2008. Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*: First results of an experimental study. *Chemosphere*, 70(5), 925-932.
- Pesch, C. E., Hansen, D. J., Boothman, W. S., Berry, W. J., Mahony, J. D. 1995. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(1), 129-141.
- Prokofyeva, E. 2015. The application of diffusion gradient method (DGT) for ecological risk assessment of natural and artificial matrixes. Università Politecnica delle Marche.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., Rauret, G. 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152(2), 330-341.
- Quevauviller, P. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5), 289-298.
- Rodrigues, S. K., Abessa, D. M., Rodrigues, A. P. D. C., Soares-Gomes, A., Freitas, C. B., Santelli, R. E., Machado, W. 2017. Sediment quality in a metal-contaminated tropical bay assessed with a multiple lines of evidence approach. *Environmental Pollution*, 228, 265-276.
- Roulier, J. L., Belaud, S., Coquery, M. 2010. Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and

- Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction. *Chemosphere*, 79(8), 839-843.
- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., Ashmore, M. R. 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(2), 61-75.
- Rauret, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449-455.
- Ruello, M. L., Sileno, M., Sani, D., Fava, G. 2008. DGT use in contaminated site characterization. The importance of heavy metal site specific behaviour. *Chemosphere*, 70(6), 1135-1140.
- Shen, J., Liu, E., Zhu, Y., Hu, S., Qu, W. 2007. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China. *Hydrobiologia*, 581(1), 141-150.
- Simpson, S. L., Ward, D., Strom, D., Jolley, D. F. 2012. Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. *Chemosphere*, 88(8), 953-961.
- Snape, I., Scouller, R. C., Stark, S. C., Stark, J., Riddle, M. J., Gore, D. B. 2004. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, 57(6), 491-504.
- Strom, D., Simpson, S. L., Batley, G. E., Jolley, D. F. 2011. The influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/suboxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(7), 1599-1610.
- Stone, P. M., Walling, D. E. 1997. Particle size selectivity considerations in suspended sediment budget investigations. In *The Interactions Between Sediments and Water* (pp. 63-70). Springer Netherlands.
- Tessier, A., Campbell, P. G., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Teasdale, P. R., Hayward, S., Davison, W. 1999. In situ, high-resolution measurement of dissolved sulfide using diffusive gradients in thin films with computer-imaging densitometry. *Analytical Chemistry*, 71(11), 2186-2191.
- Tan, Q. G., Ke, C., Wang, W. X. 2013. Rapid assessments of metal bioavailability in marine sediments using coelomic fluid of sipunculan worms. *Environmental Science and Technology*, 47(13), 7499-7505.
- Tian, Y., Wang, X., Luo, J., Yu, H., Zhang, H. 2008. Evaluation of holistic approaches to predicting the concentrations of metals in field-cultivated rice. *Environmental Science and*

Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., Gracia, I. 1998. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International*, 24(4), 487-496.

USEPA (US Environmental Protection Agency). Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc); EPA-600-R-02-01; Office of Research and Development: Washington, DC, 2005.

USEPA, 1994a, "ARCS Assessment Guidance Document." EPA-905-B94-002., Chicago, IL.

USEPA,, (2004) The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States (National sediment quality survey: Second edition), EPA-823-R-04-007. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

USEPA, 2007, "Sediment Toxicity Identification Evaluation (TIE) Phases I, II, and III Guidance Document," EPA/600/R-07/080, Office of Research and Development, Washington, DC 20460.

Webb, J. A., Keough, M. J. 2002. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 44(3), 222-229.

Weimin, Y., Batley, G. E., & Ahsanullah, M. (1992). The ability of sediment extractants to measure the bioavailability of metals to three marine invertebrates. *Science of the Total Environment*, 125, 67-84.

Wong, C. S., Wu, S. C., Duzgoren-Aydin, N. S., Aydin, A., & Wong, M. H. 2007. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China. *Environmental Pollution*, 145(2), 434-442.

Wu, Z., He, M., Lin, C. 2011. In situ measurements of concentrations of Cd, Co, Fe and Mn in estuarine porewater using DGT. *Environmental Pollution*, 159(5), 1123-1128.

Yang, C. I. (2001). *Denudation and transport of terrestrial materials from the Kaoping River watershed* (Doctoral dissertation, National Sun Yat-sen University).

Yang, J., Chen, L., Liu, L. Z., Shi, W. L., Meng, X. Z. 2014. Comprehensive risk assessment of heavy metals in lake sediment from public parks in Shanghai. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 129-135.

Yin, H., Cai, Y., Duan, H., Gao, J., Fan, C. 2014. Use of DGT and conventional methods to predict sediment metal bioavailability to a field inhabitant freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from Chinese eutrophic lakes. *Journal of hazardous materials*, 264, 184-194.

- Zhang, H., Davison, W. 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67(19), 3391-3400.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W. 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20), 4181-4192.
- Zhang, H., Davison, W., Ottley, C. 1999. Remobilisation of major ions in freshly deposited lacustrine sediment at overturn. *Aquatic Sciences*, 61(4), 354-361.
- Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R. J., Krom, M. D., Hayes, P. J., Davies, I. M. 2002. Localised remobilization of metals in a marine sediment. *Science of the Total Environment*, 296(1), 175-187.
- Zhang, H., Davison, W. 2015. Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. *Environmental Chemistry*, 12(2), 85-101.
- 行政院環境保護署環境檢驗所，2010，被動式半透膜應用於環境採樣檢測之研究(3/3)，EPA-100-E3S3-02-01。
- 行政院環境保護署，2012，底泥生物慢毒性檢測技術之建立與應用，EPA-101-1605-02-03。
- 行政院環境保護署 (2012)，「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」。
- 胡霞林，劉景富，盧士燕，江桂斌，2009，環境污染物的自由溶解態濃度與生物有效性，*化學進展*，21(0203)，514-523。
- 范英宏，林春野，何孟常，周豫湘，楊志峰，2007，利用 DGT 高解析度研究沉積物孔隙水中重金屬的濃度和釋放通量，*環境科學*，28(12)，2750-2757。
- 黃立章，金臘華，萬金保，2009，土壤重金屬生物有效性評價方法，*江西農業學報*，21(4)，129-132。
- 陶澍，2006，水生與陸生生態系統中微量金屬的形態與生物有效性，科學出版社發行部，ISBN: 9787030162496。
- 郭明新，玉環，1998，利用微生態系統研究底泥重金屬的生物有效性，*環境科學學報*，18(3)，325-330。