



行政院環境保護署

107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究

期末報告書（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立臺灣大學／環境工程學研究所

專案主持人：席行正 教授

專案執行期間：107 年 1 月 10 日起至
107 年 11 月 30 日止

中華民國 107 年 12 月 印製



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究

席行正 教授 期末報告定稿



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

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

計畫年度	107 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：席行正	
計畫名稱	以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 光纖經噴霧塗佈目前之耐久性及穩定性測試？ 2. 如何將光纖放入灌注井中，並評估其有效影響半徑？ 3. 如何搭配現地之地下水之地質、水文條件作光纖試驗參數操作宜再論述之。 4. 活性覆蓋材料加入底泥覆蓋操作方式(工法)？ 5. 活性覆蓋資材成本？不同污染物其覆蓋之厚度是否加入評估。		1. 此意見與本計畫書主題無關，應為誤植。 2. 此意見與本計畫書主題無關，應為誤植。 3. 此意見與本計畫書主題無關，應為誤植。 4. 在實驗室階段，是將顆粒狀活性碳材與粉末狀黏土在燒杯中混和後直接施加於系統。覆蓋層會以團狀形式沉澱於底層並團聚成層，未來實場化時將再討論以噴灑或機械攪拌式添加。 5. 活性碳材之成本隨時價及廠商不同有所變異，一般價格介於 30~100 元每公斤。添加量 5% (以 10 公分底泥深度計)活性碳之底泥整治在過去文獻中需要 35000 公斤/公頃(Ghosh et al. 2011)，將以此作為參考。也感謝委員意見，本研究將包含對於覆蓋層活性碳與黏土配比之探討，將再研究結果中一併討論成本問題。	
委員二： 1. 底泥汞污染在國內除了安順場之外，其餘的潛在污染場址尚待調查(是否有其他底泥汞污染場址?)，本計畫的實務應用性建議說明。 2. 國內的汞污染場址一般以削減去除(低溫熱脫附)為主，建議評估本計畫於國內的實務應用性。既有案例的尾氣處理係以硫改質 GAC 為之，建議參考其概念。 3. 二價硫是關鍵因子，底泥 ORP 影響硫化物		1. 國內除了中石化安順廠，在全國 11 大重點河川水域中，有多處底泥檢測出汞濃度超過上限值，雖然河川底泥是否適用現地覆蓋方法有待商榷，但汞確實為國內水域底泥之問題之一。此外，活性覆蓋法除了提供新型整治技術外，也可作為整治後防止二次污染之手段，對於安順廠等複雜場址可提供更多風險管理之工具。再者，本研究更在未來著眼於利用此工法整治不同污染物，特別是有機污染物。	



<p>的存在型態，建議評估。</p> <p>4. 覆蓋物的穩定與沖刷流速有關，水文與水力建議評估。</p> <p>5. 甲基汞是否列入研究？</p> <p>6. 是否可能增加覆蓋物的比重？</p> <p>7. 覆蓋後 ORP 的改變為何？</p>	<p>2. 感謝委員建議。活性覆蓋法可提供安順場作為整治後防止二次污染之手段，與現有作法並不衝突，目前也積極與安順場討論可能之應用。本研究之第一年期已探討使用含硫活性碳(SAC)，且發現雖然在水相吸附實驗中 SAC 比 AC 更具吸附效能，但在底泥環境中，可能因其他機制造成整治效果下降。未來將持續探討此機制，部分實驗涵蓋於本次計畫。</p> <p>3. 感謝委員建議，在擬環境系統中將持續監測 ORP，且將探討水質中 S^{2-} 與汞溶出抑制之關聯。</p> <p>4. 感謝委員建議，在擬環境系統實驗中將探討橫向水流對於覆蓋層穩定性之影響。</p> <p>5. 由於甲基汞多為生物作用產生將在擬環境中探討甲基汞之作用，以期較符合真實情況。</p> <p>6. 於前期測試中，發現本研究之椰子殼活性碳皆具有良好沉降性。此外，本研究擬環境系統中探討活性碳與黏土組合之覆蓋層，即希望增加覆蓋層穩定性。</p> <p>7. 此亦為本期研究探討目標之一，將於研究中討論。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 如何模擬覆蓋法，能在將來實際案場施工時可做得到，且能保證品質是應加強著重探討之處。</p>	<p>1. 感謝委員建議，目前設計之擬環境系統即在成本可接受下盡可能模擬實場之條件，包含日夜週期、橫向水流等條件。實場施工方面於國外有案例可供參考，將補充於表 3-3。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 活性覆蓋法之厚度依據為何？添加之活性碳及吸附材，長期對於底泥中重金屬汞之效果及其影響，是否會受到其吸附能力或環境因子之影響而衰減？致使汞之釋出改變？</p>	<p>1. 活性覆蓋法之厚度依據參考過去文獻回顧(Ghosh et al.2011)之建議，其添加量通常於 1~3%即有良好效果，為因應施工之不確定因素可提高至 5%。活性覆蓋層對於汞之吸附能力確實可能因環境之改變而改變其吸附能力，此亦為本研究探討之</p>



<p>2. 活性覆蓋層之穩定性評估為何?未來施工之可能性?或是工程施工規範如厚度之要求建議?是否可於實驗中予以規畫探討。</p>	<p>重點。</p> <p>2. 本團隊建議在實際施工時活性覆蓋層應與黏土礦物混和以達到更好之穩定性，本研究亦將針對不同黏土礦物、覆蓋比例等參數於活性覆蓋層之穩定性進行評估。同時，國外已有實場化之活性覆蓋法施工，屆時將參考其研究進行模廠試驗。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>1. 請說明本研究預計申請之專利項目為何?</p> <p>2. 本研究該如何於現場施作?活性材料為何?</p>	<p>1. 預計可針對活性覆蓋層之混和比例及材料申請專利。</p> <p>2. 國外已有實場化之活性覆蓋法施工，屆時將參考其研究進行模廠試驗。</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

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

計畫年度	107 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	■ 整治 □ 預防 □ 其他		主持人：席行正
計畫名稱	以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一： 1. 建議活化覆蓋法之操作參數，宜配合材料價以評估。 2. 2.本研究過去已建置相關研究基礎，建議人事與耗材費用宜調降。		1. 活性碳材之成本隨時價及廠商不同有所變異，一般價格介於 30~100 元每公斤。添加量 5% (以 10 公分底泥深度計)活性碳之底泥整治在過去文獻中需要 35000 公斤/公頃(Ghosh et al. 2011)，將以此作為參考。也感謝委員意見，本研究將包含對於覆蓋層活性碳與黏土配比之探討，將再研究結果中一併討論成本問題。 2. 已調整總經費。	
委員二： 1. 主持人(執行團隊)的學術研究能力與技術發展能力足以勝任本計畫 2. 主持人(執行團隊)近五年研究與技術發展績效佳 3. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻仍待本計畫未來執行成果的呈現與說明(本計畫為延續性計畫，前期的研究成果較著重於實驗與數據討論，前期研究成果的應用與本計畫間的關係宜說明。本計畫並未具體說明前期研究成果的應用性的限制與仍待研究之處，本計畫建議更注重應用性的說明，包含操作流程與控制因子的討論…等等) 4. 本專案預估之成果績效主要為論文發表(研討會或期刊論文) 5. 本研究計畫書撰寫具體 6. 本研究計畫書所擬定的研究方法可行		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 前期研究之目的僅為探討活性覆蓋法應用於汞底泥之可行性，較少對於水質因子之探討。從過去文獻可知，水質因子將會顯著影響汞於底泥之釋出機轉，因此本研究將為延續前期研究之參數，試圖探討水質因子對於活性覆蓋法之穩定性。 4. 是，預期將會發表於 <i>Journal of Hazardous Materials</i> 或 <i>Environmental Science and Technology</i> 等國際期刊。 5. 謝謝委員肯定。 6. 謝謝委員肯定。 7. 國內除了中石化安順廠，在全國 11 大重點河川水域中，有多處底泥檢測出汞濃度超過上限值，雖然河川底泥是否適用現地覆蓋方法有待商榷，但汞確實為國	



<p>7. 本研究計畫書所擬定的研究內容與所預期的研究成果，對未來土壤或地下水污染場址調查整治(或評估)的實場應用性仍待說明(計畫書中對研究成果的實務應用性的說明仍不具體)</p> <p>8. 本研究計畫書的文獻蒐集尚完整，對國內外本研究領域現況了解</p> <p>9. 本研究專案執行期限合理</p> <p>10. 本研究計畫書中對研究的預期成果已說明，但對實務應用性的說明卻不具體</p> <p>11. 本計畫應屬延續性計畫</p> <p>12. 本研究計畫對預期成果的呈現說明以學術發表為主，對實務應用性的說明不具體</p> <p>13. 本研究計畫已依原計畫構想書的審查意見修正</p>	<p>內水域底泥之問題之一。此外，活性覆蓋法除了提供新型整治技術外，也可作為整治後防止二次污染之手段，對於安順廠等複雜場址可提供更多風險管理之工具。再者，本研究更在未來著眼於利用此工法整治不同污染物。</p> <p>8. 謝謝委員肯定。</p> <p>9. 謝謝委員肯定。</p> <p>10. 謝謝委員建議，已於第七點補充。</p> <p>11. 是，本研究為延續前期之研究計畫。</p> <p>12. 謝謝委員建議，已於第七點補充。</p> <p>13. 謝謝委員肯定。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 無意見。</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 本計畫模擬環境系統之活性覆蓋層試驗，未來如何構築於現地覆蓋施作，應是本技術之應用關鍵。尤其是質輕之活性碳，施作於底泥之覆蓋層，實有應用之困難度。建議本計畫應可針對未來現地應用時之施作，予以規劃說明，以利後續技術推廣之參考。</p> <p>2. 本計畫是否考量除含汞底泥外，其他重金屬污染底泥試驗與評估之可能性？以利本技術之推廣與驗證。</p> <p>3. 請完整補充構想書評審意見之回覆辦理情形；本次申請計畫書內容有缺漏，請修正。</p>	<p>1. 謝謝委員建議。本研究之活性碳以於前期試驗中證實其沉降性良好。本期研究計畫中亦有規劃不同混和比例之覆蓋層穩定性對於穩定性之影響，其結果應可作為後續技術推廣之參考。</p> <p>2. 本期研究尚未包含汞以外之金屬，但其重要性與可行性也相當值得研究，會在未來之研究中提出。</p> <p>3. 感謝委員指正，以於申請計畫書之審查意見回覆對照表更正。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>1. 經費編列合理。</p> <p>2. 請將意見回覆表置於計畫書首頁後。</p>	<p>1. 謝謝環保署支持。</p> <p>2. 是，將如實辦理。</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

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

計畫年度	107 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 <input type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他	主持人：席行正	
計畫名稱	以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 績效自評表中，期中論文達成率為 0，請說明原因並改善。 2. 本研究實驗所用底泥來自台南中石化安順廠及桃園灌渠底泥，前者並用模擬環境系統，經 27 天操作並監測表層水之水生參數，其數據如表 5-6、5-7 所示 (P52)，惟文中並無此二表，是否為 P53 表 5-14，表 5-15 之誤？(但 P43 第五章一開始之表為 5-9，應為一連串之錯誤)，請更正。對硫酸鹽及汞濃度不規則變化之原因請持續釐清。依工作進度甘特圖，目前進度符合。 3. 對 Hg-Cl 吸附實驗之成果，目前僅知鹽度在 0~20% 間 AC 之汞吸附能力隨鹽度增加而降低，其原因請再確認，更進一步釐清 Hg-Cl 吸附機制。		1. 謝謝委員提醒，由於實驗尚未有完整的結果，目前主要投入時間在克服擬環境系統操作之困難，因此論文投稿稍有延宕，將在期末呈現。另外，106 年度之模場計畫已完成論文研究投稿並已成功發表，未來將持續努力。 2. 謝謝委員建議，已修正第五章之圖表標號。謝謝委員建議，將持續監測各水質因子，並謹慎調整參數。 3. 謝謝委員建議，本實驗中鹽度大於 20‰ 時多數汞以 HgCl_4^{2-} 存在，此物種之化學性質與吸附機制將在期末報告中進一步討論。	
委員二 1. 實際進度符合期進度。 2. 第四、五章內文之圖表編號，無法對應。 3. 擬環境系統中，底泥夯實造成汞釋出低估之改善，請於後續期末時說明。		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員建議，已修正。 3. 謝謝委員建議，目前已針對此問題進行一系列討論，並著手改善。	
委員三 1. 應完成之預期工作均已順利進行。 2. 後續試驗設計與試驗較具挑戰性，尤其是覆蓋層組合實驗，應考量其結果將來可應用於實場化以及能評估成本效益。		1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員建議，將在期末報告中結合過去文獻，評估活性碳材與黏土之成本效益。	



<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 已依委員意見納入計畫書撰寫並回覆說明補充。 2. 已將前期研究成果與本年成果相關部分納入說明。 3. 第四、五章之圖與表格編號與內文說明不一致，請於期末報告時修正。 4. 期中報告已針對利用活性覆蓋法進行底泥整治時之重要水質因子的重要參數 DOM, S-2 與 Cl⁻，預期期末報告有些成果。 5. 已針對目前結果提出說明並研擬改善方法，應可達預期目標。 6. 已完成期中查核點工作。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員建議，已修正。 4. 謝謝委員肯定。 5. 謝謝委員肯定。 6. 謝謝委員肯定。
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究擬探討水質中溶解性有機物 (DOM)、二價硫(S²⁻)及氯離子(Cl⁻)與汞結合形成之汞物種，及活性碳對於不同汞物種之吸附能力。 2. 本期研究引入序列萃取之概念，採用 Neculita (2005)所提出的序列萃取法將汞於底泥中之結合相態區分為四種相態。建議補充說明採用此序列萃取法的評估依據。 3. 建議補充安順廠汞成分的序列萃取法結果。 4. 請補充說明擬環境系統中土壤與水的比例。 5. 建議擬環境系統試驗中增加水相中 ORP 的偵測。 6. Hg-Cl 吸附實驗之汞物種模式分析，建議增加 pH 值的影響模擬。 7. 在擬環境系統於 27 天操作時程中，發現底泥夯實造成汞釋出效應可能較實場低估，建議補充說明如何評估模擬底泥與實場的夯實度。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 是，將持續釐清相關機制，並在期末報告中呈現。 2. 謝謝委員建議，一般重金屬序列萃取對汞之回收率不佳，故有發展針對汞之序列萃取方法。Neculita 所提出之序列萃取方法，在針對汞物種如 HgCl₂ 與 HgS 的回收率近乎 100%。在污染土壤部分及 CRM 回收率介於 70-130% (Neculita et al. 2005)，因此採用此序列萃取方法，其餘細節將補充於期末報告書章節 3.7。 3. 謝謝委員建議，此部分預期列入實驗結果。 4. 謝謝委員建議，此擬環境系統每單體中含有乾燥底泥 3.5 kg，上方水體之體積為 5.05 L，因此底泥對表水之重量比約為 0.693，細節將補充於章節 4.6。 5. 謝謝委員建議，此部分將列入實驗結果。 6. 謝謝委員建議，將補充於期末報告。 7. 謝謝委員建議，在實場底泥環境中應有生物擾動行為(Josefsson et al. 2010)與地底逕流(Liu et al. 2001)，持續擾動底泥使不致夯實。本研究之擬環境系統由於不具有前述兩者，為模擬真實底泥環境，目前已著手建置電動震盪



器，以模擬底泥擾動。

委員六

1. P43-1「汙」染底法規與管理，請更正為「污」染底法規與管理。
2. 目前完成水相吸附實驗，將配製各式汞物種溶液解活性碳吸附藥劑，後續會進行哪些實驗？

1. 謝謝委員建議，已修正。
2. 此研究後續將會進行改變不同濃度之DOM，以及增加吸附時間，探討形成之Hg 顆粒大小粒徑變化與對活性碳吸附之影響。



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 □期中報告
□修正計畫書 ■期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	107 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	□調查 ■整治 □其他		主持人：席行正
計畫名稱	以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出：模擬自然環境系統與封存機制研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 績效自評表中，仍有 3 篇論文在撰寫中，請盡速完成。 2. 本研究在水相吸附實驗中，對於以活性碳做為現地活性覆蓋整治需克服的環境因子，有所釐清。在擬自然環境系統試驗方面，以 AC(3%)+bentonite(3%)，及 AC(3%)+kaolin(3%)在模擬橫向流及表層底泥擾動之條件下，對實場底泥中 THg 及 MeHg 獲得 75~95%的溶出抑制效果。 3. 對照研究目的，本期末成果尚能吻合。惟活性覆蓋法應用於實場整治時，尚待釐清之因子頗多，期待能進一步分析。		1. 感謝委員提醒與督促。目前已完成撰寫論文全文，並分別完成投稿於國外具權威性期刊 Environmental Science & Technology (IF=6.653)及國外研討會 AquaConSoil 2019。此外，第三篇論文預計投稿並發表於第31屆環工年會與108 年將於天津舉辦之海峽兩岸環境保護研討會，惟目前尚未開放報名。 2. 謝謝委員肯定。 3. 感謝委員建議，已增設章節 5.6 從基礎學理、水文地質、施作工法、生態功能、成本計算，及法規制度等角度進行探討。並提供三項下一階段可進行之研究方向。另外，本團隊亦於前期研究(106 年度)撰文做相關討論(丁與席，2017)。	
委員二 1. 預定應辦理工作，均已完成。 2. 國內外投稿論文發表後，請於自評表備註發表處，納入定稿本。 3. 自評表中之完成技術報告請備註。 4. P.47 倒數 3 行，有機碳易與重金屬行成「簡介」，為字請修正。 5. P.73 第 2 段內文(圖 4 左下)，無法對應。		1. 謝謝委員肯定。 2. 感謝委員提醒與督促。目前已完成撰寫論文全文，並分別完成投稿於國外具權威性期刊 Environmental Science & Technology (IF=6.653)及國外研討會 AquaConSoil 2019。此外，第三篇論文預計投稿於第31屆環工年會與108 年將於天津舉辦之海峽兩岸環境保護研討會，惟目前尚未開放報名。 3. 謝謝委員提醒，已備註為本計畫期末報告。 4. 感謝委員提醒，已將「簡介」修正為「鍵結」。 5. 謝謝委員建議，內文中(圖 4 左下)已修正為(圖 5-20 左下)。	



<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 國內外研討會與國外期刊論文之進度自評表中填寫為「撰寫中」結案達成率為 0%，需檢討並改進。 2. 預期成果中列有「找出最佳活性覆蓋層種類」應補充說明。 3. 預期成果中列有「計算可能整治成本」亦應於報告中闡述。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員提醒與督促。目前已完成撰寫論文全文，並分別完成投稿於國外具權威性期刊 Environmental Science & Technology (IF=6.653)及國外研討會 AquaConSoil 2019。此外，第三篇論文預計投稿於第 31 屆環工年會與 108 年將於天津舉辦之海峽兩岸環境保護研討會，惟目前尚未開放報名。 2. 感謝委員提醒，目前已增設章節 5.5 針對覆蓋層最佳化進行建議。重點摘錄如下：「在覆蓋材料選擇上，顆粒狀的 GAC 在吸附潛力上不小於 PAC，並具有較佳的經濟效益。穩定覆蓋層用的黏土礦物須選擇穩定性較佳者，bentonite 與 kaolin 在本研究皆顯示具有較好之穩定性。活性覆蓋之添加量可控制在 1—3%以綜合考量污染物去除效率及環境壓力。」 3. 感謝委員提醒，在已增設之章節 5.5 亦針對本研究範圍之整治成本進行概算，其估算之材料成本約為新台幣 160—270 萬元/公頃，低於過去研究之評估(Menzie et al. 2016；Kupryianchyk et al. 2015)，更遠低於疏濬法之成本(約新台幣 1500—6000 萬元/公頃)。
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫成果確實已達研究目的各項成果。 2. 針對三種活性污泥覆蓋體及橫向流之擬環境系統研究不同汞污泥之整治時之汞溶出變化、各水質影響參數因子的變化及對汞封存之影響。 3. 本成果對汞污染實場進行模場整治試驗時具參考價值與評估，以達技術移轉之價值。 4. 建議將專案成果績效自評表及審查意見回覆表放報告最後面。 5. 計畫主持人對 107 案專案成果績效自評表具體，已達計畫執行目標，建議期 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員肯定。 2. 本研究針對三種活性覆蓋層進行具有橫向水流及擾動擬環境系統，發現水質因子如 total Fe、sulfate、及有機物皆對於 THg 流佈有較強正相關之影響，而對於 MeHg 則有較低之正相關。 3. 謝謝委員肯定，本團隊將持續發展此底泥整治技術，並期望近期能拓展至實場。 4. 謝謝委員建議，此報告內容順序依照 107 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案徵求書所規定之順序進行編列，故將專案成果績效自評表及審查意見回覆表置於報告



<p>未報告通過。</p>	<p>前面。</p>
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究擬探討水質中溶解性有機物(DOM)、二價硫(S²⁻)及氯離子(Cl⁻)與汞結合形成之汞物種，及活性碳對於不同汞物種之吸附能力。 2. 研究結果顯示，當水體中同時含有 S²⁻與 DOM 時，水中的汞以小於 0.2 μm 的型態穩定存在於水溶液中，使得活性碳更不易吸附水相中的汞，建議未來可進一步探討此機制。 3. 建議未來擬環境系統試驗中增加活性碳使用量的影響。 	<p>5. 感謝委員肯定。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究之成果展現環境因子溶解性有機物(DOM)、二價硫(S²⁻)及氯離子(Cl⁻)皆對活性碳吸附汞造成影響，詳見章節 5.2。 2. 謝謝委員建議，在 Mazruet al. (2018)的研究中說明 DOM 擁有相當好的能力使奈米 HgS 顆粒存在於水溶液中，但影響活性碳吸附汞之相關機制尚未被證實，本團隊將持續進行機制探討之相關研究。 3. 謝謝委員建議。本團隊於前期研究中(106 年度)曾針對活性碳使用量以底泥競爭吸附實驗之方式進行探討，發現 3% 添加量下之效益比起 1% 或 6% 更佳。另外，於本報告中亦增設章節 5.5 針對活性覆蓋層最佳化進行建議。
<p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 於績效自評表之學術產出國內、外投稿仍為 0%，請說明目前進度。 2. P.29 圖 4-1 之使用黏土與 4.2 節敘述不符，請修正。 3. 4.2 節第二段(P.29)提及「本研究採取數種底泥，包括中石化安順廠汞污染底泥及前期研究所使用之 TY03 及 TY06(桃園灌溉渠道)底泥」，與表 5-2(P.46)內容無法對應且未見該表之底泥應用於他項實驗中，請補充說明。另請說明為何於第 5.4 節擬環境系統實驗僅使用中石化安順廠底泥，未使用桃園灌溉渠道 TY03 及 TY06 底泥之原因。 4. 建議於 5.4 節 P.70 增列擬環境系統 A、B、C 及 D 各單體之覆蓋層敘述說明，以利審視。(目前僅見於圖中以圖例呈現)。 5. 建議 5.4 節可再區分為 5.4.1、5.4.2 小節說明，以利審視。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員提醒與督促。目前已完成撰寫論文全文，並分別完成投稿於國外具權威性期刊 Environmental Science & Technology (IF=6.653) 及國外研討會 AquaConSoil 2019。此外，第三篇論文預計投稿於第 31 屆環工年會與 108 年將於天津舉辦之海峽兩岸環境保護研討會，惟目前尚未開放報名。 2. 謝謝委員提醒，已將圖 4-1 之使用黏土修正為 bentonite、kaolin、montmorillonite。 3. 謝謝委員建議，底泥以有機碳及質地作為選用依據，其對重金屬之吸附為重要因素，補充內容詳見章節 5.1 第三段。擬環境系統實驗為模擬真實場址應用活性覆蓋法，由於使用不同之活性覆蓋材評估不同材料對於污染釋出抑制效果，故優先考量安順廠底泥作為本實驗用底泥。桃園埤塘底泥則作為競爭吸附實驗用。 4. 謝謝委員建議，已增設於章節 5.4 第二



- | | |
|---|---|
| <p>6. 第六章第四段 (P.85) 提及「而 AC(3%)+montmorillonite(3%) 的活性覆蓋層由於...使 THg 及 MeHg 溶出效率不佳」，請確認該段文字為溶出效率或為溶出抑制效果。</p> | <p>段，重點摘要如下：『「A 槽」為底泥控制組，裝有 ANS 汞污染底泥 3.5 kg，且並無覆蓋層；「B 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC (3%) + 105 g bentonite (3%)；「C 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC (3%) + 105 g kaolin (3%)；「D 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC (3%) + 105 g montmorillonite (3%)。』</p> <p>5. 謝謝委員建議，已將章節 5.4 區分為 5.4.1~5.4.5，分別討論擬環境系統操作結果、操作期間環境因子變動、對表水汞溶出抑制效果及底泥狀態影響、汞溶出與水質因子相關性分析，以及底泥震盪之重要性。</p> <p>6. 感謝委員指正，已修改為「抑制溶出效果不佳」。</p> |
|---|---|



專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗		
研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他						
申請機構系所		國立臺灣大學/環境工程學研究所						
機構地址		台北市大安區舟山路 71 號						
計畫主持人		席行正		職等／職稱		教授		
協同主持人				職等／職稱				
專案 名稱	中文	以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究						
	英文	Reduction of mercury release from contaminated sediment using active capping method: microcosm and sequestration mechanism studies						
	關鍵字	活性覆蓋法、含硫活性碳、汞、甲基汞、底泥						
執行期程		自 民 國 1 0 7 年 1 月 1 0 日 起 至 民 國 1 0 7 年 1 1 月 3 0 日 止						
計畫主持人		姓名：席行正 Email：hchsi@ntu.edu.tw 專線：02-3366-4374 手機：0958-499-588						
專任助理		姓名：丁昱 Email： 專線：02-3366-4398 yuting821216@gmail.com 手機：0953-521-216						
經費 分析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編列說明		
		1.	人事費用		308,000		(1~5 項相加之 50%為限)	
		2.	貴重儀器使用含維護費		33,000		(與計畫實驗相關)	
		3.	消耗性器材與主要費用		576,000		(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		0		(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用		9,500		(1~6 項相加之 5%為限)	
		6.	行政管理費		92,650		(1~5 項相加之 10%為限)	
		專案計畫申請總金額		1,019,150				

專案主持人：_____（簽名及蓋章） 日期：_____



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

107 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期： 107 年 12 月 14 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學/環境工程學研究所	計畫主持人	席行正
專案名稱	以活性覆蓋法降低污染底泥中之汞物種釋出:模擬環境系統與封存機制研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目		目標達成程度	申請 預估數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
A 學術產出及活動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	0	0%	目前已完成撰寫，預計投稿第31屆環工年會(2019年)暨各專門研討會，惟尚未開放報名。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	已投稿美國化學協會 Environmental Science & Technology 期刊 (IF = 6.653)
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	已投稿國際研討會 AquaConSoil 2019
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1	0	1	100%	本計畫期末報告
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
B	7.研發人員	(1)碩士	3	3		100%	丁昱、陳祺、莊文歷



項目 \ 目標達成程度			申請 預估數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
人才 培育	(人數)	(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室					
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

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



(三) 政策面

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

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

本計畫所得之成果與預期效應包括：

- 1.有機物、二價硫及氯離子對於汞封存具有重要影響，並皆有提高水體中汞濃度之潛勢，但目前尚未有研究探討利用活性覆蓋法進行底泥整治時，重要水質因子對於汞溶出的影響。本研究探討重要水質因子包括溶解性有機物(DOM)、二價硫(S^{2-})及氯離子(Cl^-)等與汞結合形成之不同汞物種，以及活性碳對於不同汞物種之吸附能力。此結果將能完善活性覆蓋法對於汞封存機制理論以及封存之效用，並貢獻於未來活性覆蓋法應用於不同條件之實場整治時之效用評估。
2. 前期研究為針對總汞與甲基汞之探討。本期研究引入序列萃取之概念，將汞於底泥中之結合相態區分為四種相態，探討活性覆蓋法對於汞物種在底泥中之型態轉換，以此探討汞吸持於底泥及活性碳之強弱程度，完善活性覆蓋法封存汞於底泥中之理論基礎。
- 3.藉由設計具備橫向流之擬環境系統，探討在自然水體環境中橫向水流對於活性覆蓋層之穩固性和效能之影響，此研究對於活性覆蓋法成敗與否影響極鉅。藉由擬環境系統之定流速橫向水流，將探討不同組合之覆蓋層對於材料損失比例之影響。此研究將提供未來活性覆蓋層損失量之預測。



研究成果中文摘要

重金屬汞因為具有高移動性、揮發性、生物有效性及神經毒性，被認為是最具有毒性危害之污染物之一。且人類在近數十年之工業活動所產生之工業廢水，已然使汞污染底泥在全球形成嚴重的污染議題。活性覆蓋法(active capping)為一具有經濟可行性之現地整治工法，以活性材料鋪設於底泥表面製造出薄層覆蓋層，降低污染物釋出至水體中，進而降低人體健康與生態風險。本研究探討以活性碳材做為活性覆蓋材料整治汞污染底泥之可能性，並針對兩大重要議題進行探討：(1)藉由水相吸附實驗及底泥競爭吸附實驗剖析活性碳封存汞之機制；(2)以模擬環境系統試驗探討在自然水體存在橫向水流與底泥擾動下，以活性碳及黏土組合之活性覆蓋層能否長期且穩定的抑制汞溶出於表水。

水相吸附實驗方面，本研究發現環境鹽度低於一定基準之下時(10‰)，汞易與氯離子形成 HgCl_3^- 優勢汞物種提升活性碳對其之吸附量，而鹽度升高可能使汞物種轉換為 HgCl_4^{2-} 降低活性碳對汞吸附量。另外，二價硫(S^{2-})與溶解性有機物(DOM)因為對汞具有較高之鍵結力，與汞結合將優先形成顆粒狀汞，而活性碳所吸附之汞皆來自 Hg-S-DOM 反應後之剩餘。此外，在 S^{2-} 與 DOM 皆存在之環境中，可能促進 Hg-S-DOM 穩定水相中汞使活性碳吸附量下滑。底泥競爭吸附實驗則發現活性碳對於表水總汞有溶出抑制之效果，但在底泥孔隙水中及底泥上之總汞並沒有隨活性碳之添加而有顯著影響，顯示活性碳對於底泥表層之汞封存作用較有直接關係。

本次擬環境試驗使用橫向流之微型系統並開發可定能量之震動系統以模擬底泥擾動，並針對三種活性覆蓋層探討汞底泥於 75 天之內之溶出抑制效率。結果發現 $\text{AC}(3\%)+\text{bentonite}(3\%)$ 以及 $\text{AC}(3\%)+\text{kaolin}(3\%)$ 在模擬橫向流及表層底泥擾動之條件下，對於實場底泥中 THg 及 MeHg 皆能達到約 75—95% 之溶出抑制效果達 75 天之久(實驗全時程)。而 $\text{AC}(3\%)+\text{montmorillonite}(3\%)$ 的活性覆蓋層由於 montmorillonite 在水中沉降性及穩定性較差，使 THg 及 MeHg 溶出抑制效率不佳。本研究也發現活性覆蓋層之穩定性相當重要，因為所有覆蓋層經覆蓋後之底泥由於阻隔效應造成 ORP 下降，可能間接增加底泥中汞甲基化潛勢。若在底泥表層擾動或較深層底泥擾動條件下，穩定性較差之活性覆蓋層可能造成 MeHg 大量溶出。



研究成果英文摘要

With high mobility, toxicity, volatility, and bioaccumulation ability, mercury (Hg) is considered one of the most toxic heavy metals in the environment. Over decades of human industrial activities, wastewater has been discharged to river streams causing severe pollution problems across the globe. Active capping is an economically-feasible in-situ method for sediment remediation; using activated materials to form a thin-layer caps could reduce contaminant release from sediment to overlying water, subsequently reduce human health risks and ecological risks. This research evaluated the feasibility of applying activated carbon-based active capping to Hg-contaminated sediment by focusing on two main issues: (1) clarifying the mechanism of Hg sequestration by activated carbon (AC) in aqueous and sediment phase, by carrying out aqueous adsorption tests and sediment competition tests ; (2) evaluating the Hg leaching inhibition performance of different active caps under horizontal flows and sedimenturbation with microcosms and artificial vibration system.

For aqueous adsorption tests, chloride ion was discovered to have the largest adsorption to AC with 10‰ chloride concentration due to forming HgCl_3^- dominant species. As chloride increased to greater than 10‰, the dominant mercury species transformed to HgCl_4^{2-} , therefore inhibited Hg sorption to AC. Sulfide (S^{2-}) and dissolved organic carbon (DOM) were considered with superior complexation ability to Hg; this study further discovered that Hg tended to bind to S^{2-} or DOM rather than AC, forming particulate Hg. The Hg fraction adsorbed on AC was parts of residue fraction in the aqueous phase after particulate Hg formed. In addition, with the presence of both S^{2-} and DOM, Hg-S-DOM complexation was further enhanced thus stabilized Hg in the aqueous phase and reduced sorption to AC. Sediment competition tests revealed that AC was effective in reducing Hg in overlying water but had little effect on porewater Hg reduction and sediment Hg reduction, indicating the AC has a more direct impact on Hg speciation on surface sediment.

Microcosms designed in this study were with horizontal overlying water flow and artificial vibration systems to mimic sedimenturbation, and thus put three combinations of active caps into performance tests. The results showed that active caps with AC(3%)+bentonite(3%) and AC(3%)+kaolin(3%) were efficient



in reducing both total mercury (THg) and methylmercury (MeHg) in overlying water by 75-95% under 75 days operation. On the other hand, AC(3%)+montmorillonite(3%) performed poorly in reducing THg and MeHg in overlying water, probably due to the unstable property of montmorillonite. The result of this study also verified the importance of capping stability. All capping groups showed decrease in ORP, indicating more anaerobic environment was established under caps, therefore, may indirectly increase MeHg synthesis potential. With unstable caps, a high concentration of MeHg breakthrough was observed in the occurrence of turbation in depth.



目次

第一章、前言	1
第二章、研究目的.....	3
第三章、文獻回顧.....	4
3.1 污染底泥法規與管理.....	4
3.2 活性覆蓋法之現況與展望.....	9
3.3 整治成本比較與工程實務.....	11
3.4 汞生物甲基化反應.....	16
3.5 環境因子對汞行為影響.....	16
3.6 Hg-S-DOM 奈米晶體	19
3.7 汞在底泥中相態.....	19
3.8 前期研究成果.....	23
第四章、研究方法與過程	29
4.1 研究流程與架構.....	29
4.2 材料製備.....	30
4.3 底泥性質分析.....	31
4.3.1 酸鹼值分析.....	31
4.3.2 質地分析.....	31
4.3.3 陽離子交換容量分析.....	32
4.3.4 有機質分析.....	33
4.3.5 元素分析.....	34
4.4 水相等溫吸附批次實驗.....	34
4.5 底泥競爭吸附批次實驗.....	36
4.6 擬環境系統實驗.....	37
4.7 水質分析.....	40



4.8 總汞及甲基汞分析.....	40
4.9 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	42
4.9.1應完成之工作項目	42
4.9.2預期成果與貢獻	43
4.9.3研究進度甘特圖	43
第五章、 結果與討論.....	45
5.1 底泥採樣.....	45
5.2 水相吸附批次實驗.....	50
5.3 底泥競爭吸附批次實驗	60
5.4 擬環境系統.....	65
5.4.1 擬環境系統操作結果.....	66
5.4.2 系統操作期間環境因子變動.....	73
5.4.3 活性覆蓋層對表水汞溶出抑制效果及底泥狀態之影響.....	78
5.4.4 汞溶出與水質因子相關性分析.....	82
5.4.5 底泥震盪模擬對現地覆蓋研究之重要性.....	87
5.5 活性覆蓋層最佳化建議及整治成本概算	87
5.6 活性覆蓋法應用於實場化之挑戰	88
第六章、 結論與建議.....	90
第七章、 參考文獻	92



圖次

圖 3-1、美國超級基金整治應變程序.....	5
圖 3-2、Kupryianchyk et al. (2015)所提出之污染底泥管理架構。.....	9
圖 3-3、Menzie et al. (2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本比較。.....	13
圖 3-4 噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備。(左)Menzie et al. (2016)使用之自製噴灑裝備；(右上、右下) Cornelissen et al. (2012) 施作船隻。.....	15
圖 3-5 機械混合覆蓋工法之施作設備。Cho et al. (2009)使用之(左)轉軸式鬆土機與(右)注射式系統。.....	15
圖 3-6、Graham et al. (2012)提出 Hg-S-DOM 鍵結為重要汞甲基化機制。...	18
圖 3-7、Chiasson-Gould et al. (2014)提出 Hg-DOM 物種對於生物有效性有動態影響，並隨 aging 而越來越穩定。.....	18
圖 3-8、Mazrui et al. (2016)提出微生物對汞甲基化機制之概念圖。.....	18
圖 3-9、序列萃取示意圖.....	23
圖 3-10、AC 及 SAC 之微孔分析.....	24
圖 3-11、AC 及 SAC 之 XPS 微區分析(S2p).....	24
圖 3-12、AC 及 SAC 對於甲基汞(左)及二價汞(右)之等溫水相吸附線.....	25
圖 3-13、底泥競爭吸附實驗中，AC 及 SAC 在添加量 1%(左上)、3%(右上)及 6%(左下)對於汞溶出抑制之效果.....	26
圖 3-14、微型系統圖示.....	27
圖 3-15、微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥甲基汞溶出抑制之效果。.....	28
圖 3-16、微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥二價汞溶出抑制之效果。.....	28
圖 4-1、本系列研究進程流程圖	30
圖 4-2、美國農部土壤質地三角圖.....	32
圖 4-3、往復式恆溫水浴機.....	35
圖 4-4、擬環境系統反應器示意圖	37
圖 4-5 市售無刷震動馬達(左)與經塗佈防水塗層後(右)之外觀.....	38
圖 4-6 擬環境系統(第 70 天拍攝)震盪器擺放位置(星號處)及採樣口(箭頭處)。.....	39
圖 4-7 自製電壓控制器外觀(左)與電路示意圖(右).....	39



圖 5-1、於台南市中石化安順場址採樣情形；(左)使用取土鑽採取 0-15 公分底泥後，(中)倒入塑膠桶內混合均勻，並現場量測其 ORP 與 pH 值。.....	45
圖 5-2、底泥之質地分析標註於土壤質地三角圖.....	49
圖 5-3、汞濃度為 1 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	50
圖 5-4、汞濃度為 10 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	51
圖 5-5、汞濃度為 50 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	51
圖 5-6 汞濃度為 1 μM 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比.....	56
圖 5-7、汞濃度為 10 μM 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比.....	57
圖 5-8、汞濃度為 50 μM 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比.....	57
圖 5-9、汞濃度為 1 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	58
圖 5-10、汞濃度為 10 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	58
圖 5-11、汞濃度為 50 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率.....	59
圖 5-12、TY03 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度.....	60
圖 5-13、TY06 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度.....	61
圖 5-14、ANS 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度.....	61
圖 5-15、第 17 天(S17)三種底泥序列萃取結果.....	63
圖 5-16、17 天三種底泥中汞濃度.....	63
圖 5-17、擬環境系統假設後；整體外觀(上)、底泥啟動時讓底泥沉澱過夜(中；day -98)，以及加裝整流用發泡煉石(下；day -97).....	66
圖 5-18、擬環境系統實驗進行期間(day 1~75)之整體外觀(上)以及電壓控制器外觀(下)；於 day 70 拍攝.....	71
圖 5-19、擬環境系統操作期間之俯視圖。其中最上至下單體代號依序為 A、B、C，及 D，分別代表 control 組、AC + bentonite、AC + kaolin 及 AC + Montmorillonite。(於 day 70 天拍攝).....	72
圖 5-20、擬環境系統操作期間環境參數包括室溫(左上)、表水溶氧(右上)、表水電導度(左下)及 pH 值(右下)變化.....	73
圖 5-21、擬環境系統操作期間水質條件包括氯離子(左上)、鐵離子(右上)、硫酸鹽(左下)及總有機碳(右下)變化；在 day18—31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為.....	74
圖 5-22、擬環境系統操作期間水質因子之相關性分析.....	76
圖 5-23、擬環境系統操作期間表層底泥(0—2 公分)之氧化還原電位變化.....	77
圖 5-24、擬環境系統操作期間表水總汞(上)以及表水甲基汞(上)濃度變化；在 day18—31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為.....	78



圖 5-25、擬環境系統操作期間各活性覆蓋層相對於控制組之 THg(上)與 MeHg(下)之溶出抑制變化.....	80
圖 5-26、擬環境系統於 day 54 各槽中底泥總汞含量比較(n=2).....	81
圖 5-27、擬環境系統操作期間硫酸鹽(上)、鐵離子(中)及總有機碳(下)對總汞之相關性分析.....	83
圖 5-28、擬環境系統操作期間硫酸鹽(上)、鐵離子(中)及總有機碳(下)對甲基汞之相關性分析.....	84
圖 5-29、擬環境系統操作期間總汞對甲基汞之相關性分析.....	85



表次

表 3-1、對於污染底泥進行風險管理之建議原則 (USEPA,2002).....	6
表 3-2、含汞底泥整治方法及實場研究(參考自 Anishinabek et al. 2016)	8
表 3-3、活性覆蓋法應用之實場研究案例(節錄自 Patmont et al. 2015)	10
表 3-4 以序列萃取法萃取土壤中汞之研究	22
表 3-5、AC 及 SAC 之基本物化性質	24
表 4-1、商業活性碳之基本物理化學性質(廠商提供資料)	31
表 4-2、底泥與水體總汞分析之品保品管結果.....	42
表 4-3、底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果.....	42
表 5-1、台南中石化安順場址底泥採樣報告	46
表 5-2、桃園灌溉渠道底泥採樣報告.....	47
表 5-3、底泥性質分析結果.....	49
表 5-4、Hg-Cl 吸附實驗在 $[Hg^{2+}]=1 \mu M$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1).....	52
表 5-5、Hg-Cl 吸附實驗在 $[Hg^{2+}]=10 \mu M$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1).....	53
表 5-6、Hg-Cl 吸附實驗在 $[Hg^{2+}]=50 \mu M$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1).....	54
表 5-7、SRHA(3S101H)之化學特性分析.....	57
表 5-8、底泥競爭吸附實驗表水與底泥水質參數.....	64
表 5-9、序列萃取 S 17 汞底泥之相態分佈.....	64
表 5-10、擬環境系統操作 75 天期間之操作紀錄表.....	67
表 5-11、擬環境系統操作 75 天期間溫度、溶氧、電導度及 pH.....	68
表 5-12、擬環境系統操作 75 天期間之氯離子、二價硫、硫酸鹽及溶解態有機物濃度.....	69
表 5-13、擬環境系統操作 75 天期間之總汞及甲基汞濃度.....	70



第一章、前言

人類在近數十年之工業化活動，使重金屬汞排放已經在全球造成嚴重的污染問題，並在全球(包含我國)均有污染嚴重之底泥場址。汞因為具有高毒性、揮發性、生物累積性，被認為是最具生物毒性的金屬。汞能以不同形態進入人體，食用受甲基汞 $[(CH_3Hg^+)X^-]$ 污染的海鮮或地下水，可能破壞人類的神經組織，發展出神經退化相關疾病，例如：阿茲海默症、帕金森氏症，以及脊髓側索硬化症等(Mutter et al. 2004)。元素汞 $[Hg^0]$ 為揮發態，會透過汞蒸氣呼吸進入人體造成肺病變及腫瘤、肌肉萎縮、腦部病變等等(Yau et al. 2014)。長期暴露在汞污染環境中會產生腎、心臟，甚至是免疫系統的病變(Hsiao et al. 2011)。過去幾十年來，科學家們已經意識到汞重金屬在環境中的危害性，並投入了許多心力在汞重金屬相關的研究(Yu et al. 2016)。

人為汞重金屬污染源包括煤炭發電、礦場、掩埋場及鹼氣工業中等工業活動(Yu et al. 2016; Lindqvist et al. 1991; Cheng and Hu 2011)，之後藉由沉降或逕流污染土壤、底泥或地下水體。水相中的汞會以數種化學形式存在，包括：元素汞 $[Hg^0]$ 、二價汞 $[Hg^{2+}]$ 、甲基汞 $[(CH_3Hg^+)X^-]$ 、雙甲基汞 $[(CH_3)_2Hg]$ ，及少數乙基汞 $[(C_2H_5Hg^+)X^-]$ (Akagi et al. 1975)。汞是唯一在常溫下為液體的重金屬，同時也能揮發成氣態的元素汞。元素汞不易溶於水，因此常常在自然水體中呈現過飽和狀態並揮發至上方的大氣，形成從水相到氣相的通量(Fitzgerald et al. 1994)。二價汞是弱路易斯酸，因此對路易斯鹼[例如：還原態硫 (S^{2-})]具有很高的親和性。根據熱力學計算，在水體表層水中之二價汞通常並非以自由離子的形式存在，而是以水合物 $[Hg(OH)^+, Hg(OH)_2, Hg(OH)_3^-]$ 或氯化物 $[HgCl^+, HgClOH, HgCl_2, HgCl_3^-, HgCl_4^{2-}]$ 的形式存在，其形式取決於水相中的 pH 和氯離子濃度(Morel et al. 1998)。二價汞在水相中可能進入微生物細胞，在厭氧環境下(例如：河川底泥、海洋底泥、掩埋場)，經過生物甲基化反應，形成汞最具危害性和生物累積性的形式：甲基汞。

甲基汞為有機相之汞物種並對動物脂肪有高度親和力，因此比起無機態的汞更易累積在生物體中(Ravichandran 2004)。當環境中存在大量甲基汞時，甲基汞會藉由食物鏈從藻類、食屑生物，到魚類等，最後累積在人體中造成汞中毒。1950 年代的日本，在熊本水俣灣爆發了大規模的汞污染事件，原因是日本窒素企業(Chisso Corporation)的化學工廠排放了大量含汞污水至海水中，導致水俣市民集體甲基汞中毒(Harada 1995)。除了日本水俣外，世界各地包括中國與伊拉克，也都有相關大規模污染的報導(Yasuda et al. 2004; 張榮偉 2009)，而以我國為例，台灣的中石化台鹼安順場址也在此列。台灣中石化安順廠位於台



南市安南區，面積約 37.1 公頃，其海水池經歷長達半世紀之複合式污染，包括汞、戴奧辛與五氯酚等高濃度之污染物，使鄰近的魚塭具有相當高的人體潛在風險。在過去的調查中發現，安順廠海水池中的汞濃度平均為 73.2 mg/kg (介於 20.5—356.0 mg/kg 間) (張榮偉，2009)。現階段中石化安順廠已被公告為土壤污染整治場址，相關整治工作正積極的被展開，嘗試許多技術如開挖與熱脫附處理法整治場址，但部分整治工作亦遭遇相當的技術瓶頸，仍有待更有效的整治思維與工法帶入，以使整治工作更為順利進行。

活性覆蓋法在近年逐漸受到重視，所使用的材料比起傳統覆蓋法較為節省進而減少成本。已有許多文獻指出利用混合活性碳與其他不同的物質鋪設的活性覆蓋法能有效降低多氯聯苯(PCBs)、多環芳烴(PAHs)、有機物等污染物的濃度、生物有效性和生物累積性(Zhang et al. 2016)。再加上前期微型系統研究顯示，活性覆蓋法有助於抑制汞的溶出，亦能降低甲基汞的生成，是相當具有潛力的整治技術。活性覆蓋法近年有許多研究對材料與重金屬汞吸附關係(Meng et al. 2011; Gong et al. 2012; Gomez-Eyles et al. 2013; Gong et al. 2014)、底泥微環境(microcosm)實驗(Gilmour et al. 2013)、施工方法與環境因子的探討。



第二章、研究目的

活性覆蓋法整治汞污染底泥之功效在實驗室規模實驗中獲得證實，並能有效降低甲基汞釋出至表面水中，但實場環境之應用較為複雜，且在前期研究尚未探討水質因子或物理作用對於活性覆蓋層之影響，也是未來此技術應用於實場整治時必須克服之問題。本期研究延續前期之結果，並預期有三方面之研究成果，讓活性覆蓋法應用實場整治之理論更為完善：

(1) 探討重要水質因子包含有機物、二價硫及氯離子，於常見濃度範圍下，對於活性覆蓋法汞封存之效用影響。從過去文獻中可發現有機物、二價硫及氯離子對於汞封存有重要影響，並皆有可能提高水體中汞濃度。但目前尚未有研究探討利用活性覆蓋法進行底泥整治時，有機物、二價硫及氯離子是否對於汞溶出有顯著影響。此研究成果將貢獻於未來活性覆蓋法應用於不同條件之實場整治時之效用評估。

(2) 前期研究以「總量汞」與甲基汞探討活性覆蓋層之效用。本期研究引入序列萃取之概念，將汞區分為多種相態，探討活性覆蓋法對於汞物種在底泥中之型態轉換，以此探討汞吸附於底泥及活性碳之強弱程度，完善活性覆蓋法封存汞於底泥中之理論基礎。

(3) 藉由設計具備橫向流之擬環境系統，探討在自然水體環境中橫向水流對於活性覆蓋層之穩固性和效能之影響。目前尚未有研究橫向水流對於活性覆蓋層穩定性之研究。藉由擬環境系統之定流速橫向水流，將探討不同組合之覆蓋層對於材料損失比例之影響。此研究將提供未來活性覆蓋層損失量之預測。



第三章、文獻回顧

3.1 污染底泥法規與管理

底泥品質標準(sediment quality guidelines, SQGs)為一項重要之底泥管理用之工具，並廣為各國作為制定其底泥整治目標之依據。我國環保署依「土壤及地下水污染法」於 101 年 1 月發布「底泥品質指標分類管理及用途限制辦法」，並規範四大類之底泥品質指標項目：重金屬(8 種)、有機化合物(19 種)、農藥(8 種)及其他有機化合物(6 種)，其中汞之上限值與下限值分別為 0.87 mg/kg 及 0.23 mg/kg。其濃度超過上限值時即啟動環境影響與健康風險評估與整治可行性評估。而在 101 年調查報告中，目前台灣 11 條中重點河川有 8 條河川汞濃度超過此上限值，分別為：大漢溪、新店溪、基隆河、淡水河本流、南崁溪、老街溪、鹽水溪及愛河等(台灣行政院環保署，2011)，連同著名汞污染場址中石化安順廠，使台灣汞污染底泥有亟欲整治之必要。

美國則在 1997 年即開始調查底泥污染，發現污染之水域超過整體 70%，估計污染底泥高達 10 億立方米(USEPA 1997)。美國針對污染底泥之管理，先以人體健康風險或生態風險計算 Preliminary Remediation Goal (PRG)，做為底泥整治必要性之依據。其整治應變步驟如下圖 3-1 所示。

美國在此污染底泥管理架構下，另外有 11 原則作為執行準則(USEPA 2002)，從場址篩選到整治方法選用與整治後續管理，如下表 3-1 所示。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

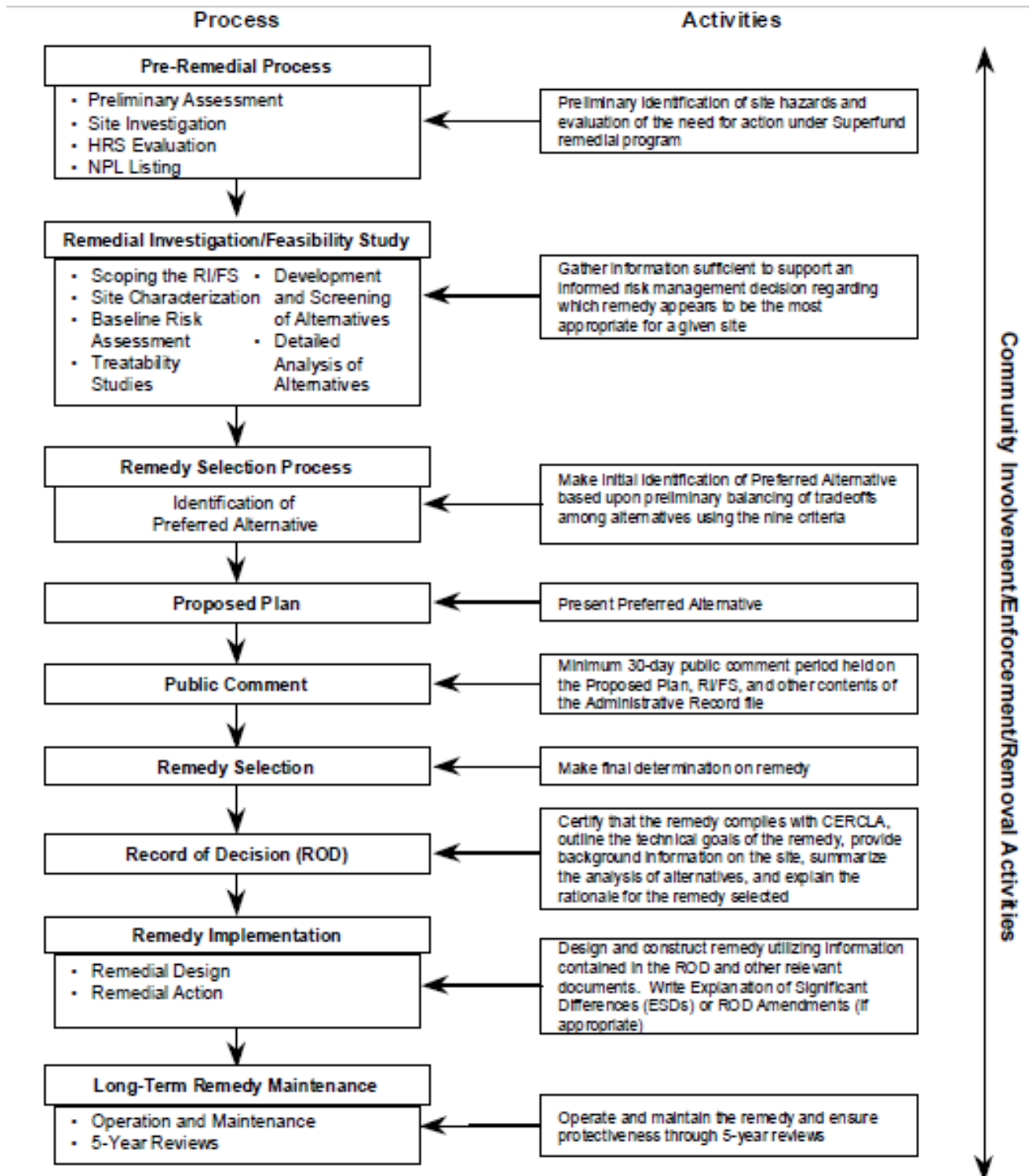


圖 3-1、美國超級基金整治應變程序



表 3-1、對於污染底泥進行風險管理之建議原則 (USEPA,2002)

1.	Control sources early
2.	Involve the community early and often
3.	Coordinate with states, local government, Indian tribes, and natural resource trustees
4.	Develop and refine a conceptual site model that considers sediment stability
5.	Use an iterative approach in a risk-based framework
6.	Carefully evaluate the assumptions and uncertainties associated with site characterization data and site models
7.	Select site-specific, project specific, and sediment-specific risk management approaches that will achieve risk-based goals
8.	Ensure that sediment cleanup levels are clearly tied to risk management goals
9.	Maximize the effectiveness of institutional controls and recognize their limitations
10.	Design remedy to minimize short-term risks while achieving long-term protection
11.	Monitoring during and after sediment remediation to assess and document remedy effectiveness



全球人類活動造成每年約有 800—2200 Mg 的汞被排放到環境中 (Sunderland and Mason, 2007; Kocman et al. 2017)，大量的排放也造成土壤及底泥的嚴重污染，污染土壤與底泥的管理也成為目前全球重要且急迫的議題之一，並在技術上與成本效益上面臨很大的挑戰。以現有技術來說，汞污染底泥有三種主要的整治方法：開挖法(dredging)、覆蓋法(capping)，和監控自然恢復法 (monitoring nature recovery)。

在高濃度汞污染的場址中，開挖法配上熱脫附技術(thermal desorption)是能在短時間內達到高去除率的方法。熱脫附技術利用高溫使汞從土壤中脫附，並藉由尾氣回收裝置產生有經濟效益的汞(Wang et al. 2012)。Morris et al. (1995)展示了利用熱脫附法將汞污染土壤加熱到 600°C，成功將 90%汞從土壤中去除，而且在尾氣中能有效率的回收。而台灣的中石化安順廠在第一階段的整治中，先用化學淋洗將汞與戴奧辛濃縮成濾餅，再使用旋轉窯處理程序進行熱脫附(張皇珍，2014)。雖然熱脫附程序能有效去除高濃度汞污染底泥，但其成本高昂，也對底泥環境本身造成相當大的傷害，除此之外，現地挖除不完全導致汞殘留造成的二次風險(張皇珍，2014；Zhang et al. 2016)；而當被處理的污染場址屬於中低度污染時，開挖並使用熱脫附法便不具經濟效益，因此必須提出其他更環境友善且較低成本的做法。為彌補現行汞底泥整治技術的不足，許多新興方法開始被發展出來，包括：活性覆蓋法(active capping)、植生復育法(phytoremediation)、硝酸添加法(nitrate addition)、硒添加法(selenium addition)、稀釋客土法(enhance natural recovery, ENR)等等。各種方法應用於場址整治研究如表 3-2。

現地覆蓋法(in-situ capping, ISC)指在汞污染土壤上覆蓋一層乾淨材料以隔離污染物，不需要攪拌開挖，主要以材料隔離之機制阻止汞釋出到環境中，是目前處理中低濃度汞污染或避免經處理後底泥二次污染常用的方法 (Anishinabek et al. 2016)。傳統的現地覆蓋法多採用約 50 公分厚的低污染土壤或沙子覆蓋在污染土壤表層，但由於其降低污染的機制僅是藉由隔離延遲污染物從土壤中釋出的時間，而較少有吸附的效果，因此封蓋法需在一段時間後更換材料，加上需要利用到高厚度的材料，將造成可觀成本，在應用上也有許多限制(Eek et al. 2008)。監控自然恢復法則是僅以對污染底泥施以監控管理，仰賴微生物自我復原的作用將土壤淨化。但該方法僅適用於當底泥中之汞不會對環境生物產生毒性或累積性，不足以作為主流的整治方法，一般僅限於污染程度極低，或者已經過積極整治後之後續長期作為。



表 3-2、含汞底泥整治方法及實場研究(參考自 Anishinabek et al. 2016)

整治方法	方法概述	參考場址	文獻
活性覆蓋法	鋪設活性材料於汞污染底泥表面以減少汞及甲基汞釋出	North Fork Holston River, 維州, 美國 South River, 維州, 美國(模場) Puget Sound Naval Shipyard Bremerton, 西雅圖, 美國 中型生態環境實驗 微型生態環境實驗	Turner (2009) Patmont (2015) Chadwick et al. (2014) Lewis et al. (2016) Gilmour et al. (2013)
植生復育法	利用植物吸收汞、穩定化汞, 或氣狀汞	Idaho Falls, 愛德華州, 美國	USEPA (2002)
硝酸添加法	利用添加硝酸抑制汞甲基化的菌群	Onondaga River, 加州, 美國	Turner (2009)
硒添加法	甲基化微生物吸收硒, 減少汞的吸收與甲基化	Clay Lake, 安大略省, 加拿大(模場)	Turner and Rudd (1983)
稀釋客土法	稀釋土壤使微生物能夠生長自然降解環境中汞	Clay Lake, 安大略省, 加拿大(模場)	Turner and Rudd (1983)
化學淋洗 熱脫附法	將底泥經過水洗或化學淋洗的方式濃縮成濾餅, 再以旋轉窯加熱脫附	中石化安順廠, 台灣	(張皇珍, 2014)

由於底泥環境複雜, 且各式整治工法皆有其優勢以及可能之弊端, 因此當污染底泥在進行整治時需先建立一個決策架構以整體考量最適合之工法。Kupryianchyk et al. (2015)提出了污染底泥之管理架構, 並將活性覆蓋法未來之藍圖放入其中(圖 3-2)。架構中說明當移除底泥為不可或缺之措施時, 開挖法為最佳之手段, 開挖出來之污染底泥可藉由脫水程序或其他程序進行再利用。如果底泥濃度可藉由生物自然降解, 則可使用監測自然降解法。但若污染物濃度高, 且評估開挖後可能依舊存在環境風險例如:底泥中污染物再逸散, 使環境風險不可忽略時, 則需採用現地手段進行整治。傳統之現地覆蓋法為較常用之工法, 但由於傳統覆蓋法對於污染物之生物有效性及穩定化並無顯著作用, 因此



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

若需考量降低健康風險並期望減少底泥至水體之污染物通量時，便可考量活性覆蓋法，而活性覆蓋法又可使用活性碳或有機黏土等覆蓋層。

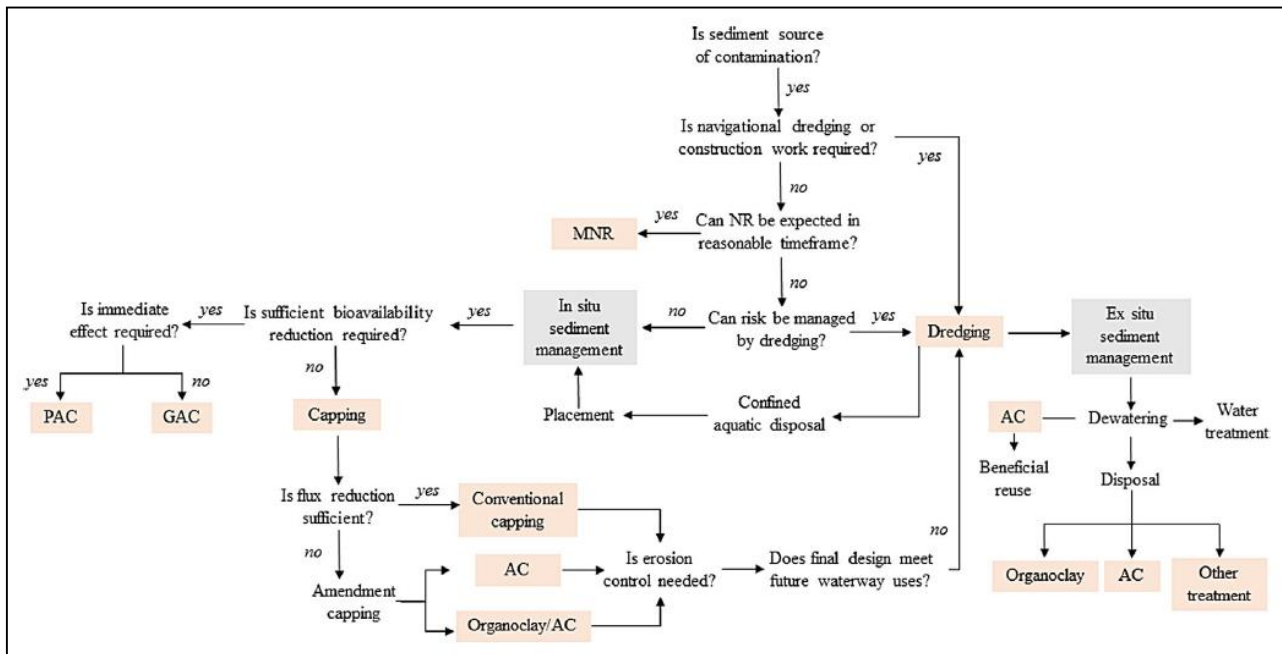


圖 3-2、Kupryianchyk et al. (2015)所提出之污染底泥管理架構。

3.2 活性覆蓋法之現況與展望

活性覆蓋法因具有良好的整治潛力與較低廉的整治成本，在近年逐漸受到重視。活性覆蓋法跟傳統覆蓋法不同之處在於所使用的材料，活性覆蓋法使用活性材料(例如：活性碳，生物炭等)而非傳統細砂或低污染土壤。活性材料能藉由吸收、吸附等化學或物理活性降低土壤中污染物的移動性(mobility)、生物毒性(toxicity)，以及生物可利用性(bioavailability) (Zhang et al. 2016)，而非單純的隔離機制，故可產生更好的阻絕效果。也因為有更好的阻擋效果，活性覆蓋法所使用的材料比起傳統覆蓋法較為節省進而節省成本。舉例來說，12 mm 厚的活性材料理論上可以取代 1 m 厚的沙子達到同樣覆蓋效果(Olsta 2007)。活性覆蓋法除了可處理已經造成污染的底泥外，也對新沉降的污染有潛在的去除效果。實場研究也逐漸證實活性覆蓋法能有效隔離並降低底泥中到表層水中污染物之通量達一年之久(Cornelissen et al. 2011)，顯示活性覆蓋法運用在污染底泥整治是相當具潛力的。直到 2013 年，全球已經有超過 25 個相關實場研究陸續被發表(表 3-3)，但多為應用於有機污染物之整治，針對含汞底泥使用活性碳之活性覆蓋法至今尚少有完整文獻可供參考。

表 3-3、活性覆蓋法應用之實場研究案例(節錄自 Patmont et al. 2015)

location	pollutants	Engineering method	Remediation performance	Ref
Hunters Point Shipyard, USA	PCBs	Mixed ~3.7% of AC into 1 ft deep of sediment.	Bioaccumulation of clam decrease 62% after capping for 7 months.	Cho et al. (2007)
South Basin, USA	PCBs	Mixed 2.0~3.2% of AC into 30~40 cm deep of sediment.	Surface water PCBs conc. decrease 90% after capping for 18 months.	Cho et al. (2009)
Hunters Point Shipyard, USA	PCBs	Mixed ~3.7% of AC into 1 ft deep of sediment.	PCBs conc. reduce 73% in passive sampler.	Cho et al. (2012)
Trondheim Harbor, Norway	PAHs, PCBs	Pre-mixing of AC, clay and sand into slurry, followed by direct capped on the surface of sediment.	AC-clay mixing caps have highest in conc. decrease during 9-12 months sampling, no obvious impact on biodiversity.	Cornelissen et al. (2011)
Eidangerfjord and Ormerfjord, Norway	PCBs, furans	Pre-mixing of AC(2%) and clay, followed by direct capped on the surface of sediment.	During 20 months capping, conc. of low-chloride PCBs decrease >90%, while high-chloride PCBs decrease 60-70% in porewater.	Cornelissen et al. (2012)
Eidangerfjord and Ormerfjord, Norway	PCBs, furans	Pre-mixing of AC(2%) and clay, followed by direct capped on the surface of sediment.	After 2 yrs of capping, control site decrease pollutant flux 70-90%, while capping sites decrease 50-60%. After 3-5 yrs, capping sites decrease 80-90%, while control sites reduce 20-60%.	Cornelissen et al. (2016)
St. Lawrence River, USA	PCBs	Spraying, mixing, and injecting of mixture containing two AC on to sediment	PCB bioaccumulation of benthic organisms decrease 69-93% during 3 yrs of capping. Porewater conc. decrease 93%.	Beckingham and Ghosh, (2011)
Lower Canal Creek, USA	Hg, PCBs, DDT	Direct spraying of AC(SediMite®)	During 10 months of capping, PCBs and DDT bioaccumulation have dramatic decrease, MeHg decrease for 50%.	Menzie et a. (2016)
Grenland fjords, Norway	Hg, dioxin	Pre-mixing of AC, clay and limestone into slurry, followed by direct capped on the surface of sediment.	Up to 90% biodiversity reduction have been observed in AC capped sites, capping using non-AC material have smaller bio-impact.	Samuelsson et al. (2017)



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

活性碳添加量為影響材料成本主要因素之一。依照前期(106 年度)研究顯示,3%之活性碳添加量在批次實驗中對總汞溶出抑制達 99.88%(4 天),並在連續管柱系統中之甲基汞溶出抑制效果達 77.8–99.8%(17~40 天)。國外研究亦顯示在實場規模整治有機污染物下(PCBs、PAHs, 及 DDT 等),2–5%添加量之活性碳皆有良好溶出抑制效率(Cho et al. 2007; Cho et al. 2009; Cornelissen et al. 2012; Ghosh et al. 2011)。除了整治成效,亦須考量活性碳添加對於水體底棲生物之負面效應。Nybom et al. 2012 比較了不同劑量與大小之活性碳對於加州黑蟲(*Lumbriculus variegatus*)生物負面效應之影響,並發現 *L. variegatus* 隨著添加量越高、顆粒越細而有較顯著之生物負面效應(生物量減少、生殖力下降)。

活性覆蓋法具有低成本、低環境破壞,可吸附新沉降污染物與多種污染物(Kong et al. 2011)等等優點,近年並有許多研究對材料與重金屬汞吸附關係(Meng et al. 2011; Gong et al. 2012; Gomez-Eyles et al. 2013; Gong et al. 2014)、底泥微環境(microcosm)實驗(Gilmour et al. 2013)乃至於施工方法進行探討。在施工方面,研究指出利用預拌或現地攪拌可讓活性覆蓋層施加均勻(Cho et al. 2007),現地攪拌又可仰賴機械攪拌或生物作用,然而,也有研究指出僅使用預拌並直接噴灑也能有相當好的分散效果(Hale et al. 2010; Cornelissen et al. 2012)。

雖然深具潛力,但活性覆蓋法應用在重金屬汞整治的實場研究,目前還有許多挑戰有待克服:(1)對活性材料吸附汞污染物之機制與效能尚未完全清楚;(2)活性覆蓋法的長期效果尚未被探討與了解(Lewis et al. 2016);(3)覆蓋層抵抗地底逕流或橫向水文流動的穩定性(Liu et al. 2001);(4)生物擾動作用造成的干擾(Josefsson et al. 2010);(5)覆蓋材料分布不均與沉降問題(Zhang et al. 2016);(6)材料覆蓋後對生物造成的環境壓力(Janssen and Beckingham 2013);(7)高氯的海水或其他環境因子對整治效果造成之干擾(Hyland et al. 1990)。爰此,本系列研究致力之目標與展望為解決目前活性覆蓋法在未來實場化過程所可能遇到之挑戰,由實驗室至實場研究,逐步減少此領域的知識鴻溝,實現活性覆蓋法應用於汞污染底泥實場整治的終極目標。

3.3 整治成本比較與工程實務

以活性碳之活性覆蓋法作為底泥整治手段時,材料成本與施作成本為最主



要的整治成本，但除了此兩大成本亦須考慮其他成本因素。由於底泥環境複雜，使現地整治效果往往是隨案例而異(case-by-case)，因此在整治進行前需要先進行實驗室研究。另外，整治工程執行前，需要安置機具和清除岸邊植被以利作業；材料運送費用。最後，在工程結束後，如同其他整治工法亦需要長期的監控。以下將針對國外研究報告進行整治費用之估算，其中美金換算臺幣之匯率以 30 估計，而歐元之匯率以 40 估計。

針對活性覆蓋法的成本效益計算尚少有報導。Menzie et al. (2016)針對一項在 Canal Creek (Maryland)的整治計畫進行了成本效益評估，並詳細比較了使用專利技術之 SediMite[®]或 AquaGate[®]碳材之活性覆蓋法與疏濬整治工法。在 Menzie et al. (2016)的評估中，SediMite[®]材料成本約為 US\$3730/噸(約新台幣 111.9 元/公斤)，略高於一般商業化之活性碳(新台幣 60~100 元)，而施加量為 4.53 kg/m²，因此材料費用為 US\$ 18.43/m² (約新台幣 553.0 元/m²)；設備費用約為 US\$23,000 (約新台幣 69 萬元)；施作成本為 US\$ 14.085/m² (約新台幣 422.5 元/m²)；實驗室研究成本大約為 US\$ 23500 (約新台幣 70 萬元)。

Menzie et al. (2016)並計算出利用不同整治方法整治 10 英畝底泥之總整治成本。使用 SediMite[®]進行整治之費用為 US\$ 89,600/acre (約新台幣 664 萬元/公頃)，而使用疏濬法(挖除 3 英呎)整治之費用近 US\$ 800,000/acre (約新台幣 5,930 萬元/公頃)。顯示活性覆蓋法比起疏濬整治具有成本上的優勢。其他方法之整治成本如下圖 3-3 所示。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

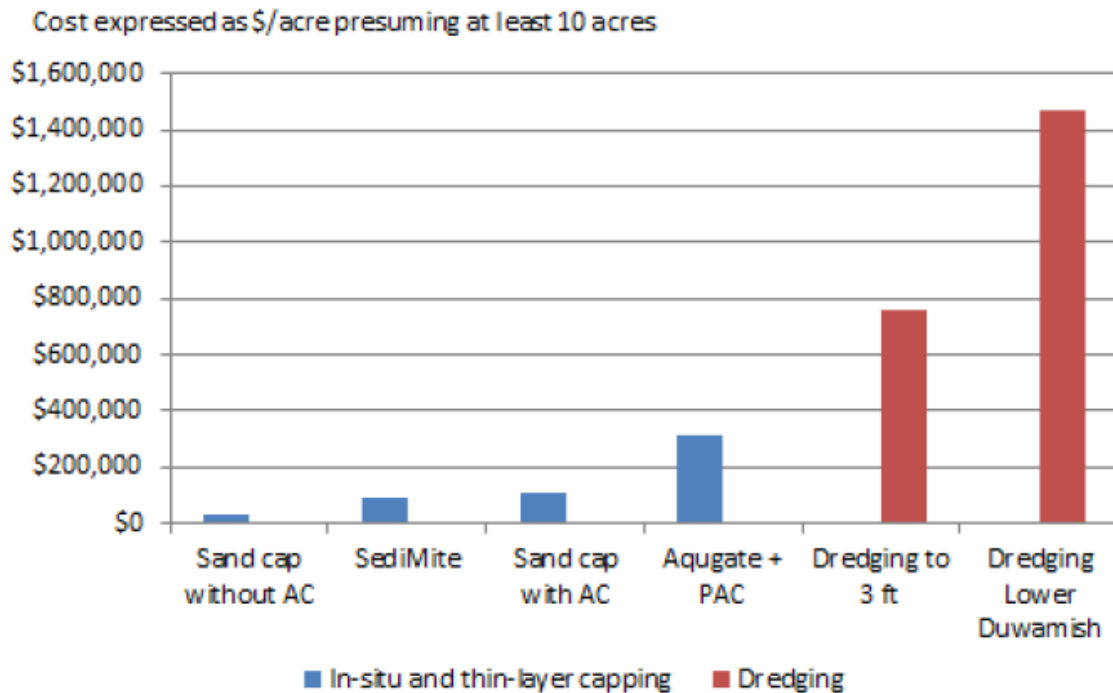


圖 3-3、Menzie et al. (2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本比較。

Kupryianchyk et al. (2015)也嘗試提出底泥整治成本之參數，做為評估底泥整治可能的參考。

活性覆蓋法:

材料費用: 3€/kg

施作成本: 30 €/m³

疏濬法:

疏濬: 1-10 €/m³

熱處理: 60 €/m³

廢棄: 10-20 €/m³

假設潛在污染深度為 50 cm；活性碳施加量為 3.5 kg/m² (參考 Ghosh et al. 2011)。則應用活性覆蓋法之整治成本約為新台幣 480 萬/公頃，其中材料成本



約為 420 萬/公頃而施作成本約為 60 萬/公頃。同樣以 Kupryianchyk et al. (2015) 中之參數計算，疏濬法之總整治成本約為新台幣 1420~1800 萬/公頃。

由 Kupryianchyk et al. (2015)及 Menzie et al. (2016) 研究報告推算，使用活性覆蓋法整治底泥之費用約為新台幣 500~600 萬/公頃，而疏濬整治差異較大約為新台幣 2000~6000 萬/公頃。其中必須註明，使用 Kupryianchyk et al. (2015) 參數計算僅考慮材料費用、施作費用及部分搬運費，因此此粗估之數值應可能低估。此外，NRC (2007)估計疏濬法整治之成本範圍約在 US\$ 145~530/CY (約新台幣約為 1662~6077 萬/公頃)，與本研究估算之範圍相符。

在整治實務方面，活性覆蓋法可分為不將活性覆蓋層與底泥混合的(1)噴灑式薄層覆蓋法(thin-layer capping)；和用機具混合的(2)機械混合覆蓋法(mechanical mixing amendment)(丁和席，2017)。噴灑式薄層覆蓋法將材料預拌後直接施加於底泥中，並仰賴底棲生物垂直活動使覆蓋層拌入底泥。而機械混合覆蓋法利用人工方式將活性碳混合進底泥，因此只適用於表水深度低或除水之場址。舉例來說，Menzie et al. (2016)使用自製的噴灑器，以 250 磅進料斗與柴油噴灑裝置組成(圖 3-4)。Cornelissen et al. (2012)整治水深約 100 m 之港灣時，使用裝載 275m³ 水槽和 500 馬力幫浦的船隻，將活性碳與黏土混合成漿狀材料後施加(圖 3-4)。Cho et al. (2009)則使用機械式混合覆蓋法將活性碳混入底泥，其使用兩種機具進行覆蓋，分別是轉軸式鬆土機(Aquatic Environment, Inc.)以及注射式系統(Compass Environmental, Inc., GA) (圖 3-5)。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究



圖 3-4 噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備。(左)Menzie et al. (2016)使用之自製噴灑裝備；(右上、右下) Cornelissen et al. (2012) 施作船隻。

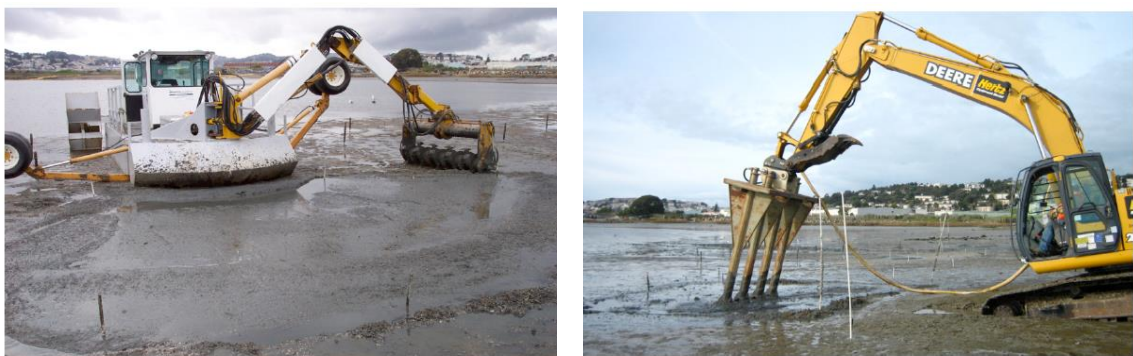


圖 3-5 機械混合覆蓋工法之施作設備。Cho et al. (2009)使用之(左)轉軸式鬆土機與(右)注射式系統。



3.4 汞生物甲基化反應

因為甲基汞具有生物累積性與生物毒性，使許多科學家致力於找出汞甲基化反應的機制期望阻絕底泥中甲基汞之風險。在水體中，底泥是污染物的主要沉積處，即為水生生態中的污染源，濕地與湖泊等底泥中存在厭氣(anoxic)環境，長久以來被視為是汞生物甲基化反應重要的來源(Morel et al. 1998; Windham-Myers et al. 2009)。厭氧環境下，包括硫酸還原菌(sulfur reducing bacteria, SRB)在內的厭氧菌群會促進底泥中的汞甲基化反應產生甲基汞(Stubner et al. 1998)。另外，Park et al. (2013)發現擁有 hgcA 和 hgcB 基因團簇的生物體能將無機汞進行甲基化反應形成甲基汞而累積在生物體內。

除了生物性的甲基化反應外，腐植質也會造成汞的非生物性甲基化反應(Ravichandran 2004)。化學性反應產生甲基汞則是透過烷類金屬複合物的甲基傳輸，例如甲基錫(methyl-Sn) (Celo et al. 2006)。

汞在底泥中也會經由生物去甲基化或無生物去甲基化。在生物去甲基化方面，好氧與厭氧微生物皆有發現汞去甲基化的表現，其中又發現好氧菌是佔有主導地位的，雖然硫酸還原菌與甲烷菌皆有被報導去甲基化的行為。而微生物的去甲基化則是透過還原過程產生 Hg^0 和 CH_4 或通過氧化過程產生 Hg^{2+} 和 CO_2 。而在非生物去甲基化方面，表水層的照光區會產生光化學反應使甲基汞變回二價汞(Bigham et al. 2017)。

3.5 環境因子對汞行為影響

硫循環對於汞生物可利用性與型態具有相當重要之影響(Hines et al. 2012)。在自然狀態下，底泥環境中的硫通常是以天然硫礦物例如：黃鐵礦(FeS_2)、磁黃鐵礦($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$)和四方硫鐵礦(FeS)等形式存在，而這些材料也被認為是很好的天然汞吸收材料(Brown et al. 1979)，事實上，還原硫對吸附汞有絕佳的效果，二價汞與還原態硫結合而成的硫化汞(HgS)穩定係數可高達 10^{53} ，比起汞與 DOM 結合物(穩定係數約 10^{22-28})還高(Ravichandran 2004)，因此能和 DOM 競爭汞的吸附位置，減少孔隙水中二價汞的濃度，並穩定的貯存在土壤中而大幅減少甲基化的風險(Kampalath et al. 2013; Wang et al. 2012)。硫化汞一般可分為兩種，一種是黑色的黑辰砂(metacinnabar) ($K_{sp}=10^{-36.4}$)，另一種是赤色的辰砂(cinnabar) ($K_{sp}=2\times 10^{-53}$)，兩者都具有非常低的溶解度(Ravichandran et al. 1999; Barnett et al.



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

2001)。過去研究發現，在有豐富二價硫(sulfide； S^{2-})的環境中，HgS 為最主要之汞物種(Wolfendon et al. 2005；Beldowski and Pempkowiak, 2003；Barnett et al. 1997, 2001)。由於 HgS 相當穩定，因此當 Hg 以 HgS 形式存在於水體中時較為穩定，也較不具有風險。

除了硫之外，水中溶解態有機物(dissolved organic matter, DOM)對汞在底泥中之行為有很大影響。一般來說，水相汞在低硫的環境下，會與 DOM 上的羧酸、醇、氨、酚，以及硫醇等官能基產生鍵結(Ravichandran 2004)進而被孔隙水中的 DOM 吸附(Hsu-Kim et al. 2013)。

在較早期的文獻中推測汞會和底泥中有機物(DOM)結合形成大聚合體並降低汞進入微生物細胞中，進一步降低汞甲基化潛勢(Grieb et al. 1990；Kelly et al. 2003)。另外，亦有研究發現相反的趨勢，在魚體身上的甲基汞含量與孔隙水中 DOM 成正相關(Richardson et al. 1995)。從熱力學穩定性來說，汞與 DOM 結合可能不利於生物甲基化，但從動力學的角度來看，汞與 DOM 結合物使汞在孔隙水中濃度增加，最後將有助於生物甲基化的進行(Chiasson-Gould et al. 2014)。

而在較為後期之研究中，Graham et al. (2012) 在研究中發現硫酸還原菌(*Desulfovibrio desulfuricans* ND132)將汞溶液進行汞甲基化之潛勢與 DOM 濃度有線性正相關之趨勢，但在 L-cysteine 存在下卻無此相關性，推測生物有效性之汞物種為 Hg-S-DOM 聚合體(圖 3-6)。Chiasson-Gould et al. (2014)發現雖然汞與 DOM 結合成 Hg-DOM 在熱力學原理上降低汞的可被生物利用性(bioavailability)，但在動力學上可能加速 Hg-DOM 攝取進入微生物中。Chiasson-Gould et al. (2014)並提出 Hg-DOM 之鍵結形式可能因為時間變化而改變生物可利用性，汞可能先鍵結成較具生物有效性的物種，隨後轉變生物有效性較低之物種(圖 3-7)。Mazrui et al. (2016)更認為 Hg-DOM 為最主要具有微生物汞甲基



化之潛勢之汞物種 (圖 3-8)。

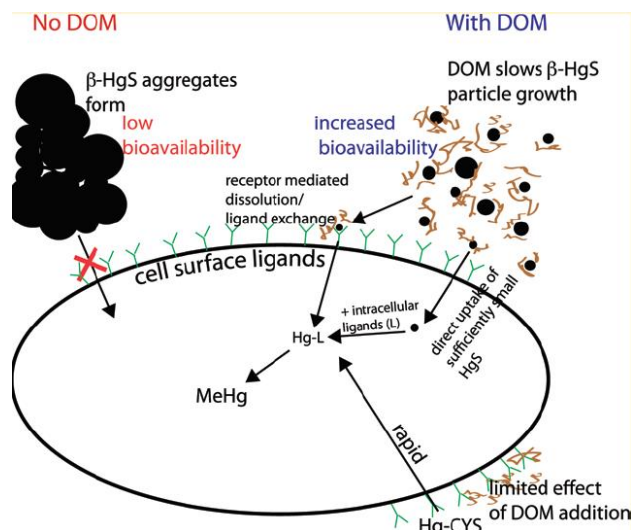


圖 3-6、Graham et al. (2012)提出 Hg-S-DOM 鍵結為重要汞甲基化機制。

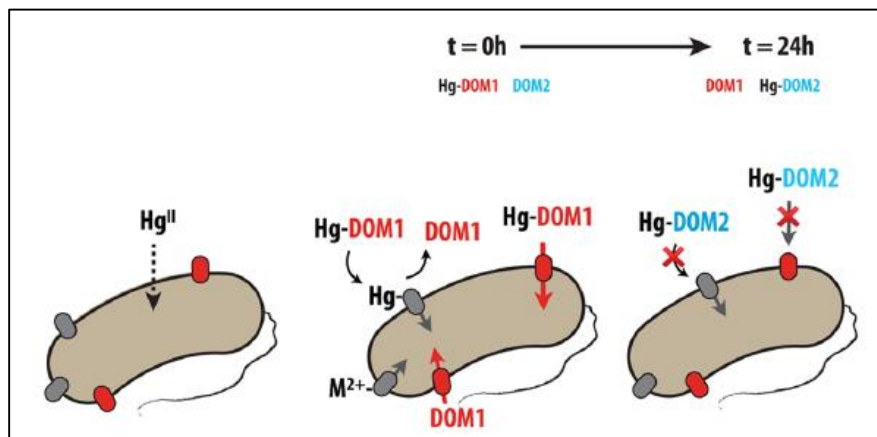


圖 3-7、Chiasson-Gould et al. (2014)提出 Hg-DOM 物種對於生物有效性有動態影響，並隨 aging 而越來越穩定。

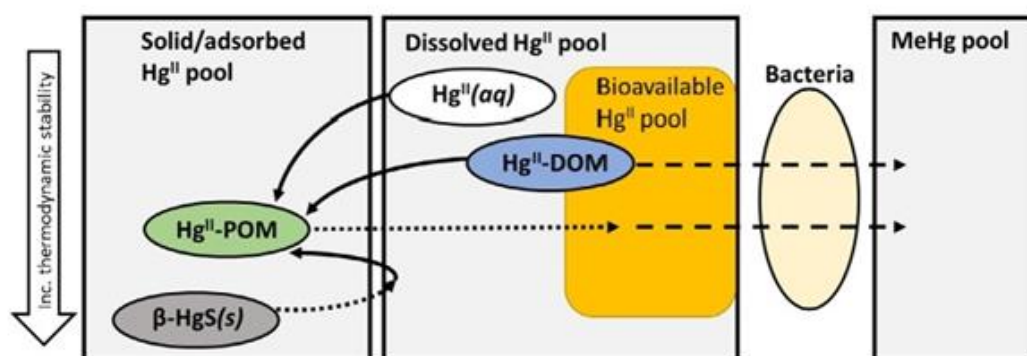


圖 3-8、Mazrui et al. (2016)提出微生物對汞甲基化機制之概念圖。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

除了 DOM 與硫，還有許多陰陽離子會影響汞在底泥中的行為。當水體環境 pH 較低或氯濃度較高時，溶解態中的二價汞即會和氯結合形成氯汞化合物 (HgCl_2 , HgCl_4^{2-})，但當 DOM 存在在水中時，汞就會傾向與 DOM 結合 (Ravichandran 2004)。亦有文獻研究利用多種不同處理方式的生物炭作為活性覆蓋法之材料，其在水相吸附實驗發現若是高硫含量之生物炭則多數汞與硫鍵結；若是低硫含量，則多數汞與氧或氯鍵結 (Liu et al. 2016; Peng et al. 2016)。鐵是另外一個對汞甲基化可能產生影響的金屬。鐵被認為當大量存在於土壤中時，能降低甲基汞的生成，鐵元素的存在會造成鐵還原微生物菌群優勢化，競爭掉硫還原菌的生存空間，導致甲基化反應速度下降 (Lovley et al. 1987)。除此之外，鐵會與環境中的硫形成硫化鐵，而硫化鐵能將二價汞還原成零價汞釋出底泥 (Bone et al. 2014)。

3.6 Hg-S-DOM 奈米晶體

當水體環境中存在二價硫與溶解態有機物時，會形成 Hg-S-DOM 奈米晶體，並被認為對其生物有效性有巨大影響 (Graham et al. 2012)。當二價汞釋出至水相中時， Hg^{2+} 和 S^{2-} 會形成 $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶，即便是在硫濃度極低 (1 nM) 的情形下 (Morel et al. 1998)，而 HgS 奈米微結晶在近期研究中 (Deonaraine and Hsu-Kim, 2009) 被認為是汞被生物利用之關鍵汞物種，而非更早期研究中的中性 HOHgSH^0 ，許多研究指出 $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶較微米級 $\text{HgS}_{(s)}$ 更能被生物所利用，有更高之甲基化潛勢。其因為 $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶之結構被發現較大顆粒之 $\text{HgS}_{(s)}$ 結晶不穩定 (Slowey, 2010)，並且對於汞進入細胞進而甲基化有很大的貢獻 (Graham et al. 2012)。此外， $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶被發現會隨著時間而膠結成較大顆粒之 $\text{HgS}_{(s)}$ (Deonaraine and Hsu-Kim, 2009) 降低生物的甲基化 (Zhang et al. 2012)。當溶解態有機物存在之狀況下， $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶會與溶解性有機物 (DOM) 結合，而溶解性有機物 (DOM) 扮演一個穩定劑的角色，延緩 $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶膠結成大顆粒之機會，因而有較高之生物有效性。

3.7 汞在底泥中形態

重金屬在土壤中之吸附、移動機轉變，與重金屬本身之種類、化學型態及溶解度相關外，也受到土壤/底泥中固相（土壤無機礦物與有機質）、液相中之理化特性（pH、氧化還原電位及陰陽離子種類與濃度）等之影響。重金屬於底



泥環境之轉化型態如下(Calmano et al. 1993).

1. 吸收與脫附
2. 碳酸鍵結型態金屬的形成與溶解
3. 有機複合物鍵結型態可溶性/非溶性金屬的形成與分解
4. 氫氧化物與羥基氧化物鍵結型態
5. 鐵錳氧化物結合態吸收與共沉澱
6. 硫化金屬之沉澱

序列萃取廣泛用來評估重金屬型態及移動性。故可作為整治技術之輔助工具。雖然各種序列萃取之化學試劑與方法不盡相同，但基本原理都是依化學試劑萃取強度由小而大來進行逐步萃取。基於上述原理，可以利用土壤/底泥樣品中重金屬在不同試劑溶出比例來判斷金屬的移動性，進而評估重金屬對於環境可能造成之衝擊。一般重金屬常用字序列萃取方法如 Tessier 及 BCR 之序列萃取，Tessier et al. (1979)提出之序列萃取方法主要將重金屬分為可交換態、碳酸鹽結合態、鐵/錳氧化物結合態、有機物結合態及殘餘態等五部分，各型態劃分意義如下：

1. 可交換態

指可被其他離子置換而溶出的金屬型態，自然環境中存在許多可將重金屬離子交換出來的陽離子，當土壤/底泥中可交換之重金屬比例高，顯示重金屬易溶出且移動性高。

2. 碳酸鹽結合態

與碳酸鹽形成簡介之重金屬型態，易受到環境中 pH 值之影響而溶出。

3. 鐵/錳氧化物結合態

與鐵/錳氧化物形成鍵結之重金屬，可能因為氧化還原電位不同導致鐵氧化或還原，進而影響重金屬之型態與移動性。

4. 有機物結合態

有機物與重金屬形成鍵結，在氧化的狀況下因碳被氧化而破壞有機物與重



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

金屬之鍵結，使部分重金屬溶出。

5. 殘餘態

殘餘態指經過上述萃取步驟後仍殘留土壤/底泥中之重金屬，這部分重金屬與土壤/底泥之鍵結穩定且不易破壞，故在自然環境中不易溶出，當土壤中重金屬多以此類型態存在是，顯示重金屬在該環境中移動性低，環境風險亦相對較低。

汞在底泥環境中與環境物質以不同的鍵結方式形成多種型態的含汞物種，如氯化汞、氫氧化汞、硫化汞和含汞金屬氧化物等。所形成的含汞物質型態不同，亦具有不同的特性（溶解度、反應性、揮發性、毒性、生物有效性等），影響汞物種曝露的途徑。故評估汞物種在底泥中的相態甚為重要。汞在地質循環中可被大略區分為三大類：揮發性物種(volatile compounds)、反應性物種(reactive species)，和非反應性物種(non-reactive species) (Lindqvist et al. 1984)，其中反應性物種為最複雜的一群、並且對應到高生物有效性與高毒性的汞物種。在理想情況下，利用序列萃取法(Sequential extraction procedure, SEP)能依照汞之鍵結能力，分離出特定形式的汞物種之比例。然而，萃取劑普遍而言對於汞並不具有專一性，因此萃取出之汞物種為 operation-defined。

一般重金屬序列萃取對汞之回收率不佳，故有發展針對汞之序列萃取方法 (Biester et al., 1997; Bloom et al., 2003; Neculita et al., 2005)。Biester 等人(1997)設計之實驗方法將汞劃分為 water soluble, exchangeable, humic/fulvic, organic/sulfide 及 residual 等五種型態，但結果顯示土壤中大部分的汞皆以殘餘態存在，不能做為真實型態之劃分。Bloom 等人(2003)將汞劃分為水可溶態、胃酸可溶態、有機結合態、元素汞及硫化汞等五種型態，此萃取步驟對汞之迴收率可達 84%至 117%，但對元素汞可能在其他類型萃取時即會溶出。Neculita 等人(2005)所提出之序列萃取方法將汞之型態劃分為水可溶解態、可交換態、有機態及殘餘態等四種型態，在針對汞物種如 HgCl_2 與 HgS 的回收率近乎 100%，在污染土壤部分及 CRM 回收率介於 70-130%。過去許多 SEP 分析方法如下表 3-4。



表 3-4 以序列萃取法萃取土壤中汞之研究

Stage	Extractants/Reagents	Duration	Reference
F1 water soluble F2 stomach acid F3 organo-chelated F4 element Hg F5 mercury sulfides	DI water pH 2 0.01M HCl/0.1M HOAc 1 N KOH 12 N HNO ₃ aqua regia	18±4h 18±4h 18±4h 18±4h 24 h	Bloom et al. (2003)
F1 easily soluble F2 labile organic component F3 amorphous Fe/Mn oxides F4 crystalline Fe and Al F5 non-labile organic component/elemental Hg F6 residual phase	0.01M Ca(NO ₃) ₂ 0.1M Na ₄ P ₂ O ₇ 0.25M NH ₂ OH.HCl/0.25M HCl 1M NH ₂ OH.HCl/25% CH ₃ COOH 40% HNO ₃ aqua regia	1 h 1 h 2 h 3 h 2 h 24 h	Hall et al. (2005)
F1 water-soluble F2 exchangeable F3 organic F4 residual	Deionized water 0.5 M NH ₄ Ac-EDTA and 1 M CaCl ₂ 0.2 M NaOH and CH ₃ COOH 4% [v/v]) HNO + H ₂ SO ₄ + HClO ₄	2 h 2 h 2 h 24 h	Neculita et al. (2005)
F1 organomercury F2 water soluble F3 acid soluble F4 associated with humic matter F5 residual	Chloroform/ 0.01 M Na ₂ S ₂ O ₃ Deionized water 0.5 M HCl 0.2 M NaOH Aqua regia	3 h 3 h 1 h 1 h 24 h	Boszke et al. (2006)
F1 labile mercury species F2 humic and fulvic complexes F3 elemental mercury bound to crystalline oxides F4 mercury sulfide and refractory species	0.2 M HNO ₃ 0.1 M Na ₄ P ₂ O ₇ 50% HNO ₃ (v/v) 0.03 M KI/50 % HCl(v/v)	3 h 1 h 21 h 1.5 h	Fernández-Martínez and Rucandio, (2013)

綜合考量後，本研究採用 Neculita et al. (2005)所提出的序列萃取法

(Sequential extraction procedure, SEP) 並進行調整。通過序列萃取法可以瞭解汞物種在底泥中分佈的型態，利用不同的化學試劑破壞汞物種與底泥顆粒的鍵結型態，可分為四種相態，水可溶解態(F1)、可交換態(F2)、有機結合態(F3)及殘餘態(F4)。序列萃取分析示方法參考圖 3-9。簡言之，水溶解態(F1)為用去離子水萃取並離心過濾膜後存在於水相中之汞物種，為最具有生物有效性與移動性之汞物種。可交換態(F2)為利用螯合劑 NH₄Ac -EDTA 萃取後存在於溶液中汞物種。有機結合態(F3)為以 0.2 M 氫氧化鈉(NaOH)與 4%醋酸(CH₃COOH)萃取下之汞物種，一般被認為較穩定存在於底泥中之物種。殘餘態(F4)則是最為穩定及惰性之汞物種，可能存在於礦物晶格中，被認為是不具生物有效性之汞物種，其萃取方法為使用王水消化。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

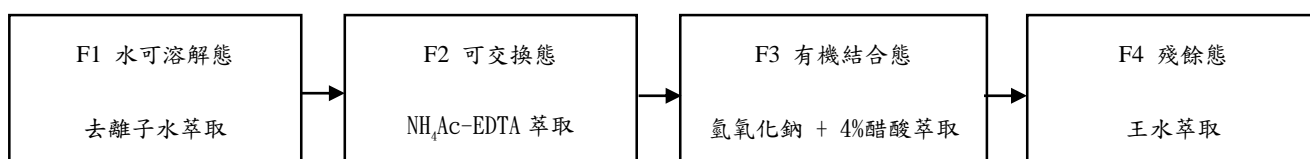


圖 3-9 、 序列萃取示意圖

3.8 前期研究成果

在前期(106 年度)之研究計畫中，本研究團隊探討應用活性碳為材料之活性覆蓋法於汞底泥整治之可能性。藉由水相吸附實驗、底泥競爭吸附實驗，以及微型系統試驗，發現作為活性碳(AC)與含硫活性碳(SAC)皆具有良好之汞吸附能力，作為活性覆蓋材料也皆具有相當具有潛力。但在研究同時，也發現許多過去研究中未曾發現之現象。在此簡介前期研究之發現，與本期研究應持續努力之方向與重要性。

藉由活性材料之物化分析(EA、XPS、BET 及 SEM 等)顯示，AC 經過熱硫化變成 SAC 後，比表面積從 $818.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降至 $728.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而 EA 分析則顯示材料含硫量從 0.472% 提升至 4.096% (表 3-5)，且由 77K N_2 等溫線之微孔分析發現，SAC 之微孔結構較 AC 少，但依然具有相當豐富之微孔(圖 3-10)。塌陷之原因應為熱硫化過程中孔洞結構塌陷造成，且過去研究皆有發現熱處理後之活性碳會有比表面積下降之現象。藉由 XPS 分析，發現 SAC 存在



豐富含硫官能基如: C-SO_3 、 $\text{C}_2\text{S(=O)}_2$ 、 $\text{C}_2\text{S=O}$ 、 C-S-S-C 、 C-S-C 及 C-SH (圖 3-11)。

表 3-5、AC 及 SAC 之基本物化性質

	BET surface area (m^2/g)	Total Volume in Pores (cm^3/g)	Median pore width (nm)	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)
AC	818.3618	0.462079	0.9454	78.881	1.410	4.515	0.730	0.472
SAC	728.0556	0.416095	0.9809	75.425	1.216	6.317	0.727	4.096

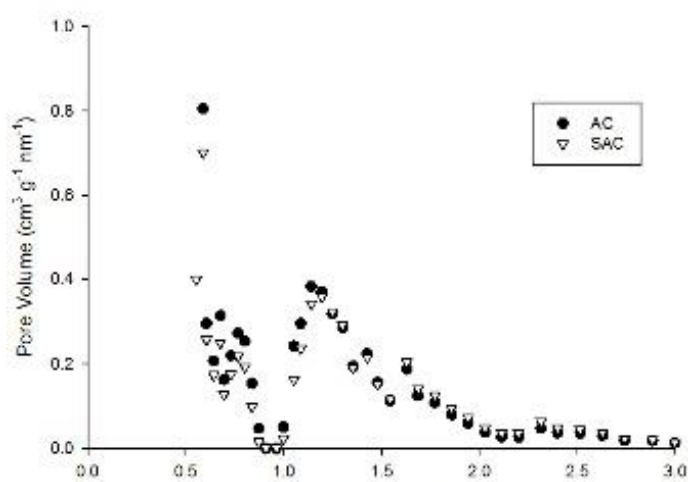


圖 3-10、AC 及 SAC 之微孔分析

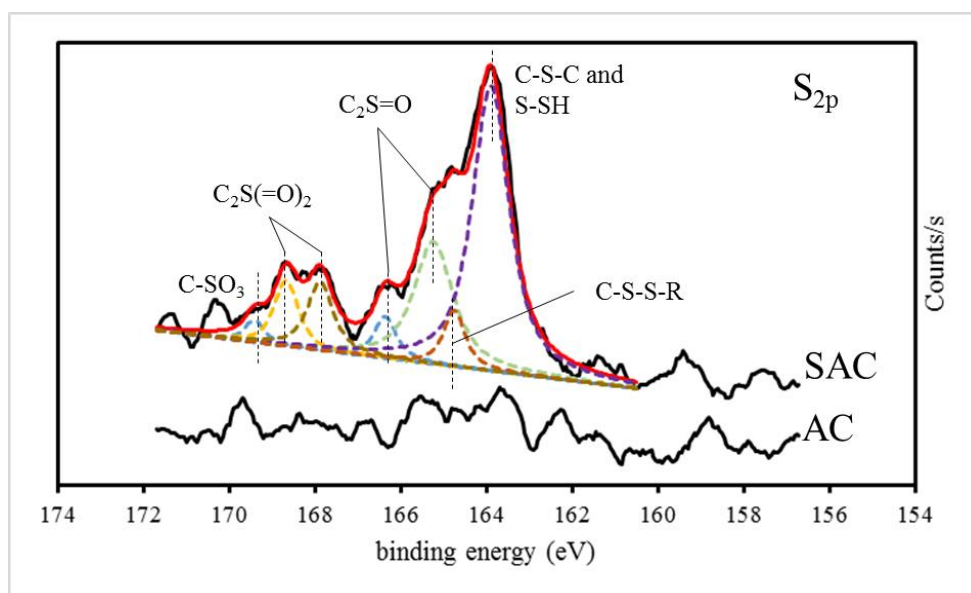


圖 3-11、AC 及 SAC 之 XPS 微區分析(S^{2p})



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

在水相吸附實驗方面，SAC 比起 AC 對於汞及甲基汞具有較佳之親合性(圖 3-12)，且 AC 及 SAC 對於甲基汞之親和性又優於二價汞。AC 及 SAC 對於二價汞之 K_D 值分別為 3.694×10^4 ($R^2=0.958$)及 9.426×10^4 ($R^2=0.996$)，而對於甲基汞之 K_D 值分別為 7.661×10^5 ($R^2=0.834$)及 2.254×10^5 ($R^2=0.983$)。

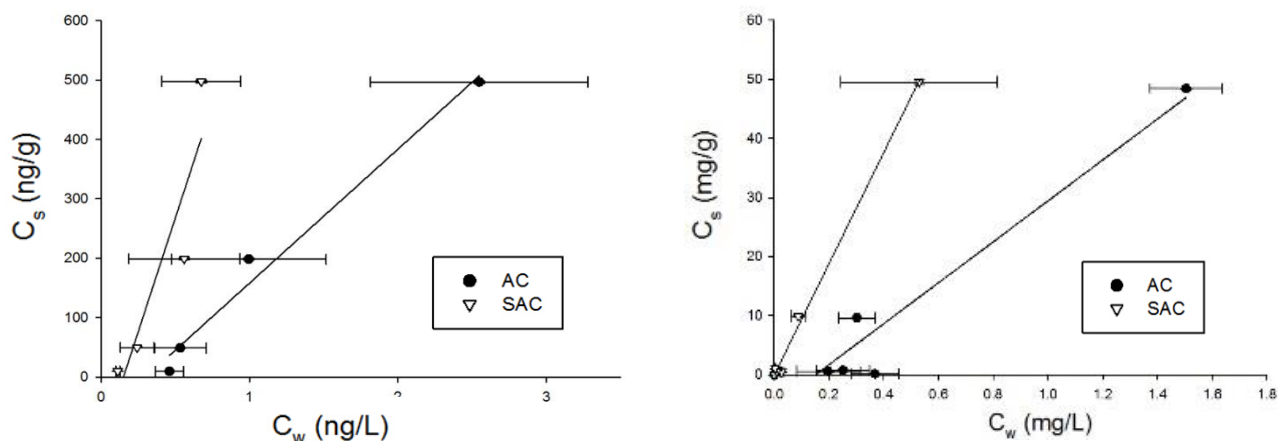


圖 3-12、AC 及 SAC 對於甲基汞(左)及二價汞(右)之等溫水相吸附線

在底泥競爭吸附實驗中，則於水相吸附實驗之結果有所不同。AC 對於抑制汞溶出比起 SAC 有較佳之效果(圖 3-13)，並在底泥汞濃度範圍 15-250 mg/Kg 之間，3%添加量效果最佳，並在 230 mg/kg 汞底泥下，減少水相汞濃度達 99%。又 1%添加量於底泥汞濃度 230 mg/kg 時效果較差，6%添加量之效果與 3%效果無明顯差異，因此最佳添加量應介於 1-3%之間。雖然水相吸附實驗中顯示 SAC 具有較佳汞吸附能力，但在底泥吸附實驗則顯示 AC 效果較好，其原因可能為 SAC 之硫官能基溶於水中，使汞、硫與底泥提供之溶解態有機物(DOM)結合形成 Hg-S-DOM。過去研究發現 Hg-S-DOM 在水體中可以穩定存在，可能因此使 SAC 抑制汞溶出之效果降低。

在微性系統中(圖 3-14)，發現由 SAC 組與 AC 組成之活性覆蓋層，在覆蓋汞底泥(250 mg/kg)溫度 25°C 下，操作 86 天，SAC 與 AC 與 bentonite 所組成之活性覆蓋層皆能有效降低汞從底泥中釋出至水體之通量，其中又以甲基汞之效果最為顯著(圖 3-15)，總汞約在 53 天時有貫穿現象產生(圖 3-16)。

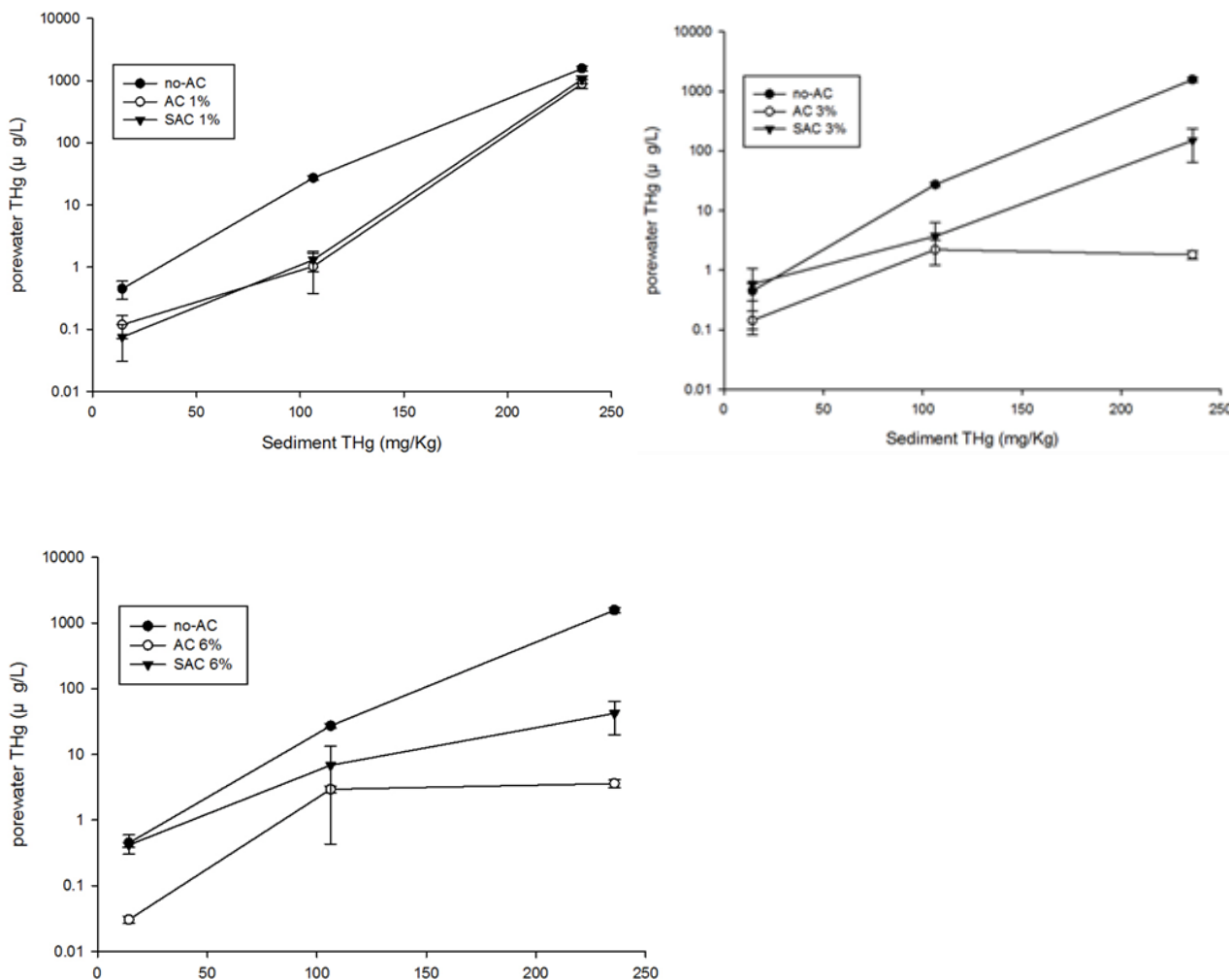


圖 3-13、底泥競爭吸附實驗中，AC 及 SAC 在添加量 1% (左上)、3% (右上) 及 6% (左下) 對於汞溶出抑制之效果

藉由前期研究可知，AC 與 SAC 於水相實驗、底泥吸附實驗，以及微型系統中對於汞溶出抑制之效果皆有不同，此數據之不一致性可能源自於實驗考慮參數多寡之不同。在水相實驗中僅汞對於活性碳材之吸附效果，而在底泥競爭吸附實驗中，則因為底泥之性質影響實驗結果，且由過去研究所推斷，其影響可能來自於底泥環境下水體中之溶解態有機物(DOM)、二價硫(S^{2-})及其他離子，顯示在探討汞吸附於活性碳之效果時，需擴大探討相關離子可能造成之汞相態變化，進而造成吸附效果不同。本研究將著眼於此機制作為重要研究目的。另外，前期研究之微型系統僅探討活性覆蓋層對於管柱研究中之通量大小，本期研究將擴大系統所探討之範疇，並引入國內知名汞底泥污染場址之底泥，進一步探討在自然環境之溫度、橫向水流，以及日夜週期下，活性覆蓋法應用於實場整治之可能性。經由此研究，能更準確了解活性



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

覆蓋法之效用，作為未來實場化之理論依據。



圖 3-14、微型系統圖示

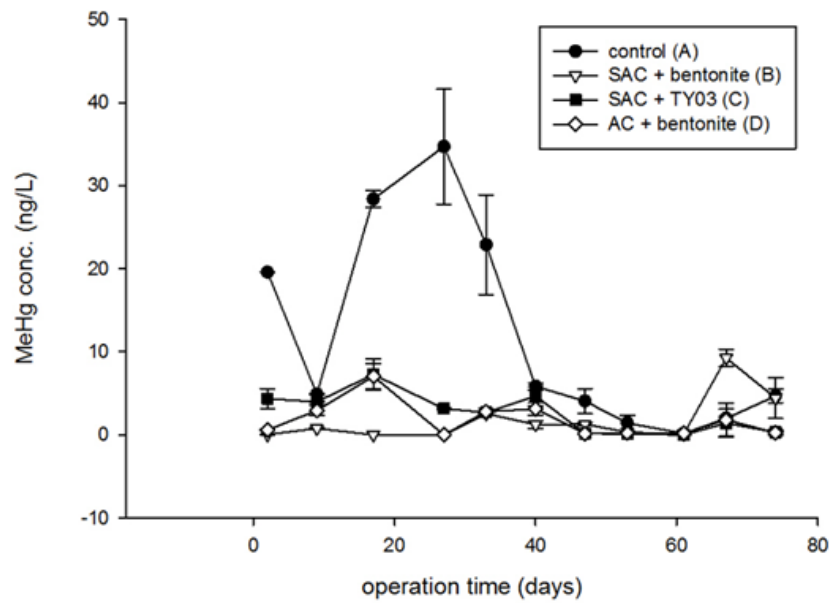


圖 3-15、微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥甲基汞溶出抑制之效果。

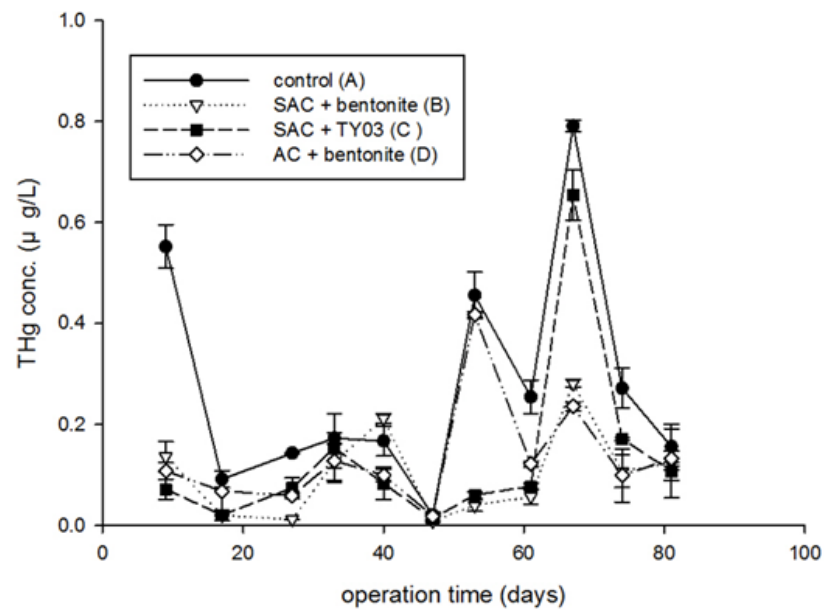


圖 3-16、微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥二價汞溶出抑制之效果。



第四章、研究方法與過程

本研究預期為三年期以上之系列研究，以期致力於活性碳材應用於活性覆蓋法整治汞污染底泥技術，並逐步朝向模場化與實場化。應用活性碳之活性覆蓋法為一深具潛力的汞底泥整治技術，惟因現行研究尚存在許多知識鴻溝，導致可預期於未來實場化的困難。以下所列出者為此新穎技術實場化前所需要具備的知識。也是本系列研究致力探討之目標：

- (1) 活性碳在底泥相中與底泥競爭汞吸附的行為描述；
- (2) 利用活性碳之活性覆蓋法確實抑制汞或甲基汞溶出；
- (3) 活性碳吸附汞的過程中，受環境因子(例如:氯離子、溶解性有機物、二價硫離子)的干擾機制及封存機制；
- (4) 活性碳之覆蓋層之長期穩定性及長期成效；
- (5) 活性覆蓋層考量成本、效益，以及覆蓋層穩定性之材料最佳化；
- (6) 活性碳之活性覆蓋法對生物體減少汞累積量及生態環境造成的衝擊影響。

4.1 研究流程與架構

在前期研究中，本團隊探討汞在水相吸附實驗及底泥競爭吸附實驗中，活性碳添加對於汞於水相、活性碳相及底泥相中之分布，並藉由微型系統探討 SAC 及 AC 與 bentonite 組合之活性覆蓋層抑制汞溶出之效果。研究結果皆顯示 AC 對於封存汞具有良好成效。

本期研究為一年期計畫，並將前期研究繼續將加深加廣，針對上述問題之(3)、(4)跟(5)進行探討。水相吸附實驗將進一步探討汞以不同物種(HgS、Hg-DOM、Hg-S-DOM、Hg-Cl)存在於水相中時，活性碳對於汞之吸附效果。此實驗將了解重要水質因子(S^{2-} 、DOM、Cl⁻等)對於活性覆蓋法抑制汞溶出之成效，為實場化過程不可或缺之研究。底泥競爭吸附實驗將引入序列萃取方法，進一步探討汞與底泥結合相態分布，以及活性覆蓋法可能對於底泥中汞相態造成之影響。結合水相吸附實驗及底泥競爭吸附實驗之實驗結果，對於了解活性碳於底泥環境中封存汞機制將有重要突破。本研究另外將架設擬環境系統，藉由模



擬自然環境中之日夜週期及橫向水流，探討不同活性覆蓋層對於汞溶出抑制之效果，以及活性覆蓋層穩定性、以及水質影響之綜合探討。本研究作業流程如下圖 4-1 所示。

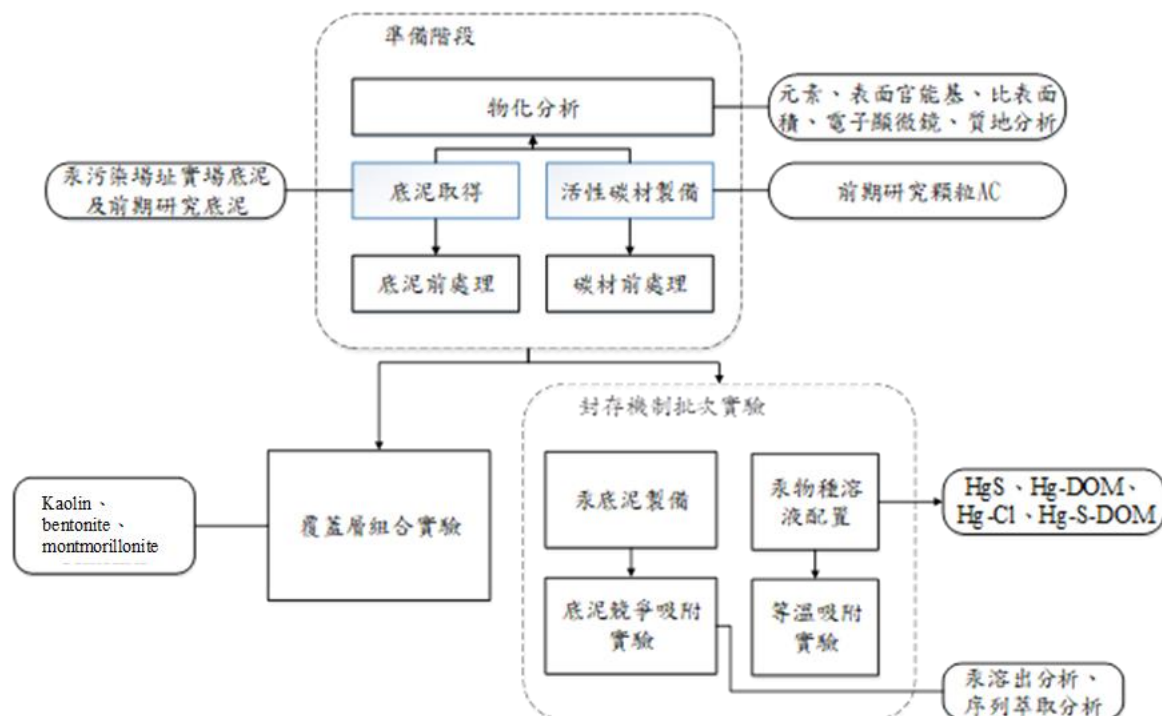


圖 4-1、本系列研究進程流程圖

4.2 材料製備

本研究使用之藥品或重金屬試劑均為試藥級。活性碳選用商業用高品質的椰子殼活性碳，其一般物化性規格如表 4-1 所述，而 Wang et al. (2009)曾報導椰子殼製成的含硫活性碳對水相汞的吸附能力達 820 mg/g。首先將椰子殼製成的活性碳經過過篩(10-18 mesh)製成粒狀活性碳(granular activated carbon, GAC)。將此 GAC 置於烘箱中以 60°C 烘乾 24 小時，將水分去除，靜置於烘箱中冷卻後完成前處理。本研究在擬環境系統中(章節 4.6)使用之黏土礦物包括膨潤土(bentonite)、高嶺土(kaolin)，及蒙脫土(Montmorillonite)皆購自 Sigma-Aldrich® 的試藥級粉末，其 CAS no.分別為 1302789、1332587，及 1318930。

本研究採取數種底泥，包括中石化安順場汞污染底泥以及前期研究所使用之 TY03 及 TY06(桃園灌溉渠道)底泥。底泥採樣方法參照環檢所方法(NIEA S102.63B)，以採樣鏟採取低污染表層底泥(0-15 cm)後全數倒入鐵氟龍盤內測定氧化還原電位。之後避光盡速運送回實驗室(約 4 小時)，取部分以-20°C 保



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

存，其餘作為實驗用底泥在抽氣櫃中風乾(約 10 天)。乾燥後之底泥先挑出枯枝和螺殼等雜物後，以均質機粉碎研磨 20 秒至細粒，以塑膠袋盛裝至於陰暗處備用。

表 4-1、商業活性碳之基本物理化學性質(廠商提供資料)

BET 表面積	950 m ² /g
水份	5%以下
pH 值	7-11
灰份	11%
假比重	0.4-0.5 g/cm ³

4.3 底泥性質分析

4.3.1 酸鹼值分析

秤取乾燥底泥 20 g 放入 50 mL 燒杯中，加入 20 mL 去離子水(水土比 1:1)，攪拌數次後靜置 1 小時，再以 pH meter (SunTex SP-2300)量測之。測量前 pH meter 先以 pH=7.0±0.5 之中性緩衝溶液進行零點校正，再以相差 2 至 4 個 pH 值單位之酸性或鹼性緩衝溶液進行斜率校正。

4.3.2 質地分析

將土壤過篩後(通過 2 mm 篩網者)，秤取土壤 50 g 加入去離子水 200 mL 充分攪拌。將土壤用蒸餾水加入金屬攪拌容器中，加入 10 mL 5%偏磷酸鈉溶液，並加蒸餾水至離杯口約 2/3 處。將杯攪拌 10 分鐘，並用 1000 mL 量筒定量至 1000 mL。將攪拌槳上下攪拌 20 次後取出計時。20 秒後輕放入比重計，不使上下振動，待 40 秒時記錄讀值 P_s ，此值為 clay and silt 之含量。重新攪動，並靜置 2 小時。此時放入比重計讀取的值為 P_c ，此值為 clay 量。

$$\text{砂粒}\% = 100 - \frac{P_s}{w} \times 100\%$$

$$\text{黏粒}\% = \frac{P_c}{w} \times 100\%$$



$$\text{粉粒}\% = 100\% - (\text{砂粒}\% + \text{黏粒}\%)$$

空白校正: 於土壤中加入 10 mL 偏磷酸鈉後會影響懸浮溶液，故應另測定每 1000 mL 蒸餾水中含 10 mL 偏磷酸鈉溶液之比重計讀數 P_B 。將底泥烘乾後，可求得土壤重 w 。

溫度校正: 每次測比重時，應同時測定懸液之溫度。如高於 19.4°C ，每增加 1°C 比重計讀數應加 0.3；如低於 19.4°C ，每減低 1°C 應減 0.3，校正後讀數為 P_s 、 P_c 。

經上述實驗求得之砂粒、粉粒與黏粒百分比，再依美國農業部土壤質地三角圖(如圖 4-2)求得土壤質地種類。

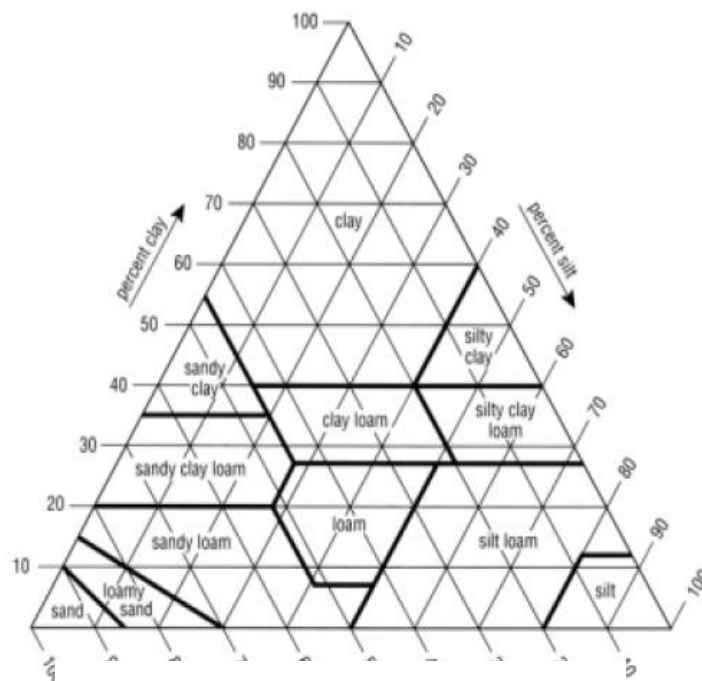


圖 4-21、美國農部土壤質地三角圖

4.3.3 陽離子交換容量分析

將保存之底泥室溫解凍後，置於乾淨塑膠盤中，除去所含之石礫等雜物，避光在空氣流通處自然風乾 3 至 7 天。之後以木槌打碎壓成粉末狀，過篩(2 mm)，並均勻混合，保存在塑膠罐中以備分析。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

秤取完成前處理 10.00 g 之風乾底泥至 500 mL 錐形瓶中，加入 250 mL 中性 1 M 醋酸銨，充分振盪錐形瓶，並靜置過夜。以 55 mm 瓷漏斗配合輕微抽氣以過濾樣本(勿使樣本乾燥龜裂)。以中性醋酸銨溶洗樣本。直到洗出液無法測出鈣為止。(鈣的測定方法為取 10 mL 洗出液至試管中，加入數滴中性 1 M 氯化銨溶液、10%草酸銨溶液及氫氧化銨稀釋液，再加熱至沸騰，若有白色混濁則表示尚存在鈣)以 50 mL 中性 1 M 氯化銨溶洗樣本四次，再以 50 mL 中性 0.25 M 氯化銨溶液溶洗一次。以 99%異丙醇 150–200 mL 洗出電解質，至於振盪器振盪 5 分鐘後離心，去除上層清液，重複此步驟兩次。之後加入 80 mL 中性 1 M 醋酸銨，用振盪器振盪 5 分鐘後離心，將上層清液倒入 200 mL 量瓶中，重複兩次。以中性 1 M 醋酸銨定量至 200 mL，以原子吸收光譜儀測定鈉離子濃度，並換算成陽離子交換容量。

陽離子交換容量之計算方法如下(Rhoades, 1982):

$$CEC(meq/100g) = \frac{(C \times V)}{\left[\frac{W}{(1 + R)} \right]} \times 100$$

其中，鈉離子濃度為 C，V 為上澄清液以中性 1 M 醋酸銨溶液稀釋後之最終體積(mL)。W 為秤取之底泥重(g)。R 為風乾底泥之水分含量。

4.3.4 有機質分析

依據 Walkley-Black 之溼式氧化法進行分析，秤取經前處理之陰乾底泥 0.5 g，研磨並通過 100 mesh 篩網。將底泥置於 500 mL 的三角瓶，加入 10 mL 重鉻酸鉀溶液(1 N)，充分振盪使溶液與底泥充分混合，再迅速加入 20 mL 濃硫酸(95–97%)，充分搖盪後靜置 30 分鐘。靜置後加入 200 mL 的去離子水及 10 mL 濃磷酸溶液(85%)，並加入 3–4 滴的二苯胺指示劑(0.5% diphenylamine, 20%硫酸)，並以硫酸亞鐵銨溶液滴定，其顏色由暗綠色逐漸轉為暗藍色，再轉回綠色，即達到滴定終點，並計算有機質含量。

$$\text{土壤中有機物含量(\%)} = 10 \times \left\{ 1 - \left(\frac{S}{B} \right) \right\} \times 1.0 \times \left(\frac{12}{4000} \right) \times \left(\frac{1.724}{0.77} \right) \times \frac{100}{\text{土重(g)}}$$

10: 重鉻酸鉀用量(mL)

S:樣本之亞鐵液滴定數(mL)



B:空白試驗亞鐵滴定數

1.0:重鉻酸鉀濃度(mL)

1.724: 有機碳與有機物之轉換係數(Van Bemmelen factor)

0.77: 回收率

4.3.5 元素分析

底泥中有效性氮可透過秤取 10.0 g 乾燥底泥(< 2 mm)，加入 2 M KCl 溶液後震盪萃取 1 小時(150 rpm)，並經過濾(0.45 μ m)萃取。之後以半微量凱達氏蒸餾裝置蒸餾萃出液，以硼酸指示劑與 0.01 N 鹽酸溶液定氮後計算 NH_4^+ 與 NO_3^- 含量。底泥元素之定量包含萃取、蒸餾及使用 ICP 定量。先取 10.0 g 底泥萃取使用分液漏斗組成之淋洗裝置以 100 mL NH_4OAc (1 N) 進行淋洗，並使用 ICP-OES 定量 K、Na、Ca、Mg。Fe、Mn、Al 之萃取則使用 1.0 g 乾燥底泥加入 45 mL citrate-bicarbonate buffer solution (125 mL 1 M NaHCO_3 + 1 L 0.3 M sodium citrate) 以及 1 g sodium dithionite 在 80°C 時攪拌 20 min 萃取，並以濾膜過濾後以 ICP-OES 分析。

4.4 水相等溫吸附批次實驗

本實驗結合 Wang et al. (2009) 及 Zhang et al. (2012; 2014) 的實驗方法並進行調整。為探討不同汞物種對於活性碳吸附效能之影響，將配製各式汞物種溶液以活性碳吸附 Hg^{2+} 、Hg-S、Hg-DOM、Hg-S-DOM 及 Hg-Cl 不同型態。

此部分研究之試劑水皆採用 18.2 Ω 去離子水並經高純度氮氣進行曝氣至少 20 分鐘製備而成，每次實驗皆會重配。汞溶液使用分析級 ASS Hg 標準液 (1000 mg/L Hg; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; AccuStandard[®])，並加酸稀釋成 1000 μ M Hg 儲備液。硫儲備溶液使用含九個水的硫化鈉晶體($\text{NaS}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; ACROS[®])與試劑水溶解成濃度約為 1000 μ M S^{2-} ，並經紫外光分光光度計(Spectroquant[®] Prove 600, Merck)校正真實濃度，每次使用皆會重配並重新校正。DOM 溶液使用腐植酸 Suwannee River Humic Acid III (SRHA) 溶解於 0.1 M NaNO_3 溶液中，利用 NaOH 調整其 pH 至 7.0 ± 0.05 ，經孔隙為 0.2 μ m 過濾後，以總有機碳分析將其定量，並以棕色瓶保存於 4°C 冰箱。

本批次吸附研究的吸附瓶採用 50 mL 厭氧培養玻璃瓶，並加入 50 mg 精秤之 AC 及 50 mL 之汞物種溶液。不同汞物種溶液配法各異，如下說明。Hg-



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

S 溶液由汞溶液與硫溶液組成，汞溶液由汞儲備溶液稀釋成 $2\sim 100\ \mu\text{M}$ Hg，並使用 NaOH 與硼酸調整 pH 值至 7.0 ± 0.05 (使用 pH meter SunTex SP-2300 量測)。硫溶液從硫儲備溶液稀釋成 $2\sim 100\ \mu\text{M}$ S^{2-} ，並使用 NaOH 與硼酸調整 pH 值至 7.0 ± 0.05 。Hg-S 吸附實驗使用等 mole 濃度之硫溶液與汞溶液等體積加入批次玻璃瓶，使吸附實驗之濃度範圍為: $\text{Hg} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$; $\text{S}^{2-} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$ 。Hg-S-DOM 吸附實驗同樣配製等 mole 濃度之汞溶液與硫溶液 $2\sim 100\ \mu\text{M}$ ，但在硫溶液中額外添加 DOM $20\ \text{mg-C/L}$ ，使 Hg-S-DOM 之吸附實驗濃度範圍為: $\text{Hg} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$; $\text{S}^{2-} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$; $\text{DOM} = 10\ \text{mg-C/L}$ 。Hg-DOM 與 Hg-Cl 吸附實驗皆在配製汞溶液時同時添加 DOM 與 NaCl。Hg-DOM 吸附實驗之濃度範圍為 $\text{Hg} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$; $\text{DOM} = 10\ \text{mg-C/L}$ 。Hg-Cl 吸附實驗範圍為 $\text{Hg} = 1\sim 50\ \mu\text{M}$; $\text{NaCl} = 0\sim 35\%$ 。

當批次實驗之溶液加入批次玻璃瓶後，使用橡膠塞塞住瓶口，並用鋁蓋固定封口。批次瓶以溫度 30°C 且震盪頻率 $125\ \text{rpm}$ 之條件置於往復式恆溫水浴機(圖 4-3)進行 24 小時之水相吸附實驗。每組實驗皆會做空白樣本及控制組(無活性碳)，並做三重複。震盪後之樣本溶液經 $0.2\ \mu\text{m}$ 膜過濾後，保存於玻璃瓶中並加入 0.1% 氯化溴溶液，以 4°C 保存。液體中可能之沉澱物由抽氣過濾搭配 $0.2\ \mu\text{m}$ 醋酸纖維濾紙過濾後，連同濾紙進行冷凍乾燥與微波消化。顆粒狀 AC 亦在人工分選後冷凍乾燥並進行微波消化。水樣與消化後之樣本將作為總汞分析使用。



圖 4-3、往復式恆溫水浴機



4.5 底泥競爭吸附批次實驗

活性碳在底泥環境中的汞吸附行為由於受到水質影響，使其吸附行為與水相實驗中有所不同，因此應引入更多工具以期有效了解汞在底泥環境中之型態變化。本研究引入 Neculita et al. (2005)所使用之序列萃取法 (Sequential extraction procedure, SEP) 並進行調整，以此探討活性覆蓋法之施加對於底泥汞相態分布之影響。本研究將選用數種底泥以及安順場含汞底泥，以期了解不同性質之底泥對於汞相態分布及活性覆蓋法之整治成效。

將經由前處理風乾底泥約 900 g 倒入 2 L 血清瓶中，並加入經過氮氣去離子水至半滿水位。使用往復式震盪機，使固液相充分混合，之後打開瓶蓋並緩緩加入去離子水至滿水位，以石蠟膜封口並在 25°C 暗處環境中靜置 30 天，使水體與底泥達到動態平衡以及馴化的作用。另外製備汞添加實驗組，將汞儲備溶液稀釋後加入血清瓶中，預期底泥汞濃度為 150 mg-Hg/kg。之後進行相同步驟，所有實驗組皆二重複。

30 天後，打開瓶口取 20 mL 上澄液，以 0.45 μm 濾膜過濾，並加入 0.1% 氯化溴溶液，以 4°C 保存作為總汞分析使用。分析甲基汞之樣本則在取樣時加入 0.4% 12 M 低汞鹽酸，以 4°C 保存。另取 20 g 底泥，並分裝保存於 -20°C，經過冷凍乾燥後進行序列萃取分析及作為批次實驗用儲備底泥。

為模擬自然水體中具有好氧表水的體系，本實驗組將通入空氣為表水提供溶氧。本實驗為二重複拋棄式批次實驗，實驗全程共 17 天，每週為採樣時間點。3 天為底泥的培養，取 50 g 添加汞之底泥加入 DI 水至八分滿水位培養。第 3 天(S3)後，開始鋪設活性覆蓋層。打開瓶口將活性碳 6 g 加入含有底泥之血清瓶中並進行實驗。第 10 天(S10)，打開血清瓶口取 40 mL 上澄液，以 0.45 μm 濾膜過濾，並加入 0.1% 氯化溴溶液，以 4°C 保存作為總汞分析使用。分析甲基汞之樣本在則在取樣時加入 0.4% 12 M 低汞鹽酸，以 4°C 保存。將上澄液移除，將剩餘部分底泥離心並以 0.45 μm 濾膜過濾，為底泥孔隙水並加入 0.1% 氯化溴溶液，以 4°C 保存作為總汞分析使用。另取 20 g 底泥，並分裝保存於 -20°C，經過冷凍乾燥後過篩分離出活性碳及底泥，並進行底泥序列萃取分析。本實驗亦檢測水質及底泥參數如水體 pH、DO、EC 及底泥 ORP。第 17 天(S17)，依序上述所示進行。

序列萃取第一相態(F1:可溶解態)，秤取樣品 2.0 g，置於加蓋之 50 mL 離心管中加入 20 mL 之去離子水。在 20 \pm 2°C 下震盪 2 小時後，以 6000 rpm 離心 15 分鐘並取上澄液。殘餘物添加 10 mL 試劑水，並離心 15 分鐘。上澄液經濾紙



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

過濾，定量至 50 mL 再分析總汞。第二相態(F2:可交換態) 經去離子水萃取後殘餘土，加入 20 mL 之 0.5 M NH₄Ac-EDTA，在 20±2°C 下震盪 2 小時，以 6000 rpm 離心 15 分鐘並取上澄液。殘餘物添加 10 mL 試劑水，並離心 15 分鐘。上澄液經濾紙過濾，定量至 50 mL 再分析總汞。第三相態(F3: 有機結合態)，將萃取完可交換態之剩餘土，依序各別加入 20 mL 之 0.2 M 氫氧化鈉(NaOH)與 4%醋酸(CH₃COOH)，在 20±2°C 下震盪 2 小時，在以 6000 rpm 離心 15 分鐘並取上澄液。殘餘物添加 10 mL 試劑水，並離心 15 分鐘。經濾紙過濾分析汞含量，並將殘餘土冷凍乾燥。第四相態(F4: 殘餘態)則依環檢所土壤中重金屬檢測方法-微波輔助王水消化法(NIEA S301.60B)進行殘餘態土樣之汞萃取並分析總汞。

4.6 擬環境系統實驗

在擬環境系統實驗部分，將架設一組反應器以模擬開放水體受到的橫向水流、光照與擾動，並使用汞污染實場(中石化安順廠海水池)所採集之底泥和原水，模擬不同覆蓋層對於汞封存之效果與覆蓋層穩定性。本反應槽具有四個單體，每單體包含下半部的底泥槽和上半部的開放式水渠，長寬高分別為 40×10×10 及 50×10×10 公分。反應槽進流口與出流口分別連接橡膠管、PP 調勻水槽及沉水幫浦如圖 4-4。為模擬日夜週期，此系統架設於黑箱中，並利用定時器和兩架水族燈(10 W；FLC-30；福爾國際)給予 14 小時燈照 10 小時黑暗的日光週期。

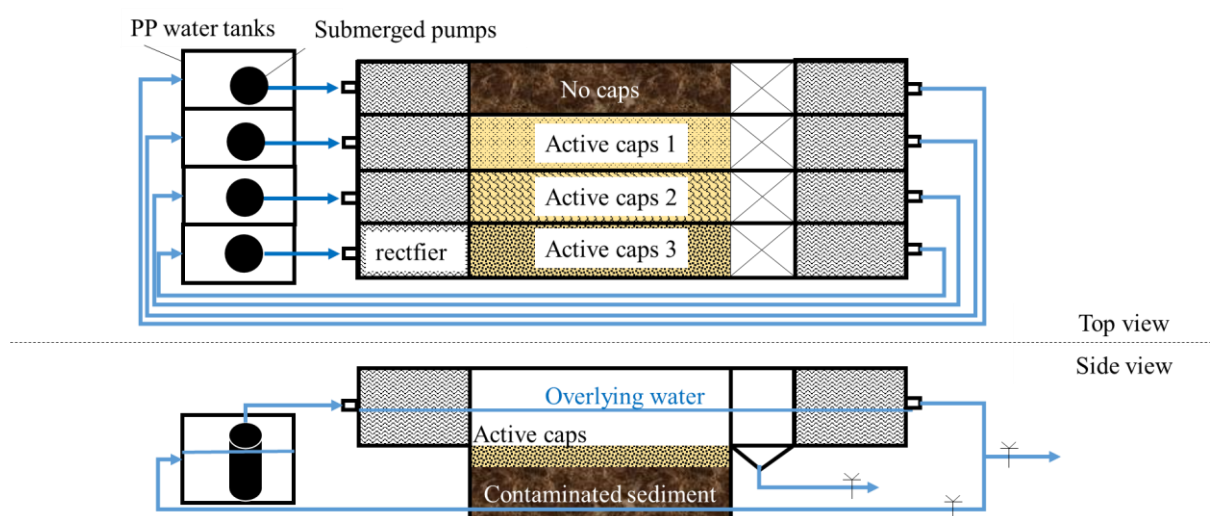


圖 4-4、擬環境系統反應器示意圖



本研究另外架設一組底泥震盪裝置，以模擬底泥中之自然擾動。由於本研究使用之底泥為篩分後細顆粒，因此在系統中將會夯實底泥表層。此夯實現象較不符合自然水體中之現象，且自然界中底泥擾動作用包括地底逕流(Liu et al. 2001)和生物擾動作用(Josefsson et al. 2010)造成的細顆粒懸浮，跟汞傳輸有重要關係(Kelly and Rudd 2018)。為求擾動強度的精準性和一致性，本裝置採用市售無刷震動馬達(圖 4-5 左；RISUN PVN 1305D 3V)外接一電壓控制器做為震盪裝置。無刷震動馬達在購買後會先塗佈市售環氧樹脂(epoxy resin)及塑鋼膠(plastic steel)進行防水處理(圖 4-5 右)。製備好的馬達經三用電表測試在 3 V 電壓下電流為 34.2 mA，因此估算其功率為 102.6 mW。在實驗期間反應槽中的每個單體各將放入 5 顆，其擺放位置由單體中最前端算起每 6 公分放置一顆(圖 4-6)，換算為每單體中之擾動功率為 513 mW，擾動強度為 12.8 W/m^2 。維修方面，各震動馬達每天皆進行故障檢測，一旦發現馬達故障在三天內進行排除。為精準控制多達 20 顆馬達穩定輸出 3 V 之電壓，本研究使用自製電壓控制器，其外觀與電路圖如下圖(圖 4-7)所示。簡言之，此電壓控制器使用多組並聯製作四個頻道及多組插槽，每組頻道都有一個電壓調節的 PMW 模組與電壓顯示器，因此可產生四組電壓輸出。本研究期間所有馬達的電壓輸出都調整在 $3.0 \pm 0.2 \text{ V}$ 區間。本研究使用之方法計算底泥的擾動行為或平均擾動強度的精準性有待商榷，但不可否認將提供一個量化的基準。過去研究常使用底棲生物模擬底泥的擾動行為(Abel et al. 2017；Lin et al. 2014)，但容易因為環境條件變動而不易控制底棲生物之生理狀況(Abel et al. 2017)，可能因此造成模擬之底泥傳輸模式低於實際量值(Lin et al. 2014)。因此，本研究提出之震盪系統應可提供更穩定之底泥擾動模擬。



圖 4-5、市售無刷震動馬達(左)與經塗佈防水塗層後(右)之外觀



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

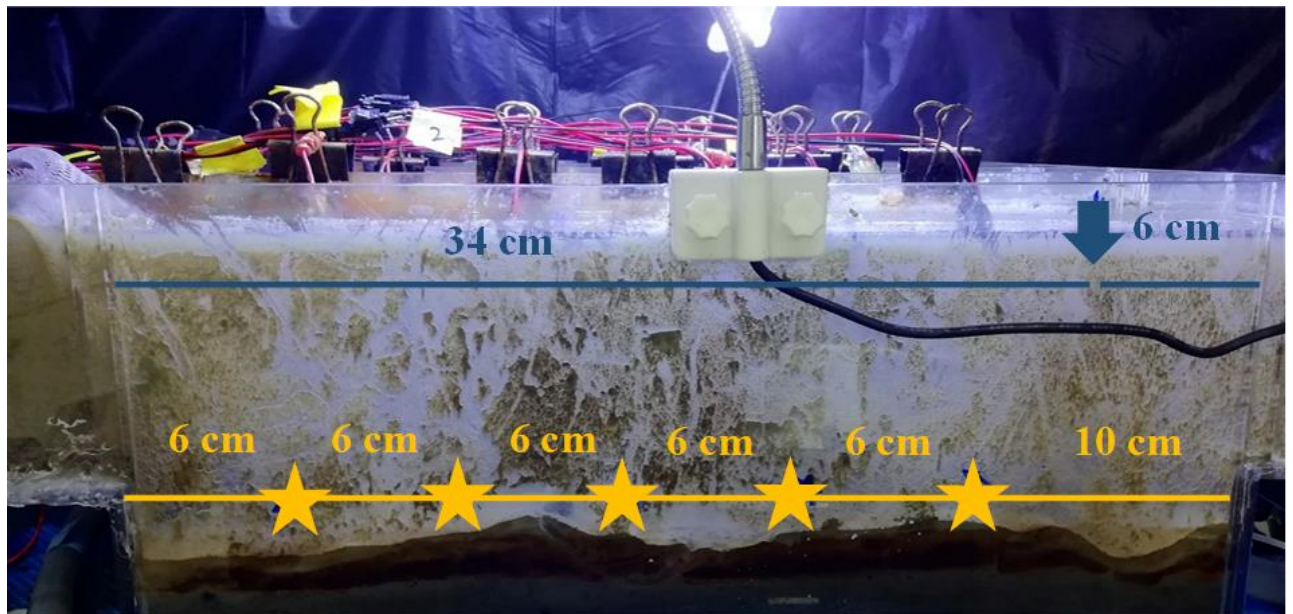


圖 4-6、擬環境系統(第 70 天拍攝)震盪器擺放位置(星號處)及採樣口(箭頭處)

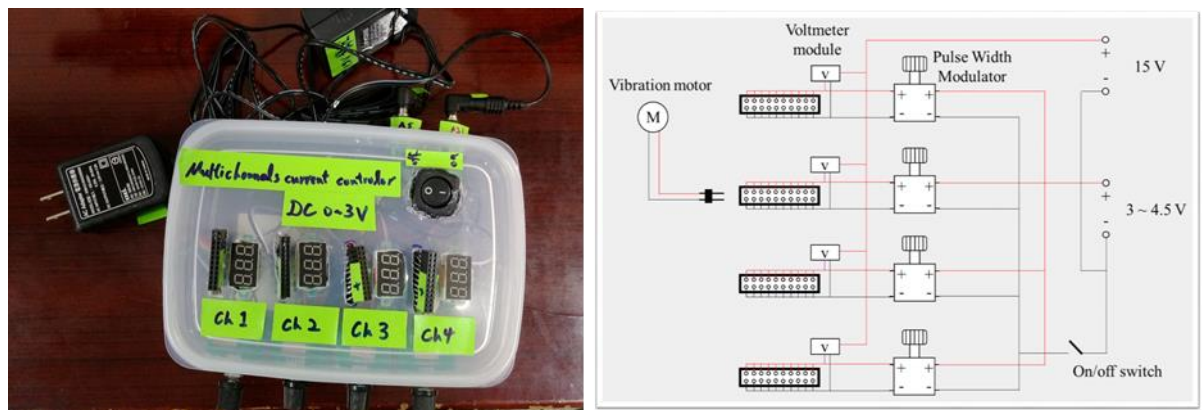


圖 4-7、自製電壓控制器外觀(左)與電路示意圖(右)

反應槽之啟動步驟包含加入底泥與原水。底泥加入反應槽前，遵照前述步驟進行前處理(見章節 4.2)，底泥攪拌均勻後每單體秤取 3.5 公斤平鋪於底泥槽中，之後緩緩加入原水淹過底泥靜置隔夜。經過一天靜置使底泥沉澱後，以塑膠網袋裝入 200 g 發泡煉石作為整流器。之後啟動沉水幫浦(Eden 105 型)進行抽水，並緩緩於 PP 沉水槽加入原水使水渠水位高為 8.5 公分。四個單體之流量校正由出水口 5 秒鐘之出水流量計算，並由沉水馬達的轉鈕進行微調，使最終四個單體之水流流量皆為 5 L/min (即流速=58 cm/min)。各單體校正流量後之



水位線以麥克筆標記，為使水中鹽度平衡，因為蒸發導致之水位下降以 18.2 Ω 去離子水補至水位線，而由於採樣導致水位下降者以原水補至水位線。

此系統在啟動後先經過 2 個月培養，使系統之地化條件平衡與微生物菌相恢復活性。之後將底泥加入震盪系統並將每個單體中擺放 5 顆馬達，馬達擺放位置由各單體中最前端算起每 6 公分放置一顆，視為 day 1。從 day 1~11 為測試馬達的穩定期。Day 11 時分別在 B、C 及 D 單體鋪設活性覆蓋層(A 為控制組)，其組成分別為 105 g AC(3%) + 105 g 膨潤土(3%)；105 g AC(3%) + 105 g 高嶺土(3%)；105 g AC(3%) + 105 g 蒙脫土(3%)，污染底泥之上添加活性覆蓋層約 2 公分厚，使活性覆蓋層頂與底泥槽大致切齊。之後 A、B、C 及 D 在數據表示上皆以 control、AC + bentonite、AC + kaolin 及 AC + montmorillonite 表示。此研究在 Day 20~30 期間將震盪系統停機，進行了一間歇性的實驗設計，以了解底泥汞釋出在有擾動差異下的變動。

在操作期間，各單體每周監測反應槽表水各項水質參數，如：表水之溫度、pH 值、溶氧(DO)、電導度(EC)、 S^{2-} 、Fe、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，以及總有機碳(TOC)、總汞，及甲基汞。氧化還原電位(ORP)由於量測時將干擾底泥穩定，因此每兩個月進行一次量測。表水與底泥之採樣點為底泥槽長 34 公分處(圖 4-6)。

4.7 水質分析

實驗中水樣之酸鹼值由 pH meter (SunTex SP-2300)量測。電導度(EC)由電導度計(6021, EZDO)稀釋後測量，表水溶氧(DO)由筆型溶氧度計(EXStik® DO600, Extech)測量。 S^{2-} 、Fe、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，以及總有機碳(TOC)皆由紫外光分光光度計(Spectroquant® Prove 600, Merck)分析，並搭配專用模組依照 Catalogue No. 分別為：114779、100796、114548、114897，及 114878 並遵照程序測量；其偵測極限分別為 0.05、0.05、5、2.5 及 5.0 mg/L。

4.8 總汞及甲基汞分析

水相總汞方面採用環檢所(NIEA W331.50B)所規定的氧化/吹氣捕捉/冷蒸氣原子螢光光譜法其原理為將水樣中的汞經氯化溴溶液完全氧化成二價汞離子，接著加入鹽酸羥胺($NH_2OH \cdot HCl$)。取 20 mL 水樣，或經稀釋後製備 20 mL 水樣。加入配好的氯化溴溶液(10.8 g 溴化鉀+1 L 低濃度鹽酸+15.2 g 溴酸鉀)



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

0.5 mL，使水樣含有 0.5% 氯化溴溶液，混合均勻後靜置。靜置後若淡黃色消失，代表氯化溴完全反應，則應再多加氯化溴以確保汞之氧化反應完全，直到靜置 12 小時淡黃色不消失。之後取 20 mL 樣本加入玻璃 vial 瓶中，加入 0.15 mL 鹽酸羥胺溶液(30% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)，靜置 5 分鐘，加入 0.1 mL 氯化亞錫(3% $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)並迅速蓋上瓶蓋，之後以冷蒸氣原子螢光光譜儀(Cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS)進行汞之定量分析。

底泥之總汞分析與水相中類似，但在底泥前處理部分需經由王水消化，簡述如下。將配置好的王水[$\text{HCl}:\text{HNO}_3=6\text{ mL}:2\text{ mL}$]微波消化 1.5 g 之底泥樣本。消化後經 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 過濾。之後步驟與水相中總汞的方法相同，加入 0.5% 氯化溴靜置。稀釋後加入玻璃 vial 瓶中，加入鹽酸羥胺溶液，靜置 5 分鐘，再加入 0.1 mL 氯化亞錫後，即可上機進行定量分析。

甲基汞之水樣分析則使用 NIEA W540.50B 所規定的蒸餾/液相乙基化/吹氣捕捉/冷蒸氣原子螢光光譜法。主要原理為將水樣中之甲基汞經蒸餾，調整 pH 值後，置於密閉的反應瓶中，與液態四乙基硼化鈉(NaBEt_4)進行乙基化反應，產生氣體經由惰性氣體載送至管柱捕捉，在熱脫附至等溫氣相分析儀，經物種分離，熱裂解成汞蒸氣，再經由 CVAFS 進行定量分析。精取 50.0 mL 經鹽酸處理之水樣於蒸餾瓶中，分別加入 0.2 mL 之 20% KCl /0.2% L-Cysteine 溶液及 0.5 mL 9M H_2SO_4 。每個樣品另外再準備一個接收瓶，並加入，並加入 15 mL 試劑水。蒸餾器通入氮氣並以 $60\pm 20\text{ mL/min}$ 流量流通，加熱溫度為 $125\pm 3^\circ\text{C}$ 。將蒸餾瓶放入蒸餾器中，將接收瓶放於冰浴槽中，蓋緊樣品瓶蓋、連接管線，完成所有樣品連接後，將蒸餾器蓋子蓋妥，開始蒸餾。當蒸出液達到 50 mL 標線時，使用 pH 試紙進行測時，若 pH 小於 3.5，則需增加緩衝溶液用量至 pH 大於 3.5。完成蒸餾之樣品必須儲存在室溫黑暗處，於 48 小時內利用 CVAFS (Brooks Rand 公司出產 MERX integrated automated MeHg analyzer)上機分析甲基汞。

底泥中的甲基汞採用環檢所之標準方法(NIEA S341.60B)，原理為利用二氯甲烷萃取底泥樣本中的甲基汞，再以試劑水進行反萃取。與水相中甲基汞萃取方法相同，萃取液之後與四乙基硼化鈉進行乙基化反應，藉由管柱吸脫附至恆溫氣相分析儀分離出甲基汞，最後熱解成汞蒸氣，由 CVAFS 進行定量分析。欲分析甲基汞的底泥應先進行前處理，首先藉由重量法乾燥底泥，精秤至 0.5 至 1.0 g，置於萃取瓶中。分別加入 5 mL 溴化鉀/硫酸萃取溶液及 1 mL 硫酸銅溶液於樣本萃取瓶中，緊蓋瓶蓋靜置於室溫 1 hr。再加入 10.0 mL 二氯甲烷，靜置於室溫 1 hr。接著劇烈振盪 1 hr，將萃取液以 2000–3000 rpm 離心 15 min。



另取乾淨反萃取瓶，加入 40 mL 試劑水以及些微沸石。小心以移液管取 2 mL 萃取瓶底層之二氯甲烷，加入反萃取瓶中，蓋上綾紋錶玻璃，置於 60°C 加熱板上加熱 4 hr 以上。完成萃取後，在 48 小時內上機分析。總汞與甲基汞分析之品保品管結果如下表 4-2、4-3 所示。

表 4-2、底泥與水體總汞分析之品保品管結果

檢測項目	檢驗方法	方法偵測極限	重複樣品分析結果		查核樣品分析結果		添加樣品分析結果	
			差異百分比 (%)	重複管制標準 (%)	回收率 (%)	查核管制標準 (%)	回收率 (%)	添加管制標準 (%)
底泥總汞	USEPA 1630	0.05 µg/kg	<30	<35	92.4–105.1	80–120	85.0–115.2	70–130
水體總汞	NIEA W331.50B	0.26 ng/L	<30	<35	85.3–108.8	80–120	82.5–118.5	70–130

表 4-3、底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果

檢測項目	檢驗方法	方法偵測極限	重複樣品分析結果		查核樣品分析結果		添加樣品分析結果	
			差異百分比 (%)	重複管制標準 (%)	回收率 (%)	查核管制標準 (%)	回收率 (%)	添加管制標準 (%)
底泥甲基汞	NIEA S341.60B	0.008 µg/kg	<30	<35	90.0–118.7	80–120	83.8–113.0	70–130
水體甲基汞	NIEA W540.50B	0.02 ng/L	<30	<35	85.7–116.4	80–120	91.0–115.5	70–130

4.9 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

4.9.1 應完成之工作項目

- (1) 底泥採樣與前處理；
- (2) 底泥之物理化學性質分析；
- (3) 序列萃取及汞分析方法優化；
- (4) 汞物種水溶液製備與品質優化；
- (5) 汞底泥製備；



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- (6) 水相吸附實驗；
- (7) 底泥競爭吸附實驗；
- (8) 水相吸附試驗之等溫吸附模式建立；
- (9) 擬環境系統架設及試運轉；
- (10) 覆蓋層組合實驗；
- (11) 數據整理及報告撰寫。

4.9.2 預期成果與貢獻

- (1) 建構一可行之以活性覆蓋法為最終目的底泥競爭吸附實驗設計，以供未來探討活性材料在底泥相中吸附行為之基礎；
- (2) 藉由水相吸附實驗了解活性碳對於不同汞物種之吸附能力，並進一步探討受重要水質因子影響下之汞封存機制；
- (3) 藉由底泥競爭吸附實驗，探討底泥性質對於汞存在於底泥中相態變化影響，以及施加活性碳後，對於底泥中汞相態之影響；
- (4) 結合水相吸附實驗和底泥競爭吸附實驗結果，建構活性碳對底泥中汞之封存理論；
- (5) 在擬環境實驗中，探討不同黏土覆蓋層對於活性覆蓋層穩定性之影響，並綜合考量汞溶出抑制能力，找出最佳活性覆蓋層種類；
- (6) 以擬環境實驗綜合評估成本效益，計算可能之整治成本；
- (7) 建立未來活性覆蓋法整治汞污染底泥實場化之研究基礎。

4.9.3 研究進度甘特圖

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
1. 文獻收集與整理													



第四章 研究方法與過程

2. 底泥採樣前處理	<div></div>													
3. 底泥性質分析			<div></div>											
4. 汞底泥製備			<div></div>											
5. 水相吸附實驗		<div></div>	<div></div>				※							
6. 底泥吸附實驗						<div></div>								
7.擬環境系統架設	<div></div>													
8. 覆蓋層組合實驗			<div></div>											
10. 數據整理及報告 撰寫						<div></div>							※	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	10%	20%	30%	35%	45%	50%	60%	70%	85%	90%	100%		
預定查核點	期中	文獻收集完成、底泥物化性質分析完成、水相吸附實驗完成 、底泥競爭吸附實驗進行中、擬環境系統架設及測試完成。												
	期末	水相吸附實驗完成、底泥競爭吸附實驗完成、擬環境系統 實驗完成、數據解析與整理完成、結案報告撰寫完成。												
說明：														
1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。														
2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下 因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。														
3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關 鍵性工作要項。														



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

第五章、結果與討論

5.1 底泥採樣

本實驗所用之底泥為 2018/04/04 分別於台南中石化安順場址以及桃園灌溉渠道底泥，採樣方法參考環檢所之採樣方法(NIEA S104.32B)。底泥樣本之位置為選取汞污染海水池之排污口，使用取土鑽採取表層約 0-15 公分處採集上岸，經塑膠桶調勻後，先量測底泥及水樣之 ORP 及 pH，之後將底泥及水樣加入夾鏈袋密封(如圖 5-1)。底泥於室溫避光條件下 5 小時內送抵實驗室，並在室外風乾前處理。表 5-1、5-2 為此次採樣之紀錄表。

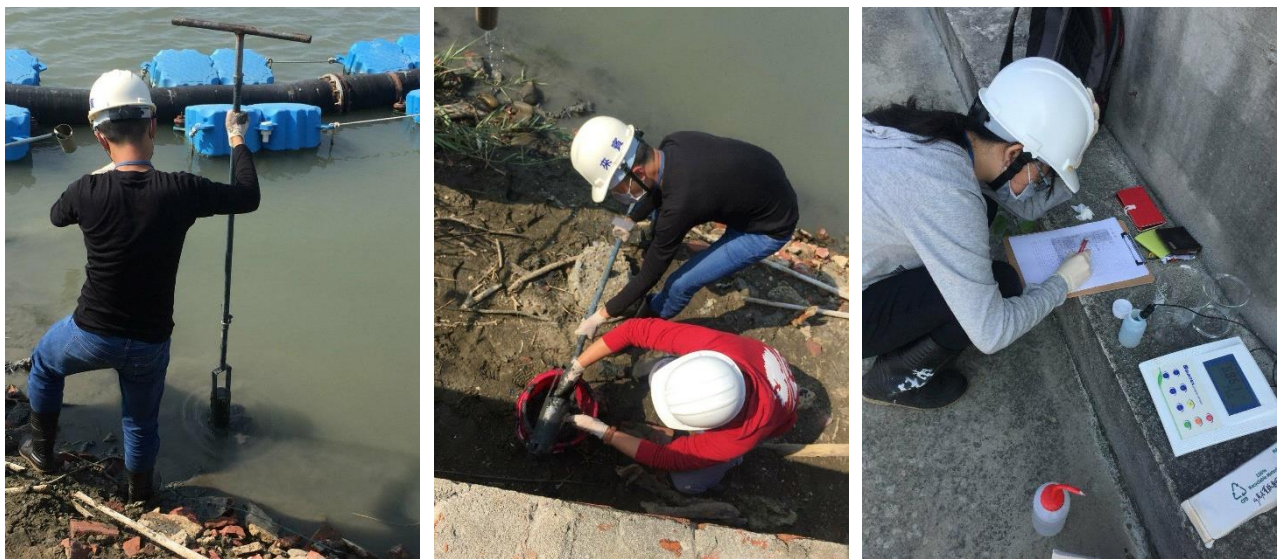


圖 5-1、於台南市中石化安順場址採樣情形；(左)使用取土鑽採取 0-15 公分底泥後，(中)倒入塑膠桶內混合均勻，並現場量測其 ORP 與 pH 值。



表 5-1、台南中石化安順場址底泥採樣報告

基本資料	採樣單位		國立臺灣大學環境工程學研究所席行正教授研究群		
	組長		丁昱		
	樣品採集成員		陳祺、莊文歷		
	樣品運送成員		丁昱、陳祺、莊文歷、陳昱偲		
	樣品運送方式		汽車		
	監測日期		107.4.3（星期二）		
	監測時間		14:46		
	天氣狀況		晴朗、大太陽		
	氣溫		25°C		
	近期降雨情形		無降雨		
水體環境觀察及感受	水體外觀	河床地質	泥（軟）（黑底泥）		
		氣味	無味		
		顏色	透明		
		外觀	微濁		
		水草、漂流物	淡菜、生物、枯枝		
	對水體感受度		水溫 25°C		
	採樣地點		海 A		
	採樣工具		取土鑽、塑膠桶		
	樣品盛裝保存		塑膠水桶 20L、桶子、vial 瓶 x2（MeHg、THg）		
	採樣深度		水樣:表水，底泥: 0~15 cm		
保存與運送條件			室溫避光，水樣 4°C 保存。5 小時內送回實驗室。分析用底泥以-20°C 保存，實驗用底泥在室溫下風乾。		
樣本資料					
樣本編號		ORP	pH	坐標	備註
Site 1	水樣	108.8	7.521	WGS84 (23.032060, 120.120813)	-
	底泥	-271.3	-	TWD97 (159891, 2548103)	-



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

表 5-2、桃園灌溉渠道底泥採樣報告

基本資料	採樣單位		國立臺灣大學環境工程學研究所席行正教授研究群		
	組長		丁昱		
	樣品採集成員		陳祺、莊文歷		
	樣品運送成員		丁昱、陳祺、莊文歷		
	樣品運送方式		汽車		
	監測日期		107.4.4（星期三）		
	監測時間		09:55	11:50	12:56
	天氣狀況		晴天多雲	晴天多雲	晴天多雲
	氣溫		25℃	30℃	30℃
	近期降雨情形		無降雨		
水體環境觀察及感受	水體外觀	水質地質	泥	泥	泥
		氣味	水溝味	微尿味	沒什麼味道
		顏色	土黑色	土黑色（微綠）	土黑色
		外觀	爛泥	爛泥	爛泥
		水草、漂流物	蚯蚓、貝殼、枯枝	福壽螺、鐵釘	福壽螺、麻袋、枯枝
	對水體感受度		清澈、少許砂礫	水流稍快（綠）	水較深（水流慢）
	採樣地點		灌溉渠道	排水溝（類似）	
	採樣工具		鏟子		
	樣品盛裝保存		夾鏈袋、桶子		
	採樣深度		0~15 cm		
保存與運送條件			同表 5-1		
樣本資料					
樣本編號		ORP	pH	坐標	備註
TY01	水樣	-33.1	7.064	WGS84 (25.0341389, 121.263659)	-
	底泥	-294	-	TWD97 (276606, 2769584)	-
TY02	水樣	122.7	7.373	WGS84 (25.040585, 121.27100)	-
	底泥	-285.9	-	TWD97 (277345, 2770300)	-
TY03	水樣	115.0	7.401	WGS84 (25.045232, 121.2709823)	-



	底泥	-228.6	-	TWD97 (277342, 2770814)	-
TY06	底泥	-151.9	-	TWD97 (277974, 2771271)	

本研究底泥樣本經三重複之底泥性質，其分析結果統整於表 5-3。TY03 及 TY06 為桃園埤塘底泥，ANS 為中石化安順廠海 A 池底泥。埤塘底泥為弱酸性 (pH=4.86~5.07) 之環境，ANS 為弱鹼性 (pH=7.52) 之環境。pH 值易影響污染物在底泥中的流佈及宿命，汞在鹼性環境中較容易形成氫氧化汞而沉澱，故可能影響重金屬與土壤中的化學形態。在含水量部分，TY03 最高約 4.32%，TY06 及 ANS 則分別是 2.80% 和 2.33%。陽離子交換容量影響底泥中陰陽離子的移動性。對砂質底泥而言，CEC 值普遍較低，因其可能提供之吸附位置相對的比黏質底泥少。三種底泥 CEC 中，TY03 陽離子交換容量最高，TY06 次之，ANS 則為最低，其相對應之質地分析亦有相同的趨勢(圖 5-2)。TY03、TY06 及 ANS 有機碳含量分別為 3.68%、1.94% 及 0.80%。因有機碳易與重金屬形成鍵結，底泥中汞可能地質化學或生物作用形成更具危害及毒性的有機汞吸附在顆粒表面。

本研究在進行實驗所選用底泥依據底泥性質之特性，以底泥有機碳及質地作為實驗用底泥之評估依據。底泥有機碳含量對於有機污染物具有良好的親和性，底泥顆粒有機質具有活性位置可以提供重金屬及有機污染物吸附位置。底泥質地對於重金屬吸脫附亦扮演重要之角色，黏粒之含量可作為對重金屬吸附量評估。黏粒相較於砂礫，因具有較大之比表面及較多活性位置，故對重金屬吸附量相對多。此外，底泥質地亦會影響底泥與孔隙水之分配比例。為了探討底泥有機質及質地對底泥競爭吸附之影響，依有機碳含量及底泥質地分別選用安順海 A 池底泥、桃園 TY03 及 TY06 作為底泥競爭吸附實驗用。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

表 5-3、底泥性質分析結果

底泥代號	TY03	TY06	ANS
含水量 (%)	6.32±0.08	2.80±0.02	2.33±0.01
pH	4.86±0.09	5.07±0.03	7.52±0.03
CEC (cmol+/kg)	15.6±0.4	10.7±1.1	3.3±0.2
有機碳 (%)	3.68±0.49	1.94±0.96	0.80±0.65
砂粒 (%)	24.3±10.6	40.5±5.8	71.4±2.9
黏粒 (%)	4.3±0.0	24.6±0.0	14.3±0.0
粉粒 (%)	71.4±10.6	34.9±5.8	14.3±2.9

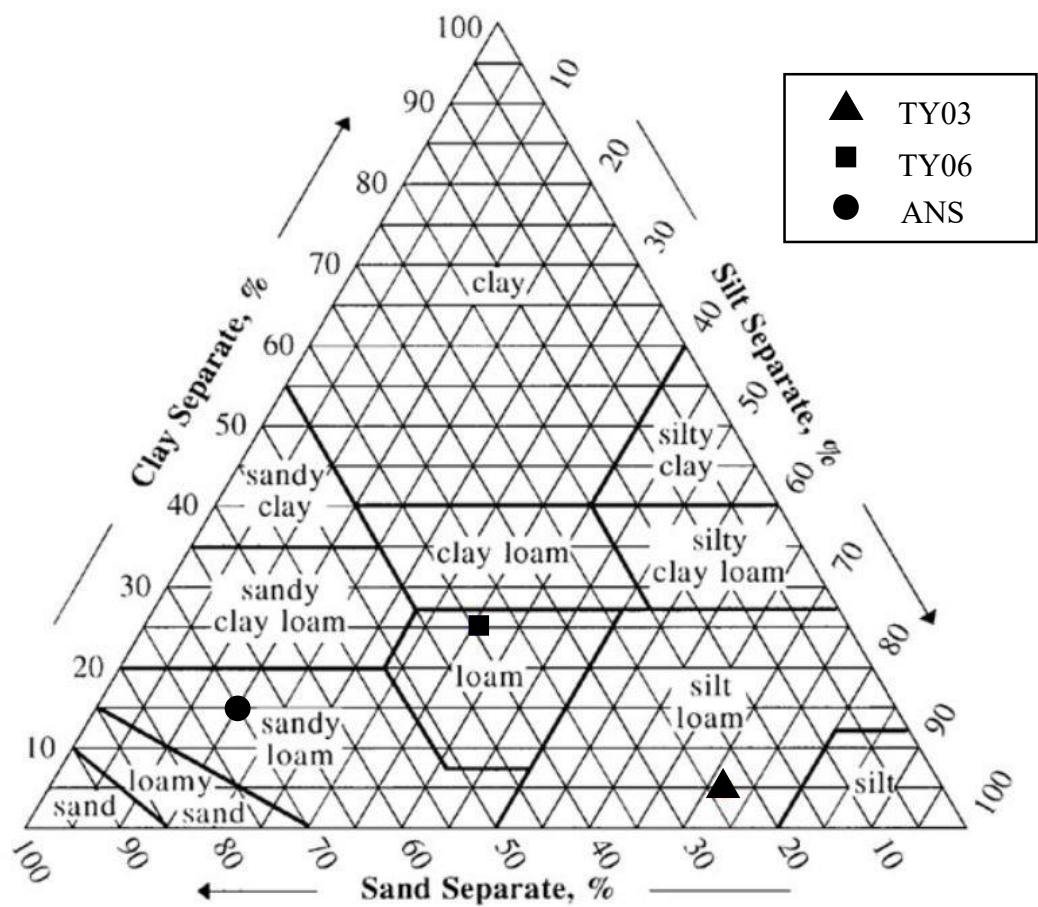


圖 5-2、底泥之質地分析標註於土壤質地三角圖



5.2 水相吸附批次實驗

水相吸附實驗為探討吸附材料對於吸附質之重要參考，並能描述在不同特定環境條件下(例如: pH 值、鹽度、 S^{2-} 、DOM 等)之吸附效率。本研究探討高品質顆粒狀(10-18 mesh)椰子殼活性碳不同條件之鹽度(NaCl)、二價硫(S^{2-})，與溶解性有機物(DOM)之交互作用關係。

Hg-Cl 汞物種在活性碳吸附實驗之吸附量如下圖 5-3~5-5 所示。在 pH =7，汞濃度為 1、10 及 50 μM 之條件下，活性碳對於汞之吸附效能，在鹽度為 10‰ 時吸附量提升，而隨著鹽度(NaCl)從 10~35‰ 逐步上升而下降，其可能原因為氯離子對於汞的競爭吸附現象。過去文獻指出水中氯離子將會攻擊穩定之固體 HgS 化合物(Jean et al. 1986; Hyland et al. 1990)。Gong et al. (2014)使用新興吸附材料奈米硫化鐵針對水相中 Hg 進行吸附時也遇到類似的情形， $[\text{Cl}^-]$ 大於 100 mg/L 時材料之吸附能力便會開始下降，在與本研究 10~20‰ 對應之鹽度下(6067-12134 mg/L)其材料吸附能力便會從 2800 mg/g 下降至約 2300 mg/g (下降 17.86%)，其原理可能為 Cl^- 能競爭吸附在活性碳上鍵結能力較弱之汞物種(Hyland et al. 1990)，且將 Hg 氧化成二價型態使 Hg 變成 HgCl_x complex 穩定存在於水中(Yamamoto, 1996; Rolfhus and Fitzgerald, 2004)。

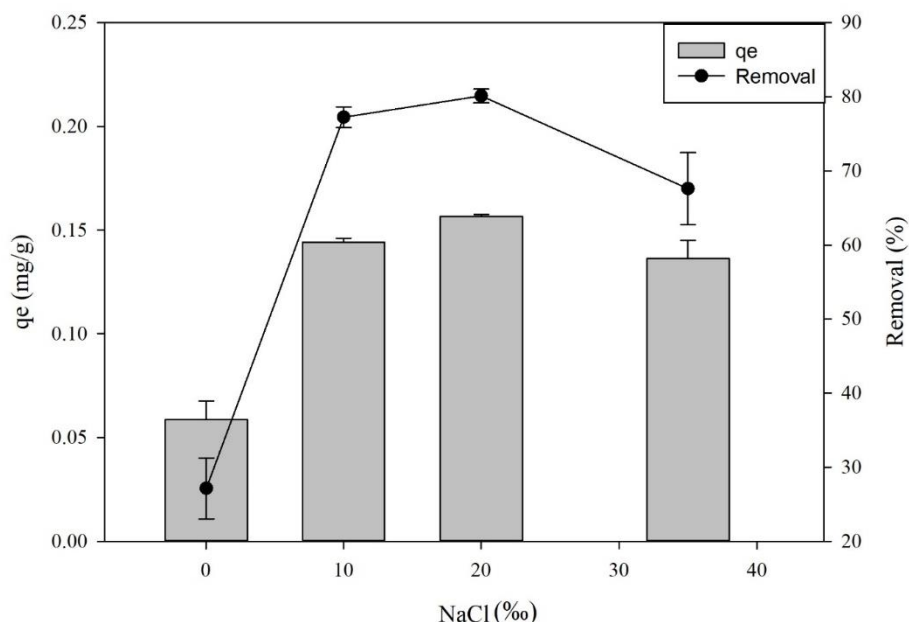


圖 5-3、汞濃度為 1 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

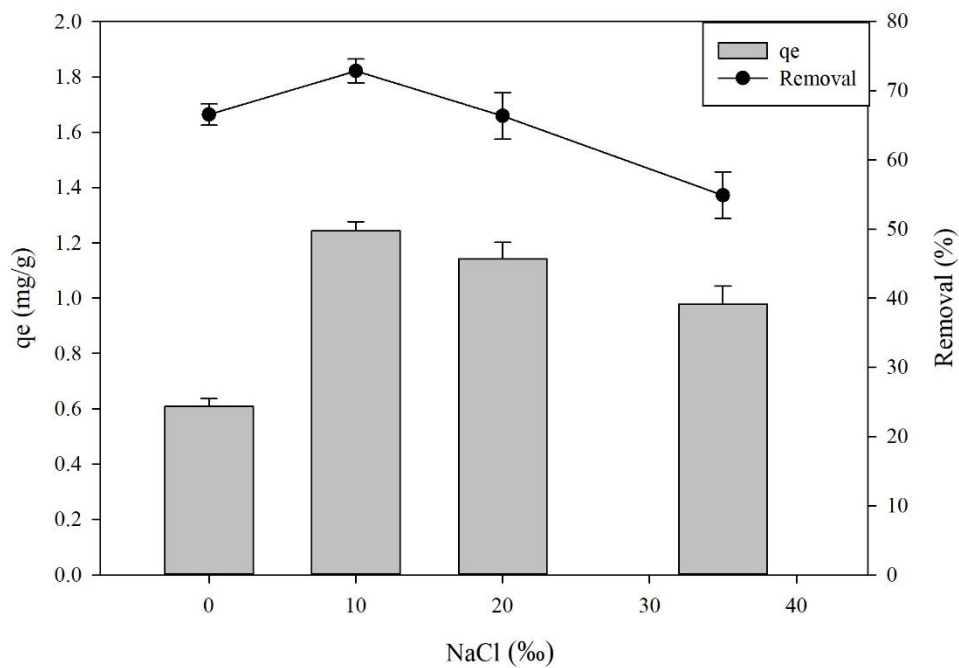


圖 5-4、汞濃度為 10 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率

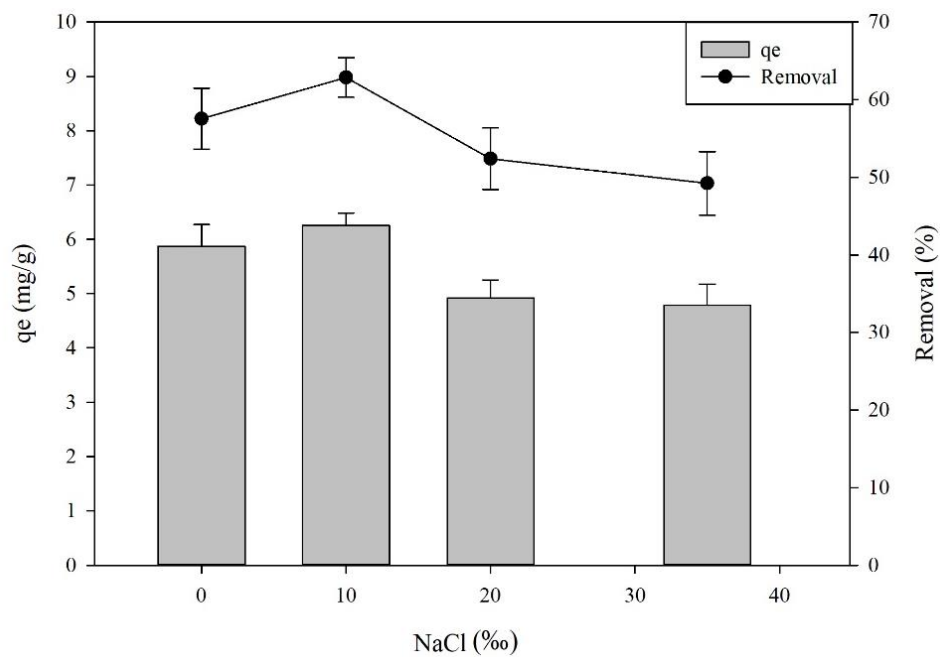
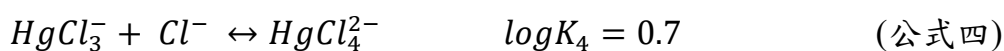
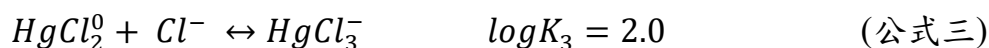
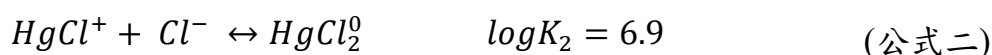
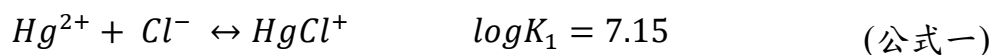


圖 5-5、汞濃度為 50 μM 下活性碳對不同鹽度之汞吸附量與去除率



目前已知的 HgCl_x complex 之生成與化學平衡式如下公式一、二、三，和四(Gong et al. 2014)。



而上述之化學平衡式可藉由商用模擬軟體計算。本研究採用 Visual MinTeq (version 3.1)，並輸入 fixed pH=7；temperature = 30°C；element: Hg, Cl，並將各組實驗參數代入，得出模擬結果如下表 5-4~5-6:

表 5-4、Hg-Cl 吸附實驗在 $[\text{Hg}^{2+}] = 1 \mu\text{M}$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1)

[Hg ²⁺]=1 μM]				
NaCl=(%)	0	10	20	35
[Cl ⁻](mM)	0.00589*	170.9	341.8	598.2
[Cl ⁻](mg/L)	0.209	6066.96	12133.9	21234
Hg Species	Hg concentration (M)			
Hg ⁺²	4.8727E-15	4.2179E-19	5.1691E-20	7.5209E-21
HgOH ⁺	2.1136E-11	9.4849E-16	1.0028E-16	1.3404E-17
Hg(OH) ₂	4.0172E-07	1.4173-11	1.396E-12	1.7561E-13
HgCl ⁺	4.8771E-11	5.1273E-13	1.0364E-13	2.3706E-14
HgCl ₂ (aq)	1.1287E-07	2.1856E-07	7.8686E-08	2.8985E-08
HgCl ₃ ⁻¹	6.6584E-10	3.8195E-07	2.8055E-07	1.8627E-07
HgCl ₄ ⁻²	1.5345E-12	3.9549E-07	6.4000E-07	7.8458E-07



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

*因汞儲備液含有一定量之氯離子濃度因此非 $[Cl^-]=0$

表 5-5、Hg-Cl 吸附實驗在 $[Hg^{2+}]=10 \mu M$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1)

$[Hg^{2+}=10 \mu M]$				
NaCl=(%)	0	10	20	35
$[Cl^-]=(mM)$	5.89*	170.9	341.8	598.2
$[Cl^-]=(mg/L)$	0.209	6067	12134	21234
Hg Species	Hg concentration (M)			
Hg^{+2}	3.5629E-15	4.2824E-18	5.2647E-19	7.5357E-20
$HgOH^+$	1.3704E-11	9.6413E-15	1.0224E-15	1.3431E-16
$Hg(OH)_2$	2.5007E-07	1.4415E-10	1.4242E-11	1.7598E-12
$HgCl^+$	3.0333E-10	5.1855E-12	1.0511E-12	2.3742E-13
$HgCl_{2(aq)}$	6.4651E-06	2.2004E-06	7.9428E-07	2.9014E-07
$HgCl_3^{-1}$	3.8097E-07	3.82E-06	2.8155E-06	1.8635E-06
$HgCl_4^{-2}$	9.4959E-09	3.9349E-06	6.3825E-06	7.8447E-06

*因汞儲備液含有一定量之氯離子濃度因此非 $[Cl^-]=0$

表 5-6、Hg-Cl 吸附實驗在 $[\text{Hg}^{2+}]=50 \mu\text{M}$ 之汞物種模式分析(MinTeq 3.1)

$[\text{Hg}^{2+}=50 \mu\text{M}]$				
NaCl=(%)	0	10	20	35
$[\text{Cl}^-]=(\text{mM})$	29*	170.9	341.8	598.2
$[\text{Cl}^-]=(\text{mg/L})$	1029.5	6066.96	12133.9	21234
Hg Species	Hg concentration (M)			
Hg^{+2}	1.1601E-15	2.1147E-17	2.589E-18	3.7645E-19
HgOH^+	3.7008E-12	4.7556E-14	5.0229E-15	6.7096E-16
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	6.3264E-08	7.1067E-10	6.9925E-11	8.7903E-12
HgCl^+	3.7879E-10	2.5685E-11	5.1885E-12	1.1863E-12
$\text{HgCl}_2(\text{aq})$	3.50E-05	1.0940E-05	3.9373E-06	1.4500E-06
HgCl_3^{-1}	1.02E-05	1.9100E-05	1.4031E-05	9.3154E-06
HgCl_4^{-2}	1.4116E-06	1.9758E-05	3.1991E-05	3.9224E-05

*因汞儲備液含有一定量之氯離子濃度因此非 $[\text{Cl}^-]=0$

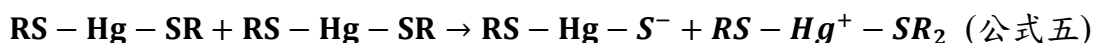
本實驗所使用之汞儲備液以鹽酸保存，因此無額外添加鹽度之實驗組隨汞濃度不同有不同的氯離子濃度。由模擬結果可知(表 5-4~5-6)，在汞濃度為 1、10 μM 無額外添加鹽度之實驗組中，前三名主流汞物種依序為 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ 及 HgCl_3^- (除此表格外亦有其他物種，但濃度太低可予以省略)。汞濃度為 50 μM 因初始氯離子濃度較高，其主流汞物種依序為 HgCl_2 、 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 。在加入鹽度 10-35%後汞物種多以 HgCl_4^{2-} 、 HgCl_3^- 、 HgCl_2 為主，其中隨鹽度增加則主流汞物種依序為 HgCl_4^{2-} 、 HgCl_3^- 及 HgCl_2 。不同汞濃度下，活性碳之吸附量皆隨著 HgCl_3^- 之濃度增加而增加，並隨著 HgCl_4^{2-} 增加而減少，因此推論不同鹽度下形成的汞物種為影響吸附效力的重要因素。在過去文獻中提及，以 HgCl_2 作為 Hg^0 的吸收液，氯離子濃度比上 HgCl_2 之莫爾比為 10:1 時，吸收液中的汞物種以 HgCl_3^- 為主且 Hg^0 之去除率達最高(91.0%)，較未添加氯離子濃度之去除率(86.3%)高。而隨著氯離子濃度增加，莫爾比高於 20:1 時， HgCl_4^{2-} 所佔比例快速增加，當達到莫爾比為 100:1 時 HgCl_4^{2-} 在水溶液中甚至佔了 80%，此時去除率快速下降至 55.7%，推論 HgCl_3^- 扮演了重要的角色(Ma et al. 2014)，與本實驗有類似之結果。活性碳因缺乏與 Hg 鍵結的強官能基，因此當大多數汞物種為不帶電之 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ 時，活性碳僅能靠弱鍵結力的物理吸附



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

如凡德瓦爾力吸附汞，因此吸附量極低。然而當鹽度增加，水中氯離子濃度上升，使得 HgCl_3^- 、 HgCl_4^{2-} 濃度上升，增強了活性碳的吸附能力，但若是以 HgCl_4^{2-} 為主要汞物種時，因彼此靜電斥力增加使得汞不易被活性碳吸附，導致吸附力隨著鹽度上升而些微下降。

環境因子 S^{2-} 與 DOM 形成之 Hg 物種經活性碳吸附實驗之結果，以各相態所佔比例表示。此部分結果將探討經活性碳吸附 24 小時後，汞在不同相態上的分配，在此定義溶解態($<0.2 \mu\text{m}$)為可經 $0.2 \mu\text{m}$ 醋酸纖維膜過濾之溶液以 Dissolved 標示，顆粒態($>0.2 \mu\text{m}$)為利用醋酸纖維膜過濾而截留在濾紙上之汞以 Particle 標示，最後則是由人工分選出活性碳進行微波消化所得之被吸附的汞在圖中以 AC 標示，而無 AC 之組別則是探討此物種所形成的顆粒態與水中溶解態的比例分布。經活性碳吸附後 Hg 之相態分配由圖 5-6~5-8 所示，多組實驗結果無法達到 100% 回收率，原因為在取樣溶解態時會過濾掉部分顆粒態之汞，其部分在高濃度汞之 Hg-S 易發生，且有文獻指出加入 DOM 時能使二價汞還原為零價汞(Gu et al. 2011)，導致部分汞損失，但每組實驗之回收率皆維持在 69.9–123.9%。在汞濃度 $50 \mu\text{M}$ 下進行無 AC 與有活性碳吸附之實驗組皆產生相似比例之顆粒($>0.2 \mu\text{m}$)，因此推論活性碳僅能吸附存在於水相中的 Hg，其中以 Hg-S 有較高比例(31.6%)之顆粒形成，其次為 Hg-S-DOM 之汞溶液(21.3%)，而 Hg-DOM 之汞溶液亦會形成些微比例(4.5%)的顆粒存在於水溶液中，此現象報導在許多相關研究中(Luo et al. 2017; Manceau et al. 2015; Haitzer et al. 2002)。在 Manceau et al. 2015 的研究中，使用一定量之汞與 SOM(soil organic matter)混和使 Hg/thiol sulfur 為 0.25 且調整 $\text{pH}=6$ 下進行實驗，並發現在 aging 15 小時後 Hg-SOM 的 complexes 會產生 $\beta\text{-HgS}$ 奈米顆粒，隨著時間的 aging 顆粒慢慢聚集，甚至在五天後其懸浮液變為黑色，並由 HR-XANES 確認此黑色顆粒為 $\beta\text{-HgS}$ 。本實驗使用之 DOM 為 Suwannee River Humic Acid III (SRHA)，其化學成分分析於表 5-7 呈現，其含有 0.55% 之 S 含量，如文獻所指能與 Hg 形成 HgSR_2 complex 再經一系列反應脫出 $\beta\text{-HgS}$ (Manceau et al. 2015)，其推論 $\beta\text{-HgS}$ 之形成步驟如公式五、六表示。



本實驗在汞濃度為 1 與 $10 \mu\text{M}$ 下 Hg-S 仍有較高比例之顆粒形成，分別為 9.0%、56.1%(圖 5-6、5-7)，但在 Hg-S-DOM 之汞溶液中所形成之顆粒卻減少許多，分別為 2.5%、3.1%，應是此實驗的汞濃度與溶解性有機碳比例能使汞顆粒維持在小於 $0.2 \mu\text{m}$ 大小存在於水溶液中所致，因此溶解態之比例相對較高



(92.3%、77.2%)。在許多文獻指出 DOM 具有穩定奈米硫化汞的作用，使 HgS 能均勻分散於水溶液中而難以聚集成大顆粒，因此會大幅提升 Hg 的生物可利用性。在 Mazruiet al. (2018)的研究中，他使用 $150\ \mu\text{M}\ \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $150\ \mu\text{M}\ \text{Na}_2\text{S}$ 和 DOM 為 $10\ \text{mg-C/L}$ 混和後以 DLS (Dynamic light scattering)進行長期的觀察，並發現混和後九小時內其顆粒直徑並沒有明顯的變化，維持在 10 至 $15\ \text{nm}$ ，實驗操作五個星期後，顆粒直徑增長至約 $40\ \text{nm}$ ，此結果說明 DOM 擁有相當好的能力使奈米 HgS 顆粒存在於水溶液中。同時 Mazrui 配製了不同比例的 $\text{Hg}^{\text{II}} : \text{DOM ratio}$ ($\mu\text{mol Hg per mg C}$)，混和九小時後以 DLS 觀察其粒徑變化。其結果顯示在 ratio 為 $6.8-41$ 時顆粒直徑隨著汞濃度上升而增加，呈現線性關係，粒徑從 6.5 ± 1.8 緩慢增加至 $23.3 \pm 1.0\ \text{nm}$ 。而當 ratio 下降至 1.5 甚至是 0.0015 時粒徑大幅增加至 33 、 $61.3\ \text{nm}$ 。而本實驗之 $\text{Hg}^{\text{II}} : \text{DOM ratio}$ 為 0.167 、 0.998 、 4.345 ，汞濃度為 1 、 $10\ \mu\text{M}$ 時雖然對應在 Mazrui 研究中為粒徑增長較大之部分，但添加了活性碳後反而使顆粒以小於 $0.2\ \mu\text{m}$ 存在於水溶液中，溶解態汞約佔總量之 80% ，而汞濃度為 $50\ \mu\text{M}$ 時則因本身汞濃度較高再加上震盪加速反應使得易形成大於 $0.2\ \mu\text{m}$ 之顆粒。

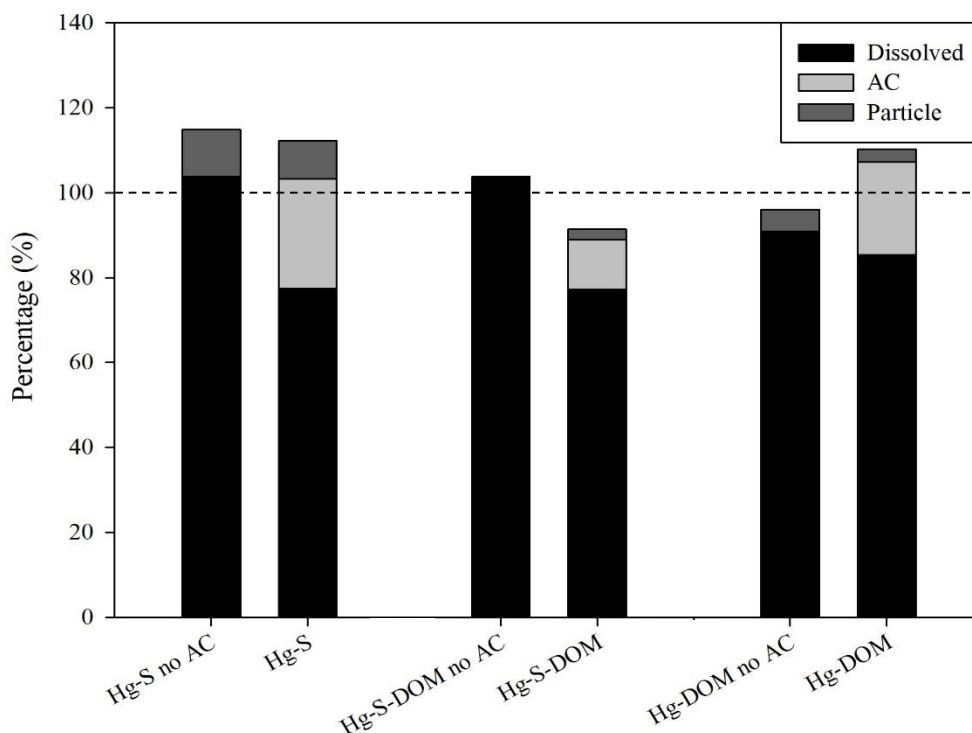


圖 5-6、汞濃度為 $1\ \mu\text{M}$ 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

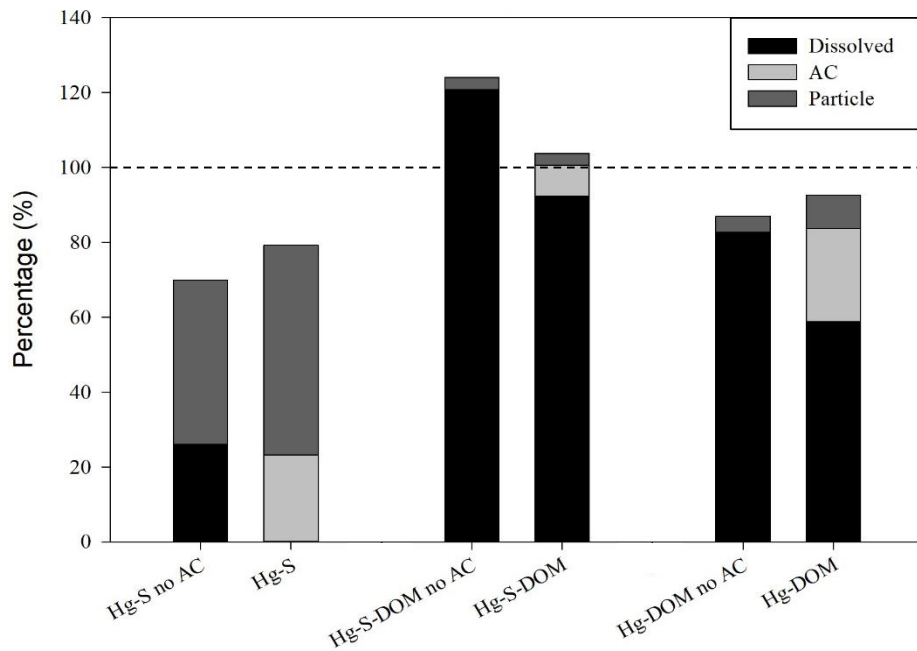


圖 5-7、汞濃度為 10 µM 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比

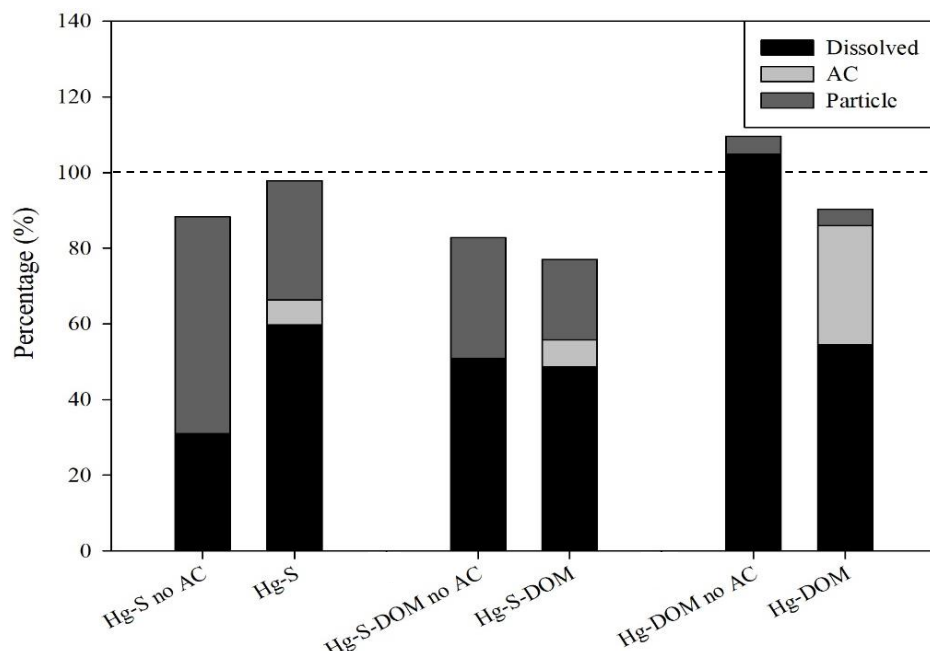


圖 5-8、汞濃度為 50 µM 下不同汞物種吸附後之汞分配百分比

表 5-7、SRHA(3S101H)之化學特性分析

H ₂ O	Ash	C	H	O	N	S	P	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N
%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	%(w/w)	per mil	per mil
11.9	4.62	54.59	3.90	40.03	1.50	0.55	nd	nd	nd

資料來源 : <http://humic-substances.org/elemental-compositions-and-stable-isotopic-ratios-of-ihss-samples/>



綜觀比較不同環境因子，汞濃度為 1、10、50 μM 經震盪 24 小時後，活性碳對於不同汞物種有不同之吸附量如圖 5-9~5-11 所示，在添加鹽度為 10‰ 下能提升活性碳吸附力。而在水體系含有 S^{2-} 及 DOM 下，活性碳吸附能力下降，其中活性碳在汞濃度為 50 μM 實驗中以 Hg-DOM 有最高之吸附量 3.36 mg/g，次之為 Hg-S 0.64 mg/g，Hg-S-DOM 則最低 0.62 mg/g，在汞濃度為 10 μM 中也有相同的趨勢。然而在 1 μM 之汞溶液中，活性碳在 Hg-DOM 與 Hg-S 溶液中有相似的吸附量，分別 0.063 mg/g 及 0.067 mg/g，皆高於 Hg-S-DOM 之汞溶液 (0.039 mg/g)。

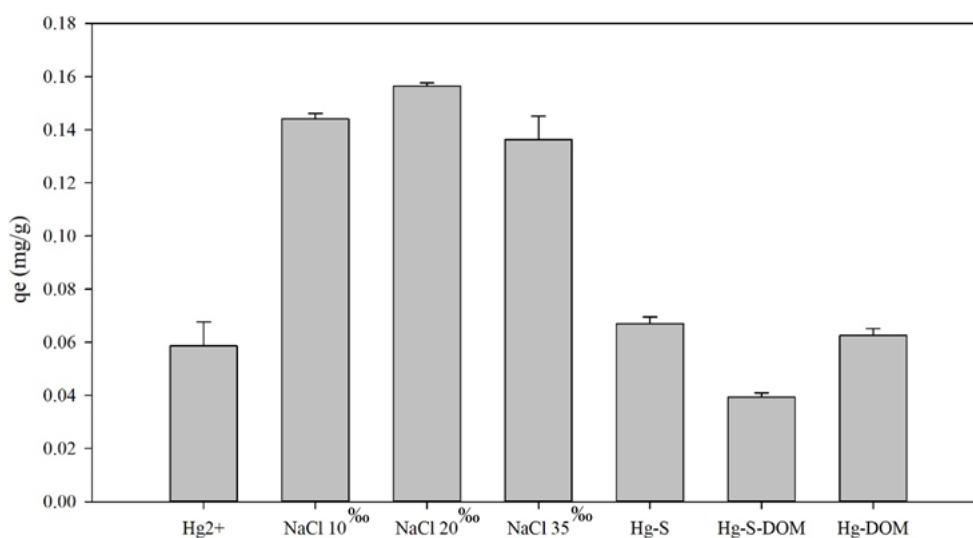


圖 5-9、汞濃度為 1 μM 下活性碳對各汞物種的吸附量

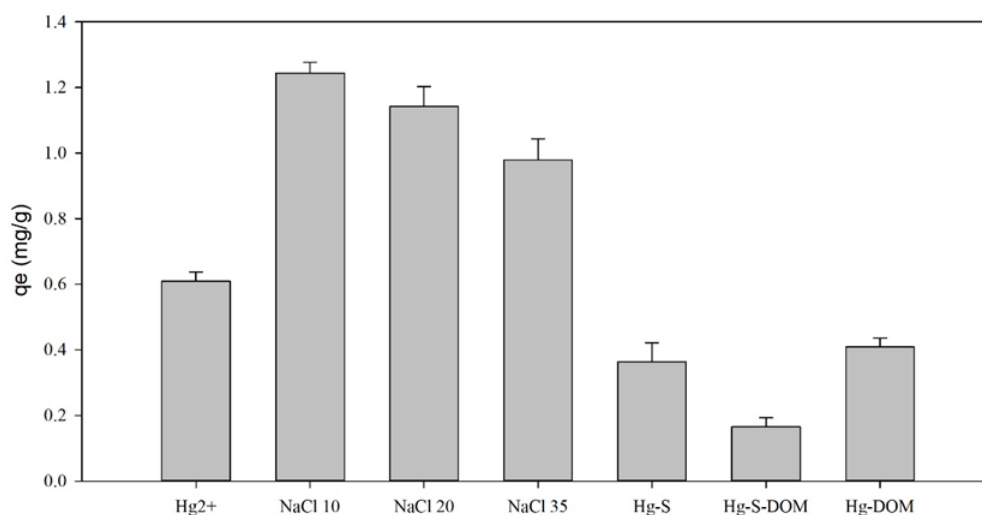


圖 5-10、汞濃度為 10 μM 下活性碳對各汞物種的吸附量



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

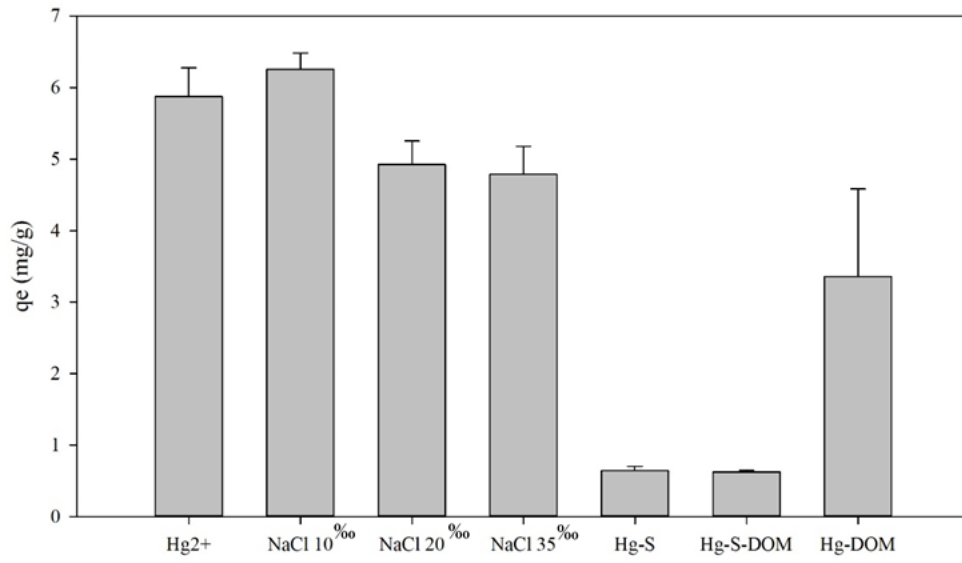


圖 5-11、汞濃度為 50 μM 下活性碳對各汞物種的吸附量



5.3 底泥競爭吸附批次實驗

本實驗選用三種不同性質底泥作為批次實驗用之底泥。一為台南中石化安順廠之底泥，其餘兩種皆為桃園灌溉渠道底泥。前者為含有汞污染底泥，後者則是由實驗添加方式製備成含汞污染底泥，代號為 TY03 及 TY06。三種底泥前處理及培養方式（見 4.5）。底泥性質分析如表 5-3。

活性覆蓋層作用於底泥環境表水及孔隙水濃度如圖 5-12~5-14 所示。TY03 與 TY06 底泥汞濃度比 ANS（安順）底泥高，故分配到水相的汞濃度比較高。添加活性碳之底泥實驗組，其表水濃度均比未添加活性碳組低，故活性覆蓋成有助於降低表水汞濃度。在孔隙水方面，三種底泥孔隙水沒有顯著的變化，推斷原因為底泥與孔隙水達至良好的動態平衡，且穩定的存在於底泥環境中。故在底泥表層添加活性碳對孔隙水的變化影響不大。

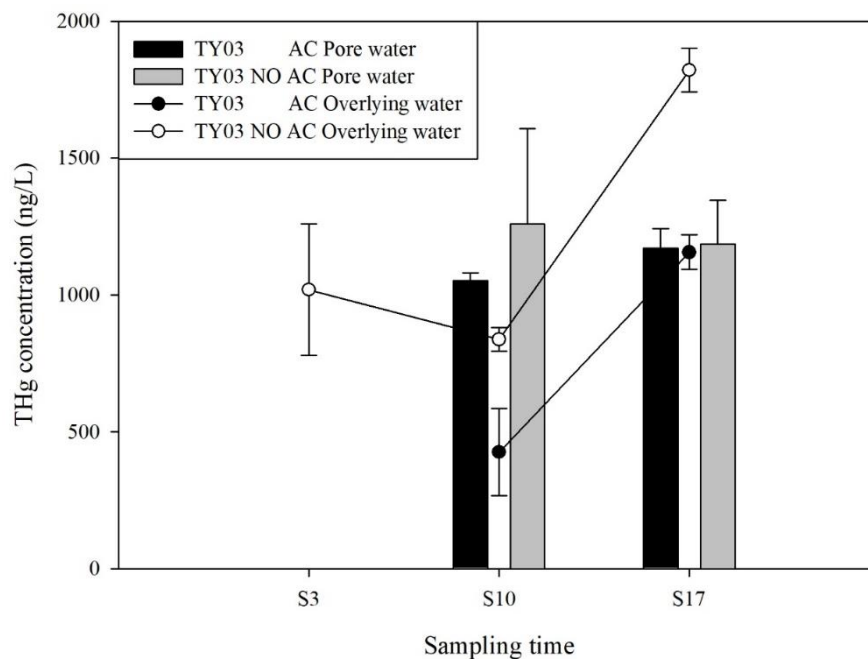


圖 5-12、 TY03 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

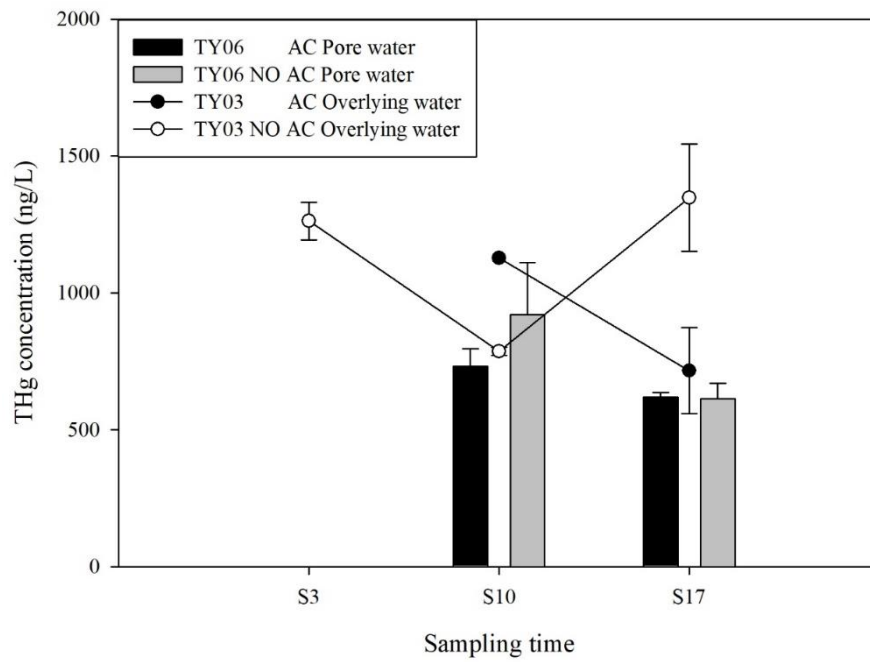


圖 5-13、 TY06 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度

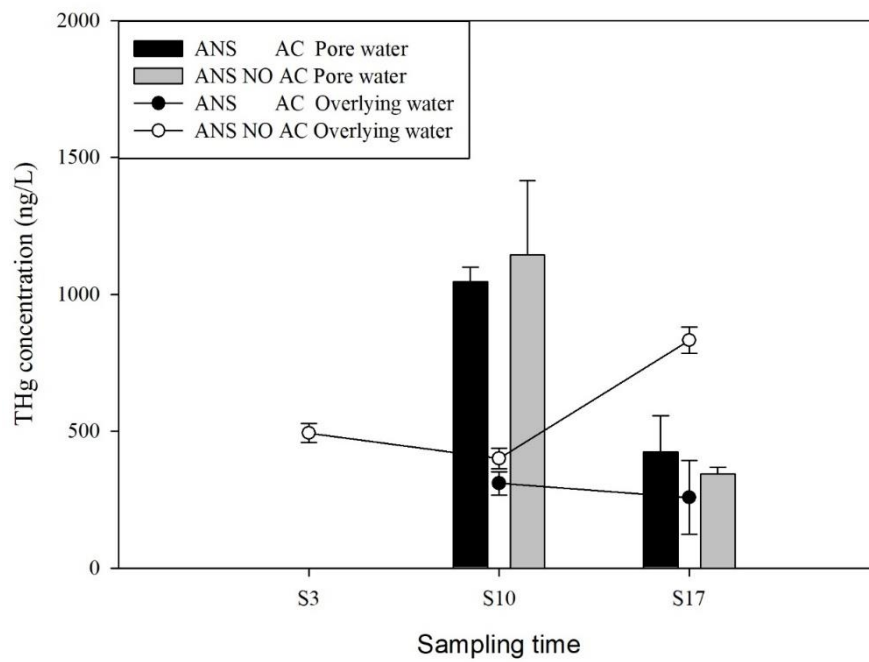


圖 5-14、 ANS 底泥於批次實驗表水與孔隙水汞濃度



在每組實驗中均測試表水 pH、DO、EC 及底泥 ORP，如表 5-8 所示。表水 pH 值變化不大，其 pH 值均反映在底泥的 pH 值。為模擬好氧表水的體系，在表面曝氣的條件下，表水的 DO 均在 3–4 mg/L。在 EC 方面，TY03 及 TY06 表水分別約 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 及 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，ANS 表水則是 12000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。ANS 底泥為半海水底泥，故其電導度比灌溉渠道 TY03 及 TY06 的濃度來得高。三種底泥之 ORP 皆在 -157 至 -220 mV，為還原性及缺氧底泥。在表水 DO 濃度不高的情況下，隨著溶氧表面至底部的濃度梯度降低，傳輸到底泥的溶氧較少，故在底泥表層呈現好氧狀態，表層以下皆為缺氧區域。

本實驗底泥之相態分佈如圖 5-15 與表 5-9 所示。三種底泥相態分佈大部分均以 F4（殘餘態）為主，屬於較穩定且不易移動的型態。TY03 有機碳含量較高，故汞分佈在 F3 比其他兩種底泥較高。三種底泥分佈在 F1 及 F2 的比例皆低於 0.1%，推測原因為本實驗以 DI 水作為水體，故汞底泥作為源頭（source）及濃度梯度的作用將底泥中的汞分佈到水相中。此外，TY03 及 TY06 屬於黏質底泥，汞容易穩定的吸附在底泥顆粒表面。ANS 採集自污染齡超過十年以上之場址，故汞底泥在底泥環境中已老化穩定，或 F1 型態之汞大部分都交換分佈到水體環境。

本實驗在表面曝氣的情況操作，表面曝氣方式將會帶離瓶內部分水氣，進而降低表水的體積。故在實驗階段會持續補充 DI 水，維持一定的水位。在進行 17 天批次實驗中，隨著時間的延長底泥中總汞濃度均有下降的趨勢（圖 5-16）。推斷原因為在持續補充 DI 水過程中，固液相為達到動態平衡將會持續的由底泥向表水補充汞。此外，底泥釋出到水體的汞，在環境體系還原形成元素汞藉由表面曝氣方式帶離水體。故在此狀態下，底泥中的汞將會持續釋出。

綜合上述實驗結果，活性覆蓋層對於表水總汞有降低的效益，但在底泥孔隙水及底泥並沒有顯著的影響。活性覆蓋層作用於底泥表面，可降低底泥中汞釋出到表水的濃度，但活性覆蓋層在底泥內部與孔隙水並沒有直接的關係。此外，序列萃取方式得知汞主要是以 F4（殘餘態），移動性低屬於穩定的型態。對於底棲生物之生物可利用性及可及性低。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

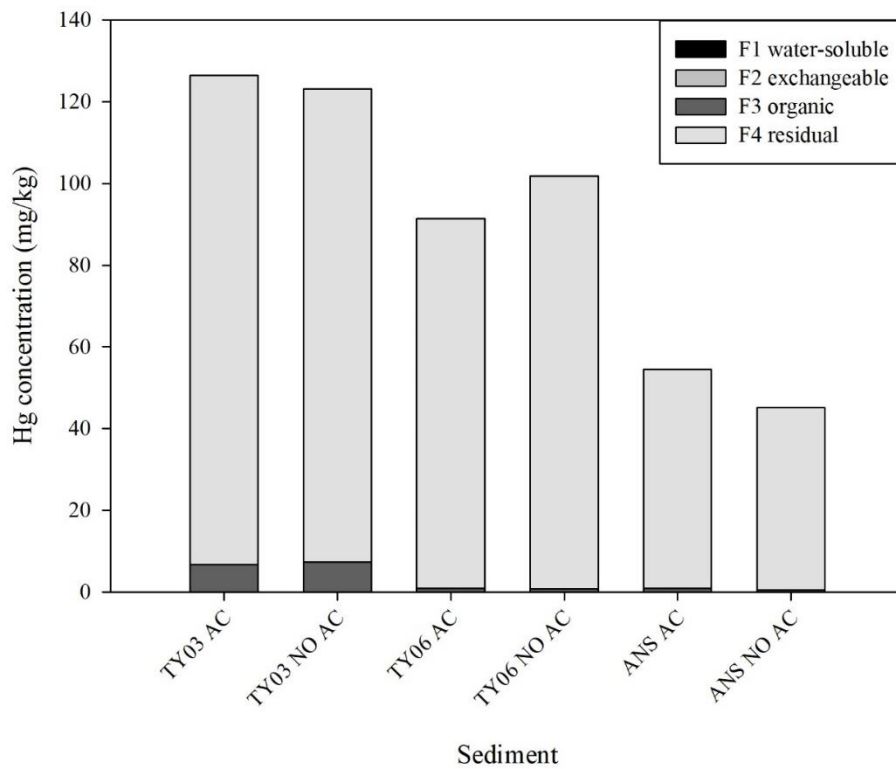


圖 5-15、第 17 天(S17)三種底泥序列萃取結果

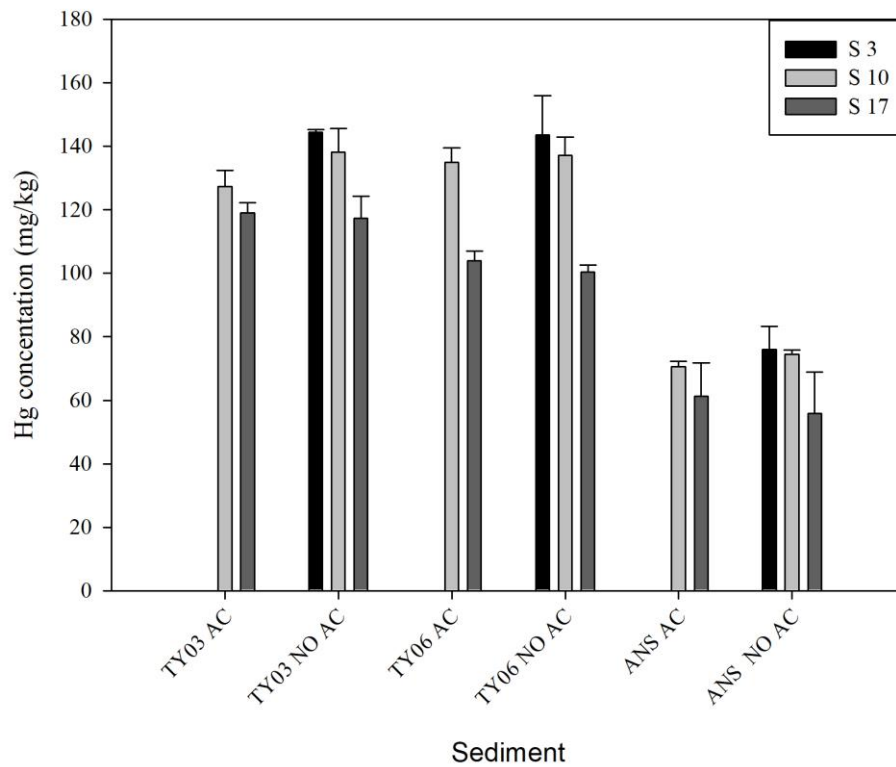


圖 5-2、17 天三種底泥中汞濃度

表 5-8、底泥競爭吸附實驗表水與底泥水質參數

Sediment	pH		DO (mg/L)		EC (uS/cm)*10		ORP (mV)	
	S10	S17	S10	S17	S10	S17	S10	S17
TY03 AC	6.4 ±	0.14 6.3 ± 0.03	3.97 ± 0.06	4.50 ± 0.26	440 ± 14	411 ± 11	-169.1 ± 16.0	-182.1 ± 10.5
TY03 NO AC	4.9 ±	0.85 5.3 ± 0.24	3.72 ± 0.00	4.12 ± 0.12	462 ± 58	429 ± 6	-177.7 ± 0.4	-188.5 ± 4.2
TY06 AC	6.4 ±	0.05 6.6 ± 0.17	3.31 ± 0.11	3.85 ± 0.25	265 ± 13	297 ± 1	-191.3 ± 0.6	-205.1 ± 0.7
TY06 NO AC	6.5 ±	0.07 5.9 ± 0.10	3.11 ± 0.05	3.91 ± 0.16	262 ± 7	359 ± 78	-194.1 ± 4.0	-209.2 ± 4.1
ANS AC	8.0 ±	0.11 7.9 ± 0.02	4.14 ± 0.11	4.34 ± 0.18	1203 ± 36	1479 ± 90	-188.2 ± 7.8	-195.7 ± 2.9
ANS NO AC	8.1 ±	0.03 8.0 ± 0.07	4.44 ± 0.12	3.99 ± 0.06	1189 ± 158	1286 ± 315	-209.8 ± 13.4	-184.6 ± 0.2

表 5-9、序列萃取 S 17 汞底泥之相態分佈

Sediment	Total Hg	Fraction 1 water-soluble	Fraction 2 exchangeable	Fraction 3 organic	Fraction 4 residual	Sum of fractions	Recovery
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
TY03 AC	118.98 ± 3.2	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	6.73 ± 0.17	119.62 ± 8.5	126.37 ± 8.7	106.21
TY03 NO AC	117.37 ± 6.9	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00	7.37 ± 2.43	115.80 ± 3.0	123.20 ± 5.4	104.97
TY06 AC	103.90 ± 3.0	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.93 ± 0.44	90.48 ± 17.0	91.46 ± 17.4	88.02
TY06 NO AC	100.44 ± 2.1	0.04 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.74 ± 0.51	101.03 ± 11.0	101.82 ± 11.6	101.37
ANS AC	61.29 ± 10.5	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.90 ± 0.24	53.54 ± 19.8	54.46 ± 20.1	88.86
ANS NO AC	55.81 ± 13.0	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.54 ± 0.07	44.58 ± 4.9	45.14 ± 5.0	80.88



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

5.4 擬環境系統

本次擬環境系統之底泥使用台南安順場址海水池底泥及其表水。底泥中汞含量經分析結果顯示為 76 mg-Hg/kg。而表水分析顯示電導度為 21500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；pH=8.342；鐵離子、二價硫皆低於偵測極限(0.05 mg/L)；硫酸鹽為 750 mg/L；氯離子為 14.9×10^3 mg/L；總有機碳(TOC)為 10.0 mg/L 而 THg 為 1436.9 ng/L。底泥在使用前依照前述底泥前處理方法製備(章節 4-2)。表水則以避光方式保存於塑膠桶中。

本章節之結果探討三種活性覆蓋層於擬環境系統下之汞溶出抑制效果，為求簡潔將以代號表示如以下敘述：「A 槽」為底泥控制組，裝有 ANS 汞污染底泥 3.5 kg，且並無覆蓋層；「B 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC(3%) + 105 g bentonite (3%)；「C 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC(3%) + 105 g kaolin (3%)；「D 槽」裝有 ANS 汞污染底泥，且覆蓋 105 g AC(3%) + 105 g montmorillonite (3%)。

5.4.1 擬環境系統操作結果

本研究之擬環境系統前後歷經 3 個月的培養與近 3 個月的實驗，期間操作紀錄請見表 5-10。本反應槽為壓克力材質，訂做成品後，經熱熔膠補強接縫處，並使用自然水進行壓力測試兩周(圖 15-17)。在 day -98 時，擬環境系統主體完成架設(圖 5-17 中)反應槽中之自然水被取出，並加入約 5 cm 高之安順場址原水。經前處理後之底泥加入 3.5 kg 進入每個反應槽，並加雙隔板避免底泥流失靜置隔夜使其自然沉澱(圖 5-17 中)。Day -97 時，取出隔板並啟動幫浦，再緩緩加入安順場表水至水深 8.5 cm 處，標記視為基準水位面，並持續運轉，再以市售洗衣袋加入 200 g 發泡煉石作為整流器放置於反應槽入水口處(圖 5-17 下)。本研究在進行底泥培養期間，發現底泥具有夯實現象，經推斷原因可能為本研究使用之底泥為經前處理之細顆粒，使底泥槽壓密夯實導致水流僅能由 diffusion 機制擴散入表水，使表水中之總汞提升速度較緩。此現象可能造成實驗結果與實場條件不符。在真實底泥環境中，存在地底逕流(Liu et al. 2001)與生物擾動作用(Josefsson et al. 2010)持續擾動底泥，因此造成汞釋出濃度提升。



第五章 結果與討論

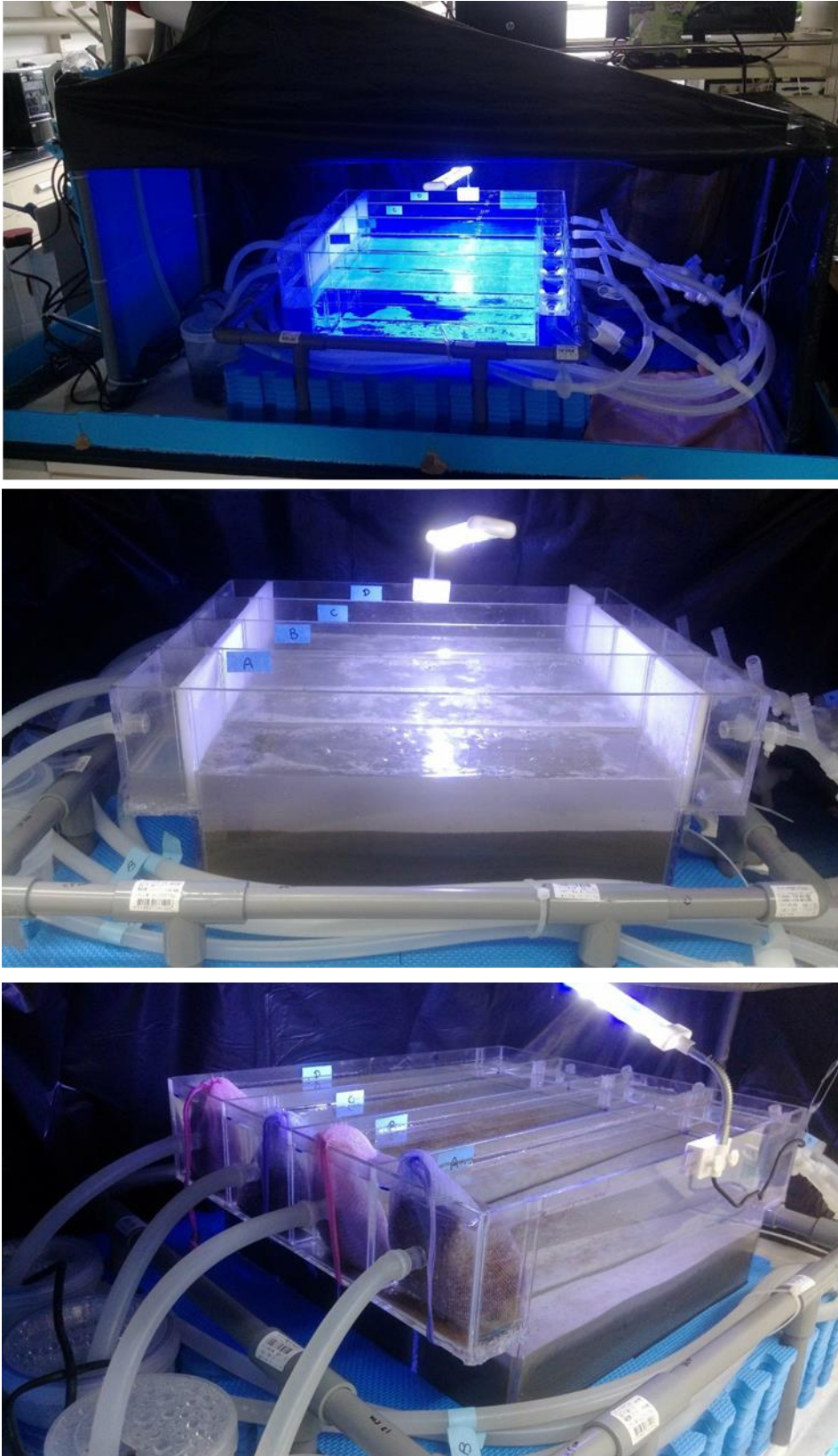


圖 5-17、擬環境系統假設後；整體外觀(上)、底泥啟動時讓底泥沉澱過夜(中；day -98)，以及加裝整流用發泡煉石(下；day -97)

表 5-10、擬環境系統操作 75 天期間之操作紀錄表

date	Op. day	operator	Op. record	Motors replacement
2018 May 2nd	-98	Yu Ting	3.5 kg An-shun site sediment added , pumps stopped for a night.	
2018 May 3rd	-97	Yu Ting	Pumps started, added 200 g rectifier medium to each cell.	
2018 July 7th	-31	Yu Ting	First attempt adding vibration system to each cell (5 motors/cell).	
2018 July 10th	-28	Yu Ting	Vibration stopped, all motors retrieved.	
2018 August 8th	1	Yu Ting	Second attempt adding vibration system to each cell (5 motors/cell). ORP measured.	A3, C1
2018 August 10th	3	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	B1, C4, D3
2018 August 11th	4	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	D2
2018 August 15th	8	Yu Ting	Accumulate motors replacement in this week (A3, B1, C1,C4, D2, D3).	
2018 August 18th	11	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement. Sediment sampled for each cell.	B2
2018 August 19th	12	Yu Ting	active caps were added in cell B, C, and D. Pumps stopped overnight.	A1, C3, D1, D2
2018 August 20th	13	Yu Ting	Pump started for 5 h. Overlying water sampled in all cells for measurement.	A3, B3, C1, C2
2018 August 21st	14	Yu Ting	Accumulate motors replacement in this week (A1,A3, B2, B3, C1,C2, C3, D1, D2).	
2018 August 25th	18	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	B2, C1
2018 August 27th	20	Yu Ting	All motors stopped for testing the effect of variation of turbation.	
2018 August 31st	24	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	
2018 September 7th	31	Yu Ting	All motors started.	
2018 September 10th	34	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	A1, A3, B1, C5, D2
2018 September 12th	36	Yu Ting	Accumulate motors replacement in this week (A1, A3, B1, B2, C1, C5, D2).	
2018 September 15th	39	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	B2, C2
2018 September 20th	44	Yu Ting	Pump of D malfunctioned and replaced.	A3
2018 September 23rd	47	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	A4, B3, D1, D3
2018 September 26th	50	Yu Ting	Accumulate motors replacement in this week (A3, A4, B2, B3, B5, C2, D1, D3).	
2018 September 30th	54	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement. Sediment sampled for each cell. ORP measured.	A1, A4, B4
2018 October 6th	60	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	A3, B3, C3, D1
2018 October 9th	63	Yu Ting	Accumulate motors replacement in this week (A1, A3, A4, B3, B4, C3, D1).	
2018 October 13th	67	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement.	
2018 October 18th	73	Yu Ting	wire reformed.	B5
2018 October 20th	75	Yu Ting	Overlying water sampled in all cells for measurement. Sediment sampled for each cell. ORP measured.	

表 5-11、擬環境系統操作 75 天期間溫度、溶氧、電導度及 pH

day	Temperature		DO				EC				pH			
	(°C)		(mg/L)				(100 μ S/cm)							
			A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
4	26		6.01	6.09	6.26	6.37	362.0	353.0	379.0	364.0	7.77	7.78	7.73	7.77
11	22		6.56	6.96	6.96	6.58	391.0	278.0	306.0	306.0	7.73	8.02	8.03	8.06
13	24		6.17	6.10	6.13	6.32	339.0	286.0	332.0	308.0	8.14	8.11	8.16	8.22
18	25		5.86	6.19	6.17	6.22	308.0	270.0	318.0	343.0	8.18	8.21	8.25	8.22
34	25		6.65	6.05	5.87	6.46	332.0	222.0	291.0	312.0	8.25	8.10	8.07	8.05
39	26		6.50	6.16	5.67	6.04	336.0	205.0	290.0	308.0	8.03	8.16	8.27	8.24
47	26		6.50	6.08	6.07	6.04	335.0	204.0	258.0	303.0	8.04	8.15	8.06	8.23
54	24		6.43	6.65	6.28	6.84	323.0	208.0	274.0	309.0	8.07	8.23	8.15	8.14
60	22		6.56	6.61	5.89	6.61	312.0	219.0	253.0	330.0	8.17	8.29	8.24	8.24
67	22		6.69	6.86	6.69	6.60	319.0	200.0	253.0	323.0	8.29	8.35	8.20	8.22
75	24		6.95	5.85	6.43	6.97	310.0	222.0	259.0	328.0	8.26	8.39	8.15	8.11

表 5-12、擬環境系統操作 75 天期間之氯離子、二價硫、硫酸鹽及溶解態有機物濃度

day	Cl ⁻				S ²⁻				SO ₄ ²⁻				DOM				Fe ion			
	(1000 mg/L)				(mg/L)				(100 mg/L)				(mg/L)				(mg/L)			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
4	18.0	17.8	18.0	17.7	ND	ND	ND	ND	25.0	24.0	22.0	21.0	-	-	-	-	0.42	0.33	0.30	0.32
11	16.3	16.3	17.0	17.0	ND	ND	ND	ND	28.0	26.0	21.0	24.0	53.7	62.5	51.3	49.4	0.37	0.43	0.36	0.36
13	18.7	17.8	18.6	18.1	ND	ND	ND	ND	30.0	25.0	27.0	27.0	31.1	10.1	7.1	22.9	0.37	0.17	0.22	0.20
18	18.4	17.7	17.8	17.8	ND	ND	ND	ND	20.0	13.0	18.0	18.0	40.3	6.1	0.9	8.5	0.4	0.07	0.39	0.29
24	17.6	16.8	17.4	17.9	ND	ND	ND	ND	17.0	11.0	16.0	18.0	-	-	-	-	0.33	0.07	0.14	0.44
34	17.2	17.4	17.5	18.7	ND	ND	ND	ND	19.0	9.0	14.0	15.0	47.8	6.4	8.7	8.0	0.50	0.03	0.08	0.57
39	17.1	17.3	18.5	18.9	ND	ND	ND	ND	17.0	6.0	13.0	16.0	27.0	14.4	12.4	9.8	0.60	0.02	0.04	0.44
47	17.1	15.9	15.9	16.2	ND	ND	ND	ND	19.0	7.0	11.0	13.0	13.0	10.0	6.4	9.4	0.28	0.09	0.04	0.46
54	18.1	17.3	17.8	18.3	ND	ND	ND	ND	18.0	8.0	13.0	16.0	15.0	13.8	13.0	16.0	0.14	0.04	0.04	0.10
60	16.3	16.0	15.5	15.8	ND	ND	ND	ND	15.0	7.0	12.0	15.0	38.0	9.6	9.7	61.1	0.56	0.05	0.05	0.75
67	16.7	14.3	14.8	16.4	ND	ND	ND	ND	16.0	7.0	11.0	16.0	13.4	11.6	8.1	35.8	0.04	0.00	0.00	0.05
75	18.8	17.3	17.3	18.2	ND	ND	ND	ND	16.0	4.0	10.0	15.0	9.9	11.2	5.5	27.7	0.07	0.04	0.05	0.05

表 5-13、擬環境系統操作 75 天期間之總汞及甲基汞濃度

day	Total Hg				MeHg			
	(ng/L)				(ng/L)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
3	260.18	197.40	274.70	292.78	-	-	-	-
4	260.27	240.68	256.61	254.13	28.75	28.93	41.88	43.17
11	317.94	289.08	298.13	355.17	3.82	6.90	7.31	7.41
13	303.84	216.38	156.28	159.63	6.18	6.26	5.16	3.51
18	234.41	58.22	64.95	48.62	7.60	5.27	4.93	3.46
24	185.77	110.69	38.59	50.02	10.28	11.39	2.13	3.23
34	415.65	179.36	130.88	237.75	13.32	14.79	16.47	23.12
39	320.25	116.10	157.50	348.30	15.02	3.62	5.30	5.49
47	205.86	36.22	134.11	300.00	11.36	1.41	0.41	10.33
54	198.43	27.32	46.11	206.32	4.31	0.08	0.39	6.45
60	809.77	42.33	92.90	445.55	54.97	8.00	16.30	113.31
67	184.83	44.06	10.62	387.01	12.72	3.21	2.04	10.30
75	223.46	9.35	20.11	157.56	14.09	1.05	3.75	18.22



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

本研究欲探討活性覆蓋法對於汞溶出抑制之穩定性，底泥擾動為重要考慮條件之一。因此，開發具有供給定能量之底泥擾動系統為本研究中期遇到的一大挑戰。本研究參考前人研究之構想，建置了一套底泥震盪系統(見章節 4-6)。在經過一次建置失敗後測試成功，因此將第二次測試起始日設為實驗起始日 day 1，實驗裝置如圖 5-18 所示。本研究之震盪系統產生可觀察之底泥細懸浮顆粒在各單體中循環，其中系懸浮微粒可能堆積在 PP 水槽中，但進入 PP 水槽中之迴流水會攪動水流，使至少在實驗期間並無觀察到細微顆粒堆積的問題，應可近似為動態平衡。在水質條件穩定後，於 day 12 將活性覆蓋層鋪設於 B、C，及 D 單體。各單體在經活性覆蓋後之細懸浮微粒狀況如圖 5-19 所示。A 槽無覆蓋層，因此具有最混濁之表水；B, C 兩槽分別因為活性覆蓋層之添加減少了懸浮顆粒的產生，顯示 bentonite 與 kaolin 有增加覆蓋層穩定性之作用，而其中又以 kaolin 更佳；而 D 槽中之表水則較為混濁，顯示 montmorillonite 可能具有較差之穩定性。

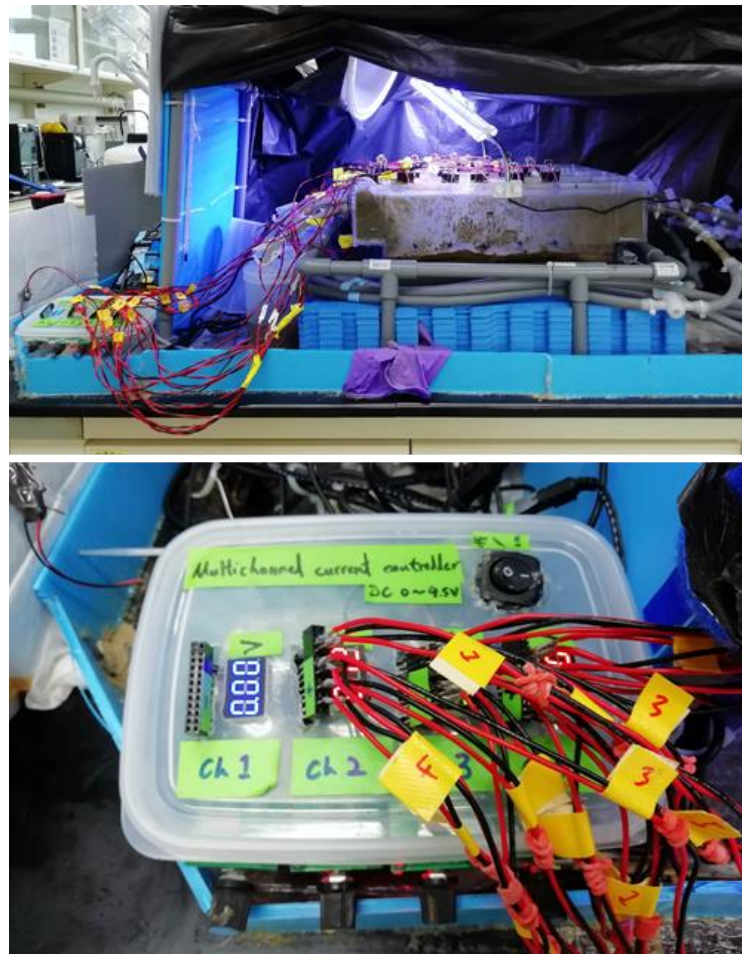


圖 5-18、擬環境系統實驗進行期間(day 1~75)之整體外觀(上)以及電壓控制器外



觀 (下)；於 day 70 拍攝

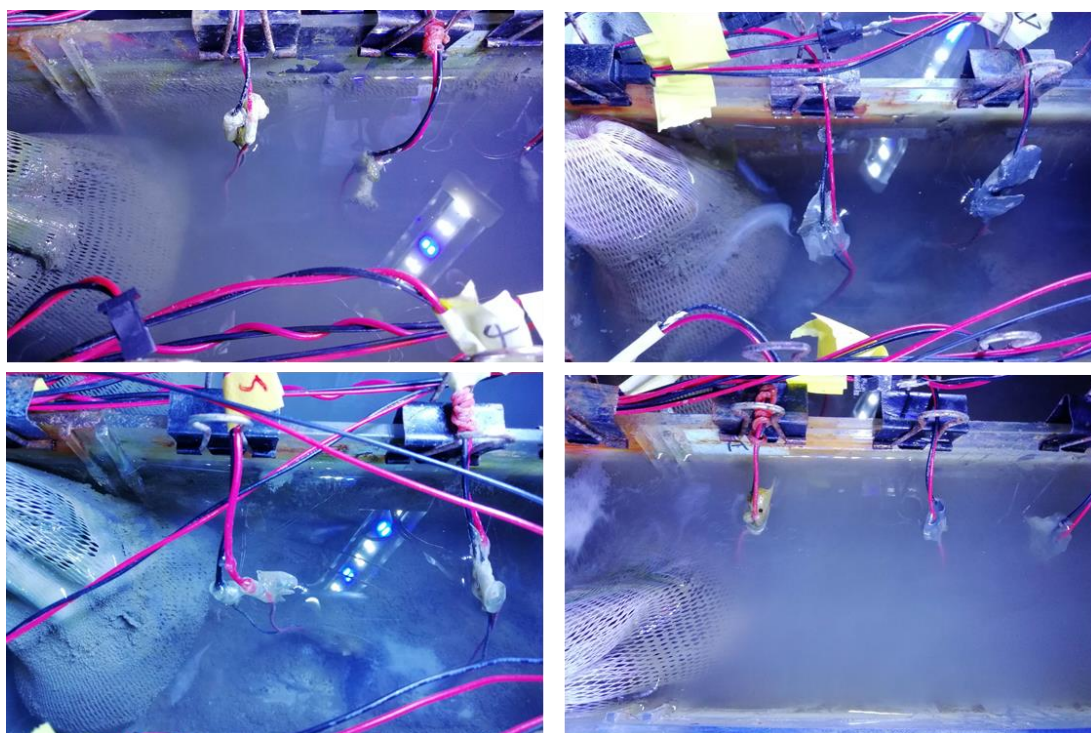


圖 5-19、擬環境系統操作期間之俯視圖。其中最上至下單體代號依序為 A、B、C、及 D，分別代表 control 組、AC + bentonite、AC + kaolin 及 AC + Montmorillonite。(於 day 70 天拍攝)

5.4.2 系統操作期間環境因子變動

擬環境系統的環境條件(室溫、溶氧、電導度，以及 pH 值)皆每周測量，整理如表 5-11 及圖 5-20。本研究期間之室溫(圖 5-20 左上)以 25°C 空調控制，除了 day 10 以及 day 60—70 因氣候因素有些微下降，其他時間皆穩定為 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。表水溶氧(圖 5-20 右上)皆穩定維持於 6.0—7.0 之間。本研究無額外曝氣設備，表水中之溶氧應來自迴流水流入 PP 水槽以及沉水幫浦揚水時造成的攪拌效果。表水中電導度(圖 5-20 左下)在活性覆蓋層尚未添加前(day 1—11)約 30000—40000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，此電導度略低於海水的 50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，反應此場址之半鹹水特性。此外，本次實驗使用之實場原水電導度為 21500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 低於擬環境系統中之表水，此額外之電導度可能由底泥乾燥後之鹽泥溶解所致。經活性覆蓋後(day 11)，B 槽中電導度下降最為顯著，在 day 30 後維持在約 20000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；C 槽中電導度下降次之，在 day 45 後約在 26000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ；D 槽則在實驗中期(day 30—50)短暫下降至 31000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，之後回升至與 A 槽 control 組相近；A 槽則是緩慢由約 33000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 31000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。此部分之討論將同之後的硫酸鹽數據一併討論。pH 值(圖 5-20 右下)方面，則維持穩定 8.0—8.3 之間，其中 B 槽有緩慢上



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

升之趨勢。

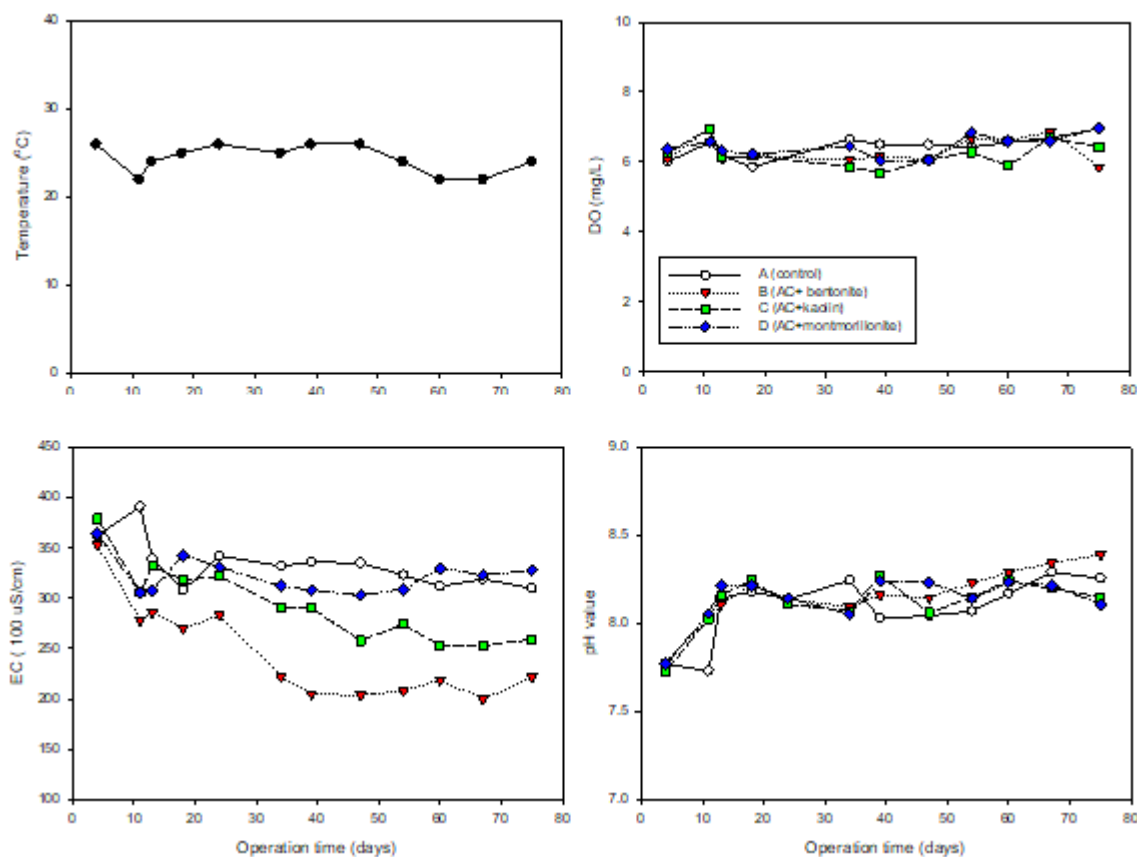


圖 5-20、擬環境系統操作期間環境參數包括室溫(左上)、表水溶氧(右上)、表水電導度(左下)及 pH 值(右下)變化

擬環境系統中對於汞傳輸有重要相關的水質條件(氯離子、鐵離子、硫酸鹽、二價硫以及總有機碳)皆為每周測量，整理如表 5-12 及圖 5-21。其中二價硫對於汞傳輸有重要功能，並且在過去研究及本期研究皆有發現。在本研究之擬環境系統中，所有表水樣本之二價硫皆低於方法偵測極限(0.05 mg/L)。過去研究證實即便是在硫濃度極低(1 nM)的情形下也會和汞形成 $\beta\text{-HgS}_{(s)}$ 奈米微結晶影響汞之流佈(Morel et al. 1998)。因此，本系統因為鹽度過高無法以更高精度儀器測量二價硫，不代表二價硫因低於偵測極限而不影響汞之流佈。此外，本系統具有高硫酸鹽及厭氧區段(將於後段討論)，因此有相當的微生物硫還原作用的潛勢產生二價硫(Kasten and Jørgensen 2000)。

在擬環境系統中之氯離子(圖 5-21 左上)在實驗期間於 16000—19000 mg/L 之間上下擺盪，此數值略高於原水中氯離子濃度(14900 mg/L)顯示擬環境系統



表水中部分之氯鹽應來自於底泥提供，而在不同工法之活性覆蓋層下對氯離子之影響不顯著。

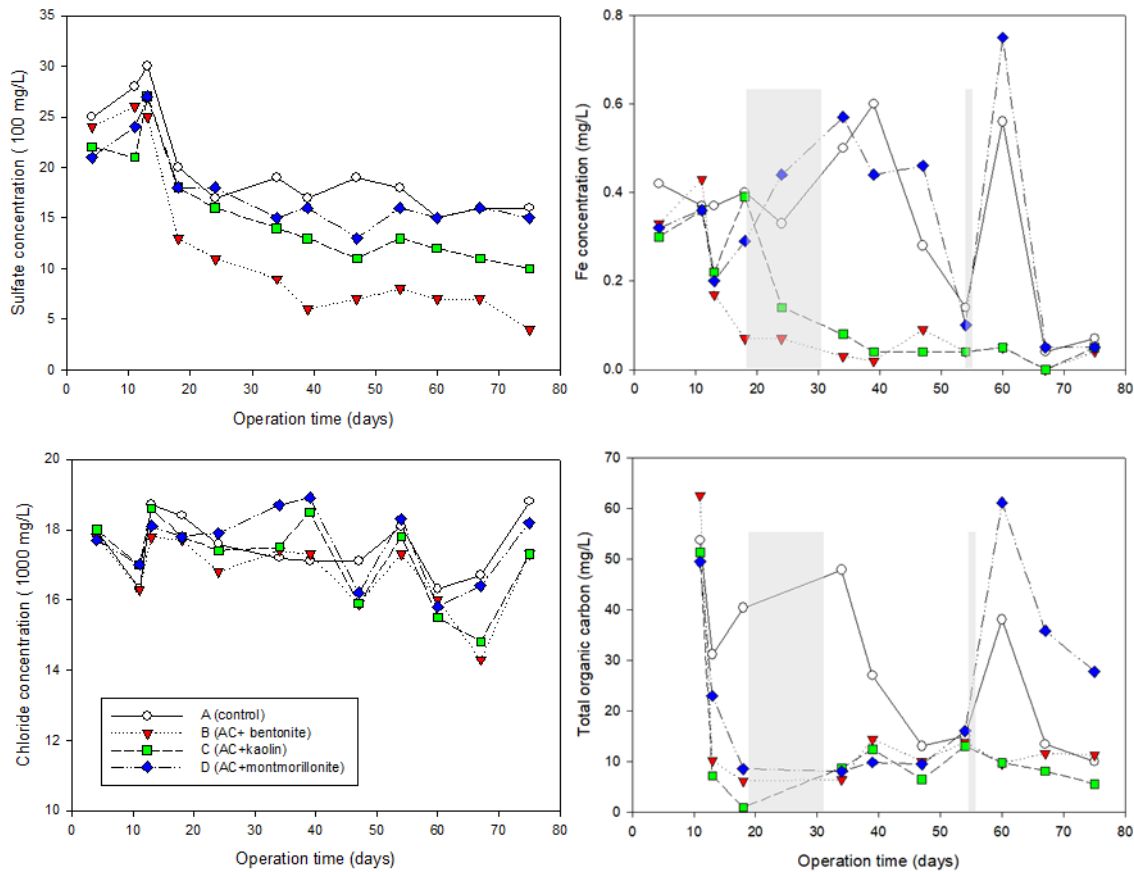


圖 5-21、擬環境系統操作期間水質條件包括氯離子(左上)、鐵離子(右上)、硫酸鹽(左下)及總有機碳(右下)變化；在 day 18–31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為

表水硫酸鹽在(圖 5-21 左下)在進行活性覆蓋前約為 2000–2500 mg/L 高於原水中的 750 mg/L，顯示部分硫酸鹽來源可能來自底泥。在活性覆蓋後，發現 B 槽下降幅度最高，C 槽與 D 槽之硫酸鹽也有下降之趨勢。整體而言，硫酸鹽有緩慢下降之趨勢，其原因可能為每七天採水樣(每次約 200 mL)造成硫酸鹽移除，而補進之原水硫酸鹽濃度較低所致。將表水硫酸鹽與表水電導度(圖 5-20 左下)相互比較，會發現兩者之趨勢相當一致。此現象代表擬環境系統中硫酸鹽對於表水電導度有相當貢獻，且硫酸鹽釋出於底泥之行為取決於活性覆蓋層對硫酸鹽之吸附能力與阻隔效率。過去研究認為硫酸鹽會與土壤中黏土礦物進行離子交換競爭吸附位(Gebhardt et al. 1974; Constantino et al. 2017)，而本研究結果亦顯示 bentonite 應比 kaoline 及 montmorillonite 更具有吸附硫酸鹽之能力。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

bentonite 吸附硫酸鹽在過去研究中層被報導，並認為其吸持(sorption)機制可能為形成金屬硫酸鹽複合物被 bentonite 吸附或競爭吸附(Bachmaf et al. 2008)。作為與 bentonite 同為 2:1 型黏土礦物，montmorillonite 被認為具有絕佳離子交換能力(Papke, 1970)，但由於 montmorillonite 也對水分具有絕佳吸持能力(Norrish, 1954)，因此可能形成之覆蓋層不穩造成硫酸鹽逸散，此現象也由前述 montmorillonite 產生許多細懸浮微粒觀察結果一致(圖 5-19 右下)。另外，montmorillonite 中的矽結構帶負電為主(Norrish, 1954)，因此對於陰離子的硫酸根可能有較差之吸持能力。

表水中之鐵離子(圖 5-21 右上)在活性覆蓋前約在 0.3—0.4 mg/L，且鐵離子在表水中未被檢測出(偵測極限: 0.05 mg/L)，顯示鐵離子主要由底泥中可能存在的鐵氧化物溶出提供。經活性覆蓋後，B 槽與 C 槽在實驗全期皆維持在 0.05—0.1 mg/L 之低濃度，而 A 槽與 D 槽可能具有兩個鐵離子躍升之高值，第一點在 day 34—39 而第二點在 day 60。此原因為本研究在 day 18—31 間設計停止震盪系統以模擬間歇式底泥擾動可能造成之影響(圖 5-21 右上於 day 18—31 之灰色區域)，顯示間歇式底泥擾動會促使鐵離子之再逸散。而在第 54 天檢測水樣後採集表層底泥樣本造成非預期之底泥擾動(圖 5-21 右上於 day 54 之灰色區域)，也造成同樣劇烈的鐵離子再逸散。此現象顯示 B 槽與 C 槽之黏土礦物能有效阻止鐵離子之再逸散，而 D 槽的 montmorillonite 由於覆蓋層不穩定而造成大量鐵離子再逸散也與其他數據相符。

表水中總有機碳(圖 5-21 右下)與鐵離子趨勢相近，皆在 day 34—39 和 day 60 具有高值達 40—60 mg/L，且 B、C 兩槽也皆在實驗期間維持低總有機碳約 10 mg/L，此數值與原水相近(10.0 mg/L)。總有機碳與鐵離子不同之處在於 D 槽並沒有在 day 34—39 因為間歇式震盪而造成總有機碳躍升，其原因可能是覆蓋層中的活性碳扮演重要角色。活性碳以吸附機制移除水中有機物質在許多實場研究中皆被證實(Cho et al. 2007；Cho et al. 2009；Cornelissen et al. 2012；Ghosh et al. 2011)。另外 kaolin 及 monmorillonite 也被報導具有吸持有機物之能力(Baham and Sposito, 1994)。Bentonite 則有較多報導經過修飾(modified)後對於有機碳的吸附能力(Alther, 1995；Zhu et al. 1998)。此外，擬環境系統中之總有機碳有逐漸降低之趨勢(排除非預期擾動之情況)，此原因可能為本系統操作期間並無額外添加有機碳來源，且從外觀上無法判斷是否有自營性藻類生長。

將前述水質參數較為相關者進行相關性分析，結果如圖 5-22 所示。表水中電導度與硫酸鹽具有相當正相關，顯示硫酸鹽在此系統中可能作為電導度重要之提供者(圖 5-22 上)。硫酸鹽與鐵離子亦有線性相關之趨勢，但由於在本研究



第五章 結果與討論

中底泥擾動對於鐵離子之影響大於硫酸鹽，因此此相關性較低(圖 5-22 中)。而鐵離子與總有機碳對底泥擾動具有類似再逸散特性，但由於有機碳對活性覆蓋層可能有較好的吸附效果，因此整體比較相關性較差(圖 5-22 下)。針對水質參數更多的相關性討論將在後段繼續討論。

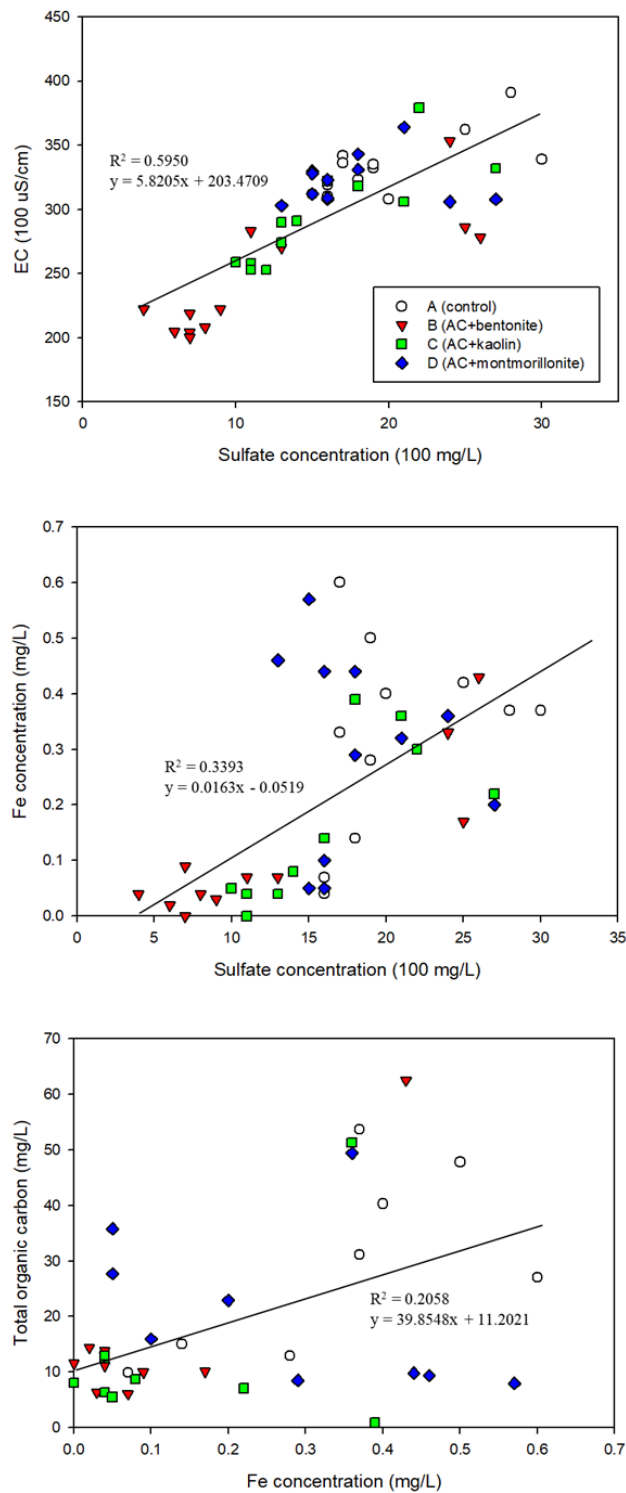


圖 5-22、擬環境系統操作期間水質因子之相關性分析



5.4.3 活性覆蓋層對表水汞溶出抑制效果及底泥狀態之影響

底泥中之氧化還原電位控制底泥中微生物生長及硫酸鹽/二價硫等機轉，也是無機汞轉換成甲基汞之重要途徑，擬環境系統量測表層底泥(0—2 公分)之 ORP 如圖 5-23 所示。擬環境系統中四個單體的表層底泥 ORP 在 day 1 皆接近 -150 mV，約在底泥厭氧微生物生存的上限(-150— -300 mV)。在活性覆蓋層施加後，於 day 54 及 day 75 都可發現 B、C 兩槽之 ORP 下降至約 -260 mV 並保持穩定，顯示活性覆蓋層具阻絕溶氧傳輸至底泥之效果。此現象在過去研究亦曾被報導(Johnson et al. 2010)。而在 D 槽 ORP 介於 A 槽與 BC 槽之間顯示 montmorillonite 具有覆蓋效果但穩定程度不如 bentonite 及 kaolin，此結果也與前述照片觀察及水質數據一致。

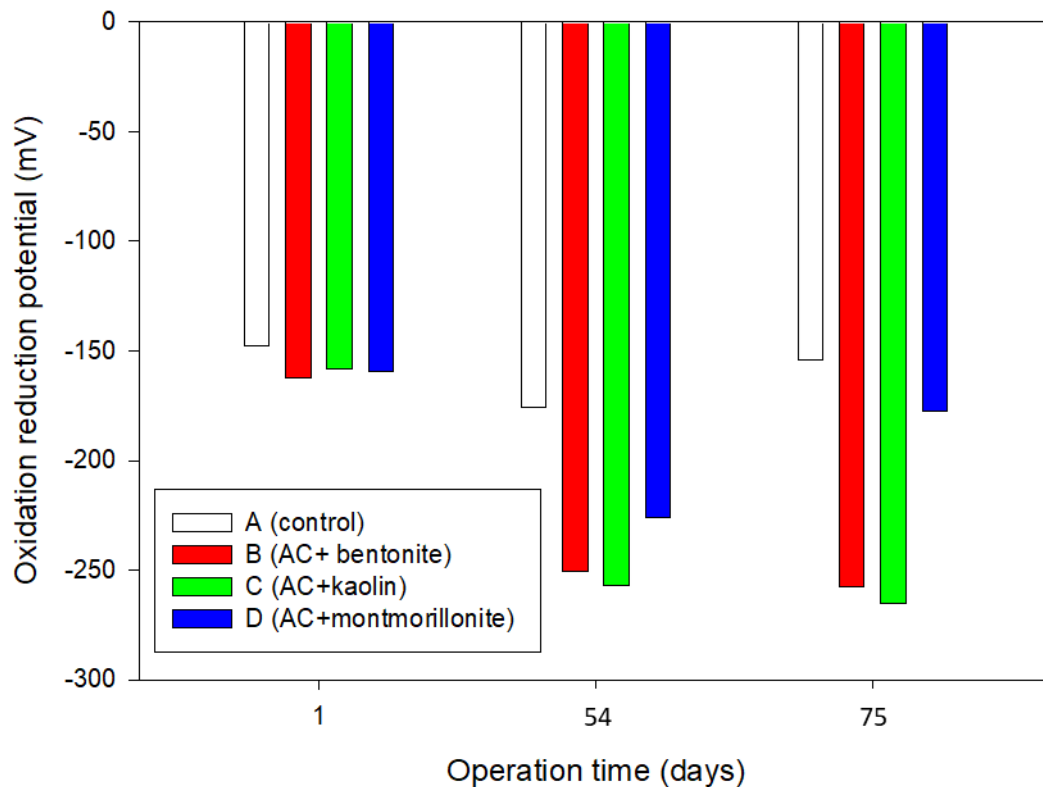


圖 5-23、擬環境系統操作期間表層底泥(0—2 公分)之氧化還原電位變化

擬環境系統表水之總汞(THg)及甲基汞(MeHg)變化如圖 5-24 及表 5-13 所示。THg 濃度在覆蓋前約在 200—300 ng/L 之間低於原水之 THg 濃度(1436.9 ng/L)，此現象可能為使用原水之擬環境系統在經過 98 天培養，造成部分逸散至空氣中或吸附於底泥顆粒上。關於自然水體中二價汞(Hg^{2+})還原成零價汞(Hg^0)並逸散至大氣中在許多研究中皆被報導(Krabbenhoft and Sunderland 2013; Zhang et al. 2014)。而汞還原可能由厭氧微生物為解毒而還原汞(Ben-Bassat and



Mayor 1978；Barkay et al. 2003)，或有機碳及亞鐵離子皆被認為有能力成為電子提供者還原汞(Bone et al. 2014; Jiang et al. 2015)。在近期的研究也發現細懸浮顆粒對於汞的吸持作用及傳輸作用在自然水體中可能扮演關鍵之角色(Rudd et al. 2018)。MeHg 則在實驗之初(day 4)有高值，其可能原因為震盪系統的引入造成底泥表層之厭氧區破壞使甲基汞釋出。

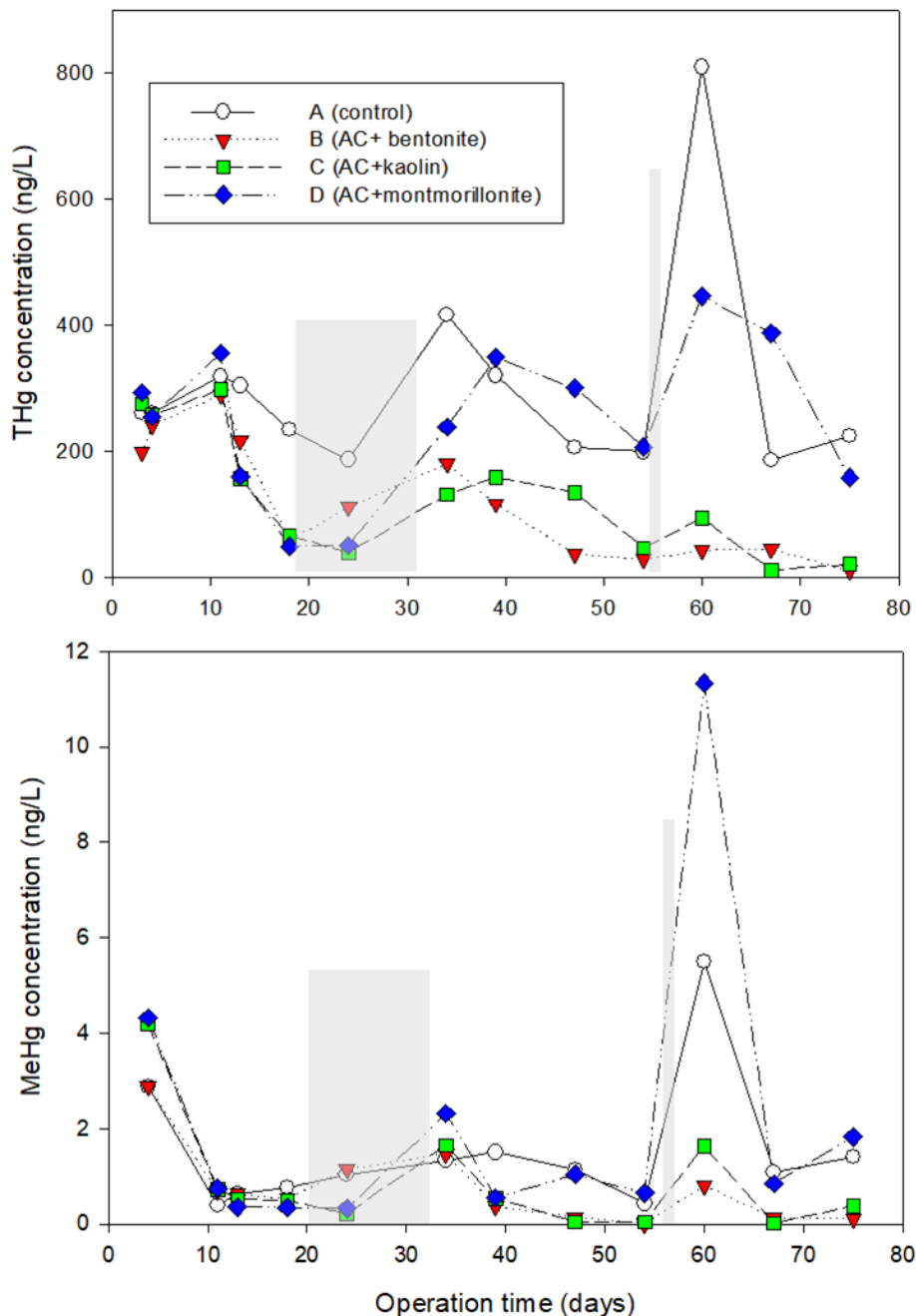


圖 5-24、擬環境系統操作期間表水總汞(上)以及表水甲基汞(上)濃度變化；在 day 18—31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

底泥擾動對於表水中 THg 及 MeHg 變化可分為三個部分進行探討。第一部分為覆蓋後前期(day 13–18)；第二部分為在 day 18–31 短暫震盪停止後，間歇式的震盪導致 day 34–54 汞再逸散；以及 day 54 底泥採樣造成汞再逸散的後期。

覆蓋初期(day13–18)對 THg 及 MeHg 之抑制效果有所不同。活性覆蓋材料皆對於 THg 有良好溶出抑制效果，此現象於去年期(106 年期)研究即有發現在厭氧上流式管柱系統中活性碳對於 THg 溶出抑制效果良好(Ting et al. 2018)，因此可推斷活性覆蓋層對 THg 去除效果可能由活性碳吸附上黏土礦物阻絕效果。MeHg 在實驗初期並未因為活性覆蓋層而有顯著下降，可能原因為底泥震盪系統及活性覆蓋層施加造成 ORP 改變，進而導致微生物菌相之組成變動。在實驗中後期(day 39–75)可發現在排除特殊擾動情況 MeHg 於 A 槽表水之濃度從早期之 0.3–0.6 ng/L 上升至 1.0–1.5 ng/L，可能為厭氧微生物適應擾動後底泥環境之結果。

覆蓋中期(day 18–54)的間歇式底泥擾動對於覆蓋層穩定性與 THg 及 MeHg 溶出皆具有重要影響。間歇式的震盪使 day 34 皆量測到 THg 與 MeHg 於 AD 兩槽表水中大量釋出，顯示 BC 兩槽之活性覆蓋層對於 THg 較有溶出抑制作用。間歇式底泥擾動在 day 34 對於所有實驗組之 MeHg 皆有釋出之影響，但隨即下降至擾動前之濃度(day 39)。

覆蓋後期(day 54–75)底泥採樣之非預期擾動造成 AD 兩槽 THg 及 MeHg 大量釋出，但在 BC 兩槽 THg 皆沒有大幅提升之趨勢。

經過擬環境系統觀測 75 天之結果，顯示 AC+bentonite 或 AC+kaolin 之活性覆蓋層組合在實驗中後期(day 39–75)對於 THg 及 MeHg 皆有溶出抑制效果達 75–95%(圖 5-25)，而 AC+montmorillonite 對於 THg 僅有部分溶出抑制效果，且對於 MeHg 之釋出甚至比控制組還高。關於為何 AC+montmorillonite 覆蓋所產生之 MeHg 高於 control 組，可能與底泥 ORP 有關。如前所述，AC+montmorillonite 覆蓋之 D 槽表層底泥之 ORP(圖 5-23)在 day 54 及 day 75 分別為 -226.1 mV 及 -177.4 mV，高於控制組之 A 槽 -176 mV 及 -154 mV。ORP 越低代表環境越為厭氧，因此 D 槽之活性覆蓋層可能導致汞藉由厭氧微生物轉化成甲基汞之潛勢增加，而覆蓋層擾動後可能造成大量甲基汞釋放。這也預示表層底泥擾動(震動系統)僅會釋放部分 MeHg，而當底泥擾動至較深層底泥(採底造成之非預期擾動；約 2–3 公分)時，MeHg 才會大量逸散至表層水體。過去研究也曾報導覆蓋法使底泥中汞甲基汞潛勢增加。Johnson et al. 2010 與本研



究使用相似之橫流式反應器，探討覆蓋 2 公分砂層對於甲基汞釋出影響，並發現覆蓋後造成底泥 ORP 下降及表水中 MeHg 增加，與本研究 D 槽結果相似。

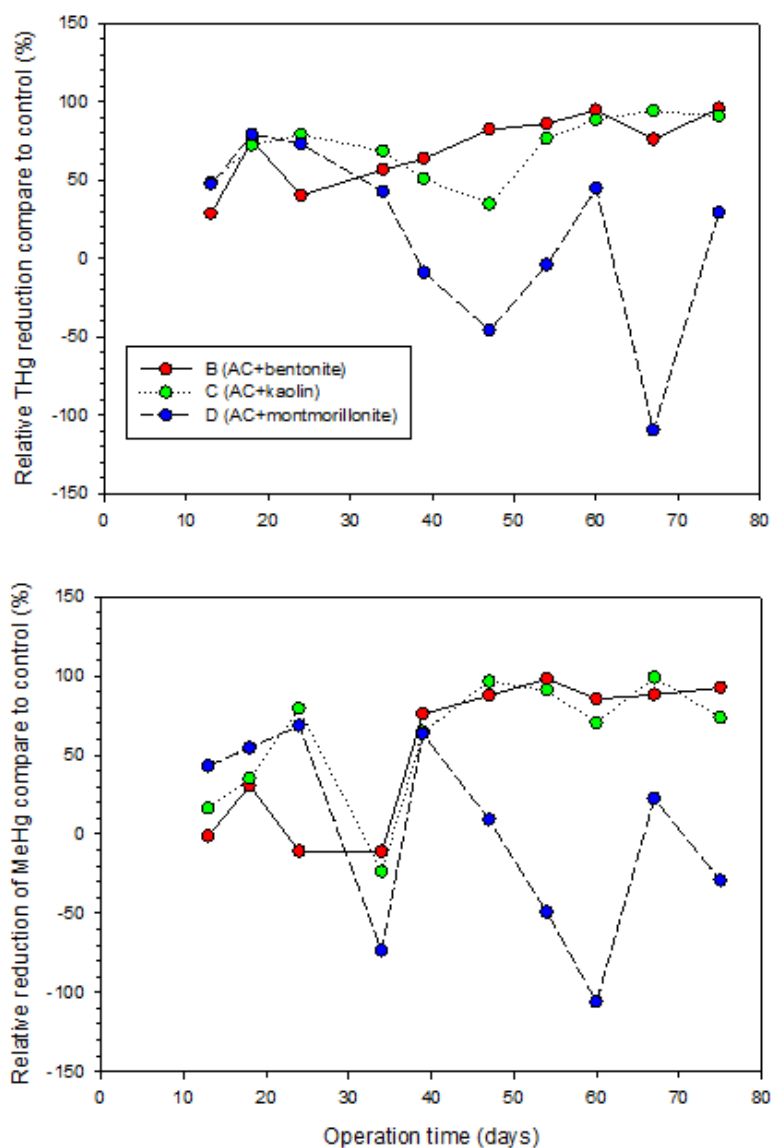


圖 5-25、擬環境系統操作期間各活性覆蓋層相對於控制組之 THg(上)與 MeHg(下)之溶出抑制變化

為更進一步探討汞在底泥中流佈情形，於 day 54 所採取之底泥經過消化後之 THg 如圖 5-26 所示。擬環境系統實驗所使用之原底泥為 76 mg/kg，經過 98 天培養與 54 天實驗時程，底泥中汞含量在各槽中皆下降分別至 67.03 ± 1.47 (A)、 66.38 ± 1.38 (B)、 60.84 ± 3.92 (C) 及 46.63 ± 3.44 (D) mg/kg。各槽底泥 THg 下降為意料之中，其原因為底泥中汞可能因為前述之還原作用還原成零價汞(Hg^0)並逸散至大氣中。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

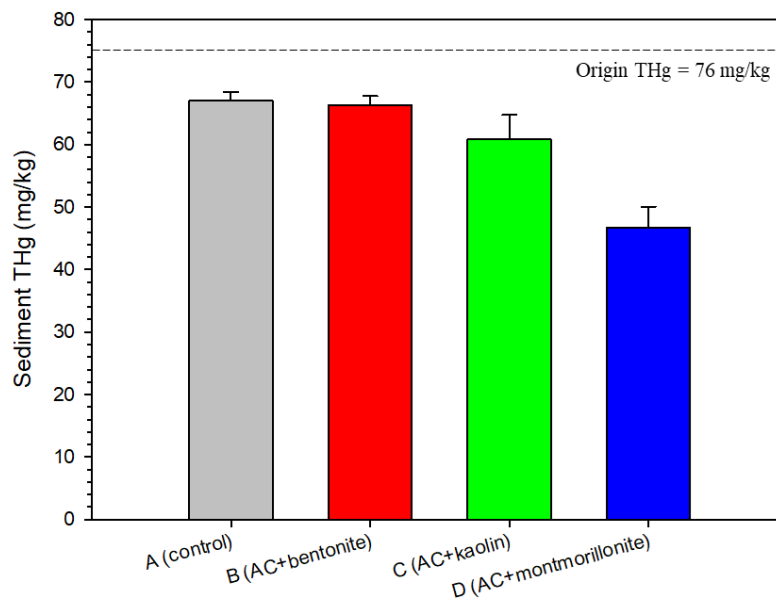


圖 5-26、擬環境系統於 day 54 各槽中底泥總汞含量比較(n=2)

在理想情況下，本研究擬環境系統為開放式系統，汞理應形成濃度梯度由底泥往表水擴散，再還原成零價汞(Hg^0)往大氣擴散，導致各槽表層底泥汞含量因擴散至水體而減少。本研究量測之底泥 THg 發現僅 B、C，及 D 槽呈現此趨勢，A 槽控制組汞逸散量最高，卻發現底泥總汞濃度最高而非因為汞釋出而降低。可能合理的解釋為 A 槽控制組中由於震盪系統使表層底泥懸浮，較深底泥(原本 2 公分以下)暴露於水體表面而使汞維持在較高濃度。而有活性覆蓋層之組別，覆蓋層不僅阻絕汞釋放至水體，而是進一步吸持汞使汞從表層底泥轉移到活性覆蓋材料中，又本研究採取之底泥樣本經冷凍乾燥後僅採取深色部分避開白色的黏土礦物，又經由過篩分離出活性碳，因此觀察到底泥 THg 因活性覆蓋而下降之結果。更進一步來說，D 槽中表層底泥 THg 最低，可能原因是 montmorillonite 吸附汞後在震盪系統擾動之下懸浮至表水中釋放，造成表層底泥 THg 為所有組別中最低。除此之外，還有另一種可能來源增加 A 槽中表層底泥 THg 濃度。本實驗使用之原水 THg 濃度為 1436.9 ng/L 高於實驗期間表水中之 THg 濃度(<1000 ng/L)，雖然實驗期間僅會在每周固定取表水樣本時補充(約 200 ml)但依然可能作為外在汞來源，此汞來源在控制組中可能藉由吸附於細懸浮微粒沉降補充表層底泥之汞含量，而具有活性覆蓋層之組別則可能由覆蓋層材料捕捉此額外之汞來源。

5.4.4 汞溶出與水質因子相關性分析

由前面實驗結果可知，表面底泥擾動對本系統表水之汞傳輸具有重要影響，



且本系統中表水之硫酸鹽、鐵離子及總有機碳之來源亦為表層底泥釋出，因此硫酸鹽、鐵離子及總有機碳應該與水體中 THg 皆具有相關性。不同水質參數對於 THg 與 MeHg 之相關性分析如圖 5-27、5-28 所示。結果顯示 THg 與硫酸鹽、鐵離子及總有機碳都與具有正相關性，其 R^2 值分別為 0.3415、0.3653，及 0.4347。MeHg 則與硫酸鹽、鐵離子及總有機碳都與具有較低相關性， R^2 值分別為：0.0570、0.0868，及 0.0621。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

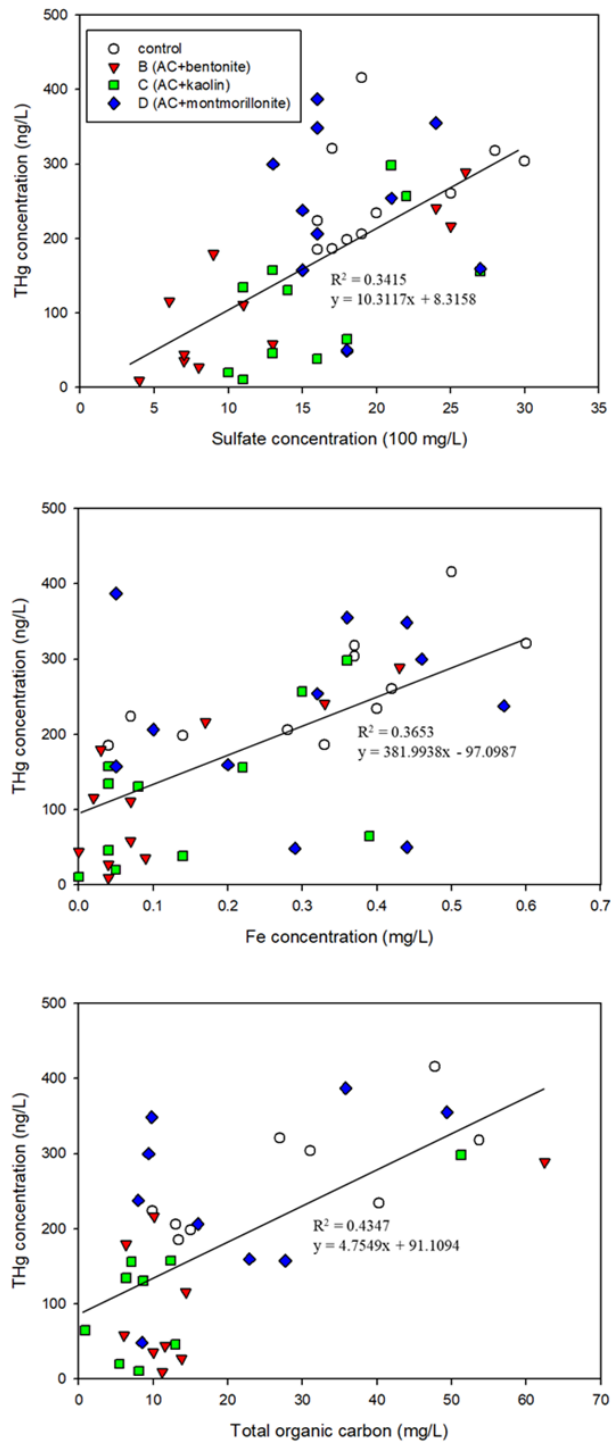


圖 5-27、擬環境系統操作期間硫酸鹽(上)、鐵離子(中)及總有機碳(下)對總汞之相關性分析(除去 day 60 之離群值)



第五章 結果與討論

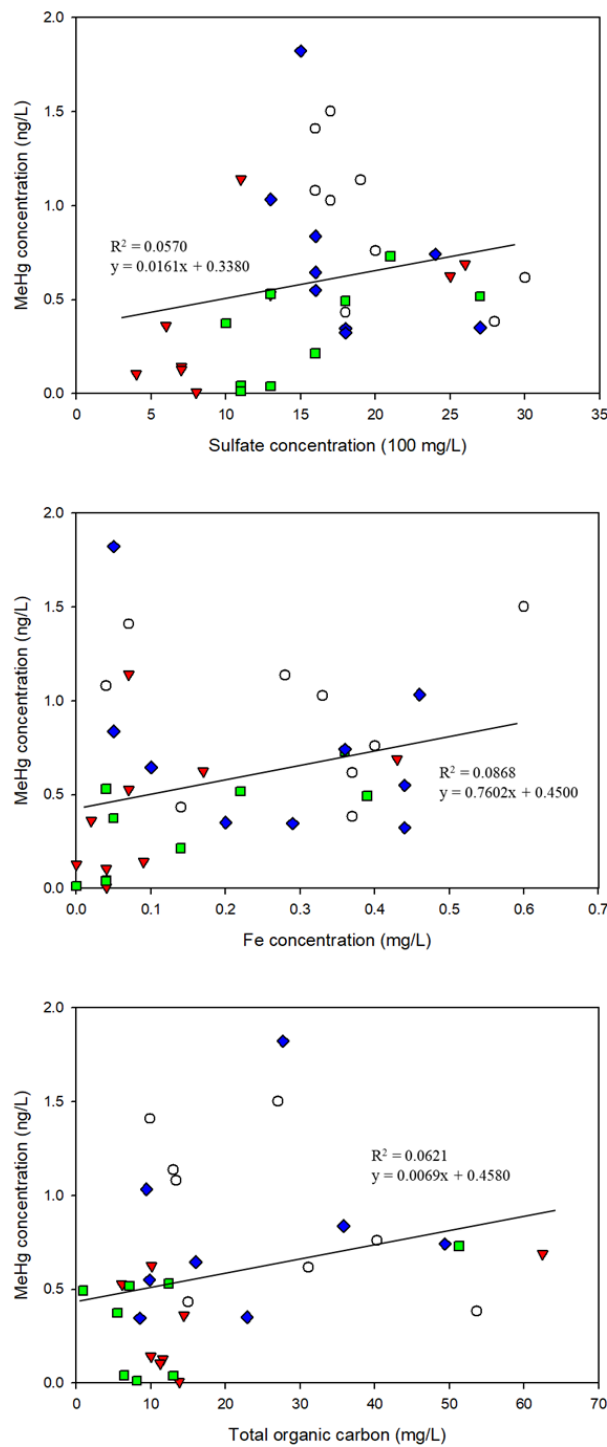


圖 5-28、擬環境系統操作期間硫酸鹽(上)、鐵離子(中)及總有機碳(下)對甲基汞之相關性分析(除去 day34、60 之離群值)



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

MeHg 對於底泥中表層擾動造成之硫酸鹽、鐵離子及總有機碳相關趨勢較低，顯示表層擾動對於 MeHg 釋出可能影響不大，其原因可能為 MeHg 產生之熱區通常在較為深層之底泥，例如 Johnsson et al. (2010) 在微型系統中發現不論有無覆蓋砂層，底泥中 MeHg 熱區皆在約 5 公分深之底泥。本研究也發現表層底泥擾動(震動系統)僅會釋放部分 MeHg，而當底泥擾動至較深層底泥(採底造成之非預期擾動；約 2–3 公分)時，MeHg 才會大量逸散至表層水體。此部分之發現與過去一致，顯示經覆蓋之底泥釋出之 MeHg 應與擾動深層底泥有關，而與表層擾動較無關聯。

THg 硫酸鹽、鐵離子及總有機碳之相關性皆非高度線性，顯示汞在水體中之流佈與硫酸鹽、鐵離子，及有機碳皆有相關，但並非由單一因素影響，且本研究使用活性覆蓋工法可能造成地化條件差異(例如:ORP)使各槽數據趨勢不同。

另外，通常在自然水體中 THg 與 MeHg 之比例關係反應場址特性，本研究之 MeHg 與 THg 比例約為 0.21%，如圖 5-29 所示。在多數的溼地環境 MeHg 佔 THg 比例均介於 0.1–10% (Gilmour et al. 2018)。

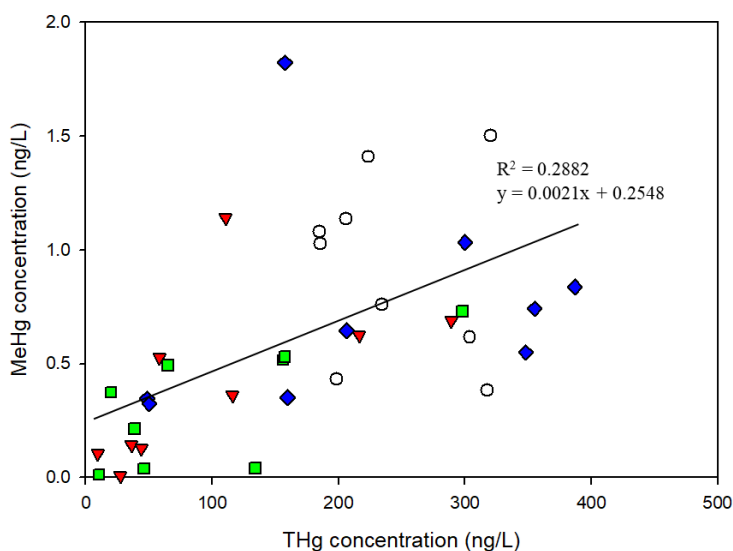


圖 5-29、擬環境系統操作期間總汞對甲基汞之相關性分析(除去 day 60 之離群值)

THg 之溶出與硫酸鹽之關聯目前還未被了解清楚，但硫酸鹽普遍被認為可間接影響汞甲基化微生物以及汞之地化作用。Yu et al. (2011) 研究顯示在淡水底泥在硫酸鹽濃度 50–150 μM 之間與底泥 MeHg 含量呈良好之線性正相關。



Gilmour et al. (2007)也根據實驗室與現地調查，歸納出濕地環境在硫酸鹽濃度約 0.5–20 mg/L 之間對於汞甲基化有正相關之作用。但當底泥中硫酸鹽濃度高於 30 mg/L 時，則被認為因為容易在厭氧環境下生成二價硫造成 HgS 形成降低汞甲基化潛勢(Gilmour et al. 1992；Warner et al. 2003；Deonarine and Hsu-Kim, 2009)。但 Hoggarth et al. (2015)針對不同硫酸鹽濃度之底泥(硫酸鹽濃度: 10.16–3200 mg/L)探討 MeHg 生成潛勢，則發現硫酸鹽並未影響汞甲基化生成速率($k_{\text{methylation}}$)，但隨著硫酸鹽之提升也觀察到 THg 與 MeHg 提升。此外，底泥中汞逸散與甲基化作用一直以來被認為與底泥有機質(例如腐植酸等)或溶解態有機質(DOM)有相當重要之連結。原因其一為在環境水體中的汞被發現多數以 Hg-DOM 複合物存在(Dittman et al. 2010；Han and Gill 2005)，並且為“可過濾”之溶解態汞之主要成分。關於前人之研究文獻多為自然水體中之情形，本研究硫酸鹽、鐵離子，及有機碳流佈可能與活性覆蓋層之選擇性吸附(例如 bentonite 可能被報導對硫酸鹽有吸附作用，或活性碳對於有機物之吸附)，或底泥表層擾動釋出有關。

5.4.5 底泥震盪模擬對現地覆蓋研究之重要性

過去許多研究曾利用碳黑材料(生態炭或活性碳)進行汞溶出抑制之嘗試，但卻少有對表層底泥震盪之模擬。Gomez-Eyles et al. (2013)使用多種活性碳與生態炭，並發現對於無機汞及甲基汞皆具有吸附能力。Bussan et al. (2016)利用批次瓶進行底泥競爭吸附實驗，發現生態炭及活性碳對於甲基汞產生有抑制作用，且經過微生物 negative 實驗組進行對照，顯示生態炭及活性碳可能是藉由抑制微生物作用，但在實場環境此抑制微生物之效果可能微乎其微。本研究 AC+montmorillonite 覆蓋層造成 MeHg 大量釋出即表示經活性碳覆蓋之底泥依然具有產生甲基汞之潛勢。Gilmour et al. (2013)使用水桶製作微型系統並在活性覆蓋表層放置許多底棲線蟲，發現活性碳添加造成甲基汞之生物累積性大幅降低，並使底泥中汞有些微下降，卻對表水總汞並無太大影響。底泥中汞下降之現象可能為活性覆蓋層與底泥競爭汞，也與本研究覆蓋後底泥汞濃度下降趨勢一致。針對於 Gilmour et al. (2013)發現活性碳對於表水總汞無顯著下降之理由，本研究顯示底棲線蟲擾動底泥造成之汞釋出可能與其有關。另外，Liu et al. (2018)使用生態炭對淡水濕地底泥進行長期批次實驗，並發現在有添加生態炭之實驗組別中，約 126 天時觀察到 THg 與硫酸鹽與鐵離子同時大量釋出的現象，此現象與本研究之結果也有許多相符之處，值得進一步探究。Gilmour et al. (2018)於汞污染實場進行現地圍隔試驗，發現在實驗室中測試對 MeHg 具有良好吸附效果之活性碳及生態炭，在實場應用時造成 THg 及 MeHg 釋出。此現



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

象亦有可能與本研究發現相符，可能為活性覆蓋層在未添加黏土礦物下，反而造成 MeHg 更具有釋出之潛勢。

5.5 活性覆蓋層最佳化建議及整治成本概算

本系列研究之主要目標為實踐現地活性覆蓋法應用於汞污染底泥整治之放大化/實場化，並已進行為期兩年之研究討論。本章節將綜合前期研究(106 年期)與本期研究，針對活性覆蓋層之最佳化建議以及整治成本進行合併探討。

活性碳之顆粒大小與施加量為活性覆蓋法應用於底泥整治之重要參數。比起顆粒狀 GAC(granular activated carbon)，粉末狀之 PAC (powdered activated carbon； $< 45 \mu\text{m}$) 在過去研究被認為具有較好的化學吸附效果，但同時 PAC 較 GAC 價格更高，且被認為較易造成覆蓋層流失(Cornelissen et al. 2011)與生態壓力(Nybon et al. 2012)。在覆蓋層的施加量方面，施加量不足之活性覆蓋層可能導致汞吸附效果不足，而過量的活性碳施加不但可能導致材料浪費，且可能造成生態負面效應(Janssen and Beckingham 2013；Nybon et al. 2012)。

考量其實場可行性的整治技術應同時兼顧生態系的完整性，本系列研究使用之 AC 皆為顆粒大小 10—18 mesh (約 0.88—1.70 mm)之 GAC，並在兩年期之研究成果中發現此 AC 具有良好汞溶出抑制效率，相當具有實場化之價值。此 AC 在水相吸附試驗中針對水相 Hg 可達約 70% (106 年期研究)。且在本期研究中，AC 在鹽度 0—34‰之環境下亦具有 50%以上去除率，並在含有 S^{2-} 及 DOM 之環境因子下皆有去除水相中 THg 之效果。另外，底泥競爭吸附試驗發現降低水相中汞達 99% (106 年期)，在本期實驗也發現在好氧競爭實驗中亦能顯著降低表水 THg。而在微系統實驗中，厭氧管柱試驗則有顯著的 THg 及 MeHg 溶出抑制效果(106 年期)。在本期擬環境系統中，混合 bentonite 或 kaolin 之活性覆蓋層在擬環境系統中可達到 THg 及 MeHg 溶出抑制效率 75—95%。此結果顯示 GAC 作為活性覆蓋材料吸附污染底泥中 Hg 具有相當潛力及實場化的價值。

在覆蓋層的施加量方面，在前期研究(106 年度)中，底泥競爭吸附實驗顯示 3%與 6%AC 施加量可降低汞污染底泥(200 mg/kg)之孔隙水 THg 達 99.77—99.88%，而 1% AC 施加量僅降低 43.16%，顯示 3% AC 應為合適之 AC 施加量。在本期擬環境系統中，延續使用 3% (105 g)作為 AC 添加量參考值並以底泥深度 8.5 公分、每槽覆蓋面積 400 cm^2 計算，顯示本研究使用之覆蓋層施加量 $2.625 \text{ kg AC} + 2.625 \text{ kg 黏土/m}^2$ (26.25+26.25 噸/公頃)，便能在汞污染實場底泥(75 mg/kg)之表層水 THg 及 MeHg 降低達到 75—95%。



成本估算方面，整理前段章節 3.3 之整治成本文獻並與本期研究擬環境系統之設置結合，可概算在實場中以同樣施加量之材料成本。AC 成本以新台幣 60–100 元/kg 計算，kaolin 及 bentonite 之國際價格計算分別為 160 美元/ton(新台幣 4.8 元/kg)及 75 美元/ton(新台幣 2.28 元/kg)計算(資料來源:Statista)，施加量以 26.25 噸 AC + 26.25 噸黏土/公頃計算。

成本概算結果顯示 AC(3%) + bentonite(3%)之材料費用約為新台幣 170.1–275.1 萬元/公頃，而 AC(3%) + kaolin(3%)之材料費用約為新台幣 163.5–268.5 萬元/公頃。本研究活性覆蓋法之材料成本低於 Menzie et al. (2016)及 Kupryianchyk et al. (2015)案例 (換算分別約為新台幣 664 萬/公頃及新台幣 480 萬/公頃)。

綜合以上分析，本系列為期兩年之研究可提供未來相關研究一些參數最佳化建議。在覆蓋材料選擇上，顆粒狀的 GAC 在吸附潛力上不小於 PAC，並具有較佳的經濟效益。穩定覆蓋層用的黏土礦物須選擇穩定性較佳者，bentonite 與 kaolin 在本研究皆顯示具有較好之穩定性。活性覆蓋之添加量可控制在 1–3%以綜合考量污染物去除效率及環境壓力。以本研究之建議值進行配置進行估算之材料成本約為新台幣 160–270 萬元/公頃，較過去研究之報導更為低廉。

5.6 活性覆蓋法應用於實場化之挑戰

活性覆蓋法，作為新興汞底泥整治技術，具有高度實場化之價值。但同時，真實底泥環境之複雜性相當大，其中許多知識鴻溝仍需許多學術研究及實務工作的努力。本團隊於前期研究(106 年度)亦撰文討論活性覆蓋法實場化須完善之工作(丁與席，2017)，其重點摘要如下：(1)在基礎學理方面，需進行相關之研究討論覆蓋材對有害物質之吸附機制、穩定化，以及對微生物菌相功能影響，及減少有害物質暴露途徑；(2)在水文地質方面，地下水流與橫向水流對覆蓋層之穩定性須評估；(3)在施作工法上，使用何種器械進行均勻之鋪設需進行測試；(4)生態功能方面，活性覆蓋對於生態功能與生物多樣性需有量化之評估；(5)成本計算方面，除考慮整治費用外，須一併考量生命週期以制定最佳整治方案；(6)法規制度方面，我國之土水整治典範須由風險管理取代全量管制，並有完整配套制度。

在學術層面上，本系列研究兩年之成果使應用 AC 之活性覆蓋法有更進一步了解，不論是 AC 在不同環境因子(Cl⁻、S²⁻、DOM 等)下對於汞之封存機制、底泥競爭吸附試驗下瞭解底泥-孔隙水-AC 分布情形，或擬環境系統結果顯示覆蓋層穩定性之重要。奠基於本研究之上，本團隊認為下一階段之研究可分為



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

三個方向: (1)將此擬環境系統引進微生物分析之技術或模式生物之生物毒性測試; (2) 將此覆蓋層之配置實際應用於污染場址進行小範圍圍隔實驗; (3) 引進生命週期評估及生態足跡等管理工具以建立可用的決策方法學。



第六章、結論與建議

本研究著眼於活性覆蓋法整治含汞底泥之封存機制與模擬實場應用之功效，並在水相吸附實驗、底泥競爭吸附實驗及擬自然環境系統試驗，分別取得相當之成果如下：

經由水相吸附實驗，發現當環境鹽度低於一定基準之下時(10‰)，汞易與氯離子形成 HgCl^3 優勢汞物種，此汞物種有助於提升活性碳對其之吸附量，過高鹽度(20–35‰)則可能使汞物種轉換為 HgCl_4^{2-} 反而降低活性碳對汞吸附量。另一方面，當水環境中存在 S^{2-} 與 DOM 時，活性碳吸附汞之效力有下降之趨勢，尤其在高濃度汞環境下更為明顯。本研究更進一步發現控制組與添加活性碳之實驗組相比，仍產生相同比例之顆粒態汞，推論此優先形成顆粒態汞之現象為汞對 S^{2-} 與 DOM 之鍵結力高於活性碳有關，使得活性碳難以競爭水相中的 Hg。此外，當水體中同時含有 S^{2-} 與 DOM 時，水中的汞以小於 $0.2\ \mu\text{m}$ 的型態穩定存在於水溶液中，使得活性碳更不易吸附水相中的汞，且吸附量下降之程度在低濃度汞下趨於明顯，將是以活性碳作為現地活性覆蓋整治需克服的重要環境因子。

綜合底泥競爭吸附實驗之結果，顯示活性碳對於表水總汞有溶出抑制之效果，但在底泥孔隙水中及底泥上之總汞並沒有隨活性碳之添加而有顯著影響。活性碳作用於底泥表面，可降低底泥中汞釋出到表水的濃度，但活性覆蓋層在底泥內部與孔隙水並沒有直接的關係。此外，序列萃取方式得知本研究所使用之三種底泥(TY03、TY06，及 ANS)汞主要是以 F4 (殘餘態)，移動性低屬於穩定的型態。對於底棲生物之生物可利用性及可及性低。

本次擬環境試驗針對三種活性覆蓋層探討汞底泥之溶出抑制效率，並發現 AC(3%)+bentonite(3%)以及 AC(3%)+kaolin(3%)在模擬橫向流及表層底泥擾動之條件下，對於實場底泥中 THg 及 MeHg 皆能達到約 75–95%之溶出抑制效果達 75 天之久(實驗全時程)。此結果說明未來若在此實場(台南中石化安順場)進行汞污染底泥整治時，以 AC(3%)+bentonite(3%)以及 AC(3%)+kaolin(3%)組成之活性覆蓋層為可能選項之一。而 AC(3%)+montmorillonite(3%)的活性覆蓋層由於 montmorillonite 在水中沉降性及穩定性較差，使 THg 及 MeHg 抑制溶出效果不佳。經覆蓋後之底泥由於阻隔效應造成 ORP 下降，可能間接增加底泥中汞甲基化潛勢。本研究也發現活性覆蓋層之穩定性相當重要，若在底泥表層擾動或較深層底泥擾動條件下，穩定性較差之活性覆蓋層可能造成 MeHg 大量溶出，如同本研究中 AC(3%)+montmorillonite(3%)覆蓋層，溶出 MeHg 甚至高於不覆蓋之控制組。本研究也發現以在此實場之條件下，因為表層底泥擾動



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

可能造成 THg 與其他水質因子例如硫酸鹽、鐵離子及總有機碳釋出，未來可做為評估參考或與其他場址比較，以更完善汞在自然水體中之流佈理論。最後，本研究也開發定能量之表層底泥擾動系統以及橫向流擬環境系統，可做為未來底泥整治評估前的縮模實驗參考。



第七章、參考文獻

- Abel, S., Nybom, I., Mäenpää, K., Hale, S. E., Cornelissen, G. and Akkanen, J. (2017) Mixing and capping techniques for activated carbon based sediment remediation—efficiency and adverse effects for *Lumbriculus variegatus*. *Water research* 114, 104-112.
- Akagi, H., Fujita, Y. and Takabatake, E. (1975) Photochemical methylation of inorganic mercury in the presence of mercuric sulfide. *Chemistry Letters* (2), 171-176.
- Alther, G. R. (1995) Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management* 15(8), 623-628.
- Anishinabek, A.N., Rudd, J., Harris, R. and Sellers, P. (2016) Advice on Mercury Remediation Options for the Wabigoon-English River System Final Report.
- Bachmaf, S., Planer-Friedrich, B. and Merkel, B. J. (2008) Effect of sulfate, carbonate, and phosphate on the uranium (VI) sorption behavior onto bentonite. *Radiochimica Acta* 96(6), 359-366.
- Baham, J. and Sposito, G. (1994) Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions. *Journal of Environmental Quality* 23(1), 147-153.
- Barkay, T., Miller, S. M. and Summers, A. O. (2003) Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews* 27(2-3), 355-384.
- Barnett, M. O., Harris, L. A., Turner, R. R., Stevenson, R. J., Henson, T. J., Melton, R. C. and Hoffman, D. P. (1997) Formation of mercuric sulfide in soil. *Environmental Science & Technology* 31(11), 3037-3043.
- Barnett, M.O., Turner, R.R. and Singer, P.C. (2001) Oxidative dissolution of metacinnabar (β -HgS) by dissolved oxygen. *Applied Geochemistry* 16(13), 1499-1512.
- Beckingham, B. and Ghosh, U. (2011) Field-scale reduction of PCB bioavailability with activated carbon amendment to river sediments. *Environmental Science & Technology* 45(24), 10567-10574.
- Beldowski, J. and Pempkowiak, J. (2003) Horizontal and vertical variabilities of mercury concentration and speciation in sediments of the Gdansk Basin, Southern Baltic Sea. *Chemosphere* 52(3), 645-654.
- Ben-Bassat, D. and Mayer, A. M. (1978) Light-induced Hg volatilization and O₂ evolution in *Chlorella* and the effect of DCMU and methylamine. *Physiologia Plantarum* 42(1), 33-38.



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Bigham, G.N., Murray, K.J., Masue-Slowey, Y. and Henry, E.A. (2017) Biogeochemical controls on methylmercury in soils and sediments: Implications for site management. *Integrated Environmental Assessment and Management* 13(2), 249-263.
- Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J. and Hiltner, M. (2003) Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta* 479(2), 233-248.
- Bone, S.E., Bargar, J.R. and Sposito, G. (2014) Mackinawite (FeS) reduces mercury (II) under sulfidic conditions. *Environmental Science & Technology* 48(18), 10681-10689.
- Boszke, L., Kowalski, A., Szczuciński, W., Rachlewicz, G., Lorenc, S. and Siepak, J. (2006) Assessment of mercury mobility and bioavailability by fractionation method in sediments from coastal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology* 51(4), 527-536.
- Brown, J.R., Bancroft, G.M., Fyfe, W.S. and McLean, R.A. (1979) Mercury removal from water by iron sulfide minerals. An electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) study. *Environmental Science & Technology* 13(9), 1142-1144.
- Bussan, D. D., Sessums, R. F. and Cizdziel, J. V. (2016) Activated carbon and biochar reduce mercury methylation potentials in aquatic sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 96(4), 536-539.
- Chadwick, D.B., Kirtay, V., Rosen, G.H., Johnston, R.K., Guerrero, J., Conder, J. and C, S. (2014) Monitoring to assess the Effectiveness of an activated carbon sediment amendment to remediate contamination at a site located at the Puget Sound Naval Shipyard & Intermediate Maintenance Facility, Bremerton, WA. presentation.
- Celo, V., Lean, D. R. and Scott, S. L. (2006) Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the Total Environment* 368(1), 126-137.
- Cheng, H. and Hu, Y. (2011) Mercury in municipal solid waste in China and its control: a review. *Environmental Science & Technology* 46(2), 593-605.
- Chiasson-Gould, S. A., Blais, J. M. and Poulain, A. J. (2014). Dissolved organic matter kinetically controls mercury bioavailability to bacteria. *Environmental Science & Technology* 48(6), 3153-3161.
- Cho, Y.M., Smithenry, D.W., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Millward, R.N., Bridges, T.S. and Luthy, R.G. (2007) Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness. *Marine Environmental Research* 64(5), 541-555.



- Cho, Y. M., Ghosh, U., Kennedy, A. J., Grossman, A., Ray, G., Tomaszewski, J. E., Smithenry, D.W., Bridges, T.S. and Luthy, R. G. (2009) Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. *Environmental Science & Technology* 43(10), 3815-3823.
- Cho, Y.M., Werner, D., Choi, Y., and Luthy, R.G. (2012) Long-term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot-scale in-situ amendment with activated carbon. *Journal of Contaminant Hydrology* 129, 25-37.
- Constantino, L. V., Quirino, J. N., Monteiro, A. M., Abrão, T., Parreira, P. S., Urbano, A. and Santos, M. J. (2017) Sorption-desorption of selenite and selenate on Mg-Al layered double hydroxide in competition with nitrate, sulfate and phosphate. *Chemosphere* 181, 627-634.
- Cornelissen, G., Elmquist Kruså, M., Breedveld, G.D., Eek, E., Oen, A.M., Arp, H.P.H., Raymond, C., Samuelsson, G.R., Hedman, J.E. and Stokland, Ø. (2011) Remediation of contaminated marine sediment using thin-layer capping with activated carbon: a field experiment in Trondheim Harbor, Norway. *Environmental Science & Technology* 45(14), 6110-6116.
- Cornelissen, G., Amstaetter, K., Hauge, A., Schaanning, M., Beylich, B., Gunnarsson, J.S., Breedveld, G.D., Oen, A.M. and Eek, E. (2012) Large-scale field study on thin-layer capping of marine PCDD/F-contaminated sediments in Grenlandfjords, Norway: Physicochemical effects. *Environmental Science & Technology* 46(21), 12030-12037.
- Cornelissen, G., Schaanning, M., Gunnarsson, J.S. and Eek, E. (2016) A large-scale field trial of thin-layer capping of PCDD/F-contaminated sediments: Sediment-to-water fluxes up to 5 years post-amendment. *Integrated Environmental Assessment and Management* 12(2), 216-221.
- Deonaraine, A. and Hsu-Kim, H. (2009) Precipitation of mercuric sulfide nanoparticles in NOM-containing water: Implications for the natural environment. *Environmental Science & Technology* 43(7), 2368-2373.
- Dittman, J. A., Shanley, J. B., Driscoll, C. T., Aiken, G. R., Chalmers, A. T., Towse, J. E. and Selvendiran, P. (2010) Mercury dynamics in relation to dissolved organic carbon concentration and quality during high flow events in three northeastern US streams. *Water Resources Research* 46(7).



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Eek, E., Cornelissen, G., Kibsgaard, A. and Breedveld, G.D. (2008) Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. *Chemosphere* 71(9), 1629-1638.
- Fernández-Martínez, R. and Rucandio, I. (2013) Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97, 196-203.
- Fitzgerald, W.F., Mason, R., Vandal, G. and Dulac, F. (1994) Mercury pollution intergration and synthesis, CRC Press, 203-220.
- Gebhardt, H. and Coleman, N. T. (1974) Anion Adsorption by Allophanic Tropical Soils: II. Sulfate Adsorption 1. *Soil Science Society of America Journal* 38(2), 259-262.
- Gee, G. W. and Bauder, J. W. (1986) Particle-size analysis. *Methods of soil analysis: Part 1—Physical and mineralogical methods, (methodsofsoilan1)*, 383-411.
- Ghosh, U., Gilmour, C., Jalalizadeh, M. and Sanders, J. (2016) Actively Shaken In Situ Passive Sampler Platform for Methylmercury and Organics. University of Maryland Baltimore County Baltimore United States.
- Gilmour, C. C. and Henry, E. A. (1992, April). Mercury Methylation by Sulfate-Reducing Bacteria-Biogeochemical and Pure Culture Studies. Abstract of papers of the American Chemical Society 203, 140-GEOC.
- Gilmour, C. C., Krabbenhoft, D., Orem, W., Aiken, G. and Roden, E. (2007) Appendix 3B-2: status report on ACME studies on the control of mercury methylation and bioaccumulation in the Everglades. 2007 South Florida Environmental Report, 1, 3B-2.
- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Riedel, G., Kwon, S., Landis, R., Brown, S.S., Menzie, C.A. and Ghosh, U. (2013) Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 47(22), 13001-13010.
- Gilmour, C., Bell, J. T., Soren, A. B., Riedel, G., Riedel, G., Kopec, A. D. and Bodaly, R. A. (2018) Distribution and biogeochemical controls on net methylmercury production in Penobscot River marshes and sediment. *Science of The Total Environment* 640, 555-569.
- Gomez-Eyles, J.L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C. and Ghosh, U. (2013) Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environmental Science &*



- Technology 47(23), 13721-13729.
- Gong, Y., Liu, Y., Xiong, Z. and Zhao, D. (2014) Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry. *Environmental Science & Technology* 48(7), 3986-3994.
- Gong, Y., Liu, Y., Xiong, Z., Kaback, D. and Zhao, D. (2012) Immobilization of mercury in field soil and sediment using carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles. *Nanotechnology* 23(29), 294007.
- Graham, A. M., Bullock, A. L., Maizel, A. C., Elias, D. A. and Gilmour, C. C. (2012) Detailed assessment of the kinetics of Hg-cell association, Hg methylation, and methylmercury degradation in several *Desulfovibrio* species. *Applied and Environmental Microbiology* 78(20), 7337-7346.
- Grieb, T.M., Bowie, G.L., Driscoll, C.T., Gloss, S.P., Schofield, C.L. and Porcella, D.B. (1990) Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan peninsula. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9(7), 919-930.
- Gu, B., Bian, Y., Miller, C. L., Dong, W., Jiang, X. and Liang, L. (2011) Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201008747.
- Haitzer, M., Aiken, G. R. and Ryan, J. N. (2002) Binding of mercury (II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio. *Environmental Science & Technology* 36.16: 3564-3570.
- Hale, S.E. and Werner, D. (2010) Modeling the mass transfer of hydrophobic organic pollutants in briefly and continuously mixed sediment after amendment with activated carbon. *Environmental Science & Technology* 44(9), 3381-3387.
- Hall, G. E., Pelchat, P. and Percival, J. B. (2005) The design and application of sequential extractions for mercury, Part 1. Optimization of HNO₃ extraction for all non-sulphide forms of Hg. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 5(2), 107-113.
- Han, S. and Gill, G. A. (2005) Determination of mercury complexation in coastal and estuarine waters using competitive ligand exchange method. *Environmental Science & Technology* 39(17), 6607-6615.
- Harada, M. (1995) Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 25(1), 1-24.



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Hills, G. J. and Payne, R. (1965) Temperature and pressure dependence of the double layer capacity at the mercury-solution interface. *Transactions of the Faraday Society* 61, 326-349.
- Hines, M. E., Poitras, E. N., Covelli, S., Faganeli, J., Emili, A., Zizek, S. and Horvat, M. (2012) Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 113, 85-95.
- Hoggarth, C. G., Hall, B. D. and Mitchell, C. P. (2015) Mercury methylation in high and low-sulphate impacted wetland ponds within the prairie pothole region of North America. *Environmental Pollution* 205, 269-277.
- Hsiao, H.W., Ullrich, S.M. and Tanton, T.W. (2011) Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan: I: Hair mercury concentrations and factors of elevated hair mercury levels. *Science of the Total Environment* 409(11), 2272-2280.
- Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K.H., Zhang, T. and Deshusses, M.A. (2013) Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review. *Environmental Science & Technology* 47(6), 2441-2456.
- Hyland, M., Jean, G. and Bancroft, G. (1990) XPS and AES studies of Hg (II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(7), 1957-1967.
- Janssen, E.M.L. and Beckingham, B.A. (2013) Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation. *Environmental Science & Technology* 47(14), 7595-7607.
- Jean, G. E. and Bancroft, G. M. (1986) Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50(7), 1455-1463.
- Jiang, T., Skjellberg, U., Wei, S., Wang, D., Lu, S., Jiang, Z. and Flanagan, D. C. (2015) Modeling of the structure-specific kinetics of abiotic, dark reduction of Hg (II) complexed by O/N and S functional groups in humic acids while accounting for time-dependent structural rearrangement. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 154, 151-167.
- Johnson, N. W., Reible, D. D. and Katz, L. E. (2010) Biogeochemical changes and mercury methylation beneath an in-situ sediment cap. *Environmental Science & Technology* 44(19), 7280-7286.
- Josefsson, S., Leonardsson, K., Gunnarsson, J.S. and Wiberg, K. (2010) Bioturbation-driven



- release of buried PCBs and PBDEs from different depths in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 44(19), 7456-7464.
- Kampalath, R.A., Lin, C.C. and Jay, J.A. (2013) Influences of zero-valent sulfur on mercury methylation in bacterial cocultures. *Water, Air, & Soil Pollution* 224(2), 1-14.
- Kasten, S. and Jørgensen, B. B. (2000) Sulfate reduction in marine sediments. In *Marine geochemistry* (pp. 263-281). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kelly, C. A., Rudd, J. W. and Holoka, M. H. (2003) Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: implications for Hg cycling. *Environmental Science & Technology* 37(13), 2941-2946.
- Kelly, C. A. and Rudd, J. W. (2018) Transport of mercury on the finest particles results in high sediment concentrations in the absence of significant ongoing sources. *Science of The Total Environment* 637, 1471-1479.
- Kocman, D., Wilson, S. J., Amos, H. M., Telmer, K. H., Steenhuisen, F., Sunderland, E. M., Mason, R.P., Outridge, P. and Horvat, M. (2017) Toward an assessment of the global inventory of present-day mercury releases to freshwater environments. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14(2), 138.
- Krabbenhoft, D. P. and Sunderland, E. M. (2013) Global change and mercury. *Science* 341(6153), 1457-1458.
- Kupryianchyk, D., Rakowska, M. I., Reible, D., Harmsen, J., Cornelissen, G., van Veggel, M. and Koelmans, A. A. (2015) Positioning activated carbon amendment technologies in a novel framework for sediment management. *Integrated Environmental Assessment and Management* 11(2), 221-234.
- Lewis, A.S., Huntington, T.G., Marvin-DiPasquale, M.C. and Amirbahman, A. (2016) Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon. *Environmental Pollution* 212, 366-373.
- Lin, D., Cho, Y. M., Werner, D. and Luthy, R. G. (2014) Bioturbation delays attenuation of DDT by clean sediment cap but promotes sequestration by thin-layered activated carbon. *Environmental Science & Technology* 48(2), 1175-1183.
- Lindqvist, O., Jernelöv, A., Johansson, K. and Rodhe, H. (1984) Mercury in the Swedish environment. Global and local sources [emissions, natural waters, transformations, distribution, deposition]. SNV.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Bringmark, L., Timm, B., Aastrup, M., Andersson, A.,



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å. and Meili, M. (1991) Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution* 55(1-2), xi-261.
- Liu, C., Jay, J.A. and Ford, T.E. (2001) Evaluation of environmental effects on metal transport from capped contaminated sediment under conditions of submarine groundwater discharge. *Environmental Science & Technology* 35(22), 4549-4555.
- Liu, P., Ptacek, C. J., Blowes, D. W. and Landis, R. C. (2016) Mechanisms of mercury removal by biochars produced from different feedstocks determined using X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials* 308, 233-242.
- Liu, P., Ptacek, C. J., Blowes, D. W. and Gould, W. D. (2018) Control of mercury and methylmercury in contaminated sediments using biochars: A long-term microcosm study. *Applied Geochemistry* 92, 30-44.
- Lippens, B. C. and De Boer, J. H. (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis* 4(3), 319-323.
- Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L. and Phillips, E.J. (1987) Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330(6145), 252-254.
- Luo, H. W., Yin, X., Jubb, A. M., Chen, H., Lu, X., Zhang, W., Lin, H., Yu, H.Q., Liang, L. and Gu, B. (2017) Photochemical reactions between mercury (Hg) and dissolved organic matter decrease Hg bioavailability and methylation. *Environmental Pollution* 220, 1359-1365.
- Mazrui, N. M., Jonsson, S., Thota, S., Zhao, J. and Mason, R. P. (2016) Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 194, 153-162.
- Mazrui, N. M., Seelen, E., King'ondur, C. K., Thota, S., Awino, J., Rouge, J., Zhao, J. and Mason, R. P. (2018) The precipitation, growth and stability of mercury sulfide nanoparticles formed in the presence of marine dissolved organic matter. *Environmental Science: Processes & Impacts* 20(4), 642-656.
- Ma, Y., Xu, H., Qu, Z., Yan, N. and Wang, W. (2014) Absorption characteristics of elemental mercury in mercury chloride solutions. *Journal of Environmental Sciences* 26(11), 2257-2265.
- Manceau, A., Lemouchi, C., Enescu, M., Gaillot, A. C., Lanson, M., Magnin, V., Glatzel, P., Poulin, B. A., Ryan, J. N., Aiken, G. R., Gautier-Luneau, I. and Nagy, K. L. (2015)



- Formation of mercury sulfide from Hg (II)–thiolate complexes in natural organic matter. *Environmental Science & Technology* 49(16), 9787-9796.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Liang, P., Li, P., Chen, C. and Shang, L. (2011) The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science & Technology* 45(7), 2711-2717.
- Menzie, C., Amos, B., Ghosh, U., Gilmour, C. and Driscoll, S. K. (2016) A Low Impact Delivery System for In Situ Treatment of Sediments Contaminated with Methyl Mercury and other Hydrophobic Chemicals. EXPONENT INC ALEXANDRIA VA ALEXANDRIA United States.
- Morel, F.M., Kraepiel, A.M. and Amyot, M. (1998) The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 543-566.
- Morris, M. I., Sams, R. J., Gillis, G., Helsel, R. W., Alperin, E. S., Geisler, T. J. and Root, D. (1995) Bench-and pilot-scale demonstration of thermal desorption for removal of mercury from the Lower East Fork Poplar Creek floodplain soils. In Internal Report No. CONF-950216-129. Martin Marietta Energy Systems Oak Ridge, TN.
- Mutter, J., Naumann, J., Sadaghiani, C., Walach, H. and Drasch, G. (2004) Amalgam studies: disregarding basic principles of mercury toxicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207(4), 391-397.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J. and Deschênes, L. (2005) Mercury speciation in highly contaminated soils from chlor-alkali plants using chemical extractions. *Journal of Environmental Quality* 34(1), 255-262.
- National Research Council. (2007). Sediment dredging at Superfund megasites: Assessing the effectiveness. National Academies Press.
- Norrish, K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society* 18, 120-134.
- Nybom, I., Werner, D., Leppänen, M. T., Siavalas, G., Christanis, K., Karapanagioti, H. K., Kukkonen, J. V. K., and Akkanen, J. (2012) Responses of *Lumbriculus variegatus* to activated carbon amendments in uncontaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 46(23), 12895-12903.
- Olst, J. T. (2007) In-Situ Capping of Contaminated Sediments with Reactive Materials. In *Ports 2007: 30 Years of Sharing Ideas: 1977-2007*, 1-9.
- Page, A.L. (1982) Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties,



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.

Papke, K. G. (1970) Montmorillonite, bentonite, and Fuller's earth deposits in Nevada. Mackay School of Mines, University of Nevada.

Parks, J. M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt, R. A., Smith, S. D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S. D., Brandt, C. C., Palumbo, A.V., Smith, J.C., Wall, J. D., Elias, D. A. and Liang, L. (2013) The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 339(6125), 1332-1335.

Patmont (2015) Floodplain Pilot Study Update: Carbon Amendment of Floodplain Soil. AOC 4, Former DuPont Waynesboro Site, Virginia. . Presentation at South River Science Team meeting, Harrisonburg, VA.

Ravichandran, M. (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere* 55(3), 319-331.

Ravichandran, M., Aiken, G.R., Ryan, J.N. and Reddy, M.M. (1999) Inhibition of precipitation and aggregation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environmental Science & Technology* 33(9), 1418-1423.

Rhoades, J. D. (1982). Cation exchange capacity. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, Method of Soil Analysis 2*, 149-157.

Richardson, M., Egyed, M. and Currie, D. (1995) *Mercury as a Global Pollutant*, 31-39, Springer.

Rolfhus, K. R. and Fitzgerald, W. F. (2004) Mechanisms and temporal variability of dissolved gaseous mercury production in coastal seawater. *Marine chemistry* 90(1-4), 125-136.

Rudd, J. W., Bodaly, R. A., Fisher, N. S., Kelly, C. A., Kopec, D. and Whipple, C. (2018) Fifty years after its discharge, methylation of legacy mercury trapped in the Penobscot Estuary sustains high mercury in biota. *Science of The Total Environment* 642, 1340-1352.

Samuelsson, G.S., Raymond, C., Agrenius, S., Schaanning, M., Cornelissen, G. and Gunnarsson, J.S. (2017) Response of marine benthic fauna to thin-layer capping with activated carbon in a large-scale field experiment in the Grenland fjords, Norway. *Environmental Science and Pollution Research* 24(16), 14218-14233.

Slowey, A. J. (2010) Rate of formation and dissolution of mercury sulfide nanoparticles: The



- dual role of natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(16), 4693-4708.
- Statista. The Statistics Portal Statistics and Studies from more than 22,500 Sources.
<https://www.statista.com/statistics/248194/average-price-of-kaolin/>
<https://www.statista.com/statistics/248186/average-bentonite-price/>.
- Stubner, S., Wind, T. and Conrad, R. (1998) Sulfur oxidation in rice field soil: activity, enumeration, isolation and characterization of thiosulfate-oxidizing bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 21(4), 569-578.
- Sunderland, E. M., and Mason, R. P. (2007) Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(4).
- Turner, M.A. and Rudd, J.W. (1983) The English-Wabigoon River system: III. Selenium in lake enclosures: its geochemistry, bioaccumulation, and ability to reduce mercury bioaccumulation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40(12), 2228-2240.
- Turner, R. (2009) Remediation of Hg-contaminated Sites: Selected Case Studies of Sites with Fluvial Receiving Environments. Reports.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. and Abdrashitova, S. A. (2001) Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental Science and Technology* 31(3), 241-293.
- USEPA. (1997) The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States. U.S. Environmental Protection Agency Office of Science and Technology. EPA-823-R-97-006, 007, and 008.
- USEPA. (2002) Phytoremediation at Argonne National Laboratory - West, Waste Area Group 9, Operable Unit 21, Idaho Falls, Idaho.
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W., Xing, Y. and Shang, L. (2012) Remediation of mercury contaminated sites—a review. *Journal of Hazardous Materials* 221, 1-18.
- Wang, J., Deng, B., Wang, X., and Zheng, J. (2009) Adsorption of aqueous Hg (II) by sulfur-impregnated activated carbon. *Environmental Engineering Science* 26(12), 1693-1699.
- Warner, K. A., Roden, E. E. and Bonzongo, J. C. (2003) Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environmental Science & Technology* 37(10), 2159-2165.
- Windham-Myers, L., Marvin-Dipasquale, M., Krabbenhoft, D.P., Agee, J.L., Cox, M.H.,



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Heredia-Middleton, P., Coates, C. and Kakouros, E. (2009) Experimental removal of wetland emergent vegetation leads to decreased methylmercury production in surface sediment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 114(G2).
- Wolfenden, S., Charnock, J. M., Hilton, J., Livens, F. R. and Vaughan, D. J. (2005) Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments. *Environmental Science & Technology* 39(17), 6644-6648.
- Yamamoto, M. (1996) Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere* 32(6), 1217-1224.
- Yasuda, Y., Matsuyama, A., Yasutake, A., Yamaguchi, M., Aramaki, R., Xiaojie, L., Pin, J., Yumin, A., Li, L. and Mei, L. (2004) Mercury distribution in farmlands downstream from an acetaldehyde producing chemical company in Qingzhen City, Guizhou, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 72(3), 445-451.
- Yau, V.M., Green, P.G., Alaimo, C.P., Yoshida, C.K., Lutsky, M., Windham, G.C., Delorenze, G., Kharrazi, M., Grether, J.K. and Croen, L.A. (2014) Prenatal and neonatal peripheral blood mercury levels and autism spectrum disorders. *Environmental Research* 133, 294-303.
- Yu, J.G., Yue, B.Y., Wu, X.W., Liu, Q., Jiao, F.P., Jiang, X.Y. and Chen, X.Q. (2016) Removal of mercury by adsorption: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 23(6), 5056-5076.
- Yu, R. Q., Flanders, J. R., Mack, E. E., Turner, R., Mirza, M. B. and Barkay, T. (2012) Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments. *Environmental Science & Technology* 46(5), 2684-2691.
- Zhang, Y., Jaeglé, L., Thompson, L. and Streets, D. G. (2014) Six centuries of changing oceanic mercury. *Global Biogeochemical Cycles* 28(11), 1251-1261.
- Zhang, T., Kim, B., Levard, C., Reinsch, B. C., Lowry, G. V., Deshusses, M. A. and Hsu-Kim, H. (2012) Methylation of mercury by bacteria exposed to dissolved, nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. *Environmental Science & Technology* 46(13), 6950-6958.
- Zhang, T., Kucharzyk, K. H., Kim, B., Deshusses, M. A. and Hsu-Kim, H. (2014) Net methylation of mercury in estuarine sediment microcosms amended with dissolved,



- nanoparticulate, and microparticulate mercuric sulfides. *Environmental Science & Technology* 48(16), 9133-9141.
- Zhang, C., Zhu, M.Y., Zeng, G.M., Yu, Z.G., Cui, F., Yang, Z.Z. and Shen, L.Q. (2016) Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment. *Environmental Science and Pollution Research* 23(5), 4370-4386.
- Zhu, L., Ren, X. and Yu, S. (1998) Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water. *Environmental Science & Technology* 32(21), 3374-3378.
- 丁昱和席行正 (2017) 應用活性覆蓋法針對污染底泥中有害物質溶出抑制介紹，*土木水利*，44(6)，36-42。
- 李欣怡 (2012) 汞與戴奧辛污染土壤熱脫附處理研究，臺北科技大學環境工程與管理研究所學位論文，1-143。
- 張皇珍 (2014) 中石化安順廠土壤污染整治管理監督之探討，*土壤及地下水污染整治*，1(1)，1-13。
- 張榮偉 (2009) 某廢棄鹼氯及五氯酚工廠附近居民甲基汞及戴奧辛共同暴露評估暨慢性健康影響研究，成功大學環境醫學研究所學位論文，1-343。
- 台灣行政院環保署 (2011) 底泥污染來源及傳輸模式調查計畫－以重點河川為例，EPA-100-GA102-02-A232。