

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

100 年度研究計畫成果發表會論文集

100 年度研究計畫成果論文集

目錄

一、議程表	2
二、底泥與其他類成果報告	
(一)重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究.....	4
(二)應用地球物理法運用於污染場址與底泥電性反應之研究.....	10
(三)二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(第二年).....	16
(四)污染土壤再利用管理系統之建置.....	21
三、調查類成果報告(一)	
(一)多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA)判釋地下水污染之來源：以頭份工業區含 氣碳氫化合物污染為例.....	26
(二)臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用.....	32
(三)推估土壤傳輸參數現地試驗方法之改進.....	36
(四)利用熱脈衝流速儀量測井孔地下水流之研究.....	40
四、調查類成果報告(二)	
(一)應用化學指紋與生物指標鑑定受柴油污染土壤與地下水污染源之研究.....	46
(二)以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究.....	52
(三)監測井多深度地下水採樣方法發展.....	58
五、生物整治類成果報告	
(一)三硝基甲苯污染土壤菌株種類之探討與具降解三硝基甲苯潛力菌株之篩選與開發.....	64
(二)利用現地分離之砷氧化菌做為含砷地下水生物復育之可行性探討.....	69
(三)添加複合性副資材促進總石油碳氫化合物污染土之生物降解技術.....	73
(四)以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究(第一期).....	80
(五)屏東縣九如鄉九清段 1340 地號生物整治現地試驗.....	85
六、化學整治類成果報告	
(一)柴油污染土壤之快速整治-石灰水合反應結合現地過硫酸鹽化學氧化處理技術評估.....	90
(二)超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之最佳化與放大技術研究.....	97
(三)開發氧化還原可調控式透水性反應牆應用於地下水整治之研究.....	103
(四)利用奈米零價鐵還原降解受 TNT、RDX 及 HMX 高能火炸藥污染水體及現址整治工程 技術評估之研發.....	109
七、電動力整治類成果報告	
(一)電動力技術現地模組設立及測試之研究.....	115
(二)利用電動力法現地整治汞污染土壤先期研究.....	119
(三)以近實場規模之現地電動力技術整治鉛污染農地之研究.....	124

會議流程表

時間	議程	主持人/演講人
09:00-09:30	報到及領取資料	—
09:30-09:50	長官及貴賓致詞	環保署
09:50-10:35	場次一-底泥與其他類成果報告	簡報單位
09:50-10:00	重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究	陳勝一副教授 (高雄第一科技大學環境與安全生工程系)
10:00-10:10	應用地球物理方法運用於污染場址與 底泥電性反應之研究	鄭世楠助理教授 (健行科技大學空間資訊與防災中心)
10:10-10:20	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(第二年)	張書奇助理教授 (中興大學環境工程學系)
10:20-10:30	污染土壤再利用管理系統之建置	林正芳教授 (臺灣大學環境工程研究所)
10:30-10:35	結語	審查委員
10:35-10:55	意見交流/茶會	—
10:55-11:40	場次二-調查類成果報告(一)	簡報單位
10:55-11:05	多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA) 判釋地下水污染之來源： 以頭份工業區含氯碳氫化合物污染為例	李紅春教授 (臺灣大學地質系)
11:05-11:15	臺灣地區油品之穩定性鉛同位素 鑑定技術發展與應用	張尊國教授 (臺灣大學生物環境系統工程學系)
11:15-11:25	推估土壤傳輸參數現地試驗方法之改進	陳瑞昇教授 (中央大學應用地質研究所)
11:25-11:30	利用熱脈衝流速儀量測井孔地下水流之研究	賈儀平教授 (臺灣大學地質科學系)
11:30-11:40	結語	審查委員
11:40-12:15	場次三-調查類成果報告(二)	簡報單位
11:40-11:50	應用化學指紋與生物指標鑑定 受柴油污染土壤與地下水污染源之研究	洪瑋濃博士 (成功大學水質研究中心)
11:50-12:00	以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及 風化效應影響之研究	吳庭年教授 (崑山科技大學環境工程系)
12:00-12:10	監測井多深度地下水採樣方法發展	陳家洵教授 (中央大學應用地質研究所)
12:10-12:15	結語	審查委員
12:15-13:00	午餐	
13:00-14:00	海報導覽與解說	導覽人員

時間	議程	主持人/演講人
14:00-14:55	場次四-生物整治類成果報告	簡報單位
14:00-14:10	三硝基甲苯污染土壤菌株種類之探討與 具降解三硝基甲苯潛力菌株之篩選與開發	簡志青副教授 (元智大學生物科技與工程研究所)
14:10-14:20	利用現地分離之砷氧化菌做為 含砷地下水生物復育之可行性探討	廖秀娟副教授 (臺灣大學生物環境系統工程學系)
14:20-14:30	添加複合性副資材促進總石油碳氫化合物 污染土之生物降解技術	鄭幸雄教授 (成功大學環境工程學系)
14:30-14:40	以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究 (第一期)	程淑芬副教授 (朝陽科技大學環境工程與管理系)
14:40-14:50	屏東縣九如鄉九清段 1340 地號 生物整治現地試驗	陳士賢教授 (高雄師範大學生物科技系)
14:50-14:55	結語	審查委員
14:55-15:15	意見交流/茶會	
15:15-16:00	場次五-化學整治類成果報告	簡報單位
15:15-15:25	柴油污染土壤之快速整治-石灰水合反應 結合現地過硫酸鹽化學氧化處理技術評估	梁振儒教授 (中興大學環境工程系)
15:25-15:35	超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤之 最佳化與放大技術研究	林高弘研究員 (成功大學永續環境科技研究中心)
15:35-15:45	開發氧化還原可調控式透水性反應牆 應用於地下水整治之研究	連興隆副教授 (高雄大學土木與環境工程學系)
15:45-15:55	利用奈米零價鐵還原降解受 TNT、RDX 及 HMX 高能火炸藥污染水體及現址整治工程技術評估之 研發	林錕松教授 (元智大學化學工程與材料科學學系)
15:55-16:00	結語	審查委員
16:00-16:35	場次六-電動力整治類成果報告	簡報單位
16:00-16:10	電動力技術現地模組設立及測試之研究	袁菁副教授 (高雄大學土木與環境工程學系)
16:10-16:20	利用電動力法現地整治汞污染土壤先期研究	楊金鐘教授 (中山大學新興污染物研究中心)
16:20-16:30	以近實場規模之現地電動力技術整治 鉛污染農地之研究	章日行教授 (朝陽科技大學環境工程與管理系)
16:30-16:35	結語	審查委員
16:35-17:00	意見交流/活動結束	—

備註：

1. 食物與飲料請勿攜入會議廳或任何鋪有地毯之場所，會議廳中可使用有杯蓋之環保杯，但請置於桌下以保護麥克風設備。
2. 本會議中午提供餐盒一份，請於報到時領取餐卷，用餐時間憑券至地下一樓「咖啡轉角」領取餐盒並用餐。
3. 會議進行中請關手機(或關無聲震動)。

重金屬污染底泥整合性生物復育技術之研究

An integrated bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals

陳勝一* 吳紀賢

國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系
*Email:sychen@nkfust.edu.tw

一、中文摘要

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。但是，污染底泥量增加、處理費用升高，加上更嚴格管制要求，以致於未來底泥之處理與處置技術將必須脫離傳統方法並且重新調整，始能因應實際之需要。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。研究果發現，在氣提式生物溶出程序之操作過程中，由於底泥固體物含量越高時，底泥中重金屬之溶出效率會隨之降低；而當硫顆粒添加量增加時，底泥中重金屬之溶出效率則呈現增高之趨勢。在底泥固體物含量為不高於 8% 時，在經 16 天之操作時間後，銅、鋅及鎳之最終溶出效率分別可達 50%、60% 與 50% 以上，鉻之溶出效率則低於 30%。底泥中重金屬之最終溶出效率中以鋅及鎳較高，其次為銅，鉻之溶出效率則為最低。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬廢液實驗中，零價鐵添加量及初始濃度設定之最佳操作值分別為 2.5~4.5 g/L 及 20~50 mg/L 間，金屬廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 100%、80%、40% 及 98% 以上之去除效率。

關鍵詞：底泥、重金屬、生物溶出、零價鐵

Abstract

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.

The purpose of this study is to develop an integrated bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals. A bioleaching process employing sulfur-oxidizing bacteria for remediation of metal-contaminated sediments was first studied. Meanwhile, the zero-valent iron (ZVI) was also applied for treatment of the metal-containing solution produced from the bioleaching process. The results showed that the rates of pH reduction and metal solubilization obtained from the bioleaching experiments increased with decreasing sediment solids content and increasing sulfur concentration added. After 16 days of reaction time, the final efficiencies of Cu, Zn and Ni leached from sediments in this bioleaching process were all greater than 50% when the sediment solids content did not exceed 8%. The results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of metal removal was achieved at 2.5-4.5 g/l of ZVI dosage with 20-50 mg/l of initial metal concentration, where up to 100%, 80%, 40% and 98% of Cu, Zn, Ni and Cr were removed from the waste solution.

Keywords: Sediment; Heavy Metal; Bioleaching; Zero-Valent Iron

二、緣由與目的

國內河川及湖泊大多為家庭污水和工業廢水最主要之承受水體，多年來，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。然而，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。通常，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，最後累積於底泥。另外，水體中底泥可能因為水質或環境狀況之改變，如 pH 值與氧化還原電位之變化或有機錯合劑之存在時，導致底泥中重金屬可能再度釋出至水中，進而被水中之生物所吸收累積，並對於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 [1]。近來底泥更已被認定是環境中之非點源污染，此種內部之非點源污染將是水體中重金屬的主要來源之一 [2]。所以，未來在河川及湖泊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環境問題 [3]，尤其是大河川下游與沿海地區，這些問題中外皆是。自從土污法於民國99年修正後已將一直未有明確管制法源之底泥納入管制，明確指出污染底泥之整治責任及義務，由此可知，未來國內將陸續面臨污染底泥之管理、管制及整治等問題。

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，底泥之性質介於土壤與污泥之間，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。對於土壤及底泥之重金屬污染，傳統之整治復育或處理，係將污染物藉由物化處理等工程技術加以去除，此類技術在使用上之主要缺點，為處理效果不佳及處理成本過高。而對於含重金屬之污泥處理，傳統處理方式為固化處理，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 [4]。經固化處理後之固化物仍需掩埋處置，而且固化物長期穩定性不佳，可能會造成重金屬滲漏之二次公害問題。現今之環境技術已將焦點從傳統之管末處理轉移到污染預防與資源循環利用，此亦為前瞻性環境技術所強調之觀念。

過去在採礦工業中，已採用多年之生物濕式冶金法主要是利用硫氧化菌之氧化及產酸能力，將礦石或礦渣中之金屬萃取出來，以回收金屬 [5]，由於其效率極佳，甚至已有商業規模之運轉。但此類生物技術於環境工程方面並未受到廣泛之應用，雖近年來有研究亦利用類似之生物溶出法 (bioleaching) 回收或移除工業廢棄物、污泥或底泥中之重金屬 [6-8]，但仍然處於小規模之實驗研究階段。

雖然，生物溶出技術近年來已逐漸受到重視，但是有關於生物溶出技術之商業化應用則非常少見，而其主要原因之一為，在生物溶出技術中，當硫氧化菌有效地將重金屬自固態物質中去除後，由於重金屬無法像有機物般為微生物所分解或破壞，因此皆會於處理後產生含高濃度硫酸根離子及重金屬之酸性廢液，而此部分之廢液通常必須再以其方法或技術加以處理，此亦成為生物溶出技術中必須克服之缺點。零價鐵處理污染物之技術為近幾年新興的技術之一，已被證實能處理多種污染物，如重金屬、硝酸鹽等 [9-10]，通常零價鐵處理重金屬污染物之相關機制包括：氧化還原反應、表面吸附、沉澱作用及共沉澱作

用 [11-12]。本研究之主要目標為應用硫生物氧化作用之重金屬生物溶出技術，並且結合零價鐵處理金屬廢液之技術發展一套經濟且可行之整合性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。

三、材料與方法

(一) 底泥基本特性分析

本計畫中所使用底泥樣品之基本特性分別如下：底泥 pH 值屬於中性，且含水率為 2%，有機質偏低；在重金屬含量方面，鎘、鉻、銅、鎳及鋅之含量分別為 26 (mg/kg)、231 (mg/kg)、210 (mg/kg)、176 (mg/kg)、及 635 (mg/kg)。而底泥之質地主要為 66% 黏土、30% 砂土及 4% 粉土，主要以細顆粒含量居多。

(二) 硫氧化菌馴養實驗

本研究中於重金屬生物溶出反應上菌種之選用，捨棄過去研究常使用之額外純種菌添加法 (*At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans* 或 *T. thioparus* 等硫氧化菌)，而是以馴養活化底泥中含有之原生菌為植種來源。首先配製 10 L 總固體物含量為 2.0% (w/v) 之底泥，再加入 1 kg 之硫片 (1 cm (直徑) x 0.5 cm (厚))，於 30°C 下，利用攪拌器使底泥均勻混合，並加以曝氣。待 pH 降至 2.0 以下時，再將已酸化之馴養溶液，以 10% (v/v) 之比例加入另一裝有硫片及新鮮底泥溶液之馴養槽中，繼續馴養。在相同之操作條件下，經重複上述步驟數次後，即可得到活性較大之硫氧化菌，以作為重金屬生物溶出實驗之植種。

(三) 氣提式生物溶出實驗

首先藉由氣提式 (air-lift) 反應系統之設計 (請參見圖 1)，利用曝氣時同時達到攪拌之功效，以減少機械性攪拌設備之使用，降低設備成本。同時，氣提式反應槽之型式亦可減少土地面積之需求。在氣提式生物溶出程序中，首先將重金屬污染底泥與硫顆粒加入反應槽中，再加入 10% (v/v) 已經馴養後之植種，於曝氣量 6 L/min、溫度 30°C 之操作條件下，利用硫氧化菌之氧化與酸化能力，造成底泥中重金屬溶出，使底泥無害化及資源化之目的。在實驗過程中，將分別檢測反應槽中 pH、ORP 值，以及液相中硫酸鹽與重金屬濃度之變化。本計畫中有關生物溶出試驗中主要操作參數探討之實驗規劃設計如表 1 所示。

(四) 零價鐵處理金屬廢液實驗

本實驗中主要是利用改變不同零價鐵添加量及重金屬濃度之條件下，進行零價鐵處理生物溶

出程序處理後所產生之金屬廢液之實驗，藉以評估不同影響因子對零價鐵處理金屬廢液中重金屬去除效率與速率之影響，求得最佳之操作條件。本實驗中主要操作參數（零價鐵添加量及重金屬濃度）之設定主要是參考中央合成設計 (Central Composite Design) 之二因子水準實驗設計法，其詳細之實驗設計內容如表 2 所示。首先在 PE 塑膠瓶中添加定量之零價鐵粉及 250 mL 之重金屬模擬廢液，並將其蓋緊密封，立即將其置入恆溫水浴振盪器中，於溫度 25°C，轉速 150 rpm 下行反應。實驗過程中固定採集適量水樣，以 0.2 μm 濾紙過濾後，分析水樣之 pH、重金屬濃度、總鐵離子及亞鐵離子濃度 (菲囉琳比色法)。

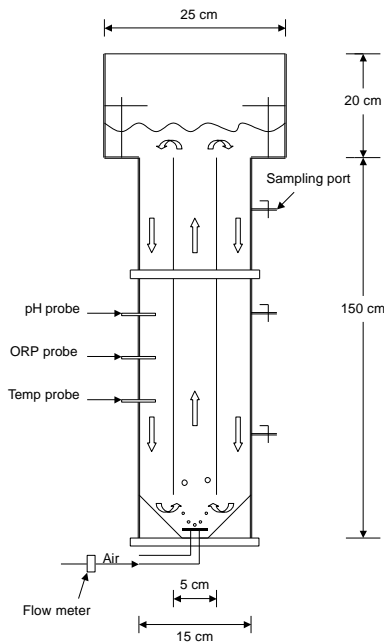


圖 1. 氣提式生物溶出反應系統之實驗裝置

表 1. 生物溶出試驗中之實驗規劃設計

影響參數	底泥固體物含量 (%)	硫顆粒添加量 (%)
底泥固體物含量	1	2.75
	8	2.75
	15	2.75
硫顆粒添加量	8	0.5
	8	2.75
	8	5

表 2. 零價鐵處理金屬廢液實驗中之中央合成設計

Run	零價鐵添加量 (g/L)	重金屬濃度 (mg/L)
1	1.16	15.5
2	4.34	15.5
3	1.16	85.5
4	4.34	85.5
5	0.5	50.5
6	5	50.5
7	2.75	1
8	2.75	100
9	2.75	50.5
10	2.75	50.5

四、結果與討論

(一) 底泥固體物含量對生物溶出程序之影響

圖 2 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之變化。由圖中可知，在固體物含量 1% 之實驗中，在第 2 天時，底泥中銅即有明顯之溶出情形，此時溶出效率約為 58%；而在反應終止時 (第 16 天)，底泥中銅之溶出效率則可以達到約 74%。在固體物含量為 8% 之實驗中，底泥中銅在溶出之前約 6 天的遲滯期；而在第 10 天時，底泥中銅之溶出效率可以達到 12%；一直到反應終止時，銅之溶出效率約為 60% 左右。而當固體物含量為 15% 時，底泥中銅在溶出前亦有明顯之遲滯期，在 16 天後底泥中銅之溶出效率仍約只有低於 8%。其主要是因為銅與有機物之結合能力較強 [6]，因此當底泥固體物含量越高時，其有機物含量亦較高，因此銅之出效率會較差。

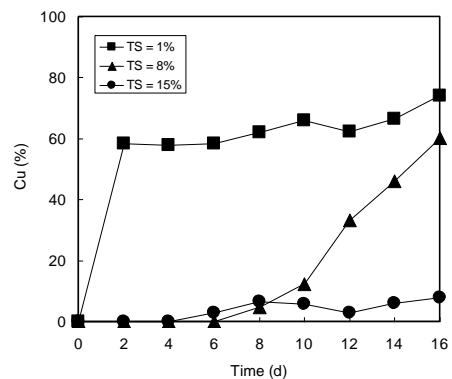


圖 2 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之影響 (硫顆粒添加量為 2.75%)

圖 3 為在不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在氣提式生物溶出程序中，鋅之溶出並沒有明顯之遲滯期。由於鋅為比較容易溶出之重金屬，在微酸的狀況下便可溶出，但因為最終 pH 值會影響到最終溶出效率，故最終 pH 值越低，其最終溶出效率越佳 [7]。當固體物含量為 1%、8% 與 15% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別可達 72%、69% 與 13% 左右。因此可知，氣提式生物溶出程序中鋅之溶出速率將明顯地受到底泥固體物含量高低之影響。

圖 4 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。從圖中亦可得知，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢與鋅相類似。在固體物含量為 1% 之實驗中，在第 2 天

時，鎳之溶出率已達 43%；在經 16 天之操作時間後，鎳最終之溶出效率則提昇為 78%。而在固體物含量為 8% 之實驗中發現，鎳之溶出並沒有明顯之遲滯期，在經過 8 天後，鎳之溶出效率已有 31%；而反應結束時，鎳之最終溶出效率則明顯增加為 60% 左右。另外，當固體物含量為 15% 時，在經 16 天之操作時間後，約有 21% 之鎳可從底泥中溶出。由以上可知，底泥中鎳之溶出效率受到底泥固體物含量之影響情形亦相同於鋅。

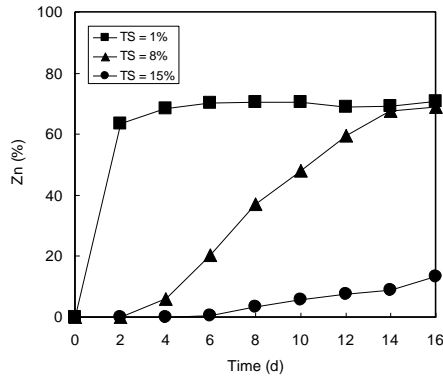


圖 3. 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響 (硫顆粒添加量為 2.75%)

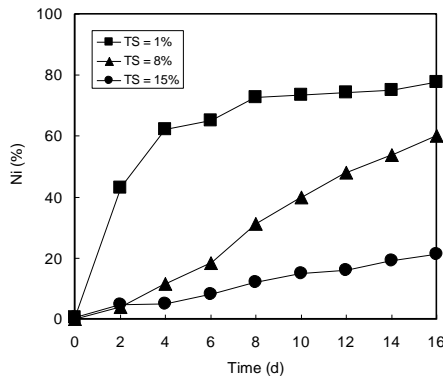


圖 4. 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響 (硫顆粒添加量為 2.75%)

圖 5 為不同底泥固體物含量之條件下，氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。一般而言，由於鉻主要存在於底泥之殘餘態中，大部分是屬於底泥礦物晶格中原有之金屬，因此為較難溶出之部分，需長時間在極酸的條件下才会有溶出之現象，所以底泥中鉻在溶出之過程中需要較長的遲滯期，所以其溶出效率為所有重金屬最低者 [7]。由圖中亦可得知，當底泥固體物含量為 1%、8% 及 15% 時，在經 16 天之操作時間後，鉻之溶出效率則分別為 29%、17% 及 8%。由以上可知，底泥中鉻之溶出效率亦會受到底泥固體物含量之影響。整體而言，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。

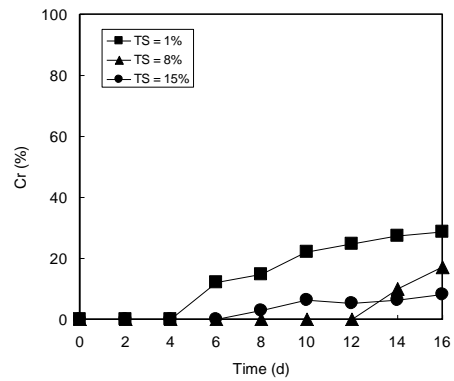


圖 5 底泥固體物含量對氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響 (硫顆粒添加量為 2.75%)

(二) 硫顆粒添加量對生物溶出程序之影響

由圖 6 可知，在底泥固體物含量固定時 (底泥固體物含量為 8%)，當硫顆粒添加量為 0.5%，在 16 天之反應時間後，底泥中銅之最終溶出效率為 51% 左右。當硫顆粒添加量為 2.75% 時，經 16 天之後，底泥中銅最終之溶出效率些微增加為 54%。而當硫顆粒添加量為 5% 時，經過 16 天之後，底泥中銅之最終溶出效率則明顯昇高為 70%。由此可知，在氣提式生物溶出程序中銅之溶出速率及效率則明顯受到硫顆粒添加量之影響。當硫顆粒添加量增加時，底泥中銅之溶出速率及效率皆能有效提昇。

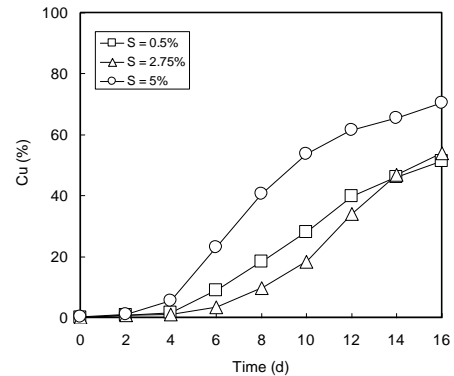


圖 6. 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中銅溶出效率之影響 (底泥固體物含量為 8%)

圖 7 為在不同硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以得知，當硫顆粒添加量分別為 0.5% 與 2.75% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別可達 60% 與 61% 左右，二者間相差不大。而當硫顆粒添加量增加為 5% 時，在第 8 天時，底泥中鋅之溶出效率即可高達 80%；在第 16 天時，底泥中鋅之溶出率則增加至 94%。由此可知，氣提式生物溶出程序中鋅之溶出效率則明顯受到硫顆粒添加量之影響。

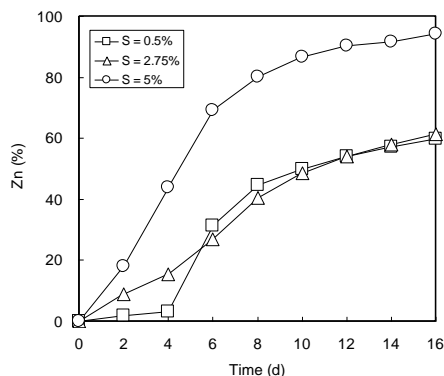


圖 7. 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鋅溶出效率之影響 (底泥固體物含量為 8%)

圖 8 為不同硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。從圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢亦與鋅相類似。當硫顆粒添加量為 0.5% 時，在第 8 天時，鎳之溶出率已達 38%；在經 16 天之後，底泥中鎳之最終溶出效率則增加為 56%。而當硫顆粒添加量為 2.75% 時，底泥中鎳之溶出效率，在經過 8 天後，已有 38%；在經過 16 天之反應時間後，底泥中鎳之最終溶出效率則明顯增高至 63% 左右。同時，當硫顆粒添加量為 5% 時，在經過 16 天之操作時間後，底泥中鎳溶出效率約有 72% 左右。由此可知，底泥中鎳之溶出效率受到硫顆粒添加量之影響情形亦與鋅之結果相似。

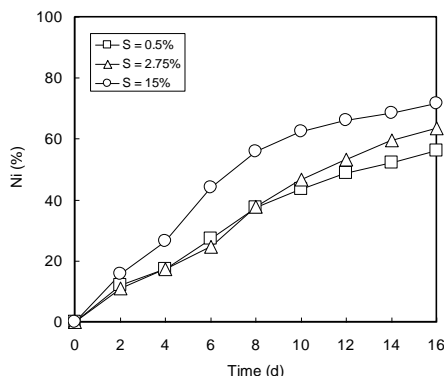


圖 8. 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鎳溶出效率之影響 (底泥固體物含量為 8%)

圖 9 為硫顆粒添加量之條件下，氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。由於鉻主要存在於底泥之殘餘態中，大部分是屬於底泥礦物晶格中原有之金屬，因此為較難溶出之部分，所以底泥中鉻在溶出之過程中需要較長的遲滯期，所以其溶出效率為所有重金屬最低者。由圖中可以看出，當硫顆粒添加量為 0.5%、2.75% 及 5% 時，在經 16 天之反應時間後，底泥中鉻之最終溶出效率則分別為 2%、17% 及 25%。由此可知，底泥中鉻之溶出效率亦明顯受到硫顆粒添加量之影響。整體而言，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅 > 鎳 > 銅 > 鉻。

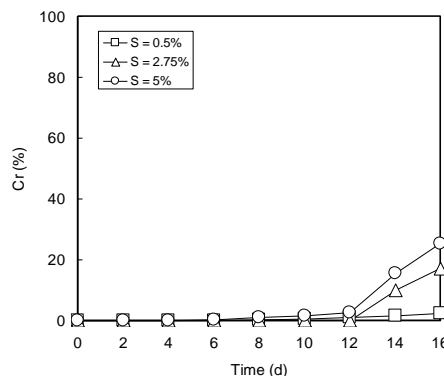


圖 9. 硫顆粒添加量對氣提式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響 (底泥固體物含量為 8%)

(三) 零價鐵處理金屬廢液操作參數之最佳化

在零價鐵處理金屬廢液之實驗中，主要設定零價鐵添加量與初始濃度為主要之操作參數，並以實驗設計之中央合成設計法 (CCD) 搭配反應曲面法 (RSM)，來評估此二項參數，對零價鐵處理金屬廢液實驗中重金屬去除效率之影響。若將中央合成設計法中各組實驗結果利用統計軟體 MINITAB 分析後，則可以得到各重金屬去除效率之反應曲面或等高線圖。茲將廢液中各重金屬去除效率數據於反應曲面或等高線圖之回歸分析與統計分析結果詳述如下。

圖 10 為零價鐵處理金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖，從圖中可在試驗範圍內推算出任一試驗點中銅之去除效率。而從等高線變化之幅度可歸納出零價鐵添加量對於廢液中銅去除效率之影響程度較初始濃度來得顯著，也就是隨著反應系統中零價鐵添加量之增加，廢液中銅之去除效率會明顯受到影響；初始濃度之改變對銅去除效率之影響程度則較小。由圖中可以發現，由廢液中銅去除效率之最大值範圍，可找出最適之操作範圍，只要將零價鐵添加量控制在 2.5~4.5 g/L 且初始濃度設定在 20 mg/L~50 mg/L 之間時，銅之去除率即可達到 100%。

圖 11 至圖 13 為零價鐵處理金屬廢液實驗中鋅、鎳及鉻去除效率之等高線圖。從等高線變化之幅度亦可看出零價鐵添加量對鉻去除率之影響程度較初始濃度來得明顯 (圖 13)，其結果與銅之情形相類似。即廢液中鉻去除效率隨著反應系統中零價鐵添加量增加，而呈現大幅度之增加；而當改變初始濃度時對廢液中鉻去除率之影響程度則比較來得小。另外，廢液中鋅及鎳去除效率受到零價鐵添加量之影響程度則與初始濃度相同 (圖 11 及圖 12)。從鋅、鎳及鉻去除效率之等高線圖尋找最適之操作範圍時可發現，將零價鐵添加量同樣控制在 2.5~4.5 g/L 而且初始濃度設定在 20 mg/L~50 mg/L 之間時，鋅、鎳及鉻之去除效率分別即可達到 80%、40% 及 98% 以上。

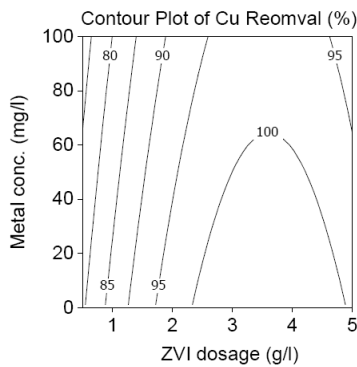


圖 10. 零價鐵處理金屬廢液中銅去除效率之等高線圖

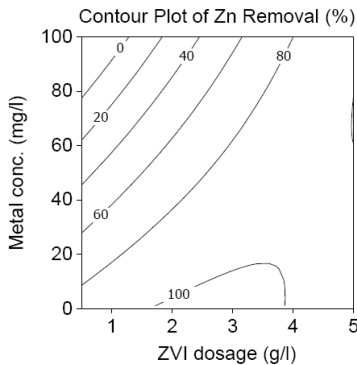


圖 11. 零價鐵處理金屬廢液中鋅去除效率之等高線圖

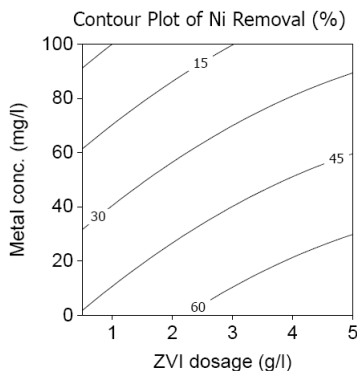


圖 12 零價鐵處理金屬廢液中鎳去除效率之等高線圖

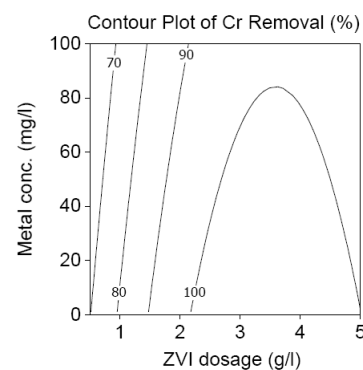


圖 13 零價鐵處理金屬廢液中鉻去除效率之等高線圖

五、結論

氣提式生物溶出程序中，在底泥固體物含量越高時，底泥中重金屬之溶出效率會隨之降低；而當硫顆粒添加量增加時，底泥中重金屬之溶出效率則呈現增高之趨勢。在底泥固體物含量為不高於 8% 時，在經 16 天之操作時間後，銅、鋅及鎳之最終溶出效率分別可達 50%、60% 與 50% 以上，鉻之溶出效率則低於 30%。整體而言，底泥中重金屬之最終溶出效率中以鋅及鎳較高，其次為銅，鉻之溶出效率則為最低。零價鐵在酸性環境下能快速地與重金屬進行反應，於短時間內就能達到很高之去除效果，對於物溶出程序之金屬廢液之處理能提供另一個選擇技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬廢液實驗中，零價鐵添加量及初始濃度設定之最佳操作值分別為 2.5 ~ 4.5 g/L 及 20 ~ 50 mg/L 間，金屬廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 100%、80%、40% 及 98% 以上之去除效率。

五、參考文獻

- [1]. Morillo J, Usero J and Gracia I (2004) *Chemosphere* 55:431-442.
- [2]. Beck AJ and Sanudo-Wilhelmy SA (2007) *Environ Sci Technol* 41:6103-6108.
- [3]. Owens PN, Batalla RJ, Collins AJ, Gomez B, Hicks DM, Horowitz AJ, Kondolf GM, Marden M, Page MJ, Peacock DH, Petticrew EL, Salomons W and Trustrum NA (2005) *River Res Appl* 21: 693-717.
- [4]. Kim IS, Lee JU and Jang A (2005) *J Chem Technol Biotechnol* 80:1339-1348.
- [5]. Liu YG, Zhou M, Zeng GM, Wang X, Li X, Fan T and Xu WH (2008) *Bioresour Technol* 9:4124-4129.
- [6]. Xiang L, Chan LC and Wong JWC (2000) *Chemosphere* 41:283-287.
- [7]. Chen SY and Lin JG (2001) *Chemosphere* 44:1093-1102.
- [8]. Chen SY and Lin PL (2010) *Sep Purif Technol* 71:178-185.
- [9]. Choe S, Chang YY, Hwang KY and Khim J (2000) *Chemosphere* 41:1307-1311.
- [10]. Wilkin RT and McNeil MS (2003) *Chemosphere* 53:715-725.
- [11]. Rangsivek R and Jekel MR (2005) *Water Res* 39:4153-4163.
- [12]. Bartzas C, Komnitsas K and Paspaliaris I (2006) *Miner Eng* 19:505-514.

100 年度土壤及地下水污染研究與技術提升補(捐)助計畫投稿論文撰 應用地球物理法運用於污染場址與底泥電性反應之研究 A Research of the Application Geophysical Methods to the Polluted Site and the river bottom mud in Geophysical Methods

鄭世楠 Shi-Nam Cheng 劉興昌* Hsin-Chang Liu*

健行科技大學 空間資訊與防災中心
Digital Earth and Disaster Reduction Research Center,
Chien Hsin University of Science and Technology
*Email:lhchang@uch.edu.tw

一、中文摘要

現場調查已發現 DNAPL 仍具有穿透低滲透性地層（如黏土層或矽黏土）之風險；或低滲透性地層經長年累月所累積的大量溶質回擴至高滲透性地層，造成調查與整治之高度不確定性。而地下水污染團很可能透過滲漏機制而影響至上/下含水層，因此在調查或採樣設計上很可能需跳脫傳統僅採集至第一含水層底部或僅整治第一含水層的思維；同時界定高、低滲透性地層分佈與評估周遭污染情形，才能確實達到污染防堵與監控。傳統鑽孔調查技術所獲致之成果均屬於“點”的污染情形，DNAPL 移動分佈之高度不確定性，或地下水溶解相在高、低滲透性地層之實際分佈，在實場運用上不太可能鉅細靡遺地調查，也造成其污染界定上的困難。近年來，非破壞性地球物理探勘技術已逐漸運用在污染場址之地下環境調查，搭配較少量的鑽孔資料可獲得“面與空間”資訊。目前地球物理最廣泛運用之污染調查技術為地面式之地電阻掃瞄法及透地雷達法。但地電阻掃瞄法施測會因建物阻擋或其他地面干擾物致施測距離不足，造成測深受限；透地雷達法之測深則更是受限，特別是存在厚層鋪面或鋼筋網的施測環境。而新穎之地球物理井測技術已開始應用於地下環境特徵調查，其在探測深度上更具優勢，並增加監測井或鑽孔之利用效益。井測法可透過跨孔調查建立高、低滲透性地層、優勢流徑及可能污染分佈等，並掃瞄評估不同時間序列之污染分佈、整治溶劑分佈及整治成效等。本計畫除了運用新穎地球物理井測技術，調查含氣有機溶劑在地下環境之複雜分佈，另利用感應電磁波與水上地電阻影像剖面法進行河川底泥沈積物調查，評估水上地球物理方法之適用性與初步成果。

關鍵詞：地電阻影像剖面法、透地雷達法、電磁法、底泥

Abstract

Many site investigations have found that DNAPL is able to penetrate the low permeable layer such as clay or silt-calyl layer in subsurface environment. The cumulated DNAPL within the low permeable Layer will gradually diffuse to the high permeable layer to affect he accuracy of investigation and remedial design. As to the deeper zone affected by the penetration of DNAPL, the conventional sampling design investigating only the first unconfined aquifer is no longer suitable for DNAPL investigation. Precisely define the boundary and the distribution of high and low permeable layer is the key to conduct a successful DNAPL investigation. "Point" information derived from the conventional bore-hole sampling is difficult to be used for locating the DNAPL pollution due to the uncertainty of DNAPL migration and the soluble-phase distribution of the DNAPL partitioned into ground water between the low and high permeable layer. Recently, non-invaded technologies such as geophysical technology have been introduced to provide the "plane and space" information of pollution in subsurface by integrating few bore-hole dates. The most common used geophysical technologies are ground-penetrating radar method (GPR) and electrical resistivity tomography (ERT). Both methods have their limitations on the pollution investigation when there are interferences exist such as building structure or heavy pavement. A new geophysical technology, geophysical well logging has been developed to overcome above limitations. The information of multi-wells logging could be used to interpret the permeability of subsurface, the dominate flow path and the hot-spot for evaluating the distribution of pollution and the efficiency of remediation in different time sequences. This study would first

discuss how DNAPL and its soluble-phase components invade into the low permeable layer based on the field observation. Then, the importance of geophysical technology is introduced with comparing to the limitations of bore-hole investigation. Last, the case studies on using geophysical technologies including geophysical well logging are introduced to snapshot the complex profile of DNAPL distribution for improving future application.

Keywords: Electrical Resistivity Tomography (ERT)、Ground Penetrating Radar (GPR)、Horizontal Loop Electromagnetic Method (HLEM)、Sediment

二、緣由與目的

地下環境中之含氯有機溶劑污染在調查及整治上均屬相當棘手的問題。含氯溶劑屬比水重之非水相液體 (Dense Non-Aqueous Phase Liquid, 簡稱 DNAPL), 溶劑本身與地下水不互溶、比水重及低黏滯度的特性, 造成其污染純相的移動分佈深受地質變化的影響, 因地質變化的不確定性致污染源界定甚為困難。至於溶解於地下水中之溶質污染團則跟隨地下水流擴大分佈, 而地下水流場變化亦與地質變化直接相關, 污染團的縱向 (平行水流方向)、垂向或橫向 (垂直水流方向) 分佈與地層分層、不同地質材料夾層、優勢流徑或裂隙等息息相關。因此未能掌握地下水地質特徵, 污染範圍的界定便相當困難, 同時會誤判污染程度並造成污染流佈或污染風險的預測失當。傳統侵入性調查, 如鑽探或其他直接灌入機具調查均屬“點”之調查, 雖具有直接指示地下環境特徵之證據, 但其執行費時、花錢, 取樣未必完整 (礫石層不易採樣), 且難以具體客觀描繪不同鑽孔間之連續狀態。抽水試驗可掌握較大範圍之水文地質特徵, 但欲取得代表性數據, 需有較多的水位觀測井, 不易於運作中工廠或人口稠密區施作; 而抽出之地下水須經處理避免二次污染問題, 且抽水恐有破壞污染團分佈之虞。近年來, 非侵入性 (非破壞性) 地球物理探勘技術已逐漸運用在污染場址之地下環境調查, 搭配較少量的鑽孔資料可獲得“面與空間”資訊。目前使用最為廣泛之技術為地電阻掃瞄法 (Electrical Resistivity Tomography, ERT) 及透地雷達法 (Ground Penetrating Radar, GPR)。此兩種技術均屬沿地面佈設電極測線 (ERT 法) 或接/發收之天線頻率 (GPR 法), 透過電流或雷達波的傳遞掃瞄地下環境特徵。

而 ERT 法施測深度隨測線展距增加測深, 若可施作之直線距離不足 (如建物阻擋或其他地

面干擾物) 會造成測深受限; GPR 法測深與天線頻率有關, 一般約 1~10 公尺, 愈往深層其解析度愈差。而 GPR 井測 (雷達波井測) 及 ERT 井測 (地電阻井測) 則可隨著井深或鑽孔深度施作單井/孔周遭或多井/孔間之空間特徵調查, 其在探測深度上更具優勢, 並增加監測井或鑽孔之利用效益。而早期的井測主要運用在地下深層的石油及天然氣工程中, 研究油氣蘊藏量及地質構造。近來已開始應用於地下水、工程地質及岩石力學等相關研究。而地下淺部地層之井測法則有別於傳統深層井測 (探油) 方法, 深層井測必須配合鑽孔、穩定液, 僅能於單孔施作, 結果僅能說明鑽孔周遭特徵與一維剖面, 且無法確認方位; 淺層井測則可於不同井或鑽孔中施作, 確認特殊地質或污染方位, 建立井/孔間之連續二維及三維剖面。

由於目前國內利用地球物理調查技術於底泥污染調查, 正屬於開發階段。底泥為許多水棲生物之棲息地, 同時也是諸多表面水體中持久性污染物質的主要蓄積處。在水體中, 大多數合成化學物質及廢棄物包括毒性有機及無機物終究會累積在底泥之中。諸多文獻顯示, 許多環境劣質化 (degraded) 的地區雖然其水質並沒有明顯高於水質污染管制標準, 但棲息底泥或接近底泥的生物卻明顯受到不利影響, 可見底泥毒性檢測之必要性。本團隊於石門水庫利用水上地電阻方式, 施測示意圖如圖 1 所示, 將電纜利用船載方式拖曳在水面上, 利用四極 (Dipole-Dipole array) 八波道接收, 圖 2 中暖色系為水體之反應呈現相對高電阻率現象, 而底泥沈積則呈現相對低電阻率現象, 由於石門水庫水深較深超過 10 公尺, 所以電流探測深度受到壓抑, 所以在執行本計畫時會選用水深較淺處施測, 目的在瞭解河川底泥深度, 在根據電阻率變化來判斷是否受到重金屬污染, 再搭配透地雷達與感應電磁波法, 根據不同物理量, 研究底泥污染之最佳調查技術與方法。

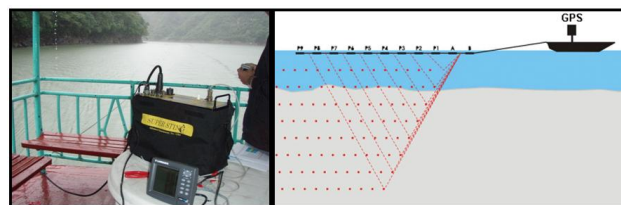


圖 1、水上地電阻法施測示意圖

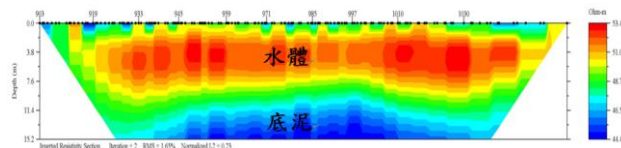


圖 2、水上地電阻成果圖 (施測位置石門水庫)

三、研究成果

1. 透地雷達井測(Borehole Radar)結果

傳統上透地雷達之探測方法為利用高頻電磁波自探測物表面發射進入待測物內部，因物體內不同介質電性變化而產生反射波，此一訊號經反射後為表面接收器所接收、放大、數位化後，紀錄成原始資料，帶回室內資料處理後，便可進行分析待測物之內部結構，此種探測方式稱為反射式透地雷達法 (Reflection GPR)，若利用於井內，則為井測雷達 (Borehole Radar)。GPR 井測之單孔井測為發射器與接收器同放在一口井內，其施測方式類似傳統的反射式透地雷達；跨孔井測為發射器與接收器放在不同的井中，依其發射器與接收器之幾何關係的不同，又可細分為四種施測方法，分別是零支距剖面法 (Zero Offset Profile, ZOP)、多支距剖面法 (Multiple Offset Gather, MOG)、垂直雷達剖面法 (Vertical Radar Profile, VRP) 及反射法剖面法 (Reflection Profile, RP) 等。雷達波井測之施測原理示意如下所示，由探測器發射高頻率雷達波並接收其反射訊號，依據反射訊號的特性及速度掃描分析土壤特徵 (如含水量、密度等) 及污染異常區等。雷達波井測必須在 2 吋 (含) 以上之監測井中施測，跨孔井測可運用在不同方位之雙井。本研究希望透過不同水文地質條件評估 GPR 井測界定 DNAPL 污染分佈及評估改善成效之可行性，並探討井間距之解析極限。

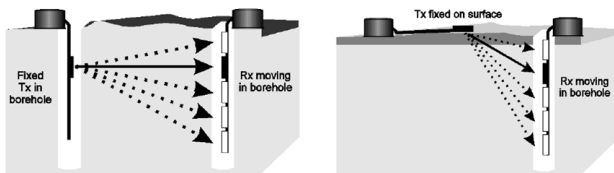


圖 3、透地雷達井測工作示意圖

EW-1 區域以 EW-1 井為中心，分別對 EW-1-E 及 EW-1-W 進行 1 組孔對孔 GPR 井測施測。EW-1 對 EW-1-E 施測結果如圖 24。施測井深由井底約 11 公尺處至井口 6 公尺處，施測方式採用 MOG 法。發射天線放置在 EW-1，接收天線置於 EW-1-E，兩井間距 3.4 公尺。圖 24 之顏色代表電磁波在地層傳遞速度，偏藍色代表低速層，代表施測區域地層背景值，而偏紅色代表高速層，根據 DNAPL 不導電或高濃度污染物較不導電的物理特性，在含 DNAPL 或污染團的地層中，雷達波傳輸速度會增快。而當地層黏土及粉土含量增加，雷達波傳輸速度會遞減，因此雷達波高速層區域可能屬於污染潛勢區域或反應滲透性較佳地層 (有利污染匯集)。

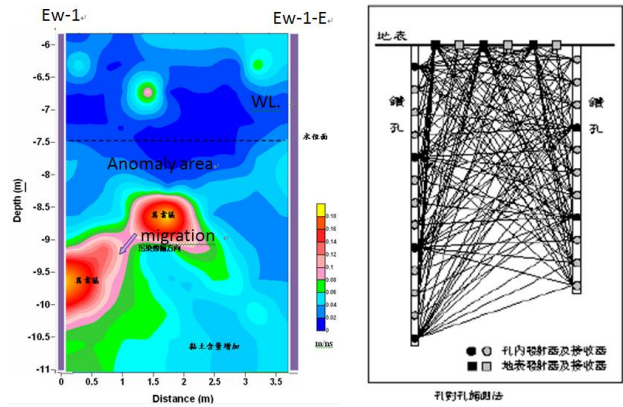


圖 4、透地雷達井測施測結果

2. 地電阻井測

ERT 井測屬直流電阻法，其方法原理係利用直流電經電極棒通入地下量測地層電阻率，並以電性區分地層中各種物理特性，其探測剖面可利用不同色階 (不同電阻率分佈) 表示不同地層分佈。ERT 井測需水等介質傳遞電流，並須搭配鑽孔或新設井 (電纜線繫於井管) 施測，孔間距則視孔深而定，可同時於多孔施測。跨孔式 ERT 井測有多種施測方式及專利技術，目前較成熟之方法有：跨孔井測偶極-偶極法 (Cross-Hole Dipole-Dipole, CHDD)、迴圈式偶極-偶極法 (Circulating Dipole-Dipole, CDD) 及跨孔井測三極法 (Cross-Hole Tripole-Pole, CHTP) 等。ERT 井測之施測原理依據兩端電極之間的電位差及通過電流計算地層中視電阻率分佈，並據以釐清地層及污染可能分佈。本研究希望透過不同水文地質條件評估 ERT 井測界定 DNAPL 污染分佈及評估改善成效之可行性，並探討不同環境下之井深/井距最佳比例。

本研究電阻井測以 AW-3 井為中心，設置四口井 (P14~P17) 施作 ERT 井測。由於鄰近路口下方有管線或排水設施通過，電極位置之起始深度自井下 1 公尺開始設置，以降低管線設施干擾。根據 AW-3 與 P14、P16 及 P17 之土樣剖面紀錄，含水層約在地下 7.5~11 公尺或 12 公尺屬中高滲透性的細至粗砂 (靠近水位附近夾雜細礫)；地下 11 或 12 公尺以下以低滲透性之粉土及黏土為主。施測階段之地下水位面約在深度 8 公尺，根據現地地質材料之電阻率特性，可能導致電阻率偏高因素，包括：地質材料乾燥 (未飽和層區域)、緊密地質材料、級配礫石、人工結構物，薄層礫石、DNAPL 污染等。施測結果如圖所示：

Z Slices of Inverted Resistivity

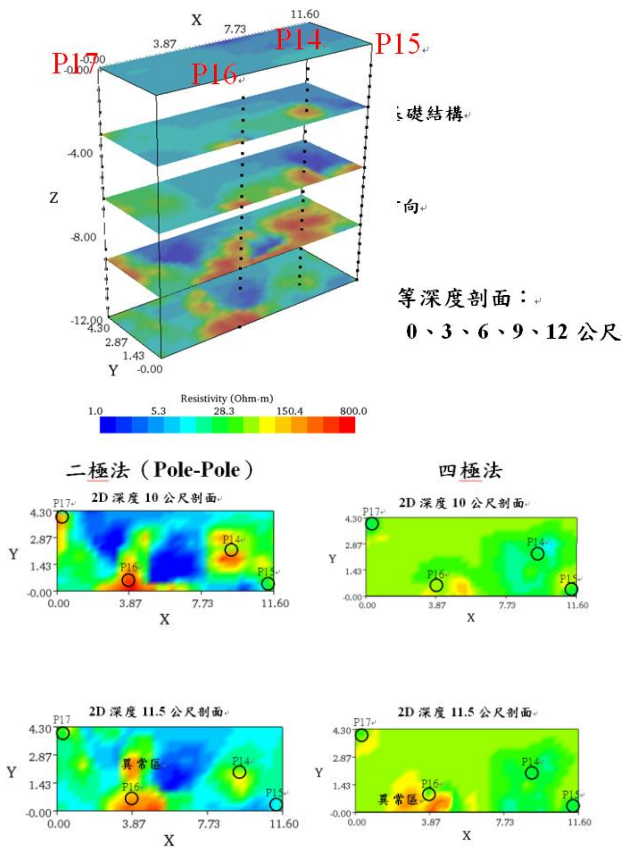


圖 5、三維 ERT 井測等深度探測剖面

結果顯示位於地下水水位下之異常區多集中在 P14 至 P16 之間，其中三維等深度剖面之 12 公尺處及等深度二維剖面之 11.5 公尺處，高電阻率（200~500 Ohm-m）集中於 P16 井周遭。由於 P16 之鑽探資料顯示地下 10.8~12 公尺範圍屬於黑色粉土夾黏土，而粉土、黏土之電阻率理論上應偏低，而 ERT 探測結果顯示此範圍之電阻率反而高過周遭地層，不排除與 DNAPL 污染團有關。至於 P14 在 12 公尺處之電阻率明顯低於 P16，經查 P14 之鑽探資料顯示地下 10.7~11.7 公尺範圍屬於黑色粉質砂，其地質滲透性相對高於 P16 同深度之地質條件，因此同深度之污染團移動至 P16 附近之速度較為緩慢或易受阻於該處之粉土、黏土地層。

根據 AW-3、P14~P17 之水質分析結果顯示 TCE 濃度均超過地下水管制標準，濃度集中 AW-3 周遭各井，特別是 P16 之濃度（0.295 mg/L）高於其餘各井 1~2 倍，而 ERT 井測也顯示 P16 在各深度均呈現較高電阻率，不排除 P16 井附近之污染團受地質影響有集中累積的情形。另外，ERT 井測結果亦顯示高電阻區有往下游（P17 與 TW-1 附近）降低趨勢，水質分析結果 P17 與 TW-1 濃度明顯低於上游各井（TW-1 濃度僅為 0.07

mg/L）。

3. 感應電磁波調查（EM）

電磁法係應用電磁感應原理，在地表發射線圈中通以可變頻率之交流電（通常其頻率為聲頻範圍），造成隨時間變動的原生電磁場，由於各地層之導電度各有差異，依據冷次定律，此變動的原生電磁場會引發不同強度的變動渦電流，並再次產生次生電磁場；在地表之發射線圈另一端，以一接收器記錄次生電磁場的強度，可藉以此資料得知地底下之地層導電性分佈的情況。本研究將電磁法用於水上施測，藉由 EM 法快速探測大範圍河川導電度變化，以節省取樣數量與時間。圖 6 為電磁探測儀，本研究係使用捷克 GF Instruments 公司出產之 CMD-EM31 電磁探測儀。

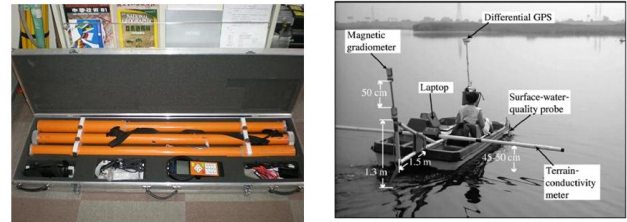


圖 6、頻率域感應電磁波法施測示意圖

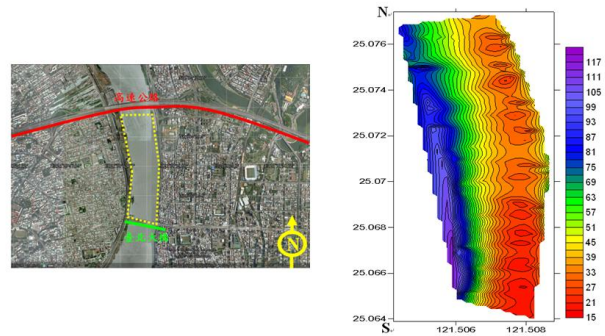


圖 7、感應電磁波施測成果圖（大漢溪下游）

本區感應電磁法位於大漢溪下游高速公路橋至臺北大橋間之河道施測，以臺北大橋為起點以 N 字型來回轉反覆接收資料，上圖黃色虛線處為下游之施測範圍。右圖為 EM 探測成果圖，圖上顯示測區範圍之導電度在 15~120 mS/m 間，其中河道可因導電度對半分為左右兩側，河道右側導電度相對較低約 5~40 mS/m 間；河道右側導電度逐漸升高至 80~120 mS/m 間，研判此處為下游堆積區相較於河道右岸材料明顯不同於左岸。

4. 水上透地雷達施測結果

本研究使用加拿大系統 EKKO PRO 50Mhz 天線施測，激發電壓 1000V，Sampling Interval 為 1600，疊加次數為 8 次，天線間距 1 公尺，使用美國 Trimble 公司圓盤型 GPS 天線進行定位。施測位置由西向東施測，起點為塔寮坑溪口向新海抽水站。測線長度總長為 200 公尺，可信深度約 10 公尺。由圖 33 知整體透地雷達剖面由深度可以

分為四層，第一層為水體深度約在 3-4 公尺，第二層為懸浮材料與水體混合厚度 1.5-2 公尺。夾在河床底部強反射與水體間之過渡帶。第三與第四層則在透地雷達強反射以下之河床材料。在測線起點位置深度約在 3-6 公尺出現一紅色強反射高振幅，測線尾段亦出現相同物理性質之材料，但強度明顯較低。與採樣結果相符合，推測此處地層材料含有重金屬，所以出現金屬般之強反射。此強反射愈往河床中段愈不明顯。

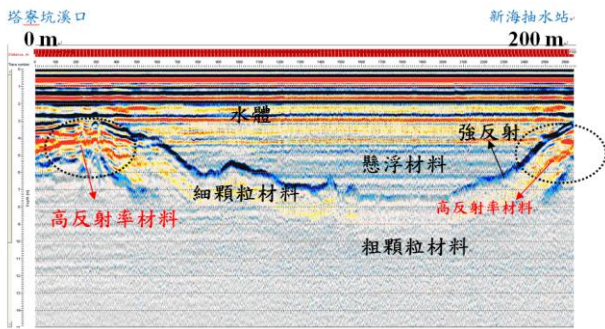


圖 8、水上透地雷達施測結果圖

5. 水上拖曳式地電阻掃描法

地電阻法(Electric Resistivity Method)或稱為直流電阻法(Direct Current Resistivity Method)或地電阻法(Geoelectric Resistivity Method)。是利用直流電通入地層以量測地下地層電阻(電阻率)變化，測得的成果稱地電阻率剖面，據此可推斷各不同地層的界面。影響地層電阻率的因子有組成礦物、顆粒大小、組態、以及地層之含水量與水之鹽度。當地層有明顯的電阻率對比，就適用於直流電阻法。本計畫利用路上地電阻法施測原理，將電纜線裝置在船的尾端如圖一所示，利用船的動力拖曳纜線，利用超高取樣率設備，每次收取八筆資料，而合成一連續性剖面。由於拖曳式連續剖面施測有別於路上施測，根據前人研究建議使用偶極_偶極法(Dipole-Dipole Array)施測，可快速得到解析度高之電性剖面。其特性施測時電流極 A 及 B 與電位極 M 及 N 各據一方，AB 與 MN 間有一段距離，AB 及 MN 可在一直線上或不在一直線上，非常適用於水上施測。

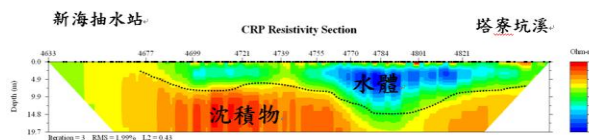


圖 9、水上連續性地電阻掃描法施測成果圖

圖 9 為 CRP 施測結果圖，本剖面綜合聲納系統所量測結果加上 CRP 所量測電阻率成果，綜合反算所到的成果。施測方向為由東向西施測，圖中黑色虛線即聲納系統所繪製底層結果。整體電

性地層結果，根據聲納與電阻率曲線分佈知，淺層約 2-8 公尺為水體電阻率，此區域結果明顯與透地雷達結果同，此區域水體電阻率明顯東側高於西側，推測兩側注入河川物質電阻率明顯不同。第一層材料，主要出現在測線中間，推測此材料應與河川回淤沈積物有關。此區域電阻率則與水體電阻率接近，在此區域有出現一高電阻率包，電阻率大約超過 30 歐姆-公尺以上，此異常區應為沙洲或是有機物所造成之高電阻率現象。超過此層至第二材料層，電阻率在左右岸則呈現明顯不同，東岸呈現相對高電阻率材料所組成電阻率大約在 30-35 歐姆-公尺，而水道中間至左岸呈現相對低電阻率材料組成。建議在此兩處採取樣本來釐清是否有受到污染的潛勢。採樣結果與透地雷達方法成果相當吻合。

四、結果與討論

本研究利用地電阻法井測與透地雷達井測兩種方法，目的是在傳統地球物理調查後，以清楚描繪出污染傳輸路徑，或是補足傳統調查方法深度不足的問題。以調查案例一，利用群井地電阻調查技術，可完整描繪出污染物容易匯集區域，利用三維實測資料展現出污染流動路徑，由於非模擬結果，相關地層資訊亦可提供建立水文地質模型，而描繪出真實地層構造。另在使用地電阻井測時，建議使用三極與四極法進行資料收集，因為井測電極在地層中，幾何位置以不同於地表施測位置，電流極與電位極的排列會讓二極法施測時，量測出現不準確現象，且容易量測之電位差非真正地層電位差，而是自然電位，此結果容易造成誤判。

透地雷達井測主要是補足傳統調查方法深度不足之資訊，且可利用設井位置，描繪出污染從何處匯集。此種方法主要是利用跨孔或是單孔方式調查。本研究主要是利用跨孔方式，進行雷達井測調查之適用性評估，以本研究案例知，透地雷達井測利用 MOG 探測方法可清楚描繪出污染物在地層中流動之路徑。建議使用透地雷達井測時，建議使用斷層掃描方式之探測方法，如 MOG 與 VRP 探測方法，盡量不要使用 ZOP 探測方法，因為 ZOP 法為等間距調查技術，資料點少，且只點取直接波位置，不易掌握地層污染物資訊。如果純粹調查地層材料分佈，此種方法是最快速且經濟的方式。

本研究目的在提供河床底泥調查一個快速且經濟的粗篩工具。因為河床沈積物採樣要一定困難地方，因為採樣深度因採樣機具架設受限且費用昂貴，所以利用兩階段水上地球物理調查是可以將點資料擴及至面資料，可以將採樣點設置在高潛勢區域上。

兩階段水上地球物理調查：

- (a) 第一階段利用水上感應電磁波 (EM) 探測技術，將施測區域作全範圍沈積物導電度調查，繪製導電度異常平面圖。並利用少許採樣進行資料校正與率定使用。
- (b) 第二階段利用感應電磁波 (EM) 率定結果，選擇高潛勢區域進行水上透地雷達 (GPR) 及連續性地電阻掃瞄法 (CRP) 兩種方法，目的在得到真實電阻率電性地層分佈與高反射率及異常界墊常數物質分佈，提供有重金屬污染及有機物匯集區域。提供業務單位進行採樣驗證。另透地雷達結果提供 0-10 公尺高解析度資料，而深度超過 10 公尺以上地層資訊則需要連續性地電阻掃瞄法 (CRP) 提供，此兩種方法相輔相成，缺一不可。

五、參考文獻

- [1]. Binley, A., Winship, P., Middleton, R., Pokar, M. and West, J, (2001) High resolution characterization of vadose zone dynamics using cross-borehole radar. *Water Resources Research*, 37, 2639-2652.
- [2]. Binley, A., Winship, P., West, L.J., Pokar, M. and Middleton, R(2002) Seasonal variation of moisture content in unsaturated sandstone inferred from borehole radar and resistivity profiles. *Journal of Hydrology*, 267, 160-172.
- [3]. Goes, B.J.M. and Meekes, J.A.C (2004) An Effective Electrode Configuration for the Detection of DNAPLs with Electrical Resistivity Tomography, TNO – Netherlands Institute of Applied Geoscience (TNO-NITG), P.O. Box 80015, 3508 TA Utrecht, Netherlands, *JEEG*, 9(3), 127-141.
- [4]. Keller, G.V.; Frischknecht, F.C. (1966) *Electrical methods in geophysical prospecting*, Oxford, 184pp.
- [5]. Loke, M. H. (1999) Time lapse resistivity imaging inversion, *Proceedings of the 5th Meeting of the Environmental and Engineering European, Em 1*, Budapest, Hungary.
- [6]. Schneider, G. W., and Greenhouse, J. P., 1992, Geophysical detection of PCE in a sandy aquifer using resistivity and nuclear logging techniques: in *Symposium on the Application of Geophysics to Environmental and Engineering Problems (SAGEEP) Proceedings 1992*, 619-628.
- [7]. Zheng, C., and S. M. Gorelick, 2003, Analysis of solute transport in flow fields Influenced by Preferential flowpaths at the decimeter scale, *Ground Water*, 41(2), 142-155.
- [8]. Nasser, M., Lee, S., Francisco, A., and Esben, A., 2006, High-resolution geophysical characterization of shallow-water wetlands, *Geophysics*, V.71, No.4, B101-109.
- [9]. 董倫道、梁敬豪、楊潔豪、陳平護、陳洲生，1995，台灣地下水觀測網第一期計畫水文地質調查研究及建檔 83 年度報告—地球物理探側及應用，中央地質調查所，共 91 頁。
- [10]. 環保署，1998，淡水河體環境分析研究，3-20 頁。
- [11]. 楊莫雄、吳先琪、楊平世，1998，河川底質監測調查技術研究，EPA-87-E3L1-03-02。

100 年度土壤及地下水污染研究與技術提升補(捐)助計畫

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 (第二年)

PILOT STUDY ON REMEDIATION OF CONTAMINATED SEDIMENT

IN ER-REN RIVER IN TAIWAN (YEAR 2)

張書奇 Shu-Chi Chang^{1*} 余光昌 Kuang-Chung Yu² 蔡利局 Li-Jyur Tsai²
江蓬鈺 Peng-Yu Chiang¹ 陳姿文 Tzu-Wen Chen¹

¹ 國立中興大學環境工程學系 Department of Environmental Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan

² 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 Department of Environmental Engineering and Science, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan 717, Taiwan

*Email: shuchichang@nchu.edu.tw

一、中文摘要

河川底泥在生態系中扮演重要角色，一旦遭受持久性有機污染物(persistent organic pollutants)或是重金屬之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，危害人體健康與生態系。以我國目前嚴重污染之二仁溪為例，二仁溪中下游污染物來源以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，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。二仁溪底泥中多環芳香烴類、多氯聯苯、重金屬銅、鉻與砷之濃度大多超過現行標準，實應進行整治復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本研究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 Aroclor 1254。以目前進行 70 天之初期試驗結果而言，添加奈米乳化似乎對萘之降解有抑制效果，但對於多氯聯苯 Aroclor 1254 降解有良好助益，而重金屬部分因仍有排放源以致絕對去除率較低，但結合奈米乳化液與奈米氧化鐵之整合式復育法仍屬較佳之整治方案。

關鍵詞：二仁溪、底泥、模場試驗、多氯聯苯、重金屬

Abstract

River sediments play an imperative role in ecosystems, such as self-cleaning capacity, planktonic habitat, and benthic organismal habitat. Once contaminated, the contaminant may enter human body or other organisms through food chains

resulting adverse effects on human health and ecosystems. Taking Er-Ren River as an example, the major pollution source is the upstream pig farm discharges. This area was famous for its metal recovery using open burning, electroplating, acid wash, and waste oil discharge. Particulate matters deposition and acidic drainage from metal recovery caused severe contamination of this river. Among all contaminants, dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs), polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), and heavy metals received most attentions. Most of them are either near to or above the regulated standards. However, a cost-effective remediation technology does not exist for this intermixed contamination. Here, we study a new remediation technology by integrating biological and physicochemical processes with novel nanomaterials. The first year project already showed positive result and a highly cost-effective solution seems to be feasible. Due to the evident Aroclor 1254 pattern shown on the gas chromatograph of PCBs in sediment from Er-Ren River, this year we focused on the remediation of sediment contaminated by naphthalene, Aroclor 1254, Arsenic, chromium, and copper. By conducting four different experiments in parallel, i.e. natural recovery (NR), biostimulation (BS), physicochemical adsorption (PA), and integrated remediation (IR), the results The integrated remediation will combine the nanoemulsion and magnetite nanoparticle approaches. This project has shown that within 150 days, all tested combinations can achieve higher than 97% removal of naphthalene. The best removal of Aroclor 1254 at day 189 is as high as 76.4%. For heavy metals, the highest removal percentages of As,

Cr, and Cu are 14.53%, 5.17%, and 8.38%. Lead can also be removed up to 13.06%. Overall, biostimulation is better than any other test technologies in this project..

Keywords: Sediment remediation, pilot study, Er-Ren River, pilot study, PCBs, heavy metals

二、緣由與目的

河川底泥為生態系統中重要的一環，例如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與洄游魚類覓食等。因此一旦河川遭受持久性污染物污染，污染物將可能進入底泥中並藉由食物鏈逐漸累積至高等消費者乃至於人體內，進而影響河川生態系統與人體之健康風險。以我國高度污染河川之一的二仁溪為例，該溪位於台南市與高雄市交界處，其上游污染源主要為畜牧廢水，下游則多為電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等，且早期（民國 60-70 年代）二仁溪及其支流三爺溪沿岸多為露天燃燒之場址。經歷年學者調查，主要污染物包括重金屬、多環芳香烴、多氯聯苯與戴奧辛（Dioxins）等。

歷史性資料顯示：二仁溪下游底泥中多環芳香烴濃度約為 45 mg kg^{-1} （乾重），多以二環之萘（Naphthalene）與四環之螢蒽（Fluoranthene）為主（凌，2004），其中萘濃度為 $8.79\text{-}18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重）。我國行政院環境保護署業於本（101）年 1 月 4 日發布施行「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」（行政院環境保護署，2012），萘濃度上限值為 0.55 mg kg^{-1} ，歷史性測值已超過管制標準之 16-34 倍。根據 Tabak 等學者於 2003 年之研究顯示（Tabak *et. al.*, 2003），美國紐約州之 East River 底泥中多環芳香烴濃度為 4-190 ppm，即顯現出對淡水及海水生物之急毒性，二仁溪底泥中多環芳香烴有進行整治復育之必要。而就多氯聯苯而言，二仁溪底泥表層（0-15 公分）中之多氯聯苯物種主要為 Aroclor 1240，深層（16-35 公分）則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254，濃度約為 $0.48\text{-}4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ （王一雄，2000），依據我國現行之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」針對總多氯聯苯之上限值為 1.12 mg kg^{-1} ，已明顯超過標準，有整治之必要性。另二仁溪底泥中雖含有戴奧辛，但其濃度（ $0.369\text{-}66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ）尚未達我國現行規定之 68.2 ppt-TEQ 底泥戴奧辛污染管制標準（潘復華，2002；行政院環境保護署，2012），可暫不列入復育之目標污染物。重金屬污染部份，以三爺溪沿岸之工廠廢水與台灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。將行政院環境保護署環境檢驗所於 2005 年（6 個採樣點）及 2008 年（10 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底泥品質指標比較顯示：以銅與鉻之含量為指標上限值之 4.10 與 1.52 倍，砷則屢次超出現行之下限值，實有必要針對銅、鉻與砷在二仁溪底泥中去除方法進行研究。

本實驗室所自行配製之奈米乳化液已經經過證實可有效提高多氯聯苯 Aroclor 1242 於底泥中之生物降解（江蓬鈺，2010），自行合成之奈米氧化鐵具有相當高之單位砷吸附量（ $>200 \text{ mg/g}$ ）與相當快之吸附效率（張書奇等，2009），並經證實確實能吸附底泥中之砷。因此，本研究之目的在於使用低成本之奈米材料進行河川污染底泥之多環芳香烴（以萘為例）、多氯聯苯（以 Aroclor 1254 為例）與重金屬砷、鉻與銅之整治技術研發，此研究為將實驗室中之瓶杯規模試驗結果與經驗應用於模場試驗。所採用之策略共有自然回復、物理化學吸附移除、生物刺激與整合式復育四類，本研究結果可提供未來現地大型整治工程之參考方案。

三、材料與方法

本研究原計畫於河道中進行試驗，但由於二仁溪中下游水流甚大且河床深度約在 3-10 公尺之間，尤其洪汛期間水流湍急無法在河道中進行試驗，故本研究主要以玻璃水族箱架設於現地河道旁，填入二仁溪底泥後並以現場之二仁溪溪水引流入水族箱中後再出流方式進行試驗。底泥自二仁溪河床挖取之後，立即進行攪拌均勻化，並取樣檢測其中目標污染物之濃度，加入適量之萘與 Aroclor 1254 進行試驗。各實驗組合中加入不同濃度之奈米復育材（奈米乳化液及奈米氧化鐵）並定期採樣分析底泥中萘、多氯聯苯 Aroclor 1254 及重金屬濃度變化情形。本研究之研究方法分為模場架設、奈米復育材製備與底泥分析，依次說明如下。

3.1. 現地模場建置

(1) 模場架設

本研究於二仁溪支流三爺溪旁架設玻璃水族箱並填入現地已調勻之底泥，再持續流入二仁溪之河水，以此方式進行試驗。每一水族箱中底泥量約為深 18 cm，寬 20 cm，長 40 cm，底泥上方有約 27 cm 高之現地河水覆蓋，由水族箱一端緩慢流入溪水，再自另一端流出。

(2) 模場操作條件

現地模場操作條件共分為四組，即自然回復、吸附移除、生物刺激及整合復育。自然回復為本研究之空白試驗組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染物濃度；生物刺激則是加入奈米乳化液（soybean oil nanoemulsion, SONE），以刺激現地之微生

物進行厭氧還原脫氯反應；吸附移除則是加入奈米氧化鐵 (magnetite nanoparticle, MNP) 進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合復育組則是同時加入奈米乳化液與奈米氧化鐵進行整治，各水族箱之操作條件如表 1 所示。於試驗期間以玻璃採樣管採取底泥樣品，管柱直徑約為 0.5 英寸，每槽至少採三個管柱；採樣後分析底泥中萘、多氯聯苯 (Aroclor 1254) 與重金屬含量，並於平日定期檢測試驗設施內水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料。

表 1 模場試驗操作條件

實驗組別	水槽編號	MNP 添加 (mg/L)	回收作業	SONE 添加
自然回復	1	0	無	0
	2	0	無	0
吸附移除	3	0	有	0
	4	20	有	0
	5	1000	有	0
生物刺激	6	0	無	0.10%
	7	0	無	1.00%
	8	0	無	10.0%
整合復育	9	1000	有	0.10%
	10	20	有	0.10%
	11	20	有	1.00%
	12	1000	有	1.00%

3.2. 奈米復育材製備

(1) 奈米乳化液製備

本研究使用自行製造之奈米乳化液 (SONE)，將此奈米乳化液注入現地模場以作為生物代謝之電子供給者。將植物油及食品級界面活性劑依一定比例混和以製備奈米乳化液原液，將奈米乳化液原液加入定量去離子水後輔以相反轉溫度法 (phase-inversion method) 製備出所使用之奈米乳化液 (張書奇等, 2007)。奈米乳化液中油顆粒粒徑以 Zetasizer® Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) 量測，水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

(2) 奈米氧化鐵製備

而本研究亦同時注入 MNP 於現地模場中，作為重金屬吸附劑。奈米氧化鐵主要以共沈澱法製備而成，將 FeCl₃ 以及 FeCl₂ 水溶液依 2:1 的比例加以混合，加入定量 NaOH 之水溶液後加熱並混合，再接著降溫至室溫後以純水清洗並濃縮即可。本研究製備之奈米氧化鐵粒徑以穿透式電子顯微鏡觀測，主要粒徑為 1 至 3 nm。

3.3. 污染底泥分析

(1) 底泥中萘之分析

為避免萘於混樣過程中揮發，將直接採取濕基底泥以甲醇萃取後以 GC-FID (Agilent 7890) 分析，使用管柱為 J&W DB-5 (60 m × 0.25 mm, 0.25 μm Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)，管柱流量為 1.7 ml/min，注射口與偵測器溫度為 290°C 與 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 165°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 25°C 升溫至 140°C，再以每分鐘 10°C 升溫至 310°C，終溫維持在 310°C 時間 2 分鐘。

(2) 底泥中 Aroclor 1254 之分析

將均勻混合濕基底泥樣品後，取 0.5 g 底泥置入高壓溶劑快速萃取儀 (Speed Extractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland) 進行萃取，萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑 (2:1)，萃取溫度為 100°C，萃取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，之後加入硫酸去除雜質干擾，並加入銅粉進行除硫之處理，接著再以矽膠管柱進行淨化分離作業。經過上述淨化步驟後，將樣品注入 GC-ECD (PerkinElmer Clarus 580, Waltham, MA, USA) 進行分析，分離管柱為 Agilent J&W HP-5 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)，管柱流量為 8 psi，注射口與偵測器溫度皆為 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 100°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 15°C 升溫至 160°C，再以每分鐘 5°C 升溫至 280°C，終溫維持在 280°C 為時 5 分鐘。

(3) 底泥中重金屬分析

取 0.5 g 乾燥底泥置入石墨消化爐 (Environmental Express, HotBlock SC100, Charleston, SC, USA) 專用塑膠製消化瓶，加入 2 ml 硝酸溶液 (1:1) 及 5 ml 鹽酸溶液 (1:4)，以 95°C 消化後再加入 30% 過氧化氫以去除有機質。將已去除干擾之消化液以 0.22 μm 濾膜過濾後稀釋至適當倍率，以 ICP-OES (PerkinElmer Optima 8000, Waltham, MA, USA) 分析底泥重金屬的含量。

四、結果與討論

4.1. 現地模場試驗環境變數量測結果

根據每日量測結果顯示各水槽底泥上方溫度介於 19°C -33°C 之間，pH 值在 7.0-8.0 之間，溶氧在 0.5-3.0 mg/L 之間，氧化還原電位介於 -300--100 mV 之間；而底泥中溫度介於 19°C -33°C 之間，pH 值在 7.0-8.0 之間，溶氧在 0.0-0.3 mg/L 之間，氧化還原電位介於 -400--250 mV 之間。

由每日量測記錄結果可知，無論有無添加奈米乳化液或奈米氧化鐵，不同槽體間底泥上方或底泥中之各項環境變數相當一致，但添加奈米乳化液之水槽其底泥上方溶氧相對有降低的趨勢。若比較相同操作條件之槽體底泥上方與底泥中環境變數數值，可發現溫度變化無明顯差異，但底泥中之 pH 較底泥上方稍低且變化相當一致，顯示可能微生物代謝作用旺盛；底泥中已呈現厭氧環境但底泥上方則多半仍為低溶氧之好氧狀態；底泥中氧化還原電位則顯示絕大部份時間可能處於硫酸還原或是甲烷生成階段，而底泥上方可能處於較為初步厭氧或好氧與厭氧互相交替發生之情形。

4.2. 萘之降解結果

根據各槽污染物分析結果可知萘之濃度變化相當明顯（圖 1），在 8 天內濃度大幅減少 88%，顯示生物降解作用相當旺盛，現地菌種馴養期或遲滯期似乎相當短，可在短時間內開始進行生物降解反應。萘平均去除率在第 29 天已達到 94% 以上，但後期第 57 天似乎有回升之情況，代表現場河水可能仍有萘之排放源存在。就萘去除率而言，整合復育組及生物刺激組效果最佳（96.2% 及 97.5%），其次為吸附去除組（93.2%），較差者為自然回復組（91.8%）。整體而言萘的去除率皆大於 90% 以上，顯示除了現地菌種的生物降解作用旺盛外，有進行人工干擾（如復育材的注入，奈米氧化鐵的回收作業）之槽體中萘的去除率更佳。在 150 天內，所有組別均可達到 97% 以上之去除率。

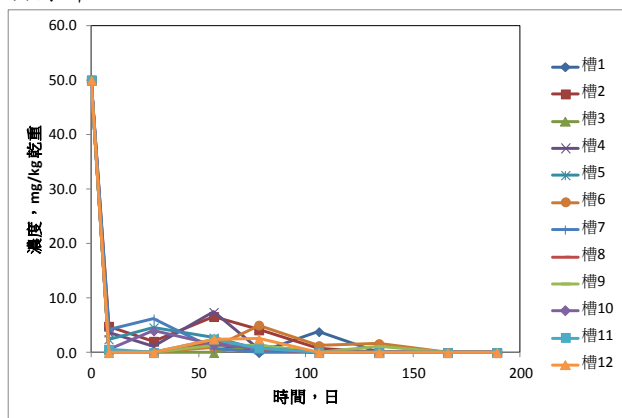


圖 1. 萘隨時間降解趨勢圖

4.3. 多氯聯苯之降解效果

於現地模場之多氯聯苯（Aroclor 1254）生物降解作用也相當明顯，根據各槽底泥中 Aroclor 1254 濃度變化結果顯示在 8 天後即開始有明顯降解作用發生（圖 2），表示現地菌種對於 Aroclor 1254 之降解馴養期或遲滯期非常短，除只添加 10% 奈米乳化液或 1000 mg/L 奈米氧化鐵之水槽外，第 8 天的去除率皆大於自然回復組。過去有

學者指出添加含有亞鐵離子之化合物有助於提高多氯聯苯的脫氯作用，且可降低硫離子對微生物的危害（Borja et al., 2005; Zwiernik et al., 1998），而添加含有亞鐵離子之奈米氧化鐵之實驗結果顯示多氯聯苯之去除率確實有所提高，但添加高量之奈米級氧化鐵反而抑制微生物降解多氯聯苯。就單純添加奈米乳化液的條件下，奈米乳化液能作為良好的電子供給者提高多氯聯苯的去除率，且添加 1% 之條件下去除速率較快且去除率較佳。當同時添加兩種復育材時，不論奈米氧化鐵添加量多寡，現地菌種對於多氯聯苯皆有良好去除效果。整體而言，平均去除率在第 189 天已達 60.6%，以生物刺激組去除效果最佳（66.8%）。

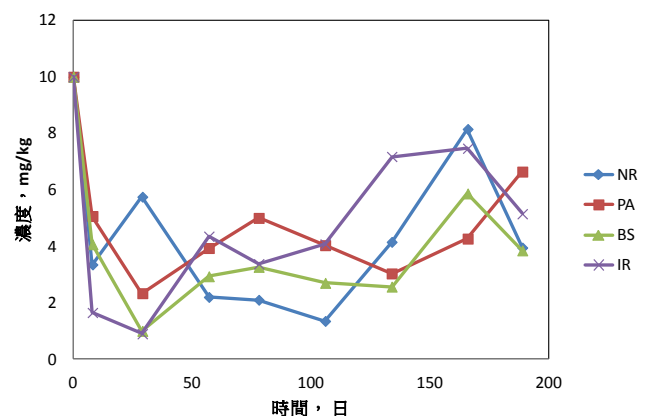


圖 2. Aroclor 1254 在勿同組別隨時間降解趨勢圖

4.4. 重金屬之吸附去除效果

由於上游仍有各項重金屬隨河水流入，將各槽後期重金屬濃度以自然回復組濃度為基準作標準化處理，計算方式如式 1，依其計算結果作圖可得圖 3，圖中數值表各組對六種重金屬的標準化去除率，若數值為正值，則數值越高表示對該組對該項重金屬移除量高於自然回復組；於本研究中重金屬鎘與汞低於儀器偵測極限，故在此不進行討論。

$$\text{標準化去除率} = 1 - \frac{C_i}{C_{NR,ave}} \dots\dots\dots \text{式 1}$$

C_i ：各槽中各項重金屬濃度

$C_{NR,ave}$ ：自然回復組該項重金屬濃度平均值

由處理後的結果可看出三個操作組對重金屬的去除效果有所不同，有添加奈米氧化鐵之條件下對於重金屬有較佳的去除效果，單純只添加奈米乳化液之生物刺激組對於六種重金屬的去除效果有限。物化吸附組對於金屬砷及鋅的去除最為顯著，顯示實驗室中自行合成之奈米氧化鐵對砷的確可造成顯著之影響，但對於鎳及鉛的移除相當有限。而同時添加兩種復育材之整合復育組對於砷亦有良好去除效果，不過當添加奈米乳化液

時重金屬的去除率較低，且生物刺激組對於鋅的去除率為負值，可能奈米乳化液在刺激生物生長的同時，產生鋅、鉛等重金屬的生物累積現象，因而降低氧化鐵去除重金屬的效果（Barron, 1995）。

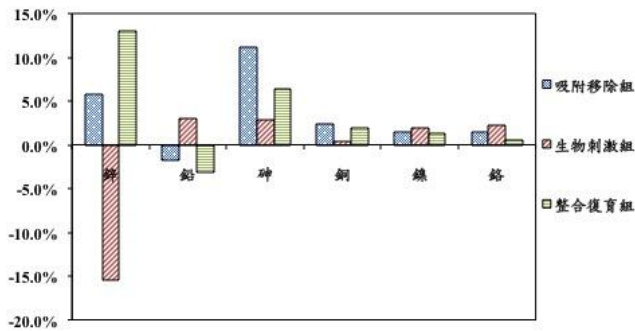


圖 3. 各槽與自然回復組比較之重金屬去除率

五、結論

本研究旨在利用奈米乳化液及奈米氧化鐵兩種復育材來處理底泥中的污染物。根據各項操作條件之試驗結果，可觀察到現地模場中各組別之環境變數相當一致，其中底泥上方與底泥中之環境變數差異較明顯。有機污染物的生物降解部分，添加奈米乳化液未必抑制微生物對於茶的降解作用，二仁溪現地菌種仍能有效降低茶濃度至管制量；對於多氯聯苯（Aroclor 1254）之降解而言，有添加奈米乳化液，且特別是同時添加奈米氧化鐵與奈米乳化液之條件下，多氯聯苯的去除率優於無添加之自然回復組。此外，雖添加奈米氧化鐵能去除底泥中重金屬砷，但無法有效去除使其濃度達法規標準，且河水當中仍有重金屬進流，必須先行控制水中重金屬的來源才能有效整治重金屬污染。整體而言，工程干預之復育效果優於無人工干擾之自然回復組。

六、誌謝

本研究有賴行政院環境保護署「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」補助方能完成，作者謹申謝忱。

七、參考文獻

- [1]. 凌慧紋，“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”，碩士論文，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系（2004）。
- [2]. 行政院環境保護署（2012）中華民國 101 年 1 月 4 日行政院環境保護署環署土字第 1000116349 號令發布“底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法”。
<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/docfile/140250.pdf>
- [3]. Tabak, H. H., J.M. Lazorchak, L. Lei, A.P. Khodadoust, J.E. Antia, R. Bagchi, and M.T. Suidan, *Studies on bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sediments: Bioavailability, biodegradability, and toxicity issues*, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 22, No. 3, pp. 473-482 (2003).
- [4]. 王一雄，“台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究”，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，編號：NSC-87-2313-B-002-011，NSC-88-2313-B-002-001，NSC-89-2313-B-002-001（2000）。
- [5]. 潘復華，“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，第 9 期，第 89-110（2002）。
- [6]. 江蓬鈺，“奈米乳化液與奈米氧化鐵對底泥中多氯聯苯生物降解之影響探討”，碩士論文，中興大學環境工程學系，臺中市（2010）。
- [7]. 張書奇、游雨涵、吳錦景，“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，高雄市（2009）。
- [8]. 張書奇、林耀東、林上傑，*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論文集，台中市（2007）。
- [9]. Borja, J., D.M. Taleon, J. Auresenia, and S. Gallardo, *Polychlorinated biphenyls and their biodegradation*, Process Biochemistry, Vol. 40, No. 6, pp. 1999-2013 (2005).
- [10]. Zwiernik, M.J., F. John III, and S.A. Boyd, *FeSO₄ amendments stimulate extensive anaerobic PCB dechlorination*, Environmental Science & Technology, Vol. 32, No. 21, pp. 3360-3365 (1998).
- [11]. Barron, M. G. (1995). *Bioaccumulation and bioconcentration in aquatic organisms*. In D. J. Hoffman, B. A. Rattner, J. G. A. Burton & J. J. Cairns (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology* (pp. 625).

100 年度土壤及地下水污染研究與技術提升補(捐)助計畫投稿論文撰 污染土壤再利用管理系統之建置 Management system implementation of contaminated soil re-use

林彥妣 Yen-Ching Lin¹ 黃晟祐 Cheng-Yu Huang¹ 謝仁捷 Jen-Chieh Hsieh¹ 林正芳 Cheng-Fang Lin^{1*}

¹ 國立台灣大學環境工程學研究所 National Taiwan University

*Email:cflin@ntu.edu.tw

一、中文摘要

建立污染土壤再生後之品質控管制度，不僅可落實污染土壤整治之執行，亦能有效管理污染物流向，藉由完整的污染土壤再利用管理系統，能確保污染土壤再利用之環境安全，故本計畫執行第一階段收集國內污染土壤物化特性，比較國內外污染特性，亦收集業界及國外污染再利用方式及管理制度，針對國內外事業廢棄物及污染土壤管理方式行分析探討，並彙整國內可行之污染土壤再生處理技術。

相較於國外如荷蘭、美國、日本及英國等，已明定污染土壤再利用管理規範，依據再利用土壤中成分含量及環境污染規範值作為分類基準，分別判定其可再利用之用途，台灣地區相關再利用規範中僅將事業產生之污泥納入再利用範圍，尚缺乏完整的管制系統。建構健全的污染再利用管理系統執行組織架構，由政府、專業環境顧問、專業檢驗實驗室、土壤回收業、土木承包商與相關企業合作，擔任監督與技術提升之諮詢團隊，為落實與促進污染土壤再利用技術發展之首要工作，藉由團隊經驗交流與合作分工，建立污染土壤再利用管理辦法，規劃適當用量之成本效益分析評估，並結合交通部、營建署及其他再利用主管機關政策與規範研擬及執行，由第三方驗證機構定期執行審核，由專責之測試人員定期查核確保產品品質，將能有效降低天然資源使用量與促進再生資源永續利用。

關鍵詞：染土壤、污染土壤再利用管理系統、動態管柱溶出試驗

Abstract

Quality control system of the regeneration of contaminated soil not only implements the implementation of the remediation of contaminated soil practically, but also controls the management of pollutant flow effectively. Integral contaminated soil management system would ensure the safety of

reuse of contaminated soil environment. Therefore this project is working to collect and compare physical and chemical properties of contaminated soil. The methods of reuse and management system of contaminated soil and regeneration processing technology are also collected.

Compare to foreign countries such as Netherlands, the United States, Japan and the United Kingdom, which have stipulated the standards for management of reused contaminated soil. The standards are according to the ingredients in the soil and environmental pollution specification as a benchmark classification and then the reuse purposes are determined respectively. The main categories of soil pollution in Taiwan include heavy metals, organic pollutants and unknown waste. In recent years, off-site treatment of contaminated soil was adopted to achieve sustainable use of harmless. However, the transport management and contaminated soil re-use patterns is still a lack of clear and complete control system.

The contaminated soil reuse management system of contaminated soil is to establish a quality control system in the contaminated soil regeneration. Government, professional environmental consultants, professional testing laboratory, soil recycling industry, civil engineering contractors in cooperation with the relevant enterprises construct sound pollution reuse organizational structure of the implementation of the management system, as a monitoring and upgrade their technology consulting team. The implementation and promotion of contaminated soil recycling technology development is the primary work. By the team experience exchanges and cooperation between the division of labor, the contaminated soil reuse management could be established. Planning for appropriate cost-benefit analysis assessment and implementation of policies and regulations of the competent authority combined with the Ministry of Transportation, Construction and Planning Agency, and other re-use of the formulation and implementation of policies and regulations of the

competent authority is necessary. Perform the audit on a regular basis by a third-party certification bodies by dedicated testers regular checks to ensure product quality, will be able to reduce the use of natural resources and the promotion of renewable resources and sustainable utilization.

Keywords: contaminated soil; contaminated soil reuse management system; continuous column leaching test

二、緣由與目的

環保署目前土壤污染及地下水整治列管廠址共有 2,374 處，總公告管制面積達 14,260,816 平方公尺。台灣地區土壤污染種類以重金屬、加油站有機污染物及不明廢棄物為主，近年污染場址整治方式主要為挖除至場外處理，污染土壤處理的目標為無害化及永續利用。然而污染土壤之再利用方式仍缺乏明確且完整的管制系統，因此本計畫主要目的在於依據污染土壤之處理方式及再利用可行方式，建立管理認證系統，包含土壤再利用之管理規範，及再利用前之品質管制確認程序，包含土壤再利用前處理方式分類、成品環境品質檢驗及再利用用途分類，藉以建立一套完整的污染土壤再利用管理認證系統，確保再利用之環境安全，落實污染整治管理與發展永續環境資源。

本計畫主要目的在於建立污染土壤離場(off-site)處理後做為再利用資材之管理驗證體系，提升資源再利用之環境安全及效益。政府近年來大力推動綠營建、綠建築及資源再生技術，目前已有許多再生材料提供應用，經適當處理之污染土壤因仍保有本身之物理特性，適於應用於不同需求之營建用途，建立污染土壤再生後之品質管制制度，不僅可落實污染土壤整治之執行，亦能有效管理污染物流向，藉由完整的污染土壤再利用管理系統，能確保污染土壤再利用之環境安全，亦具有提升廢棄物管理資訊整合之效益，同時達到資源永續利用之政策目標。

三、污染土壤品質管理系統建置

(一) 污染土壤品質管理系統架構

參考荷蘭土壤污染管理政策及執行方式，土壤之管理建構於土壤保護法及環境保護法之基礎上，意即基於土壤保護法與環境保護法之內涵與規範，以保護人、植物、動物健康為目標，同時兼顧經濟發展，土壤管理以創新、環保及永續發展為政策方向，基於污染預防之風險管理原則規劃土地整治利用，公私部門交流與合作，發展具“功能性”之污染場址整治技術與應用，明訂國家

層級之土壤環境品質標準、土壤污染物容許濃度及溶出特性試驗程序，並於國家層級之建築材料法規中明訂再利用土壤之有機及無機污染物容許環境品質標準採樣分析方法及溶出特性試驗方法，定期檢討及依據新的見解與實驗數據評估及修訂法規，提高法規之實用性。圖 1 所示為污染土壤再利用管理系統架構。

國內污染土壤已有一套土壤及地下水污染整治法規系統，由於污染土壤再利用需兼顧合法性與環境品質，因此相關法規已包含土壤及地下水之整治規範，然污染土壤來源特性差異以及不同處理技術之應用，依再利用用途及目的、用量需求亦有所不同，相較於各種污染土壤，非含有害污染物之污染土壤現在階段較易處理及作為再生材料，其應用可與交通部及營建主管單位共同研議可行之再生材料應用辦法。污染土壤分級再利用參考管制架構如圖 2 所示，土壤污染管制標準為許可再利用須符合之先決條件，有污染地下水之虞者考量部分再利用，或經土壤改良處理後可再利用，確認為污染土壤者須依用途進行處理後方可再利用。

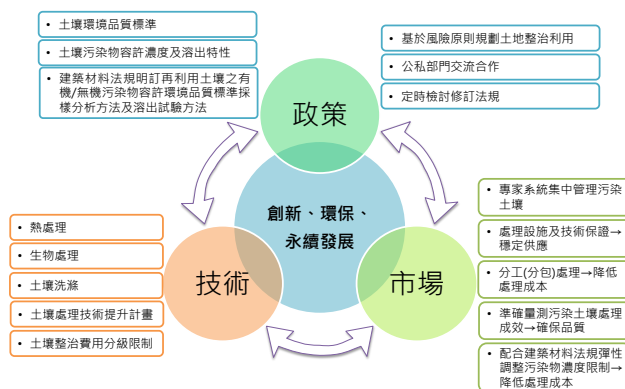


圖 1 污染土壤再利用管理系統架構

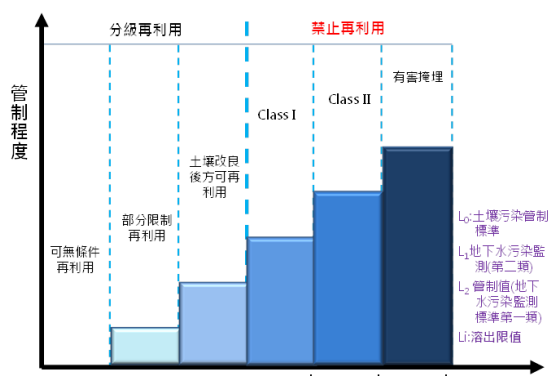


圖 2 污染土壤分級再利用參考管制架構

(二) 污染土壤再生材料應用工程性質檢驗

依據荷蘭污染土壤再利用政策及離地土壤處理技術發展，對於可再利用土壤品質經評估技術可行且數量充足時，污染土壤再利用可考量配合國土規劃與土地利用計畫，如穩定化處理再生材料應用於公共工程如道路材料。

另營建署「綠建材設計技術規範」認可之綠建材包括：依行政院環境保護署第一類環保標章規格標準，取得環保標章之下列材料：(1)塑橡膠類再生品、(2)建築用隔熱材料、(3)水性塗料、(4)回收木材再生品、(5)資源化磚類建材、(6)資源回收再利用建材，及內政部建築研究所認為綠建材標章之材料。若污染土壤再生處理後可符合綠建材之品質要求，亦可取得產品品質之驗證。

為確保國內污染土壤再利用能同時兼具環境安全與工程安全之考量，建議未來可針對污染土壤再利用場址進行相關之重金屬滲出研究，可透過收集鋪設現場土壤樣本，以溶出實驗分析土壤重金屬滲出潛勢，了解土壤重金屬溶出情形。圖 3 所示為污染土壤再生材料應用於路基工程性質檢測之參考流程。

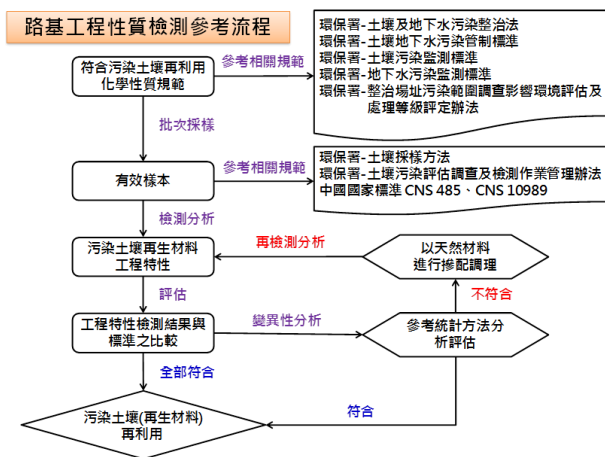


圖 3 污染土壤再生材料應用於路基工程性質檢測參考流程

污染土壤再利用應用於路基施工前應進行相關工程性質之檢測，重要之工程性質包括比重及吸水率、洛杉磯磨損值、健性、含砂當量及路基承載比(CBR)等，相關試驗規範及取樣規範整理如表 1：

表 1 重金屬污染土壤再利用於工程材料參考檢測項目及規範

檢測項目	依據標準	取樣規範
(一) 粒徑分布	CNS 486	CNS 485 CNS 10989
(二) 比重及含水率	CNS 487 CNS 488	CNS 485 CNS 10989
(三) 洛杉磯磨損值	CNS 490	CNS 485 CNS 10989
(四) 健性	CNS 1167	CNS 10989
(五) 含砂當量	AASHTO T176	-
(六) CBR (路基承載比)	AASHTO T180	-

(三) 污染土壤再生材料產品評估與驗證

污染土壤經評估為可再利用之材料，即可視為資源而加以應用，然而完整而有效的再生材料質量控制和保證系統，參考荷蘭之執行組織架構，由政府、專業環境顧問、專業檢驗實驗室、土壤回收業、土木承包商與相關企業共同組成，擔任監督與技術提升之諮詢團隊，協助開發評估技術與再利用處理技術，及發展具可靠性、環境無害性及具成效益之土壤再利用產品，如圖 4 所示為污染土壤再生材料應用於建築產品參考評估流程，透過再利用產品分級制度篩選及評估後可提供使用者資訊平台或表列查詢參考選用。

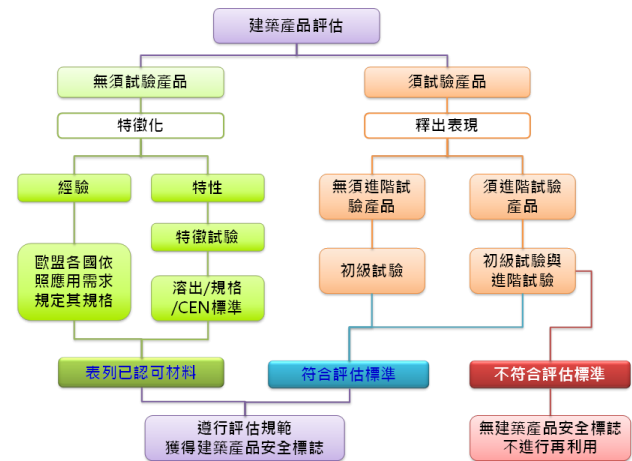


圖 4 荷蘭污染土壤再利用質量控制及保證系統組織架構

此外，結合第三方驗證機構定期執行審核，進行產品品質控管為必要的程序，依據產品等級設定其驗證審核準則與測試項目，由專責之測試人員定期查核確保產品品質。表 2 所示為污染土壤再利用驗證測試參考層級。

表 2 污染土壤再利用驗證測試參考層級

測試層級	內容及目的	測試者
特性試驗	1.定義基本特性 2.再利用產品分類 3.再利用產品長/短期溶出特性試驗如:液固比、pH、氧化還原電位、物化特性參數等	1.土壤回收再生業 2.污染土壤處理業 3.最終使用者
驗證試驗	1.依據特性試驗之結果進行簡單快速的驗證試驗 2.驗證被選定廢棄物處理方式是否符合法規標準	1.諮詢專家 2.管理者
現場稽核試驗	1.依據特性試驗進行快速品質測試 2.稽核驗證試驗是否符合標準規範	1.法規標準制定者 2.政府相關部門

四、結論與建議

(一) 污染土壤再利用溶出特性分析

針對現有重金屬污染場址一處進行取樣，並進行再利用評估程序，即應用動態溶出試驗評估污染土壤重金屬於再利用處理後之溶出量，分析溶出水體之溶解性金屬、pH 值、導電度及氯鹽含量之差異。分析結果顯示熱處理前後污染土壤中重金屬含量略為降低，但仍有部份重金屬如銅、鋅總量仍高於土壤污染標準限值，動態溶出試驗結果則顯示熱處理前後溶出之重金屬濃度反而升高，溶出液之 pH 值亦升高，此結果顯示熱處理技術確實改變土壤特性，但對於重金屬污染之控制程度有限。

動態溶出試驗依土壤特性及試驗參數、情境之變化極具分析意義，應用於污染土壤再利用材料之品質特性分析上有實質的效益。建議後續針對土壤特性與再利用處理技術、再利用材料之品質特性分析應用與評估程序宜深化研究與積極發展。

(二) 污染土壤品質控管制度建議

污染土壤離場(off-site)處理後做為再利用資材之管理驗證體系，在於建立污染土壤再生後之品質控管制度，因此建構健全的污染再利用管理系統執行組織架構，由政府、專業環境顧問、專業檢驗實驗室、土壤回收業、土木承包商與相關企業合作，擔任監督與技術提升之諮詢團隊，為落實與促進污染土壤再利用技術發展之首要工作，藉由團隊經驗交流與合作分工，建立污染土

壤再利用管理辦法，規劃適當用量之成本效益分析評估，並結合交通部、營建署及其他再利用主管機關政策與規範研擬及執行，由第三方驗證機構定期執行審核，由專責之測試人員定期查核確保產品品質，將能有效降低天然資源使用量與促進再生資源永續利用。荷蘭目前亦研擬發展污染土壤再利用材料之處理程序驗證計畫，如此嚴謹的態度與對環境保護的決心值得學習與跟進。

五、參考文獻

- [1]. Common wealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, Department of Environmental Protection, "Reuse And Disposal Of Contaminated Soil At Massachusetts Landfills", 1997.
- [2]. EU, "European Waste Catalogue", 2002.
- [3]. New York State Department of Environmental Conservation, "Petroleum - Contaminated Soil Guidance Policy", 2009, <http://www.dec.ny.gov/regulations/30902.html>.
- [4]. Ohio Administrative Code, "1301:7-9-16 Petroleum contaminated soil", 2005, <http://codes.ohio.gov/oac/1301:7-9-16>.
- [5]. UKEPA, "Guidance on the use of Stabilisation / Solidification for the Treatment of Contaminated Soil", 2004.
- [6]. UKEPA, "The Definition of Waste : Development Industry Code of Practice, Version 2", 2011.
- [7]. USEPA, "Land Disposal Restrictions: Summary of Requirements", EPA530-R01-007, 2001.
- [8]. 日本環境省, "土壤污染对策法", 2010。
- [9]. 環保署土壤及地下水污染整治網, 2011, <http://sgw.epa.gov.tw/public/0501.asp>。
- [10]. 白慧芬, 國內污染土壤離場處理管理策略之研析, 2011。
- [11]. 土壤中總石油碳氫化合物 (TPHs) 檢測之研究, EPA-92-E3S4-02-01, 工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心, 2003。
- [12]. 鄭光喆, 重金屬污染土壤之不同單一與連續性抽出方法評估, 2007。
- [13]. 廖祿津, 受重金屬污染農地土壤調查及整治技術之探討, 2006。
- [14]. 張尊國, 台灣地區土壤污染現況與整治政策分析, 國政分析永續(析), 2002。
- [15]. 傅威程, 受污染農業環境重金屬(鉻、銅、鋅、鎳、鉛、鎘)之物種分佈及轉化研究, 2008。
- [16]. 土壤中有機污染物處理技術研究, 行政院環境保護署, 1997。

- [17]. 1,2,二氯苯污染土壤之現地永續處理技術之研究.，行政院環境保護署，2010。
- [18]. 台中縣農地土壤重金屬污染控制場址改善計畫期末報告，台中縣環境保護局，2006。
- [19]. Alloway,B,J. Soil processes and the behaviour of heavy metals, Heavy metals in soils, John Wiley and Sons, New York, PP.11-35, 1995.
- [20]. 中南部地區 10 年以下加油站(82~86 年設立)之土壤及地下水污染調查計畫，行政院環境保護署，2007。
- [21]. 車明道，加油站地下儲槽洩漏與防震規範之探討，台灣土壤及地下水環境保護簡訊，第 26 期，2007。
- [22]. 洪千嬋，加油站土壤中總石油碳氫化合物污染整治成效之研究：不同案例之探討，2008。
- [23]. 游宗霖，「以純化菌種 *Candida viswanathii* 處理海水中柴油多環芳香烴之研究」碩士論文，國立中山大學海洋環境及工程學系研究所，2003。
- [24]. 謝昶毅，「以 PCR-DGGE 技術分析石油碳氫化合物污染地下水之微生物相」碩士論文，國立中山大學生物科學學系研究所，2003。
- [25]. 蔡玉娟，土壤污染整治規範對土壤污染整治技術發展之影響—以日本「土壤污染對策法」之實施經驗為例，2009。
- [26]. 陳呈芳，土壤重金屬污染整治技術，中興工程顧問股份有限公司。

多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA)判釋地下水污染之來源:以頭份工業區含氯碳氫化合物污染為例

Multi-isotope and geochemical approaches for investigation of groundwater contamination : A case study for chlorinated hydrocarbon contamination in Toufen Industrial area

李紅春(Hong-Chun Li)^{1*} 何哲豪(Howard Ho)² 汪中和(Chung-Ho Wang)³ 姜光輝(Guang-Hui Jiang)
¹ 陳則喻(Ze-Yu Chen)¹ 陳昱璇(Yu-Shiuan Chen)¹

¹ 國立臺灣大學地質科學系(Department of Geosciences, National Taiwan University)

² 美商傑明公司(MWH Americas Inc., Taiwan Branch)

³ 中央研究院地球科學研究所(Institute of Earth Sciences, Academia Sinica)

*Email: hcli1960@ntu.edu.tw

一、中文摘要

利用多種同位素和地球化學方法(Multiple-evidence of isotopic and geochemical approach, MEIGA), 研究頭份工業區地表水和地下水的同位素和地球化學特徵, 判斷研究區內的地下水來源、混合、補給和運移狀況, 結合污染物濃度的水準, 以及研究區的地質、水文、工程等背景資料, 研判含氯有機物污染源的可能來源。

自 2011 年 11 月計畫執行以來, 在頭份工業區採集地表水和地下水 100 個, 對這些樣品進行了野外物理化學參數測量、多種元素分析、氫氧碳穩定同位素分析、含氯有機物濃度的測量。通過這些樣品分析, 我們目前得到: 1. 研究地區天水的穩定同位素組成的曲線, 它與全球天水線有所不同。2. 研究地區地下水的穩定同位素組成, 顯示多數井位的水樣與地表水連通, 判斷該區淺層地下水(小於 100 米)的補給是由大氣降水而來。氧同位素偏重 (>-6.5‰) 且偏離大氣降水線較遠的樣品, 是污染水源的影響。3. 水樣中的 Ca 和 Na 是關鍵元素, 它們是控制導電度、硬度, 與氯度平衡的主要元素。然而, Ca 和 Na 有著不同的來源, 在地表水中有強正相關, 而在地下水中無相關。Ca 濃度反映總硬度的變化, 同時也與 Mg, Sr, K, Ba 等有較好的正相關。地下水和地表水的化學成分不同, 顯示高 Ca 來源是污染源的示蹤。4. 從溶解碳與 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 的關係, 可以斷定含氯有機物在地下水中有降解。5. 對本研究計畫來說, 多種同位素和地球化學方法 (MEIGA) 應當包括導電度、氯度、TOC、氯乙烯、 $\delta^{18}\text{O}$, δD , DIC $\delta^{13}\text{C}$, Ca, Na, Mg, Sr, K, Ba。6. 研究初步顯示, 含氯有機物污染源有兩處: “大坑”處

和台氣頭份廠南側偏西處, 污染物沿地下水流動方向從東北向西南方向運移。

關鍵詞: 地下水污染, 同位素, 地球化學

Abstract

In this project, we have collected 100 samples including 85 groundwaters and 15 surface waters from Toufen Industrial Technology Area in different seasons. These 100 samples have been conducted the measurements of H, O and C stable isotopes, elemental concentrations (Na, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Li, Cu, Zn, Ni, Ga, Ti), chlorinated hydrocarbon including dichloroethane and vinyl chloride, as well as many chemical parameters such as pH, conductivity, DO, hardness, TDS, Chlorinity, ammonia nitrogen and nitrate nitrogen etc. Throughout the study, we have obtained the following conclusions: (1) We built up the local meteoric water line (LMWL) from δD and $\delta^{18}\text{O}$, and found that the groundwater supply of the studying area was mainly from rainfall. (2) Some sites with heavy $\delta^{18}\text{O}$ values and apart from the LMWL reflect contamination of chlorinated hydrocarbon. (3) The concentrations of Ca+Na strongly correlate with conductivity, TDS and Chlorinity. The Ca variations reflect hardness and strongly correlate with Mg, Sr, K, Ba. High Ca content is an indicator of high vinyl chloride. The chemical compositions of surface water are different from that of the groundwater, which is affected by contaminated water. (4) The negative relationship between dissolved carbon and its $\delta^{13}\text{C}$ value implies that chlorinated hydrocarbon occurred degradation in the groundwater. (5) For this study, the major parameters for Multiple-evidence of isotopic and geochemical approach (MEIGA) are conductivity, Chlorinity, TOC, δD , $\delta^{18}\text{O}$, DIC $\delta^{13}\text{C}$, concentrations of Na, Ca, Mg, Sr, K, Ba and vinyl chloride. (6) Based on our study, we have found two contaminated sources: one is located at Well site of K00161, so called “The big dent” and the other is on the

southwestern edge of Tai Lu Toufen factory around Well sites K00111 and K00177. The distribution of multiple geochemical parameters suggests that the contaminated chlorinated hydrocarbon migrates with groundwater from the northeast toward the southwest.

Keywords: Groundwater contamination, isotopes, geochemistry

二、緣由與目的

隨著工業尤其是化工、冶金等產生“三廢”物質的工業的發展，環境污染始終是個問題。近年來國內外工業活動造成的土壤或地下水污染案例，對國土資源與生活環境形成莫大威脅。環境執法單位除了監測和發現各種污染現象和問題之外，還要判別污染的來源和責任的歸屬。在許多情況中，發現污染問題並不難，難的是如何追蹤與釐清污染的來源。不少污染場址是在過去環保法規尚不健全、執行尚不嚴格的年代已經存在的，原來的廠家早已撤離；有些污染場址存在多個產生污染的源頭；還有一些污染場址的污染源可能來自遠處。所以，不少污染場址被發現之後，卻無法在短期內找出責任歸屬，有些情況甚至需要消費鉅資來尋找污染來源，甚至不少司法判案依據需要科學證據來說明污染來源。

對於來源複雜的污染場址，要判斷污染物來源，是一個綜合的地質、水文和地球化學的研究課題。在進行地下水鑽探工程之前或者同時，地球物理和地球化學分析資料能夠更有效、更合理地明確工程計畫和確定鑽井位置。然而，目前對於地球化學方法在環境污染場址的地下水調查研究中的使用還相當薄弱，所量測的指標相對比較普通，如：pH、導電度、總溶解固體濃度、陰陽離子濃度以及一些重金屬元素的濃度，還很少利用同位素分析技術。因此，本計畫目的主要是針對地下水體系，利用多種同位素和地球化學方法分析，瞭解地下水的來源、運移狀況、以及污染物在地下水中的變化（如：降解/反應、吸附/脫附、遷移/沉澱），從而判斷污染來源與擴散歷史和規律，幫助確定處理污染的方法和措施。

苗栗縣頭份工業區為以石化業為主之綜合工業區，區內有台灣氯乙烯頭份廠及中石化頭份廠卸苯站地下水污染，卸苯站地下水污染整治工作已經完成，但台灣氯乙烯頭份廠地下水污染整治工作正在進行；位於頭份工業區西側之前國泰塑膠竹南廠地下水中亦檢測出高濃度氯乙烯的污染；而位於中港溪南岸的民井，於民國 92 年間地下水亦發現有高達 42.5mg/kg 的氯乙烯。由於工業區建立較早，一些工廠已經遷離，目前無法得

到原本的污染物，因此無法得知原本污染物得同位素特徵。在這種情況下，利用多種同位素和地球化學方法，綜合地質、水文和污染物濃度資料，來調查地下水污染的來源。

三、材料與方法

對頭份工業區、前國泰塑膠廠及中港溪北岸之既設監測井的地下水以及該區的地表水進行採樣，共取得 100 個地下水和地表水。圖 1 顯示研究區重要監測井的位置以及地下水流動方向。



圖 1 頭份工業區重要監測井位示意圖

所有樣品均按照環保署規定的方法採樣，大多數野外測量參數和含氯有機物的測量是由美商傑明公司的委託實驗室以及澳新·科技股份有限公司提供。經過過濾和加酸的樣品在台大地質系進行地球化學分析；用 Perkin-Elmer Optima 8000 DV ICP-OES 電感耦合等離子光譜儀進行元素含量分析，相對誤差一般都小於 2%；氫氧同位素的測量由中研院汪中和研究員實驗室完成，DIC 碳同位素由台大地質系楊燦堯教授實驗室完成。

四、結果與討論

(一) 氫氧穩定同位素

氫、氧同位素的組成因受不同的水循環過程所控制，能夠反應水體的來源、移動和水文過程（如：Li et al., 2007, 2008）。由於水中同時含有氫和氧，因此兩者在水的蒸發、遷移和凝聚時，產生的同位素分餾有相關性。全球大氣降水線有下列關係： $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ (Craig, H., 1961; Craig and Gordon, 1965; Dansgaard, 1964)。由於蒸發作用和氣團來源的影響，各地的大氣降水會存在一些差別。對於來自大氣降雨的樣品其氫氧同位素應呈現很強的線性關係，如果大氣降水的蒸發作用和地下水的混合作用很小，則數據降落在大氣降水線附近。降雨量越大，同位素值越輕；海水

的氫氧同位素比淡水的重很多。這樣，利用氫氧同位素研究地下水的來源、混合與遷移。

在這個計畫中，我們採自頭份工業區的地表水、地下水，進行了氫氧同位素分析，得到研究地區天水的穩定同位素組成的曲線，它與全球天水線有所不同（圖 2）。大多數地下水樣品的數據都落在頭份工業區大氣降水線的附近，表明本區的地下水來源基本上是由大氣降水補給，顯示多數井位的水樣與地表水連通，判斷該區淺層地下水（小於 100 米）的補給是由大氣降水而來。但是，圖中顯示有幾個點偏離大氣降水線較遠，說明這些樣品的氫、氧同位素受其他來源的水體影響，氧同位素偏重（>-6.5‰）且偏離大氣降水線較遠的樣品，是污染水源的影響。

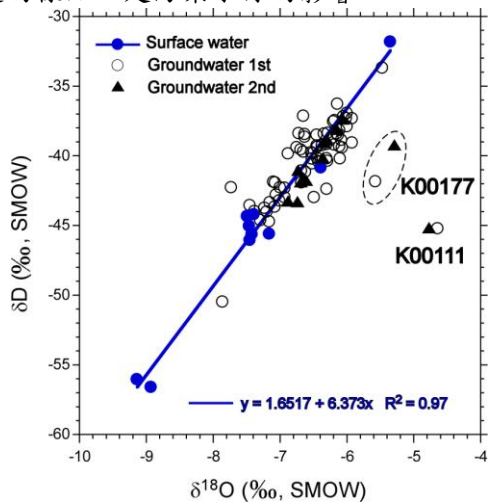


圖 2 研究區地表水和地下水氫氧同位素的關係

值得注意的是，K00111 和 K00177 兩個井位的樣品在兩次採樣中，均有非常高的導電度，K00111 為 11900 和 11330 ($\mu\text{mho}/\text{cm}$)，K00177 為 6240 和 6470 ($\mu\text{mho}/\text{cm}$)，同時，這兩個井位的地下水氯乙烷含量均超標（第一次採樣 5.86 和 1.18 mg/L；第二次採樣 0.706 和 4.62 mg/L）。根據氫氧同位素以及物理、化學性質的判斷：（1）這些水不可能是天然水，也不像是由大氣降水淋濾污染土壤或地層所致。（2）這兩個井位的地下水的元素含量、導電度和含氯有機物等指標遠高於“大坑”西南方向的井位 K00092 的指標，距離“大坑”西側污染嚴重的井位 K000161 也較遠，而且不是在與井位 K000161 地下水流動的相同方向上。因此，很難說明這兩個井位的地下水污染是從“大坑”而來。這兩個井位靠近台氣頭份廠的排水溝。所以，該處的地下水可能有人為注入的污染水源，需要徹底查清原因。

（二）元素地球化學分析

所採水樣中 Cu, Zn, Li, Ni, Ga, Ti 的濃度都很低，除了個別樣品外，沒有重金屬的污

染。其他元素的平均濃度大小依次為：Na > Ca > Mg > K > Fe > Mn > Sr > Al > Ba。除了 Na、Ca、Mg 之外，其他元素的含量一般都小於 50mg/L。

圖 3 顯示導電度與 Na+Ca+Mg+K 或者 Na+Ca 濃度之和有很強的正相關，這也是符合導電度是受陰陽離子濃度控制原理的，說明地下水中 Na 和 Ca 離子是控制導電度的主要元素。

雖然導電度與 Ca 和 Na 之和卻有很強的正相關，然而如果將導電度與 Ca 和 Na 分別作圖，相關性變差很多。氯度與 Ca 和 Na 分別作圖，相關性也不高。說明 Ca 和 Na 有著不同的來源，它們共同影響著導電度。

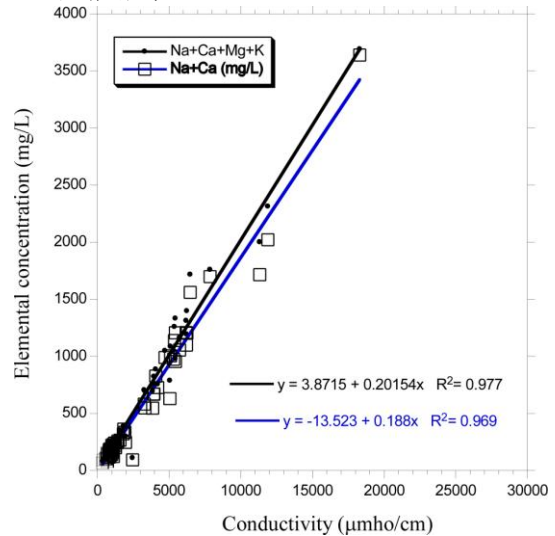


圖 3 研究區地下水導電度與主要元素濃度的關係

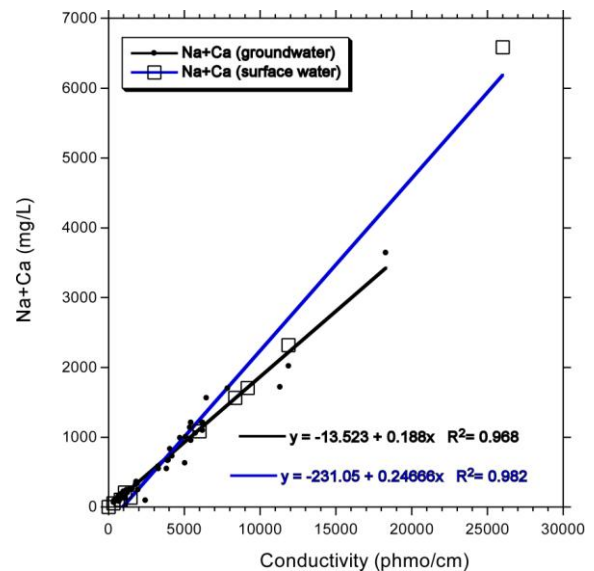


圖 4 研究區地下水和地表水導電度與 Na+Ca 濃度的關係

我們將地下水和地表水的導電度與 Na+Ca 分別作圖（圖 4），兩個線性關係非常相近，這說明地下水中的 Na 和 Ca 與地表水的 Na 和 Ca 來源相似，基岩的溶解影響很小，證實我們在前面的判斷。實際上，Na 和 Ca 的濃度偏高，可能指

示人為排放水或者是工業處理廢水的來源。事實上，樣品分析顯示，凡是含氯有機物濃度較高的樣品，其 Na 和 Ca 濃度都較高，尤其是 Ca 的濃度，這說明 Ca 和 Na 的偏高，可能指示污染物的來源。當然，有很高的 Ca 和 Na 濃度，並不一定代表含氯有機物濃度一定會超標。比如：工業廢水的排放，不一定是含有氯乙烯和二氯乙烷的。

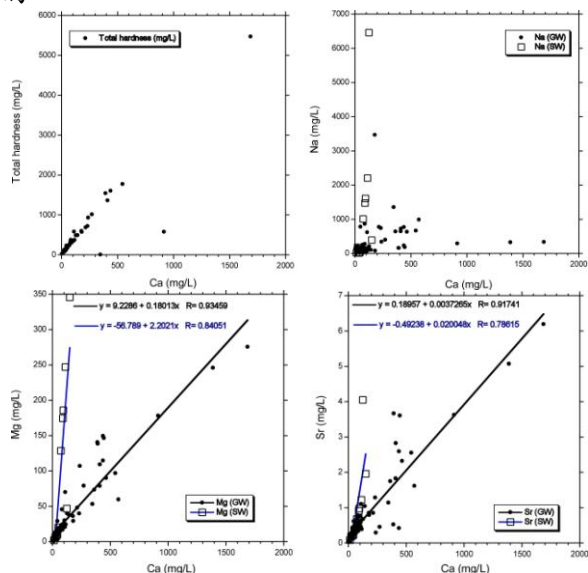


圖 5 研究區地下水和地表水 Ca 濃度與其他參數的關係

從圖 5 中顯示的相關關係中，我們可以看出，Ca 與硬度有較好的相關性；Mg 和 Sr 與 Ca 有較強的正相關；說明這幾個元素有相同的來源。但是 Ca 與 Na 在地表水中有較強的正相關，但在地下水中卻沒有明顯的相關性。說明地下水中 Ca 來源與 Na 的來源不一樣，而且 Ca 與 Na、Ca 與 Mg、Ca 與 Sr 在地下水中的關係和在地表水中的關係都不一樣。這一情況表明，儘管地下水的水源主要是大氣降水，然而，其化學成分卻受到污染水源的影響。初步分析，有兩種可能會造成這種現象：(1) 有含 Ca 量較高的水排放到地下；(2) 在地下埋葬有含 Ca 較高的可溶性固體。由於含氯有機物超標的地下水都含 Ca 較高，又由於所測地表水的含氯有機物一般都不超標，所以，厘清高 Ca 水的來源，對抓住污染物的來源很有幫助。

當樣品的 Ca 濃度很高時， $\delta^{18}\text{O}$ 值也偏重(圖 6)，而 Na 濃度則表現不同，Na 含量最高的兩個樣品其 $\delta^{18}\text{O}$ 值都不是太重，兩個 $\delta^{18}\text{O}$ 值最重的樣品 Na 含量並不高(圖 6)。一般來說，海水中的 Na 含量高， $\delta^{18}\text{O}$ 值也很重，兩者應該有正相關。這說明 $\delta^{18}\text{O}$ 值偏重的原因不是海水造成的，是污染水體造成的。其他元素濃度與 Ca 濃度的關係有兩種類型，一種是有正比關係，如：Mg, Fe, Mn, Sr, K, Ba, Li 等；另一種是不相關，如：Al, Zn, Cu 等。

綜上所述，水樣中的 Ca 和 Na 是關鍵元素，它們是控制導電度、硬度，與氯度平衡的主要元素。然而，Ca 和 Na 有著不同的來源，在地表水中有強正相關，而在地下水中無相關。地下水和地表水的化學成分不同，顯示高 Ca 來源是污染源的示蹤。Ca 含量高的水樣， $\delta^{18}\text{O}$ 值也偏重，是污染水體造成的。

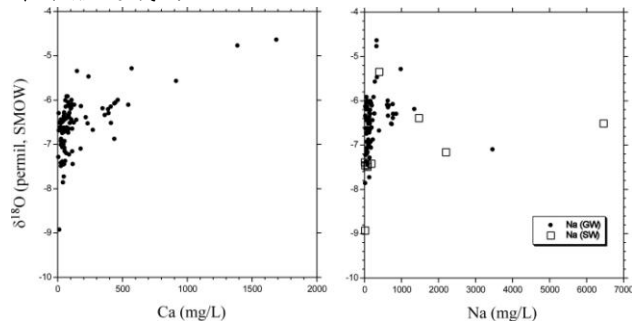


圖 6 研究區水樣 Ca 和 Na 濃度與 $\delta^{18}\text{O}$ 的關係

(三) DIC、TOC 和碳同位素

利用水樣中溶解碳 (DIC) 的碳同位素來研究污染源的性質。一般來說，無機碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值較重，有機碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值較輕。當有機碳貢獻較多時，DIC $\delta^{13}\text{C}$ 值將偏輕。通常天然水體中 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -10 至 -15‰ (PDB)，因為天然水體中 HCO_3^- 占主要。從樣品分析結果，我們可以得到以下結論：

(1) 研究區地表水的 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 值較重，因為主要是有機碳含量較少；(2) 兩個有機碳 (TOC) 含量很高的樣品 (K00111 和 K00177)，DIC 的含量也很高，這是兩種不同的測量方法得到的結果。顯示這兩個井位地下水的來源異常，與前述氮氧同位素的結論一致。(3) 井位 K00111 的 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 值很負，顯示大量的有機碳影響，這也被異常高的 TOC 含量證實。雖然樣品的 TOC 與溶解碳之間沒有明顯正相關，但從圖 7 所見，溶解碳含量高的樣品，其 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 值較輕，這說明有機碳的降解造成碳同位素偏輕，當 TOC 降解時，DIC 含量增加，使得水中碳同位素偏輕。總之，以前所認為的台氣頭份廠西南側的“大坑”是污染源，但目前看來“大坑”只是其中一個污染源，在井位 K00161 和 K00111 這兩處是不同的污染源，需要徹底查清。

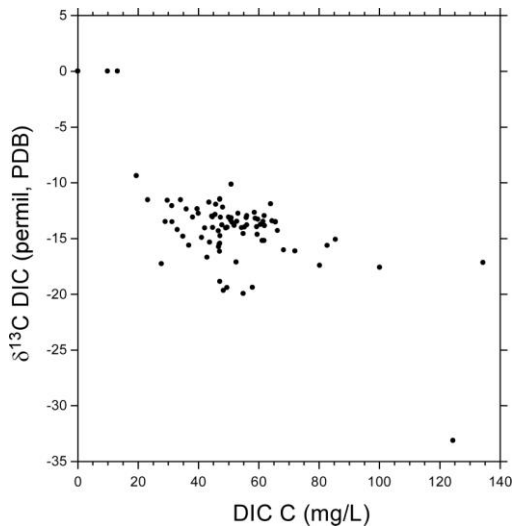


圖 7 研究區地下水和地表水溶解碳含量與 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 的關係

(四) 含氯有機物在地下水中的空間分佈與遷移

在所測樣品中，凡是二氯乙烷超標的樣品，氯乙烯都超標；而一些氯乙烯超標的樣品，二氯乙烷不一定超標。因此，我們只需要分析氯乙烯的污染來源即可。其次，氯乙烯的濃度隨水深沒有規律性變化，可以把兩個含水層視為一體來處理。

在眾多的地球化學參數中，氯乙烯超標的樣品，Ca、Na、導電度、氯度、TOC 都可能異常偏高， δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 可能異常偏重，DIC 碳含量偏高和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏輕。根據這些資料，我們分析它們的空間分佈。圖 8~圖 10 分別顯示研究區氯乙烯、Na、Ca 含量的空間分佈。

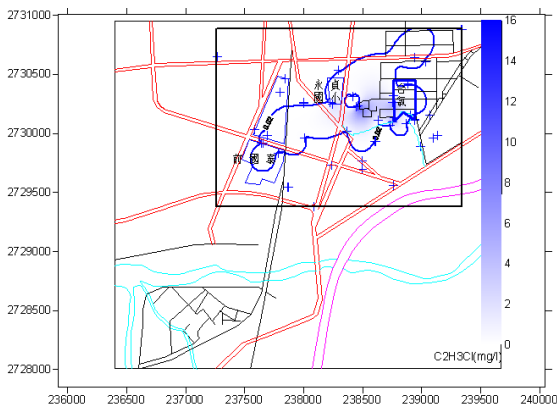


圖 8 研究區地下水氯乙烯含量的空間分佈

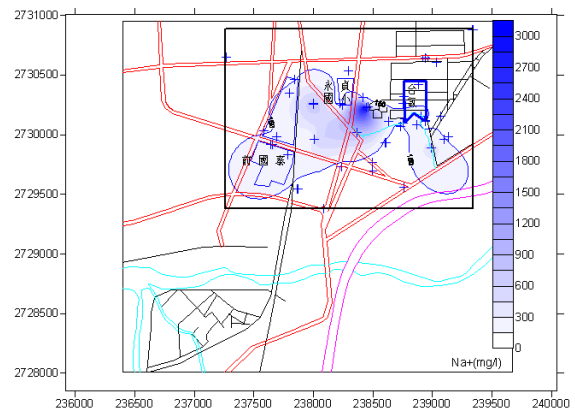


圖 9 研究區地下水 Na 含量的空間分佈

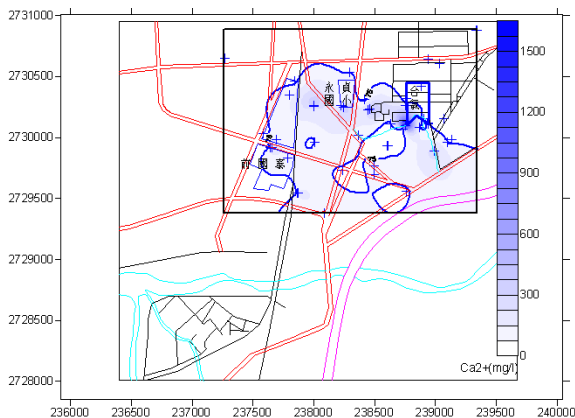


圖 10 研究區地下水 Ca 含量的空間分佈

氯乙烯的變化範圍 0 至 16.3mg/l，超標率為 23%。地下水中氯乙烯的污染源在台氣西側與永貞國小之間，即俗稱“大坑”的位置，污染物主要向西擴散（圖 8）。然而，在前面已經敘述過，位於台氣頭份廠南側偏西的井位 K00111 和 K00177，各種指標顯示該處的污染應該不是由“大坑”擴散而來，是有另一個污染源。

從圖 9 中 Na 空間分佈可以看出，Na 濃度最高處在“大坑”附近，濃度沿地下水向西南擴散。Cl 和導電度的空間分佈與 Na 相似，這三個指標支援“大坑”是污染源來源，由此沿地下水流動方向向西南遷移。

與圖 10 中顯示的 Ca 空間分佈相似的還有 Mg、Sr、K、總溶解固體 TDS、有機碳 TOC 的空間分佈來看，這些指標指示有兩個污染源，即：一個是“大坑”，另一個是台氣頭份廠南側偏西，總體仍是向西南方。

五、結論

本計畫建立了研究區的大氣降水線，並通過地下水氫氧同位素分析，判斷該區淺層地下水（小於 100 米）的補給是由大氣降水而來。氧同位素偏重（ $>-6.5\%$ ）且偏離大氣降水線較遠的樣品，是污染水源的影響。

水樣中的 Ca 和 Na 是關鍵元素，它們是控制導電度、硬度，與氯度平衡的主要元素。然而，Ca 和 Na 有著不同的來源，在地表水中有強正相關，而在地下水中無相關。Ca 濃度反映總硬度的變化，同時也與 Mg, Sr, K, Ba 等有較好的正相關。地下水與地表水的化學成分不同，顯示高 Ca 來源是污染源的示蹤。Ca 含量高的水樣， $\delta^{18}\text{O}$ 值也偏重，是污染水體造成的。

氯乙烯的空間分佈顯示，濃度最高處在“大坑”附近的井位 K00161，隨地下水向西南方向遷移。Na、Cl、導電度的空間分佈於氯乙烯相似，顯示一個源向西南遷移；而 Ca、Mg、Sr、K、TOC、TDS 顯示兩個源，大體還是向西南方向遷移。

總體來說，本區的地下水來源是從地表遷移至地下，污染源應該是從淺層地下水下滲的，但是在“大坑”處（K00161）的污染源可能是過去發生後，深埋在地下的。台氣頭份廠南側偏西的污染源（K00111 和 K00171）是淺層污染源。

高污染濃度的中心位置有兩處：“大坑”處和台氣頭份廠南側偏西處，污染物沿地下水流動方向從東北向西南方向運移。

污染物來源與前國泰塑膠廠的位置關係不明顯，與過去在“大坑”掩埋污染物的廠家有關。在台氣頭份廠南側偏西的污染源（K00111 和 K00171），需要進一步確認責任歸屬。

從溶解碳與 DIC $\delta^{13}\text{C}$ 的關係，可以斷定含氯有機物在地下水中有降解。

就目前的研究區來說，多種同位素和地球化

學方法（MEIGA）應當包括導電度、氯度、TOC、氯乙烯、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 δD 、DIC $\delta^{13}\text{C}$ 、Ca、Na、Mg、Sr、K、Ba。

六、參考文獻

- [1]. Craig H (1961) Isotopic variations in meteoric water. *Science* 133, 1702–1703.
- [2]. Craig H, Gordon LI (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Tongiorgi E (Ed.), *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperature*. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Spoleto, Italy, pp. 161–182.
- [3]. Dansgaard W (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* XVI, 436–468.
- [4]. Li Hong-Chun, Xu X-M, Ku T-L, You C-F, Buchheim H P, Peters R (2008) Isotopic and geochemical evidence of paleoclimate changes in Salton Basin, California during the past 20 Kyr: 1. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records in lake tufa deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 259 (iii-iv): 182-197.
- [5]. Li Hong-Chun, Yuan D-X, Ku T-L, Wan N-J, Ma Z-B, Zhang P-Z, Bar-Matthews M, Ayalon A, Liu Z-H, Zhang M-L, Zhu Z-Y, Wang R-M (2007) Stable Isotopic Compositions of Waters in the Karst Environments of China: Climatic Implications. *Applied Geochemistry* 22(8): 1748-1763.

臺灣地區油品之穩定性鉛同位素鑑定技術發展與應用

Stable Lead Isotopes Determination in Gasoline of Taiwan and Its Application

張尊國 (Tsun-Kuo Chang)^{1*} 沈川洲 (Chuan-Chou Shen)² 徐貴新 (Guey-Shin Shyu)³
王智澤 (Chih-Tse Wang)⁴ 姚佩萱 (Pei-Hsuan Yao)¹ 張映昉 (Ying-Fang Chang)¹

¹ 臺灣大學生物環境系統工程學系 (Dept. Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University)

² 臺灣大學地質科學系 (Dept. Geosciences, National Taiwan University)

³ 東南科技大學環境管理系 (Dept. Environmental Management, Tunghuan University)

⁴ 美商傑明工程顧問 (股) 臺灣分公司 (MWH Americas Inc., Taiwan Branch)

*Email: tknchang@ntu.edu.tw

一、中文摘要

「環境鑑識 (environmental forensics)」定義為以系統性及科學性評估物理、化學以及歷史信息等層面，目的為要針對污染物來源及排放至環境中之時序，展現具有科學效力之法律認定。油品含鉛 (lead, Pb) 一直被視為人體鉛暴露之主要途徑之一，雖然無鉛汽油之使用後已大幅降低此風險，但依然未能完全排除。疑似人類致癌物的鉛有 4 個穩定性同位素 (stable lead isotopes)：²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 與 ²⁰⁴Pb，其天然相對豐度比分別佔 1.4%、24.1%、22.1%、52.4%。穩定性鉛同位素可作為環境污染鑑識之利器，尤其是應用於具明顯污染源 (如：鉛礦區或冶煉廠) 之處。

本研究建立油品之穩定性鉛同位素分析技術，分析臺灣地區不同廠牌之市售油品穩定性鉛同位素特徵值，並將之與環境介質鉛同位素特徵加以比對研析。採集樣品包含中油公司和台塑公司所販售之 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油及超級柴油，以多頻道感應耦合電漿質譜儀 (MC-ICP-MS) 進行高精度之油品鉛同位素分析，測定 ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb、²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 等 4 種比值；油品鉛含量另以磁場式感應耦合電漿質譜儀 (ICP-SF-MS) 進行測定。研究結果發現，臺灣油品之鉛濃度為 10 ng g⁻¹ 至 45 ng g⁻¹ 之間。以油銷比例及廠牌市佔率加權，估算油品代表性鉛同位素特徵，²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 分別為 2.4269、0.8710，與臺北地區氣膠之鉛同位素比值特徵 2.4270、0.8720 極為相似，顯示臺北地區氣膠中鉛來源受地域性之油品影響。

關鍵詞：穩定性鉛同位素、汽油、環境鑑識

Abstract

“Environmental forensics” is defined as the systematic and scientific evaluation of physical, chemical and historical information for the purpose of developing defensible scientific and legal

conclusions regarding the source or age of a contaminant release into the environment. Leaded gasoline had been regarded as one of the major source of human lead exposure. Nowadays, the health impact from unleaded gasoline is still unclear. Lead (Pb) has four stable isotopes: ²⁰⁴Pb (1.4 %), ²⁰⁶Pb (24.1 %), ²⁰⁷Pb (22.1 %), and ²⁰⁸Pb (52.4 %). Pb isotopic signatures have been demonstrated to be a robust proxy for distinguishing different sources of local and global lead pollutions.

Techniques of high-precision gasoline Pb isotopic determinations by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) were developed. The characteristics of stable lead isotope ratios, including ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, of different brands and environmental material were measured. Samples included a set of 92 unleaded gasoline, 95 unleaded gasoline, 98 unleaded gasoline, and diesel fuel, from the Chinese Petroleum Corporation and Formosa Plastics Corporation. Pb concentration was determined on an inductively coupled plasma sector field mass spectrometer (ICP-SF-MS). Gasoline Pb contents ranges from 10 ng g⁻¹ to 45 ng g⁻¹. There is a significant difference of Pb isotope ratios in the gas products between the two brands. The estimated Pb isotope ratios from local vehicle exhaust are ²⁰⁸Pb/²⁰⁷Pb = 2.4269 and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb = 0.8710. The ratios are respectively close to the values of 2.4270 and 0.8720 in aerosol samples collected in Taipei area. This agreement suggests that aerosol Pb in Taipei area mainly results from local gasoline combustion.

Keywords: Stable Lead Isotopes; Gasoline; Environmental Forensics

二、緣由與目的

臺灣地區自 1983 起開始將含鉛汽油之使用轉換至無鉛汽油，並於 2000 年起停止含鉛汽油之供應，主要油品供應商為中油公司與台塑石化公

司，現售無鉛汽油中含鉛量低於 0.013 g L^{-1} (圖 1)。美國環保署 (U.S. Environmental Protection Agency) 將鉛評價為「可能使人體致癌」的有毒元素。

環境中的鉛來源主要是從地表上人類工業活動及汽機車內燃機所使用的鉛經由燃燒排放至大氣所造成。另外，金屬冶煉及工廠精煉過程、煤及石油等化石燃料燃燒、焚化爐燃燒廢棄物之廢氣排放、其他都市及工業活動等等，亦是造成環境鉛量提高之因素。儘管測量鉛濃度能夠提供鉛富集之可能性之訊息，但鉛來源往往是模糊不清的 (Monna et al., 1997)。穩定性鉛同位素 (^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 與 ^{204}Pb) 可作為環境污染鑑識之利器，尤其是應用於具明顯污染源 (如：鉛礦區或冶煉廠) 之處。

油品是由碳氫化合物所組成的複雜有機化合物，油污染事件發生後，除了緊急應變、整治與復育，對污染油品進行鑑識分析亦為重要一環，而化學指紋、生物指標、多環芳香硫雜環化合物特性、穩定性同位素均為漏油污染源鑑定之廣用手段 (Wang et al., 1999)。臺灣現有兩千五百餘家加油站，油品洩漏污染事件亦時有耳聞。含鉛汽油雖已被禁止使用，但現售之無鉛汽油並非全然無鉛，仍含有 10 ppb 到 300 ppb 不等之鉛濃度，且足以為高精密鉛同位素鑑定技術應用。透過穩定性鉛同位素，將有助於鑑別環境鉛污染端成分與其貢獻量。本研究將打破無鉛汽油不含鉛的迷思，針對市售無鉛汽油與超級柴油，檢測其穩定性鉛同位素特徵，並將之延伸至環境鑑識應用，期盼日後能為油品污染、儲油系統漏油污染源鑑定與責任歸屬提供新契機與利基。

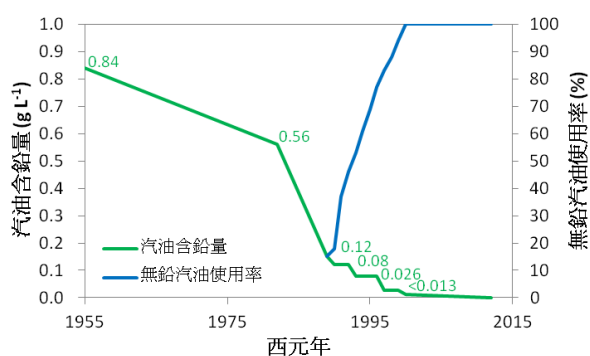


圖 1 臺灣地區無鉛汽油使用歷程

三、材料與方法

本計畫以臺灣地區市售油品為研究材料，採集中油公司、台塑公司販售之 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油，以及超級柴油。以多頻道感應耦合電漿質譜儀 (MC-ICP-MS, Neptune) 進行高精度之鉛同位素分析，測定 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ，共 4 種比值；

另以磁場式感應耦合電漿質譜儀 (ICP-SF-MS, Element II) 測定鉛濃度。

為避免干擾，本研究中所有化學實驗於臺灣大學地質科學系高精度質譜儀與環境變化實驗室 (HISPEC) 之 Class-10,000 地球化學無塵室、Class-100 無塵工作臺進行，並使用超純酸等級藥品與經王水熱清洗之鐵氟龍材質器皿。實驗方法修改自張等 (2010)、Monna et al. (1997)，取酌量消化樣本，參考 Gale (1996) 使用 Eichrom 100-150-mesh Sr-Spec resin 進行鉛同位素提取，配合儀器最佳偵測範圍，以及考量最小化學操作過程之干擾，化學消化程序設計在目標樣本鉛量為 10 ng - 100 ng，消化液將保存於不會釋放化學物質之鐵氟龍器皿，待儀器分析時再經稀釋處理。

四、結果與討論

(一) 實驗結果

以本研究建立之實驗方法，可有效處理油品樣本，去除有機物及雜質，得到純度極高且適合多頻道感應耦合電漿質譜儀測定之樣本，化學流程鉛空白為 103.5 pg。超級柴油基質穩定不利萃取，故分析樣本量低，實驗誤差相對其他油品大，但不影響同位素定性分析。實驗數據如表 1 所示，結果顯示即使市售汽油名為「無鉛汽油」，但仍帶有 10 ng g^{-1} 至 18 ng g^{-1} 微量的鉛。儘管本團隊實驗技術精密，可準確研析微鉛含量 (2-10 ng Pb) 樣本之同位素特徵至 0.02 % 誤差以內，但受限於無鉛汽油、超級柴油本身基質特性干擾，有待精進取樣方法增加數據代表性。臺灣油品同位素特徵與澳洲、墨西哥和秘魯鉛礦混合相近、美國鉛礦特徵差異大 (Bollhofer & Rosman, 2001)。各鉛同位素比值利用 T 檢定 (T-test) 分析數據得知，在不考慮油品类別之情況下，中油公司及台塑公司兩種廠牌市售各油品的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 鉛同位素特徵具鑑別度 ($p < 0.001$)。

(二) 臺灣油品鉛同位素代表特徵

由臺北市加油站數反映中油公司與台塑公司市佔率各為 75 % 與 25 %，而 92 無鉛汽油、95 無鉛汽油、98 無鉛汽油、超級柴油的油銷比例各為 25 %、35 %、10%、30 %，據此加權可得臺灣油品鉛同位素代表特徵，如： $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 分別為 1.1481、2.4269。

汽油中添加之鉛化物會反應其鉛之礦源的同位素特徵，亦即鉛礦提供了鮮明的同位素特徵予添加劑以及汽油。結合詳盡之汽油添加劑的年表記錄，鉛同位素特徵鑑定有助於釐清含鉛油品洩漏對環境污染之始末，同時也因為無鉛汽油中仍有源自開採處之自然背景鉛，以及部分製程中所添加的微量鉛，亦可進行無鉛汽油的廠牌鑑定 (Hurst et al., 1996)。依據英國汽油添加劑製造公

司所提供之資訊，英國、法國汽油中所添加的烷基鉛其鉛礦係源自澳洲、摩洛哥、加拿大與瑞典。製程中有时也會補充北美、南非與俄羅斯的鉛礦 (Monna et al., 1997; Véron et al., 1998)，茲將臺灣與其他國家油品鉛同位素特徵列於表 2 比較。同樣是無鉛汽油，以色列的特徵變化大，部分較臺灣低，差異來自於原油本身與煉油方法。

綜觀文獻土壤鉛污染來源複雜，並非所有案例皆能成功辨識污染源，文獻蒐集時亦發現油品鉛同位素特徵與大氣鉛同位素特徵息息相關，可應用於空氣污染解析。漏油事件油品與土壤接觸後，來自於受體背景之濃度可能超越油品濃度，因此，鉛同位素之特徵值已無法反映油品來源之特徵，故未必適用作為土壤及地下水污染事件油品來源之鑑識。但大氣中受體背景鉛濃度極低，而即便是無鉛汽油之使用，油品依然是大氣中鉛主要來源，可做為區域性空氣污染源之鑑識工具。

(三) 油品鉛同位素特徵之環境鑑識應用

Monna et al. (1997) 以穩定性鉛同位素特徵進行英、法兩國之環境鑑識，結果發現，法國大氣中有 3 個主要鉛源：汽油、工業廢氣、自然背景，而英國氣膠則為汽油、自然背景 2 種端成分混合而成。無獨有偶，由穩定性鉛同位素特徵也可窺知，以色列大氣的鉛來源除本地，亦包含來自土耳其、埃及、東歐的貢獻 (Erel et al., 2002)。

臺灣缺乏鉛同位素環境鑑識應用實例，除了張等 (2010) 以鉛同位素鑑識關渡平原農地污染來源外，在都會區與島嶼大氣亦有所鑽研 (連，2008; Hsu et al., 2006)，但當時的可比資料有限。Hsu et al. (2006) 調查臺北市氣膠鉛同位素特徵並認為氣膠受來自中國大氣長程運輸帶來之影響。特將本研所得之 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 取倒數成 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 與之進行比對，圖 2、圖 3 呈現臺灣油品與臺北市氣膠、隧道微粒鉛同位素特徵。臺北的氣膠鉛同位素特徵與當地汽油燃燒車尾氣排放 (本研所得油品特徵) 後測得之特徵具更接近的情形，因此，中國沿岸地區的氣膠並非是影響臺北氣膠之主要因素。至於隧道內之氣膠受到氣體流通量、風向、風力等因素，將長期沈積、附著於道路、壁體上的污染物質釋出，因此，無法完全代表車尾氣之鉛同位素特徵。

彭佳嶼又名草菜嶼、大峙山嶼，是臺灣的附屬島嶼，位在基隆港外 56 公里處。連 (2008) 發現彭佳嶼夏季氣膠鉛同位素特徵與其他季節相異，而認為是受到臺灣及南海附近東南亞地區如越南、馬來西亞之人為物質影響，但本研究比較臺灣油品與彭佳嶼氣膠鉛同位素特徵 (圖 4)，證實夏季受太平洋副熱帶高壓西南氣流吹拂，將臺灣及其週遭海域人為活動影響帶至島上沉降。其

他季節，秋、冬、春季，因東北季風將中國沿海城市，如北京、上海等地之污染物質帶到彭佳嶼，或沿西北太平洋島弧上的日本傳輸而來。

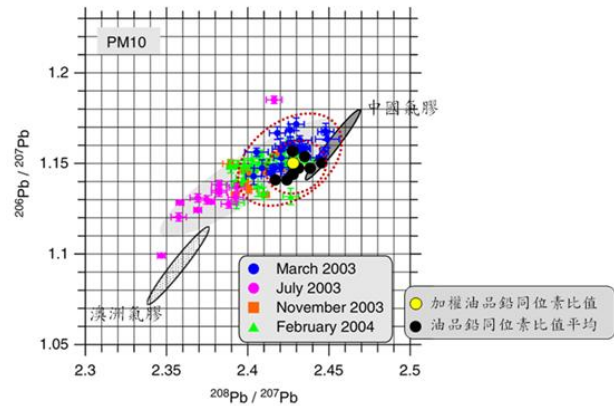


圖 2 臺灣油品與臺北市氣膠鉛同位素特徵

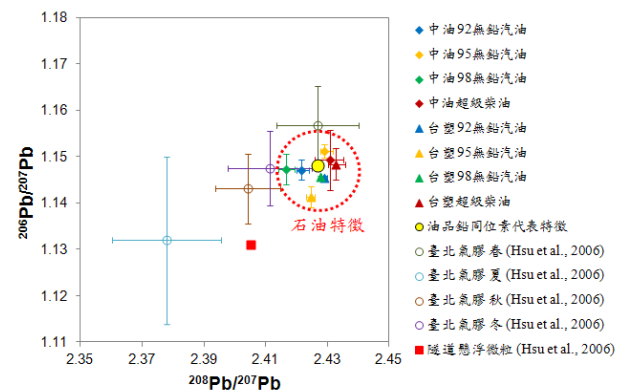


圖 3 臺灣油品與臺北市氣膠、隧道微粒鉛同位素特徵

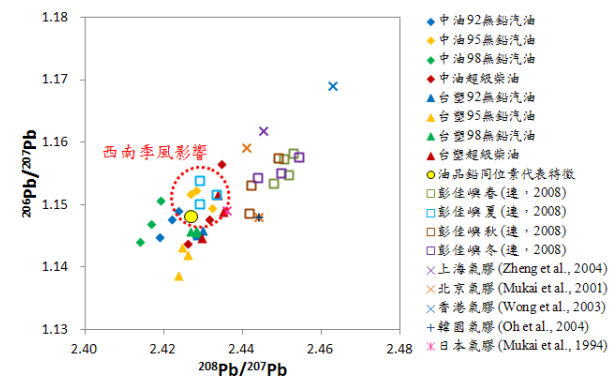


圖 4 臺灣油品與彭佳嶼、中國氣膠鉛同位素特徵

五、結論

臺灣地區的石油製品流通可簡述為國外油井開採、取得原油、油輸進口、儲備與精鍊、運送至加油站販售。1980 年後，汽油含鉛量大幅下降，今日無鉛汽油中所帶有的 ppb 等級鉛，係來自原油產地與精煉過程中之微量添加，並非四乙基鉛。由於無法掌握原油供應商之油品來源，在禁用含鉛汽油後，油品之含鉛量由原來之數百 ppm 降至目前之數十 ppb，僅及原來之萬分之一

等級，加上漏油事件油品與土壤接觸後，來自於受體背景之濃度可能已經超越油品之濃度，因此鉛同位素之特徵值已無法反映油品來源之特徵，故已不適用作為土壤及地下水污染事件油品來源之鑑識。但大氣中受體背景鉛濃度極低，而即便是無鉛汽油之使用，油品依然是大氣中鉛主要來源，因此可做為區域性空氣污染源之鑑識工具。本研究建立鉛同位素特徵作為環境化學指紋鑑定之技術，是否能釐清油品環境污染事件的責任歸屬，需仰賴受體及其他客觀條件之合宜性。

六、參考文獻

- [1]. 連明瑜 (2008) 利用水溶性離子鉛同位素變化探討彭佳嶼大氣懸浮微粒中鉛的來源，國立成功大學地球科學研究所碩士論文。
- [2]. 張尊國、沈川洲、陳聖堃、羅允杰、鄭百佑、徐貴新、林聖淇 (2010) 農業工程學報，56 (4)：1-10。
- [3]. Bollhofer A and Rosman KJR (2001) *Geochimica et acta*, 65, 1727-1740.
- [4]. Chow TJ (1970) *Nature*, 225: 295-296.
- [5]. Chow TJ and Johnstone MS (1965) *Science*, 147: 502-503.
- [6]. Erel Y, Veron A and Halicz L (1997) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21): 4495-4505.
- [7]. Gale NH (1996) *Analytica Chimica Acta*, 332: 15-21.
- [8]. Hsu SC, Liu SC, Jeng WL, Chou CCK, Hsu RT, Huang YT, and Chen YW (2006) *Atmospheric Environment*, 40: 5393-5404.
- [9]. Hurst RW, Davis TE and Chinn BD (1996) *Environmental Science & Technology*, 30 (7): 304A-307A.
- [10]. Hurst RW (2002) *Environmental Geosciences*, 9(1): 1-7.
- [11]. Keinonen M (1990) *The Science of the Total Environment*, 113: 251-268.
- [12]. Monna F, Lancelot J, Croudace IW, Cundy AB, and Lewis JT (1997) *Environmental Science & Technology*, 31: 2277-2286.
- [13]. Véron A, Flament P, Bertho ML, Alleman L, Flegel R and Hamelin B (1998) *Atmospheric Environment*, 33: 3377-3388.
- [14]. Wang Z, Fingas M and Page DS (1999) *Journal of Chromatography A*, 843: 369-411.

表 1 實驗結果

廠牌	類別	[Pb] (ng g ⁻¹)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
中油公司	92 無鉛汽油	9.64 ± 3.2	2.4215 ± 0.0024	2.1110 ± 0.0018	0.8717 ± 0.0016	17.8636 ± 0.0231
	95 無鉛汽油	17.91 ± 16.9	2.4290 ± 0.0029	2.1100 ± 0.0051	0.8687 ± 0.0011	17.9442 ± 0.0191
	98 無鉛汽油	16.40 ± 2.6	2.4167 ± 0.0026	2.1066 ± 0.0039	0.8717 ± 0.0025	17.8709 ± 0.0542
	超級柴油	44.76 ± 75.2	2.4308 ± 0.0043	2.1150 ± 0.0087	0.8701 ± 0.0049	17.8911 ± 0.0821
台塑公司	92 無鉛汽油	17.06 ± 3.5	2.4288 ± 0.0009	2.1204 ± 0.0004	0.8730 ± 0.0003	17.8357 ± 0.0045
	95 無鉛汽油	14.62 ± 3.9	2.4247 ± 0.0012	2.1247 ± 0.0038	0.8762 ± 0.0018	17.7841 ± 0.0494
	98 無鉛汽油	15.87 ± 2.4	2.4278 ± 0.0009	2.1192 ± 0.0008	0.8729 ± 0.0001	17.8474 ± 0.0078
	超級柴油	29.41 ± 22.4	2.4328 ± 0.0029	2.1185 ± 0.0047	0.8708 ± 0.0026	17.8942 ± 0.0487

註：平均值 ± 1 倍標準差，n=3。

表 2 國際油品鉛同位素特徵彙整

國家	項目	年代	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	出處
美國	含鉛汽油	1964	-	1.115-1.160	17.38-18.14	Chow & Johnstone, 1965
	無鉛汽油	-	-	1.190-1.240	18.40-19.50	Hurst, 2002
法國	汽油	1995	2.172-2.198	1.069-1.094	16.56-17.07	Monna et al., 1997
英國	汽油	1994	1.189-2.197	1.059-1.079	16.50-16.72	Monna et al., 1997
芬蘭	汽油	1987	-	1.122-1.159	17.42-18.00	Keinonen, 1990
-	汽油添加劑	-	-	1.165-1.179	18.21-18.45	Chow, 1970
以色列	91 汽油	1995	2.148-2.158	1.094-1.110	-	Erel et al., 1997
	96 汽油	1995	2.142-2.147	1.108-1.119	-	
	無鉛汽油	1995	2.112-2.142	1.108-1.146	-	
臺灣	無鉛汽油	2012	2.102-2.129	1.139-1.152	17.73-17.96	本研究，2012
	超級柴油	2012	2.105-2.122	1.144-1.157	17.81-17.98	

註：- 未說明。

推估土壤傳輸參數現地試驗方法之改進

Improvements of the In-Situ Method for Estimation of Transport Parameters in Soil

陳瑞昇 Jui-Sheng Chen¹ 王聖璋 Sheng-Wei Wang² 梁書嚴 Suu-Yan Liang¹
田傑仁 Chieh-Jen Tien¹

¹ 中央大學應用地質研究所
National Central University

² 財團法人農業工程研究中心
Agricultural Engineering Research Center

一、中文摘要

土壤宿命傳輸模式的可靠性取決於模式是否適當考慮相關傳輸過程，除了選擇合適的模式，模式所需輸入參數也非常重要，延散係數為數學模式重要輸入參數，而現地入滲追蹤劑試驗為同時決定土壤縱向與側向延散係數之有效方法。本計畫進行現地入滲追蹤劑試驗以驗證其可行性，現地試驗操作的經驗將有助於改進儀器設計、操作過程與相關細節，此外本研究亦改進相關試驗數學模式與分析方法。

關鍵詞：入滲追蹤劑試驗、延散係數、數學模式

Abstract

The reliability of soil transport model calculations depends on the accuracy with which relevant processes for contaminant transport are implemented in fate transport model. Besides an appropriate model choice, the parameterization of the model also plays an important role. Dispersion coefficients are important parameters for soil fate and transport model. Field infiltration test with a tracer is a proposed technology for simultaneous determination of longitudinal and transverse dispersion coefficients in soil. In this study the in-situ infiltration test with a tracer was performed to verify its applicability. Experience obtained in this test was used to refine the apparatus designs, operational procedures and relevant details for the test. Moreover, the mathematical model and interpreting method for the infiltration tracer test were investigated and improved.

Keywords : Infiltration Tracer Test; Dispersion Coefficient; Mathematical Model

二、緣由與目的

土壤與地下水污染的來源主要來自於地表的各種污染物伴隨著水體(包括廢水、雨水、灌溉水)的入滲而向下遷移進入土壤與地下水系統，因此

了解地表污染源藉由入滲作用而進入土壤非飽和層的傳輸行為，對於相關污染調查、預防與整治皆扮演重要角色。宿命傳輸模式為預測並了解污染物移動與分布之有效工具，除選擇適當的宿命傳輸模式，模式參數亦是非常重要。宿命傳輸模式的建立都採用移流-延散方程式，延散傳輸描述由於多孔介質異質性造成在個別孔隙地下水流動流速與流徑的差異，所形成的污染物的分散現象。延散係數為衡量污染分散程度之重要參數，縱向延散係數為沿水流方向溶質分散的程度，而側向延散係數則是垂直水流方向溶質分散的程度。有鑑於延散係數的重要，Zhang et al. (2006) 提出結合傳統入滲試驗與追蹤劑試驗的方法可以同時決定表土層之縱向與側向延散係數，此一現地入滲追蹤劑試驗之現場執行實務問題與可能欠缺之技術操作細節須透過現場實際操作才能確實瞭解現場執行的實務困難與問題，並以改善儀器設計與操作流程。而數學模式的合理性惟有透過比較、檢驗改進使其更正確應用於分析現地試驗結果。本計畫目的為改善入滲追蹤劑試驗方法使其具體可行，計畫中也將探討現有數學模式的合理性並進行數學模式改進。

三、材料與方法

3.1 現地試驗

本計畫藉由多次入滲追蹤劑試驗實際操作，以評估操作程序之可行性，並改善儀器設計，以提昇試驗方法之實用性。以下就試驗原理、試驗儀器與試驗流程進行簡要說明。

試驗原理

試驗主要是改良傳統的雙環入滲試驗，另外加一追蹤劑注入內環，當入滲率達穩定時，藉由注入內環加入追蹤劑，並於土壤不同深度每隔一段時間進行水樣採樣，藉由合適的數學模式分析採樣點的濃度穿透曲線，可達到同時推估土壤的縱向與側向延散係數的目的。

試驗儀器

試驗儀器包括入滲率控制裝置、追蹤劑注入裝置與追蹤劑採樣裝置。入滲率控制裝置包括雙環入滲儀與定水頭補注裝置，雙環入滲儀由內徑30cm之內環與60cm之外環所組成，用於限制補注水於入滲儀內。定水頭補注裝置主要補給入滲儀所需的水量並控制其內維持固定水頭高度。追蹤劑注入裝置包括追蹤劑補注裝置與追蹤劑注入內環，試驗中將追蹤劑注入內環置於入滲儀中心，藉由追蹤劑補注裝置讓追蹤劑流入追蹤劑注入內環使其入滲進入土壤。追蹤劑採樣裝置主要用來進行土壤追蹤劑採樣，採樣裝置由抽取杯、錐形瓶、分流閥、與真空幫浦組成。

試驗流程

- (1) 場地整理與準備：取得水源並進行表土整平。
- (2) 安置雙環入滲儀與追蹤劑注入內環：將雙環入滲儀嵌入十字盤，使其成同心圓排列，以橡膠錘將雙環入滲儀均勻打進土層，中心放入注入內環做為注入追蹤劑使用。
- (3) 安置追蹤劑採樣裝置：以鑽孔器具進行鑽孔，將抽取杯置入鑽孔，再將抽取杯與分流閥真空幫浦組合。
- (4) 安置定水頭補注裝置與追蹤劑注入裝置：由於實驗需於入滲率為穩態情況下執行，架設定水頭裝置與追蹤劑注入裝置時須保持雙環入滲儀與追蹤劑注入內環的水頭高度一致。
- (5) 注入追蹤劑：將事先製備之追蹤劑溶液加入追蹤劑注入裝置，試驗開始使其流入注入內環。
- (6) 追蹤劑水樣採樣：開啟追蹤劑採樣裝置，每隔一段時間抽取土壤水樣，並記錄時間點。

3.2 數學模式

入滲追蹤劑試驗數學模式可採用二維圓柱座標系統移流-延散傳輸方程式來描述，可表為

$$\frac{\partial C(r, z, t)}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C(r, z, t)}{\partial z^2} - V \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial z} + D_T \left[\frac{\partial^2 C(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r, z, t)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

此處 $C(r, z, t)$ 為追蹤劑濃度； r 為以入滲環中心為原點之徑向座標； z 為以地面為原點垂直方向座標(向下為正)； V 為達穩態時入滲速度； D_L 與 D_T 分別為沿水流方向之縱向延散係數與垂直水流方向之側向延散係數。

針對式(1)，Zhang et al. (2006)考慮下列條件求解

$$C(r, z, t = 0) = 0 \quad (2)$$

$$C(r \rightarrow \infty, z, t) = 0 \quad (3)$$

$$VC(r, z = 0, t) - D_L \frac{\partial C(r, z = 0, t)}{\partial z} = \begin{cases} \frac{M}{\phi \pi R_i^2} \delta(t) & 0 \leq r \leq R_i \\ 0 & R_i \leq r \leq \infty \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(r, z \rightarrow \infty, t)}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

此處 M 為注入追蹤劑質量， ϕ 為有效孔隙率， R_i 為注入內環半徑， $\delta(\bullet)$ 為 Dirac delta 函數，此處表示追蹤劑採用瞬間注入。

Zhang et al. (2006)求得解析解表為

$$C(r, z, t) = \frac{M}{R_o \pi \phi} F(z, t) \int_0^{\infty} J_1(\rho R_o) J_0(\rho r) \exp(-D_T \rho^2 t) d\rho \quad (6)$$

此處 $J_0(\bullet)$ 與 $J_1(\bullet)$ 分別為零階與一階第一類 Bessel 函數，且

$$F(z, t) = \frac{1}{\sqrt{D_L \pi}} e^{-\frac{(z-Vt)^2}{4D_L t}} - \frac{V}{2D_L} e^{\frac{Vz}{D_L}} \operatorname{erfc}\left(\frac{z+Vt}{2\sqrt{D_L t}}\right) \quad (7)$$

$\operatorname{erfc}(\bullet)$ 為補誤差函數 (complementary error function)。

本研究改進 Zhang et al. (2006) 的半無窮的流出邊界，改採沿水流方向 (z 方向) 為有限流出邊界，其數學表示為

$$\frac{\partial C(r, z = L, t)}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

此處 L 為地表至自由水面的長度。

採用 Laplace 轉換、finite Hankel 轉換與通用型積分轉換 (generalized integral transform) 可得解如下式：

$$C(r, z, t) = \frac{\sigma}{V} \left\{ \delta(t) - e^{-\frac{Vz}{2D_L}} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\delta(t) - \left(D_L \beta_n^2 + \frac{V^2}{4D_L} \right) e^{-\left(D_L \beta_n^2 + \frac{V^2}{4D_L} \right) t} \right] \Gamma(z, \beta_n) \right\} \frac{R_o^2}{R_o^2} + \frac{\sigma}{V} \sum_{m=1}^{m=\infty} \left\{ \delta(t) - e^{-\frac{Vz}{2D_L}} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\delta(t) - \left(D_L \beta_n^2 + \frac{V^2}{4D_L} \right) e^{-\left(D_L \beta_n^2 + \frac{V^2}{4D_L} \right) t} \right] \Gamma(z, \beta_n) \right\} \frac{2R_o J_1(\rho_m R_o) J_0(\rho_m r)}{R_o^2 \rho_m [J_0(\rho_m R_o)]^2} \quad (9)$$

四 結果與討論

4.1 現地試驗改進

本計畫共進行了五次現地試驗，每次試驗操作都挖掘相關問題，重新進行儀器設計並改進操作程序，第四次與第五次已能維持水頭的穩定與順利進行抽取杯的採樣，採集的水樣保存後送至實驗室分別以 IC 與滴定法進行分析。圖 1 為第四次連續定濃度注入的方式所得之兩個不同觀測位置 ($r = 3 \text{ cm}$, $z = 15 \text{ cm}$) 與 ($r = 5 \text{ cm}$, $z = 20 \text{ cm}$) 之濃

度穿透曲線，從圖中可以發現滴定法與 IC 分析法所得的濃度大致結果相當一致，觀測的濃度的變化由背景濃度逐漸上升至一穩定範圍濃度，雖然圖中呈現些許的上下震盪變化，圖中穿透曲線的下段部份，主要是連續追蹤劑的注入已停止，但仍持續進行採樣觀測，整體而言此次試驗結果符合連續定濃度注入試驗的穿透曲線型態。第五次試驗將時間延長注入且採樣深度加深，圖 2 為在兩個不同觀測位置 ($r=3\text{ cm}$, $z=20\text{ cm}$) 與 ($r=5\text{ cm}$, $z=30\text{ cm}$) 之濃度穿透曲線，與上次試驗相同，觀測的濃度的變化基本上由背景濃度逐漸上升至一穩定範圍濃度，在觀測位置 ($r=5\text{ cm}$, $z=20\text{ cm}$) 處的濃度上下震盪的變化較小，而在 ($r=7.5\text{ cm}$, $z=30\text{ cm}$) 處之濃度穿透曲線震盪變化較大，此次由於在採樣觀測結束前一直維持定濃度注入，因此並未如第四次試驗有穿透曲線的下段部份，此次試驗結果更進一步確認在較長期的連續定濃度注入，穿透曲線仍可符合連續定濃度注入型態。

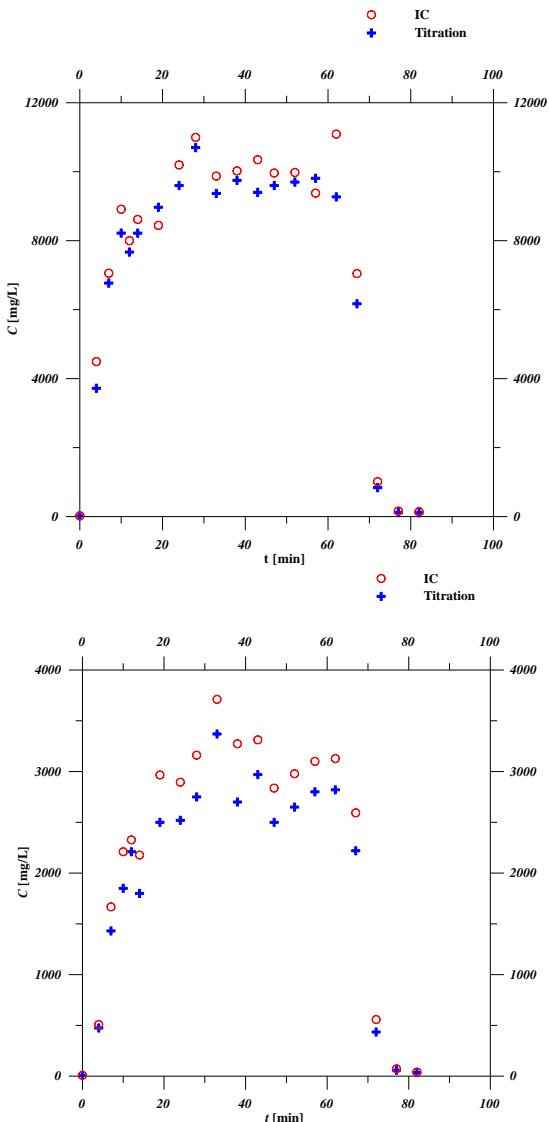


圖 1 第四次試驗連續定濃度注入之濃度穿透曲線(IC 與滴定法)。

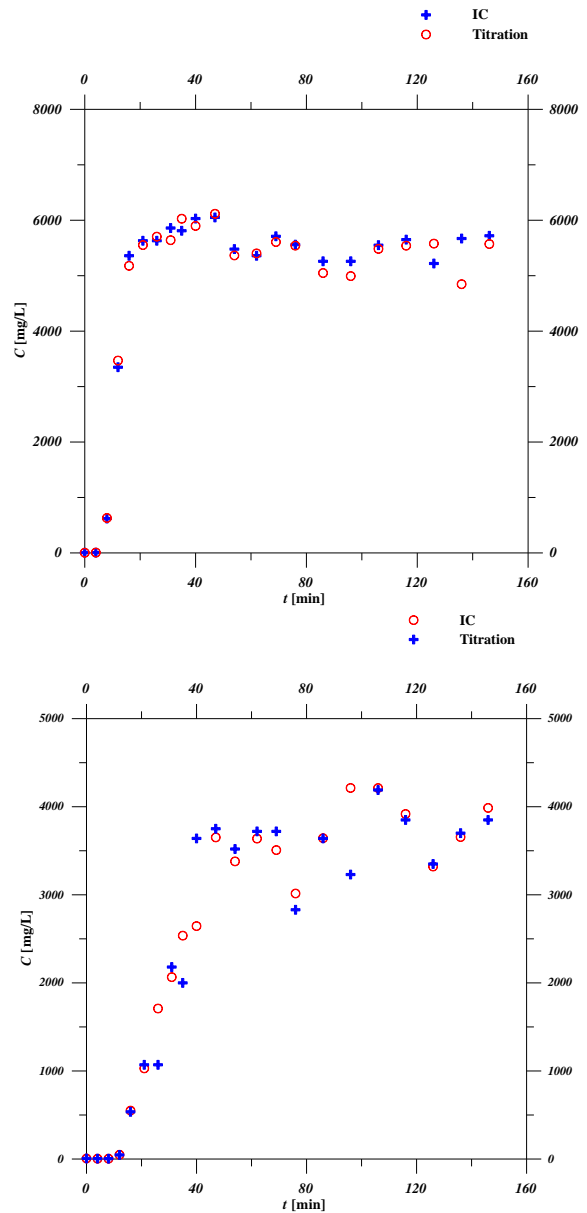


圖 2 第五次試驗連續定濃度注入之濃度穿透曲線(IC 與滴定法)。

4.2 數學模式改進

圖 3 為半無窮長流出邊界 Eq.(6)與 Eq.(7)與本研究有限長度流出邊界解析解 Eq.(8)穿透曲線比較，圖中顯示半無窮遠流出邊界假設則會低估的穿透曲線的濃度，若使用其解來推估參數，將造成在錯估決定縱向與側向延散度。

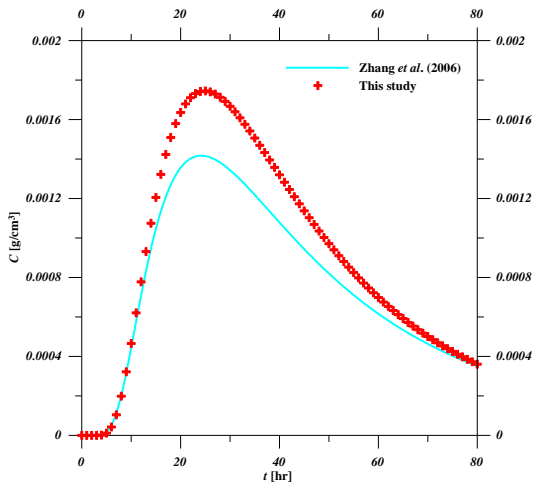


圖 3 半無窮流出邊界解析解與本研究改進解析解之穿透曲線比較。($D_L = 45 \text{ cm}^2/\text{h}$, $D_T = 8.7 \text{ cm}^2/\text{h}$)於觀測點($r = 10 \text{ cm}$, $z = 90 \text{ cm}$)。

4.3 試驗資料分析

本研究利用 Chen et al. (2011)的解析解分析第五次連續定濃度注入試驗觀測點($r = 3 \text{ cm}$, $z = 20 \text{ cm}$)與($r = 5 \text{ cm}$, $z = 30 \text{ cm}$)之濃度穿透曲線，其結果如圖 4 與圖 5 所示，本研究發現無法調整至兩觀測點有相同的縱向延散係數與側向延散係數，且各觀測點濃度資料與標準曲線有可接受滿意的套配，兩觀測點套配所得之分別為縱向延散係數與側向延散係數分別為($D_L = 1 \text{ cm}$, $D_T = 0.1 \text{ cm}$)於觀測點($r = 3 \text{ cm}$, $z = 20 \text{ cm}$)與($D_L = 2 \text{ cm}$, $D_T = 0.2 \text{ cm}$)於觀測點($r = 5 \text{ cm}$, $z = 30 \text{ cm}$)。可以推測此試驗場址之縱向延散係數與側向延散係數可能具尺度延散效應，我們將所得之參數值比對 Gelhar (1986)所提的尺度延散關係式($a_L = 0.1 \cdot z$)確定所得之延散係數值應屬合理。

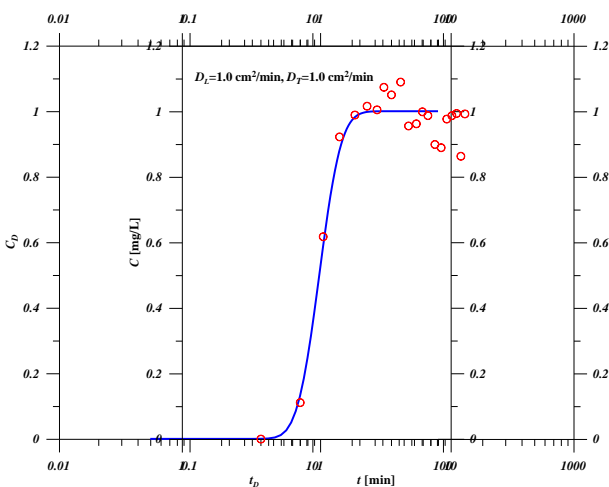


圖 4 第五次連續定濃度注入試驗觀測點($r = 3 \text{ cm}$, $z = 20 \text{ cm}$)與標準曲線之最佳套配結果。

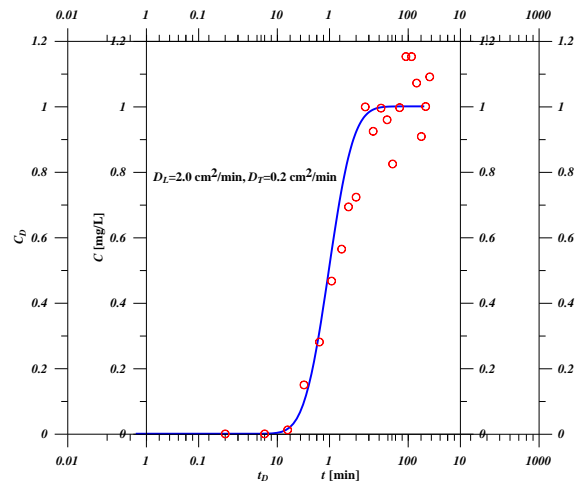


圖 5 第五次連續定濃度注入試驗觀測點($r = 5 \text{ cm}$, $z = 30 \text{ cm}$)與標準曲線之最佳套配結果。

五、結論與建議

1. 執行現地試驗土壤質地決定入滲率之高低、在高入滲率的土壤為避免發生補水不及，建議準備較大容量的定水頭裝置。
2. 試驗中水頭的控制非常重要，如無良好的水頭控制，所測得的追蹤劑濃度會有不正常型態問發生。
3. 經現地多次試驗測試，本計畫改良了相關儀器設備與作業相流程，使現地入滲追蹤劑試驗之執行確實可行。
4. 連續濃度試驗相較於瞬間固定質量試驗相對較容易執行而獲得合理結果。
5. 前人所提出的推估參數方法，經本計畫比較測試，發現相關簡化假設極為不合理，可能造成推估土壤傳輸參數的誤差。
6. 試驗資料分析顯示此場址的入滲傳輸特性可能具尺度延散性。

參考文獻

- [1] Chen JS, Chen JT, Liu CW, Liang CP and Lin CM (2011) *J Hydrol*, 405(3-4): 522-531.
- [2] Gelhar LW (1986) *Water Resour Res*, 22(9): 135S-145S.
- [3] Zhang X, Qi X, Zhou X and Pang H (2006) *J Hydrol*, 328(3-4): 614-619.

利用熱脈衝流速儀量測井孔地下水流之研究

Research on Borehole Groundwater Flow Measurement using Heat-Pulse Flowmeter

賈儀平¹ 李在平¹ 林銘軒¹ 黃胤中¹ 李佳慧¹ 詹宛真¹ 饒以馨¹

¹國立台灣大學地質科學系暨研究所

ypc@ntu.edu.tw

一、中文摘要

地層的透水性是地下水質監測、污染物傳輸速率與污染範圍評估、地下水污染整治的重要依據，目前的污染場址調查多採用現地水力試驗來估算含水層的平均水力傳導係數，然而含水層多非均質，地下水流通常集中於少數透水性較高的區段，若能量測地層透水性隨深度變化，咸信將明顯提升地下水污染監測與整治工作效益。因此本研究嘗試在實驗室研發改進近期發展之熱脈衝流速儀，藉由設計水流模擬系統，測試與校正量測結果，在現地偵測井孔中的優勢水流，並估算含水層水力傳導係數隨深度的分布。

本研究分為「實驗室井管水流模擬系統建置」、「熱脈衝流速儀實驗室測試」及「熱脈衝流速儀現地測試」三個項目。井管模擬水流系統係藉由重力及水位差來驅動水流，並控制流速，以此分析流速儀量測流速與井管平均流速之關係，探討量測誤差大小與來源。實驗室測試結果顯示，無論裝設導流器與否，量測流速皆大於井管平均流速，兩者呈線性關係，然而其誤差隨著水流流速降低而增大，其中摩擦損失為最主要誤差來源；此外，在低流速狀態下，熱的自然對流效應顯著影響量測誤差。裝設導流器可有效增加通過流速儀的水流流速，然而當流速超過雷諾數門檻，層流狀態轉換為亂流，誤差將大幅增加。現地試驗證實熱脈衝流速儀可量測井孔中分段水流垂向流速隨深度的變化，藉由實驗室測試得到之校正公式，可解析地層垂直方向上分層透水性分布，測試結果發現在高透水性之礫石層仍存在透水性差異。本研究整合分析流速儀在實驗室和現地測試結果，經由校正分析，將可偵測出井孔中優勢地下水流；若配合現地水力試驗的分析結果，可定量分析水力傳導係數及地下水流在垂直方向上的變化，預期可提升我國地下水污染場址水文地質調查與整治的品質與效益。

關鍵詞：地下水，熱脈衝流速儀，水力傳導係數

Abstract

Hydraulic conductivity of an aquifer plays a very important role in monitoring, site characterization and remediation of groundwater pollution. Hydraulic testing can be used to obtain an equivalent hydraulic conductivity of the whole aquifer. However, an aquifer is often heterogeneous and groundwater flow often concentrates in few highly permeable sections. It is desirable to delineate the preferential flow or the distribution of hydraulic conductivity. Recently developed heat-pulse flowmeter provides a promising technique for continuously characterizing the vertical distribution of hydraulic conductivity in a borehole. The objective of this project is to develop and improve heat-pulse flowmeter measurement techniques for investigating the variation of hydraulic conductivity with depth in an aquifer. A carefully designed water circulation system was established in the laboratory to evaluate the accuracy and precision of flow velocity measured by heat-pulse flowmeter in various conditions. We found a linear relationship between the measured velocity and the averaged velocity for the laminar flow. The measurement error increases as the averaged flow velocity decreases due to free convection. A calibration formula was developed based on the laboratory test data. Field test results at two sites indicated that heat-pulse flowmeter measurement can detect the locations of preferential groundwater flow in gravel aquifers. By integrating the results of hydraulic test, the vertical distribution of hydraulic conductivity in a borehole can be delineated. The result of this research is expected to provide an emerging technology which can significantly improve the quality and efficiency of site investigation and remediation of groundwater pollution.

Keywords: groundwater, heat-pulse flowmeter, hydraulic conductivity

二、緣由與目的

地下水污染不僅影響地下水的正常用途，且威脅到國民健康及生活環境，其影響層面更可能擴及到生態問題與環境永續發展。我國在 2000 年制定了土壤及地下水污染整治法，推動地下水污染調查與整治工作。

含水層通常由許多厚薄不一的未固結沉積層組成，在空間分布上有所差異。過去藉由地下水流模式逆推以及長期觀測污染物的傳輸速率等方法，常發現真實的傳輸速率會比場址現地水力試驗估計的值高出許多，而含水層之水力傳導係數為地下水流動的主要控制因素，透水性隨深度變化的差異，往往是地下水污染調查成效不彰及整治系統效能低落的主要原因。目前常用的現地水文地質調查方式，其功能僅止於估算整個含水層的平均透水性質，無法描述含水層特性在垂直方向上的差異，然而部分可解析井孔中分段水力傳導係數的現地水力試驗精準度欠佳及耗費人力、物力和時間亦為一大問題。國際上有些研究對量測垂直向水力傳導係數分布的技術進行評估與試測(Boggs *et al.*, 1989; Rehfeldt *et al.*, 1989; Molz *et al.*, 1989, 1990)。評估報告指出，井孔內流速儀是量測水力傳導係數空間分布最具發展性的一項技術。

本研究即以此為宗旨，發展更有效率且精準的試驗方法和技術，以定量方式量測不同深度地層中的地下水流變化，估算井孔中水力傳導係數在垂向上的分布。經考量各項技術的適用性後，本研究選用熱脈衝流速儀量測技術進行試驗、評估與驗證，並參考過去國外的相關研究(Morin *et al.*, 1988; Paillet *et al.*, 1987)，嘗試進一步改進其量測技術，期望應用於地下水污染調查。本項技術之研究發展過程主要包括下列三項工作：

1. 實驗室水流流速量測試驗、分析及校正

熱脈衝流速儀的量測技術具備潛力偵測不同深度地層之透水性，但過去的研究發現量測流速存在不確定的誤差，特別是流速過低的狀況，同時也會受到現地環境、試驗操作流程及多項變因的影響。本研究將在實驗室建立模擬量測系統，驗證熱脈衝流速儀之量測結果是否能確實反應出井管中水流流速的變化，檢視流速儀在不同環境下測得之流速差異，並研究各種因素對量測流速的影響，以期獲得不同變因下之校正實驗式，得以估算更可靠的試驗結果，以改進流速儀量測資料的分析與解釋。

2. 地下水流垂向分布現地調查測試

本研究以熱脈衝流速量測技術為重心，發展

及改進地下水流垂向分布的現地調查技術，並選擇合適的地下水觀測井進行實地測試。熱脈衝流速儀現地量測結果將用以分析優勢地下水流分布，如能以現有水力試驗方法求取平均水文地質參數，將計算分段地層之水力傳導係數，佐證及解釋流速儀量測結果，期望以較為標準化試驗程序建立地下水污染場址水文地質調查方法。

3. 評估應用於污染場址調查之可行性

熱脈衝流速儀近年引進台灣後，雖曾應用於測勘高鐵隧道滲漏及裂隙岩體中的優勢地下水流路徑等問題，然而尚未嘗試明瞭這項技術在地下水污染方面的適用性，因此評估熱脈衝流速儀量測技術對地下水污染調查與整治之潛在應用價值為主要目標。

三、材料與方法

本研究在實驗室設計模擬井管水流系統及井孔模型，藉由改變不同參數及條件，探討在各種變因下熱脈衝流速儀測得之流速，並與理論流速進行比較分析，以獲得量測精確度與誤差，並以統計方法推導相關校正實驗式，同時分析地下水流速與深度之相關性。研究方法分述如下：

1. 熱脈衝流速儀量測方法

熱脈衝流速儀(Heat-pulse Flowmeter)為美國地質調查所(USGS)針對較低流速環境所發展出來的量測技術(Hess, 1986)，主要用途為量測井管中液體垂直方向之流動速率，為使水體於井管中流動，可搭配抽水或注水的方式於井孔內進行量測，以探測地層透水性隨深度的變化。其結構由加熱線圈以及上下兩個熱感應器所組成。加熱元件可產生脈衝式的熱源，加熱流經的水體。放熱指令同時啟動資料記錄器和後端軟體，並開始流量測速。熱源隨水流移動，由上方或下方的熱感應器偵測，利用資料記錄器記錄到的尖峰溫度感應時間與開始加熱時間的差值，可測得受熱水流到達感應器之時間，即可計算井管中水流流速。

2. 實驗室井管水流模擬系統

本研究採用 4 英吋壓克力管模擬現地的地下水監測井，水流實驗系統規畫配置如圖 1，水流由下方控制閥流入井管，經過孔隙介質後，再進行流速儀量測，最後水流將自上方溢流出去，因此井管中可維持定水頭的實驗條件。溢流水經過流量量測點記錄後，放流入下方蓄水槽，再經由抽水幫浦抽至上方蓄水槽，利用上方蓄水槽與井管溢流處的水頭差的驅動，形成穩定的循環水流實驗系統，取代現地系統之抽水或注水方式。

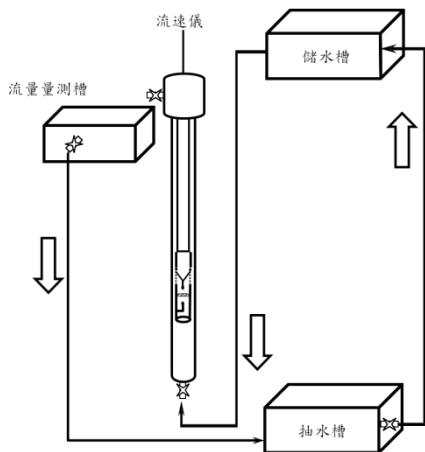


圖 1 井管水流模擬系統配置圖

3. 實驗室流速測試資料分析

一般而言，井管內水流最高流速位於管中央，由於井壁與水體間的摩擦力，造成流速越靠近井壁越低。因此本研究分別將流速儀置放於井管中心及貼近井壁進行試驗，計算其誤差和精確度。並利用實驗系統，探討誤差來源及其與流速之間的相關性，求得流速之校正實驗式。

4. 熱脈衝流速儀現地試驗

本研究於台灣大學農場與台中市大肚區之地下水井進行熱脈衝流速儀測試與驗證。現地進行熱脈衝流速儀量測相關配置如圖 2 所示。

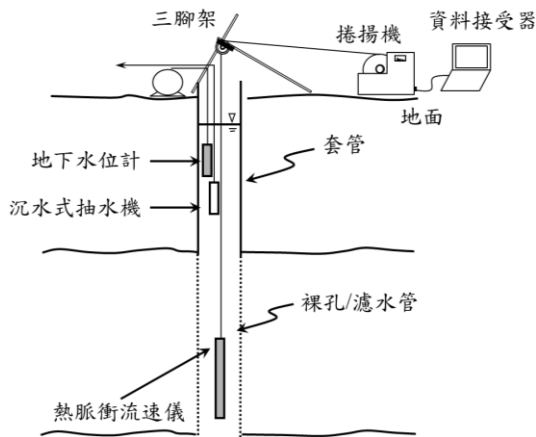


圖 2 現地流速試驗儀器配置圖

將抽水幫浦置入井中定量抽水或配合地面設施進行注水，當井內流場達到近乎穩定狀況時，即開始量測流速，此時接近井篩上緣量測到的流速應當等於定量抽水或注水速率。完成量測資料記錄後，再將流速儀下降一段距離後，進行下一次量測，持續操作直到流速儀通過井篩的下緣或裸孔底部或無法量測處。若現地量測環境無法達到井內近乎穩定的水流狀況或抽水速率波動不定，則裝設導流器，增加通過流速儀的流速。

四、結果與討論

本研究主要分為「熱脈衝流速儀實驗室測試」及「熱脈衝流速儀現地試驗」兩個部分：

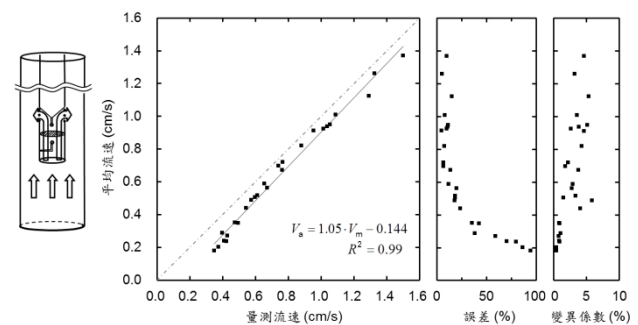
1. 熱脈衝流速儀實驗室測試

本研究設計之井管水流模擬系統，其流量可操作範圍為 500 ml/min 至 6000 ml/min，經過反覆測試，定流量環境下之水流變動誤差可控制在 5% 以下。當流速儀置放於井管內的正中央進行量測時，井管內的平均流速 (V_a) 與熱脈衝流速儀的量測流速 (V_m) 具有相當良好的線性關係 (圖 3)。其中平均流速 (V_a) 定義為井管內單位面積的進流量，即

$$V_a = Q/A = 4Q/\pi D^2 \quad (1)$$

式中， Q 為流量 (L^3T^{-1})， A 為截面積 (L^2)， D 為管體直徑 (L)。利用流量計測得之流量就可推算出平均流速。而熱脈衝流速儀經由資料接受器轉換出的數據為發熱線圈開始加熱到熱感應器接受到的歷時，發熱線圈和上下熱感應器的距離又固定為 5cm，因此井管內的量測流速 (V_m) 為：

$$V_m = 5/t \quad (2)$$

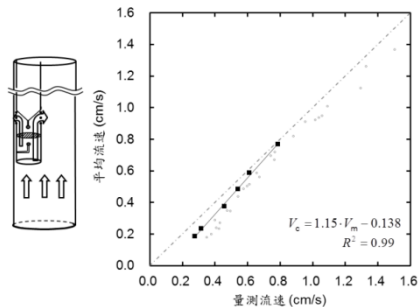


式中 t 為歷時 (T)。

圖 3 熱脈衝流速儀量測結果

量測誤差則定義為量測流速和平均流速之間的差異對於平均流速的比值，即 $(V_m - V_a)/V_a$ 。隨著流速 1.37 cm/s 降至 0.18 cm/s，量測誤差從 4.6% 增加到 94.4%，當處於相對低流速的量測環境時，熱脈衝流速儀的量測結果與平均流速已存在差異。實驗過程中，每一個變動流量下皆反覆試驗，量測精確度以變異係數 (Coefficient of Variation, C_v) 來表示，隨著井管內平均流速的改變，精確度的範圍為 0.4% 至 5.8% 之間。結果顯示，反覆試驗的精確度會隨著流速不同而改變，在低流速環境有較高的精確度。

而當流速儀置放於靠近井壁時，平均流速與量測流速亦具有相當良好的線性關係(圖 4)，其中黑色方形為對應不同平均流速時的量測結果，而空心圓點則為置放於井管中央所量測到的流速結果。實驗結果顯示，流速儀的量測流速在相近的平均流速環境下，靠近井壁時的結果會明顯低於置放於井管中間時測到的數據。當井管內流速較快時，量測流速和平均流速的結果較為接近，實驗誤差在流速範圍由 0.77 cm/s 降低到 0.18 cm/s 的環境下，由 2% 增加到 50%。誤差分布隨著流速的降低而增加，雖然靠近井壁的量測結果在對應不同平均流速下的誤差皆小於置於井管中央的情況，但線性回歸所得到的斜率在靠近井壁時為 1.15，明顯大於置放於井管中央時的 1.05，顯示流速儀置放位置為影響誤差的因子之一，造成量測



結果的線性回歸曲線斜率增加。

圖 4 熱脈衝流速儀靠近井壁量測結果

在層流的環境下，圓柱體內的水流受到管壁摩擦力的影響，會逐漸形成拋物線型的分布，靠近井壁的水流速度會趨近於零，而井管中央速度會比較快，此效應即為摩擦損失。依據緊靠井壁的情況下進行的實驗結果顯示，井壁造成的摩擦損失對於水流速度的影響不能忽略，量測流速明顯比置放於井管中央慢。而流速儀內部構造的發熱線圈為柵狀，水流通過時會因為阻力而影響原來的水流速度，同時水流受到流速儀進水口的幾何形狀影響改變原本層流狀態的流線分布，這些都屬於受到摩擦損失產生之誤差。

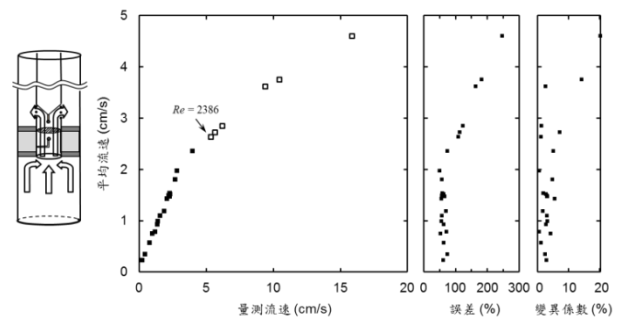
但根據實驗結果，不論是將流速儀置於井管中央或是靠近井壁，量測流速皆高於平均流速，誤差也隨著對應平均流速的增加而擴大，顯示另存在一固定的系統誤差。熱脈衝流速儀的量測機制主要是利用熱的傳遞來達到量測流速的目的，由於熱脈衝流速儀內發熱線圈所製造的溫度差相當小，可忽略熱輻射傳遞效應，熱傳導和熱對流則為可能影響熱脈衝流速儀實驗結果的因素之一。在實驗環境下，熱的強制對流為主要驅動熱傳遞的媒介，然而當流速儀在低流速環境下操作時，熱的自然對流效應漸重，在完全靜止的水流環境當中，熱的傳遞將完全由自然對流效應所控

制，自然對流效應即成為熱脈衝流速儀量測過程當中，低流速環境下最主要的誤差來源。

經由分析影響本研究模擬實驗系統的相關誤差因子後，可知熱的自然對流效應以及流體受到摩擦損失為最主要的兩個誤差來源，因此利用實驗模擬系統獲得量測流速與平均流速之間的線性關係，即可建立校正實驗式。

考量現地環境無法提供足夠抽水量的情況時，此時井管內的流速較慢不易量測，因此本研究嘗試發展藉由縮小井管內的截面積，在不更動原本的實驗條件下即可將原有的水流速度提升的導流器封塞裝置，藉此增加熱脈衝流速儀對於低流速狀態下的量測能力，更可強制使其通過流速儀內部，減少其他可能造成誤差的因子。導流器安裝後，熱脈衝流速儀於本系統可量測到的最低極限流量可達到 200 ml/min。

同樣實驗系統的條件下，熱脈衝流速儀加裝導流器後，平均流速與量測流速的相對關係如圖 5 所示。其中井管內的平均流速由於受到導流器封阻減少截面積的影響，固定流量的情況下，水流流入流速儀進水口時會增加速度，因此平均流速改以量測元件內的直徑 4.4cm 取代井管內徑以計



算平均流速。

圖 5 熱脈衝流速儀加裝導流器量測結果

由於導流器的加速效應，平均流速在靠近熱脈衝流速儀量測元件的位置附近可以被提高到 0.23 cm/s 至 4.6 cm/s。加裝導流器後的量測精確度在量測流速為 10 cm/s 以下時，其精確度以變異係數約為 0.46% 到 5.5%，然而當量測流速超過 10 cm/s 時，熱脈衝流速的量測精確度即大幅降低，變異係數提高到超過 10% 以上。量測誤差方面和未安裝導流器之前相比則明顯增加，當水流為層流狀態時(平均流速低於 2.36 cm/s)，量測流速和平均流速之間存在良好的線性關係，量測誤差介於 50% 到 75% 之間，然而當井管內的水流為亂流狀態時(平均流速高於 2.36 cm/s)，量測誤差開始迅速增加到超過 100%，顯示加裝導流器所產生的高流速環境會因為亂流的影響使熱脈衝流速儀的量測結果準確度和精確度都大幅降低。

根據實驗結果顯示(圖 5)，量測流速仍然比平

均流速快了約 50%到 70%之間。當實驗模擬系統的進流量超過 2400 ml/min 時(雷諾數大於 2386)，井管內的水流狀態已非層流而轉變為亂流的不穩定狀態，平均流速和量測流速的相對關係也開始呈現非線性的曲線。圖 5 中空心方塊的部分顯示當井管內的流速過高時，量測結果無法再和層流狀態下對於平均流速具有相同的線性關係，此時量測誤差大幅增加，精確度也降低，呈現不同的分布曲線。一般於現地環境應用時，在相對透水的沉積物含水層當中，若加裝封塞或是導流器進行流速儀的量測，是相當容易達到如此高的流速環境，若直接使用流速儀所測得之流速推估地層透水性，將會嚴重高估實際的水力傳導係數，而量測誤差也會過大影響校正的合理性。

2. 熱脈衝流速儀驗證試驗與現地測試

(1) 驗證試驗

此試驗觀測井位於國立台灣大學校區內的台大農場中。該口觀測井井管口徑為 97mm，裝設範圍由地表至深度 23.6m，其中深度 5 至 17m 處裝設井篩，井管外和井孔間則以濾料充填。鑽井資料顯示，地層岩性從地表到深度 2.5m 的範圍為砂質黏土；2.5 至 10m 為礫質砂；10 至 16m 為細砂偶可見小礫石；16 至 24m 則為砂質黏土層。抽水試驗結果顯示，本觀測井開篩範圍的平均導水係數為 0.84 m²/min(台灣糖業公司，1995)。

熱脈衝流速儀試驗自地表下 4.75m 處開始進行量測，以定點方式向下逐段進行量測，量測間隔為 25 及 50cm，量測結果如圖 6 所示。

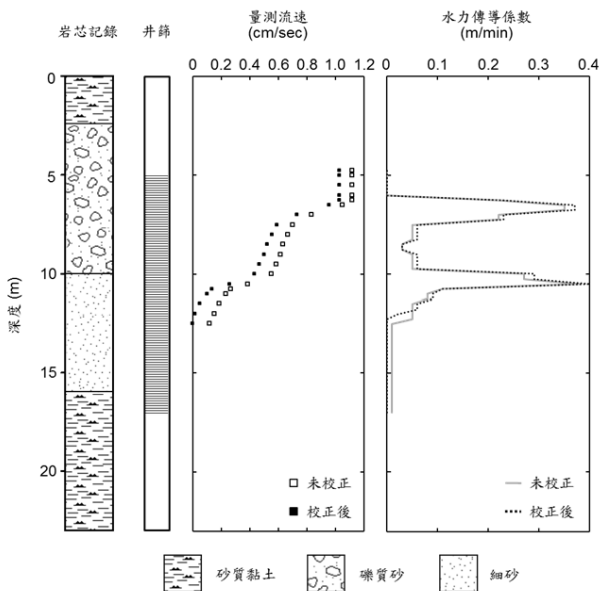


圖 6 台大農場觀測井垂向水力傳導係數分布圖

地表下深度 6.50m 以下，熱脈衝流速儀所測得之流速開始有明顯變化，隨測量深度增加，量測到的流速逐漸降低，顯示此段地層有水流流出，在流速儀的測量最低限度下，可量測到深度 10.75m，表示此區段可能為主要的透水段。深度

10.75m 以下，熱脈衝流速儀所測得之結果已屬於熱的自然對流效應所造成。深度 12.50m 以下則無法得到理想的熱脈衝訊號，或是僅接收到熱的自然對流，顯示此深度以下皆為不透水的地層。

根據台大農場觀測井的岩芯資料，若將深度 2.5 到 10m 的礫質砂層和深度 10 到 16m 的細砂層視為含水層，則此含水層厚度為 13.5m，利用抽水試驗所測得之導水係數 0.84 m²/min，因此可計算得到此含水層的平均水力傳導係數為 0.06 m²/min。若以井篩的裝設範圍視作含水層的厚度，則此觀測井求得之平均水力傳導係數為 0.07 m²/min。將各深度的量測結果代入理論數學模式，即可求得各分層的水力傳導係數(圖 6)。結果顯示，實際透水的範圍僅有 6.25m，其中深度 6.25 到 7.50m 和深度 10.00 到 10.75m 為兩個主要透水區段。經過推算得到的分層水力傳導係數分別為 0.23 - 0.37 m/min 和 0.29 - 0.40 m/min，這兩個透水區段的出水量可達整個含水層總出水量的 65%，因此若使用整段地層或是井篩的開設長度作為含水層厚度，將低估此地層的實際透水能力，而其水力傳導係數和平均水力傳導係數的比值(K_i/K)為 3.7 到 6.4 之間，表示其透水性遠高於含水層的平均值。因此當含水層中含有汙染物質必須評估其傳輸擴散速率時，若缺乏詳細的分層透水資訊，將無法提供有效的資訊作為整治的參考，將會低估汙染物質的傳輸速率。

(2) 現地試驗

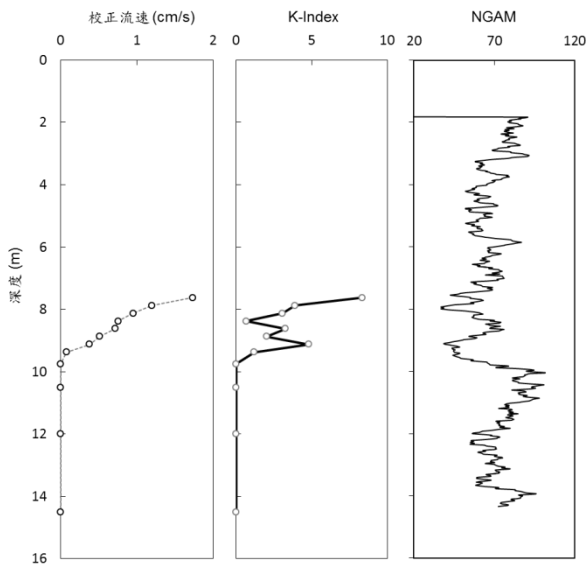
此試驗井位於台中市大肚區，觀測井井徑為 7mm，深度 17.25m，全段裝設井篩，井管外則以濾料充填。該場址於地質分層上屬頭嵙山層火炎山相，以塊狀礫岩為主，岩芯資料顯示，淺處六公尺以上以極細粒砂、粉砂及黏土較多。

進行熱脈衝流速儀的現地試驗前，本研究另先進行井孔地球物理井測(圖 7)。自然伽瑪射線偵測值可反應地層含泥量多寡，該井在深度 8.7 公尺至 9.2 公尺間之測值相對最低，顯示該處泥質沉積物含量較少，可能較透水。而深度 9.2 公尺到 10 公尺的區段範圍內，自然伽瑪射線的測值則逐漸升高到相對高點，顯示此處地質材料含泥質的物質增多，地層較不透水。

而由於此試驗井的地層出水量較低，本試驗裝設導流器進行操作，熱脈衝流速儀自深度 7.5m 開始進行試驗，隨深度增加流速逐漸降低，顯示試驗區段皆屬透水地層。至深度 9.5m 以下，則無法測得有效之水流速度(圖 7)。但由於量測範圍受限於地下水深度與現地環境，無法測得整個含水層的連續資料，本研究以透水性指標(K index)表示地層各深度之相對透水能力。透水性指標為地層各小層流速間之差異與厚度，及總出水量換算所得之平均流速與整個含水層厚度計算所得，

可以依據透水性指標大小，推估各量測段與整個試驗段間之相對透水性。從透水性指標隨深度變化分布來看，深度 7.5 至 9.5m 之間皆有良好透水能力，其中深度 7.5 至 7.75m 之間為最透水之區段，依深度增加而逐漸下降，在深度 9.5m 以下則無法量測出地下水流，與自然伽瑪井測的結果相對應。一般認為頭嵙山層屬於透水性相當良好的礫石層，然而於高解析度之熱脈衝流速儀試驗結果顯示，礫石層當中不同深度的透水性仍可能因為地質材料組成的異質性而存有顯著差異。

圖 7 熱脈衝流速儀與自然伽瑪井測結果



五、結論與建議

1. 井管水流模擬系統設計必須利用水頭差驅動井管中水流，經由孔隙介質流動，可避免亂流干擾，使水流以接近層流的形式流動，流速儀量測誤差可控制在 1~5%。
2. 熱脈衝流速儀在實驗室量測結果指出，量測流速皆大於理論流速，其誤差隨流速降低而增大。高流速環境中，量測誤差主要來自於摩擦損失；低流速狀態下，熱的自然對流效應可造成明顯的誤差。
3. 井管水流在層流狀態時，量測流速與理論流速具有較佳的線性關係，然而在流速儀裝設導流器後，水流加速而出現亂流狀態後，量測精確度將大幅下降。
4. 台大農場觀測井之現地測試結果顯示，熱脈衝流速儀在非均質沉積物含水層中可以測到高解析度的垂向水流流速分布，配合現地水力試驗結果，可確認高度透水區段分布位置，其厚度約為井篩長度的 1/6，其水力傳導係數約為平均水力傳導係數 3.7 到 6.4 倍。
5. 台中市大肚區監測井之現地測試在頭嵙山層礫石層中進行，雖因水位較深，以致熱脈衝流速儀量測範圍受限，仍可偵測到優勢地

下水流分布於 2m 範圍，其他區段的礫石層可能因黏土或沉泥含量較高，透水性相對較低。

6. 針對未來相關技術發展事宜，本研究建議熱脈衝流速儀現地量測試驗較適於在污染場址調查期間進行，如能配合設置監測井或抽水井的鑽井工作，在裸孔中配合抽水或注水進行，其量測成果較佳，而且可以立即提供井篩設置深度與長度。

六、參考文獻

- [1]. Boggs JM, Young SC, Benton DJ, and Chung YC (1989) *Hydrogeologic characterization of the MADE site*, EPRI Interim Report, EN-6915, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- [2]. Church PE, and Granato GE (1996) *Bias in ground-water data caused by well-bore flow in long-screen wells*, *Ground Water*, 34:262-273.
- [3]. Collar RJ, and Mock PA (1997) *Using water-supply wells to investigate vertical ground-water quality*, *Ground Water*, 35:743-750.
- [4]. Hess AE (1986) *Identifying hydraulically conductive fractures with a slow-velocity borehole flowmeter*, *Canadian Geotechnical Journal*, 23:69-78.
- [5]. Molz FJ, Güven O, Melville JG, (with contributions by Javandel I, Hess AE, and Paillet FL) (1990) *A new approach and methodologies for characterizing the hydrogeologic properties of aquifers*, EPA/600/2-90/002, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma.
- [6]. Molz FJ, Morin RH, Hess AE, Melville JG, and Güven O (1989) *The impeller meter for measuring aquifer permeability variations: Evaluations and comparison with other tests*, *Water Resources Research*, 25:1677-1683.
- [7]. Morin RH, Hess AE, and Paillet FL (1988) *Determining the distribution of hydraulic conductivity in fractured limestone aquifers by simultaneous injection and geophysical logging*, *Ground Water*, 26:587-595.
- [8]. Paillet FL, Hess AE, Cheng CH, and Hardin E L (1987) *Characterization of fracture permeability with high-resolution vertical flow measurements during borehole pumping*, *Ground Water*, 25:28-40.
- [9]. Rehfeldt KR, Hufschmied P, Gelhar LW, and Schaefer ME (1989) *Measuring hydraulic conductivity with the borehole flowmeter*, EPRI Topical Report EN-6511, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- [10]. 台灣糖業公司 (1995) *台灣大學農業工程學系教學用井建井報告*，共 13 頁。

應用化學指紋與生物指標鑑定受柴油污染土壤與地下水污染源之研究 Characterization of Chemical and Biomarker Fingerprinting of Spilled Diesel Fuel and Source Identification

洪瑋濃*、王永福、蔡沁芳
Wei-Nung Hung*、Yung-Fu Wang、Chin-Fang Tsai

成功大學 永續環境科技研究中心
Sustainable Environment Research Center (SERC), National Cheng Kung University

*Email: hwhung@mail.ncku.edu.tw

一、中文摘要

研究選用柴油進行試驗，油品來源包含兩大煉油公司煉製柴油和加油站市售油品。煉製柴油包含裂解(Hydrocarbon Cracking)方法煉製柴油和蒸餾(Distillation)方法煉製柴油，共 15 個煉製油品。市售柴油計有 13 個加油站油品，涵蓋在臺灣北、中、南和東部，包含 7 個中油公司的超級柴油(5 個直營店、2 個加盟店)，6 個台塑公司(4 個直營店、2 個加盟店)的環保柴油。

煉製柴油分析結果顯示，裂解煉製的柴油所含的石油碳氫化合物在重組過程會喪失原本煉製原油的指紋圖譜和生物指標特性，使得煉製柴油皆具有相似的指紋圖譜與生物指標特性。蒸餾煉製柴油會隨著煉製原油的來源不一樣而改變煉製產品的指紋圖譜和特徵因子比值(Diagnostic Ratio)。煉製輕質柴油之特徵因子比值可由煉製油品的原油特徵因子比值結合煉製原油的比例進行預測。蒸餾煉製會保留其原油指紋圖譜與生物指標特性；也就是蒸餾方法會由於煉製原油不同，導致其柴油指紋圖譜與特徵因子比值產生差異。

市售加油站柴油結果顯示，中油公司超級柴油之總碳氫化合物生物指標化合物呈現兩個族群分佈，北臺灣加油站具有相似的 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ (1.66)、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ (1.89)、 Pr/Ph 比值(1.41)；南臺灣加油站的比值與前述不一樣，其值為 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ (3.86)、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ (2.44)、 Pr/Ph (0.80)。造成中油公司不同區域油品的總碳氫化合物生物指標特徵因子差異推測是供應煉油廠區不同導致。相對於中油公司不同區域油品的生物指標特徵因子差異現象，台塑石油公司六座加油站市售環保柴油具有類似的 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 比值。

藉由不同的總碳氫化合物(Total Ion Chromatography)特徵因子比值或雙環類萜半萜烷(Bicyclic Sesquiterpanes)特徵因子比值進行不同區域加油站柴油來源鑑定，發現 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 BS3/BS5 這三組雙比值可將中油公司和台塑公司在不同地區

的柴油來源區分成三個群組。模擬柴油風化和模擬受柴油污染土壤風化實驗顯示，在模擬時間尺度(5 個月)內 Pr/Ph 和 BS3/BS5 生物指標特徵因子比值不易隨風化時間而改變，可應用在本研究所測試之中油和台塑公司所屬不同加油站柴油污染源的鑑識。然而，對於現地污染場址而言，現地風化條件對上述 Pr/Ph 和 BS3/BS5 特徵因子比值的鑑識度影響，有待後續研究討論。

關鍵詞：柴油污染、生物指標、特徵因子比值、雙環類萜半萜烷

Abstract

Establishment the Chemical Fingerprint and Biomarker database of refining diesel and petrol station of Chinese Petroleum Corporation (CPC) and Formosa Petroleum (FPCC) will enhance identification reliability accuracy with great benefits for the future oil leakage pollution source. In this study the diesel is used for testing and the oil source from two oil companies' refining diesel and their gas stations. Refining diesel made from Hydrocarbon Cracking method and Distillation method, a total of 15 Refined Diesel products.

There have 13 gas stations oil products were studied, covering Taiwan's northern, central, south and east. The analysis results of refining diesel fuel show that cracking refining of diesel petroleum hydrocarbons contained in the restructuring process lost the original fingerprint of the refining of crude oil and the characteristics of biological indicators, and resulting the similar fingerprint and biological indicators of characteristics in the refining diesel. Distillation refining diesel will change the fingerprint of the refined products and Diagnostic Ratio as follow different source of refining crude oil.

Characteristic factors of the refining of light diesel oil ratio factor ratio can be predict from the refined petroleum crude oil characteristics and the proportion of the refining of crude oil. Distillation

refining will retain its crude oil fingerprint and biomarker of characteristics; it indicates that distillation refining of crude oil, resulting in its diesel fingerprint characteristic factor ratios differ. Commercial diesel gas stations show that CPC's Super diesel hydrocarbons biological indicators have two groups of distribution, the gas stations of the CPC XZ, HC, ML, TX and so on gas stations in northern Taiwan region have similar $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ (1.66), $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ (1.89), Pr/Ph ratio (1.41); the gas stations of CPC BA, CF, CJ with the foregoing its value $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ to (3.86), $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ (2.44), Pr/Ph (0.80).

Total hydrocarbons and biological indicators characteristic factor differences caused by the different regions of the CPC oil supply refinery area, suggesting that the new Taipei, Hsinchu, Miaoli City and Taitung County gas station oil is supplied by the Taoyuan Refinery; and Chiayi City, Tainan City and Kaohsiung City is supplied by Kaohsiung Dalin or Linyuan Refinery. It has similar results of characteristics of biological indicators for the different areas in the stations of FPCC XZ, ML, CY, DT, DY, RL and so on six gas stations' diesel has similar $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$, and $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ Pr/Ph .

According to the results, the ratio of diesel oil characteristics of Pr/Ph factor cannot be reasonable forensic or identify between the CPC and FPCC diesel, it must be rely on other information in order to correctly determine the oil source. Employ the characteristics of the Total Ion Chromatography factor ratio or Bicyclic Sesterpanes factor ratio for different regions of the gas station diesel sources forensic, the contrast found $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ and $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$, Pr/Ph and $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$, Pr/Ph and BS3/BS5 those three group pairs ratio could divided CPC and FPCC's diesels into three groups.

Considerations of Isoprenoids and Bicyclic Sesterpanes are less susceptible to the effects of biological indicators of biodegradation, Pr/Ph and BS3/BS5 characteristic factor ratios for the weathered diesel leak proposal forensics as a source of oil pollution. Diesel weathering experiments showed that in the current simulation time scale factor ratio of about five months of the characteristics of these biomarkers is not easy with the wind of change over time, a preliminary description of these parameters on the biological indicators characteristic factor ratios can be applied at different gas stations diesel sources forensic.

Keywords: Diesel, Biomarker, Diagnostic Ratios, Bicyclic Sesterpanes

二、緣由與目的

過去和現在人類的相關經濟活動，已經造成

台灣地區不同程度之土壤和地下水污染，其中加油站與儲槽洩漏所產生的油品污染一直是主要的環境問題。如何在污染事件發生時，藉由環境法醫鑑定(Environmental Forensics)技術找出污染種類/來源並截斷污染源，是後續場址調查、整治復育工作成功與否的重要關鍵。此外，當污染場址整治時(或完成後)，整治單位與場址所有人、污染行為人等可能會存在污染責任歸屬及賠償責任歸屬問題，為減少後續冗長且昂貴的法律訴訟，必須藉由科學方法明確地鑑定污染來源。

生物指標化合物(Biomarkers)是石油中存在的非常重要的碳氫化合物群組，相對於石油中的烷烴或芳香族類化合物，生物指標化合物在環境中更不易被分解，且在不同地質條件和不同年代所形成的生物指標化合物會有不同的指紋圖譜。因此，藉由生物指標化合物的分析可判別油品種類、來源以及洩漏油品的來源鑑識。加油站的油品主要以汽油與柴油為主要販售商品，儲槽洩漏和其輸油管破裂所造成之汽油和柴油污染土壤與地下水是眾多油品污染的主要項目之一。由於汽油碳數分佈在 C_{10} 以下，不包含常用的生物指標，導致生物指標鑑識技術無法適用；柴油屬於石油中段沸點油品且具有適合的生物指標存在，因此本研究以柴油為代表性之油品污染物。

本研究針對臺灣油品供應商煉製方式所產生的煉製柴油及加油站販售的柴油進行系統性地研究，運用油品化學指紋圖譜配合具來源意義之生物指標特徵因子比值，得到能夠分辨中油與台塑公司柴油油品之化學指紋或特徵因子比值，獲得臺灣兩大供油公司之柴品化學指紋分佈與生物指標資料。

三、材料與方法

3.1 柴油樣品與試驗土壤

研究使用的柴油包括(1)油品供應公司煉製柴油；(2)加油站販售柴油。計畫所用的煉製柴油是國內煉油公司提供給環保署相關計畫的柴油樣品(吳素慧等人, 2009; 陳氏, 2011)。市面販售的柴油則是購買自臺灣兩大油品供應商的加油站，涵蓋直營店和加盟店，例如中油、台亞、全國加油站等不同的通路體系。中油公司所購買的油品為超級柴油，在台塑石油公司所購買的油品為環保柴油。本計畫共收集 13 個加油站的油品，涵蓋在臺灣北部、中部、南部和東部，計包含 7 個中油公司的超級柴油(5 個直營店、2 個加盟店)，6 個台塑石油公司(4 個直營店、2 個全國加油站加盟店)的環保柴油。

計畫試驗用土壤取自成功大學安南校區的土壤，該土壤質地較為鬆軟且未受到任何油類污

染，是屬於低土壤有機質(Soil Organic Matter)的土壤。土壤採樣後經自然風乾後，去除大顆礫石和其他樹枝雜物後以 35 號標準篩網過篩。

3.2 分析方法

計畫是使用 GC/MSD 進行油品分析，採用全掃描(Full Scan)分析，得到待測物的碳氫化合物總離子圖譜(Total Ion Chromatograph, TIC)，再選定特定斷裂碎片離子 m/z 值掃描方式分析之選擇離子圖譜(Selected Ion Chromatograph, SIC)。分析配置濃度皆為 5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 。油品分析的儀器為氣相層析儀結合安捷倫的四極柱式質譜儀(Agilent GC 7890A/5975 MSD)進行檢測。

3.3 柴油風化試驗

風化實驗選用中油公司新北市新莊站(CPC XZ)和臺南市前鋒站(CPC CF)、台塑石油公司全國新莊站(FPCC XZ)和臺南市大同站(FPCC DT)的市售柴油進行風化實驗。取約 200 毫升柴油樣品在 250 毫升燒杯內中，放置於成功大學安南校區之永續中心頂樓受自然陽光照射並定期做採樣分析。採樣後的樣品皆保存在 4°C 冰箱，直到分析前。

3.4 模擬受污染柴油土壤試驗

模擬受污染柴油土壤試驗是以中油臺南前鋒站(CPC CF)和台塑臺南大同站(FPCC DT)的市售柴油進行實驗。一般配置受污染柴油土壤是使用噴灑方式獲得，然在柴油在噴灑過程無法中接觸到每一顆土壤顆粒，很難確保柴油在土壤樣品具有良好的均質性。因此，本實驗採用甲醇浸置揮發法配置受污染柴油土壤的前處理。

四、結果與討論

4.1 煉製柴油指紋圖譜

實驗結果顯示裂解煉製的五種煉製柴油(R1、R3、R5、R7、R9)具有類似的總碳氫化合物指紋和雙環類倍半萜烷分佈模式，不同 n -alkane 的相對分佈比例相似，豐度相對最高的三個雙環類倍半萜烷依序為 BS10、BS5 和 BS3。煉製原油本身既有的指紋圖譜已經在裂解煉製過程中遭受破壞，而在煉製完成後重組成新的指紋圖譜分佈。圖 1 和圖 2 分別是 R1 煉製柴油的總碳氫化合物和雙環類倍半萜烷的分佈指紋。蒸餾煉製柴油(R11、R13、R15、R17、R19)發現最高波峰的 n -alkane 都是 n -C₁₅，不同的柴油樣品不一定具有類似的指紋圖譜分佈，主要存在的雙環類倍半萜烷為 BS10、BS5 和 BS3，大部分樣品是以 BS10 相對豐度最高。

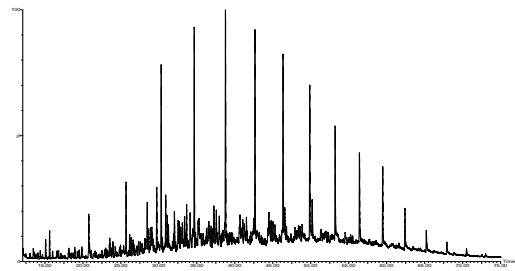


圖 1 裂解方法煉製柴油 R1 的總碳氫化合物指紋

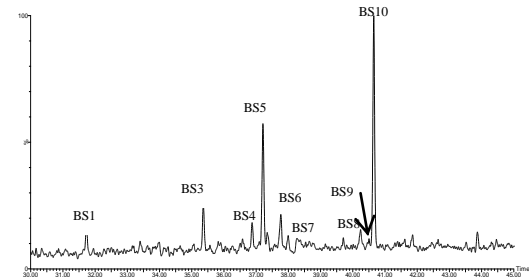


圖 2 裂解方法煉製柴油 R1 的雙環類倍半萜烷指紋

4.2 煉製柴油特徵因子比值

裂解煉製的五種煉製柴油(R1、R3、R5、R7、R9)具有相似的總碳氫化合物與雙環類倍半萜烷特徵因子比值。 n -C₁₇/Pr、 n -C₁₈/Ph、Pr/Ph 的平均值分別為 2.99、2.04、0.81；雙環類倍半萜烷特徵因子比值 BS3/BS10、BS3/BS5 和 BS5/BS10 則分別為平均值 0.24、0.44、1.83。使用裂解煉製的柴油會由於在高溫(或高壓)的煉製條件下，石油碳氫化合物在重組過程會破壞原本煉製原油生物指標之指紋特性，使得煉製後柴油具有相似的指紋圖譜與生物指標特徵因子比值。Peter et al. (1992)進行類似研究，發現蒸餾煉製具有改變產品組成分的傾向，改變的程度則和煉製油品的組成分揮發性有關；由於裂解煉製會破壞原油的 PAHs 和部分類萜烷(Terpanes)，會改變該煉製油品的部分生物指標因子。

蒸餾方法煉製輕質柴油(R11、R13、R15、R17、R19)的總碳氫化合物與雙環類倍半萜烷特徵因子比值沒有相似性存在，會隨著煉製原油的來源不一樣而改變煉製產品的特徵因子比值。為瞭解生物指標特徵因子比值在使用蒸餾方法煉製原油和煉製油品之間的關係，研究以煉製油品所使用的原油特徵因子比值為基礎，依照原油的煉製比例使用相加原則(Additive)預測煉製柴油特徵因子比值。圖 3 是以煉製原油的特徵因子預測煉製油品柴油的結果。由於本計畫缺少不同原油的生物指標特徵因子比值數據，計畫是使用吳素慧等人(2009)和陳氏(2011)的分析資料。結果顯示，輕質柴油的生物指標特徵因子比值與煉製原油的特徵因子呈現線性關係，即蒸餾方法會由於煉製原油不同，導致其柴油指紋圖譜與特徵因子比值產生差異。

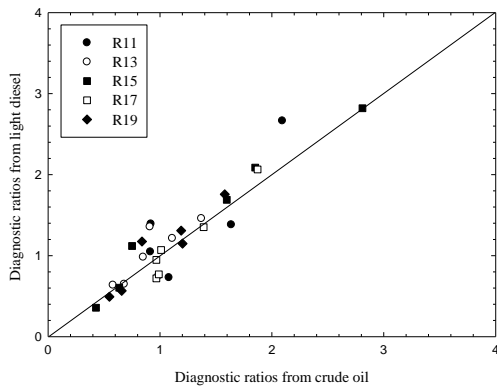


圖 3 煉製原油的特徵因子比值預測煉製輕質柴油之特徵因子比值

4.3 市售加油站柴油指紋圖譜

市售加油站柴油指紋分析的油品包含新北市新莊站(CPC XZ)、新竹市百祥站(CPC HC)、苗栗市中華路站(CPC ML)、嘉義市博愛路站(CPC BA)、臺南市前鋒站(CPC CF)、高雄市前鎮站(CPC CJ)、臺東縣特新站(CPC TX)等七座；台塑石油公司有全國新莊站(FPCC XZ)、全國台肥苗栗站(FPCC ML)、嘉義市嘉義交流道站(FPCC CY)、臺南市大同站(FPCC DT)、高雄市大業站(FPCC DY)、臺東縣瑞鹿站(FPCC RL)等六座加油站。

圖 4 和圖 5 分別是中油公司和台塑公司新北市新莊加油站的總碳氫化合物和分佈指紋。比較中油公司的油品資料可發現，不同加油站的總碳氫化合物指紋類似，總碳氫化合物指紋的 *n*-Alkane 相對分佈比例相似，然不同區域的油品的 Pristane 和 Phytane 相對比值呈現不同的比例。以 Pristane/Phytane 比例比較可初步將中油公司的油品分成 Pristane/Phytane 大於 1 的油品，計有 CPC XZ、HC、ML、TX；Pristane/Phytane 小於 1 的油品，計有 CPC BA、CF、CJ。台塑石油公司的環保柴油具有類似 *n*-Alkane、Pristane、Phytane 指紋圖譜，且油品 Pristane/Phytane 比值皆小於 1。

雙環類倍半萜烷指紋分析顯示，中油公司和台塑石油公司市售柴油的雙環類倍半萜烷指紋分佈與豐度差異存在，這些結果和前述 4.1 小節之煉製油品雙環類倍半萜烷指紋類似。

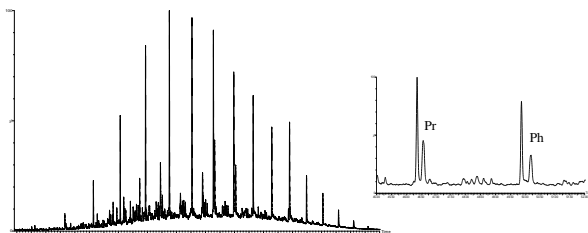


圖 4 中油公司 CPC XZ 加油站之超級柴油總碳氫化合物指紋

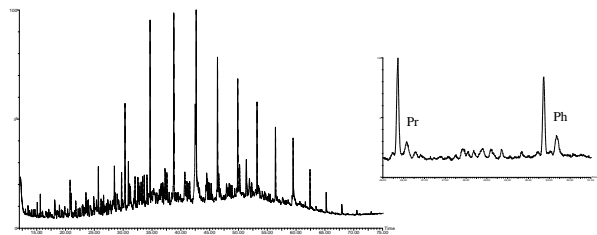


圖 5 台塑公司 FPCCC XZ 加油站之超級柴油總碳氫化合物指紋

4.4 市售加油站柴油特徵因子比值

中油公司超級柴油之總碳氫化合物生物指標呈現兩個族群分佈，北部加油站 CPC XZ、HC、ML、TX n -C₁₇/Pr、 n -C₁₈/Ph、Pr/Ph 比值差異不大，平均值分別為 1.66、1.89、1.41。南部加油站與北部加油站不一樣。CPC BA、CF、CJ 之 n -C₁₇/Pr、 n -C₁₈/Ph、Pr/Ph 比值的平均值分別為 3.86、2.44、0.80。推測造成中油公司不同區域油品的總碳氫化合物之生物指標特徵因子差異是加油站供應的煉油廠區不同的導致。中油公司計有三座煉油廠區，桃園煉油廠負責供應北台灣供油；供應臺灣供應中、南部縣市和離島是高雄大林跟林園兩個煉油廠區。可合理地推測計畫所分析的新北市、新竹市、苗栗市和臺東縣等加油站油品都是由桃園煉油廠所供應；而計畫採樣的嘉義市、臺南市和高雄市則是由高雄大林或林園煉油廠區所供應。

相對於中油公司不同區域油品的生物指標特徵因子差異現象，台塑公司的 XZ、ML、CY、DT、DY、RL 加油站環保柴油具有類似的 n -C₁₇/Pr、 n -C₁₈/Ph、Pr/Ph 比值，其平均值為 3.30、2.10、0.78。與前述煉製柴油結果比較，台塑公司加油站的環保柴油和煉製程序採樣的煉製油品具有相似的特徵因子。由於台塑公司的加油站油品都是由台塑六輕(第六套輕油裂解廠)所供應，可以預期台塑石油公司的環保柴油應該具有類似的指紋圖譜分佈和生物指標特徵因子比值，證實台塑公司的環保柴油在不同加油站和不同區域之間沒有明顯差異存在。

吳素慧等人(2003a 和 2003b)應用類倍半萜烷指紋和烷基菲化合物進行柴油漏油污染研究；羅文杰(2005)發現實驗所購買使用的中油公司柴油(位於苗栗區域)和台塑公司柴油具有高度類似碳數分佈；但兩者的 Pristane 和 Phytane 比值存在明顯差異，也就是中油公司的柴油 Pr/Ph > 1，而台塑公司柴油之 Pr/Ph < 1。根據本研究初步結果，單純藉由柴油油品 Pr/Ph 特徵因子比值無法百分之百合理地鑑識或分辨出中油公司和台塑石油公司的柴油，必須依賴其他資訊才能判斷油品真正來源。

總碳氫化合物之特徵因子 n -C₁₇/Pr 和 n -C₁₈/Ph、Pr/Ph 和 n -C₁₇/Pr 雙比值對比分別如圖 6 和圖 7 所示。在較長時間風化或洩漏條件時，

$n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 與 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 特徵因子比值可能會受生物降解作用影響而改變，研究也選擇不易受生物降解的 Pr/Ph 和 $\text{BS3}/\text{BS5}$ 進行對比，如圖 8 所示。藉由 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 雙比值圖可以明顯地將中油和台塑公司在不同地區的柴油來源區分成三個群組； Pr/Ph 和 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 雙比值對於中油公司南部油品與台塑公司油品無法明顯地分隔出不同群組。 Pr/Ph 和 $\text{BS3}/\text{BS5}$ 特徵因子比值同樣具有將中油公司和台塑公司在不同地區的柴油區分成不同群組的能力。

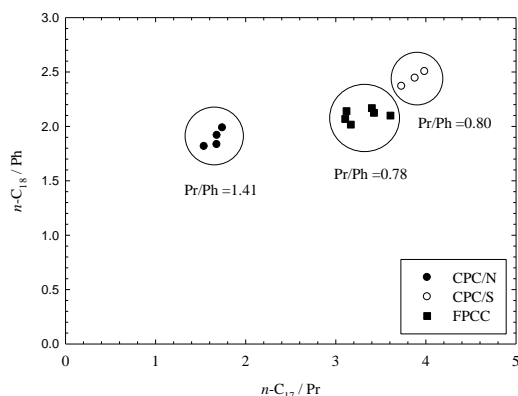


圖 6 生物指標特徵因子 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 雙比值圖

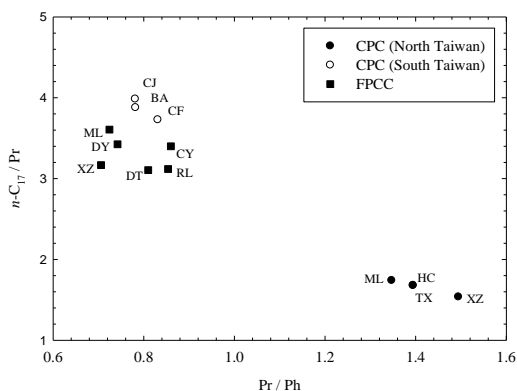


圖 7 生物指標特徵因子 Pr/Ph 和 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 雙比值圖

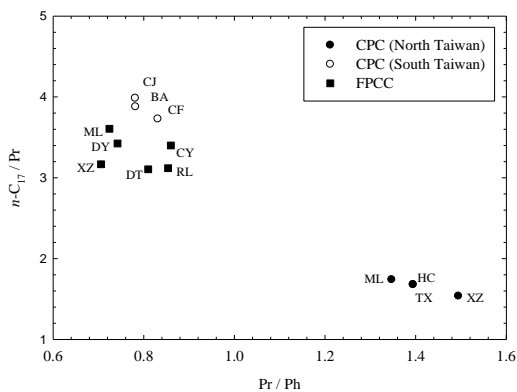


圖 8 生物指標特徵因子 Pr/Ph 和 $\text{BS3}/\text{BS5}$ 雙比值圖

4.5 柴油風化試驗

實驗選用中油公司 CPC XZ 和 CPC CF、台塑公司 FPCC XZ 和 FPCC DT 的市售柴油進行風化實驗。結果發現油品的總碳氫化合物約在風化 11 天時，正烷烴 C_{12} 和 C_{13} 有部分會揮發，但總碳氫化合物指紋圖譜與來源油樣之依然非常類似。在風化 50 天後，風化油樣的總碳氫化合物的前段指紋圖譜已經和來源油品的指紋產生一定程度的差異。

表 1 是各種風化柴油在不同時間總碳氫化合物和雙環類萜半萜烷之平均特徵因子比值。由資料可明顯看出，在風化時間約 5 個月內，生物指標特徵因子比值 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 $\text{BS3}/\text{BS5}$ 變異值很小，不易隨風化時間的增長而改變。

表 1 柴油在不同風化時間總碳氫化合物和雙環類萜半萜烷之特徵因子比值

Sample	$n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$	$n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$	Pr/Ph	$\text{BS3}/\text{BS5}$
CPC XZ	1.41 ± 0.03	1.61 ± 0.04	1.40 ± 0.05	0.68 ± 0.07
CPC CF	3.76 ± 0.16	2.30 ± 0.09	0.81 ± 0.05	0.66 ± 0.04
FPCC XZ	3.24 ± 0.10	2.09 ± 0.07	0.78 ± 0.04	0.58 ± 0.05
FPCC DT	3.27 ± 0.14	2.10 ± 0.10	0.80 ± 0.05	0.56 ± 0.06

4.6 受柴油污染土壤風化試驗

試驗柴油有中油公司 CPC CF 和台塑公司 FPCC DT。該試驗是由 2012 年 3 月底開始進行，風化時間約為 5 個月。受 CPC CF 柴油污染土壤風化實驗之總碳氫化合物特徵因子比值 ($n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph) 如圖 9 所示。在長時間的風化試驗內(約 5 個月)時間 156 天，受柴油污染土壤風化之總碳氫化合物 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 特徵因子比值呈現隨著緩慢下降的趨勢， Pr/Ph 特徵因子比值則沒有太大的差異存在。風化時間 50 天內，模擬受中油公司 CPC CF 柴油污染土壤的 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 特徵因子比值沒有明顯變化；而時間超過 50 天後，其比值明顯地降低；試驗超過 65 天後， $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 特徵因子比值呈現較為穩定的狀態。可能是試驗時間超過 50 天後，受污染土壤中存在一定程度的微生物可分解正烷烴 $n\text{-C}_{17}$ 和 $n\text{-C}_{18}$ 造成。 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 特徵因子比值隨時間變化的現象並沒有在異戊間二烯(Pr/Ph)的特徵因子比值發現，試驗時間 156 天內的平均值為 0.55 ± 0.10 。類似地趨勢也在受台塑公司 FPCC DT 柴油污染土壤的 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 特徵因子比值結果上發現。

圖 10 是受柴油污染土壤風化實驗之雙環類萜半萜烷($\text{BS3}/\text{BS5}$)特徵因子比值結果。與異戊間二烯(Pr/Ph)的特徵因子比值結果相似，受不同

油公司污染的柴油土壤之 BS3/BS5 特徵因子比值不易受到時間尺度的影響，受中油公司台塑公司柴油污染土壤的比值分別為 0.54 ± 0.04 、 0.34 ± 0.08 。這是由於 Pr/Ph 和 BS3/BS5 分別是異戊間二烯(Isoprenoids)和雙環類萜半萜(Bicyclic Sisteterpanes)的特徵因子，屬於較不易受生物降解影響的生物指標。

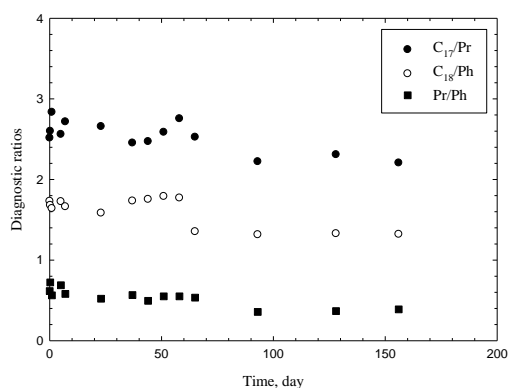


圖 9 受 CPC CF 柴油污染土壤風化實驗之雙環類萜半萜烷特徵因子比值

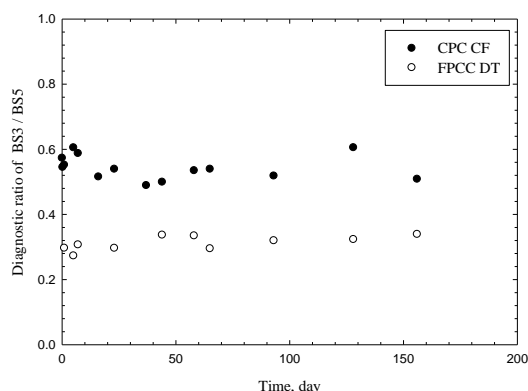


圖 10 受柴油污染土壤風化實驗之雙環類萜半萜烷特徵因子比值變化

五、結論

研究選用兩大煉油公司煉製柴油和加油站市售油品進行指紋圖譜和生物指標特性分析。煉製柴油的指紋圖譜和生物指標特性會和煉製方法有關係。裂解煉製柴油會喪失原本煉製原油的特性，使得煉製柴油皆具有相似的指紋圖譜與生物指標特性。蒸餾煉製柴油會隨著煉製原油的來源不一樣而改變煉製產品的指紋圖譜和特徵因子比值。

中油公司北部區域加油站之超級柴油具有類似的指紋圖譜和總碳氫化合物生物指標特性，但這些北部區域的油品特性則和南部加油站的柴油不一樣，推測是供應油品的煉油廠不同導致。相

對於中油公司不同區域油品的生物指標特徵因子差異，台塑石油公司的環保柴油具有類似的 $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 、 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 比值。結果說明無法只由 Pr/Ph 特徵因子比值合理地鑑識或分辨出中油公司和台塑石油公司的柴油油品，必須依賴其他資訊才能正確地判斷油品來源。

柴油(未風化)特徵因子比值對比發現， $n\text{-C}_{17}/\text{Pr}$ 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 $n\text{-C}_{18}/\text{Ph}$ 、 Pr/Ph 和 BS3/BS5 這三組雙比值可將中油公司和台塑石油公司在不同地區的柴油來源區分。

考量異戊間二烯(Isoprenoids)和雙環類萜半萜(Bicyclic Sisteterpanes)是屬於較不易受生物降解影響的生物指標，在本研究試驗的條件下，對於風化洩漏柴油和受洩漏柴油污染土壤的污染來源的鑑識，建議使用 Pr/Ph 和 BS3/BS5 特徵因子比值作為不同加油站油品和洩漏污染來源的鑑識。然而，對於現地污染場址而言，現地風化條件對 Pr/Ph 和 BS3/BS5 特徵因子比值的鑑識度影響，有待後續研究討論。

六、參考文獻

- [1]. Peters, K.E., Scheuerman, G.L., Lee, C.Y., Moldowan, J.M., Reynolds, R.N., Pefia, M.M., Effects of Refinery Processes on Biological Markers, *Energy & Fuels*, 6(5), 560-577 (1992).
- [2]. 吳素慧、沈俊卿，「類倍半萜烷指紋分析在柴油漏油污染研究上之應用研究」，台灣石油地質，第 36 期，pp.203~214 (2003a)。
- [3]. 吳素慧、沈俊卿、郭政隆，「某一柴油漏油污染場址類倍半萜烷與烷基菲化合物 GCMS-SIM 指紋分析研究」，92 年度環境分析化學年會(2003b)。
- [4]. 羅文杰，「柴油在土壤中之生物降解探討及其在油污染源鑑定之應用」，碩士論文，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系，苗栗 (2005)。
- [5]. 吳素慧、高振山、吳姿燕、楊宗翰、陳美華，「海域油污染生物指標檢測技術建立(2/2)」，台灣中油公司探採研究所，行政院環保署環境檢驗所委辦專案研究計畫報告，EPA-98-E3S4-02-04 (2009)。
- [6]. 陳美華，「油污染鑑識生物指標技術應用研究-檢測流程與統計分析之應用與探討」，碩士論文，國立聯合大學環境與安全衛生工程學系，苗栗 (2011)。

以雷射激發螢光系統建立國內油品特性光譜及風化效應影響之研究

The study on characteristic spectrums of domestic petroleum products through laser-induced fluorescence system and their influence by weather effects

吳庭年(Wu, Ting-Nien)^{1*} 姜林德翰(Chianglin, Te-Han)¹ 何懷天(Ho, Huai-Tien)¹

¹ 崑山科技大學環境工程系(Department of Environmental Engineering, Kun Shan University)

*Email: wutn@mail.ksu.edu.tw

一、中文摘要

傳統調查多採分階段作業，從土壤氣體、土壤採樣、簡易井地下水採樣、監測井設置與地下水採樣檢測分析等，係屬於較剛性的定義採樣位置與數量，且由現場採樣至實驗室檢測結果取得，通常需等待數週的時間；因此，需要多階段的現場調查與採樣才能達成調查之目的。近年來新進檢測技術的發展已可提升場址評估的效率，LIF 技術的應用對象係針對非屬溶解相態的「自由相態」油品污染物。因油品中含 PAH 化合物具有螢光之特性，利用 LIF 技術可提供追蹤場址中持續洩漏源、或鑑別自由相源頭之洩漏路徑和洩漏物種類。

本研究計畫針對台灣常見油品建置 LIF 之螢光特性光譜資料庫，並探討地下環境中油品以混合型態存在下其螢光特性圖譜之差異；另進行風化試驗以模擬不同油品因存在於地下環境中隨時間降解，鑑別其螢光特性是否受風化程度之影響。本項研究技術之發展，將可提供另一項新穎快速場址調查技術之選擇，以應用於不同特性案場之現地調查作業，做為污染場址後續整治規劃之參考依據。

關鍵詞：雷射誘發螢光、油品光譜、風化效應

Abstract

Traditional investigation procedures are soil gas sampling, soil sampling, groundwater sampling, establishment of monitoring wells, and groundwater monitoring. Sampling positions and number of samples should be arranged in advance, and analysis result often takes several weeks of waiting. Usually, supplemental sampling and analysis are inevitable to accomplish site investigation. For the improvement of site assessment, LIF detection is designed for free-phase petroleum pollutants that contain PAH compounds possessing fluorescence characteristics. LIF can be applied to trace petroleum leakages, discover leakage transport, and identify leakage

species based on their fluorescence characteristics.

This study is aimed at establishing LIF fluorescence characteristic spectrum databank of common fuels, and distinguishing LIF fluorescence characteristic spectrums among mixed fuels. Petroleum leakages may be naturally degraded in underground environment, and weather experiments are employed to identify its influence on LIF fluorescence characteristic spectrums. LIF application can provide another alternative of novel real-time site investigation for various specific sites, and present testing information for selecting site remediation schemes.

Keywords: laser-induced fluorescence (LIF), petroleum spectrum, weather effect

二、緣由與目的

快速場址評估所使用的現場分析方法的選擇取決於許多因素，包括污染物種類、數據資料需求、使用的方便性、設備取得的難易度、費用以及取的分析結果的速度。一般而言，快速場址評估過程會使用不同精密程度的分析方法取得大量樣品數據，以提高污染團界定的解析度。目前針對污染場址之調查已發展出多種現地即時之調查或篩試方法，本研究計畫則是針對三合系統中現場測量技術之擴展與應用，發展有助於調查石化污染場址地下環境中非屬溶解相態的「自由相態」偵測技術—『雷射誘發螢光(Laser Induced Fluorescence, LIF)系統』，有別於目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測(Membrane Interface Probe, MIP)系統調查技術其屬於現地探測「溶解相態」的有機污染物。

由於 LIF 技術於油品檢測之實際運用乃近幾年才慢慢被推行，且案例多廣見於國外案場的調查作業。油品类物質雖然對於 LIF 分析技術有良好的反應強度，但由於各類油品因內含基本成分不同，於檢驗測定時有著其特定光譜強度特徵，在一般的污染場址常遇到的是油品的混合及風化後造成油品本身基本成分的改變，以致 LIF 系統

於執行場址調查時所呈現之圖譜特徵變的較難以辨識油品的種類，有鑑於國內尚未發展成熟應用本項先進技術，因此本研究計畫擬建置屬於台灣常見油品之螢光特性光譜資料庫；並探討地下環境中油品以混合型態存在下其螢光特性圖譜之差異；另進行風化試驗以實際模擬不同油品因存在於地下環境中隨時間降解其螢光特性受風化程度影響等研究。

三、材料與方法

3.1 材料說明

依據近年來國內石化污染場址地下環境之污染調查結果，歸納常見之油品至少 3 種以上，進行雷射誘發螢光測試，建置螢光特徵圖譜及特定波段比值的基礎資料。

油品種類：

- (1) 輕質類油品: 92 無鉛汽油(中油)
- (2) 中質類油品: 超級柴油&漁業用油(中油)
- (3) 重質類油品: 低硫燃油(中油)

3.2 方法說明

光譜分析主要是利用光與物質之間產生吸收、放射或散射的交互作用，而根據其產生之訊號加以分析物種，本實驗方法主要為運用分子吸收光能量後產生放射(Emission)之螢光光譜(Fluorescence Spectrum)，採用光導纖維雷射方式以固定波段之 308nm 波段為激發源，並且以固定式 4 通道(channels)帶通濾波器(bandpass filter)訊號偵測系統，只讓特定光譜波長波段通過，並偵測其波段從 350nm-500nm 之間(主要固定波帶圍 350nm、400nm、450nm 與 500nm)強度訊號變化，組合成特定之光譜特徵，搭配以以色列光三原色 RGB 為基礎結合 Y+R=O(橙)二次的衍生色色相，自定義出各主波長(Dominant Wavelength)之顏色色相，由各光譜色按一定比例相混合而匹配出顏色變化的色階圖，以直觀之判斷了解偵測物種組成變化情形。檢測系統構件與偵測方式如圖 1 所示。

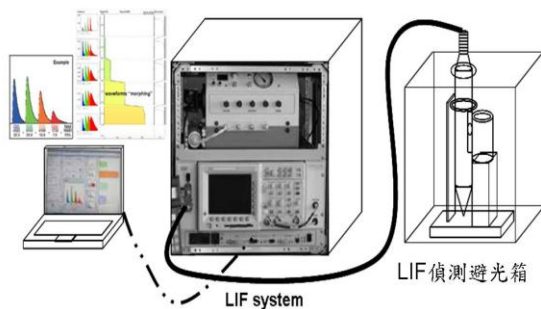


圖 1 雷射激發螢光系統測試設備構件圖

四、結果與討論

4.1 國內純相油品螢光特徵圖譜

超級柴油的平均螢光強度為 142 (%RE)，漁業用油的平均螢光強度為 154.3 (%RE)，航空燃油 JP-8 的平均螢光強度為 26 (%RE)，低硫燃油的螢光強度為 49.2 (%RE)，上述結果如圖 2 所示。從各單一純相油品的螢光特徵圖譜可以發現，無鉛汽油、超級柴油、Jp-8 航空燃油純相以 350 nm 放射螢光波長之波峰為主要特徵，但 3 種油品後續波長段特徵則有所不同，漁業用油純相則分別以 400 nm 與 450 nm 放射螢光波長之波峰為主要特徵，低硫燃油的螢光強度集中由最後兩組波段 450nm 及 500nm 波長之波峰特徵。

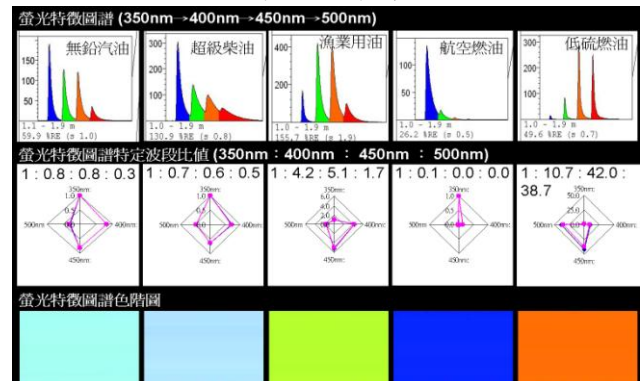


圖 2 單一油品 LIF 之螢光特徵圖譜、特定波段比值轉化之比例特徵圖形及螢光特徵圖譜色階圖

4.2 油品混合後螢光特徵圖譜變化

將兩種油品以等比例混合後，總共得到 10 個不同組別。為便於解釋混合油品間的相互關係，並探討螢光特徵圖譜及 4 組特定波段 (350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm 及 500±20 nm) 的消長與變異，將整理成矩陣圖樣，如圖 3 所示。此矩陣圖的 X 軸與 Y 軸均為欲混合之 5 種油品純相，經由矩陣對應的關係得到組合如下：汽油+柴油、汽油+漁油、汽油+航燃、汽油+低硫、柴油+漁油、柴油+航燃、柴油+低硫、漁油+航燃、漁油+低硫、航燃+低硫等。

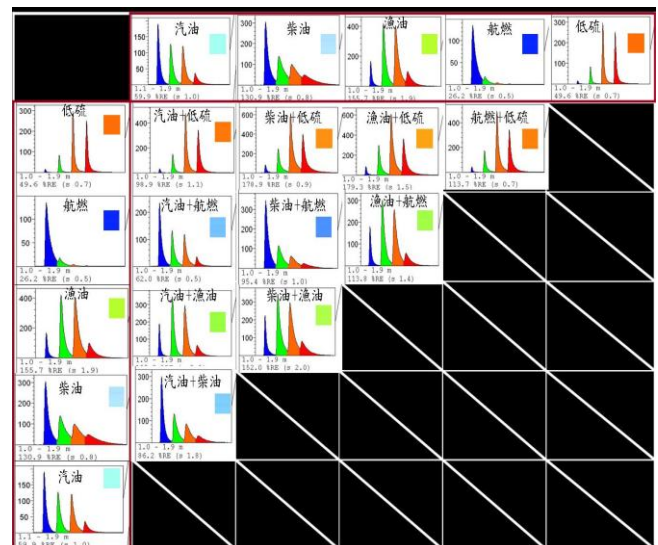


圖 3 兩種油品等比例混合之螢光特徵圖譜矩陣圖

4.3 不同基質中油品螢光特徵圖譜變異

油品實際摻配於土壤試驗之結果可以發現，輕、中質類之油品加入土壤後的整體螢光強度，無論質地均會對其造成明顯之衰減，在砂土質地與粉土質地的土壤中，對於輕、中質類油品螢光圖譜之前半波段 (350 與 400 nm) 會產生較顯著干擾現象，而在感應螢光訊號上有所衰減。但在重質類油品，則對後半波段 (450 nm 與 500 nm) 產生較明顯干擾使感應螢光訊號衰減較大，但對比於輕質與中質類油品影響變化則相對較小，從各波長影響的不同產生特徵圖譜的變異(如表 1 所示)，汽、柴油在砂質土壤中組成變異相對大於在粉質土壤中，而低硫燃油組成變異則為在粉質土壤中略大於在砂質土壤中。

表 1 油品摻配於砂土與粉土質地壤土中 LIF 偵測螢光強度各分段波長強度組成比例變化比對表

種類	純油相	砂土質地	粉土質地
92 無鉛汽油	<p>純油相中波長組成變化</p>	<p>砂土質地中波長組成變化</p>	<p>粉土質地中波長組成變化</p>
	92 無鉛汽油各分段波長螢光強度組成比例圖		
	<p>1.0 - 1.9 m 69.1 RE (n 1.1) F1</p>	<p>3.0 - 3.9 m 11.5 RE (n 0.3) gas max</p>	<p>3.0 - 3.9 m 1.1 RE (n 0.1) gas max</p>
92 無鉛汽油螢光特徵圖譜			
超級柴油	<p>純油相中波長組成變化</p>	<p>砂土質地中波長組成變化</p>	<p>粉土質地中波長組成變化</p>
	超級柴油各分段波長螢光強度組成比例圖		
	<p>1.0 - 1.9 m 130.9 RE (n 0.8) F1</p>	<p>11.0 - 11.9 m 12.5 RE (n 0.3) diesel max</p>	<p>7.0 - 7.9 m 1.9 RE (n 0.1) diesel max</p>
超級柴油螢光特徵圖譜			
低硫燃油	<p>純油相中波長組成變化</p>	<p>砂土質地中波長組成變化</p>	<p>粉土質地中波長組成變化</p>
	低硫燃油各分段波長螢光強度組成比例圖		
	<p>1.0 - 1.9 m 49.6 RE (n 0.7) F1</p>	<p>13.0 - 13.9 m 125.7 RE (n 2.3) low max</p>	<p>11.0 - 11.9 m 50.3 RE (n 3.2) low max</p>
低硫燃油螢光特徵圖譜			

4.4 土壤中含水率變化對螢光波長影響

試驗用基質主要為砂土與粉土兩種土壤，基質中含水率配製方式分別為 0%、30%、50%、70%、100% 等 5 種，試驗結果如圖 4 與圖 5 中就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了 68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約 39.9%，兩者間衰減量的比值約 1.7 倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度)，從 350nm、400nm、450nm、500nm 各波段的螢光強度衰減方面，可看出在砂質土壤中對 350nm 波段影響最小衰減量約 12.7%對於 450nm 波段影響較大約 53.0%，就四個波段而言變化差距性較大，而在粉質土壤方面亦呈現與砂質土壤相同之趨勢在 350nm 波段衰減量約 22.5%在 450nm 波段衰減量約 37.9%，較不同處為對於 350nm 波段影響大於砂質土壤且四個波段變化差距性較小。

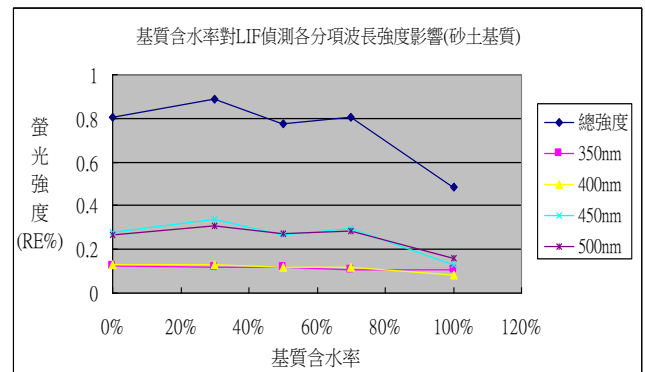


圖 4 空白砂土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

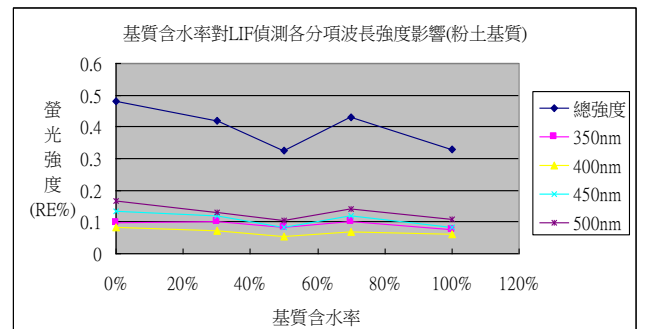


圖 5 空白粉土基質中含水率變化對雷射誘發螢光強度影響情形

4.5 風化效應對螢光特徵定性影響

實驗結果由表 2 來看輕質油類的 92 無鉛汽油好氧風化速度較快至高度風化程度約耗時 28 天左右，油品中組成在風化過程中變動性較大；在中質油類的柴油風化方面呈現初期至試驗中期柴油風化組成有所變動，中期至試驗末期氣相層析圖譜呈現更為嚴重之風化現象，而雷射誘發螢光檢測定性特徵則未有明顯的變動，由此約略可看出

柴油油品風化初期會對雷射誘發螢光檢測定性產生一定程度干擾但中後期的干擾現象隨之變小；在重質油類的低硫燃油方面，風化初期直至風化末期除螢光強度隨之降低外比例組成似乎未有明顯的變化，可能是屬重質油類的低硫燃油組成份比起輕質油類與中質油類較難風化之故。

表 2 各項油品風化過程火焰離子氣相層析圖譜與特徵圖時程變化比對表

樣品抽樣分析時程					
第 0 天		第 28 天		第 125 天	
92 無鉛汽油砂土質地好氧風化					
92 無鉛汽油粉土質地好氧風化					
超級柴油砂土質地好氧風化					
超級柴油粉土質地好氧風化					
低硫燃油砂土質地好氧風化					
低硫燃油粉土質地好氧風化					

4.6 雷射誘發螢光檢測的定量

就雷射誘發螢光系統檢測方式實際運用於場址樣品偵測分析檢量方面，以配製粉土基質土壤標準品為例，各項油品標準品對應之螢光強度變化如圖 6 所示，就各項油品高濃度所得參考檢量線來看，92 無鉛汽油高濃度為從 10000ppm ~ 100000ppm(如 7 圖所示)所得線性方程式為 $y=0.00007x-0.5586$ 、 $R^2=0.9588$ ；超級柴油在粉質土壤中高濃度為從 10000ppm ~ 100000ppm(如 8 圖所示)所得線性方程式為 $y=0.0001x-0.657$ 、 $R^2=0.974$ ；低硫燃油在粉質土壤中高濃度為從 10000ppm ~ 80000ppm(如 9 圖所示)所得線性方程式為 $y=0.0013x+16.223$ 、 $R^2=0.9905$ 。準確性有從輕質類油品至重質類油品越佳之趨勢，粉土質地低濃度檢量線亦然只是準確性有微降之狀況，

但在砂質土壤中所求得之參考檢量線則比粉土之參考檢量線準確性略差，主要原因可能為粉土對於油品的吸附力較強與對螢光特徵波長干擾變異較小(不包含感應強度影響)之故。

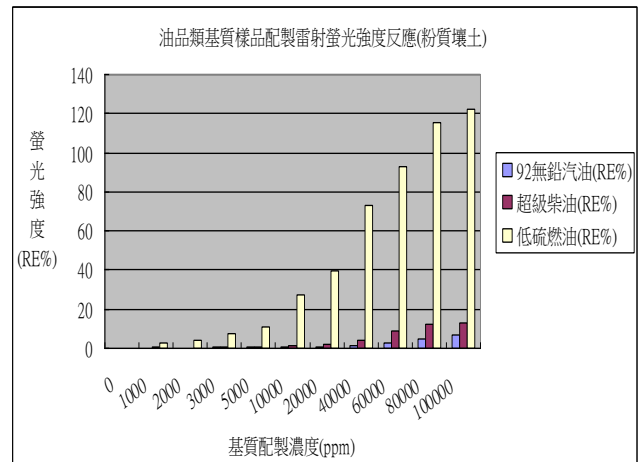


圖 6 不同石化油品類物質配製於粉質土壤基質中各種配製濃度標準品螢光反應強度變化

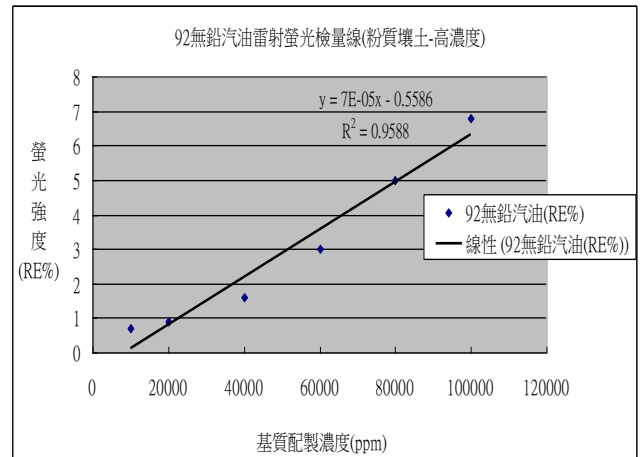


圖 7 粉質土壤中 92 無鉛汽油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

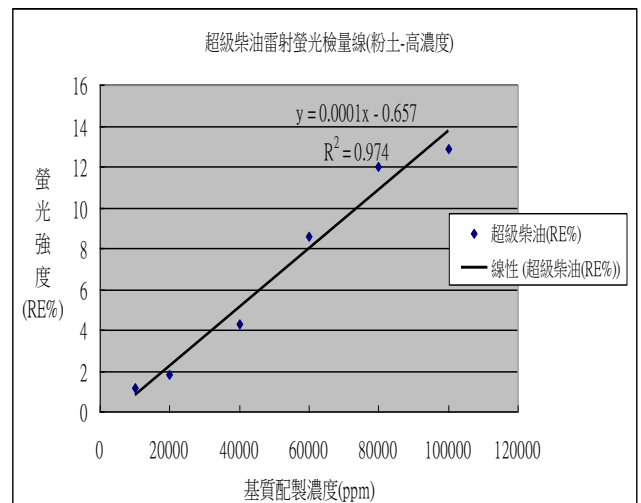


圖 8 粉質土壤中超級柴油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

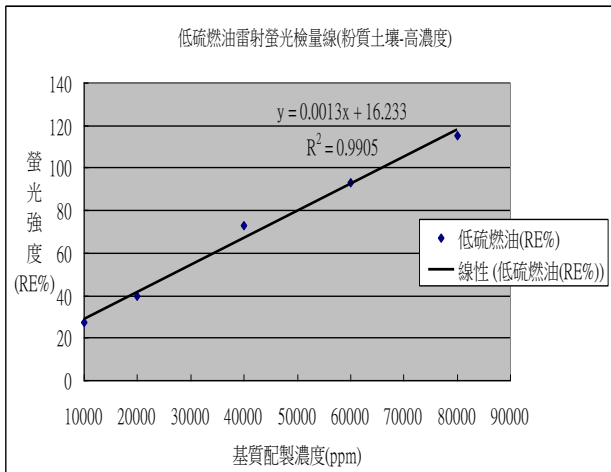


圖 7 粉質土壤中低硫燃油配製標準品濃度值與螢光反應強度高濃度檢量線

4.7 雷射誘發螢光檢測的實場案例

為瞭解雷射誘發螢光系統於實際受油品污染場址土壤測試情形與本計劃實驗所得成果之差異，經選定一實際已發生受油品污染的污染場址，並取得該場址的污染土樣進行雷射誘發螢光系統測試，結合樣品氣相層析分析結果以了解油污染樣品的情形，本次取得場址之樣品分別為兩次不同時段定期監測所檢送土壤分析樣品進行同段分樣後之樣品，第 1 次樣品取得為場址監測測點 S3 與 S5，由 GC-FID 分析結果測得總石油碳氫化合物-柴油分別為 4820 與 3380ppm；第 2 次樣品取得為場址監測測點 S3 與 S2，分析結果測得總石油碳氫化合物-柴油(TPH-D)分別為 556 與 2070ppm，從二次取樣檢驗分析之氣相層析分析結果圖譜比較(表 4 所示)顯示該場址主要汙染成分柴油污染物，且已經有相當程度的風化現象，利用資料庫資料中查找油品特徵資料整理出表 3 柴油在不同狀況下各種特徵圖進行主要特徵比對，4 個樣品雷射誘發螢光結果的螢光特徵圖譜接近柴油在砂質土壤中之特徵，但在感應強度較低下螢光特徵圖辨識較不易，另以螢光強度百分比比例圖可以更清晰對比出前述之結果。

表 3 柴油油品在不同條件下螢光圖譜特徵特徵比對表

成份類型			
超級柴油純相	砂質地中柴油	粉質地中柴油	風化後柴油
螢光特徵圖譜			
螢光百分比比例圖譜			

表 4 實際受油品污染場址污染土樣分析結果特徵比對

測點	螢光圖譜特徵	GC-FID 分析圖譜	螢光百分比比例
第 1 次取得場址樣品			
S3			
		土壤 TPH-D=4820ppm	
S5			
		土壤 TPH-D=3380ppm	
第 2 次取得場址樣品			
S3			
		土壤 TPH-D=556ppm	
S2			
		土壤 TPH-D=2070ppm	

從實際場址樣品測試，其結果可以看出運用雷射誘發螢光系統檢測受油品污染土樣可以快速比對出油品類別，對於中質類油品的柴油在一定風化程度影響下組成比例未產生太大變異狀況時，檢測結果數值變異狀況在相關背景資料查核對下對於樣品定性方面並未有太大的干擾情形。

五、結論

- 由於油品紫外雷射誘發系統螢光系統(UVOST-LIF)偵測技術主要針對油品中所含多環芳香烴(PAH)成份行激發作用而產生放射螢光波長，在純油相測試從螢光感應強度比較以漁業用柴油的多環芳香烴含量可能相對較高，其次依序為超級柴油、低硫燃油、無鉛汽油，最末為航空燃油。
- 在實際檢測定性方面各類油品經雷射激發後產生之螢光波段強度值各有其分布特性存在，因此可以容易從固定偵測波段產生之特徵圖譜進行定性辨識，但在此偵測系統目前有一小缺失及低濃度時特徵圖譜的直覺辨識會產生辨識較不易之狀況，但使用螢光特徵圖譜中的 4 組特定波段化為比例值形式，並製成比例特徵圖形，可輔助快速辨識雷射誘發螢光測定之各波段螢光強度分布特徵結果。

3. 混合油品螢光特徵圖譜的特徵型態，主要受到較重質類油品的影響(輕質類油品受到中質類油品影響；中質類油品受到重質類油品影響)，使得螢光特徵圖譜之特徵型態及各放射螢光波段分布比例較類似於較重質類油品的特徵圖譜。
4. 兩種不同比重之油品，調整比例進行混合後，若過程無其他干擾，該結果與趨勢是可被預測的，藉由欲混合之油品純相平均總螢光強度值加以推算即可。
5. 輕、中質類油品加入不同土壤質地後之整體螢光強度均會發生明顯衰減，重質類油品則隨土壤質地差異而產生較不同現象，砂土質地土壤對比粉土質地土壤有較高放射螢光訊號值。
6. 由試驗結果呈現雷射誘發螢光系統對於不同土壤質地中所含石化油品成份檢測其偵測感應強度有所不同，對於質地顆粒較細小之粉土中感應強度明顯略低於砂土質地，可能由於光散射效應之影響而造成感應強度降低，在油品種類感應強度面影響以輕質油類之汽油最大、其次為中質油類之柴油、而重質油類之低硫燃油則相對最小。
7. 就各特徵波段感應強度衰減所造成螢光特徵圖譜之影響方面，汽油與柴油各波段強度所組成之螢光特徵圖譜比例變化，在砂質壤土中產生之變異相對較大，而在粉質壤土中螢光特徵圖譜比例則相對變異較小，較接近純油相的特徵圖譜比例，在低硫燃油部分反而以砂質壤土中產生之變異相對較小較接近純油相的特徵圖譜比例。
8. 就空白基質中含水率變化對於螢光感應強度影響方面，從砂質土壤與粉質土壤兩種基質來看當含水率增加時皆呈現遞減趨勢，其中以粉質土壤對螢光強度的衰減量較大約降低了68.4%，而砂質土壤對螢光強度的衰減量約39.9%，兩者間衰減量的比值約1.7倍(粉質土壤螢光強度/砂質土壤螢光強度)。
9. 在油品風化作用產生之影響，對於雷射誘發螢光檢測的油品特徵定性干擾以輕質油類的油品影響最大，其次為中質油類的油品，但變化影響似乎存在著規律性，而重質類的油品影響為最輕微。由實驗結果大致可看出以紫外雷射誘發螢光檢測系統進行受油品污染檢測時，對於重質類油品分析其結果變異不大且適用。而中質類油品若能找出變異性規律，對於未來實場應用應可提高辨識的準確性。
10. 從實際場址樣品測試，其結果可以看出運用雷射誘發螢光系統檢測受油品污染土樣可以快

速比對出油品類別，對於中質類油品的柴油在一定風化程度影響下組成比例未產生太大變異狀況時，檢測結果數值變異狀況在相關背景資料查比核對下對於樣品定性方面並未有太大的干擾情形。

五、參考文獻

- [1]. Energy.Laboratories,INC., Fingerprint Analysis of Various Hydrocarbons,
- [2]. Dr. Hans-Wilhelm Trissl, University of Osnabrück, Theory of Fluorescence Induction
- [3]. R.H. Schultze, M. Lemke and H.-G. Löhmansröben, Laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy for the in situ analysis of petroleum product-contaminated soils
- [4]. ADAM STELMASZEWSKI Gdynia Maritime Academy, Department of Physics, ul. Morska 83-87,81-225 Gdynia, Poland Fluorescence method for the determination of oil identity(2004)
- [5]. Jonathan E. Kenny Tufts University, Chemistry Department Medford, MA, 02155, LASER FLUORESCENCE EEM PROBE FOR CONE PENETROMETER POLLUTION ANALYSIS
- [6]. Grace Bujewski Brian Rutherford, Sandia National Laboratories, The Rapid Optical Screening Tool (ROST)Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils
- [7]. L. V. MARKOVA, N.K.MYSHKIN, C.V. OSSIA, H. KONG, Fluorescence Sensor for Characterization of Hydraulic Oil Degradation, (2007)
- [8]. Juliana Steffens & Eduardo Landulfo & Lilia Coronato Courrol & Roberto Guardani, Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum, (December 2009)
- [9]. 高俊璿、鄭幸雄，高濃度石化油品污染土壤之不同微生物降解三類石油碳氫化合物研究，九十七年六月
- [10]. 蔡威呈、方鴻源，以本土菌運用生物通氣法於現地復育油污染土壤之研究，九十二年六月

監測井多深度地下水採樣方法發展

Development of Multilevel Groundwater Sampling Techniques in Monitoring Wells

陳家洵¹ 謝云珺¹ 林雅婷¹

Chia-Shyun Chen Yun-Chun Hsieh Ya-Ting Lin

¹中央大學應用地質研究所

Graduate Institute of Applied Geology, National Central University

*Email: chenchia@cc.ncu.edu.tw

一、中文摘要

含水層由不同水力傳導係數的地質材料組成，污染團濃度自然呈現三維空間變化，其分布可自數個監測井內污染物垂直濃度變化得知。傳統地下水採樣方法提供垂直平均濃度無法反映深度變化，且低估污染程度易造成實務與法律責任爭議。本計畫的目的是發展監測井雙封塞多深度地下水採樣技術，包括建立洗井方法和採樣步驟，評估取樣段長度(l_s)對採樣結果影響，與直接貫入多深度地下水採樣結果進行比較驗證。使用微洗井採樣方法調查雙封塞系統井內移動對井水造成之影響，同時對微洗井多深度採樣方法進行評估。雙封塞技術屬封井採樣，微洗井技術屬通井採樣，直接貫入法無須使用監測井直接自含水層採樣，屬井外採樣。依本計畫研擬的雙封塞採樣步驟在一 LNAPL 污染場址四口監測井使用不同測試段長度($l_s=1.0, 0.5, 0.4, 0.2$ m)進行 36 次不同深度的雙封塞採樣、25 次微洗井採樣、及 10 次直接貫入法地下水採樣，共 71 次不同深度地下水採樣。發現(1)本計畫建立的雙封塞洗井及採樣步驟並未造成井內不同深度明顯的水質混合情況，適合用於監測井多深度採樣。(2)雙封塞測試段長度越短，採樣濃度垂直平均效應越小，越能反映井內污染物濃度垂直變化，建議使用 $l_s=0.2$ m 以獲得高解析度的污染物濃度分布。(3)雙封塞與直接貫入法所得的污染物濃度垂直分布相當一致，證實雙封塞方法可用於監測井多深度採樣，反映污染濃度垂直變化。二者所獲得的污染物濃度不必然相同。在高滲透性地層雙封塞採樣方法所得污染濃度大於直接貫入結果，在低滲透性地層則小於直接貫入結果。(4)微洗井多深度地下水採樣仍屬通井採樣，無法避免垂直平均效應，未能有效反映井內污染物濃度垂直變化，不建議使用。

關鍵詞：雙封塞多深度採樣，垂直濃度分佈，場址調查

Abstract

Due to the fact that aquifers are composed of geological materials of different hydraulic conductivities, the contaminant plums naturally exhibits three-dimensional concentration distributions, of which the investigation can be made use of vertical concentration distributions in a number of monitoring wells. The conventional groundwater sampling techniques yield vertically-averaged concentration that fails to provide the necessary vertical variation as well as underestimates the contamination, thereby creating practical concerns and legal liability. This project aims to develop the double-packer multilevel groundwater sampling technique used in monitoring wells. The work includes the establishment of the purge method and the sampling procedure, the evaluation of the influence of the sampling length (l_s) on the sampling results, and to verify the sampling results by comparison to the results obtained by the direct-push sampling method. Influence of the movement of the double-packer system on well water is investigated using the micropurge sampling method, of which the applicability to multilevel sampling is evaluated. The double-packer technique deals with open-well sampling, while the micropurge technique is for closed-well sampling. The direct-push technique, however, directly takes groundwater samples from the aquifer without using monitoring wells; an out-well method. In a LNAPL site, 36 times double-packer ($l_s=1.0, 0.7, 0.4$ and 0.2 m), 25 times micropurge, and 10 times direct-push methods were implemented to gather water samples in four wells. It is discovered that (1) The purging and sampling procedures developed for the double-packer system does not create significant mixing of well water at different depths, and are suitable for multilevel sampling in monitoring wells. (2) The shorter the l_s the less the vertical mixing and the more representation of the vertical variation, and it is recommended that $l_s=0.2$ m be used for a better resolution of the concentration profile. (3) The vertical concentration profiles of the double-packer

and the direct-push methods are in similarity, indicating the double-packer method to be available for multilevel sampling. The concentration values obtained by these two methods are unnecessarily to be the same. Rather, the double-packer method yields higher concentration values under higher permeable conditions, while lower concentration under lower permeable conditions. (5)As an open-well sampling technique, the micropurge multilevel sampling method cannot avoid the vertical mixing, and the results obtained do not reflect the vertical variation. It is not recommended to use the micropurge technique to handle the multilevel sampling.

Keywords: Double-Packer Multilevel Groundwater Sampling, Vertical Concentration Distributions, Site Investigation

二、緣由與目的

沉積含水層由不同粒徑大小的地質材料組成。粒徑大小影響地質材料的水力傳導係數 K 。 K 代表地質材料的透水性； K 值越大透水性越佳。一般情況下， K 值與粒徑大小成正比關係；所以粗砂的 K 值大於細砂的 K 值，細砂的 K 值大於粉砂 K 值；黏土顆粒極細(約小於 0.002mm) K 值非常小($<10^{-8}$ cm/s)，為良好的阻水材料。含水層 K 值的空間變化， $K(x,y,z)$ ，稱為異質性(heterogeneity)。含水層異質性影響地下水流場變化和溶於其中污染物溶解分布。所以污染團(plume)濃度並非水平二維變化，而是三維(水平和垂直)分布。三維污染團進入監測井造成井內污染物濃度呈現垂直變化。因此地下水監測需要採集井周邊“不同深度”的新鮮地下水。

目前國內地下水採樣方法(NIEA W103.54B)公告兩種不同技術：井柱水體積置換法洗井(well volume approach)和微洗井(micro purge)採樣。這兩種採樣方法屬於“通井”採樣；亦即，採樣時井內暢通無阻，沒有特殊儀器或裝置把採樣器(汲水口)和其它部分的井水隔離，因此無法獲得“特定深度”的新鮮地下水樣，會有垂直平均效應(vertically averaging effect)的發生，僅提供垂直平均濃度無法反映深度變化，容易低估污染範圍和程度造成諸多實務與法律爭議。

多深度採樣在於能採集井中不同特定深度的代表性水樣，並避免井中垂直平均效應(vertically averaging effect)的發生。垂直平均效應是指井中不同深度的井水因人為因素(如洗井擾動)或自然壓力平衡產生的混合現象。不同深度的地下水在井中混合後，不同深度的污染物濃度也跟著混合產生垂直平均濃度。垂直平均濃度恆小於未混合前井中最大濃度，同時恆大於未混合前井中最小濃度。故垂直平均濃度為非保守性的資料，導致

低估污染程度。地下水監測最忌諱的是漏失高濃度資料而低估污染範圍和程度。非保守性監測會把已超過管制標準的清況誤判為尚未達管制標準；也可能將尚未達整治基準的場址解除列管。這些問題都會衍生出難解的法律爭議，徒然增加執法困擾和成本支出。

本計畫的目的是發展雙封塞多深度地下水採樣技術，包含建立採樣步驟和洗井方法，評估取樣段長度(l_s)對採樣結果影響，與直接貫入多深度地下水採樣結果進行比較驗證。使用微洗井採樣方法調查雙封塞系統井內移動對井水水質造成之影響，同時對微洗井多深度採樣方法進行評估。發展雙封塞多深度地下水採樣技術以符合三維監測，以窺污染物垂直分布全貌，並且避免採樣位置的爭議和不確定性。

三、多深度採樣方法

1. **雙封塞多深度採樣**：自井口將雙封塞系統(圖 1)下放至預定調查深度。使用氮氣瓶將充氣上、下封塞，固定雙封塞系統在井內位置。封塞充氣後與井壁緊閉結合，地下水僅能從取樣段自由進出連接管。再利用貝勒管自取樣段汲出 1 倍取樣段體積之井水， $\pi r_w^2 l_s$ 。連續汲水每次 200 ml，並檢測基本水質參數 (EC、pH、DO、ORP)。當連續量測三次水質參數達到穩定(EC:±3%，pH:±0.2，DO:±10%，ORP±20 mV)後，進行採樣，即取得該採樣深度代表水體。
2. **微洗井多深度採樣**：微洗井地下水採樣方法(NIEA W103.54B)已詳列此法對井內固定深度的採樣步驟，對 NIEA W103.54B 稍事修正即可獲有微洗井多深度採樣技術。操作方法是自井口將氣囊式抽水機(圖 2)下放至預定調查深度，以 0.1~0.5L/min 的小流率抽水進行洗井和採樣工作，抽水期間井內水位洩降需維持不超過 1/8 井篩長。當連續量測三次水質參數達到穩定(EC:±3%，pH:±0.2，DO:±10%，ORP±20 mV)後，進行採樣，即取得該採樣深度代表水體。
3. **直接貫入法多深度採樣**：直接貫入機組(圖 3)移至預定採樣之地點，將內附採樣管之中空不銹鋼鑽桿貫入至預採樣之深度後，回拔鑽桿露出採樣井篩段，並利用採樣泵置換採樣井篩段內地下水體積。再使用不銹鋼迷你貝勒管取出地下水，即該採樣深度代表水體，並記錄水質參數 (EC、pH、DO、ORP)。此項技術無需設井，不受井邊濾料影響，但是採樣器貫穿土層時可能把不同深度的污染物攜帶至採樣特定深度。

四、結果與討論

4.1 試驗場址

高雄二輕油裂解工場的水文地質隸屬台灣西部現代海象沖積層，主要由粉砂、細砂、中砂、及粗砂的顆粒性材質組成，K 值範圍約自 10^{-6} m/s~ 10^{-3} m/s。西部平原的沉積環境、顆粒組成結構及水文地質條件並不隨地區而有明顯變化，故本計畫相關試驗所獲得的成果與資訊適用於西部平原區的其它場址。如圖 4 所示，四口監測井(N22M-13、N22M-14、N22M-17、N22M-18)使用不同測試段長度進行36次不同深度的雙封塞採樣、25次微洗井採樣、及10次直接貫入法地下水採樣。

4.2 雙封塞系統井內操作對井水擾動影響

監測井N22M-13於固定採樣深度(=4m)執行雙封塞多深度地下水採樣，採樣前/後各進行1次微洗井所得採樣的結果，如圖5所示。這五次微洗井採樣所得的污染濃度值都相當接近，差異不大。證實雙封塞系統在井內上下移動不致造成明顯的井內污染濃度垂直混合，也不會改變原有井內水質影響採樣濃度。

4.3 雙封塞取樣段對採樣的影響

分別在監測井N22M-13和N22M-18使用四種不同測試段長度($l_s=1.0, 0.5, 0.4, 0.2$ m)進行雙封塞採樣所得的污染濃度，如圖6、7所示。發現以最短 $l_s=0.2$ m所得濃度最高，最長 $l_s=1.0$ m所得濃度最低甚至低於儀器偵測值，而且最長 $l_s=1.0$ m之洗井前後濃度差異不大，呈現當取樣段長度越長其濃度越低，受地下水垂直混合效應影響亦越大。

4.4 雙封塞、微洗井及直接貫入法之多深度地下水採樣結果比較與評估

在監測井N22M-14和N22M-17進行不同深度的雙封塞採樣、微洗井採樣及直接灌入法地下水採樣所得污染濃度結果，如圖8、9所示。結果顯示在低滲透性地層(低K區)分別使用三種採樣方法所得的污染濃度值為：直接貫入法>雙封塞>微洗井。而高滲透性地層(高K區)分別使用三種採樣方法所得的污染濃度值為：微洗井>雙封塞>直接貫入法；會有此現象產生，可能是受到井邊濾料層的影響，一般設井都會鋪設濾料層來過濾水質和防止細質地質材料(如粉砂、泥)阻塞井篩，濾料層內的地下水會相互混合，所以有平均垂直效應影響。而含水層的濃度垂直變化一定大於濾料層，而井內採汲的水樣是由濾料層和含水層以不同比例混和之地下水，濾料層和含水層混合比例受高低K值影響。而直接貫入採樣方法雖無井邊慮料層影響之虞，但採樣器貫穿土層時可能把不同深度的污染攜帶至採樣特定深度。所以此兩種採樣方法所得的污染濃

度值不會完全相同。

微洗井多深度採樣結果發現濃度垂直分布變化小，與雙封塞多深度地下水採樣結果的相關性不佳，並且與直接貫入法多深度採樣所得的濃度垂直分布趨勢不一致。主要因為微洗井多深度採樣仍屬通井採樣，無法避免井內垂直平均效應，不能有效反映井內污染濃度垂直變化。由於微洗井多深度採樣有低估污染程度之虞，故不建議使用。

雙封塞多深度採樣與直接貫入法多深度採樣皆可獲得污染濃度垂直變化，其濃度垂直分布趨勢大約一致，污染濃度值不完全相同受到井邊濾料層影響。雙封塞多深度採樣為封井採樣，利用氣囊式封塞區隔井內不同採樣深度，降低垂直平均效應，可獲得特定深度之代表性水樣，反映濃度垂直變化；當 l_s 越短，垂直平均效應越少。雙封塞多深度採樣可獲得特定深度之代表性水樣，有效反映污染濃度垂直變化，監測井地下水採樣工作建議使用雙封塞多深度採樣方法進行。

五、結論與建議

本計畫執所獲得之結論與建議：

1. 所發展的雙封塞多深度洗井方法與採樣步驟適用於監測井多深度採樣，可獲得特定深度的井周邊新鮮地下水樣。
2. 雙封塞多深度採樣所得的濃度垂直分布與直接貫入法所得的污染濃度垂直分布相當一致，證實雙封塞封井採樣方法可有效反映污染濃度垂直變化。
3. 使用微洗井採樣方法調查雙封塞系統在井內操作或移動對井水造成之影響，證實雙封塞系統在井內上下移動不致造成明顯的井內污染濃度垂直混合，也不會改變原有井內水質影響採樣濃度。
4. 雙封塞採樣系統取樣段長度 l_s 越長，所得地下水樣之垂直混合效應影響越大，其污染濃度越低，容易導致非保守性監測(地下水樣之污染濃度小於實際污染濃度)。為避免低估污染程度又能獲得高解析度的污染濃度垂直分布，建議使用較短的取樣短長度($l_s=0.2$ m)。
5. 雙封塞多深度採樣屬井內方法，受井邊濾料影響。直接貫入多深度採樣屬井外方法無井邊濾料影響之虞，但採樣器貫穿土層時可能把不同深度的污染攜帶至採樣特定深度。二種採樣方法所獲得的污染濃度值不必然相同*，唯二者皆可具體反映含水層污染濃度垂直變化。本計畫結果顯示在高滲透性情況，雙封塞多深度採樣濃度值大於直接貫入多深度採樣濃度值；在低滲透性情況，則相反。(*註：任何地下水採樣方法均有一定的採樣限制，不同方法採得之地下水樣不盡然可以得到相同的

污染物濃度，更遑論何種方法可以決定“標準濃度”。)

6. 利用場址既有監測井(所有污染場址必設有監測井)進行雙封塞多深度採樣，可系統性得知場址地下水污染三維範圍及程度，利於原位(in-situ)污染整治設計及瞭解相關污染整治成效。直接貫入多深度採樣則可用於補充性調查監測井間之污染情況。
7. 微洗井多深度採樣所得的濃度垂直分布異於雙封塞多深度採樣和直接貫入法多深度採樣所得的污染物濃度垂直分布。其主要原因是微洗井採樣屬通井採樣，無法避免井內垂直平均效應，不能有效反映井內污染物濃度垂直變化。由於微洗井多深度採樣有低估污染程度之虞，故不建議使用。
8. 本計畫使用標準四吋監測井內進行雙封塞多深度採樣相關試驗。由於雙封塞多深度洗井及採樣原理不受限於井徑大小，而且井徑越小越易採得代表性水樣，故雙封塞多深度採樣技術應可運用於一般兩吋監測井。



圖 3、直接貫入法使用的儀器及設備

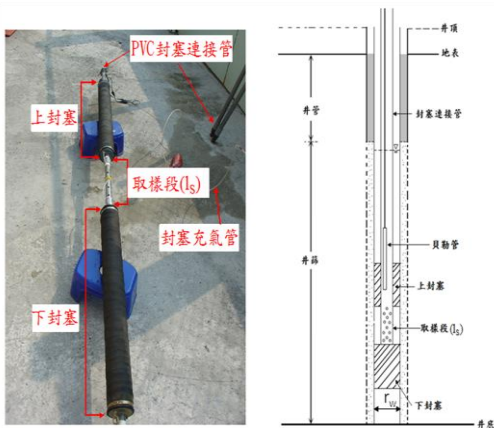


圖 1、雙封塞系統；由有開孔的取樣段連接兩支封塞組成，再由 PVC 封塞連接管通至地面。

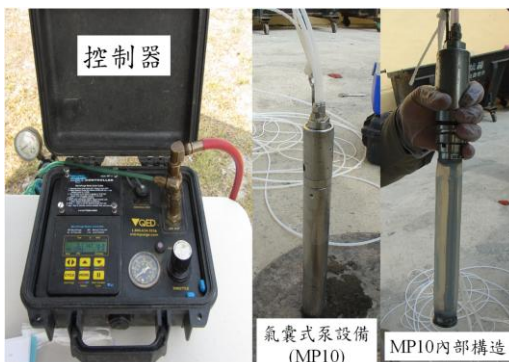


圖 2、微洗井地下水採樣設備；包含氣囊式泵和可調整流量和所需的空氣壓力之控制器。

第二輕油裂解工場

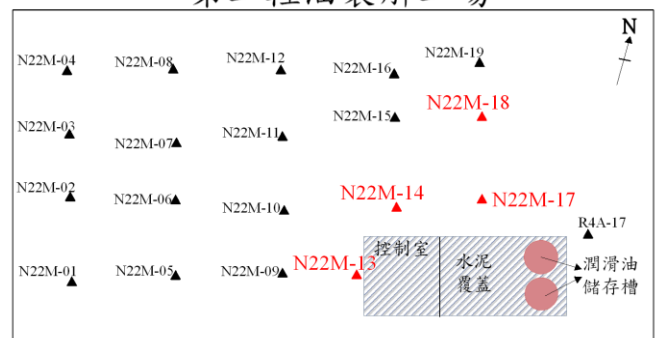


圖 4、試驗場址井位置圖；本計畫執行多深度採樣四口井(N22M-13、N22M-14、N22M-18 及 N22M-17)位置，以紅色字體標示圖上。

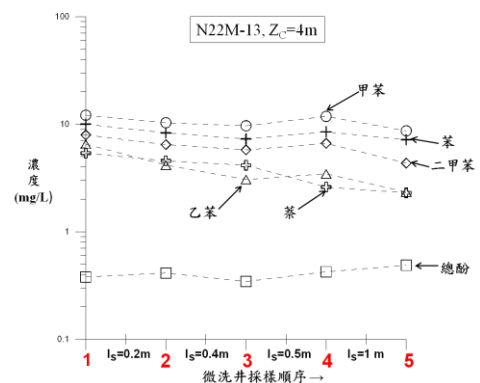


圖 5、監測井 N22M-13 於固定採樣深度(=4m)執行雙封塞採樣，採樣前/後各執行一次微洗井採樣所得結果。這五次微洗井採樣所得的污染濃度值都相當接近，差異不大。說明雙封塞系統在井內操作對井水擾動無影響，對井水不會造成上下混合情況而影響採樣結果

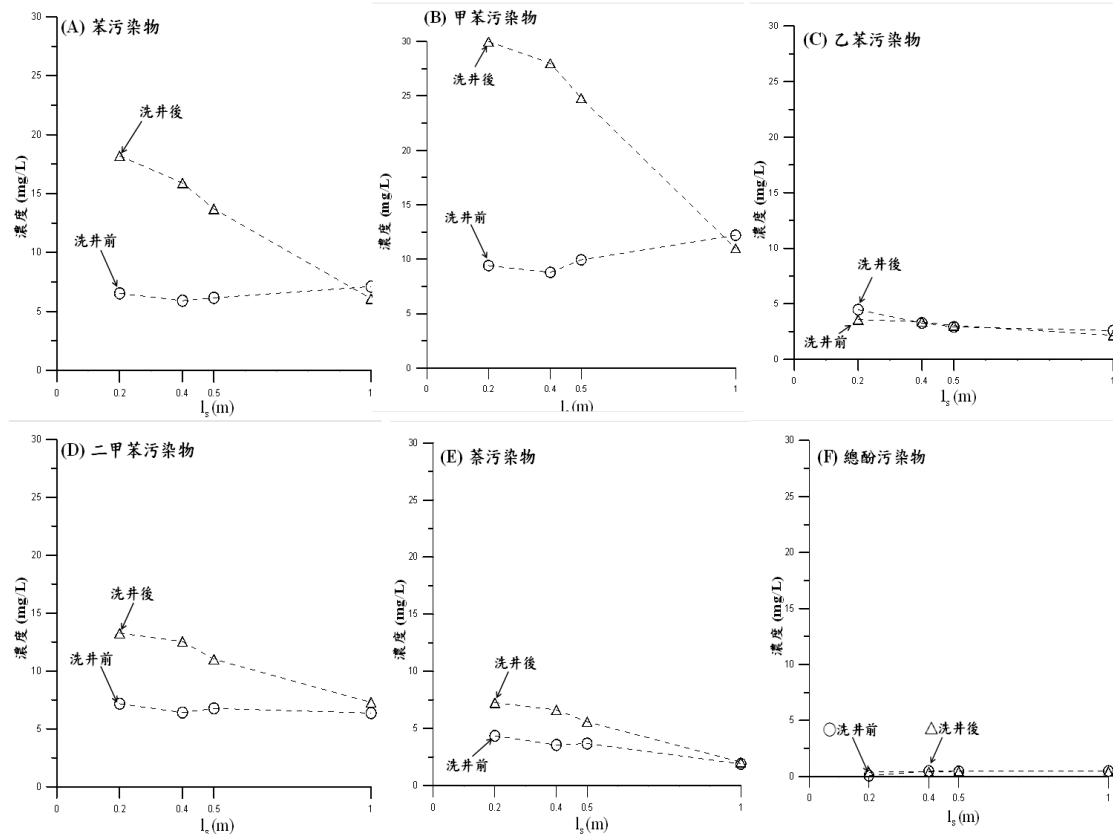


圖 6、監測井 N22M-13 在固定 $Z_C(=4m)$ 使用四種不同 l_s 進行雙封塞採樣所獲得六種污染物的洗井前/後水樣分析結果：(A) 苯；(B) 甲苯；(C) 乙苯；(D) 二甲苯；(E) 萘；(F) 總酚。

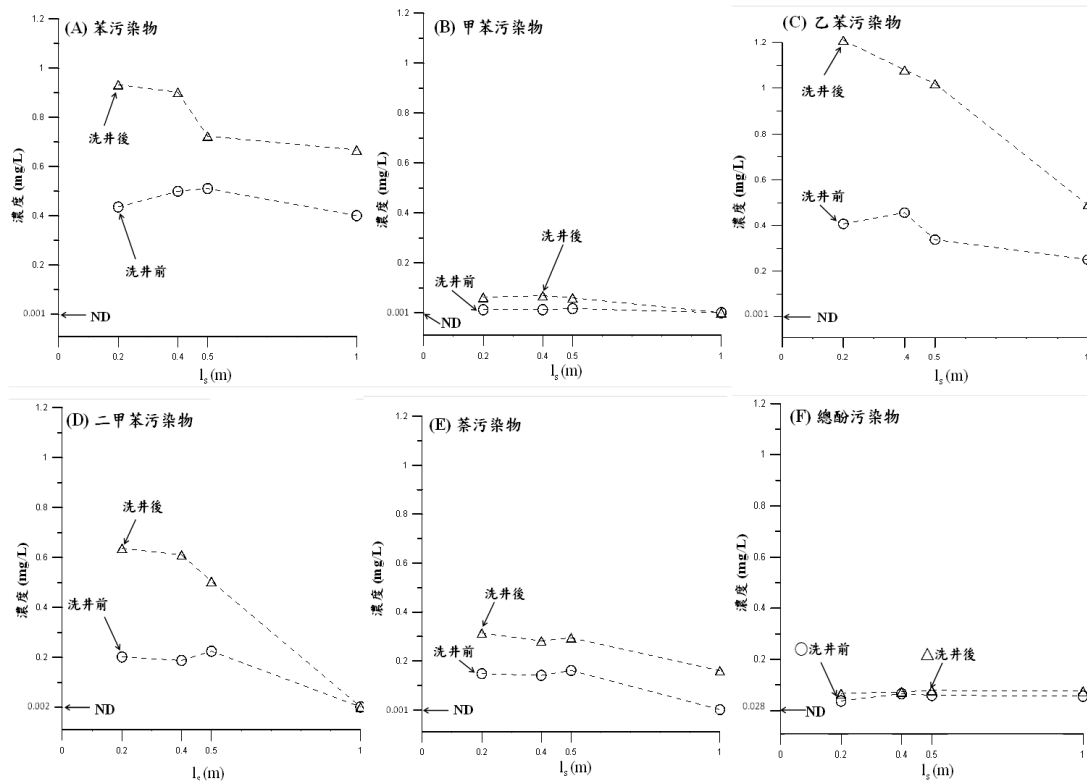


圖 7、監測井 N22M-18 在固定 $Z_C(=3.5m)$ 使用四種不同 l_s 進行雙封塞採樣所獲得六種污染物的洗井前/後水樣分析結果：(A) 苯；(B) 甲苯；(C) 乙苯；(D) 二甲苯；(E) 萘；(F) 總酚。

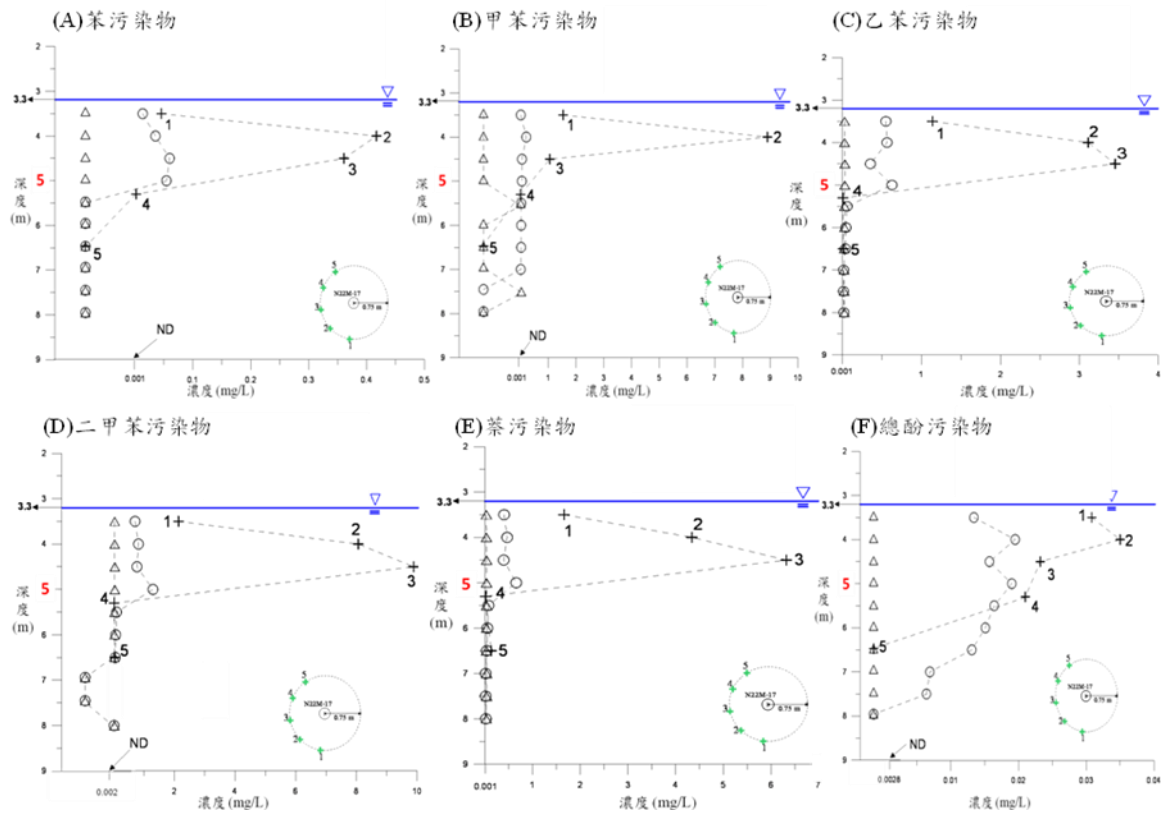


圖 8 在監測井 N22M-17 進行不同深度的雙封塞地下水取樣(○)、微洗井地下水取樣(△)及直接灌入法地下水取樣(+)所獲得六種污染物濃度的結果：(A)苯；(B)甲苯；(C)乙苯；(D)二甲苯；(E)苯；(F)總酚。

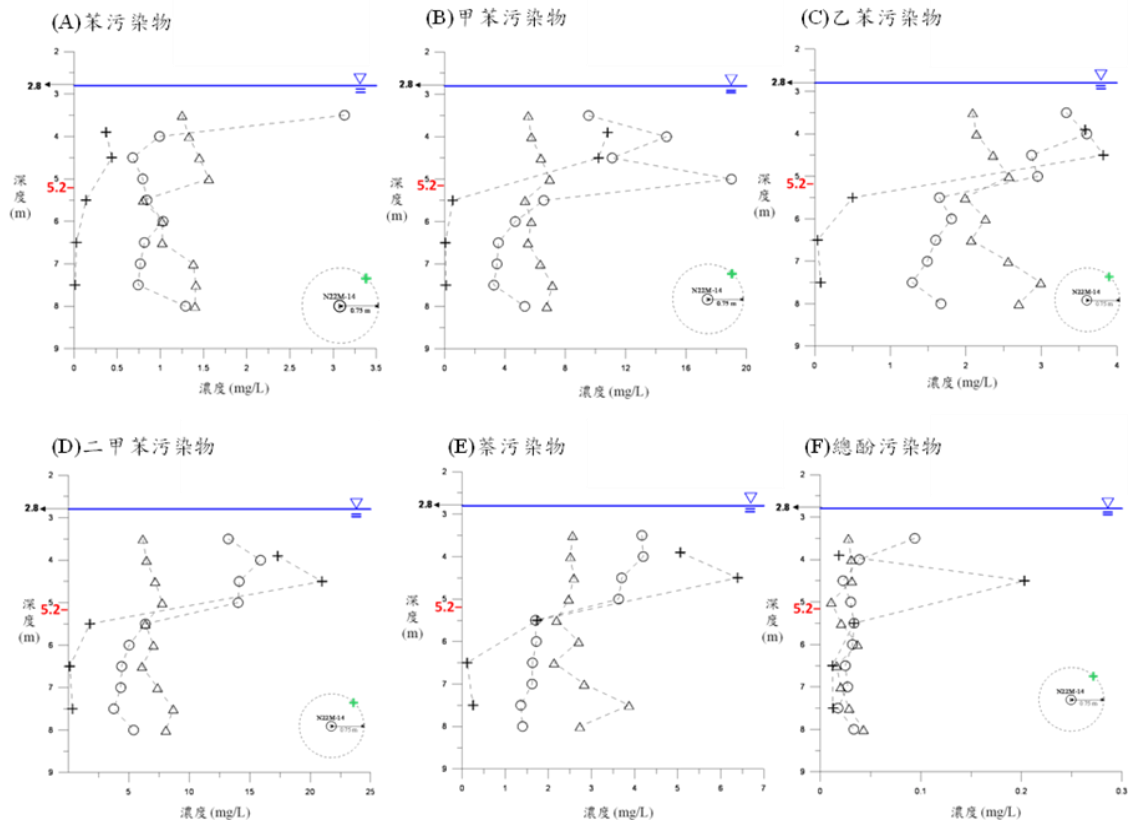


圖 9 在監測井 N22M-14 進行不同深度的雙封塞地下水取樣(○)、微洗井地下水取樣(△)及直接灌入法地下水取樣(+)所獲得六種污染物濃度的結果：(A)苯；(B)甲苯；(C)乙苯；(D)二甲苯；(E)苯；(F)總酚。

三硝基甲苯污染土壤菌株種類之探討與具降解三硝基甲苯潛力菌株之篩選與開發

Screening and study of indigenous microorganisms from 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) contaminated soil for bioremediation application

簡志青^{1*} (Chih-Ching Chien) 陳師慶² (Ssu-Ching Chen) 陳建成³ (Chien-Cheng Chen)

¹ 元智大學 生物科技與工程研究所 (Graduate School of Biotechnology and Bioengineering, YZU)

² 中央大學生命科學系 (Department of Life Sciences, NCU)

³ 高雄師範大學生物科技系 (Department of Biotechnology, NKNU)

*Email: ccchien@saturn.yzu.edu.tw

一、摘要

中文摘要

三硝基甲苯在軍事或民間用途上，均為廣泛使用的二級炸藥。在許多環境中可以見到三硝基甲苯的污染，包括火藥製造與儲存廠、試驗以及訓練場所等，另外戰爭時期遭強烈轟炸的遺址亦可能有大量三硝基甲苯的殘留，還有工礦爆破以及戰後火藥處理等都是環境遭受三硝基甲苯污染的來源。遭受三硝基甲苯污染環境包括土壤與水體都會對生物以及人體的健康造成極大的影響。因此，如何有效的對受污染的環境進行整治亦是一個在土壤與地下水的環境保護重要的課題。

本研究以台灣南部一遭受三硝基甲苯污染場址的土壤為樣本來源，進行微生物種類之探討，並從該場址之土壤中分離純化具降解三硝基甲苯之本土微生物，作為後續進行現地整治的生物復育可行性之探討。本年度的主要研究成果，包括(1)建立使用變性梯度凝膠電泳(DGGE)直接分析土壤樣本中細菌種類的研究平台；(2)利用富集培養方法，從含有三硝基甲苯污染的土壤中篩選與分離培養具降解三硝基甲苯之本土環境微生物；(3)針對篩選出之菌株，進行純化培養與菌株之初步鑑定；(4)初步完成挑選之優勢菌株的特性分析，包括在實驗室中培養基的生長情形，使用高效液相層析儀分析培養基中三硝基甲苯的殘留量以初步評估篩選之本土菌株降解三硝基甲苯之能力。

關鍵詞：三硝基甲苯、環境生物技術、微生物降解

Abstract

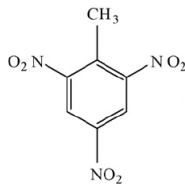
Trinitrotoluene (TNT) is a secondary explosive widely used both for military and civil purposes all over the world. Residual TNT could be detected as an environmental pollutant both in soil and groundwater due to the release of TNT to the environment from manufacturing or demilitarization facilities and also after munitions firing/detonation or leakage from explosive remnants of war. The presence of TNT in the soil and groundwater has been associated with adverse impacts on biological activities and human communities. Therefore, Control and remediation of TNT-containing products in soil and groundwater are critical issues in environmental protection.

In this study, we evaluated microbial diversity of a soil sample obtained from southern Taiwan which was contaminated with high concentration of TNT. Indigenous microorganisms which can degrade/utilize TNT were also isolated and characterized and their potential for using in bioremediation of TNT also evaluated. The main goals of this study include (1) Establish platform for studying microbial diversity of TNT-contaminated soil by culture independent techniques (i.e. 16S rRNA gene analysis and DGGE); (2) Isolation of TNT-degrading microorganisms from TNT contaminated soil by enrichment culture techniques; (3) Cultivation and identification of the isolated strains and (4) Characterization of TNT-degrading isolates and evaluate TNT degradation efficient by these microorganisms.

Keywords: Trinitrotoluene, Environmental biotechnology, Microbial biodegradation

二、緣由與目的

三硝基甲苯 (Trinitrotoluene; TNT) (圖一) 不論在軍事或民間的用途, 均是最廣泛使用的二級炸藥 (Secondary explosive)。在許多環境中我們可以見到三硝基甲苯的污染, 這些來源包括火藥製造與儲存運送、試驗以及訓練場所等, 另外戰爭時期遭強烈轟炸的遺址亦可能有大量三硝基甲苯的殘留, 還有工礦爆破以及戰後火藥的除役處理等都是環境遭受三硝基甲苯污染的來源。這些三硝基甲苯污染環境, 包括土壤與水體以及其進一步擴散至地下水系, 導致污染層面的擴大。由於這類化合物對人體的可能致癌性及對環境的毒害效應, 都將會對周遭的生物與生態以及人體的健康造成極大的影響 [1]。



圖一、三硝基甲苯(TNT)的化學結構

環境污染的整治對於生態的保育與永續發展是非常重要的。對於火炸藥污染而言, 自然衰減 (Natural attenuation) 並無法達到所要求的整治目的 [2,3]。國內目前針對火炸藥水體與土壤污染的處理技術主要還是使用傳統的直接焚燒法, 但是其缺點為價格昂貴, 且會造成二次污染。生物復育程式 (Bioremediation) 在進行環境污染整治與復育時, 是屬於對環境最友善的技術 [4]。生物復育程式常用的方法有微生物降解 (Microbial biodegradation) 與植生復育 (Phytoremediation) 等方法 [5-7], 在應用於 TNT 污染整治方面最具潛力的則應屬於利用微生物降解方法。不論是使用現地整治方式, 或是利用生物反應器整治, 都需要能夠分解 TNT 的微生物菌株的參與。在使用於降解 TNT 的菌種, 極不可能利用單一菌株便可達到目的 [8], 而是需要多種不同菌株一起進行共代謝, 同時菌株除了要具有分解 TNT 的潛力外, 更重要的是能存活並活躍的進行代謝活動 [9-11]。因此在污染場址中的本土微生物 (indigenous strains) 將是進行 TNT 污染土壤處理的最佳選擇菌株。

本計畫以受 TNT 污染場址之土壤為樣本來源, 利用環境微生物技術與環境分子生物技術, 實際針對此污染環境中之微生物相進行分析與監測, 並且進一步進行具降解三硝基甲苯潛力菌株

之篩選與開發, 建立 TNT 微生物降解之研究平臺, 收集之本土菌株將來可應用於探討及評估使用生物復育法進行 TNT 土壤與地下水污染整治之可行性。

三、材料與方法

3.1 TNT 污染土壤之微生物族群探討

- (1) 使用土壤微生物總 DNA 萃取試劑組 Favorprep™ Soil DNA Isolation Mini Kit (FAVORGEN®, Taiwan) 萃取土壤總 DNA。
- (2) 以 PCR 技術放大並隨機選殖 16S rRNA 基因並分析菌株之種類。
- (3) 根據 16S rRNA 序列中尋找其中較大差異性的片段 (V3 region 及 V6/V9 region), 建立使用變性梯度凝膠電泳 (DGGE) 監測 TNT 土壤微生物種類之技術平台 [12]。

3.2 三硝基甲苯降解菌株之篩選與培養

- (1) 分離與培養以三硝基甲苯作為菌種單一氮源之微生物: 以不含任何其他氮源之限定培養基 (Nitrogen-free glucose-salt (NFG) medium) (表一), 由 TNT 污染之土壤中分離出可以僅使用 TNT 為唯一氮源之微生物。

表一、NFG 培養基成分

ddH ₂ O	40 mL
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O (50mM)	2.5 mL
KH ₂ PO ₄ (100mM)	5 mL
MgSO ₄ · 7H ₂ O (1mM)	50 μL
CaCl ₂ (0.1mM)	5 μL
Glucose (0.8%)	0.4 g

- (2) 篩選使用三硝基甲苯為唯一碳與氮源之本土環境微生物: 利用富集培養技術 (enrichment culture technique), 設計除了三硝基甲苯外, 不含任何其他碳源與氮源之限定培養基 (TNT 培養基, 表二), 以遭受三硝基甲苯污染土壤為接種源, 篩選與培養可利用三硝基甲苯為唯一碳源與能量來源 (carbon and energy source) 的菌株, 這些生長於此限定培養基之菌株同時也使用三硝基甲苯為生長時之唯一氮源。

表二、TNT 培養基成分 (per liter)

K ₂ HPO ₄	7g
KH ₂ PO ₄	3g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.1g
NaCl	0.1g
Na ₂ SO ₄	0.25g
TNT	0.1g

四、結果與討論

4.1 使用 16S rRNA 基因隨機選殖探討 TNT 污染土壤之微生物族群

確認所選殖之環境微生物總 DNA 所增殖之 16S rRNA 基因片段大小無誤後，便進一步使用限制酶將所增殖之 16S rRNA 基因片段切成不同片段。選取在電泳圖上有不同大小片段之限制酶圖譜型態之 clones，針對這些 clones 的 16S rRNA 基因片段進行序列分析，再將其結果與 NCBI 之 Database 進行核酸序列比對，以初步推測該樣本中所含有之微生物種類 (結果如表三所示)。

4.2 三硝基甲苯降解菌株之篩選與培養

(1) 以三硝基甲苯作為單一氮源微生物之培養

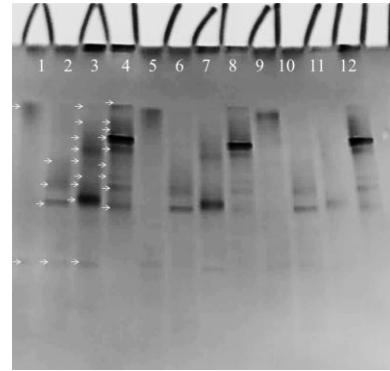
營養源限定的 NFG-TNT defined medium (內含 0.8% 葡萄糖提供碳源)，篩選出 7 隻菌株，以 16S rRNA 基因序列鑑定它們的菌種。挑選編號為 S1 及 S7 的菌，分別命名為 *Pseudomonas citronellolis* strain KNU 67551 和 *Pseudomonas argentinensis* strain TJW229。此兩株菌株培養於 NFG-TNT defined medium 4 週(28 天)降解三硝基甲苯的情形如圖二所示。

表三、 列舉本計畫所得之主要 clones 經定序對應之可能菌屬 (隨機選殖方法)

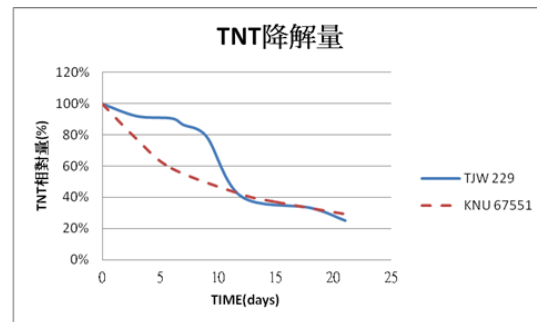
Clones	Microbial identification
T101	<i>Pseudomonas</i> sp.
T106	<i>Bacillus</i> sp.
T109	Uncultured bacterium
T236	<i>Pseudomonas</i> sp.
T238	<i>Enterobacter</i> sp.
T242	<i>Pseudomonas</i> sp.
T245	Uncultured α proteobacterium
T236	<i>Pseudomonas</i> sp.
T261	<i>Bacillus</i> sp.
T265	<i>Bacillus</i> sp.
T269	<i>Azotobacter</i> sp.
T273	<i>Pantoea</i> sp.
T279	<i>Pseudomonas</i> sp.
T283	<i>Salmonella</i> sp.

* 上表為本計畫利用不經培養直接鑑定 TNT 污染土壤中主要之微生物族群種類之部分結果。

除了隨機選殖外，我們也建立了使用 DGGE 來分析環境樣本中微生物族群與種類之技術平台。



圖二、 DGGE 電泳圖結果；由圖中可看出在含較高濃度 TNT 土壤 (Lane 1 &3) 的微生物菌相種類明顯較含 TNT 濃度低之土壤單純 (Lane 2&4)。Lane 1&2 為使用 V3 region 分析，Lane 3 &4 則是以 V6/V9 region 來分析。初步分析結果菌株多屬於 *Geothrix* sp. 與 *Pseudomonas* sp. 為主



圖三、 *Pseudomonas citronellolis* strain KNU 67551 及 *Pseudomonas argentinensis* strain TJW 229 降解三硝基甲苯的曲線

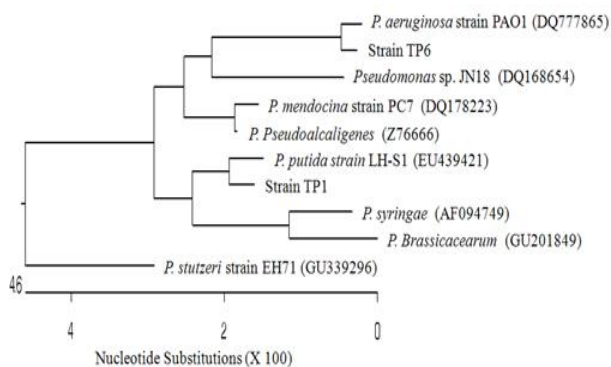
(2) 篩選與培養以三硝基甲苯作為單一碳源之本土壤環境微生物

利用富集培養方法，從含有 TNT 污染的土壤中我們初步分離出 8 株可在含 TNT 為唯一碳與氮源的培養基生長之菌株。經部分 16S rRNA 基因定序結果，初步判斷這些菌株均屬於 *Pseudomonas* spp. (表二)。

表二、 利用富集培養篩選純化之 TNT 降解菌株編號 菌株鑑定(16S rRNA 基因序列分析)

TP1	<i>Pseudomonas putida</i>
TP2	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
TP3	<i>Pseudomonas putida</i>
TP4	<i>Pseudomonas putida</i>
TP5	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
TP6	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
TP7	<i>Pseudomonas stutzeri</i>

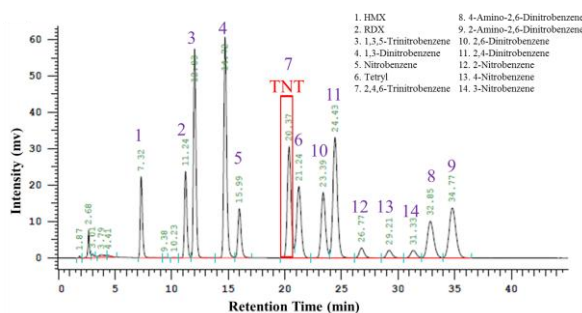
由這 8 隻菌株中，我們挑選出兩株在 TNT 為碳源之限制培養基生長最快的菌株 (TP1 與 TP6)，可認為其較具有分解 TNT 潛力之優勢菌株，做進一步的探討。以 16S rRNA 基因分析來鑑定菌株 TP1 與 TP6 及與其他相關菌種之親緣關係如圖三所示。



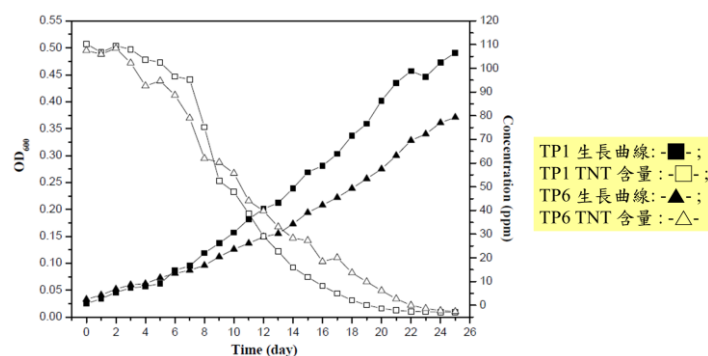
圖四、Strains TP1 與 TP6 16S rRNA 基因序列與其他相關菌株之 16S rRNA 基因序列比對之親緣樹狀圖，由序列比對分析，可初步將 strain TP1 歸類為 *Pseudomonas putida* 菌株，而 strain TP6 則歸類為 *Pseudomonas aeruginosa* 菌株

4.3 菌株 TP1 與 TP6 在以 TNT 為唯一碳源之限制培養基生長情況與分解 TNT 之能力

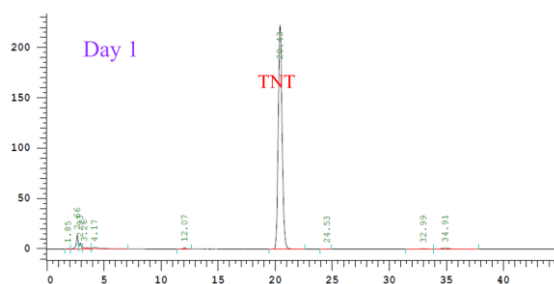
以 LB medium 作前培養，再將前培養菌液 (2% v/v) 以 8,000 xg，離心 1 分鐘去除細胞外的 LB medium 後，接種至之限定培養基(defined medium)，並用二次水回溶菌塊，重複上述步驟一次。再將回溶後的菌液接種至限定培養基中。微生物之生長以分光光度計測量其在 600 nm 的吸光度 (Optical density at 600 nm; OD₆₀₀)。培養基中所含的 TNT 濃度則使用高效液相層析儀 (HPLC) 分析。標準品則是使用從聯合層析購得的 8330A Combined Stock Solution，內含 1000 ppm 之 14 種火藥相關化合物，使用 Thermo Acclaim Explosives E2 管柱檢測。將標準品置於微生物之培養基中，利用 HPLC 檢測標準品中 14 種火藥相關化合物的圖譜如圖四。菌株 TP1 與 TP6 在以 TNT 為唯一碳源之限制培養基培養時，所測量之生長與 TNT 降解之情形如圖六。*Pseudomonas putida* strain TP1 培養基中以 HPLC 測量 TNT 濃度之圖譜則分別示於圖七 (day 1) 及圖八 (day 22)。



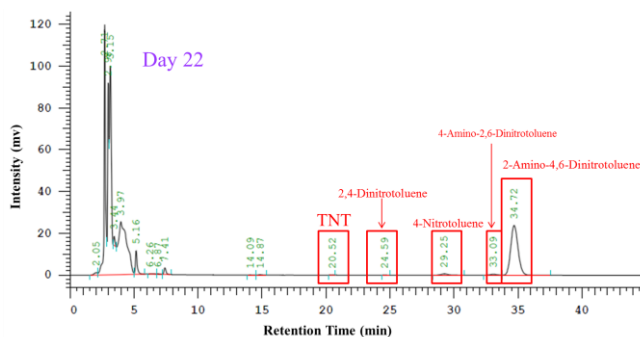
圖五、以 TNT 限制培養基(TNT defined medium)為溶劑利用 HPLC 分析火炸藥成分之標準品圖譜



圖六、*P. putida* strain TP1 與 *P. aeruginosa* strain TP6 培養於以 TNT 為唯一碳源之限定培養基中之生長曲線與培養基中 TNT 濃度降低之相對應結果



圖七、以 HPLC 測定在 *P. putida* strain TP1 開始生長前，限定培養基中 TNT 之濃度



圖八、以 HPLC 測定在 *P. putida* strain TP1 於限定培養基中生長 22 天後培養基中 TNT 之濃度，圖譜中亦出現一些可能為其代謝過程中之中間產物

五、結論

在探討微生物族群與微生物相的實驗，由隨機選殖的結果顯示，初步分析在含 TNT 的土壤中微生物相複雜度可能較低。另外從 DGGE 的電泳圖結果也顯示，含 TNT 濃度較高之土壤其微生物族群種類相對的較少。兩種方法均顯示出在此環境中應含有為數不少之 *Pseudomonas* spp. 與我們在篩選培養 TNT 污染土壤之微生物之探討所或得之菌株吻合。顯示 *Pseudomonas* spp. 類的菌株可能佔分解 TNT 菌種族群極大的比例。

利用富集培養方法，從含有 TNT 之土壤中初步分離出數株可在含 TNT 為唯一氮源或使用 TNT 為唯一碳與氮源的培養基生長之菌株。選取其中較具優勢之菌株，包括可以在 TNT 為氮源的環境中生長的 *Pseudomonas citronellolis* strain KNU 67551 與 *Pseudomonas argentinensis* strain TJW229，以及以 TNT 為碳源及氮源生長之 *Pseudomonas putida* TP1 與 *Pseudomonas aeruginosa* TP6，並進一步進行這些菌株之特性分析。

本研究實際針對 TNT 污染環境中之微生物相進行探討，並且進行具降解三硝基甲苯潛力菌株之篩選與開發，建立 TNT 微生物降解之研究平台，收集之本土菌株將可應用於探討及評估使用生物復育法進行 TNT 土壤與地下水污染整治之可行性。

六、參考文獻

- [1]. Pennington JC and Brannon JM (2002) *Thermochim Acta*, 384(1-2): 163-172.
- [2]. Singh J, Comfort SD and Shea PJ (1998) *J Environl Qual*, 27: 572-577.
- [3]. 林耀東，張進福。(2010) 土壤中火炸藥污染先端整治方法報告。2010 年世界公民人權高峰會。
- [4]. Esteve-Núñez A, Caballero A and Ramos JL (2001) *Microbiol Mol Biol Rev*, 65(3):335-352.
- [5]. Sung K, Munster CL, Corapcioglu MY, Drew MC, Park S and Rhykerd R (2004) *Water Air Soil Pollut*, 159(1):175-195.
- [6]. Ramos JL, González-Pérez MM, Caballero A and Dillewijn PV (2005) *Curr Opin Biotechnol*, 16(3): 275-281.
- [7]. Stenuit BA and Agathos SN (2010) *Appl Microbiol Biotechnol*, 88(5): 1043-1064.
- [8]. Copley SD (2009) *Nat Chem Biol*, 5(8): 559-566.
- [9]. Bradley PM and Chapelle FH (1995) *Environ Sci Technol*, 29(3): 802-806.
- [10]. Widrig DL, Boopathy R and Manning Jr. JF (1997) *Environ Toxicol Chem*, 16(6): 1141-1148.
- [11]. Donnelly KC, Chen JC, Huebner HJ, Brown KW, Autenrieth RL and Bonner JS (1997) *Environ Toxicol Chem*, 16(6):1105-1110.
- [12]. Muyzer G, De Waal EC and Uitterlinden AG (1993) *Appl Environ Microbiol*, 59(3): 695-700.

利用現地分離之砷氧化菌作為含砷地下水生物復育之可行性探討

BIOREMEDIATION OF ARSENIC-CONTAMINATED

GROUNDWATER USING *IN SITU* ISOLATED

ARSENITE-OXIDIZING BACTERIA

An-Chieh Kao (高安潔), Vivian Hsiu-Chuan Liao (廖秀娟)*

國立台灣大學 生物環境系統工程學系

*Email: vivianliao@ntu.edu.tw (通訊作者)

一、中文摘要

砷 (Arsenic, As) 的毒性影響了全世界數百萬的民眾。台灣即使在1960年代已發現地下水砷污染的問題，然而很少文獻針對微生物與地下水砷釋放之間的關係作深入研究。在此研究當中，我們分離出現地之台灣烏腳病疫區砷污染地下水中之砷氧化菌，命名為As7325。並利用核酸序列比對工具(BLAST)，比對其 16S rRNA 發現As7325是與*Pseudomonas*同屬之菌種。而As7325最適宜之生長溫度和pH分別為30°C及7。As7325為一種兼性厭氧菌。除此之外，經由聚合酶鏈鎖反應技術，發現As7325具有可將砷氧化之砷氧化酶基因*aoxB*，由此可推論出As7325為具砷氧化或解毒機制之細菌。另外，As7325在好氧條件之下，可於一天以內氧化烏腳病疫區砷污染地下水含30μM (~2200 μg/L)之三價砷成五價砷。我們更進一步利用As7325作為一種生物吸附劑移除地下水中的五價砷，結果顯示，在兩天內 5g/L冷凍乾燥的As7325能分別吸附濃度為500及1000 ppb的五價砷各達37%及60%的效能；而在第六天時，其吸附效率則分別能達到87%及100%。因此，由本研究結果得知，As7325具有對於現地砷污染地下水之生物復育的重要潛能。

關鍵詞： 砷、生物吸附劑、生物復育

Abstract

Arsenic poisoning affects millions of people worldwide. Although groundwater arsenic problems in Taiwan have been recognized since 1960s, few reports have been published about the relationship between microbes and arsenic release into groundwater. In this study, we isolated an indigenous arsenite-oxidizing bacterium As7325 from arsenic contaminated shallow alluvial aquifer in the Blackfoot Disease endemic area. The Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) search of the 16S rRNA showed that strain As7325 belongs to the genus of *Pseudomonas*. The optimal temperature for growth was 30°C and the pH was about 7. Bacterial strain As7325 is a facultative anaerobe. In addition, the cytoplasmic arsenite oxidase *aoxB* was amplified by PCR, suggesting that strain As7325 contains arsenic oxidation/detoxification mechanisms. Furthermore, strain As7325 was able to oxidize 30 μM (~ 2200 μg/L) arsenite within 1 day using environmental groundwater under aerobic conditions. We also used As7325 as a biosorbent to remove arsenic in groundwater. The results showed that 5 g/L lyophilized cell pellet of strain As7325 can

adsorb 500 and 1000 ppb arsenate with 37% and 60%, respectively within 2 days. The adsorption efficiency for 500 and 1000 ppb arsenate reached 87% and 100%, respectively at 6-day. Therefore, strain As7325 shows its great potential for bioremediation of groundwater arsenic *in situ*.

Keywords: Arsenic; biosorbent ; bioremediation

二、緣由與目的

砷(Arsenic, As), 為已知之毒性物質, 國際癌症研究組織 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 與歐盟皆將之列為第一級致癌物, 美國環境保護署亦將之列為A級的致癌物。砷可能藉由工業、農業、火山爆發、採礦等行為被釋出至環境中。長期飲用含砷污染的水源, 會造成慢性砷中毒, 引發烏腳病, 皮膚、肝臟、呼吸道、腸胃道、心血管等疾病, 甚至導致糖尿病及癌症 (Mazumder, 2008)。

包括台灣, 目前國際上有超過三十個國家的水有遭砷污染的情況 (Mazumder, 2008)。台灣的宜蘭、雲林、嘉義、台南地區, 地下水體過去都曾發現具高含量的砷, 雖然現今大多並不會以地下水作為主要的飲用水來源, 但仍有部份民眾未裝設自來水管, 以地下水作為主要的飲用水來源, 另外, 以地下水作為灌溉及養殖用水的來源仍是相當普遍的現象。

目前已知微生物在砷的地質循環中扮演重要角色 (Oremland and Stolz, 2005)。最近針對台灣烏腳病流行疫區的研究結果顯示, 現地的微生物為造成土壤中的砷釋放到地下水體的主要因子 (Liao *et al.*, 2011)。因此若能利用現地分離出的微生物, 進行特性分析與探討, 並以其進行生物復育, 將能在最小的環境影響程度下解決地下水砷污染問題。

本研究利用台灣烏腳病流行疫區現地分離出的三價砷氧化菌株, 進行其特性探討。旨在除了能將三價砷氧化為五價砷外, 並欲利用此分離氧化菌株之生物質量與具較佳吸附能力之五價砷結合, 將能在最小的環境影響程度下解

決地下水砷污染問題。以現地菌株自身進行砷的生物吸附, 達到移除環境中砷污染之優點有很多, 因菌株自現地分離, 不會產生現地無法存活之問題, 也降低生態系統被干擾的疑慮, 期以生物復育的方式達到含砷地下水之污染整治。

三、材料與方法

取樣地點在台灣南部地區濁水溪沖積扇, 其接近於烏腳病地區西南方海岸, 氧化菌株為由此地點地下水中之底泥分離出之菌種。

將採集水樣和土壤鋪於洋菜膠盤上進行微生物培養, 此盤具有人工地下水及0.1%之酵母萃取物成分, 培養溫度在室溫之下(24~26 °C), 約一週之後得到單一菌落, 並將其菌落再挑至新盤上培養連續兩次以確保其未受污染。

利用 PCR 反應得到氧化菌株之16S rRNA 片段, 將 PCR 產物定序後並利用資料庫中軟體 BLAST 與目前已知菌種進行DNA序列比對。

之後將氧化菌株培養之後再將其冷凍乾燥, 其乾燥過後之生物量則可進行地下水中五價砷之移除 (Pokhrel and Viraraghavan, 2006; Sathishkumar *et al.*, 2004)。

四、結果與討論

本研究分離出現地之台灣烏腳病疫情地區砷污染地下水中的砷氧化菌, As7325。並利用核酸與蛋白質序列比對工具(BLAST)之技術, 比對其 16S rRNA, 比對結果確認該分離菌株為 *Pseudomonas* 屬, 將其菌株命名為 *Pseudomonas* sp. As7325, 後續實驗便是進一步針對此分離菌株進行其特性分析。(圖 1)。

As7325 最適宜之生長溫度和 pH 分別為 30°C 及 7。As7325 為一種兼性厭氧菌。適合生長於添加醋酸鹽、乳酸鹽、及琥珀酸鹽的人工地下水當中。除此之外, As7325 細胞間質中之砷氧化酶 *aoxB* 也經由聚合酶鏈鎖反應放大其基因片段 (圖 2), 由此可推論出 As7325 為具砷氧化或解毒機制之細菌。

利用現地地下水樣(內含約2200 µg/L之三價砷)進行三價砷氧化能力測試。溫度條件參考先前之環境調查年報,地下水年均溫約25 °C,因此選擇以25 °C作為實驗溫度。在好氧情況25 °C和現地水樣條件下,分離菌株*Pseudomonas* sp. As7325於12小時可氧化一半之三價砷(~ 1000 µg/L),而到24小時便達到100%的氧化效率(圖3)。

本研究更進一步利用As7325本身的生物質量作為一種生物吸附劑,期能移除地下水中的五價砷。結果顯示,在兩天內 5 g/L冷凍乾燥的As7325能分別吸附濃度為500及1000 ppb的五價砷各達37%及60%的效能;而在第六天時,其吸附效率則各能達到87%及100%(圖4)。因此,由本研究結果得知,As7325具有對於現地砷污染地下水之生物復育的重要潛能。

五、結論

本研究發現*Pseudomonas* sp. As7325能有效的氧化地下水中之三價砷並更進一步吸附五價砷,因此As7325具有對於現地砷污染地下水之生物復育的重要潛能。

經由本計畫之執行,其預期效益為藉由利用現地分離之砷氧化菌株自身的三價砷氧化能力與五價砷吸附的功用,有效移除環境中地下水的砷,以低污染及低成本之方式達到砷污染地區之生物復育。

六、參考文獻

[1]. Chen, C.J., Chuang, Y.C., You, S.L., Lin, T.M., Wu, H.Y. 1986. A retrospective study on malignant neoplasms of bladder, lung and liver in Blackfoot disease endemic area in Taiwan. *Brit. J. Cancer*. 53: 399-405.

[2]. Chen, K.Y. & Liu, T.K. 2007. Major factors controlling arsenic occurrence in the groundwater and sediments of the Chianan coastal plain, SW Taiwan. *Terr. Atmos. Ocean. Sci.* 18: 975-994.

[3]. Liao, V.H., Chu, Y.J., Su, Y.C., Lin, P.C., Hwang,

Y.H., Liu, C.W., Liao, C.M., Chang, F.J., Yu, C.W. 2011. Assessing the mechanisms controlling the mobilization of arsenic in the arsenic contaminated shallow alluvial aquifer in the blackfoot disease endemic area. *J. Hazard Mater.* 197: 397-403.

[4]. Mazumder, D. N. G. 2008. Chronic arsenic toxicity & human health. *Indian J. Med. Res.* 128: 436-447.

[5]. Oremland, R.S. & Stolz, J.F. 2005. Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends Microbiol.* 13: 45-49.

[6]. Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. 2006. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Res.* 40(3): 549-552.

[7]. Sathishkumar, M., Murugesan, G.S., Ayyasamy, P.M., Swaminathan, K., Lakshmanaperumalsamy, P. 2004. Bioremediation of arsenic contaminated groundwater by modified mycelial pellets of *Aspergillus fumigatus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72(3): 617-624.

[8]. Silver, S. & Phung, L.T. 2005. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. *Appl. Environ. Microbiol.* 71: 599-608.

[9]. Wang, S.W., Liu, C.W., Jang, C.S. 2007. Factors responsible for high arsenic concentrations in two groundwater catchments in Taiwan. *Appl. Geochem.* 22: 460-476.

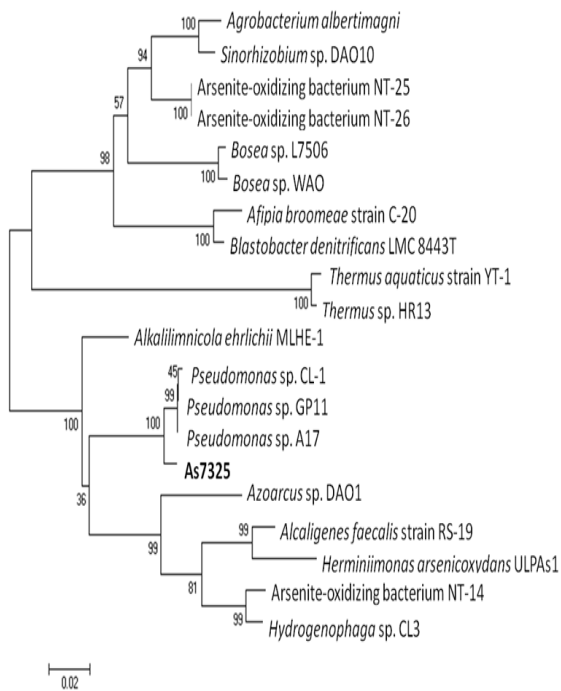


圖1 由16S rDNA之菌株As7325菌種演化樹圖。演化樹圖為比較As7325與GenBank中具砷抗性、砷氧化能力及砷還原能力之菌種序列而得之親緣遠近比較結果。圖中比例尺代表菌種分支關係之遠近。

第2行: L7506, 正控制。

第3行: 負控制。

第4行: 100bp大小之DNA marker

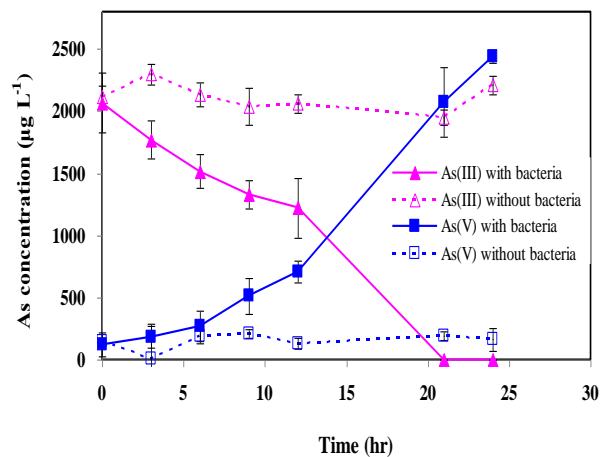


圖3 *Pseudomonas* sp. As7325對現地下水三價砷之氧化能力。

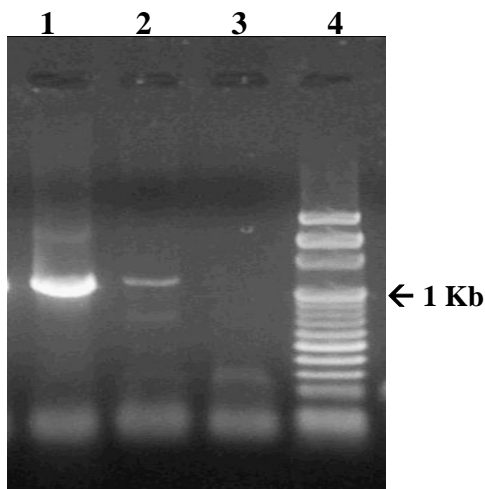


圖2 三價砷氧化基因 $aoxB$ 之基因放大片段。

第1行: 本研究之砷氧化菌As7325。

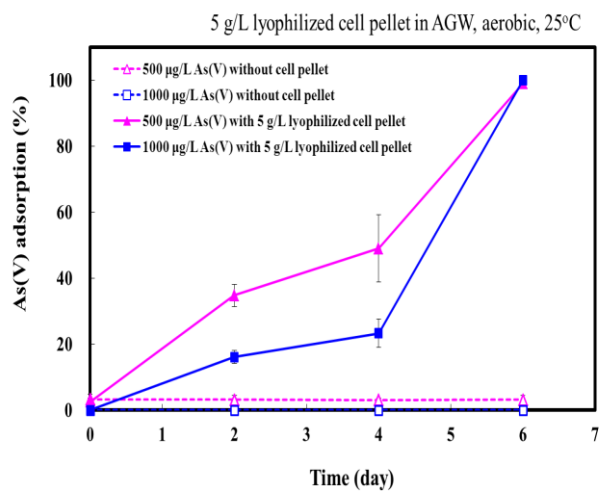


圖4 冷凍乾燥之*Pseudomonas* sp. As7325 (5g/L)在25°C下, 探討於人工地下水中與不同五價砷濃度之吸附效率。

100 年度土壤及地下水污染研究與技術提升補(捐)助計畫 添加複合性副資材促進總石油碳氫化合物污染土之生物降解技術 Systematic Bioremediation Strategy in organic amending accrescences to improve biostimulation with Total Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil

鄭幸雄 Sheng-Shung Cheng¹ 陳昀安 Yun-An Chen^{1*} 邱瓊芳 Chiung-Fang Chiu¹ 趙禹杰 Yu-Chieh Chao¹
¹ 國立成功大學環境工程學系
*Email: P58991054@mail.ncku.edu.tw

一、中文摘要

本研究期以三階段模式進行土壤之生物復育程序，第一階段利用固定土壤翻堆與灑水，配合本研究團隊之 (Systematic Environmental Molecular Bioremediation Technology, SEMBT) 進行監測式自然衰減復育，目標土方為污染場址中不同來源的柴重油污染風化土壤，進行土樣污染物濃度、微生物多樣以及分子生物檢測；此階段同步進行複合性副資材之實驗規模批次試驗，找出最佳複合性副資材之配比與微生物多樣性。待土壤分佈達到穩定，即進行第二階段之複合性副資材添加，並模擬現場生物復育工法之推進 (BAS0→BAS6)。

本研究預期土壤污染濃度將會遭遇生物降解之高原期(plateau)，此時將定義為第三階段施工啟動，將篩選較為優勢之降解石油碳氫化合物外來菌，包含多種油分解真菌 (Yeast: *Candida guilliermondii*、*Candida parapsilosis*；Mold: *Aspergillus fumigatus*、*Aspergillus versicolor*、*Fusarium oxysporum*)，以促進生物降解效果。

關鍵詞：系統化環境分子生物技術、複合性副資材、總石油碳氫化合物

Abstract

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 2.4 kg bipiles for treating the total petroleum hydrocarbon (TPH). 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.

Keywords: Systematic Environmental Molecular Bioremediation Technology, Organic Amending Accrescences, Total Petroleum Hydrocarbon

二、緣由與目的

過去六年本研究團隊以研發出的 SEMBT 來進行土壤污染之整治，成功的整治了多處的污染場址之土壤；由於過去整治常以偏砂質土為研究方向，對於較為黏質 (Clay) 的土壤，較少做為探討整治的目標；因此本研究將針對黏土質之污染土壤進行深入研究與探討。黏土質之土壤特性具有：(1) 含水率高的特性將不利於熱脫附的處理方式；(2) 黏土質之污染土壤若有較高濃度的 TPH，這表示土壤中存在著較難氧化的惰性污染，而此特性也將不利於化學氧化法；因此本研究將以開發複合性副資材 (廚餘堆肥) 來進行受污染土壤 (黏土質) 之生物復育。複合性副資材之特性具有：(1) 物理性-微小顆粒之廚餘堆肥具有能夠改變黏土質土壤之結構，減弱鍵與鍵之間的強度，以提升污染物之溶出；(2) 化學性-廚餘堆肥中具有足夠的氮、磷等營養源以提供微生物之生長，即所謂的生物刺激法；(3) 生物性-廚餘堆肥中具有豐富的微生物，即所謂的生物優植法。本計畫目的為延續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。參照美國環保署 (USEPA) 所提供的生物復育手冊計算，至少需要 5% 以上的

有機質與菌種添加，本研究所能提供的規模約為10%以內的體積添加，根據未來一年內約10個月的持續性植種，即生物刺激與生物優植，並培養1%比例的菌液。最終生物復育目標為符合土壤管制標準，其污染物TPHC₁₀-C₄₀降至1,000 ppm以下。

本研究主要分為兩個方向(如圖 1 所示)，首先針對複合性副資材特性探討，以批次檢測與瓶杯規模進行試驗，欲瞭解複合性副資材添加比例對於不同燃料油含量下的影響；第二方向為兩階段的現地自然衰減土方調查與不同腐熟階段(溫度)複合性副資材添加於實驗室規模黏質重油污染土方試驗，期以找出最佳降解石油碳氫化合物的微生物來源。

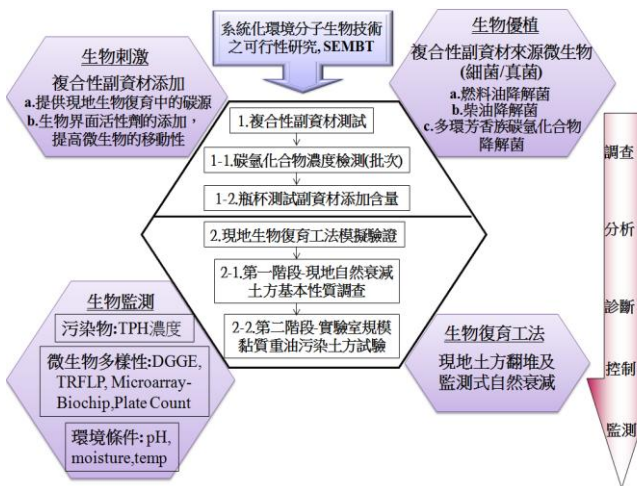


圖 1 研究流程圖

材稀釋為120g，並每週早晚添加含水於土堆中，以保持土壤含水率為15~20%。

各土堆則添加複合性副資材作為生物界面活性劑與生物菌劑之植種。本研究預期土壤污染濃度將會遭遇生物降解之高原期(plateau)，此時將定義為第三階段施工啟動，將篩選較為優勢之降解石油碳氫化合物外來菌，包含多種油分解真菌 (Yeast: *Candida guilliermondii*、*Candida parapsilosis*；Mold: *Aspergillus fumigatus*、*Aspergillus versicolor*、*Fusarium oxysporum*)，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TPHC₁₀-C₄₀與柴油TPHC₁₀-C₂₈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(%)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。

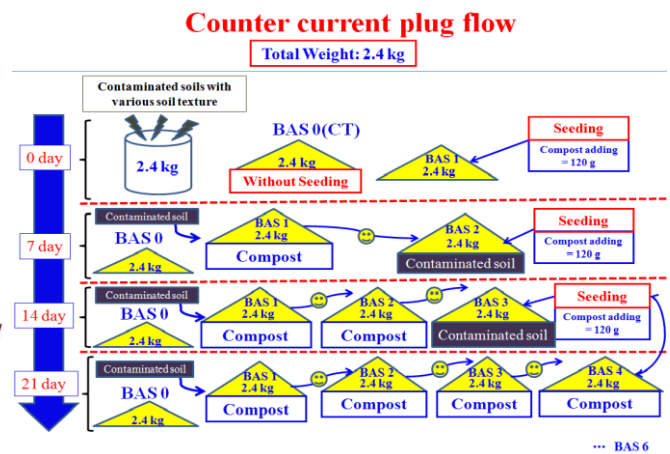


圖 2 Plug flow reactor of Lab-Scale study

三、材料與方法

3.1 模擬現場整治土堆設計

本計畫因土方較為精緻，故將污染土壤分為6個土堆延續推進工法，每堆皆進行串連植種(seeding)，每完成植種後再進行土堆推進(BAS0、BAS1、BAS2、BAS3、BAS4、BAS5、BAS6)，總重約為2.4kg(如圖2)。

本研究期以二階段模式(如圖1所示)進行土壤之生物復育程序，第一階段利用固定土壤翻堆與灑水，配合本研究團隊之SEMBT進行監測式自然衰減復育，目標整治土堆約為2.4kg，每次採集不同部位土樣與位置(至少5點)，進行土樣污染物濃度、微生物多樣以及分子生物檢測；此階段同步進行複合性副資材之實驗規模批次試驗，找出最佳複合性副資材之配比與微生物多樣性。待土壤分佈達到穩定，即進行第二階段之複合性副資材添加，並配合現場生物復育工法之推進。即每星期啟動一土堆，每次都是首先加複合性副資

3.2 複合性副資材來源

本研究中所使用的複合性副資材(Organic agents)來自廚餘堆肥場，堆肥場6個槽體皆各取1/6(如圖3)，並各槽取樣分析其微生物菌落數(如表1)。此外，生物性複合副資材添加於土壤之含量控制在5%(w/w, dry mass)。



圖 3 The sources of organic agents

根據所採集之複合性副資材，進行微生物多樣性與菌落數分析，得知該廚餘堆肥場六個不同生物反應槽，皆存在高量之總異營細菌、總異營真菌與柴油降解菌(10^{4-8})，並隨著溫度其菌落數有相當明顯增加趨勢，在 KW5 與 KW6 槽達到最佳之菌量，溫度高達 50°C，預期在此溫度下能有效將雜菌抑制，並使環境中存在較具耐熱性之微生物優勢化。

表 1 複合性副資材之基本特性

2011.8 月採集	KW1	KW2	KW3	KW4	KW5	KW6
HAB (Log ₁₀)	7.74	7.32	7.44	7.96	7.80	7.94
THF (Log ₁₀)	7.44	6.76	6.88	6.74	6.72	6.66
DAB (Log ₁₀)	6.96	6.82	7.24	7.32	7.62	7.38
溫度 (°C)	42	50	57	61	59	50

3.3 GC-FID 分析總石油碳氫化合物方法

採用環保署公告之檢測方法 NIEA W802.50B，以二氯甲烷為萃取溶劑、Na₂SO₄ 配合超音波萃取機(VCX-750)之超音波萃取法(NIEA M167.00C) 萃取總石油碳氫化合物 (Total Petroleum Hydrocarbon, TPH)。以氣相層析儀進行分析，並以火焰離子偵測器來偵測解析結果(GC-FID)(NIEA S703.60B)，分析儀器的型號：Varian CP-3800 GC-FID。使用之毛細管為：DB-1(HT) (型號 No.123-1131, Agilent, USA)，規格：30 m, ID: 0.32 mm, film: 0.1 μm。

本研究之 TPH 檢測項目分為 TPH_{C10-C28} 與 TPH_{C28-C40}，分別為柴油(Diesel)與燃料油(Fuel oil)常見碳氫化合物之碳數片段，使用兩種已設計之升溫程式，來進行不同碳數片段之 TPH 檢測，能夠得知不同整治時期間，污染濃度之變化與消長。

3.4 平皿培養定量法測定微生物菌落數

本研究以平皿培養定量法(Plate count)來測定土壤或複合性副資材中微生物菌落數(Colony Forming Unit, CFU)。實驗步驟為修訂 NIEA E203.54B 之方法，培養基需先行配製，經過滅菌之後以倒碟法製作培養基，並放置 48 hours 確定配製過程中未遭污染方可使用。

本研究中所使用之相關培養基，藉以選擇性

培養能夠分解柴油之微生物菌落數(Diesel aerobic bacteria)，其培養基組成為：MgSO₄-7H₂O (0.5 g/L)、K₂HPO₄ (5 g/L)、KH₂PO₄ (5 g/L)、NH₄NO₃ (1.3 g/L)、CaCl₂ (0.2 g/L)、Agar powder(13 g/L) 及 Diesel oil (2% v/v)，用以計數碳氫化合物利用菌之菌量；培養總異營菌菌落數(total heterotrophic bacteria)之培養基組成：Nutrient Broth(NB)(8 g/L) 及 Agar powder(13 g/L)，則代表總異營菌量。

3.5 高溫爐測定總有機碳含量

本研究以高溫灰化爐(furnance)燃燒經 105°C 烘乾的土壤樣本，並使用監測儀器：O-I Analytical Solid 1020 A 進行測定，藉由高溫的方式測定出土壤/複合性副資材中的有機碳含量。

然而土壤在高溫下所釋出之碳，除了有機質中有機碳之外，尚包括無機礦物中之無機碳。若將土壤置於高溫灰化爐中，將溫度調至 900°C 以上，則所損失之重量主要包括有機碳(325°C)、碳酸鹽類(770°C)、烘乾土中之含水量及黏土礦物構造中所含水份(105~500°C，約為黏土礦物重量之 4.6%~13%，視黏土礦物之種類而定)，亦即：
 高溫損失重量=總有機碳+(總碳酸鹽含量 x 0.44)+風乾水分含量+黏土礦物組成中含水量

四、結果與討論

4.1 複合性副資材特性分析(批次檢測)

本批次試驗為探討水份添加與不同混合比例狀態(表 5)，複合性副資材對於 TPH 檢測影響之濃度，藉以瞭解複合性副資材在水份中的分佈，期以得知碳氫化合物(Hydrocarbon,HC)在複合性副資材中不同分佈情形，亦是否會對於添加入土壤後，產生濃度貢獻之干擾。

*KW1~6:混合六槽不同腐熟階段(溫度)複合性副資材

Tank	KW1	KW2	KW3	KW4	KW5	KW6
實際 溫度	42 °C	44 °C	53 °C	54 °C	65 °C	46 °C
每一槽經發酵 7 天後，移至下一槽。每小時定時送風一次，排放廢水一次，以利發酵腐熟						
預期 溫度	30~ 35	35~ 40	40~ 45	50~ 60	60~ 70	75→ 50

本批次試驗的複合性副資材取自六個不同腐熟階段(溫度)，經過實驗室設計後，分成三個不同副資材來源：KW1~6(origin)、KW1~6+Supernatant 與 KW1~6+Deposit，比較原始副資材、混合水後

之上清液副資材與混合水後之沉澱物，期以比較複合性副資材中 HC 的流佈與殘留。

表 5 The sources of organic agents with various water content and mixture ratio

副資材來源	水份添加	混合比例	取樣方式
KW1~6 (Origin)	無添加,原始存在 64~72%含水率	---	直接秤取 2.5g
KW1~6+ Supernatant	取 50g KW 混合 物定量至 250ml,	w/v=	混合後秤取 上清液 2.5g
KW1~6+ Deposit	再以果汁機破碎 混合	1:5	混合後秤取 沉澱物 2.5g

根據圖 6 能夠得知，複合性副資材來源之碳氫化合物(Hydrocarbon,HC)濃度以 KW1 含有最高含量 $4,231 \pm 1,015$ mg/kg Kitchen Waste compost，推測由於 KW1 為堆肥法(composting)腐熟過程中，溫度較低時期(42°C)，加上廚餘堆肥本身之 pH 值較低約 4~5 左右(酸性)，在層析圖譜中多為碳數 16 至 28 左右之碳氫化合物。在 KW2~6 的副資材中，濃度皆低於 2,400 mg/kg 以下，碳數則以 36 至 40 為主，研判經過不同溫度與腐熟程序，副資材中較易被分解之碳氫化合物，受到多樣性的微生物進行降解，使得後期僅存在較難分解之碳氫化合物。

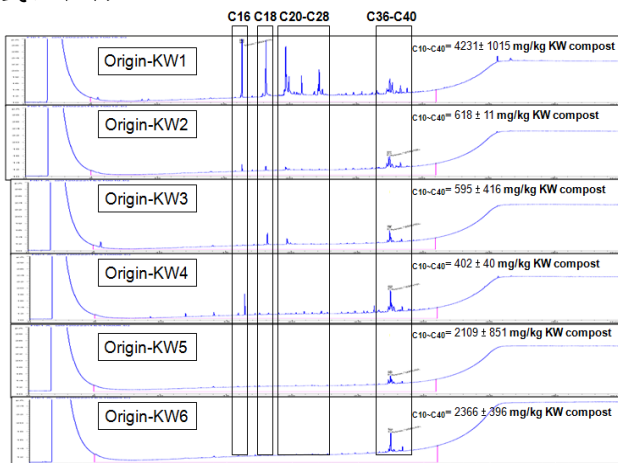


圖 6 The GC-FID profiles from original KW1~6 tanks with various HC concentration

根據圖 7 與圖 8 得知，複合性副資材 KW1 在原始來源的 HC 濃度為最高，對應於 CFU 菌落的形成也能夠發現總異營菌(HAB)接近 10^8 菌落數，隨著後期的腐熟程度逐漸減少；柴油降解菌也出現相同的趨勢，真菌(Fungi)則是隨著腐熟程度趨向減少。微生物在各腐熟階段，皆能夠維持 10^5 以上菌落數，可知複合性副資材將能夠提供相

當豐富的微生物多樣性與營養源。HC 殘留濃度在後期 KW4~6 則有在上升的趨勢，上清液的 HC 濃度則有明顯多於沉澱物累積的情況發生。

不論如何，藉此瞭解在進行土方復育的複合性副資材添加，仍可能由於混合過程的不均質，因而造成 TPH 濃度上的誤判。藉由此試驗，能夠確認的是複合性副資材的添加，本身將會貢獻部分的 TPH 濃度干擾，因此在副資材腐熟程度(KW1~6)的選用，將是進行生物添加的重要指標。

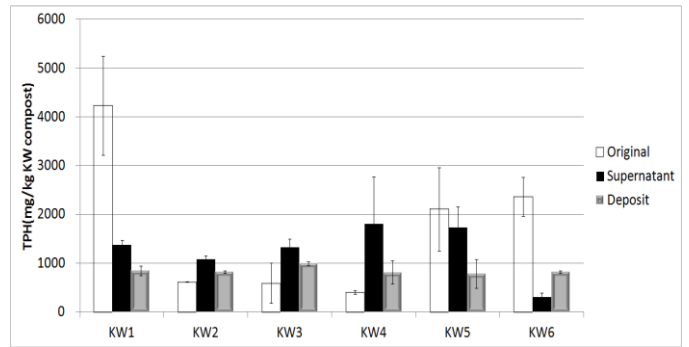


圖 7 The comparison of KW1~6 tanks with HC conc.

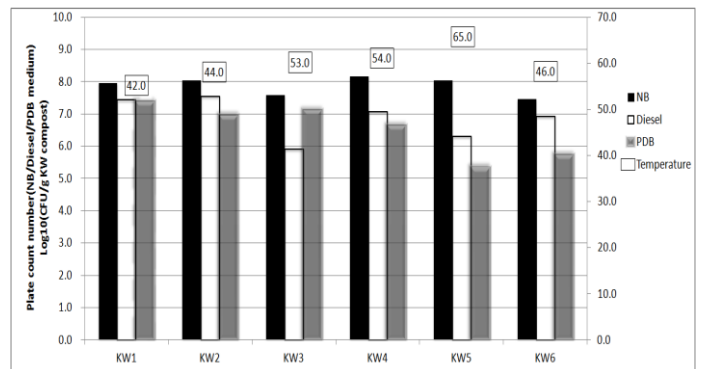


圖 8 The comparison of KW1~6 tanks with various CFU

根據圖 9 得知，複合性副資材隨著不同的腐熟程度，其含水率皆約為 60~70%左右，TVS/TS 則隨著不同槽反應階段逐漸上升，後期則維持約 0.9 左右。本研究將 KW1 至 KW6 混合後，發現其 TVS/TS 與含水率皆能維持在適合微生物生長的條件下。

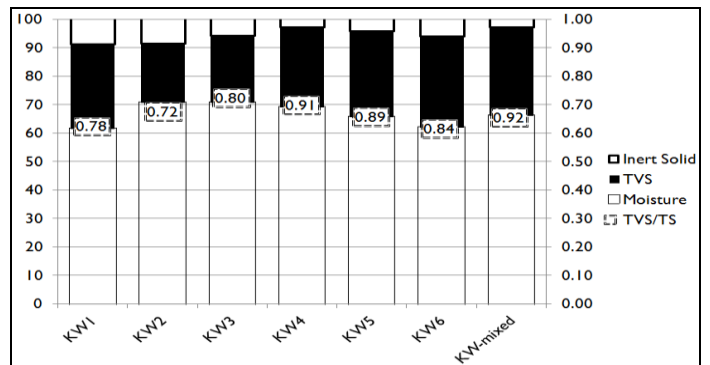


圖 9 The characteristic of compost from KW1~6 & KW-mixed tanks

根據圖 10 得知,複合性副資材隨著不同的腐熟程度,其所含總有機碳(total organic carbon, TOC)能夠維持在 0.5~0.6 之間,即使經過 KW-mixed 混合 KW1~6 槽的副資材後,仍然維持高比例的 TOC。本研究預期在植種(seeding)的過程中,將能夠提供大量的有機營養源來幫助微生物的生長。

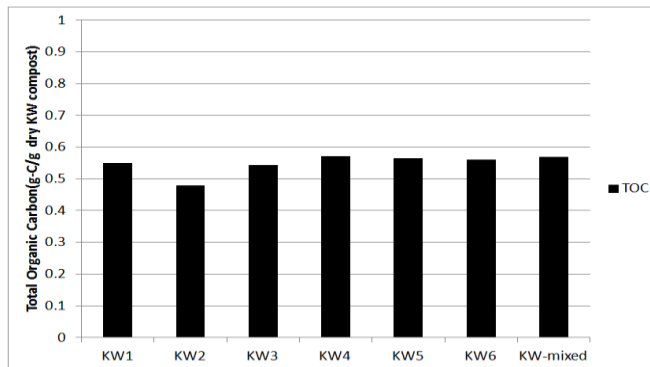


圖 10 The total organic carbon from KW1~6 & KW-mixed tanks

4.2 複合性副資材添加比例與燃料油含量影響試驗(Jar test)

本研究藉由添加不同比例的複合性副資材與燃料油(fuel oil)含量添加,欲瞭解含燃料油污染土壤受到複合性副資材添加比例的影響。(表 6)

表 6 Experimental design for the organic agents

Fuel oil conc. (ppm↓)	A	B	C	D
Actual	無添加	添加 5% 複合性副資材 實際為 4.7%	添加 15% 複合性副資材 實際為 17%	添加 45% 複合性副資材 實際為 44%
Organic agents	---	25g	100g	400g
Soil	500 g	500g	500g	500g
Ratio	---	25/525=0.048	100/600=0.166	400/900=0.444
(1)21,580	A1	B1	C1	D1
(2)11,969	A2	B2	C2	D2
(3)6,256	A3	B3	C3	D3
(4)5,283	A4	B4	C4	D4
(5)3,827	A5	B5	C5	D5

根據圖 11 得知, A 序列經過 11 天的降解程

序, TPH 的去除率(C/C0)約能達到 95%; B 序列的去除率則約為 87%; C 序列的去除率為 79%; D 序列則有 75% 左右的去除率。綜合以上成果, 隨著 KW 副資材的添加比例提高, TPH 的降解率也跟著降低, 推測可能源於 KW 副資材所含 HC 的濃度在復育過程中, 油脂的比例混合入土壤中的 TPH 殘存, 因此造成 TPH 分析的濃度上升。KW 副資材中所含大量的動植物油脂, 皆來自於大宗的廚餘食用油經過烹煮後所殘存。再經過高溫烹煮後的動植物油脂亦能生成大量的多環芳香族碳氫化合物(PAH)。

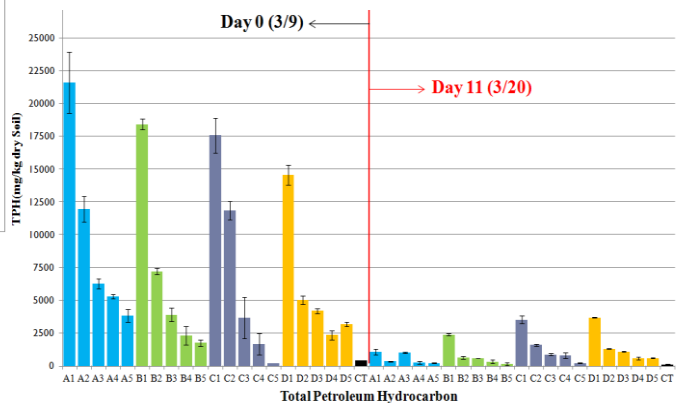


Fig. The comparison between day0 & day11 of Jar test from kitchen waste compost mixed with contaminated soil

圖 11 經過 11 天降解程序後 TPH 殘存濃度

4.2.1 高負荷 TPH 濃度, KW 副資材添加影響

根據圖 12 所示, 在 High level 的 TPH 濃度 20,000ppm 污染土方中, 添加不同比例的 KW 副資材, 經過 19 天的復育程序, D1(45%)的 TPH 濃度殘存為最高, 其次則為 C1(15%); B1(5%)與 A1(without compost)兩者的 TPH 濃度殘存則為相似, 亦能證明 5% 的 KW 副資材添加對於高負荷的 TPH 濃度污染土的降解程序影響不大。

D1 在經過 11 天的復育過程後, TPH 殘留濃度由 15,000ppm 左右降至 5,000ppm 以下; 之後再經過 19 天後, TPH 殘留濃度則有開始上升的趨勢, 並且在所有 KW 副資材添加比例中, 有著最為明顯的濃度殘留。

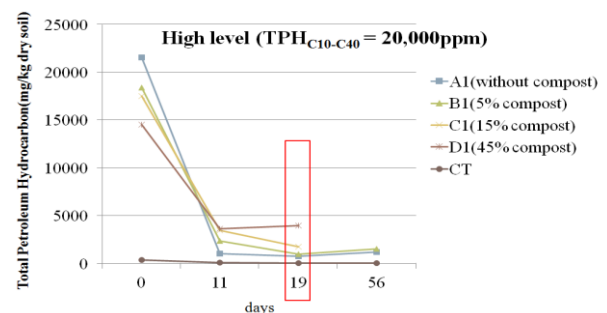


圖 12 燃料油 20,000ppm 污染 TPH 殘存濃度圖示

4.3 第一階段-現地自然衰減與土方調查探討

本研究整合討論不同期間，所進行的現地土方採樣與土壤特性分析調查工作。所選擇兩個不同來源的污染土方其主要的土壤質地皆偏向黏質性，分別為環己烷煉製槽區附近的柴重油污染土與成大生物復育土。

表 7 現地污染土方之土壤特性(中興土調中心)(2012.6)

Items of soil analysis	環己烷煉製槽區 污染土	成大生物復育 污染土
Sand(%)	31.0%	44.8%
Silt(%)	41.0%	27.2%
Clay(%)	28.0%	28.0%
Soil texture (比重計法)	Clay loam	Clay loam
Organic Carbon (%) (重鉻酸鉀氧化法)	0.925%	1.97%
Total Nitrogen (N, %)(凱氏氮)	0.685%	0.131%
Total P (王水消化)	434 mg/kg(0.0434%)	1,116 mg/kg(0.1116%)
C:N:P	93:69:4	200:13:11
Total Potassium (K, mg/kg)(王水消化)	2,533 mg/kg(0.2533%)	2,227 mg/kg(0.2227%)
Cation Exchange Capacity(CEC, cmol/kg)	8.36 cmol/kg	9.88 cmol/kg

根據表 7 所示，環己烷煉製槽區污染土與成大生物復育土，兩者的 Clay 含量皆為 28.0%，研判能夠吸附較難分解的重油碳氫化合物，本研究將於後續的 TPH 分析詳細探討之；Silt 含量則以環己烷槽區污染土的 41.0%，高於成大生物復育土的 27.2%；Sand 含量為成大生物復育土 44.8% 高於環己烷槽區污染土的 31.0%。根據以上土壤質地各含量得知，環己烷槽區污染土所含黏質性將高於成大生物復育土，對於本研究進行生物復育的過程，將可能為整治上的困難點，因此第二階段將會提高砂質的添加量，以進行均質化的混合程序。

在 C:N:P 比例而言，成大生物復育土有著頗高的有機碳含量(1.97%)，約高於環己烷槽區污染土(已風化)的有機碳含量(0.925%)一倍。主要由於成大生物復育土，來自去年的生物添加程序殘

留，因此富含高濃度的有機物質。總氮的含量則是以環己烷槽區污染土為高(0.685%)，推測其中所含高比例有機氮，仍未受到微生物(原生菌)的利用，因而殘存於土壤中；相對而言，成大生物復育土中所含的總氮，則受到大量的微生物利用而降低至 0.131%。

土壤中鉀的來源，主要為礦物風化而來，因此根據 Table 可知，環己烷槽區污染土的礦化情形略微高於成大生物復育土。對此本研究應能合理的考慮使用外來的生物添加(Bioaugmentation)對於微生物較不具毒性的礦化土壤，有助於提高微生物在土壤中的存活。

比較兩者土方來源的土壤中陽離子交換樹脂(CEC)濃度可知，成大生物復育土的含量(9.88 cmol/kg)高於環己烷槽區污染土的含量(8.36 cmol/kg)。推測成大復育土本身能夠涵容較高的養分，相較於環己烷槽區土則略低，可能原因為環己烷槽區土的黏質性(Clay&Silt)比例高於成大土，因此影響了 CEC 的含量。

4.4 第二階段-不同腐熟階段(溫度)複合性副資材添加對於黏質重油(Clay,TPH_{C10-C40})污染土方之整治成效初探

Batch sample	BAS 0 (CT)	BAS 1	BAS 2	BAS 3	BAS 4	BAS 5	BAS 6	
Initial temp. of BAS	—	42	49	72	65	52	40	
Initial pH of BAS	—	4.5	6.7	7.6	8.2	7.7	7.5	
Moisture(%)	12.4	14.4	14.6	13.7	14.1	12.9	15.1	
BAS(%v/v)	5	5	5	5	5	5	5	
Land-farming rate(per week)	1	1	1	1	1	1	1	
Biochips	Bacteria	—	Gordonia alkalicornuta	Galkannorank	Galkannorank	Galkannorank	Galkannorank	Galkannorank
				Gderulferoank	Gderulferoank	Gderulferoank	Gderulferoank	Gderulferoank
				Pseudomonas sp.	Pseudomonas sp.	Pseudomonas sp.	Pseudomonas sp.	Pseudomonas sp.
				Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.
				Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.	Acinetobacter sp.
	Fungi	—	N.D.	Aspergillus fumigatus	A.fumigatus	A.fumigatus	A.fumigatus	A.fumigatus
Inert Solid	96.9	95.4	95.8	94.5	95.6	95.3	94.4	
TS	88.1	84.5	86.1	84.6	86.9	87.5	84.7	
TVS	2.7	3.9	3.6	4.6	3.8	4.0	4.7	
TVS/TS	0.03	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.06	
TPH (C10-C40)	High-Fuel oil	98±2	223±22	510±101	508±204	423±86	799±9	1924±2366
	Low-Diesel	N.D.	627±51	1360±168	1115±6	1388±379	888±12	1621±460
pH	6.9	6.8	6.9	6.9	6.9	6.5	7.3	

此階段為利用實驗室規模(Lab Scale Study)，將現地污染的土方(偏向黏質土壤)進行混合後，添加 Fuel oil/twin20(界面活性劑)/水，以 1:1:1(w/w/w) 混合經乳化作用後加入污土中，混合 Fuel oil 污染土與副資材前，須先保存原污染土(未加副資材)進行 TPH_{C10-C40} 測定。第二階段啟動後，每月進行 TPH-f、Bio-chips、moisture、pH、CFU、TS/TVS

等測定。

五、結論

TPH 濃度變化，環己烷污染土的 TPH₁₀₋₂₈ 濃度明顯高於 TPH₂₈₋₄₀，推測此場址土方偏向較低分子量的碳氫化合物，可能為該場址中的原生菌尚未能夠有效利用 TPH₁₀₋₂₈ 作為主要碳源；而 TPH₂₈₋₄₀ 則屬於較高分子量的碳氫化合物，原生菌亦未穿透黏質土壤的內部結構，降解其碳氫化合物。但是，TPH₂₈₋₄₀ 的殘存濃度低於 TPH₁₀₋₂₈ 或許能夠瞭解，該土方中的低分子量碳氫化合物仍未受到足夠量的柴油降解菌的分解，誘使轉化成中間產物，過程中將可能間接造成高分子量的碳氫化合物累積現象。

六、參考文獻

- [1]. 鄭幸雄、林大成、張長泉、黃良銘、廖翊廷、潘柏岑，分生監控式油污染土壤生物復育之實場研究，第五屆土壤及地下水污染整治研討會，九十六年十一月，高雄。
- [2]. 鄭幸雄、馬志強、劉保文、潘柏岑、黃良銘，以生物界面活性劑促進柴油污染土壤中原生菌生物降解效率，第三屆土壤地下水研討會論文集，九十四年十一月，中壢。
- [3]. Atlas, R. M., Anassessment of the biodegradation of petroleum in the Arctic. *Microbial Ecology*, Springer-Verlag, Berlin, 86-90(1987).
- [4]. Chaillan, F., Gugger, M., Saliot, A., CoutÃ Ã, A. and Oudot, J., Role of cyanobacteria in the biodegradation of crude oil by a tropical cyanobacterial mat. *Chemosphere* **62**(10): 1574-1582(2006).
- [5]. Oudot J, Rates of microbial degradation of petroleum components as determined by computerized capillary gas chromatography and computerized mass spectrometry. *Mar Environ Res* **13**: 277-302(1984).

以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究

The Feasibility for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation by Green Energy Crops

程淑芬(Shu-Fen Cheng)¹ 陳家榮(Jia-Rong Chen)² 林聖杰(Sheng-Chieh Lin)³
陳國霖(Kou-Lin Chen)⁴ 賴琦穎(Chi-Ying Lai)⁵

朝陽科技大學環境工程與管理系(Department of Environmental Engineering and Management,
Chaoyang University of Technology)
*Email:shufen@cyut.edu.tw

一、中文摘要

國內有相當多的污染農地地處偏遠，原本土地利用率就不高，且其污染對週遭環境之影響風險亦不大，投入經費積極整治，其必要性實屬不高。隨著石化原料的日漸耗竭，新能源的開發是全世界共同努力的目標，綠能作物所提供之生質能源是一種綠色、環境友善的再生能源，目前世界已有相當多的國家積極投入開發。台灣可耕地資源有限，綠能作物的推動發展未來勢必會對糧食作物的生產帶來衝擊。因此針對重金屬污染農地若能結合綠能作物推動植生復育技術不僅可提供更多能源產量，也可以經濟有效率的方法達到污染土壤整治的目標，是值得研究的方向。

本研究選擇七種富含生質能源之作物包括：玉米、甘藷、甘蔗、大豆、花生、油菜及向日葵進行重金屬鉛污染土壤現地植生復育試驗，探討七種能源作物對重金屬鉛污染土壤之適應能力以及各部位對重金屬鉛之累積吸收能力，評估適合鉛污染土壤復育之能源作物。

關鍵詞：土壤、鉛、植生復育、能源作物

Abstract

In recent years, remediating farm land contaminated by heavy metals has been actively undergoing in Taiwan. It is not practical and cost-effective for remediating the contaminated farm land in remote regions because most remotely located farm land has low application rate, and its contamination poses low adverse impacts on the surrounding environment. Additionally, the increasing depleted fossil fuel energy source makes it imperative to develop substituted green energy from biomass;

green crop may provide environmental friendly and sustainable energy. However, the use of green crop as a substituted energy source will squeeze the food source to adversely impact the availability of food sources, and this is an obvious problem for Taiwan that has limited farmland. If heavy metal contaminated farm land can be remediated by growing green crop to be used as green energy, the objectives of remediating the contaminated soil and providing green energy can be simultaneously achieved. In this research, seven crops that are rich in bio-energy including corn, potato, sugar cane, soy bean, peanuts, rape, and sunflower were selected for conducting the phytoremediation tests on-site in a lead-contaminated. The objective of this research was to study the adoptability of these seven plants growing in lead-contaminated soil, and the adsorption of lead by the various parts of the plants, and to assess the feasibility for use these energy crops to remediate the Pb-contaminated soil.

Keywords: Soil; Lead; Phytoremediation; Energy crops

二、緣由與目的

近年來國內積極推動土壤污染的預防與整治工作，目前國內對於農地重金屬污染整治多以翻轉稀釋法為主，有些高濃度污染土壤則佐以酸洗法或固化法。雖然整治成效卓越，但從整治經驗中也逐漸感受到發展綠色整治技術的重要性。雖然目前翻轉稀釋法所需經費相對較低，但國內有相當多的污染農地地處偏遠，原本土地利用率就不高，且其污染對週遭環境之影響風險亦不大，投入經費積極整治，其必要性實屬不高。

隨著石化原料的日漸耗竭，新能源的開發是全世界共同努力的目標，隨著日本福島核災事故的慘痛教訓，世界各國之能源政策不再以發展核能為目標。開發安全、綠色及環境友善的再生能源將是未來的發展重點。台灣能源資源短缺，大多仰賴進口，面對全球性的石化能源枯竭問題，必須更積極開拓新的替代能源。綠能作物所提供之生質能源是一種綠色、環境友善的再生能源，目前世界已有相當多的國家積極投入開發。台灣早期以農立國，近年在行政院農委會的推動下也開始著手進行能源作物的栽種試驗。台灣可耕地資源有限，綠能作物的推動發展未來勢必將會對糧食作物的生產、需求及價格帶來相當大的衝擊。因此針對不適合栽種食用作物之高重金屬含量農地若能結合綠能作物推動植生復育技術不僅可提供更多綠能作物產量，也可以以更經濟有效率的綠色整治方法達到污染土壤整治的目標。

本計畫選擇富含生質能源的七種本土常見作物，包括玉米、甘藷、甘蔗、大豆、花生、油菜及向日葵進行植生試驗，其中向日葵、大豆及油菜三種能源作物為目前行政院農委會配合我國發展生質柴油政策鼓勵南部休耕、種植綠肥作物之農地進行栽種試驗所選擇之能源作物(賴，2007)。本研究探討七種能源作物對重金屬鉛污染土壤之適應能力以及各部位對重金屬鉛之累積吸收能力，評估適合鉛污染土壤復育之能源作物。

三、材料與方法

本現地試驗計畫場址位於南投市牛運堀段 28-15 地號，每種作物栽種試驗面積約 6~10 平方公尺，場址配置如圖 1 所示。完成整地與栽種區塊分隔後，接續進行土壤物理、化學特性量測，土壤物理特性主要分析土壤粒徑分佈，藉以了解



圖 1. 場址現地配置情形

土壤質地；化學特性包括土壤 pH、CEC、有機質含量分析。粒徑分析方法採用濕式篩分搭配重力沉降方法；土壤 pH 量測依照 NIEA S410.62C 方法取 20 克土壤樣品加入 20 mL 試劑水攪拌混合後，測定水相層之 pH 值。土壤 CEC 測定參照 NIEA S202.60A 醋酸鈉方法，取 4 克土壤樣品先與 1M 醋酸鈉混合，使鈉離子和土壤中可交換的陽離子產生交換後，再以銨離子取代已被吸附的鈉離子。最後以原子吸收光譜儀測定被取代的鈉離子濃度計算出土壤中陽離子交換容量。土壤有機質含量分析採用重鉻酸鉀氧化法(李芳胤，陳士賢，2007)，取 0.5~1.0 克土壤樣品加入過量之重鉻酸鉀與土壤有機質反應，盛餘之重鉻酸鉀再以硫酸亞鐵銨溶液定量，以計算重鉻酸鉀消耗量，並推算土壤有機質含量。

土壤鉛含量測定，先以 XRF 進行篩測，採樣深度以表土 0~15 公分為主。再依照 NIEA S321.63B 王水消化法進行萃取，搭配原子吸收光譜儀進行鉛含量分析。另外，也進行鉛之鍵結型態分析，分析方法參考 Tessier et al. (1979) 及歐盟 BCR (Communities Bureau of Reference) 萃取方法，將土壤中的鉛分為五種型態，分別為可交換態、碳酸鹽鍵結態、鐵錳氧化物鍵結態、有機物鍵結態及殘留態。

各種作物於開花期或每隔 2~3 個月進行植體的採樣，每次以隨機方式採取植株樹株，將植體區分為根、莖、葉、種子等各部位，乾燥後量測其水分及重金屬鉛含量。每一輪植物採收後經翻拌整地，再次進行第二輪栽種。經過一年栽種後，再次進行重金屬鉛含量及鉛之鍵結型態測定，比較鉛含量及各種型態濃度變化情形。

四、結果與討論

現地土壤重金屬鉛含量與鉛鍵結型態分佈

場址內各種作物栽種區塊重金屬鉛含量測定結果如表 1 所示。整塊場址鉛的濃度分佈相當接近，以靠近東南側種植甘蔗、玉米、花生及大豆區塊濃度稍低；靠近西北側種植油菜區塊之濃度稍高。

表 1. 場址內各種作物栽種區塊土壤鉛含量

植物區塊		Pb (mg/kg)
甘蔗		5754.9 ± 353.8
玉米		4837.4 ± 154.4
花生		4647.0 ± 245.4
大豆		5250.9 ± 316.6
油菜		6069.8 ± 322.4
向日葵		5738.2 ± 195.9
地 瓜	台農 10 號	5940.9 ± 81.2
	台農 31 號	5934.0 ± 84.4
	台農 57 號	6084.6 ± 67.1

場址內所有區塊土壤鉛之鍵結型態分佈情形，整體而言差異不大，都是以鐵錳氧化物鍵結態含量最多，佔 35~40 % 左右；其次為有機物鍵結態，佔 24.2~28.2 % 左右；碳酸鹽鍵結態及可交換態分布差異稍大，分別在 12.0~21.1 % 與 7.5~16.1 % 之間；殘留態差異較小為 8.4~10.7 % 之間。仔細比較可以發現，種植甘蔗、玉米、花生及大豆區塊之鍵結型態分佈彼此間較接近，如圖 2 玉米區塊鉛之型態分佈情形，可交換態及碳酸鹽態之含量較平均分佈；其它種植油菜、地瓜及向日葵區塊之鍵結型態分佈較接近，如圖 3 向日葵區塊鉛之型態分佈情形，碳酸鹽態含量分佈明顯高出可交換態。

各種作物生長及對重金屬鉛蓄積情形

向日葵於 100 年 12 月 23 日進行播種，栽種時間約 120 天左右時，採集六個樣品，將植體分為根、莖、葉、花、種子殼、種子部位，重金屬

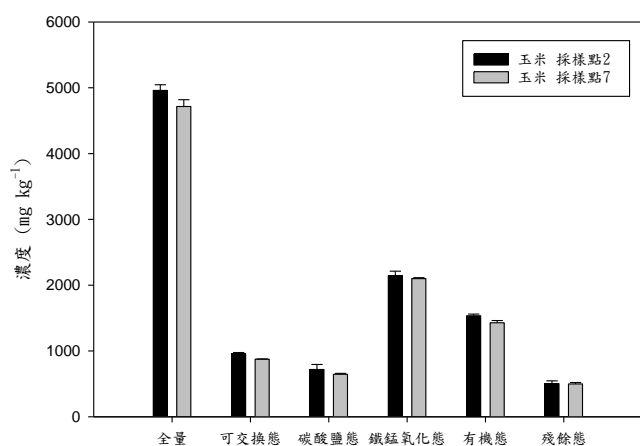


圖 2. 玉米種植區土壤中鉛鍵結型態分布情形

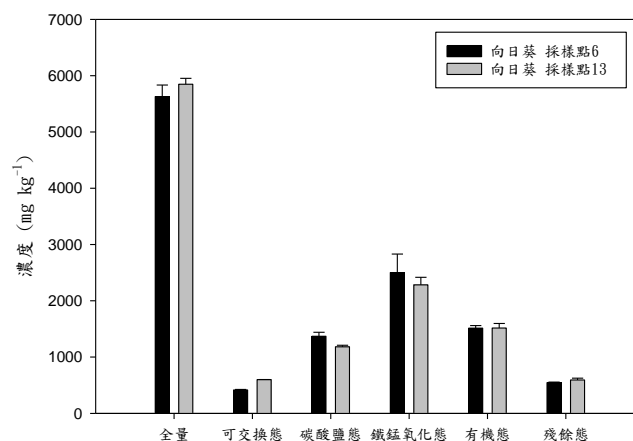


圖 3. 向日葵種植區土壤中鉛鍵結型態分布情形

鉛含量分析結果如圖 4 所示。各部位之鉛平均含量以鮮重計算，根部為 562.75 mg/kg；莖部為 68.36 mg/kg；葉部為 155.66 mg/kg；花瓣部位為 11.27 mg/kg；種子殼為 4.79 mg/kg，對於可提煉生質能的種子內部為 2.02 mg/kg。以根部累積的濃度最高，其次依序為葉 > 莖 > 花 > 種子殼 > 種子內部。植株間對鉛累積的差異性，根部的標準偏差達 292.89 mg/kg；葉部為 59.69 mg/kg；莖部為 21.20 mg/kg。

從栽種過程發現，向日葵在本污染場址中之生長情況相當良好，應可做為本場址的植生植物。部分植株生長情況特別好，所開出的花直徑大約可接近 30 公分左右；也有部分植株特別矮小但卻可同時開出五朵花。向日葵怕潮濕環境，第二輪栽種過程適逢八月初的颱風大雨，經過泡水後都枯萎，因此建議對於低窪易淹水區域不適合以向日葵進行植生復育。

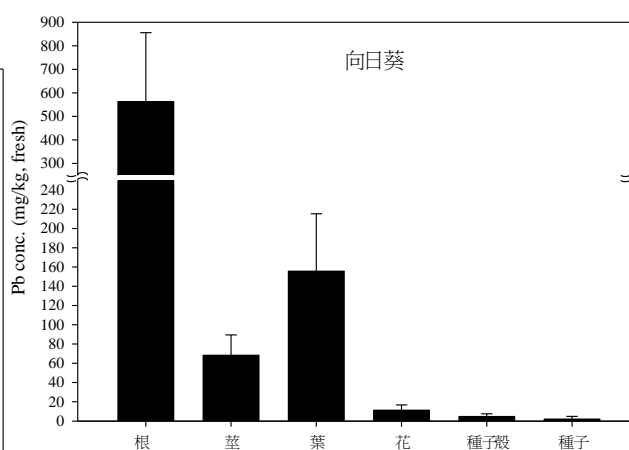


圖 4. 向日葵植體鉛含量分布情形

玉米分別於 100 年 12/3 日及 101 年 6/9 日進

行播種，共栽種二輪，圖 5 為二輪玉米在不同時間採樣，植體鮮重各部位鉛含量分佈情形，鉛濃度依序以根高於葉、莖、玉米包葉、玉米軸及玉米粒。其中玉米粒鉛含量平均在初成熟階段約為 2.4~2.5 mg/kg 之間，有高於食用限量標準情形，但在更成熟時有濃度降低的情形出現，此情況後續可在持續觀察。

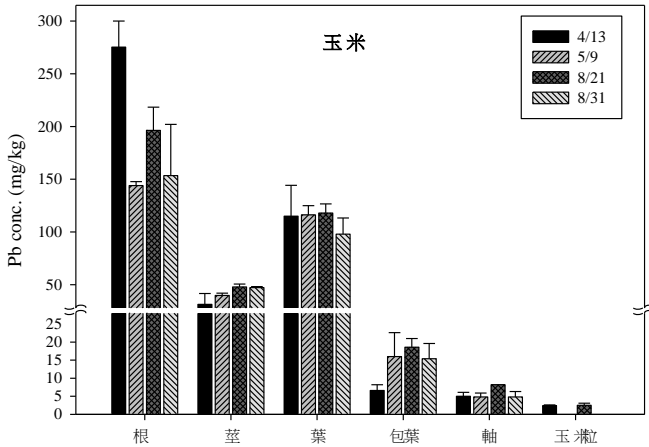


圖 5. 玉米植體鉛分布情形

玉米在本場址生長狀況極佳且收成相當豐碩，唯一的困擾為疑似有老鼠會偷食成熟的玉米，此為本場址須要克服的問題。而此一現象也反映出，土壤污染的問題不僅僅影響人類的食用作物安全問題，也會影響生態系間其它生物的食物安全。從生態平衡的角度來看，土壤污染的生態風險也需審慎考量。

本研究於 101 年 1 月 06 日開始進行甘蔗種植，甘蔗栽種情形相當順利，生長情況良好。本研究分別在 8 月及 10 月份採集樣品進行分析，結果如圖 6 所示。甘蔗生長期非常的長，約需 1~1.5 年左右，甘蔗目前仍持續穩定成長中。

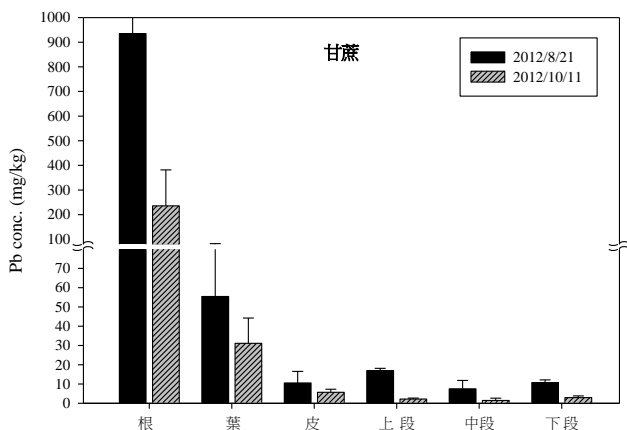


圖 6. 甘蔗植體鉛含量分布情形

本研究參考嘉義農業試驗所的建議選擇台農 10 號、31 號及 57 號地瓜進行栽種試驗，於 101 年 1 月 10 日進行扦插，扦插枝苗取自嘉義農業試驗所，於 5 月 23 日時進行採樣。各品種對鉛之累積吸收能力分析結果如圖 7 所示。整體看來以台農 31 號不僅在植株及地瓜的產量上都較其它二個品種生長情況佳。

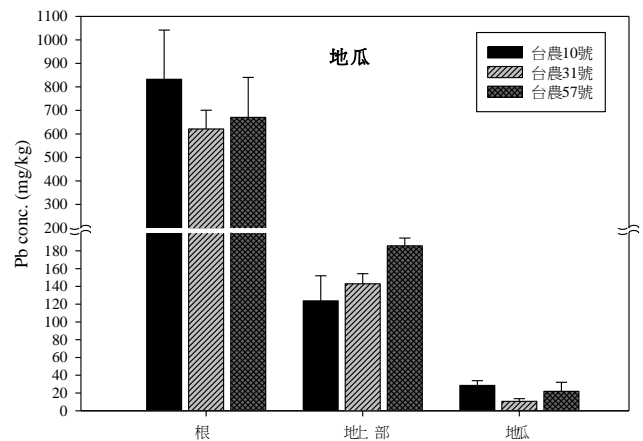


圖 7. 地瓜各品种植體鉛含量分布情形

101 年 6 月 9 日栽種花生，陸續從 7 月開始共採集三次樣品進行分析，鉛含量分析結果如圖 8 所示。花生各部位之鉛含量有隨栽種時間增加的現象。此外相較於其它非豆科作物，花生之鉛含量有稍高的現象出現。

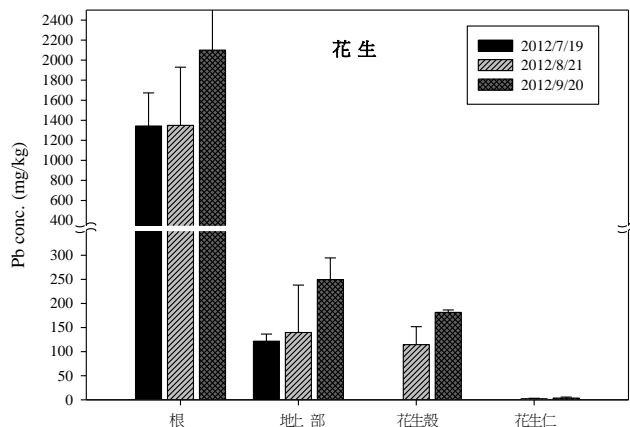


圖 8. 花生植體鉛分布情形

圖 8 為二輪大豆植體各部鉛含量分析結果，第一輪栽種時間為 100 年 12 月 23 日。第二輪栽種時間為 101 年 6 月 9 日。大豆植體各部位鉛含量沒有出現隨時間增加的趨勢。但與花生相似，鉛含量都有較其它非豆科植物稍高現象，是否豆

科植物對鉛有較高吸收能力，植得後續深入探討。

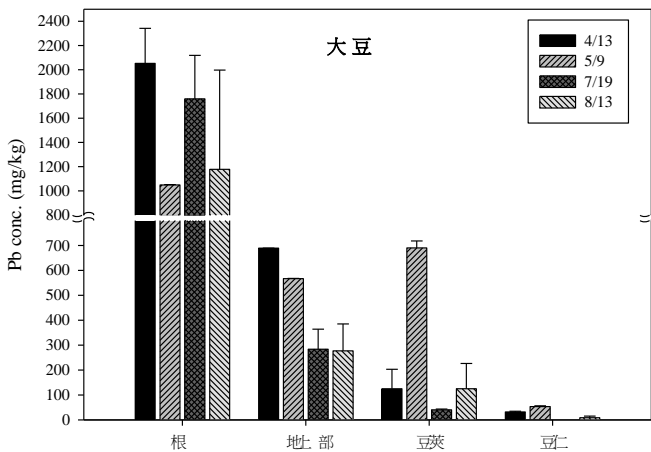


圖 9. 大豆植體鉛分布情形

油菜於 100 年 12 月 23 日栽種，圖 10 為 101 年 4/13 日至 8/13 日油菜植體各部位鉛含量分析結果。油菜在鉛污染土壤生長狀況良好，但地上部對鉛之蓄積濃度有較低情形。

五、結論與建議

本研究所選擇的七種富含生質能源之作物，從目前研究結果顯示，都能在鉛污染土壤中生長。其中大豆之植株有較矮小稀疏的情形，其它作物都沒有沒顯異常情形。所栽種的三個品種地

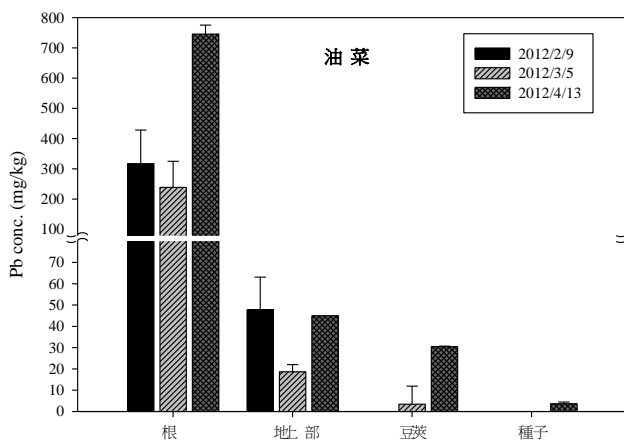


圖 10. 油菜植體鉛分布情形

瓜中，以台農 31 號之生長情況最佳。花生及大豆二種豆科植物植體鉛含量有較其它植物稍高情況出現。玉米在七種作物中屬較容易栽種與管理的作物，不僅植株壯碩，玉米收穫率頗高，且歷經颱風淹水仍能持續生長。後續可針對這些在鉛污染土壤中具有高適應能力之作物，進一步探討提升作物生質量及吸收重金屬鉛能力之方法，提升生質能產量並加速土壤污染的整治效率。

六、參考文獻

郭鴻裕，2011，台灣農田土壤重金屬管理與水稻安全，農地土壤重金屬污染整治策略講習會，農業試驗所。

環保署土基會，2011，營運中含鉛製程事業之土壤污染潛勢調查計畫，期末報告。

賴清意，2007，台灣地區生質柴油潛在供給量之研究-以台南縣學甲鎮種植能源作物為例，中興大學應用經濟學系所碩士論文。

曾啟清，光合細菌及菌根菌對植物修復技術處理土壤中重金屬(鎘、銅、鉛及鋅)影響性之研究，博士論文，國立中山大學海洋環境及工程學系，2009。

張雅筑，以生質燃料及能源作物對遭受重油污染土壤進行植物修復之研究，碩士論文，國立中山大學海洋環境及工程學系，2007。

程淑芬、黃金源、陳盈伊、陳建銘，都市生活污水污泥再利用於土壤之風險討，第二十三屆中華民國環境工程年會土壤及地下水研討會，2011。

Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", Analytical Chemistry, Vol. 51, pp. 844-850 (1979).

Nyamangara J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and copper in a soil amended with sewage sludge and inorganic metal salts. Agriculture Ecosystems and Environment 1998; 69: 135-141.

屏東縣九如鄉九清段 1340 地號生物整治現地試驗

Bioremediation and Phytoremediation Approach of petroleum hydrocarbon and metal contaminated site in Pingtung County

陳士賢^{1*} Colin S. Chen 李芳胤² Fang-Yin Lee 郭耀綸³ Yau-Lun Kuo 許正一⁴ Zeng-Yei Hseu

¹ 國立高雄師範大學生物科技系

² 大仁科技大學環安系

³ 國立屏東科技大學森林系

⁴ 國立屏東科技大學環工系

*Email:cschen@nknku.edu.tw

一、中文摘要

本計畫場址位於屏東縣九如鄉大坵村，地號為九清段 1340 地號，總面積 27,550 平方公尺，公告整治場址範圍為 1,800 平方公尺，規劃六個試驗區，除對照區 CK 外，BP1、BP2 及 BP3 同時進行生物與植生復育之試驗區，而 PR1 與 PR2 進行植生復育之試驗區，生物復育試驗施作包括(1)採用紅蚯蚓(*Eisenia fetida*)分解污染土壤及(2)應用石化分解菌(*Pseudomonas* sp. NKNU01)。植生復育以間距 2.5 m 於場址內栽種木本植物白楊樹 (*Poplars*; *Populus bonatii* Levl.)，六個試驗區內栽種草本植物太陽麻(Sun Hemp; *Crotalaria juncea* L.)。

三個生物復育樣區之 TPH 濃度在歷經五個月後均呈現降低趨勢，於監測結果發現 BP1 及 BP2 樣區，不同深度 TPH 有明顯移除效果，TPH 減量可達 41% 至大於 99%，BP2 樣區中移除效果明顯，不同深度土壤多數已低於土壤污染管制標準。在 BP3 高污染樣區，TPH 減量為 29% 至 96%，整體而言 TPH 下降百分比比較 BP1 及 BP2 樣區為低，可能原因為高污染區不利於生物生長，甚至由於油污染氣味造成蚯蚓竄逃，導致生物量減少影響移除效果。

白楊樹由栽植日起至第四次調查日(十月中旬)共約四個月，其成長率達 55~213%，但在高污染區 BP-3 白楊樹成長率較低。太陽麻無論是株高或乾濕重都以 CK 區最高，在五個處理區中，重金屬濃度最高之 PR1 及 PR2，其測值呈現較低之現象，與白楊樹之趨勢相同，可見污染物對兩種植物之發育皆有抑制之可能。本場址之主要污染物為 Zn、Cu、Cr、Ni，而植株之分析結果顯示，白楊樹與太陽麻之重金屬含量依序為 Zn > Cu > Ni > Cr。雖然各區白楊樹與太陽麻之發育略有差異，但兩種植物皆可於試驗區中生存與生長，顯示兩者對於本場址之污染物皆有相當之耐受性與適應性，有益於後續之污染物改善效果試驗。

關鍵詞：生物復育、植生復育、重金屬污染、石油碳氫化合物

Abstract

The contaminated site proposed in this study is located in Pingtung County with the area of 1,800 m². The site was originally used for waste oil recycling practice. The major contaminants in soil were chromium, zinc and total petroleum hydrocarbon (TPH). Groundwater did not illustrate high level of contaminants. The objectives of this study are to: (1)conduct in-situ bioremediation and phytoremediation of metal and TPH-contaminated soil, (2)to establish the pattern of site remediation administrated by local government agency, and (3)to prevent potential groundwater contamination.

Six experimental cells (6×6m) were set up. Three treatment cells were designed for bio-phytoremediation (i.e., BP1, BP2, and BP3) in the highly contaminated area. Two cells were designed for phytoremediation practice (PR1 and PR2). One control cell was used to compare the results with different remediation treatment. About 5.4 kg of earthworm was employed in BP1, BP2, and BP3 for three month interval. Petroleum degrading bacteria (*Pseudomonas* sp. NKNU01) was applied in the same cells for enhanced bioremediation. Monitoring of TPH and metals was conducted by scheduled soil sampling to evaluate removal efficiency of TPH and metals.

The apparent decrease of TPH was observed in the BP1 and BP2 zones. The removal of TPH ranged from 41% to 99% after five month of bioremediation practice. Most of the samples in BP2 revealed that TPH is below regulation criteria. However, removal efficiency of TPH in BP3 is less effective due to highly contaminated nature in that zone. The removal efficiency varied from 29 to 96% at different depth in BP3. The highly TPH-contaminated area may affect the population of earthworm or biomass.

Poplars(*Populus bonatii* Levl.) and Sun Hemp(*Crotalaria juncea* L.) were utilized in the phytoremediation practice. Three hundred fifty

poplars were planted in the site including six experimental cells. Metals in plant tissue and soil were analyzed to evaluate removal efficiency of contaminants. After four months, the growth rate of poplar ranged from 55 to 213%. It was observed that growth rate was lower in the highly contaminated area such as BP3. Certain inhibition was noticed. The heavy metal analysis of tissues revealed that $Zn > Cu > Ni > Cr$. Both species are suitable for phytoremediation. The results generated in this study will serve as a case study of green remediation and environmental decision purpose. This article provides guidance for manuscript writing for conference.

Keywords: Bioremediation, Phytoremediation, Metal contamination, Petroleum Hydrocarbon

二、緣由與目的

本計畫之試驗土地為屏東縣公告之土壤污染整治場址，土壤受重金屬鉻、鋅及總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)之污染。2008 年污染行為人於場址內搭設簡陋工寮從事廢機油提煉與回收處理作業，作業場所露天堆置數十個 50 加侖的鐵桶，因無污染防護措施，以致廢原料油或提煉製程之廢液因溢漏、漫流或任意倒置而殘留於場址土地上，造成土壤與地下水污染。本計畫場址位於屏東縣九如鄉大坵村，地號為九清段 1340 地號，總面積 27,550 平方公尺，公告整治場址範圍為 1,800 平方公尺，乃屏東縣政府民政處所屬之殯葬用地（圖 1）。

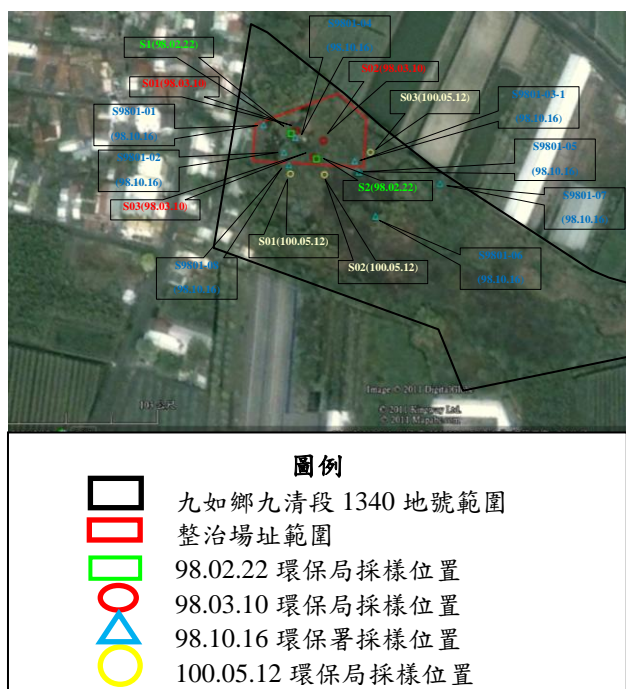


圖 1 計畫場址地理位置、範圍及歷次土壤採樣點分佈圖

本計畫之主要目的與重要性為：

1. 整治污染土壤：依據土水法之規定，污染場址之污染行為人或土地相關人員有責任改善污染情況，使污染物濃度降至法規標準或預定之目標值以下，以減輕並解除污染之影響，且避免污染範圍擴大。
2. 公有地整治表率：本場址土地又屬於屏東縣政府公有地，在政府要求私有污染土地進行改善之同時，本計畫之執行將有政府整治污染場址之表率與宣示效果。
3. 避免持續污染地下水：由上述本場址歷次採樣與檢測資料得知，目前污染僅限於土壤，而地下水中之重金屬與總石油碳氫化合物則符合法規標準，本計畫之執行將可避免 TPH 之持續傳輸而進一步污染地下水。
4. 生物復育 (bioremediation) 試驗之現場應用
5. 植生復育 (phytoremediation) 之現場應用：本計畫除生物復育外，亦將搭配植生復育法，其結果將可做為此工法現地應用之參考，使我國之土壤與地下水污染整治技術增加另一選項。
6. 生物復育與植生復育結合試驗：同時進行植株栽種，除可彌補生物復育法之不足外，植株之栽種亦可因其遮蔭、保水、增進有機質含量與根系活動而提供生物適合之生存條件，發揮相輔相成之功效。此兩種復育法之結合試驗，亦為本計畫之特色，其結果可提供未來土壤與地下水污染另一複合整治技術。

三、材料與方法

本計畫之試驗內容包括場址範圍界定與調查、生物復育試驗施作及植生復育試驗施作等。

1. 場址範圍界定與調查

- (1) 範圍界定與圍界：計劃執行初期測量場址界線、釘樁並圍以警示帶，除可明確界定場址範圍外，並可兼顧安全性。
- (2) 現場清理：本計畫執行團隊現勘時發現，現地除仍遺留少數空桶外，並且雜草叢生，故而必須移除空桶且清除雜草，方可進行後續之試驗。
- (3) 土壤污染範圍及理化性質調查：採樣分析其理化性質，供後續整治工法施作之參考。進行補充調查之採樣深度為 200 cm。而採樣點規劃將以過去未採集區域為主，分析項目為重金屬（鉛、銅、鉻、鋅、鎳、鎳）及 TPH，分析方法依環保署公告標準方法為之。其中重金屬分析者，每點分別採集 0-30、30-60、60-100 cm、100-150 cm 及 150-200 cm 五個土層。供 TPH 分析者則採集全層未擾動土壤。針對高

污染潛勢區進行採樣，採樣深度為 240cm，每層分別採集 0-60、60-120、120-180 及 180-240 cm 四個土層。分析項目分別為 pH、有機碳含量、及含水率等。

- (4) 整地及土壤理化性質調整:以曳引機及迴轉犁進行翻土、破碎與整平,耕犁深度約為 60 cm。此外依據土壤理化性質調查結果,將其調整至適合植物與土壤生物生長之條件,調整之項目與目標值分別為 pH 6.0-7.5、含水量(田間含水量)及營養鹽(大量要素 100 mg/kg, 微量元素 1 mg/kg)。

2. 生物復育試驗施作

依據歷次調查結果及本計畫執行初期整地時所發現之廢油桶堆置及掩埋區,規劃六個試驗區(圖 2),除對照區 CK 外, BP1、BP2 及 BP3 同時進行生物與植生復育之試驗區,而 PR1 與 PR2 進行植生復育之試驗區,生物復育試驗施作包括採用紅蚯蚓(*Eisenia fetida*)在每一區塊施放約 5.4 公斤蚯蚓,於 5 月 15 日及 9 月 7 日施放兩次。石化分解菌(*Pseudomonas sp. NKNU01*)在實驗室大量培養後,配合實驗施作的區隔於 8 月 13 日施灑。

3. 植生復育試驗施作

本計畫依白楊樹(*Poplars; Populus bonatii Lev.*)生長所需之伸展空間及現場機具作業之需求,以間距 2.5 m 於場地內栽種白楊樹,總計 350 顆。而場內各試驗區之植株數量分別為 CK 25 棵, BP1 及 BP2 各 12 棵, BP3 為 10 棵, PR1 為 9 棵, PR2 為 18 棵。此外,太陽麻(*Sun Hemp; Crotalaria juncea L.*)栽植係於六個試驗區內進行。

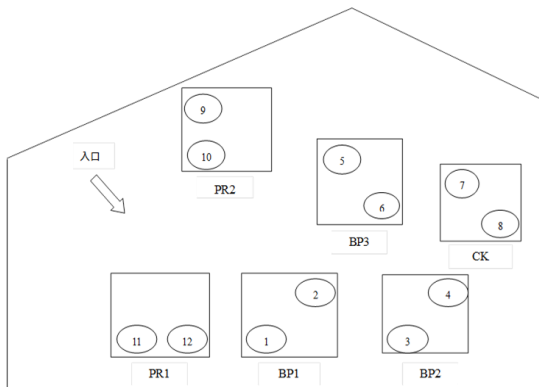


圖 2 本場址生物與植生復育之試驗區配置圖

四、結果與討論

規劃定期土壤採樣及分析,偵側土壤之 TPH 濃度之採樣天數分別為第 7、15、30、60、90、及 150 天。三個生物復育樣區之 TPH 濃度在歷經五個月後均呈現降低趨勢,於監測結果發現 BP1 及 BP2 樣區,不同深度 TPH 有明顯移除效果(圖 3),TPH 減量可達 41% 至大於 99%,BP2 樣區中移除效果明顯,不同深度土壤多數已低於土壤污染管

制標準。在 BP3 高污染樣區,TPH 減量為 29% 至 96%(圖 3),整體而言 TPH 下降百分比比較 BP1 及 BP2 樣區為低,可能原因為高污染區不利於生物生長,甚至由於油污染氣味造成蚯蚓竄逃,導致生物量減少影響移除效果。

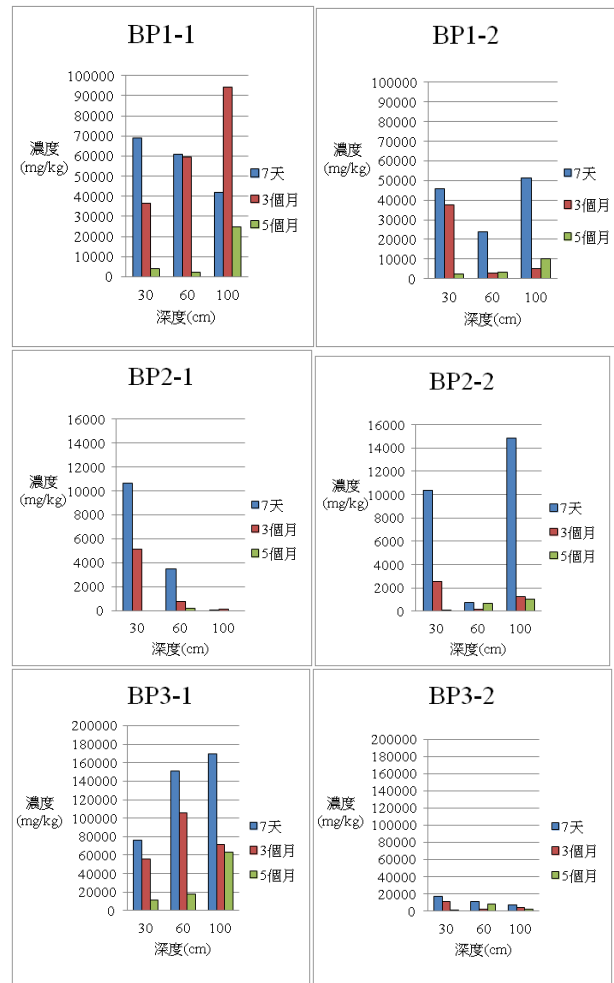


圖 3 生物復育樣區 TPH 濃度變化

白楊樹與太陽麻之栽植後定期進行土壤及植體採樣及分析,植生復育實驗區中僅執行植生復育的樣區(如 PR1、PR2),由於須俟植栽生長至一段期間方進行土壤採樣,因此於實驗後期始進行 TPH 分析,結果顯示除 CK 樣區之外,其他樣區濃度皆超過土壤污染管制標準(圖 4)。

白楊樹由栽植日起至第四次調查日(十月中旬)共約四個月,其成長率達 55~213%,但在高污染區 BP-3 白楊樹成長率較低,植生復育各區太陽麻植栽狀況,無論是株高或乾濕重都以 CK 區最高,而在五個處理區中,重金屬濃度最高之 PR1 及 PR2,其測值呈現較低之現象,與白楊樹之趨勢相同,可見污染物對兩種植物之發育皆有抑制之可能,值得持續觀察。

在栽種初期各區之重金屬含量差異不大,而

第二次分析值則發現，污染量最高之鋅，在各試驗區植體中有明顯之吸收累積量，Ni 次之，再其次為 Cu 與 Cr(表 1)。至於太陽麻根之含量大於地上部，而且與白楊樹之結果相似，鋅在地上部之吸收累積量最大，鎳次之(表 2)。

本場址之主要污染物為 Zn、Cu、Cr、Ni，而植株之分析結果顯示，白楊樹與太陽麻之重金屬含量依序為 Zn>Cu>Ni>Cr。雖然各區白楊樹與太陽麻之發育略有差異，但兩種植物皆可於試驗區中生存與生長，顯示兩者對於本場址之污染物皆有相當之耐受性與適應性，有益於後續之污染物改善效果試驗。

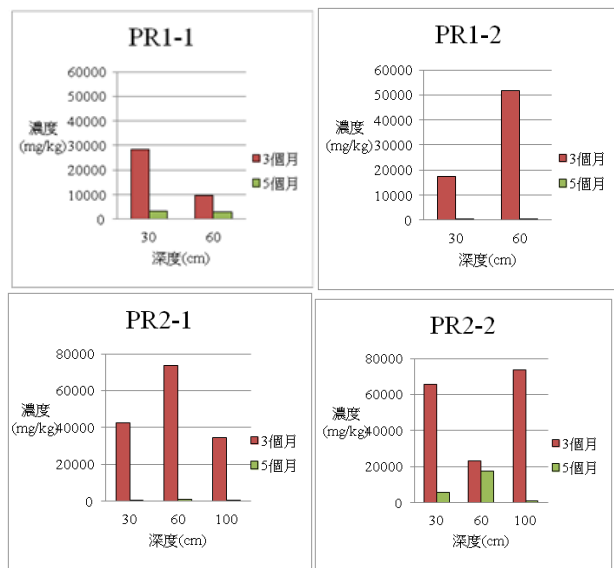


圖 4 植生復育樣區 TPH 濃度變化

表 1 白楊樹葉部之重金屬含量

項目 標號	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	(mg/kg)					
第一次樣品						
MDL	1.25	0.250	0.100	2.25	1.25	2.88
CK	8.54	64.2	0.371	4.58	7.30	1.48
BP1	10.7	77.7	0.494	4.45	7.41	2.35
BP2	13.6	112	0.623	7.97	23.7	3.86
BP3	10.3	107	0.498	6.23	6.85	1.87
PR1	7.12	64.0	0.250	4.00	6.49	0.624
PR2	10.6	111	0.249	4.36	4.98	1.37
第二次樣品						
CK	9.95	609	1.42	8.71	1.25	N.D.
BP1	11.2	2261	0.477	23.7	6.25	5.00
BP2	10.0	1200	0.636	15.0	3.75	N.D.
BP3	42.5	2036	0.714	15.0	6.25	N.D.
PR1	12.5	2361	0.477	22.5	1.25	N.D.
PR2	8.74	1748	0.635	16.2	1.25	N.D.

表 2 太陽麻植體之重金屬含量

項目 標號	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	(mg/kg)					
地上部						
MDL	1.25	0.250	0.100	2.25	1.25	2.88
CK	9.99	44	0.397	7.49	N.D.	N.D.
BP1	17.4	461	N.D.	15.0	6.23	N.D.
BP2	10.0	200	N.D.	7.50	1.25	N.D.
BP3	12.5	293	N.D.	12.5	1.25	N.D.
PR1	21.1	659	N.D.	27.7	19.8	N.D.
PR2	17.5	487	0.160	22.5	12.5	3.75
根						
CK	13.7	76	0.159	26.2	61.0	N.D.
BP1	30.6	885	0.206	25.7	38.6	N.D.
BP2	56.8	515	N.D.	23.1	30.2	28.4
BP3	30.3	440	N.D.	23.8	32.5	6.50
PR1	54.1	1083	N.D.	32.0	19.7	N.D.
PR2	42.5	1836	N.D.	53.7	48.7	N.D.

五、結論

本場址經現場清理、土壤污染範圍及理化性質調查、整地及生物及植生復育試驗，顯示對目標污染物具一定移除成效，未來若有延續性計畫或妥善環境管理措施，可繼續運用低耗能、低廢棄物產生之綠色整治概念於本場址之復育。由本計畫之推動除整治污染場址，逐步降低重金屬與石化污染物含量，為解除管制奠基，同時藉公有地之整治行動，發揮政府整治污染場址之表率與宣示效果。同時將生物復育與植生復育結合，發揮相輔相成功效，未來可提供一個高效率之複合整治技術。評估生物復育與植生復育試驗成果，提供我國土壤與地下水污染整治技術一個價廉、經濟、實用與有效的方法。

六、參考文獻

- [1]. 李芳胤、陳士賢，2007，土壤分析實驗手冊，新文京開發出版股份有限公司。
- [2]. 林浩潭、陳素文、沈季蓉、翁愷慎，2005，重金屬污染土壤以本土植物復育之探討，植物保護學會會刊，第 47 期，第 241-249 頁。
- [3]. 侯善麟，2003，結合太陽能植物及微生物的污染整治新技術-phytoremediation，三聯技術，第 49 期，第 12-18 頁。
- [4]. 賴鴻裕，盧至人，2007，植生復育重金屬污染土壤-國內研究之回顧及大豆生質能應用之探討，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊 第二十二期 第9-19頁
- [5]. An, Y-J. 2005. Assessing soil ecotoxicity of methyl tert-butyl ether using earthworm bioassay; closed soil microcosm test for

- volatile organic compounds. *Environmental Pollution*. 134: 181-186.
- [6]. Bohlen, P. J., Groffman, P.M., Fahey, T.J., Fisk, M.C., Suarez, E., Pelletier, D.M., Fahey, R.T. 2004. Ecosystem consequences of exotic earthworm invasion of north temperate forests. *Ecosystems*. 7: 1-12.
- [7]. Burken, J.G., Schnoor, J.L. 1998. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environmental Science & Technology*. 32:3379–3385.
- [8]. Carman, E.P., Crossman, T.L., Gatliff, E.G. 1998. Phytoremediation of No. 2 fuel oil-contaminated soil. *Journal of Soil Contamination*. 7(4): 455-466.
- [9]. Collins, C. D. 2007. Implementing Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons. *Methods in Biotechnology*. 23(1): 99-108.
- [10]. Critchley, C. 1998. Photoinhibition. In: *Photosynthesis*. A.S. Raghavendra (ed.) p.264-272. Cambridge University Press, Cambridge.
- [11]. Dean, I. M, Jr. 2006. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract. *Food Additive Contaminants*. 23(1):36-48.
- [12]. **Euliss, K., Ho, C.H., Schwab, A.P., Rock, S., Banks, M.K. 2008**, Greenhouse and field assessment of phytoremediation for petroleum contaminants in a riparian zone. *Bioresource Technology*. **99: 1961-1971**.
- [13]. Gajalakshmi, S., Ramasamy, E.V., Abbasi, S.A. 2001. Potential of two epigeic and two anecic earthworm species in vermicomposting of water hyacinth. *Bioresource Technology*. 76: 177-181.
- [14]. Garg, V. K., Kaushik, P. 2005. Vermistabilization of textile mill sludge spiked with poultry droppings by an epigeic earthworm *Eisenia foetida*. *Bioresource Technology*. 96: 1063-1071.
- [15]. Gevaio, B., Mordaunt, C., Semple, K.T. Pearce, T.G., Jones, K.C. 2001. Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworm. *Environmental Science & Technology*. 35: 501-507.
- [16]. Huang, X.D., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B.R., Greenberg, B.M. 2005. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. *Microchemical Journal*. 81:139-147.
- [17]. Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2001. *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance Document*, Washington, D.C.
- [18]. Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2009. *Phytotechnology Technical and Regulatory Guidance and Decision Trees, Revised*, Washington, D.C.
- [19]. ISO (International Standard Organization), 1993. Standard Number No.11268–1. Soil Quality – Effects of Pollutants on Earthworms (*Eisenia fetida*) – Part I: Determination of Acute Toxicity Using Artificial Soil Substrate. ISO, Geneva.
- [20]. ISO (International Standard Organization), 1998. Standard Number No.11268–2. Soil Quality – Effects of Pollutants on Earthworms (*Eisenia fetida*) –Part II: Method for the Determination of Effects on Reproduction. ISO, Geneva.
- [21]. Jager, T., Van Der Wal, L., Fleurgen, R.H.L.J., Barendregt, A., Hermens, J.L.M. 2005. Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms. *Environmental Science & Technology*. 39: 293-298.
- [22]. Jordahl, J.J., Foster, L., Schnoor, J.L., Alvarez, P. J. J. 1997. Effect of Hybrid Poplar Trees on Microbial Population Important to Hazardous Waste Bioremediation. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 16:1318–1321.

柴油污染土壤之快速整治-石灰水合反應結合現地過硫酸鹽化學氧化處理技術評估

Rapid treatment of diesel-contaminated soils - Evaluation of combined lime hydration and in-situ persulfate chemical oxidation process

梁振儒*(Chenju Liang) 郭奕妤(Yi-Yu Guo)

國立中興大學環境工程系(Department of Environmental Engineering, National Chung Hsing University)

*E-mail: cliang@nchu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫嘗試評估利用石灰(CaO)之水合反應以提供熱能及鹼性條件，活化過硫酸鹽之氧化程序對於處理柴油污染之可行性進行評估。結果顯示 CaO 的添加所造成之熱能及鹼性環境(例如:SPS/CaO/污染土= 0.1 M/3 g/10 g，達到約 43% 之柴油移除率，其中由 CaO 添加造成柴油濃度稀釋移除率約 30%)，相較於單獨過硫酸鹽經由添加 NaOH (0.05 M)之反應程序，造成約 15% 之柴油降解情形，得知 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序尚未能達到快速柴油降解移除之成效。進一步經由其他活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之試驗結果顯示，SPS/H₂O₂ 及 SPS/Fe²⁺ 為較佳之反應程序，可快速(2 天內)大幅降低柴油污染濃度(移除約 60%)，但因受限於土壤存在下，造成固液相間之質量傳輸受到限制，不利氧化劑於水相中與柴油反應，因而無法使~12000 mg/kg 之柴油總石油碳氫化合物(TPH)污染土壤降至法規標準以下(<1000 mg/kg)。然而，藉由改變 CaO 之添加順序，於氧化反應後添加適量之 CaO，可避免土壤過度酸化且稀釋柴油污染濃度。

關鍵字：柴油、化學氧化法、活化過硫酸鹽、石灰、總石油碳氫化合物

The goal of this project was to investigate lime (CaO) hydration reaction by providing heat energy and alkaline conditions to induce persulfate activation for the treatment of diesel-contaminated soils. The results showed that addition of CaO

coupled with SPS cannot trigger the effective diesel destruction (e.g., 43%) through the generated heat (~80°C) and alkaline pH (> 12). Compared with experimental conditions with SPS only, ~15% and ~43% of diesel removals were achieved in the NaOH/SPS and CaO/SPS systems, respectively. Therefore, it can be seen that the CaO/SPS process may not be an effective way for degrading diesel contaminated soils. Among all possible persulfate activation processes, SPS/H₂O₂ and SPS/Fe²⁺ appeared as the preferable options for treating diesel. Overall, activated persulfate processes can rapidly reduce diesel concentration (about 60% removal) within 2 days. Diesel removal from soils is often limited by its low water solubility and highly sorption onto soils. Hence, it is difficult to be treated and meet the soil remediation regulation (TPH < 1000 mg/kg) with an initial TPH of 12000 mg/kg. Subsequently, experiments focus on the application of CaO mixing with post-treatment soils, which process would alter soil pH and then reducing diesel concentration by dilution.

keywords: diesel, chemical oxidation, persulfate activation, lime, TPH

二、緣由與目的

近年來國內發生一連串土壤及地下水污染案例，使得土壤與地下水污染已成為大眾關注的環保問題，其中又以油品污染之事件最為頻繁發

生。為掌握全國加油站及大型儲槽可能具有污染潛勢之場址概況資料，環保署已進行加油站滲漏污染地下環境之調查。依據土壤及地下水污染整治基金管理委員會累積至 100 年底統計資料顯示，台灣地區加油站公告列管的場址共計 84 處，其 84 個污染場址中，土壤主要污染物以總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbons (TPHs))為主，所占的比例為 51.2%；其次苯所占之比例 19.5%為最高[1]，因此可知加油站土壤污染大多以汽、柴油污染較為嚴重。

台灣環保署針對第一類(飲用水水源水質保護區內之地下水)及第二類(第一類以外之地下水)之地下水體規定，柴油總石油碳氫化合物須分別小於 1.0 及 10 mg/L [2]，而於土壤污染之規範將柴油列為總石油碳氫化合物，規定土壤濃度須小於 1000 mg/kg [3]。

現地化學氧化法(In-situ Chemical Oxidation, ISCO)為一項可快速整治遭油品污染土壤及地下水之技術，過硫酸鈉(Sodium Persulfate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, SPS)為近年逐漸應用在現地化學氧化法上新興之 ISCO 化學氧化劑，過硫酸鹽離子之標準氧化還原電位為 2.01 V [4]，且可經由熱、金屬、鹼及過氧化氫活化(activation)產生高氧化還原電位之硫酸根自由基(sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ， $E^0 = 2.4\sim 2.6$ V) [5][6]，因此而增加過硫酸鹽之氧化能力，加速氧化有機污染物之反應速率。

金屬活化多以 Fe^{2+} 作為活化過硫酸鹽之活化劑，為增加鐵活化過硫酸鹽之應用性，改良之活化方式包含利用螯合劑，避免 Fe^{3+} 沉澱物之生成 [7]，或以鐵礦作為 Fe^{2+} 之來源，即可於中性條件環境下操作。此外，鹼活化過硫酸鹽程序，以改變反應條件之 pH 為鹼性($\text{pH} > 10$)，使反應系統中產生不同自由基物種($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 HO^{\cdot}) 予以降解污染物，近年鹼活化過硫酸鹽程序於實驗室試驗、模廠試驗及現地應用之研究也逐漸受到重視 [8][9][10][11]。而過氧化氫活化則是利用雙氧化劑反應加速有機污染物之降解，達到去除有機污染物之目的，目前探討有關過氧化氫活化過硫酸鹽反應應用於學術上之研究並不多，然而於污染場址實際應用上則較為廣泛 [9]。

近年來國內外針對活化過硫酸鹽應用於柴油污染土壤之相關研究，多以金屬活化過硫酸鹽氧化程序處理為主，例如：溶解性二價鐵 [12] 或金屬氧化物 [13] 作為活化過硫酸鹽之活化劑。其他活化程序(例如：鹼活化及過氧化氫活化)之應用研究則相對較少，因此，利用活化過硫酸鹽之強氧化能力用以處理柴油污染為一值得探究之主題。

此外，石灰混合土壤之固化/穩定化技術多應用於金屬及有機物污染土壤之整治，主要目的為隔絕及固定污染物，避免污染物持續移動及擴散，藉由增加 pH 同時降低金屬的溶解 [14]。由於石灰成本低且容易取得，應用於土壤拌混之操作簡單，因此利用石灰的水合反應提供過硫酸鹽熱活化所需之能量，則不需額外提供能量，且鹼性環境條件利於鹼活化過硫酸鹽程序之進行，因此預先將所需試劑與污染土壤進行拌混後，使用水溶液進行噴灑，此整治概念可提供過硫酸鹽氧化應用上另一項選擇。

本研究針對三項目標進行探討：目標一、 $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ 添加對泥水反應系統之影響；目標二、 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤；目標三、土壤拌混 CaO 處理柴油污染未飽和層土壤之可行性評估

二、材料與方法

1. 柴油污染土壤製備

使用人工配製之新鮮污染土壤，配製之濃度分別為約 6000 及 12000 mg/kg，並將配製好之污染土壤放至 4°C 下保存。

2. 實驗流程

本研究為參照圖 1 之實驗流程進行試驗。

3. 分析方法

柴油污染土壤濃度為使用二氯甲烷添加進行超音波萃取，以氣相層析儀/火焰離子偵測器(GC/FID) (Agilent 6890N) 進行分析。反應系統之過硫酸鹽及過氧化氫濃度分別以碘滴定 [15] 及硫酸銻滴定 [16] 進行量測。

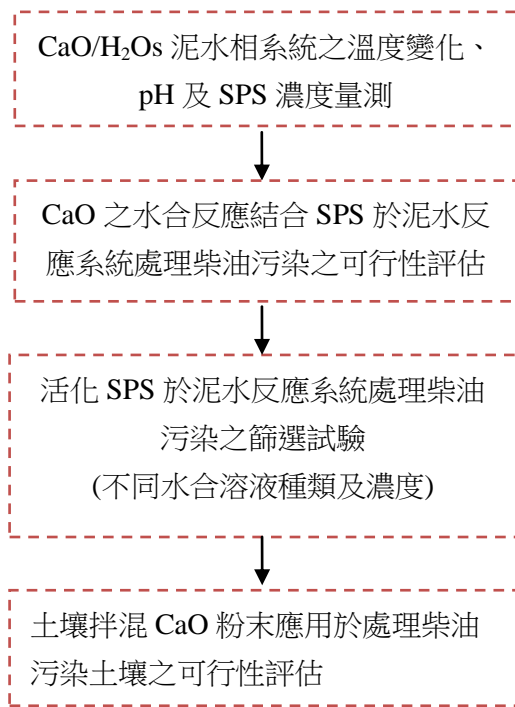


圖 1. 石灰水合反應結合活化過硫酸鹽處理柴油污染土壤之實驗流程

三、結果與討論

1. CaO 之水合反應活化 SPS 對反應系統溫度變化、pH 及過硫酸鹽濃度之影響

實驗結果如圖 2 所示，土壤拌混過硫酸鈉固體粉末之實驗組別，其初始反應因過硫酸鹽溶解吸熱導致反應系統之最高溫度明顯降低(約 65°C)。過硫酸鹽濃度相較於初始濃度並無顯著的降低，反應前後過硫酸鹽濃度皆維持 0.1 M，推測可能因為反應過程中砂土的存在造成溫度的提升程度下降，以及持續高溫狀態的時間較短，因而無法觀測到過硫酸鹽濃度明顯之下降情形發生。

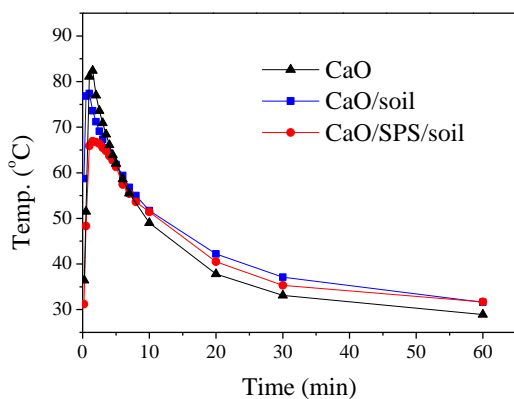


圖 2. CaO 之水合反應活化 SPS 對泥水反應系統溫度之

變化趨勢。實驗條件：3 g CaO/20 mL；10 g soil；[SPS]₀ = 0.1 M 及室溫為 27.2°C。CaO/soil 及 CaO/SPS/soil 組別之 pH_{final} = 12.5 及 12.6；[SPS]_{final} = 0.1 M

2. CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤

實驗比較僅鹼活化之條件下 (SPS/NaOH) 與 CaO 水合反應結合過硫酸鹽 (SPS/CaO) 降解柴油之影響，結果如圖 3 所示，單獨使用過硫酸鹽反應 7 天僅造成 10% 之柴油移除率，然而，CaO 的添加所造成之溫度上升並無顯著柴油之揮發移除情形，此外，相較於單獨過硫酸鹽氧化，經由 NaOH 的添加造成約 15% 之柴油降解情形，而相較於 CaO 的添加，SPS/CaO 反應組別可提升約 30% 之柴油移除率，可知經由鹼活化過硫酸鹽降解可略提升氧化效率，但 CaO 的添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染。此外，經由熱活化 (50°C) 過硫酸鹽程序於持續加熱反應 7 天後，僅造成約 20% 之柴油移除率。CaO 添加於實場處理之應用時，需考慮到 CaO 的添加會造成土壤重量增加，相當於 1g CaO 的添加生成 1.32 g Ca(OH)₂ (CaO+H₂O→Ca(OH)₂ ΔH = - 65.27 kJ/mol [17])，使得整體柴油污染濃度因稀釋而下降，實驗以添加 3 g CaO/10 g soil，理論計算得知濃度則降為初始的 71.4%，由單獨 CaO 添加之組別結果證實柴油污染濃度殘留率約為 70%，而 SPS/CaO 則約 57%。

Waisner 等學者(2008)比較於 40°C 之反應條件下，其 SPS 與 SPS/CaO 之反應系統以處理三硝基甲苯(TNT)、二硝基甲苯(DNT)及多氯聯苯(PCB)等化合物，結果指出於反應 3 天後兩種程序之處理效率相似，CaO 的添加並未顯著提升氧化能力。於本研究中，所探討之目標污染物柴油為高碳數之碳氫化物所組成，因本身結構複雜較難降解及疏水性造成土壤吸附，使得 CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化程序並未能造成完全之柴油降解成效。

為提高柴油污染之降解，則先使用較適之活化過硫酸鹽程序進行處理，有效降低柴油之污染濃度後，於反應後將 CaO 與土壤進行拌混，此時

CaO 添加之目的，並非提供鹼及熱活化之反應條件，而可用以調整土壤 pH，避免反應後之造成土壤過度酸化及予以稀釋污染濃度，以利於土壤整治後之土壤再利用。此外，經由石灰之添加為一簡單及經濟之土壤改質方式，此種類型之土壤可應用於建築、鋪路及堤防建設，經由石灰反應改質土壤，可降低土壤塑性及提高土壤穩定性 [19][20][21]。

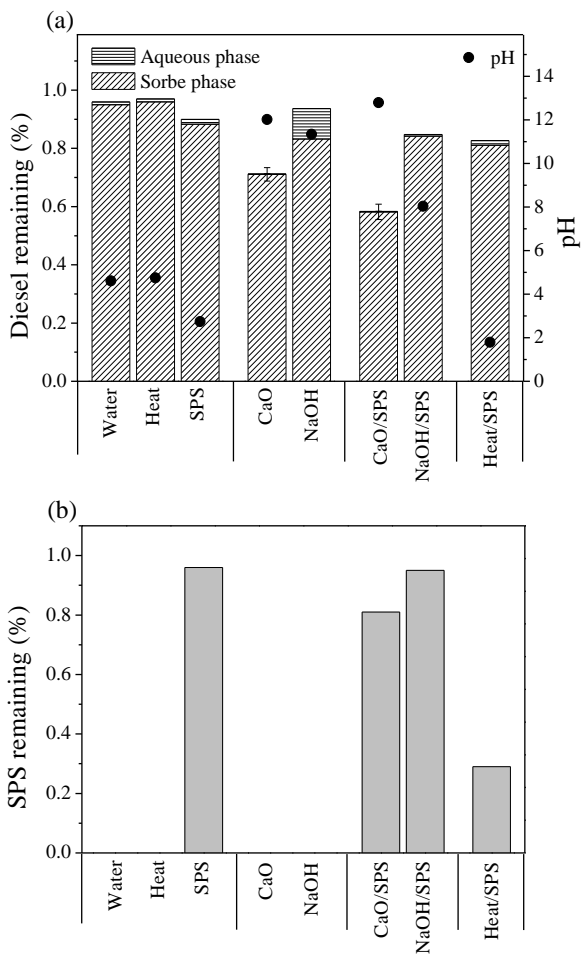


圖 3. CaO 水合反應結合過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤，於反應 7 天下，(a)柴油及(b)過硫酸鹽殘留率之結果。實驗條件：[Diesel]₀ = 6032.91 ± 130.69 mg/kg；10 g soil/20 mL solution；3g CaO/10 g soil；[SPS] = 0.1 M 及 [NaOH] = 0.05 M。

3. 土壤拌混 CaO 處理柴油污染未飽和層土壤之可行性評估

(1) 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗

後續之試驗僅添加滿足土壤孔隙體積之液體量，覆蓋預處理柴油污染土壤。由圖 4 結果所示，

於本試驗的反應條件下，不同活化程序氧化處理柴油污染成效由高至低排列為 SPS/Fe⁰、SPS/H₂O₂、SPS/Fe²⁺、SPS/NaOH、SPS/FeS₂ 及 SPS/Fe₃O₄，最佳之柴油降解效率約為 55%，結果可知 Fe⁰ 可有效氧化成 Fe²⁺ 進行過硫酸鹽活化，SPS/Fe⁰ 提供之較高濃度 Fe²⁺ 造成較佳之柴油移除率，此外，由使用不同鐵礦之結果得知，FeS₂ 及 Fe₃O₄ 因本身釋出二價鐵之速度及可利用性進而影響氧化處理之成效，可能需要較長之反應時間及相對添加高劑量之鐵礦。Waldemer 等學者(2006) 研究中指出過氧化氫與過硫酸鹽之總反應式如式 (1) 所示，可知其 SPS/H₂O₂ 之反應莫耳比為 1/1，過氧化氫活化程序之反應機制尚未有相關文獻提出，因此推測過氧化氫經解離之反應中可產生熱能(式(2)) [23]，藉此可使得 H₂O₂ 以熱活化方式活化過硫酸鹽降解有機污染物。

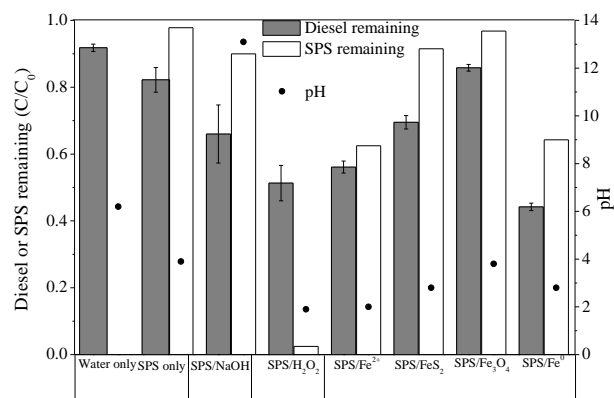
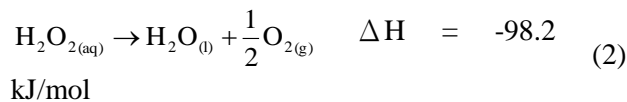


圖 4. 活化過硫酸鹽氧化處理柴油污染土壤之篩選試驗。實驗條件：[Diesel]₀ = 9546 ± 713 mg/kg；10 g soil/3.5 mL solution；[SPS] = 0.5 M 及 [H₂O₂] = 3.3 M。反應時間為 2 天。鐵礦添加劑量分別為 8.4 g FeS₂/kg soil、16.24 g Fe₃O₄/kg soil 及 3.92 g Fe⁰/kg soil (所有鐵礦濃度皆相當於 0.2 M)。於 SPS/Fe²⁺ 反應系統，使用之 [Fe²⁺] = 0.018 M。

(2) 土壤拌混 CaO 現地處理試驗

土壤樣本取自反應 1 天之 Fe²⁺ 及 H₂O₂ 活化反應系統，藉由添加不同重量百分比之 CaO 土壤進行充分拌混，待反應 1 小時其反應溫度回到室溫後，量測其土壤之 pH 值。由圖 5 可知經鐵活化及

過氧化氫活化之氧化反應後，土壤 pH 降至 2 左右，此時於較酸之 pH 條件時(pH<4)，需要添加較多量之 CaO，才使得 pH 緩慢提升，而調整至愈接近土壤中性和 pH (6~8)時，增加添加少量之 CaO 觀察到其明顯之 pH 變化，依據實驗結果，分別選用 4% 及 4.6% 之 CaO 添加量進行試驗，評估添加 CaO 所造成之土壤 pH 值及柴油污染濃度之改變。由圖 6 結果可知，SPS/H₂O₂ 及 SPS/Fe²⁺ 反應系統於反應 1 天後之柴油移除率分別約為 50% 及 53%，隨之添加 4% 及 4.6% 之 CaO，造成柴油移除率為 67% 及 63%，相較於 CaO 添加使得土壤體積增加之理論移除率為 53% 及 56%，所以 CaO 拌混土壤於實場之應用時，CaO 是否與土壤充分拌混均勻為需考量之問題，此外，由 pH 量測結果得知其適當之 CaO 可避免土壤之 pH 值為酸性。

四、結論

CaO 添加所造成之熱能，無法有效經由熱活化程序處理柴油污染，相較於單獨過硫酸鹽氧化，SPS/CaO 反應組別達到約 43% 之柴油移除率(部分約 30% 之移除則由於 CaO 的添加所造成稀釋而濃度降低)，可能因目標污染物柴油結構複雜及疏水性造成土壤吸附，使之於泥水相反應系統中，污染物之氧化降解程度受到限制。綜觀來說，鐵或過氧化氫之活化程序可造成較顯著之柴油移除，但因受限於土壤存在下，柴油吸附造成污染物之固液相質量傳輸問題，若欲於土壤中將柴油降至法規管制標準(<1000 mg/kg)或完全移除柴油污染則有其限制，但經由此氧化程序亦可快速大幅降低柴油之污染濃度。為提高柴油污染之降解，可先使用較適之活化過硫酸鹽程序進行處理，大幅降低柴油之污染濃度後，於反應後將 CaO 與土壤進行拌混，此時 CaO 添加之目的，並非提供鹼及熱活化之反應條件，而是調整土壤 pH，避免反應後之造成土壤過度酸化及可能予以稀釋污染濃度，以利於土壤整治後之土壤再利用。

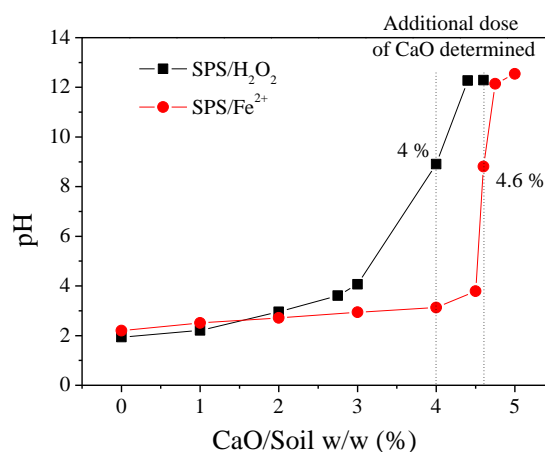


圖 5. 土壤 pH 隨 CaO 添加劑量之變化。土壤樣本取自反應 1 天後之 0.5 M SPS/0.45 M Fe²⁺ 及 1.0 M SPS/3.3 M H₂O₂ 反應系統，其初始分別為 pH = 1.92 及 2.20。取 10 g 溼土添加適量之 CaO 以量測並記錄 pH 值。

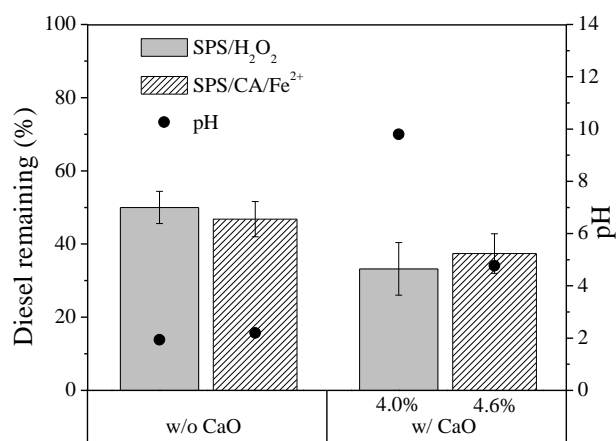


圖 6. CaO 的添加對於柴油污染土壤濃度之影響。土壤樣本取自反應 1 天後之 0.5 M SPS/0.45 M Fe²⁺ 及 1.0 M SPS/3.3 M H₂O₂ 反應系統，其 CaO 添加之比例分別為 4% 及 4.6% w/w (由圖 5 之結果決定)。取 10 g 溼土添加適量之 CaO 以量測並記錄 pH 值。

五、參考文獻

- [1]. 行政院環保署，100 年度土壤及地下水污染整治年報。土壤及地下水污染整治基金管理委員會，行政院環保署(2012)。
- [2]. 行政院環保署，地下水污染管制標準。土壤及地下水污染整治基金管理會，行政院環保署(2011a)。
- [3]. 行政院環保署，土壤污染管制標準。土壤及地下水污染整治基金管理會，行政院環保署

- (2011b) ◦
- [4]. Latimer, W.M., "Oxidation Potentials," Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ (1952).
- [5]. Ebersohn, L., "Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry," Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [6]. Huie, R.E., Clifton, C.L., Neta, P., "Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions," International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 38, pp. 477-481 (1991).
- [7]. Liang, C., Bruell, C.J., Marley, M.C., Sperry, K.L., "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion," Chemosphere, Vol. 55, pp. 1225-1233 (2004).
- [8]. Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., "Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation," Paper Presented at Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 24-27, Monterey, CA, USA (2004).
- [9]. Gary Cronk, P.E., "Case Study Comparison of Multiple Activation Methods for Sodium persulfate ISCO treatment," Paper Presented at Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 19-22, Monterey, CA, USA, (2008).
- [10]. Brian, E.W., David, G., Ben, L., Gunarti, C., Steve, G., Jason, C., Brett, C., "Shallow Application of Alkaline-Activated Persulfate for Treating LNAPL in Heterogeneous Fill Aquifer," Paper Presented at Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 24-27, Monterey, CA, USA (2010).
- [11]. Chin, Y., Kakarla, P., "Bench-Scale Comparison of Catalyst, Peroxide and Alkali Activation of Sodium Persulfate," Paper Presented at Seventh International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, May 24-27, Monterey, CA, USA, (2010).
- [12]. Yen, C.-H., Chen, K.-F., Kao, C.-M., Liang, S.-H., Chen, T.-Y., "Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants," Journal of Hazardous Materials, Vol. 186, pp. 2097-2102 (2011).
- [13]. Do, S.-H., Kwon, Y.-J., Kong, S.-H., "Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand," Journal of Hazardous Materials, Vol. 182, pp. 933-936 (2010).
- [14]. Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., "Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud," Environmental Pollution, Vol. 142, pp. 530-539 (2006).
- [15]. Lingane, J.J., "Volumetric analysis. Volume III. Titration methods: oxidation-reduction reactions," Journal of the American Chemical Society, Vol. 80, pp. 2599-2600 (1958).
- [16]. Vogel, A.I., "A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis," 4th ed., ed. Bassett, J., Longmans Group Ltd., London, pp. 365-366 (1978).
- [17]. Anthony, E.J., Jia, L., Cyr, L., Smith, B., Burwell, S., "The enhancement of hydration of fluidized bed combustion ash by sonication," Environmental Science & Technology Vol. 36, pp. 4447-4453 (2002).
- [18]. Waisner, S., Medina, V.F., Morrow, A.B., Nestler, C.C., "Evaluation of Chemical Treatments for a Mixed Contaminant Soil, "

- Journal of Environmental Engineering, Vol. 134, pp. 743-749 (2008).
- [19]. NLA, "Lime Stabilization & Lime Modification," Lime-treated soil construction manual. National Lime Association (NLA) (2004).
- [20]. Graymont, "Soil Stabilization," Lime Treated Soils Save Time & Money. Graymont, Quality lime & stone products that improve your world (2012). Available from :
<[http://www.graymont.com/pdf/Soil Stabilization Brochure En 05 06.pdf](http://www.graymont.com/pdf/Soil_Stabilization_Brochure_En_05_06.pdf)>.
- [21]. Lerat, M., "Soil Treatment Using Lime," FEDIEX lime section (2012). Available from :
<[http://www.kalkflash.be/Leaflet Stabilization.pdf](http://www.kalkflash.be/Leaflet_Stabilization.pdf)>.
- [22]. Waldemer, R.H., Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., Nurmi, J.T., "Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products," Environmental Science & Technology, Vol. 41, pp. 1010-1015 (2006).
- [23]. Rocha, M., Mansur, A., Mansur, H., "Characterization and accelerated ageing of UHMWPE used in orthopedic prosthesis by peroxide," Materials Vol. 2, pp. 562-576 (2009).

超臨界二氧化碳復育戴奧辛污染土壤中之最佳化與放大技術研究

Optimization and Scale-Up of the Decontamination of Dioxin-Contaminated Soils by Supercritical Carbon Dioxide

陳彥旻¹, 梁明在², 梁克源², 郭子禎³, 林高弘^{1*}

¹ 成功大學永續環境科技研究中心

² 義守大學化學工程系暨生物技術與化學工程研究所

³ 財團法人金屬工業研究發展中心

*Email: linkh@mail.ncku.edu.tw

一、中文摘要

本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討。本計畫已建立良好之 Sovova 動力模式，模擬結果顯示本試驗土壤中推估大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用。預測 50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/kg 不同起始濃度污染土壤處理至法規標準 (1000 ng I-Teq/kg) 的程度，其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。本研究進一步由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。

以焚化飛灰進行超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之實驗顯示，超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。相較飛灰與土壤之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，導致輔溶劑之添加無法增進萃取戴奧辛之效率。

關鍵詞：最佳化、戴奧辛、超臨界二氧化碳

Abstract

The results of this study, compared with other technologies, can be practically applied in commercial scale economically. Furthermore, this study will be a novel technology and in the lead of the world. The result shows that about 18% of the total contaminant is hard to remove from soil, but others could be removed within 1 hr. We have also

constructed Sovova kinetic model to predict the profile of the dioxins in the soil and the results reveal it may take 398, 243, and 184 min to treat 500, 100, and 50 thousands ng I-TEQ/kg soil to 1000 ng I-TEQ/kg, respectively.

We have scaled up the extraction reactor to 6 L, and successfully predicted the extraction efficiency. The lower extraction efficiency can be attributed to mass transfer resistance. Effect-P and effect-Mg will lose during dioxins extraction, which cause the losing of soil fertility. Moreover, we have confirmed the feasibility of the supercritical CO₂ extraction on dioxins contaminated fly ash. More co-solvent will enhance soil extraction efficiency but not in fly ash extraction. It may contribute to the organic matter in the soil and reduce the affinity of CO₂ to dioxins.

Keywords: Optimization, Dioxins, Supercritical carbon dioxide

二、緣由與目的

本團隊 2010 年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度 120°C 下，甲醇濃度 5% 即可達 93% 以上之去除效率。進一步分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氣數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在 120°C 時不同氣數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。有鑑於國內相關整治技術之研發與應用，往往對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，致使技術無法衍伸發展，然也唯有在已建立之良好基礎上，針對技術關鍵問題持續深入探討，方能使本技術得以實際應用於受污土壤之整治。

本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污

基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數取得、分離程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。

三、材料與方法

超臨界流體萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE) 技術是近三十年來發展迅速之新興化工分離技術，且已廣泛應用於醫藥、食品、生化、環保、能源等諸多領域。超臨界流體萃取被應用於土壤污染、環境分析、核能廢棄物清除和生活飲用水處理，最早是由 Hawthorne 和 Miller (1987) 將 SFE 應用在環境分析上，以不同修飾劑比例的超臨界流體萃取飛灰、都市灰塵和海洋沉澱物之研究。許多文獻指出超臨界流體萃取技術成本僅熱處理成本 1/4~1/2 [1-3]。

本團隊 2010 年即承蒙環保署土污基管會土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫補助，執行『超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之研究』計畫，目的即在於初探超臨界二氧化碳萃取土壤中戴奧辛之效率，探討操作壓力、溫度、輔溶劑、以及土壤含水量、與土壤種類等特性對超臨界二氧化碳萃取系統效率之影響。初步成果顯示超臨界萃取技術確切可行，在溫度 120°C 下，甲醇濃度 5% 即可達 93% 以上之去除效率。進一步分析 17 種戴奧辛之同源物質之去除效率，低溫時高氯數之戴奧辛同源物有較低之去除率，但在 120°C 時不同氯數間則無顯著差異，且水分高低對去除效率並無顯著影響。

雖初步成果顯示超臨界萃取技術確可應用於污染場址中之土壤整治，然本技術如欲實際應用，仍有眾多關鍵問題需待解決，本計畫之實驗流程如圖 1，目的即在於獲得萃取操作最佳條件、建立反應動力模式、評量放大設計參數、探討程序效率、測試不同污染介質操作條件、與評估萃取後土壤再利用能力，

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。經由高壓幫浦加壓流體至臨界壓力之上，再經由加熱器將流體升溫到臨界溫度之上，並將流體導入萃取槽中，控溫裝置控制萃取時的溫度(臨界溫度以上)，限流器(或背壓閥)於收集萃取物時能維持系統的壓力、分離收集裝置收集萃取物並回收二氧化碳。

本計畫所擬採用的超臨界流體清除設備流程，如圖 2 所示。其 CO₂ 增壓裝置最大操作壓力為 5000 PSI，萃取槽容量 0.8L，最大操作壓力 350bar，最大操作溫度 400°C。

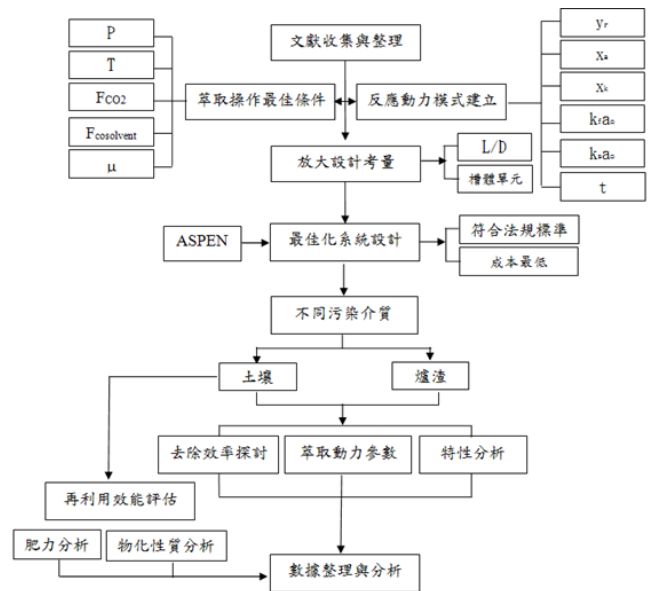


圖 1 實驗流程圖

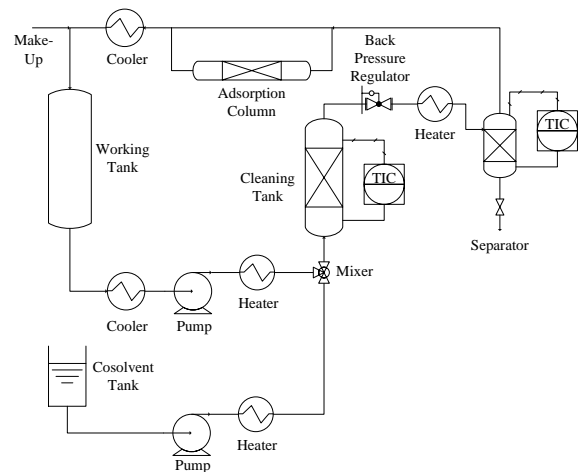


圖 2 超臨界流體清除系統流程圖

回顧國內相關整治技術之研發與應用，往往著重於較基礎之反應與去除效率探討，對於中下游之設計與應用並未能深入著墨，然也唯有在本計畫已建立之良好基礎上，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。有鑒於此，本計畫結合環工、化學、機械等專業人員組成研發團隊，針對後續關鍵議題，進行超臨界二氧化碳萃取技術研發。本計畫目的即在於承續上一年度環保署土污基管會之補助計畫，再經由一系列實驗，持續針對實場可能面臨之關鍵問題深入探討，包括萃取操作最佳條件獲得、反應動力模式建立、放大設計參數考量、程序效率探討、不同污染介質操作條件測試、與萃取後土壤再利用能力評估。相關研發成果、技術、知識、經驗首先將提供未來戴奧辛污染場址進行整治復育第一手的技術資料及後續工程實作規劃之重要依據，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。

四、結果與討論

(一) 奧辛污染土壤萃取曲線建立

本研究持續第一年度戴奧辛污染土壤為標的(中石化安順五氯酚工廠區),深入討論其污染特性與應用超臨界流體萃取之可行性評估。為瞭解萃取過程土壤戴奧辛隨時間之變化情形,建立萃取曲線,本研究測試3種不同流速(CO_2 流量=15、30、60 g/mL),每流速3~4點不同時間取樣(1、2、3 or 4小時),以批次方式分析土壤中之戴奧辛濃度。結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果,而隨著萃取時間之增加,亦能增加萃取效果,但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低,顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子。若固定萃取時間,比較不同流速之萃取效益,結果顯示萃取時間2小時以上,流速即無顯著影響,顯示1小時內所萃取之戴奧辛屬容易萃取之類型,時間長於1小時以上,此時加以增加超臨界二氧化碳萃取,限於質傳阻力,僅能緩慢增加萃取效率。

(二) 反應動力模式建立與最佳萃取條件

本研究選用 Sovova 動力模式進行模擬 [4],根據 Sovova 所作的假設,萃取過程主要可區分成三個階段:第一階段為較易萃取階段、第二階段為過渡階段、第三階段則為不易萃取的階段。實驗結果與模擬所得到的計算結果則繪製於圖3中,其中的符號為實驗所得的結果,而實線、虛線、與點線則是由模擬所得到的結果。雖然本研究尚未獲得最佳化的擬合參數,但是初步的擬合結果顯示所採用的模式可以有效預測實驗結果。依據所建立的模式,吾人可以繪製不同起始濃度,50萬、10萬、5萬 ng I-TEQ/kg,的萃取曲線。依據所預測的結果,吾人發現起始濃度愈低,愈容易被萃取出來,但在10萬奈克以下的土壤,其結果相近。如果要將三種不同汙染程度的土壤處理至法規標準(1000 ng I-TEQ/kg)的程度,則其所需的時間分別為398、243、以及184 min。

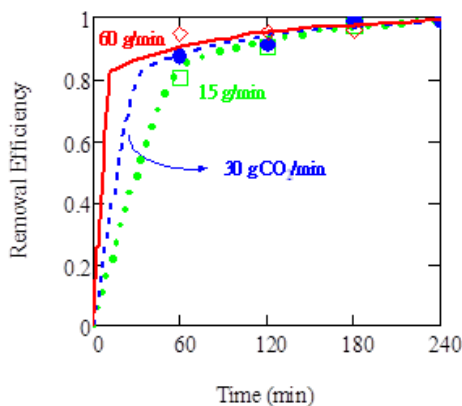


圖3 實驗結果與模式擬合結果

(三) 超臨界萃取設備放大設計評估

超臨界萃取放大設計通則需考量基本資料(specific basic data)、熱力條件(thermodynamic conditions)、質量轉換(mass transfer)、分離可能性(separation possibilities)、製程最佳化(process optimization)與適當元件之選擇與設計(selection and design of proper components),其中基本資料與熱力條件兩項因子決定了萃取槽與分離槽的大小,而質量轉換因子決定了 CO_2 循環系統以及能源消耗量、熱交換器與配管系統的大小。一般而言,有上述的萃取曲線,就可以預測萃取行為。放大設計可以表面速度(superficial velocity)、萃取劑對土壤重量、質傳動力參數來等似放大,一般該預測之曲線不會隨萃取槽的大小而有所改變。但該曲線可能會隨著土壤不同而有所不同,所以土壤如何分類很重要。del Valle 等人[5]發現放大後出現萃取槽內不均勻流動導致萃取槽與分離槽間之流體延散性增加,造成分離效果降低,原因可能來自溶劑黏滯性、孔隙大小與大粒徑填充物顆粒(顆粒粒徑/萃取槽內徑 <10)所造成。一般放大設計上遭遇之問題有(a)隨著放大之後,可能因萃取槽之設計造成短流等流體不穩定現象,動力性質改變。Berna 等人[6]發現利用矽藻土與進流處可使進流更加均勻。(b)放大後熱傳效率不佳。

(四) 超臨界萃取操作限制因子

使用超臨界流體作為萃取介質的基本原理為物質在壓縮氣體中的溶解度與相平衡。首先被萃取物必須能溶解在超臨界流體中,再利用改變壓力與溫度而獲得廣範圍的溶解度與相平衡變化。除了溶解度外,質量轉換亦扮演重要的角色。總括而言,影響超臨界流體萃取之限制因子包括溶解度(萃取標的物的極性、分子量大小、細胞破壁、溫度、壓力等)、 CO_2 流量/kg原料、添加輔溶劑比例等。

(五) 超臨界流體萃取實務操作之限制條件

超臨界流體萃取實務操作之限制條件主要有三點:批量密度、含水率、進料方式。

在高壓製程中大萃取槽容積意味著高成本,因此宜儘可能限制容積大小。其中原材料的批量密度(bulk density)為主要影響因素,經研磨過的原材料其平均粒徑最好在0.4~0.8之間。另一影響萃取結果的因素為水分含量。以香辛料、藥用植物等而言,水分含量以8~15%為宜;水分太高則少量的水及/或極性物質會一起被萃取出來。水分含量太低則造成細胞結構乾扁,阻礙擴散減少產量。進料方式視標的物(處理後之原料 vs. 萃取物)、原料特性、自動化需求等而有所差異。一般乾式進料為間接式,待處理原料先置入內槽中,

再將內槽置入萃取槽作萃取。完成萃取作業後再將內槽取出，清除內槽中處理後之原料，再放入新原料。

(六) 放大設備萃取效益評估

為進一步探討由實驗室規模放大後之差異，並確認所發展模式之應用性，本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗。系統主要設備為 CO₂ 增壓裝置、萃取槽、加熱設備、氣液分離槽與高壓泵。6 升萃取槽設備流程圖如圖 4 所示。

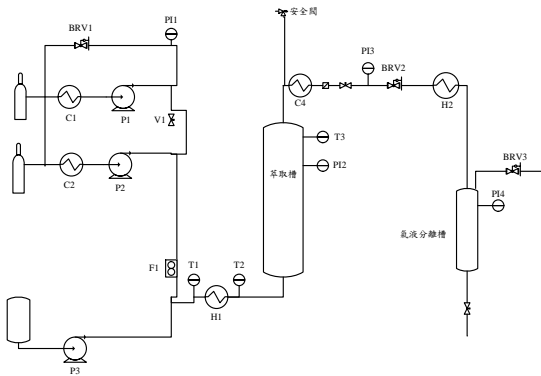


圖 4 6 升萃取槽設備流程圖

實驗時，可能由於現地土壤之異質性高，所取的土壤樣品戴奧辛濃度為 271 萬 ng I-TEQ/kg 與先前取樣戴奧辛濃度 51 萬 ng I-TEQ/kg 差異頗大，整體去除率約 70%。將 1 升與 6 升萃取槽實驗結果比較，如圖 5 所示，可見萃取效率降低不少。

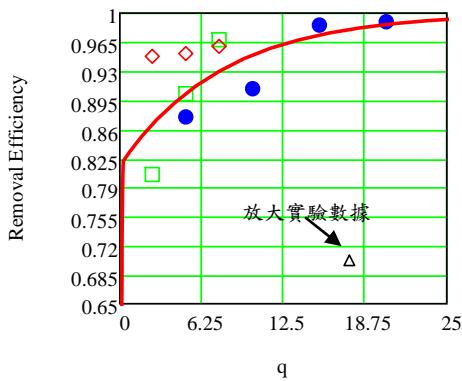


圖 5 1 升與 6 升萃取槽實驗結果

因放大後之二氧化碳流速不同，為探討質傳因素，重新繪製質傳係數的校正曲線。可得到實驗模式擬合結果圖 6。由圖 6 可知，實驗模式擬合結果偏差不大，可證明放大後，本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。

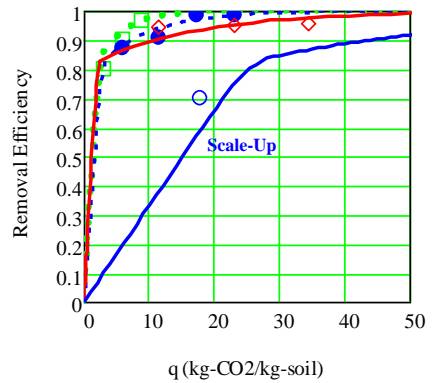


圖 6 1 升與 6 升萃取槽實驗模式擬合結果

(七) 實場萃取單元系統設計

本計畫設計完成萃取單元的 PFD (process flow diagram) 以及 PID (piping and instrument diagram) 規劃。圖 7 為超臨界流體萃取之 PFD 圖，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。經由高壓幫浦加壓流體至臨界壓力之上，再經由加熱器將流體升溫到臨界溫度之上，並將流體導入萃取槽中，控溫裝置控制萃取時的溫度(臨界溫度以上)，限流器(或背壓閥)於收集萃取物時能維持系統的壓力、分離收集裝置收集萃取物並回收二氧化碳。

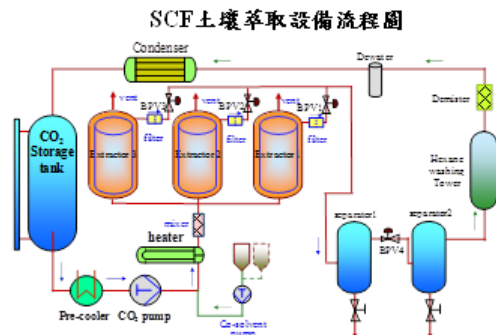


圖 7 超臨界二氧化碳萃取 PFD 圖

(八) 萃取後土壤再利用能力評估

為探討萃取後土壤再利用能力，於四不同萃取條件下進行土壤二氧化碳超臨界萃取後，分別進行土壤中戴奧辛濃度與土壤肥力之分析。試驗污染場址土壤條件及戴奧辛去除率如圖 8 所示，總體而言，土壤之 pH、導電度及 CEC 差異不若戴奧辛變化大。

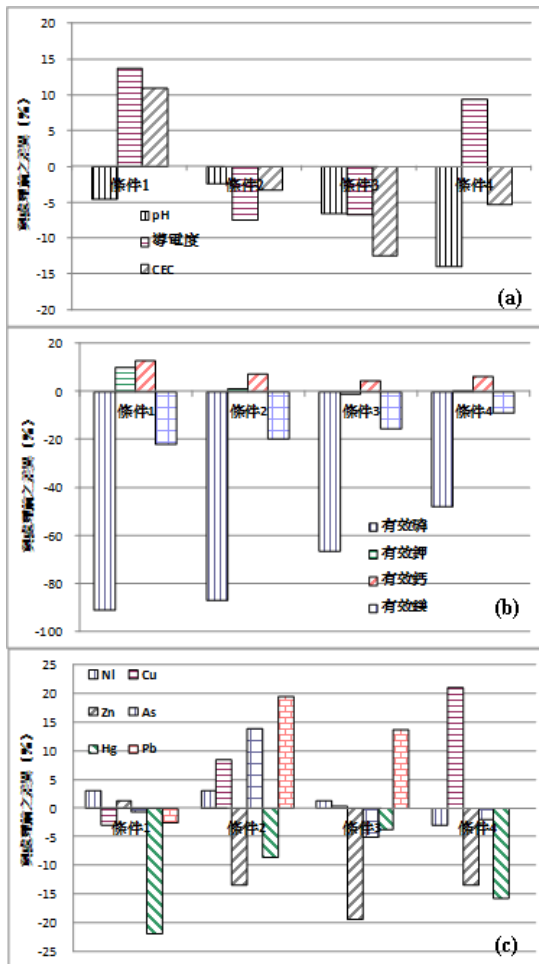


圖 8 超臨界二氧化碳萃取前後土壤性質變異度

(九) 飛灰戴奧辛萃取評估

雖同樣受戴奧辛污染之介質，在萃取條件相同下，可能受不同介質之顆粒粒徑、有機質含量、甚至是不同有機質成分之影響，而有不同之萃取動力。為探討不同基質之影響，本研究擬以焚化飛灰探討其萃取效益之異同。

原始飛灰戴奧辛濃度高達 6.49 ng I-TEQ/g，在 CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，不同溫度(40、80、120°C)之條件下，可達約 70~85%之去除效率；若在 CO₂ 流量 30g/mL、溫度 80°C、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，探討甲醇濃度(5、15%)，可達約 80~83%之去除效率，顯示輔溶劑甲醇濃度非為超臨界二氧化碳萃取之關鍵因子。利用線性迴歸將上述實驗條件繪成圖 9，可知隨著溫度增加，飛灰中戴奧辛萃取效率可顯著提升，然輔溶劑之增加雖亦可增進飛灰中戴奧辛萃取效率，但其效率有限。

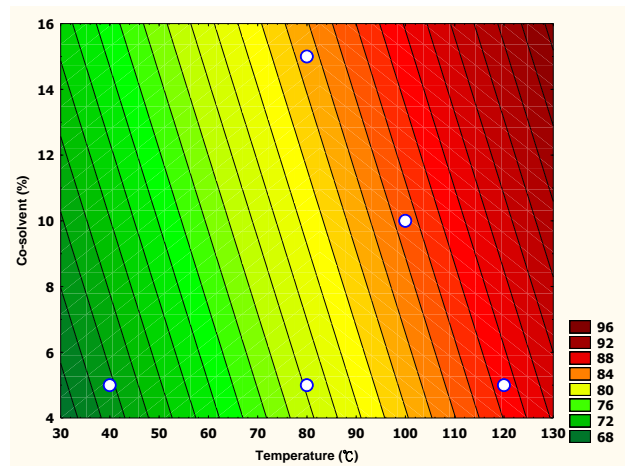


圖 9 不同溫度與輔溶劑比重下萃取飛灰戴奧辛效率分析

五、結論

1. 實驗分析結果顯示，輔溶劑中戴奧辛佔原污染土壤中戴奧辛比例極低，僅約 0.001%~0.02%，加以處理後土壤中殘餘戴奧辛比例，亦僅約 1.86%，顯示可能大部分被萃取出來的戴奧辛於分離槽析出，僅極少部份溶於輔溶劑中。
2. 本研究已初步建立萃取曲線，結果顯示增加流速確有增進萃取效率之效果，而隨著萃取時間之增加，亦能增加萃取效果，但於較高流速下萃取時間越長所換來之萃取效率越低，顯示質傳限制而非溶解度限制為本萃取動力主要限制因子
3. 比較不同流速之萃取效益，結果顯示 1 小時內所萃取出之戴奧辛屬容易萃取之類型，若時間長於 1 小時以上，此時限於質傳阻力，僅能緩慢增加萃取效率。
4. 本研究已完成 Sovova 動力模式模擬，推估得土壤中大約有 18% 的污染物是不容易被萃取出來的。也就是說，大約 18% 的污染物與土壤之間有非常強的吸附作用，即大部份容易被萃取的污染物則在 1 小時之內，便完全被移除了。
5. 利用已建立 Sovova 動力模式，已可有效預測出不同二氧化碳流速在相同溫度、壓力、輔溶劑濃度的的萃取曲線。以不同起始濃度，50 萬、10 萬、5 萬 ng I-Teq/Kg 為例，將三種不同污染程度的土壤處理至法規標準 (1000 ng I-Teq/Kg) 的程度，則其所需要的時間分別為 398、243、以及 184 min。
6. 本研究由原本 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，進行污染土壤萃取實驗。實驗結果顯示本研究發展模式仍可準確預測放大後萃取效率。放大後萃取效率降低可歸於 superficial velocity 之降低所導致之質傳係數降低。

7. 就萃取後土壤再利用能力而言，土壤之 pH、導電度及 CEC、有效鉀、有效鈣差異不大。但隨著土壤中戴奧辛之去除，有效磷、有效鎂也會隨之減少，造成土壤肥力降低，其中又尤以有效磷之削減率最高，可達 50~90% 之削減。
8. 本研究以焚化飛灰探討其超臨界二氧化碳萃取其戴奧辛之可行性。實驗顯示，操作條件為 CO₂ 流量 30g/mL、甲醇濃度 5%、壓力 350 bar 下 6 小時萃取時間，40~120°C 下超臨界二氧化碳萃取可達約 80~84% 之去除效率，該技術確為處理飛灰中戴奧辛可行之技術。
9. 相較於土壤與飛灰之萃取條件，可能因為土壤中有機質偏多，超臨界二氧化碳無法與土壤中戴奧辛有較好親和力，需藉由輔溶劑增加超臨界二氧化碳與土壤中戴奧辛之親和力。然飛灰中因高溫燃燒後較無有機質，超臨界二氧化碳可直接與土壤中戴奧辛接觸所致。
10. 本研究已彙整超臨界萃取放大設計通則，並已由 1 升萃取槽放大至 6 升萃取槽，研究成果可做為未來相關處理放大模槽設計參考。

六、參考文獻

- [1] Tavlarides, L.L., Zhou, W., Anitescu, G., "Supercritical Fluid Technology for Remediation of PCB/PAH-Contaminated Soils/Sediments", *Proceeding of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*.
- [2] Zhou, W., Anitescu, G., Rice, P.A., and Tavlarides, L.L., "Supercritical Fluid Extraction-Oxidation Technology to Remediate PCB-Contaminated Soils/Sediments: An Economic Analysis", *Environmental Progress*, Vol.23, No.3, 222-231.
- [3] Saldaña, M.D.A., Nagpal, V., Guigard, S.E., "Remediation of Contaminated Soils using Supercritical Fluid Extraction: A Review (1994-2004)", *Environmental Technology*, Vol.26, pp1013-1032, 2005.
- [4] Sovova, H., "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I. Modelling of extraction curves," *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 3, pp. 409-414, 1994.
- [5] del Valle, J.M., Rivera, O., Mattea, M., Ruetsch, L., Daghero, J., Flores, A., "Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics". *The Journal of Supercritical Fluids* Vol. 31, 159-174, 2004.
- [6] Berna, A., Tarrega, A., Blasco, M., Subirats, S., "Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed". *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol.18, 227 - 237, 2000.

開發氧化還原可調控式透水性反應牆應用於地下水整治之研究 DEVELOPMENT OF A REDOX TUNABLE PERMEABLE REACTIVE BARRIER FOR GROUNDWATER REMEDIATION

蘇蓮香¹ (Su, Lien-Hsiang) 連興隆² (Lien, Hsing-Lung) 高佑靈³ (Kao, Yu-Lin)

^{1,2,3} 國立高雄大學

(Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Kaohsiung)

*Email:lien.sam@nuk.edu.tw

一、中文摘要

本研究利用 Fe/Al、Cu/Fe/Al 及電子媒介體改質之複合鋁金屬(EM-Cu/Fe/Al)探討其氧化還原能力的可調控性，以做為透水性反應牆地下水整治技術之填充材料，達到可同時處理氧化性與還原性污染物之目的。研究選用四氯化碳做為還原降解之標的物，甲酸與染料作為氧化性污染物之標的物。實驗分批次與連續流管柱實驗進行，透過產物分析與 EPR 分析，確認上述材料個別之氧化能力與還原能力。就 Fe/Al 複合金屬而言，此材料為本計畫所發現最佳之材料，同時具有還原四氯化碳之能力與氧化甲酸與染料之能力；Cu/Fe/Al 複合金屬具有極佳之還原四氯化碳能力；EM-Cu/Fe/Al 複合金屬經超過 5 種以上的合成技術的嘗試，發現以維生素 B12 為電子媒介體者(B12-Cu/Fe/Al)，無法有效固定於材料表面，故效果不佳，然而，以 TPPS 為電子媒介體者(TPPS-Cu/Fe/Al)，則可以固定於材料表面，達到較佳之還原四氯化碳之效率。就還原能力而言，Fe/Al 在 pH=4 的情況下最好，在 4 小時之內，去除率達 76%；而 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的情況下最好，在 0.5 hr 之內，去除率可達 80%，去除速率 $k=1.5181$ ，相較於 Fe/Al 去除速率為其 16 倍，顯示 Cu/Fe/Al 在 pH=10 之去除效率相當快，因此兩種複合材料比較起來以 Cu/Fe/Al 為最佳。TPPS-Cu/Fe/Al 又略優於 Cu/Fe/Al，然系統性之研究仍持續進行中。就氧化能力而言，Fe/Al 降解甲酸之效應與 Fenton 反應做比較，由 TOC 量測可知，Fe/Al(50g/L)去除效率可以高達 93.6%，與 Fenton 反應相近，顯示 Fe/Al 複合金屬具有氧化的能力。利用 EPR 測定自由基，得知鐵鋁複合金

屬在無添加任何藥劑時，是以甲基自由基與氫氧自由基為主要生成氧化劑物種。管柱實驗的結果顯示，Fe/Al 對染料 COD 的長期去除效率為 43%(約 1 個月)，Cu/Fe/Al 對四氯化碳之去除則可達 96%以上，其操作時間超過 7 天，說明不但有很好的去除效率，也能保有長期的穩定性。

關鍵詞：地下水整治、透水性反應牆、複合金屬、氧化還原、四氯化碳

Abstract

This research is aimed at investigating the reductive and oxidative ability for Fe/Al, Cu/Fe/Al and electron mediator modified Cu/Fe/Al (EM-Cu/Fe/Al) that may serve as reactive reagents for permeable reactive barriers. The goal is to develop a new reactive reagent that can treat both oxidative and reductive contaminants simultaneously. Carbon tetrachloride was selected as the probe for reductive reactions while formic acid and dyes were used as the probe for oxidative reactions. Both batch and continuous column experiments were conducted. The product analysis and EPR analysis were carried out to investigate the reaction behaviors. For bimetallic Fe/Al, it was found to be the best material capable of simultaneous oxidizing formic acid and reducing carbon tetrachloride. Cu/Fe/Al trimetal possessed good reductive ability for carbon tetrachloride reduction. However, attempts to synthesize EM-Cu/Fe/Al were unsuccessful even though more than 5 trials were tested by using vitamin B12 as the electron mediator. Nevertheless,

the use of TPPS as the electron mediator finally opened an avenue for successful synthesis of EM-Cu/Fe/Al. Cu/Fe/Al exhibited a good reductive ability, which is 16 times faster than Fe/Al. TPPS-Cu/Fe/Al is slightly better than Cu/Fe/Al, yet, further study is certainly needed. Fe/Al showed an excellent oxidative ability for the oxidation of formic acid and dye. EPR analysis indicated that methyl radicals were involved in the reaction system while hydroxyl radicals were also discovered. The column test suggested that the longevity of both Fe/Al and Cu/Fe/Al were fairly well for potentially using in the field.

Keywords: Groundwater Remediation; Permeable Reactive Barrier; Bimetal; Redox; Carbon Tetrachloride

二、緣由與目的

環境工程師對地下水污染的整治，就如同醫師對病人的治病一般(圖 1)。醫師發現病人的病灶，例如腫瘤等，對病患開刀移除病灶避免其繼續擴大危害病患健康，此為第一要務。之後，針對病患的狀況擬定治療之療程，例如持續的投藥與定期的回診追蹤，以確保病患術後之復原良好，如果病灶位置無法開刀，標靶治療成了少數可以選擇的療法。

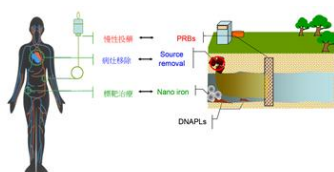


圖 1.地下水整治技術與人體醫療間之關連性

在歐美各國，充填零價鐵金屬之透水性反應牆(permeable reactive barrier, PRB)為近 20 年來最成功的地下水復育技術之一[1-4] (圖 2)，但實場的長期操作經驗顯示，透水性反應牆之處理效果，由於受限於水中 pH 的影響，造成鐵金屬表面氧化物的生成導致處理效果隨時間遞減[2,5,6]。

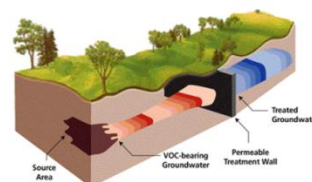


圖 2.透水性反應牆示意圖

PRB 為被動式整治技術，但具有長效性，一般操作年限至少有 5 年的時間，可視為慢性投藥技術。奈米零價鐵金屬則是地下水整治技術的另一種代表，奈米零價鐵金屬粒徑大小約 10-100 nm，比表面積約 35 m²/g，具有殼核結構 (core-shell) (圖 3)。其外殼為具吸附能力之氧化鐵 (FeOOH)，內層為具還原能力之零價鐵，不但保留所有一般鐵金屬的優點，更由於比表面積的顯著增加 (30~300 倍)，其處理效率遠高於一般的鐵金屬，降低中間產物的生成，同時，可藉由直接注入地下水的方式，提供了更多的機動性與便利性 [7-9]。

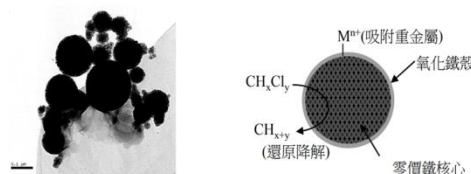


圖 3.零價鐵反應機制

然而，仍有一些環境中不易分解之還原性污染物是零價鐵金屬無法處理的，例如：二氯甲烷 [10]、二氯乙烷 [11]，這些不易分解之含氯污染物，有些是其他污染物降解之產物，且毒性比原污染物更強，如二氯甲烷是四氯化碳的還原脫氯產物。因此，如何處理這些更難降解之含氯污染物，是一項重要且具挑戰性之研究課題。此外，地下水中另一類污染物如芳香族碳氫化合物，包括苯、甲苯、二甲苯等，屬氧化性物質，無法為零價鐵透水性反應牆所處理。因此，針對這些不易分解之還原性污染物與氧化性污染物，如能開發出一合適的地下水整治材質來處理，將可提升 PRB 技術在應用上的廣度與操作彈性，提供環境工程師在技術的選擇上，有更多的「武器」處理複雜的地下水污染物問題。

本計畫將開發「氧化還原可調控式」透水性反應牆，利用填充材料具備可提供電子與產

生氫氧自由基之雙重特性，透過工程技術的調控，選擇產生電子與氫氧自由基的比例，將地下水含有之複雜污染物分別去除。如圖 4 所示，當地下水中同時含有苯與四氯化碳，可在透水性反應牆的前緣填充材質調控成提供電子的還原劑模式，後端調控成提供自由基的氧化劑模式，使四氯化碳在反應牆前段 分解成二氯甲烷或甲烷，而苯以及尚未被去除的二氯甲烷則可於後段氧化分解成二氧化碳。

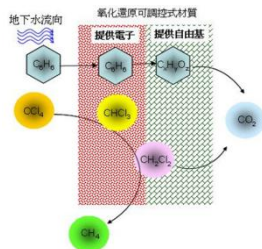


圖 4. 氧化還原可調式透水性反應牆示意圖

三、材料與方法

1. Fe/Al

取鋁金屬 5 g 置於 1000 mL 燒杯，加入 10 mL 之去離子水以磁石攪拌器攪拌，將 10 mL 的 HCl 緩緩加入鋁溶液中，持續攪拌至劇烈反應發熱，然後將已知濃度之氯化鐵(FeCl₃)溶液加入後，形成鐵鋁複合金屬。

2. Cu/Fe/Al

將合成完之 Fe/Al 複合金屬一定量置於燒杯中，加入已知濃度之硫酸銅溶液並攪拌之可行成銅鐵鋁複合金屬。

3. 批次實驗

實驗於 165 mL 之血清瓶中進行，每次使用金屬重量為 1 g，污染水樣體積為 100 mL，污染物(四氯化碳、氧化性污染物)濃度設定範圍為 1-100 mg/L，在特定 pH 條件下進行批次試驗，並將血清瓶置於水平震盪儀上以震盪速率 175 rpm 使水樣充分混合反應。

4. 管柱實驗

管柱實驗主要模擬實場的運用情形，因此藉由填充物質的不同，用以評估不同的作用，一開始做空白實驗採用整根管柱都填充石英的情況來作為控制組，如圖 5 中所顯示的情況，之後分別用 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 測定氧化及還原之情形。



圖 5. 管柱實驗照片

四、結果與討論

1. Fe/Al 與 Cu/Al 複合金屬

有關 Fe/Al 複合金屬應用於去除含氯有機污染物之研究及其相關之材料表面分析已發表於文獻中，整體而言，該材料是零價鐵顆粒狀結構，附著於鋁載體上(圖 6a)[12]。Cu/Al 複合金屬雖不是本計畫直接之研究對象，然為有助於了解 Cu/Fe/Al 三層複合金屬之表面結構，Cu/Al 複合金屬(15%Cu)仍有進行 SEM 分析，如圖 6b 所示。與 Fe/Al 複合金屬比較，兩者之間主要差別是 Cu/Al 複合金屬的表面形成針狀結構而非顆粒狀。

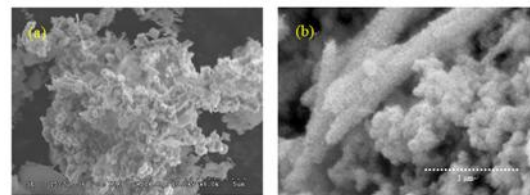


圖 6. a Fe/Al 複合金屬[12]

b. Cu/Al 複合金屬

為了瞭解不同比例的銅對於 Cu/Fe/Al 複合金屬之構造，故利用 SEM 掃描進行分析，結果發現，Cu 含量為 0.5% 的 Cu/Fe/Al 複合金屬在放大倍率為 3000 倍的照片(圖 7a)並未觀測到顯著之複合金屬的特徵。圖 7b 是 Cu 含量為 1% 的 Cu/Fe/Al 複合金屬在放大倍率為 3000 倍的照片觀看合成之情況，可以發現類似 Cu/Al 複合金屬之針狀結構，顯示銅金屬應有附著於材料表面。圖 7c 是 Cu 含量為 10% 的 Cu/Fe/Al 複合金屬在放大倍率為 2000 倍的 SEM 圖，多數粒狀物附著於材料表面。

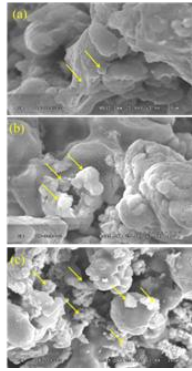


圖 7. 銅鐵鋁之 SEM 照片(a)0.5% (b)1% (c)10%

本研究中使用不同比例的銅做比較，由 XRD 分析可以發現其比例為 10% 時有明顯銅的波峰，因為當銅比例為 10% 時，有大量的銅覆蓋於 Fe/Al 之上，所以比起 0.5% 和 1% 多出銅的波峰。而在不同比例圖譜而言，可觀察到有鋁的存在，不管是何種比例所測出來的強度是一樣的。至於鐵的波峰會出現在 44.9° 與 65.2° 其與鋁的波峰 44.7° 和 65.1° 接近。

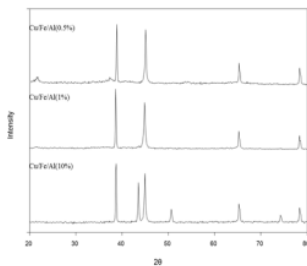


圖 8. 不同比例銅鐵鋁之 XRD 分析圖譜

EM-Cu/Fe/Al 主要是針對 B_{12} -Cu/Fe/Al 進行表面官能基之分析，以確認維生素 B_{12} 所作之表面改質是否成功複合於 Cu/Fe/Al 表面。圖 9 為 B_{12} -Cu/Al 與固體維生素 B_{12} 的 FTIR 比較圖。

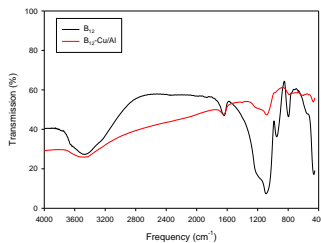


圖 9. B_{12} -Cu/Al 之 FTIR 分析圖

維生素 B_{12} 在 1089 與 953 cm^{-1} 的吸收波峰是磷酸鹽(PO_3^{3-})的官能基的伸縮振動所致[13]，在 B_{12} -Cu/Fe/Al 的圖譜中，僅能觀察到 1089 cm^{-1} 吸

收峰而 953 cm^{-1} 吸收波峰並不明顯。

2. 還原-批次實驗

於圖 10 比較 Fe/Al 和 Cu/Fe/Al 在不同 pH 降解四氯化碳的成效，結果顯示無論是在酸性或鹼性的情況下，Cu/Fe/Al 降解效果都較 Fe/Al 好，不過在 pH=10 的情況下 Cu/Fe/Al 的效果顯著比 Fe/Al 好，當在 0.5 hr 時 Fe/Al 的濃度依然不變，但是 Cu/Fe/Al 在 0.5 hr 則能達到 80% 之去除率，因此說明 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的去除效率最佳。

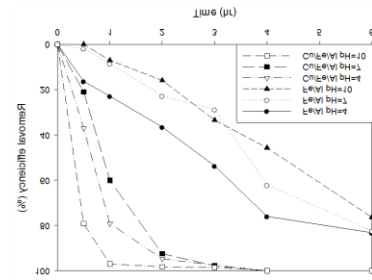


圖 10. Fe/Al 和 Cu/Fe/Al 不同 pH 值降解四氯化碳之比較

利用 TPPS 取代 B_{12} ，其合成方法是利用莫爾比 TMOS：甲醇：TPPS 為 1：6：0.17 以及 1：6：0.33，針對兩種劑量之 TPPS 作為比較，在圖 11 的結果顯示其去除效率有比 Cu/Fe/Al 還要好，且劑量越高效果越好。此一結果顯示，使用 TPPS 作為改質用之電子媒介體是較佳的選擇，同時也表示將電子媒介體固定於複合金屬表面是可行的技術。

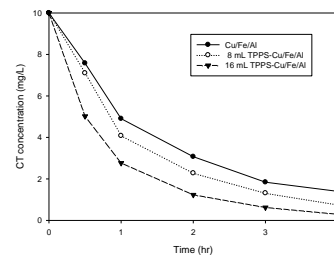


圖 11. Cu/Fe/Al 與 TPPS-Cu/Fe/Al 比較圖

3. 還原-管柱實驗

其四氯化碳的分析結果如圖 12 所示，剛開始移除效率比較不佳，約為 93%，但 24 小時後其穩定的去除四氯化碳，去除皆可達 98%，顯示其有極佳的效果，且在七天之後還保有極佳的去除效率。另外將流速從 0.68 mL/min 提高為 1.36

mL/min 並沒有影響去除效率，顯示即使在 2 倍流速情況下也有很好的去除效率，除此之外在這途中有進行採點，確保四氯化碳在反應前沒有揮發，因此證明 Cu/Fe/Al 在 7 天之內都有極高的去除效率，說明不但有很好的去除效率外，也能保有長期穩定的去除。

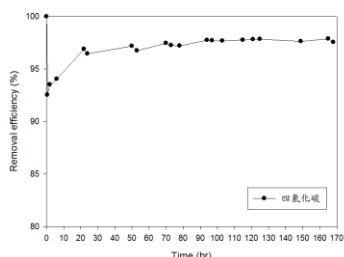


圖 12. Cu/Fe/Al 之材料管柱對四氯化碳的去除曲線

4. 氧化-批次實驗

本試驗是利用總有機碳量(Total Organic Carbon; TOC)的測定來證明鐵鋁複合金屬之氧化能力(表 1)。1 g 鐵鋁複合金屬對於水樣中的總有機碳去除率效果只有 50%。而劑量增加 5 倍至 5 g 時去除率可以達到 93%。至於在 Fenton 反應方面，主要是要確認甲酸是可以經由氧化反應而礦化成二氧化碳，並逸散到空氣中，而造成總有機碳量的減少。由此試驗我們可以證實鐵鋁複合金屬具有氧化的能力，並可以氧化降解標的化合物甲酸。

表 1. 總有機碳測定試驗數據

	0 hr TOC 值(mg/L)	24 hr TOC 值(mg/L)	去除率 (%)
CH ₂ O ₂	8.2232	8.1805	0.52
1 g Fe/Al	8.2232	4.0618	50.61
5 g Fe/Al	8.2232	0.5248	93.62
Fenton	8.2232	0.1323	98.39

5. 氧化-管柱實驗

鐵鋁複合金屬管柱實驗處理染整實場廢水 COD 去除率，處理時間 123 小時，處理水樣體積達到 9.594 L，進流濃度為 304 mg/L，去除率平均為 43%。

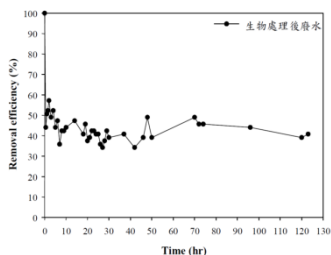


圖 13. 廢棄鋁渣之材料管柱對四氯化碳的去除曲線

由圖 13 可以得知，一開始出流的廢水 COD 濃度可以降至 150 mg/L 左右，符合環保署放流水標準。隨著管柱的使用時間拉長，管柱內的材料使用效能降低，導致出流的廢水測定 COD 濃度時，大約都在 170 mg/L 上下。直到實驗終止的 123 小時，出流廢水 COD 濃度一樣維持在 180 mg/L，去除率達 40%。由此實驗結果可以得知，染整實廠廢水可以藉由鐵鋁複合金屬的長時間氧化效能去降解水中 COD 濃度。

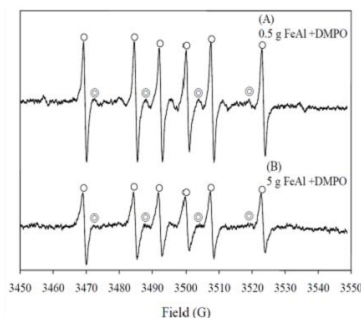


圖 14. 鐵鋁複合金屬之 EPR 自由基量測分析 (A) 0.5 g 鐵鋁複合金屬 (B) 5 g 鐵鋁複合金屬

圖 14 為 0.5 g 與 5 g 的鐵鋁複合金屬添加 DMPO，進行自由基的量測。從本試驗可以推估鐵鋁複合金屬在水樣中所釋出的自由基可能以二種自由基為主，其中一種為甲基自由基物種(Methyl radicals, CH₃·)，而其中另一種已經由 EPR 的特徵波峰對照，確認是氫氧自由基的存在。

五、結論

Fe/Al 在 pH=4 的情況下最好，在 4 小時之內，去除率達 76%；而 Cu/Fe/Al 在 pH=10 的情況下最好，在 0.5 hr 之內，去除率可達 80%，去除速率 k=1.5181，相較於 Fe/Al 去除速率為其 16 倍，顯示 Cu/Fe/Al 在 pH=10 之去除效率相當快，因此兩種複合材料比較起來以 Cu/Fe/Al 為最佳。

另外針對 Fe/Al 去除甲酸的部分，分別測定 1 g 以及 5 g 的 Fe/Al 以及與 Fenton 反應做比較，測定其 TOC，發覺 5 g 的 Fe/Al 去除效率可以高達 93.6%，顯示 Fe/Al 複合金屬具有氧化的能力。除此之外利用 EPR 測定自由基，得知鐵鋁複合金屬在無添加任何藥劑時，是以甲基自由基為主要生成氧化劑物種，且也有氫氧自由基的生成，證實 Fe/Al 的反應機制。

B₁₂-Cu/Fe/Al 的運用由於 Cu/Fe/Al 效果很

好，因此看不出的 B₁₂ 催化性，因此把其改成與 Cu/Al 結合，其效果略佳於單純 Cu/Al，所以 B₁₂ 有扮演著催化的角色。

針對管柱實驗的結果，Fe/Al 在染整廢水的運用，平均 COD 去除效率為 43%，顯示染整實廠廢水可以藉由鐵鋁複合金屬的長時間氧化效能去降水中 COD 濃度，另外 Cu/Fe/Al 去除四氯化碳之管柱實驗，其在 7 天之內都有極高的去除效率，說明不但有很好的去除效率外，也能保有長期穩定的去除。

因此在這個研究中除了證實 Fe/Al 以及 Cu/Fe/Al 的運用性外，同時證明其有氧化以及還原的功能，再改變其溶氧及配比之後，使其變為可調控的方式。

六、參考文獻

- [1]. Flury, B., Frommer, J., Eggenberger, U. Mader, U., Nachttegaal, M., Kretzschmar, R. (2009) Assessment of Long-Term Performance and Chromate Reduction Mechanisms in a Field Scale Permeable Reactive Barrier. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6786–6792.
- [2]. Phillips, D.H., Nooten, T.V., Bastiaens, L. Russell, M.I., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J.M.E., Newton, T., Elliot, T. Kalin, R.M. (2010) Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3861–3869.
- [3]. Higgins, M.R. and Olson, T.M. (2009) Life-cycle case study comparison of permeable reactive barrier versus pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9432–9438.
- [4]. Zolla, V., Freyria, F.S., Sethi, R., Molfetta, A.D., Torino, P.D. (2009) Hydrogeochemical and biological processes affecting the long-term performance of an iron-based permeable reactive barrier. *J. Environ. Qual.*, 38, 897-908.
- [5]. O'Hannesin, S. F. and Gillham, R.W. (1998). Long-term performance of an in situ "Iron Wall" for remediation of VOCs. *Ground Water*, 36, 164-172.
- [6]. Puls, R. W., Blowes, D. W., Gillham R. W. (1999). Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina. *J. Hazardous Mat.*, 68, 109-124.
- [7]. United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2008) Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet, EPA 542-F-08-009.
- [8]. Wei, Y. T., Wu, S. C., Chou C. M., Che C. H., Tsai S. M. Lien H. L. (2010) Influence of Nanoscale Zero-Valent Iron on Geochemical Properties of Groundwater and Vinyl Chloride Degradation: A Field Case Study. *Water Researc.*, 44, 131-140.
- [9]. Kirschling, T. L., Gregory, K. B., Minkley, E. G. Jr. , Lowry, G. V., Tilton R. D. (2010) Impact of Nanoscale Zero Valent Iron on Geochemistry and Microbial Populations in Trichloroethylene Contaminated Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3474–3480.
- [10]. Lien, H. L., Zhang, W. X. (1999) Dechlorination of chlorinated methanes in aqueous solutions using nanoscale bimetallic particles. *J. Environ. Eng.*, 125, 1042-1047.
- [11]. Lien, H.L. (2005) Transformation of chlorinated methanes by zero-valent aluminum coupled with Pd/Al₂O₃. *Environ. Technol.*, 26, 663-672.
- [12]. Chen, L. H., Huang C. C., Lien H. L., (2008) Bimetallic iron–aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride. *Chemosphere*, 73, 692-697.
- [13]. Jin, L., Lu, P., You, H., Chen, Q., Dong, J. (2009) Vitamin B12 diffusion and binding in crosslinked poly(acrylic acid)s and poly(acrylic acid-co-N-vinyl pyrrolidinone)s. *Int. J. Pharm.*, 371, 82-88.

100 年度土壤及地下水污染研究與技術提升補(捐)助計畫投稿論文 利用奈米零價鐵還原降解受 TNT、RDX 及 HMX 高能火炸藥污染水 體及現址整治工程技術評估及研發

林錕松(Kuen-Song Lin)*、謝明君(Ming-June Hsien)、郭驊(Hua Kuo)、許沛汝(Pei-Ju Hsu)

Department of Chemical Engineering and Materials Science./Fuel Cell Center, Yuan Ze University,
Chung-Li City 320, Taiwan, R.O.C.

*Email: kslin@saturn.yzu.edu.tw

一、中文摘要

本研究中合成之 nano-Fe(0)實驗乃於氫氣下經燈罩法烘乾並惰化後 XRD 圖譜文獻資料相符。由 FE-SEM 分析其粒徑為 20~50 nm，BET 量測其比表面積為 $42.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。降解研究中，以 0.1 g 之 nano-Fe(0)降解 3 種高能火炸藥水溶液，實驗結果顯示在室溫下($25 \pm 1^\circ\text{C}$)於 1 h 內可完全降解 90 ppm 之 TNT、35 ppm 之 RDX 及 5 ppm 之 HMX。在動力學研究中，將 nano-Fe(0)降解三種不同濃度高能火炸藥實驗結果代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式 $\ln(C_0/C_a) = kt$ 計算得到 $R^2 > 0.995$ ，其降解反應為一階反應。在熱力學模式研究中，則是以三種不同的高能火炸藥於 25 及 35°C 的溫度下進行實驗，並以 Arrhenius equation 計算其活化能，得到 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.74、10.08 及 $12.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。在反應途徑研究中，由 LC/MS/MS 及 GC/MS 分析結果顯示高能火炸藥反應反應途徑是第一步為 NO_2 官能基團被還原取代成 NO 官能基團，第二步為 NO 官能基團被還原取代成 NH_2 官能基團後，導致結構不穩定而水解開環。

分析 nano-Fe(0)與高能火炸藥反應前中後之產物，由 FE-SEM 及 TEM 分析發現有 nano-Fe(0)顆粒數量減少及片狀產物的增加的趨勢，再以 ESCA 分析顯示其表面具有 Fe、FeO、 Fe_3O_4 、及 Fe_2O_3 等四種不同的氧化物，且其反應趨勢為 $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。nano-Fe(0)與高能火炸藥反應後最終產物，以 X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 分析結果顯示，其反曲點最接近 Fe_3O_4 ，且藉由延伸 X 光吸收細微結構 (EXAFS) 分析其中心 Fe 原子配位數接近 4，表示結構可能是八面體中平面四邊形結構；Fe-O 的鍵距約為 $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ，再以 XRPD 分析晶形結構，其圖譜結果發現相似 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 。

關鍵詞：奈米零價鐵、TNT、RDX、HMX、還原降解

Abstract

Zero-valent iron nanoparticles (ZVINS) with a diameter of 20-50 nm and specific surface area of $42.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were measured by FE-SEM and BET. Zero-valent iron nanoparticles had a strong characteristic peak at $2\theta = 44.6^\circ$ were investigated by XRPD patterns. In the degrading experiments, 90 ppm TNT, 35 ppm RDX and 5 ppm HMX at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) were degraded completely with 0.1 g ZVINS in 1 h. The experimental results were placed into a simple Langmuir-Hinshelwood equation ($\ln(C_0/C_a) = kt$) and the R^2 were all upon 0.995. However, the degradation statistics corresponded to the pseudo first order kinetics. The thermodynamics study was carried on three different high-explosives under $25\text{-}35^\circ\text{C}$ and the activation energies of TNT, RDX, and HMX were calculated to 9.74, 10.08, and $12.46 \text{ kcal mol}^{-1}$ by Arrhenius equation, respectively.

In the investigation of degradation pathway, the intermediates were identified by LC/MS/MS, and GC/MS. The substitution of high-explosives was reduced by different quantities of nitroso group into hydroxylamine. The ring structure of the explosives became destabilized when nitroso group was further reduced to a hydroxylamine group resulting into ring cleavage by a hydrolysis route eventually. In reductive degradation processing, the ZVINS were reduced and also sheet-type materials were produced. Meanwhile, the surface of Fe, FeO, Fe_3O_4 , and Fe_2O_3 was measured by ESCA and the crystalline structures were similar with Fe_3O_4 and Fe_2O_3 identified by XRPD patterns. In addition, the valence of ZVINS after degradation was 8/3 as shown by XANES technique. The coordination numbers of Fe atom were close to 4 and the bond distance of Fe-O was about $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ as determined by EXAFS spectra.

Keywords: Zero-valent iron nanoparticle, TNT, RDX, HMX, Reductive degradation

二、緣由與目的

由於高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)製程中容易排放於環境中，常常造成土壤及地下水的污染，此污染物對人體具高毒性且難以從環境中移除，因此，環保且有效的處理受高能火炸藥污染的水體的技術，即成為現今研究之重要課題。本研究之主要目的為利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒(ZVINS)，處理受高能火炸藥污染的水體。因為還原過程是由 ZVINS 失去電子以還原含火炸藥廢水或地下水污染物的過程，研究指出其主要的反應途徑，是 TNT 其結構中的 nitro 官能基團可以被連續取代成氨基後，再開環裂解成其他可被生物降解的產物。 Fe^0 與 H_2O 反應得到 Fe^{2+} 與 H_2 ， Fe^{2+} 與 TNT 氧化成 Fe^{3+} ，而 TNT 與 H^+ 反應，TNT 上的 NO_2^+ 被 H 取代得到 RH 與取代出 NO_2^+ [1]。

零價鐵的比表面積及粒徑大小，將會決定其活性大小。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，比表面積越大，其活性越大，將會提高對污染物的去除效果。ZVINS 的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大、粒徑來的小，因此其表面活性基也就較大，對於去除火炸藥的能力，將會大為提升[2]。圖 1 為 ZVINS 處理污染物之示意簡圖，當有機或無機污染物，與 ZVINS 氧化還原反應後，其 ZVINS 氧化後，內層保有零價鐵性質，而在外層生成一層 FeOOH 氧化層，其外層之 FeOOH 在液相時能廣泛及有效率的吸附能力，而在水中依溶液之化學性質不同，其氧化層可吸附類金屬物質或是同等配位基物質。當充足之 ZVINS 加入水中，則水相 pH 值範圍為 8~10 [3,4]。本計畫所使用之 ZVINS 處理火炸藥 TNT/HMX/RDX 之反應機制示意(圖 1)。

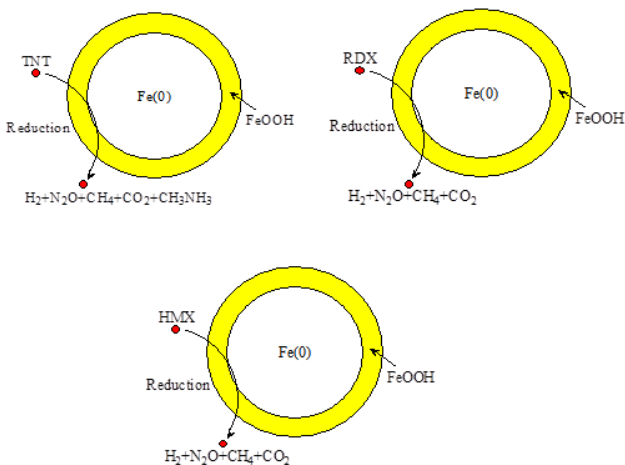
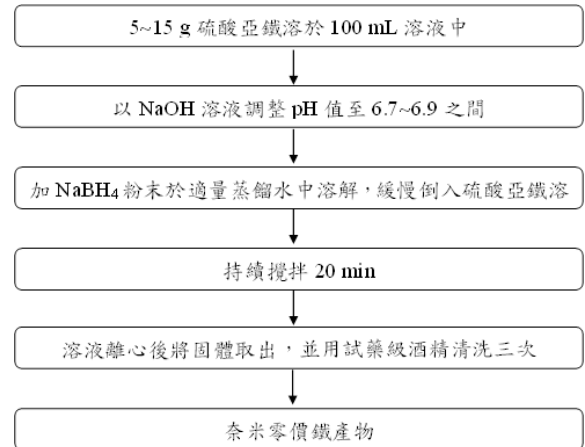


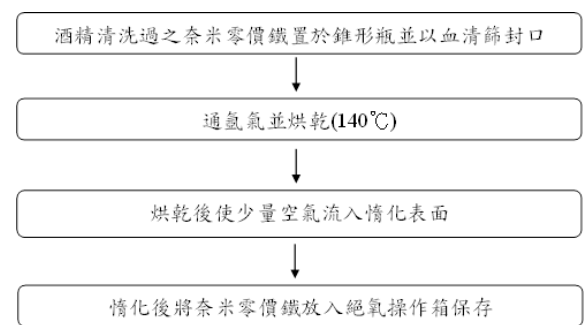
圖 1 本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥(a) TNT、(b) RDX、(c) HMX 之反應機制示意圖

三、材料與方法

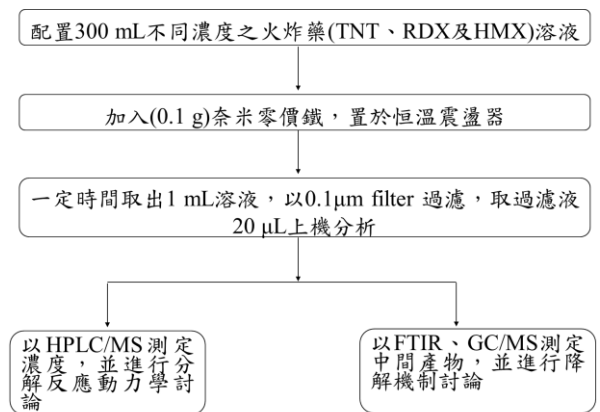
(a) 奈米零價鐵之合成方法



(b) 奈米零價鐵烘乾與惰化保存



(c) 奈米零價鐵降解火炸藥實驗



四、結果與討論

4.1 奈米零價鐵的合成

奈米零價鐵微粒以 FE-SEM 分析觀察(如圖 2)，TEM 分析觀察(如圖 3)，奈米零價鐵粒子以鍊狀排列，其顆粒大小在 20~120 nm 間，而粒子間相互聚集非常明顯，原因可能為奈米零價鐵為磁性物質，本身粒子間聚集力相較其他非磁性奈米顆粒來的大。以 XRD 圖譜分析(如圖 4)，在 $2\theta = 44.59$ 及 64.62 出現訊號，經與資料庫鐵標準品圖譜比對後，其訊號符合鐵標準品之圖譜，顯示出自行合成之奈米顆粒確實為奈米零價鐵粒子。

4.2 高能火炸藥降解實驗

奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗是在室溫(25 ± 1°C)下取 0.1 g 比表面積為 42.28 m² g⁻¹ 的 ZVINs 下加入 300 mL, 濃度分別為不同濃度之 TNT、RDX 及 HMX 進行降解反應, 並於 1~180 min 中間隔取出 1 mL 水樣後, 以 0.1 μm 的 filter 過濾後, 以 HPLC/MS/MS 分析。實驗顯示(1)以 0.1 g ZVINs 降解 90、80 及 70 ppm 的三種不同濃度的 TNT 溶液皆於 40 min 內完全降解完畢(如圖 5 所示)、(2)以 0.1 g ZVINs 降解 35、25 及 15 ppm 的三種不同濃度的 RDX 溶液皆於 1 h 內完全降解完畢(如圖 6 所示)及(3)以 0.1 g ZVINs 降解 5、4 及 3 ppm 的三種不同濃度的 HMX 溶液皆於 1 h 內完全降解(如圖 7 所示)。

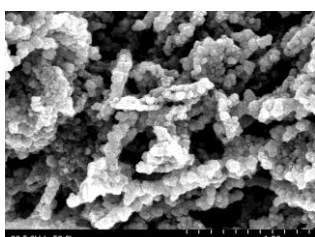


圖 2 ZVINs 之 FE-SEM 分析

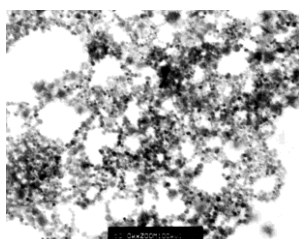


圖 3 ZVINs 之 TEM 分析

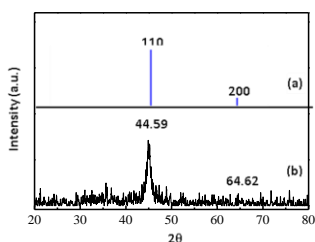


圖 4 (a)資料庫 Fe 及(b) nano Fe(0)之 XRD 分析

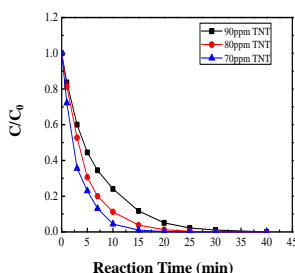


圖 5 ZVINs 降解不同濃度 TNT 曲

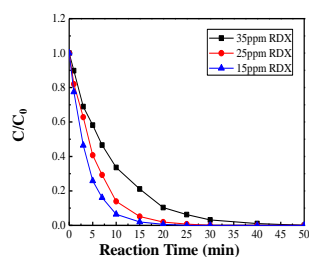


圖 6 ZVINs 降解不同濃度 RDX 曲線

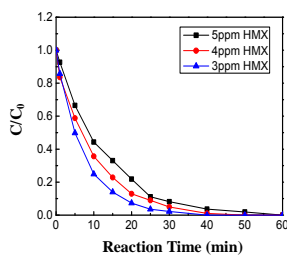


圖 7 ZVINs 降解不同濃度 HMX

4.3 降解動力學

在奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗中, 是在室溫(25 ± 1°C)下取 0.1 g 比表面積為 42.28 m² g⁻¹ 的 ZVINs 下加入 300 mL, 濃度分別為(1) 90、80 及 70 ppm 的 TNT、(2) 35、25 及 15 ppm 的 RDX 及(3) 5、4 及 3 ppm 的 HMX 進行降解反應, (1) 在 ZVINs 降解 TNT, 代入動力學一階方程式, 其 K_{SA} 值為 0.01067、0.01581 及 0.01581 min⁻¹ m⁻²(如表 1 所示)。(2)在 ZVINs 降解 RDX, 代入動力學

一階方程式, 其 K_{SA} 值為 0.00799、0.01382 及 0.018472 min⁻¹ m⁻²(如表 2 所示)。(3)在 ZVINs 降解 HMX, 代入動力學一階方程式, 其 K_{SA} 值為 0.00577、0.00746 及 0.00925 min⁻¹ m⁻²(如表 3 所示), 由以上的結果可知在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 ZVINs, 其動力方程式為一階方程式。

表 1 ZVINs 降解不同濃度 TNT 之 R² 及 K_{SA} 值

TNT 濃度(ppm)		90	80	70
一次反應	R ²	0.998	0.999	0.999
	$-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$ 數率常數 (min ⁻¹ m ⁻²)	0.011	0.016	0.016

表 2 ZVINs 降解不同濃度 RDX 之 R² 及 K_{SA} 值

RDX 濃度(ppm)		35	25	15
一次反應	R ²	0.999	0.999	0.999
	$-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$ 數率常數 (min ⁻¹ m ⁻²)	0.008	0.014	0.019

表 3 ZVINs 降解不同濃度 HMX 之 R² 及 K_{SA} 值

HMX 濃度(ppm)		5	4	3
一次反應	R ²	0.995	0.989	0.998
	$-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$ 數率常數 (min ⁻¹ m ⁻²)	0.056	0.075	0.093

4.4 降解高能火炸藥熱力學分析

(1)在 ZVINs 降解 TNT 的熱力學研究中, 以較高濃度的 90 ppm 的 TNT 於 25°C(T₁)及 35°C(T₂)下進行, 分得求其其反應活化能為 9.743 kcal/mol, 比較標準 TNT 活化能 34 kcal/mol, 以 ZVINs 能使活化能下降近 4 倍。(2)在 ZVINs 降解 RDX 的熱力學研究中, 以較高濃度的 35ppm 的 RDX 於 25°C(T₁)及 35°C(T₂)下進行, 可得知以 ZVINs 降解 RDX 之活化能為 10.079, 比較標準的 RDX 活化能 47.1 kcal/mol, 以 ZVINs 使得活化能下降近 5 倍。(3)在 ZVINs 降解 HMX 的熱力學研究中, 以較高濃度的 5ppm 的 RDX 於 25°C(T₁)及 35°C(T₂)下進行, 可得知以 ZVINs 降解 RDX 之活化能為 12.46, 比較標準的 RDX 活化能 52 kcal/mol, 以 ZVINs 使得活化能下降約 4 倍。由上述三種火炸藥污染物之活化能大小可以預測其反應速率及降解效率之差異, 活化能越大其反應所需之能量越大, 固可從理論判斷出其反應速率與降解速率應為 TNT > RDX > TMX, 實驗所得結果與與理論相符合, 而三種火炸藥經由 ZVINs 降解之活化能接遠小於自然降解之活化能, 固可得知使用 ZVINs 降解火炸藥效率遠高於自然降解。

4.5 高能火炸藥 TNT 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解 TNT 反應過程中，由過往的研究中[5.6]，圖 8 說明當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其 TNT 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 TNT 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由 2、4 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是 2 及 4 號位置(6 及 4 號位置)或是 2 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是 2、4 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能有 10 種不同可能的中間產物會產生。

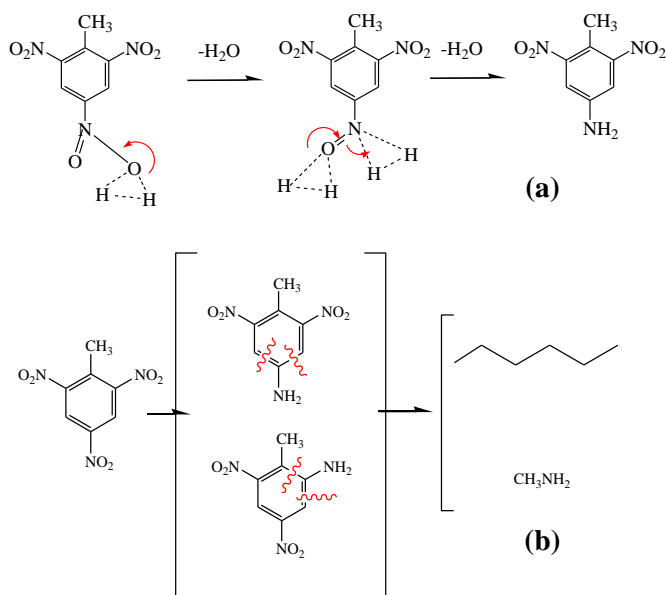


圖 8 ZVINs 降解 TNT 脫硝可能(a)機制及(b)反應路徑

4.6 高能火炸藥 RDX 降解途徑探討

圖 9 說明當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其 RDX 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由 1、3 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或 NO ，雙取代反應可能是 1 及 3 號位置或是 1 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或 NO ，三取代反應可能是 1、3 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或 NO ，其取代還原反應可能有 6 種不同中間產物會產生。

4.7 高能火炸藥 HMX 降解途徑探討

圖 10 說明當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其 HMX 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 HMX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能有單取代、雙取代、三原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是 1、3 及 5 號號是位置 NO_2 取代還原

為 NH_2 或是 NO ，四取代還取代及四取代還原，單取代還原反應可能會由 1、3、5 及 7 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是 1 及 3 號位置或是 1 及 5 號位置 NO_2 取代還原反應可能是 1、3、5 及 7 號是位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能有 10 種不同可能的中間中間產物會產生。

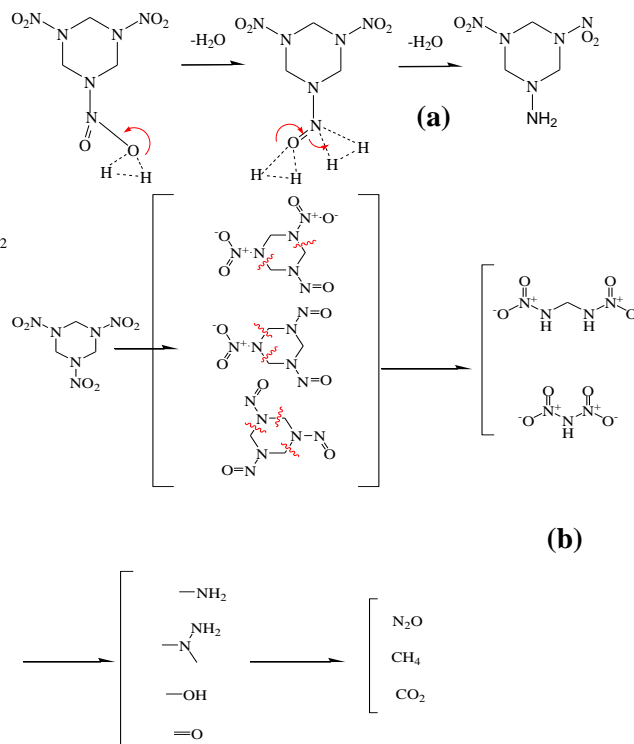
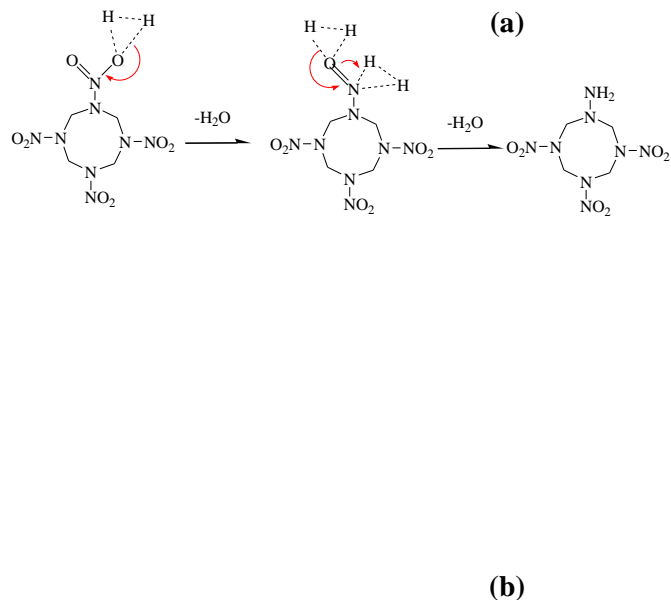


圖 9 ZVINs 降解 RDX 脫硝可能(a)機制及(b)反應路徑



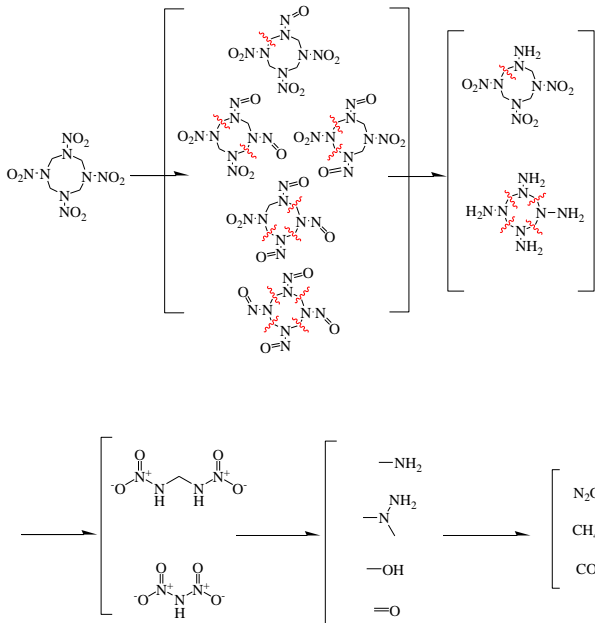


圖 10 ZVINs 降解 HMX 脫硝可能(a)機制及(b)反應路徑

4.8 ZVINs 降解高能火炸藥 ESCA 元素分析

藉由 ESCA 表面元素分析 ZVINs 降解高能火炸藥後產物表面元素含量，分析的結果可了解降解高能火炸藥後 ZVINs 表面可能含多種化合物，在降解三種不同高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 其 ZVINs 表面具有 Fe、O 及少量 C 的訊號產生(如圖 11 所示)；在此利用 XPS 的微區圖並利用分析軟體分析 binding energy 700-800 eV 間的 Fe 的微區表面可能的化合物，在經分析後表面的在降解三種不同的火炸藥後，其 ZVINs 表面轉變為以 Fe、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 等四種不同的氧化物。

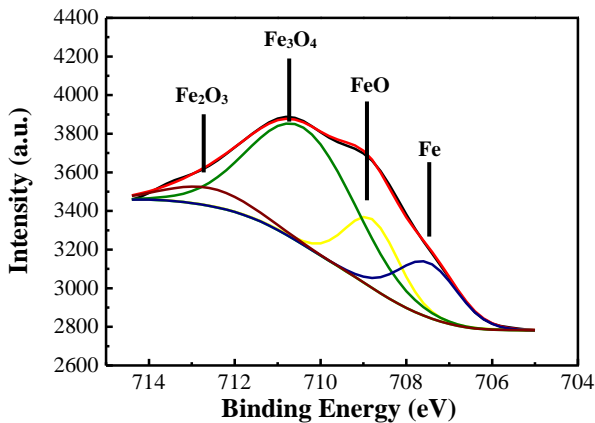


圖 11 ZVINs 降解火炸藥 60 min 後 ESCA Fe 微區分析

4.9 奈米零價鐵粉降解高能火炸藥後 XANES 分析

同步輻射 X 光吸收近邊緣結構(XANES)分析顯示吸附高能火炸藥之 ZVINs 中，鐵原子的實際吸收邊緣能量(k edge 為 7112 eV)與鐵原子的氧化價數有關，一般是鐵的氧化數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移，且氧化數愈高，化學偏移量愈大在圖 12 中可以得知由左至右依次為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃，不同的氧化態會造

成 pre-edge 峰的躍升，其由上而下為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃(如圖 12 所示)。

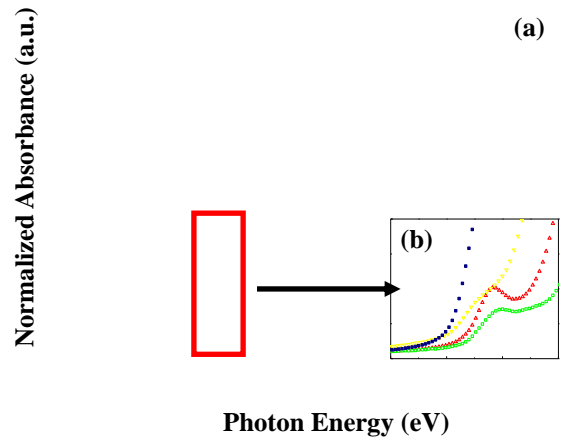


圖 12 (a)標準 Fe(0)、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 之 Fe XANES 及(b)pre-edge 分析

4.10 ZVINs 降解高能火炸藥後 EXAFS 分析

將降解污染後的之 ZVINs 透過 XANES，可以得知其降解污染物後的產物接近於 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃，並進一步以 EXAFS 來進行分析，以求樣品透過 Fe 元素分析後之最佳擬合曲線。ZVINs 降解 TNT 後 60 min 的產物，以 EXAFS 來針對 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 分析(如圖 13 及 14 所示)，在以 EXAFS 針對 Fe₂O₃ 最佳擬合曲線，可以發現其 r-factor 為 0.003039，配位數為 4.3，長為 1.94，在以 EXAFS 針對 Fe₃O₄ 最佳擬合曲線，可以發現其 rfactor 為 0.002037，配位數為 3.8，鍵長為 1.94；其降解後的產物再以 EXAFS 分析，發現對於 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 的 r-factor 皆低於 0.01，符合度高，對比 XRPD 及 ESCA 的分析結果，可以得知其降解後的產物為 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 的混合物。

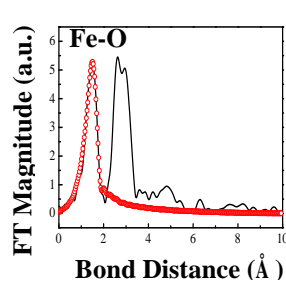


圖 13 ZVINs 降解 TNT 後 Fe 之 FTIR 光譜

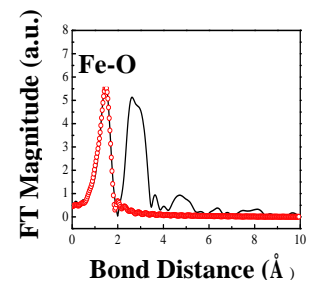
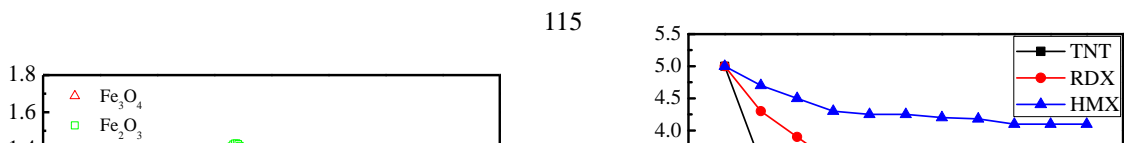


圖 14 ZVINs 降解 RDX 後 Fe 之 FTIR 光譜

4.11 模擬受 TNT/RDX/HMX 污染土壤之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗

目前已初步完成受火炸藥污染土壤(TNT/RDX/HMX)之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗，由實驗數據(圖 15)可知其還原降解速率大小依序如下：TNT > RDX > HMX，表示連續式管柱試驗之結果與批示反應結果相似，主要原因可能是 HMX 與 RDX 之結構強固，



不易受 ZVINs 還原降解所致。

Concentration (ppm)

Reaction Time (day)

圖 15 模擬 ZVINs 反應管柱降解受火炸藥污染土壤中 TNT、RDX 和 HMX 濃度與反應時間之關係

4.12 利用奈米零價鐵降解去除火炸藥污染地下水體之基本工程設計及參數

A. 奈米零價鐵活性反應穿透牆系統設計

本研究計畫參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗，乃採用較實用之斗閘系統 (funnel-and-gate system)形式 ZVINs 穿透式活性反應牆(permeable reactive wall)，此形式反應牆具有結構簡易、抽換容易、匯集污染源效果佳等之優點，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至 ZVINs 穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。由圖 16 可知，利用 ZVINs 反應牆處理受火炸藥污染地下水污染現址模擬研究中，可知預估目前一般火炸藥污染地下水之濃度範圍平均值經驗、反應牆設計流程及採樣處理細節，並參照現址附近地下土層及地下水層之情況，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至 ZVINs 穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低 TNT/RDX/HMX 污染地下水之污染程度。

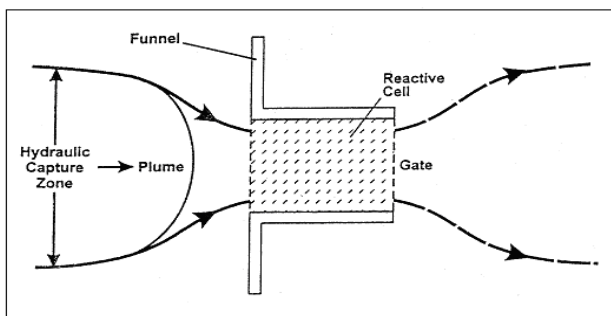


圖 16 斗閘系統之透水處理壁的示意圖

B. 奈米零價鐵使用直接注入法處理

本研究計畫亦參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗(請參見圖 17)，乃採用另一高效率直接注入法系統，此形式具有方便到達污染源、操作容易、去除效果佳等之優點，在使用地電阻影像剖面法(resistivity image profiling,

RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測 ZVINs 的傳輸行為，並確認地下污染源及流向後，由污染源上游適當位置點，直接注入已事先攪拌均勻之 ZVINs 泥漿 (slurry)，順著地下水流向便能有效去除及降低火炸藥污染地下水之污染程度。

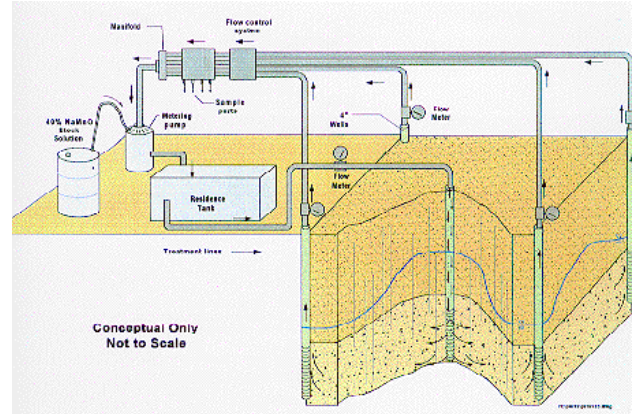


圖 17 ZVINs 直接注入法處理受火炸藥污染地下水示意

五、結論

1. 由 FE-SEM 分析 ZVINs 粒徑為 20~50 nm，BET 量測其比表面積為 $42.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。以 ZVINs 降解 3 種火炸藥水溶液，結果顯示在室溫下於 1 h 內可完全降解 90 ppm TNT、35 ppm RDX 及 5 ppm HMX。將 ZVINs 降解三種不同濃度火炸藥數據代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 模式，其為一階反應。並以 Arrhenius equation 計算 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.74、10.08 及 12.46 kcal/mol。
2. 在 ZVINs 降解高能火炸藥的研究中，TNT 因具苯環結構，其立體結構是平面，RDX 立體結構為三氮六環，其立體結構最穩定為椅型，HMX 立體結構為四氮八環，其立體結構最穩定為皇冠型，其立體障礙為 $\text{HMX} > \text{RDX} > \text{TNT}$ ，在硝基鍵結的拉電子能力與官能基的數目與反應速率研究中，拉電子的能力越強與官能基的數目越多就越不容易進行還原取代，在 TNT 中結構中硝基團接的元素為 C，RDX 及 HMX 硝基團接的元素為 N，又 N 的陰電性(3.0) > C (2.5)，N 拉電子的能力 > C，可以得知反應速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX}$ 、 HMX ，在官能基的數目部份 HMX 比 RDX 多出一組 NO_2 ，故其反應速率應為 $\text{TNT} > \text{RDX} > \text{HMX}$ ，與實驗結果相符。
3. ZVINs 降解高能火炸藥的反應途徑研究中，由實驗發現(1)TNT 反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基被取代 NH_2 的單取代反應、(2)RDX 反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基被取代不同數量的 NO ，其取代的趨勢為單取代 > 雙取代 > 三取代及(3)HMX 反應中間產物是趨向於 NO_2 官能基被取代不同數量的 NO 後再進一步被還原為 NH_2 。在以上數種不同中間產物會因 NO_2

官能基被還原為 NO 或 NH₂，導致結構不穩定而開環形成長鏈烷類、methylenedinitramine 以及 bis-nitroamine，後再降解到 formaldehyde、methanol、hydrazine 和 dimethyl hydrazine，此中間產物最後分解成 N₂O、CH₄ 和 CO₂。

六、參考文獻

- [1]. Matheson L. J. and Tratnyek P. G., *Environ. Sci. Technol.*, 28(12), 2045-2053 (1994).
- [2]. Reynolds G. W., Hoff J. T., and Gillham R. W., *Environ. Sci. Technol.*, 24(1), 135-142 (1990).
- [3]. Sun Y.P., Zhang W.X., and Wang H.P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 120(1-3), 47-56 (2006).
- [4]. Mu, Y., Yu, H. Q., Zheng, and J. C., Zhang, *Chemosphere*, 54(7), 789-794(2004).
- [5]. Ayoub K., Hullebusch E. D., and Bermond A., *J. Hazard. Mater.*, 178, 10-28 (2010).
- [6]. Chen Y., Hong L., Han W., Sun X., and Li J., *Chem. Eng. J.*, 168, 1256-1262 (2011).

電動力技術現地模組設立及測試之研究

Study of Pilot Scale Electrokinetic Modul Sep Up and Test

袁菁¹ (Ching Yuan) 蔡嘉仁² (Jia Ren Tsai)

¹ 國立高雄大學土木與環境工程學系教授

² 國立高雄大學土木與環境工程學系研究生

caroline@nuk.edu.tw

一、中文摘要

電動力技術係一現地(in-situ)整治技術，可藉由調整電動力操作參數及處理時間，使得地面活動及原有建物不受影響，且因具備外在驅動力及污染物擴散方向可控制之特點，特別適合應用於大多技術不適合處理之黏土層污染。

本研究實驗所使用之電極棒為空心不銹鋼棒(SUS 316)，操作流質之選用為 0.05 M 之乳酸(Lactic acid)，整治時間為 20 天，電位坡降為 0.2~0.35 V/cm，電極接觸面積為 28,260~37,680 cm²，以探討電極接觸面積及電位坡降之影響。

Test 1 實驗(K_e)為 23.9 cm²/V-s，其 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 金屬之去除效率分別為 41.8 %、4.2 %、32.8 %、31.6 % 及 35.6 %，相較於 Test 2 實驗中電滲透流係數(K_e)為 23.9 cm²/V-s，其 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 金屬之去除效率分別為 82.4 %、81.9 %、51.6 %、88.1 % 及 44.9 %，主要是藉由電滲透流及離子遷移方式移除目標污染物，在陰極槽液中發現有少量污染物濃度，並推測其主要污染物皆因電鍍而在陰極電極上被發現；而在目標污染物 Cu 之序列萃取中發現，在電位坡降為 0.35 V/cm 時可有效改變其與土壤之鍵結型態，並藉由電滲透流及電子遷移方式移除；而與 Test 2 相同的是實驗結束後發現陰極電極有金屬污染物鍍於外層，使電極重量增加，而比較對污染物之去除效率即可發現，當降低電位坡降為 0.2 V/cm 時，將無法有效達到去除之成效，且在 Cu 之鍵結型態分析中，降低電位坡降以致無法有效改變其鍵結型態達到移除之成效，但在殘留濃度分佈中仍可發現有緩慢往陰極移動之現象。

比較 Test 1 及 Test 2 之殘留濃度分佈可發現，本研究之三維模場污染物移動方式有別於一般實驗室小型模組模擬實場整治情形，除了一般由陽極往陰極移動之縱向去除外，明顯可看出本研究之試驗仍有一垂直向往上移動之現象發生，推測應是模擬實場整治，在模場上方無額外施加壓力，以致在電動力整治過程中產生之氣體往上逸散時，同時將污染物往上推動所造成；另在土壤溫度量測部分，平均室溫為 32.1 °C，期末土體平均溫度為 36.6 °C，土體溫度量測結果平均高於

室溫 4~5 °C，是一可接受之範圍。

而在成本考量方面，電極費用佔總成本之 85 %、操作流質費用佔 14 %，電極是主要影響成本多寡之主因(本研究電極以每次試驗接更新計算)，而主要電極之消耗原因為槽液腐蝕及電流造成之氧化腐蝕情形，因此若能有效控制 pH 值及藉由試驗找出一最佳操作參數，即可使電極重複使用，將可有效降低整治成本。

關鍵詞：電動力、電位坡降、乳酸

Abstract

Electrokinetic (EK) process is classified as an in-situ remediation technology. It will be conducted in site without disturbing present resident activities with proper operation and reasonable treatment time. EK process is much fit in contaminated site with clay soil because pollutant will be forced to migrate by the electrical driving force. The advantages EK process includes: (1) production of uniform electroosmotic flow in heterogenous medium, especially in low permeable soil; (2) easy control of flow direction; (3) high removal and degradation efficiency; (4) high economy. To establish pilot-scale operation parameters will be beneficial to promote in application

The aim of this project is to design a 3-D pilot-scale EK modul and conduct a series of soil remediation experiments to investigate the effect of electrode area and potential gradient on remediation efficiency.

Considering reducing cost, hollow stainless electrodes (SUS 316) are selected for test. A series of the experiments were conducted with 0.05 M lactic acid as processing fluid under potential gradient of 0.2~0.35 V/cm and electrode area of 28260 ~ 37680 cm² for 20 days. Results showed that the treatment efficiency of Zn, Cu, Pb, Cr and Ni were 41.8%, 4.2 %, 32.8 %, 31.6% and 35.6 %, respectively, conducted with potential gradient of 0.2 V/cm and electrode area of 28260 cm². As decreased to potential gradient to 0.35 V/cm, the treatment efficiency of Zn, Cu, Pb, Cr and Ni were also decreased to 82.4 %, 81.9 %, 51.6 %, 88.1 % and

44.9 %, respectively. It was found that most of removed pollutants are coating on the cathode electrode surface and part of remained in the cathode reservoir. It was concluded that the treatment mechanism was dominated by EO flow. Based on sequential extraction results, it was found that the binding strength of Cu with soil was shifted from strong to weak after EK process and, however, it became insignificant at lower potential gradient.

Other than pollutants migrated from anode to cathode, it was also found that the pollutants were migrated from bottom layer to top layer. Such vertical migration of pollutants will be beneficial to remediate contamination in depth. The soil temperature after EK treatment was 4~5 °C higher than room temperature which was at reasonable range for in-situ remediation. For cost analysis, 85%, 14%, and less than 1% was accounted for the cost of electrodes, processing fluid and electricity, respectively. To prevent corrosion of electrode would tremendously lower the remediation cost.

Keywords: Electrokinetic、Potential gradient、Lactic acid

二、緣由與目的

電動力技術係一現地(in-situ)整治技術，可藉由調整電動力操作參數及處理時間，使得地面活動及原有建築物在不受影響下進行整治，且因具備外在驅動力及污染物擴散方向可控制之特點，特別適合應用於大多技術不適合之黏土層污染。其主要優勢為：(1)可產生均勻之電滲透流於異質且低滲透性之土壤介質中移動，(2)可有效控制電滲透之流向，(3)高降解效率與移除率且較具安全性，(4)為一種高經濟效益之現地永續處理技術(Li et al., 1998, Pamukcu et al., 1997)。故本研究計畫重點將設計三維模組，並進行組裝使之作為實場處理前之測試實驗設施，建立實驗操作數據，以作為後續現地實驗之依據。

1. 第一代三維現地模組設計及組裝

本年計畫重點將設計三維現地模組(約 1.5 m × 1 m × 1.1 m)，並進行組裝(由台境公司出資)，使之作為實場處理前之測試實驗設施，以決定操作參數，日後並可作為現地移動式處理設備。

2. 建立實場初步操作參數

探討電極接觸面積及電位坡降之影響，進行現地模場實驗，實驗結果將作為後續現地實驗之依據。

三、材料及方法

本研究為設計一三維現地模場如圖 1(參考 Lee et al., 2012)，並與環工設備公司洽商，討論現地試模設計藍圖之規劃，並針對所需使用之設備

及監測儀器等做完整設計及擺放位置之規劃，以能完成三維現地模組之設立。實驗中分別對土體溫度、pH 值、電流密度及導電度量測，於實驗期中(10 天)及期末(20 天)進行土壤採樣，而後分析其污染物殘留濃度、土壤 pH 值及對目標污染物 Cu 金屬做鍵結型態分析，藉由改變電位坡降及電極接觸面積，探討不同條件下對污染物之去除效率。其日程為 20 天，操作流質為乳酸(Lactic acid)，藉本研究試驗之結果，得到未來應用於實場電動力之參考依據。

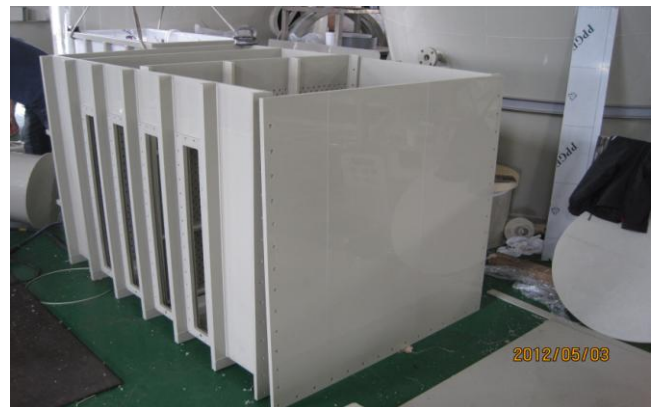
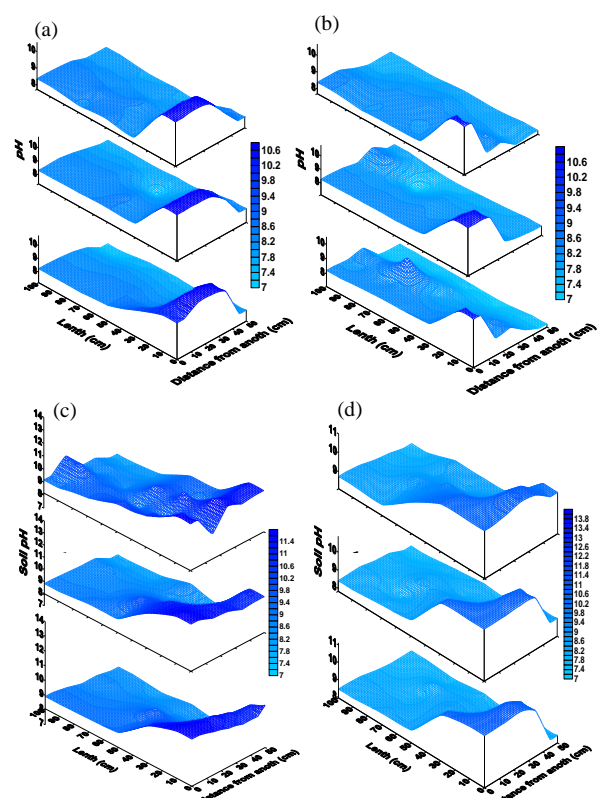


圖 1、第一代三維現地模場之照片

四、結果與討論

1. 圖 2(a)~(d)為實驗整治結束後土壤 pH 值之分布情形，在實驗整治期間，因對 pH 值控制之關係，在期末分析後土壤平均 pH 值為 8.2~8.5，而在近洋及部分 pH 值大約落在 10.5~11，其原因係



119 圖 2、土壤 pH 分佈圖(a)Test1 20 天；(b)Test2 30 天；(c)Test1 20 天；(d)Test2 30 天

陽極 pH 所添加之液鹼未經過循環泵浦與槽液混合即進入土體，以致在土體接近陽極後端部分之 pH 值呈現較高之情形。

2. 見圖 3 (a)~(d)，為 Test 1 試驗之監測數據及分析所得之數據。降低電位坡降為 0.2 V/cm，即為 Test 1 之試驗，見圖 3 (a)陰陽極平均 pH 值分別為 7.08 及 6.32，如圖所示呈現穩定之情形；電流密度則如圖 3 (b)所示，呈現緩慢上升之情形，其應係由於土壤污染物逐漸移除，進而減少土壤中電阻，減少電流消耗，而呈現緩慢上升之情形；圖 3 (c)則為陰陽極槽液之導電度，明顯看到陰極在第 4 天突然遽降，推測應係被移除之金屬污染物被鍍在陰極電極棒上，導致陰極槽液導電度下降之原因；圖 3 (d)則為陰陽極槽液溫度，陰陽極平均溫度分別為 43.1 及 43.8 °C，相較 Test 2 降低電位坡降其溫度亦隨之降低；其 Test 1 對土壤污染物 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 之去除效率分別為 41.8、4.2、32.8、31.6 及 35.6 %。

3. 見圖 4 (a)~(d)，為 Test 2 試驗之監測數據及

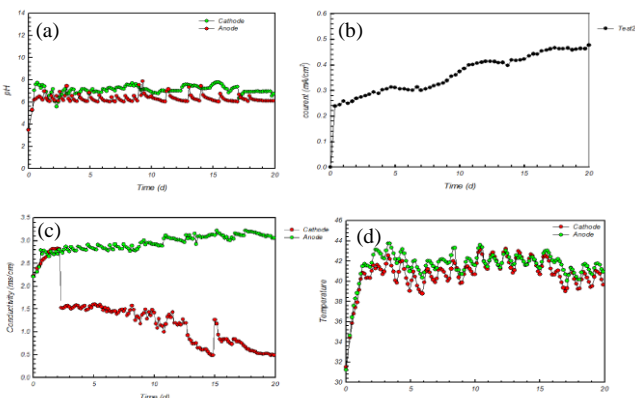


圖 3、Test 1 a：陰陽極 pH 值隨時間變化圖；b：電流密度隨時間變化圖；c：陰陽極電導度隨時間變化圖；d：陰陽極槽液溫度隨時間變化圖

分析所得之數據。初始電位坡降為 0.8 V/cm，但因電流超出電源供應器最大負荷而發生跳電，因此後續則改降為 0.35 V/cm。且由圖 4 (a)可看出，土壤之 pH 值，除初始泵浦輸出過大以外，後續之 pH 值陰陽即分別穩定在 6.5 及 6.8；在 4 (b)中發現電流密度呈穩定之情形，大約在 2.8-3.0 mA/cm² 之間，顯示其土壤並無阻塞之情形發生；而在圖 4 (c)陰陽極槽液導電度中可發現，陰陽極皆有明顯提升之情形，其應係由於土壤中金屬污染物移出溶於槽液中，使導電度持續上升；在圖 4 (d)中，陰陽及槽液平均穩定在 48.5 及 53.5 °C；而在整治時間為 20 天、操作流質為 0.05 M 之乳酸、電極接觸面積為 26,400 cm² 且電位坡降為 0.35 V/cm 之參數設計下，Test 2 對土壤污染物 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 之去除效率分別為 82.4、81.9、51.6、93.6 及 44.9 %。

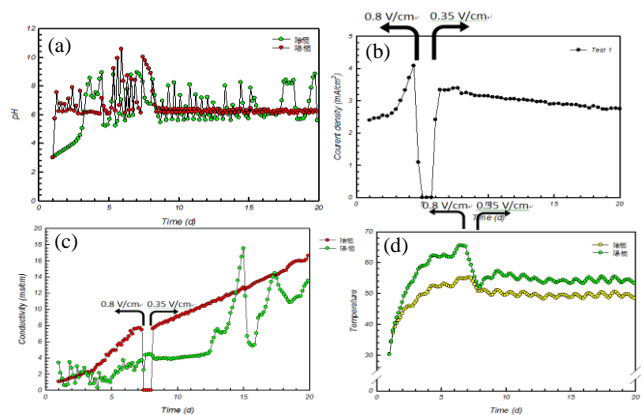


圖 4、Test 2 a：陰陽極 pH 值隨時間變化圖；b：電流密度隨時間變化圖；c：陰陽極電導度隨時間變化圖；d：陰陽極槽液溫度隨時間變化圖

4. 圖 5 (a)、(b)為 Test 1 及 Test 2 之處理機制圖，從圖中可發現在降低電位坡降對污染物之去除效率有明顯之影響，污染物去除主要藉由電滲透流及電子遷移方式移除，而在 Test 1 電位坡降降為 0.2 V/cm 後，對於污染物去除效果要比 Test 2 低許多，推測應係電位坡降降低導致電滲透流及電子遷移之機制較不旺盛而導致。

5. 圖 6 (a)、(b)為 Test 1 及 Test 2 金屬 Cu 之鍵結型態分佈圖，比較圖(a)、(b)，明顯可看到在降低電位坡降後，無法有效改變 Cu 之強鍵結轉換成較弱之鍵結型態，藉由電滲透流及電子遷移方式去除，因此可得知電位坡降為一重要影響因素。

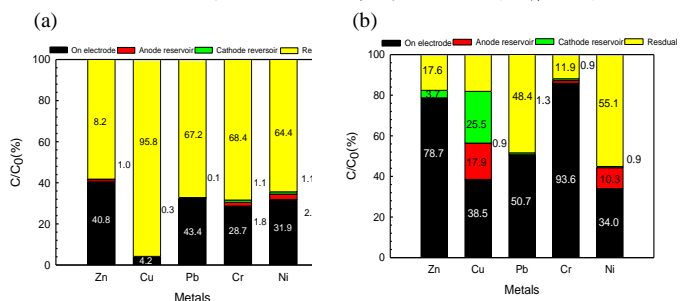


圖 5、處理機制圖(a)：Test 1；(b)Test 2

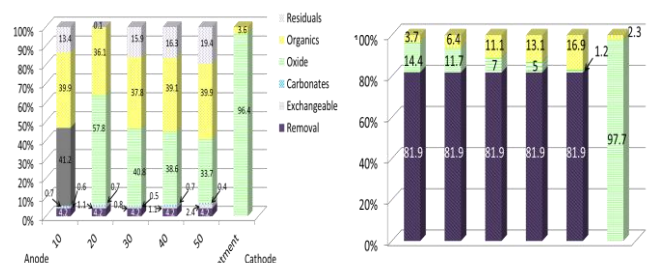


圖 6、電動力系統處理後銅之鍵結分析圖

(a)Test 1；(b)Test 2

五、結論

1. 在第一代現地三維模場尺寸之設計，而在與環工公司多次洽商後確立最大土體尺寸為(1.0 m × 1.0 m × 0.75 m, L × W × H)，而三維模場之設計則是根據電極距離及土體體積多寡之參數改變，針對陰陽極槽做彈性調整之控制。
2. 本研究之 Test 1 實驗中，操作條件為整治時間為 20 天、電位坡降為 0.2 V/cm、操作流質為 0.05 M 乳酸(Lactic acid)且電極接觸面積為 26,400 cm² 時，其對土相中重金屬(Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni)之去除效率分別為 41.8 %、4.2 %、32.8 %、31.6 % 及 35.6 % 去除效率，可看到除了 Pb 及 Ni 其他金屬皆已達 80 % 以上，因其 Pb 及 Ni 之陽離子遷移率較低之緣故，因此去除率較其他金屬差；改變電位坡降為 0.35 V/cm (Test 2)，其對土相中重金屬(Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni)之去除效率分別為 82.4 %、81.9 %、51.6 %、88.1 % 及 44.9 %，比較 Test 1 及 Test 2 之去除效率，電位坡降對污染物移除之效率是一重要影響因素。
3. 在電動力整治過程中，因化學反應之發生，以致整治土壤溫度會有上升之情形，因此於試驗過程中將對土壤溫度做定期之量測動作，而在 20 天之整治期間，土壤平均溫度為 38.2°C，平均室溫則為 32.8°C，土壤溫度與室溫差異在 5.4°C。
4. 於成本效益方面之考量，電極棒的消耗為主

要經費耗用之原因，其中電極佔成本的 85 % 之多。實驗處理之土體體積及操作時間將直接影響電極棒使用數量，且金屬電極處於酸性液體時會有腐蝕情形，因此槽液 pH 值之控制是一重要控制因素，而在本研究之試驗中，電位坡降在 0.35 V/cm 時發現電極發生氧化腐蝕之現象，而於陰極還原電鍍，造成電極棒之耗損，是為未來應用於實場之主要限制之一，其中每次實驗所需之電極接觸面積為 26,400~39,600 cm² (電極以每次皆更新計算)，換算為電極數量為 24~36 支，在試驗期間若能達到有效控制 pH 值之目的，將可減少電極腐蝕情形，使電極可重複使用，即可減少電極之消耗及降低成本。

六、參考文獻

- [1]. Pamukcu, S. and Weeks, A., (1997) Electrokinetic Treatment of Contaminated Soils Sludges and Lagoons, "Final Report, Contract No. 02112406, DOE/CH-9206, Argonne National Laboratory, Chicago, IL.
- [2]. Lee, K.Y., Kim, H.A., Lee, W.C., Kim, S.O., Lee, J.U., Kwon, Y.H. and Kim, K.W. (2012). Ex-situ field application of electrokinetic for remediation of shooting-range soil. *Environ Geochem*, 34, 151-159.

利用電動力法現地整治汞污染土壤先期研究

A preliminary study on remediation of mercury-contaminated soil by the iodide-assisted electrokinetic process

楊金鐘 (G. C. C. Yang)^{1,2*}、王智龍 (C. L. Wang)²、邱鈺涵 (Y. H. Chiu)²、林彥融 (Y. J. Lin)²

¹ 國立中山大學新興污染物研究中心

(Center for Emerging Contaminants Research, National Sun Yat-Sen University)

² 國立中山大學環境工程研究所

(Institute of Environmental Engineering, National Sun Yat-Sen University)

*Email: gordon@mail.nsysu.edu.tw

摘要

本先期研究旨在評估利用電動力程序現地整治真實汞污染土壤之可行性。台灣早期之鹼氣工廠所產生之汞污泥及其不當處理/處置所衍生之土壤/地下水污染問題，至今仍未能完全得到妥善解決。本研究利用實驗室規模之電動力整治系統氣密式砂箱反應器探討碘化鉀輔助電動力整治工法之操作參數、評估其對於汞之整治效率、及估算此工法之整治費用，進而評估此整治工法之可行性及應用潛能。砂箱反應器中所佈設之模擬未飽和層及飽和層土壤係採集自國內某實際汞污染場址土壤（汞濃度為 3,000-5,000 mg/kg），並使用 0.1 M KI 水溶液及/或真實地下水當作陰、陽極槽液及土壤間隙水，分別以施加定電壓（1 V/cm）或定電流（20 mA）進行 1-14 日不同期程之 8 組電動力整治試驗。碘化鉀輔助電動力試驗結果顯示：(1) 汞與碘化鉀形成水溶性離子態之 HgI_4^{2-} 移向陽極端為主要處理機制，而以形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端為次要處理機制；(2) 經由總汞質量平衡分析，推測碘化鉀輔助電動力整治工法尚有穩定化的處理機制足以使得汞形成殘餘態金屬化合物，而無法由王水消化法予以前處理及分析；(3) 本整治工法對於汞污染土壤在整治過程並不會有汞氣體逸散之虞；及 (4) 本整治工法 8 組試驗之平均總汞去除率為 27.96-62.77%，具有技術可行性，且其整治費用（27-77 元/每公克汞）與其他工法相當，具經濟可行性。因此，本先期研究採用之碘化鉀輔助電動力整治工法實具有現地整治真實汞污染土壤及底泥之應用潛能，未來如何將此整治工法實場應用仍有待進一步研究與評估。

關鍵詞：碘化鉀輔助電動力法、現地整治、汞污染土壤

Abstract

The objective of this preliminary study was to evaluate the feasibility of using the electrokinetic (EK) process for in situ remediation of actual Hg-contaminated soil. Subsurface mercury contamination due to improper treatment and disposal of Hg-containing sludge generated from chlor-alkali factories has been a headache in Taiwan for decades. To resolve this problem, a novel EK process was proposed in this research. In this work an EK remediation system, including a gas-tight sand-box reactor with monitoring wells & caps, DC power supply, and electrodes of various materials, was first installed. Then an actual Hg-contaminated soil (Hg concentration of 3,000 to 5,000 mg/kg) was collected, characterized, and filled in the soil compartment of sand-box reactor simulating the unsaturated zone and saturated zone. In addition, 0.1 M KI lixiviant and/or actual groundwater were used as anolyte, catholyte and soil pore water. At this stage, an electric field was applied to the EK remediation system using a constant voltage mode (i.e., 1 V/cm) or constant current mode (i.e., 20 mA) for eight tests with different remediation time ranging from 1 to 14 days. The following are the research findings obtained using the potassium iodide-assisted electrokinetic (KI-assisted EK) process in this work: (1) migration of HgI_4^{2-} (originated from chemical reaction of Hg and KI in aqueous solution) toward the anode is the primary mechanism for Hg removal, whereas the transport of dissolved Hg_2I_2 toward the cathode end by electroosmotic flow is considered the secondary removal mechanism for Hg; (2) through the mass balance of total Hg in the sand-box reactor, it is postulated that there might exist a mechanism relevant to Hg stabilization rendering the formation of unknown residual metallic Hg compound that is non-dissolvable by aqua regia digestion and for subsequent chemical analysis; (3) the emission of Hg vapor would not take place in the KI-assisted EK process; (4) the KI-assisted EK process is considered to be technically and economically feasible as compared with other Hg remediation technologies. It is believed that further studies are needed before the KI-assisted EK process could be implemented in the real world.

Keywords: Potassium Iodide-Assisted Electrokinetic Process; In Situ Remediation; Mercury-Contaminated Soil

一、前言

國內於 1998 年「台塑汞污泥事件」後，行政院環境保護署對於國內鹼氣工廠產生的汞污泥大多有進行處理或公告為污染場址，唯有正泰化工股份有限公司新莊廠污染場址早先一步已改建成工業住宅，其場址土壤中汞濃度高達管制標準值 (20 mg/kg) 241 倍，且地下水之汞濃度亦高達管制標準值 (0.02 mg/L) 9.8 倍，故實有必要開發非開挖移除的現地整治工法，以便未來整治汞污染場址之用。

於眾多的土壤及地下水污染整治技術中，電動力整治 (electrokinetic remediation) 技術是屬於一種相對新穎的現地 (in situ) 整治技術，可適用於各種質地之土壤及重金屬、無機及有機污染物之移除，亦可以離地 (ex situ) 方式進行應用。於過去十餘年來，其高移除效率與具安全性已持續地引起研究人員與美國政府官員的關切，並將此種技術應用於污染場址中有機污染物的去除，或結合其他技術將污染土壤中的有害物質去除 (Shapiro and Probst, 1993; Reddy and Chinthamreddy, 1999; Suè et al, 2003; Saichek and Reddy, 2005; Yang and Chang, 2006; Yang et al., 2007, 2008; Yang, 2009; Yang and Wu, 2010)。

於國外相關研究中，利用碘化鈉輔助電動力整治汞污染土壤之研究報導指出，Cox 等人 (1996) 於實驗室藉由添加 I_2/I^- 使汞污染土壤形成 HgI_4^{2-} ，再利用電動力法將汞移除，其反應 16 天後，汞去除率可達 99%；Thöming 等人 (2000) 亦曾針對汞污染土壤 (汞濃度約 1200~1900 mg/kg，其中，元素汞約佔 84±4%) 於實驗室中利用電動力的電化學方法提升砂質土壤中汞的氧化反應，試驗時間為 27 天及 54 天，除元素汞以外之汞化合物，於陽極端土壤累積濃度達 720-975 mg/kg，且陰極端土壤累積濃度達 663-675 mg/kg；García-Rubio 等人 (2007) 曾利用碘化物來提升電動力法對含汞污染土壤的去除效率，其反應 160 小時後，於陽極槽液之汞回收率約可達到 37%；Gallego-Blanca 等人 (2009) 曾於實驗室規模試驗中，利用串聯式電動力法整治西班牙採礦區之含汞污染土壤，並使用碘化物來提升電動力法的整治效果，其反應 7.5 天及 15 天後，於陽極槽液之汞回收率皆可達到 35%。

反觀國內，利用電動力法整治汞污染土壤之相關研究成果，至今仍然有限，因此，本研究以含汞污染之真實土壤，於實驗室規模進行碘化物輔助電動力整治汞污染土壤之先期研究，探討其

相關之反應機制，並評估其技術及經濟可行性，期盼建立本土化之汞污染電動力現地整治技術。

二、材料與方法

本研究之土壤樣品係採集自國內某汞污染場址內之真實土壤 (其基本性質如表 1 所示)，並使用 0.1 M 碘化物水溶液及/或真實地下水當作陰、陽極槽液及土壤間隙水。實驗室規模之氣密式砂箱反應器電動力反應系統，如圖 1 所示 ($L \times W \times H = 30 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$)，其土壤反應室以 SUS 316 不銹鋼材質為主體，分為頂空氣體、不飽和層土壤及飽和層土壤三部分，並於氣密蓋上設置監測井孔/蓋，以利於 pH 值量測及汞氣體逸散之監測 (Tekran, Model 2537)。其研究期間，分別以施加定電壓 (1 V/cm) 或定電流 (20 mA) 進行 1-14 日不同期程之 8 組電動力整治試驗。

表 1 土壤基本性質分析結果

項目	檢測值
pH 值	9.32
水分含量	13.53%
比重	1.49
孔隙率	29.80%
粒徑分布	
<0.002 mm	10.55%
0.002-0.05 mm	13.32%
0.05-2 mm	76.13%
質地	砂質壤土 (Sandy Loam)
有機物含量	1.89%
陽離子交換容量	2.21 meq/100 g
總汞含量	4291 mg/kg (第 1-3 組電動力試驗) 3020 mg/kg (萃取試驗及第 4-8 組電動力試驗)

註：本研究共採集二批次土壤樣品，第一批次土壤僅夠第 1-3 組試驗使用。

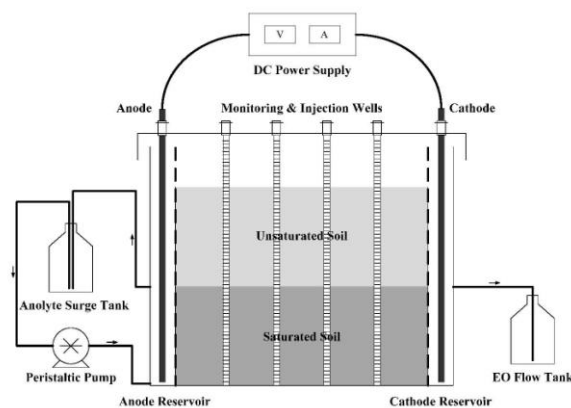


圖 1 實驗室規模電動力整治系統砂箱反應器示意圖

此外，利用自行製備濃度為 0.1 M 碘化鈉、碘化鉀、異丙基黃原酸鈉 (sodium isopropyl xanthate, SIPX) 及 2,3-二巰基丙磺酸鈉 (2,3-dimercaptopropanesulfonic sodium, DMPS) 等 4 種水溶液，先行試驗其於不同 pH 值條件下，將污染土壤中汞轉換成水溶性離子態之 HgI_4^{2-} 及水溶液相之 Hg_2I_2 的能力，並根據汞萃取試驗 (如圖 2 所示) 結果，選定 0.1 M 碘化鉀水溶液 (平均汞

萃取率可達 41.25%) 作為電動力試驗組別之形成汞錯合物的反應溶液。

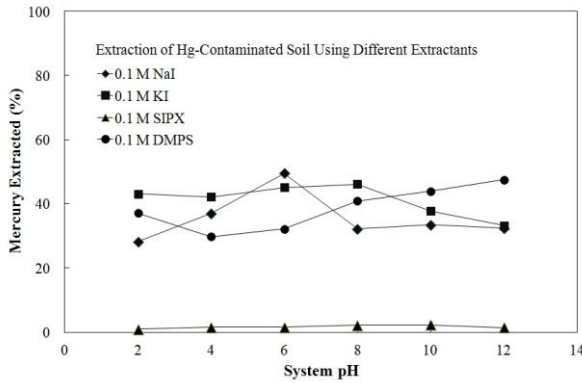


圖 2 汞污染土壤於不同 pH 值之萃取劑 (碘化鈉、碘化鉀、異丙基黃原酸鈉及 2,3-二巰基丙磺酸鈉) 水溶液中之萃取試驗

另外，檢測方法主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「水之氫離子濃度指數 (pH 值) 測定方法—電極法 (NIEA W424.52A)」、「土壤酸鹼值 (pH 值) 測定方法—電極法 (NIEA S410.62C)」、「土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.61C)」、「土壤中重金屬檢測方法—王水消化法 (NIEA S321.63B)」及「水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿質譜法 (NIEA W313.52B)」進行樣品檢測，其中，本研究第 1-3 組電動力試驗組別係以固體/液體/氣體汞分析儀 (Nippon Industries Company, MA-2000) 進行土體中汞含量分析，而第 4-8 組電動力試驗組別則以國立成功大學國家科學委員會貴重儀器中心—感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-MS, Hewlett Packard 4500) 進行土體中汞含量分析。

三、結果與討論

(一) 電動力試驗

綜合 8 種電動力試驗結果 (見表 2) 顯示：(1) 由第 2-4 組試驗結果發現，飽和層土壤之地下水、陽極槽液及陰極槽液使用 0.1 M KI 水溶液時，將會提升水體中的黏滯度，且不利於汞與碘化鉀形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端之電滲透流處理機制；(2) 由第 5 組及第 6 組試驗結果發現，陰極槽液之 KI 濃度大於陽極槽液 KI 濃度所造成的逆向擴散作用，亦不利於汞與碘化鉀形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端之電滲透流處理機制；(3) 由第 6 組試驗結果發現，雖然電滲透液流量只有 177 mL，但其平均總汞去除量亦能達到 8.90 g，就電動力法處理機制而言，汞與碘化鉀形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端之作用，並非為本工法之主要處理機制；(4) 由第 5-7 組試驗結果發現，陽極槽

液每日更換 0.1 M KI 水溶液或每日添加 30.3 g KI，可藉由電滲透流將碘化鉀帶入土體中，有助於總汞的去除，且每日添加 30.3 g KI 較每日更換 0.1 M KI 水溶液為佳；及 (5) 由第 7 組及第 8 組試驗結果發現，電源供應器輸出功率之大小將會影響施加電場之電位梯度，進而影響離子遷移及電滲透流之處理機制，且與土體總汞去除率大小具有正相關性。

表 2 利用碘化鉀輔助電動力法整治汞污染土壤之 8 組試驗結果之比較

組別	電場形式	陰、陽極電極材質	電源供應器輸出功率	陽極槽液	陰極槽液	飽和層土壤之地下水	反應時間	反應後土體平均 pH 值	總汞殘餘濃度	平均總汞去除率	平均總汞去除量
1	定電壓 (1 V/cm)	SUS 316	720 Watts	0.1 M KI 水溶液	0.1 M KI 水溶液	0.1 M KI 水溶液	24 h	9.67	3024 mg/kg	29.53%	9.12 g
2	定電流 (20 mA)	不銹鋼	720 Watts	0.1 M KI 水溶液	0.1 M KI 水溶液	0.1 M KI 水溶液	189.5 h	9.63	3055 mg/kg	28.81%	8.90 g
3	定電流 (20 mA)	鈦	720 Watts	真實地下水	0.1 M KI 水溶液	真實地下水	168 h	9.27	3004 mg/kg	30.01%	9.27 g
4	定電流 (20 mA)	鈦	720 Watts	0.1 M KI 水溶液	0.1 M KI 水溶液	真實地下水	168 h	8.78	2696 mg/kg	27.96%	6.08 g
5	定電流 (20 mA)	鈦	720 Watts	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日更換槽液	0.1 M KI 水溶液	真實地下水	168 h	8.26	1600 mg/kg	47.02%	10.22 g
6	定電流 (20 mA)	鈦	720 Watts	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日更換槽液	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日添加 13.7 g KI	真實地下水	168 h	7.83	1785 mg/kg	40.91%	8.90 g
7	定電流 (20 mA)	鈦	720 Watts	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日添加 30.3 g KI	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日添加 13.7 g KI	真實地下水	168 h	7.79	1125 mg/kg	62.77%	13.65 g
8	定電流 (20 mA)	鈦	380 Watts	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日添加 30.3 g KI	(1) 0.1 M KI 水溶液 (2) 每日添加 13.7 g KI	真實地下水	336 h	7.90	2106 mg/kg	30.30%	6.59 g

註：(1) 因電源供應器更新，第 8 組試驗所使用之電源供應器其輸出功率較第 1-7 組者低。
(2) 第 1-2 組試驗之 0.1 M KI 水溶液係以去離子水為基質配製；第 3-8 組試驗之 0.1 M KI 水溶液係以真實地下水為基質配製。
(3) 第 1-3 組試驗之土壤初始濃度為 4291 mg/kg；第 4-8 組試驗之土壤初始濃度為 3020 mg/kg。

(二) 總汞質量平衡分析

電動力試驗之總汞質量平衡主要以反應前、後之土體及水體中總汞含量計算，其添加較低碘化鉀劑量之試驗組別(第 1-4 組)，其總汞質量回收率分別為 70.48%、71.26%、70.02%及 72.77%，此結果與 Suèr and Lifvergren (2003) 之質量平衡分析結果(72%)相近，而添加較高碘化鉀劑量之試驗組別(第 5-7 組)，其總汞質量回收率分別為 58.29%、59.28%及 40.21% (後者為添加碘化鉀劑量最高組別)。於本研究總汞質量平衡中發現，總汞質量回收率有隨著添加的碘化鉀劑量增加而減少之趨勢，此結果與 Cox et al. (1996) 利用碘化鈉輔助電動力整治汞污染土壤之研究發現相似，推測在複雜土壤基質及施加電場之作用力下，汞可能與碘化鉀形成較為穩定的金屬形式，即 Tessier et al. (1979) 連續萃取法中所謂的殘餘金屬(residual metal) 型態，故推測電動力技術結合碘化合物去除汞污染物之反應機制，除了習知的電動力處理機制外，應尚有穩定化的機制存在，不過此論點有待進一步探討與驗證。另外，本研究結果亦發現，利用碘化鉀輔助電動力整治汞污染土壤的電動力法處理機制中，主要以汞與碘化鉀形成水溶性離子態之 HgI_4^{2-} 移向陽極端為主，而以形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端為輔。

(三) 汞氣體逸散監測

碘化鉀輔助電動力整治汞污染土壤試驗終止後，使用氣體汞元素分析儀(Tekran, Model 2537)進行砂箱反應器頂空氣體之汞元素殘留濃度分析，其結果顯示，汞元素平均濃度為 $6.82 \pm 8.67 \text{ ng/m}^3$ ($n=4$)，較檢測當時的大氣汞平均濃度 $10.85 \pm 12.50 \text{ ng/m}^3$ ($n=4$) 低，由此可證實本研究測試用之汞污染土壤，其汞化合物在電動力試驗過程中，並不會有汞氣體逸散之虞。

(四) 操作成本估算

本研究於第 8 組試驗組別加裝瓦時計(Kaga Electric, KEC-1)計算電動力試驗過程所消耗之電力為 4.25 kWh，依臺灣電力公司之電價表(2012 年 6 月 10 日實施)中非時間電價之營業用(330 度以下計算)的夏月及非夏月平均電費 3.27 元/kWh 計算，其第 8 組試驗組別電費約為 14 元；試驗過程添加碘化鉀(試藥級且純度 99.5%以上)劑量為 571.91 g，以 1,450 元/500g 計算，其藥劑費用約為 1,659 元；設備維護費用(例如：陽極鈦電極電化學腐蝕)約為 210 元，其費用合計為 1883 元。若以砂箱土體 7.2 kg 計算，平均處理費用約為 261,528 元/ton，其中，試藥級碘化鉀費用佔合

計費用約 87%，若改用工業級(純度 95%以上，約 496 元/kg)碘化鉀，合計每公噸土壤之整治費用可降低至 70,556 元，相當於每公克汞去除費用約 77 元，其費用相較於其他實驗室規模之汞污染土壤整治費用為中等。若以第 7 組試驗組別估算，假設電費約為 14 元(參考第 8 組試驗)，則合計每公噸土壤之整治費用預估約 50,833 元，亦即，每公克汞去除費用約 27 元，且整治時間減少 50%。電動力技術有別於其他整治技術之最大優勢為可直接進行現地應用(節省龐大的開挖工程費用)及針對黏土質地亦能有整治功效，若未來放大規模至現地進行大量汞污染土壤整治時，成本勢必不遜於其他整治工法的費用。

四、結論

本研究利用碘化鉀輔助電動力整治實際汞污染土壤，綜合本研究之試驗結果可得到下列結論：(1) 處理機制方面—汞與碘化鉀形成水溶性離子態之 HgI_4^{2-} 而移向陽極端的離子遷移(或謂電遷移)為主要處理機制；而形成水溶液相之 Hg_2I_2 且藉由電滲透流移向陰極端則為次要處理機制；除了上述二種習知之電動力處理機制外，經由總汞質量平衡分析，本研究推測尚有穩定化的機制足以使得汞形成殘餘態金屬化合物，而無法由王水消化法予以前處理及分析；及(2) 現地整治應用方面—本研究採用之工法對於汞污染土壤整治過程，並不會有汞氣體逸散之虞；本研究採用之工法技術可行性，且其去除單位汞質量的處理費用與其他工法相當，具經濟可行性，因此，實具有現地整治應用之潛能。

誌謝

本研究承蒙行政院環境保護署「100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇補(捐)助計畫」經費補助，特此致上謝忱。

參考文獻

- Acar, Y. B. and A. N. Alshwabkeh, "Principles of electrokinetic remediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, No. 13, pp. 2638-2647 (1993).
- Cox, C. D., M. A. Shoesmith, and M. M. Ghosh, "Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using iodine/iodide lixiviant," *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, No. 6, pp. 1933-1938 (1996).
- Gallego-Blanca, R., A. García-Rubio, J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, and C. Gómez-Lahoz,

- “Sequential application of different EKR enhancements to a mercury contaminated soil,” Book of Abstracts, 8th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2009), p. 38, Lisbon, Portugal, July 26-29 (2009).
- García-Rubio, A., J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, C. Gómez-Lahoz, J. M. Esbrí, and P. Higuera, “Implementation of a iodide enhanced EKR to a mercury contaminated soil,” Book of Abstracts, The 6th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2007), p. 167, Vigo, Spain, June 12-15 (2007).
- Reddy, K. R. and S. Chinthamreddy, “Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments,” *Waste Manage.*, Vol. 19, No. 4, pp. 269-282 (1999).
- Saichek, R. E. and K. R. Reddy, “Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review,” *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 35, No. 2, pp. 115-192 (2005).
- Shapiro, A. P. and R. E. Probst, “Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis,” *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, No. 2, pp. 283-291 (1993).
- Suèr, P. and T. Lifvergren, “Mercury-contaminated soil remediation by iodide and electroreclamation,” *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 129, No. 5, pp. 441-446 (2003).
- Tessier, A., P. G. C. Campbell, and M. Bisson, “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals,” *Analytical Chemistry*, Vol. 51, No. 7, pp. 844-851 (1979).
- Thöming, J., B. K. Kliem, and L. M. Ottosen, “Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury,” *The Science of the Total Environment*, Vol. 261, No. 1-3, pp. 137-147 (2000).
- Yang, G. C. C., “Electrokinetic-chemical oxidation/reduction,” in *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soil, Sediments and Groundwater* (Edited by K. R. Reddy and C. Camele), Chapter 21, pp. 439-471, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA (2009a).
- Yang, G. C. C., “Electrokinetically enhanced removal and degradation of subsurface pollutants using nanosized Pd/Fe slurry,” in *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Edited by C. L. Geiger and K. M. Carvalho-Knighton), Chapter 11, American Chemical Society, Washington, DC, USA (2009b).
- Yang, G. C. C. and D. G. Chang, “Degradation of trichloroethylene in the subsurface by nanoscale bimetallic Pd/Fe slurry under an electric field,” (Invited Paper) *EnviroNano 2006 環境奈米技術之進展：第三屆環境保護與奈米科技學術研討會暨環境奈米技術之進展論壇論文集* (楊金鐘 主編), 第 40-47 頁, 7 月 6 日, 高雄市 (2006)。
- Yang, G. C. C. and M. Y. Wu, “Injection of nanoscale Fe₃O₄ slurry coupled with the electrokinetic process for remediation of NO₃⁻ in saturated soil,” *The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010)*, June 27-30, Kaohsiung, Taiwan (2010).
- Yang, G. C. C., C. H. Hung, and H. C. Tu, “Electrokinetically enhanced removal and degradation of nitrate in the subsurface using nanosized Pd/Fe slurry,” *Journal of Environmental Science and Health Part A-The Special Issue for EREM 2007*, Vol. 43, No. 8, pp. 945-951 (2008).
- Yang, G. C. C., H. C. Tu, and C. H. Hung, “Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, No. 1, pp. 166-172 (2007).
- 台灣電力公司, 「電價表 (低壓供電)」, http://www.taipower.com.tw/TaipowerWeb/upload/files/11/main_3_6_3.pdf, 台北市 (2008)。

以近實場規模之現地電動力技術整治鉛污染農地之研究

The study on near real-scale remediation for Pb contaminated agricultural land by in-situ electrokinetics

章日行¹ 賴詠章² 沈柏丞¹

¹ 朝陽科技大學環境工程與管理系

² 高群環保工程有限公司

*Email:changjh@cyut.edu.tw

中文摘要

本研究以近實場規模之電動力法(Circulation-Enhanced Electrokinetics, CEEK)整治南投市某處鉛污染土壤，本計畫進行63天污染土壤整治及颱風淹水，主要發現及結論如下：1.污染土壤中鉛去除率可達約64%，平均土壤鉛濃度可從7,246 mg/Kg降至約2,612 mg/Kg，2.本系統CEEK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6.55元，3.本電動力系統CEEK在近實場規模操作下，土壤的pH值及導電度維持在中性及穩定的狀態，4.本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復肥力，5.由於鉛與EDTA的錯化物須經較高的電壓及較長時間電鍍，才能將土壤中的鉛電鍍於陰極板的表面。若電鍍效果不佳，應增設廢水處理設備。

關鍵詞：鉛污染土壤、電動力法、實場整治

Abstract

This work applied the Circulation-Enhanced Electrokinetics (CEEK) in near-real scale to clean the lead contaminated soils in Nantou City. After 63-day treatment, several conclusions and suggestions can be drawn: 1.The lead removal efficiency was about 64%; the average lead concentration was decreased from 7,246 mg/Kg to 2,612 mg/Kg. 2.The operational cost of electricity for removing 1% lead was 6.55 NT dollars in the area of 1.0 m². 3.The pH and electrical conductivity of soils could maintain neutral and stable situation. 4.The fertilizerbility of the treated soils was slightly less than that of the untreated soils. This means the addition of fertilizer is necessary. 5.If the removed lead was electroplated on the cathode with low electricity efficiency, it is necessary to integrate a wastewater treatment plant with EK system.

Keywords: Pb contaminated soils; Electrokinetics; Real-scale remediation

一、緣由與目的

土壤污染已是世界各先進國家關注的重要環保問題之一，以台灣而言，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，而導致作物受到毒害而產量減少或死亡；重金屬污染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，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。本計畫研究團隊於100年獲得環保署補助「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」計畫，針對台中縣某鉛污染農地進行電動力法整治試驗，本團隊採用的現地規模電動力法(CEEK)處理鉛污染農地土壤，經過21天處理，平均土壤鉛濃度可從7190 mg/Kg降至約3683mg/Kg，去除效率約可達50%。延長處理時間至2個月，平均去除鉛污染效率約高達80%。結果顯示電動力法(CEEK)處理鉛污染農地土壤具有極高的應用價值，為了確認CEEK對於鉛污染農地的整治效能，本計畫擬擴大試驗至近實場規模，進一步釐清相關影響因子、實際運用的問題及成本。

國內外對於電動力法去除土壤中重金屬污染物的研究已有多年成果，在國外方面如：Li et al. 研究團隊証實電動力法針對Pb, Cd和Cr在砂質土壤中的移除效率十分良好[1]；Hansen et al.則針對多種重金屬污染的土壤進行研究[2]；Sah and Chen的研究中則針對人工植入Cd和Pb污染的土壤進行整治復育二組皆獲得不錯之結果[3]。國內亦有許多有價值的電動力法研究，例如：楊金鐘教授等利用不同酸及萃取劑針對鉛污染土壤進行處理[4]；袁菁教授等運用電動力法去除土壤

中的砷污染[5]；翁志煌教授等研究電動力法去除土壤中的六價鉻污染[6]，上述研究針對電動力法對不同重金屬污染土壤的去除效率及去除機制各有其豐碩研究成果，但其試驗樣品皆為人工配置污染土壤且僅有實驗室規模，在實際應用上，仍有許多待了解與克服的問題存在。即使國際上已有公司進行實地試驗，如 Geokinetics (The Netherlands)及 Electrokinetics, Inc., (Baton Rouge, LA) [7]，但由於重金屬成分與土壤性質各地差異極大，技術直接輸入常導致失敗，仍無法直接運用於台灣的污染場址。因此，電動力復育技術的在地化更顯得重要。

二、材料與方法

研究團隊將過去模場研究成果之電動力系統(CEEK)進行放大規模建置，近實場試驗之各項變數包括：外加電場強度、溶液之 pH 值、土壤含水率、及螯合劑之添加量等。試驗期間量測土壤中 pH、土壤中鉛濃度變化、操作液中鉛濃度變化，並據以分析鉛質量平衡，確認土壤移除的鉛可順利電鍍於陰極板上。此外，操作液中螯合劑 EDTA 濃度、操作液 pH 值、土壤含水率及電流等亦每隔一段處理時間進行量測，藉以分析本系統去除鉛污染效率及相關操作成本。現場安裝如圖 1 所示。

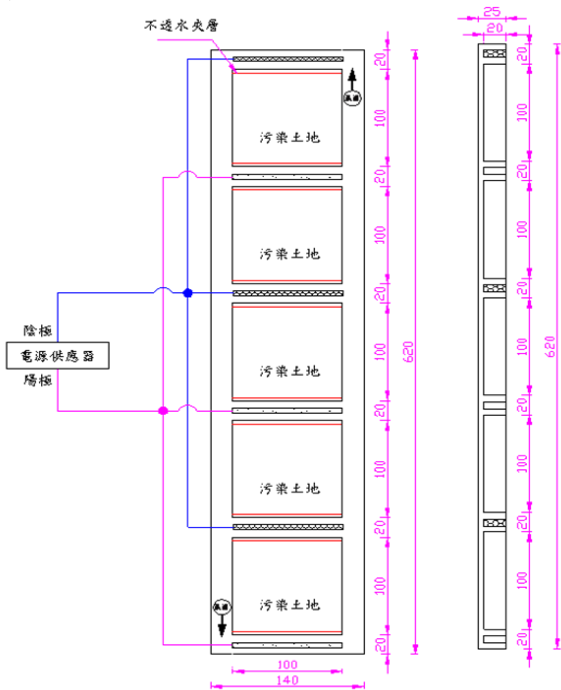


圖 1 CEEK 整治鉛污染農地現場安裝示意圖

圖 2.為電動力法(CEEK)系統裝配完成的完工情形。特別注意的是，電動力模場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。



圖 2 CEEK 整治鉛污染農地現場系統圖

三、結果與討論

電動力法試驗前先進行採樣位置土壤的物化特性及鉛污染濃度全量，土壤 pH 值趨近於中性(介於 6.9-7.1 之間)、土壤有機質約為 6-7%，而鉛污染濃度分佈為 6,488-8,378 mg Kg⁻¹，陽離子交換能力約介於 3.0-3.08 cmol Kg⁻¹。後續施作電動力法後，每隔一段時間即進行土壤採樣以進行分析比較。

3.1 電動力法(CEEK)整治鉛重金屬模場試驗 63 天成果

圖 3.為污染土壤 pH 及導電度隨操作時間變化圖，本試驗隨著時間進行 63 天，分別於每周採取 5 個區域的污染土壤進行分析(採集方式為每 1 處理區採集 1 組混樣土壤)。由圖可知，運用電動力法 CEEK 可保持處理土壤之 pH 於中性範圍(pH 6-7)，並沒有土壤酸化的情況。其穩定的原因可歸因於操作液的高 pH 緩衝能力及循環系統。由於操作液主要為 0.01M 碳酸鈉所調製，因此少量的酸鹼量加入對 pH 的影響不大。此外，電動力法的陽極端通常因電解水產生大量的酸(H⁺)，陰極端通常因電解水產生大量的鹼(OH⁻)，本系統 CEEK 藉由連通陽極與陰極儲槽，並採用循環輸送系將其酸鹼中和。因此，即使試驗規模由實驗室放大到模場規模，本系統的 pH 仍可穩定於中性範圍。

土壤的導電度有一開始有上升的趨勢，隨著操作時間增加而維持穩定，約在 300-600 μS cm⁻¹。此結果與實驗室規模試驗及過去模場試驗結果相符。同時由於 pH 對於導電度的影響甚鉅，穩定的 pH 即有穩定的導電度。

圖 4.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降低，經過 63 天處理，5 個區的土壤鉛濃度平均去除效率約可達 64% (由 7246mg Kg⁻¹降至約 2612mg Kg⁻¹)，土壤中的污染物呈現持續下降的趨勢，其鉛濃度已接近管制標準 2000mg Kg⁻¹。

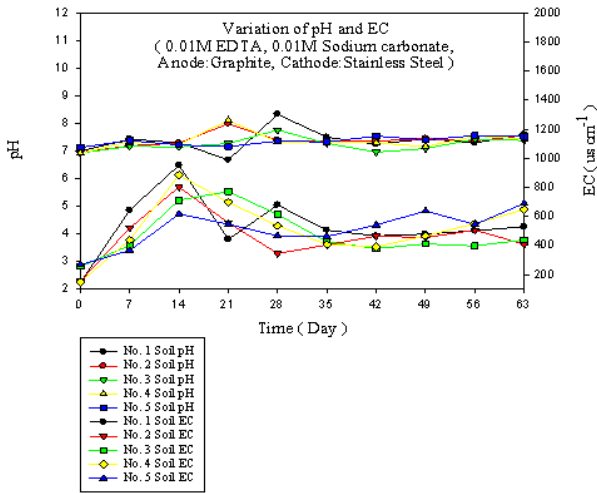


圖 3 污染土壤 pH 及導電度隨操作時間變化圖

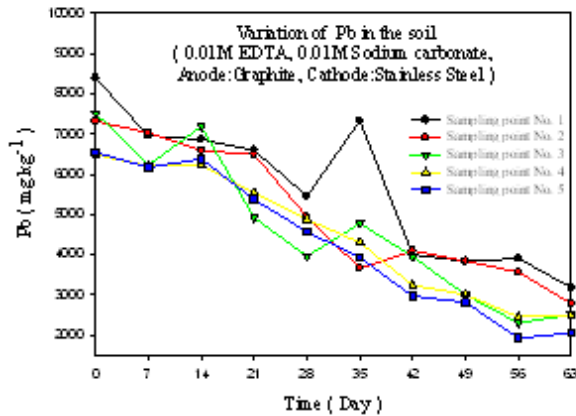


圖 4 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖

圖 5 及 6 分別為系統電壓電流及溫度的變化圖，由圖 5 可見，本試驗電動力系統是以固定電流 10A 為操作參數，隨著操作天數增加電壓有逐漸增加的趨勢，最後約達 60V 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(降雨影響)、電極板導電性降低或其他原因，確定原因仍有待深入研究探討。試驗 63 天的用電量估算如下：

平均電壓約為 59.49 V，平均電流為 10A，電功率 $59.49 \times 10 = 594.9 \text{ W}$

63 天共計用電

$594.9 \times 63 \times 24 \times 10^{-3} = 899.49 \text{ KW-Hr}$ (仟瓦小時)

1 度電為 1.0 KW-Hr，1 度電以 3.5 元計

63 天操作電費為 $899.49 \times 3.5 = 2098.22$ 元

以處理土壤 5.0m² 計算，每單位面積操作電費為 $2098.22 / 5 = 419.64$ 元

$419.64 / 64 = 6.55$ 元

本系統 CEEK 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 6.55 元，此數據與過去模場試驗的 8.82 元頗為接近。其他設置成本另計。

由圖 6 可見系統中操作液的溫度介於 30 - 40°C 之間，是影響電流的因素之一。電動力系統放大規模後，其溫度可能因電流放大而產生過高的現象，甚至造成危險。但本系統 63 天中操作液溫度與氣溫相當，其顯示本 CEEK 系統的穩定性。

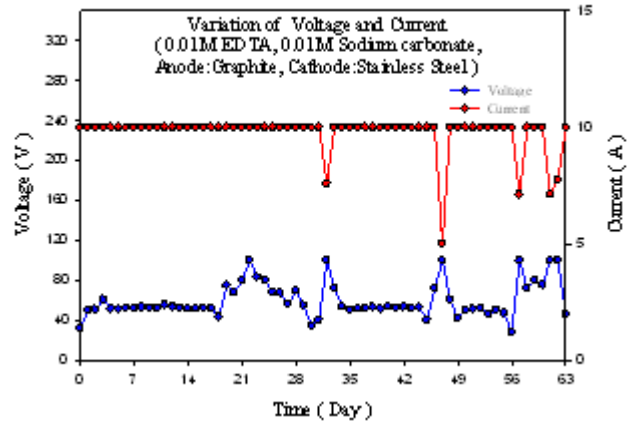


圖 5 電動力法系統的電壓及電流變化圖

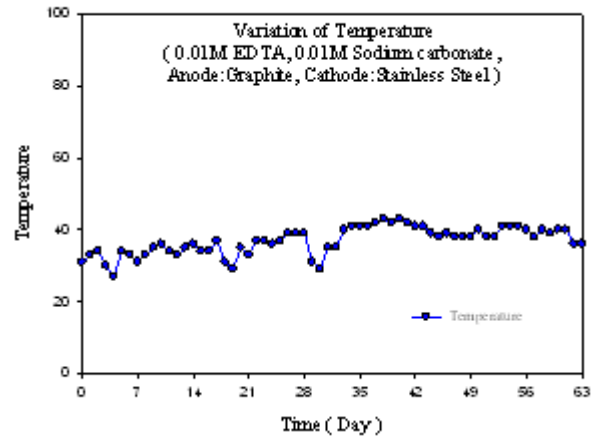


圖 6 電動力法系統中操作液溫度變化圖

3.2 土壤肥力試驗分析

由於本試驗土壤屬於農地，保持土壤肥力亦為本試驗重點之一。雖然本電動力法已盡量降低對土壤肥力的衝擊，但土壤經整治後必然導致土壤肥力改變，因此本試驗針對處理後土壤進行肥力試驗分析，藉以瞭解本系統對土壤肥力之影響。其分析的項目包括：交換性陽離子(K, Ca, Mg, Na)、微量元素 (Fe, Mn, Zn, Cu)、有效磷。對照土壤養分分級表(表 1)，土壤處理前的肥力分級為：過量 (Ca、Mg、K、Fe、OM)，適量 (Mn)，缺乏 (P、CEC)。經過 63 天的處理：過量 (Mg、K、Fe、Mn、OM)，缺乏 (Ca、P、CEC)。由以上數據可見，本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復原有肥力。

表 1 土壤於處理前後的肥力元素含量

mg kg ⁻¹	Ca	Mg	K	Na	Fe	Mn
初始	1795	317	146	88	1058	138
Day63	250	312	228	1767	3111	173
mg kg ⁻¹	Cu	Zn	P	CEC cmol kg ⁻¹	OM %	
初始	6.16	10.03	13.09	3.01	7.8	
Day63	8.76	8.825	0.122	30.1	4.4	

3.3 土壤鉛質量平衡與蘇拉颱風之影響

為了確實瞭解土壤鉛移除的效果及掌握鉛在系統內的傳輸現象，應透過土壤鉛質量平衡的計算進行之，計算包括：土壤移除鉛的總質量、系統中陰極板電鍍鉛質量及操作溶液中的鉛含量，鉛質量平衡應符合下列方程式，茲計算如下。

土壤移除鉛的總質量=系統中陰極板電鍍鉛質量+操作溶液中的鉛含量

1. 土壤移除鉛的總質量

每公斤土壤鉛移除濃度

$$7246 * 64\% = 4,637.44 \text{ mg/kg}$$

$$\text{整治土壤總質量 } 100 * 100 * 25 * 1.5 (\text{總體密度}) * 5 / 1,000 = 1,875 \text{ kg}$$

$$\text{土壤移除鉛的總質量 } 4,637.44 \text{ mg/kg} * 1,875 \text{ kg} / 1000 = 8,695.2 \text{ g}$$

2. 系統中陰極板電鍍鉛質量

本團隊以渦電流膜厚計量測各陰極板的電鍍鉛厚度，其厚度單位為微米(μm)，各陰極板的鉛膜厚並不均勻，膜厚介於 0.5~25.1 μm，其顯示電鍍效率不高，且陰極板表面特性差異極大。電鍍鉛質量計算如下。

$$\text{系統中陰極板電鍍鉛膜的總體積 } 100 * 20 * 5 * 7.832 / 10000 = 7.832 \text{ cm}^3$$

$$\text{鉛密度 } 10.66 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{陰極板電鍍鉛質量 } 7.832 * 10.66 = 83.5 \text{ g}$$

3. 操作溶液中的鉛含量

操作溶液體積為 1,500 公升

操作溶液的平均含鉛濃度 30.0mg/L

$$\text{溶液中含鉛量 } 1,500 * 30.0 \text{ mg/L} / 1000 = 45 \text{ g}$$

$$\text{陰極板電鍍鉛質量} + \text{操作溶液中的鉛含量} = 83.5 + 45 = 128.5 \text{ g}$$

綜合以上計算結果，土壤移除鉛的總質量 8,695.2g 遠大於陰極板電鍍鉛質量+操作溶液中的鉛含量 128.5g，換言之，去除的鉛必然傳輸至系統之外，本系統並非一密閉系統(closed system)。

其原因是：當土壤鉛被 EK 移除致操作溶液中，但輸送操作溶液的渠道受土壓施力而破裂，使得含鉛的操作溶液逐漸滲漏致系統外，其導致的問題包括：操作溶液的持續添加及含鉛溶液流出系統。

101 年 8 月蘇拉颱風侵襲台灣，其造成本試驗模場淹水，其淹水情況如圖 7 所示。將此圖與試驗開挖的照片比對，可發現淹水高度接近 1.0 公尺，已將 EK 系統完全淹沒，1 台電源供應器遭淹沒後短路毀損，無法修復。特別值得注意的是，場址整治過後的鉛污染土壤在颱風淹水過後大幅提升，土壤鉛濃度由整治試驗 63 天後的約 2,000mg/kg，增加到 6,000 mg/kg 左右。其可能是被移除至系統外的鉛污染，於淹水期間又傳輸被再度吸附於土壤中。



圖 7 101 年 8 月蘇拉颱風造成場址淹水的情形

四、結論

本試驗經過 63 天污染土壤整治及颱風淹水，結果可以歸納以下若干結論：

(一) 本試驗污染土壤中鉛去除率可達約 64%，平均土壤鉛濃度可從 7,246 mg/Kg 降至約 2,612 mg/Kg，成果與過去在模場及其他鉛污染場址的去除效率非常接近，充分說明本技術 CEEK 在現地整治的應用潛力。從土壤中移除的鉛可藉由電鍍作用，將鉛電鍍於陰極板上。

(二) 本系統 CEEK 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 6.55 元，此數據與過去模場試驗的 8.82 元頗為接近。

(三) 本電動系統 CEEK 在近實場規模操作下，土壤的 pH 值及導電度維持在中性及穩定的狀態，呈現本系統對土壤衝擊低。

(四) 本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復肥力。

(五) 回收鉛於陰極板的電鍍條件：由於鉛與 EDTA 的錯化物須經較高的電壓及較長時間電鍍，才能將土壤中的鉛電鍍於陰極板的表面。若

電鍍效果不佳，應增設廢水處理設備。

五、參考文獻

- [7].Li Z, Yu JW and Neretnieks I, (1997) *J Hazard. Mater.*, 55: 295-304.
- [8].Hansen HK, Ottosen LM, Laursen S and Villumsen A., (1997) *J Chem. Trchnol. Biotech.*, 77: 67-73.
- [9].Sah JG, and Chen JY, (1998) *J Hazard. Mater.*, 58: 301-315.
- [10].Yang CCG and Lin SL, (1998) *J Hazard. Mater.*, 58: 285-299.
- [11].Yuan C and Chiang TS, (2007) *Chemosphere*, 67: 1533-1542.
- [12].Weng CH, Lin YT and Kao, CM, (2007) *J Hazard. Mater.*, 149: 292-302.
- [13].Wang J, Tian B, Olsen C, and Yarnitzky K, (1999) *Analytical Chim. Acta*, 358: 429-436.