

行政院環境保護署

「100年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

(第二年)

期末報告

主辦單位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：國立中興大學／環境工程學系

計畫主持人：張書奇 助理教授

計畫執行期間：100 年11 月26 日起至

101 年11 月25 日

中華民國 101年10 月 印製

行政院環境保護署計畫成果中英文摘要（簡要版）

一、中文計畫名稱：

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫

二、英文計畫名稱：

Remediation pilot study of the contaminated sediment in Er-Ren River (Year 2)

三、計畫編號：

EPA-100-SE008

四、執行單位：

國立中興大學環境工程學系

五、計畫主持人（包括共同主持人）：

張書奇、余光昌

六、執行開始時間：

100/11/26

七、執行結束時間：

101/11/25

八、報告完成日期：

100/10/22

九、報告總頁數：

64

十、使用語文：

中文，英文

十一、報告電子檔名稱：

EPA100FPV7.DOC

十二、報告電子檔格式：

WORD 2003

十三、中文摘要關鍵詞：

二仁溪，底泥，模場試驗，多氯聯苯，多環芳香烴，重金屬

十四、英文摘要關鍵詞：

Er-Ren River, sediment, pilot study, polychlorinated biphenyl, polynuclear aromatic hydrocarbons, heavy metals

十五、中文摘要（約三百至五百字）

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我國目前污染嚴重之二仁

溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪（以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗）後入海，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。經歷年學者調查，最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯與戴奧辛。依據歷史性資料，戴奧辛之濃度未達污染管制標準；多環芳香烴類雖無相關標準，但明顯達到有害程度；多氯聯苯已明顯超過標準，應採積極性方法進行復育；重金屬污染以鉻、銅與砷之濃度與毒性相對較高而有顯著風險，亦應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、多環芳香烴與多氯聯苯三種不同種類之污染物。本模場試驗計畫之特色在於以一整合方式進行底泥污染復育，於四種不同復育條件下進行，即自然回復、生物刺激、物理化學吸附回收及整合式復育四種不同策略之對照試驗，以三類型之污染物總體去除率評估復育成果。本計畫將於二仁溪與支流三爺溪匯流處之底泥進行模場試驗，以自行設計之試驗設施進行研究，上年度計畫已針對 Aroclor 1242 進行四種不同方式之研究並獲得初步結論，亦即低成本高效益之解決方案已經有初步正面成果。鑒於二仁溪底泥中主要污染物 PCBs 經底泥採樣分析發現除類似 Aroclor 1242 之同源物外，仍有一部分是屬於 Aroclor 1254 與 Aroclor 1260，其中以 Aroclor 1254 同源物指標波峰非常明顯。本年度計畫重點為針對 Aroclor 1254、萘、鉻、銅與砷進行自然回復、物理化學吸附、生物刺激與整合復育之對照試驗。自然回復組以二仁溪底泥循環現地之二仁溪河水為實驗條件；物理化學吸附實驗組以加入 1-3 奈米之氧化鐵並進行回收為主；生物刺激組以加入食品級植物油奈米乳化液為主；整合式復育則以結合食品級植物油奈米乳化液與奈米氧化鐵同時進行復育為主要手段。本計畫結果顯示在 150 天內，所有試驗組別之萘之移除可達 97% 以上；Aroclor 1254 在第 189 天之最佳移除率可達 75% 以上，重金屬部分以砷之移除率最高，在 150 天內可達 14.53%，鉻之最佳移除率為 5.17%，銅之最佳移除率為 8.38%，此外鉛之移除率可達 13.06%。整體而言，生物刺激為相對較佳之處理方式。

十六、英文摘要：

River sediments play an imperative role in ecosystems, such as self-cleaning capacity, planktonic habitat, and benthic organismal habitat. Once contaminated, the contaminant may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse health effects and detriment of ecosystems. Taking Er-Ren River as an example, the major pollution source is the upstream pig farm discharges. Its downstream merges with Shan-Ye-Gung River and then flows into the sea. This area was famous for its metal recovery using open burning. Both particulate matters deposition and acidic

drainage from metal recovery caused severe contamination of this river. According to the literature, among all contaminants, dioxins, polychlorinated biphenyls (PCBs), polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), and heavy metals received most attentions. Historical data showed (1) dioxins are well below the regulated standards; (2) PCBs are well above the regulated standard; and (3) copper, arsenic, and chromium are either near to or above the regulated standards. However, a cost-effective remediation technology for this intermixed contamination does not exist. Here, we propose a new remediation technology by integrating biological and physicochemical processes with novel nanomaterials. The special feature of this technology is to assess the success of remediation not only on the removal of target contaminants but also on the water body toxicity after intervention. This approach will assure no accumulation of more toxic substances and true reduction of total environmental risks. The first year project already showed positive result and a highly cost-effective solution seems to be feasible. Due to the evident Aroclor 1254 pattern shown in the gas chromatograph of PCB analysis in sediment, this year we will focus on the remediation on Aroclor 1254. Copper removal will also be included because it is well above the regulated standard. By conducting four different experiments in parallel, i.e. natural recovery (NR), biostimulation (BS), physicochemical adsorption (PA), and integrated remediation (IR), the results will be evaluated considering the removal or degradation of three groups of contaminants, i.e., PAHs, PCBs, and heavy metals, in order to avoid to the situation of decrease of certain contaminants causing the increase of other contaminants. The natural recovery one will have no engineering intervention and all contaminant concentrations will be monitored. Biostimulation experiment will employ a food-grade soybean oil nanoemulsion and necessary nutrients to stimulate the biodegradation of the contaminants. Adsorption experiment will employ the in-house synthesized magnetite nanoparticles for recovery of heavy metals. The integrated remediation will combine the nanoemulsion and magnetite nanoparticle approaches. This project has shown that within 150 days, all tested combinations can achieve higher than 97% removal of naphthalene. The best removal of Aroclor 1254 at day 189 is as high as 76.4%. For heavy metals, the highest removal percentages of As, Cr, and Cu are 14.53%, 5.17%, and 8.38%. Lead can also be removed up to 13.06%. Overall, biostimulation is better than any other test technologies in this project.

（空白頁）

報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署 100 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫項下之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）之期末報告，本報告以下分為計畫成果摘要（詳細版）與計畫報告本文兩大部分。計畫報告本文下分五章說明，即計畫緣起與目的、文獻回顧、研究方法與過程、主要發現與結論、主要建議意見及未來或後續執行建議，於第五章之後為誌謝、參考文獻與附錄。

計畫成果摘要（詳細版）

計畫名稱：二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

計畫編號：EPA-100-SE008

計畫執行單位：國立中興大學環境工程學系

計畫主持人(包括協同主持人)：張書奇、余光昌、蔡利局

計畫期程：100 年 11 月 26 日至 101 年 11 月 25 日止

計畫經費：新台幣 2,800,000 元

摘 要

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈上游以畜牧廢水為最大宗，下游以燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油為大宗，其下游灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類、多氯聯苯等。多環芳香烴類已達有害程度，多氯聯苯明顯超過標準，重金屬污染以鉻與砷有顯著風險，應進行復育，但經濟有效之復育技術付之闕如。本計畫第一年之目的在於開發低成本高效率之奈米材料進行生物、物理化學整合之復育，去除底泥中之重金屬、萘與 Aroclor1242；第二年計畫則在於去除底泥中之重金屬、萘與 Aroclor1254。整體而言，本計畫第一年於現地模場試驗設施完成後執行五個月試驗之初步成果顯示積極式工程復育之效果(最佳者重金屬移除 22.6%，萘移除 100%，Aroclor1242 移除 91.4%普遍優於自然回復（重金屬移除 7.2%，萘移除 99%，Aroclor1242 移除 61.4%），單獨添加奈米氧化鐵或奈米乳化液不如同時添加之效果，本計畫已確認中低加量之乳化液與氧化鐵之配合為一可行之低成本高效益整治萘與 Aroclor 1242 污染底泥之技術。本計畫第二年則針對重金屬去除率有限之問題進行吸附回收技術修正並同時以較難降解之 Aroclor 1254 為主要目標污染物，並因應第一年計畫中之檢測次數過少導致結論之不確定性較高之問題進行修正，本年度計畫針對 12 個試驗槽池至少進行 5-9 次以上之採樣檢測，並同時進行底泥中總菌數計量分析。截至目前為止，已經進行 9 次採樣及分析（重金屬 5 次），由樣品分析結果得知，重金屬砷、鉻與銅移除率最佳分別可達 14.53%、5.17%與 8.38%；萘於 150 天之內可移除 97%以上；Aroclor 1254 最高可降低 76.4%。其中，重金屬移除之由優至劣之順序為：生物刺激>整合式復育>吸附移除>自然回復；萘移除之由

優至劣之順序為：整合式復育>生物刺激>自然回復>吸附移除；Aroclor1254 移除之由優至劣之順序為：生物刺激>整合式復育>吸附移除>自然回復。針對三類污染物之整體評價優至劣為：生物刺激>整合式復育>吸附移除>自然回復。以最佳水文地質條件配合下，整體整治達底泥品質標準之上限值約需 1-2 年時間，經費大約 20 億元。

Abstract

Sediments play a vital role in ecosystems. Once contaminated by persistent pollutants, the contaminants can gain access to human, plants, and other animals. This will increase human health risk and degradation of natural ecosystem. Taking the heavily-polluted Er-Ren River as an example, the sources at the upstream are farming and raising livestock, while at the downstream scrap metal burning, metal plating, acid wash, and waste oils. Historically, the vicinity of Er-Ren River is the notorious site for scrap metal open burning. The particulate matters in the smoke and the acid wash waste water may either deposit or settle down in the river sediments. Among these pollutants, the concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), arsenic, and chromium are either above or near to the regulated standards. This project is to meet an urgent demand for a cost-effective technology to reduce the pollutant concentrations in the sediments of this river. There are four different approaches in this study, i.e., natural recovery (NA), physicochemical adsorption (PA), biological stimulation (BS), and integrated remediation (IR). Based on the first year study results, engineering intervene approaches can remove PAHs up to near 100%, PCBs at around 91.4% and heavy metal up to 22.6% while the natural recovery can remove 99% of PAHs, 61.4% of PCBs, and 7.2% of heavy metals. For the second year study, in order to reduce the uncertainty of the analytical results and the low removal of heavy metals, we increased the sampling frequency to at least 4 times through the whole study period and modified the recovery operation for heavy metals. Up to now, heavy metals, As, Cr, and Cu have been removed at an averages of 14.53%, 5.17%, and 8.38%, respectively. Naphthalene in all test combinations have been removed more than 97% in 150 days. The best removal rate for Aroclor 1254 in 189 days is 76.4%. For heavy metals, the performance ranking of different approaches are BS> IR > PA > NA. For naphthalene, the performance ranking of different approaches are IR > BS > NA > PA. For Aroclor 1254, the performance ranking of different approaches are BS > IR > PA > NA. Overall ranking for all three different pollutants is BS > IR > PA > NA.

1.前 言

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與洄游魚類覓食等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。經歷年學者調查，主要之污染物包括重金屬、多環芳香烴（PAHs）、多氯聯苯（PCBs）與戴奧辛（Dioxins）。就PAHs而言，二仁溪下游底泥中之濃度約為 45 mg kg^{-1} （乾重），以二環之萘（Naphthalene）與四環之螢蒽（Fluoranthene）佔最高百分比（凌慧紋，2004），其中萘之濃度為 $8.79 \sim 18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重）為最高；我國與美國均未設定PAHs在底泥中之污染限值，我國現行之土壤污染管制標準雖有總石油碳氫化合物之限值（ 1000 mg kg^{-1} ），但未針對萘設立標準。依據Tabak *et al.*（2003）研究顯示，美國紐約州之East River 底泥中PAHs濃度為 $4 \sim 190 \text{ ppm}$ ，即對淡水及海水生物即顯出急毒性，二仁溪底泥中PAHs濃度顯然過高，有整治復育之必要。就多氯聯苯而言，其底泥表層（0~15 公分）底泥中之多氯聯苯之主要成分為Aroclor 1240，深層則接近Aroclor 1242 和 Aroclor 1254（16~35 公分），其濃度為 $0.48 \sim 4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ （王一雄，2000），已經遠超過我國土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5~50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），尚未達到美國最嚴格之密西根州之 90 ppt-TEQ 土壤戴奧辛污染管制標準（Action level），可暫不列入復育標的。重金屬污染部份，以三爺宮溪沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。將環境保護署環境檢驗所 2005 年（6 個採樣點）及 2008 年（十個採樣點）二仁溪底泥中重金屬含量之檢測數據與我國現行土壤污染管制標準比較顯示：以鉻之含量比例最高，鎳、銅與砷次之。參考我國現行重金屬土壤污染管制標準，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高，有必要針對其在二仁溪底泥中去除方法進行研究。

因此，本計畫之目的在於開發低成本之河川污染底泥之現地整合式復育技術，將於二仁溪下游污染場址進行模場試驗。以底泥中之 PAHs（以佔最大百分比之萘為標的）、PCBs（以 Aroclor 1254 為比對之標的）與重金屬（以砷、鉻與銅為主要標的）。此研究之特色在於以一全面整合方式進行生物復育，避免因完成某一種特定污染物之降解，卻造成其他污染物之累積或釋放而增加整體環境毒性風險。

2.研究方法

2.1. 復育材料製備

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

2.1.2 奈米氧化鐵製備：製備奈米氧化鐵的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl_3 以及 FeCl_2 水溶液依 2:1 的比例加以混合，接著將混合好 FeCl_3 、 FeCl_2 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出 Fe_3O_4 奈米粉體。本研究所製備之 Fe_3O_4 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡（TEM）的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm。

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

2.1.3.1 模場試驗設施設計施工:模場試驗設施因為經費限制與現地因素經過五次更改設計後確認以水族箱中添加現地已調勻之底泥並以三爺溪之河水持續流入方式進行試驗。每一水族箱中底泥量約為 18 公分深、20 公分寬與 40 公分長，每一水族箱之底泥上方均有約 27-30 公分高之現地河水覆蓋自一端緩慢流入，再自另一端流出。試驗之水族箱共 12 槽，實驗條件如期末報告表 9 所示。

2.1.3.2 現場操作維護與復原:如前所述，現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、生物刺激、吸附移除及整合式復育。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；生物刺激與生物起始試驗，則是加入奈米乳化液，以刺激現地之微生物進行厭氧還原脫氯反應；吸附移除組則是加入奈米氧化鐵顆粒進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合式復育則同時加入奈米乳化液與奈米氧化鐵。於試驗前中後，進行底泥採樣，於興大環工張書奇實驗室進行 PAHs（針對蔡）、Aroclor 1254 與重金屬檢測外。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定量測試驗設施內水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位等基本資料並詳實紀錄。

2.2.採樣分析報告

2.2.1 底泥採樣頻率與方法：如前所述，除於試驗前中後進行底泥採樣之外，每 4 週將

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

2.2.2 底泥分析:因本研究將在樣品中直接檢驗 PCBs 與萘之濃度，萘屬於易揮發物質，無法於混樣之後再次充分混合再分析，必須直接採取底泥上方濕基樣品，避免擾動，直接以甲醇萃取後即以 GC-FID (Agilent 7890) 依照環檢所方法進行分析。PCBs 部分則以加速溶劑萃取 (accelerated solvent extraction) 進行萃取，在萃取之前加入十氯聯苯作為回收率測定之內標準品。完成萃取後以濃縮裝置進行樣品濃縮至大約 1 ml，完成濃縮之後加入硫酸/高錳酸鉀去除雜質干擾，加入銅粉進行除硫之處理，再以矽膠進行部分淨化分離作業。經過上述兩步驟之樣品注入 GC-ECD 進行分析。

2.2.3 重金屬分析：主要藉由感應耦合電漿質譜儀 (ICP-OES) 來量測底泥中之砷、鉻與銅。將底泥樣品送入 ICP-OES 前，須先進行前處理與消化程序將樣品內容物、雜質等完全氧化為無機物。前處理為底泥陰乾進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩，以確保消化程序之完整性；消化處理是將固定量 0.5 g 乾燥樣品放入經石墨消化專用塑膠製消化瓶，再加入 2.0 ml 之 1:1 稀釋之超純硝酸、5.0 ml (1:4 稀釋) 鹽酸，以 95°C 加熱 30 分鐘，降溫至 85°C，將每一消化管降溫至約室溫後加入 2.0 ml 30% 過氧化氫，反應 10 分鐘，再重複所有化步驟，直到加入過氧化氫不再產生氣泡為止。然後將消化液倒入 50ml 或其他體積定量瓶中，經過 0.22 μ m 濾膜過濾，稀釋至適當倍率再上機進行分析，分析方法依照環檢所標準方法進行。

3.結果

本試驗自 2012 年 1 月間完成模場試驗設施並於 2012 年 2 月底開始進行試驗後獲得以下結果，茲分節簡述之。

3.1 現地模場試驗逐日量測數據結果：每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 19°C-33°C 之間，pH 值在 7.0-8.5 之間，溶氧在 0.5-3.0 mg/L 之間，氧化還原電位在 -300 與 -100 mV 之間；底泥中之溫度在 19°C-33°C 之間，pH 值在 7.0-8.0 之間，溶氧在 0.0- 0.53 mg/L 之間，氧化還原電位在 -400 與 -300 mV 之間。仔細比較底泥上下之 ORP 也可發現其走勢並不一致，在試驗初期之底泥上方 ORP 有明顯之下降之趨勢直到約 60 天後才回穩，但是底泥中之 ORP 則無此一現象，較可能原因為外部河水之變化，而非因為各槽池中之添

加物或是回收操作所造成的。由這些量測數據可知，不同槽體間之底泥上方或底泥中之各項溫度之變化相當趨勢一致；底泥中之 pH 似乎較底泥上方稍低且非常集中一致（顯示可能微生物代謝作用旺盛）且就不易受到上方水質影響；底泥中溶氧已呈現厭氧而底泥上方則大多呈現好氧狀態；底泥中氧化還原電位顯示絕大部份時間已經是硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則可能處在較為初步厭氧或是好氧與厭氧代謝互相交替發生之情況。

3.2 蔡之生物降解相當明顯，在 14 天內即有明顯之降解發生，顯示現地之菌種馴養或是遲滯期似乎非常短，可在相當短時間內即開始進行生物降解反應。由數據顯示，平均去除率在第 28 天已達到 94% 以上；但在第 56 天似乎有回升之情況。此情形代表現場河水中可能仍有排放蔡之源頭存在，此種情形在現場的確有時可見到上游漂下來之浮油在水面上形成油花。整體而言，整合復育組最佳，三次採樣平均去除率為 96.8%，其次為生物刺激組（94.4%），再其次為自然回復組（92.9%），較差者為物化吸附組（92.6%），在 150 天之內所有試驗組別均以達到 97% 以上之移除率。

3.3 Aroclor 1254 之生物降解也相當明顯，在 14 天內即有明顯之降解發生，顯示現地之菌種馴養或是遲滯期相當短，可在兩周內開始進行生物降解反應。由數據顯示，平均去除率在第 35 天已達到 79%。其中以整合復育組表現最佳，可去除 90.7%；其次依序為生物刺激組（90.0%）、物化吸附組（76.7%）與自然回復組（42.8%）。

3.4 重金屬之去除率因上游仍有可能有各項重金屬隨著河水流入，故由絕對定量濃度較無法有效觀察其去除成效，必須與自然回復作比較方能得到較有意義之數據。將所有 ICP-OES 定量所得之重金屬濃度依照以下方程式加以標準化後再作圖，可得圖 24。

物化吸附組（PA）對砷之去除效果最為顯著，平均可達 11.19%，其中以低加量奈米氧化鐵之試驗組合去除率可達 14.9%，較上一年度之去除率有明顯提升。除了重金屬鉛之外，物化吸附組對其他五種重金屬均有相當正面助益。

4. 結論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下初步結論：現地模場試驗顯示各不同組別在各項環境參數上均相當一致，但所有組別在底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。對蔡之降解而言，添加奈米乳化液似乎並無抑制降解之效果。對 Aroclor 1254 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復。對於砷、鉻與銅之移除而言，目前之操作方式可移除砷，但移除率偏低，必須先控制河水中之源頭才能奏效。整體而言，工程干預方法明顯優於自然回復方法。

5. 建議事項

經濟部水利署河川局審查使用許可作業手續繁雜，耗費計畫大量人力與時間，建議將來進行底泥相關之模場試驗時，針對須取得河川局許可者，宜儘早進行。相關河川在五都直轄市成立後，許多河川已經劃歸各該直轄市水利局轄管，其申請程序可能更加繁雜，若有新計畫進行，更應儘早進行。本模場試驗計畫為國內相關學研機構首次進行，有許多不確定因素必須克服。建議將來進行更大規模之河川底泥實際整治之計畫可給予較長之計畫時間進行河川實際底泥採樣與深度探測之時間。以目前執行計畫之經驗，應有 6 個月前置準備期，較為可行。建議在計畫開始之初能夠撥付較高比例之補助款俾利計畫進行。

(空白頁)

第一章. 計畫緣起與目的

*章節摘要：*本章主要針對計畫之背景以及整體計畫目的進行說明，共分為河川底泥重要性、污染現況、計畫目標污染物、計畫主要方法與計畫經費期程進行說明。

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲生物棲地與迴游魚類覓食場所等，一旦遭受持久性污染物之污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態損害。我國河川底泥之污染由於 60 與 70 年代工業迅速發展，環保法規尚未齊備，多種污染物經由未處理之廢水直接排入河川中，這些化學物質中有許多是比重較重之非水相液體（DNAPLs），可持久地存在於河川、湖泊與水庫之底泥中，經大雨沖刷揚起後流入中下游與河口處；具有高濃度重金屬之廢水進入河川後，匯流至感潮河段可與具有高離子濃度之海水混合，導致許多重金屬離子沉澱於河口感潮段之底泥中，豐富之浮游生物與魚群聚集覓食，造成迴游生物與養殖魚貝類暴露於高濃度之重金屬與氯化有機物之底泥與水體中，其中具有生物累積性質之污染物，則經由食物鏈，最終造成人體健康風險與生態系之毒害。

以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，其污染源分佈以上游畜牧廢水為最大宗，下游匯合三爺宮溪後入海，下游之污染源為燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等，其下游北岸灣裡一帶即為當年廢五金露天燃燒地區，廢氣中粒狀物質沉降及廢金屬回收酸洗廢水直接排入河川中。經歷年學者調查，最引人注意之污染物包括重金屬、多環芳香烴類（Polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs）、多氯聯苯（Polychlorobiphenyls, PCBs）與戴奧辛（Dioxins）。就PAHs而言，二仁溪下游底泥中之濃度約為 45 mg kg^{-1} （乾重），以二環之萘（Naphthlene）與四環之螢蔥（Fluoranthene）佔最高百分比（凌彗紋，2004；余光昌老師指導），其中 萘之濃度為 $8.79\sim 18.86 \text{ mg kg}^{-1}$ （乾重）為最高；我國與美國均未設定PAHs在底泥中之污染限值，我國現行之土壤污染管制標準雖有總石油碳氫化合物之限值（ 1000 mg kg^{-1} ），但無法呈現個別污染物之情況；但依據Tabak *et al.*（2003）之研究顯示，在美國紐約州之East River 底泥中PAHs濃度之高值為 4-190 ppm 之情況下，對淡水及海水生物即顯出急毒性而言，二仁溪底泥中PAHs濃度顯然過高，有整治復育之必

要。就多氯聯苯而言，其底泥表層（0~15 公分）底泥中之多氯聯苯之主要成分為 Aroclor 1240，深層則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 之特徵（16 ~ 35 公分），其濃度為 $0.48 \sim 4.32 \text{ mg kg}^{-1}$ （王一雄，2000）。多氯聯苯部份，因已經遠超我國之土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），尚未達到全美國最嚴格之密西根州之 90 ppt-TEQ 土壤戴奧辛污染管制標準（Action level），遑論我國目前土壤管制法規標準之 1000 ppt-TEQ（此標準與美國聯邦政府規定整治之標準相同）。以戴奧辛而言，在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。其他環境中常見之含氯有機溶劑污染物如四氯乙烯、三氯乙烯、三氯乙烷、四氯化碳等均尚未確認。

表 1 二仁溪底泥中重金屬含量對我國現行之土壤污染管制標準之比值

採樣時間	砷(As)	鎘(Cd)	鉻(Cr)	銅(Cu)	汞(Hg)	鎳(Ni)	鉛(Pb)	鋅(Zn)
2005 年 3 月	0.203	0.023	0.405	0.277	0.005	0.305	0.025	0.126
2005 年 8 月	0.124	0.057	0.217	0.113	0.005	0.184	0.014	0.056
2008 年 3 月	0.185	ND	0.579	0.197	0.004	0.286	0.034	0.127
平均值	0.170	0.040	0.400	0.196	0.004	0.258	0.024	0.103

資料來源：行政院環保署環境檢驗所

表 2 本計畫所使用之二仁溪底泥中重金屬濃度對我國現行之底泥品質指標

項目	樣品分析值, mg/kg					變異係數	測值/草案上限	測值/草案下限
	1	2	3	平均值	標準差			
萘	<0.01	<0.01	<0.01	NA	NA	NA	NA	NA
PCBs*	0.369	0.155	0.209	0.244	0.111	45.50%	22%	271%
砷	7.72	9.97	10.3	9.33	1.4	15.00%	28%	85%
鎘	1.18	1.14	1.15	1.16	0.021	1.80%	46%	178%
鉻	352	360	354	355	4.16	1.20%	152%	467%
銅	648	641	640	643	4.36	0.70%	410%	1286%
汞	0.378	0.274	0.304	0.319	0.054	16.80%	37%	139%
鎳	167	166	164	166	1.53	0.90%	208%	692%
鉛	194	193	196	194	1.53	0.80%	120%	404%
鋅	818	796	830	815	17.2	2.10%	212%	582%

重金屬污染部份，其中以三爺溪（台南市仁德區境內）沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，依據我國行政院環境保護署環境檢驗所 2005 年（6 個採樣點）及 2008 年（十個採樣點）針對二仁溪底泥中重金屬含量之檢測

數據與我國現行土壤污染管制標準比較之結果，如表 1 所示。其中以鉻之含量比例最高（平均底泥中重金屬含量/土壤污染管制標準），鎳、銅與砷次之。參考我國現行重金屬土壤污染管制標準，四者之中，也以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。本計畫第一年業於 100 年 5 月於三爺溪與二仁溪匯流處之北岸底泥進行人工採集做為模場試驗用底泥，在分析之前已經針對所有底泥（約 500 公升）進行充分混合才取樣，經分析獲得相關資料如表 2 所示。混合之目的在於減少不同實驗組合所使用底泥間之差異，因此其變異係數較一般採樣分析結果明顯較小。其中，萘無法檢出，多氯聯苯已經平均超標 2.71 倍，重金屬中則以銅與鉻已經明顯超標。其他重金屬則以鋅、鎳與砷較高，三者中仍以砷毒性較高。所有重金屬中，以砷與汞之變異係數較高，推測有可能是以有機砷形態存在並與底泥中有機物質（如 humic acid 或其他生物體）結合，故較不易混合均勻。其中以重金屬銅之濃度超過底泥品質標準情況最為嚴重。因此，第二年計畫將銅納入目標污染物進行去除之研究。

本計畫主持人張書奇業於民國 98 年向國科會申請開發型產學合作計畫-「整合式河川底泥復育技術開發計畫」（NSC 98-2622-E-005-024-CC2），以二仁溪為研究主體，針對整合式之底泥污染整治技術進行研發，執行期限為民國 98 年 10 月 1 日至 99 年 9 月 30 日，針對二仁溪底泥中多氯聯苯與重金屬之整治進行實驗室中之復育方案研究，初步結論為：（1）二仁溪底泥在經歷八八水災後之取樣分析結果顯示多氯聯苯在表層(0-15 cm)底泥中濃度有降低之情況；（2）二仁溪底泥中仍存在有效之還原脫氯菌群；（3）食品級之奈米植物油乳化液確實能增進還原脫氯菌群之呼吸作用；（4）該計畫預定使用之 1-3 奈米粒徑之氧化鐵在吸附重金屬砷時，具有相當快之吸附速率（在 5-15 分鐘內即可達平衡）。該計畫於 99 年 9 月完成後，其相關結論已經提供本計畫之第一年計畫在現地進行模場試驗之相關參數與條件之調控。

本計畫主持人張書奇復於 99 年獲行政院環境保護署委託進行第一年之二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（EPA-99-GA103-03-A236-17），針對 Aroclor 1242、萘及重金屬砷與鉻進行污染整治模場試驗（pilot study），目前所獲得初步結論為（1）萘於 3 個月內已減少 99.8%以上，添加奈米乳化液與氧化鐵對萘之生物降解抑制作

用幾乎可以忽略；（2）奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有顯著影響；（3）奈米乳化液添加對 PCBs 降解有顯著助益；（4）添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎有負面效果；（5）添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果；（6）回收作業似乎對 PCBs 降解有明顯助益；（7）整體而言，添加低量奈米乳化液或是添加低量奈米氧化鐵效果最佳，（8）進行工程干預之試驗組別較自然回復之效果為佳（細節詳見試驗場址說明）。

計畫之第一年計畫在蔡與 Aroclor 1242 已經獲得相當良好結果，但在重金屬方面之結果不甚理想。故本計畫於第二年計畫中仍添加同樣濃度之蔡，繼續研究其對於 Aroclor 1254 與重金屬去除之影響，同時評估添加成本低廉之奈米乳化液與奈米氧化鐵是否可提高復育成效。

因此，本計畫之目的即在於開發低成本之河川污染底泥之現地整合式復育技術，將於二仁溪下游污染場址進行模場試驗。處理之標的與為底泥中之 PAHs（以佔最大百分比之蔡為標的）、PCBs（以 Aroclor 1254 為比對之標的）與重金屬（以鉻、砷、銅為主要標的）。此研究之特色在於以一全面整合方式進行生物復育，避免因完成某一種特定污染物之降解，卻造成其他污染物之累積或釋放而增加整體環境毒性風險。

本計畫之執行期程為一年，自民國 100 年 11 月 26 日至 101 年 11 月 25 日止，經費來源為行政院環境保護署之補助經費新台幣 280 萬元整。

第二章. 文獻回顧

章節摘要：本章針對本計畫相關之文獻進行系統系回顧，國內外有關本計畫之研究情況，即 PAHs (以佔最大百分比之萘為標的)、PCBs (以 Aroclor 1242 為比對之標的) 與重金屬 (以六價鉻與三價砷為主要標的) 之污染整治研究情況，分節回顧如下。

底泥中 PAHs 之生物降解方面，國外已經有相當多之文獻 (Tabak et al., 2003; Park et al., 2001)，好氧菌 *Pseudomonas putida* G7, *Pseudomonas putida* NCIB 9816-4, 厭氧之硫酸還原菌群 (近似 *Desulfobacterim* sp.) 均有能力分解萘，其完全礦物化之中間生物分解路徑如圖 1 所示 (University of Minnesota, 2009) 待分解為丙酮酸鹽 (Pyruvate) 與乙醛 (Acetaldehyde)，即可進入中央代謝路徑進行礦物化 (Mineralization) 而形成二氧化碳與水。國內在河川底泥生物整治方面，目前僅有東吳大學張碧芬教授等曾利用紅樹林底泥微生物進行 PAHs 之生物分解，主要針對 Phenanthrene 與 Pyrene 為主要研究標的，獲得好氧環境下二者之半衰期分別為 1.9 及 3.1 天，厭氧下則為 89.6 及 93.4 天 (Chang et al., 2008)；本計畫協同主持人嘉南藥理科技大學余光昌教授及其指導之研究生凌彗紋也曾針對 PAHs 及重金屬進行生物淋溶試驗，發現在無特別滅菌但有添加基質的條件下，PAHs 隨著 pH 值下降而有明顯釋出的現象。此外，比較生物淋溶前後重金屬溶出效率之結果，則發現十種重金屬之溶出率高低依次為：鎳(63.50%) > 鐵(59.83%)、銅(59.01%)、鋅(57.60%) > 鉻(47.05%) > 鉛(39.23%)、錳(38.69%)、鈣(38.40%) > 鎘(25.37%)、鈷(18.02%) (凌彗紋，2004)。據計畫主持人所了解，除此以外，國內似乎尚未有其他老師進行底泥 PAHs 生物分解相關研究。依據以上文獻，二仁溪底泥中，應存在類似菌種可有效進行萘之生物分解，但仍應考慮在環境參數改變下，是否也提高多氯聯苯及具有毒性之重金屬離子濃度之變化，亦即是否提高其生物可利用性 (Bioavailability)。本模場試驗計畫將針對 Naphthalene 之好氧生物分解調整環境條件，並且同時監測多氯聯苯及具有毒性之重金屬離子濃度，以評估最佳操作條件，做為二仁溪底泥復育之重要技術依據。

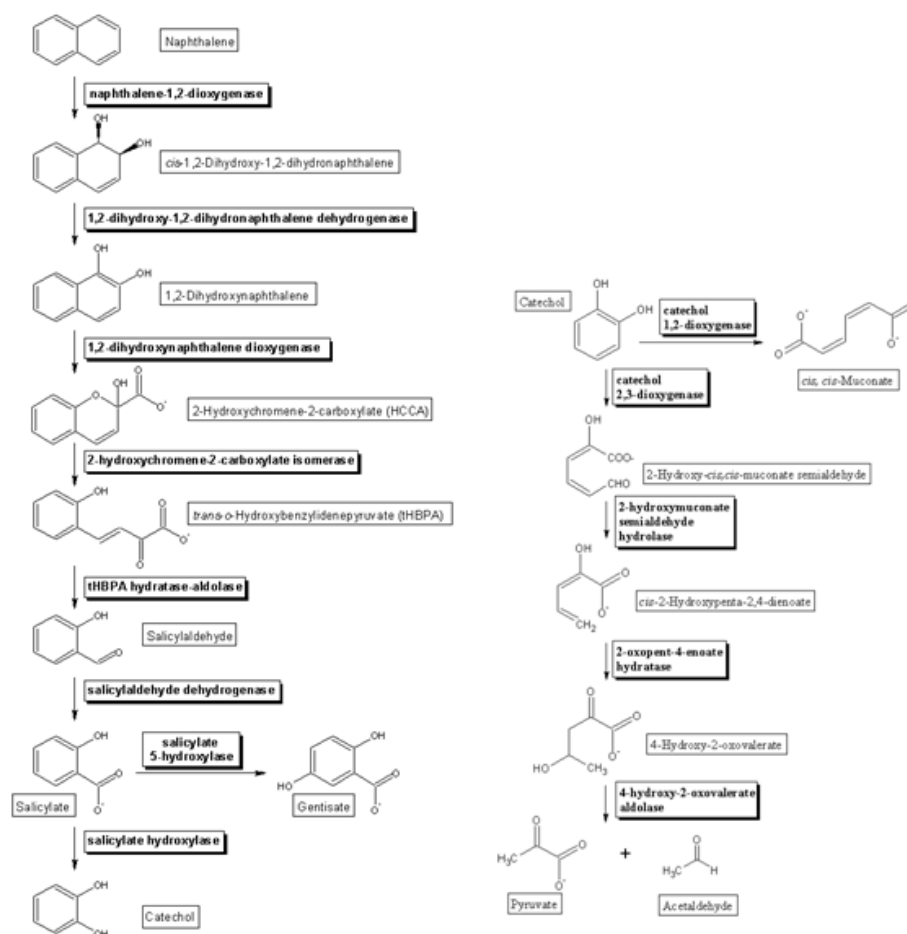


圖 1 萘之生物分解路徑（University of Minnesota, 2009）

底泥中 PCBs 之生物降解方面，在國外方面，本計畫主持人張書奇之指導教授 Prof. Peter Adriaens（University of Michigan at Ann Arbor）為極少數於 1980 年代即進行 PCBs 生物分解實驗之前驅研究學者之一（Adriaens *et al.*, 1989），並且近年來也致力於河川底泥之研究（Adriaens *et al.*, 2006），PCBs 之生物分解可分為礦物化（Mineralization）與共代謝（Cometabolism）兩種，礦物化是指將 PCBs 完全分解為氯離子、二氧化碳與水，共代謝則是微生物在進行結構相似之其他污染物分子分解時也同時將 PCBs 分解，共代謝之結果通常只累積中間產物，而無法達到完全礦物化，但在某些情況下，曾經有不同菌種可相繼以共代謝方式，將目標污染物礦物化之情況。環境中影響 PCBs 生物分解之因子至少包括化學物結構、官能基鍵結情況、水中溶解度、底泥吸附情況、其他 DNAPL 存在與否、污染物濃度、水溫、可利用之電子供應者、競爭之電子接受者、pH 值等（Borja *et al.*, 2005）。厭氧與好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑如圖 2 與圖 3 所示。其餘詳細之可能生物分解

路徑可參考相關文獻，如 Borja *et al.* (2005) 及王一雄教授 (2000)。

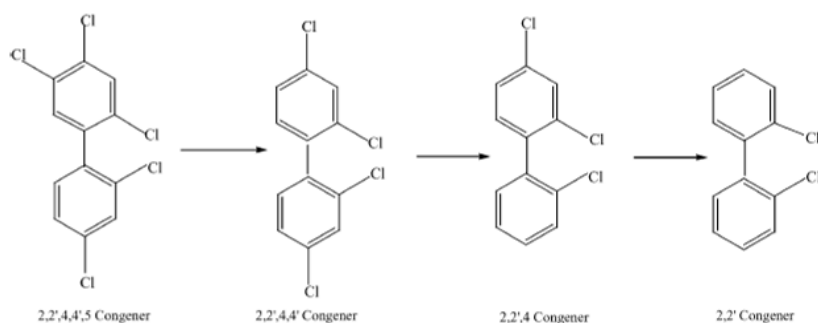


圖 2 厭氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja *et al.*, 2005)

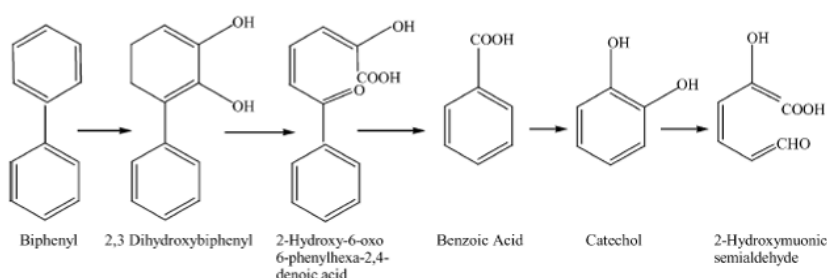


圖 3 好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja *et al.*, 2005)

於厭氧情況下，微生物可有效脫除位處於對位與間位之氯 (para and meta)，而好氧情況下，則較容易脫除鄰位 (ortho) 位置上之氯，故有學者提出以厭氧－好氧序列式處理之方式降解多氯聯苯，如圖四所示 (Abramowicz, 1990)。

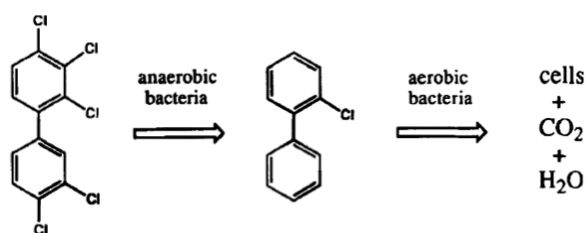


圖 4 厭氧－好氧序列式處理之方式降解多氯聯苯 (Abramowicz, 1990)

國內底泥中 PCBs 之生物降解方面，則以東吳大學張碧芬與袁紹音教授曾以基隆河底泥進行 PCBs 生物分解研究 (Chang *et al.*, 2001)、台灣大學王一雄教授曾調查底泥中 PCBs 之變遷 (王一雄, 2000) 及嘉南藥理科技大學錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等曾以二仁溪底泥進行 PCBs 生物分解相關研究 (錢紀銘等, 2005; 陳意

銘等，2005），這些學者之研究證明台灣地區基隆河底泥與二仁溪受污染河段底泥微生物均對於 PCBs 具有一定之分解能力；張碧芬與袁紹音教授證明其所培養之菌群在硫酸還原及甲烷生成情況下可有效進行還原脫氯作用；王一雄教授說明 PCBs 中 congeners 分解活性與 HPLC 及 GC 分離時間有正相關關係存在；錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等則對二仁溪中底泥之污染分佈及商品化多氯聯苯之脫氯作用進行探討，再次證明二仁溪底泥中之多氯聯苯與 Aroclor 1242 近似，且以 3,4,5-TCB 所馴養之菌種針對 Aroclor 1242 之脫氯量有明顯提升。因此，本計畫主持人刻正執行「整合式河川底泥復育技術開發計畫」（NSC 98-2622-E-005-024-CC2），已經針對二仁溪底泥之模擬樣品加入 Aroclor 1242 為實驗樣品，並參酌錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等之馴養方式，已成功培養有效還原脫氯菌群。

就重金屬土壤污染而言，除以植物復育（Phytoremediation）方式以外，少有任何技術可以進行有效復育，針對河川中底泥而言，因處於水底，植物復育困難重重，目前有臺灣大學、中山大學、成功大學、中央研究院及農業試驗所等教學及研究單位的學者進行研究中，大多以現地河岸邊對高濃度重金屬底泥耐受性較高之植物進行研究。由於這些植物並非水底植物，而是河灘地所生長之植物，所以植物復育可能無法有效處理河道中水深較深處之底泥，本研究將不會進行植物復育相關技術研發。文獻中已經證實，水溶液中 Magnetite（磁鐵礦）表面可使高毒性之六價鉻離子有效還原為較低毒性之三價鉻離子，且奈米尺寸之氧化鐵顆粒更有效吸附三價砷與五價砷離子（Peterson *et al.*, 1996; Shipley *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2009）。本計畫主持人張書奇已經使用其自行合成之氧化鐵奈米顆粒成功進行三價砷與五價砷之吸附實驗，證實其氧化鐵奈米顆粒具有非常高之五價砷吸附能力，其單位吸附量高達 206 mg g^{-1} ，超過目前文獻中所記載之最高單位吸附量，對三價砷之吸附能力則與文獻中最高者相差無幾（如表 3 所示）。同時，這些自行合成之氧化鐵奈米顆粒具有目前文獻記載中最快之吸附速率，在所測試之濃度範圍內，均可於 30 分鐘內達到吸附平衡，約為文獻記載之吸附平衡時間之四分之一（Yavuz *et al.* 2006）。因此，本計畫除將針對蔡與 PCBs 生物分解過程中可能導致之重金屬物種之變遷與如何降低其生態毒性影響，也將嘗試加入新式奈米氧化鐵吸附材達到同時去除砷及促成六價鉻還原為三價鉻反應進行技術研發。

表 3 張書奇實驗室所合成之氧化鐵奈米顆粒尺寸與單位吸附量

項目	國內外技術	本實驗室技術
最小粒徑	約 1~2 nm	單一粒徑約 1.0~1.3 nm 聚集團約 3.0 nm
As(III) 吸附量	172.5 mg g ⁻¹ * ¹	>168.8 mg g ⁻¹
As(V) 吸附量	≤200 mg g ⁻¹ * ²	>206 mg g ⁻¹

*¹Auffan *et al.* 2008. *²Yavuz *et al.* 2006.

茲將本計畫擬整治污染物之物理特性列表如表 4 所示。PAHs 中環數愈低，則密度愈低、Log K_{ow} 較低且溶解度較高，因此以河川表層底泥富含有機質之情況下，環數愈高者可能因吸附作用而累積愈多，在超過其吸附容量之情況下，則會向下移動。其中，因 Log K_{ow} 之差異，較多環者應有較強之趨勢停留在有機質中；復因密度差異，向下移動之速度，多環者應較快且侵入之深度應較深；而溶解度有可能使得苯環數較低者存留於上層底泥中，因上層底泥較為鬆散而孔隙中含水量較高（Yamazaki, 1992）。由前述之底泥中 PAH 檢測濃度達 45 mg kg⁻¹，估計應有屬於 PAHs 之 DNAPL（Dense Non-Aqueous Phase Liquid）相存在（水中飽和溶解度<底泥乾基檢測值），即在土壤孔隙中應有純 PAHs 之液態相存在。就 PCBs 而言，

表 4 本計畫擬整治污染物之物理特性

污染物	密度(g cm ⁻³)	Log K _{ow}	水中溶解度 (mg L ⁻¹)
Naphthalene	1.14	3.37	~30
Aroclor 1242	1.24	5.58 (4.50~7.00)	.085~0.340
Aroclor 1254	1.51	6.5	0.012-0.057
Cr ⁶⁺ /Cr ³⁺ 、As ⁵⁺ /As ³⁺ 、Cu ²⁺	-	-	視環境情況而定

資料來源: Luthy *et al.*, 1997 及化學物質之 MSDS

Aroclor 1242 在商品化多氯聯苯中屬於相對較輕質，其單一分子所鍵結氯之數量由 1 至 6 不等（見表 5）；但 Aroclor 1254 已經是較偏中重質之 PCBs，其單一分子所鍵結氯之數量由 4 至 7 不等（見表 6）。所以其 Log K_{ow} 及水中溶解度均以一範圍表示之，氯取代基愈少者，則其密度、Log K_{ow} 較低，而溶解度較高。因 PAHs 濃度高於其在水中之溶解度，底泥中將存在純 PAHs，部分 PCBs 將有可能分佈於 PAHs 之 DNAPL 相內；也因為 PCBs 之底泥檢測濃度已超過其可能水中溶解度，估計也可能有 PCBs 之 DNAPL blobs 存在，部分 PAHs 也可能分佈於 PCBs 之 DNAPL 相

內。但由於 PAHs 之濃度為 PCBs 約 10 倍，故以 PCBs 分布於於 PAHs 之 DNAPL 相內之情況應較為普遍。由於單一相之 NAPL 在水中之溶解度較多種 NAPL 共存情況下更低（Wiedemeier *et al.*, 1999），預計在水中 PAHs 及 PCBs 之生物便利性（Bioavailability）尚須考慮（1）各該污染物在所存在之相中進行土壤孔隙中擴散速率、（2）土壤顆粒表面液態層進入外層水相之傳輸速率、（3）土壤介質中水之流速以及生物分解速率，方能確認何者控制各該污染化學物質之生物便利性（Ramaswami and Luthy, 2002）。由於本計畫研究對象為混合物，生物便利性之推估將不易由學理方面推估而得，必須於底泥水樣中直接進行檢測分析。同時，參考本實驗室在二仁溪底泥採樣之實際經驗，在所有河段底泥中均有油質液體存在，自採樣鏟穿透底泥層約 5 公分時，即可見到有油質液體浮出水面之情形。此現象說明，底泥中不僅有 DNAPL 存在，也有超出溶解度之 LNAPL（Light Non-Aqueous Phase Liquid）存在。

對微生物而言，PAHs 有可能扮演電子供應者之角色而 PCBs 可同時扮演電子供給者與電子接受者，經由鹵呼吸作用（Halorespiration）或是直接好氧分解而達到脫氯之目的。但就工程實際經驗而言，通常需要 25~100 倍污染物質質量之基質當作電子供應者才能有效消耗其他電子供應者以達到硫酸還原或是甲烷生成之氧化還原狀態（Adriaens, 2003；Wiedemeier *et al.*, 1999）。經由簡易之化學當量計算可知（以二環之萘與四氯聯苯為基準），PAHs 所提供之電子當量數應足以提供所有多氯聯苯進行還原脫氯之用（以鹵呼吸菌之 $f_s=0.3$, $f_{RDC}=0.7$ 計算），但由文獻可知 PAHs 降解之最佳環境為好氧，而非厭氧，其冗長分解路徑可能成為遂行鹵呼吸作用之瓶頸。但是本計畫之第一年計畫期中採樣結果顯示所有萘均於三個月內幾乎完全降解（包含自由回復之控制組），可至少提供 500 倍於所添加之 Aroclor 1242（同源物見表 5）進行厭氧脫氯所需之電子，但控制組（自然回復組）中之 Aroclor 1242 僅降解約 21%，顯示底泥中具有非常有效之萘之厭氧分解菌群，而且此萘分解菌群在分解萘時並未同時將 Aroclor 1242 當作電子接受者使用。因此，為有效進行 Aroclor 1254（同源物見表 6）之還原脫氯反應，本計畫將以計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液作為容易分解之基質及電子供應者，使厭氧發酵菌進行反應產生氫氣，有效提供鹵呼吸菌群進行 Aroclor 1254 之還原脫氯反應。計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液具有以下特性：（1）其配方為完全之食品級配方，可直接注入復育整治之土壤、地下水或底泥中，可完全為微生物所分解利

表 5 Aroclor 1242 所含氯聯苯同源物成分

Peak no.	IUPAC no.	Congener	Homolog no.	Measured mass percent	Computed mole percent
1	1	2-	1	0.000	0.000
2	2	3-	1	0.000	0.000
3	3	4-	1	0.000	0.000
4	4,10	2,2', 2,6'-	2	2.745	3.284
5	7,9	2,4', 2,5'-	2	1.000	1.197
6	6	2,3'-	2	1.342	1.606
7	8,5	2,4', 2,3'-	2	6.191	7.407
8	19	2,2', 6'-	3	0.906	0.939
9	12,13	3,4-, 3,4'-	2	0.000	0.000
10	15,18	2,2', 5-, 4,4' (70:30)	3	9.896	10.258
11	17	2,2', 4'-	3	4.490	4.654
12	27,24	2,3', 6-, 2,3', 6'-	3	0.850	0.881
13	16,32	2,2', 3-, 2,4', 6'-	3	5.090	5.276
14	26	2,3', 5'-	3	1.239	1.284
15	25	2,3', 4'-	3	0.916	0.950
16	31	2,4', 5'-	3	6.785	7.033
17	28	2,4', 4'-	3	8.676	8.993
18	33,20,21	2', 3,4-, 2,3,3', 2,3,4'-	3	6.288	6.518
19	22	2,3,4'-	3	2.891	2.997
20	45	2,2', 3,6'-	4	1.093	0.999
21	46	2,2', 3,6'-	4	0.790	0.722
22	52	2,2', 5,5'-	4	3.231	2.954
23	49	2,2', 4,5'-	4	2.569	2.348
24	47	2,2', 4,4'-	4	1.097	1.003
25	48	2,2', 4,5'-	4	1.471	1.345
26	44	2,2', 3,5'-	4	3.225	2.948
27	37,42	3,4,4'-, 2,2', 3,4'- (60:40)	4	3.294	3.414
28	41,64,71	2,2', 3,4-, 2,3,4', 6-, 2,3', 4', 6'-	4	3.115	2.847
29	40	2,2', 3,3'-	4	1.039	0.950
30	58,63	2,3,3', 5'-, 2,3,4', 5'-	4	0.000	0.000
31	74	2,4,4', 5'-	4	1.605	1.467
32	70,76,61	2,3', 4', 5-, 2', 3,4,5-, 2,3,4,5'-	4	3.403	3.111
33	66,93,95	2,3', 4,4'-, 2,2', 3,5,6-, 2,2', 3,5,6- (96:04)	5	3.657	3.343
34	91,55	2,2', 3,4', 6-, 2,3,3', 4- (80:20)	5	0.744	0.609
35	56,60	2,3,3', 4-, 2,3,4,4'-	4	2.594	2.372
36	84,92	2,2', 3,3', 6-, 2,2', 3,5,5'-	5	0.740	0.605
37	101,90	2,2', 4,5,5'-, 2,2', 3,4', 5-	5	0.880	0.720
38	99	2,2', 4,4', 5'-	5	0.751	0.614
39	83,109	2,2', 3,3', 5-, 2,3,3', 4,6-	5	0.000	0.000
40	97,86	2,2', 3', 4,5-, 2,2', 3,4,5-	5	0.719	0.588
41	87,111,115	2,2', 3,4,5'-, 2,3,3', 5,5'-, 2,3,4,4', 6-	5	0.783	0.640
42	85,116	2,2', 3,4,4'-, 2,3,4,5,6-	5	0.725	0.593
43	136	2,2', 3,3', 6,6'-	6	0.000	0.000
44	110,77	2,3,3', 4', 6-, 3,3', 4,4'- (70:30)	5	0.977	0.799
45	82	2,2', 3,3', 4'-	5	0.671	0.549
46	151	2,2', 3,5,5', 6-	6	0.000	0.000
47	135,124,144	2,2', 3,3', 5,6-, 2', 3,4,5,5'-, 2,2', 3,4,5', 6-	6	0.000	0.000
48	107,108,147	2,3,3', 4', 5-, 2,3,3', 4,5'-, 2,2', 3,4', 5,6- (85:15)	6	0.000	0.000
49	106,118,149	2,3,3', 4,5-, 2,3', 4,4', 5-, 2,2', 3,4', 5', 6-	5	0.777	0.635
50	134,143,114	2,2', 3,3', 5,6-, 2,2', 3,4,5,6-, 2,3,4,4', 5-	6	0.000	0.000
51	146,161	2,2', 3,4', 5,5'-, 2,3,3', 4,5', 6-	6	0.000	0.000
52	105,132	2,3,3', 4,4'-, 2,2', 3,3', 4,6'-	5	0.744	0.550

Note: Underline indicates possible principal constituents of coeluting congeners for Aroclor 1242.

資料來源: Luthy *et al.*, 1997

用；(2) 其粒徑在 100 奈米以下，比表面積較一般市售之乳化液高出 10 倍以上；
 (3) 由於粒徑小，在地下水或底泥中之傳輸速度與離子型態追蹤劑相當（如表 6 所示）。其在顆粒大小經動態光散射儀量測結果與實際在電子顯微鏡下之型態分佈如圖五所示。根據表 4 之資料顯示，若要提供電子（100 倍當量）進行有效之厭氧

還原脫氯反應，1 g 之 Aroclor 1254 將需要約 8.12 g 之萘或是 8.32 g 之植物油，即 1

表 6 Aroclor 1254 所含氯聯苯同源物成分

Peak no.	Relative retention time (compared with γ -lindane capture)	BZ no. ^b	Congener assignment	% of unlabeled Aroclor
1	1.496	52	2,2',5,5' ^c	220
2	1.528	49	2,2',4,5' ^c	126
3	1.641	44	2,2',3,5' ^c	145
4	1.735	41, 64, 71, 72	2,2',3,4' ^d ; 2,3,4',6' ^d ; 2,3',4',6' ^d 2,3',5,5' ^e	77
5	1.798	40, 103	2,2',3,3' ^c ; 2,2',4,5',6' ^c	54
6	1.885			85
7	1.916	74	2,4,4',5' ^d	22
8	1.945	70	2,3',4',5' ^c	32
9	1.978	66, 95	2,3',4,4' ^c ; 2,2',3,5',6' ^d	57
10	2.038	91	2,2',3,4',6' ^d	67
11	2.122	56, 60	2,3,3',4' ^d ; 2,3,4,4' ^d	32
12	2.182	101	2,2',4,5,5' ^c	74
13	2.231	99	2,2',4,4',5' ^d	63
14	2.289			116
15	2.332	83	2,2',3,3',5' ^d	79
16	2.379	97	2,2',3',4,5' ^c	56
17	2.428	87	2,2',3,4,5' ^c	71
18	2.469	85	2,2',3,4,4' ^d	51
19	2.523	77, 110	3,3',4,4' ^c ; 2,3,3',4',6' ^d	80
20	2.633	82	2,2',3,3',4' ^d	29
21	2.697	151	2,2',3,5,5',6' ^d	73
22	2.735			57
23	2.785	118, 149	2,3',4,4',5' ^c ; 2,2',3,4',5',6' ^{d,e}	67
24	2.878	143	2,2',3,4,5,6' ^{d,f}	73
25	2.900	134	2,2',3,3',5,6' ^{d,f}	35
26	2.924			35
27	2.964	146	2,2',3,4',5,5' ^d	86
28	3.027	153	2,2',4,4',5,5' ^c	134
29	3.062	132	2,2',3,3',4,6' ^d	56
30	3.163	141	2,2',3,4,5,5' ^{d,e}	94
31	3.239	130	2,2',3,3',4,5' ^d	91
32	3.265	137	2,2',3,4,4',5' ^{d,e}	36
33	3.327	138	2,2',3,4,4',5' ^c	122
34	3.355	158	2,3,3',4,4',6' ^d	64
35	3.415	129	2,2',3,3',4,5' ^{d,e}	70
36	3.632	128	2,2',3,3',4,4' ^c	100
37	3.790			138
38	3.916	156	2,3,3',4,4',5' ^d	91
39	3.981	172	2,2',3,3',4,5,5' ^d	78
40	4.123	180	2,2',3,4,4',5,5' ^{d,e}	208

^a Peak 36 (2,2',3,3',4,4'-hexachlorobiphenyl) was taken as the internal standard and set to 100%.

^b Ballschmitter and Zell (3) numbers for PCB congeners.

資料來源：Kohler et al, 1988

mg kg⁻¹之Aroclor 1254 需要 8.12 mg kg⁻¹之萘或是 8.32 mg kg⁻¹ 之植物油（約為每公斤底泥中加入 0.1%之奈米乳化液約 37 mL即可）。文獻中有關於Aroclor 1254 之生物降解，最具有代表性者應屬密西根州立大學Boyd 與Tiedje之相關研究。該研究團隊於 1988 年底發表於Science 之多氯聯苯可由哈德遜河之底泥微生物進行厭氧脫氯反應。此篇文獻雖以Aroclor 1242 進行研究，但發現六氯聯苯再 16 週之厭氧培養下，可 100%去除；同時期加州大學河邊分校(UC Riverside)之Focht 教授團隊則是發現Acinetobacter spp. strain P6 與 B1B，可針對Aroclor 1254 進行共代謝反應（Kohler et al., 1988）。該研究團隊復於 1990 年再度以哈德遜河之底泥微生物作為生物分解菌群發表針對PCBs四種商品之厭氧生物分解之結果，顯示可在 8 周內移

除Aroclor 1254 上 63%之對位（para）與間位（meta）之氯。Natarajan *et al.*（1998）以密西根湖底泥微生物進行Aroclor 1254 之厭氧生物降解，發現在 24 周內可降解達 70%左右，且未造成低氯數之PCB同源物之累積。

表 7 張書奇實驗室所調製之食品級奈米乳化液特性

項目	市場技術*	本實驗室技術
油顆粒粒徑	約 1000 nm	100 nm 以下
地下水層中傳輸距離	~2m	> 5m
傳輸速度	<<V _{追蹤劑}	約等於V _{追蹤劑}

*以目前市場上最有名之 EOS®為比較對象

此外，微生物對萘（及其他 PAHs）之分解將產生脂肪酸而降低底泥中 pH 值，此舉可能增加重金屬在水中之濃度及存在型式（Speciation）。而且還原脫氯作用也有可能造成氯離子在水中濃度升高與 pH 值下降，導致重金屬離子與氯離子形成錯化合物。由於三價鉻在高濃度之氯離子水溶液中，將極容易與氯離子形成錯合物（CrCl₂⁺）而降低 Cr³⁺濃度，此舉有可能有助於土壤溶液中 CrO₄²⁻進行還原反應（Morel and Hering, 1993），且在表層底泥（約 3-5 公分）以下之厭氧環境中，也有可能被微生物做為電子接受者使用而還原。以奈米氧化鐵進行銅離子吸附之研究較為少見，目前相關研究顯示 8 nm 大小之 maghemite nanoparticle 可有效吸附 Cu²⁺、Ni²⁺與 Cr⁶⁺，期中 Cu²⁺與 Ni²⁺在 pH 8 以上，均可達到最高之去除率，但 Cr⁶⁺之吸附量隨著 pH 值上升而下降，可能與其存在型態為陰離子相關（Hu *et al.*, 2006）；以 maghemite nanoparticle 進行重金屬離子吸附之動力學實驗結果顯示其吸附平衡可在 10 分鐘內完成（Cu²⁺與 Cr⁶⁺均為 100 mg L⁻¹，各在 pH 值 6.5 與 2.5 下進行）。此外，Kim *et al.*（2003）則是以 magnetite particle 附著於 MSM 基材上近型銅之吸附實驗，發現可以有效移除銅離子。因為 magnetite nanoparticle 在空氣中極易氧化為 maghemite，故以 magnetite nanoparticle 進行銅與鉻之吸附去除應屬可行。以砷之物理吸附作用而言，以 magnetite nanoparticle 進行吸附移除是近十年來之重要研究課題。在較低 pH 值之情況下，砷酸及亞砷酸較易被帶正電之物質吸附，如鐵氧化物與鋁氧化物（Park *et al.*, 2006）；氧化還原環境下，三價砷與五價砷可能轉換型態，如在氧化鐵 magnetite 表面上，但多數學者指出，三價砷在氧化鐵（如 magnetite、maghemite）表面不會轉化為五價砷，而即使轉化為五價砷，其鍵結更強而不易脫附（Coker *et al.*, 2006）。本計畫主持人實驗室自行製備之奈米氧化鐵

經實驗證實對三價砷與五價砷均可在 5-15 分鐘內完吸附反應，且在第一年計畫已顯現初步效果（詳見下節場址背景資料說明）。

綜合以上所述，本計畫將針對 PAHs 與 PCBs 降解過程中鉻、銅與砷在底泥孔隙水中（sediment pore water）移除之檢測分析與原因探討。

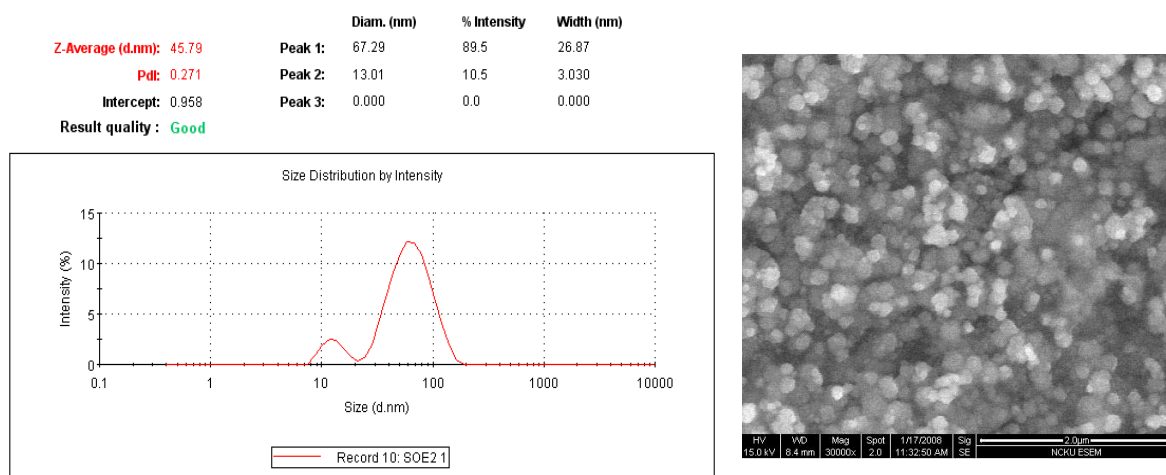


圖 5 食品級奈米乳化液動態光散射儀量測結果與電子顯微鏡影像（張書奇實驗室提供）

（四）模場試驗位址之背景資料分析說明

以下針對模場試驗場址之背景，試驗之目的、重要性、及國內外有關之相關執行情況進行說明。如同計畫背景中所述，二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。歷經多年之學者與環保署調查資料顯示，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要（余光昌，2004）。多氯聯苯部份，因已經遠超我國之土壤污染管制標準（ 0.09 mg kg^{-1} ）約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育（環保署，2008）。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ （潘復華，2002），在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。重金屬污染部份，以三爺宮溪（台南市仁德區境內）沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重，以鉻與砷之濃度與毒性相對較高而有較顯著風險，有必要針對其在二仁溪底泥中之可能

離子型態轉換與毒性降低方法進行研究。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物（田倩蓉，2008；王正雄等，2002）。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效鑑定。二仁溪支流三爺宮溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺宮溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，據計畫主持人張書奇於三爺宮溪永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

水文地質方面，二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量砂粒與沙礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災（民國 99 年莫拉克颱風過境引起）之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1850 公釐，多集中於豐水期（4-9 月）。此降雨集中現象似乎也導致二仁溪水質在豐水期期間之溶氧相對較高（行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010）。二仁溪與三爺宮溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱等如下圖所示。左上角落之地圖可以顯示二仁溪（較粗之藍色曲線）與三爺宮溪（較細之藍色曲線）中下游，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西，最後在三爺宮溪與二仁溪匯流處一同匯入二仁溪。實際選定之模場試驗位置之考量因子為：（1）底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；（2）底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性（南荳橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高）；（3）河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易。基於以上考量，選定三爺宮溪永寧橋下游為第一優先場址，二層行橋上下游為第二優先場址。此外，復因三爺宮溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；且三爺宮溪之流量與二仁溪主流比較相

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳，故以三爺宮附近為較佳之選擇。永寧橋上下游於豐水期及枯水期之照片如圖 7 所示。

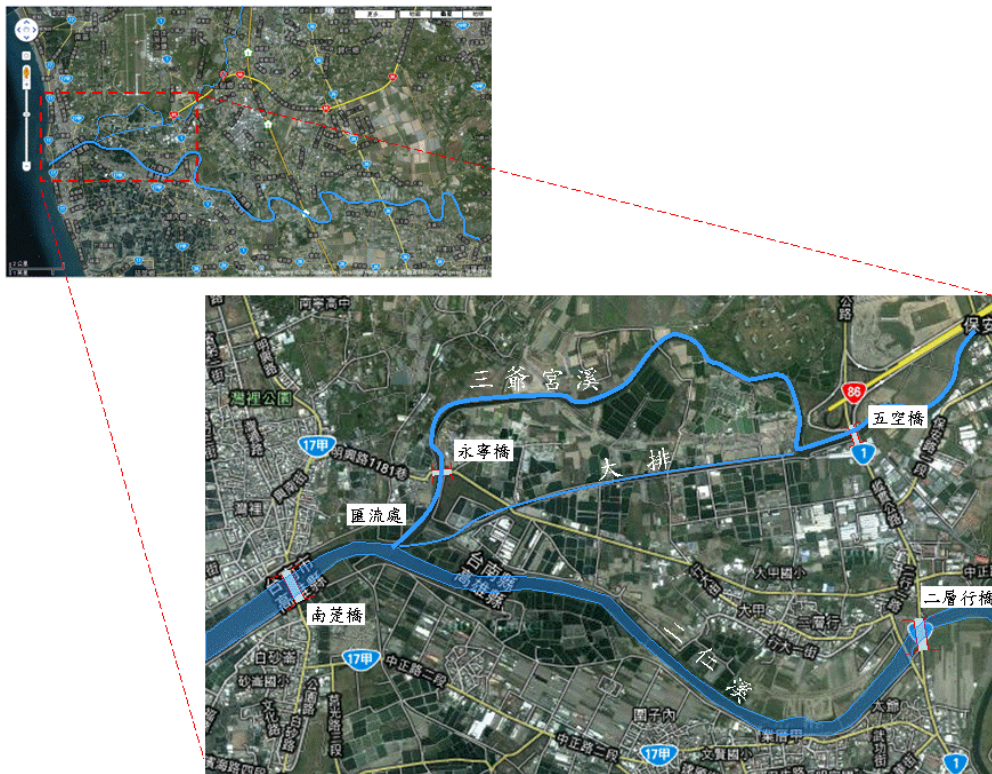


圖 6 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖（摘錄自 Google.com 並加以標示）

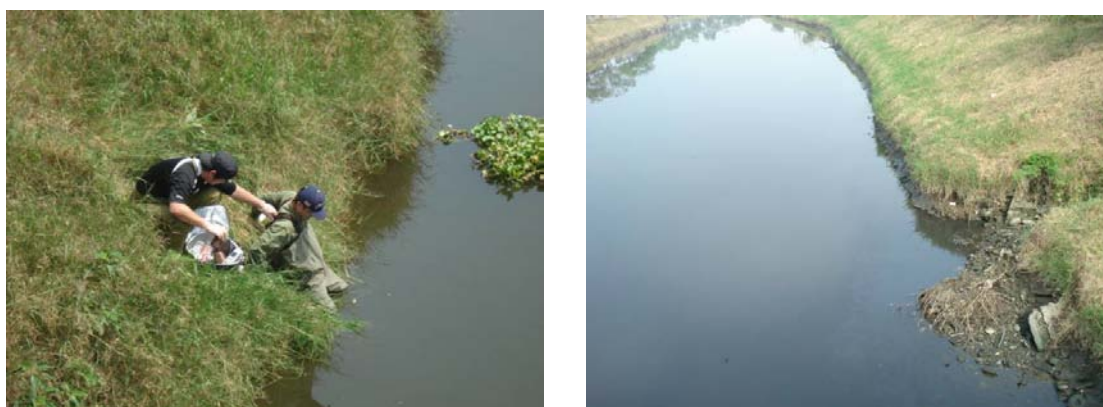


圖 7 二仁溪支流三爺宮溪永寧橋於豐水期（左）與枯水期（右）河面情況
（兩者水位差約有 0.5-1.0 公尺，張書奇實驗室提供）

以下就預定場址三爺宮溪與二仁溪匯流處上游之永寧橋附近之水質及底泥背

景資料說明如下，三爺宮溪之永寧橋附近為行政院環境保護署水質監測站之一，此處以永寧橋、橫跨三爺宮溪且位居永寧橋上游之五空橋、二仁溪之二層行橋以及位居永寧橋上游之南荳橋共四測站之 2008-2010 水質做一簡單之比較，如圖八為所示，比較所採樣之河水中酸鹼度（pH 值）、導電度、溶氧、生化需氧量、大腸桿菌群與氯鹽。由圖中可以看出，水質之酸鹼度均在中性偏鹼，但多分布在 pH 值 7.5-8.5 之間；導電度均相當高，顯示離子濃度高，永寧橋之數值居中；溶氧部份，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為低，顯示較偏厭氧情況；生化需氧量部分，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南荳橋為高，顯示有機污染物可能較多，且可觀察到規律之季節性變化；大腸桿菌群部分，四測站數值均相當高，永寧橋之數值居中，其細菌密度（cell density）似乎也有季節性變化；氯鹽部分，由於五空橋已非屬感潮河段，故未加以檢測，以其餘三測站之數值比較，永寧橋之數值稍低，其中雨季月份中有數次降低之情況，應是大量降雨造成。由各項指標看來，自 2008 年以來，無論是二仁溪或是三爺宮溪，污染並無明顯降低情況。由此歷史性資料，也足以支持永寧橋下由之匯流處之水質污染特性在整體二仁溪流域中，應屬具有代表性之地點。

其次針對行政院環境保護署環境檢驗所於 2005 年 3 月、2005 年 8 月與 2008 年 3 月在二仁溪與三爺宮溪之底泥重金屬進行採樣檢測之數據加以比較，此處僅摘錄南荳橋、三爺宮溪與二仁溪匯流處、二層行橋以及永寧橋四個採樣點之資料進行比較（如圖九所示）。由於縱軸尺度一致，故各圖形之數值可直接比較之。比較四個檢測點之資料，永寧橋之重金屬污染明顯超過其他三個採樣點，其中最高的是鉻與鋅。所有底泥樣品中，均以鉻、鋅、銅、鉛與鎳為大宗。其中三爺宮溪永寧橋之底泥中之砷濃度明顯超出其他地點，若將八種重金屬濃度視作指紋分佈，可以發現二仁溪主流由較上游之二層行橋至較下游匯流處、南荳橋一帶之底泥中重金屬之分佈非常類似。由底泥樣品看來，即使有可能有不均質性（heterogeneity）存在而導致不確定性較高，但整體而言，2005-2008 年之間，底泥污染程度似有持平或增加之趨勢。此次模場試驗地點選擇永寧橋下游匯流處地點，也正因其重金屬濃度較高，可有效觀察重金屬降低程度，避免濃度過低導致難以檢測之困擾，譬如砷之濃度在其他地點恐有不易檢測之情形。同時，也可觀察高重金屬濃度是否會抑制微生物降解污染物活性之可能。

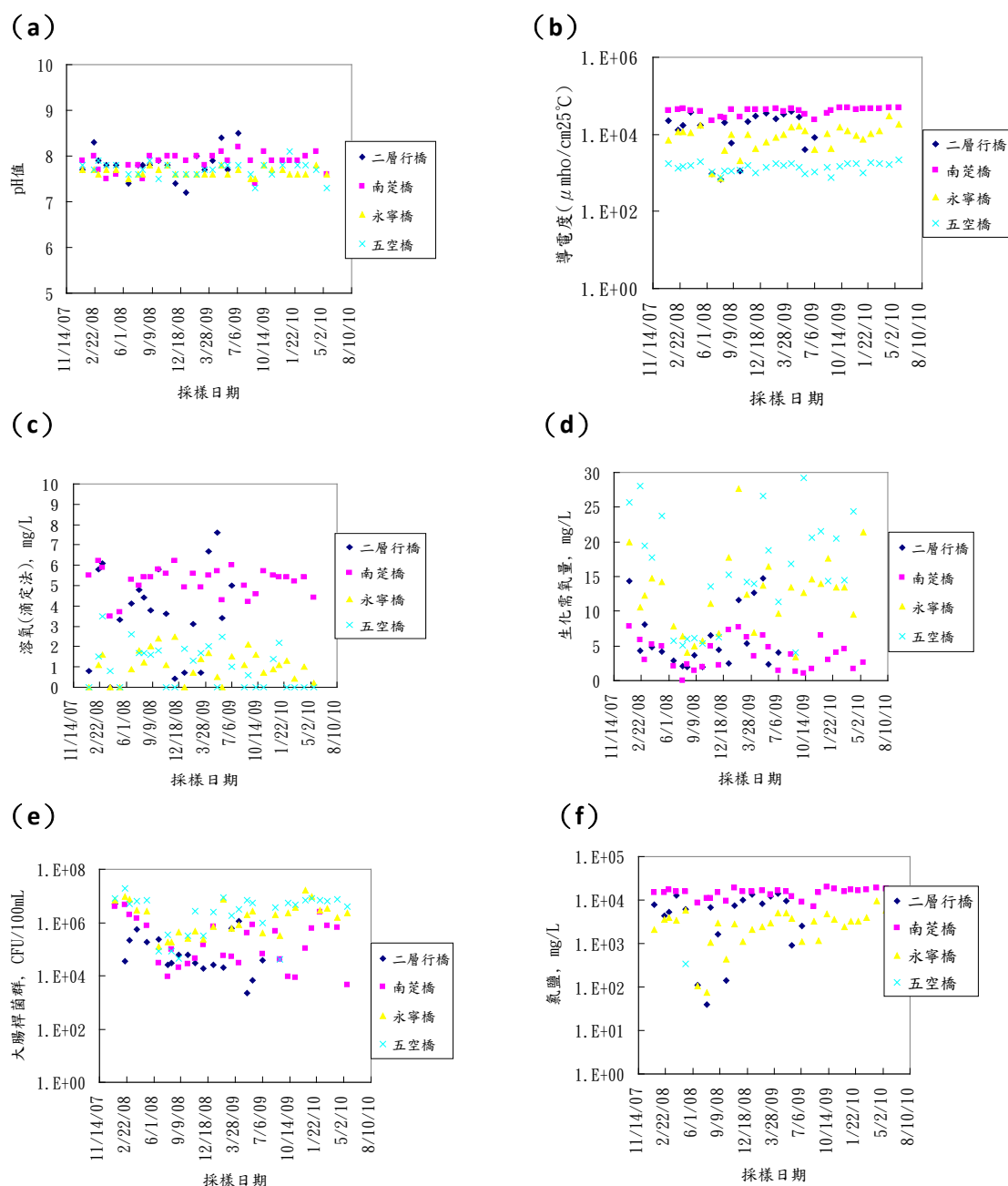


圖 8 二仁溪之四水質測站之主要指標檢測結果，(a) pH 值 (b) 導電度 (c) 溶氧 (d) 生化需氧量 (e) 大腸桿菌群 (f) 氨鹽（資料來自行政院環境保護署水質監測資訊網）

以底泥粒徑分布而言，根據本計畫主持人親自採樣之經驗而言，三爺宮溪永寧橋附近之底泥屬於較少砂土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南荳橋一帶，其次為三爺宮溪與二仁溪匯流處（如圖十所示）。南荳橋 2 之樣品非常特殊，位於南荳橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之砂土與黏土質之土壤，且似乎有廢

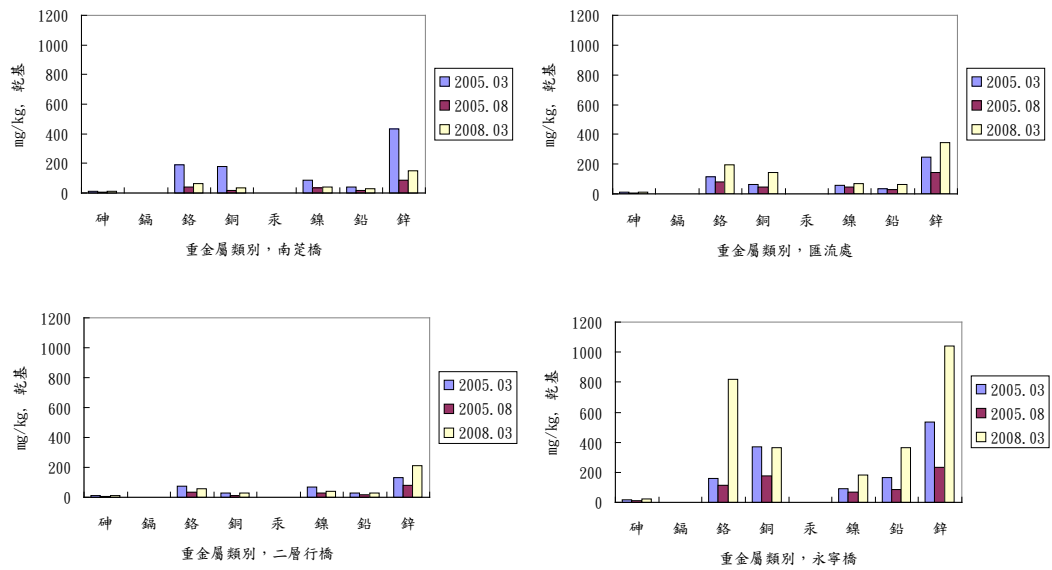


圖 9 二仁溪之四底泥採樣點之重金屬污染濃度檢測結果
(資料來源：行政院環境保護署環境檢驗所)

油傾倒之情況，表面泛綠且有極重之重油氣味。永寧橋之底泥樣品非常難以採集，因為每次採樣勺撈起之底泥中有太多垃圾，待摒除大顆粒之垃圾之後，剩下之底泥相當有限，單一採樣瓶之樣品通常需採集 10 次以上方能完成。因此，其粒徑分佈較難呈現現地樣品之實際情況，就現場以手指觸感（簡易之土壤顆粒分級方法）而言，與其他採樣地點較無太明顯差別，故較適合做為模場試驗地點。

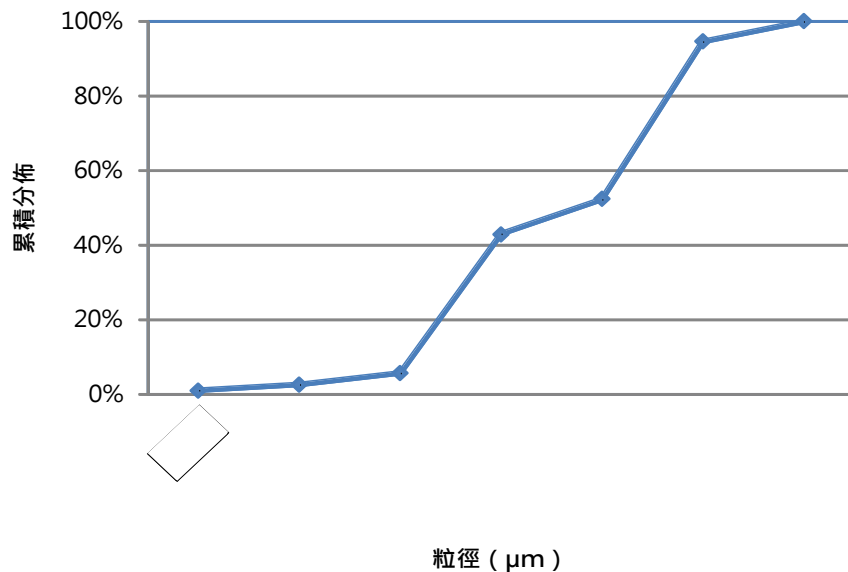


圖 10 二仁溪底泥粒徑分布情形（張書奇實驗室提供）

本模場試驗之目的在於比較有無使用外加電子供應者與吸附劑之情況下，

PAHs、PCBs 與重金屬之濃度演變情況，以提供未來底泥整治上一項低成本高去除效率之選項。主要策略為使用最新底泥生物整治助劑-食品級植物油奈米乳化液做為電子供應者進行 PCBs 之厭氧還原脫氯反應，並藉由每周固定之氧化鐵吸附操作進行少量之曝氣，將環境調整為略偏好氧，以有效進行 PAHs 與低氯 PCBs 之好氧分解，同時也可有效分解殘餘之植物油奈米乳化液；同時監控重金屬離子之可能溶出情況，並於低溶氧狀態下進行鉻與砷之吸附移除。模場試驗將進行以下四種不同試驗：（1）完全未加入任何植物油奈米乳化液與氧化鐵奈米顆粒之自然回復實驗（厭氧）、（2）只加入植物油奈米乳化液（厭氧）、（3）只加入奈米氧化鐵（厭氧）並進行回收操作與（4）加入植物油奈米乳化液與奈米氧化鐵並進行回收操作，以有效比較 PAHs、PCBs 與重金屬在底泥中降低之情況。雖然河水中溶氧有時可達到好氧之情況（一般以 0.5 mg L⁻¹ 為分界），但以實地採樣量測結果顯示：通常在底泥表面以下 3-5 公分即呈現厭氧狀態。

目前針對底泥污染整治方面，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較為常見者有疏濬法（dredging）、水域掩埋（confined disposal facility）、自然回復（natural recovery）、水下掩埋（confined aquatic disposal）、現址加蓋處理（in situ capping）及深海棄置（deep ocean dumping），如圖十一所示（Adriaens *et al.*, 2006）。較早期經常使用者即為疏濬法（dredging），此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理（如掩埋場）或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成高污染濃度之底泥揚起隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因疏濬法有上述缺點，故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終處置，並未加以處理。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解者，方可使用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理

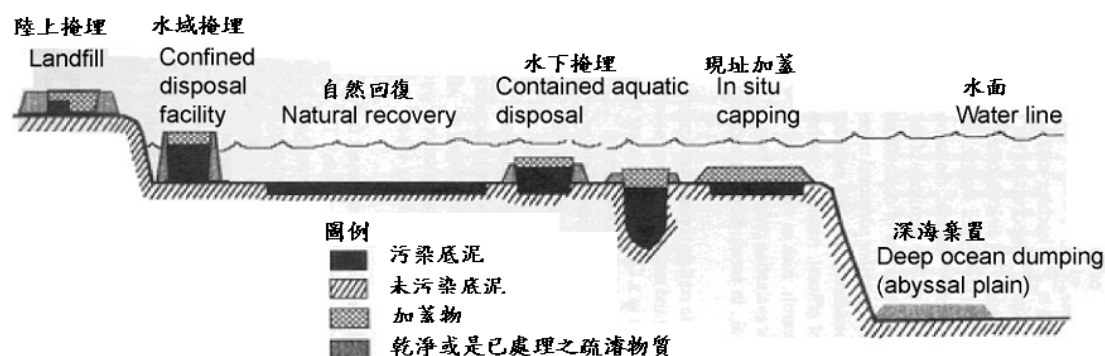


圖 11 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, *et al.*, 2006)

(active capping)；此外，也有將飛灰或是活性碳吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究 (Burgess *et al.*, 2009; Jonker *et al.*, 2009)。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，以上方法大多無法有效適用，茲列表如表 8 所示，故應另謀有效積極之處理方法。

表 8 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

整治方法	對我國河川底泥之適用性				整體 評價	備註
	河道 狹小	坡陡 流急	暴雨 頻仍	污染 廣泛		
浚漂法	中	低	低	低	低	高濃度大範圍污染，後續處理成本過高且可能擴大污染。
水域掩埋	低	中	中	低	中低	河道狹窄而適用。
自然回復	中	中	中	中	中	因河川底泥污染物通常為難分解污物。
水下掩埋	中	低	中	低	中低	河道狹窄且淺故較不適用。
現址加蓋	中	低	低	中	中低	因坡陡流急及暴雨容易損壞。
加入吸附物	中	低	低	中	中	因坡陡流急及暴雨容易沖刷流失，除非如本計畫所使用之氧化鐵具有快速動力學及可磁力回收之特性。
深海棄置	中	中	中	低	中	我國政策不鼓勵海洋棄置之最終處置且浚漂時可能擴大污染。

由以上敘述可知本模場試驗之重要性可歸納為（1）因二仁溪之污染物非常廣泛，本模場試驗之結果足以有效提供台灣其他受到類似污染之河川底泥整治參

考；(2) 本模場試驗為針對我國典型氣候與流況進行之整合式復育試驗，所獲得之數據及經驗將切合台灣之需求；(3) 本模場試驗所使用之試驗組合為獨特創舉，將可提供國際間底泥整治之不同策略，即包括自然衰減（**natural recovery**）、生物刺激（**biostimulation**）、物理化學吸附回收及整合式復育四種不同策略之對照；(4) 本模場試驗為第一個本土化之底泥整治模場試驗，可有效培養我國底泥污染調查與整治人才及累積其實務經驗。

第三章. 研究方法與過程

章節摘要：本章針對本計畫相關研究方法與過程進行介紹，計畫架構與技術關聯、執行方法，分段說明如下。其中模場設施變更部分將於第四章說明。

一、計畫架構與技術關聯

本計畫之成員包括中興大學環境工程學系張書奇實驗室（以興大環工簡稱之）、嘉南藥理科技大學環境工程與科學系余光昌與蔡利局教授實驗室（以嘉南環工簡稱之）與瑞昶科技股份有限公司（以瑞昶科技簡稱之），計畫工作項目概分為三項，即復育材料製備、現地模場試驗與採樣分析報告，執行架構如下圖所示。復育材料製備為計畫主持人張書奇實驗室之專長，故完全由興大環工主導，現地模場試驗部份包括模場試驗設施施工、現場操作與每日操作量測與最後之復原工作，此部分將以興大環工為主，嘉南環工為輔；因整體計畫與模場試驗設施設計均由張書奇實驗室負責，仍宜由計畫主持人主導；但因現地模場試驗需要有實驗人員進行每日固定項目量測與調整，興大環工恐有鞭長莫及之情況，此部分將借重余光昌與蔡利局教授實驗室研究人員進行，而實際工程實施則將借重瑞昶科技之專長。採樣分析與報告項目下之採樣分析主要由興大環工張書奇實驗室完成之，

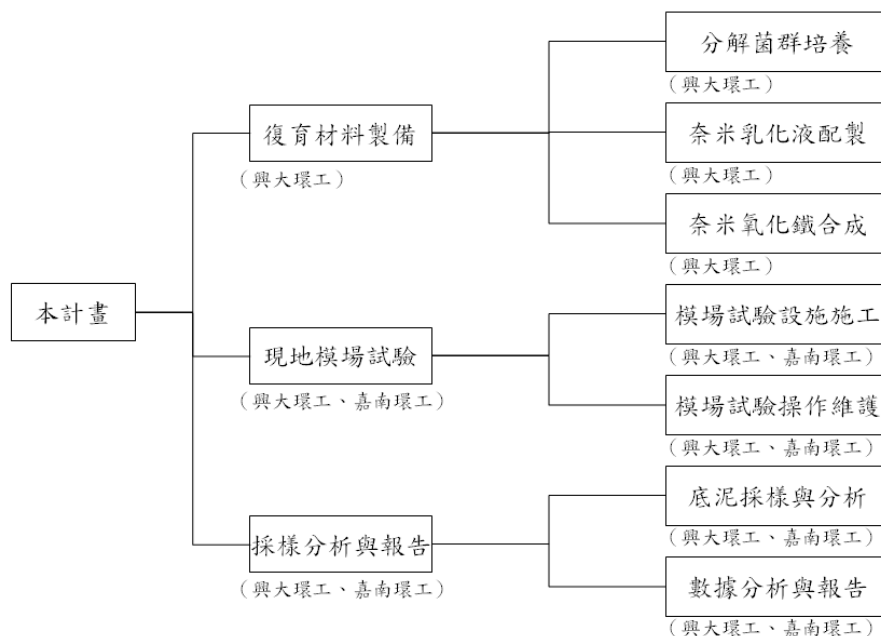


圖 12 本計畫執行架構圖

現場採樣所需之聯絡協調由嘉南環工余光昌與蔡利局老師協助，各季與期中、期

末之報告則由興大環工為主，嘉南環工與瑞昶科技共同參與討論完成。張書奇老師實驗室擁有最新之底泥復育專用之奈米科技，余光昌老師研究二仁溪底泥已有十年以上經驗，本計畫之合作廠商瑞昶科技為國內首先進行底泥背景資料調查相關研究之工程顧問公司，此一團隊實為針對二仁溪底泥進行模場試驗之最佳組合。底泥污染復育之技術關聯圖如下圖所示，主要可分為生物復育助劑研發、整治工法研發、河川底泥之毒性風險評估與重金屬污染移除，本計畫所從事之研究以藍色粗斜體字標示，主要著重於生物復育助劑研發、整治工法研發與重金屬污染移除。由此圖可見，本計畫所研發之大部分技術在國內均為尚未開發或是正在發展之服務。本計畫所提出之構想在全世界環境工程界亦屬新穎，目前文獻中尚未見到類似之報導。對我國產業而言，絕對能夠增加國際競爭力。而且目前應用於本計畫之奈米乳化液與奈米氧化鐵配方技術均屬張書奇老師實驗室所自行開發，無須他人授權，且在全世界具有絕對之優勢。在技術層面上，具有獨立自主能力，經開發完成技術轉移後，可有效提高我國底泥整治之技術能力。

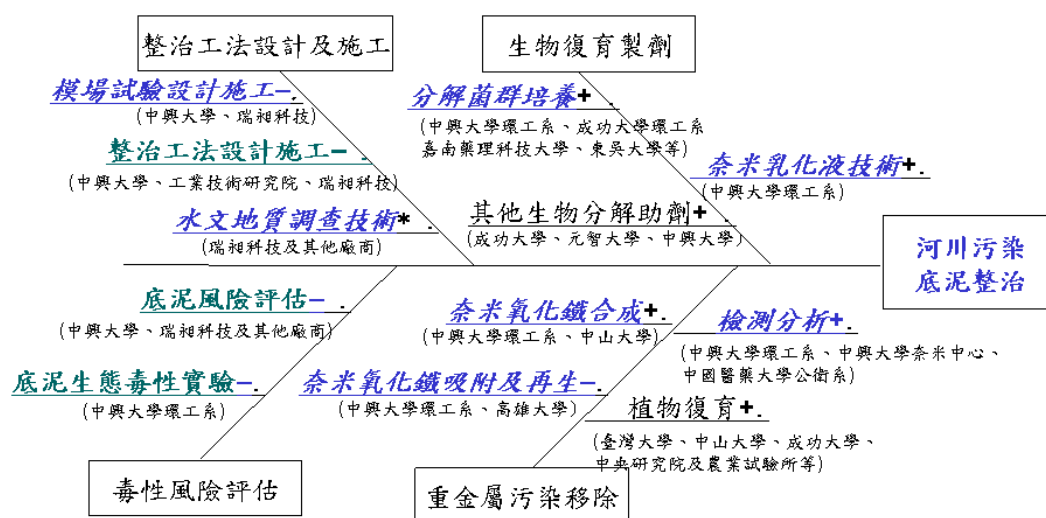


圖 13 底泥污染整治之技術關聯圖

（粗斜體字部分為本計畫範圍，風險評估部分為下年度計畫範圍）註：『*』表示我國已有之服務、技術或產品（並註明企業或機構名稱）『+』表示我國正在發展之服務、技術或產品（並註明企業或機構名稱）『-』表示我國尚未發展之服務、技術或產品。

2. 執行方法：

- A. 推動策略：本計畫之推動策略為興大環工之研發、嘉南環工之實場操作與瑞昶科技採樣調查技術互相支援、同時並進以有效縮短試驗時程。因此，分解菌群之培養與實驗室之奈米材料製備將同時進行，並且以多組實驗同時進行，以免

因現地厭氧菌馴養造成實驗進度延宕。



圖 14 模場試驗地點（圖中小方框即預定架設模場試驗設施處，空照圖摘自 Google.com）

- B. 模場規模大小及相關配套措施：模場試驗場址位於二仁溪與三爺宮溪匯流處北岸，經現地檢視河床及橋樑安全狀況後，以設置於北岸為第一優先（如圖二十五所示），因在颱風季節可避免因模場實驗設施造成通洪斷面遮蔽。此外，選定匯流處附近之原因為底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性；河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易；三爺宮溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；三爺宮溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳。現地模場試驗設施之設計如圖十四所示。其主要結構為貨櫃屋。相關之配套措施包括（1）試驗設施將比照公共工程標示，明列名稱、工程概要、工期、委託單位、執行單位、電話等相關資料，以工人辨識及緊急聯絡用；（2）並將試驗設施上方設平台與欄杆（附設救生圈），以保護實驗人員之安全，（3）為避免因此結構物造成危險，將在此設施周圍白天以紅色旗幟、夜間以閃爍警示燈方式標示；（4）此設施之上方將加裝蓋板與上鎖，將試驗期間之任何人為破壞可能性降到最低；（5）因加蓋後空氣無法流通，可因生物厭氧反應造成缺氧或充滿硫化氫或是沼氣（甲烷），實驗人員若需進入內部，應先進行通風作業；（6）每日查驗設施之完整性，並固

定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、現場氣溫、天氣等基本資料並詳實紀錄之，將進行清洗去污作業（Decontamination）避免交互污染。

C. 試驗方法與原因：本計畫之主要工作項目如圖十二所示，分為復育材料製備、現地模場試驗與採樣分析報告，茲分段敘述如下。

(i) 復育材料製備

甲、分解菌群培養：厭氧混合菌已經自台南市二仁溪下游曾受多氯聯苯污染之河底沉積物中採集，採集與儲存過程均與空氣中之氧氣隔絕。底泥微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的血清瓶（容量 1 L）中，在 30°C 恒溫培養箱靜置培養，分組定期加入商品化多氯聯苯 Aroclor 1254 及萘，使濃度分別達 0.2 ppm 及 2 ppm。在 30°C 恒溫培養箱靜置培養，每隔兩週再次加入可達相同濃度的多氯聯苯。經 Aroclor 1242 馴化增殖培養混合菌對 Aroclors 之脫氯作用經 1-2 個月之馴化培養後，自 Aroclor 1254 馴化增殖培養菌液取出 5 ml 之懸浮混合液，放入含 45 ml 培養基的血清瓶（容量 120ml）中，控制組則不加入混合菌液而以 5 ml 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的 Aroclor 1254（溶解於丙酮中）及萘，使 Aroclor 1254 及萘濃度分別為 5 mg kg⁻¹ 及 50 mg kg⁻¹（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為四個不同濃度之奈米乳化液添加量 1%、0.1%，0.01%（奈米乳化液質量對總質量）進行。添加完成後，密封容器並於 30°C 下靜置培養（因河川底泥除表面 3-5 公分有經常性擾動外，較深層者均無擾動之可能）。

乙、奈米乳化液配製：所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、礦物油及界面活性劑配製而成。測試前，所有原液仿照一般金屬切削液先稀釋 20 倍再進行測試。界面活性劑為購自 Aldrich-Sigma 之食品級之 Triton X-100（SI-X100），Tween 80 與 Brij 30。油相為植物油，水相為中興大學環工系自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法（phase-inversion method）在不同加熱與降溫條件下製備而得（張書奇等, 2007）。製備奈米氧化鐵顆粒之方式為改良式共沉澱法，其優點為設備成本低、不須高溫高壓、製得之奈米粉體純度高且粒徑均一以及製得之粉體經簡單清洗與乾燥即

可使用。特性量測：奈米油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) 量測而得。經稀釋之乳化液置入一容量 4 毫升之特定光學量測之方型試管中，再置入該儀器之量測位置。此儀器以動態光散射方式進行量測，所得之數據為平均粒徑與聚合分佈指數 (Polydispersity Index)。水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

丙、本實驗室製備奈米氧化鐵的方法為共沈澱法，共沈澱法主要是將 FeCl_3 以及 FeCl_2 水溶液依 2:1 的比例加以混合，添加 NaOH 作為還原劑，接著將混合好 FeCl_3 、 FeCl_2 以及 NaOH 之水溶液置入超音波震盪機，以 80°C 震盪 30 分鐘後取出待溫度降至室溫，以純水清洗三至四次，最後再以真空乾燥機加以乾燥，製備出 Fe_3O_4 奈米粉體。本研究所製備之 Fe_3O_4 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡 (TEM) 的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm，如圖 15 所示。奈米氧化鐵顆粒之特性量測包括穿透式電子顯微鏡觀察及尺寸量測、X 光繞射儀確認表面晶形結構、不同 pH 值之下之界達電位量測及表面鍵結情況量測。X 光繞射儀初步鑑定結果確認為 Magnetite 結晶 (張書奇等，2009；Chang *et al.*, 2012)。

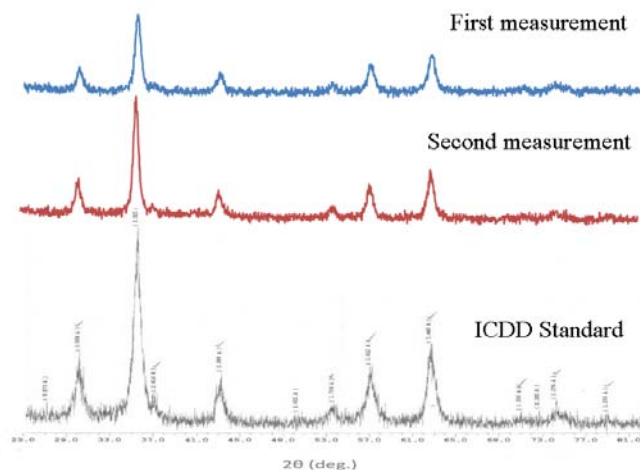


圖 15 奈米氧化鐵之 Powder XRD 圖譜與 ICDD 標準圖譜 (張書奇實驗室提供)

(ii) 現地模場試驗：模場試驗部分主要分為模場試驗設施設計施工、現場操作維護與復原兩大項，分別說明如下。

甲、模場試驗設施設計施工：模場試驗設施之設計已經在模場試驗規模中說明

並於第一年已經完成絕大部分，僅需按圖施工即可。

乙、現場操作維護與復原：如前所述，現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、生物刺激（biostimulation）、物理化學重金屬回收及整合式復育。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；生物刺激試驗組則是加入奈米乳化液及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行厭氧還原脫氯反應，同時觀察可能之生物淋溶作用對重金屬離子濃度之影響；物理化學重金屬回收則是加入奈米氧化鐵顆粒進行重金屬回收，並觀察其對背景之還原脫氯反應之影響；整合式復育則是加入奈米乳化液、必要之氮磷及其他營養份與奈米氧化鐵顆粒，並監測 Aroclor 1254 降解情形，預計至少需要 3-6 個月後才可能觀察到顯著降解情況，再改變底泥環境為好氧狀態，繼續進行 PAHs、Aroclor 1254 及殘餘奈米乳化液之好氧分解。奈米乳化液與奈米氧化鐵顆粒加量將視第一年計畫結果應用之。試驗設施如圖十四所示將於試驗剛開始、期中與期末結束前，進行底泥採樣送合格檢測機構進行檢測。此外，每兩周之採樣將送興大環工張書奇實驗室進行 PAHs（針對蔡）、Aroclor 1254 與重金屬檢測。平日現場之操作維護項目包括查驗設施之完整性，並固定檢測試驗設施內及其上下游之水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、現場氣溫、天氣等基本資料並詳實紀錄之，並且維持固定之工作日誌，此部份之工作將由協同計畫主持人余光昌與蔡利局教授與其兩位兼任研究助理負責進行。此外，預計每 1-2 週由興大環工派員（專任助理）進行四種不同試驗區塊之底泥採樣並進行 PAHs（針對蔡）、PCBs 與重金屬檢測分析，以確認模場試驗場址中三項主要污染標的之降解與移除情形。試驗各槽池之條件如表 9 所示。

（iii）採樣分析報告

甲、底泥採樣分析：以下將針對底泥採樣頻率與方法、PCBs 與 PAHs 之濃度監測分析、重金屬檢測分別說明之。

- a. 底泥採樣頻率與方法：如前所述，除於試驗初開始及結束前進行底泥採樣之外，每 1-2 週將另外針對四種不同實驗組合進行採樣，將依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥表面以下 0-30 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，採樣工具將以張書奇實驗室所自行組裝之管柱採樣器進行，以避免因多次採樣造成底泥過度擾動情況。

表 9 試驗槽池之條件

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

此採樣器構造簡述如下，採樣管之管柱材質為透明 PVC 管，上方有加裝一逆止閥，供壓入採樣管之河水流出且採樣管柱仍可順利壓入底泥。管柱直徑為 1.5 英吋，為避免因 PVC 材質對有機物檢測結果之影響，樣品在現場除進行加藥與並立即加蓋保持厭氧外，待運送至興大環工時，當日即於厭氧箱中進行樣品分裝，將以 1 英吋不鏽鋼套環套於管柱之一端，並將底泥推出，於推出過程中，切除分割外部與 PVC 接觸之底泥作為重金屬分析之用，內部之未接觸底泥則作為 PCBs 與 PAHs 分析之用。每次將於每個試驗組合中至少取樣三個管柱樣品進行分析。

- b. 因本研究將在樣品中直接檢驗 PCBs 與 PAHs 之濃度，兩者必須在進入分析儀器檢驗前進行預先分離步驟，以避免共流出（coelution）之情況，導致無法確實定量。預先分離步驟將採用固液態微萃取方式（Solid-liquid phase microextraction）進行分離。將先以正己烷-丙酮溶劑(80:20, v/v)進行三小時之萃取後(兩小時沸騰接觸，一小時之冷凝接觸)，所有溶劑將蒸發，萃取物將以氮氣進行濃縮。為求有效萃取之進行，樣品將先經過冷凍乾燥。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕獲檢出器（GC-ECD）分析。硫元素之去除將以 tetrabutylammonia sulfite 進行反應，將元素硫轉化硫代硫酸鹽後，可利用其溶於水之特性而去除之。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去

除樣品中可能存在之生物性巨分子（biological macromolecule）、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法（column chromatography），此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析，詳細步驟將不在此詳述（Jaouen-Madoulet *et al.*, 2000）。經過上述兩步驟之樣品應先進行高精密液相層析儀之分離後，再將分離之 PAHs 及 PCBs 注入 GC-ECD 進行分析，GC-ECD 分析方法主要參考陳意銘等（2005）之方法。GC 樣品注射量為 2 μ l，氣相色層分析儀之分析條件為注射部溫度 280 $^{\circ}$ C，偵測器溫度為 300 $^{\circ}$ C，載行氣體（carrier gas）與輔助氣體（make-up gas）為超高純度氮氣，管柱初溫為 170 $^{\circ}$ C，維持 2 分鐘，再以每分鐘 3 $^{\circ}$ C 速率升溫至 260 $^{\circ}$ C 並維持 30 分鐘，全部時間共 62 分鐘。管柱氣體流速為 3 ml min⁻¹，輔助氣體流速為 40 ml min⁻¹，分流比為 10:1。

- c. 重金屬分析：主要藉由感應耦合電漿質譜儀（ICP-OES）來量測底泥中之砷、鉻與銅。將底泥樣品送入 ICP-OES 前，須先進行前處理與消化程序將樣品內容物、雜質等完全氧化為無機物。前處理為底泥陰乾進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩，以確保消化程序之完整性；消化處理是將固定量 0.5 g 乾燥樣品放入經石墨消化專用塑膠製消化瓶，再加入 2.0 ml 之 1:1 稀釋之超純硝酸、5.0 ml（1:4 稀釋）鹽酸，以 95 $^{\circ}$ C 加熱 30 分鐘，降溫至 85 $^{\circ}$ C，將每一消化管降溫至約室溫後加入 2.0 ml 30%過氧化氫，反應 10 分鐘，再重複所有化步驟，直到加入過氧化氫不再產生氣泡為止。然後將消化液倒入 50ml 或其他體積定量之量瓶中，經過 0.22 μ m 濾膜過濾，稀釋至適當倍率再上機進行分析，分析方法依照環檢所標準方法進行。

乙、數據分析報告：本計畫所取得之數據將包括以下數項，計畫開始時數據、試驗進行中所收集數據與計畫結束前數據。計畫開始時，將收集各研究區塊內底泥之粒徑分佈情形、底泥含水率、溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行 蔡、PCBs、鉻、銅與砷之測定；同時底泥樣品也將送合格之外部檢測機構進行 蔡、PCBs 與重金屬之測定。模場試驗開始時與計畫結束前，將於現場每日檢測每一區塊內及其上下游之水位、水溫、溶氧、pH 值、氧化還原電位、現場氣溫、天氣、檢測日期

時間等基本資料並詳實紀錄之。每 1-2 週進行一次依網格位置進行之底泥採樣，所採得之底泥將於張書奇實驗室進行蔡、PCBs、鉻與砷之測定；試驗終止之前，將再次進行底泥採樣並現場測量底泥之溶氧、溫度、氧化還原電位、pH 值等，採集之底泥也將於張書奇實驗室進行蔡、PCBs、鉻、銅與砷之測定；同時底泥樣品也將送合格之外部檢測機構進行蔡、PCBs 與重金屬之測定。凡屬於外部合格檢測機構進行之檢測，將依規定提送品管品保文件。而張書奇實驗室所執行之分析將依照其標準作業程序與行政院環境保護署環境檢驗所公告方法進行，將於提送資料時，明列依據之方法及其版本。試驗進行中所收集數據部份，因本計畫模場試驗有四種不同之試驗組合，故可針對四種不同條件下，蔡、PCBs、鉻、銅與砷之濃度變化趨勢加以比對分析，同時也將針對同一個時間點下之降解程度不同加以分析。分析之結果應可顯示不同處理條件之效果，詳細之結果與討論將於本計畫之期中與期末報告中詳細說明。本計畫也將依據行政院環境保護署之「土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫申請作業要點」與「土壤及地下水污染研究計畫與模場試驗計畫報告編寫須知」之規定撰寫期中與期末報告，依上開規定提送審查。

（空白頁）

第四章. 主要發現與結論

章節摘要：本計畫按預定期程完成工作項目為現場逐日量測記錄、分解菌群培養、奈米乳化液配製、奈米氧化鐵合成、模場試驗設施設計施工、底泥採樣分析、總菌數測定。以下即就採樣與樣品處理、各工作項目之主要發現分節敘述之。

一、採樣與樣品處理

1. 本計畫原設定之採樣次數分為 4 次，但實際操作時將視情況增加採樣次數，目前完成次數較預期之次數之採樣多出一倍，採樣日期如下表所示。實際採樣時間均為當日上午 9 時至 11 時之間，所有實驗槽池均取 3-4 個樣品，所有樣品均立即密封冷藏於 4°C 下並於當日即送達中興大學環境工程學系張書奇老師之實驗室 4°C 恆溫室進行冷藏，通常於五個工作日內即進行混樣分裝，為避免苯之揮發散失，混樣前先取用苯之樣品，再分別採取總菌數、DNA 萃取、Aroclor 1254 以及重金屬之樣品。各項檢測所採取之方法如表 11 所示，其中砷與汞之檢測方法均有更新，重金屬在進行感應耦合電漿原子發射光譜法（ICP-OES）分析前需先進行消化，其方法依據為「廢棄物及底泥中重金屬檢測方法－酸消化法」（NIEA M353.01C）。

表 10 本計畫之採樣日期

採樣時段	採樣日期
時間 0	101/02/10
第 1 次	101/02/23
第 2 次	101/03/02
第 3 次	101/03/23
第 4 次	101/04/20
第 5 次	101/05/11
第 6 次	101/06/08
第 7 次	101/07/06
第 8 次	101/08/07
第 9 次	101/08/30

2. 本年度計畫與上年度最大不同處即為所有樣品均於中興大學環境工程學系張書奇老師之實驗室進行各項檢測分析，目前實驗室已經擁有同步快速萃取 PCBs 底泥樣品之 Speed Extractor（BÜCHI E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland），可有效縮減大量樣品萃取所必須花費之時間、人力與物力，故較計畫原本預期之樣品處理時間大幅縮短並且耗用相當

少量之溶劑即可完成樣品萃取工作。

表 11 本計畫之樣品處理與參照之分析方法

分析項目	檢驗方法名稱	檢驗方法編號
萘	土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測之樣品製備與萃取方法－密閉式吹氣捕捉法	NIEA M155.00C
	土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測方法－氣相層析質譜儀法	NIEA M711.01C
多氯聯苯 (Aroclor 1254)	硫酸/高錳酸鉀淨化法	NIEA M187.00C
	去硫淨化法	NIEA M186.00C
	矽膠淨化法	NIEA M183.00C
	土壤及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法－氣相層析儀/電子捕捉偵測器/電解導電感應偵測器法	NIEA M619.02C
汞、砷、 鎳、銅、鉻、鎘、 鉛、鋅、	土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法－冷蒸氣原子吸收光譜法	NIEA M317.03B
	土壤及底泥中砷檢測方法－砷化氫原子吸收光譜法	NIEA S310.64C
	廢棄物及底泥中重金屬檢測方法－酸消化法	NIEA M353.01C
	感應耦合電漿原子發射光譜法	NIEA M104.01C

二、奈米乳化液與奈米氧化鐵製備

1. 奈米乳化液與奈米氧化鐵合成：目前本人實驗室之奈米乳化液之合成依照前一章所述進行，每次完成之粒徑均可達到主要粒徑 100 nm 以下，本模場試驗近進行一次之乳化液注入，注入前已量測其粒徑，如圖 16 所示。由此圖可知，主要粒徑只有一個波峰（此波峰占有所有粒徑分佈之 100%），平均粒徑微 90.74 nm。奈米氧化鐵之合成均已經按照預期進度進行，但由於每周操作一次回收試驗之使用量相當大，所以目前均以每兩周合成一次之周期進行製備。為確保目前使用中磁鐵礦奈米氧化鐵之品質，實驗室中所合成之磁鐵礦奈米氧化鐵經過穿透式電子顯微鏡（Transmission electron microscope, TEM）攝影結果如圖 17 所示。由於所合成之奈米顆粒非常微小，此電子顯微鏡無法獲得清晰之影像，必須仔細觀察此圖正中央之微小黑點，每一顆微小黑點均為一單顆之奈米氧化鐵，右下角大小約 20 nm 顆粒其實是由大小在 1 nm 左右之奈米氧化鐵形成之團聚（aggregates）。為避免將來更大規模之模場試驗或是實際整治之情況下無法大量供應奈米氧化鐵之窘況，目前本實驗室也正在進行量產技術開發。此外，奈米氧化鐵之合成則較為頻繁，因為無法每星期均進行 SEM 或是 TEM 檢測（因

校內貴重儀器中銑之電子顯微鏡甚難達到每月預約一次以上)，本實驗室依據文獻發展出以紫外線－可見光吸收光譜（UV-Vis Absorbance）進行品質管制，如圖 18 所示。該圖上方之曲線為經過 TEM 觀察得知粒徑約為 1.0-1.3 nm 之奈米氧化鐵（Magnetite nanoparticles），下方之曲線為新配製之奈米氧化鐵，若已經氧化為 maghemite，則曲線會有明顯不同之曲率與小波峰，此圖中新配製之奈米氧化鐵與經過驗證之奈米氧化鐵之吸收光波長特徵已相當接近，其吸光度之差別是由於濃度之差異所造成。

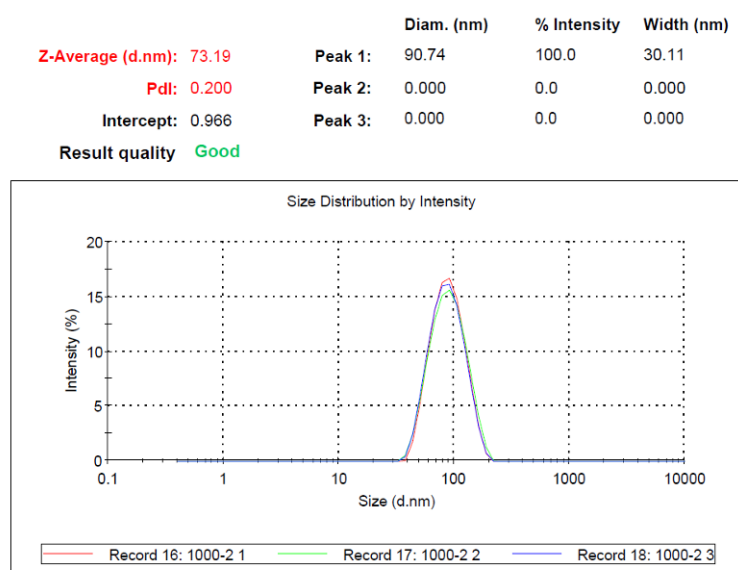


圖 16 模場試驗注入之奈米乳化液粒徑分佈圖（張書奇實驗室提供）

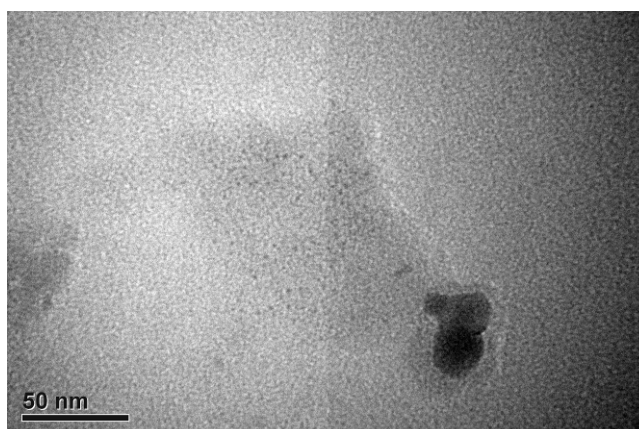


圖 17 奈米氧化鐵之 TEM 影像圖（張書奇實驗室提供）

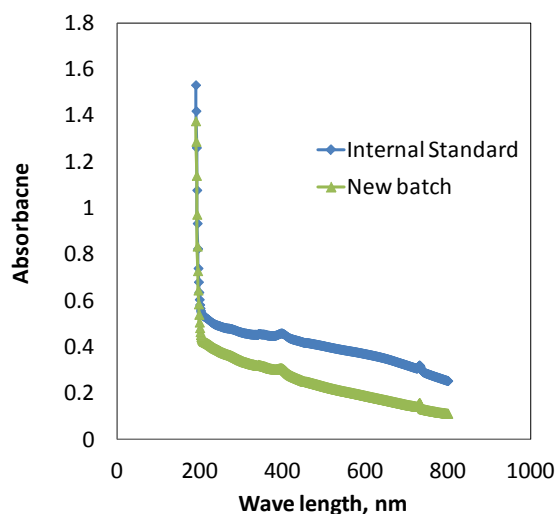


圖 18 模場試驗注入之奈米氧化鐵吸收光譜圖（張書奇實驗室提供）

三、現場量測結果

1. 現地模場試驗設施每日量測記錄及其主要發現：現地模場試驗逐日量測數據結果如圖 19-26 所示，現地設施如圖 27-28 所示。每日量測結果顯示底泥上方之溫度在 19℃ 至 33℃ 之間，高溫部分提高約有 4℃ 之多，且今年夏季有多個颱風侵襲台灣，也造成河水溫度變化較大，可能是受到降雨逕流之溫度較低之影響；pH 值在 7.0-8.5 之間，此數值之區間有較期中報告之數值較寬且各槽之間差異似乎逐漸擴大，因為進流水為同一水源，故推論各槽夏季至初秋之間之微生物活性可能有差異；溶氧（DO）在 0.5-3.0 mg L⁻¹ 之間，大致與期中報告之數值區間相近，但各槽之間所顯示之變異相當大，以同一水源而言似乎不應有如此大之差別，推測可能是因為有時量測時同時進行回收操作，量測之時間可能在回收操作之前或是之後，並未固定操作與量測之程序所致；氧化還原電位（ORP）在 -300 與 -100 mV 之間，大致與期中報告之數值區間相近且走勢更加穩定。底泥中之溫度在 19℃ 至 33℃ 之間，高溫部分較期中報告時提高約有 4℃ 且可受到河水溫度之影響，走勢大致與上層河水溫度走勢非常接近，顯示淺層底泥之溫度非常容易受到上層河水之影響；pH 值在 7.0 至 8.0 之間，各槽間之差異甚小，此點與其上層河水之情況相當不同；溶氧在 0.0- 0.3 mg L⁻¹ 之間，各槽間之差異甚小，此點與上層河水之情況也是相當不同；氧化還原電位在 -400 與 -300 mV 之間，若仔細觀察可發現在試驗初期似乎有分為明顯兩個群組之情況，第 1、2、3、4、5、7 及 12 組為一群組有較高之 ORP，其他組織 ORP 則明顯維持一較低值，可見最低與最高乳化液添加量可有效降低

ORP，而中等加量之乳化液似乎並不容易為生物所利用以致ORP下降較為有限，但此情況在試驗 60 天後已經不再形成兩個群組之情況。仔細比較底泥上下之ORP也可發現其走勢並不一致，在試驗初期之底泥上方ORP有明顯之下降之趨勢直到約 60 天後才回穩，但是底泥中之ORP則無此一現象，較可能原因為外部河水之變化，而非因為各槽池中之添加物或是回收操作所造成的。由這些量測數據可知，不同槽體間之底泥上方或底泥中之各項溫度之變化相當趨勢一致；底泥中之pH似乎較底泥上方稍低且非常集中一致（顯示可能微生物代謝作用旺盛）且就不易受到上方水質影響；底泥中溶氧已呈現厭氧而底泥上方則大多呈現好氧狀態；底泥中氧化還原電位顯示絕大部份時間已經是硫酸還原或是甲烷生成階段；而底泥上方則可能處在較為初步厭氧或是好氧與厭氧代謝互相交替發生之情況。

三、模場試驗主要發現：分項討論如下。

1. 萘之降解移除：萘之生物降解相當明顯，在 14 天內即有明顯之降解發生，顯示現地之菌種馴養或是遲滯期似乎非常短，可在相當短時間內即開始進行生物降解反應。由數據顯示，平均去除率在第 28 天已達到 94%以上；但在第 56 天似乎有回升之情況。此情形代表現場河水中可能仍有排放萘之源頭存在，此種情形在現場的確有時可見到上游漂下來之浮油在水面上形成油花。整體而言，整合復育組最佳，三次採樣平均去除率為 96.8%，其次為生物刺激組（94.4%），再其次為自然回復組（92.9%），較差者為物化吸附組（92.6%）。若以最後第 8 次及第 9 次採樣之 166 天與 189 天之結果看來，所有組別均已達到 100%去除率，且經過上層河水進流水與底泥採樣後（底泥已經過擾動之後）之出流水進行採樣及檢測分析均為未能檢出，大致可以確認所加入之起始濃度為 50 mg/kg之萘可在約六個月內為現場底泥內之微生物有效分解，且由現場底泥中DO與ORPP量測結果可知，所有生物分解程序均為厭氧生物分解。以零階、一階與二階降解動力學方程式進行降解常數回歸分析，發現仍以一階降解動力學較可解釋其趨勢（ R^2 平均值較高），結果如表 12 所示。將此表結果以圖表呈現如圖 30 所示。

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

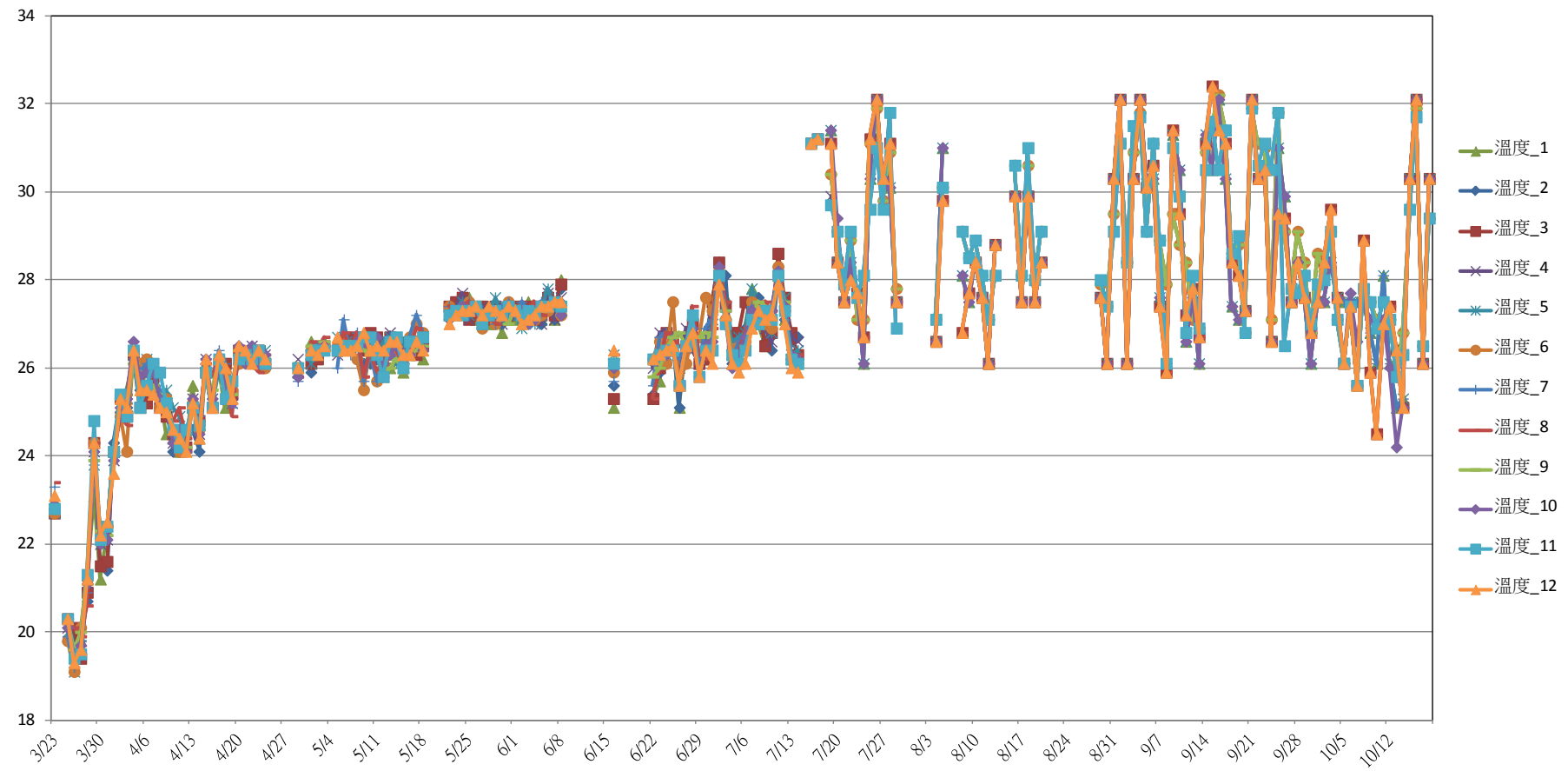


圖 19 底泥上方溫度量測記錄圖

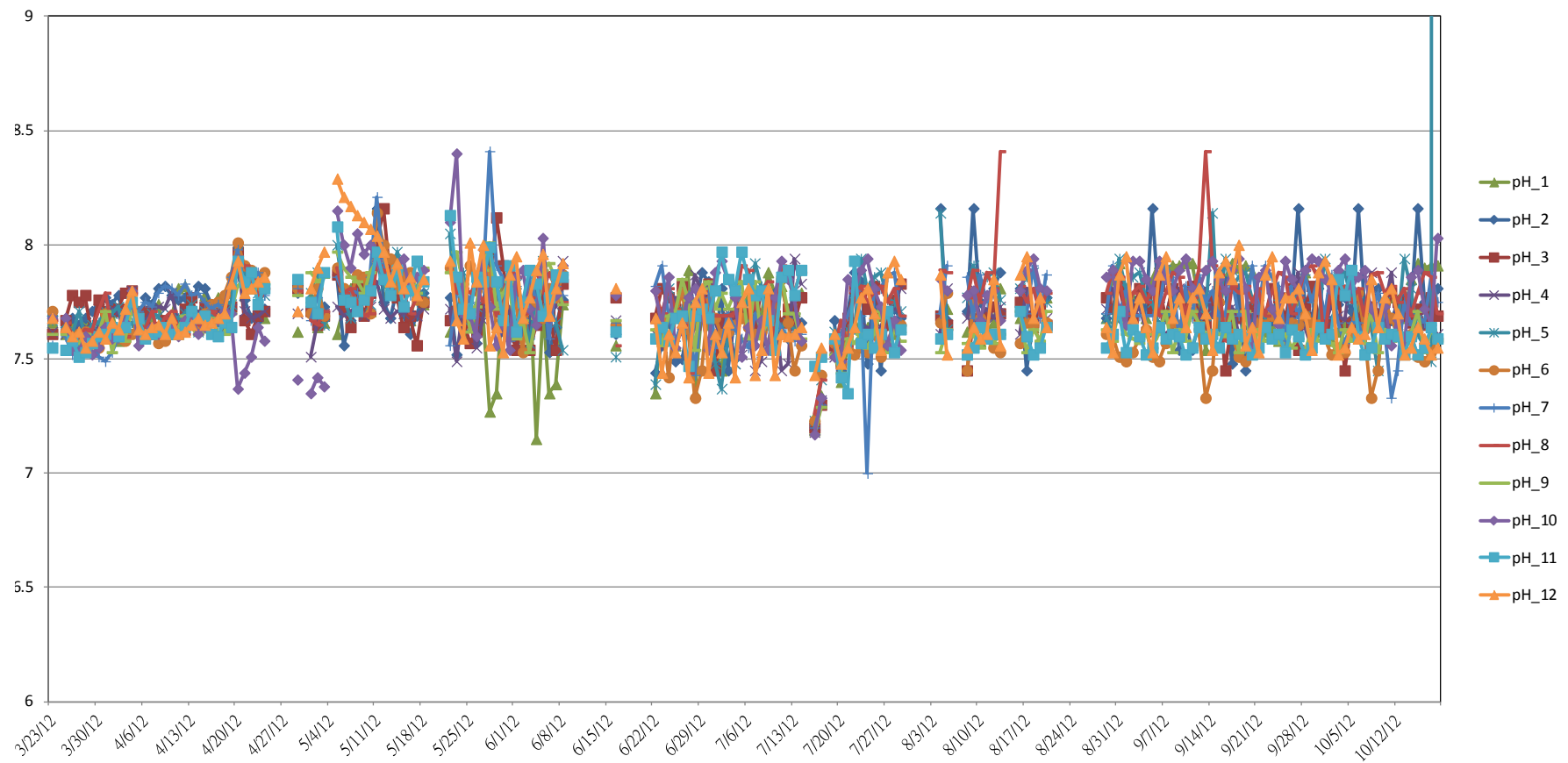


圖 20 底泥上方 pH 值量測記錄圖

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

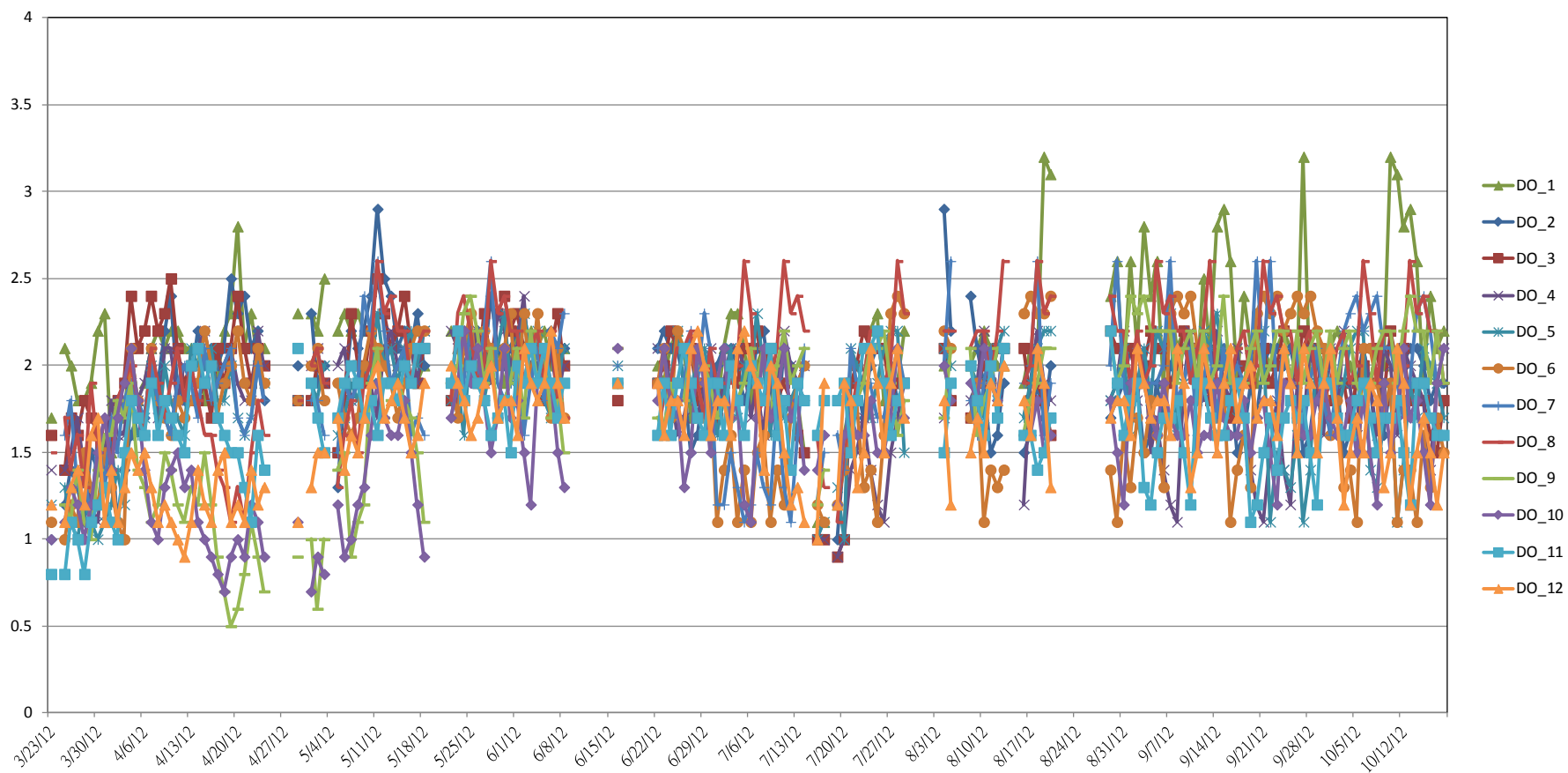


圖 21 底泥上方 DO 值量測記錄圖

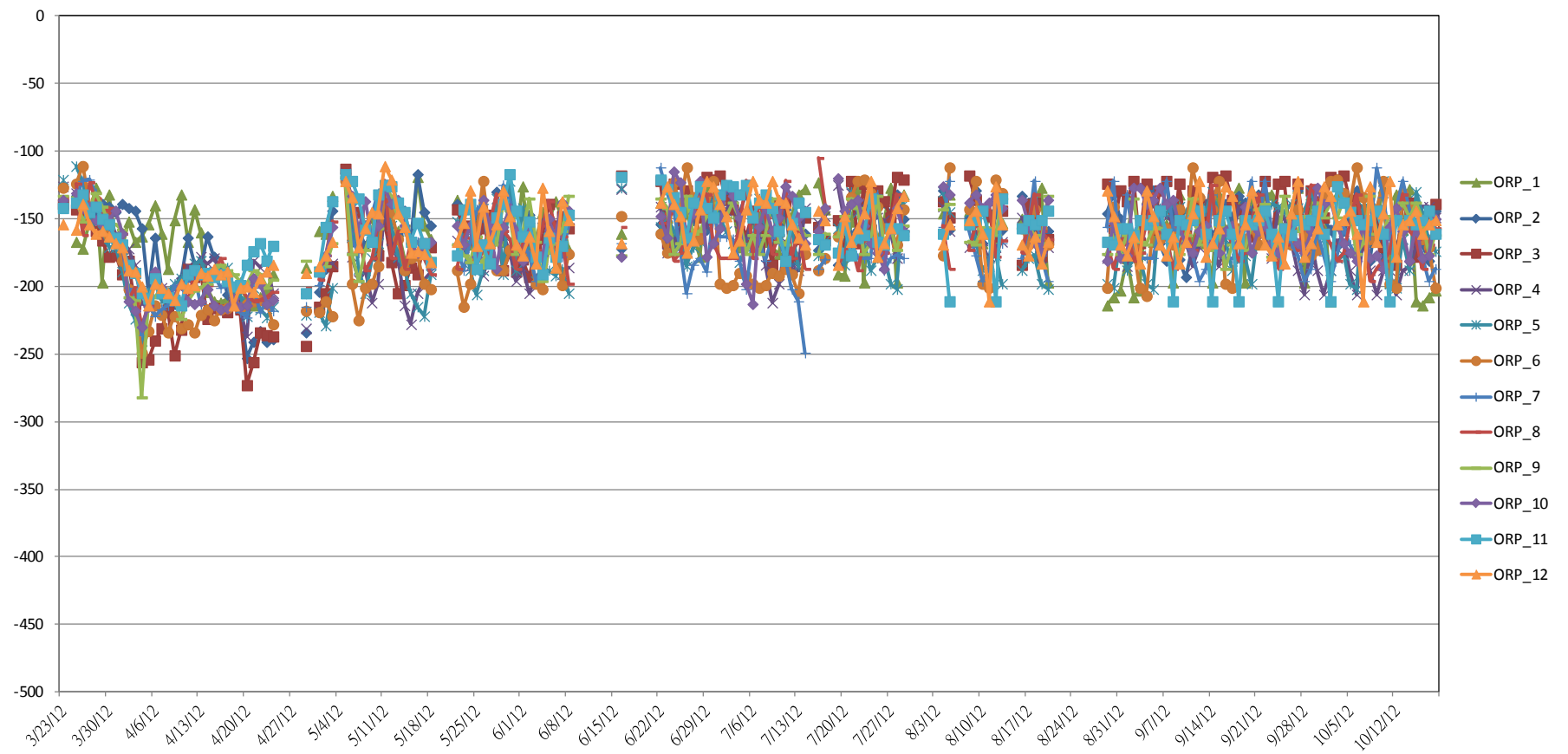


圖 22 底泥上方 ORP 值量測記錄圖

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

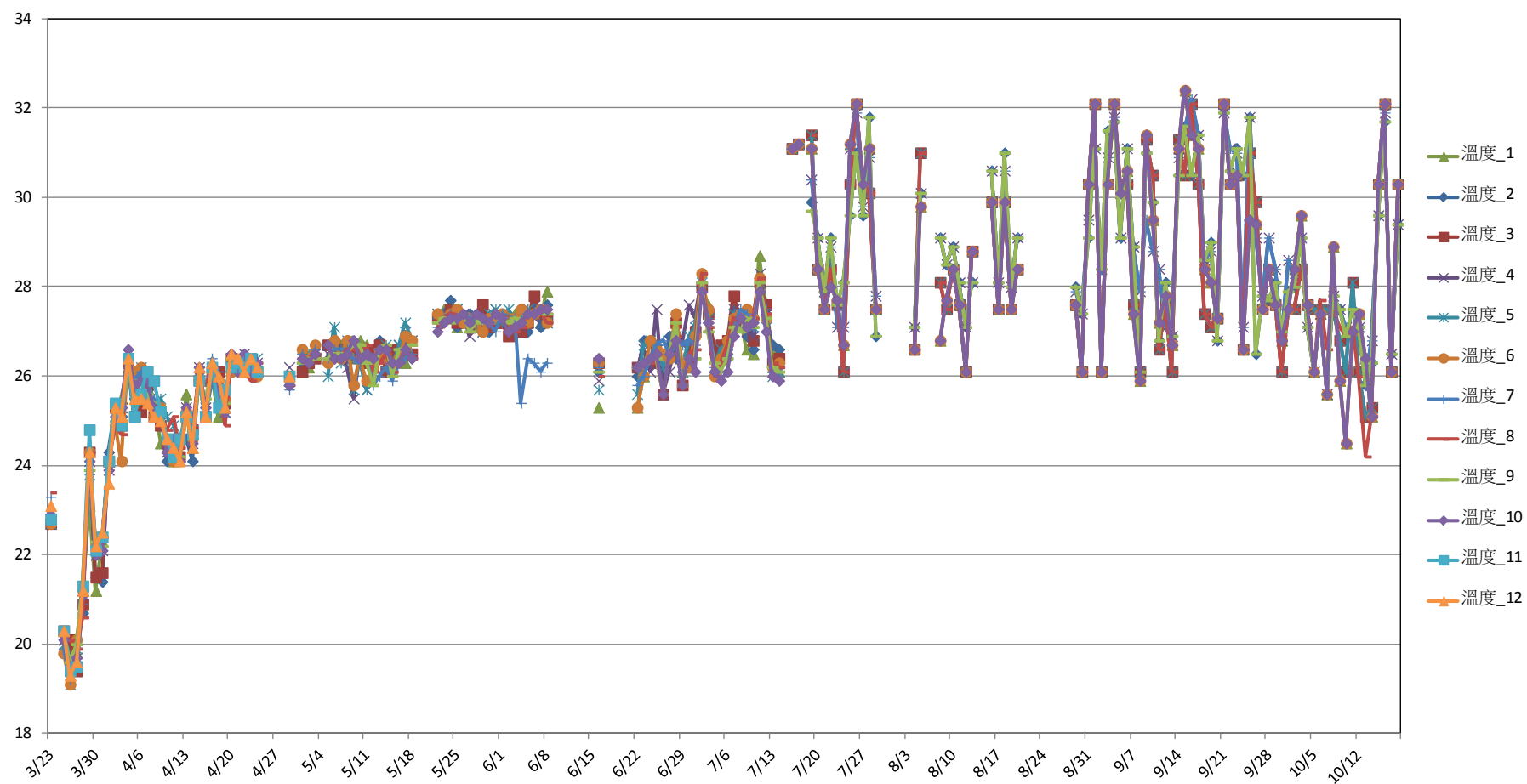


圖 23 底泥中溫度量測記錄圖

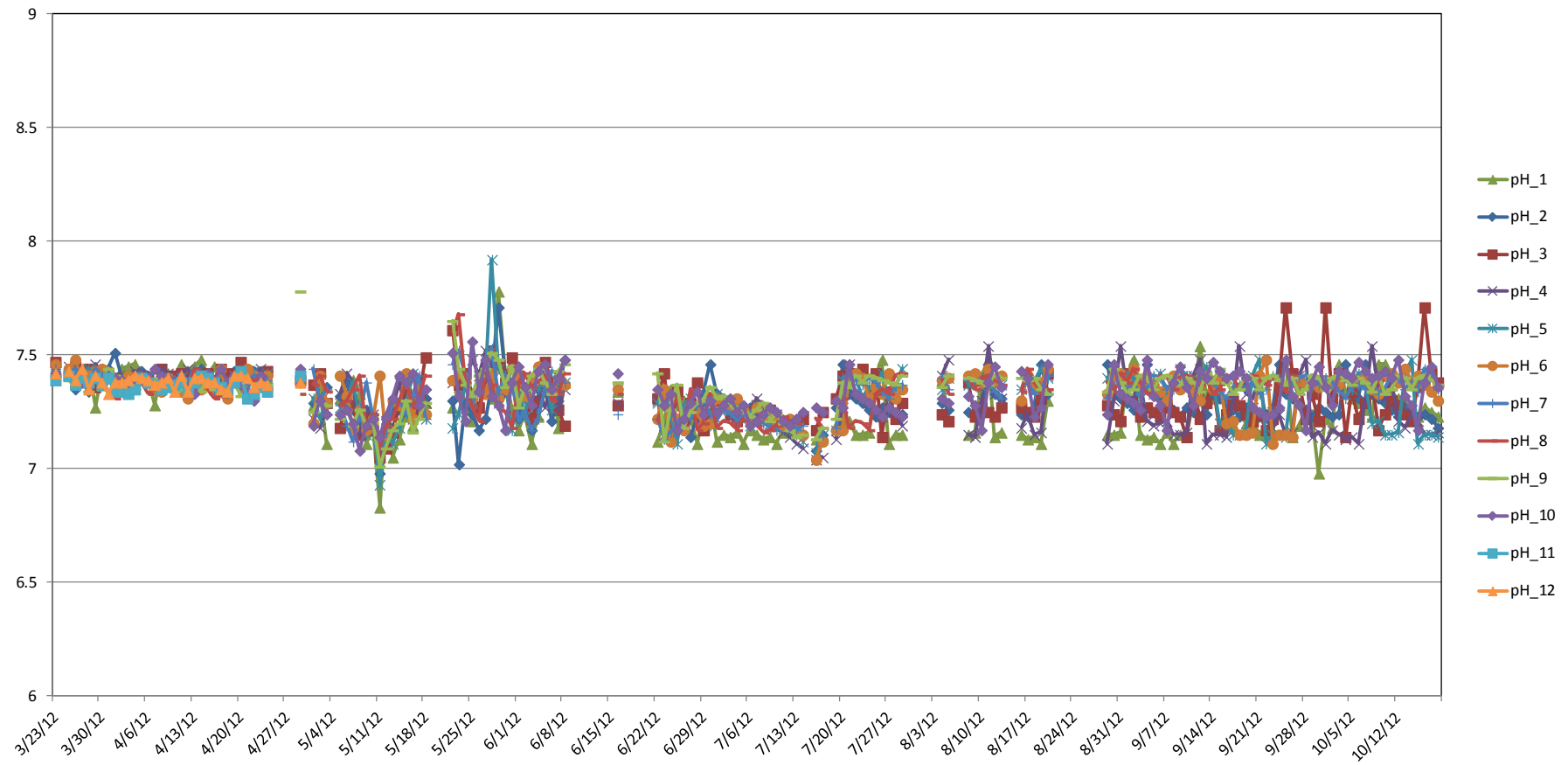


圖 24 底泥中 pH 值量測記錄圖

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

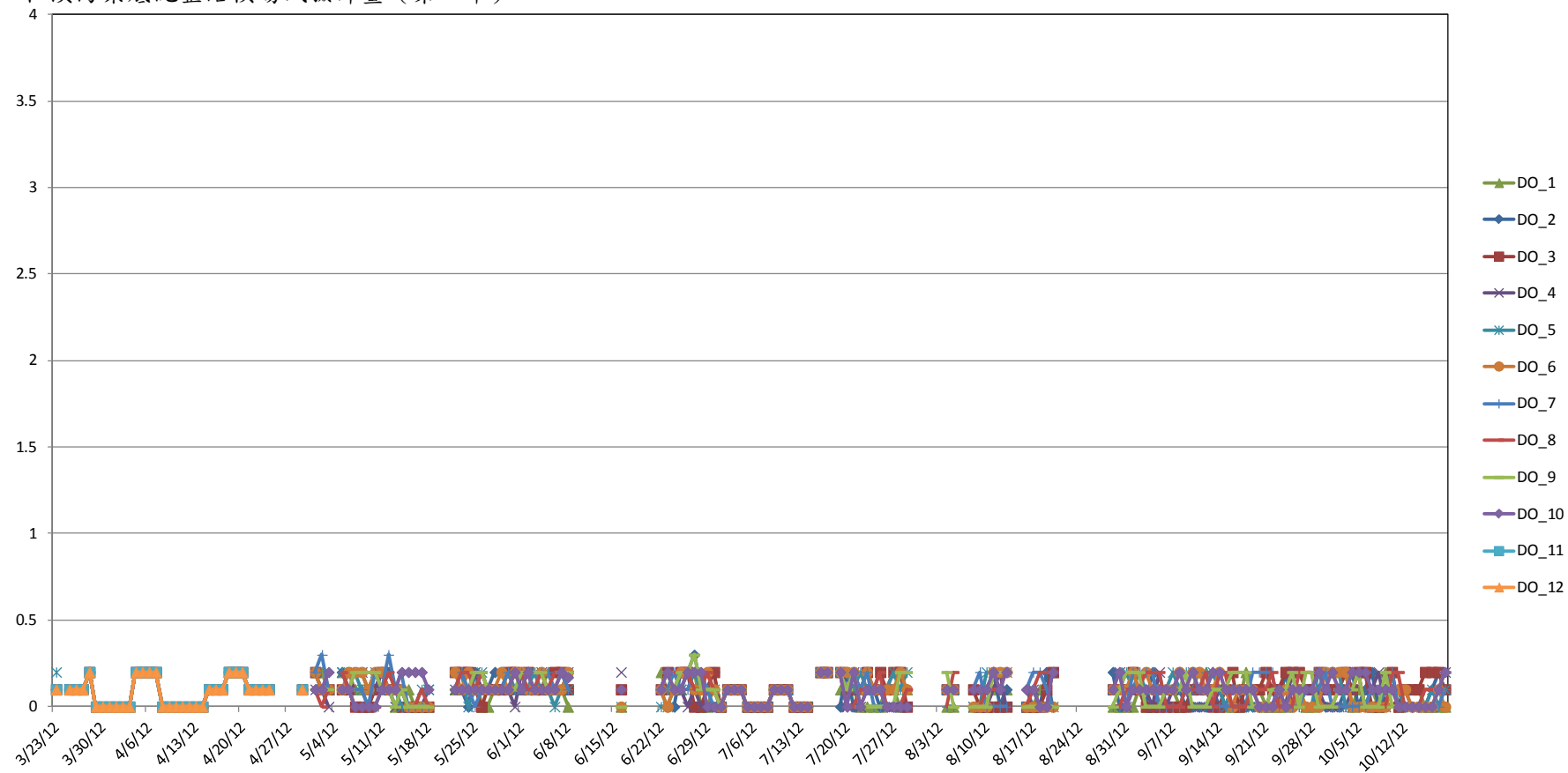


圖 25 底泥中 DO 值量測記錄圖

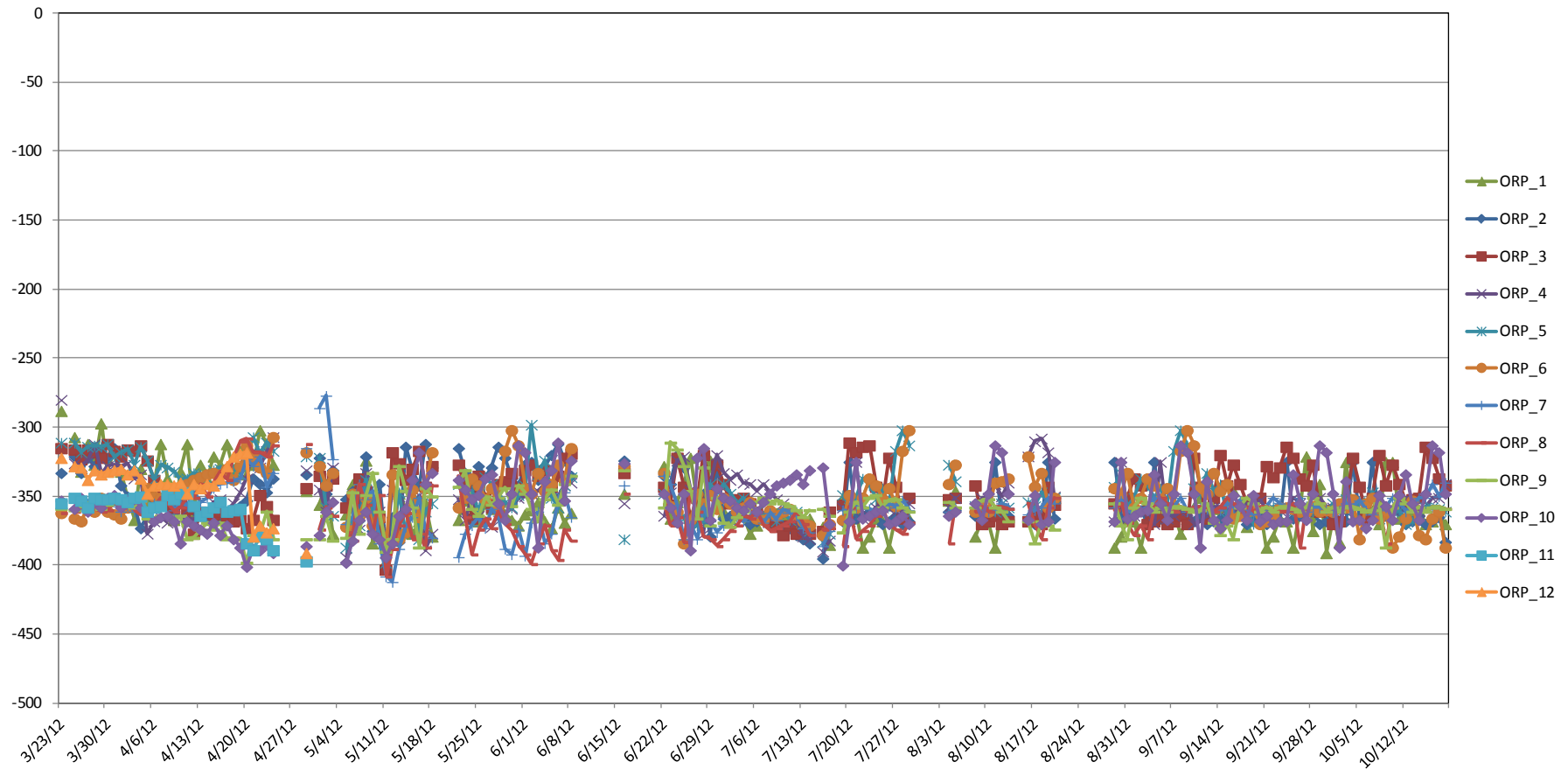


圖 26 底泥中 ORP 值量測記錄圖



圖 27 模場試驗設施之外觀圖（張書奇實驗室提供）



圖 28 模場試驗設施內部槽池配置圖（張書奇實驗室提供）

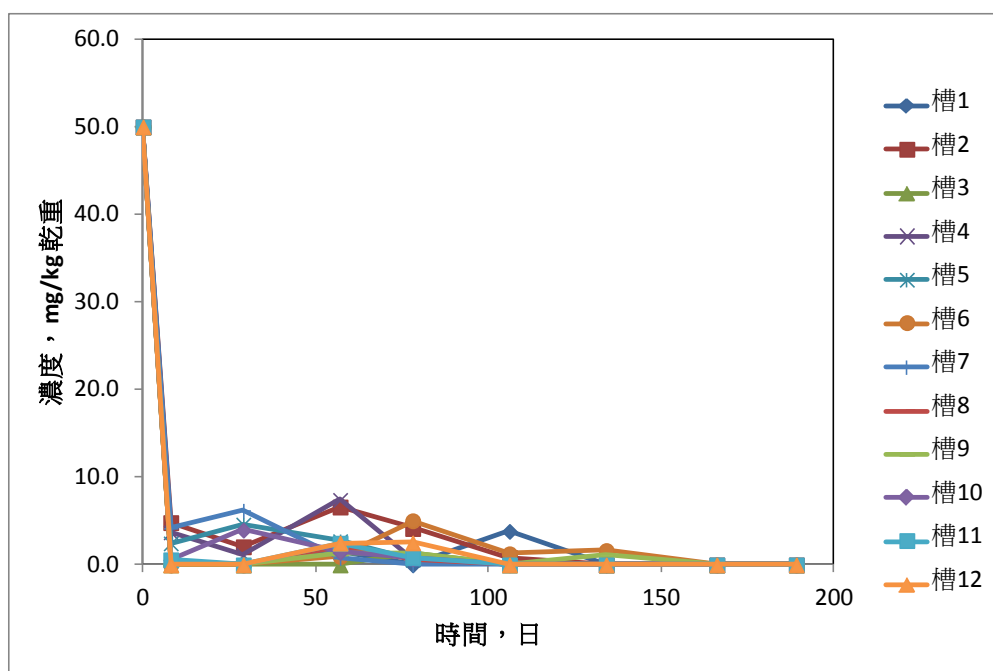


圖 29 萘隨時間降解趨勢圖

表 12 萘在不同實驗條件下之反應速率常數

槽別	SONE	MNP	回收操作	K(d ⁻¹)	R ²	備註
槽 1	無	無	無	0.0252	0.5501	有效資料 2 筆
槽 2	無	無	無	0.0231	0.4928	
槽 3	無	無	有	0.0462	1.0000	
槽 4	無	低	有	0.0332	0.4079	
槽 5	無	高	有	0.0387	0.6182	
槽 6	0.10%	無	無	0.0242	0.5790	有效資料 3 筆
槽 7	1.0%	無	無	0.0580	0.7414	
槽 8	10.0%	無	無	0.0554	0.9999	
槽 9	1.0%	低	有	0.0275	0.6873	
槽 10	1.0%	高	有	0.0531	0.9404	
槽 11	10.0%	低	有	0.0439	0.6212	
槽 12	10.0%	高	有	0.0413	0.9306	

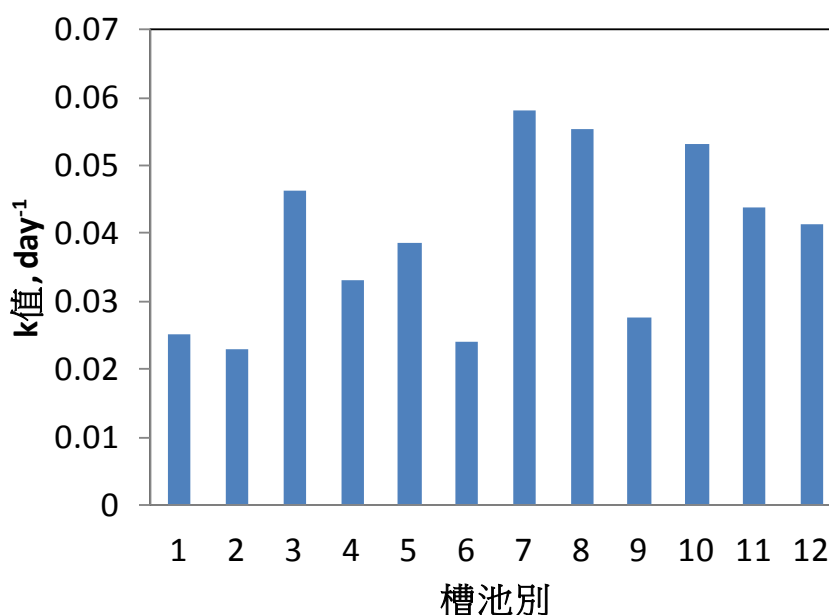


圖 30 各槽池中一階降解常數差異

比較圖 30 中各槽池之降解速率常數，可發現自然回復條件下降解常數最低，而回收操作可有效增進降解速率之原因可能是耙犁之動作可提局部之 DO 造成蔡之好氧分解所致；單獨添加奈米氧化鐵似乎對降解有負面之衝擊，可能是由於未完全回收之氧化鐵提供鐵還原環境卻未能加速蔡之分解，此在文獻中有類似之報導，即在土壤中添加含有鹽分之底泥並未能增進降解速率(Coates et al., 1996a; Coates et al., 1996b)；而添加中高濃度之乳化液似乎對生物降解有明顯助益，Yap et al.曾針對文獻中所又以食用油對土壤中之 PAHs 進行直接萃取回收或是結合微生物進行生物分解之研究進行回顧，歸納出 PAHs 之水溶性相對較低，尤其較高分子量 PAHs 通常均與土壤中之有機質緊密結合，加入油分事實上有助於這些 PAHs 之脫附或是融入附著於土壤顆粒之油相中，有助於微生物攝取利用(Yap et al., 2010)，雖然這些研究成果是針對土壤而非底泥，但在底泥環境中應有類似之情形存在。此外，本人實驗室曾經針對奈米乳化液在單一粒徑與混合粒徑砂粒填充之管柱中進行傳輸試驗發現：奈米乳化液在孔隙中可能對土壤顆粒親水表面進行塗佈吸附，由於填充砂粒並無有機成分，所以土壤顆粒表面有可能呈現 bilayer 之情況而有助於 PAHs 在底泥孔隙中之傳輸，但此部分仍需更多之研究才能有效證實。油在第九次採樣所有槽池均達 100%去除率，無法進行比較，若將其去除率加以平均後可得表 13。依據表 13 結果，可得各組之優劣順序為整合復育組（IR）＞

生物刺激組 (BS) > 物化吸附組 (PA) > 自然回復組 (NR)。

表 13 各組別之萘去除率及其排名

組別	槽池別	平均去除率	排名
自然回復組(NR)	槽 1	97.0%	10
	槽 2		
物化吸附組(PA)	槽 3	99.7%	1
	槽 4	93.5%	11
	槽 5	97.0%	9
生物刺激組(BS)	槽 6	97.8%	7
	槽 7	97.2%	8
	槽 8	99.3%	2
整合復育組(IR)	槽 9	99.0%	3
	槽 10	98.3%	6
	槽 11	99.0%	4
	槽 12	98.7%	5

2. Aroclor1254 之降解移除：相對於萘之生物降解相當明顯，Aroclor 12545 降解則顯得相當複雜，如圖 31 所示。由於部分時間點之值有飆高之情形，故於 8 月採樣時曾就進流水與出流水中之 Aroclor 1254 進行檢測分析，其結果均為未能檢出，

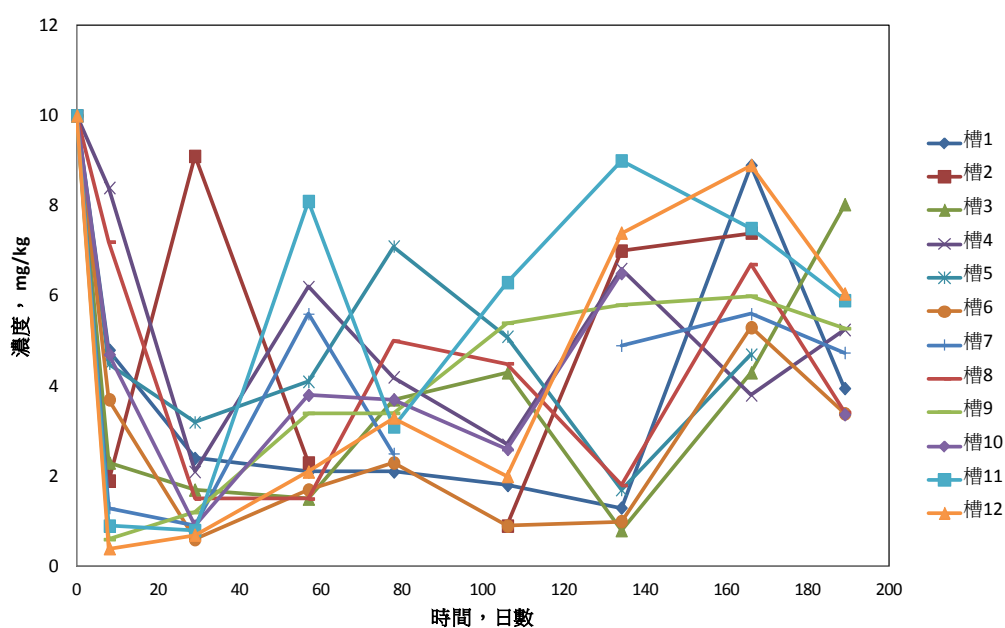


圖 31 各槽池中 Aroclor1254 隨時間降解趨勢圖

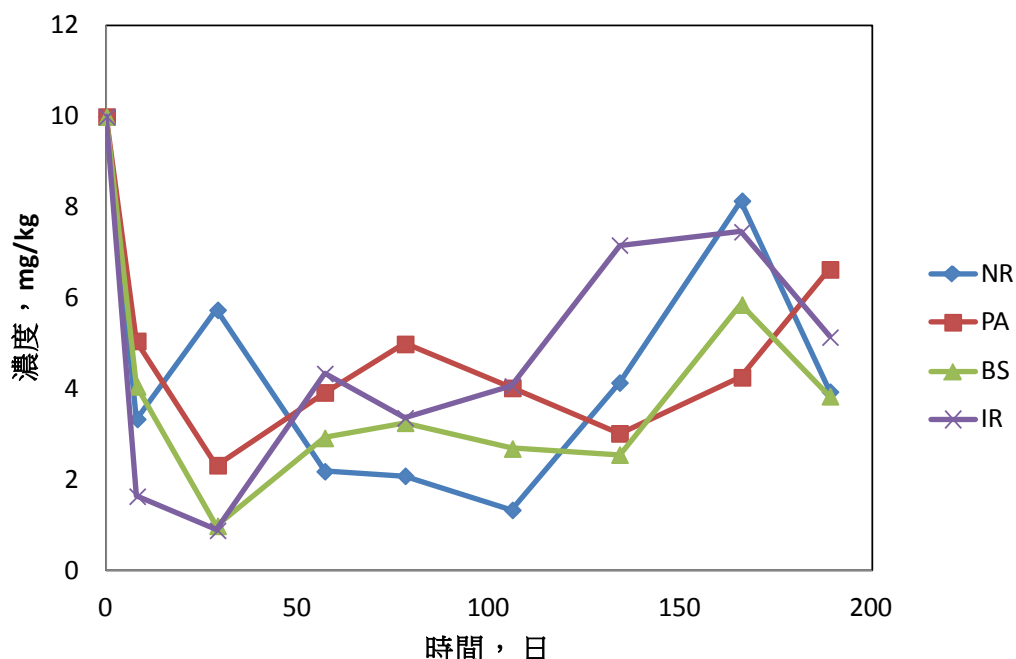


圖 32 不同處理方式分組中 Aroclor1254 隨時間降解趨勢圖

表示河水中並無Aroclor 1254 相關之PCB污染物進入之情況，所以所有之濃度跳動之情況可能是因為起始注入Aroclor 1254 時即未能達到完全均值之情況，導致後續採樣時雖然於每槽池中取樣 3 至 4 個樣品並於實驗室中調勻之後再進行萃取、淨化與濃縮等步驟仍無法避免劇烈跳動之情形。將各處理組別之濃度加以平均後再繪圖，可得結果如圖 32 所示。觀察圖 32 之濃度隨時間變化曲線之走勢，可以看出最主要之Aroclor 1254 之質量降低是在前三次採樣之時間點較為顯著，其後之時間點均為平緩之情況，其中以生物刺激組（BS）在第三次採樣後之走勢最為平緩且較無數值劇烈跳動之情形，其可能之情形為較容易降解之程分在最初三次採樣期間已經大部分完成降解，其他較難降解部分雖經過較長時間也難以有效降解，此部分將於下一段落深入討論。將前三次採樣之濃度變化以一階降解動力學描述，可得降解常數及其 R^2 值如表 14 所示。其中自然回復組之降解常數值最低，但決定係數也最低，表示其情況無法以一階動力學有效解釋。其餘三組較符合一階動力學，比較此三組降解常數可知生物刺激組與整合復育組之結果較佳，物化吸附組整體而言其降解速率似乎較低。若將各槽池濃度平均計算其去除率，可得表 15 之結果，其中以生物刺激組最低加量之奈米乳化液之第 6 槽（最終乳化液濃度為 0.10%）之去除效果最佳，其次為未加入任何藥劑僅進行回收操作之第

3 槽，再其次為生物刺激組中等乳化液加量（最終乳化液濃度為 1.0%）之第 7 槽。整體而言，對於各組之處理優劣加以排序可得生物刺激組（BS）> 整合復育組（IR）> 物化吸附組（PA）> 自然回復組（NR）。

表 14 各組別之 Aroclor 1254 降解常數

組別	K(d ⁻¹)	R ²
自然回復組(NR)	0.0100	0.0749
物化吸附組(PA)	0.0475	0.9546
生物刺激組(BS)	0.0768	0.9838
整合復育組(IR)	0.0720	0.7423

表 15 各組別之 Aroclor 1254 去除率及其排名

	槽池別	平均去除率	排名
自然回復組(NR)	槽 1	59.1%	8
	槽 2		
物化吸附組(PA)	槽 3	66.7%	2
	槽 4	50.9%	10
	槽 5	56.6%	9
生物刺激組(BS)	槽 6	76.4%	1
	槽 7	63.5%	3
	槽 8	60.5%	7
整合復育組(IR)	槽 9	61.2%	6
	槽 10	63.5%	4
	槽 11	48.0%	11
	槽 12	61.4%	5

針對降解之同源物是屬於高氯數或是低氯數者進行探討，但在進行討論必須先說明電子捕捉偵測器（electron capture detector）對於高氯數同源物相對較敏感，對同樣濃度之低氯數同源物相當不敏感，亦即同樣濃度之五氯聯苯與一氯聯苯，其偵測器之反應因子差距可達數十倍至數百倍之間(Duinker and Hillebrand, 1983)，而 Aroclor 1254 之氯原子數為 4 至 7 之間（參見表 6）。因此在觀察相對濃度值時，只能針對該一同源物之波峰面積之相對大小加以比較，無法進行跨同源物種之比較（cross-congener comparison）。茲就自然回復之第 2 槽與整合復育組之第 12 槽進行資料分析繪圖如圖 33 與圖 34 所示。繪製之原則為停留時間較短者其所指定

之波峰數字較小，亦即為較少氯數或是較為輕質之成分，由圖 33 可見僅有少部分添加之 Aroclor 1254 被還原脫氯為較低氯數之產物，在波峰編號 35 以下之所有波峰幾乎都是經過微生物分解所產生。因為在自然環境中，PCBs 降解路徑主要有三種：一為水解（hydrolysis），一為光解（photolysis），一為生物分解（biodegradation），以多氯聯苯而言，水解速率相對甚低可以忽略(Sinkkonen and Paasivirta, 2000)，光解部分因二仁溪或污染嚴重之河川中底泥通常不見天日（本模場試驗以遮光條件下進行），也可以忽略（河灘地之底泥另當別論），所以將 Aroclor 1254 降解歸因為生物分解是合理的；而較低氯數之產物之波峰面積相對甚小也是合理的。再觀察圖 34 中第 12 槽之 Aroclor 1254 氣相層析結果之波峰及其面積，可以發現自 29 天之 Aroclor 1254 各項同源物之波峰有明顯降低之情形，至第 189 天時降解相對有限。由此圖大致可以推論，在前 29 天，有相當比例（約達 50%）之 5 至 7 個氯數 PCB 同源物被降解成為 4 個氯數以下之 PCB 同源物或其他含氯產物；而在第 189 天，幾乎所有低氯數之產物進一步被降解為不含氯之產物（見波峰數字 1 至 25 之間的波峰變化），但是相對地對於較高氯數之同源物之降解則相對較為有限；而波峰數字 85 以上之波峰則為底泥環境中原本即存在具有鹵素或是其他較高之搶電子能力官能基之污染物，如 nitro、nitrile 以及有機金屬類化合物。

3. 底泥中之總菌數：每次底泥採樣也將採樣管柱中之上下層底泥分開進行調勻後，再次取樣進行核酸染色後在螢光顯微鏡下進行計數。所得之資料以細胞密度（cells/g）為縱軸，時間為橫軸作圖得圖 35 與圖 36。由於是以數量級方式呈現結果，比較不容易看出微小之差距，以所有總菌數資料比較，上層之總菌數高之百分比為 31.25%，亦即大多是下層之總菌數密度較高。但是各槽之間仍有差異，茲將所有數據比較如表 16 所示。由此表可看出有回收操作之槽池其上下底泥間總菌數之差異較小。總菌數高低組別排名則恰與 Aroclor1254 移除率排名相反，可見真正能夠進行有效生物分解之微生物其數量未必最多。

表 16 各槽池之下層底泥總菌數高於上層底泥總菌數之百分比

	自然回復		物 化 吸 附			生 物 刺 激			整 合 復 育			
	槽 1	槽 2	槽 3	槽 4	槽 5	槽 6	槽 7	槽 8	槽 9	槽 10	槽 11	槽 12
下層>上層	75.0%		62.5%	75.0%	50.0%	87.5%	87.5%	62.5%	87.5%	62.5%	50.0%	50.0%

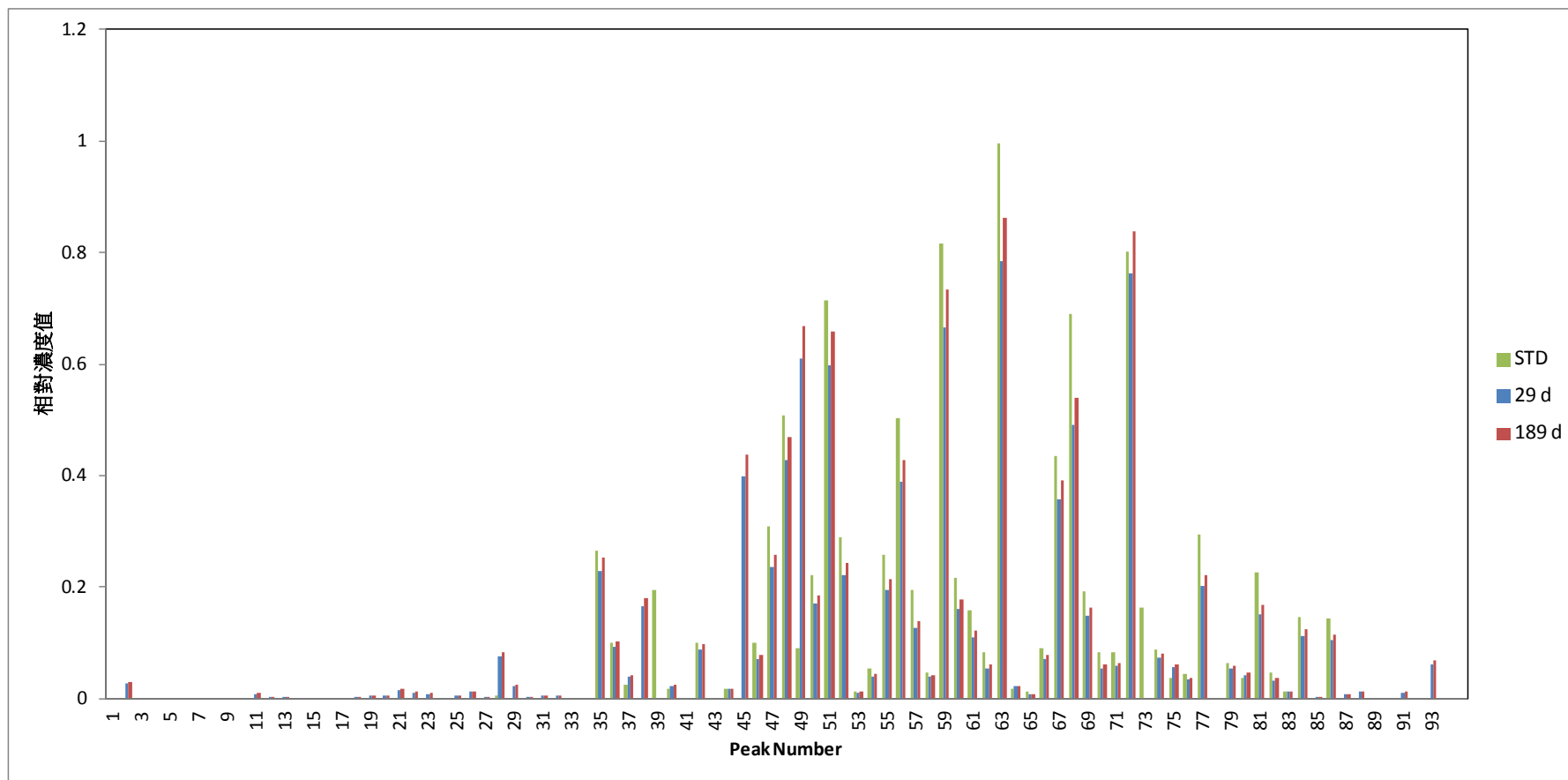


圖 33 第 2 槽之三個時間點採樣分析所得 GC 圖譜濃度比對

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

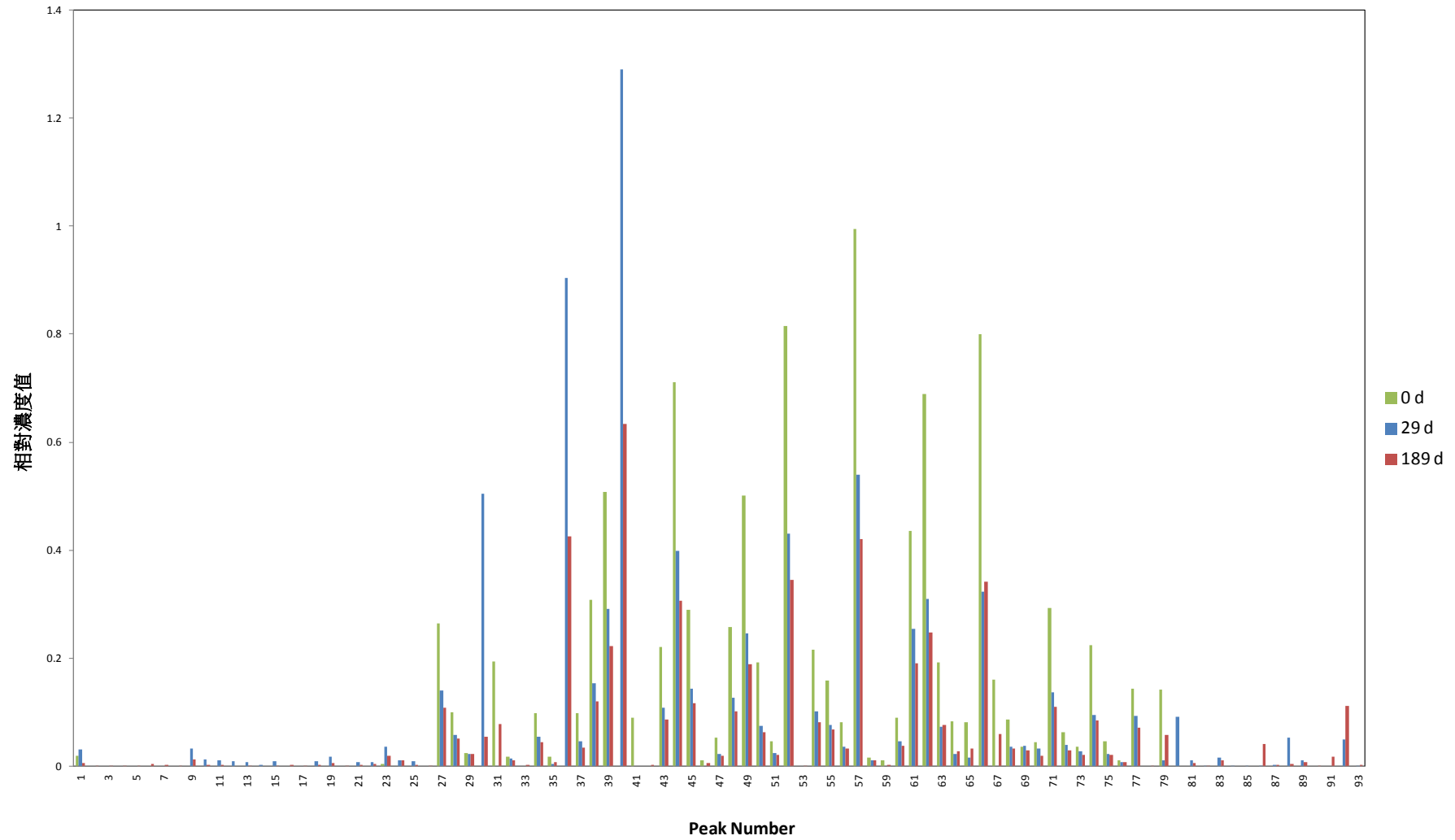


圖 34 第 12 槽之三個時間點採樣分析所得 GC 圖譜濃度比對

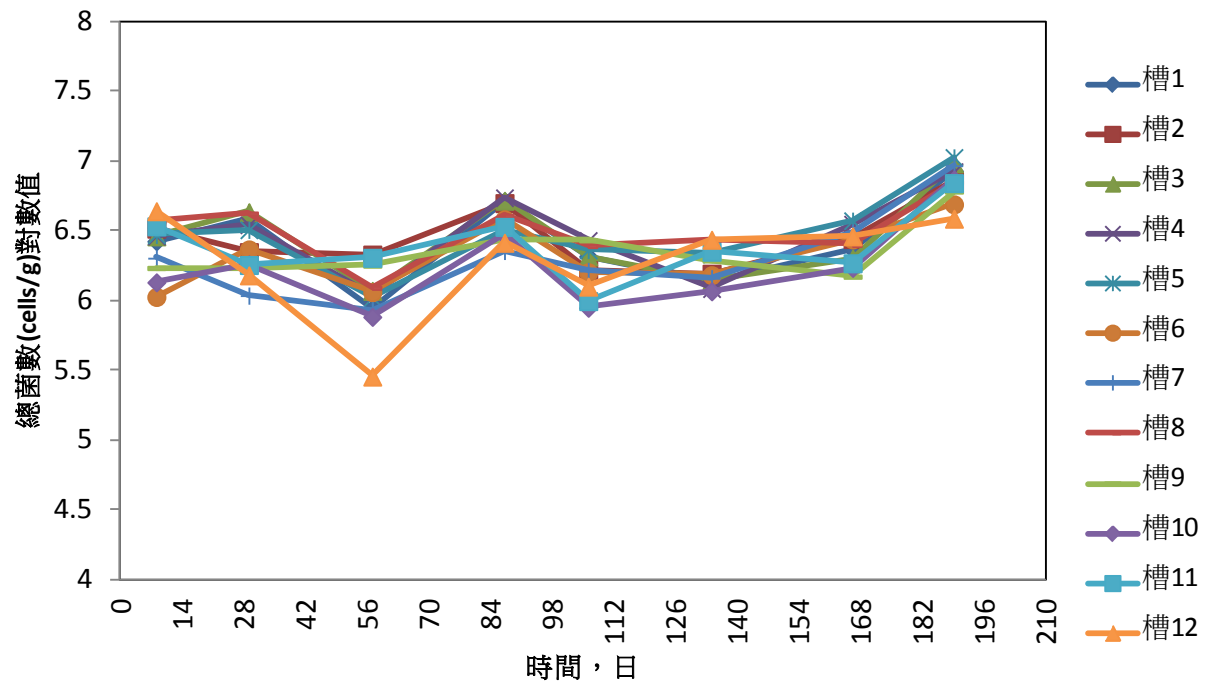


圖 35 各槽池上層底泥總菌數隨時間演變圖

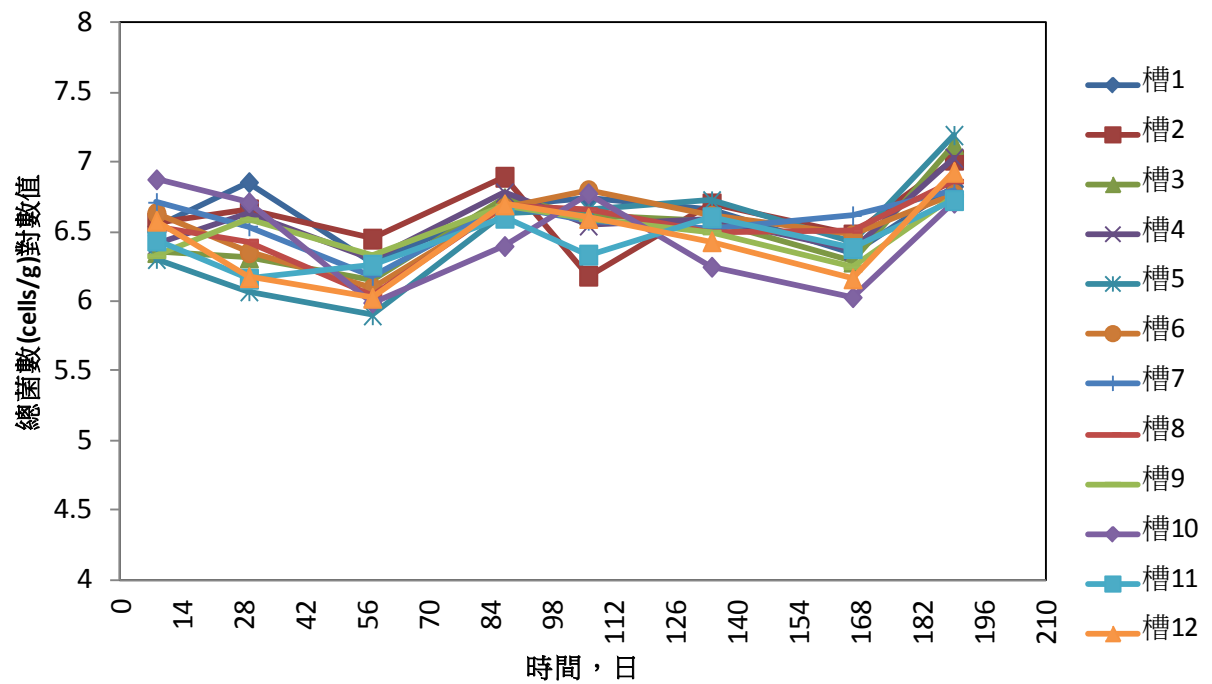


圖 36 各槽池下層底泥總菌數隨時間演變圖

- 4 底泥中重金屬移除：砷之絕對濃度變化與標準化後濃度百分比變化如圖 34 與圖 35 所示。砷之移除在最初 20 天內有相當之進展，此時間與 Aroclor 1254 較大量降解期間似乎有重疊，顯示在較佳之 Aroclor 1254 移除時，砷可能可以同步被移除且氧化鐵加量與移除程度較有正相關之關係存在，在後期則以生物刺激組之移除情況最佳，各槽中移除率最佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）之第 7 槽之 14.53%，次佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）與氧化鐵高加量（1000 mg/L）第 12 槽之 14.10%。銅之移除則相對較少，各槽中移除率最佳者為乳化液低加量（最終濃度 1.0%）之第 6 槽之 8.38%，次佳者為氧化鐵高加量（1000 mg/L）第 5 槽之 8.21%。鉻之移除率與砷比較也是相對較低，各槽中移除率最佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）與氧化鐵高加量（1000 mg/L）之第 12 槽之 5.17%，次佳者為氧化鐵低加量（20 mg/L）第 4 槽之 3.68%。鉛之移除率與砷相當，各槽中移除率最佳者為乳化液低加量（最終濃度 0.1%）與氧化鐵低加量（20 mg/L）之第 9 槽之 13.06%，次佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）與氧化鐵高加量（1000 mg/L）第 12 槽之 12.57%。鋅之移除率與砷比較也是相對較低，各槽中移除率最佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）與氧化鐵高加量（1000 mg/L）第 12 槽之 6.74%，次佳者為氧化鐵高加量（1000 mg/L）之第 5 槽之 6.53%。鎳之移除率與砷比較也是相對較低，各槽中移除率最佳者為乳化液中等加量（最終濃度 1.0%）與氧化鐵高加量（1000 mg/L）第 12 槽之 5.17%，次佳者為氧化鐵低加量（20 mg/L）第 4 槽之 3.68%。綜合而言，六種重金屬之移除，以砷最為明顯，可達 14.53%；其次為鉛，可達 13.06%。若將 12 槽加以排序可得表 17 之處理程度優劣結果，其中以第 12 槽最佳，第 6 槽次之，第 9 槽再次之。就處理分組而言，其排序為整合復育組（IR）> 生物刺激組（BS）> 物化吸附組（PA）> 自然回復組（NR）。

表 17 針對六種重金屬移除之各槽池處理程度優劣

重金屬	自然回復		物 化 吸 附			生 物 刺 激			整 合 復 育			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
As	11	7	5	9	6	8	1	4	10	3	12	2
Cu	12	5	10	11	2	1	4	9	3	8	7	6
Cr	11	9	12	2	5	6	10	7	4	8	3	1
Pb	7	11	9	3	10	4	5	6	1	8	12	2
Zn	12	8	10	5	2	3	11	9	7	6	4	1
Ni	12	10	11	7	9	3	4	8	4	6	1	2
整體排名	12	10	11	6	4	2	5	9	3	7	7	1

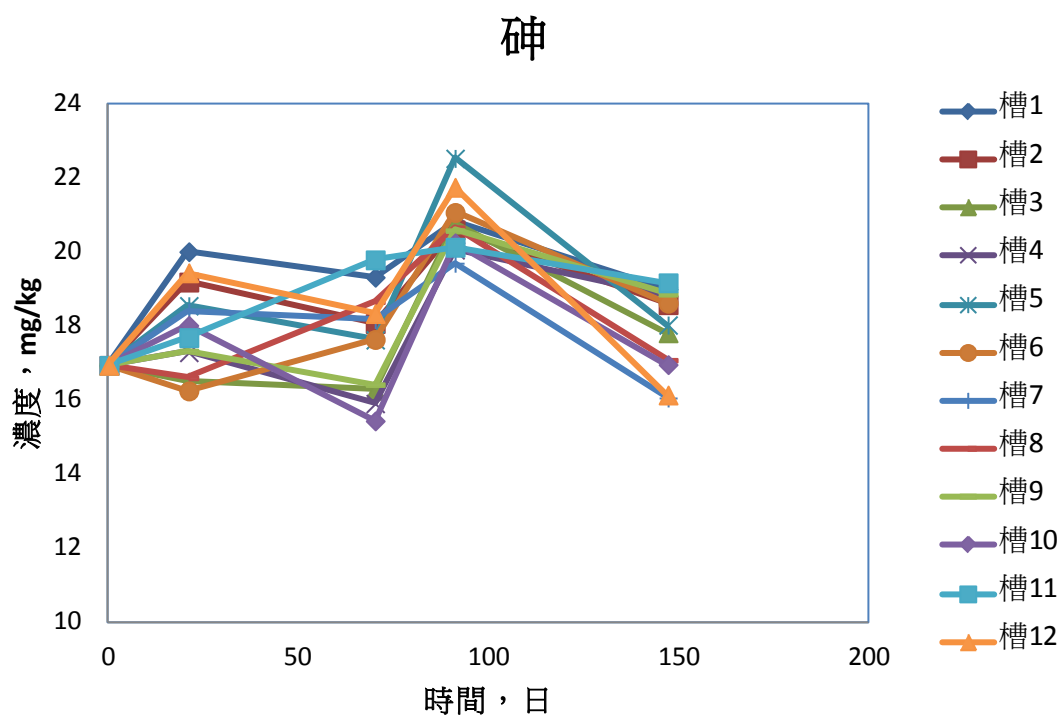


圖 37 重金屬砷趨勢圖

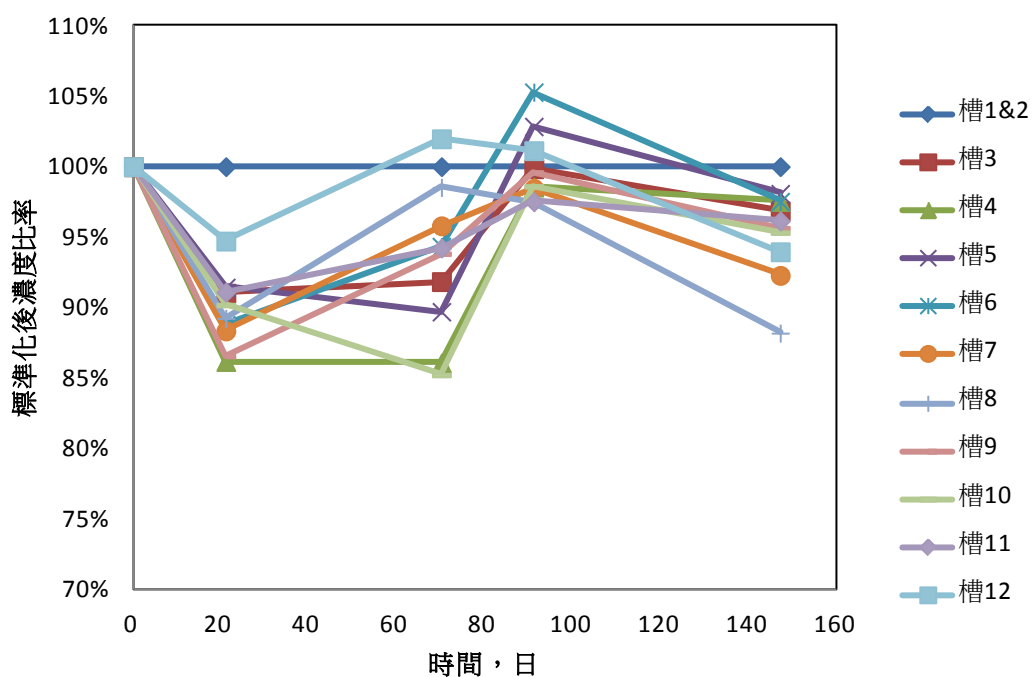


圖 38 標準化後重金屬砷趨勢圖

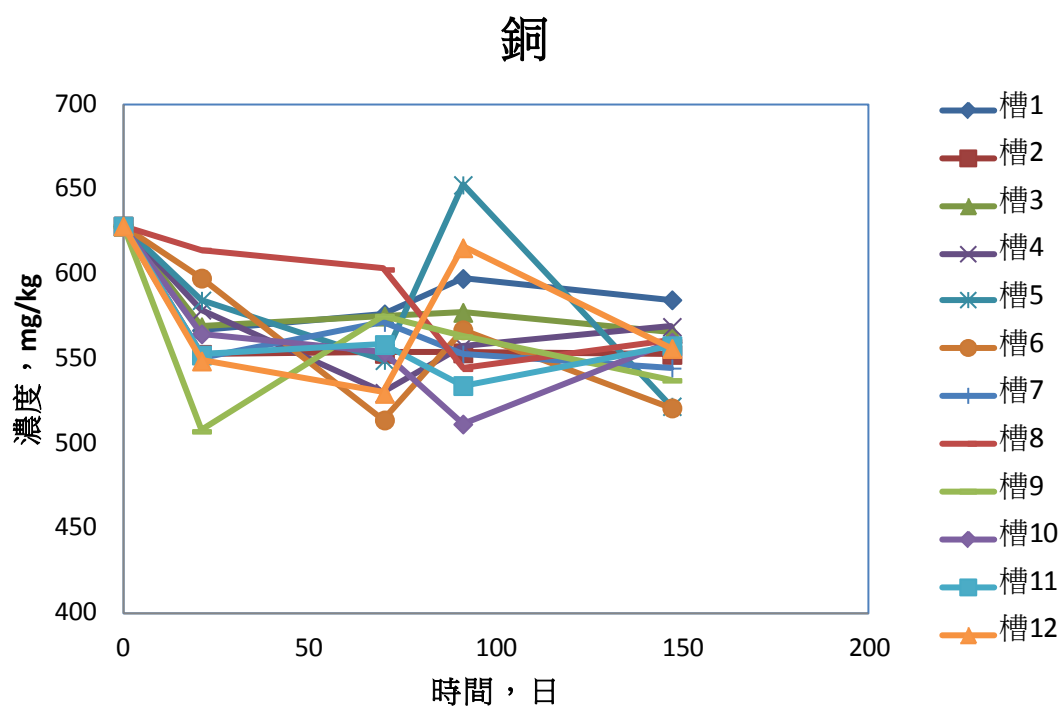


圖 39 重金屬銅趨勢圖

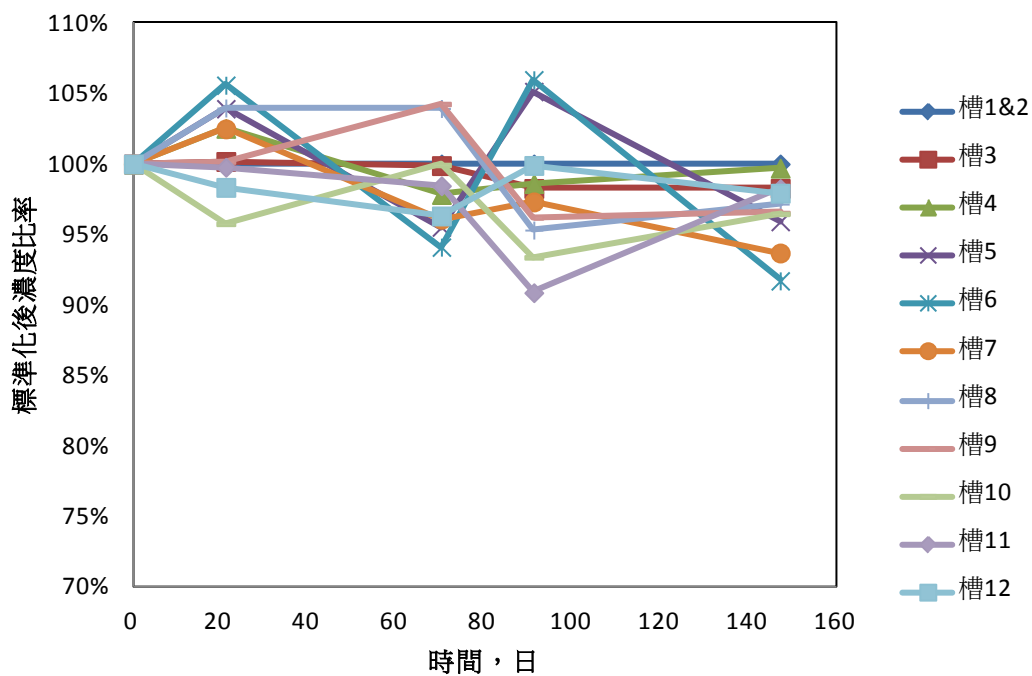


圖 40 標準化後重金屬銅趨勢圖

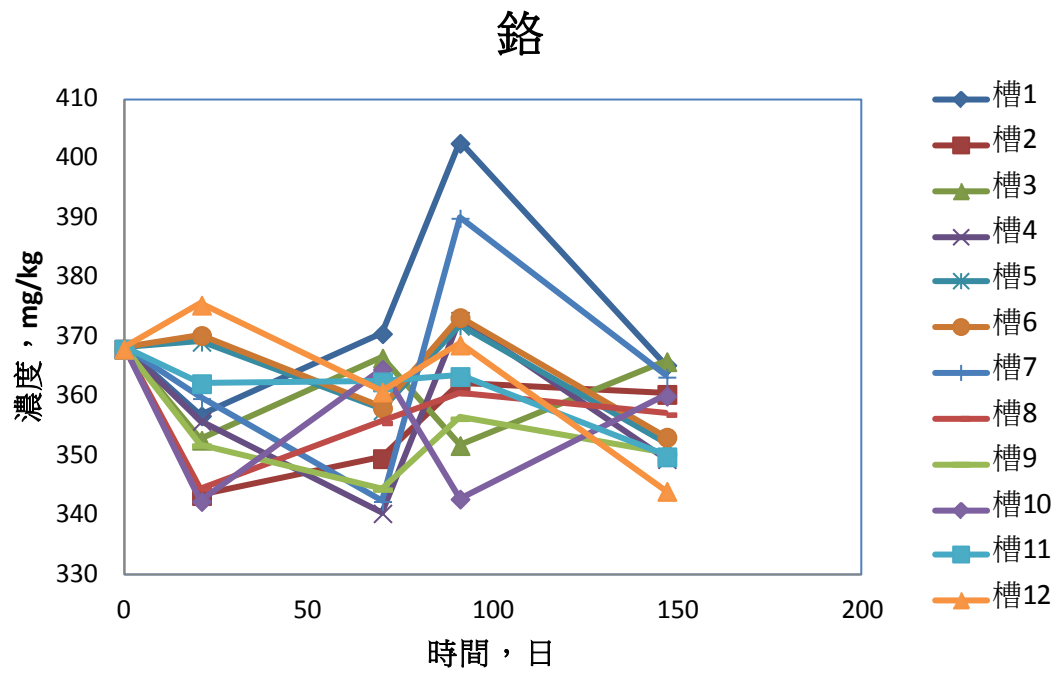


圖 41 重金屬鉻趨勢圖

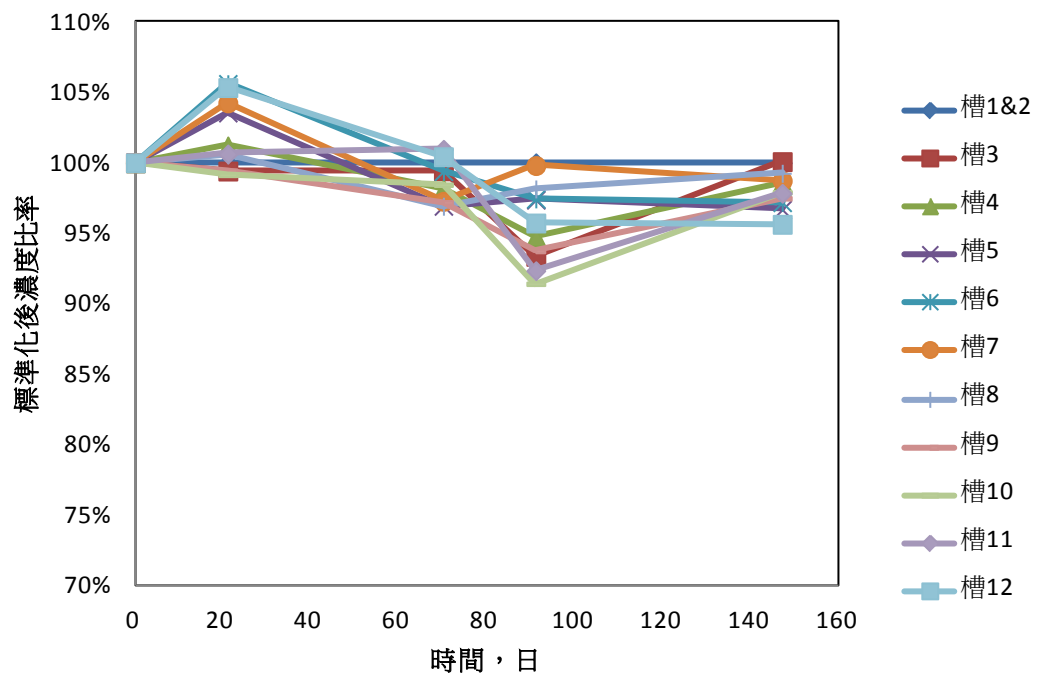


圖 42 標準化後重金屬鉻趨勢圖

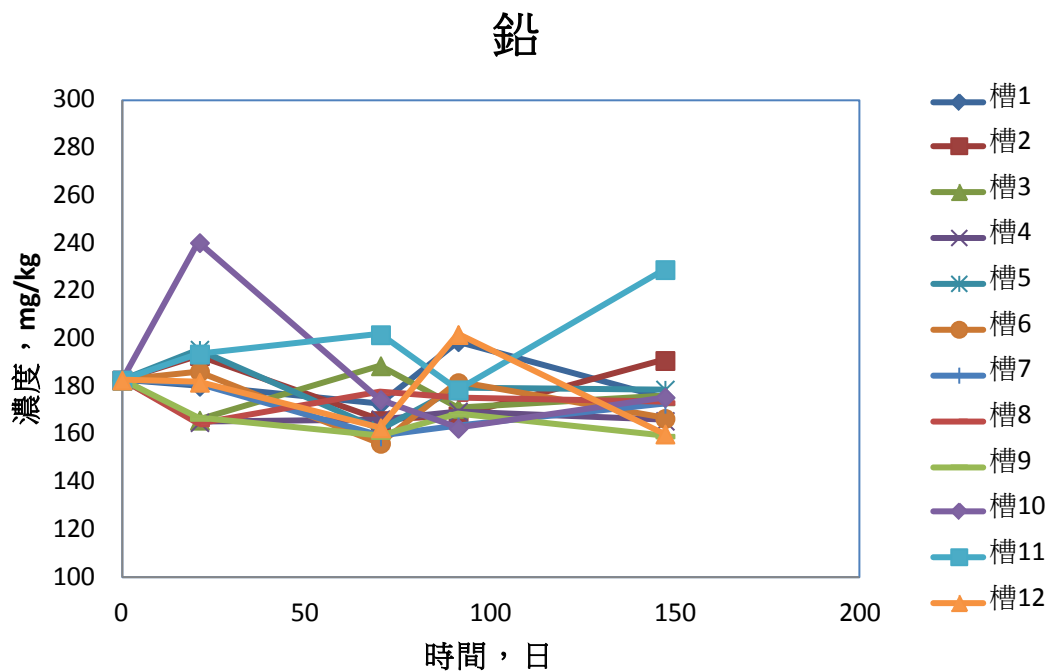


圖 43 重金屬鉛趨勢圖

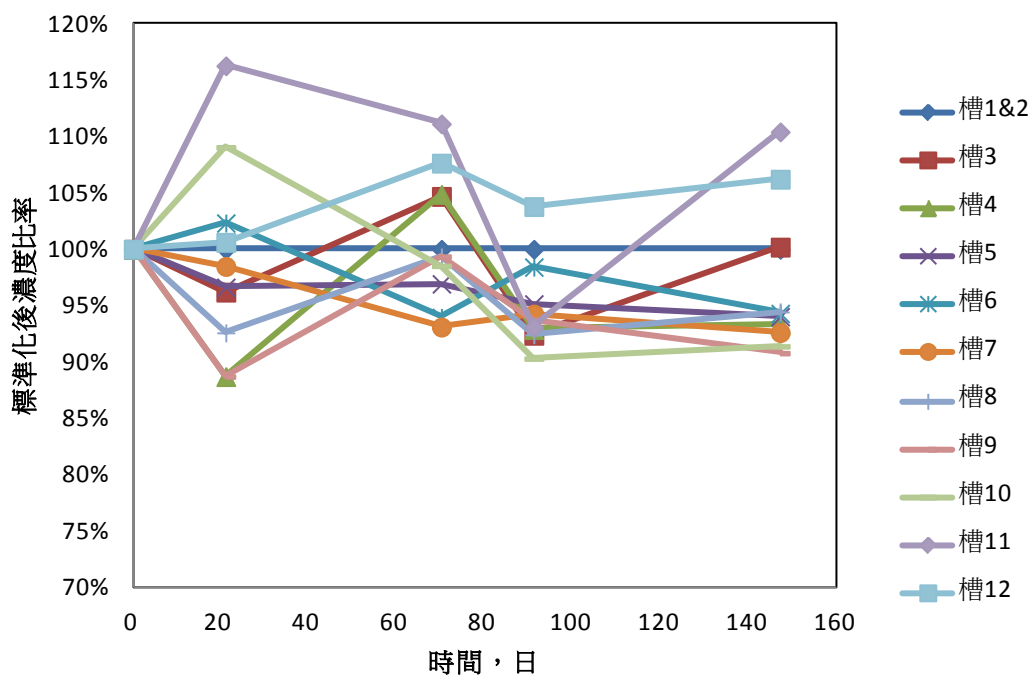


圖 44 標準化後重金屬鉛趨勢圖

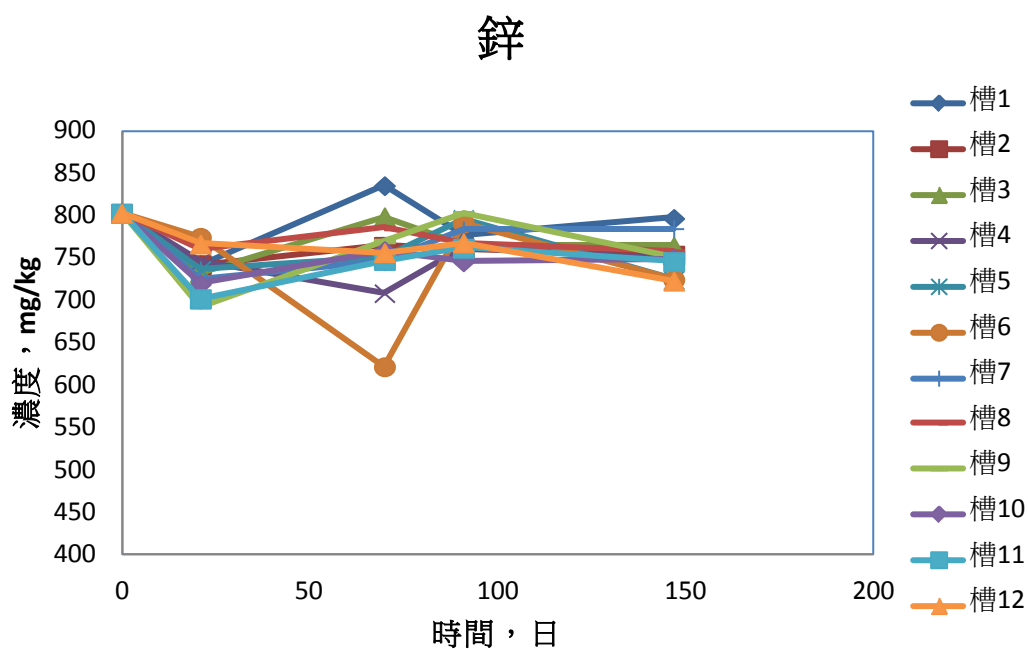


圖 45 重金屬鋅趨勢圖

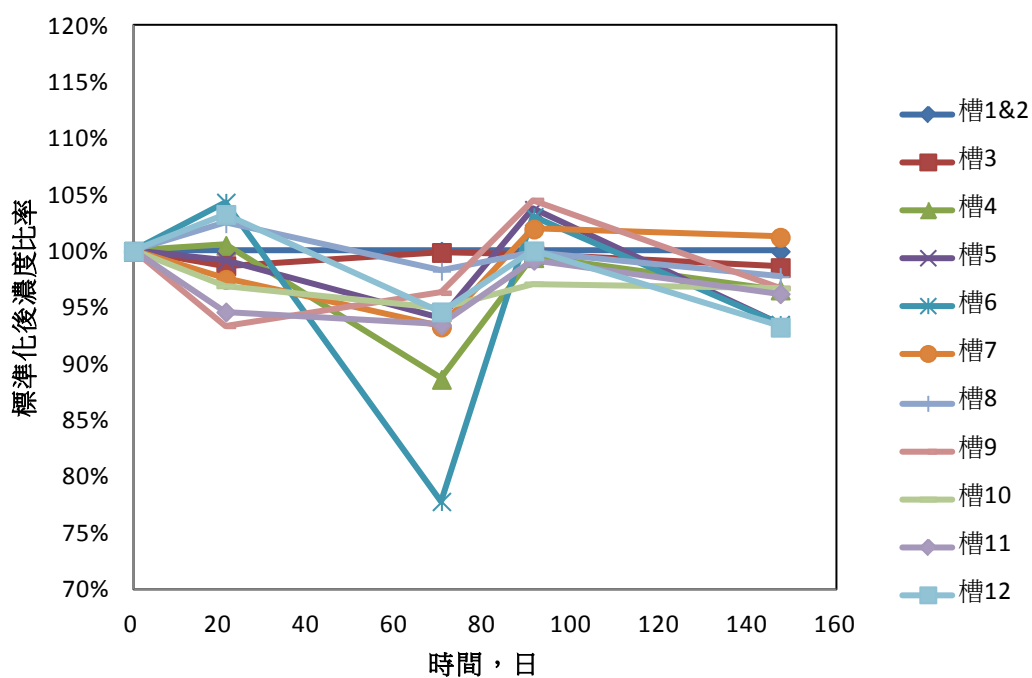


圖 46 標準化後重金屬鋅趨勢圖

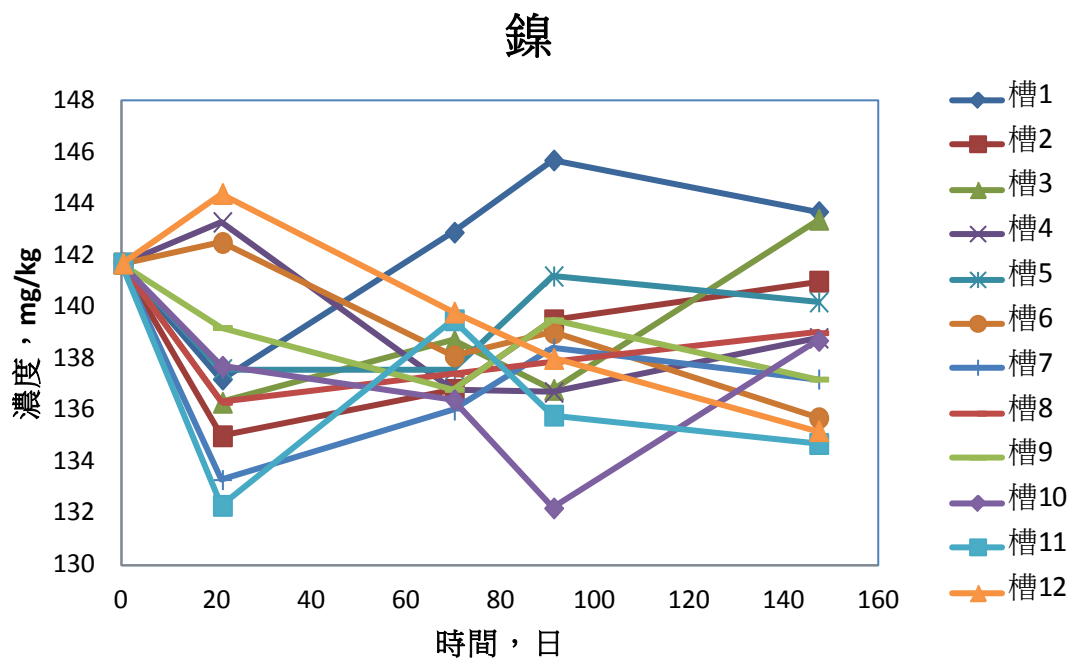


圖 47 重金屬鎳解趨勢圖

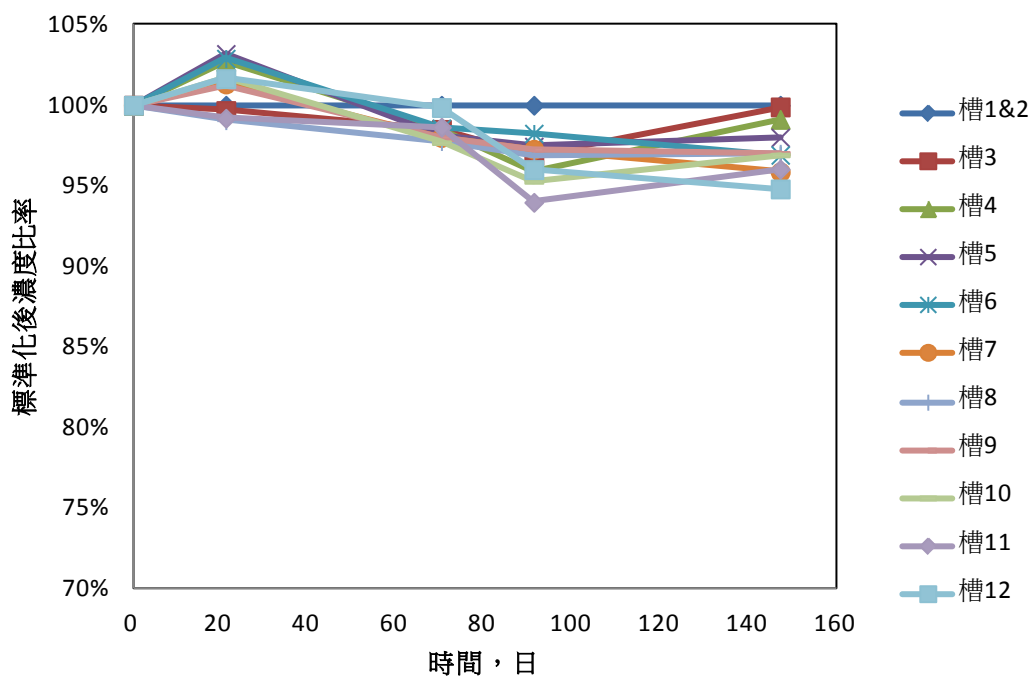


圖 48 標準化後重金屬鎳趨勢圖

5. 綜合評價：針對以上所有討論，將各槽池之處理效果針對萘、Aroclor 1254 以及六種重金屬進行處理能力之排序如表 18 所示。其中較為特別的是物化吸附組之為添加任何藥劑之第 3 槽之方式對於處理萘及 Aroclor 1254 之綜合評價最高，其次才是添加低劑量與中劑量之乳化液之組別（第 6 及第 7 組）與低添加量乳化液加上低添加量之氧化鐵之第 9 組。但是若將重金屬加入考量，則以加入低量乳化液之第 6 組最佳，第 12 組次之。將萘、Aroclor 1254 與粒種重金屬權重各為 1 之情況下，以組別排序為生物刺激組（BS）>整合復育組（IR）>物化吸附組（PA）>自然回復組（NR）。整體而言，工程干預仍優於自然回復。

表 18 試驗方法之綜合評價

排序方式	自然回復	物化吸附			生物刺激			整合復育			
	1&2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
As+Cu+Cr	11	10	8	2	3	3	7	5	6	8	1
六種重金屬	11	10	6	4	2	5	9	3	7	7	1
萘	10	1	11	9	7	8	2	3	6	4	5
Aroclor 1254	8	2	10	9	1	3	7	6	4	11	5
萘(1)+A1254(1)	9	1	11	9	2	7	3	3	5	8	5
萘(1)+A1254(1)+ 砷鉻銅(1)	10	3	10	8	1	4	6	4	6	9	1
萘(1)+A1254(1)+ 六種重金屬(1)	11	4	10	8	1	5	7	3	6	8	2

6. 達成整治目標工程經費粗估：以重金屬而言，若無法有效根絕繼續排入之源頭，目前之操作將無法達成整治目標；但以Aroclor 1254 及萘而言，則是可行的。由於資料有限，暫以一階動力學反應常數以及最佳水文地質條件粗估整治時程與工程經費如表 19 所示。整治目標萘暫以 101 年 01 月公告之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之上限值 0.55 mg/kg為準，Aroclor 1254 則以該標準多氯聯苯之上限 1.12 mg/kg值為準。若同以低加量之奈米乳化液（0.1%加量）計算，則萘與Aroclor 1254 各需 186-372 天與 143-286 天可完成。假設條件如下：（1）污

染河段長度為 14.3 km、整治深度 0.5 m、整治寬度平均為 90 m、(2) 以目前 189 天之數據粗估、(3) 假設蔡及Aroclor 1254 均無源頭繼續排入且可以一階反應式估計、(4) 整治期間底泥無水力遷移或劇烈擾動之問題、(5) 假設每年有效工作天數為 200 天。估計需要整治底泥約 634,500 m³，含水率 90%計算，則需 579,150kg 之奈米乳化液。以目前市價每公升約為 1000 元計算，藥劑成本需要約為 5.71 億，若加計 2 倍施工與監測費用，總成本約在 17-20 億元左右，較高之經費係因冬季水溫降低可能導致反應速率降低一倍所致。

表 19 整治時程與經費估算

污染標的物	起始濃度 (mg/kg)	整治目標濃度 (mg/kg)	整治時程* (年)	整治時程§ (年)	整治經費 (億元)
蔡	50	0.55	0.93	1.86	15-17
Aroclor 1254	10	1.12	0.72	1.43	18-20

*係指處於 21-31°C 間溫度之估算

§係指處於 15-21°C 間溫度之估算，雖然時間拉長，但僅加計人事及機具租用成本。

此方法在實際應用上為現地整治方法 (*in-situ remediation*)，雖然試驗階段因為二仁溪河床充滿各式各樣垃圾與建築廢棄物無法於現地進行模場試驗，但目前之實驗條件相當接近現地之底泥情況，所以未來之應用是以現地整治為目標。

此方法是否可以適用於其他河川端賴以下條件是否可以近似或是一致：(1) 底泥污染物組成（含各式有機物與重金屬等）；(2) 孔隙水離子與上層河水組成，因實驗之底泥為感潮河段之底泥，孔隙水鹽度相當高，約達海水之三分之一；(3) 底泥礦物組成，二仁溪底泥中有相當高之鐵成分；(4) 微生物暴露於各式污染物之歷史相近，比較可能已經有類似菌種存在而無須植種；(5) 底泥中有機成分及其百分比相近；(6) 其他環境條件：如溫度、pH 值、ORP 值、DO 等。若無法確定，則建議應先進行採樣分析級實驗室規模之試驗後再進行現場實地整治。就如同地下水與土壤整治場址之復育工程均必須針對每一場址之特性進行設計一般，底泥整治場址也有類似情況存在。

四、結論

根據以上所述，本計畫執行至今可歸納以下結論。

1. 現地模場試驗顯示除了底泥上方之 DO 與底泥中之 ORP 外，各不同組別在單一環境參數上均相當一致；底泥上方與底泥中之氧化還原電位及溶氧值有明顯之差異。
2. 對萘之降解而言，在 150 天內幾乎所有處理方式均可達到 97% 以上之去除率，顯示不論在 Aroclor 1242 或是 Aroclor 1254 存在之環境下，萘之移除相對仍是較為容易的。僅進行回收操作即可有效促進萘之分解，可能是回收操作有利於底泥曝氣所致。以反應速率常數而言，生物刺激組與整合復育組顯然優於物化吸附組與自然回復組。此部分與上年度之單獨添加奈米乳化液似乎造成基質競爭情況之發現相左，考量本次試驗之資料較為充足，應以本次試驗之可信度較高。
3. 對 Aroclor 1254 之降解而言，則以工程干預明顯優於自然回復。生物刺激之效果優於整合復育，單獨回收操作因為沒有三價鐵之干擾反而有利於 Aroclor 1254 降解。
4. 對於砷、鉻與銅之移除而言，目前之操作方式雖可移除約 15% 之砷，但在持續有污染源流入情況下，要達成去除底泥重金屬污染，以物化吸附方式之效果有限。
5. 奈米氧化鐵之回收操作對於重金屬降低有正面影響，而且加量愈高，移除效果愈明顯。但是生物刺激組在並未進行回收操作下也有移除效果存在。
6. 奈米乳化液添加對 PCBs 降解有正面助益，但是添加量愈高，處理效果未必升高。
7. 單獨回收操作對於重金屬移除並無正面效果。添加較高量奈米乳化液對重金屬移除似乎沒有顯著影響。
8. 添加高量奈米氧化鐵對 PCBs 降解似乎有負面效果。
9. 整體而言，進行工程干預較自然回復之效果為佳。
10. 以目前有限之資料並且無額外萘或是 Aroclor 1254 源頭繼續排入河川之前提下，整治目標以底泥品質上限值為準時，本計畫之技術可以達成整治目標且成本粗估為 18-20 億元，但重金屬部分尚無解決方案。
11. 考慮砷鉻銅、萘與 Aroclor 1254 移除權重各為 1 之情況下，由優至劣排名之順序為：生物刺激>整合式復育>吸附移除>自然回復。
12. 將萘、Aroclor 1254 與粒種重金屬權重各為 1 之情況下，以組別排序為生物刺激組（BS）>整合復育組（IR）>物化吸附組（PA）>自然回復組（NR）。

（空白頁）

第五章. 主要建議意見及未來或後續執行建議

章節摘要：本章為主要建議意見及未來或後續執行建議。

針對本計畫之執行所產生之問題，整理出建議事項說明如表 20 及 21 所示。

表 20 近程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	經濟部水利署河川局審查使用許可作業手續繁雜，耗費計畫大量人力與時間，建議將來進行底泥相關之模場試驗時，針對須取得河川局許可者，宜儘早進行。相關河川在五都直轄市成立後，許多河川已經劃歸各該直轄市水利局轄管，其申請程序可能更加繁雜，若有新計畫進行，更應儘早進行。
2	本模場試驗計畫為國內相關學研機構首次進行，有許多不確定因素必須克服。建議將來進行更大規模之河川底泥 實際整治之計畫 可給予較長之計畫時間進行河川實際底泥採樣與深度探測之時間。以目前執行計畫之經驗，應有 6 個月前置準備期，較為可行。

表 21 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1	宜針對我國灌溉溝渠、養殖池、水庫及近海河口底泥進行採樣檢測、監測、復育與整治，並建立全國資料庫。
2	建議針對底泥模場試驗計畫考慮給予多年期計畫之申請，以獲得較為充分有效之資料。

(空白頁)

誌 謝

感謝行政院環境保護署補助此計畫，才得以進行各項試驗；感謝審查委員詳細審查本計畫相關計畫書與工作報告，使計畫進行更臻完善；感謝模場試驗所在地主管機關改制前台南市政府核准本計畫之進行；感謝模場試驗土地所有人經濟部水利署第六河川局核准本計畫在公有河川地上進行試驗。

(空白頁)

參考文獻

1. Abramowicz, D.A. (1990). Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review. *Critical Review in Biotechnology* 10:241-251.
2. Adriaens P, M-Y. Li, and A.M. Michalak (2006) Scaling methods of sediment bioremediation processes and application. *Engineering in Life Sciences* 3:21-227.
3. Adriaens, P., Kohler, H.-P. E., Kohler-Staub, D., and D. D. Focht. (1989). Bacterial dehalogenation of chlorobenzoates and co-culture biodegradation of 4,4'-dichlorobiphenyl. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 887-892.
4. AEESP (2009) <http://www.aeesp.org/>
5. Bennet, J. and J. Cubbage. (1992). Review and evaluation of Microtox test for freshwater sediments. Washington State Department of Ecology. Olympia, Washington. <http://www.ecy.wa.gov/pubs/92e04.pdf>.
6. Borja, J., D.M. Taleon, J. Auresenia and S. Gallardo, (2005), Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, *Process biochem.* 40: 1999–2013.
7. Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A. (2009). Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environ Toxicol Chem.* 28:26-35.
8. Chang, B.V., Chang, I.T., and Yuan, S.Y. (2008). Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80: 145-149
9. Chang, B.V., Liu, W.G., and Yuan, S.Y. (2001). Microbial dechlorination of three PCB congeners in river sediment. *Chemosphere* 45:849-856
10. Chang, S.-C.; Yu, Y.-H.; Li, C.-H.; Wu, C.-C.; Lei, H.-Y. (2012) Highly efficient arsenic removal using a composite of ultrafine magnetite nanoparticles interlinked by silane coupling agents. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 9: 3711-3723.
11. Coates, J.D., Anderson, R.T., Lovley, D.R., 1996a. Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Sulfate-Reducing Conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 1099-1101.
12. Coates, J.D., Anderson, R.T., Woodward, J.C., Phillips, E.J.P., Lovley, D.R., 1996b. Anaerobic Hydrocarbon Degradation in Petroleum-Contaminated Harbor Sediments under Sulfate-Reducing and Artificially Imposed Iron-Reducing Conditions. *Environmental Science & Technology* 30, 2784-2789.
13. Coker, V.S., Gault, A.G. Pearce, C.I., van der Laan, G., Telling, N.D. and J.M. Charnock (2006), XAS and XMCD evidence for species-dependent partitioning of arsenic during microbial reduction of ferrihydrite to magnetite, *Environ Sci Technol* 40: 7745–7750.
14. Dixit, S. and J. Hering, (2003) Comparison of Arsenic(V) and Arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ Sci Technol* 37: 4182–4189.
15. Duinker, J.C., Hillebrand, M.T.J., 1983. Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. *Environmental Science & Technology* 17, 449-456.
16. EOS Remediation, Inc. (2008)

- <http://eosremediation.com/remediation/16/Products/>
17. Field, J.A. and R. Sierra-Alvarez (2008) Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls, *Environmental Pollution* 155:1-12.
 18. Förstner, U. and S.E. Apitz (2007) Sediment remediation: U.S. focuses on capping
 19. and monitored natural recovery. Fourth International Battelle Conference on Remediation of Contaminated Sediments. *J Soil Sediments* 7:351-358
 20. Geological Survey of Japan Cruise Report 22:127-133.
 21. Harkness, M.R., J.B. McDermott, D.A. Abramowicz, J.J. Salvo, W.P. Flanagan, M.L. Stephens, F.J. Mondello, R.J. May, J.H. Lobos, K.M. Carroll, M.J. Brennan, A.A. Bracco, K.M. Fish, G.L. Warner, P.R. Wilson, D.K. Dietrich, D.T. Lin, C.B. Morgan and W.L. Gately, (1993). In situ stimulation of aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediment. *Science* 259 :503-507.
 22. Hu, J., Chen, G. and Irene M. C. Lo (2006) Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms. *Journal of Environmental Engineering* 132(7), 709-715.
 23. Jaouen-Madoulet, A. A. Abarnou, A.-M. Le Cuellec, V. Loizeau, F. Leboulenger. (2000). Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 886:153-173.
 24. Jonker, M. T. O., Suijkerbuijk, M. P. W., Schmitt, H. and Sinnige, T. L. (2009) Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 5959-5966.
 25. Kim, Y., Lee, B. and Yi, J. (2003) Preparation of Functionalized Mesostructured Silica Containing Magnetite (MSM) for the Removal of Copper Ions in Aqueous Solutions and Its Magnetic Separation. *Separation Science and Technology* 38(11), 2533-2548.
 26. Kohler, H.P., Kohler-Staub, D. and Focht, D.D. (1988) Cometabolism of polychlorinated biphenyls: enhanced transformation of Aroclor 1254 by growing bacterial cells. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(8), 1940-1945
 27. Kuo, C.Y., Jiang, S.J., and A.C. Sahayam. (2007). Speciation of chromium and vanadium in environmental samples using HPLC-DRC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22:634-641.
 28. Morel, F.M.M. and J.G. Hering (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
 29. Park, S.S., Y.J. Kim and C.H. Kang, (2002), Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.* 36: 2917-2924.
 30. Park, C., Fenter, P.A., Nagy, K.L. and N.C. Sturchio (2006), Hydration and distribution of ions at the mica-water interface, *Phys. Rev. Lett.* 97:016101.
 31. Peterson, M. L. Brown, Jr., G.E. and G.A. Parks (1996). Direct XAFS evidence for heterogeneous redox reaction at the aqueous chromium/magnetite interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107: 77-88.
 32. Quensen, J.F., III, Boyd, S.A. and Tiedje, J.M. (1990) Dechlorination of Four Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixtures (Aroclors) by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 56(8), 2360-2369.
 33. Quensen, J.F., Tiedje, J.M. and Boyd, S.A. (1988) Reductive Dechlorination of

- Polychlorinated Biphenyls by Anaerobic Microorganisms from Sediments. *Science* 242(4879), 752-754.
34. Ramaswami, A. and R.G. Luthy (2002). Measuring and modeling physicochemical limitations to bioavailability and biodegradation. Page 916-924. In "Manual of Environmental Microbiology", 2nd Edition., Hurst, C.J., Crawford, R.L., McInerney, M.J., Knudsen, G.R., and L.D. Stetzenbach (Editors), ASM Press, Washington D.C., USA.
35. Regenes, Inc. (2006) <http://www.regenesis.com/products/enhAna/3DMe/>
36. Robichaud, C.O., D. Tanzil, and M.R. Wiesner (2007). Assessing life-cycle risks of nanomaterials. Page 481-524 in "Environmental Nanotechnology: Applications and Impacts of Nanomaterials", M.R. Wiesner and J-Y. Bottero (editors) The McGraw Hills Company, New York, USA.
37. Shipley, H. J., Yean, S., Kan, A.T., and M. B. Tomson (2009) Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28:509-515.
38. Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943-949.
39. Tabak, H. H.; Lazorchak, J. M.; Lei, L.; Khodadoust, A. P.; Antia, J. E.; Bagchi, R.; Suidan, M. T. Studies On Bioremediation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Sediments: Bioavailability, Biodegradability, And Toxicity Issues. *Environ. Toxicol. and Chem.* 2003, 22, 473-482.
40. University of Minnesota,
2009. http://umbbd.msi.umn.edu/naph/naph_image_map.html.
41. Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., and J.T. Wilson. (1999). Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
42. Yamazaki, T. (1992) Water content of surface sediments in the south of Nova-Canton Trough, central equatorial Pacific (GH82-4 area): relevance to acquisition of depositional remanent magnetization.
43. Yap, C.L., Gan, S., Ng, H.K., 2010. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 177, 28-41.
44. Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., H Shipley, J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., and V.L. Colvin, (2006) Lowfield magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals, *Science* 314: 964-967.
45. Yuan, P., Fang, M., Yahng, D., HE, H., Liu, D., Yuan, A., Zhu, J., and T. Chen (2009) Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166:821-829.
46. 凌慧紋 (2004) "以生物淋溶法處理受重金屬污染之河川底泥過程中底泥物化因子的變化", 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文。
47. 張書奇、林耀東、林上傑 (2007) "Nanoemulsion as A Novel In-Process Biostable and Off-Process Biodegradable Industrial Fluid – A Preliminary Study", 第四屆環境保護與奈米科技學術研討會, 2007年5月25日於國立中興大學, 台中市, 台灣。

48. 張書奇、游雨涵、吳錦景（2009）“運用超小奈米氧化鐵合成之微米顆粒之砷吸附效應研究”，第六屆環境保護與奈米科技學術研討會，2009年5月22日於國立高雄大學，高雄市，台灣。
49. 潘復華（2002），“二仁溪、高屏溪底泥樣品中戴奧辛及平面狀毒性多氯聯苯濃度現況背景調查”，環境檢驗所環境調查研究年報9:89-110。
50. 王一雄（2000），“台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究”，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，NSC-87-2313-B-002-011，NSC-88-2313-B-002-001，NSC-89-2313-B-002-001。
51. 王正雄 張小萍 黃壬瑰 李宜樺 王世冠 洪文宗 陳珮珊（2002），環境荷爾蒙-壬基苯酚殘留調查及其對雄鯉魚生理效應之研究，環境檢驗所環境調查研究年報 9：291-312
52. 田倩蓉 The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals; EPA-97-J103-02-204; Environmental Protection Agency, Republic of China: Taipei, 2008/12/31, 2008.
53. 行政院環境保護署（2008）中華民國97年5月1日行政院環境保護署環署土字第0970031435號令修正發布“土壤污染管制標準”。
54. 行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010，<http://wqshow.epa.gov.tw/>, accessed on 07/15//2010.
55. 錢紀銘、萬孟瑋、黃漢哲、郭馨文、陳意銘（2006）“二仁溪底泥多氯聯苯汙染分佈之研究”，嘉南學報32:54-63。
56. 陳意銘、林建榮、許菁珊、黃皇文、黃淑郁（2005），“二仁溪底泥微生物對商品化多氯聯苯Aroclors之脫氯作用”，嘉南學報31:209-217。

附 錄

附錄一：萘之檢測原始資料 (單位: mg/kg)

採樣日期	2012/2/23	2012/3/2	2012/3/23	2012/4/20	2012/5/11	2012/6/8	2012/7/6	2012/8/7	2012/8/30
	0	8	29	57	78	106	134	166	189
槽 1	50.0	0.0	0.0	1.5	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0
槽 2	50.0	4.8	2.1	6.6	4.2	0.9	0.0	0.0	0.0
槽 3	50.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 4	50.0	3.7	1.1	7.4	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 5	50.0	2.5	4.6	2.7	0.6	0.0	-	0.0	0.0
槽 6	50.0	0.0	0.0	1.0	5.0	1.3	1.6	0.0	0.0
槽 7	50.0	4.2	6.2	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 8	50.0	0.0	0.0	2.1	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 9	50.0	0.0	0.0	1.3	1.4	0.0	1.1	0.0	0.0
槽 10	50.0	0.6	4.0	1.4	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 11	50.0	0.6	0.0	2.5	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0
槽 12	50.0	0.0	0.0	2.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0

附錄二：Aroclor 1254 之檢測原始資料 (單位: mg/kg)

採樣日期 水槽編號	2012/2/23 0	2012/3/2 8 天	2012/3/23 29 天	2012/4/20 57 天	2012/5/11 78 天	2012/6/8 106 天	2012/7/6 134 天	2012/8/7 166 天	2012/8/30 189 天
1	10.0	4.8	2.4	2.1	2.1	1.8	1.3	8.9	4.0
2	10.0	1.9	9.1	2.3	10.2	0.9	7.0	7.4	10.0
3	10.0	2.3	1.7	1.5	3.7	4.3	0.8	4.3	8.0
4	10.0	8.4	2.1	6.2	4.2	2.7	6.6	3.8	5.3
5	10.0	4.5	3.2	4.1	7.1	5.1	1.7	4.7	10.7
6	10.0	3.7	0.6	1.7	2.3	0.9	1.0	5.3	3.4
7	10.0	1.3	0.9	5.6	2.5	12.5	4.9	5.6	4.7
8	10.0	7.2	1.5	1.5	5.0	4.5	1.8	6.7	3.4
9	10.0	0.6	1.2	3.4	3.4	5.4	5.8	6.0	5.3
10	10.0	4.7	0.9	3.8	3.7	2.6	6.5	10.8	3.4
11	10.0	0.9	0.8	8.1	3.1	6.3	9.0	7.5	5.9
12	10.0	0.4	0.7	2.1	3.3	2.0	7.4	8.9	6.1

附錄三：重金屬檢測原始資料(單位: mg/kg)

Zn	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	803.4	742.8	835.9	777	797.3
槽 2	803.4	742.8	764.4	759.7	754
槽 3	803.4	733.3	799.3	766	764.4
槽 4	803.4	746.7	709.2	764	749
槽 5	803.4	736.6	751.7	796.7	725
槽 6	803.4	775	622.5	791.9	725.2
槽 7	803.4	724.3	746.4	783.5	785.3
槽 8	803.4	761	786	767.9	758.2
槽 9	803.4	693.6	770.7	803.4	750.5
槽 10	803.4	719.9	759.4	746.2	750.1
槽 11	803.4	702.8	747.75	762.2	746.4
槽 12	803.4	767.1	757.1	768.6	723.4
平均	803.4	737.2	754.2	773.9	752.4

Pb	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	182.9	180.3	173	199	175.6
槽 2	182.9	193.2	165.9	167.9	191.1
槽 3	182.9	166.1	188.9	171	176.3
槽 4	182.9	165.2	166.5	169.8	165.8
槽 5	182.9	195.7	162	179.3	179

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

槽 6	182.9	186.5	156.4	181.8	166.8
槽 7	182.9	181.3	159.1	164	172.8
槽 8	182.9	164.5	177.5	175.1	173.5
槽 9	182.9	166.8	159.2	168.6	159.4
槽 10	182.9	240.5	174.7	162.7	175.7
槽 11	182.9	193.8	201.9	178.8	229.2
槽 12	182.9	182	162.9	202	160.3
平均	182.9	184.7	170.7	176.7	177.1

As	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	16.94	20.01	19.32	20.81	19
槽 2	16.94	19.19	18.07	20.6	18.58
槽 3	16.94	16.49	16.27	20.75	17.82
槽 4	16.94	17.29	15.91	20.06	18.83
槽 5	16.94	18.55	17.63	22.53	18.03
槽 6	16.94	16.25	17.64	21.07	18.62
槽 7	16.94	18.38	18.18	19.7	16.06
槽 8	16.94	16.6	18.66	20.66	17.08
槽 9	16.94	17.33	16.42	20.58	18.86
槽 10	16.94	18.02	15.44	20.25	16.96
槽 11	16.94	17.69	19.79	20.13	19.17
槽 12	16.94	19.44	18.34	21.75	16.14
平均	16.9	17.9	17.6	20.7	17.9

Cu	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	628.5	567.1	576.7	597.6	585
槽 2	628.5	552.8	553.4	553.7	552.8
槽 3	628.5	569.1	575.4	577.6	565.3
槽 4	628.5	579.1	530.2	557.7	569.1
槽 5	628.5	584.7	549.3	652.8	522.2
槽 6	628.5	597.8	514.1	567.3	521.2
槽 7	628.5	550	571.7	553	544.7
槽 8	628.5	614.4	602.9	544.3	560.7
槽 9	628.5	507.4	575.3	563.3	537.5
槽 10	628.5	564.9	554	511.7	560
槽 11	628.5	552.4	558.6	534.4	557.9
槽 12	628.5	548.9	529.8	615.7	556.3
平均	628.5	565.7	557.6	569.1	552.7

Ni	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	141.7	137.2	142.9	145.7	143.7
槽 2	141.7	135	136.8	139.5	141
槽 3	141.7	136.3	138.7	136.8	143.4
槽 4	141.7	143.3	136.8	136.7	138.8
槽 5	141.7	137.6	137.6	141.2	140.2
槽 6	141.7	142.5	138.1	139	135.7
槽 7	141.7	133.3	136	138.4	137.2

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（第二年）

槽 8	141.7	136.3	137.4	137.9	139
槽 9	141.7	139.2	136.8	139.5	137.2
槽 10	141.7	137.7	136.4	132.2	138.7
槽 11	141.7	132.3	139.5	135.8	134.7
槽 12	141.7	144.4	139.8	138	135.2
平均	141.7	137.9	138.1	138.4	138.7

Cr	2 月 10 日	3 月 2 日	4 月 20 日	5 月 11 日	7 月 6 日
時間，日	0.00	21	70	91	147
槽 1	368.1	356.9	370.7	402.7	365.4
槽 2	368.1	343.5	349.7	362.3	360.5
槽 3	368.1	352.8	366.6	351.9	366
槽 4	368.1	356	340.5	372.9	349.6
槽 5	368.1	369.3	357.8	372	352.2
槽 6	368.1	370.4	358.2	373.4	353.3
槽 7	368.1	359.8	342.5	390.1	363.4
槽 8	368.1	344.6	355.7	360.7	357.1
槽 9	368.1	351.9	344.5	356.4	350.5
槽 10	368.1	342.5	364.7	342.9	360.2
槽 11	368.1	362.3	362.6	363.5	350
槽 12	368.1	375.5	360.9	368.8	344.2
平均	368.1	357.1	356.2	368.1	356.0

