

行政院環境保護署  
土壤及地下水污染整治基金補助  
研究及模場試驗專案

99 年度研究計畫成果發表會論文集

# 99 年度研究計畫成果發表會論文集

## 目錄

2011 土壤及地下水污染研究與模場成果發表會-議程表.....	3
土壤污染物水力分離成效改良之研究.....	5
熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除效果 以及物種分佈探討.....	10
利用磁性奈米鐵氧磁體尖晶石移除水體砷污染之研究.....	14
以模場規模之電動力法及植生技術現地鉛污染土壤之研究.....	20
利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯的研究.....	27
1,2-二氯苯污染土壤之現地永續處理技術之研究.....	32
超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究.....	38
應用透水式電化學生物反應牆於受 BTEX 污染地下水之現地整治研究.....	42
應用現地油污染土壤復育之系統化方法.....	47
應用生物反應槽進行石化污染物之生物復育研究.....	55
新穎釋氧物質於受油品污染之地下水整治與 Microtox 生物 毒性評估技術研發-批次與管柱試驗.....	62
嘉南平原曾文河流域含水層與地下水間之水-岩反應系統.....	69
區域尺度土壤重金屬空間採樣策略與污染範圍劃定之研究.....	73
應用於土壤與地下水有機污染整治之複合技術之可行性測試.....	78
多深度微水試驗測試段長度對水力傳導係數推估之影響.....	82
以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之研究.....	90
港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討.....	95
二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫.....	100
地表下污染物逸散之暴露量評估研究.....	106
綠色整治決策支援系統之建立.....	111

## 2011 土壤及地下水污染研究與模場成果發表會-議程表

會議時間：100 年 12 月 14 日(三) 09:30~16:10

會議地點：臺大醫院國際會議中心 301 室(台北市中山區徐州路 2 號 3 樓)

研討會議程：

時間	議程	主持人/演講人
09:00-09:30	報到及領取資料	---
09:30-09:35	長官致詞	沈署長世宏
09:35-09:55	開幕式	沈署長世宏及與會貴賓
09:55-10:00	主辦單位致詞	蔡執行秘書鴻德
<b>場次一 10:00-10:45</b>	<b>重金屬整治成果報告</b>	<b>簡報單位</b>
10:00-10:10	土壤污染物水力分離成效改良之研究	董上銘 計畫主任 (美商傑明工程顧問(股) 台灣分公司)
10:10-10:20	熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛 污染物去除效果以及物種分佈探討	席行正 助理教授 (國立台北科技大學 環境工程與管理研究所)
10:20-10:30	利用磁性奈米鐵氧磁體尖晶石移除水體砷 污染之研究	游鎮烽 特聘教授 (國立成功大學地球 動力系統研究中心)
10:30-10:40	以模場規模之電動力法及植生技術復育現 地鉛污染土壤之研究	章日行 副教授 (朝陽科大 環境工程與管理系)
10:40-10:45	講 評	審查委員
<b>場次二 10:45-12:00</b>	<b>有機整治成果報告</b>	<b>簡報單位</b>
10:45-10:55	利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙 烯之研究	崔碩 助理教授 (明志科技大學 環境與安全衛生工程系)
10:55-11:05	1,2-二氯苯污染土壤之現地永續處理技術之 研究	袁菁 教授 (國立高雄大學 土木與環境工程學系)
11:05-11:15	超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究	陳彥旻 助理研究員 (國立成功大學 環境研究中心)
11:15-11:25	應用透水式電化學生物反應牆於受 BTEX 污染地下水之現地整治研究	王永福 助理研究員 (國立成功大學 水質研究中心)
11:25-11:35	應用現地油污染土壤復育之系統化方法	鄭幸雄 教授 (國立成功大學 環境工程學系)
11:35-11:45	應用生物反應槽進行石化污染物之生物復 育研究	陳士賢 教授 (國立高雄師範大學 生物科技系(所))
11:45-11:55	新穎釋氧物質受油品污染之地下水整治與 Microtox 生物毒性評估技術研發-批次與管 柱試驗	林啟文 教授 (國立雲林科技大學 環境與安全衛生工程系)
11:55-12:00	講 評	審查委員

時間	議程	主持人/演講人
12:00-13:00	午 膳	301 室
<b>13:00-14:00</b>	<b>海報展覽與說明時間</b>	<b>展覽區</b>
<b>場次三 14:00-14:45</b>	<b>調查成果報告</b>	<b>簡報單位</b>
14:00-14:10	嘉南平原曾文溪流域含水層與地下水間之水-岩反應系統	呂學諭 副教授 (國立中正大學 地球與環境科學系)
14:10-14:20	區域尺度土壤重金屬空間採樣策略與污染範圍劃定之研究	林裕彬 教授 (國立台灣大學 生物環境系統工程學系)
14:20-14:30	應用於土壤與地下水有機污染整治之複合技術可行性測試	郭益銘 副教授 (中華醫事科技大學 環境與安全衛生工程系)
14:30-14:40	多深度微水試驗測試段長度對水利傳導係數推估之影響	陳家洵 教授 (國立中央大學應用地質研究所)
14:40-14:45	講 評	審查委員
14:45-15:05	Coffee break	展覽區
<b>場次四 15:05-15:40</b>	<b>底泥成果報告</b>	<b>簡報單位</b>
15:05-15:15	以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之研究	陳勝一 助理教授 (國立高雄第一科技大學 環境與安全衛生工程系)
15:15-15:25	港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討	張益國 助理教授 (中臺科技大學 環境與安全衛生工程系)
15:25-15:35	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫	張書奇 助理教授 (國立中興大學 環境工程學系)
15:35-15:40	講 評	審查委員
<b>場次五 15:40-16:10</b>	<b>風險評估成果報告</b>	<b>簡報單位</b>
15:40-15:50	地表下污染物逸散之暴露量評估研究	馮秋霞 副教授 (逢甲大學 環境工程與科學系)
15:50-16:00	綠色整治決策支援系統之建立	馬鴻文 教授 (永澧環境管理顧問(股)公司)
16:05-16:10	講 評	審查委員
<b>16:10-</b>	<b>閉 幕</b>	<b>---</b>

# 土壤污染物水力分離成效改良之研究

董上銘

美商傑明工程顧問(股)台灣分公司

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本研究以南部某場址土壤為例，選用 3 種不同類型的污染土壤（高濃度 SW-3、底泥 SW-4、低濃度 SW-5），測試水力分離對於污染物的處理極限，研究如何提高污染分離效率且同時處理汞及戴奧辛，並嘗試找出其與土壤粒徑、酸鹼度、陽離子交換容量、總有機碳等影響因子之關聯性。土壤採集後初步篩分，將礫石及明顯雜物去除後，進行初始濃度及土壤基本性質測定，後續進行水力分離、特徵曲線分析、汞相分析及瓶杯試驗。水力分離結合浮除可去除汞 72.6~86.9%及戴奧辛 16.6~67.9%。特徵曲線呈 U 型分布，較大顆粒及細顆粒土壤皆有較高濃度汞及戴奧辛存在。瓶杯試驗顯示短時間內酸萃取對於汞的溶出效果與不添加藥劑空白組效果相近，乙醇則對戴奧辛有溶出成效。進一步分析汞相分布，本場址土壤汞相多以礦化汞的形式存在，偏向不易溶出移動的狀態，顯示處理難度較高。

This study focus on reducing and removal the mercury and Dioxins from three different contaminate soils by hydraulic-separation and flotation. Flotation was used to polish removal of the residual mercury and Dioxins in the soils after hydraulic-separation. Soils samples, including high, medium, and low level contaminate, were collected from a contaminated site. This study also determinates the correlation of the soils diameter with mercury and Dioxins concentration. The results show the hydraulic separation removed the 72.6-86.9% mercury and 16.6-67.9% Dioxins from soils. The characteristic curves show the coarse and fine diameter soils have high level mercury and Dioxins concentration. The mercury extraction from contaminated soil by citric acid, hydrochloric acid and pure water were similar in short extraction time. The 75% ethanol extracts Dioxin from contaminated soil efficiently. HgS and element mercury were major form of mercury compound in this contaminated site soils. These two types of mercury were difficultly extracted from soil except using strong acid. Finally, this study demonstrated the hydraulic separation could be considered as a pre-treatment technique to reduce the mercury and Dioxins contaminated soils.

## 前言

國內除役鹼氯工廠均發現含重金屬汞之土壤污染，而前台碱安順廠之土壤除受汞污染外另含戴奧辛，總污染土方逾數十萬公噸。液相濕式洗土技術（水洗技術）應用於全球鹼氯工廠等較高濃度污染場址，目前仍為全球環保先進國家少數廠商所掌握。國內雖有相關產業與研發機構針對環境介質含汞問題開發相關技術，然而目前應仍未將相關技術予以完整串連並充分整合，確實掌握關鍵核心技術，技術門檻仍有待突破。本計畫所採用的前台碱安順場址土壤，其污染土壤同時含有汞及戴奧辛污染。本計畫將以國內台碱安順場作為研發測試標的，將採集鹼氯工廠區（SW3）、海水池（SW4）及五氯酚工廠區（SW5）含汞及戴奧辛的污染土壤，測試結合物理水洗搭配添加劑濕洗之複合洗土（soil washing）技術。

## 研究方法

本計畫整體的工作架構與作業流程如圖 1 所示。本計畫為瞭解土壤同時含有汞及戴奧辛污染，及在各種物化條件下，經水力分離、浮選試驗與添加劑對於處理複雜土壤之水洗技術改善成效初步評估，並利用篩分析進行各種土壤粒徑中汞及戴奧辛濃度分布之

特徵曲線分析。

## 結果

### 1. 採樣及分析結果

重金屬汞濃度分布以 SW-3 為最高達 1,240 mg/kg，SW-4 及 SW-5 重金屬汞濃度分別為 238 及 119 mg/kg。以土壤污染管制標準重金屬汞為 20 mg/L，3 組土壤重金屬汞濃度皆超過管制標準。戴奧辛濃度分布趨勢與汞類似，以 SW-3 為最高，達 39,800 ng-TEQ/kg，其次為 SW-4 的 18,100 ng-TEQ/kg，SW-5 戴奧辛濃度最低，但仍有 2,990 ng-TEQ/kg，遠超過土壤污染管制標準戴奧辛管制值 (1,000 ng-TEQ/kg)。3 種土壤重金屬汞及戴奧辛濃度差距，可滿足本試驗測試水力分離及浮選試驗的目地，分別為高、中、低三種污染土壤樣品。除汞及戴奧辛外，其餘土壤基本性質如表 1 所示。

### 2. 瓶杯試驗

0.3 M、0.5 M、0.7 M CA 及 0.1 M、0.3 M、0.5 M HCl 在本階段瓶杯試驗對於重金屬汞溶出效果與無添加藥劑之空白組並無太大差異 (如圖 2)。Blank 組中戴奧辛溶出效果並不好，只有 35.4% (如圖 3)。當乙醇濃度逐漸升高，戴奧辛萃取效果也逐漸增加，最佳的戴奧辛溶出效果為濃度 75% 乙醇，戴奧辛溶出效率為 68.6%。但若將乙醇濃度提升至 95%，戴奧辛溶出效率下降至 59%。

### 3. 水力分離及浮除試驗

SW-3、SW-4、SW-5 等 3 種土壤經過水力分離試驗後之重金屬汞濃度如圖 4。SW-3 經過水力分離後，重金屬汞濃度於分離後土壤中濃度為 418 mg/kg，去除效率為 66.3%，再經浮選試驗後，SW-3 重金屬汞濃度剩下 163 mg/kg，總去除效率為 86.3%。SW-4 經過水力分離後，重金屬汞濃度於分離後土壤中濃度為 68.1 mg/kg，去除效率為 71.4%，再經浮選試驗後，SW-3 重金屬汞濃度剩下 42.9 mg/kg，總去除效率為 82%。SW-5 經過水力分離後，重金屬汞濃度於分離後土壤中濃度為 29.4 mg/kg，去除效率為 75.3%，再經浮選試驗後，SW-3 重金屬汞濃度剩下 32.6 mg/kg，總去除效率為 72.6%，SW-5 於浮除階段並無進一步去除土壤中重金屬汞。經水力分離及浮除試驗後土壤中戴奧辛濃度如圖 5。顯示經水力分離及浮除試驗後 SW-3、SW-4、SW-5 戴奧辛濃度分別為 20,800、15,100、960 ng-TEQ/kg，去除效率分別為 47.7、16.6、67.9%。

由本計畫試驗結果概估本場址土壤的處理極限，若是單純的物理水力分離，汞可處理濃度約為 100mg/kg，戴奧辛約為 3,000ng-TEQ/kg，若濃度較高，則須再另行加入添加劑處理，才有可能符合現行土壤管制標準值。以本計畫而言，高濃度土壤加入添加劑可增加處理成效，且顯現之去除效率較明顯，但仍無法降至管制標準以下。

### 4. 特徵曲線建立

SW-3，SW-4，SW-5 有別於文獻中所提及重金屬濃度易集中於小粒徑土壤顆粒中，本研究中重金屬汞濃度成 U 型分布 (詳圖 6)，以 SW-3 最為明顯，顯示重金屬汞於土壤中不僅存在於小粒徑土壤中，於大粒徑土壤中亦有相當高濃度的重金屬汞，在粒徑介於篩號#60~#100 之間重金屬汞濃度最低，曲線兩端濃度較高。戴奧辛分布亦呈 U 型 (詳圖 7)，並且以 SW-3 最為明顯，顯示大粒徑土壤亦存在高濃度污染物。

### 5. 汞相分析

圖 8 中可看出 3 種土壤以 F4 及 F5 為最主要成分，經此分析可初步研判於瓶杯試驗中利用檸檬酸及鹽酸於短時間內溶出效果不佳之可能原因，而於 3 種土壤中 F4 與 F5 兩相佔了 93~99%，為此區域土壤之特性，汞鍵結多屬於不易移動相，增加了水力分離處理的難度。

## 結 論

- 1.本計畫所採集之 3 種土壤 SW-3、SW-4、SW-5 偏鹼性，有機物含量不高，汞及戴奧辛均超過土壤污染管制標準。
- 2.瓶杯試驗顯示，添加不同濃度之檸檬酸與鹽酸對於重金屬溶出於短時間萃取並無明顯效果。添加不同濃度之乙醇對於戴奧辛溶出以 75%乙醇溶出效果最佳，20%乙醇次之。
- 3.由試驗結果概估土壤的處理極限，若是單純的物理水力分離，汞可處理濃度約為 100mg/kg，戴奧辛約為 3,000ng-TEQ/kg，若濃度較高，則須再另行加入添加劑處理，才有可能符合現行土壤管制標準值。
- 4.水力分離及浮除對於重金屬汞的去除率可達 72.6~86.9%，對於戴奧辛的去除效率可達 16.0~67.9%；且對於高濃度的汞或戴奧辛，所顯現之污染去除效率較明顯。
- 5.由特徵曲線結果，污染物濃度與粒徑之間的關係呈 U 型，顯示本場址汞與戴奧辛污染並非僅侷限於細顆粒土壤中。
- 6.以汞而言，本場址土壤中汞型態超過 93%為不易移動相之礦化物型態存在，增加了水力分離處理的難度。

## 建議事項

本場址土壤污染物主要為重金屬汞及戴奧辛，兩者污染物之特性截然不同，若以單一處理方式將無法同時去除重金屬汞及戴奧辛。若以污染減量或者以前處理的概念處理本場址土壤，可初步降低污染物重金屬汞及戴奧辛，但由特徵曲線等試驗結果，本場址土壤特性於粗顆粒及細顆粒均含有高濃度的污染物，若採用水力分離技術進行處理，則須找出合適添加劑，以全面加藥採用化學洗的方式，並拉長反應時間，方能較有效地處理。

經水力分離及浮選處理後之污染濃縮土壤，可搭配熱處理技術同時去除汞及戴奧辛，而溶解於水中之重金屬汞離子可利用加入還原劑或者提高 pH 的方式，將溶解性汞離子進行還原沉澱後移除。

圖表

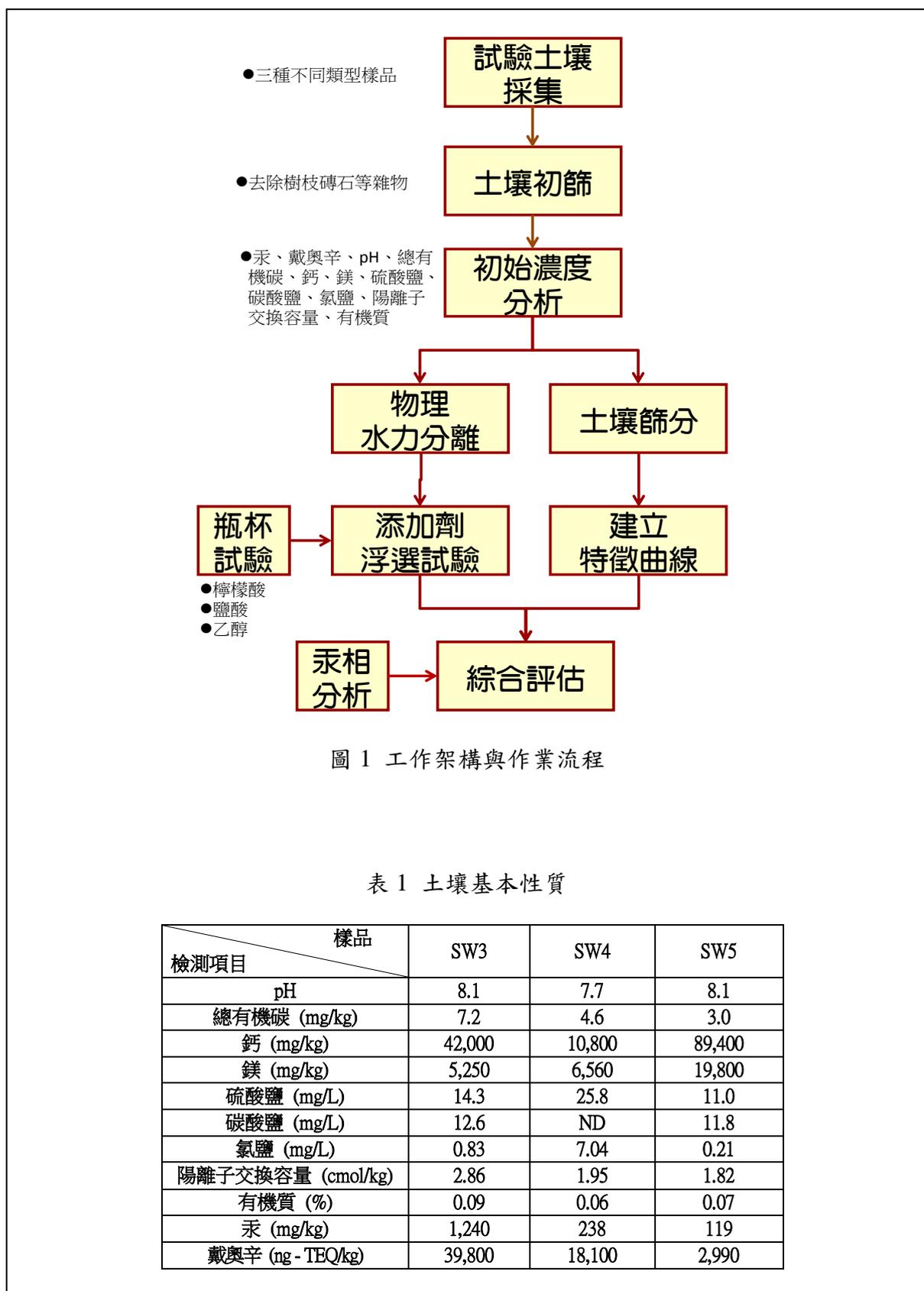


圖 1 工作架構與作業流程

表 1 土壤基本性質

檢測項目 \ 樣品	SW3	SW4	SW5
pH	8.1	7.7	8.1
總有機碳 (mg/kg)	7.2	4.6	3.0
鈣 (mg/kg)	42,000	10,800	89,400
鎂 (mg/kg)	5,250	6,560	19,800
硫酸鹽 (mg/L)	14.3	25.8	11.0
碳酸鹽 (mg/L)	12.6	ND	11.8
氯鹽 (mg/L)	0.83	7.04	0.21
陽離子交換容量 (cmol/kg)	2.86	1.95	1.82
有機質 (%)	0.09	0.06	0.07
汞 (mg/kg)	1,240	238	119
戴奧辛 (ng - TEQ/kg)	39,800	18,100	2,990

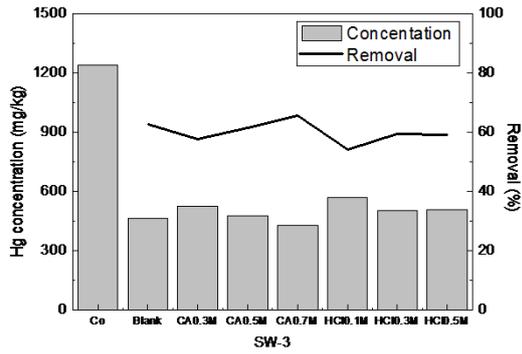


圖 2 瓶杯試驗-

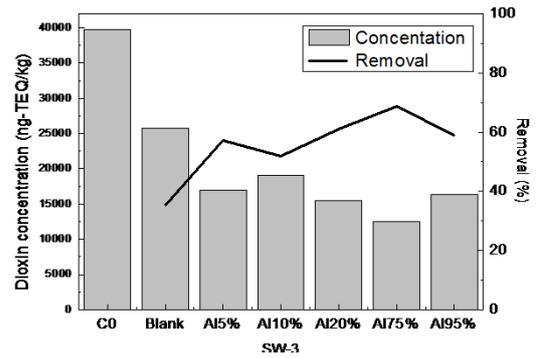


圖 3 瓶杯試驗-戴奧辛

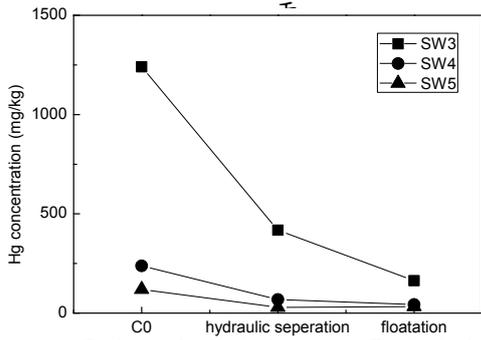


圖 4 經水力分離及浮選試驗土壤中  
重金屬汞濃度

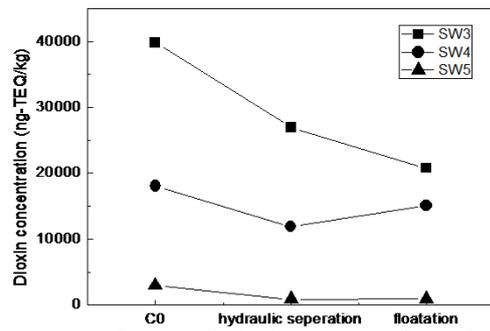


圖 5 經水力分離及浮選試驗土壤  
中戴奧辛濃度

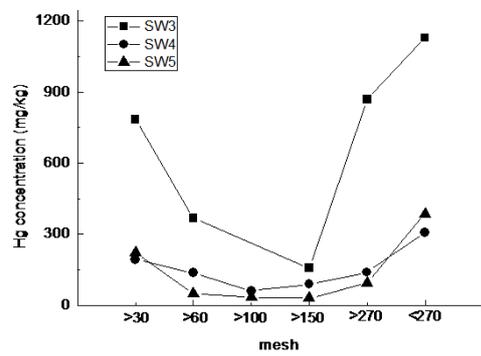


圖 6 特徵曲線-

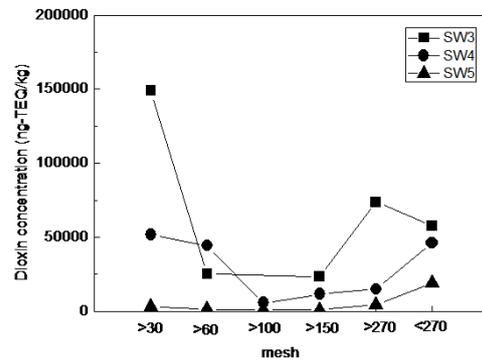


圖 7 特徵曲線-戴奧辛

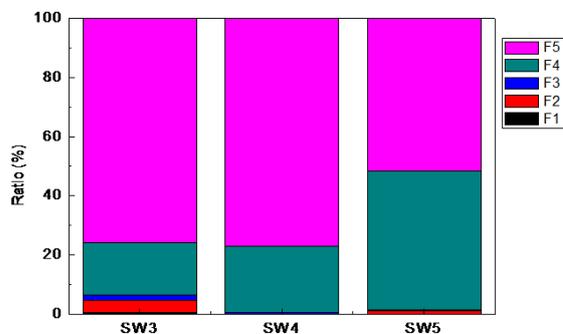


圖 8 汞相組成百分比, F1: 水溶解態; F2: 有機酸溶解態; F3: 有機質結合態; F4: 元素汞、礦化汞態; F5: 有機汞或硫化汞結合態

# 熱脫附處理對土壤質地變化、汞與戴奧辛污染物去除效果 以及物種分佈探討

席行正

國立台北科技大學環境工程與管理研究所

許正一

國立屏東科技大學環境工程與科學系

王琳麒

正修科技大學化工與材料工程系

簡聰文

成功大學永續環境科技研究中心

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本研究主要藉由中石化之熱脫附實驗室，以模廠級旋轉窯進行土壤熱脫附實驗。首先以實驗室熱重分析儀快速獲得數種受汞及戴奧辛污染土壤之失重行為，藉由所得之熱重損失區段初步定義可操作之脫附條件(i.e., 較適脫附操作溫度)，之後將該條件配合不同之脫附溫度、進氣量、以及延時，配合管柱實驗獲取放大數據後，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤質地變化與土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。實驗測試包含四個土樣(以 A、B、D、E 代碼表示)於 500 或 550、700 及 800°C 脫附處理之物化特性、汞與 PCDD/Fs 殘量變化情形、汞型態分佈及戴奧辛物種分佈。結果顯示加熱後土壤 pH 皆由原本的中性或弱鹼轉變為強鹼性，土壤中有機質含量隨加熱溫度升高而減少。土樣中之汞(6.7–480 mg kg<sup>-1</sup>)在熱脫附處理後，濃度均可降低至管制標準以下(i.e., 20 mg kg<sup>-1</sup>)。PCDD/Fs 毒性當量在 550°C 持溫 2 小時處理後可低於管制標準(1000 ng I-TEQ kg<sup>-1</sup>)，原始土壤中 PCDD/Fs 組成顯示，OCDD 及 OCDF 為主要化合物，熱脫附前與熱脫附後土壤中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈均以殘餘態為主，顯示該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低。本研究促進瞭解污染物經熱處理後之再分配行為，期許所得結果能做為未來實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

This study examines the effectiveness of thermal desorption of CPDC's contaminated soils using a bench-scale column reactor and a pilot-scale rotary reactor. The test parameters include desorption temperature, duration, and carrier gas flow rate. Thermo gravimetric analysis (TGA) is used to preliminarily understand the thermal characteristics of soils. Four soil samples (A, B, D, E) contained various amounts of Hg and PCDD/Fs were then tested for their desorption properties at 500, 550, 700 and 800°C. The resulting physical and chemical properties and distribution of mercury fractionations and dioxin patterns were then accessed. The experimental results showed that the soil pH changed from neutral or weak basic into a strongly basic. Soil organic matter content decreased with elevating the desorption temperature. At all of the test temperatures, Hg concentration can be reduced to < 20 mg/kg, the soil standard by Taiwan EPA, from the concentrations between 6.7–480 mg kg<sup>-1</sup>. TEQ of PCDD/Fs at 550°C for 2 hours after treatment reduced to < 1000 ng I-TEQ kg<sup>-1</sup>. OCDD and OCDF were the major dioxin homologues in the soils, before and after thermal desorption. Mercury fractionation examinations showed that mercury was mainly in residual form before and after thermal desorption. These results suggested that the bioavailability of mercury in the contaminated site was relatively low. This study provided better comprehension in the repartitioning of these contaminants in soil. Results presented here may provide useful suggestions for the scale-up thermal treatment processes in the future.

## 前言

中國石油化學公司(簡稱中石化)安順廠之高濃度複合式污染型態，各界均嘗試提出不同之整治技術因應。安順場址不管是在污染物形態、污染物數量與污染物濃度均為國內外罕見，且相當棘手的污染整治場址，尤其是相當高濃度的戴奧辛(PCDD/Fs)污染土壤中，同時又存在著有重金屬汞污染，是極高難度的挑戰。熱脫附處理方法已經廣泛證實對有機物處理效果良好，除可移除高揮發性有機物外，亦可應用處理如 PCBs、DDT、PCDD/Fs、含氯農藥等低揮發性、難分解之有機污染物，對於移除重金屬效果如汞等低沸點金屬則同樣適用。污染物的毒性與生物有效性往往與其存在的物種與型態有關，低氯數之 PCDD/Fs 之毒性遠高於高氯數同源物；目前針對總汞的含量與其地球生物化學循環和其危害風險的測定是不足的，主要是由於缺乏相關反應(轉化/轉變)、生物利用度和毒性反應的資料。因此，發展相關試驗方法是非常有幫助的。本計畫進行熱脫附前土壤基本資料、物種分佈及污染物濃度並藉由熱重分析、熱脫附管柱實驗、模廠級旋窯熱脫附實驗提供後續熱脫附參數設定，探討熱脫附後污染物種分佈和去除效果之數據。

## 研究方法

本研究先探討土壤之基本性質，作為後續熱處理之初步評估；利用熱重分析與熱脫附管柱實驗(bench-scale column test)探討不同變異因子(i.e., 脫附溫度、升溫速率、持溫時間)，藉由所得之熱脫附後基本性質分析及受汞及戴奧辛污染土壤之污染物殘量初步定義可操作之脫附條件(e.g., 較適脫附溫度)，之後將該條件配合不同之脫附溫度及延時，應用於旋轉窯反應器，以獲得於不同脫附條件下土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。最後藉由中石化公司現有之熱脫附處理設備進行土壤熱脫附實驗，以直火式熱脫附旋轉窯進行不同脫附溫度下受污染土壤熱脫附測試，藉由所得之數據初步定義可操作之脫附條件評估處理前後土壤中汞與戴奧辛殘量變化情形。本研究同時針對土壤基本性質進行分析以及針對汞物種進行序列萃取做綜合性之評估，期許所得結果能做為未來模廠與實廠建構與熱脫附參數選擇之依據。

## 結果

土壤性質分析結果顯示，受試土壤(包含受高濃度汞與戴奧辛污染之四區塊)土壤含水率在 1.1 至 4% 間，有機質含量介於 2 至 3%，四種污染土壤質地介於砂土與黏土之間，對砂質地土壤而言，CEC 值普遍較低；熱脫附試驗前原始土壤之總汞濃度及戴奧辛濃度皆超過法定標準，其中土樣 B 之總汞濃度低於管制標準，土樣 D 總汞濃度最高，超過法定濃度 24 倍，土樣 B 戴奧辛濃度最高，超過法定濃度 40 倍；序列萃取之結果，四種土壤殘餘態汞的比例極高，顯示汞移動性極低；土壤經熱脫附處理後，pH 值皆由原本的中性或弱鹼變為強鹼性，且土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，當加熱溫度超過 550°C 度時有機質明顯下降，土壤質地經熱脫附後，砂粒部分有增加趨勢；在管柱熱脫附試驗實驗 550°C 操作條件下可將土壤中汞濃度降低至環保署管制標準(20 mg/kg)，可做為上述之污染土樣去除汞的較適化熱脫附條件，且持溫時間越長去除效率越高；PCDD/Fs 毒性當量在 550°C 持溫 2 小時處理後可低於管制標準(1000 ng I-TEQ kg<sup>-1</sup>)，原始土壤中 PCDD/Fs 組成顯示，OCDD 及 OCDF 為主要化合物，熱脫附前與熱脫附後土壤中所含 PCDD/Fs 以 PCDD 為主。汞之型態分佈顯示，熱脫附前與熱脫附後之型態分佈以殘餘態為主，顯示該場址之汞不論處理前後其生物可利用性均偏低。

## 結論

台南中石化土壤經基本性質分析、熱重分析、熱脫附前、後之汞含量分析、熱脫附前、後之 PCDD/Fs 同源物檢測、汞序列萃取與相態分析、以及 PCDD/Fs 物種分佈，所

得之結論如下:

- (1) 土樣經熱脫附處理後，pH 由原本的中性或弱鹼變為強鹼性，土壤中有機質含量會隨著加熱溫度升高而減少，四種土樣之 CEC 在 700°C 有提升之趨勢。土壤質地經熱脫附後，砂粒部分含量增加。
- (2) 管柱實驗顯示土樣經 > 550°C 持溫 1 小時之熱脫附程序後，汞殘餘量可低於管制標準。然而 PCDD/Fs 於 550°C 持溫部分土樣無法達到管制標準，建議熱脫附溫度應高於 550°C，或將脫附延時加長。
- (3) 經 550°C 熱脫附後土樣 PCDD/PCDFs(TEQ) 比值為 2.4–3.2，顯示經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD，PCDD/Fs 可能有再分配行為發生。經 700°C 熱脫附試驗後。土樣 PCDD/PCDFs 之 TEQ 比值為 0.17–2.48，顯示土樣 A 和 E 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDF，但土樣 B 和 D 經熱脫附後主要毒性來源為 PCDD。
- (4) 直接式模廠熱旋窯效果較管柱為佳，PCDD/Fs 熱脫附於 500°C 以上便可將土樣低於管制標準，可能原因為直火與土壤接觸，脫附反應較佳與燃燒反應伴隨發生所致。
- (5) 土壤中汞之型態分佈，皆以殘餘態為主要型態。經熱脫附處理殘餘態之比例為 61–98.7%，顯示熱脫附後土樣之汞移動性低。

### **建議事項**

中石化安順廠多屬砂質土，砂質土的排水性較佳，且孔隙大，污染物之移動性相對也較佳，這可能是造成僅殘餘態汞存在土壤中之最主要原因。但從整治角度來看砂質土熱脫附處理相對較易操作，污染物去除較易達成。土壤含水率同樣會影響有機與無機污染物之移動，且高含水量可能會降低熱脫附效果。實驗中觀察到可能的延遲脫附多與土壤質地、土壤有機質含量以及水分含量有關，將導致脫附溫度遠高於污染物沸點，此部份於後續旋轉窯操作時將特別留意，因其可能造成熱脫附效果不彰。PCDD/Fs 於 550°C 持溫部分土樣無法達到管制標準，建議間接熱脫附溫度大於 550°C，直接式熱脫附溫度大於 500°C。土壤 B 結果顯示過高脫附溫度會劇烈消耗或氧化土壤中的有機碳，故若考慮後續土壤利用，亦需考量熱脫附的處理溫度不宜過高。

圖表

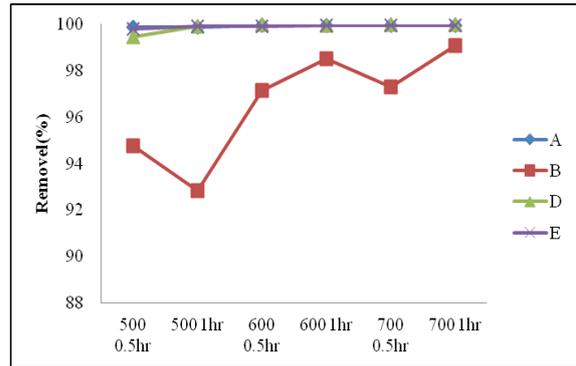
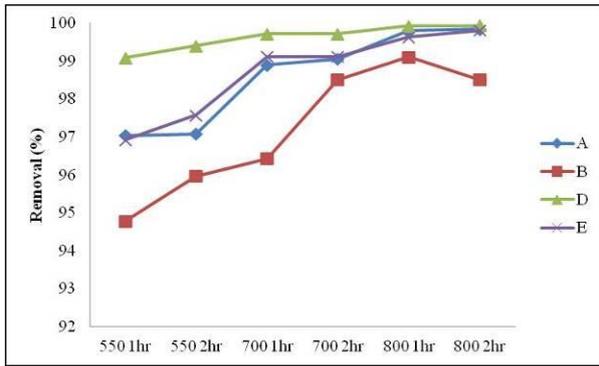


圖 1、熱脫附後汞去除效率(管柱試驗)

圖 2、熱脫附後汞去除效率(模廠試驗)

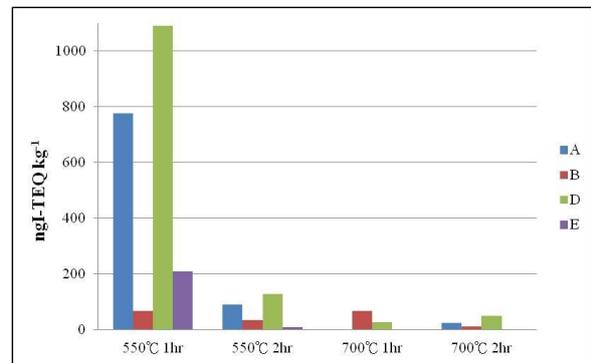
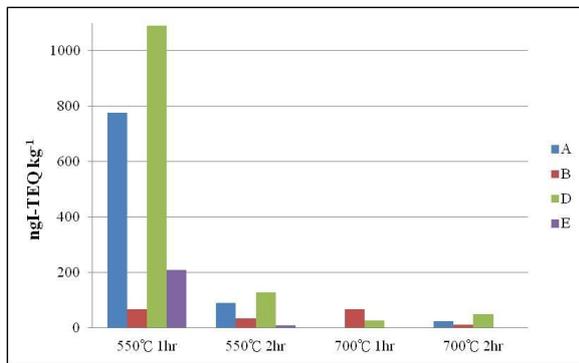


圖 3、管柱熱脫附試驗後土壤 PCDD/Fs 毒性當量

圖 4、模廠熱脫附試驗後土壤 PCDD/Fs 毒性當量

# 利用磁性奈米鐵氧磁體尖晶石移除水體砷污染之研究

游鎮烽

國立成功大學地球動力系統研究中心

王尚禮

國立中興大學土壤環境科學系

99年12月31日~100年12月30日

## 摘要

“砷(Arsenic)”，在自然水體及飲用水的污染事件中長久以來一直危害著人體生命安全，由於其廣泛被應用於除草劑、殺蟲劑、殺菌劑、乾燥劑和木材防腐劑、玻璃器皿製造、木材防腐劑、陶瓷製造業、冶金工業、製革廠、紡織業、染料廠、煉油工業、稀土金屬工業等用途，若不適當管制含砷廢棄物之流向，所造成的危害將導致環境與生態之浩劫，尤以飲用水及地下水污染問題最令人頭痛，台灣雲林地區地下水即遭受嚴重威脅。“磁鐵礦(Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )”，又稱“鐵氧磁體(Ferrite)”，近年來被應用於吸附含砷污染之水體在國際上已漸受重視，國內相關研究則寥寥無幾。本研究團隊即以水熱合成法(hydrothermal synthesis)自行合成奈米級之鐵氧磁體尖晶石，測試其對水體中含砷污染之吸附效能。相關之研究成果為：1.完成磁性奈米鐵氧磁體生成條件之最適化研究；2.完成磁性奈米鐵氧磁體基本特性分析；3.完成鐵氧磁體( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )吸附砷之最適化研究；4.五價砷之脫附及鐵氧磁體再生特性測試；5.完成等溫吸附曲線及反應動力參數之求得；6.以磁性奈米鐵氧磁體處理受砷污染之地下水。

研究成果顯示，在酸性環境下(pH 2 ~ pH 7)，吾人自製的奈米級鐵氧磁體吸附劑對砷有較佳的吸附移除效能，於不到5分鐘的時間內，即可有效的將液相中的五價砷吸附移除達95%以上，尤其在pH 3 ~ pH 4的條件下，吸附移除效率更可達99.99%以上。由等溫吸附曲線得知，pH 3、7、11的飽和吸附量分別可達14.35 mg/g、10.12 mg/g及4.88 mg/g，在pH 3至pH 11的操作區間，pH愈低，As(V)的吸附移除效率有明顯增加的趨勢，吸附平衡參數結果顯示以Langmuir Model有較佳之模擬結果，反應動力部分，自製鐵氧磁體吸附五價砷較適合以擬二階動力模式來表示。此外，由As K-edge XANES研究結果發現，被吸附於鐵氧磁體上的五價砷並不會被其晶格內的二價鐵還原成更具毒性的三價砷，進而對水體環境產生更大的危害。

在五價砷之脫附及鐵氧磁體再生特性測試方面，本研究測試常見的六種酸類及鹽類作為五價砷之脫附劑，於脫附條件為五價砷初始濃度10 mg/L、溫度25 °C、脫附劑濃度0.1 M、鐵氧磁體0.05 g、脫附劑體積10 mL、脫附時間30分鐘的情況下，進行鐵氧磁體之砷脫附測試，結果顯示吾人測試之六種脫附劑的脫附效能以磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )最佳，磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )次之，硝酸( $\text{HNO}_3$ )最差，脫附效能之排序為 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ ，其相應之五價砷脫附效率分別為83.52%、63.26%、52.80%、43.34%、1.56%、0.61%。再生特性測試結果發現，在初始五價砷濃度500  $\mu\text{g/L}$ ，溫度25 °C、磷酸濃度0.02 M、鐵氧磁體0.002 g、磷酸體積10 mL、鐵氧磁體吸附時間30分鐘、磷酸脫附時間30分鐘的情況下，連續三次的吸脫附實驗發現，於吾人設定之操作環境下，鐵氧磁體隨著再生次數的增加對五價砷的吸附移除率有些微的降低，但移除效率仍可達93%以上，顯示自製磁性奈米鐵氧磁體具再生之可行性。

為評估自製鐵氧磁體應用於實際受砷污染地下水之整治，吾人以磁性奈米鐵氧磁體處理受砷污染之地下水體。結果發現所採集之六口井砷的濃度範圍從21.6  $\mu\text{g/L}$ 至84.3  $\mu\text{g/L}$ ，皆高於世界衛生組織(WHO)對砷所規定的飲用水標準值10  $\mu\text{g/L}$ ，若不經適當處理，則嚴重影響民眾健康。吾人於操作條件為吸附劑 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 重量0.05 g，地下水體積10 mL，吸附時間4小時的條件下，測試處理六口受砷污染之地下水水樣，結果發現，不

論於中性(pH 6.84-7.65)或酸性(pH 1.61-3.30)吸附環境下，砷的移除效率皆達 91.7 % 以上，所有地下水水樣之砷濃度均可降低至 WHO 所規定的飲用水標準值 10  $\mu\text{g/L}$  以下(最高的殘餘砷濃度為 7.0  $\mu\text{g/L}$ )。此外，雖然鐵氧磁體於酸性環境下(pH < 2)有些許鐵的溶出，仍然顯示吾人自製之鐵氧磁體吸附劑有應用於受砷污染地下水整治之潛力。

Arsenic (As) in groundwater and contaminated drinking water has been a major health risk impact in Taiwan and southeast Asia countries. Arsenic has been a common added ingredient in production of various industries, including herbicide, pesticide, antiseptic, wood preservative, glass and ceramic-ware, metallurgy, leather, textile, dye, and rare metals. This can easily cause serious impacts on surrounding environments, in particular groundwater and drinking water contamination, and ecological systems if no proper waste managing strategy or controlling policy. Similar high level of As in groundwater has been reported in the Yun-Lin county in central and Chia-Nan coastal plain in southwestern Taiwan.

Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), so-called Ferrite, is a common Fe oxide with spinel structure. It has received wide attention internationally in recent year for its capability to adsorb As in aqueous solutions. However, paucity effort was dedicated to related researches in science community in Taiwan. In this proposal, we apply well developed hydrothermal method to synthesize nano-particle size of ferrite and to conduct a series of batch experiments to evaluate its capability to remove As in aqueous solution under various pH, T, solution/ferrite ratio and ion concentration conditions. Our major efforts in the past year are: (1) accomplish the optimal synthesizing conditions of magnetic nano-ferrite; (2) accomplish the characteristics analysis of magnetic nano-ferrite; and (3) accomplish some adsorption experiments for As removal by magnetic nano-ferrite. The preliminary results showed the synthesized magnetic nano-ferrite has a great potential for removal of As even under acidic conditions, where the As(V) removal efficiency could reach more than 95 % in five minutes. In pH 3-4, the As(V) removal efficiency could reach than 99.99 %. From the adsorption isotherm, As(V) adsorption capacities were determined to be 14.35, 10.12 and 4.88 mg/g at pH 3, pH 7, and pH 11, respectively. In order to investigate the feasibility of magnetic nano-adsorbents in natural groundwater, six As contaminated groundwaters were sampled and tested for As removal in the laboratory. The total dissolved As concentration ranges from 21.6 to 84.3  $\mu\text{g/L}$ , indicating all of the these groundwaters were potentially As contaminated groundwater (WHO limit: 10  $\mu\text{g/L}$ ). Our synthesized nano-ferrite were applied to remove As in these samples in the laboratory and found As removing efficiency of more than 91.7 % in all cases. Currently we are further evaluating the feasibility in ferrite treatment of the polluted groundwaters in natural sites.

## 前 言

一般來說，砷進入水體的途徑可分為兩大類，其一乃從自然界的岩石或土壤溶解風化，另一則為人類活動所產生的工業廢水、農業廢水以及半導體光電業廢水。2010 年 6 月，長期致力於砷污染研究之美國學者指出，有多達七千七百萬的孟加拉人，長期飲用砷含量達有毒程度的遭污染地下井水，導致他們面臨早死危險。刊載於醫學期刊“刺絡針”(Lancet)的該研究引起世界衛生組織重視，世衛在聲明中，稱此為“史上最大規模的人口集體中毒”，而台灣早年曾發生過的烏腳病事件，更廣泛被認為與飲水中的砷有關。Lin 等人於當時(2001)在台灣西南沿岸(布袋、義竹、北門、學甲)所進行地下水砷污染的調查發現，當地漁民抽取地下水進行養殖魚類的情形十分普遍，在採樣的 21 個養殖池中有 8 個養殖池超過當時的“二級水產用水標準(50  $\mu\text{g/L}$ )”，平均砷含量高達 54.09  $\mu\text{g/L}$ 。因此，飲用水、地下水或自然水體中含砷污染關係全球上億人口之生命安全，有鑑於此，如何快速且有效去除水中之砷污染乃成為刻不容緩之議題。

鐵為世界上分布最廣的金屬之一，易與氧反應生成鐵氧化物而具有較大的比表面

積、微細孔洞、表面官能機及表面帶電特性，上述的性質使鐵氧化物對水中的污染物有良好的去除能力。鐵氧磁體( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ferrite)，又稱磁鐵礦(Magnetite)，乃一具磁性之尖晶石結構鐵氧化物，已被廣泛應用於導盲磚、磁性標誌、電波吸收體、觸媒及吸附劑等技術領域，由於其大小屬奈米尺寸規模，可大幅提升反應之比表面積，使得吸附劑表面的活性位址增加。此外，異相吸附反應中，擴散因子往往成為反應速率的限制步驟，藉由吸附劑粒子的奈米化不但提供了極大的表面積，同時也縮短了擴散距離，因此應可大幅增進反應速率。奈米粒子上佔極多比例的表面原子所帶有的表面能量，也可能使得奈米吸附劑有不同於一般吸附劑的吸附性能。

因此，本研究目的乃在發展一種新型態的磁性奈米級吸附劑，藉由其奈米性質及磁力特性，達到快速、有效吸附移除水中砷的污染，建立一套處理含砷污染水體之技術平台，期望解決區域性及全球性砷污染水體(飲用水及地下水)之嚴重危害。由於關係全球上億人口之生命安全，如能獲得成就貢獻必然重大，吾人將全力以赴

## 研究方法

本研究共分四大階段進行，第一階段為鐵氧磁體尖晶石合成條件最適化研究，此階段乃在討論自製鐵氧磁體之最佳合成條件及製備流程，規畫之操作變因包含硫酸亞鐵添加量、反應溫度、pH 值及曝氣量，此外，更以毒性特性溶出程序(Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP)之嚴苛條件測試自製鐵氧磁體之耐酸性，作為後續評選最佳鐵氧磁體為吸附劑之依據。

第二階段為自製鐵氧磁體尖晶石吸附劑基本特性研究，此階段乃在瞭解自製鐵氧磁體之基本物理特性，使用之儀器包含 X 光繞射儀(X-Ray Diffractometer, XRD, BRUKER D8 Advance, Germany)、超導量子干涉震動磁量儀(Superconducting Quantum Interference Device Vibrating Sample Magnetometer, SQUID VSM, USA)、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM, JSM-6330, Japan)及比表面積分析儀(Brunauer, Emmett and Teller analyzer, BET analyzer)。

第三階段為鐵氧磁體尖晶石吸附砷操作條件之最適化研究，此階段探討之變因包括溶液之 pH、吸附劑重量、吸附反應之溫度與共同離子效應。另外，由於被吸附於鐵氧磁體上的五價砷很有可能被晶格內的二價鐵還原成更具毒性的三價砷，吾人嘗試以 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near-edge structure, XANES)圖譜探求五價砷被還原成三價砷之氧化態轉變情形。

第四階段為反應動力參數及等溫吸附曲線之求得，本階段乃藉由“擬一階動力模式(Pseudo-first order kinetic model)”及“擬二階動力模式(Pseudo-second order kinetic model)”來評估其吸附過程，作為將來程序設計之重要參考指標。等溫吸附曲線則以常用之 Langmuir model 及 Freundlich model 來模擬。

為瞭解自製鐵氧磁體之再生特性，吾人進行連續三次之“吸附-脫附”程序測試其五價砷之脫附效能及再生特性。測試之脫附劑為常見的六種酸類及鹽類 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ )，脫附操作條件為五價砷初始濃度 10 mg/L、溫度 25 oC、脫附劑濃度 0.0125 M-0.4 M、鐵氧磁體 0.05 g、脫附劑體積 10 mL、脫附時間 30 分鐘。此外，為評估自製鐵氧磁體應用於實際受砷污染地下水之處理效能，本團隊透過經濟部水利署第六河川局之協助，取得大台南地區六口受砷污染影響之地下水水樣，於操作條件為吸附劑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  重量 0.05 g，地下水體積 10 mL，吸附時間 4 小時的條件下，進行相關吸附效能之研究。

## 結果

### 1. 磁性奈米鐵氧磁體生成條件之最適化研究

包含奈米級鐵氧磁體之合成製作及耐酸性溶出實驗(以 TCLP 作為評判標準)，結果發現適當的反應時間對形成鐵氧磁體尖晶石結構乃必要條件，在本研究的實驗條件下(pH 6-8，溫度 60°C-80°C，鐵離子濃度 0.1 M-0.4 M)，80 分鐘的反應時間已經足夠；溫度效應部分則發現較高的反應溫度可確保鐵氧磁體尖晶石結構的形成；pH 效應則說明 pH 8-10 皆為鐵氧磁體適合的生成環境；曝氣量效應顯示 3 L/min 以上的曝氣量對鐵氧磁體尖晶石的生成已足夠，於實場應用時曝氣的均勻性可能比曝氣量更為重要。

## 2. 磁性奈米鐵氧磁體基本特性分析

包含以 XRD 確認其生成晶相為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetite, JCPDS file number 19-0629)，並無其他晶相之生成；以超導量子干涉震動磁量儀(SQUID VSM)測得其最大飽和磁化量為 82.53 emu/g；以掃描式電子顯微鏡(SEM)及粒徑分布分析儀觀察得知自製鐵氧磁體之原始粒徑主要分布於 58-112 nm 之間，平均粒徑則為 80 nm；以比表面積分析儀(BET)求得其顆粒之表面積、孔洞體積與孔洞直徑分別為 30.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 、0.09  $\text{cm}^3/\text{g}$ 、11.68Å。此外，藉由實驗求得自製鐵氧磁體之零電位點  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  為 7.1，這印證了為何在酸性環境中(pH 3)，砷的吸附效果會大於在鹼性環境中(pH 11)。

## 3. 鐵氧磁體( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )吸附砷之最適化研究

包含吸附反應之 pH 值最佳化、吸附劑重量及溫度效應之探討。結果發現在酸性環境下(pH 2 ~ pH 7)，吾人自製的奈米級鐵氧磁體吸附劑對砷有較佳的吸附移除效能，於不到 5 分鐘的時間內，即可有效的將液相中的五價砷吸附移除達 95 % 以上，尤其在 pH 3 ~ pH 4 的條件下，吸附移除效率更可達 99.99 % 以上。溫度效應方面，在 25 °C 至 45 °C 的操作溫度區間，溫度的改變對 As(V) 的吸附率並無明顯效應，提升吸附之溫度並無法有效提升 As(V) 的吸附移除效能。由等溫吸附曲線得知，pH 3、7、11 的飽和吸附量分別可達 14.35 mg/g、10.12 mg/g 及 4.88 mg/g，等溫吸附曲線呈 L 型趨勢，在 pH 3 至 pH 11 的操作區間，pH 愈低，As(V) 的吸附移除效率有明顯增加的趨勢。此外，由 As K-edge XANES 研究結果發現，被吸附於鐵氧磁體上的五價砷並不會被其晶格內的二價鐵還原成更具毒性的三價砷，進而對水體環境產生更大的危害。

## 4. 五價砷之脫附及鐵氧磁體再生特性測試

本研究測試常見的六種酸類及鹽類作為五價砷之脫附劑，於脫附條件為五價砷初始濃度 10 mg/L、溫度 25 °C、脫附劑濃度 0.1 M、鐵氧磁體 0.05 g、脫附劑體積 10 mL、脫附時間 30 分鐘的情況下，進行鐵氧磁體之砷脫附測試，結果顯示吾人測試之六種脫附劑的脫附效能以磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )最佳，磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )次之，硝酸( $\text{HNO}_3$ )最差，脫附效能之排序為  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ ，其相應之五價砷脫附效率分別為 83.52 %、63.26 %、52.80 %、43.34 %、1.56 %、0.61 %。再生特性測試結果發現，在初始五價砷濃度 500  $\mu\text{g}/\text{L}$ ，溫度 25 °C、磷酸濃度 0.02 M、鐵氧磁體 0.002 g、磷酸體積 10 mL、鐵氧磁體吸附時間 30 分鐘、磷酸脫附時間 30 分鐘的情況下，連續三次的吸脫附實驗發現，於吾人設定之操作環境下，雖然鐵氧磁體隨著再生次數的增加對五價砷的吸附移除率有些微的降低，但移除效率仍在 93 % 以上，顯示自製磁性奈米鐵氧磁體具再生之可行性。

## 5. 等溫吸附曲線及反應動力之求得

本研究乃以 Langmuir Isotherm 及 Freundlich Isotherm 模擬實驗值線性迴歸之結果，所得之吸附平衡參數結果顯示不論是 Langmuir Model 或 Freundlich Model 皆能描述自製鐵氧磁體吸附劑對五價砷之吸附平衡模式，但以 Langmuir Model 有較佳之模擬結果(以  $R^2$  作為評判標準)。反應動力部分，於吸附條件為 pH=3.0，溫度=25 °C，

溶液體積=10 mL,  $\text{Fe}_3\text{O}_4=0.05$  g 之情況下, 鐵氧磁體吸附五價砷之反應動力模式乃以擬一階動力模式 (pseudo-first-order kinetic model) 及擬二階動力模式 (pseudo-second-order kinetic model) 來模擬, 結果發現, 相較於擬一階動力模式之模擬( $R^2=0.2662$ ), 擬二階動力模式有較佳之線性模擬結果( $R^2=0.9999$ ), 說明自製鐵氧磁體吸附五價砷較適合以擬二階動力模式表示。

#### 6. 以磁性奈米鐵氧磁體處理受砷污染之地下水

吾人所採集之六口井砷的濃度範圍從 21.6  $\mu\text{g/L}$  至 84.3  $\mu\text{g/L}$ , 皆高於世界衛生組織 (WHO) 對砷所規定的飲用水標準值 10  $\mu\text{g/L}$ , 若不經適當處理, 則嚴重影響民眾健康。吾人於操作條件為吸附劑  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  重量 0.05 g, 地下水體積 10 mL, 吸附時間 4 小時的情況下, 測試處理六口受砷污染之地下水水樣, 結果發現, 不論於中性(pH 6.84-7.65)或酸性(pH 1.61-3.30)吸附環境下, 砷的移除效率皆達 91.7 % 以上, 所有地下水水樣之砷濃度均可降低至 WHO 所規定的飲用水標準值 10  $\mu\text{g/L}$  以下(最高的殘餘砷濃度為 7.0  $\mu\text{g/L}$ )。此外, 雖然鐵氧磁體於酸性環境下(pH < 2)有些許鐵的溶出, 仍然顯示吾人自製之鐵氧磁體吸附劑有應用於受砷污染地下水整治之潛力。

## 結 論

1. 本研究已成功合成磁性奈米鐵氧磁體, 由耐酸性溶出實驗結果發現, 適當的反應時間、溫度及 pH 對形成鐵氧磁體尖晶石結構乃必要條件, 3 L/min 以上的曝氣量對鐵氧磁體尖晶石的生成已足夠。
2. 求得自製鐵氧磁體吸附砷之最佳條件  
在酸性環境下(pH 2 ~ pH 7), 吾人自製的奈米級鐵氧磁體吸附劑對砷有較佳的吸附移除效能, 尤其在 pH 3 ~ pH 4 的條件下, 吸附移除效率更可達 99.99 % 以上。
3. 測試之六種脫附劑的脫附效能以磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )最佳, 磷酸鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )次之, 硝酸( $\text{HNO}_3$ )最差, 脫附效能之排序為  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ 。
4. 再生特性測試結果發現, 於設定之操作環境下, 鐵氧磁體隨著再生次數的增加對五價砷的吸附移除率有些微的降低, 但移除效率仍在 93 % 以上, 顯示自製磁性奈米鐵氧磁體具優良之再生特性。
5. 完成等溫吸附曲線及反應動力之求得  
研究結果顯示不論是 Langmuir Model 或 Freundlich Model 皆能描述自製鐵氧磁體吸附劑對五價砷之吸附平衡模式, 但以 Langmuir Model 有較佳之模擬結果。反應動力部分則發現, 擬二階動力模式有較佳之線性模擬結果( $R^2=0.9999$ )。
6. 以磁性奈米鐵氧磁體處理受砷污染之地下水  
於設定之操作條件下, 砷的移除效率皆達 91.7 % 以上, 所有地下水水樣之砷濃度均可降低至 WHO 所規定的飲用水標準值 10  $\mu\text{g/L}$  以下, 顯示吾人自製之鐵氧磁體吸附劑有應用於受砷污染地下水整治之潛力。

## 建議事項

1. 本研究已成功建立實驗室規模之磁性奈米鐵氧磁體尖晶石吸附移除受砷污染地下水之技術平台, 藉由磁性特性, 於實驗室可有效及快速地將鐵氧磁體吸附劑回收, 但應用於大量之地下水整治時, 奈米尺度之鐵氧磁體恐有回收不易之疑慮, 本研究團隊建議未來可進行磁性奈米顆粒之造粒化研究, 並測試造粒後磁性奈米顆粒之回收特性及評估實際應用於現地處理地下水之研究。
2. 本研究乃針對水體中五價砷作吸附移除工作, 於還原環境下, 地下水體中往往含有相對多數的三價砷存在, 由於三價砷的毒性更甚於五價砷, 因此, 如何有效移除地下水體中之三價砷亦顯得格外重要, 本研究團隊亦初步以自製磁性奈米鐵氧磁體用

來移除水體中之三價砷，亦發現有不錯之吸附移除效能，建議未來可進行水體中三價砷之吸附移除研究。

3. 為提升飽和吸附量，吾人嘗試以水熱法合成雙金屬鐵氧磁體(銅鐵-鐵氧磁體)初步證實其對三價砷及五價砷有良好的吸附能力，在體積為 10 mL，初始濃度為 10 ppm 的含砷模擬廢水中，於 pH 為 5 的吸附條件下，僅需不到 0.01 g 的銅鐵-鐵氧磁體，於 1 分鐘內即可將水中的砷幾乎完全移除(去除率達 99.9 % 以上)。於相同吸附條件下，銅鐵-鐵氧磁體(Cu-ferrite)之吸附效能與飽和吸附量明顯優於單純的鐵系鐵氧磁體( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，建議未來可評估進行雙金屬鐵氧磁體吸附移除水體中之三價砷及五價砷之研究。

# 以模場規模之電動力法及植生技術現地鉛污染土壤之研究

章日行

朝陽科技大學環境工程與管理系

程淑芬

朝陽科技大學環境工程與管理系

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

重金屬污染農地快速有效的整治方式具有極高研究及應用價值，特別是模場現地污染整治的試驗更顯得重要。本研究擬針對兩種現地型土壤復育技術進行模場試驗，其一為現地型物化處理技術的電動力法，另一種現地型生物處理技術為植生復育，特別是本土性植物對於土壤中重金屬具有極高的吸收能力，本研究擬以模場規模之電動力法及植生技術分別復育台中市現地鉛污染土壤，企盼藉由本計畫了解模場規模之電動力法及植生技術復育技術的關鍵因子，進而掌握兩技術最具去除效益的操作參數，最後獲得兩技術的成本效益。

本計畫採用的電動力法及植生復育的結果發現及結論如下：

### 在電動力法方面：

- 電動力法(CEEK)以現地規模處理鉛污染土壤，經過 56 天處理，土壤平均鉛濃度可從 7190 mg/Kg 降至約 2050mg/Kg，去除效率約可達 72%。
- 電動力法(CEEK)以現地規模處理鉛污染土壤，土壤之 pH 及導電度可維持穩定。
- 電動力法(CEEK)以現地規模處理鉛污染土壤，操作液鉛濃度於第 1 至 14 天即上升至約 42mg/L 後急速降低，其顯示移除鉛大多電鍍於陰極板。
- 系統對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1% 所需的操作電費約為 8.82 元。

電動力系統停機後，無人工灑水下鬼針草種子仍能自然發芽生長，其顯示本系統整治後土壤具有相當程度的肥力。

### 在植生復育方面：

- 土壤含 EDTA 或其鈉鹽濃度 1 mM 以上對試驗植物鬼針草、野萵生長明顯造成影響，且對植物對鉛之累積吸收情形並沒有正面效益。
- 現地原生植物牛筋草、水丁香、鬼針草、龍葵、尖瓣花、野萵及苦蕒等對鉛之吸收情形相當不錯。
- 鬼針草、野萵及向日葵三種植物地上部中以鬼針草對鉛有最高吸收量，其次為野萵。鬼針草對鉛有高吸收量，有相當高生質量，相當容易種植，具有做為植生復育植物潛力。

The heavy-metal contaminated soils have threatened Taiwan agricultural development seriously and been paid attention for a long time. The fast and effective remediation techniques possess high value of research and application. Two promising in-situ soil remediation techniques will be employed in this pilot test. One is a physical-chemical remediation- electrokinetics; the other technique is the phytoremediation. Some local plants have been proven to strongly absorb heavy metals in the soil. In this study, we try to respectively use electrokinetics and phytoremediation to in-situ remediate the Pb contaminated soils in Taichung County. Hopefully, we can obtain critical operation

parameters of these two remediation techniques by preceding this project and achieve satisfactory results.

Based on experimental results, several discoveries and conclusions can be drawn as the following:

***For the electrokinetics:***

- The Pb concentration in the soil can be removed from 7190 mg/Kg to 2050 mg/Kg (i.e., the removal efficiency is around 72%) after 56-day treatment by the CEEK process.
- The soil pH and conductivity can be maintained under a stable status after 56-day treatment by the CEEK process.
- The Pb concentration in the operation solution will be increased upto 42 mg/L then decreased dramatically. Results indicate that the removed Pd is electroplated on the cathode.
- The CEEK system operated in the pilot- scale presents that the electricity cost for removing 1% Pb from the soils is around 8.82 dollars per meter square.
- After CEEK treatment, the *Bidens pilosa* would grow up in the treated soil which indicated the treated soil was feasible to plants.

***For the phytoremediation:***

- Soil contained EDTA, EDTA-2Na and EDTA-4Na more than 1 mM, will have significant effect on *Bidens pilosa* and *Amaranthus viridis* growth, and there is no positive effect on Pb adsorption.
- Field plants, *Eleusine indica*, *Lantern Seedbox*, *Bidens pilosa*, *Solanum nigrum*, *Amaranthus viridis*, *Physalis angulata* have high Pb adsorption capacity.
- Among, *Bidens pilosa*, *Amaranthus viridis* and *Helianthus annuus* three plants, *Bidens pilosa* has the highest Pb adsorption concentration, follow is *Amaranthus viridis*. *Bidens pilosa* has potential to be a phytoremediation plant, because it has high Pb adsorption capacity, high biomass and easy to plant.

**前言**

土壤污染已是世界各先進國家關注的重要環保問題之一，由於過去在廢棄物處理設備不足與最終處理廠缺乏情況下，土壤經常成為污染物在自然界中傳輸的終點，污染由土壤輾轉傳輸逐漸威脅人體健康及生態環境。土壤污染來源複雜且繁多：如工廠廢棄物隨意傾倒，經降雨後廢水中的污染物被土壤吸附，加油站儲槽洩漏造成油品污染土壤及地下水，各類工廠含重金屬廢水排放至地表造成土壤污染。以台灣重金屬污染土壤而言，當土壤中的重金屬含量過高時，動植物與微生物的生長受到抑制，土壤肥力無法發揮作用，導致農作物受到毒害造成產量減少或死亡，直接威脅台灣農業土地的有效利用。或者，農作物依然持續生長，但重金屬被農作物吸收後，經由人畜食用後產生中毒或是各種病變的現象。故重金屬污染土壤問題長期受到重視，也因此，重金屬污染農地快速有效的整治方式具有極高研究及應用價值，特別是模場現地污染整治的試驗更顯得

重要。台中縣污染場址多為農地且污染重金屬種類以鉛及鋅為主，本計畫即以模場規模現地鉛污染土壤為主要研究對象，此有利本研究執行的便利性、有效性及效益性。

目前對於重金屬污染農地整治方式主要採翻堆及酸洗法，前者將深層土壤與表面重金屬污染土壤進行混合稀釋，整體污染濃度降低但重金屬仍留存於農地中，而酸洗法不僅產生酸廢液須再處理，土壤酸化後的問題仍受爭議，上述兩方法皆對農地耕種功能造成相當程度負面影響，更完善的整治方法實有推展的必要。在眾多整治技術中，現地處理技術因其在經濟及對場址低破壞性一直受到很高的期望，若於時間允許及適當的環境條件下，生物性現地整治技術應為最佳選擇，然而實際上，時間經常是技術選擇之限制因子，所以屬於現地型的物化或生物處理技術亦常受採用，其中，屬於現地型物化處理技術的電動力法(Electrokinetics, EK)為一具有潛力的現地物化處理技術，其諸多優點包括設備簡單、操作成本低及可適用多種污染物，甚至能適用於黏質土層，此外，並可結合其他整治技術如氧化法及生物分解法等，成為一複合且多功能的處理技術。而現地型生物處理技術則以植生復育最受期待，特別是本土性植物對於土壤中重金屬具有極高的吸收能力，其亦為復育重金屬污染土壤的重要現地技術之一；基於以上說明，本研究擬以模場規模之電動力法及植生技術復育台中縣現地鉛污染土壤，企盼藉由本計畫了解模場規模之電動力法及植生技術復育技術的關鍵因子，進而掌握兩技術最具去除效益的操作參數，最後獲得兩技術的成本效益。

## 研究方法

本計畫試驗分為電動力法及植生技術復育現地鉛污染土壤兩大部分。在試驗開始之前，首先分析現地土壤各項物化特性包括：土壤組成(黏土, 砂土, 及砂土)、有機質含量、土壤含水率、土壤曲折率(porosity)、水力傳導率(hydraulic conductivity)、土壤 pH 值及土壤陽離子交換能力 CEC。

在電動力法復育現地鉛污染土壤方面，研究團隊將過去數年研究成果之電動力系統(循環式電動力系統)進行規模放大建置，藉由過去批次模場試驗估算模場試驗之各項變數包括：外加電場強度、電極間距、溶液之 pH 值、土壤含水率、及螯合劑之添加量等。進而進行現地試驗，試驗同時量測土壤中污染物濃度、操作液中污染物濃度、操作液中螯合劑濃度、溶液 pH 值、土壤含水率及電流等，藉以分析系統去除污染效率及成本控制。圖 2.6-2.11 分別為電動力法(CEEK)現場施工圖，圖 1 為依據設計圖挖掘一環繞區域(1 公尺 x 1 公尺之正方形)的現況，並呈現電動力法(CEEK)系統裝配完成的完工情形。特別注意的是，圖中不透水布以穿孔方式連通操作液區及處理樣區，進而促進電滲透流移除土壤中鉛。

在植生技術復育現地鉛污染土壤方面，本研究將由污染場址現地篩選出具有高萃取鉛能力之植物，另外也針對近年來國內外研究已經證實對鉛具有高萃取能力之植物進行現地植生復育技術模場試驗，評估螯合劑 EDTA 以及植物生長激素 IAA 對植生復育技術整治鉛污染土壤之提升成效及可行性，找出可作為國內鉛污染農地整治之植生復育技術。試驗眾多，例如：先進行盆栽試驗植物種植。每個盆栽於栽種前採取土壤樣品，先以 XRF 進行含鉛量量測；並攜回實驗室進行王水消化檢測其鉛含量。鬼針草以幼苗及種子並行種植，幼苗採自鄰近無污染農田，株高度約 5~7 公分，每一盆栽內種植 12 株幼苗，並於植株間播種種子。野荳以播灑種子方式種植。整個場址完成種植後情形如圖 2 所示。

## 結果

圖 3 為電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖，由圖可見，土壤中鉛濃度隨著處理時間增加而快速降低，經過 56 天處理，平均 9 個點的土壤鉛濃度去除效率約可達 72%。

值得注意的是，處理 1 天後，編號 7、8、9 的土壤鉛濃度平均去除效率約可達 25%。隨著處理時間增加，去除效率則呈現逐漸下降的趨勢。靠近陽極的土壤鉛濃度大致較靠近陰極的土壤鉛濃度高，其可能是操作液不斷循環，將移出土壤的鉛部分迴流至陽極區所導致。

本試驗電動力系統初始以固定電壓 80V 為操作參數，隨著操作天數增加電壓有增加的趨勢，約達 100V 左右。電壓上升顯示電阻隨之增加。其可能原因是電解質流失、電極板導電性降低或其他原因。電流隨著操作時間到第 7 天降至約 0.7A。試驗 56 天的用電量估算如下：平均電壓約為 90 V，平均電流約為 1.5A，電功率  $90 \times 1.5 = 135 \text{ W}$ ，56 天共計用電  $135 \times 56 \times 24 \times 10^{-3} = 181.44 \text{ KW-Hr}$  (仟瓦小時) 1 度電為 1.0 KW-Hr，1 度電以 3.5 元計，56 天操作電費為  $181.44 \times 3.5 = 635.04$  元，換言之，56 天鉛去除率約為 72%，本系統對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1% 所需的操作電費約為 8.82 元 ( $635.04/72 = 8.82$  元)。

圖 4 及圖 5 為鬼針草於高、低濃度土壤區域栽種結果。試驗另含野萵及向日葵種植。從平均生質量方面比較可以看出低濃度區域所生長的植物普遍生質量都高於高濃度區域，顯示較高濃度的鉛對三種植物生長都會產生抑制現象。其中鬼針草在地四個月即將採收前，根莖葉部位被不明人士採收，探究原因可能為鬼針草屬民間常用來熬煮青草茶配方之一，時值正進入夏季，因所栽種之鬼針草生長外貌佳，可能被民眾採集利用。在高濃度向日葵部份於種植四個月後開始呈現枯萎現象，所以生質量呈現下降趨勢。野萵在第三個月時呈現平均生質量有減少現象，從外觀上可以看出野萵各植株間生長狀況確實有很大差異，剛好所篩選出之樣品都較矮小，另外也可能有其他因素讓野萵生長有遲滯現象，還要再進一步確認。

針對三種作物對鉛的累積吸收情形可以相當明顯的確定，地下部位對鉛的累積濃度都高於地上部，地下根部鉛之濃度會有高低起伏情形，野萵有逐漸降低趨勢；而向日葵則有逐漸上升趨勢，顯然不同植物有不同特性。在地上根莖葉部分三種植物都呈現第二個月含鉛濃度較高，後續有減少且趨緩變化現象，地上部含鉛濃度隨種植時間越長有減少現象，可能是隨植物生長生質量增加，鉛擴散至植體各部位，造成濃度降低。比較高、低濃度區域三種植物植體之含鉛濃度，發現高濃度區域植物植體含鉛濃度平均都高於低濃度區域，顯示土壤鉛濃度與植體鉛吸收濃度間有相關性存在。鬼針草對鉛之吸收(鮮重濃度)地上部介於 444~306 mg/kg (平均:373.1 mg/kg)；地下部介於 790~473 mg/kg (平均:629.0 mg/kg)；野萵對鉛之吸收地上部介於 254~170 mg/kg (平均:201.2 mg/kg)；地下部介於 553~424 mg/kg (平均:491.4 mg/kg)；向日葵對鉛之吸收地上部介於 481~61 mg/kg (平均:167.3 mg/kg)；地下部介於 894~494 mg/kg (平均:696.2 mg/kg)。在地上部部分之平均吸收鉛能力，以鬼針草最佳，其次為野萵，向日葵則較差，

## 結 論

### 電動力法(CEEK) 以現地規模處理污染鉛土壤部分

1. 經過 56 天處理，9 個採樣點的土壤鉛濃度平均可從約 7190 mg/Kg 降至約 2050 mg/Kg，去除效率約可達約 72%。
2. 土壤之 pH 及導電度可維持穩定，土壤並沒有酸化的現象產生。
3. 操作液鉛濃度於第 14 天即上升至約 42 mg/L 後有下降的趨勢，其顯示移除的 98% 鉛大多電鍍於陰極板。
4. 土壤透水性太高會導致操作液流失，利用低透水性夾層施工即可克服此問題。
5. 系統對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1% 所需的操作電費約為 8.82 元。

6. 電動力系統停機後，無人工灑水下鬼針草種子仍能自然發芽生長。

### **植生復育技術整治鉛重金屬模場試驗部分**

在植生復育方面目前本計畫已完成第一輪之現地植物栽種及植體、土壤之重金屬含量分析工作，並接續第二輪質植物栽種試驗，初步之研究發現及結論如下：

1. 土壤含 EDTA 或其鈉鹽濃度 1 mM 以上對試驗植物鬼針草、野萵生長明顯造成影響，且對植物對鉛之累積吸收情形並沒有正面效益，建議往後對於 EDTA 或其鈉鹽之應用研究可能要考慮在 1 mM 以下。
2. 現地原生植物牛筋草、水丁香、鬼針草、龍葵、尖瓣花、野萵及苦蕒(燈籠草)等對鉛之吸收情形相當不錯。
3. 鬼針草、野萵及向日葵三種植物地上部中以鬼針草對鉛有最高吸收量，其次為野萵。
4. 鬼針草對鉛有高吸收量，有相當高生質量，相當容易種植，具有做為植生復育植物潛力。

### **建議事項**

電動力法屬於物理化學整治技術，目前結果顯示，本計畫所採用的電動力法(CEEK)經過 56 天處理，其去除效率約可達約 72%。同時，土壤之 pH 及導電度可維持穩定，土壤並沒有酸化的現象產生。對於 1.0 平方公尺的鉛污染土壤每去除 1% 所需的操作電費約為 8.82 元。因此，CEEK 對於鉛污染農地能夠快速有效去除，基本上應可將鉛污染濃度降低至管制標準以下(2000 mg/Kg)。但是，由於農地農用的原則，農地的鉛濃度須低於 600 mg/Kg，同時農地仍須保有種植作物的功能，因此，植生復育技術可做為電動力法後續的整治方法，其不僅可將農地鉛污染濃度持續降低，並且恢復農地的耕作功能。

### **圖表**



圖 1.電動力法(CEEK)現場施工圖



圖 2. 現地完成栽種後情形。A、B 區域分別為土壤鉛含量高、低濃度區；A、B 二區塊最右邊小區塊皆種植鬼針草；中間小區塊種植野苧；左邊小區塊種植向日葵(100.01.27 攝)。

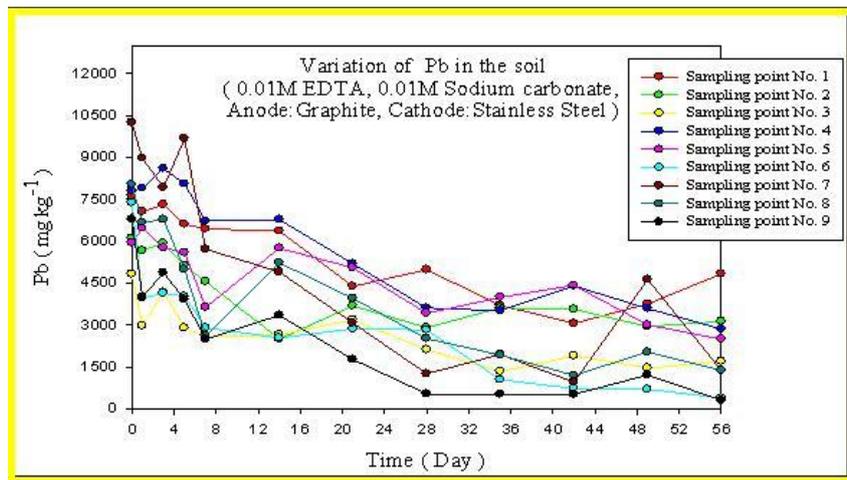


圖 3. 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖

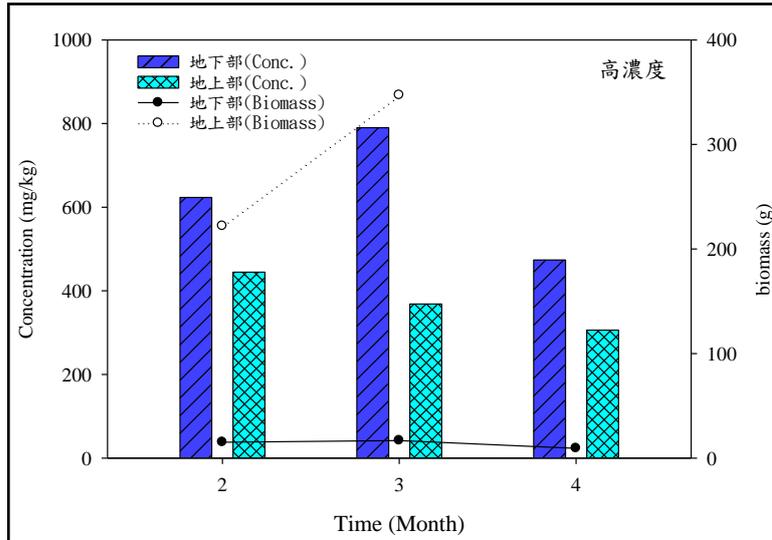


圖 4. 高濃度區域鬼針草地上及地下部生長質量及鉛吸收濃度變化情形

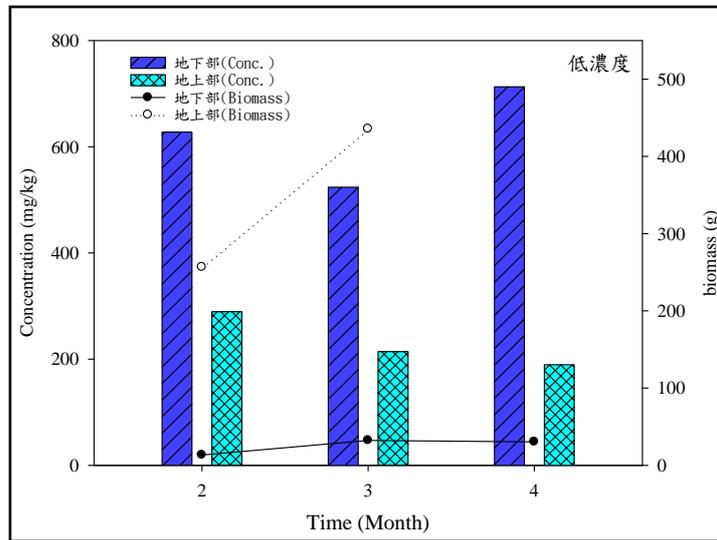


圖 5. 低濃度區域鬼針草地上及地下部生長質量及鉛吸收濃度變化情形

# 利用堆肥液以提高生物溶解與降解四氯乙烯的研究

崔 碩

明志科技大學環境與安全衛生工程系

范致豪

明志科技大學環境與安全衛生工程系

陳秋楊

明志科技大學環境與安全衛生工程系

99 年 12 月 29~100 年 12 月 28 日

## 摘 要

四氯乙烯為主要常見的為地下水污染物之一，由於其密度高且非水溶相之特性，使其不易利用傳統的物化處理方法，將其從地下水中移除。本計畫嘗試利用廉價的堆肥液來取代商用的生物製劑，以評估堆肥液能否作為適當的界面活性劑與電子提供者，以加速四氯乙烯在地下水層中的溶解與生物降解。本計畫共測試三種不同的堆肥：三個月蔗渣堆肥 (B3)、六個月蔗渣堆肥 (B6)，與三個月蔗渣/廚餘混合堆肥 (M3) 之界面活性性質，以評估不同堆肥液對四氯乙烯的溶解效率，並利用 B3 堆肥進行管柱實驗，評估不同堆肥量對四氯乙烯的移除效率。實驗結果顯示，腐熟度低的堆肥，其界面活性性質較腐熟度高的堆肥為佳，而加入廚餘於蔗渣堆肥中更可提升其界面活性劑之性質。管柱實驗結果則顯示，相較於蔗渣原料，蔗渣堆肥能更有效的將下游的四氯乙烯溶出，且溶出效率隨著堆肥量的增加而提高。在近 180 天的培育時間過程中，堆肥能持續的維持系統中的甲烷產量，而能有效的降解四氯乙烯，同時能維持系統中近於中性的 pH 值。綜而言之，由於堆肥具有適度的界面活性性質以及多樣的微生物活性，使得堆肥可作為一種整治土壤地下水四氯乙烯污染的良好資材。

Tetrachloroethene (PCE) is one of most found groundwater pollutants. Because it was denser than water and it would not mix with water easily, PCE was difficult to be removed from groundwater through traditional physical-chemical methods. Therefore, compost liquid was proposed as cheap alternative to commercial biological agents to improve the solubility and biodegradation of PCE. In this study, three compost samples: 3-month bagasse compost sample (B3), 6-month bagasse compost sample (B6), and 3-month bagasse compost/ kitchen waste mixed sample (M3) were examined for their biosurfactant property. In addition, B3 sample was selected to conduct column study to evaluate the effects of compost mass on the PCE remove efficiency. The experimental results showed that less matured sample had better biosurfactant property than more matured sample, and addition of kitchen waste would further enhance biosurfactant property. The results of column study showed that bagasse compost could dissolve more down-stream PCE when compared with bagasse sample, and the efficiency increased with increasing of compost mass. During 180 days of column study, sustainable amount of methane gas was detected in system, suggesting compost could be used as long-term electron donors to degrade PCE. The system remained at neutral pH throughout the experiment. Overall, compost contains moderate biosurfancant property and diverse microbial activity, and thus could serve as suitable media for dechlorinating groundwater PCE.

## 前 言

四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)為一常見之地下水含氯有機污染物，因其密度比水高及黏滯性大的特性，使得傳統的物化處理方式，很難有效率的將其從地下水中移除，而利用微生物進行四氯乙烯的還原脫氯，則被認為是一整治地下水中四氯乙烯毒害的經濟可行方法。由於四氯乙烯為高度氧化態物質，從化學反應的角度考量，較易獲得

電子而不易失去電子，所以四氯乙烯在自然環境中，均是以還原脫氯作為生物降解的優先步驟。近年來有許多的生物製劑陸續被提出，可加速地下水中之四氯乙烯之移除，但這些生物製劑通常價格昂貴，故本計畫嘗試利用廉價的堆肥液來取代，以評估堆肥液能否作為適當的界面活性劑與電子提供者，以加速四氯乙烯在地下水層中的溶解與生物降解。

## 研究方法

為了測試不同堆肥性質對四氯乙烯的溶解效率，本研究採用三種不同的堆肥進行評估：三個月的蔗渣堆肥(B3 堆肥)、六個月的蔗渣堆肥(B6 堆肥)、以及三個月蔗渣堆肥與同質量廚餘混合堆肥 (M3 堆肥)。三種堆肥收集後，將於 800°C 有氧情況下燃燒後測量灰份含量，以元素分析儀分析有機組成，以總有機碳分析儀分析其水溶性碳含量，並利用萃取法測量腐植酸與黃酸的含量，再藉由貴儀中心的核磁共振儀分析固體堆肥中的有機官能基含量。

三種堆肥的表面張力測定，為將不同重量的堆肥溶於 100mL 的去離子水中浸泡一小時、一天、三天、五天後，直接以表面張力儀測試量液體的表面張力。由於實驗結果顯示，平衡三天時即可達到最低之表面張力，所以三種堆肥液對四氯乙烯溶解量之測定，是將 4mL 不同濃度的堆肥液，與 1mL 純的 PCE 平衡三天後，取其水相液體，並加入 4mL 的異丙醇稀釋，之後將混合液體置入血清瓶中，利用頂空技術以氣相層析儀分析其四氯乙烯的濃度。

完成不同堆肥液對四氯乙烯的溶解能力評估後，本研究選用三個月的蔗渣堆肥，利用三組串接式管柱反應槽進行管柱實驗，以評估堆肥液加速生物溶解/降解還原四氯乙烯之效率，串接式反應槽的配置如圖一所示。所串接三根管柱之第一根管柱填充不同比例的蔗渣堆肥或蔗渣資材（蔗渣堆肥與蔗渣比例：第一組 100/0，第二組 50/50、第三組 0/100），資材總重量為 500 公克(乾重)；第二根管柱填充 750 公克的土壤與 5 公升 200 $\mu$ M 的四氯乙烯，以模擬地下水中的污染源；第三根管柱中填充 1000 公克未受污染的石英砂，以觀察四氯乙烯被堆肥液帶出污染源後，於污染源下游生物降解與傳輸現象。由於在實驗第 50 天時，第一、二組的管柱流出液中均未測得四氯乙烯，因此在第 70 天時於地下水模槽中加入 100 $\mu$ m 四氯乙烯，以模擬評估反應牆移除四氯乙烯的情形。實驗期間中，於每根管柱的出口，均設置取樣點，於預先選定的時間點所收集液體樣本，除了測量其中四氯乙烯與其代謝產物之濃度、也測量流出液體的甲烷濃度、pH 值、氧化還原電位等數據。

## 結果

實驗數據顯示，在堆肥過程中，由於易被分解的有機質被礦化，因此，六個月蔗渣堆肥 (B6) 較三個月蔗渣堆肥 (B3) 有較高的灰份含量和較少的有機質組成，但是若是扣除灰份含量，則六個月蔗渣堆肥顯示較高的碳含量百分比與較低的 O/C 比。比較三個月蔗渣堆肥與添加廚餘的混合堆肥(M3)，混合堆肥中含有較高的碳含量與較低的 H/C 比，應該是由於廚餘中含有較多的油脂所致。

進行對三種堆肥表面張力之測定，測試結果顯示 B3 與 B6 的表面張力相差不大，但是 M3 堆肥由於含有較高的烷基碳含量，因此有相對較低的表面張力。三種堆肥對四氯乙烯的溶解能力，顯示於圖二。對任何一種堆肥而言，四氯乙烯的溶解度有隨堆肥濃度增加而提升的現象，顯示四氯乙烯主要是以分配(partition)的形式溶解在堆肥液中的有機液相。比較 B3 與 B6 樣本對四氯乙烯的溶解度，雖然兩者的表面張力相差不大，但是 B3 樣本有較高之可溶性碳含量與烷氧基碳官能基，所以對四氯乙烯的溶解度較高。當於蔗渣堆肥中加入廚餘後，由於廚餘中含有相當的脂肪與碳水化合物，所以使得

M3 樣本有較高之水溶性有機碳、較高之烷基碳官能基、與較低的表面張力，因此相較 B3 與 B6 樣本，M3 能提高對四氯乙烯的溶解性。

利用蔗渣原料與三個月的蔗渣堆肥(B3)進行管柱實驗，實驗結果顯示，在未於地下水模槽添加四氯乙烯前，第一組與第二組處理的第一根管柱中的堆肥，能有效的將第二根管柱的四氯乙烯移除，使得四氯乙烯在三根管柱的流出濃度，於 50 天後均低於偵測極限，顯示堆肥液具有良好的介面活性性質，能將四氯乙烯有效的帶出模擬污染源的第三根管柱。相對的，在填充蔗渣的第三組實驗中，則持續的有四氯乙烯的流出。在第 70 天時於地下水模槽中加入 100 $\mu$ m 四氯乙烯，於第一根管柱流出四氯乙烯與代謝產物濃度隨時間變化之情形如圖三所示，實驗結果顯示第一組管柱主要之代謝產物為二氯乙烯與一氯乙烯，甚至在實驗後期時觀察到乙烯的產生；而第三組管柱的主要代謝產物為三氯乙烯與二氯乙烯，且濃度均高於第一組管柱。

在 180 天培育過程中，堆肥及蔗渣皆能產生大量甲烷，顯示所採用的資材均可作為長時間的電子提供者。裝有堆肥的第一組管柱與第二組管柱均能維持系統在中性的 pH 值，顯示堆肥具有良好之 pH 緩衝能力。系統中第一組第一根管柱的氧化還原電位在第 21 天時即達到-200mV 以下，而適合四氯乙烯還原脫氯反應的進行。

## 結 論

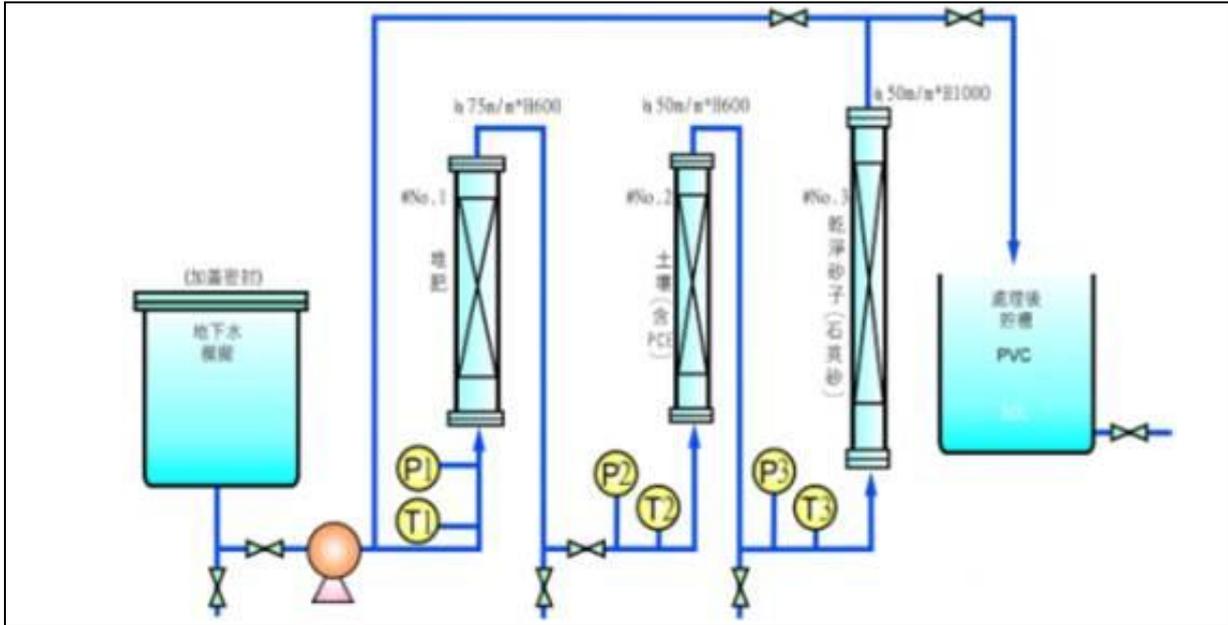
根據以上所述，堆肥由於具有適度的介面活性劑性質，可有效的溶出在下游的四氯乙烯，且堆肥能作為長效的電子提供者，以及良好的 pH 緩衝能力與微生物活性，所以有潛力成為適當的資材，以做為土壤地下水含氯污染物的整治之用。

## 建議事項

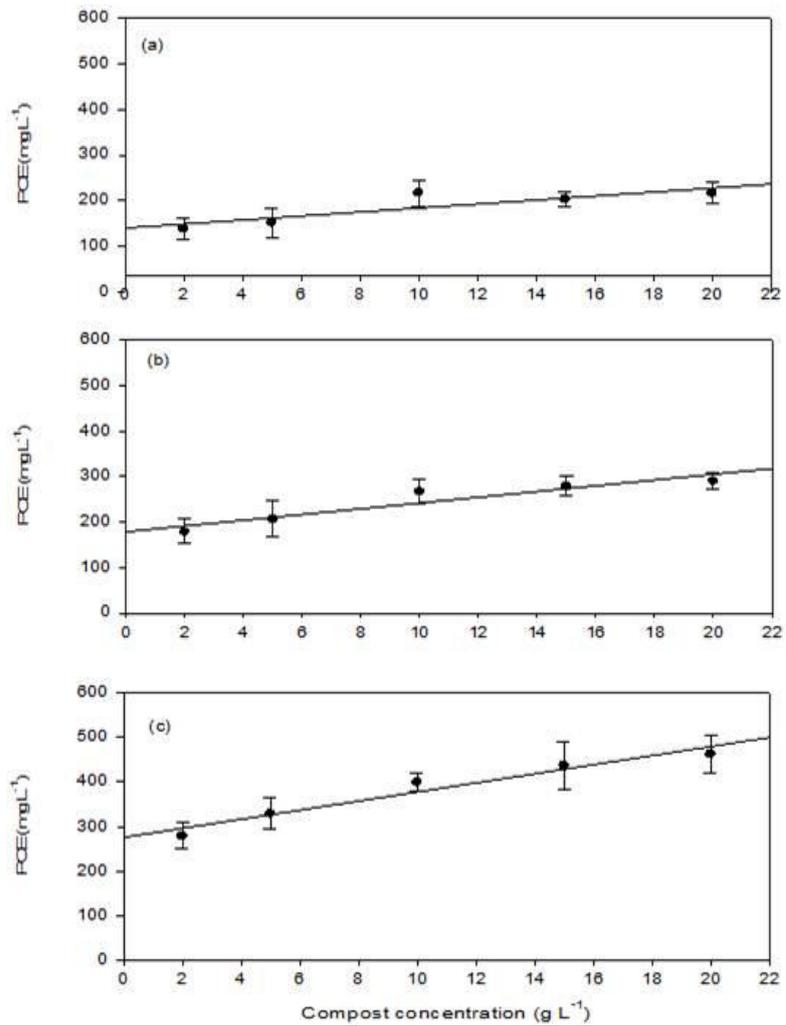
本計畫由於執行時間的限制，所以管柱實驗中模擬的流速較一般地下水的流速為快。不過由於生物作用通常需要足夠的接觸時間才能看到良好的生物移除效果，特別是對厭氧微生物而言，所以若將本系統直接應用於污染廠址，由於地下水流速很慢，所以或許可觀察到更好的移除效果。

實驗中顯示堆肥具有良好的介面活性性質，能有效的將下游的四氯乙烯帶離污染源，所以在實驗剛開始時，有第二根管柱出口即觀察到四氯乙烯濃度過高的情形。不過本實驗的流程是將四氯乙烯加入第二根管柱土壤後即立刻進行管柱實驗，造成土壤對四氯乙烯的擴散吸附現象可能並不明顯，所以可能是造成堆肥液增溶四氯乙烯效果明顯的主因。如果污染廠址的土壤對四氯乙烯有很高的吸附能力，使得四氯乙烯不容易脫附出來，則或許可在堆肥中添加些廚餘，以幫助四氯乙烯的溶解。不過廚餘對堆肥中微生物菌相的影響，可能需要作更多的評估才能夠確定。

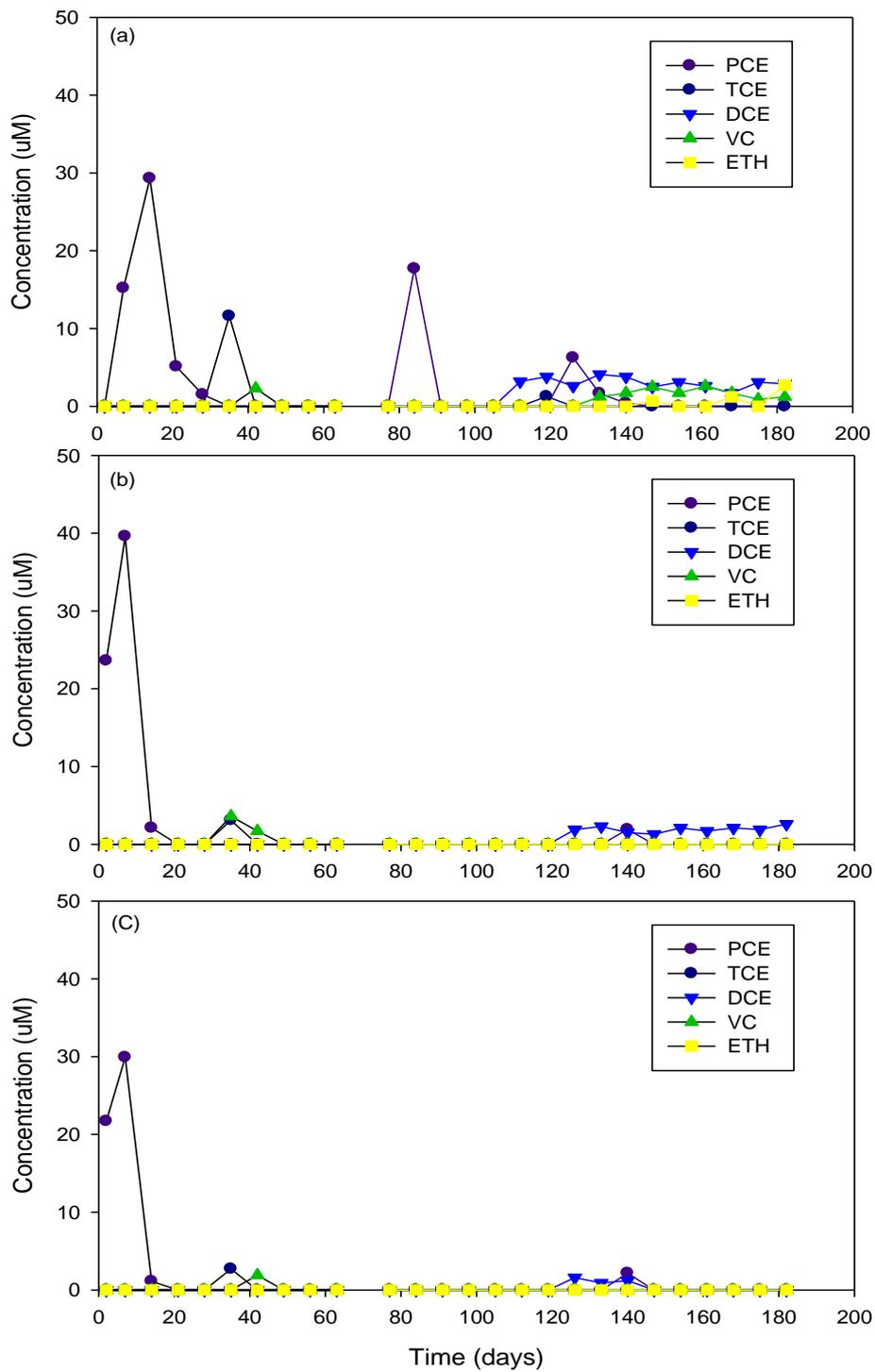
圖表



圖一、串接式反應槽之設置圖



圖二、不同堆肥溶解四氯乙烯之能力：(a)六個月蔗渣堆肥；(b)三個月蔗渣肥；(c)三個月蔗渣/廚餘混合堆肥



圖三、流過第一根管柱四氯乙烯濃度隨時間變化之情形(a)第一組管柱；(b)第二組管柱；(c)第三組管柱

# 1,2-二氯苯污染土壤之現地永續處理技術之研究

袁菁

國立高雄大學土木與環境工程學系

99年12月29~100年12月28日

## 摘要

本研究中藉改變電極種類、操作流質種類及操作流質濃度等電動力參數進行實驗，並藉此討論不同參數對於 1,2-二氯苯處理效率之影響，本實驗使用 Ti、RuO<sub>2</sub>/Ti(RT)及 MnO<sub>2</sub>/Ti(MT)三種電極，操作流質則選用界面活性劑(SDS)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH 及 NaCl，探討電極種類、操作流質種類及操作流質濃度之影響。

Ti 電極其處理效率為 42.0%，降解率可達 8.6%~19.3%，而使用 RT 電極於不同操作流質之處理效率為 23.3%~75.0%，其中降解率為 11.6%~30.1%，利用 MT 做為電極處理土壤時，其效率依流質不同約在 21.3~65.2%，降解率則為 11.0%~26.0%，。

使用 RT 電極之流質濃度改變實驗中，隨 SDS 濃度提升，整體之處理效率亦由 58.9% 提升至 75.4%，而降解率亦隨 SDS 濃度提升而由 16.2% 提升至 23.4%，使用 NaCl 做為流質時，土壤之導電性大幅增加，同時增加電化學反應及電動力行為的強度，提升降解率(25.3%至 29.3%)，隨其濃度提升處理效率亦有所增加(62.9~66.1%)。

電滲透流係數(Ke)最高者為使用 RT 電極於 0.3M NaCl 之  $16.11 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，其次為使用 0.1M NaCl，其他流質分佈約在  $8.7 \times 10^{-4} \sim 12.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  間，使用較易解離之 NaCl 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 產生之電滲透流流速較高，並可藉此電滲透流增進移除污染物之效率，本實驗最佳之操作參數係使用 RT 做為陽極電極、2CMC SDS 做為操作流質，電壓坡降 2 V/cm、操作時間五天，可得最佳處理效率 71.2%，其中降解率為 25.3%。

## 前言

台灣普遍工廠林立之環境使得含氯有機污染物不斷的產生，目前有許多技術可對含氯有機物污染廠址進行處理，如活性碳吸附、生物處理以及電動力技術等，活性碳吸附無法運用在土相中，而電動力技術以及生物處理則應用於土相之五氯苯污染，其中生物處理所需時間較長且無法負荷過多的污染物，相較之下，電動力技術為一經濟有效且快速之處理技術，為目前研究發展之處理技術。

本研究以雙金屬氧化電極結合電動力技術進行 1,2-二氯苯土壤整治，並藉由改變其影響因子電極種類、操作流質種類及操作流質濃度進行實驗，並由實驗結果處理 1,2-二氯苯之最適參數。

於操作流質影響之實驗中，利用 SDS、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH 及 NaCl 四種流質，Ti、MnO<sub>2</sub>/Ti(MT)及 RuO<sub>2</sub>/Ti(RT)三種電極進行實驗，Ti 之處理效率為 23%~34% 其中主要去除機制係藉由電動力移除(11.4%~16.4%)，使用 RT 及 MT 做為電極時，與 Ti(8.6%~19.3%) 相較降解效率均有所提升(11%~26%、9.9%~22%)，而主要之去除機制仍為電動力去除，約總處理效率之 50% 以上。

操作流質濃度之影響試驗中，NaCl 於濃度提高時其降解效率有明顯增進，由 25.3% 提升至 29.3%，而於 SDS 為流質時，其移除效率隨濃度增加而提升(42.7%~52%)，NaOH 隨濃度提升其移除效率(43%~41.3%) 有所減低，但降解率相對提升 4%，而於本組試驗中主要之去除機制仍為電動力去除(32.8%~52%)，降解去除之效率約為 14%~29.3%。

## 研究緣起及目的

含氯有機溶劑在工業界常被使用，如工業原料、農藥及中間原料與有機溶劑，因其廣泛使用導致對環境具持續性之影響，而在不當之使用下往往造成含氯有機物因若貯

存、使用及處理不當，可能洩露至土壤中，進而污染深層之地下水層，而污染物便隨地下水流佈，致污染範圍擴大。

本研究係以研發雙金屬氧化電極，以提升傳統電動力法之處理效率，並突顯其研究電動力技術之環境永續特性與實場應用可行性。

本研究之主要目的為：

#### 1. 解決含氯有機溶劑污染土壤問題

含氯有機溶劑為常見之土壤污染物，然目前並無可行之現地整治技術，致無法對於含氯有機溶劑污染土壤進行有效之處理，因此擬藉由本計劃之研究，解決含氯有機溶劑污染土壤問題。

#### 2. 研發新穎雙金屬氧化電極應用於電化學地質氧化技術，提昇污染物礦化效率及實場整治可行性

傳統電動力技術重點在於移除污染物(transport)，以侷限污染土處理體積，而非破壞降解污染物，因此尚需面臨出流液及殘餘污染土壤處理之問題，若能進行電動力移除之同時亦進行污染物之降解，將可有效徹底解決含氯有機溶劑之污染，將避免衍生之後續污染物處理問題，可節省處理經費及縮短整治時程，將使推廣應用可行性大幅提升。

本研究之研究內容包含：

#### 1. 建立雙金屬氧化電極之製備條件及效能有效性之評估。

#### 2. 探討電極種類在不同電化學參數(操作流質、電極等參數)對 1,2-二氯苯處理效率之影響，以建立最適電化學地質氧化最適操作條件。

#### 3. 探討 1,2-二氯苯之處理機制。

## 研究方法

本研究將於電極置備中針對電極種類( $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{Ti}$ )及不同操作流質(citric acid、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaCl}$ )去探討電極氧化能力之差異；另在電化學地質氧化試驗中，亦將討論不同操作流質、電極種類等參數影響，以瞭解其去除機制，進而討論電化學地質氧化技術去除含氯有機物污染土樣之可行性。研究架構如圖 1 所示。

本研究將以含氯有機物作為目標物質，藉由上述實驗充分探討電動力技術結合雙金屬氧化電極之材質，應用於含氯有機物處理之可行性，從電動力參數計算及量測，分析其主要去除機制，提供遭受環境荷爾蒙及含氯有機物污染土樣一項有效之處理技術。

## 研究成果

本研究係探討雙金屬氧化電極種類、不同操作流質種類，對於二氯苯污染土壤處理效率之影響，選定 DI Water、SDS (0.1M)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1M)、 $\text{NaOH}$ (0.1M)及  $\text{NaCl}$ (0.1M)作為操作流質之種類，共進行 23 組實驗，實驗結果彙整如表 1 所示。

### I 操作流質種類對電動力行為之影響

#### i) Ti 電極

T/ $\text{NaCl}$ (Ti、 $\text{NaCl}$ )之電流於 12 小時達到最高 207.94  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ，其顯著之電流值係因  $\text{NaCl}$  為一電解質，當用做操作流質時將使電解反應更劇烈，產生大量氫離子及氫氧根離子，增加土柱之導電性，而 T/ $\text{NaOH}$ (Ti、 $\text{NaOH}$ )之電流峰值則較其他組實驗晚出現，約於 24 小時時產生，而後緩慢下降，於添加流質後又產生短暫上升，再趨平穩，T/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Ti、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )之情形則更為顯著，於第一次峰值產生後，在 48 小時(121.3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )及 72 小時(154.51  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 同樣也有因添加流質所產生之峰值，72 小時之峰值甚至較於 12 小時(64.98  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )高，其原因應為離子之濃度增加，導

電性增加所致，T/SDS(Ti、SDS)之變化情形較為平緩，但與使用 DI water 之 T/DI water 相較，則略有不同，應為 SDS 將土壤中物質增溶，間接導致導電性略增。

T/NaCl 之 pH 變化情形最為顯著，主因為使用 NaCl 作為操作流質時，其電導度大幅增加，使得電解劇烈，氫離子產生量增加，亦增大電滲透流，T/NaOH 之實驗中，pH 變化較為趨緩，因 NaOH 為一鹼性流質，可控制土體之 pH 處於較偏鹼性之情形，亦可增加導電性加速電滲流流速，T/SDS 及 T/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 則沒有像前兩種流質有明顯之變化性。

#### ii) RT 電極

RT/NaCl(RT、NaCl)同樣為最顯著之組別，其峰值約為 288.81 mA/cm<sup>2</sup>，較 T/NaCl 之 207.94 mA/cm<sup>2</sup> 高出許多，顯示 RT 電極所產生之電化學反應應更為激烈，因此產生高導電性，RT/NaOH 及 RT/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 亦有流值添加後之峰值增加情形產生，RT/SDS 則與 T/SDS 略有差異，峰值產生後約經 24 小時才趨於平緩，應為 RT 電極於 SDS 流質所產生之特性不同所致。

#### iii) MT 電極

MT 電極於不同流質之電流密度監測結果，與 RT 電極相同，使用 NaCl 組別為趨勢明顯之組別，最高峰值為 12 小時之 288.81 mA/cm<sup>2</sup> 而後開始下降，但於 MT 電極之實驗組別並未出現如 RT 電極時補充流質所造成的次高峰，原因應係 MT 電極所造成之電滲透流較慢，無法快速將補充之流質導入土壤內，增加其導電性，亦可能影響後續處理之效率。

使用 MT 電極其 pH 分布大致為靠近陽極槽偏酸性陰極則微鹼性，其原因係電動力進行中會對兩級槽液進行電解，於陽極產生氫離子，陰極產生氫氧根離子，進而影響靠近槽液土壤之酸鹼度，而於使用 NaOH 之組別時其 pH 分布均偏向鹼性，主要係因為 NaOH 為鹼性物質，應用於操作流質時可中和土壤達到控制 pH 之目的，而於其他組別之實驗較無明顯之 pH 變化產生，由陽極至陰極 pH 穩定提升。

## II 操作流質種類對 1,2-DCB 處理效率之影響

#### i) Ti 電極

使用 Ti 電極組別之處理效率分別為 34%(NaOH) > 32%(NaCl) > 26%(SDS) > 24.2%(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) > 20.5%(DI water)，由圖中可發現，ECGO-NaOH 有累積超過配製濃度情形產生，推測其原因是使用 NaOH 作為操作流質時所產生之電滲透流大，將靠近陽極之二氯苯帶往陰極，亦產生離子遷移效應，使得兩者在較靠中間之部分發生累積情形，但對整體之處理效率係有所增加之，ECGO-SDS 亦有累積情形產生，SDS 對二氯苯增溶後移動性增加，但由於 SDS 無法增加大量電導度，因此累積情形較不明顯，ECGO-NaCl 處理效率較佳主要原因是使用 NaCl 作為操作流質時，其導電性大幅增加，有較大的電滲透流可使污染物較容易移動所致。

#### ii) RT 電極

用 RT 電極後，處理之效率均較 Ti 電極大幅增加，其處理效率分別為 71.2%(SDS) > 62.8% (NaCl) > 57%(NaOH) > 47.4%(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) > 23% (DI water)，使用 SDS 及 RT 電極之組別之處理效果為最佳，其主要原因係 SDS 對二氯苯之增溶，且當使用 RT 電極時，電化學反應較為劇烈，使得電滲透流增加，提升處理之效率，ECGO-RTNaCl 除前述所提到之高電導度產生的電滲透流外，由於使用了 Ru/Ti 之雙金屬氧化電極，在陽極會產生氫氧自由基，同時提升了降解之效能，因此處理效率有大幅之躍昇，相較下其他組別之處理效率亦有所增加，但並未如此兩組實驗增加之明顯，主要原因應是不同電極與不同流質之對應性關係，加成效益大小之差異所致。

### iii) MT 電極

於使用 MT 電極之組別其土壤污染物濃度分布大致為靠近陰陽極濃度較低，土柱中段則較為偏高，其主要原因係電動力行為發生時，產生電滲透流將污染物由陽極往陰極沖提，亦有離子遷移行為發生使污染物往陽極移動，因此於陰陽極端之污染物濃度相對較低，MT 電極之組別亦未產生較明顯之堵塞累積情形，雖處理效率與 Ti 電極相較有些微提昇，但其整體之處理效益仍較 RT 電極低，主要應係不同電極之特性所致，MT 可能較不適宜處理含氯類有機物。

### III 處理機制分析

RT 電極及 MT 電極處理效率最佳者均為使用 SDS 之組別，其效率為 71.2% 及 65.2%，而 Ti 電極則為使用 NaCl 之組別達到最佳效率 32%，使用 Ti 做為電極時，其主要之去除機制係藉由電動力移除，效率約為 11.4~16.4%，而降解效率則為 8.6~19.3% 結果可發現 Ti 電極於處理含氯有機物時效果低下，無法有效去除。

使用 RT 電極之處理效率與 Ti 相較有所提升，且在降解率的部分有大幅度增加，RT 電極對於處理污染物之降解效能較高，提升 10~15% 不等之效率，顯示雙金屬氧化電極能夠有效將污染物降解及移除，減少土體中之污染情形，而 MT 電極於不同流質處理二氯苯之效率分布約在 21.3~65.2% 間，使用 SDS 做為流質之組別(65.2%)，由於其界面活性劑特性增加二氯苯之溶解度，使之移動性增加，較易移出土壤，當使用 NaCl 作為操作流質時，土壤之導電性將大幅增加，亦增進其電化學及電動力行為，增加電解強度、電滲透流流速等，而有效增進了二氯苯之處理效率，但其處理效率與 RT(SDS 71.2%、NaCl 62.9%)相較仍較差，因此後續流質濃度實驗選擇使用 RT 電極進行。

### IV 操作流質濃度對於 1,2-DCB 處理效率之影響

本章節係藉由改變操作流質濃度討論對於 1,2-DCB 之影響，由操作流質種類之實驗結果，選取整體效率較佳之 RT 電極進行後續濃度改變之試驗。

#### i) 對電動力行為之影響

當利用不同濃度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  為流質，電流之趨勢隨濃度提升同時增加，使用 NaCl 之實驗亦相同，其值為  $300 \text{ mA/cm}^2$ ，而隨濃度提升可增加到約  $330 \text{ mA/cm}^2$ ，SDS 組別之實驗則未如前兩種流質有明顯之提昇，僅由  $80 \text{ mA/cm}^2$  至  $110 \text{ mA/cm}^2$ ，主要係由於界面活性劑增溶特性所致，使用 NaOH 之組別隨 NaOH 濃度提升，電流密度亦有所提升，槽液出流較多，而補充槽液時同時補充土壤中之離子，使之維持一定導電度而於明顯下降之情形。

流質濃度改變大致對土壤 pH 分布情況無明顯改變，除使用 NaOH 為流質之試驗組別，隨 pH 提升使得整體土壤之 pH 更偏鹼性，使用 NaCl 強電解質之組別，在靠近陰陽極槽體之土壤分別發生了更酸及更鹼的情況，主要是由於導電性增加使得電解效益大幅提升，而影響 pH 之氫離子及氫氧根離子大量產生所致。

SDS 試驗中，pH 之分布較為相近陽極約為 3，陰極則為 10.5，而中段土壤之 pH 則是由陽極往陰極上升，與一般電動力處理後之土壤 pH 分布相似，改變  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  濃度實驗中，陰陽極 pH 值之差距更高，陽極約為 2，而陰極為 12，造成如此高差距的原因係當使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  做為流質時，土壤中的導電性能獲得提升，產生之氫離子及氫氧根離子量增多，進而使得靠近槽體之土壤 pH 改變。

NaOH 改變濃度做為操作流質之試驗 pH 分布與其他組別較為不同，土壤中之 pH 除較靠近陽極端為偏酸性外，其餘部分之土壤均為鹼性，係因為 NaOH 為一鹼性物質所致，而在此種 pH 分布下可能會造成金屬離子沉澱，減緩電滲透流，但於本研究中

主要之目標係二氯苯，因此造成之影響較低。

NaCl 用做為操作流質時，可有效提升土壤中的導電性，進而增進電解反應及電流，當提升濃度時其造成之效應亦正比增加，於此組實驗中，陽極及陰極之 pH 分布更加廣，陽極約為 1.5，而陰極則將近 12，主要是強烈電解反應所產生之氫離子及氫氧根離子所致，在此種情況下之電化學反應亦有所提升，其處理效率亦由降解率為主。

#### ii) 處理機制分析

隨 SDS 濃度提升，整體之處理效率亦由 58.9% 提升至 75.4%，但由 2CMC 至 3CMC 僅提升 4.2% 之處理效率，其效率並未有明顯提升，主要應係因為 SDS 溶液與二氯苯之接觸時間有限，於相同之電位坡降下之電滲透流流速相近，而無法有效增加其接觸時間，因此效率提升未如 1CMC 至 2CMC 時多，而降解率亦隨 SDS 濃度提升而由 16.2% 提升至 23.4%，但於移除仍為主要之去除機制。

隨 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度提高，處理之效率並無有效之提昇(44.2~47.4%)，但其降解率有所提升(由 27.9% 至 30.7%)，應是導電性增加後電化學效應增加，但整體之處理效率仍較低下，推測可能與電極壽命減低有關，使用硫酸鈉做為流質時可能對電極表面金屬造成腐蝕剝落，而減少產生電化學反應的時間，因而無法產生較高之處理效率。

使用 NaOH 為流質時，可將土壤控制偏鹼性，而其處理效率大致為 57~59.3%，於鹼性情況下二氯苯之溶解度有些微增加，但土壤中金屬於鹼性環境時可能產生金屬氫氧化物沉澱，進而減低電滲透流強度及導電度，使得整體處理效率下降，其整體之處理效率並無明顯變化，但其降解效率由 0.1~0.3M 之濃度提升，提升約 4% 之降解效率，顯示使用 NaOH 可增進電化學降解二氯苯之反應。

使用 NaCl 做為流質時，土壤之導電性大幅增加，同時增加電化學反應及電動力行為的強度，提升降解率(25.3% 至 29.3%)，但電滲透流也因此加大，流速過快造成二氯苯尚未溶解電滲透流已通過之情形發生，造成移除率沒有同時提升，因此在使用 NaCl 的處理效率仍較 SDS 差，但隨其濃度提升處理效率係有所增加(62.9~66.1%)，其中移除為主要之去除機制(36.5%~41.3%)。

## 結論

本研究主要之成果整理如以下

1. MT 電極於不同操作流質之實驗結果，其處理效率為 21.3~65%，其中降解率為 11%~26%，較 Ti 電極之 8.6~19.3% 有明顯提升，係由於 Ti 電極為普通之金屬電極，無法產生具有降解效能之自由基對污染物進行降解，因此處理效率較差，而 MT 雙金屬氧化電極則能產生自由基降解污染物，因而降解效率有大幅提升。
2. 使用 RT 電極於不同操作流質之結果為 23.0%~71.2%，其中降解率 11.6%~30.1% 為，依流質不同與 Ti 約提升 5~15%，其處理之機制比例亦有所改變，被降解之污染物有所增加，並非完全藉由電動力移除，意指後續對於污染物處理之經費耗用將有所減低。
3. 雙金屬氧化電極 RT 及 MT 結果之比較，使用 RT 電極有較優異之降解效能，最高者有 30.1% 之降解率，而 MT 僅有 26%，處理效率 RT 可達 71.2%，MT 為 65%，與 Ti 電極 20~34.4% 處理效率及 8.6~19.3% 降解率相較，明顯提升處理 1,2-二氯苯之效能。
4. 本實驗最佳之操作參數係使用 RT 做為陽極電極、2CMC SDS 做為操作流質，電壓坡降 2 V/cm、操作時間五天，可得最佳處理效率 71.2%，其中降解率為 25.3%。

圖表

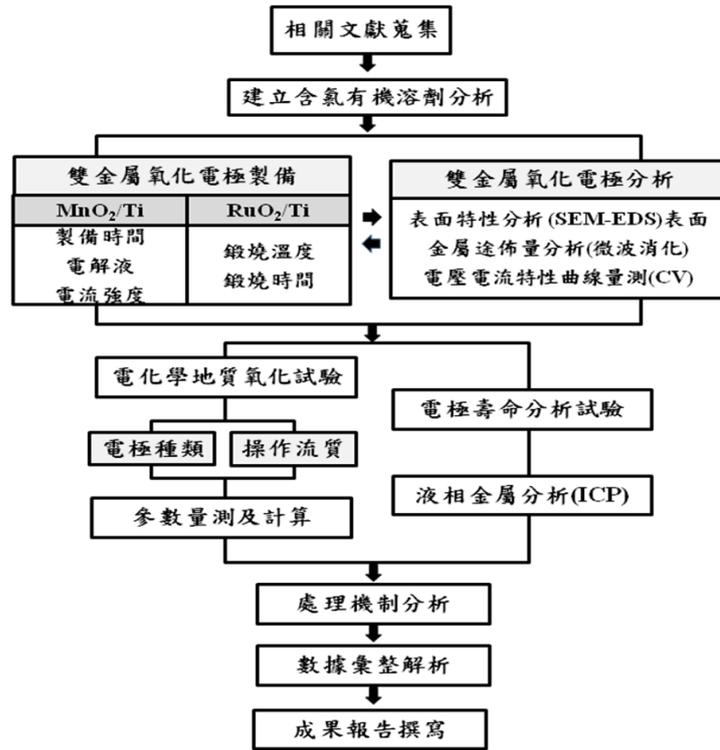


圖 1 實驗架構圖

表 1 電化學地質氧化技術試驗結果彙整表

Test No	Anode	Processing Fluid	Potential Gradient (V/cm)	Potential Time (day)	Qe (cm <sup>3</sup> /s)	Ke (cm <sup>2</sup> /V-s)	Power Consumption (kwh/m <sup>3</sup> )	Treatment Efficiency (%)
1	Ti	DI water	2	5	2.41 x10 <sup>-4</sup>	8.69 x10 <sup>-6</sup>	24182.8	20.0
2	MT				2.32 x10 <sup>-4</sup>	9.23 x10 <sup>-6</sup>	21753.5	21.3
3	RT				3.15 x10 <sup>-4</sup>	11.36 x10 <sup>-6</sup>	22415.9	23.3
4	Ti	2 CMC SDS			3.36 x10 <sup>-4</sup>	12.11 x10 <sup>-6</sup>	33537.2	26.3
5	MT				3.48 x10 <sup>-4</sup>	12.47 x10 <sup>-6</sup>	39332.8	65.2
6	RT				3.70 x10 <sup>-4</sup>	13.37 x10 <sup>-6</sup>	44797.1	71.2
7	Ti	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			3.08 x10 <sup>-4</sup>	11.11 x10 <sup>-6</sup>	120533	24.0
8	MT				3.17 x10 <sup>-4</sup>	11.55 x10 <sup>-6</sup>	120953	35.3
9	RT				3.24 x10 <sup>-4</sup>	11.70 x10 <sup>-6</sup>	122834	47.4
10	Ti	0.1M NaOH			2.64 x10 <sup>-4</sup>	9.52 x10 <sup>-6</sup>	58516.9	34.4
11	MT				2.66 x10 <sup>-4</sup>	9.85 x10 <sup>-6</sup>	55352.5	40.8
12	RT				2.78 x10 <sup>-4</sup>	10.02 x10 <sup>-6</sup>	54948.4	57.0
13	Ti	0.1M NaCl			3.80 x10 <sup>-4</sup>	13.70 x10 <sup>-6</sup>	178357.1	42.0
14	MT				4.13 x10 <sup>-4</sup>	14.12 x10 <sup>-6</sup>	155322.3	59.7
15	RT				4.17 x10 <sup>-4</sup>	15.04 x10 <sup>-6</sup>	144401.2	62.9
16	RT	1CMC SDS			3.23 x10 <sup>-4</sup>	11.74 x10 <sup>-6</sup>	42147.8	58.9
17		3CMC SDS			3.85 x10 <sup>-4</sup>	14.40 x10 <sup>-6</sup>	48721.3	75.4
18		0.2M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			3.02 x10 <sup>-4</sup>	9.43 x10 <sup>-6</sup>	119483.5	44.19
19		0.3M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			3.48 x10 <sup>-4</sup>	12.30 x10 <sup>-6</sup>	134231.4	48.1
20		0.2M NaOH			2.73 x10 <sup>-4</sup>	8.99 x10 <sup>-6</sup>	53532.2	58.4
21		0.3M NaOH			3.19 x10 <sup>-4</sup>	10.74 x10 <sup>-6</sup>	58372.1	59.3
22		0.2M NaCl			3.99 x10 <sup>-4</sup>	13.95 x10 <sup>-6</sup>	142853.4	64.0
23		0.3M NaCl			4.34 x10 <sup>-4</sup>	16.11 x10 <sup>-6</sup>	157234.3	66.1

# 超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究

陳彥旻

國立成功大學永續環境科技研究中心

林高弘

國立成功大學永續環境科技研究中心

梁明在

義守大學生物技術與化學工程研究所暨化學工程學系

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本計畫已完成超臨界二氧化碳萃取系統之規劃設計，超臨界流體萃取裝置主要包括流體來源、高壓幫浦、萃取槽、控溫設備、壓力調控裝置、分離收集裝置等，相關系統組裝與試運轉業已完成。超臨界二氧化碳萃取實驗結果得知，本超臨界萃取技術確為可行之技術，在溫度 120°C、甲醇濃度 10%、壓力 350bar 下，超臨界萃取即可達約 98% 之去除效率。不同壓力超臨界萃取實驗結果顯示 350 bar 壓力下之萃取效果(97%)高於 200 bar 壓力下之萃取效果(90%)。不同輔溶劑比例萃取實驗結果顯示在高壓(350 bar)與高溫(120°C)下，輔溶劑比例越高，萃取效率僅可略微提升高。在偏低溫度與較低輔溶劑比例下，溫度與輔溶劑比例對萃取效率之影響皆相當顯著，但溫度上升後對萃取效率之影響比輔溶劑比例增加更趨明顯。最後，本研究以目前最佳推估之操作條件下概算每年處理 10,000 m<sup>3</sup> 之成本，初估平均處理成本約每方 5,000 新台幣。其成本與焚化處理動輒上萬之處理成本極具競爭潛力。

In this studying, we have designed a pilot CO<sub>2</sub> supercritical fluid extraction (SFE) system, which is composed with gas source, high pressure pump, extraction tank, temperature controller, pressure controller and separation device. The SFE results revealed the treatment efficiency reach about 98% under 120°C, 350bar, 30g/min CO<sub>2</sub> and 5% methanol. It is worth to mention that pressure, co-solvent ration (v/w) and temperature play important roles in SFE system. Moreover, the high-chloride dioxins are hard to extraction than lower ones. However, co-solvent ration and chloride number of dioxin will not be critical factors under higher temperature (120°C). Finally, the cost of SFE system is about 5,000 NTD/m<sup>3</sup>, which is full of potential compare with other remediation technologies.

## 前言

本計畫目的在於設計製作一組超臨界二氧化碳萃取系統，針對戴奧辛萃取效率進行討論，研究操作壓力、溫度與萃取時間對超臨界二氧化碳萃取系統萃取率之影響，經由一系列實驗，所得之數據加以分析討論。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來安順場址進行整治復育第一手的技術資料及後續規劃工程實作之重要依據，以因應未來整治技術的實廠應用，並樹立污染國土整治復育的參考範例，提升台灣環保產業國際競爭力。

## 研究方法

本計畫結合化學工程(義守大學)、環境工程科學(成功大學)、機械工程(金屬工業研究中心)等專業人員組成研發團隊，針對中石化安順場址戴奧辛毒性物質，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的在於設計製作一超臨界二氧化碳萃取系統，針對戴奧辛萃取效率進行討論，研究操作壓力、溫度對超臨界二氧化碳萃取系統萃取率之影響，經由一系列實驗，所得之數據加以分析討論。

本計畫將首先針對溫度、壓力兩三種因子進行萃取效率的調查，依據實驗所得的萃取效率，進行溫度、壓力影響的評估，一旦溫度、壓力、以及輔溶劑效應確認以後，將再以最佳萃取條件進行土壤種類、土壤水含量、以及土壤顆粒大小的影響研究。所擬探討的操作條件如下：

1. 溫度：60 °C、120 °C；
2. 壓力：20 MPa、35 MPa；
3. 輔溶劑(5.0 wt%)：甲醇、異丙醇、甲苯；
4. 顆粒均勻度：原砂土、細砂土(60~140 mesh)；
5. 含水率(%)：原砂土(23%)、乾燥後砂土(3%)；

## 結 果

本計畫目前已完成超臨界二氧化碳萃取系統之規劃設計，超臨界流體萃取裝置主要包括流體來源、高壓幫浦、萃取槽、控溫設備、壓力調控裝置、分離收集裝置等六部分。由目前實驗結果得知，不同壓力超臨界萃取實驗結果顯示 350 bar 壓力下之萃取效果(97%)高於 200 bar 壓力下之萃取效果(90%)。不同輔溶劑比例萃取實驗結果顯示在高壓(350 bar)與高溫(120°C)下，輔溶劑比例越高，萃取效率僅可略微提升高。在偏低溫度與較低輔溶劑比例下，溫度與輔溶劑比例對萃取效率之影響皆相當顯著，但溫度上升後對萃取效率之影響比輔溶劑比例增加更趨明顯。本研究以目前最佳推估之操作條件下概算每年處理 10,000 m<sup>3</sup> 之成本，初估平均處理成本約每方 5,000 新台幣。其成本與焚化處理動輒上萬之處理成本極具競爭潛力。

## 結 論

1. 本場址戴奧辛土壤污染調查結果，主要為 OCDF (Octa-chlorodibenzofuran)與 OCDD (octa-chlorinateddioxin)，OCDF 佔所有組成約 34%，OCDD 佔所有組成約 61%，二者合計共佔所有組成 95%，此一結果顯示土壤污染物以帶 8 個氯原子的戴奧辛同源物為主。其次戴奧辛同源物主要化物為 1,2,3,4,6,7,8 的 HpCDF (3%)與 1,2,3,4,6,7,8 的 HpCDD (3%)，雖 HpCDF 與 HpCDD 重量合計僅佔約 6%，但由於該兩物質之毒性當量皆為 OCDF 與 OCDD 之 10 倍 (毒性當量為 0.01)，使得 HpCDF 與 HpCDD 在總毒性當量之貢獻度仍高達 34%。
2. 不同輔溶劑比例萃取實驗結果顯示在高壓(350 bar)與高溫(120°C)下，輔溶劑比例越高，萃取效率僅可略微提升高。在偏低溫度與較低輔溶劑比例下，溫度與輔溶劑比例對萃取效率之影響皆相當顯著，但溫度上升後對萃取效率之影響比輔溶劑比例增加更趨明顯。
3. 分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時 HxCDF、OCDF、OCDD 等高氯數之戴奧辛污染物萃取效率相較於其他氯數戴奧辛偏低，但在 120 度西時不同氯數間則無顯著差異。
4. 甲醇(Methanol, MeOH)與異丙醇(Isopropanol, IPA)等不同輔溶劑實驗結果顯示，在較低溫度下(80°C)，IPA 較 MeOH 有較高之萃取效率，且 IPA 對於高氯數之戴奧辛較無選擇性，MeOH 則明顯呈現 HxCDF、OCDF、OCDD 等高氯數之戴奧辛污染物萃取效率相較於其他氯數戴奧辛偏低。然提高萃取溫度至 120°C 後，MeOH 之萃取效率雖略高於 IPA，但其差異則較不顯著。
5. 不同土壤粒徑萃取實驗結果顯示較細土壤粒徑之萃取效率略高於原土壤樣本。可能因為均質性較高之土壤有較少之短流現象，可較均勻萃取土壤中之戴奧辛。

- 6.不同土壤含水率萃取實驗結果可知在偏低輔溶劑比例萃取下(5%)，土壤含水率高低會影響萃取最終效率，但提高輔溶劑比例後，土壤含水率高低對於土壤中戴奧辛之萃取效率幾無顯著變化。
- 7.本超臨界萃取技術確為可行之技術，在溫度 120 度西下、甲醇濃度 10%、壓力 350 bar 即可達約 98%之去除效率。
- 8.以目前最佳推估之操作條件下概算每年處理 10,000 m<sup>3</sup> 之成本，其設計條件為設置 3 碳鋼萃取槽(每套 0.5 m<sup>3</sup>)，每天操作 24 小時，每年操作 330 天，初估平均處理成本約每方 5,000 新台幣。其成本與焚化處理動輒上萬之處理成本極具競爭潛力。

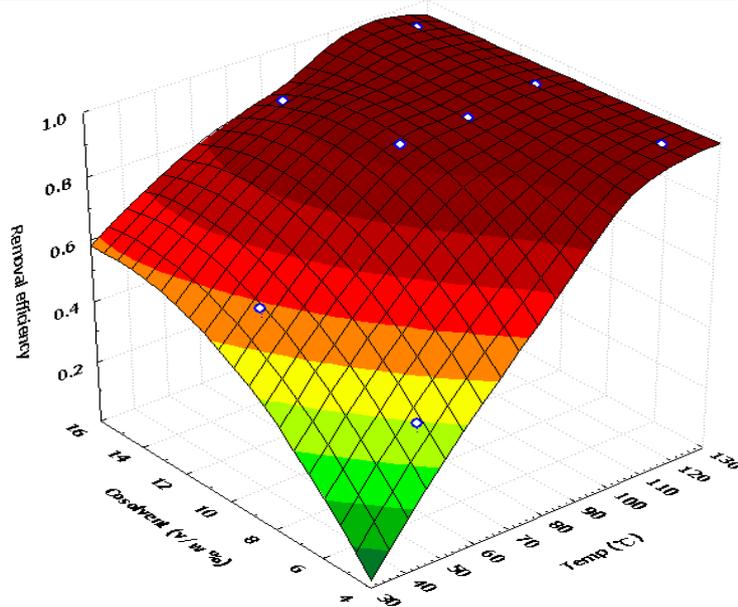
### **建議事項**

超臨界流體技術國內金屬工業發展中心與相關設備廠商已多所投入，超臨界流體技術研究與工業化應用上並不落後於開發國家，一旦國內完成應用於污染整治之範例，將可大大降低初設與操作成本。後續執行建議可持續投入相關研發經費，並針對其他許多親油性且極難去除之污染物質。

針對技術關鍵問題持續深入探討，方得使本技術具實際應用於受污土壤之整治。後續可能面臨之關鍵問題包括(a)最適萃取時間為何；(b)未來放大設計所需考量之因子為何；(c)如何達到最佳化系統操作；(d)不同污染介質(如爐渣)是否適用；(e)土壤經萃取後，可否再利用等。

### **圖表**





處理量/年： 10,000 m<sup>3</sup>

Cycle time/Batch： 3 hr

萃取槽數量： 3 unit

操作時數/天： 24 hr

操作日數/年： 330 day

萃取槽體積： 1,578 L

分離槽體積： 395 L

CO<sub>2</sub> 流量： 3,157 LPH

Co-solvent 流量： 316 LPH

CO<sub>2</sub> 儲槽： 5,327 L

總設備投資： 200 M NTD 槽體材質：碳鋼

折舊年數： 10 YR

平均設備成本： 2,000 NTD/ m<sup>3</sup>

CO<sub>2</sub> 成本： 1,585 NTD/DAY CO<sub>2</sub>： 5 元/kg

能源成本： 56,818 NTD/DAY

人事成本： 13,800 NTD/DAY 人數： 4 人/班(1 名班長, 2 名現場, 1 名監控室)

維護成本： 5,556 NTD/DAY

平均操作成本： 2,566 NTD/ m<sup>3</sup>

平均處理成本： 4,566 NTD/ m<sup>3</sup>

# 應用透水式電化學生物反應牆於受 BTEX 污染地下水之現地整治研究

王永福

國立成功大學水質研究中心

99 年 12 月 31 日~100 年 12 月 30 日

## 摘要

苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)與對二甲苯(xylene) (簡稱 BTEX)普遍存在汽油污染的地下水中，且隨著地下水的流動，污染的範圍也隨之擴大。傳統處理方式需耗費大量動力自地下抽出污染物質或注入過氧化劑以利污染物質之氧化，各種方法中生物處理方法被認為最符合經濟效應，其中生物反應牆常被用來防止污染物質的擴散，但氧化物質(最終電子接受者)的順利提供，依然是生物反應牆在實際整治過程中最大的瓶頸。根據先期研究發現，以電極為電子接受者，在無氧的環境下，微生物可以持續進行苯的氧化反應。後續進一步在模擬土壤管柱中(反應層約 15 cm)，利用實際土壤微生物作為植種菌源，在特定電壓的施加下，以電極為最終單一電子接受者，進行 BTEX 生物降解研究，初步發現微生物對 BTEX 有極佳的降解率(95%以上)，此重要結果有利於開發一微生物電化學反應牆。為使此反應牆更趨實用，本計劃將進行實際現地模廠規模(Pilot study)驗證，探討在不同停留時間、不同施加電壓與不同反應層深度下之各物質降解、中間產物累積與相關微生物分布情形。

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes isomers (BTEX) exist widely in the groundwater contaminated by gasoline and are spread by the groundwater flow. Traditional remediation methods of physical (Pump and treat) or chemical (chemical oxidation) techniques are generally costly. Biological approaches for treating BTEX in the contaminated groundwater appear to be economical and environmental friendly processes, but supply of final electron acceptors for the microbe efficiently is still a strict problem.

In our previous study, it was revealed that an electrode at a given potential could be the final electron acceptor for benzene biodegradation under anaerobic conditions. Further, the soil columns (reaction zone were 15 cm) were constructed to study the biodegradations of BTEX with carbon fiber electrode as the sole electron acceptor. The degradations of BTEX were more than 95%. This result is useful for the development of bioelectrochemical permeable reactive barrier. In order to promote this useful barrier to the on-site application in the near future, some useful parameters, such as the suitable value of applied potential for the electrode, hydraulic retention time, the efficiencies of BTEX biodegradation, and the microbial communities within the carbon fiber electrode will be organized in this pilot scale study on bioelectrochemical permeable reactive barrier.

## 前言

苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)與對二甲苯(xylene) (簡稱 BTEX)普遍存在汽油污染的地下水中，且隨著地下水的流動，污染的範圍也隨之擴大。傳統處理方式需耗費大量動力自地下抽出污染物質或注入過氧化劑以利污染物質之氧化，各種方法中生物處理方法被認為最符合經濟效應，其中生物反應牆常被用來防止污染物質的擴散，但氧化物質(最終電子接受者，一般為氧氣)的順利提供，依然是生物反應牆在實際整治過程中最大的瓶頸。根據先期研究發現，以電極為電子接受者，在無氧的環境下，微生物可以持續進行苯的氧化反應。後續進一步在模擬土壤管柱中(反應層約 15 cm)，利用實際土壤微生物作為植種菌源，在特定電壓的施加下，以電極為最終單一電子接受者，進行 BTEX 生物降解研究，初步發現微生物對 BTEX 有極佳的降解率(95%以上)，此重要結果有利於開發一微生物電化學反應牆。為使此反應牆更趨實用，本計劃將進行

實際現地模廠規模(Pilot study)驗證，探討在不同停留時間、不同施加電壓與不同反應層深度下之各物質降解、中間產物累積與相關微生物分布情形。

## 研究方法

承蒙台灣中油公司之同意，高雄煉油廠配合提供相關施工機具與模場場地，設置一反應牆做為 Pilot study 使用，反應牆規模如圖一所示，此透水式電化學微生物反應牆初步規劃長 4 公尺、高 1 公尺、厚度為 15 公分左右，整體反應牆必須設置在飽和水層，反應牆前後 5 公分處設置採水管，方便採集水樣量測水中 BTEX 殘留情形，評估去除效果。反應牆材質為導電型石墨碳纖維，如圖二所示，地面上方將設置控制箱，內部安裝定電位控制儀，利用導電性碳纖維為導線，使定電位儀與生物反應牆連結，負責提供一定電壓予生物反應牆(Bio-anode)，從反應牆所得之電子再回饋到陰極(Cathode)(材質為鈦金屬)，生物反應牆與陰極不可接觸，以免造成短路現象。所得電流信號以信號擷取器記錄，後續結合水質資料，可探討處理效果之合理性。

## 結果

生物電化學反應牆模組一旦埋入地下後，後續相關表現僅能從電流量(代表微生物反應傳電狀況)、進出流水質狀況等，得知其污染物降解粗略狀況，由於無法重新開挖，對於細部反應機制便無法得知。為了彌補上述缺點，我們同時進行實驗室相關研究，希望藉由實驗室的學理推論與現地模場的測試，將此生物電化學反應牆在現地可能遇到的可能狀況加以分析與解決，使此反應牆早日應用於實際污染場址，解決 BTEX 污染物擴散的問題。計畫研究成果如下：

### I. 降解特性與電子傳遞現象

以電極為最終電子接受者，設計出電化學微生物反應牆，並實際應用在污染場址，是本研究的最終目的。要證實電化學微生物反應牆的可行性，就必須先證實土壤中的確存在有微生物能分解有機污染物，並以電極為最終電子接受者。依據微生物電化學原理，在施加有效定電壓的情況下，當陽極有電流產生時，意味著電極得到來自微生物之電子。初步先以電化學反應瓶並加入油品污染土壤為植種源進行測試，結果如圖三所示，當 35 mg 的苯加入批次反應瓶中時，初期並無明顯電流發生，顯示在此低電壓情況下，苯無法直接被電極氧化，且初期能以電極為電子接受者之微生物可能並非優勢，因此會有較長之遲滯期(約 5 天)，然而經過大約兩週的持續馴養後，當苯再一次加入反應瓶中的時候(圖三 c 與 d 點)，可以看到反應電流立刻上升，顯示該類微生物已被大量培養，換算當時瓶內之苯濃度(約為 500 ppm)，意味著相關微生物在高濃度苯的情況下，活性並未被抑制。

為了進一步釐清生物電流的產生是來自於微生物分解苯所產生，並且測試最佳操作電壓，作為未來實際使用之參考，在苯存在與否的情況下，進行不同電壓條件下之電流反應實驗。結果如圖四所示，相對於控制組，當苯存在時才能產生明顯電流，顯示生物電流的產生的確是來自於微生物分解苯所產生。而且當施加電壓高於-0.4 V 以上時即有電流產生，並且隨著電壓的提昇，反應電流亦逐步上升，當電壓高於-0.1 V 以上時，電流信號即達平衡。這個結果具有相當重要的意義，意味著未來當此生物電化學反應牆實際應用時，施加的電壓只要高於-0.1 V 以上即可，不需再過分耗費多餘的能源，就能達到苯的有效分解。

從圖三及圖四的結果可以得知，苯可以被微生物分解產生電流，接下來必須進一步了解的是苯被分解的程度。根據推論，當一個苯分子完全氧化到 CO<sub>2</sub> 後，理論上可以得到 30 個電子。圖三顯示加入苯為基質後電流與時間的關係圖，因此只要計算其面積

就能直接得到反應完成後所得到的總電量( $Q=I \times T$ ,  $Q$ 、 $I$  和  $T$  分別表示電量、電流與時間), 另外實驗完成後也對溶液中的無機碳增加量進行分析, 對照所增加碳酸鹽的量與總電量, 結果顯示電子回收率為 78% - 135% 之間( $n=4$ ), 雖然後續詳盡驗證規劃仍須進行, 但初步判斷此微生物電化學反應裝置有潛力將污染物質(苯)完全氧化至無害的  $CO_2$ 。

## II. 土壤管柱測試試驗

根據上述實驗結果, 顯示土壤中的確存在若干微生物, 可以將固態電極作為電子接受者進行苯的分解作用, 因此下一步將組裝土壤管柱進行模擬實驗, 分別以 BTEX 及 MTBE 為進流基質, 採連續進流方式模擬地下水水流狀況, 流速設定為 10 cm/day。在經過兩個禮拜的監測後, 電化學反應管柱的 BTEX 均達到 99% 以上的去除率。如圖五所示, A、B 管柱皆有降解的成果, 其中 A 管柱出流水 BTEX 濃度在 100 ppb 以下, 而 B 管柱出流水 BTEX 濃度大概在數百到數千 ppb。由於實驗過程中, 氧氣的滲入不易控制, 根據以上數據推測, 在 B 管柱中微生物應該是進行好氧降解, 但由於系統中的溶氧有限, 所以降解效果受到限制。而 A 管柱除了好氧降解外, 微生物還利用了電極作為電子接受者進行厭氧降解, 所以降解效果比 B 管柱明顯。實驗結果也發現到 A 管柱中的 TIC (total inorganic carbon) 含量比 B 管柱多 2.4 ppm, 印證了 A 管柱對於 BTEX 的高降解性, 同時初步判定 BTEX 經電化學生物反應牆降解後的最終產物為  $CO_2$ 。

## III. 先期模場試驗

本實驗已於台灣中油公司煉製事業部高雄煉油廠廠區內, 進行一先期測試。由於這是跨出實驗室規模重要的一步, 相關經驗與參數皆已完整保留, 做為本計劃測試成功的依據。如圖六所示, 反應牆模場先以怪手挖開, 由於正值豐水期, 地下水位高, 由於錯估開挖規模, 本次施工並未使用鋼板樁, 先行固定土壤, 導致地下水回升時, 土方坍塌, 為使不致功虧一簣, 整個工程在 30 分鐘內結束, 有點倉促。碳纖維反應牆在規模放大時, 硬度變低, 柔軟性增加, 固定不易; 為使反應牆順利埋入, 先以人工方式抬起, 再將反應牆迅速放下。在此感謝台灣中油公司相關工作人員的協助。

為使地下水流方向流暢, 同時增加反應牆固定強度與透水性, 在回填的時候選用級配砂石, 待左右以級配砂石填滿後, 再將原地砂石回填。為評估反應牆之成效, 此次亦在反應牆內適當位置埋設採樣水管, 方便以後進行 BTEX 相關物質之降解狀況。目前該模場正進行枯水期與豐水期之各項降解測試。

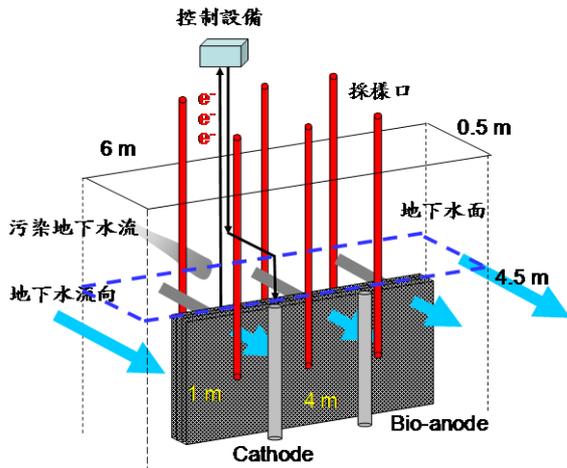
## 結 論

根據以上所述, 經由本計畫之執行, 其預期效益將使台灣西海岸所進行之填海造陸工程 (如彰濱工業區、遊樂區及雲林離島工業區等) 在規劃設計及施工時, 有.....。

## 建議事項

經由適當管導將水理水質模式之評估標準程序及其等級評定結果公告並藉國內大型污染防治研討會中宣讀此研究成果.....。

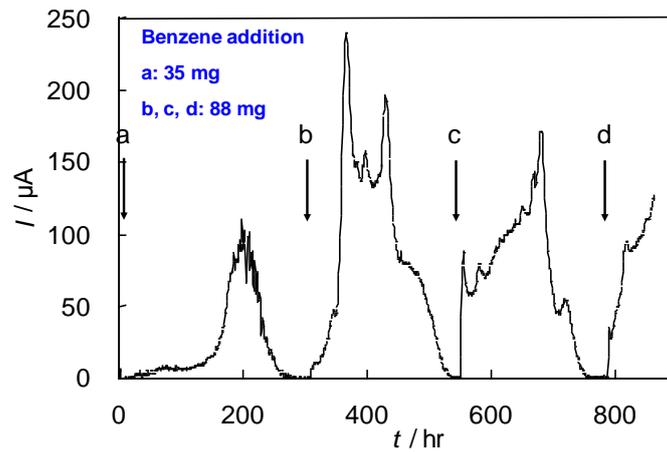
圖表



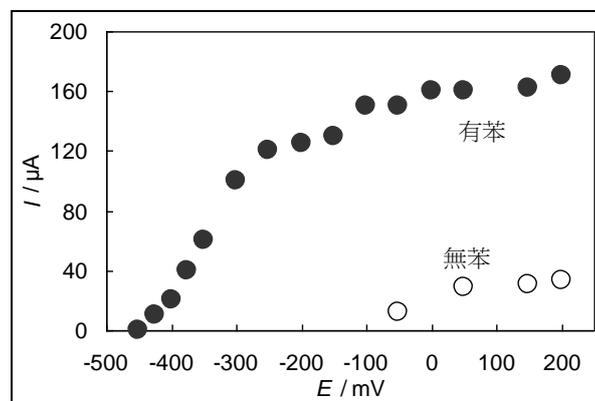
圖一 微生物電化學反應牆示意圖



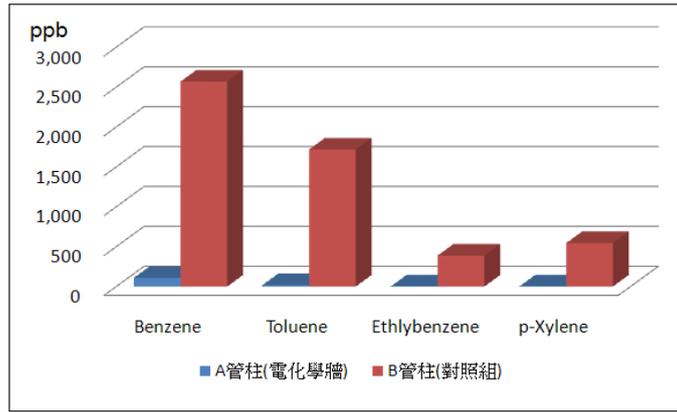
圖二 導電型石墨碳纖維



圖三 實驗室規模之微生物電化學反應牆，以苯為基質的情況下之反應電流情形



圖四 不同施加電壓下之反應電流情形



圖五 實驗室規模微生物電化學反應牆以 BTEX 為基質之測試結果



圖六 模場施工情形

# 應用現地油污染土壤復育之系統化方法

鄭幸雄

國立成功大學環境工程學系

張長泉

國立成功大學環境工程學系

99 年 12 月 31 日~100 年 12 月 30 日

## 摘要

台灣土壤及地下水受油品污染日益嚴重，污染案例不勝枚舉，以高雄煉油廠污染案為例，2005 年四月，高雄市楠梓區的中油煉油廠由於油槽基礎地質侵蝕及油管破裂，造成周邊土壤及地下水受到嚴重的油漬污染，面積約為一點六公頃。當地居民因而飽受用水及土壤污染，現已被環保署列為管制區域，並要求改善復育同時要求於民國 104 年遷廠。油品污染一般污染途徑以地下儲油槽(Underground Storage Tanks, USTs)受腐蝕而破裂產生漏油、油管破裂、地面油品意外洩漏、及廢油品任意傾倒或掩埋等。

因此，過去八年，經由經濟部學界科專計畫補助，本計畫團隊研發出的系統化環境分子生物復育技術(Systematic Environmental Molecular Bioremediation Technology, SEMBT)，對於土壤污染檢測甚至土壤及地下水復育，將配合環保產業的需要，降低監測、整治的成本，縮短離址油污土壤復育時程，提供本土化的生物技術服務。本計畫延續前所開發出之分子生物技術，利用已建立之 SEMBT 為技術平台，進行離址整治模型場規模現地驗證及示範之污土生物復育。污染物的種類含柴油(C8-12~C16-28)及燃料油(C28-C40)為主要污染物、BTEX 為次要污染物之外，將推進並善用現址原生微生物，含柴油分解菌、重油分解菌及堆肥真菌類等，至不具揮發性、由 20 個碳以上的烴類混合物和其他較重的分子且較難被降解的重油(heavy fuel oil)污染場之整治。

本研究整治目標土方為 20m<sup>3</sup>，在土方第 0 天時，預計完成各 5m<sup>3</sup> 土堆兩個，分別為控制組 BAS0 與添加 150L 之新鮮生物堆肥組 BAS1；第 7 天時，BAS1 經過 7 日生物優植與刺激後，將會產生適應土堆中碳氫化合物污染之油分解菌，將 BAS1 移出約 1m<sup>3</sup> 之土方至 BAS2，同時置入 1 m<sup>3</sup> 新污染土方(BAS1)，並於 BAS2 加入 4m<sup>3</sup> 新污染土方混合約 5 m<sup>3</sup> 土堆，此時現場將產生 5m<sup>3</sup> 土堆三個；爾後以此類堆，根據相同推進工法，每 7 天作為一間隔進行土方推進，最後將完成 20m<sup>3</sup> 土方整治生物堆。針對 Case 6(KH-20)現場土方，經過篩器的篩選，再以日光曝曬後，所篩選出約 40m<sup>3</sup> 土方，進行初步土方的污染物濃度調查，其含水率約為 15% 以內，結果得知過篩後土方的濃度約為 1100~3700 mg TPH/kg，總石油碳氫化合物污染濃度分布頗不均質，土方主要以高碳數碳氫化合物污染為主，預期能作為後續土方復育之整治目標。由微矩陣生物晶片檢測，Case 1~Case 6 之土堆發現 *Gordonia alkanivorans*、*Bacillus subtilis*、*Pseudomonas* sp.、*Sphingomonas yanoikuyae* 等菌，*Gordonia desulfuricans* 等原生油分解菌屬，均已廣泛被報導為具有分解碳氫化合物能力之細菌類微生物(Atlas, 1984; Bossert and Bartha., 1984; Cullen et al., 1994)。在真菌的部分，Case 1~6 之土堆皆可發現 *Aspergillus fumigatus*、*Candida tropicalis* 與 *Pseudallescheria boydii* 三菌種，研判可能與該土堆定期添加之活化劑有關。

Most of petrochemical oil pollutants contain aliphatic lipid and aromatic hydrocarbon compounds that are hydrophobic to water but sticky to surface of certain materials. These widespread fuel oil pollutants (total petroleum hydrocarbon,TPH) are difficult to be removed and need to be degraded with specific microorganisms associated with abundant quantity of extracellular polymer and secreted biosurfactant. Biosurfactant with the extracellular polysaccharide and the polypeptide promoted biofilm can be developed from diverse

microbial consortia that are most found in hydrocarbon contaminated soil. With the secreted biosurfactants dissolving and penetrating into the oil layer, a biodegradation process can be enhanced with the enriched microorganisms which can drill channels for mass transport of nutrients and bioproducts. In order to carry out a systematic environmental molecular biotechnological (SEMBT) remediation, three research groups are established: (1) bioagent development with molecular biotechnology, (2) molecular biomonitoring technology, and (3) biotechnology integration for environmental engineering. This research group will work out the systematic technologies of the bioagent augmentation, the biomonitoring, and the biofilm stimulation to perform an useful bioremediation process (SEMBT) in a petroleum contaminated site. Within one year, a set of ex-situ bioremediation demonstration will be established with a pilot scale plant of 20 m<sup>3</sup> biopile treating the total petroleum hydrocarbon (TPH). These biotechnologies of ex-situ bioremediation will be transferred to the Taiwan China Petroleum Corporation, and the CHC environmental engineering firm for scale-up application in the near future. The project goal is to demonstrate a systematic environmental molecular biotechnology (SEMBT) for biodegradation technology that is feasible for remediating a large area of hydrocarbon contaminated site.

## 前言

台灣常見的土壤污染事件，包括農地重金屬污染、工廠或其他非法棄置場的有機物污染、儲槽、工廠及加油站甚至輸油管線的總石油碳氫化合物污染，其中以總石油碳氫化合物之污染最為嚴重。油品污染其污染途徑以地下儲油槽(Underground Storage Tanks, USTs)受腐蝕而破裂產生漏油、油管破裂、地面油品意外洩漏、及廢油品任意傾倒或掩埋等，不僅占地面積廣且對環境生態有立即性之危害。除了 18 處的整治場址與 45 處的控制場址，據統計至 99 年 4 月底全台尚有 2,605 座加油站，每座加油站依大小而有 4 到 6 個地下儲油槽，所以至少有一萬座的地下儲槽，都是油槽普遍潛在的污染源。

本計畫目的為推廣系統化環境分子生物技術至實場運用規模，結合生物優植法(bioaugmentation)與生物促進法(biostimulation)之生物優植促進法(BAS)策略，進行生物土堆翻耕法(Biopile Landfarming)處理柴重油污染土壤之生物復育，整治規模為 20 m<sup>3</sup> 之污染土方，目標污染物為柴油(TPH<sub>C10-C40</sub>)降至法規 1,000 mg/kg dry soil 以下，符合土壤管制標準。(計畫流程如 Fig.1)

隨著離場整治的工程作業經驗及施工規範、分析技術的推進、實驗室技術開發團隊配合現場作業策略的操作，將系統化環境分子生物復育技術(Systematic Environmental Molecular Bioremediation Technology, SEMBT)持續的改良強化。同時應用實驗室規模之土壤反應瓶批次試程，藉由污染物各時期的三成分組成，及微生物細菌類菌相的差異演進，包括真菌類的蹤跡對殘餘的污染物降解有很大的關聯，因此建立兩階段生物整治的最佳化策略，顯著縮短整治的時間，為本計畫重要性關鍵技術之現地驗證。希望藉此現地示範結果能進一步重整碳氫化合物污染土壤之生物整治的工程概念，並推廣放大工程化施用於未來污染的場址，建立最適化的施工條件，縮短整治的工期，可加速強化污染土壤的自然衰減，以達到恢復土壤生機(biorestation)及國土再造的目標。

## 研究方法

場區規劃為求節省離場土地使用面積，本計畫改良土堆工法將土堆堆高達 1m，利用柱栓流反應(Plug flow reaction, PFR)理論方法與迴流污泥(recirculated seeding)概念如 Fig.2，本計畫因土方較小故將污染土壤依序分為 5 土堆延續推進工法，其中各有 1 堆為串連控制組(control)，其餘 4 堆為推進組(BAS1、BAS2、BAS3、BAS4)，每堆設計尺寸為 3m\*1.2m\*1.5m (LxWxH)。整治目標土方為 20m<sup>3</sup>，在土方第 0 天時，預計完成各 5m<sup>3</sup>

土堆兩個，分別為控制組 BAS0 與添加 150L 之新鮮生物堆肥組 BAS1；第 7 天時，BAS1 經過 7 日生物優殖與刺激後，將會產生適應土堆中碳氫化合物污染之油分解菌，將 BAS1 移出約 1m<sup>3</sup> 之土方至 BAS2，同時置入 1 m<sup>3</sup> 新污染土方(BAS1)，並於 BAS2 加入 4m<sup>3</sup> 新污染土方混合約 5 m<sup>3</sup> 土堆，此時現場將產生 5m<sup>3</sup> 土堆三個；爾後以此類堆，根據相同推進工法，每 7 天作為一間隔進行土方推進，最後將完成 20m<sup>3</sup> 土方整治生物堆。現場實際為將來擴大整治面積與土方考量，以及工程規範之建立，可做為離場生物復育之整治基準與技術平台。

每星期進場啟動一土堆，每次都是首先製備 250L 生物堆肥，並每日撒水，以保持土壤含水率為 15~20%。採樣時機為每次土堆添加生物堆肥之前，依土堆編號每次先由 BAS1 開始，再依序串連進行土堆 BAS1、BAS2、BAS3 及 BAS4 各堆之採樣，採樣後再進行撒水翻堆動作，以維持氧氣濃度在 10~18%，使適合於好氧微生物生長之環境因子。驗證規模中控制組(BAS0)不施生物堆肥於土堆中，並無翻堆與撒水。而串連推進組(BAS1、BAS2、BAS3 及 BAS4)則各土堆之生物界面活性劑(Rhamnolipid)與生物菌劑 Consortia BA-3，包含四株油分解菌株(CC-BC11、CC-JG39、CC-FH2 及 CC-LSH4)，可以促進生物降解效果。整治期間定期監測之項目，包括土壤中目標污染物重油 TPH<sub>C10-C40</sub> 與柴油 TPH<sub>C10-C28</sub> 之濃度，油分解菌微生物總菌落數，以及土壤環境因子如土壤中溫度、水份(%)、氣體 O<sub>2</sub>(%)、CO<sub>2</sub>(%)及 pH 等。同時利用分子生物技術微矩陣生物晶片(Microarray biochip)方法監測微生物在整治期間之族群變化，以了解微生物族群之消長。

以上微生物復育工法係根據本團隊前四年來執行學界科專計畫之個案經驗(SEMBT)，改良為最佳化連續植種推進工法，以每堆 5m<sup>3</sup> 串連推進至少共 20m<sup>3</sup> 規模之示範模場。此生物復育工法如 Fig. 3，包括四項關鍵性技術：①生物優植法(Bioaugmentation) ②生物促進法(Biostimulation) ③分生檢測法(Molecular) ④系統化復育法(SEMBT)。已於高雄楠梓某石化廠三場址完成五組現地驗證計畫，FD、KH-5、KH-10、KH-100、KH-200，針對不同土質(砂土、壤土、坩土)，不同 TPH 油污成份(C10~C28、C28~C40、柴油、燃料油)，不同油污齡(fresh、aged)等原生條件，使用不同微生物植種(indigenous、bacteria & fungi)及助劑添加等工法，完成不同模型場規模驗證。

## 結 果

本研究主要分為第一階段監測式自然衰減土方污染調查與第二階段 SEMBT 工法試驗。在第一階段調查結果發現(5 個月期間)，KH92 土方(黏質壤土)之總石油碳氫化合物(TPH)濃度為 3000~5000 mg/kg dry soil，明顯高於 KH20 土方(砂質壤土)之 TPH 濃度 1000~2000 mg/kg dry soil，兩者在初始濃度有明顯差異，在經過自然衰減的過程中，TPH 濃度有逐漸下降趨勢。針對 Case 6(KH-20)現場土方，進行微矩陣生物晶片檢測，Case 1~Case 6 之土堆發現 *Gordonia alkanivorans*、*Bacillus subtilis*、*Pseudomonas* sp.、*Sphingomonas yanoikuyae* 等菌，*Gordonia desulfuricans* 等原生油分解菌屬，均已廣泛被報導為具有分解碳氫化合物能力之細菌類微生物(Atlas, 1984; Bossert and Bartha., 1984; Cullen et al., 1994)。在真菌的部分，Case 1~6 之土堆皆可發現 *Aspergillus fumigatus*、*Candida tropicalis* 與 *Pseudallescheria boydii* 三菌種，研判可能與該土堆定期添加之活化劑(KH-92)有關。

在後期濃度也接近穩定，因此開始進行第二階段復育程序(SEMBT 結合反推式柱塞流施工法)，研究整治目標土方為 20m<sup>3</sup>，在土方第 0 天時，此時 BAS0(CT 組來自 KH-92 土方)TPH 濃度接近 3000 mg/kg dry soil 高於 BAS1(來自 KH-20)之 TPH 濃度 1000 mg/kg dry soil；第 7 天時，BAS1 經過 7 日生物優植與刺激後，TPH 濃度降至 500 mg/kg dry soil，研判可能 BAS1 主要以砂質壤土為主，因此較多孔隙能夠使堆肥中微生物進行移動與利

用 TPH 作為碳源，達到快速 TPH 之降解。第 14 天時，由於現場土方不足目標復育量，因此原 BAS0(CT 組)土方再添加額外 1/2 量之 KH-92 黏質壤土，使其 TPH 濃度些微提高，BAS1 之 TPH 濃度則有回升趨勢，研判可能為土壤不均質所產生現象。另外，新推進至 BAS2 土方之 TPH 濃度則有偏低於 500 mg/kg dry soil。經過 29 天土方啟動期，完成 20m<sup>3</sup> 土方整治生物堆，BAS0(CT 組)污染濃度維持約為 2000 mg/kg dry soil；BAS1~4 之 TPH 濃度則皆低於 1000 mg/kg dry soil。針對第二階段 SEMBT 工法試驗(土方啟動期)，進行微矩陣生物晶片檢測，在土方啟動期之前，第-7 天之分析結果，KH-20 與 KH-92 所發現之細菌皆為 *Gordonia alkanivorans* 與 *Gordonia desulfuricans* 等原生油分解菌屬；土方啟動之第 0 天，BAS0(CT 組來自 KH92 土方)與 BAS1(來自 KH20 土方)，兩者發現之細菌同樣也是 *Gordonia alkanivorans*、*Gordonia desulfuricans* 與 *Pseudomonas sp.* 等原生油分解菌屬；在真菌的部分，在土方啟動期之前，第-7 天之分析結果，KH-20 與 KH-92 皆可發現 *Aspergillus fumigatus*、*Pseudallescheria boydii* 及 *Candida tropicalis* 等菌種，惟 KH-20 則存在 *Aspergillus flavus* 之真菌；土方啟動之第 0 天，BAS0(CT 組來自 KH92 土方)與 BAS1(來自 KH20 土方)，兩者之菌相與第-7 天菌種相同，另在 KH92-活化劑添加組(CT 組)，則特有 *Aspergillus niger* 之真菌，其存在可能與固定添加之活化劑作為營養源有關。

## 結 論

1. 根據第一階段監測式自然衰減土方污染調查與第二階段 SEMBT 工法試驗之成果可知，利用本研究所提出之反推式柱塞流式復育工法結合 SEMBT，將可快速整治較為黏質與高碳數污染之土壤。實驗結果顯示，第一階段土壤之 TPH 濃度降解僅能達到約 40~50% 之 TPH 去除率；而第二階段之 SEMBT 工法最高可再增加 46% 之 TPH 去除率。
2. 本研究遭遇黏質壤土之 TPH 濃度不穩定現象，其主要原因為：(1)本研究土方主要為黏質壤土，土壤孔隙度較小，使其微生物與污染物之間無法達到有效之接觸，進而利用 TPH 或其基質作為碳源，污染物分佈頗為不均質；(2)本研究土方主要來自燃料油或柴油，其成分較為複雜，且加上與黏質壤土形成高黏滯狀態，因此使得局部高濃度區域與低濃度污染分佈跳動頗大。

## 建議事項

1. 由於本研究於第二階段採用生物刺激(堆肥)，其本身含有部分動植物性油脂，在進行 GC-FID 分析時，可能產生濃度增加或誤判的情形發生，如能於前處理萃取時進行純化之步驟，將能有效減少高估的情形發生。
2. 本研究主要以兩種不同質地之土方進行混合，即砂質壤土與黏質壤土，造成污染物之分布不均，若能以進行多次混合(翻耕動作)、破碎及曬乾，將能有效地提高土壤的分佈與均質性。

圖表

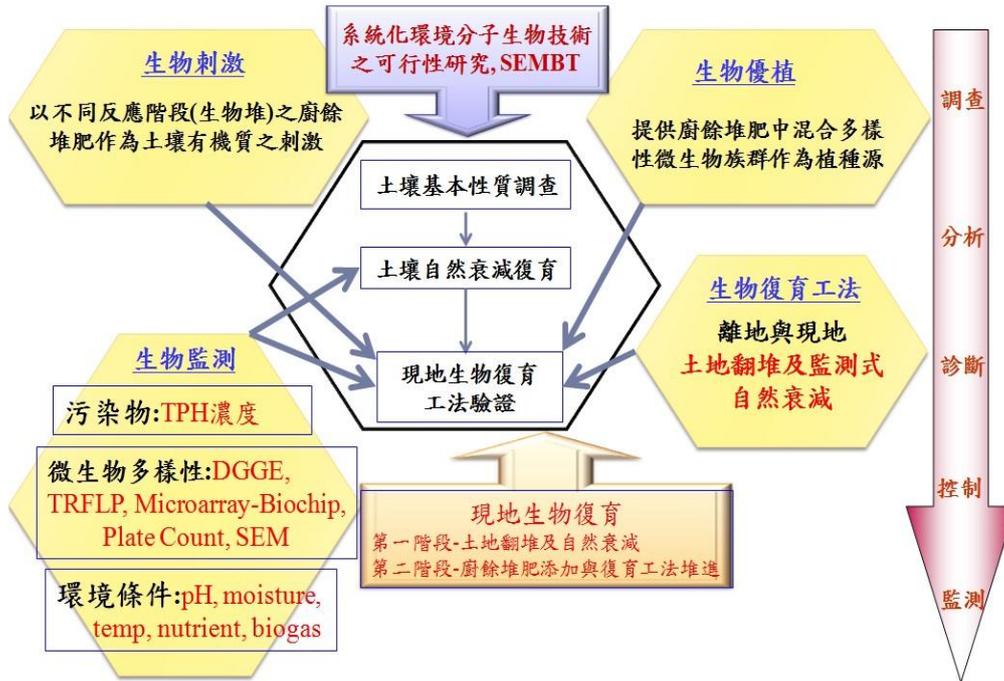


Fig.1 A framework of systematic environmental molecular biotechnology

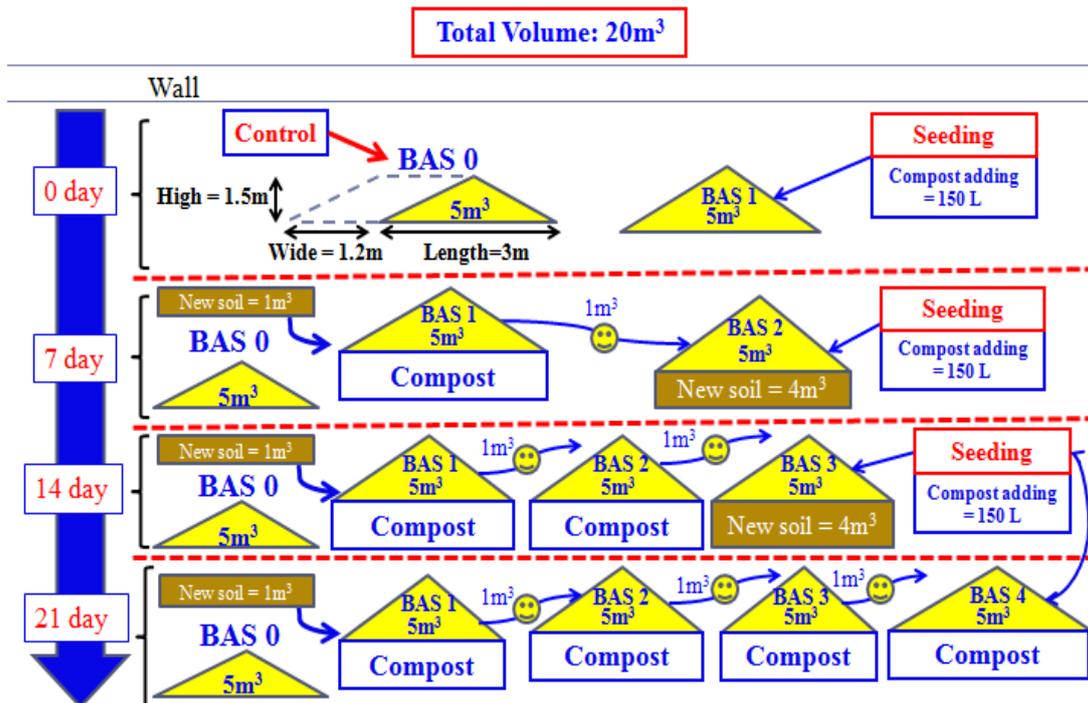


Fig.2 Illustration of counter current plug flow

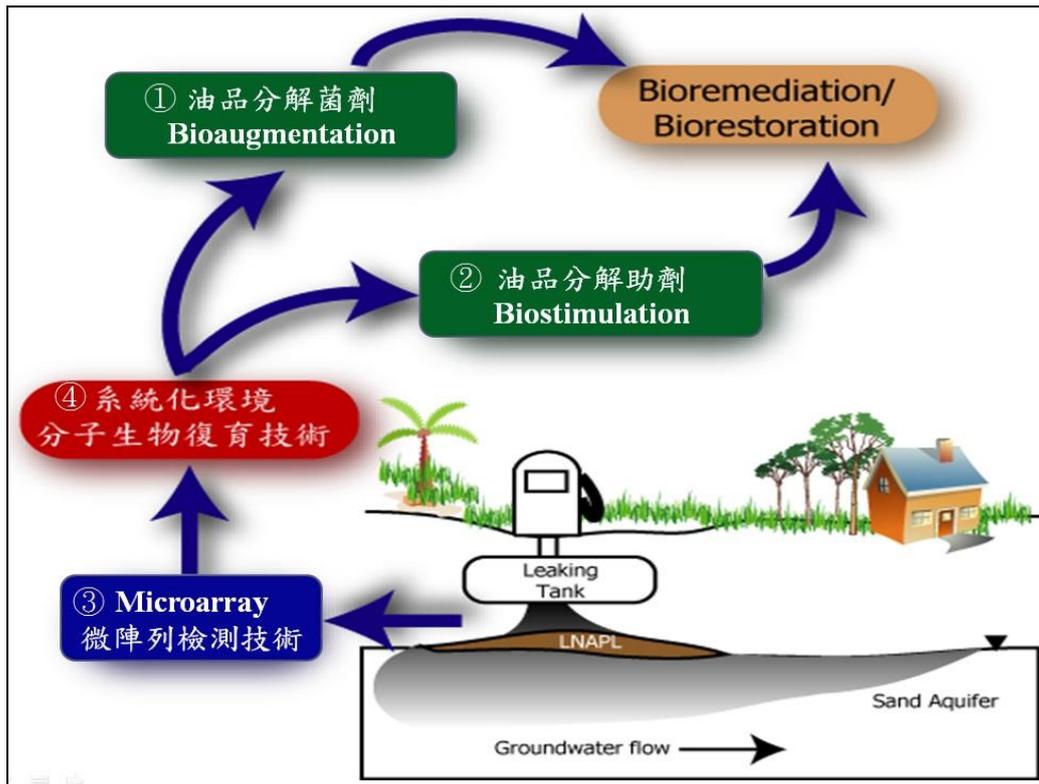


Fig.3 A flow chart for systematic environmental molecular bioremediation technology of four critical technology

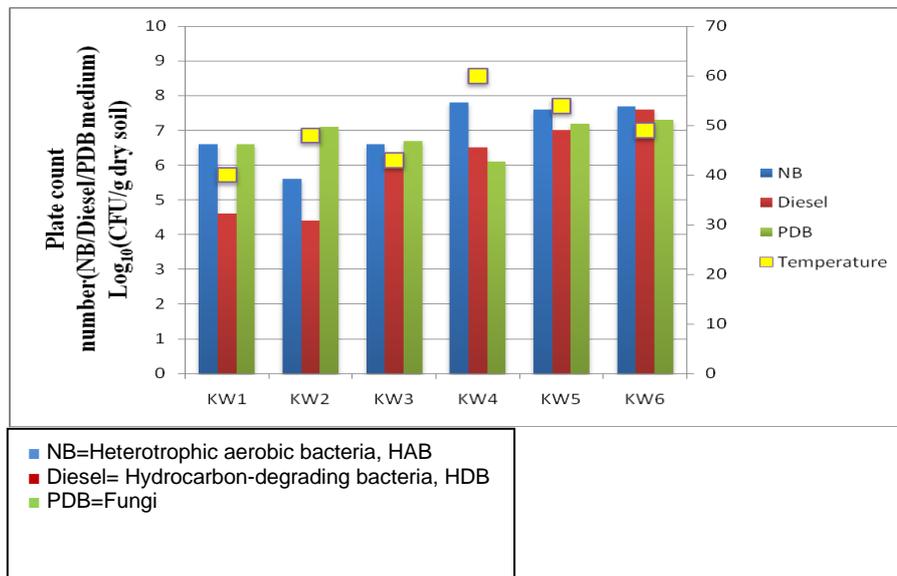


Fig.4 生物製劑來源之特性分析(2011/7/4)

Table1. Initial soil analysis for characteristics and properties of KH92&20 samples.

Item of soil analysis	KH92 (2011)	KH20 (2011)
Sand(%)	33.1	67.9
Silt(%)	31.6	13.4
Clay(%)	35.3	18.7
Soil texture	Clay Loam	Sandy loam
Organic Carbon (%)	2.80	0.417
Total Nitrogen (N , %)	0.155	0.0257
Total P (%)	0.1455	0.0405
C:N:P	19.2:1.1:1	10.3:0.6:1
Extraction Potassium (Ammonium acetate extraction, cmol/kg)	34.97	21.15
Cation Exchange Capacity (CEC, cmol/kg)	15.1	5.24

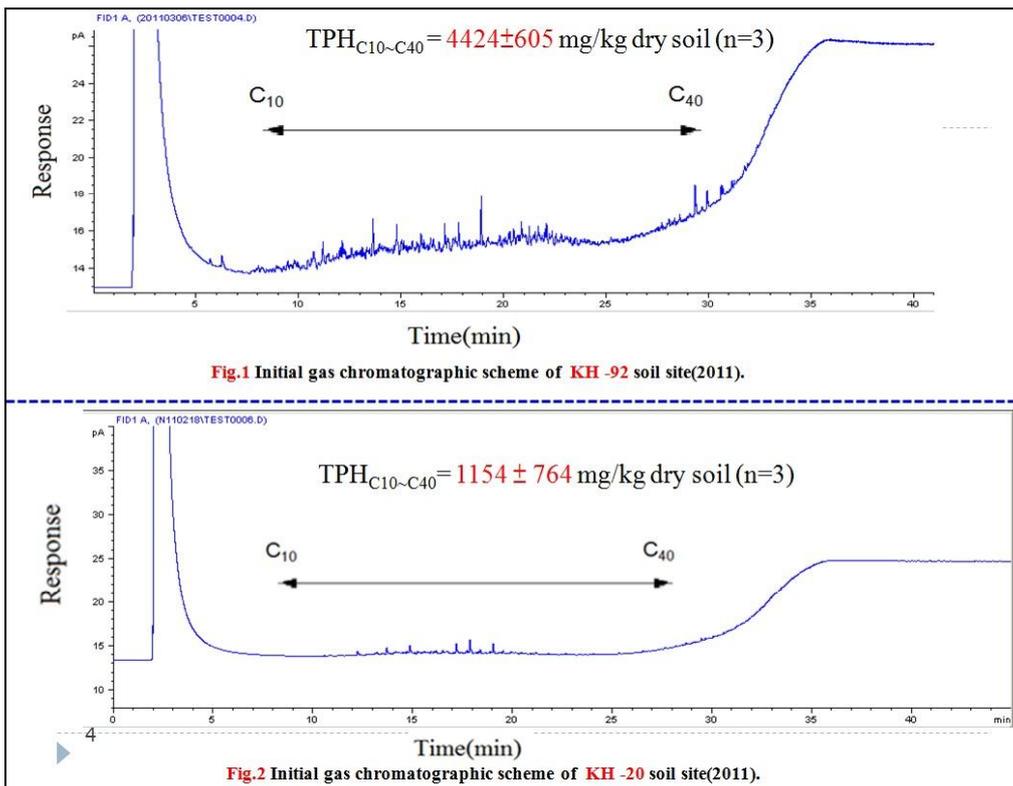


Fig.5 高雄楠梓某石化廠之 KH-92&KH-20 土樣，TPH 濃度分析結果(2011/2)

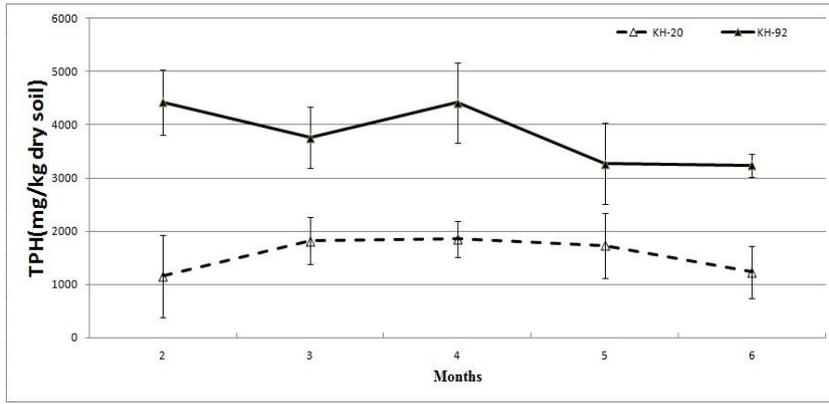


Fig.6 土方總石油碳氫化合物濃度監測 (2011/2/10 ~ 2011/7/4, n=3)



Fig.7 土方總異營菌微生物菌落數(CFU)調查 (2011/2/11~2011/7/4)

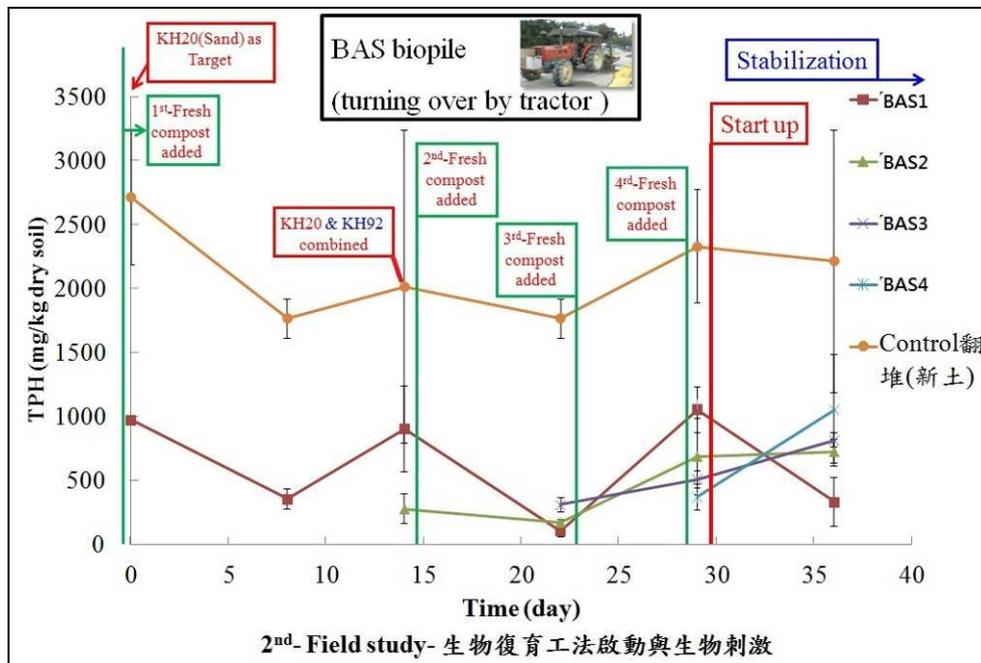


Fig.8 第二階段 SEMBT 工法試驗之土方啟動期 (2011/7/11~2011/8/16)

# 應用生物反應槽進行石化污染物之生物復育研究

陳士賢

國立高雄師範大學生物科技系(所)

陳師慶

國立高雄師範大學生物科技系(所)

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本研究利用石化污染場址中所分離的菌種(*Pseudomonas sp.* NKNU01, *Bacillus sp.* NKNU01, *Klebsiella sp.* NKNU01, *Enterobacter sp.* NKNU01, 及 *Enterobacter sp.* NKNU02)進行甲基第三丁基醚(methyl tert butyl ether, MTBE)生物降解實驗,探討最具有分解 MTBE 潛力菌種及其降解途徑。

在批次實驗中以混合菌加入共代謝物質降解效果為最佳,可降解 MTBE 約達 64%; 共代謝物質以正戊烷(Pentane)具有最佳效果,不添加共代謝物質試驗中,發現 *Enterobacter sp.* NKNU02 降解 MTBE 效率約達 29%較添加共代謝物質時效率佳,且屬單一菌種試驗中具有最佳降解 MTBE 潛力菌種。由生物反應槽試驗結果顯示 *Enterobacter sp.* NKNU02 於不添加共代謝物質之實驗可分解 MTBE 達 56%; 加入共代謝物試驗中, *Bacillus sp.* NKNU01 與 *Klebsiella sp.* NKNU01 降解 MTBE 皆約達 22%, 與批次實驗相較之下皆有顯著差異,利用生物反應槽可促進生物降解效率提升。研究發現 *Enterobacter sp.* NKNU02 進行 MTBE 分解時,不經過第三丁醛(tert-butyl formate, TBF)轉化,而直接氧化生成第三丁醇(tert-butyl alcohol, TBA)進而生成 2-Propanol 與 Lactate 再進入 TCA cycle,完成 MTBE 代謝作用。於降解實驗添加 BTEX 結果發現 *Enterobacter sp.* NKNU02 分解 MTBE 會受 BTEX 所抑制,使降解率約減為 16%。然而,BTEX 亦會被 *Enterobacter sp.* NKNU02 分解,甲苯被分解效果為最佳約有 36%, 苯約有 32%, 故此菌種對其他汽油污染物亦具有降解效用,本研究結果可應用於汽油污染場址之生物復育規畫。

The objective of this reach was to investigate the biodegradation potential of methyl tert-butyl ether (MTBE) by microorganisms specified (*Pseudomonas sp.*, *Bacillus sp.*, *Klebsiella sp.*, *Enterobacter sp.*) at a petroleum contaminated site. It was intended to evaluate the pure culture with the best ability of biodegradability of MTBE and to explore the biodegradation pathway for these microorganisms.

Pentane was employed as the cometabolic chemical to enhance MTBE degradation. However, the pure culture (*Enterobacter sp.* NKNU02) illustrated the best degradation potential of MTBE (about 29%) without adding pentane. *Enterobacter sp.* NKNU02 could degrade about 56% of MTBE without adding pentane. *Bacillus sp.* NKNU01 and *Klebsiella sp.* NKNU01 could degrade about 22% of MTBE with adding pentane. Comparing with the batch experiments, bioreactor could significantly enhance MTBE degradation. Protein spots of interest were identified through database searching according to peptide mass fingerprints (PMFs) obtained using matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS). Four metabolic enzymes including alcohol dehydrogenase, phosphor-glyceromutase, transaldolase, and isocitrate dehydrogenase may be involved. The potential products of MTBE degradation including acetic acid, 2-propenoic acid, and 2-propanol were analyzed by gas chromatograph/mass spectrometer(GC/MS). *Enterobacter sp.* NKNU02 followed the pathway in the initial steps of MTBE degradation, without converting MTBE to tert-butyl formate, which was directly hydrolysed to tert-butyl alcohol, and then transformed 2-propanol and lactate to the TCA cycle (tricarboxylic acid cycle).

Since MTBE and monoaromatics such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes

(BTEX) can coexist in gasoline-contaminated groundwater, the MTBE-degradability of *Enterobacter sp.* NKNU02 could be reduced about 16%. However, it could also degrade BTEX including 36% of toluene and 32% of benzene. The effectiveness of bioremediate MTBE contaminated groundwater will serve the potential for field-scale application.

## 前 言

本計畫應用生物復育法，針對石化污染場址中受汽油污染的地下水，進行復育成效探討，研究目的為應用研究團隊於汽油洩漏污染場址中分離出之五株菌株(*Pseudomonas sp.* NKNU01、*Bacillus sp.* NKNU01、*Klebsiella sp.* NKNU01、*Enterobacter sp.* NKNU01 與 *Enterobacter sp.* NKNU02)，針對主要汽油添加物-甲基第三丁基醚(methyl tert butyl ether, MTBE)進行生物分解試驗，依先前研究的微生物族群結構，設計不同類數的純菌株，植入生物反應器中，進行生物復育成效的探討，藉以評估石化污染場址中菌種對污染物分解能力，同時尋找具有最佳 MTBE 分解能力菌種，後續進行在各種條件下污染物分解能力之評估探討，與推估微生物之分解 MTBE 途徑。本計畫各分項目的如下:1.以批次試驗尋找 MTBE 分解菌種的最佳生長條件，2.利用生物反應槽評估菌種 MTBE 分解能力，3.以蛋白質體分析建立菌種的 MTBE 分解途徑，4.評估不同基質下 MTBE 分解能力，5.各菌種分解 MTBE 污染地下水之分解動力學探討。

## 研究方法

針對石化污染場址中種類眾多的石化污染物，本計畫探討微生物分解石化污染物之移除效率及其應用性，建置生物反應槽系統，此系統為結合可降解 MTBE 之培養菌種及提供氧氣來源，並具有監測系統的一套生物處理系統，並評估此生物復育系統對污染物的移除效率及降解成效。

本計畫之工作方法包括下列各項:

1. 批次實驗:利用不同條件下，最原始的批次實驗找出五株菌種的最佳生長條件。
  - (1) 進行批次實驗，推估 MTBE 分解菌最適當菌量濃度，及找出分解菌最適生長環境條件。
  - (2) 進行批次實驗，比較分解菌各菌種間分解目標污染物能力。
  - (3) 由批次實驗進行共代謝物質選擇試驗。
2. 生物反應槽:首先測試由批次試驗求得五菌株都可以接受的生長環境條件，套用到生物反應槽，由於生物反應槽具有連續調控培養環境條件的能力，故可維持菌種生長條件因子。
  - (1) 生物反應槽對 MTBE 所造成揮發程度測試。
  - (2) 採用批次試驗條件於生物反應槽，比較各菌種分解受 MTBE 污染地下水情形。
  - (3) 判斷各菌種於生物反應槽中進行共代謝分解 MTBE 的效力。
3. 蛋白質體分析:應用生物反應槽評估具有 MTBE 分解效果最佳的菌種，分析鑑定其蛋白質種類，藉以建立此菌種的 MTBE 分解途徑。
  - (1) 依據菌種生長與 MTBE 分解程度，挑選時間點上具代表性菌種蛋白質。
  - (2) 純化菌種蛋白質。
  - (3) 以蛋白質體技術進行鑑定。
  - (4) 針對二維電泳蛋白質表現量差異兩倍以上蛋白質點，再利用基質輔助雷射脫附-飛行時間質譜法(MALDI-TOF MS)分析與 PMFs (peptide mass fingerprints)資料庫比對鑑定。
  - (5) 分析蛋白質表現量差異，應用蛋白質鑑定預測 MTBE 在實驗菌種之生物分解途徑。

4. 評估不同基質條件下 MTBE 分解能力: 考量汽油發生洩漏, MTBE 會與汽油中主要污染物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯, 合稱 BTEX)同時存在, 於具有 BTEX 環境下利用生物反應槽, 觀察具有 MTBE 分解效力較佳之菌種分解地下水污染物情形。
  - (1) 利用拉午爾定律評估地下水層遭受汽油洩漏時, 汽油中目標污染物在地下水中預期濃度。
  - (2) 在生物反應槽中, 菌種同時分解 MTBE 與 BTEX 之能力, 了解污染物 BTEX 影響菌種分解 MTBE 情形。
5. 各菌種分解 MTBE 污染地下水之分解動力學探討: 利用生物反應槽試驗中每日所得數據, 對各菌種生物分解動力學(biodegradation kinetics)進行評估, 藉以了解 MTBE 被分解情形。
  - (1) 分析 MTBE 分解之代謝產物, 並建立與 MTBE 之質量關係。
  - (2) 應用生物降解動力學建立 MTBE 生物降解模式, 以供石化污染場址擬定生物復育策略參考 MTBE 生物分解。

## 結 果

### I. 菌種間降解能力比較

在批次試驗中, 分析在不同時間點下各搖瓶中菌種對 MTBE 分解情形, *Enterobacter* sp. NKNU02 是屬效果最佳的菌種, 在第 10 天時即降解 MTBE 約 26%, 而第 15 天降解率到達 30%, 故推測 *Enterobacter* sp. NKNU02 在降解初期降解速率較大, 而後期時有代謝產物 TBA 產生, 進而減少 MTBE 分解率而影響降解速度, 故可以解釋在實驗後期當 TBA 產生時, MTBE 分解效率有減低現象。

利用同菌量混合成混合菌(分別取同菌數), 再稀釋菌量為  $OD_{600}=0.1$  進行相同批次降解試驗, 在實驗第 10 天時降解 MTBE 約 25.7%, 但於第 15 天時降解率增加約為 29.32%。各菌種降解情形比較發現 *Enterobacter* sp. NKNU02 在降解第 15 天時與混合菌降解能力無顯著差異( $p>0.05$ ), 故推測構成混合菌降解效力主要來自於 *Enterobacter* sp. NKNU02 影響效力。各五株菌間降解 MTBE 效果都有明顯差異存在, 其中降解效果最佳為 *Enterobacter* sp. NKNU02, 其次為 *Enterobacter* sp. NKNU01。

### II. 選擇共代謝物質試驗

在固定菌量為  $OD_{600}=0.1$ 、MTBE 污染濃度為 10 mg/L, 批次試驗時間為期 21 天, 加入共代謝物質-正戊烷在實驗第 10 天時, MTBE 降解幅度顯著提升( $p$  value  $<0.05$ ), 正戊烷對於本研究中所使用菌種進行 MTBE 降解時, 都會造成顯著影響, 如 *Bacillus* sp. NKNU01 與 *Klebsiella* sp. NKNU01 是正影響, 其中單一菌種 MTBE 降解效果提升最大為 *Bacillus* sp. NKNU01, 其次為 *Klebsiella* sp. NKNU01; 但 *Enterobacter* sp. NKNU02 在使用共代謝物質情況下, 反而會使降解效果明顯下降, 正戊烷對於 *Enterobacter* sp. NKNU02 則是屬於抑制影響, 反而會減緩菌種對 MTBE 的分解效果。另外實驗第 20 天時降解率與實驗第 15 天兩者於統計上並無顯著差異。

混合菌在添加正戊烷的共代謝試驗中, 除了 *Pseudomonas* sp. NKNU01 在降解第 15 天與第 10 天並無明顯增加, 其餘四株菌在第 15 天時降解 MTBE 效果都有明顯增加現象; 但其中因正戊烷會抑制 *Enterobacter* sp. NKNU02 降解 MTBE, 但在具有正戊烷的環境下卻無法有效分解 MTBE, 故共代謝降解效果最佳為 *Bacillus* sp. NKNU01。

試驗第二種共代謝物質乙醇, 顯示降解作用在第十五天時, *Enterobacter* sp. NKNU01 與 *Enterobacter* sp. NKNU02 兩株菌雖然也有些許共代謝情形產生, 但與 MTBE 為單一碳源相較之下卻無明顯共代謝作用使 MTBE 降解效果增加之現象產生; 相較之下, *Bacillus* sp. NKNU01 與 *Klebsiella* sp. NKNU01 在添加乙醇後, MTBE 移除率有顯著增加

之現象。考量實驗設計 MTBE 在添加共代謝物質後，其揮發程度變化穩定性，且正戊烷與乙醇共代謝效果影響比較之下，雖然正戊烷會抑制 *Enterobacter* sp. NKNU02，其他四株菌種在共代謝物質協助下，降解 MTBE 效果皆有較顯著的增幅；且對乙醇添加後有明顯增加效果只有 *Bacillus* sp. NKNU01 與 *Klebsiella* sp. NKNU01，其餘菌種並無明顯穩定的效果，故在本研究後續實驗中選擇正戊烷為共代謝物質進行生物反應槽試驗。

### III. 生物反應槽試驗

在生物反應槽中模擬配製 MTBE 濃度 100 mg/L 之污染水溶液，利用生物反應槽調控其酸鹼值，使微生物可提高生物降解效果，降解效果最佳亦為 *Enterobacter* sp. NKNU02，其次為 *Enterobacter* sp. NKNU01(圖 1)，此與批次試驗結果相符；而 *Klebsiella* sp. NKNU01、*Pseudomonas* sp. NKNU01、*Bacillus* sp. NKNU01 直接分解 MTBE 效果仍然有限。*Enterobacter* sp. NKNU02 可以將 MTBE 質量轉換為生長能量來源，使菌量亦有明顯增加現象，而非需透過共代謝物質引導做為生長來源，而 MTBE 只單純為能量來源。故在未來發展此菌種作為生物復育，生物促進法中外來添加菌種之一，但須考量外界環境與生物適應存活可行性。*Enterobacter* sp. NKNU01 在此實驗中為降解效果僅次於 *Enterobacter* sp. NKNU02 的菌種，且亦能提高菌種菌量產生；在批次試驗中其直接降解 MTBE 效果不彰顯，須透過共代謝物質而降解效果有增加；然而，在生物反應槽試驗中，直接降解 MTBE 發現效果卻比共代謝作用好，且與 *Enterobacter* sp. NKNU02 菌屬相似，推測此菌屬直接降解高濃度 MTBE 效果會比低濃度佳，且不需藉由共代謝促使微生物進行代謝作用。

在生物反應槽共代謝試驗中(圖 2)，*Bacillus* sp. NKNU01 與 *Klebsiella* sp. NKNU01 降解效果相似且為最佳，其次為 *Enterobacter* sp. NKNU01，與批次試驗相比解有些許提高 MTBE 降解效果，且實驗中各菌量亦有生長增加現象，效果最不明顯者為 *Pseudomonas* sp. NKNU01，降解效果約為 12 % 與批次試驗(實驗第 15 天結果約為 13.4%)相比亦無改善。

### IV. BTEX 影響生物分解 MTBE 應用評估

利用生物反應槽試驗，發現 BTEX 的存在會影響為期 7 天之降解試驗中 *Enterobacter* sp. NKNU02 分解 MTBE 效率。其中苯與甲苯降解效果相當顯著(圖 3 及 4)，雖然在實驗後期 MTBE 因為被 BTEX 所影響使降解效果無明顯成長，但苯與甲苯仍然持續降解中，故本研究推論在實驗時間在延長時仍有機會使 *Enterobacter* sp. NKNU02 在完成分解苯與甲苯後，開始進行分解 MTBE。如文獻中所發現，因為微生物分解 BTEX 與 MTBE 之降解途徑不同，所需要降解蛋白亦有所不同，故分解 BTEX 時會影響 MTBE 分解情形，符合本研究發現降解情形，同時預測在低/無濃度的 BTEX 會再重新進行 MTBE 降解。

### V. 利用蛋白質體預測 MTBE 生物分解途徑

利用 PBS buffer 進行生物反應槽降解 MTBE 試驗，使 *Enterobacter* sp. NKNU02 維持在停滯期(Rest phase)，使其生長在含有 100 mg/L MTBE 之 PBS buffer，共培養 24 小時，其中每兩個小時連續進行揮發性與半揮發性物質 GC/MS 定性分析，測得 1-Pentene、acetic acid、2-Methyl-1-butene、2-propenoic acid 與 2-propanol，其中可能性較高之與 MTBE 分解相關產物包括 acetic acid、2-propenoic acid 與 2-propanol。

實驗結果發現 *Enterobacter* sp. NKNU02 分解 MTBE 過程中，中間產物 HIBA 降解途徑推論出主要是經由 Lactate 與 Propanol 兩種形式分解(圖 5)，而較無直接證據顯示 *Enterobacter* sp. NKNU02 代謝 HIBA 衍生出 Isobutyrate，再進入 TCA cycle。Spot 280 為 Isocitrate dehydrogenase [NADP]。Isocitrate dehydrogenase 是為與碳水化合物、蛋白質與能源代謝分解相關之蛋白質，且與 TCA cycle 相關。根據蛋白質鑑定結果，推論出屬於

本實驗所使用具 MTBE 分解潛力之 *Enterobacter* sp. NKNU02，MTBE 生物降解途徑。

## VI. 生物降解動力學

在直接代謝 MTBE 中，在 Zero order model 中 k 值約為 2.439-11.407，且 p 值皆小於 0.005，而  $R^2$  約為 0.671-0.945，生物系統半衰期為 4.38-20.50 天。其中 k 值最大為 *Enterobacter* sp. NKNU02，表示此菌降解速度最快，且可約在 4.38 天降解 50 % 之 MTBE；以相同資料進行 First order model 分析，k 值約為 0.0263-0.1883，其 p 值皆小於 0.005，而  $R^2$  約為 0.746-0.958，生物系統半衰期為 3.68-26.36 天。其中 k 值最大亦為 *Enterobacter* sp. NKNU02，而半衰期約為 3.68 天，但其  $R^2$  約為 0.9376 比 Zero order model 中  $R^2$  大，故推測 *Enterobacter* sp. NKNU02 降解 MTBE 情形以 First order model 進行判定較為適合。

在共代謝試驗中，在 Zero order model 中 k 值最大為 *Bacillus* sp. NKNU01，表示此菌降解速度最快，且可約在 9.34 天降解 50% 之 MTBE；其次為 *Klebsiella* sp. NKNU01，約在 10.20 天時可降解 50% 之 MTBE。First order model 分析，k 值約為 0.0411-0.0648，其 p 值皆小於 0.005，而  $R^2$  約為 0.3727-0.8989，生物系統半衰期為 10.70-16.88 天。推測 *Bacillus* sp. NKNU01 共代謝作用降解 MTBE 情形以 First order model 進行判定較為適合。另外 k 值其次亦為 *Klebsiella* sp. NKNU01，但約在 11.96 天時才可降解 50% 之 MTBE，比以 Zero order model 時間較長，其中  $R^2$  為 0.8781 與 Zero order model 相似，故兩模式皆適合用來推估 *Klebsiella* sp. NKNU01 降解 MTBE 模式。

共代謝作用降解 MTBE 之半衰期( $t_{1/2}$ )所需時間變短，符合共代謝作用會增加降解效力。降解效率較佳的 *Enterobacter* sp. NKNU02，因為代謝 MTBE 過程使菌量提升，故平均每天每毫克細胞降解 MTBE 速率約為 1.07 mg/g cells/day(約為 44.59 mg/mg cells/h)，與目前公認 MTBE 降解效率最佳，在 2000 年 Deeb et al. 文獻中之 PM1 降解速率 50 mg/g cells/h 差異不大，且本研究所使用菌種為台灣本土菌種，更能符合適應當地環境條件以利應用於生物復用工法。

## VII. MTBE 生物分解之代謝產物

利用不同菌種對 MTBE 進行生物降解，發現 TBA 濃度約佔移除 MTBE 含量 6.5-18%，實驗組中加入共代謝物質-正戊烷後，TBA 產生量與 MTBE 移除量較無明顯線性關係，當實驗組 MTBE 被微生物進行降解作用旺盛時，TBA 產生亦會明顯提升；但當 MTBE 分解速率(mg/L/d)漸緩時，會偵測到 TBA 濃度達實驗中最大值，而後逐漸減少，故推測實驗中微生物先以 MTBE 為主要碳源，當代謝物產出時即轉向較易分解的 TBA 進行降解，藉由了解 TBA 產生與 MTBE 被分解情形之相關性，未來可利用 TBA 發展作為 MTBE 被微生物進行生物分解情形之指標判定，有助於生物復育或自然衰減法長期監測工作之規劃。

## 結 論

本研究利用污染場址的現地菌種進行對 MTBE 的生物分解試驗，發現 *Klebsiella* sp. NKNU01 與 *Bacillus* sp. NKNU01 利用正戊烷可以增加降解 MTBE 效果；對 *Pseudomonas* sp. NKNU01 影響變化不大；而正戊烷對 *Enterobacter* sp. 則都具有抑制生物分解 MTBE 現象。

其中 *Enterobacter* sp. NKNU02 直接代謝 MTBE 效果最佳，但在模擬遭汽油污染地下水中，雖然會被 BTEX 抑制其分解 MTBE 效果。但 *Enterobacter* sp. NKNU02 亦對 Benzene 與 Toluene 具有降解能力，可以再延長實驗時間，監測是否在 Benzene 與 Toluene 被降解至低濃度時，使 MTBE 降解作用再被 *Enterobacter* sp. NKNU02 開啟，恢復其 MTBE 降解率。另外，可以再尋找適當共代謝物質，以維持其在具有 BTEX 環境中分解

MTBE 之效果。

應用本研究發現具有較佳之降解菌種於受汽油污染地下水時，可以考慮先使用具有 BTEX 分解能力菌種降低 BTEX 濃度後，再使用 *Enterobacter* sp. NKNU02 進行 MTBE 分解，避免 BTEX 影響 *Enterobacter* sp. NKNU02 分解率。降解效率較佳的 *Enterobacter* sp. NKNU02，與目前公認 MTBE 降解效率最佳之 PM1 降解速率差異不大，且本研究所使用菌種為台灣本土菌種，更能符合適應當地環境條件，且本研究所使用菌量(OD<sub>600</sub> 為 0.1)與文獻中菌量相較屬於較低菌數，且培養溫度因為預模擬地下水溫度(25°C)，與文獻中培養溫度相較之下亦較低，且非 *Enterobacter* sp. NKNU02 最適生長溫度，故降解 MTBE 效果會有所限制。若提高培養溫度與增加菌量與文獻相符，推測降解率則會有明顯增加現象，故可以將 *Enterobacter* sp. NKNU02 應用於汽油污染場址生物復育工法規畫。

### 建議事項

1. 改進分解 MTBE 之生物最佳條件，在實際應用於生物復育法中，可藉由加入以評估後具有分解污染物潛力之微生物，促進生物分解進行清除污染。本實驗中微生物所在之生物反應槽是屬懸浮態生長方式，有文獻指出利用固著物可使微生物承受更高濃度之污染物，且具有更好分解效果，故可以找尋適當之固著物加入生物反應槽中，對增加生物降解效率有所助益。
2. 研究中所測試菌種，因在實驗室中所設定之生長條件對微生物而言為最適當之因子，但實際運用至現地污染場址中，考量因子非只有環境條件，同時需要考量現地微生物菌相，是否會對其造成影響(競爭、拮抗、促進)，都是需要加以評估才可實施進行。再者，對於研究中微生物是否對環境造成二次傷害都需要在實用前進行再研究與測試，才不會在改善污染場址後卻又造成生物污染。
3. 未來後續研究可針對下列各項工作進行，以提高石化污染場址之生物復育成效：
  - (1) 開發對污染場址中污染物具親和力且適合固化微生物的固定化材料，以有效捕捉目標污染物，減少質傳上的阻力，並增加微生物的生存力。
  - (2) 以電腦模擬的方式，說明整個微生物降解的機制，以及質傳上的限制。
  - (3) 開發新一代的生物反應器或組合反應器(氣舉式反應器)，以有效處理土壤中的污染物。
  - (4) 依本研究發現可透過生物科技技術結合環境工程技術，利用具降解功能之蛋白質大量表現於環境微生物體內，藉由生物補強技術以增加實場微生物降解成效。

圖表

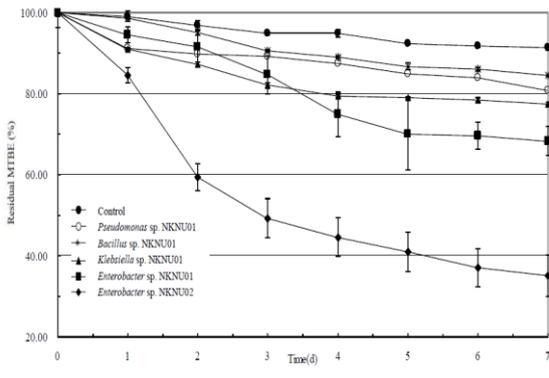


圖 1 各分離菌株以生物反應槽培養 7 天降解 MTBE

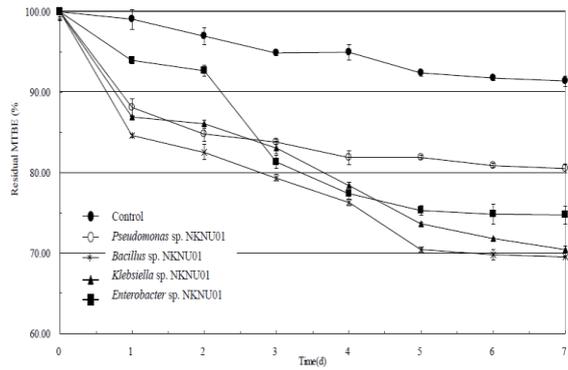


圖 2 各分離菌株以生物反應槽培養 7 天且利用正戊烷進行共代謝降解 MTBE

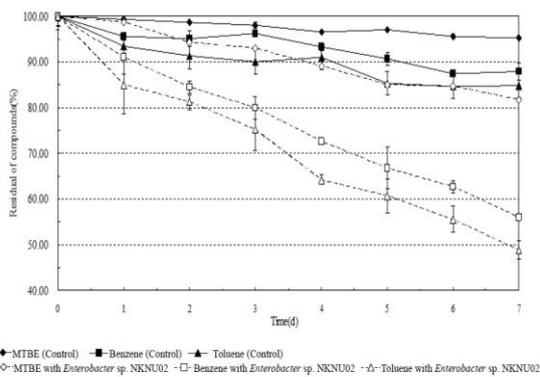


圖 3 *Enterobacter* sp. NKNU02 在培養 7 天生物反應槽試驗中降解 MTBE、苯與甲苯混合物

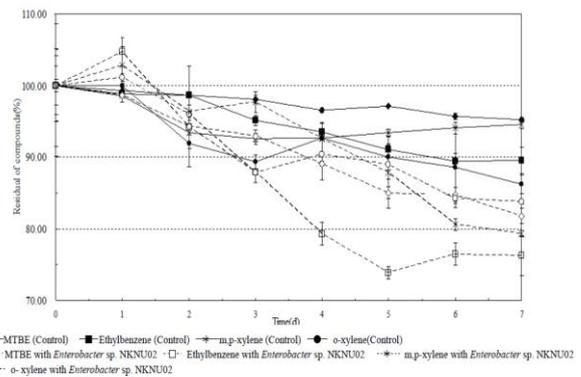


圖 4 *Enterobacter* sp. NKNU02 在培養 7 天生物反應槽試驗中降解 MTBE、乙苯與二甲苯混合物

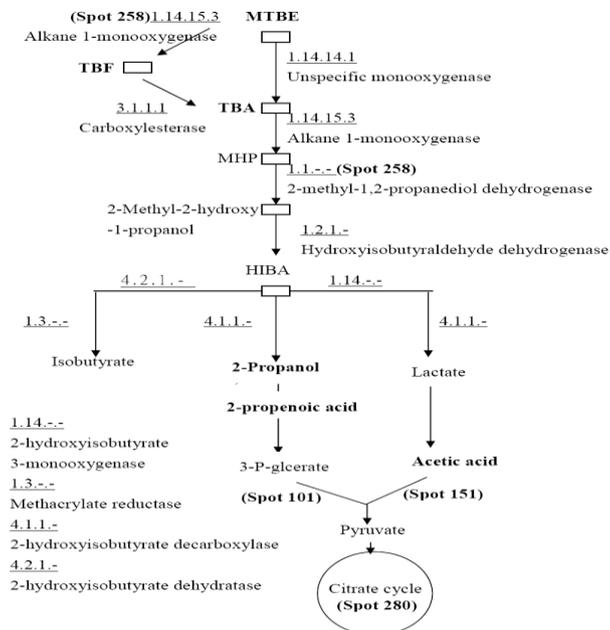


圖 5 推論之 *Enterobacter* sp. NKNU02 生物降解 MTBE 途徑

# 新穎釋氧物質於受油品污染之地下水整治與 Microtox 生物 毒性評估技術研發－批次與管柱試驗

林啟文

國立雲林科技大學環境與安全衛生工程系

張時獻

中山醫學大學公共衛生學系

陳谷汎

國立暨南大學土木工程學系

99 年 12 月 29 日起 100 年 12 月 28 日止

## 摘要

本計畫主要利用生物毒性偵測法 *Vibrio fischeri* light inhibition test 方法，檢測地下水污染物生物毒性範圍，若地下水具高毒性水質則採用化學法方式進行整治；若具中低毒性則以生物法方式進行復育。地下水整治方法選擇係採用釋氧型生物法與活化過硫酸鹽氧化法等二種方式進行。其中，「化學法」採用不同低價吸附劑(高爐石、轉爐石)種類與劑量，以異相活化過硫酸鹽方式進行對 BTEX 降解效率評估。「生物法」則以生物可分解之固化材料(聚乙烯醇)，將可降解油品污染物之分解菌種(BTEX 分解菌)及釋氧物質(過氧化鈣)共同包埋而形成釋氧型固定化菌體顆粒。

在異相活化批次實驗結果得知，過硫酸鹽濃度越高，去除 MTBE 及 BTEX 所需時間將越短。當於適當條件下(以高爐石、轉爐石活化)，MTBE 降解副產物—TBF 與 TBA 亦可被有效去除，且無殘留問題產生。此外，二種吸附劑(高爐石、轉爐石)皆有活化過硫酸鹽效果，可促進污染物(BTEX 與 MTBE)之降解成效，未來可代替二價鐵做為活化劑之優先考量，降低整治成本及解決三價鐵沉澱問題。

研究結果顯示：以「PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法」包埋  $\text{CaO}_2$  製成之釋氧型固定化菌體顆粒，可獲得較高釋氧量，且添加緩衝物質(檸檬酸)可穩定釋放氧氣，同時釋氧率隨固化劑體積比減少而增加。由管柱試驗結果獲知，包埋 BTEX 分解菌株 (*Mycobacterium* sp. CHXY119 與 *Pseudomonas* sp. YATO411)之釋氧型固定化菌體顆粒具可釋出氧氣，可供給包埋之菌株所需溶氧，促進微生物降解 BTEX 之速率。

經由管柱實驗結果顯示，管柱內釋氧化劑物質之氧化能力約可維持 6 天，爾後隨釋氧化劑物質所釋出之過硫酸鹽濃度之衰退，氧化劑氧化降解污染物能力亦隨之下降。由 DGGE 分析菌群結構獲知，透水性釋氧反應牆長期於 BTEX 環境操作下，系統內之菌種變化趨於簡單化呈現；當有機負荷瞬間過高時，將導致菌群結構變動大，但隨系統逐漸趨於平穩時，菌群回復原有簡單化結構。由電子顯微鏡(SEM)拍攝結果獲知，利用 PVA-alginate 材料可有效包埋特定污染物之分解菌種，微生物可於顆粒內部空間中生長。

研究結果指出 *Vibrio fischeri* 對於油品污染物之生物毒性偵測具高度敏感度，污染物濃度與 *V. fischeri* 抑光率呈高度正相關；當使用 1%過硫酸鹽及在 1 及 5 g/L 轉爐石可以有效降低污染地下水生物毒性。但使用過高過硫酸鹽(5%)，則會造成生物毒性增加。使用釋氧型固定化菌體顆粒管柱及釋氧型透水性反應牆則可有效降解污染地下水，隨污染物濃度降低，生物毒性也隨之下降。

The objective of the project was to establish a framework for the integration remediation in a contaminated groundwater. First, the bioassay, *Vibrio fischeri* light inhibition test, was used to determine the toxicity of petroleum-contaminated groundwater. The highly toxic groundwater was treated with chemical oxidation method. In contrast, biological method was applied for groundwater of moderate-to-low toxicity. The oxygen-releasing type for a biological method and activated persulfate oxidation were selected to remediate a

BTEX-contaminated groundwater. For the biological method, novel immobilized beads for oxygen releasing were manufactured by incorporating calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ), with BTEX-degrading bacteria using a biodegradable material composed of polyvinyl alcohol (PVA) and alginate. For the chemical method, two types of adsorbents (blast-furnace slag (BF slag), blast oxygen furnace slag (BOF slag)) were used to activate sodium persulfate. Moreover, batch or column tests were conducted to investigate the amounts of beads and concentrations of sodium persulfate and adsorbents on BTEX decomposition for biological and chemical methods, respectively.

Both BF and BOF slags show the capability in activating sodium persulfate leading to the biodegradation of BTEX and MTBE. The activation capability was increased with the increase of the amount of slags. To reduce the remediation cost and lessen the Fe (III) precipitation commonly occurred in the groundwater remediation site, BF and BOF slag were predominantly selected as activated agents in replacing Fe (II). Moreover, the MTBE degraded by-products (TBF and TBA) were also effectively degraded under activated conditions by BF and BOF slags.

The higher oxygen released rate was observed using PVA/alginate-based hydrogel-encapsulated  $\text{CaO}_2$  freezing method. Oxygen was also consistently released with the addition of buffering material (citric acid). The oxygen-releasing rates were increased with the decrease of the volumetric ratio of binding material, which is attributed to due to the better oxygen transfer under less amount of binding material condition.

DGGE analysis suggested that the microbial community in the PRB system acclimated by BTEX became simplified and approached to certain particular microorganisms. Microbial community structure changes were observed under transient shock organic loading conditions. However, microbial community gradually recovered to its simplified structure when system operated in normal conditions. The SEM photographs show that PVA/alginate beads were suitable for the immobilization of microbial cells. The photograph also indicated that microorganisms could be successfully entrapped inside the pores with homogenous distribution in the PVA/alginate beads.

High sensitivity of *Vibrio fischeri* light inhibition test as a biotoxicity indicator for BTEX detection was observed. The relationship between BTEX concentrations and light inhibition rates was significantly positive. The application of 1% of persulfate with 1 and 5 g/L BOF effectively reduced the toxicity of groundwater samples. However, the application of high dose of persulfate (5%) induced the high toxicity. Both immobilized beads-BTEX degrader column and PRB system were proved to effectively degrade the groundwater pollutants, thereby decreasing their biotoxicity.

## 前言

土壤及地下水被汽油等石油碳氫化合物所污染是一愈趨普遍且嚴重的問題，而造成油污染之主要來源包括地下儲油槽漏油、油管破裂及地面油品意外洩漏等。台灣地區係屬於人口稠密區域，加油站設置於人口稠密區之比例頗高，且所使用的飲用水源亦有 25% 至 30% 用水量來自於地下水源，若此地下水源遭受污染則將會導致嚴重之用水風險。檢測地下水是否含有揮發性有機物之檢測技術，除了一般常使用之氣相層析儀、質譜儀或高效能液相層析儀外，若需判斷該地下水質是否有潛在用水風險時，則上述儀器只能告知其物質濃度或種類，卻無法判讀此物質是否對現地生物或人體產生毒害現象，因此後續技術之發展，則有以生物毒性檢測概念，採分析生物致死率來判斷水中是否含有毒性物質，此類技術中又以 *Vibrio fischeri* light inhibition test 為一可行之生物毒性檢測技術。

目前現地整治方式採用氧化劑之應用仍存有一些問題，例如過氧化氫或臭氧使用於地表下存在時間過短而影響整治半徑，或過錳酸鹽應用會有沉澱問題而降低含水層滲透

性，或釋氧物質/氧化劑成分在消耗完畢後，其殘留的固化材料無法被分解而有殘留於現地上；因此若能開發可釋氧與可分解之釋氧型固定化菌體顆粒，或利用過硫酸鹽之穩定性，結合過硫酸鹽化學氧化法與現地被動式整治牆之技術，來提供地表下長期氧化劑之釋放來源，不僅可增加釋氧物質/氧化劑於地表下存在之時間外，亦可增加整治時之影響半徑，藉以提昇釋氧物質應用於地下水污染場址上之競爭力。

## 執行方法

本計畫主要係利用生物毒性方法中之 *Vibrio fischeri* light inhibition test 方法，檢測現地地下水水質中之毒性範圍，若地下水質屬於高毒性水質則採用化學法方式進行整治；若屬於中低毒性範圍內，則採用生物法之方式進行。地下水整治方法選擇係採用釋氧化合物法方式進行，包括有化學法與生物法兩種方式進行，分別為：(1)化學法：採用不同低價吸附劑(包括高爐石及轉爐石)種類之方法，以異相活化過硫酸鹽方式進行對污染物去除並評估其降解能力；同時再探討不同過硫酸鹽濃度對 BTEX 降解之影響，以及添加不同低價吸附劑劑量對 BTEX 降解之影響；以及(2)生物法：係採用生物可分解之固化材料(例如：聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA))，將可降解油品污染物之分解菌種(例如：BTEX 分解菌)，以及釋氧物質(例如：過氧化鈣(calcium peroxide, CaO<sub>2</sub>))共同包埋而形成釋氧型固定化菌體顆粒。其製作方式則採用「PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法」進行釋氧顆粒之製作，之後再將製作出之釋氧顆粒進行實驗室模組之管柱試驗，以建立釋氧顆粒應用於處理受 BTEX 污染之地下水復育。

## 結果

本研究執行項目分為三部分執行，第一部份以固定化菌體顆粒技術結合釋氧物質之開發研究，採用可生物分解之固化材料(PVA)固化可分解甲苯之分解菌，開發出可包埋微生物與固化 ORC 之「釋氧型固定化菌體顆粒(ORCB)」，探討二種不同製作方式而成 ORCB 之釋氧能力，以及變動不同緩衝物質比例與釋氧物質比例，探討 ORCB 之釋氧狀況；第二部分則係為執行異相活化劑批次試驗及長效釋氧化劑物質試驗，所得之參數將作為進行後續管柱試驗之依據；第三部分則採用生物毒性測試方法中之 *Vibrio fischeri* 方法，進行油品污染物(BTEX、MTBE)之毒性偵測。以下為本研究所獲得之結果如下：

### 1. 釋氧型固定化菌體顆粒之基本性質

以「混合攪拌式冷凍法」所製作出釋氧型固定化菌體顆粒(oxygen-releasing cell-immobilized bead, ORCB)具有孔隙較大之特徵，且依照釋氧物質種類區分成：(a)添加 CaO<sub>2</sub> 時，ORCB 外觀呈現米黃色且顆粒表面較為乾燥；(b)添加 MgO<sub>2</sub> 時，外觀呈現米白色且表面相對較為濕潤；然而，此方法使用之釋氧物質(CaO<sub>2</sub> 或 MgO<sub>2</sub>)會於攪拌過程中，造成釋氧物質與緩衝鹽類迅速發生反應而於短時間內產生過多氧氣，造成氧氣大量流失之缺點。

### 2. PVA 水凝膠包埋膠囊冷凍法與混合攪拌式冷凍法

以「PVA 水凝膠包埋膠囊冷凍法」製作出 ORCB，具可減緩製作過程中產生酸鹼反應、溫度上升及氣泡產生等現象，且可避免氧氣散失之問題。此外，以此方法製作之 ORCB，具備孔隙小(比表面積為 16.665 m<sup>2</sup>/g)、呈現不透明乳白色、表面外觀類似塑膠型態且表面光滑、及可包埋微生物等特徵。

### 3. 釋氧型固定化菌體顆粒釋氧性分析

採用 PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法製成之 ORCB 試驗中，當固定 CaO<sub>2</sub> 與檸檬酸比例為 1：1.5 條件(CaO<sub>2</sub>：10 g；檸檬酸：15 g)下，則固化劑體積比為 85%時，水中之 DO 由 0.07 mg/L 提升至 12.72 mg/L；而固化劑體積比為 90%與 95%時，則 DO 分別提升至 10.9 mg/L 與 8.1 mg/L，由此獲致上述三種比例(85%、90%、95%)之釋氧率依序為 1.93、

1.16 及 0.41 mg-O<sub>2</sub>/day/g-ORCB，顯示釋氧率隨固化劑體積比之減少而增加。再由 ORCB 長效性釋氧分析與 pH 變化結果獲知，以 PVA 水凝膠包埋膠囊冷凍法製作之 ORCB，其初始 DO 可快速提升至 20 mg/L，爾後隨時間增加，DO 逐漸趨於穩定釋出氧氣。於 141 小時後監測值獲知，水體中之 DO 值仍可維持在 8 mg/L 之飽和 DO (28 °C，1 atm)。

#### 4. PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法之釋氧能力分析

由不同緩衝物質配比之釋氧與 pH 變化獲知，當 CaO<sub>2</sub> 與檸檬酸之比值為 1:0 時，可將水體中溶氧由 0.05 mg/L 提升至 4.01 mg/L；當添加檸檬酸比例分別為 1:0.5 與 1:1.5，則水體中之 DO 分別可提升至 7.3 mg/L 與 10.9 mg/L。顯示緩衝物質除具有增加 CaO<sub>2</sub> 反應速率增加氧氣產生外，亦可再與弱酸反應而產生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 而再次提升水中 DO。

#### 5. 低價吸附劑異相活化過硫酸鹽去除 BTEX 與 MTBE 之批次試驗

以不同低價吸附劑(包括高爐石(blast-furance slag, BF)及轉爐石(blast oxygen furance slag, BOF)進行異相活化過硫酸鹽對污染物之降解能力。由不同過硫酸鹽濃度對 BTEX 降解之影響試驗結果顯示，過硫酸鹽對 BTEX 降解大致符合擬一階反應(pseudo first-order reaction)。當 BF 於 1 g/L、過硫酸鹽濃度為 10 g/L 及 50 g/L 條件下，其反應速率常數(k)值分別為 0.39×10<sup>-2</sup>、2.16×10<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>。

以 BOF 活化過硫酸鹽對 BTEX 與 MTBE 降解結果呈現，添加 BOF 有助於過硫酸鹽活化，進而促進 BTEX 與 MTBE 之降解，且 BOF 添加劑量越高，降解效率越佳，乃因 BOF 中含有金屬物質(例如：鐵)可活化過硫酸鹽，故當 BOF 添加劑量為 1 g/L 與 5 g/L 時，其實驗監測之最終 pH 值分別為 7 與 9；然而當添加劑量越高時，越易造成水中溶液呈現鹼性，將不利鐵的溶出。

以 BF 活化過硫酸鹽對 BTEX 與 MTBE 降解結果呈現，當 BF 添加劑量為 1 g/L 與 5 g/L 時，其實驗監測之最終 pH 值分別為 5 與 7，介於微酸性~中性之間。pH 值為 5 之微酸性環境下尚未有利於鐵的溶出，因此 BF 所產生活化反應屬於異相活化反應；此外，添加 BF 亦可活化過硫酸鹽，可促進 MTBE 降解，但劑量需高於 10-20 g/L。

由不同吸附劑活化過硫酸鹽實驗結果顯示，當添加 BF、BOF 皆為 5 g/L，於 114 小時反應時間內，BTEX 降解率分別為 62% 與 91%，且 BOF 比 BF 活化效果為佳，此乃因 BOF 含鐵量(37.67%)較 BF(2.49%)為高所致。由此結果顯示，當吸附劑之表面金屬含量越高，活化過硫酸鹽及降解污染物效果亦越佳。由於釋氧化劑物質釋放後，水中 pH 值呈鹼性，故污染物之氧化反應為異相催化所造成，且 pH 提升亦可避免過硫酸鹽應用時金屬溶出之問題。

#### 6. 不同過硫酸鹽濃度對 MTBE 降解之影響

當添加過硫酸鹽濃度分別為 10 g/L 與 50 g/L 之實驗組別時，於 19 小時反應時間內，MTBE 去除率分別為 45 與 78%，其中以添加 50 g/L 過硫酸鹽之實驗組別降解最快，可於 35 小時反應時間內，將 MTBE 完全被降解完畢。過硫酸鹽對 MTBE 降解反應速率大致符合擬一階反應，其 k 值分別為 3.26×10<sup>-2</sup> 與 10.5×10<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>。此外，MTBE 被過硫酸鹽降解時，可偵測出副產物 TBF 與 TBA 生成，當反應進行 9 小時後，TBA 生成達最高濃度為 3.13 mg/L，而 TBF 則於反應 9 小時後分析得最高濃度值為 25.6 mg/L，且 TBA 與 TBF 於系統中含量會隨反應時間增長而逐漸減少，顯示生成之 TBA 與 TBF 亦會被過硫酸鹽氧化去除。

#### 7. 設計長效性釋氧化劑物質及活化性釋氧化劑物質

經由本研究所研發之長效性釋氧化劑物質與活化性釋氧化劑物質，可長期釋放過硫酸鹽並將污染物氧化，且最佳之配比為 1:0.2:0.5(水泥/高爐石/水)與 1:0.5:0.5(水泥/高爐石/水)，均具有釋氧化劑物質累積釋放量、釋放速率快且持久之特性，同時釋放出過硫酸鹽天數可維持 15 天以上。

#### 8. 新穎釋氧化劑整治牆管柱實驗

管柱實驗結果顯示，活化釋氧化劑物質對 MTBE 與 BTEX 之最大去除效率分別為 77% 與 62%。惟當過硫酸鹽釋放濃度下降後，污染物濃度隨即開始回升。此外，管柱實驗會因水流流量較大之因素，使得過硫酸鹽與污染物在管柱內之反應時間較短，影響污染物之降解效率。惟在現地應用時，當過硫酸鹽釋放後，即會與污染物在釋放區及下游區持續反應，將污染物去除。

#### 9. 固定化菌體顆粒降解 BTEX 之攝氧能力分析

由監測 OUR 結果得知，當固定化菌體顆粒與苯投入圓球體之三口瓶後 11–16 小時期間(即 DO 監測至第 18–23 小時期間)，瓶內固定化菌體顆粒開始逐漸有攝氧現象產生；爾後再經由 6 小時之監測結果發現，當苯開始被利用時，其 OUR 經線性回歸後求得為 0.0233 mg-O<sub>2</sub>/L/h，待苯進入快速分解期時，攝氧速率隨時間遞增而大幅提升至最高值 (0.9 mg-O<sub>2</sub>/L/h)；當苯隨之被固定化菌體顆粒分解完畢時，瓶內之固定化菌體顆粒，因可被利用之基質僅存不多，以至於攝氧速率逐漸下降，最後待基質完全被利用完畢後，OUR 變化即恢復至初始未投入固定化菌體顆粒階段。其餘甲苯、乙苯及二甲苯，則皆有類似之趨勢，其最大 OUR 分別為 1.38 mg-O<sub>2</sub>/L/h (甲苯)、0.62 mg-O<sub>2</sub>/L/h (乙苯)，以及 0.96 mg-O<sub>2</sub>/L/h (二甲苯)。

#### 10. 釋氧型固定化菌體顆粒投入於管柱中進行不同總 BTEX 濃度之生物降解

經由 ORCB 投入於管柱中進行總 BTEX(濃度介於 20–120 mg/L)之生物降解試驗結果得知，當總 BTEX 濃度於 80 mg/L 以下時，微生物降解 BTEX 效率介於 61–93% 間，其中以苯去除效率低於其他物質(甲苯、乙苯、二甲苯)，此乃因苯之化學結構完整，屬較難分解之化合物，故去除效率較其他三者為低。此外，總 BTEX 濃度低於 80 mg/L 時，包埋 *Mycobacterium* sp. CHXY119 與 *Pseudomonas* sp. YATO411 菌株可有效降解 BTEX(61–93%)，但當濃度提高至 120 mg/L 時，則總 BTEX 去除效率降低至 41–74% 間，顯示於較高濃度(120 mg/L)下，菌種會受到基質抑制而降低去除效率。

#### 11. 以 PCR-DGGE 技術分析 PRB 系統內之菌群結構

經由 DGGE 分析菌群結構獲知，當透水性釋氧反應牆長期於 BTEX 環境之操作下，系統內之菌種變化趨於簡單化呈現；當有機負荷瞬間過高時，將導致菌群結構呈現變動，但當系統逐漸趨於平穩時(污染物濃度維持一定)，則菌群可回復至原有簡單化之結構。另透過 ORCB 管柱試驗結果獲知，包埋於 ORCB 內之部分菌株可經由水體流動而釋出於顆粒外部，但因水體流速屬於低流速(5 mL/min)之水流，故釋出之菌體會因為低流速水體流動而無法全部帶動所釋出之菌體往下游流動，導致部分釋出之菌株會於 ORCB 之底層生長；並經由數日生長後，與原有菌群匯集成一菌群而於底層中形成污泥層，此污泥層亦為主要去除 BTEX 之菌群。

#### 12. 釋氧型固定化菌體顆粒之 SEM 分析

由電子顯微鏡(SEM)拍攝結果獲知，利用 PVA-alginate 材料可有效包埋特定污染物之分解菌種，同時於顆粒內形成多孔洞之結構，有利於提供微生物生長之空間。

#### 13. *Vibrio fischeri* 對油品污染物之毒性偵測

以 *Vibrio fischeri* 生物毒性方法對汽油污染物之毒性偵測結果獲知，採用 phenol 為正控制組。抑光率(light inhibition ratio)隨 phenol 濃度增加而增加，phenol 正控制 EC<sub>50</sub> 值為 25–29 mg/L，且濃度與抑光率具高相關性(R<sup>2</sup> = 0.9861–0.9951)，顯示所用 *Vibrio fischeri* 菌偵測具高敏感度及穩定性。當測試樣本選用單一化合物(分別為：甲苯、乙苯、二甲苯及 MTBE)時，其 EC<sub>50</sub> 值分別為 15、12、19 及 43 mg/L，R<sup>2</sup> 值則介於 0.9765–0.9970；當測試樣本為混合 BTEX 時，*V. fischeri* 抑光率隨 BTEX 混合濃度增加而遞增，二者間具高度相關性(R<sup>2</sup> = 0.9992)，其 EC<sub>50</sub> 值為 33 mg/L。

當使用 1% 過硫酸鹽及在 1 及 5 g/L 轉爐石可以有效降低污染地下水生物毒性。但使用過高過硫酸鹽(5%)，則會造成生物毒性增加。生物毒性可能為經化學處理後，殘餘過硫酸鹽引起。然而，處理水之生物毒性隨氧化劑消耗而減低。使用釋氧型固定化菌體顆粒管柱及釋氧型透水性反應牆則可有效降解污染地下水，隨污染物濃度降低，生物毒性也隨之下降。

## 結 論

根據本研究所完成之成果彙整結論如下所示：

1. 以「PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法」包埋  $\text{CaO}_2$  製成之釋氧型固定化菌體顆粒 (ORCB)，可獲得較高之釋氧量，同時固化劑體積比(PVA)減少，會導致氧氣質傳效果愈佳而提高釋氧率。
2. 可藉由添加 alginate 作為製作釋氧型固定化菌體顆粒之固化輔助材料，提高顆粒之孔隙率而提升氧氣之釋放量。
3. 於 ORCB 內添加緩衝物質除了可增加  $\text{CaO}_2$  反應速率而提升氧氣產率外， $\text{CaO}_2$  亦會與酸反應而產生  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶於水中而提高水中溶氧。
4. 包埋 *Mycobacterium* sp. CHXY119 與 *Pseudomonas* sp. YATO411 菌株製成之 ORCB 具可降解 BTEX，亦可釋出氧氣供微生物使用。
5. 由 SEM 拍攝結果獲知，利用 PVA-alginate 材料可有效包埋特定污染物之分解菌種，微生物可於顆粒內部空間中生長。
6. 經由 DGGE 分析菌群結構獲知，透水性釋氧反應牆長期於 BTEX 環境操作下，系統內之菌種變化趨於簡單化呈現；當有機負荷瞬間過高時(總 BTEX 濃度為 120 mg/L)，將導致菌群結構變動大，但當系統逐漸下降至總 BTEX 濃度為 80 mg/L 時，菌群又回復原有簡單化結構。
7. 釋氧化劑累積釋量大、釋放速率快且持久之比例為 1：0.2：0.5(水泥/高爐石/水) 及 1：0.5：0.5(水泥/高爐石/水)，可維持 15 天以上之過硫酸鹽釋出。
8. 釋氧化劑物質釋放後，水中 pH 值呈鹼性，並以異相催化方式氧化污染物，且 pH 提升可避免過硫酸鹽應用時之金屬溶出問題。
9. 轉爐石(BOF)與高爐石(BF)均具活化過硫酸鹽能力，可促進污染物之降解，建議添加劑量為 10 g/L 以上，且 BOF 與 BF 可活化過硫酸鹽系統，具可現場應用之可行性，且可取代二價鐵作為活化劑優先考量，降低地下水整治成本及解決整治時三價鐵沉澱之問題。
10. 吸附劑之添加有助於過硫酸鹽之活化，且添加劑量越高，過硫酸鹽之活化效果越佳，過硫酸鹽之活化應是 BF 與 BOF 表面上之含鐵位置接觸所造成。
11. 以爐石(BF)活化過硫酸鹽系統進行現地處理污染物時，若採用整治牆或整治井方式進行整治時，則需提高爐石添加劑量，幫助過硫酸鹽異相活化，以加速污染物降解。
12. 管柱實驗結果顯示，活化性釋氧化劑物質對 MTBE 及 BTEX 最大去除效率分別為 77% 及 62%。惟當過硫酸鹽釋出濃度下降後，污染物濃度隨即開始回升。
13. 管柱實驗因流量較大因素，使得過硫酸鹽與污染物在管柱內反應時間較短，影響污染物之降解效率。惟在現地應用時，過硫酸鹽釋出後，即會與污染物在釋出區及下游區持續反應而將污染物降解。
14. 本研究所合成之活化性釋氧化劑物質，可有效降解 BTEX、MTBE 及副產物(TBA、TBF)，未來可以整治牆或整治井方式，應用於受污染地下水之現地整治。
15. 由  $\text{EC}_{50}$  結果獲知，*V. fischeri* 對汽油污染物生物毒性偵測具有高敏感度，且污染物濃度與 *V. fischeri* 之抑光率具有高相關性。

16. 經釋氧型透水性反應牆處理 MTBE 及 BTEX，會分解具生物毒性之中間代謝產物，並隨著污染物流經反應牆內堆疊之 ORCB，分解菌可有效降解毒性中間代謝產物。
17. 釋氧型透水性反應牆為一良好處理技術，可有效降解地下水 MTBE 及 BTEX 生物毒性。
18. 地下水 MTBE 及 BTEX 降解過程中，目標污染物與生物毒性降解趨勢不同，即目標污染物去除並不代表生物毒性去除，生物毒性偵測可補足化學分析之不足。

### 建議事項

本研究建議以下事項：

1. 以「混合攪拌式冷凍法」製成 ORCB，雖可迅速反應而釋放氧氣，但因製作過程中會快速釋出氧氣，故不適合後續 ORCB 應用。
2. 以「PVA 水凝膠包埋膠囊式冷凍法」包埋  $\text{CaO}_2$  製成之 ORCB，具有減緩於製作過程釋出氧氣之缺點，且可穩定獲得較高之釋氧量。同時該顆粒具可包埋降解特定污染物之微生物，後續可針對不同污染物來源，選擇特定之微生物進行包埋。
3. 後續可利用回應曲面法來尋找 ORCB 之最佳參數配比，例如溫度、冷凍時間、冷凍次數、釋氧物質比例以及固化劑體積比等條件，來探討 ORCB 釋氧能力或崩解程度等參數。
4. 有鑑於 ORCB 之製作可能產生顆粒不均勻性，未來可藉由改善包埋方式、提升厚度或調整固化劑體積比方式，來有效解決因釋氧物質與檸檬酸反應產生大量氧氣而造成 ORCB 變形或不均勻之缺點。
5. 高爐石、轉爐石皆屬低價之吸附劑，未來應用於現場整治上可以吸附法單獨進行，亦可以異相活化法加速污染物之移除，未來可取代二價鐵作為活化劑優先考量，降低整治成本及解決三價鐵沉澱之問題。
6. 在不同吸附劑與氧化劑之配比下，氧化劑釋放速率與釋放量似無規律性可循，後續可進行更多重覆實驗與調整配比，加大吸附劑添加比例上之差異，並加強成品之穩定性，待驗證釋氧化劑合成品之再現性後，再求得最佳配比。
7. 本實驗結果與釋氧化劑物質釋放反應天數不一樣，推測可能原因為流量過快，造成釋氧化劑物質與過多的水反應，未來可將流量調低，以確實評估釋氧化劑物質於地下水之釋放能力。
8. 未來仍應針對釋氧化劑物質進行改良，增長其釋放時間，並使釋放後之 pH 值維持在中性，降低對地下環境之影響。
9. 經生物處理法復育後之地下水樣，可透過 *Vibrio fischeri* 生物毒性分析方法來瞭解該整治後水樣是否含有毒性；但若採用化學法整治時，則需要在考量釋氧化劑對污染物之整治時間，以避免釋氧化劑之干擾而誤判整治後之水質具有毒性。

# 嘉南平原曾文河流域含水層與地下水間之水-岩反應系統

呂學諭

國立中正大學地球與環境科學系

李元希

國立中正大學地球與環境科學系

99 年 12 月 29 日起 100 年 12 月 28 日止

## 摘要

台灣大量利用地下水做為飲用水之水源，但這些地下水中 Fe、Mn 以及許多重金屬離子含量常有過高的趨勢，除人為污染的來源外，重金屬元素多源自於天然地下水與圍岩之間的水-岩反應。常久以來，泥質沉積物被認為是這些污染物的主要供應者，因此，由土壤釋出重金屬元素的研究相形重要。本研究藉天然示蹤劑的概念做為探討這些議題的手段，並以曾文河流域做為研究地區。地下水質分析結果顯示，此區地下水以末次冰期為界限，分為淺層含水層及深層含水層，淺層含水層因潟湖環境具有較高的鹽度，但 As 與重金屬含量均低，深層含水層則因陸相沉積環境具有較低的鹽度，但 As 與重金屬含量均高。藉由 BCR 溶出試驗之分析結果，主要元素、Mn 與 Sr 在可交換相中含量較高，可能代表在 pH 值大於 8 且略微氧化的環境；Fe、As 與其他重金屬元素以鐵錳氧化物形態存在；在有機物相中富集的元素僅有 Th 與 Li。分層結果顯示，As 在深層含水層中的平均含量約為淺層的 1.7 倍，但其他重金屬元素則約略相等或反序，此與地下水質的分布有明顯差異。由稀土族元素的分析結果顯示，地下水含 As 量高者，幾乎沒有 Ce 負異常的現象。Ce 負異常指示水體曾發生過強烈的氧化反應，顯示地下水體的 As 含量與氧化作用的發生有直接的關係。

Groundwater is one of the major sources for supplying daily usage water of residents. However, the contaminants, such as Fe, Mn and heavy metals, are still a major issue in the coming years. These pollutants are generally recognized as being released by natural soils due to the water-rock interaction. In this study, a concept of natural tracer will be utilized to establish the water chemical model. Some ultra-trace metal elements, such as rare earth elements, are very suitable to be the natural tracers. The hydrochemistry of groundwater demonstrates that the shallow groundwater is salty but arsenic and heavy metals is depleted. On the contrary, the deep groundwater is enriched with arsenic and heavy metals. The results of BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure show that most of heavy metals are extracted from the phase of Fe-Mn oxides while Li and Th are enriched in the phase of organic matter. Alkali and calc-alkali elements are mainly extracted from exchangeable phase in shallow aquifer. They represent the quality of pore water. It is worth to notice that the heavy metals of the BCR extracted solutions from sediments do not have the corresponding distribution in spite of As. However, arsenic in deep aquifer is almost twice the concentration in shallow aquifer. This implies that the enrichment of arsenic in sediments is not the only factor to cause high arsenic in groundwater. Some other chemical reactions are significantly involved in the water-rock interaction system. The results of rare earth elements demonstrate an interesting fact that the groundwater samples with top three arsenic concentrations do not have considerable Ce negative anomaly. On the contrary, the groundwaters with bottom three arsenic concentrations show strong Ce negative anomaly. In general, Ce negative anomaly is an excellent indicator of oxidation in aquatic system, which means that the oxidation reaction is responsible to result in minimum arsenic concentration in groundwater.

## 前言

台灣地區廣泛地運用地下水做為飲用水之水源，尤其彰化、雲林地區之比例最高，長久以來，台灣地區地下水中 Fe、Mn、As 以及許多重金屬離子含量有過高的趨勢，在飲用水源水質的規範下，地下水質令人擔憂。然而，這些污染物，除人為污染的來源外，許多係源自於天然地下水與圍岩之間的水-岩反應，這些反應受控於酸鹼、氧化還原反應與土壤礦物化學成分。常久以來，泥質沉積物被認為是這些污染物的主要供應者，因此，有關土壤中重金屬元素釋出水體的研究相形重要。本研究將藉天然示蹤劑的概念做為探討這些議題的手段，儘量分析萃取液中可偵測的金屬元素，歸納出與重金屬具相關性的成分，藉此推估其主要來源。

## 研究方法

本研究的主要目標在進行土壤溶出試驗的分析，分析標的包含主要陽離子（如 Na、K、Ca、Mg 等）、次要陽離子（如 Fe、Mn、Sr 等）、微量元素（如 Li、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ba、Pb、U 與稀土族元素等）。由於欲評估這些陽離子為天然示蹤劑的可能性，因此溶出試驗所選擇的溶劑必需不含這些成分，本研究選定 BCR 做為溶出試驗程序。BCR 將土壤分為四個相：可交換與碳酸鹽相、鐵錳氧化物相、有機物相、剩餘相。剩餘相不可能在地下水系統中被釋出，在本研究不做分析。本研究以離子層析儀進行地下水陰離子的分析工作，地下水與土壤萃取液的陽離子則以感應耦合電漿質譜儀分析之。

## 結果

淺層地下水：七千年以來的曾文河流域被海水淹沒，也因此造成區域內深度 150m 以上（上游區域 100m）之淺層地下水鹽度偏高，上游區域因較長時間的補注作用，未有過高的鹽度。

深層地下水：七千年以前研究區域處於陸相環境，地下水鹽度低，含有較高的 As 與重金屬含量。

BCR 分析結果：圖二顯示各元素於 BCR 三個相中的平均分布。主要元素、Mn 與 Sr 在可交換相中含量較高，可能代表在 pH 值大於 8 且略微氧化的環境中，Mn 相對於 Fe 較易以碳酸鹽的形式存在；Fe 與其他重金屬元素以鐵錳氧化物形態存在，其中 As 與 Zn 有接近八成的比例；在有機物相中富集的元素僅有 Th 與 Li，但 Li 在鐵錳氧化物中也有約略相等的含量。

分層結果：IA 與 IIA 族元素富含於淺層含水層的可交換相中，與地下水的分布一致；重金屬元素在鐵錳氧化物中富集，As 在深層含水層中的平均含量約為淺層的 1.7 倍、V 為 1.5 倍，但其他重金屬元素則約略相等或反序，此與地下水質的分布有明顯差異。若觀察個別土壤樣本的分析結果，深層的 As 確實普遍偏高，更有幾個特定樣本有突出的 As 含量，在淺層含水層中則未有任何突出樣本出現。據此推論，除了含水層的含量以外，尚有其他化學反應影響。

稀土元素化學：REE 來源單一、對特定化學反應具趨勢性的變化，為良好的天然示蹤劑。將區域內含有 As 濃度最高與最低各三個地下水樣本，分別對區域內 REE 含量最高的含水層樣本進行正規畫，可得圖三。圖中顯示含 As 低的地下水樣本均具有明顯的 Ce 負異常，而含 As 量高者，幾乎沒有 Ce 負異常的現象。Ce 負異常指示水體曾發生過強烈的氧化反應，顯示地下水體的 As 含量與氧化作用的發生有直接的關係。

另外，可透過 Ce 負異常值與 As 的關係圖做更進一步的討論（圖四）。低 Ce 異常值的水樣（高氧化水體），可肯定水體發生過氧化反應，因此無高 As 含量的樣本出現；若觀察高 Ce 異常值高（低氧化水體）卻僅有低 As 含量的地下水樣本（圖 4-11 中藍框

內的樣本)，均是採自淺層含水層中，因此推論此類水樣可雖未經氧化反應，但因淺層含水層土壤 As 含量較低，無法提供足夠量的 As 進入水體。然而，這個現象仍不能排除是被高 Ce 異常值來源覆蓋掉原本低 Ce 異常值特徵的可能性，即地下水 As 含量的高低，同時受含水層土壤來源濃度與後續化學反應同時影響。

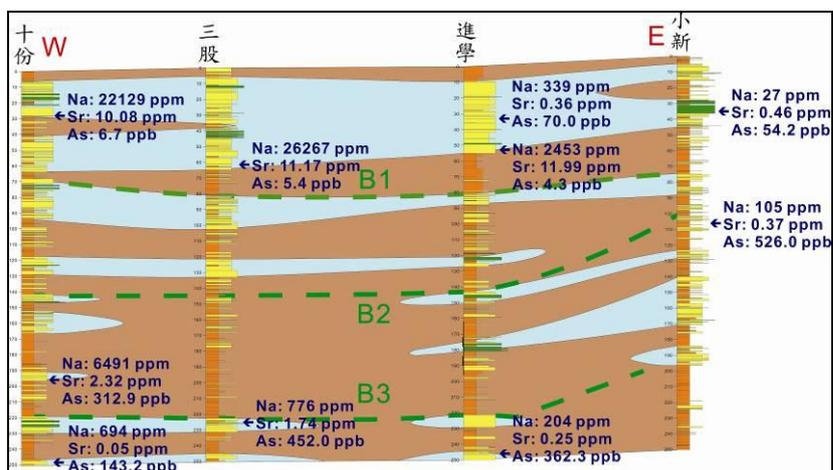
## 結 論

曾文溪流域地下水質與含水層化學性質均受過去幾萬年來沉積環境的影響，然而除 As 以外，其他重金屬元素在含水層中未如地下水質有同步偏高的趨勢，推測 As 及重金屬元素的溶出或流布過程仍受其他化學反應影響，由 REE 的分析結果顯示，As 含量低下的地下水均曾發生過強烈的氧化反應。

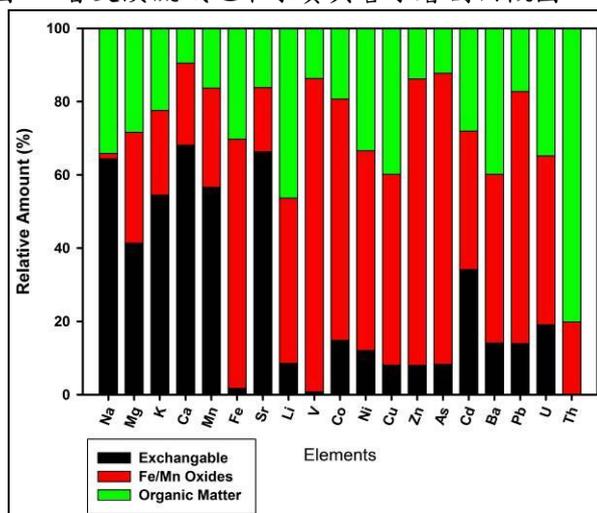
## 建議事項

由此研究結果獲知：地下水重金屬含量偏高無法單由土壤之重金屬含量分布達成，雖由稀土族元素獲知氧化反應對地下水重金屬有決定性的角色，若未來能透過其他微量元素或同位素的研究，或可更能精確的掌握水-岩反應對重金屬元素的影響。

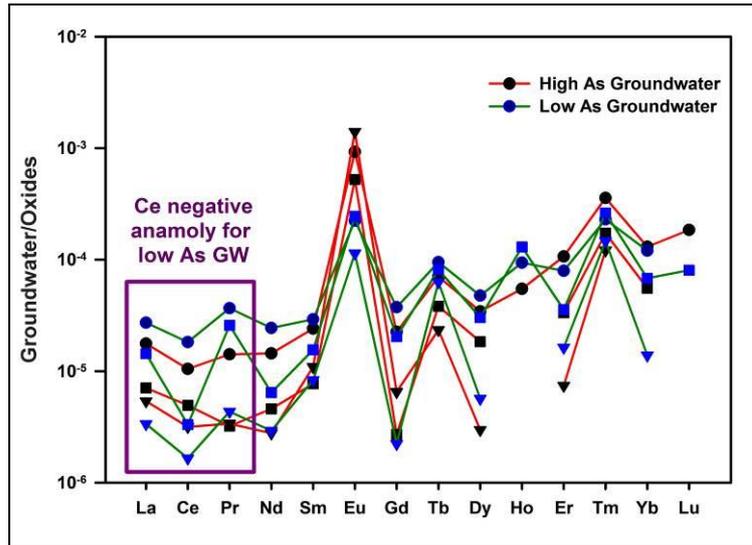
## 圖表



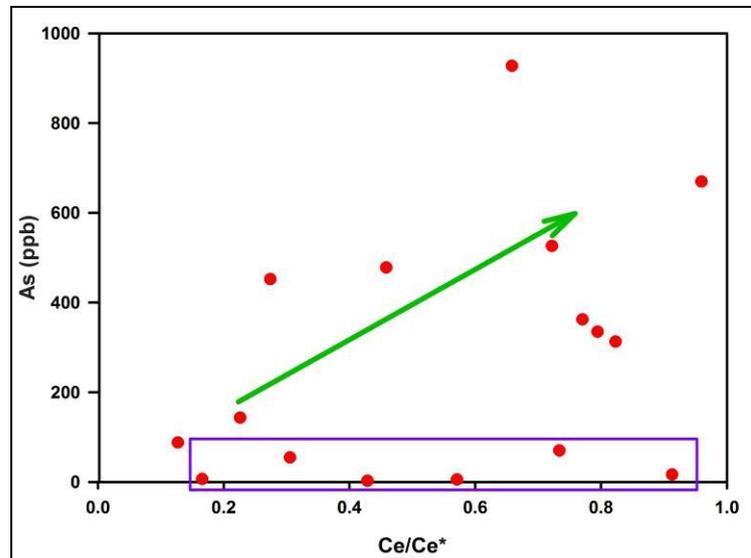
圖一 曾文溪流域地下水質與含水層剖面概圖



圖二 金屬元素於 BCR 各個相中的分布



圖三 地下水的稀土族元素化學



圖四 地下水 Ce 異常值與 As 含量的關係圖

# 區域尺度土壤重金屬空間採樣策略與污染範圍劃定之研究

林裕彬

國立臺灣大學生物環境系統工程學系

張尊國

國立臺灣大學生物環境系統工程學系

徐貴新

東南科技大學環境管理系

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本研究以彰化地區為研究區域，以該地區多種土壤種金屬為研究變數，擬發展一同時考量多變數及其保留空間分布與統計特性的採樣策略，並評估以採樣資料於污染範圍的界定之可靠性分析方法。本採樣方法提出分區條件拉丁超立方採樣方法，首先於採樣過程中先將研究區分區如網格或灌區分區，再以原始土壤採樣資料或與污染相關之變數為條件拉丁超立方採樣方法之採樣變數，以期選取的樣本於空間特性及統計特性上能更接近於原始資料或污染相關之變數之空間特性及分佈，最後各分區中選取樣區所需之樣本。

本研究適用兩種採樣情境，一為有土壤重金屬採樣資料，另一為無土壤重金屬採樣資料，若資料為原始資料調查的土壤採樣資料，則將原始資料與不同採樣方式所得的資料以逐步指標模擬法模擬研究區內重金屬濃度空間分布情形，並比較分區條件拉丁超立方採樣與原始資料之變異圖及空間特性，且計算局部和空間不確定性，並探討其污染範圍劃設之可靠性。若資料為污染相關之變數(無土壤重金屬採樣資料)，則以與污染相關變數進行分區條件拉丁超立方採樣，比較分區條件拉丁超立方採樣與原始資料之統計特性與空間變異圖特性，並與有土壤資料之採樣結果進行比較以驗證可行性，最後探討各情境下適用之採樣策略。

The research aims to resample the multiple soil heavy metals at Chang-Hua County. The sampling model that can consider multivariate, statistic distribution and spatial information is developed. Moreover, the method is reliable for the analysis in delineating the pollution hazard. The method is a stratified conditional Latin hypercube sampling (scLHS) that includes the stratified sampling and grid sampling. Meanwhile, the consideration in spatial aspect for sampling sites in conditioned Latin hypercube sampling is also unignorable.

First, sampling is applied based on sampling data or the other correlated data, so the incorporation of spatial data, which is regarded as the spatial cLHS, might be able to drive the data closer to their original spatial allocation. Then, the spatial distribution and uncertainty of each technique, including original data without sampling, were evaluated by the sequential indicator simulation (SIS). Furthermore, the spatial cLHS could better imitate the distribution and spatial allocation of the original data.

The study considers two scenarios: with and without soil pollution data. Wherever the soil pollution occurs, the model evaluates the variogram and the spatial distribution of soil pollution based on the information offered. And then the model compares both the variogram and the spatial distribution with original data. After all the local and spatial uncertainty of the model are calculated. If there is no soil pollution at all, the model evaluates variogram and spatial distribution of soil pollution based on other information and then compares them with the original data.

## 前言

台灣地區由於早年對於土壤保育與污染物排放未有嚴格之管理，造成工業活動所產生之廢水、廢棄物及廢氣排入土壤後，因重金屬在土壤環境中之低移動性、不易擴散稀釋且穩定性高不易被生物分解利用等特性而易累積於土壤中造成污染。為了界定土壤污染區之污染整治範圍與面積，首先必須了解土壤污染物之空間分佈。本計畫以條件拉丁超立方抽樣法(conditioned Latin hypercube sampling, cLHS) 於設定再次採樣的需求指標後，依初次土壤採樣所獲得的資料優先選擇符合指標的位置進行再次採樣，使找出的樣點其各重金屬的資料能符合原始採樣資料的特性，以減少後續進行監測、復育及風險評估所需的樣點數。然而雖然以 cLHS 抽取出之樣點可以符合原始資料的統計特性，但對於空間特性的掌握仍有不足處，因此本計畫於抽樣過程中將研究區先進行空間分區，接著在各區中進行 cLHS 以考慮各分區的空間特性，期望模擬後的污染空間分布能與原始資料的模擬結果相近，並以較少的樣點表現出此區域重金屬分布的空間特性，進行污染分布局部及空間不確定性之評估，提供進一步調查時優先採樣位置的分布與污染劃定可靠度之參考。

空間分區的部分本計畫研擬兩種分區方法分別為中樣區網格分區與灌區分區，而變數之選擇上則分為兩部分：1) 已有土壤重金屬調查資料，即以調查資料之變數為拉丁超立方抽樣之變數、2) 若無土壤重金屬調查資料，則以已有土壤重金屬調查資料之案例，考量土壤重金屬污染與工廠距離、渠道距離等環境變數之關係，進行二元 Logistic 迴歸分析，找出影響變數後設定優先採樣樣點位置。

本計畫配合上述的研究方法，其研究成果包含：

1. 建立一套土壤污染抽樣策略選定與評估方法，能有效考量土壤污染的空間特性與同時考量多種重金屬濃度，以減少後續進行監測所需的樣點數。
2. 由上述的土壤污染抽樣分析評估方法，提供污染的空間特性與範圍正確且完整的呈現，以作為污染管制劃定之參考。
3. 提供多種重金屬污染的局部及空間不確定性，可以由決策者進行污染規劃時，以作為污染區劃定決策的重要資訊。
4. 訂定無土壤採樣資料之變數選定原則與方法，並以不同抽樣策略及分區方法與原始資料驗證，提供土壤重金屬採樣之方針。

## 研究方法

本計畫研究區位於彰化縣北方的農業區如圖 1 所示，東鄰彰化市，西鄰鹿港鎮，為稻米主要的產區，因此建設了許多灌溉渠道。研究區內工廠林立，包括有：金屬加工廠、染整廠、表面處理工廠、養殖業、紡織業、電鍍及皮革工廠。這些工廠大都為家庭式的小工廠，普遍欠缺廢水處理的設備，因此大部分的工廠直接將廢水排入灌溉渠道中，導致灌溉用水遭受污染，連帶使引用灌溉水灌溉的農田也遭受污染。

本研究使用之採樣資料為環保署於 2002 年 2 月至 8 月進行的「農地土壤重金屬與場址列管調查計畫」所得到的 1074 個土壤樣本(表土 0~15 cm)，包含鉻、鎳、鋅及銅等四種重金屬濃度。

條件拉丁超立方抽樣法是一種以啟發式演算法，為由現有的資料空間中找出符合拉丁超立方抽樣特徵空間的抽樣方式，選取的樣點滿足空間不確定性最小並最接近原始資料變數的空間特性及分布；為了考慮到資料的空間特性，分區條件拉丁超立方抽樣法首先將研究區先進行空間分區，接著在各區中進行條件拉丁超立方抽樣(cLHS)，。

逐步指標模擬(Sequential indicator simulation)是一種逐步模擬的方法，利用指標克利金估計(indicator kriging estimator)模式化在未採樣點的事前累積機率函數 CCDF 後抽取

模擬估值，再將此模擬值納入條件後重複選取直到所有網格均產生出一組模擬值。

土壤重金屬污染在單一點  $X'$  的不確定性，可以利用機率模型來表示，因此可利用在未採樣點  $X'$  的模擬值  $Z(x')$  超過管制門檻值的機率  $prob[Z(x') > Z_r]$  來表示局部的不確定性：

$$Prob[Z(x') > Z_r] = n(x')/L$$

其中  $n(x')$  為  $Z(x')$  在  $L$  次模擬中超過管制門檻的次數， $L$  為模擬次數。

由於在某些特殊地點存在著普遍共同的不確定性，因此多點的不確定可以利用局部不確定性  $prob[Z(x') > Z_r]$  為基礎用來評估污染區劃定的可靠度：

$$Prob[Z(x'_1) > Z_r, Z(x'_2) > Z_r, \dots, Z(x'_m) > Z_r] = n(x'_1, x'_2, \dots, x'_m)/L$$

式中  $n(x'_1, x'_2, \dots, x'_m)$  為在模擬過程中  $m$  個位置的土壤重金屬值在  $L$  次的模擬中皆會大於門檻值的次數， $L$  為模擬次數。

最後為了評估不同抽樣方法所抽取的樣本模擬結果與原始資料模擬結果的相似程度，以原始資料的模擬結果為標準，計算抽樣方法中各種重金屬模擬結果的 RMSE(Root Mean Square Error) 值，計算方式如下式表示：

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z(X_{1,i}) - Z(X_{2,i}))^2}{n}}$$

其中  $Z(X_{1,i})$  為原始資料於第  $i$  點的模擬值， $Z(X_{2,i})$  抽樣樣本在第  $i$  點的模擬值， $n$  為網格數，本研究中共有  $72 \times 104$  個網格。

## 結果

由本研究結果可知，基本統計量部份之表現大致上以樣區網格 cLHS 最佳，其次為灌區 cLHS，再其次為全區 cLHS。樣區網格 cLHS 最佳的原因為其分區方式較均勻，使其在選取區域特徵值時較具優勢。由整體趨勢而言分區採樣確實能夠較全區採樣能有較佳的基本統計量重現性，至於全區 cLHS 則因無分區之條件而較無法有效選取區域特徵值。

至於在空間變異性的部分，採樣點數較小時由於空間變異重現性與區域特徵值之選取具有高相關性，因此此部分以有優勢的灌區 cLHS 與樣區網格分區 cLHS 表現最佳。其中灌區 cLHS 因其分區方式包含部分物理特性因此在更小採樣數時仍能有較佳之表現；採樣數較大時，全區 cLHS 最佳之原因為樣本大小不受空間採樣比例上之條件限制，可依其目標進行空間共變異量之重現，因此空間重現性之表現最佳。

總採樣數較小的情況下，考慮採樣數之均勻性應採用樣區網格 cLHS 進行採樣，若考慮所採樣本之物理特性，則應採用灌區 cLHS 進行採樣，而當採樣數較大時，則應進行全區 cLHS 採樣以保留原始資料之空間相關性。

採樣策略之擬定需事先判斷現有採樣數之大小。由本研究之結果可知，採樣數之大小可能造成各種取樣方式在基本統計值及空間變異性重現上之性優劣。若擬判斷現有採樣數之大小，可運用再採樣之方式，研析各項重現性及可靠度。如現有樣本之再採樣分析結果均以樣區網格分區或灌區分區較佳，表示現有樣本較小；反之，若再採樣分析結果僅在較接近原始樣點數之再採樣下顯示全區結果較佳，則表示現有樣本較大。

本研究最後採用空間不確定性分析來進行同時多點不確定性之計算，且藉由不同臨界機率值來評估各採樣方法之可靠度，其中在 Ni 金屬的部分可明顯看出樣區網格分區 cLHS 相對於其他採樣方法有著更高的可靠度。

二元 Logistic 迴歸之結果，在基本統計量之重現性部分整體來說其採樣結果仍有良好的統計量重現，甚至在樣點數較大時其結果比由原始樣點採樣之重現結果更佳。由採

樣策略間之差異來看，平均值重現性整體來說以全區 cLHS 為最佳，可能原因為以環境相關變數選點時較能取得區域特徵值，因此無分區採樣點數限制之全區 cLHS 便具有較佳的基本統計量之重現性。至於空間變異的驗證部分，由空間變異量之方均根誤差結果來看，以相關變數進行之採樣結果同樣能有良好的空間變異重現，且整體表現也較以原始樣點資料採樣略佳。該結果顯示以空間相關性的重現性而言，無土壤資料時以環境相關變數採樣依然可行。

## **結論**

本研究主要結論如下：

特徵值之採得與否與樣點在物理區域上之分布有高相關性，因此基本統計量部份之表現大致上以灌區 cLHS 與樣區網格分區 cLHS 表現最佳，其中灌區 cLHS 因其分區方式包含部分物理特性因此在更小採樣數時仍能有較佳之表現；全區 cLHS 在大樣本下由於不受 cLHS 在空間劃分之條件限制，可依其目標進行空間共變異量之重現，因此空間變異之重現性表現最佳。

若以空間相關性之重現性作為唯一衡量標準，則採樣之準則可擬定為：總採樣數較小的情況下，考慮採樣數之均勻性應採用樣區網格 cLHS 進行採樣，若考慮所採樣本之物理特性，則應採用灌區 cLHS 進行採樣，而當採樣數較大時，應進行全區 cLHS 採樣以保留原始資料之空間相關性。

由各金屬之逐步指標模擬污染之平均值結果，可發現各模擬結果均受平滑化影響，相互間差異性降低，無法單就其結果有效評估採樣策略間於污染整治區域劃定時承擔風險之優劣；進一步以空間不確定性分析來進行污染區劃分之可靠度計算，則可看出樣區網格分區 cLHS 之選點相對於其他採樣方法具有較高之聯合機率。以該方式進行污染整治規劃之污染區劃分，將具有更高的可靠度。

二元 Logistic 迴歸之結果，顯示其與空間變異重現性之推論上具有一致性，故可大致用以取代污染濃度之量值，用作採樣策略擬定之事前評估方法。

## **建議事項**

無論是否具有重金屬量測值，本計畫對於重金屬污染之採樣策略建議如下：當採樣點數較少時，採用樣區網格分區 cLHS 可因較有效選取特徵值而有較佳之平均值、空間變異重現，以及後續污染規劃時之可靠度。而在採樣點數較多時則可採用全區 cLHS，能夠因為選點不受分區限制，而有最佳的空間變異量以及後續污染規劃時之可靠度。

圖表

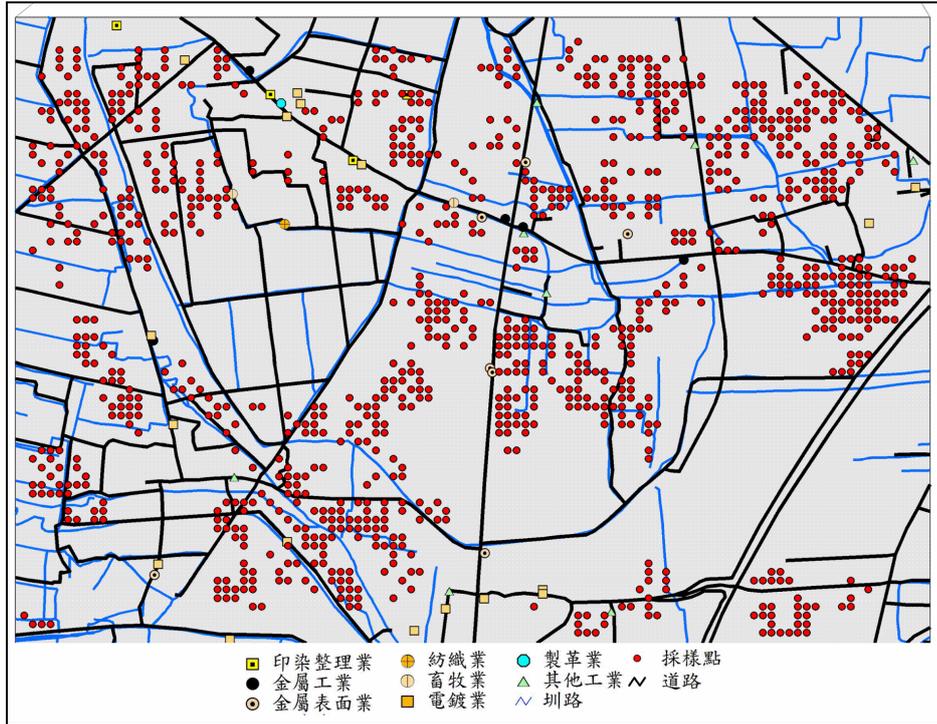


圖 1 研究區範圍及土壤採樣點分布

# 應用於土壤與地下水有機污染整治之複合技術之可行性測試

郭益銘

中華醫事科技大學環境與安全衛生工程系

劉保文

中華醫事科技大學環境與安全衛生工程系

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本計畫擬整合雙相抽引法與高級氧化程序，開發出一套高效、可行、具有市場競爭力之複合整治技術，以解決目前土壤及地下水油品污染之問題。本計畫依選擇之污染場址特性建立一以現地污染土壤為基礎之實驗管柱進行污染物去除試驗。

實驗中抽出之液體經過簡易油水分離去除浮油後，以臭氧進階氧化技術處理水中之可溶性有機污染物，並將放流水接管至污染團地下水上游接近地表之土壤層中放流沖洗，以促進土壤孔隙中殘留的有機污染物分解並提升土壤層中的含氧量，增進土壤中有機污染物好氧分解菌生長。

實驗採集某污染場址中高污染之土壤，並以實驗室管柱模擬受污染土壤，將受污染之地下水經過高級氧化系統處理後，再將含有高濃度之臭氧與氧氣之處理水補注回土壤層中，以模擬現地之污染整治情況。現地土壤之分析結果指出，現地中最主要之污染物為總石油碳氫化合物，此污染物同時也是臺灣地區加油站超過法規標準最主要之污染物。研究結果指出，該複合方法能在34天內，分別去除土壤中與地下水中93%與71.4%以上之柴油總石油碳氫化合物，且符合土壤1,000 mg/kg與地下水10 mg/L之污染管制濃度。而有浮油存在之高濃度污染情形下，管柱實驗亦具有相當不錯之處理效果。

There are quite a few petroleum organic contaminated superfund sites in Taiwan, about two billion dollars expenditure on the remediation while only taking into account the expenditure from the Soil and Groundwater Pollution Remediation Fund annually. Moreover, the whole remediation process of contaminated sites usually needs 2-6 technologies in Taiwan. Thus, the construction costs of equipments and training costs of operators are high. A combined method of dual-phase extraction and advanced oxidation process (AOP) is employed in removing the petroleum organic compounds with the distinguishing features of rapid, effective, and economic.

A contaminated site was selected as target to perform the hydrogeological survey. The laboratory scale experimental column was developed to test the removal efficiency based on the information of hydrogeological survey. In this investigation, the dual-phase extraction, AOP, and ozonic water flushing were performed in series to complete the experiment. Dual-phase extraction is the major method for pollutant extraction in the investigation. Separate the extraction liquid into oil and water layers, and recovery the oily organic pollutant. The extraction water was then treated with ozone and flushed through groundwater level to improve the pollutant solubility. The ozonic water was flushing through surface soil layer to remove the pollutant in the pore when the float oil layer inexistence. In addition, the ozonic water can release oxygen in the soil pore to provide a good environment for the aerobic microorganisms to decompose the pollutant.

The petroleum-contaminated soil was sampled from a selected contaminated site, and stuff in a designed glass experimental column to simulate the pollutant behavior while pumped the AOP treated groundwater back into the contaminated soil. The total petroleum hydrocarbons (TPH) and benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) of contaminated had been analyzed at the end of April 2011. The analyses data indicated that the TPH is the major pollutant in the selected contaminated site. The experimental data set indicated that TPHd concentrations of contaminated soil had been below the pollution control standards of

soil (1,000 mg/kg) and groundwater (10 mg/L) in a 34-day treatment. The results of the floating oil column tests also show the combined method is an effective even at a very high pollutant contamination.

## 前 言

行政院環境保護署自 2001 年起積極地調查加油站及地下儲槽潛在污染源，調整結果顯示台灣地區之地下儲油槽具有相當高之土壤及地下水污染潛勢。而環保署每年亦編列上億元經費用於土壤及地下水整治。因此，可預見有油品洩漏情形之加油站均需依其需求採用適合之土壤及地下水整治技術進行整治與復育。而相關之整治技術，除了引進外國之成熟技術應用於台灣地區之污染場址外，為培植本土化工業技術，以落實提昇本土化之土壤及地下水污染整治業務發展，遂與榮耀工程股份有限公司合作提出本計畫，主要目標係針對以往之技術進行整併，以求改進本土技術，提升其應用性。

本計畫之主要目的係針對土壤及地下水之油品污染研發出一套高效、可行、具有市場競爭力，且能應用於現場整治之新型複合系統，以提供加油站地下儲油槽之洩漏等有機物污染問題一個快速有效，而相對經濟的方法，以解決現在及未來可能產生之龐大有機物污染及土壤、地下水整治問題。

## 研究方法

為達到模擬現地之污染物去除效果，本研究選擇一污染場址，進行現地水文地質試驗及場址特性調查，並依其特性建立一實驗管柱進行污染物去除試驗。本研究主要模擬雙相抽除法抽出受污染地下水，以臭氧進階氧化技術處理水中所含之有機污染物質，並將殘留有臭氧的放流水送回至實驗管柱，以模擬地下水補注後因為殘留臭氧的放流水在土壤層反應形成氧氣，對土壤及地下水中污染物去除率之影響變化。

為模擬污染場址之現況，本計畫製作一玻璃管柱，以污染場址採集現地土壤進行填充。玻璃管柱高度 50 公分，直徑 13 公分，並於管柱側設置虹吸管觀測地下水液面，可藉由水壓平衡的方法，調控地下水之水位高度。另在側邊設置 6 個採樣口，作為採取土壤樣品之用。管柱中央設井篩管，其內設有一玻璃管，經鐵弗龍管連接一抽水泵浦，用以抽取地下水樣品至玻璃蓄水瓶，經高級氧化程序系統處理後補注回管柱。

高級氧化程序實驗設備，採用 ESCO 公司所生產之臭氧機，其型號為 ECT-5/O，採用純氧作為臭氧之進氣(feed gas)，其臭氧最大產率為 5.0 g/h，濃度為 70 g/Nm<sup>3</sup>，所耗功率為 0.15 kW。其原理為氧氣經由 2 個高電壓之同軸金屬管所形成之電極，產生電暈(corona)放電而產生臭氧。臭氧機上配備有流量控制閥以及臭氧產率控制閥，可依實驗需求調整臭氧的產生比率與流量。

為了解現地污染整治去除之效果，實驗以土壤中總柴油碳氫化合物(TPH<sub>d</sub>)、微生物微生物總菌落數分析、地下水含氧量(DO)、地下水中總有機碳含量(TOC)、化學需氧量(COD)等項目作為觀察之指標。

## 結 果

本研究選擇一具有油品洩漏情形之地點進行土壤採樣，並將採集之土壤作為管柱實驗之土壤來源。該地點主要是柴油管破裂所產生之漏油現象，現地垂直開挖深度為 3 公尺，發現主要之油品污染土壤為距離地表 50 公分以內之土壤層，且集中在輸油管之附近，因此所採集之土壤樣品均以距離地表 50 公分以內之受污染之土壤層為主。樣品的總石油碳氫化合物(TPH)含量大約為 2,300 mg/kg。其分析由圖譜顯示，該土壤中之主要油品為柴油，且其含量超過總石油碳氫化合物之土壤標準值 1,000 mg/kg。土壤試驗管柱中扣除井篩的部分，共含有 5 公升的土壤及地下水體積。土壤之密度平均為 1.60

g/cm<sup>3</sup>，土壤孔隙率平均為 0.40，含水率為 3.31%，而土壤中之有機物含量平均為 3.13%。

實驗管柱中央設置一井篩管，模擬單泵雙相抽除法，將抽水機連接至井篩管中之玻璃取水管抽除浮油與地下水，操作時以補注地下水方式控制其地下水液面高度。抽取後之地下水，連接至油水分離槽分離浮油，浮油抽取至油桶中儲存待後續處理。分離後之地下水，移至地下水暫存槽中置放，經高級氧化處理設備處理後打回管柱中，使地下水中剩餘之臭氧與氧氣能持續氧化有機污染物。另外因為實驗中需定期取樣分析，故選擇以批次式之操作來評估污染物之去除率。

土壤氣體中之揮發性有機污染物主要成份為丙酮(Acetone, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)，總揮發性有機物濃度在第 21 天為 7.38 ppb<sub>v</sub>，在第 48 天為 7.68 ppb<sub>v</sub>。實驗中設置之 10.0 g 活性碳吸附管，以批次式操作，操作時之抽氣量為 1.5 L/min，操作時間為 2 小時/次，在操作期間以 PID 即時量測，並無發現有穿透之現象。

本研究中以 14 天為一週期進行雙相抽除法之抽水程序，30 天後開始於抽水程序時同步進行土壤之採樣，以分析其中之柴油總石油碳氫化合物(TPH<sub>d</sub>)含量。現地污染土壤之初始濃度為 1,800 mg/kg，經過 34 天之處理程序後，柴油總石油碳氫化合物之濃度已降至方法偵測極限以下(N.D., <57 mg/kg)。水中之柴油總石油碳氫化合物，一直到 20 天以後濃度才逐漸下降。與實驗管柱中土壤柴油總石油碳氫化合物濃度比對，可以發現柴油總石油碳氫化合物之主要去除因素之一，可能是土壤中的有機物被水中殘留臭氧直接氧化分解；其他少量的可溶性有機物也有隨著地下水抽除的現象。

地下水中之化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)分析結果，其濃度由 396 mg/L，逐漸下降至 8 mg/L；以臭氧直接氧化地下水中之 COD 效率介於 17.2%-88.8%之間，平均為 58.9%。總有機碳含量(Total Organic Carbon, TOC)濃度由 108 mg/L，逐漸下降至 28 mg/L；以臭氧直接氧化地下水中之 TOC 效率介於 66.3%-88.7%之間，平均為 77.1%。

實驗管柱中抽出地下水之臭氧含量介於 0-0.23 mg/L 之間，平均 0.061 mg/L；經過高級氧化處理設備後，臭氧含量升高至 0.1-1.7 mg/L 之間，平均 0.54 mg/L。兩者之濃度在 95%信賴區間下，具有統計上之差異(p=0.036)。就其趨勢來看，可能初期因水中有機污染物濃度較高，反應後消耗部分臭氧，故臭氧含量在初期較低；後來因水中之有機物濃度降低，故在 48 天後逐漸趨於穩定，此一結果與 COD 及 TOC 之趨勢一致。

抽出地下水中之溶氧介於 2.49-7.69 mg/L 之間，平均 4.04 mg/L；經過高級氧化處理設備後，溶氧含量升高至 20.0 mg/L 以上。地下水中之含氧量並沒有顯示出明顯之趨勢存在。另外實驗中使用之 DO meter 上限值為 20.0 mg/L，經過高級氧化處理設備後之溶氧均顯示為超過量測上限，表示處理後的地下水之溶氧為過飽和狀態。

以化學合成培養基追蹤油降解異營菌生菌數目。培養之結果指出，採樣土壤在管柱中 48 天後，發現已有少量異營菌存在(< 20 CFU)，但仍然未發現已經被證實具有降解柴油之異營菌存在。此一結果指出，本研究處理後之土壤中，仍能有足夠的含氧量，能供給異營菌之生長，在實際應用時，具有與生物復育法併用之可能性存在。以另一角度來看，此一結果也證實土壤中 TPH<sub>d</sub> 成分的降低，並不包含油降解異營菌的生物分解作用。

選定 COD 作為系統操作條件最佳化之指標，以 AOP 設備處理固定濃度地下水，並進行三重覆試驗，以檢視其臭氧曝氣對處理效率的穩定度。以 3 倍標準差之品管圖來看，系統在處理地下水之時間小於 20 分鐘時，可能由於曝氣的混合效果尚未完全，其相對標準偏差較大；而在 20 分鐘以上之相對標準偏差，均較為穩定，能符合品管之穩定度要求，故實驗中以 20-30 分鐘作為每批次地下水之處理時間。

本研究設計之油水分離槽油類之分離及移除效率如**錯誤! 找不到參照來源**。所示。實驗中分別以 30 mL 柴油與汽油與 1.0 L 純水進行測試，收集經過油水分離槽處理之流

出水樣量測其中所含油品量。結果顯示，此一油水分離槽對柴油與汽油之處理效率均能達到 99.6% 以上；而流出水中之油品含量，均在 100 mg/L 以下。可知該油水分離槽的確有良好之油水分離效率，能減低臭氧的消耗量並減少操作成本。

此外，研究中以柴油與汽油等油品添加之方式準備一有輕質非水相液體之浮油層管柱，其初期結果發現每進行一次處理，可除去約 40% 之土壤中之總有機碳氫化合物濃度。本研究單獨以臭氧氧化柴油進行分解試驗，將 7 支柴油樣品分別以臭氧進行 0-60 分鐘曝氣，並分別量測其 TPH<sub>d</sub> 含量。將結果進行線性迴歸，由迴歸直線之斜率可得臭氧對柴油之分解速率為 3.6 mg/min。

## **結 論**

經由本計畫之執行發現，對於土壤中石油系碳氫化合物具有相當良好之整治效果。以 3 公斤之土壤管柱而言，實驗期間之月操作時間大約為 240 分鐘，月操作成本約為 537 元。未來可以此複合方法快速降低污染物濃度，再配合生物整治處理方法進行後續之處理，以降低其成本與適用地質。

## **建議事項**

本計畫之部分研究成果已於 2011 年土壤與地下水研討會發表一篇論文。未來應將本計畫之技術做為實廠化之應用以增進研究之價值，但模廠之建立需較長之時間進行規劃及操作，建議未來能提供多年期計畫，使研究內容更加完整並具發展性。

# 多深度微水試驗測試段長度對水力傳導係數推估之影響

陳家洵

國立中央大學應用地質研究所

99 年 12 月 29 日~100 年 12 月 28 日

## 摘要

含水層的異質性影響地下水流場、污染物溶解相流布、及非水相液體遷移，是設計污染整治和選用整治技術上的重要考量因素。多深度微水試驗(multilevel slug test, MLST)是一種單井雙封塞技術，可有效決定測試井周圍含水層水力傳導係數的垂直異質性， $K(z)$ 。在場址中不同位置的監測井執行 MLST 則可獲得場址的三維異質性  $K(x,y,z)$ 。受限於雙封塞系統的結構和 MLST 實際施作因素，測試段長度  $l_s$  以 0.25m 至 1m 為宜。 $K(z)$  的解析度及 MLST 工作量均和測試段長度呈反比。本計畫的目的是評估測試段長度對  $K(z)$  的影響，並決定兼顧  $K(z)$  解析度和 MLST 工作量平衡的測試段長度。在三口井使用四個不同測試段長度( $l_s=0.25\text{m}$ 、 $0.5\text{m}$ 、 $0.75\text{m}$ 、及  $1.0\text{m}$ )進行 158 次連續深度 MLSTs，和三口井的全篩段微水試驗(full screen slug test, FST)。結果顯示在垂直異質性相當弱的局部深度範圍內，四個測試段長度所得的  $K(z)$  分布情況和解析度相當一致，可選用最長的測試段長度( $l_s=1\text{m}$ )以減少 MLST 工作量。在不同程度的垂直異質情況下， $l_s=1\text{m}$  所得  $K(z)$  的解析度最差， $l_s=0.25\text{m}$  和  $0.5\text{m}$  所得  $K(z)$  的解析度大約相同，所以使用  $l_s=0.5\text{m}$  足以反映垂直異質性變化。由於場址異質性屬事先未知，因此建議測試段長為 0.5m(左右)，以減少 MLST 工作量及調查成本並且兼顧水文地質的變異性。FST 所得的  $\bar{K}$  值為全篩段的垂直平均水力傳導係數，無法有效反應垂直異質性； $\bar{K}$  水文地質代表性並不明確。對場址調查或污染整治設計而言， $\bar{K}$  較缺乏實用性，故不建議使用全層微水試驗進行場址調查。

As an important factor in remediation design, aquifer heterogeneity significantly influences groundwater flow field, the distribution of dissolved solutes, and migration of nonaqueous phase liquids. The multilevel slug test (MLST) is a single-well technology that employs the double-packer system for the determination of the vertical heterogeneity of hydraulic conductivity,  $K(z)$ . A three-dimensional  $K(x,y,z)$  can be obtained by conducting the MLST in different wells at a site. Limited by the structure of the double-packer system and by the MLST operation, the test section length  $l_s$  is normally between 0.25 to 1.0 m. The test section is a perforated pipe that connects the two packers. Both the resolution associated with the  $K(z)$  obtained and the work load of the MLST are inversely proportional to  $l_s$ . The purposes of this project are to evaluate the influence of  $l_s$  on  $K(z)$  obtained and to determine the test section length appropriate for a balanced weight on a sufficient resolution of  $K(z)$  and the work load of the MLST. In three wells, a total of 158 MLSTs using different  $l_s$  (0.25, 0.5, 0.75, and 1.0m) were conducted. In addition, three full screen slug tests (FSTs) were performed in the three wells, respectively. The results show that in some small areas of little vertical heterogeneity, the resolutions and profiles of  $K(z)$  from the four different  $l_s$  are about the same, so one can choose the longest possible test section length ( $l_s=1.0\text{m}$ ) for the MLST. Under different vertically heterogeneous conditions, however,  $l_s=1.0\text{m}$  yields the worst resolution for  $K(z)$ , and the profiles and the resolutions of  $K(z)$  from  $l_s=0.25$  and  $0.5\text{m}$  are about the same, indicating  $l_s=0.5\text{m}$  is sufficient to reflect the vertical heterogeneity. Since aquifer heterogeneity is unknown *a priori*, it is suggested that  $l_s=0.5\text{m}$  be used in the MLST in order to reduce the work load as well as to obtain sufficient resolution for  $K(z)$ . As far as the FST is concerned, the  $\bar{K}$  value obtained represents the vertically averaged hydraulic conductivity over the full well screen, which fails to reflect the vertical heterogeneity and has

an unclear hydrogeological meaning. Because of lacking practical usefulness of  $\bar{K}$  in the remediation design, it is suggested that the FST not be used for site investigation.

## 前言

自「土壤及地下水污染整治法」公告實施後，國內大多數的污染物場址陸續展開調查評估及整治設計工作。執行「土壤及地下水污染整治法」中第 8、9、12、14 或 22 條時，必須進行場址的水文地質調查，並依據調查結果設計污染整治計畫。場址水文地質調查的主要目的是要瞭解含水層異質性、污染種類調查、各污染源濃度分布情形等。異質性是指含水層水力傳導係數  $K$  的空間分布， $K(x,y,z)$ 。地質材料的透水性強弱由水力傳導係數反映之； $K$  值越大，地質材料的滲透性越佳，流體越容易通過；反之，則不容易通過。一般情況下， $K$  值與地質材料的粒徑成正比，因此天然含水層的  $K$  值因地質材料空間分布呈一定的異質性。把  $K$  假設為定常，則純屬均質性 (homogeneity) 的理想狀況，實際不可能發生。 $K(x,y,z)$  影響地下水流場、溶解相傳輸及 NAPL 遷移路徑與殘留相分布 (Bedient et al., 1999)。基本上，整治成效不彰並非整治技術的物化反應失靈，而是缺乏詳細的場址水文地質特徵資訊。在場址異質性認識不足的情況下，無法確實瞭解地下水流場(流速與流向)變化，無從瞭解污染物的流布和污染物的聚集情況，更遑論整治試劑(如化學藥劑、奈米零價鐵、熱能...)是否能接觸到污染物質而加以摧毀。因此有效的污染整治方案必須進行水文地質調查，以瞭解含水層的  $K(x,y,z)$  分布，對高、低  $K$  區採取不同的整治技術或措施，可增加污染整治成效與降低整治成本。

多深度微水試驗(multilevel slug test, MLST)，如圖 1 所示，是一種單井雙封塞技術，可以有效決定測試井周圍含水層不同深度的水力傳導係數， $K(z)$ 。於場址中不同位置的監測井執行 MLST 則可獲得場址的  $K(x,y,z)$ 。MLST 特別適合污染場址因為此項技術(1)不需抽水因而沒有污染水處理問題；(2)產生的地下水壓力變化相當小不致影響場址地下水流場，也不會干擾污染物濃度分布；(3)省時易於執行。我們近年的實際使用經驗顯示測試段(雙封塞之間的透水段)的長短對所得的  $K(z)$  有相當程度的影響。基本上，測試段越長所得  $K(z)$  解析度越差。而且當測試段長度超過一定限度時，所得水力傳導係數的垂直平均效應會過大，喪失  $K(z)$  的代表性，無法可靠反應垂直異質性。減少測試段長度雖然可增加  $K(z)$  解析度，但加重 MLST 的工作量，增加場址調查成本。

## 研究目的與方法

本計畫的目的是評估測試段長度對  $K(z)$  影響，和決定能兼顧  $K(z)$  解析度和 MLST 工作量平衡的測試段長度。台灣大多數的污染場址位於工商發達的西部平原區。西部平原區為近一萬年至現今的第四紀海相沖積地層，此沖積層中的含水層沉積環境、顆粒組成結構及水文地質條件並不隨地區而有明顯變化；故本計畫相關試驗雖然在高雄輔英科技大學試驗井場(隸屬台灣西部現代沖積層)進行，所獲得的成果與資訊適用於西部平原區的其他場址。本計畫選用井場的 Tw1、Tw2 及 Tw6 三口井進行相關微水試驗。

封塞為特殊材質可充氣氣囊，封塞長度依製造商規格而定，一般約 0.75 至 1m。本計畫採用的封塞長度為 0.75m。因雙封塞系統的結構限制，測試段最短的長度為 0.25m。最長的測試段長度( $l_s$ )則以不超過 1m 為宜，因  $l_s$  超過 1m，雙封塞系統(含兩支封塞和一支測試段)的總長度超過 2.5m，實地施作 MLST 非常容易折斷。再者  $l_s$  超過 1m 時所推估  $K$  值的垂直平均效應會降低  $K(z)$  的解析度。所以測試段長度  $l_s$  以 0.25m 至 1m 為宜。本計畫在 Tw1、Tw2 及 Tw6 三口井使用不同測試段長度( $l_s=0.25$ 、0.5、0.75、及 1.0m)進行 158 次連續深度 MLSTs 和三次的全篩段微水試驗(full screen slug test, FST)。FST 即傳統微水試驗，無須用雙封塞系統，所得的  $K$  值代表整個井篩段長度的垂直平均水力

傳導係數， $\bar{K}$ 。

MLST 操作方法是自井口將雙封塞系統下放至預定調查深度。封塞充氣後氣囊直徑擴大，可將對應的井篩段封閉不透水。此時地下水僅能從測試段自由進出連接管。利用氣壓啟動器將空氣注入連接管中，造成井內水位面下降一個穩定幅度，稱初始水位位移( $w_0$ )。釋放注入井中的氣體，此  $w_0$  壓力差導致地下水流進測試段，逐時記錄井水位面壓力變化， $w(t)$ 。待  $w(t)$  恢復至原有水位即完成一次 MLST 試驗。本計畫所執行 MLST 皆將壓力計置於井水位面下 0.5 m，且控制  $w_0$  低於 0.5 m，是為了避免動態水壓所造成的非線性變化造成資料分析困難性。(Butler et al., 2003; Chen, 2006,2008; Chen, 2011)

MLST 資料分析方法依據  $w(t)$  分振盪與非振盪兩種不同的反應特徵。如圖 2-A 所示，振盪反應的井水位呈現相對於初始水位的上下振盪，通常發生於  $K$  值約大於  $6 \times 10^{-4}$  m/s 以上的高滲透性地層(如中、粗砂、礫石層)。本計畫之 MLST 振盪反應分析採用 Chen(2006)半解析方式來推估  $K$  值，解決繁複的曲線套疊步驟；分析步驟與方法可參考 Chen, 2006; Chen et al., 2011。非振盪反應通常發生於  $K$  值約小於  $6 \times 10^{-4}$  m/s 以下的低滲透性地層，其  $w(t)$  在半對數圖上多呈一直線(圖 2-B)。本場址的 MLST 非振盪反應幾乎都具此特徵，可用 Hvorslve (1951)方法分析；可參考 Chen, 2006; Chen et al., 2011; Butler, 1998。

在執行 FST 時，發現場址的地下水位面低於 Tw1、Tw2、及 Tw6 三口井的井篩頂端，造成所謂部分浸水(partially submerged)的情形。當部分浸水情況發生時，地下水實際流入井中的井篩長(有效井篩長)會隨水位回升而增加，其分析方法以 Dagan (1978)的方法最適合，分析步驟與方法可參考 Dagan, 1978; Butler, 1998。

## 結果討論

158 組 MLST 所得的  $K(z)$  示於圖 3；藍色三角形、紅色圓形、綠色菱形、及黑色方形分別代  $l_s=0.25\text{m}$ 、 $l_s=0.5\text{m}$ 、 $l_s=0.75\text{m}$ 、及  $l_s=1\text{m}$  的  $K$  值。所得的  $K(z)$  分布除了用來決定  $l_s$  對  $K$  值推估的影響外，亦可用於推估測試井周圍的水文地質概況；提供或補強地質鑽探和岩芯取樣不足(漏失)之處。整體而言，MLST 調查結果顯示本場址在地表下約 2 至 5 m 的 54 個不同段測試段的 MLST 均呈現非振盪反應，其  $K$  值範圍約  $3 \times 10^{-5}$  至  $6 \times 10^{-4}$  m/s，屬低滲透性的地層(粉砂夾細砂、細砂)。而 5 至 9 m 的 104 個的不同段測試段的 MLST，均呈現振盪反應，其  $K$  值約介於  $6 \times 10^{-4}$  至  $1.7 \times 10^{-3}$  m/s 之間，屬高滲透性地層(中砂、粗砂)。故可得知含水層是由不同地質材料與厚度的地層所構成，並不是均質、單一地質材料組成。本計畫三口井的 FST 所得  $\bar{K}$ ，皆以虛線示於圖 3；其中 Tw1 的  $\bar{K}$  為  $4.46 \times 10^{-4}$  m/s，Tw2 的  $\bar{K}$  為  $4.52 \times 10^{-4}$  m/s，Tw6 的  $\bar{K}=6.51 \times 10^{-4}$  m/s，皆介於各自 MLST 所得  $K(z)$  範圍之間，無法透露  $K(z)$  變化，且不能界定高、低  $K$  值位置及範圍，對相關的污染整治設計幫助不大。

至於  $l_s$  對  $K(z)$  的影響；Tw1 共有 55 組資料分析所得的  $K(z)$  示於圖 3-A，我們首先依據  $K(z)$  的變化程度將地表下 2.05m 至 3.55m 分為甲區，地表下 3.55m 至 5.05m 為乙區，及地表下 5.05m 至 8.05m 為丙區來討論  $l_s$  的影響。而地表下 8.05 至 8.8 m 的調查範圍沒有  $l_s=1$  m 所得  $K$  值，故不列入這三區討論。甲、乙、丙三區中，丙區的垂直異質性最小；在 3 m 調查範圍內  $K(z)$  變化僅由  $7.63 \times 10^{-4}$  至  $1.09 \times 10^{-3}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 1.4 倍。甲區的垂直異質性變化較丙區大；在 1.5m 的調查範圍內  $K(z)$  變化範圍  $3.06 \times 10^{-5}$  至  $1.06 \times 10^{-4}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 3.3 倍。乙區的垂直異質性變化最大；在 1.5m 調查範圍中  $K(z)$  變化由  $3.5 \times 10^{-5}$  至  $1.04 \times 10^{-3}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 29.7 倍。

在同一區內有  $n$  個使用相同  $l_s$  的水力傳導係數推估值  $K_i$ ， $i=1, 2, \dots, n$ 。我們使用  $\bar{K}_A$ 、

$\bar{K}_B$ 、 $\bar{K}_C$ 、及  $\bar{K}_D$  分別代表四個不同的測試段長度( $l_s = 0.25\text{m}$ 、 $l_s = 0.5\text{ m}$ 、 $l_s = 0.75\text{ m}$ 、及  $l_s = 1.0\text{ m}$ )的垂直平均水力傳導係數。垂直平均水力傳導係數(Cho et al., 2000；Schwartz and Zhang, 2003)定義為

$$\bar{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{K_i l_s}{l_s} \quad (1)$$

舉例來說，圖 3-A 中甲區從 2.05 至 3.55 m，涵蓋 1.5m 的調查深度範圍，共有 3 個  $l_s = 0.5\text{m}$  的 K 值( $7.52 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ 、 $7.55 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ 、及  $3.43 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ )。其對應的垂直平均 K 值是  $\bar{K}_B = (0.5 \times 7.52 \times 10^{-5} + 0.5 \times 7.55 \times 10^{-5} + 0.5 \times 3.43 \times 10^{-5}) / (0.5 + 0.5 + 0.5) = 6.15 \times 10^{-5}\text{m/s}$ 。

由於  $l_s = 0.25\text{ m}$  的  $K(z)$  解析度最佳，我們以  $\bar{K}_A$  為標準來評估其它三個  $l_s$  所得 K 值的準確度，進而瞭解  $l_s$  對 K 值推估的影響。定義三個  $l_s$  的垂直平均 K 值與  $\bar{K}_A$  的相對差異比， $R_{AB}$ 、 $R_{AC}$ 、 $R_{AD}$ ，為

$$R_{AB} = \left| \frac{\bar{K}_A - \bar{K}_B}{\bar{K}_A} \right| \quad (2)$$

$$R_{AC} = \left| \frac{\bar{K}_A - \bar{K}_C}{\bar{K}_A} \right| \quad (3)$$

$$R_{AD} = \left| \frac{\bar{K}_A - \bar{K}_D}{\bar{K}_A} \right| \quad (4)$$

當相對差異比越大時，所對應測試段長度的垂直平均 K 值與  $l_s = 0.25\text{m}$  的垂直平均 K 值相差越大。在此情況下，這些測試段長度的  $K(z)$  分布和  $l_s = 0.25\text{m}$  的  $K(z)$  分布會有明顯的差異。

所有的試驗都有一定程度的試驗量測誤差和資料分析誤差，微水試驗(MLST 或 FST)亦不例外。微水試驗的試驗量測誤差主要來自壓力計(pressure transducer)。壓力計的準確度和所量測的壓力變化範圍有關。我們控制每次微水試驗(MLST 或 FST)的初始水位變化  $w_0$  小於 0.5m，所引起的井水位壓力變化範圍相當小，所以試驗量測誤差是可以忽略的。微水試驗(MLST 或 FST)的資料分析誤差多源於忽略井邊濾料層、可能之薄壁效應(skin effect)、含水層垂直異向比(vertical anisotropy)、及使用形狀因子來反應井邊流場變化的影響。這些影響造成 K 值推估的誤差依問題情況而定，不易有一定的標準。對一個 MLST 在有垂直異向性的含水層問題，Hyder et al. (1994)視 25 % 誤差為可接受的誤差範圍。我們對  $R_{AB}$ 、 $R_{AC}$ 、和  $R_{AD}$  三個差異比所定的可接受誤差範圍為  $\pm 15\%$ 。舉例而言，若  $R_{AD} > 15\%$ ，則視使用 1m 測試段所得 K 值準確度不夠。

如表 1 所示，丙區的四個垂直平均 K 值為： $\bar{K}_A = 9.24 \times 10^{-4}\text{m/s}$ 、 $\bar{K}_B = 9.17 \times 10^{-4}\text{m/s}$ 、 $\bar{K}_C = 8.96 \times 10^{-4}\text{m/s}$ 、及  $\bar{K}_D = 8.69 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ ，得到  $R_{AB} = 1\%$ 、 $R_{AC} = 3\%$ 、及  $R_{AD} = 3\%$ 。各個相對差異比均相當小，顯示在此異質性相當小的情況下可選用最長的  $l_s = 1\text{ m}$  進行 MLST 以降低工作量和減少調查成本。

甲區的四個垂直平均 K 值為： $\bar{K}_A = 5.85 \times 10^{-5}\text{m/s}$ 、 $\bar{K}_B = 6.15 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ 、 $\bar{K}_C = 5.29 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ 、及  $\bar{K}_D = 6.57 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ ，得到  $R_{AB} = 5\%$ 、 $R_{AC} = 10\%$ 、及  $R_{AD} = 12\%$ 。在 1.5m 的調查範圍， $R_{AB}$ 、 $R_{AC}$ 、及  $R_{AD}$  皆小於 15% 可接受誤差範圍，故可選用最長  $l_s = 1\text{ m}$  進行 MLST。

乙區的四個垂直平均 K 值為： $\bar{K}_A = 5.41 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ 、 $\bar{K}_B = 5.21 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ 、 $\bar{K}_C = 6.75 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ 、及  $\bar{K}_D = 7.04 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ ，得到  $R_{AB} = 4\%$ 、 $R_{AC} = 25\%$ 、及  $R_{AD} = 30\%$ 。因  $R_{AC}$  和  $R_{AD}$  皆超過 15% 可接受誤差範圍，顯示用  $l_s = 0.75$  與 1 m 所得 K 值準確性不夠，故建議選用 0.5 m 的測試段來進行 MLST。

另外，我們在 Tw2 共執行 53 次連續深度 MLSTs，53 組資料分析所得  $K(z)$  示於圖 3-B。依據  $K(z)$  的變化程度將地表下 2.35m 至 3.85m 視為甲區，地表下 4.35m 至 5.85m 為乙區，地表下 5.85m 至 8.35m 為丙區來討論  $l_s$  的影響。地表下 3.85 至 4.35 m 介於甲、乙兩區之間，而地表下 8.35 至 8.85 m 在丙區之下。這兩個範圍內沒有  $l_s=0.75$ 、1 m 的  $K$  值，故不列入這三區的討論。三區中，丙區的垂直異質性最小，在 2.5 m 調查範圍內  $K(z)$  變化由  $7 \times 10^{-4}$  至  $1.66 \times 10^{-3}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 2.4 倍。甲區的  $K(z)$  變化較丙區大；在 1.5m 的調查範圍內  $K(z)$  變化由  $1.13 \times 10^{-4}$  至  $4.95 \times 10^{-4}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 4.4 倍。乙區的  $K(z)$  變化最大；在 1.5 m 調查範圍中  $K(z)$  變化由  $1.64 \times 10^{-4}$  至  $9.25 \times 10^{-4}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 5.6 倍。

如表 1 所示，丙區的四個垂直平均  $K$  值為： $\bar{K}_A=1.2 \times 10^{-3}$  m/s、 $\bar{K}_B=1.21 \times 10^{-3}$  m/s、 $\bar{K}_C=1.17 \times 10^{-3}$  m/s、及  $\bar{K}_D=1.23 \times 10^{-3}$  m/s，得到  $R_{AB}=1\%$ 、 $R_{AC}=3\%$ 、及  $R_{AD}=3\%$ 。各個相對差異比均相當小，顯示在異質性相當小的情況下可選用最長的  $l_s=1$  m 進行 MLST 以降低工作量和減少調查成本。

甲區的四個垂直平均  $K$  值為： $\bar{K}_A=2.69 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_B=3 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_C=2.35 \times 10^{-4}$  m/s、及  $\bar{K}_D=1.99 \times 10^{-4}$  m/s，得到  $R_{AB}=11\%$ 、 $R_{AC}=13\%$ 、及  $R_{AD}=26\%$ 。因  $R_{AD}$  已超過 15% 可接受的誤差範圍，顯示使用 1m 所得  $K(z)$  變化的準確度不夠。 $R_{AC}$  及  $R_{AB}$  均小 15% 可接受的誤差範圍，顯示  $l_s=0.25$ 、0.5、0.75m 所得的  $K$  值均相當一致，故可用三者中最長的測試段  $l_s=0.75$  m 執行 MLST。又這些定量分析的結果與圖 3-B 所示  $K(z)$  的變化相吻合。

乙區的四個垂直平均  $K$  值為： $\bar{K}_A=5.08 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_B=5.43 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_C=6.08 \times 10^{-4}$  m/s、及  $\bar{K}_D=3.93 \times 10^{-4}$  m/s，得到  $R_{AB}=6\%$ 、 $R_{AC}=20\%$ 、及  $R_{AD}=23\%$ 。其中僅  $R_{AB}$  小於 15% 可接受的誤差範圍，顯示  $l_s=0.5$ m 及 0.25m 所得的  $K$  值相當一致，故可用 0.5 m 的測試段即可獲得充分的  $K(z)$  解析度。

再者，我們在 Tw6 共執行 50 次連續深度 MLSTs，50 組資料分析所得  $K(z)$  示於圖 3-C。依據  $K(z)$  的變化程度將地表下 2.35m 至 5.35m 視為甲區，地表下 5.35m 至 8.35m 為乙區來討論  $l_s$  的影響。兩區中乙區的垂直異質性最小；在 3m 調查範圍內  $K(z)$  變化僅由  $6.33 \times 10^{-4}$  至  $1.03 \times 10^{-3}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 1.6 倍。乙區的四個垂直平均  $K$  值為： $\bar{K}_A=8.78 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_B=8.52 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_C=8.51 \times 10^{-4}$  m/s、及  $\bar{K}_D=8.41 \times 10^{-4}$  m/s，得到  $R_{AB}=3\%$ 、 $R_{AC}=3\%$ 、及  $R_{AD}=4\%$ 。各個相對差異比均相當小，顯示此在異質性相當小的情況下可選用最長的  $l_s=1$  m 進行 MLST 以降低工作量和減少調查成本。

甲區的  $K(z)$  變化較乙區大；在 3m 的調查範圍內  $K(z)$  變化範圍  $4.04 \times 10^{-4}$  至  $7.48 \times 10^{-4}$  m/s，最大與最小  $K$  值相差 1.9 倍。甲區的四個垂直平均  $K$  值為： $\bar{K}_A=5.75 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_B=5.78 \times 10^{-4}$  m/s、 $\bar{K}_C=5.87 \times 10^{-4}$  m/s、及  $\bar{K}_D=5.24 \times 10^{-4}$  m/s，得到  $R_{AB}=2\%$ 、 $R_{AC}=2\%$ 、及  $R_{AD}=8\%$ 。各個相對差異比均相當小， $R_{AB}$ 、 $R_{AC}$ 、及  $R_{AD}$  均小於 15%，故可選用最長的測試段長度 1m 進行 MLST 即可獲得充分的解析度。基本上，Tw6 井周圍的垂直異質性變化相當小；甲區的最大與最小  $K$  值相差 1.9 倍，乙區的最大與最小  $K$  值相差 1.6 倍。在這種相當均質的情況下，不同  $l_s$  對  $K$  值的垂直平均效應相仿，故不需使用較短的  $l_s$  來增加  $K(z)$  的解析度。

綜合討論上述結果，如表 1 所示。結果顯示在 1.5m 的深度範圍內最大和最小  $K$  值在 5.6 至 29.7 倍的情況， $l_s=0.5$  m 與  $l_s=0.25$  m 所得的  $K(z)$  分布相當一致，又用  $l_s=0.5$  m 來執行 MLST 以減少一半的工作量。在 1.5m 的深度範圍內最大和最小  $K$  值在 5.6 倍以

下的情況， $l_s=0.25$ 、 $0.5$  和  $0.75$  m 所得的  $K(z)$  解析度大約相同，建議可選擇最長  $l_s=0.75$  m 來執行 MLST。此外，當最大和最小  $K$  值在 3.3 倍的情況下，無論調查範圍是 1.5、2.5、或 3m， $l_s=1$  m 即可獲得相當準確的  $K(z)$  分布，大幅減少 MLST 工作量和調查成本。然而進行水文地質調查前，通常事先並不清楚含水層異質性的變化強弱，若貿然使用較長的測試段長度(如 0.75m 甚至 1m)容易喪失  $K(z)$  的解析度，進而影響三維  $K(x,y,z)$  的代表性，會錯估高、低  $K$  層的位置和分布，不利於污染整治的設計和技術選用，也會增加整治的困難性。故在 MLST 現地實驗操作上，建議選用  $l_s=0.5$  m。

### 結論與建議

限於雙封塞系統的結構和 MLST 實際施作因素，測試段長度  $l_s$  以 0.25m 至 1m 為宜。本計畫在三口井使用不同測試段長度( $l_s=0.25$  m、 $0.5$  m、 $0.75$  m、及  $1.0$  m)進行 158 次連續深度 MLSTs。結果顯示當垂直異質性相當弱的情況下，四個測試段長度所得的  $K(z)$  分布和解析度相當一致，選用  $l_s=1$  m 即可以減少工作量和成本。在不同程度的異質情況下， $l_s=1$  m 所得  $K(z)$  的解析度最差， $l_s=0.25$  m 和  $0.5$  m 所得  $K(z)$  的解析度大約相同，使用  $l_s=0.5$  m 足以反映垂直異質性變化，又可減少一半的 MLST 工作量。由於場址異質性屬事先未知，因此建議測試段長度為 0.5m (左右)，以減少 MLST 工作量及調查成本並且兼顧水文地質的變異性。

MLST 可用以有效推估每口井周邊的  $K$  值垂直分布情況。多口井的  $K$  值垂直分布則可瞭解場址三維異質性， $K(x,y,z)$ ，對於地下水污染整治提供不可或缺的資訊。FST 的  $\bar{K}$  值代表整個井篩段周圍地質材料的垂直平均  $K$  值，無法反映垂直異質性。 $\bar{K}$  的水文地質代表性並不明確。對場址調查或污染整治設計而言， $\bar{K}$  較缺乏實用性，故不建議使用全層微水試驗進行場址調查。

### 圖 表

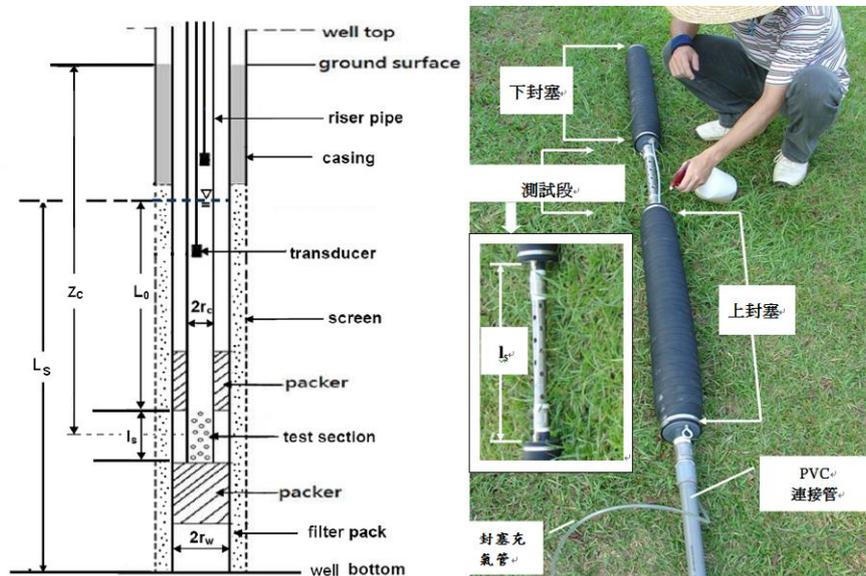


圖 1 多深度微水試驗(MLST)儀器設備示意圖

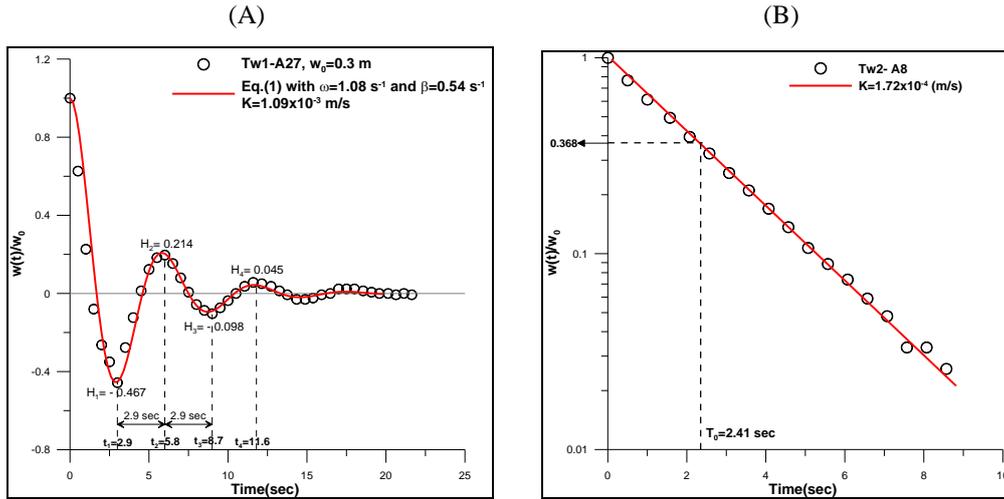


圖 2 微水試驗資料  $w(t)$  反應特徵：(A)振盪反應(B)非振盪反應。

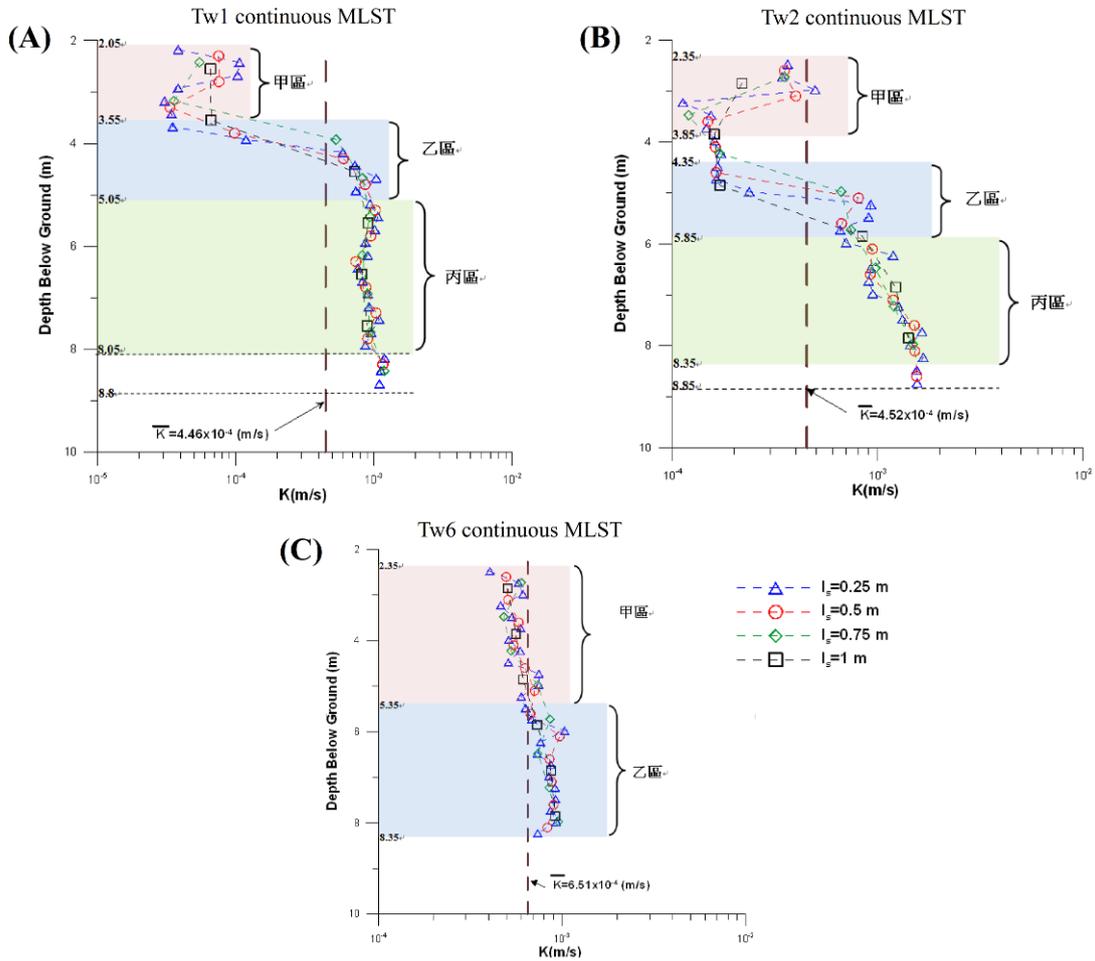


圖 3 Tw1、Tw2、及 Tw6 三口井中四個不同長度測試段的 MLST 所獲得  $K(z)$  分布和 FST 所獲得的  $\bar{K}$  值：(A)Tw1 的  $K(z)$  變化範圍大約在  $3.06 \times 10^{-5}$  至  $1.19 \times 10^{-3}$  m/s。  $\bar{K} = 4.46 \times 10^{-4}$  m/s；(B)Tw2 的  $K(z)$  變化範圍大約在  $1.13 \times 10^{-4}$  至  $1.66 \times 10^{-3}$  m/s。  $\bar{K} = 4.52 \times 10^{-4}$  m/s；(C) Tw2 的  $K(z)$  變化範圍大約在  $4.04 \times 10^{-4}$  至  $1.03 \times 10^{-3}$  m/s。  $\bar{K} = 6.51 \times 10^{-4}$  m/s。

表 1 Tw1、Tw2、及 Tw6 三口井中各區的 4 個不同長度測試段的垂直平均 K 值與相對應的差異比；紅色代表超過 15% 可接受誤差範圍。

井號 <sup>o</sup>	區號 <sup>o</sup>	距地表下 (m) <sup>o</sup>	固定調查 範圍(m) <sup>o</sup>	最大最小 K 值相差 倍數 <sup>o</sup>	$\bar{K}_A$ <sup>o</sup>	$\bar{K}_B$ <sup>o</sup>	$\bar{K}_C$ <sup>o</sup>	$\bar{K}_D$ <sup>o</sup>	$R_{AB}$ <sup>o</sup>	$R_{AC}$ <sup>o</sup>	$R_{AD}$ <sup>o</sup>
Tw1 <sup>o</sup>	甲 <sup>o</sup>	2.05~3.55 <sup>o</sup>	1.5 <sup>o</sup>	3.3 <sup>o</sup>	$5.85 \times 10^{-5}$ <sup>o</sup>	$6.15 \times 10^{-5}$ <sup>o</sup>	$5.29 \times 10^{-5}$ <sup>o</sup>	$6.57 \times 10^{-5}$ <sup>o</sup>	5 <sup>o</sup>	10 <sup>o</sup>	12 <sup>o</sup>
	乙 <sup>o</sup>	3.55~5.05 <sup>o</sup>	1.5 <sup>o</sup>	29.7 <sup>o</sup>	$5.41 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$5.21 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$6.75 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$7.04 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	4 <sup>o</sup>	25 <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>
	丙 <sup>o</sup>	5.05~8.05 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	1.4 <sup>o</sup>	$9.24 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$9.17 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$8.96 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$8.69 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	1 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>
Tw2 <sup>o</sup>	甲 <sup>o</sup>	2.35~3.85 <sup>o</sup>	1.5 <sup>o</sup>	4.4 <sup>o</sup>	$2.69 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$3 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$2.35 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$1.99 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	11 <sup>o</sup>	13 <sup>o</sup>	26 <sup>o</sup>
	乙 <sup>o</sup>	4.35~5.85 <sup>o</sup>	1.5 <sup>o</sup>	5.6 <sup>o</sup>	$5.08 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$5.43 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$6.08 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$3.93 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	6 <sup>o</sup>	20 <sup>o</sup>	23 <sup>o</sup>
	丙 <sup>o</sup>	5.85~8.35 <sup>o</sup>	2.5 <sup>o</sup>	2.4 <sup>o</sup>	$1.2 \times 10^{-3}$ <sup>o</sup>	$1.21 \times 10^{-3}$ <sup>o</sup>	$1.17 \times 10^{-3}$ <sup>o</sup>	$1.23 \times 10^{-3}$ <sup>o</sup>	1 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>
Tw6 <sup>o</sup>	甲 <sup>o</sup>	2.35~5.35 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	1.9 <sup>o</sup>	$5.75 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$5.78 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$5.87 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$5.24 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	2 <sup>o</sup>	8 <sup>o</sup>
	乙 <sup>o</sup>	5.35~8.35 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	1.6 <sup>o</sup>	$8.78 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$8.52 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$8.51 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	$8.41 \times 10^{-4}$ <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	4 <sup>o</sup>

# 以現場型固體床式生物溶出技術處理受重金屬污染底泥之研究

陳勝一

國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

99 年 12 月 29 日起 100 年 12 月 28 日止

## 摘要

在河川或湖泊污染整治中，除污染源管制及興建下水道系統之外，底泥之浚渫亦是整治方案之一。底泥因已承受相當程度之污染物，浚渫後之污染底泥需經適當之處理及處置，方可達到不造成二次公害之目標。目前國內針對受污染水體底泥處理技術之研究極少，未來極需要此方面之技術，以處理浚渫後之大量底泥。本研究之主要目標為利用硫生物循環中之硫氧化作用，發展出一套應用於現場處理重金屬污染底泥之環境生物技術，以達污染預防與資源循環再利用之目的。經由研究發現，在營養鹽配方之影響方面，採用氯鹽為主之營養鹽時，硫氧化菌具有較高之活性，系統中 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率因而加快，使得底泥中重金屬溶出具有較高之速率及效率。而在淋洗流量之影響方面，採用高淋洗流量之操作時，硫氧化菌之生物活性亦可有效提昇，造成底泥中重金屬之溶出速率與效率明顯升高。生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性。在固體床式生物溶出程序中，在經過 40 天之操作後，在重金屬之最大溶出效率中以鋅及鎳之溶出效率較高，分別可達 50% 及 60% 左右，銅之去除率偏低，只有 22%，鉛則無明顯溶出效果。

In the restoration strategies of river and lake, besides controlling pollution sources and building sewer system, the contaminated sediment may need dredging from the rivers or lakes. Most of sediment dredged from contaminated rivers or lakes often contain substantial amount of heavy metals and thus can not be disposed of on the land and in the water body without any treatment. To date, there are relative few researches for detoxification and decontamination processes of heavy metals in aquatic sediments in Taiwan. In future, it is important to develop the techniques for treatment of the large quantity of dredged sediments in the remediation of contaminated rivers or lakes. Sulfur cycle conversions do not only involve the elemental sulfur, but also directly influence organic matter, nitrogen and heavy metal conversions and fluxes within natural or man-made ecosystems. Therefore, one can also use the sulfur cycle as the driving force behind some specific related environmental biotechnological applications. Sulfur-oxidizing bacteria utilize reduced sulfur as an energy source for chemolithotrophic growth, producing soluble metal sulfates and sulfuric acid. A bioleaching process uses these biological oxidation processes of sulfur-oxidizing bacteria to extract and concentrate metals from polluted soils, sediments or solid waste. The purpose of this study was to develop a microbial process of sulfur cycle for the bioremediation of metal-contaminated sediments. In this project, a bioleaching process for on-site remediation of metal-contaminated sediments was studied. The results showed that the rates of pH reduction, ORP increase, sulfate production and metal solubilization obtained in the solid-bed bioleaching experiment with chloride salts (medium C) were higher than those with sulfate salts (medium S). It was found that the medium C was more suitable for sulfur-oxidizing bacteria in the solid-bed bioleaching process. On the other hand, the rate and efficiency of metal solubilization were enhanced by increasing the flowrate of process water sprinkling into the solid-bed bioreactor. After 40 days of reaction time, the highest efficiencies of heavy metals leached from sediments in this solid-bed bioleaching process were 22%, 50%, 8% and 60% for Cu, Zn, Pb and Ni, respectively. Meanwhile, the treated sediment was stable and the residual heavy metals were no longer harmful to the environment after the bioleaching process.

## 前言

臺灣近年來由於工業廢水與家庭污水之排放，及農業與地表逕流之排入，導致河川及湖泊中重金屬濃度增加。重金屬進入自然水體後，主要是以溶解態之自由離子或錯合物存在。大部分之重金屬離子經由化學沈澱、離子交換、或吸附等反應，最後沈積於底泥。重金屬進入水體中，大多以溶解態的自由離子或錯合態存在，而大部份之重金屬離子可經由化學沈澱、離子交換或吸附等反應，最後沈積於底泥。另外，水體中底泥可能因為環境狀況改變時，如 pH 值與氧化還原電位之變化或有機錯合劑之存在時，都可能導致底泥中重金屬再度釋出至水中，進而被水中之生物所吸收累積，並對人類健康與生態環境構成潛在之危害。由於重金屬於底泥中具有移動現象，因此底泥除扮演著水體中重金屬之儲存槽外，亦可能同時被認為是水中重金屬污染源之一。所以，未來在河川及湖泊環境管理方面將會面臨污染底泥數量大增及含有毒物質過高等二大問題，尤其是大河川下游與沿海地區，此等問題中外皆是。

在評估底泥之處理及處置技術，其成本將是一個重要的考慮因素之一。一般來說，底泥之性質介於污泥與土壤之間，受污染底泥通常只需前處理，或是甚至不需前處理，將可適用於有害性污泥及土壤之處理技術。傳統技術之污泥或土壤之重金屬處理技術主要以物理化學處理為主，然而物化處理技術雖具有包括反應時間短、效率佳、空間需求少等優點，但其處理成本高同時不具環境友善性等因素，仍為其應用上之最大限制。再加上，經固化處理後之固化物仍需掩埋處置，惟台灣土地面積有限，且固化物長期穩定性不佳，可能會對土壤與地下水造成嚴重環境污染之衝擊。有鑒於此，必須研究及建立符合經濟成本且適合於國內之受污染底泥重金屬處理技術。由於生物技術已被認為具有相當發展潛力並且可行之前瞻性技術，應用此類生物技術於環境保護中已成為國內外未來發展之趨勢。

## 研究方法

在環境工程之領域中，絕大多數之注意力皆放在有機物污染問題之產生、影響及防治。對於營養物質（氮、磷）之影響與去除亦是許多環境科學與工程領域之焦點。相較於含碳、氮及磷物質之環境問題，含硫物質所引起之環境問題則較少引起注意。然而，在大自然之生物性硫循環中，對於環境生物技術之開發，卻蘊藏著之無限生機。在硫之生物循環中，除硫化物種之型態有所轉變外，通常亦含會牽涉到重金屬、有機物或氮於自然或人為生態系統中之轉變與移動。因此，若能將硫細菌之生理代謝能力善加利用，應用硫生物循環於環境生物技術中，對於生物科技及環境保護將有極大之助益。本研究之主要目標為應用有關硫循環之環境生物技術，發展一套經濟且可行之現場型生物復育技術用以整治受重金屬污染之底泥，以達真正污染防治之目的。此對於處理日益嚴重之底泥重金屬污染問題及土地資源之永續發展而言，實為最具研究價值之方向。

首先以利用硫氧化作用之現場型固體床式生物溶出程序將底泥中重金屬溶出至液相中，經固液分離後，再以國內外底泥相關品質標準判斷處理後底泥是否符合規定。若是的話，處理後底泥即可進行資源化、再利用或最終處置。本計畫主要目標著重於改進重金屬生物溶出之反應槽型式，建立現場型之固體床式生物溶出技術，增進生物溶出程序於處理重金屬污染底泥之實用性，並探討主要操作參數對於固體床式生物溶出現場處理程序之影響，以決定重要操作參數，以做為未來相關研究工作及重金屬污染底泥整治時之參考依據。

## 研究結果

1. 馴養實驗之結果顯示，藉由反覆進行馴養作業，馴養溶液 pH 值下降速率明顯加快，顯示硫氧化菌之活性相當好且穩定。馴養後可以順利得到活性較佳之硫氧化菌植

- 種，以供含固體床式生物溶出程序之用，進行底泥中重金屬之溶出反應。
2. 在固體床式生物溶出程序之操作過程中，淋洗液之 pH 值即呈現明顯下降之趨勢，經由 40 天之反應時間後，在以硫酸鹽為營養鹽配方主要成份 (S 配方) 之實驗中，淋洗液 pH 值可從 7.3 下降至約為 3.5；ORP 值則可自 160 mV 升高至 310 mV；硫酸鹽濃度由 440 mg/L 增加到 2190 mg/L。在氯鹽 (C 配方) 方面，經由 40 天之操作後，淋洗液之 pH 自 8.6 降低到 3.2；ORP 值由 170 mV 增加至 340 mV；硫酸鹽濃度則從 150 mg/L 升高為 2300 mg/L (圖 1)。
  3. 在營養鹽配方之影響方面，採用氯鹽為主之營養鹽時，硫氧化菌具有較高之活性，系統中 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率因而加快，使得底泥中重金屬溶出具有較高之速率及效率 (圖 2、圖 3)。
  4. 在固體床式生物溶出程序若採用低淋洗流量 (30 L/day) 之操作時，經由 40 天之反應時間後，淋洗液之 pH 值只自 7.7 降低至 6.0；ORP 值則自 54 mV 增加為 290 mV；硫酸鹽濃度可從 540 mg/L 升高為 1110 mg/L。由此可知，固體床式生物溶出程序在低量淋洗之條件下，在固體床反應槽內之硫氧化菌生物活性太低，無法有效進行氧化反應以達到酸化狀態 (圖 5)。
  5. 在淋洗流量之影響方面，採用高淋洗流量 (225 L/day) 之操作時，硫氧化菌之生物活性將可有效提昇，反應系統中之 pH、ORP、硫酸鹽濃度變化速率則因此增快，造成底泥中重金屬之溶出速率與效率明顯升高 (圖 6、圖 7)。
  6. 經過生物溶出程序之處理後，底泥中除殘存態的銅及鉛有增加之情形外，各重金屬之可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態與有機物/硫化物結合態等皆能有效地溶出，由此可知，生物溶出程序除能有效地去除底泥中重金屬外，亦可減少殘留於底泥中重金屬之移動性及為害性 (圖 4、圖 8)。
  7. 固體床式生物溶出程序中，在經過 40 天之操作後，在重金屬之最大溶出效率中以鋅及鎳之溶出效率較高，分別可達 50% 及 60% 左右，銅之去除率偏低，只有 22%，鉛則無明顯溶出效果 (<10%)。

### **結論與建議事項**

1. 本計畫對於「硫氧化菌馴養方法」與「固體床式生物溶出程序反應系統」之設計與操作等相關重點工作，經實際執行後，已有初步可行之成果，可供未來相關研究計畫及實際底泥污染工作之參考依據，惟仍需要後續更詳細及深入之計畫的推動與進行，以進一步且更完整地瞭解固體床式生物溶出處術於受重金屬污染底泥整治時之實際成效。
2. 未來可以針對不同生物溶出程序反應系統之操作模式與操作條件之影響進行相關研究工作及探討，同時亦可以聚焦於如何有效地促進或提昇生物溶出程序之反應速率及處理效率，進而增進生物溶出程序應於重金屬污染底泥整治之實用性。

圖表

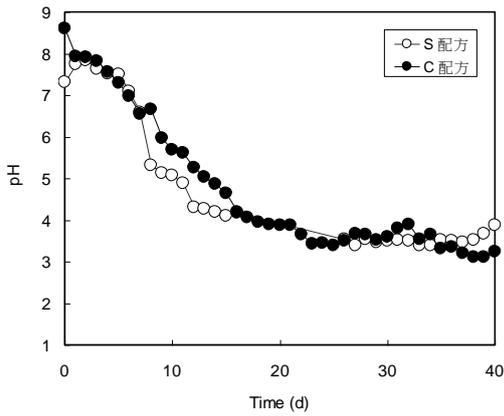


圖 1. 營養鹽配方對淋洗液 pH 值變化之影響

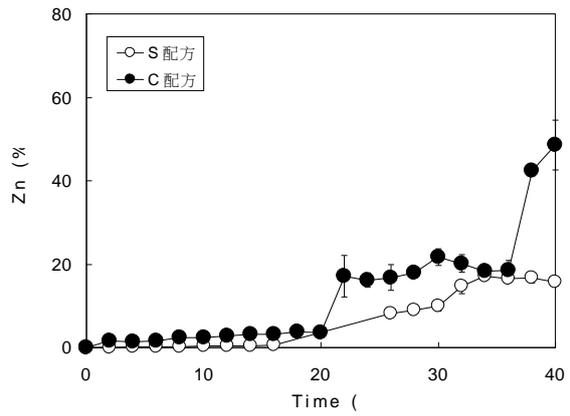


圖 2. 營養鹽配方對底泥中鋅溶出效率之影響

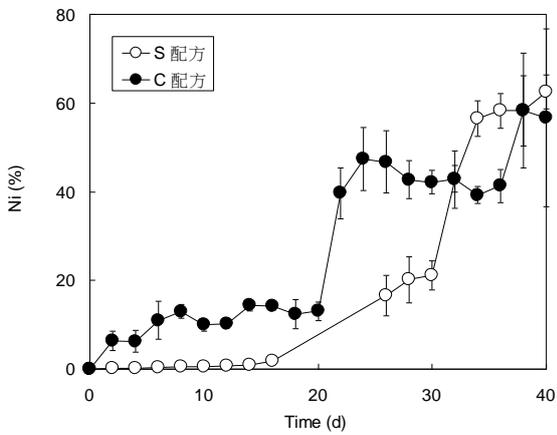


圖 3. 營養鹽配方對底泥中鎳溶出效率之影響

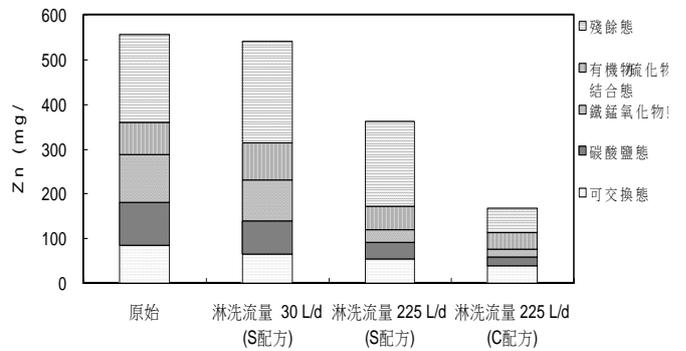


圖 4. 處理前後底泥中鋅鍵結型態之變化

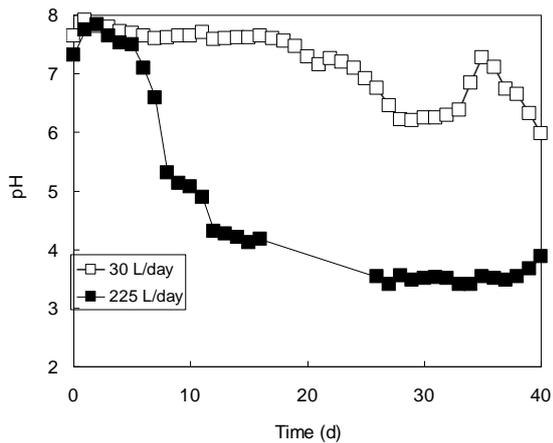


圖 5. 淋洗液流量對淋洗液 pH 值變化之影響

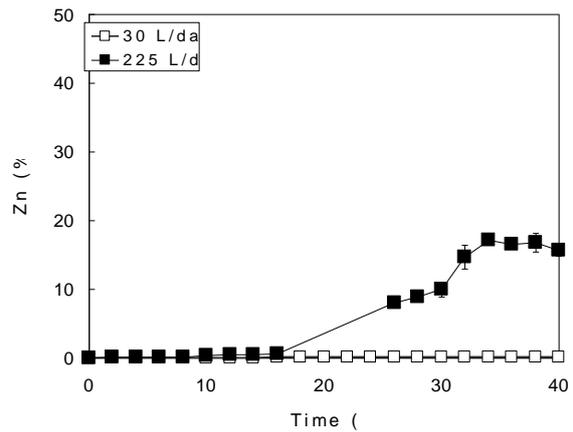


圖 6. 淋洗液流量對底泥中鋅溶出效率之影響

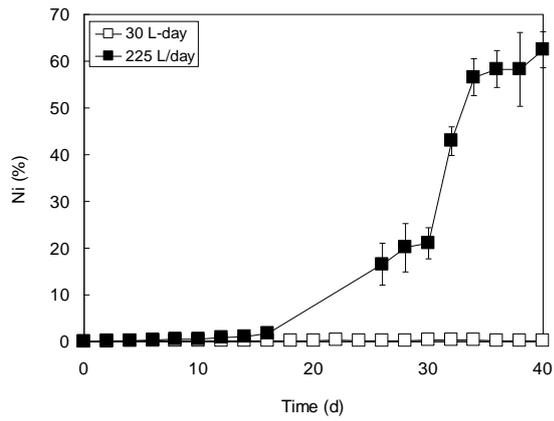


圖 7. 淋洗液流量對底泥中鎳溶出效率之影響

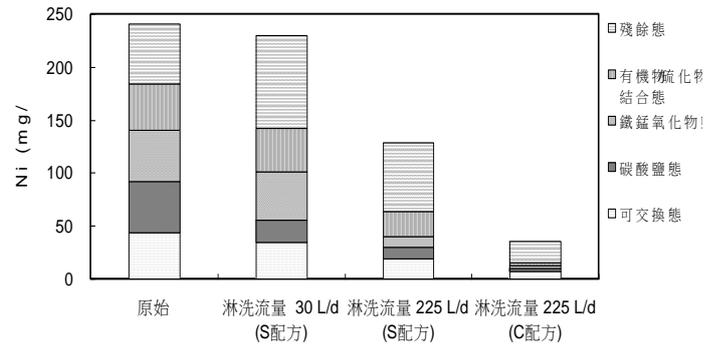


圖 8. 處理前後底泥中鎳鍵結型態之變化

# 港池沉積物重金屬溶出特性驗證、洗淨分級及資材化再利用探討

張益國

中臺科技大學環境與安全衛生工程系

許益源

中臺科技大學環境與安全衛生工程系

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

本研究應用多種溶出試驗，包括 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗 (pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港池沉積物重金屬溶出特性，並搭配歐盟 LeachXS 專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。隨後搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以重金屬於 pH 依存度之溶出行為為基礎，酸洗及螯合萃洗濃集沉積物中重金屬。並對經/未經水力分離處理、酸洗及螯合萃洗之港灣沉積物進行長期穩定特性驗證，驗證其粗細顆粒之重金屬溶出行為，評估水力漩流分離處理效能及促進粗顆粒（含重金屬量較少之顆粒）再利用。

## Abstract

Contaminated sediments in the harbors remain being a significant issue during dredging operations. Numerous methods have been suggested in recent years for remove, treating and beneficial uses of harbor sediments. In this research, the basic characteristics and the geochemistry of metals in the sediments were studied, and which were subjected to pH-dependent leaching test, percolation test and column test. The results of experimental leaching tests of harbor sediments are compared with computer calculations, the LeachXS expert system. This computer program allows to predict the metal concentrations and the pH of leaching solution at equilibrium, along with the minerals that precipitate and the organic characteristics react with the metal ions forming into stable organic metal compounds.

In addition, the separation processes, hydrocyclone treatment, is designed to separate fine-grained particles by high settling velocity of particles. Combining with acid washing and chelating agent extraction, the treatment approach might achieve particle isolation and contaminant removal. Thus, this research projects might provide a basic understanding, and the statistic correlation among the sediment characteristics, metal concentration and the possible controlling factors.

## 前言

重金屬在進入自然環境水體後，最終將藉由河川流動運行進入海洋，河川流速緩慢區段、港口區域則經常成為重金屬在環境移動中之最終目的地。因此在工業發達、人口密集地方，港灣、河口、沿岸地區經常可發現其沉積物中出現較高含量之重金屬。上述含重金屬之港灣浚泥，若經研究分析判定未超過有害認定標準而屬無害特性，可進行海洋棄置或陸上最終處置。惟目前經研究發現，部分河川底泥及港灣浚泥有時會超過「有害廢棄物認定標準」、「土壤污染管制標準」，於土地利用上可能面臨較嚴苛挑戰。因此，如何將重金屬從沉積物中移除，將是本研究主要課題。

本研究以港池沉積物資材化再利用為使命，為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，如何將重金屬從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是本研究重點項目。而欲達再利用目的，首先須對港池沉積物重金屬溶出進行特性驗證，以了解沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制，分析影響重金屬分布之控制因子。後續並搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬

含量較高之細顆粒港灣沉積物，再以酸洗脫附及萃洗濃集沉積物中重金屬。

## 研究方法

內容係以港池沉積物為研究對象，進行沉積物採樣、重金屬含量全量分析、有機物分析、顆粒組成分布、毒性特性溶出試驗；並應用 pH 對初始酸鹼添加之溶出影響等溶出行為試驗(pH-dependent test)、管柱試驗(Percolation test)驗證港灣沉積物重金屬溶出特性，並搭配專家系統分析沉積物中重金屬於 pH 依存度之溶出行為，研判重金屬溶出或穩定之可能機制。且後續搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器(Hydrocyclone)分離重金屬含量較高之細顆粒港灣沉積物，尋求適宜操作參數。此外，更精進改善水力漩流分離最適操作條件，隨後予以酸洗脫附或螯合萃洗沉積物中重金屬。此外，更將 (1) 經/未經水力分離、酸洗及螯合萃洗處理過之港灣沉積物、(2) 與土地改良劑及水泥拌合之塊材，再次用重金屬溶出特性驗證程序評估其環境相容性，期達環境友善成效，可回用浚填（沉積物）及施用於海岸工程（塊材），達資源永續利用之目標。

## 結果

沉積物基本特性：將沉積物進行篩分析（100、230、400 mesh 篩網），實驗結果可發現，73.9%顆粒粒徑小於 63 $\mu$ m(粉土)；另由微波消化金屬總量分析結果可知，Cu、Zn 為沉積物中含量較高之重金屬，雖未超過土壤污染重金屬管制標準，仍值得注意。進一步探討 Cu、Zn 等重金屬於不同粒徑之含量百分比分布(如圖 1~2)，顯示重金屬主要累積於細顆粒中。

水力漩流分離粗細顆粒物質：本研究調整水力漩流分離器負荷能力、分離(級)粒度、分離(級)效率，藉由水力漩流分離器形態選擇，控制進流速率，調整漩流器參數，分離出粗顆粒粒子，結果如圖 3 所示。

- (1) 低泥水比 (1:2) 時，空氣壓力 4 kg/cm<sup>2</sup>：由上方（細顆粒）出泥口所排出之細泥(<63 $\mu$ m)佔原沉積物之 57.7%；
- (2) 泥水比 (1:3) 時，空氣壓力 2、3 kg/cm<sup>2</sup>：由上方（細顆粒）出泥口所排出之細泥(<63 $\mu$ m)分別佔原沉積物之 52.8%及 52.9%；
- (3) 泥水比 (1:4) 時，空氣壓力 2、3 kg/cm<sup>2</sup>：由上方（細顆粒）出泥口所排出之細泥(<63 $\mu$ m)分別佔原沉積物之 38.0%及 50.7%；

結果顯示，水力漩流分離器具良好分離細顆粒沉積物之效果。

重金屬移除：依據對重金屬萃取較具成效之試劑挑選出 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、EDTA、Citric acid 等四種試劑做為試劑。各試劑對沉積物中 Cu、Zn 重金屬有移除效果，HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、EDTA、Citric acid 對於 Cu 之萃取率分別為 13.9%、30.7%、32.6%、17.2%；對於 Zn 之萃取率分別為 8.7%、12.6%、36.8%、10.9%，其中以 EDTA 效果最好，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 效果次之。沉積物經 EDTA 萃洗後，計算出 Cu 百年溶出率為 585,981 mg/m<sup>2</sup>，Zn 則 681,673 mg/m<sup>2</sup>，與原沉積物 Cu 百年溶出率 4,882 mg/m<sup>2</sup>、Zn 百年溶出率 3,275 mg/m<sup>2</sup> 相比高出許多。考量 EDTA 可有效萃洗 Cu、Zn，但可能亦增加了浚泥中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得容易溶出。

沉積物資材化處理評估：由實驗結果可看出，樣品 C(沉積物 67%，水泥 33%)抗壓強度最佳，7 天即可達 42.0 kg/cm<sup>2</sup> 單軸抗壓強度水準，Cu 百年溶出率為 550 mg/m<sup>2</sup>、Zn 百年溶出率為 1942 mg/m<sup>2</sup>，與荷蘭 BMD 法令 Cu 百年溶出率為 540 mg/m<sup>2</sup>、Zn 百年溶出率為 2100 mg/m<sup>2</sup> 相近。若使用土地改良劑，樣品 B(沉積物 88%，土改劑 12%)7 天抗壓強度僅 6.8 kg/cm<sup>2</sup> 水準，且有微量 Cu、Zn 重金屬離子溶出；樣品 A(沉積物 70%，土改劑 30%)7 天抗壓強度可達 26.1 kg/cm<sup>2</sup> 單軸抗壓強度水準，且其資材化塊材幾乎不溶出 Cu、Zn 重金屬，顯示該資材化塊材具重金屬長期穩定性。未來應可考慮將沉積物

與土地改良劑或水泥混拌製成資材化塊材，可進行海岸工程應用，攔阻海岸砂層流失，解決海岸工程業者問題，並創造港灣沉積物再利用之經濟性。

## 結 論

本研究完成沉積物採樣及基本特性分析，進行顆粒分離可行性評估、環境長期溶出等測試驗證。並依據試驗結果及文獻剖析討論，建議沉積物後續之處理處置規劃安排如下：

1. 重金屬含量分布與顆粒大小有關，小顆粒之重金屬含量較高。尤其 Cu、Zn 等重金屬於浚泥中含量較高，且大多分布於粒徑小於 63  $\mu\text{m}$  顆粒。
2. 為降低港池沉積物污染及減少海洋棄置數量，未來將污染物從沉積物中移除俾利沉積物再利用，將是研究重點項目。Cu、Zn 等重金屬於港池沉積物中含量較高，且大多分布於粒徑小於 63  $\mu\text{m}$  顆粒。建議可搭配水力分離技術開發，以水力漩流分離器 (Hydrocyclone) 分離重金屬含量較高之細顆粒沉積物，予以妥適處理處置。
3. 酸洗/萃洗沉積物重金屬，可有效改善沉積物品質，其中以 EDTA 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 效果較佳。惟其中，EDTA 雖可有效將沉積物中重金屬萃洗出來，但卻亦增加沉積物中 Cu、Zn 重金屬離子之移動性，因此殘存之重金屬變得更容易溶出。
4. 於沉積物資材化處理技術評估中，添加適當量之土地改良劑/水泥，可使沉積物/土地改良劑或水泥拌合物形成資材化塊材。另經桶槽擴散溶移試驗結果顯示，添加土地改良劑可有效限制浚泥中重金屬之移動能力，甚至達百年不易溶出之情況；添加水泥有較佳之抗壓強度，且其抑制重金屬擴散溶出亦有不錯之成效，可達荷蘭 BMD(營建材料法令)規範水準。試驗結果驗證此資材化塊材(添加土地改良劑或水泥)同時具備工程使用及環境友善特性，應可做為後續海岸工程工事利用，創造港灣沉積物再利用之經濟性。

## 建議事項

港池沉積物管制標準將以總量管制(如土壤污染管制標準)或以溶出特性管制(如有害廢棄物認定標準、荷蘭 BMD 及歐盟 CPD 法令)，將嚴重影響沉積物之後續處理處置程序。建議應建立沉積物品質規範(Sediment Quality Guidelines, SQGs)，界定沉積物品質及後續利用途徑。

圖片

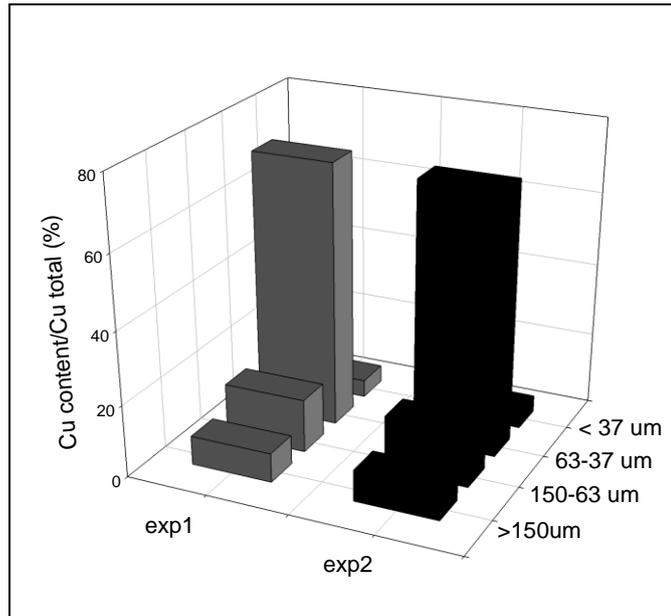


圖 1 沉積物中 Cu 於不同粒徑之分布百分比

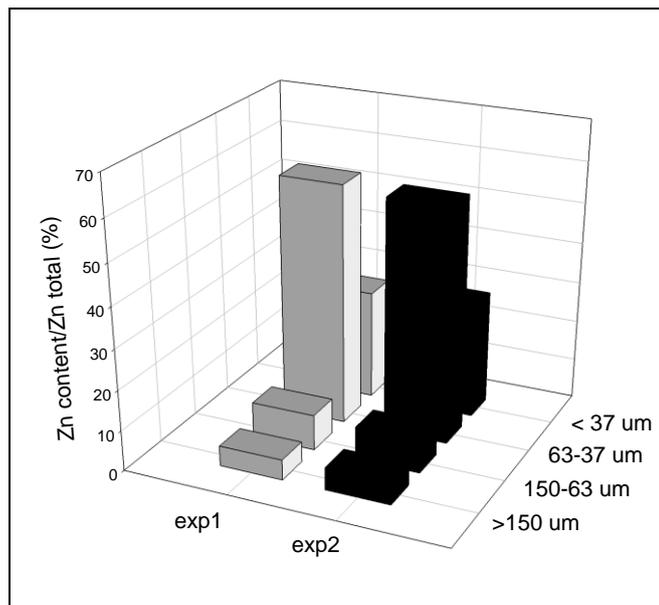


圖 2 沉積物中 Zn 於不同粒徑之分布百分比

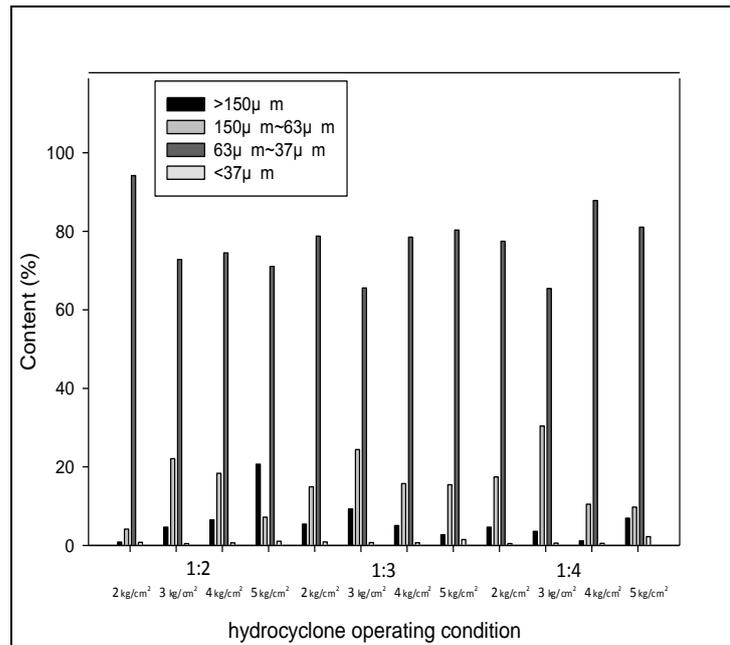


圖 3 不同空氣壓力、不同泥水比 (1:2、1:3、1:4) 條件下，水力漩流分離器於上方出口之出泥(乾基)於不同粒徑之分布百分比

# 二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

張書奇

國立中興大學環境工程學系

余光昌

嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

99年12月31日~100年12月30日

## 摘要

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈上游以畜牧廢水為最大宗，下游以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯等。多環芳香烴類已達有害程度，多氯聯苯明顯超過標準，重金屬污染以鉻與砷有顯著風險，應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、萘與Aroclor1242。整體而言，本計畫於現地模場試驗設施完成後執行五個月試驗之初步成果顯示積極式工程復育之效果(最佳者重金屬移除 22.6%，萘移除 100%，Aroclor1242 移除 91.4%) 普遍優於自然回復(重金屬移除 7.2%，萘移除 99%，Aroclor1242 移除 61.4%)，單獨添加奈米氧化鐵或奈米乳化液不如同時添加之效果，本計畫已確認中低加量之乳化液與氧化鐵之配合為一可行之低成本高效益底泥整治技術，本計畫衍生效益為提昇本土河川底泥整治水準，了解實場整治之技術問題與克服途徑，並能保護底泥生態品質及國人健康。

Sediments play a vital role in ecosystems. Once contaminated by persistent pollutants, the contaminants can gain access to human, plants, and other animals. This will increase human health risk and degradation of natural ecosystem. Taking the heavily-polluted Er-Ren River as an example, the sources at the upstream are farming and livestock raising, while at the downstream scrap metal burning, metal plating, acid wash, and waste oils. Historically, the vicinity of Er-Ren River is the notorious site for scrap metal open burning. The particulate matters in the smoke and the acid wash waste water may either deposit or settle down in the river sediments. Among these pollutants, the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), arsenic, and chromium are either above or near to the regulated standards. The sediments in this river is in a urgent demand for a cost-effective technology to reduce the pollutant concentrations. Here we proposed to compare the removal of different approach, natural recovery, magnetite nanoparticle adsorption, nanoemulsion addition for biostimulation, and integrated remediation. The results showed that engineering intervene is better than natural recovery. The best of engineering intervene approaches can remove PAHs up to near 100%, PCBs at around 91.4% and heavy metal up to 38.8% while the natural recovery can remove 99% of PAHs, 61.4% of PCBs, and 7.2% of heavy metals. The results suggest that addition of median to low quantity of soybean oil nanoemulsion and low quantity of magnetite nanoparticle could be a cost-effective method for sediment remediation in Er-Ren River. This study can also elevate the domestic technology level in sediment remediation, gain better understanding of the scale-up remediation, and protect the health of our ecosystems and our citizens.

## 前言

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生

物棲地與洄游魚類覓食等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。經歷年學者調查，主要之污染物包括重金屬、PAHs、PCBs 與戴奧辛 (Dioxins)。就 PAHs 而言，二仁溪下游底泥中之濃度約為 45 mg kg<sup>-1</sup> (乾重)，以二環之萘 (Naphthalene) 與四環之螢蒽 (Fluoranthene) 佔最高百分比 (凌慧紋, 2004)，其中萘之濃度為 8.79~18.86 mg kg<sup>-1</sup> (乾重) 為最高；我國與美國均未設定 PAHs 在底泥中之污染限值，我國現行之土壤污染管制標準雖有總石油碳氫化合物之限值 (1000 mg kg<sup>-1</sup>)，但未針對萘設立標準。依據 Tabak et al. (2003) 研究顯示，美國紐約州之 East River 底泥中 PAHs 濃度為 4-190 ppm，即對淡水及海水生物即顯出急毒性，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要。就多氯聯苯而言，其底泥表層 (0~15 公分) 底泥中之多氯聯苯之主要成分為 Aroclor 1240，深層則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 (16~35 公分)，其濃度為 0.48~4.32 mg kg<sup>-1</sup> (王一雄, 2000)，已經遠超過我國土壤污染管制標準 (0.09 mg kg<sup>-1</sup>) 約 5~50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育 (環保署, 2008)。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 0.369~66.9 pg-TEQ g<sup>-1</sup> (潘復華, 2002)，尚未達到美國最嚴格之密西根州之 90 ppt-TEQ 土壤戴奧辛污染管制標準 (Action level)，可暫不列入復育標的。

重金屬污染部份，以三爺宮溪沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。將環境保護署環境檢驗所 2005 年 (6 個採樣點) 及 2008 年 (十個採樣點) 二仁溪底泥中重金屬含量之檢測數據與我國現行土壤污染管制標準比較顯示：以鉻之含量比例最高，鎳、銅與砷次之。參考我國現行重金屬土壤污染管制標準，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高，有必要針對其在二仁溪底泥中去除方法進行研究。

因此，本計畫之目的在於開發低成本之河川污染底泥之現地整合式復育技術，將於二仁溪下游污染場址進行模場試驗。以底泥中之 PAHs (以佔最大百分比之萘為標的)、PCBs (以 Aroclor 1242 為比對之標的) 與重金屬 (以鉻與砷為主要標的)。此研究之特色在於以一全面整合方式進行生物復育，避免因完成某一種特定污染物之降解，卻造成其他污染物之累積或釋放而增加整體環境毒性風險。

## 研究方法

### 1. 復育材料製備

#### 1.1 奈米乳化液配製

所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、礦物油及界面活性劑配製而成。測試前，所有原液稀釋 20 倍再進行測試。界面活性劑為食品級之 Tween 20, Tween 80 與 Span 80。油相為植物油，水相為中興大學環工系自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法 (phase-inversion method) 在不同加熱與降溫條件下製備而得 (張書奇等, 2007)。奈米油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) 量測而得，水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

#### 1.2 奈米氧化鐵製備

製備奈米氧化鐵的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl<sub>3</sub> 以及 FeCl<sub>2</sub> 水溶液依 2:1 的比例加以混合，接著將混合好 FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub> 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 奈米粉體。本研究所製備之 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡 (TEM) 的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm。

### 1.3 現地模場試驗

模場試驗部分主要分為模場試驗設施設計施工、現場操作維護兩大項，分別說明如下。

#### 1.3.1 模場試驗設施設計施工

模場試驗設施因為經費限制與現地因素經過五次更改設計後確認以水族箱中添加現地已調勻之底泥並以三爺溪之河水持續流入方式進行試驗。每一水族箱中底泥量約為 22 公分深、20 公分寬與 40 公分長，每一水族箱知底泥上方均有約 23 公分高之現地河水覆蓋自一端緩慢流入，再自另一端流出。試驗之水族箱共 12 槽，實驗條件如表 1 所示。

#### 1.3.2 現場操作維護與復原

如前所述，現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、生物刺激、吸附移除及整合式復育。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；生物刺激與生物起始試驗，則是加入奈米乳化液，以刺激現地之微生物進行厭氧還原脫氯反應；吸附移除組則是加入奈米氧化鐵顆粒進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合式復育則同時加入奈米乳化液與奈米氧化鐵。於試驗前中後，進行底泥採樣，除於興大環工張書奇實驗室進行 PAHs（針對萘）、PCBs 與重金屬檢測外，也將檢送樣品至合格檢測機構進行萘、PCBs 與重金屬檢測，以驗證數據之可靠性。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料並詳實紀錄。

## 2. 採樣分析報告

### 2.1 底泥採樣頻率與方法

如前所述，除於試驗前中後進行底泥採樣之外，每 2 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣。因模場試驗之底泥有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行組裝之簡易管柱進行採樣，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。採樣管之管柱材質為透明玻璃管，管柱直徑約為 0.5 英寸，每次將於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。

### 2.2 底泥分析

因本研究將在樣品中直接檢驗 PCBs 與萘之濃度，萘屬於易揮發物質，無法於混樣之後再次充分混合再分析，必須直接採取底泥上方濕基樣品，避免擾動，直接以甲醇萃取後即進行分析。PCBs 部分則以加速溶劑萃取（accelerated solvent extraction）進行萃取，在萃取之前加入十氯聯苯作為回收率測定之內標準品。完成萃取後以濃縮裝置進行樣品濃縮至大約 1 ml，完成濃縮之後加入硫酸/高錳酸鉀去除雜質干擾，加入銅粉進行除硫之處理，再以矽膠進行部分淨化分離作業。經過上述兩步驟之樣品注入 GC-ECD 進行分析，GC-ECD 分析方法主要參考陳意銘等（2005）之方法。

### 2.3 重金屬分析

主要藉由火焰式原子吸收光譜儀(AA)或是感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 來量測底泥中之砷與鉻。將底泥樣品送入 AA 或 ICP-MS 前，須先進行前處理與消化程序將樣品內容物、雜質等離子化。前處理為底泥陰乾進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩，以確保消化程序之完整性；消化處理是將固定量乾燥樣品放入經泡酸清洗處理之鐵氟龍消化瓶，再加入 2.5ml 超純硝酸（70%）及 1.0ml 過氧化氫，接著將鐵氟龍消化瓶放入不鏽鋼罐中，將不鏽鋼罐螺旋蓋及不鏽鋼襯墊密閉栓緊，最後再將不鏽鋼罐放入密合的加熱器中，以 180°C 加熱 3 小時放冷至室溫。在消化

完成後，取出密閉的消化瓶並以去離子水稀釋清洗消化瓶，最後將消化液倒入 10ml 或其他體積定量量瓶中，以去離子水調整至刻度，再進行 AA 或 ICP-MS 進行砷與鉻之量測，分析方法依照環檢所標準方法進行。

## **結果**

本試驗自 2011 年 5 月間完成模場試驗設施後獲得以下結果，茲分節簡述之。

### **1. 現地模場試驗逐日量測數據結果**

每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 25°C-32°C 之間，pH 值在 7.0-8.1 之間，溶氧在 0.5-4.0 mg L<sup>-1</sup> 之間，氧化還原電位在 -400 與 100 mV 之間；底泥中之溫度在 25°C-32°C 之間，pH 值在 6.9-7.8 之間，溶氧在 0.5-1.5g L<sup>-1</sup> 之間，氧化還原電位在 -440 與 -180 mV 之間。由這些量測數據可知，不同槽體間之底泥上方或底泥中之各項環境變數之變化相當一致。若比較相同參數在底泥上方與底泥中數據，可發現溫度無明顯差異，底泥中之 pH 似乎較底泥上方稍低（顯示可能微生物代謝作用旺盛），底泥中溶氧已呈現厭氧而底泥上方則大多呈現好氧狀態，底泥中氧化還原電位顯示絕大部份時間已經是硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則處在較為初步厭氧或是好氧與厭氧代謝互相交替發生之情況。

### **2. 有機污染物降解結果**

採樣後於實驗室中均進行混合樣品之操作，但此作法容易導致萘之逸散流失以致測值偏低，第二次分析前之操作已經較能有效防止流失，故其可信度較高，此處針對萘之說明將以第二次測值為主；Aroclor 1242 在常溫下不易揮發，故進行混樣可使其測值可信度相對較佳。依據分析所得原始資料與控制組之移除率見表 1。由表 1 可見二仁溪底泥中有極佳之萘分解菌群，添加任何外來奈米物質，並無明顯助益，單獨添加奈米乳化液則產生明顯之抑制效果，由於大豆油之脂肪酸較萘更容易代謝且濃度更高，此一抑制作用之產生是可以預期的。Aroclor 1242 之分解則以工程干預明顯優於自然回復，所有結果中僅有單獨添加奈米氧化鐵之吸附移除組之去除效率較自然回復組為差，其原因可能為未能有效回收之氧化鐵中三價鐵可與 PCBs 競爭電子接受者之角色而導致其降解速率較低。

### **3. 重金屬移除結果**

重金屬之檢測是以 AA 或是 ICP-MS 進行，由於金屬離子在底泥中極易混合，且無揮發流失可能，其測值相對可信度高，結果見表 2。由期中測值可發現，自然回復組之砷濃度已較期初之濃度高出約 44%，顯示現地場址之二仁溪河水中仍有砷排放之源頭存在。期末採樣自然回復組之砷濃度仍為期初之濃度高出約 60.8%，顯示自第三至第四個月中砷濃度有持續上升趨勢。根據期中採樣結果，比較各種處理方法砷之標準化移除率（即該槽砷濃度/自然回復組砷濃度平均值），可發現以奈米氧化鐵之吸附移除組與整合復育組去除效果稍佳；比較各處理方法鉻之標準化移除率，仍以吸附移除組與整合復育組較佳。期末之數據顯示砷部分之移除率均相當低，僅吸附移除組之高加量氧化鐵、生物刺激組之低加量乳化液、整合復育組之高加量之氧化鐵配合中加量或是低加量之乳化液者仍有正面之移除效果，其他均不甚理想。期中檢測結果顯示鉻部分之移除率較砷之移除率普遍稍高，其中以整合復育組之 14% 去除率為最高。期末檢測資料顯示鉻移除效果仍較砷為佳，整合復育組之結果顯然最佳。以今年七至八月間曾有數次暴雨導致河水暴漲以及底泥翻攪情況，可推論期中至期末間所汲取之河水中重金屬濃度可能相對偏高且流入各試驗槽池中。本計畫也針對汞、銅、鉛、鎘、鋅與鎳進行檢測，所有重金屬去除率最高者為整合復育組之低加量氧化鐵與中加量乳化液之第 11 槽，可去除 22.6% 之鉛。

#### 4. 綜合評價

若將所有之降解或式移除效果以排名方式進行比較，可得表 3。由表 3 可知，以整體排名而言，由優至劣之順序為：整合式復育>吸附移除>自然回復>生物刺激。若加計所有曾經檢測之八種重金屬之去除率，並且以萘移除排名、Aroclor 1242 移除排名及重金屬移除排名權重均為 1 之情況下，則整體排名由優至劣之順序為：整合式復育>吸附移除>生物刺激>自然回復。

#### 結 論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下結論：現地模場試驗顯示各不同組別在各項環境參數上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。對萘之降解而言，單獨添加奈米乳化液有抑制降解之效果。對 Aroclor 1242 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復。對於砷與鉻之移除而言，目前之操作方式無法有效移除砷與鉻，但可有效移除鎘。綜合評價而言，整合式復育方法明顯優於其他方法。

#### 建議事項

建議將此次所有計畫之計畫成果除於行政院環保署之成果發表會發表之外，也應鼓勵至國內外相關學術研討會或學術期刊發表成果。行政院環保署針對下一年度模場試驗已經決定擴大單一計畫經費是非常正確的做法，因本計畫在執行初期曾進行五次設計變更，其最主要原因即是經費不足。

#### 參考文獻

1. Tabak, H. H.; Lazorchak, J. M.; Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Antia, J. E.; Bagchi, R.; Suidan, M. T. Studies On Bioremediation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Sediments: Bioavailability, Biodegradability, And Toxicity Issues. *Environ. Toxicol. and Chem.* 2003, 22, 473-482.
2. 王一雄 (2000), “台灣河川底泥中多氯聯苯污染變遷之研究”, 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告, NSC-87-2313-B-002-011, NSC-88-2313-B-002-001, NSC-89-2313-B-002-001。
3. 行政院環境保護署 (2008) 中華民國 97 年 5 月 1 日行政院環境保護署環署土字第 0970031435 號令修正發布 “土壤污染管制標準”。
4. 凌慧紋 (2004) “以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化”, 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。
5. 張書奇、林耀東、林上傑 (2007) “Nanoemulsion as A Novel In-Process Biostable and Off-Process Biodegradable Industrial Fluid – A Preliminary Study”, 第四屆環境保護與奈米科技學術研討會, 2007 年 5 月 25 日於國立中興大學, 台中市, 台灣。
6. 張書奇、游雨涵、吳錦景 (2009) “運用超小奈米氧化鐵合成之微米顆粒之砷吸附效應研究”, 第六屆環境保護與奈米科技學術研討會, 2009 年 5 月 22 日於國立高雄大學, 高雄市, 台灣。
7. 陳意銘、林建榮、許菁珊、黃皇文、黃淑郁 (2005), “二仁溪底泥微生物對商品化多氯聯苯 Aroclors 之脫氯作用”, 嘉南學報 31 :209-217。
8. 潘復華 (2002), “二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景調查”, 環境檢驗所環境調查研究年報 9:89-110。

圖表

表 1 現地試驗之組別與有機物移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值	茶	0.28	0.16	0.07	0.28	2.67	5.88	2.1	2.94	0	1.81	0.07	0.16
	A1242 (1)	6.9	8.9	4.1	3.7	8.6	3.2	8	2.3	7.8	6.4	7.4	5.3
	A1242 (2)	2.49	5.24	3.55	8.23	1.38	1.17	3.32	1.28	1.93	1.28	1.16	0.86
移除率	茶	99.6%		99.9%	99.4%	94.7%	88.2%	95.8%	94.1%	100.0%	96.4%	99.9%	99.7%
	A1242 (1)	21.0%		59.0%	63.0%	14.0%	68.0%	20.0%	77.0%	22.0%	36.0%	26.0%	47.0%
	A1242 (2)	61.4%		64.5%	17.7%	86.2%	88.3%	66.8%	87.2%	80.7%	87.2%	88.4%	91.4%

註：A1242=Aroclor 1242，A1242(1)=Aroclor 1242 期中採樣結果，A1242(2)=Aroclor 1242 期末採樣結果

表 2 現地試驗之組別與重金屬移除率

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
原始測值(1)	砷	13.6	13.3	13.2	13.5	12.9	13.2	13.6	13.6	12.9	13.3	16.1	12.7
	鉻	330	335	331	313	307	306	304	313	309	314	306	286
原始測值(2)	砷	15.1	14.9	14.6	14.9	14.3	14.2	14.8	15.3	14.3	15	14.7	14.3
	鉻	396	396	377	381	379	381	394	403	382	375	370	370
標準化移除率(1)	砷	0%		2%	0%	4%	2%	-1%	-1%	4%	1%	-20%	6%
	鉻	0%		0%	6%	8%	8%	9%	6%	7%	6%	8%	14%
標準化移除率(2)	砷	0%		3%	1%	5%	5%	1%	-2%	5%	0%	2%	5%
	鉻	0%		5%	4%	4%	4%	1%	-2%	4%	5%	7%	7%

表 3 現地試驗之組別與綜合評價

實驗組別		自然回復		吸附移除			生物刺激			整合復育			
實驗條件		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP 添加		0	0	0	低	高	0	0	0	高	低	低	高
回收作業		無	無	有	有	有	無	無	無	有	有	有	有
SONE 添加		0	0	0	0	0	0.10%	1.0%	10%	0.10%	0.10%	1.0%	1.0%
檢測項目		各該項目處理效果排序											
NAP		6	4	2	6	10	12	9	11	1	8	2	4
PCBs		8	11	10	12	6	3	9	4	7	4	2	1
砷		11	8	5	8	2	1	7	12	2	10	6	2
鉻		10	10	4	6	5	6	9	12	8	3	1	1
砷與鉻總計		21	18	9	14	7	7	16	24	10	13	7	3
排名		11	10	5	8	2	2	9	12	6	7	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)		19	21	15	20	8	5	18	16	13	11	4	2
排名		10	12	7	11	4	3	9	8	6	5	2	1
砷與鉻(1)+PCB(1)+NAP(1)		25	25	17	26	18	17	27	27	14	19	6	6
總排名		8	8	4	10	6	4	11	11	3	7	1	1

# 地表下污染物逸散之暴露量評估研究

馮秋霞

逢甲大學環境工程與科學學系

王智澤

美商傑明工程顧問(股)台灣分公司

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

地表下土壤及地下水若受揮發性污染物的影響，需要考慮其逸散的風險，環保署「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」中，於第一與二層次的風險評估所推薦的簡易公式必需輸入適當的參數值，以有效的評估地表空氣相受此逸散物的影響，於第二與三層次的風險評估則推薦一些解析模式。本研究主要為評析這些計算逸散風險的簡易模式與評估 Jury-finite source、BIOSCREEN 解析模式及 MOFAT 數值模式的使用、建議相關參數的設定方式及測試其敏感性，本研究並收集現場相關資料，實際應用於這些公式與模式，以分析各別方法的使用性。

Contaminant vapors emanating from NAPL, sorbed and dissolved phases pose a human health and environmental risk; it should be assessed by a rigorous way. Environmental Protection Agency in Taiwan provided a guideline on risk assessment and methodology for contaminated subsurface and groundwater. Exposure amount of these vapors from a variety of pathways, as suggested in the guideline for the first and second tiers of risk assessment, are estimated by empirical or theoretical methods with incorporated with some relevant parameters. Some analytical and numerical models were also suggested for the second and third tiers of risk assessment. This study aims at assessing these methods and models, specifically, Jury-finite source, BIOSCREEN and MOFAT models, for their theoretical background and usage. The relevant parameters were also analyzed for sensitivity. Some sets of field data were collected for the use of relevant methods and/or models to assess and compare their results.

## 前言

地表下土壤及地下水的污染，往往由於污染物特性、土壤質地及地質構造的非均質與不確定性，以及地下水流動的影響，造成複雜的污染分布型態，因此，評估揮發性非水溶相液體污染物的逸散風險，需要考慮數個暴露途徑：污染場址內，污染源自未飽和層土壤或地下水層揮發至地表、上述氣體由地表再傳輸至場外、由飽和含水層中污染團流布至場址外的下游處，再揮發至地表等四種傳輸途徑。依據過去逸散性污染物案例回顧的結果得知，環保署「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」中簡易方式應是屬於保守性的推估污染物暴露程度，若要能夠有效的預測污染物的行徑與過程，於第二或第三層次需使用較複雜的模式，故根據相關模式總覽的結果，本計畫將以 Jury-finite source、Farmer、BIOSCREEN 與 MOFAT 進行土壤及地下水中垂直向揮發，以及地下水傳輸至場區外再揮發之模擬分析工具，除可與前述環保署「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」公式比較差異，另將配合現場數據的取得，驗證模式、調整參數與敏感度分析及進行更深入的污染暴露量分析。

## 研究方法

本計畫研究內容與方法如下：

1. 評析環保署公告的逸散性污染物於不同途徑暴露量推估的簡易方法

- (1)受污染土壤揚塵逸散至空氣的污染物濃度， $C_{air}(\text{g}/\text{m}^3)$
- (2)受污染表層土壤(深度 1 公尺以內)中的污染物汽化為蒸氣，再傳輸至地表成為空氣中污染物濃度
- (3)受污染裡層土壤(深度大於 1 公尺)中的污染物汽化成蒸氣，再傳輸至地表成為空氣中污染物濃
- (4)污染場址內受污染地下水之溶解態污染物經汽化蒸發至室外地表
- (5)地下水傳輸至污染場址外地下水再蒸發逸散至地表
- (6)地表污染氣體傳輸至污染場址外
2. 受污染土壤逸散量分析-Jury-finite source 解析模式的評估
3. 受污染地下水逸散量分析-Farmer 解析模式的評估
4. 受污染地下水傳輸分析-BIOSCREEN 解析模式的評估
5. 受污染土壤地下水逸散量-MOFAT 傳輸數值模式的評估
6. 應用現場資料於簡易方法與模式的評估
7. 簡易方法與模式參數的敏感度分析：計算敏感度比(Sensitivity Ratio, SR)，SR 值越大表示該參數的變動對  $C_{air}$  值的影響愈大，而 SR 為負值表示參數值減小，造成  $C_{air}$  值的增加；正值表示參數值減小，造成  $C_{air}$  值的減小。

## 結 果

研究結果簡要說明如下：

1. 評析環保署公告的逸散性污染物於不同途徑暴露量推估的簡易方法

- (1)受污染土壤揚塵逸散至空氣的污染物濃度， $C_{air}(\text{g}/\text{m}^3)$ ：揚塵逸散速率  $P_e(\text{g}/\text{m}^2 \text{ sec})$

可利用模式(ISCST3)分析，2 m 高度混合層的平均風速， $U_{air}$ ，以現地資訊或 EPA(1986)建議以混合區高度(2m)之風速的 0.5 倍值來評估。

- (2)受污染表層土壤(深度 1 公尺以內)中的污染物汽化為蒸氣，再傳輸至地表成為空氣中污染物濃度：「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引」(以下簡稱「撰寫指引」)之公式 3-23 的假設主要有：污染物由地表均勻分佈至無限土壤深度、不考慮水的入滲或擴散作用的影響及無殘餘污染物存在。污染物有易逸散的特性及當  $\frac{d^2}{18.4D_e}$  ( $d$  表示實際污染土壤的厚度)，則半無限污染深度的

污染流通量與有限污染厚度之污染流通量的差在 1% 以內。

- (3)受污染裡層土壤(深度大於 1 公尺)中的污染物汽化成蒸氣，再傳輸至地表成為空氣中污染物濃：空氣中污染物濃度的推算方式為將污染物由土壤裡層逸散至地表混合空氣層視為兩種不同擴散特性的介質層，以類似電阻串聯方式描述污染擴散傳輸通過此二區(裡層與混合層)串聯的結果，裡層土壤污染擴散至地表的流通量以 Fick's law 表示。
- (4)污染場址內受污染地下水之溶解態污染物經汽化蒸發至室外地表：受污染地下水中之溶解態污染物經汽化蒸發至室外空氣污染濃度的計算，亦視污染物由地下水層擴散通過毛細區，未飽和層及進入地表空氣混和區為 3 個不同擴散特性串聯而成的系統，擴散通過毛細區及未飽和層的流通量分別皆以 Fick's 型式表示，依照此概念所推得的結果稍許不同於「撰寫指引」之公式 3-28。
- (5)地下水傳輸至污染場址外地下水再蒸發逸散至地表：「撰寫指引」之公式 3-29 為根據 Domenico(1987)以近似方式求解暫態、縱向對流、三維方向延散、線性平衡吸附與 1 階污染物降解系統所獲得的近似穩態的傳輸結果。以 Domenico 型式所

製作的模式必須適當選取較小的縱向延散係數，以降低結果的誤差。歷年的文獻亦提出非常多推估縱向、橫向及垂向延散度的方法。

- (6) 地表污染氣體傳輸至污染場址外：由場區內污染源產生之空氣相污染濃度 ( $C_{air}$ )，受污染源上方風速帶移至下風處距污染源  $x$  cm 距離的空氣相污染濃度  $C(x)$  的計算方式為根據高斯統計分佈(Gaussian Statistical distribution)的理論，「撰寫指引」之公式 3-30 未與受體距離有明顯的相關性，根據 EPA(1993)， $\sigma_y$  及  $\sigma_z$  除與當地氣象(空氣穩定度)、地形與污染逸散條件有很大的關係外，受體在下風與污染源的距離亦有關聯， $\sigma_y$  及  $\sigma_z$  的設定方式可參考 EPA(1993)。

## 2. 受污染土壤逸散量分析-Jury-finite source 解析模式的評估

主要評析 Jury et al. (1990) 改良 Jury et al. (1983) 針對無限厚度污染土壤的解，發展出的有限污染土壤厚度的解析解 (Jury-finite source)，與 Jury et al. (1990) 結果比較，確認計算的正確性。並比較此解與「撰寫指引」之公式 3-23 與 3-26。

- (1) 受污染表層土壤(深度 1 公尺以內)的情況中分析不同土質(砂與粘質土)、土壤含水率、污染區厚度、土壤中有機碳比率、地表邊界層厚度與孔隙率對地表空氣污染濃度改變的影響。
- (2) 受污染裡層土壤(深度大於 1 公尺)的情況中分析不同土質(砂與粘質土)與污染區厚度對地表空氣污染濃度改變的影響。
- (3) Jury finite source 與式(4.1-8)模式基本上的差別為後者不考慮地表邊界層厚度與假設  $H$  為無窮大(即污染物有極佳的揮發能力)，並僅可用於污染自地表開始的污染情況。當  $t < d^2/18.4D_E$ ，Jury infinite source 模式，即式(3.1-6)，與 Jury finite source

模式計算之污染流通量的差在 1% 以內，但  $H$  的大小影響  $d^2/18.4D_E$  值甚巨，如  $H$  值很大的 Xylene，其  $d^2/18.4D_E$  值很小，故造成如使用 Jury infinite source 模式分析污染有限厚度(在此為 100 cm)的案例時，其有效的流通量計算時間將縮小。

Jury infinite source 模式則是簡易模式主要套用的理論。

- (4) 比較實驗資料與 Jury finite source 模式的結果

## 3. 受污染地下水逸散量分析-Farmer 解析模式的評估

「撰寫指引」之式(3-28)即為使用 Farmer et al. (1980)的概念所獲得的結果，由於本研究根據其概念所推導的結果與其有些許的差異，而由受污染地下水逸散至地表的污染氣體評估方式，僅有此惟一的推薦方式，亦未有其它的解析方式，故將以數值解(MOFAT)與此一結果比較，數值模式仍以 MOFAT 為主，討論兩種方式評估的差異。

## 4. 受污染地下水傳輸分析-BIOSCREEN 解析模式的評估

BIOSCREEN 模擬污染物於地下水中的傳輸及好氧及厭氧反應作用，地下水中傳輸的解析解為根據 Domenico 的模式，並包含三種反應的型式：(1)無降解；(2) 1 次降解；(3) 瞬時微生物降解，可分析多個電子接受者，包含溶氧、硝酸、硫酸及鐵離子受微生物利用與甲烷產生對污染物消滅的影響。其中並考慮污染源因稀釋作用的濃度降低變化，可輸入現場污染源中心沿地下水流方向的監測濃度，以比較 BIOSCREEN 三種方式所計算的結果。

本研究並利用高雄縣福德廟 TCE 地下水污染的案例作為展示 BIOSCREEN 功能的一個例子。結果顯示 1 階降解作用所得中心線濃度在距離污染源 16ft 處即與不考慮降解作用之濃度線不同，顯示模擬計算與實測值之間有很好的符合度。

## 5. 受污染土壤地下水逸散量-MOFAT 數值模式的評估

MOFAT 模式模擬二維(x-y, x-z)多相流及多成份污染物傳輸，多相中包括

NAPL、水及氣相，其能夠評估複雜的土壤質地與地下水污染狀況下的未飽和層與飽和水層的污染傳輸與分佈情況。其並將污染的模擬分為兩個階段：第一階段為非水相污染液體 (NAPL) 的入滲，MOFAT 模擬由地表或土層中入滲至土壤的 NAPL 流動與分布現象；第二階段為 NAPL 繼續流動、分溶至空氣、土壤與水相及揮發、溶解相污染物的傳輸過程與分布。本研究以一個假設的土壤與地下水污染情境，討論與分析地表暴露的影響，並與簡易公式與 Jury finite source 模式的計算結果比較。

#### 6. 應用現場資料於簡易方法與模式的評估

本研究所利用的現場數據，部份為美商傑明工程顧問公司所協助，於土壤及地下水污染場址採集的未飽和層土壤孔隙氣體，並利用氣相層析儀分析污染物濃度，以獲得現地土壤間隙氣體濃度資料；部份為由文獻所獲得，藉由多組資料，以評估不同方法與模式使用的優缺點。現場數據有(1) 台亞南崁南加油站；(2) 內定國小土壤氣體調查；(3) *Davis et al. (2005)*的現場資料。其中顯示微生物作用於消滅氣相與溶解相的污染物，對於污染逸散有相當的影響。

#### 7. 簡易方法與模式參數的敏感度分析

主要分析水文地質參數的敏感性，分為受污染土壤逸散、受污染地下水逸散與受污染地下水傳輸三部份。結果顯示除主要參數  $P_e$ 、 $W$ 、 $U_{air}$ 、 $\delta_{air}$  呈現等比例的相關與敏感性外， $\theta_{as}$ 、 $\theta_{ws}$  等亦有很大的敏感性。

## 結 論

1. 不同土質環境中，簡易方法所計算的地表空氣污染濃度與 Jury finite source 模式所計算的最大值大致為同一級數，而在砂質土環境中前者可能小於後者一個級數，但在黏質土環境中，前者大於後者的結果，即簡易方法不一定可以代表暴露期的平均結果。
2. 土壤含水率與污染區厚度的改變對於 Jury finite source 模式與簡易方法所計算的相對結果並無顯著的影響。
3. Jury finite source 模式之地表邊界層厚度對於有較小 H 值與較大 Koc 的污染物，如殺蟲劑化合物，的敏感性較大。
4. Jury infinite source(半無限污染深度) 與 Jury finite source (有限污染厚度)模式的污染源濃度皆會隨污染逸散而遞減，而實際污染深度往往並非無限，*Mayer et al. (1974)* 分析當  $t < d^2/18.4D_E$  時，Jury infinite source 的污染流通量與 Jury finite source 模式的差在 1%

以內，而公式 3-23 即根據的 Jury infinite source 模式的理論。本研究分析有限污染厚度 (100 cm) 的案例發現，當 H 值很大，其  $d^2/18.4D_E$  值很小(15 days)，造成如使用 Jury infinite source 模式分析污染有限厚度時，其有效的流通量計算時間將縮小，除非為低 H 值的污染物，如 Triallate，其應用 Jury infinite source 模式的有效時間將會延長很多 (1000days)。

5. 污染場須先確定是否發生微生物降解作用，其降解污染的速率應與其它敏感性高的參數同時考慮對土壤氣體分布的影響。Jury finite source 與 MOFAT 模式皆可以呈現地表污染通量的變化，在本研究三個案例的分析中皆獲得小於簡易公式的結果，一方面顯示簡易公式保守的推算污染逸散量，另一方面，由於 MOFAT 為分析暫態的傳輸，故無法反應長期平均的結果。
6. 除揚塵逸散速率、污染土壤上方風速、混合區的高度與污染源平行風向的寬度四個參數在這些計算式中與所評估的空氣中污染濃度呈正或反比例的增加或減少外，土壤中體積含空氣率、土壤通體密度、土壤中體積含水率、土壤污染源距地表的深度、有機碳比率、土壤中體積含水率、採樣點距地表的深度、毛細區含空氣率、亨利係

數、含水層水力傳導係數、水力坡降與含水層污染物一階降解速率等敏感性亦高，各參數的敏感性需視要評估的目標區而定。

### **建議事項**

1. 簡易公式所評估的空污濃度值是較保守性的估計，而受土壤下水環境與污染物特性的影響，其可能為非常保守的空污推估量，雖無法呈現隨時間變動的逸散特性，但能夠作為初步的評估工具。
2. 本研究測試使用 Jury finite source 與 MOFAT 模式作為評估土壤地下水污染逸散與傳輸的工具，實際應用仍應以現場污染情況為主，選擇適合的模式。
3. 應用 Jury finite source 與 MOFAT 模式於評估較有深度的污染土壤及地下水時，應有適當的土層及地下水污染濃度採樣資料，包括氣相、土壤與地下水溶解相污染濃度，以檢驗與調整參數的設定。
4. 應用 BIOSCREEN 模式於評估地下水污染區下游的污染傳輸情況時，亦需要適當的地下水污染濃度採樣資料，以檢驗與調整參數的設定。
5. 可藉由偵測未飽和層 CO<sub>2</sub> 與 O<sub>2</sub> 的分布，以推斷土壤、毛細區及地下水中是否有微生物降解污染物作用的進行。
6. 本研究所分析敏感性較大的參數，應是不同污染情況現場工作評估的重點。

# 綠色整治決策支援系統之建立

馬鴻文

國立臺灣大學環境工程研究所

張魯鈞

永澧環境管理顧問股份有限公司

99年12月29日~100年12月28日

## 摘要

在國際不斷邁向低碳城市以及循環經濟等永續發展方向的趨勢下，土壤及地下水污染場址的整治必須以系統性方法為基礎，建構一綠色整治管理的決策系統。目前的整治技術決策在考量成本、時間及技術等可行性下，僅以場址符合濃度標準或風險接受度為首要目標，並以此決定整治方案；這樣的決策模式，囿於片面的評估範疇及有限的方案選項，其所產生的決策可能未能與永續發展一致。

系統性的決策架構則改善各場址獨立決策的缺點，將整治決策置於永續管理的架構中，強化並延伸整治決策所考量的面向，擴大決策空間，藉以尋求整體最適的管理方案。其所考量的範圍，第一，評估項目反應多元的衝擊類別，包括全球尺度的溫暖化效應、區域尺度的酸雨，以及地方性的生態效應等十二項評估項目。第二，決策範疇涵蓋完整的生命週期，包括支援整治階段的上游活動、整治階段，以及整治後監測，以利後續土地的維護及利用或開發。

本決策支援系統整合生命週期評估與風險評估方法，評估各種整治技術對環境與健康的綜合影響；並進行一實際案例試算以驗證其實用性。本計畫以環境與健康面向為評估重點，已建立決策系統架構與軟體介面；期以此基礎，結合經濟社會面向與決策方法，發展完整實用之管理決策系統。

At the present practice, to determine remediation strategy for a contaminated site only considers the concentration standards and the risk acceptance along with time and cost. The remediation strategy determined under such approach is constrained with limited evaluation aspects and alternatives; it is questionable as to whether such decision could be in line with the direction of sustainable development.

However, under the global trend of pursuing sustainable development, such as Low-Carbon City and Circular Economy, the remediation of the soil and groundwater contaminated sites should be performed with a systems approach, based on a comprehensive sustainable site management. This systems approach placed the remediation decision within the framework of sustainable site management; the evaluation dimensions and decision space are therefore enlarged to identify optimal management strategies.

The evaluation aspects of the systems approach encompass a variety of impact categories, such as global warming, regional acid rain and ecological effect, etc. In addition, the decision framework covers the complete life cycle which includes the upstream activities supporting remediation process, the remediation process itself, and the post-remediation operation & maintenance. The resource inputs and discharge outputs from the entire life cycle and the resulting primary, secondary, and tertiary environmental impacts are included in the evaluation. Thus, it is an ample approach that has wide-range issues taken into account.

The core of this decision system is Decision Supporting System integrated by life cycle assessment and risk assessment. Such integration is also an important international research subject, in which the differences in terms of data type, temporal and spatial scale, applicable levels as well as uncertainty need to be resolved.

The focus of this year research includes: the establishment of decision-making and assessment framework, the integration of life cycle assessment and risk assessment, and

conducting a case study to examine the practicality of the proposed approach. Base on the accomplishment, a practical decision-making system for sustainable site management, i.e., the green remediation, is expected to be fully developed by incorporating economic and social dimensions.

## 前 言

遭受土壤及地下水污染場址之管理及整治為近來重要的環保議題。由於法規、民眾健康衝擊及再開發等因素的壓力，大部分的污染處理都是以快速並有效地移除污染為目標，導致傳統的整治技術多為高耗能(energy-intensive)工法。然而，由於全球氣候變遷及資源短缺，人們愈來愈重視永續經營及利用；而整治活動的最終結果雖然符合永續發展的目標，其本身亦會對經濟、社會及環境產生衝擊。因此，整治活動亦須考量永續的概念，即明智地使用有限資源，以對人類健康及自然環境產生最大的效益(稱為綠色整治，green remediation)。綠色整治的考量範圍自規劃階段開始，直至場址再開發利用。在整治規劃階段，有許多的決策支援系統及工具可用來選擇適宜的整治技術。傳統的篩選因子包括：人體健康、費用、時間、有效性、技術可行性及法規標準，這些因子又被稱為內在因子(internalities)；而永續整治的技術篩選因子除了上述各項外，尚包括對場外環境、經濟及社會的衝擊，即外部因子(externalities)。目前大部分的決策支援系統均為定性上的分析，而少數的定量決策系統則多使用生命週期評估(簡稱 LCA)來計算整治活動所造成的衝擊及影響。

傳統 LCA 在整治技術的篩選上有其限制性，在人體健康衝擊評估的效力較低。因此若能整合其他環境管理工具，如風險評估(Risk Assessment，以下簡稱 RA)，應能建立一功能較強的整合性環境評估方法。

完整的綠色整治系統包括制度法規、評估方法與管理規範的建立，評估及管理對象涵蓋整治活動的生命週期，即場址調查、場址整治、土地復育利用，以及所投入使用之設備物質的供應鏈。本計畫的重點為評估方法的建立，以場址整治階段的技術選擇為決策選項，透過決策支援系統估計各整治技術對各項環境衝擊項目的影響程度。將來可以本決策系統為骨幹，逐步擴充進而建立完整的綠色整治系統。

## 研究方法

鑑於以上特性，本計畫欲以 LCA 為基礎，並在衝擊評估上結合 RA 方法，建構綠色整治技術環境評估模式，協助土壤地下水整治技術之優選。本計畫旨在建立台灣綠色整治決策支援系統，重點為建立選擇整治技術所需之評估方法。本研究首先整理綠色整治相關文獻，評析國際作法並萃取可用資訊；進而整合相關環境管理工具，建構綠色整治技術環境評估模式，協助土壤地下水整治技術之優選出對環境衝擊最小之整治技術。最後將挑選一國內實際地下水污染場址進行案例模擬及驗證，以瞭解較符合綠色之整治技術，同時可修正支援系統之適用性；研究架構如圖一。

本決策支援系統之架構主要分成三大部分：系統內建資料庫、使用者輸入與結果輸出。在系統內建資料部分，由於本計畫建置之決策支援系統利用模糊多準則決策分析建立 12 項環境衝擊權重，並以生命週期評估與健康風險評估為主要的評估方法，因此需要彙整與其配合的資料與數據。故透過專家學者問卷調查之方式，決定各評估因子之所佔權重，權重成果如圖二所示；並蒐集風險評估參數，包括化學物質的毒理及物化資料、受體暴露情境及暴露因子；以及整治技術所涉及生命週期衝擊評估之盤查量化數據，以方便未來使用者輸入能資源之實際使用量，即可推算出其對環境的衝擊程度。而於使用者輸出及結果輸出方面，本計畫亦建置一使用者親善(User friendly)的決策支援系統電腦模組(模式界面首頁如圖二)，藉由簡易的操作界面，輸入本系統評估所需之各項參數，

即可輸出各整治技術之環境衝擊與風險評估之比較，以使決策者快速了解各種整治技術對環境衝擊之相對高低。最後經由台灣實際地下水污染整治場址之各項整治技術之資料盤查，以驗證此決策支援系統之可應用性以及了解實際應用上各項整治技術對環境之衝擊比較。

## 結 果

本計畫完成綠色整治決策支援系統的建置，以生命週期評估與風險評估二者方法的整合為核心，並結合整治技術、污染物性質、場址特徵與暴露情境等資料庫，用以評估各種整治技術對環境與健康的綜合影響。主要成果簡述如下：

1. 完成國外綠色整治相關研究之蒐集與彙整，以為國內推行綠色整治時的參考與依據。
2. 建立適用於地下水整治之健康風險評估方法：針對在地下水整治過程可能對人體可能產生之影響，針對場址內與場址外之受體暴露情境設定。
3. 建立適用地下水整治之生命週期評估方法：針對國內外普遍常見之地下水整治技術，進行相關盤查資料之彙整，建立一合適之地下水整治技術盤查表，作為未來生命週期盤查所用。
4. 建立決策支援系統之架構，選定評估之準則因子，擬定出環境面向之評估準則，包含耗水量、廢棄物、光化學煙霧、呼吸道效應、酸雨化效應、溫室效應、水域生態毒性、陸域生態毒性、能源耗用、資源耗用、土地佔用、人體健康等準則因子。
5. 應用多準則決策方法中之層級分析法，藉由專家問卷調查地下水整治技術評估準則之相對重要性，求得地下水整治技術評估準則權重之分配；由目前之分析結果顯示，相對權重最大的準則為健康風險，其次為水域與陸域生態毒性，相對權重最小的準則分別為光化學煙霧、資源耗用與土地佔用。
6. 選定一台灣南部污染場址作為實廠案例，完成地下水循環井整治技術、厭氧還原脫氯生物整治技術及現地化學氧化技術於實廠進行整治工作時所投入之能資源量盤查表，以提供生命週期評估所需參數，並測試本系統的實用性。
7. 建立使用者親善的操作軟體界面，作為未來擴充的雛形。

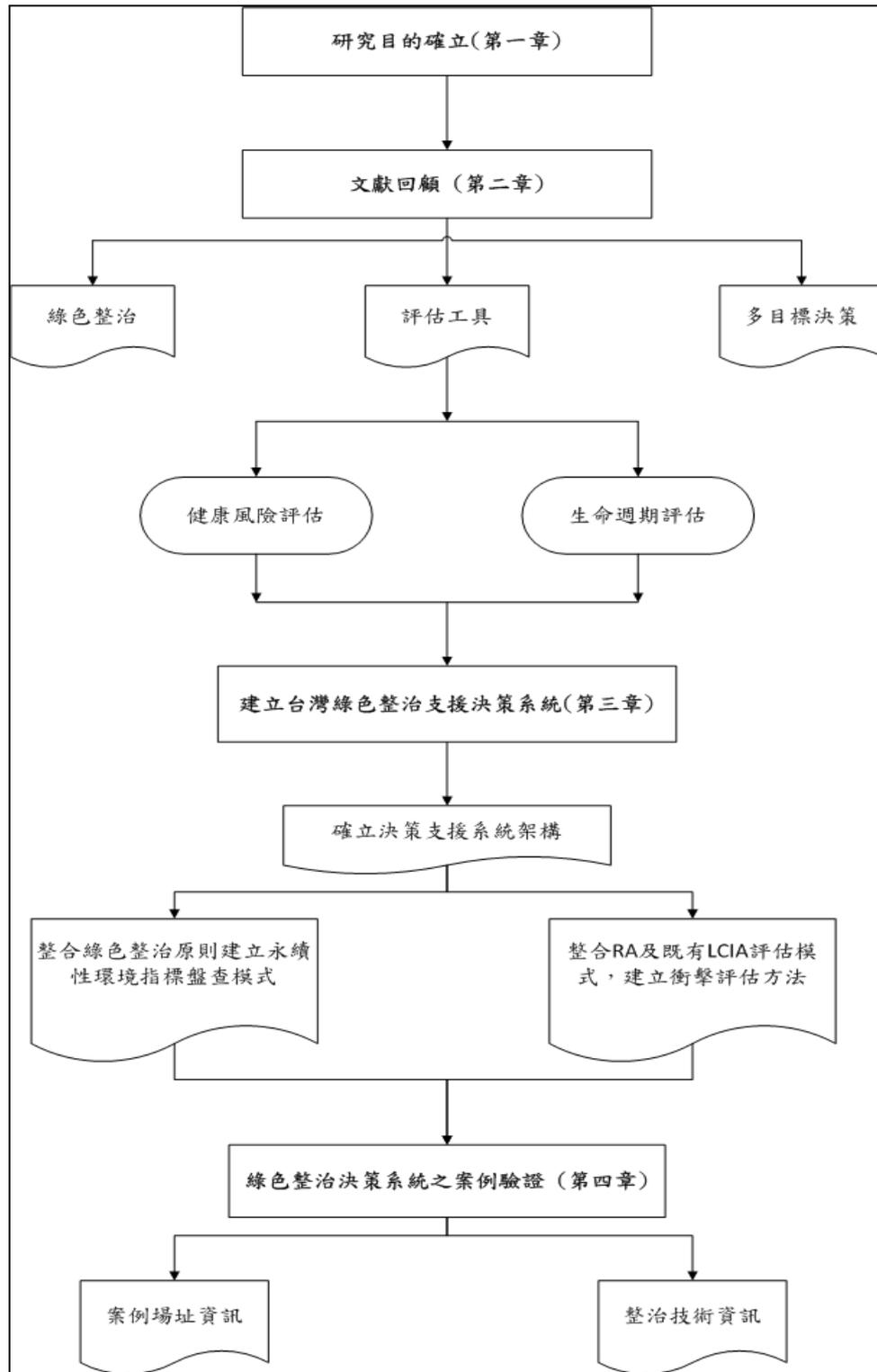
## 結 論

本計畫完成台灣綠色整治決策支援系統的建置，以生命週期評估與風險評估二者方法的整合為核心，並結合整治技術、污染物性質、場址特徵與暴露情境等資料庫，用以評估各種整治技術對環境與健康的綜合影響。而於實際案例場址之驗證結果，完成地下水循環井整治技術、厭氧還原脫氯生物整治技術及現地化學氧化技術於實廠進行整治工作時所投入之能資源量盤查表，以提供生命週期評估所需參數，證明本系統為實際可應用之決策支援系統。

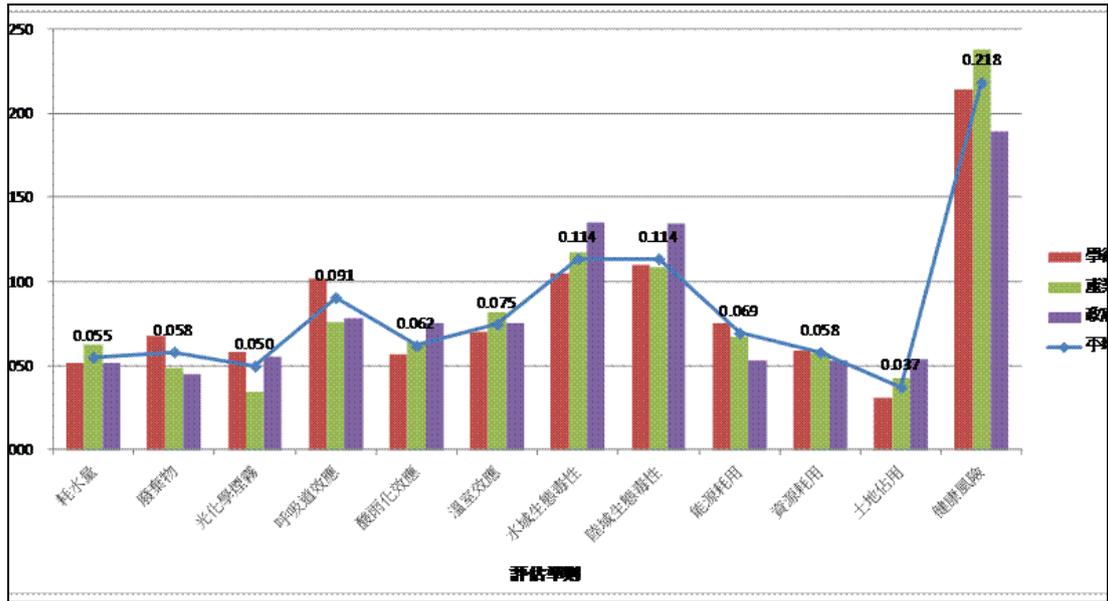
## 建議事項

未來除應增加案例分析試算及實證、強化評估參數資料庫及結合經濟與社會評估外，亦應將此系統建立標準化作業流程，以利後續推廣。且應納入相關法規制度中，結合褐地管理與國土規劃等政策，始能落實綠色整治之觀念。

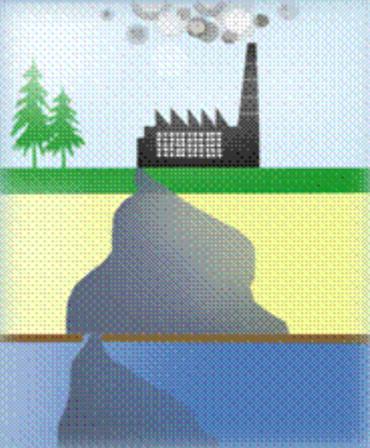
圖 表



圖一 研究流程與架構



圖二 準則權重比較圖



### 綠色整治決策支援系統

以永續為目標，明智的運用有限資源，將整治技術的環境利益極大化，且仍確保整治效率與人體健康即為綠色整治的重心。為達到綠色整治，需採用對環境資源的耗用量最少、對環境的污染達到最低、對生態/人類的衝擊最小的整治技術。故本研究計畫結合生命週期評估(Life Cycle Assessment, 簡稱LCA)與健康風險評估(Risk Assessment, 簡稱RA)兩大工具，發展出具體實用之決策支援系統，即「綠色整治決策支援系統」。LCA可評估整治技術對資源的耗用量與對生態環境的衝擊程度，而RA則可評估整治過程可能對人體健康的影響，藉由此兩種評估工具的整合，可篩選出符合綠色整治概念的技術，協助管理者以永續理念進行整治工作。

本研究主要利用LCA所關注的「生態毒性」、「能源耗用」、「溫室效應」等評估指標，加上RA所著重的「健康風險」，共12項的評估指標，作為本研究計畫當中，篩選符合綠色整治技術的準則因子。

執行單位：國立臺灣大學環境工程研究所  
ERM Taiwan 英商永達環境管理顧問公司

點擊左鍵進入

圖三 模式界面首頁