

# 行政院環境保護署

## 103 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

### 典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術

#### 開發

#### 期末報告

主 辦 單 位： 行政院環境保護署

計畫執行單位：國立中山大學／新興污染物研究中心

計畫主持人：楊金鐘 教授

計畫執行期間：102年11月25日起至

103年11月24日

中 華 民 國 103 年 11 月 印製

## 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 計畫成果自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

### 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

### 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☐ 已發表\_\_\_\_篇； ☒ 未發表之文稿 1 篇； ☐ 撰寫中\_\_\_\_篇； ☐ 無

專利：☐ 已獲得\_\_\_\_件； ☐ 申請中\_\_\_\_件； ☒ 無

技轉：☐ 已技轉； ☐ 洽談中； ☒ 無

其他：(100 字為限)

### 3. 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）

本研究開發之新穎 Fenton-like - 奈米級施威特曼石/過氧化氫結合電動力之整治技術，相當具有潛力。根據“Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>” (Wang et al., 2013) 之研究指出，施威特曼石於含酚污染物之高鹽分廢水中，其降解酚污染物之效果遠勝於針鐵礦，且重複使用後，施威特曼石會崩塌成針鐵礦，得以延長其使用壽命，繼續其相關作用。國內利用 Fenton 或 Fenton-like 進行現地整治，經常因氧化劑反應快速且無法與污染化合物進行有效接觸，而導致成效不彰。然而，本研究利用電動力法可傳輸於多孔隙介質之優勢，使奈米級施威特曼石及過氧化氫傳輸於底泥顆粒間隙，提升氧化劑與污染化合物之有效接觸，實具有現地整治底泥污染之潛能。



## 摘要

本專案研究旨在調查典寶溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類之殘留濃度，並嘗試利用奈米級施威特曼石/過氧化氫氧化程序結合電動力法（簡稱“新穎現地整治技術”）整治鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥，期盼未來建立一本土化可行的現地整治技術，以作為後續實場應用。於典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類之殘留濃度調查工作方面，已完成針對選定之 6 個採樣點位進行 4 梯次採集底泥樣品，綜合調查結果發現，於底泥中可檢出 3 種鄰苯二甲酸酯類、6 種鄰苯二甲酸酯類代謝物及 2 種藥物類化合物，於角宿支流角宿橋處檢出 mg/kg 濃度（ppm 濃度）等級之 DEHP 殘留量，其最高濃度（2458  $\mu\text{g/kg}$ ）為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值 1.25 倍。於新穎現地整治技術方面，電動力反應系統之底泥反應器所充填之底泥係採集自聖興橋處，試驗期間則將奈米級施威特曼石及過氧化氫分別以全部注入陽極槽液及 5 等分平均注入陽極槽與底泥反應室的 4 個注入孔中，並施加定電壓（1.5 V/cm）進行為期 14 日及 28 日期程之 6 組電動力試驗（含空白試驗）。試驗結果顯示：(1) 於陽極槽液中注入的奈米級施威特曼石及過氧化氫（簡稱“新穎氧化劑”），可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之  $\text{OH}\cdot$  強氧化劑，可將底泥中標的污染物（鄰苯二甲酸酯類及藥物類）予以降解；(2) 電動力空白試驗結果發現，單純施加電場（1.5 V/cm）有助於標的污染物的去除；(3) 電極極性轉換有助於鄰近初始陰極端底泥中標的污染物之去除；(4) 新穎氧化劑以 5 等分平均注入陽極槽及底泥反應室的 4 個注入孔中可提高標的污染物之去除效率；(5) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除；(6) 氧化劑會造成整治試驗底泥之結構尺寸變小，利用電動力法可有效輔助 nano-SHM/ $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化劑傳輸於底泥顆粒間隙，增加標的污染物之去除效率；及 (7) 本研究採用之工法對於整治過程，其標的污染物在電極槽液之殘留濃度極低（ppt 濃度等級）。另外，本專案研究所開發的新穎現地整治技術其操作成本粗估約低於 5,681 元/噸，具經濟可行性。由於電動力法之最大優勢為可直接進行現地污染整治（節省龐大的開挖工程費用），並適用於黏土質地的土壤及底泥，因此，本整治工法對於大規模現地整治鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥（無論其質地為砂土、粉土或黏土）應具有強大的應用潛勢。

關鍵詞：底泥、鄰苯二甲酸酯類、藥物類、施威特曼石、電動力法

## Abstract

The objectives of this study are two-fold: (1) to investigate the residual concentrations of eight phthalate esters (PAEs), 11 phthalate esters metabolites (PAEMs), 18 antibiotics, and 10 non-antibiotics in sediment samples collected from the Dianbao River; and (2) to develop and establish a localized, feasible *in situ* remediation technology coupling nano-schwertmannite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process and electrokinetic process (in short, “the novel *in situ* remediation technology”) for the removal of PAEs and pharmaceuticals in sediments of the Dianbao River. To meet the first objective, four batches of sediment have been sampled at six sampling sites along the Dianbao River as originally planned. Three PAEs, six PAEMs, and two pharmaceuticals were detected in sediments collected. The level of parts per million (ppm) of residual di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was detected for sediment samples collected at Jiaosu Bridge. The relevant highest concentration (2,458 µg/kg) is 1.25 times greater than the regulatory level of the “Regulations for Systematic Management of Quality Indices of Sediments and Their Use Restrictions” promulgated by Taiwan EPA. To meet the second objective, six tests including the blank test with a remediation time of 14 days or 28 days were carried out using the novel *in situ* remediation technology under an electric potential gradient of 1.5 V/cm for sediment samples collected at Shengxing Bridge. Test results are given as follows: (1) injection of nano-schwertmannite slurry and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (collectively, “novel oxidants”) into the anode reservoir would yield OH• that then would be diffused into the sediment compartment and further transported by the electroosmotic flow from the anode end toward the cathode to degrade PAEs and pharmaceuticals in the sediment if any; (2) an electric potential gradient of 1.5 V/cm would help the removal of PAEs and pharmaceuticals in the blank test, which no “novel oxidants” was added to the remediation system; (3) the use of electrode polarity reversal would enhance the removal of PAEs and pharmaceuticals in sediment near the cathode for the test having the addition of “novel oxidants” to the remediation system; (4) injection of equally divided dose of 10 mL “novel oxidants” into the anode reservoir and four injection ports on the top of sediment chamber would further enhance the removal efficiency; (5) an extension of treatment time from 14 days to 28 days is beneficial to the removal efficiency as expected; (6) an employment of electrokinetics would cure the problem of decreased pore water flow in the course of remediation due to the size of sediment particles decreased; and (7) the residual concentrations of target contaminants in the anode reservoir remained at ng/L level throughout the remediation period. It was also determined that “the novel *in situ* remediation technology” is economically feasible because of its low operating cost of no greater than 195.4 USD/ton. Thus, “the novel *in situ* remediation technology” is a viable technology for the removal of phthalate esters and pharmaceuticals from river sediments in large scale operation.

**Keywords:** Sediment, Phthalate Esters, Pharmaceuticals, Schwertmannite, Electrokinetic Process

## 第一章 計畫緣起與目的

### 1.1 計畫緣起

近數十年來，因台灣工業蓬勃發展的緣故，造成環境污染問題日漸嚴重，國內河川長期承受事業廢水的污染及危害，使得河川底泥中重金屬及有機化合物的含量及種類深受各界的重視，其造成之環境危害性亦成為國內重要的環保議題。行政院環境保護署於民國 89 年 2 月 2 日頒布施行「土壤及地下水污染整治法」，又有鑑於過內中國石油化學工業開發股份有限公司台南安順廠海水貯水池底泥受到汞、戴奧辛及五氯酚嚴重污染，於民國 99 年 2 月 3 日增修「土壤及地下水污染整治法」，將底泥納入此法中規範，使環境保護工作邁入另一重要歷程，達到污染整治階段，期能藉由污染整治手段，解決長年污染問題。

人類流行病風險受到重視的程度於近十餘年來與日俱增，再加上科技日新月異及儀器檢驗技術的提升，使得「新興污染物 (Emerging Contaminants)」倍受大眾之關切。新興污染物主要之定義為「新認定或之前未確認」、「未完全受法規規範」及「對人體健康及生態環境具有風險性」的化學污染物，其所涵蓋的範圍非常廣泛，其中，「鄰苯二甲酸酯 (Phthalate Esters, PAEs)」及「藥物和個人保健用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)」與人類之日常生活密切相關，此二類物質不僅使用於工業及醫療方面，亦大量應用於農業、畜牧業、食品工業及生物科技等方面，因過去這些有機化合物未完全受到法規之管制，故其濫用之結果已造成此類物質充斥在各種環境介質中。

於近十餘年來，國內外研究陸續報導於河川水及底泥中檢出各種鄰苯二甲酸酯及藥物，其濃度等級分布分別為 ng/L-μg/L (ppt-ppb) 及 μg/kg-mg/kg (ppb-ppm)，雖然其水體環境中含量不高，但其環境持久性、生物累積性、內分泌干擾性及抗藥性等特性，以及人類長期暴露之因素考量，此二類物質對人類之潛在健康風險性絕不容忽視，因此，歐美等先進國家皆進行大規模之調查，且已針對部分新興污染物加以立法管制。國內雖然已有學者關切到新興污染物殘留於河川底泥、環境水體及民生用水之問題，並投入此領域之調查，行政院環境保護署於民國 101 年 1 月 4 日更積極發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，但因國內底泥調查資料有限，只將部分新興污染物 (例如：BBP、DnBP、DEHP 及 DEP 等鄰苯二甲酸酯類) 納入此辦

法中規範。

目前，我國雖然積極增加國內底泥調查資料，但對於底泥污染整治技術之研發工作卻仍在萌芽階段，實有必要開發本土化的底泥污染現地整治技術，以作為未來底泥污染場址整治之用。由於抗生素藥物類並不適合採用微生物整治工法，故本計畫所採用之新穎現地整治技術主要係以電動力整治 (Electrokinetic Remediation) 技術作為傳輸工具，並結合新穎的類 Fenton 法作為降解鄰苯二甲酸酯類及藥物類之主要整治工法，因此，不會面臨到微生物抗藥性問題。眾所皆知，電動力法適用於各種質地的土壤及底泥，可移除重金屬、放射性及含氯碳氫化合物等污染物質，於歐美國家皆有實場之成功案例。而類 Fenton 法則屬於一種高級氧化程序，其產生的氫氧自由基具有高氧化還原電位，已有許多實際之整治場址案例成功證實類 Fenton 現地化學氧化法為一可行之方法，而本研究所採用的新穎類 Fenton 法，則是利用奈米級施威特曼石催化過氧化氫。

利用類 Fenton 法現地整治受有機化合物污染飽和層土壤的技術係本計畫主持人首創，相關研究成果陸續於 1999 年及 2001 年發表於 Journal of Hazardous Materials (詳見 Gordon C. C. Yang and Yu-Wen Long, 1999, "Removal and Degradation of Phenol in a Saturated Flow by In-Situ Electrokinetic Remediation and Fenton-Like Process," Journal of Hazardous Materials, Vol. 69, No. 3, pp. 259-271 & Gordon C. C. Yang and Chyi-Yech Liu, 2001, "Remediation of TCE Contaminated Soils by In Situ EK-Fenton Process," Journal of Hazardous Materials, Vol. 85, No. 3, pp. 317-331.)，隨後亦陸續開發一些創新污染整治技術。於 2008 年及 2009 年曾針對利用電動力法結合奈米顆粒懸浮液現地整治受有機化合物污染飽和層土壤，該技術亦陸續取得美國與台灣之發明專利 (詳見 Gordon C. C. Yang, 2008, "Method for Treating a Body of a Polluted Porous Medium", 美國發明專利證書第 US 7334965 B2 號 & 楊金鐘, 2009, "於多孔隙介質中之奈米顆粒懸浮液傳輸法" (中華民國專利證書發明第 I 316150 號)。據此，本研究計畫乃自行合成奈米級施威特曼石並製備其懸浮液，更進而結合此新穎的類 Fenton 法與電動力法來處理典寶溪底泥中之新興污染物 (鄰苯二甲酸酯類及藥物類)，研究開發一個組合上述二種技術之新穎現地整治技術，作為後續實場應用之參考。

## 1.2 研究目的

本研究之目的有二：(1) 增加國內河川底泥調查資料—於研究期間，調查高雄市轄區內的典寶溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類殘留量，藉此瞭解底泥受鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染情形，以及進一步瞭解鄰苯二甲酸酯類遭受大自然微生物代謝/降解之狀況；及 (2) 研發新穎現地整治技術—藉由實驗室規模之新穎組合技術整治系統，利用奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫注入結合電動力技術進行典寶溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染現地整治模擬試驗，探討其相關之反應機制，並評估其技術可行性，以作為未來模場整治試驗及/或實場大規模整治之參考。

## 1.3 文獻回顧

### 1.3.1 鄰苯二甲酸酯類

隨著工業合成及聚合技術的發展，使得塑膠產品被大量且普遍的使用於日常生活中，為使塑膠材料具有多種造型，則會添加塑化劑—鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate Esters, PAEs)，此外，於塗料、個人保養品、清潔用品及彩妝品等，PAEs 可作為溶劑，不僅保有產品的色、香、味，亦可增加其賣相 (ECB, 2003; 2004; 2006)。常見的 PAEs 包括：鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Butyl Benzyl Phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-Butyl Phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-iso-Nonyl Phthalate, DiNP) 及鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-Octyl Phthalate, DnOP) 等 6 種。許多研究顯示，鄰苯二甲酸酯類可通過胎盤進入到其子代體內，為動物的致癌物質且會造成動物胎兒死亡或畸型、睪丸與肝臟受損、抗雄性素活性及毒害生殖系統 (ATSDR, 1995; 1997; 2001; 2002)。

近 10 年來，國外陸續有針對河川底泥中之塑化劑調查相關研究報導。德國布蘭登堡及柏林的 35 條河川底泥中曾被檢出 DEHP，其濃度約為 0.21-8.44 mg/kg；2008 年，中國武漢長江底泥中亦被檢出 5 種鄰苯二甲酸酯類，其濃度約為 76.3-450.0 mg/kg；廣州的 15 條河川亦被檢出含有 16 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 及 DiBP 濃度高達 14.16 mg/kg 及 71.20 mg/kg；Fatoki et al. (2010) 曾於南非文達水壩底泥中檢出 DEP、DnBP 及 DEHP，其



濃度分別為 0.16-0.32 mg/kg、0.19-6.50 mg/kg 及 0.02-1.12 mg/kg。

反觀國內，行政院環境保護署成果報告 (2002) 指出，於 9 條河川的底泥檢出 7 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 濃度約為 0.72-26.26 mg/kg；Huang et al. (2008) 研究指出，於 17 條河川底泥分別檢出 DEHP、BBzP 及 DnBP，其濃度分別為 1.20-4.10 mg/kg、0.13-0.22 mg/kg 及 0.09-0.14 mg/kg；Lin et al. (2009) 於後勁溪的底泥檢出 DEHP，其平均濃度約為 3.81 mg/kg；行政院環境保護署成果報告 (2011) 指出，於 33 條河川的底泥中檢出 6 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DEHP 濃度高達 221 mg/kg；楊金鐘等人 (2012a; 2012b) 曾於典寶溪的底泥檢出 6 種鄰苯二甲酸酯類，其中，DnBP、DEHP 及 DiNP 平均濃度分別為 0.40-1.87 mg/kg、0.49-1.95 mg/kg 及 0.36-1.28 mg/kg。

為了確保國內之底泥品質不再繼續惡化，行政院環境保護署於民國 101 年 1 月 4 日以環署土字第 1000116349 號令訂定發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，針對重金屬、有機化合物、農藥及其他有機化合物等四大類污染物質加以管制，其中，鄰苯二甲酸酯類之上限值及下限值分別如下：(1) 鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) — 19.7 mg/kg 及 1.97 mg/kg、(2) 鄰苯二甲酸二丁酯(DBP) — 160 mg/kg 及 22.0 mg/kg、(3) 鄰苯二甲酸二乙酯(DEP) — 22.0 mg/kg 及 1.26 mg/kg、及 (4) 鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(BBP) — 300 mg/kg 及 22.0 mg/kg。行政院環境保護署為加強掌握底泥品質及污染潛勢資訊，又於 102 年 7 月 17 日發布「目的事業主管機關檢測底泥品質備查作業辦法」，未來各地面水體之目的事業主管機關除了每 5 年應定期檢測所轄水體之底泥品質 1 次外，並於每年 3 月 31 日前將其檢測結果申報至中央主管機關備查。

大體而言，底泥與污染土壤之整治技術相似，可分為現地整治技術及離地整治技術二大類。前者以物理/化學處理方法為主，包括：Capping、Containment Barriers、Solidification/Stabilization 及 Confined Disposal Facility；後者可再細分為：(1) 物理/化學處理方法，包括：Chelation、Oxidation、Dechlorination、Solidification/Stabilization、Basic Extractive Sludge、Solvent Extraction、Carver-Greenfield Process、Soil Washing 及 Containment Barriers、(2) 生物處理方法，包括：Bioslurry、Containment Land 及 Composting、(3) 熱處理方法，包括：熱破壞技術（例如：Incineration、Pyrolysis、Vitrification、等）及熱脫附技術（例如：Desorption and Vaporization Extraction、High-Temperature Thermal System、Low-Temperature

Thermal System、Low-Temperature Thermal Aeration、等) (Reis et al., 2007)。

如上所述，國內對於底泥之整治尚在起步階段，中國石油化學工業開發股份有限公司安順場址於 2009 年啟動整治工程，依工序目前進行海水貯水池高污染底泥整治，中石化公司引進國外底泥濕式挖除技術和海水池底泥整治船「安順媽祖號」，於 2012 年 11 月 04 日由環保署長、中石化公司和地方民代共同鳴笛啟動，這項工程是國內首創利用底泥整治船進行土壤和地下水污染底泥整治。除此之外，國內對於底泥之整治技術大多屬於實驗室研究開發，其中，有關底泥中之鄰苯二甲酸酯類污染整治之報導仍然很少，例如：高博緒 (2003) 針對台灣 3 條含有鄰苯二甲酸酯類污染的河川底泥試驗中發現，於未滅菌之底泥試驗組別中，其鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-butyl phthalate, DnBP) 及鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) 的去除率分別為 24%及 13%，但於滅菌之底泥試驗組別中，其去除率則甚低。林秉寬 (2005) 於含 DnBP 之河川底泥分離出的放線菌，超過 55%具有降解鄰苯二甲酸二丁酯的能力。陳桂貞 (2008) 於台灣 4 條河川 (淡水河支流外雙溪、客雅溪下游、蘭陽溪中游及二仁溪全段) 底泥中分離純化之放線菌菌株，將其培養於含有鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸及苯甲酸之無機鹽培養液中 14 天，其結果發現部分鏈黴菌屬的分離株具有降解鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸及苯甲酸之能力。張柏偉 (2010) 於實驗室以微生物處理法整治受鄰苯二甲酸二丁酯污染之後勁溪底泥，反應時間 1 天內，其添加於培養系統中之鄰苯二甲酸二丁酯可去除 90%以上。

### 1.3.2 藥物類

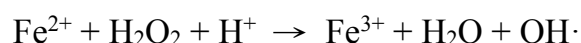
藥物和個人保健用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs) 與人類之日常生活密切相關，目前不僅使用於工業及醫療方面，還大量應用於生物科學研究、農業、畜牧業及食品工業等方面，其濫用之結果已造成此類物質充斥在各種環境介質中 (Gibbons et al., 2001; Roslev et al., 2007; Clara et al., 2010; Richardson and Ternes, 2011; Richardson, 2012)。

國外近十餘年來，對於河川底泥中 PPCPs 的殘留調查有許多的研究成果，其中，Antonić and Heath (2007) 於斯洛文尼亞克爾卡河底泥中檢出萘普生及酮洛芬，其濃度分別為 ND-60  $\mu\text{g/kg}$ 、ND-320  $\mu\text{g/kg}$ ；Varga et al. (2010) 於匈牙利多瑙河底泥中檢出萘普生及待克菲那，其濃度分別為 2-20  $\mu\text{g/kg}$ 、5-38  $\mu\text{g/kg}$ ；Silva et al. (2011) 於西班牙埃布羅河底泥中檢出乙醯胺酚、紅黴

素及布洛芬，其濃度分別為 ND-222  $\mu\text{g/kg}$ 、ND-33.5  $\mu\text{g/kg}$ 、ND-20.9  $\mu\text{g/kg}$ 。反觀國內，近數年來也有許多河川水中 PPCPs 的研究報導 (Lin et al., 2005; Chen et al., 2008; Lin and Tsai, 2009; Lin et al., 2010)，但卻極度缺乏 PPCPs 殘留於河川底泥的相關研究。

### 1.3.3 Fenton 及類 Fenton 法

Fenton 法係屬於一種高級氧化法 (Advanced Oxidation Processes, AOPs)，於 1894 年 H. J. H. Fenton 在進行氧化酒石酸 (Tartaric acid) 時，意外發現  $\text{Fe}^{2+}$  能夠加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解，因而誕生 Fenton 理論 (Fenton, 1894)，後續研究中亦發現，當  $\text{H}_2\text{O}_2$  結合  $\text{Fe}^{2+}$  催化劑時，可產生  $\text{OH}\cdot$  氧化許多有機物質，故後人便將此二種試劑的結合稱為 “Fenton’s Reagent”。於 Fenton 法中所產生之  $\text{OH}\cdot$  屬於非選擇性的氧化劑，其氧化能力僅次於氟 ( $\text{F}_2$ )，但其氧化電位高於臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 及過錳酸根 ( $\text{MnO}_4^-$ )。一般而言，傳統 Fenton 法可適用於中性條件下，但若將 pH 值控制於 2-4 之間，將有利於  $\text{OH}\cdot$  的生成。Fenton 法反應機制如下：

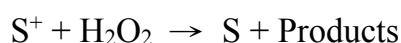
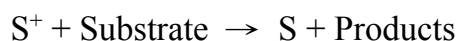


而類 Fenton 法 (Fenton-Like) 則為一種衍生的 Fenton 法，由 Watts 等人 (1990) 所提出，係利用矽砂中所含有的鐵氧化物 (例如：針鐵礦) 於酸性條件下 ( $\text{pH} = 2-3$ ) 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  並產生  $\text{OH}\cdot$ ，以進行五氯酚的氧化，此原理有別於 Fenton 法直接添加  $\text{Fe}^{2+}$ 。類 Fenton 法反應機制如下：

(1) 當 pH 值為 2-3 時 (Huang et al., 1995)



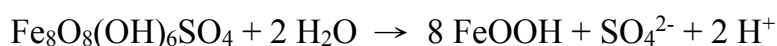
(2) 當 pH 值接近中性時 (Watts and Dilly, 1996; Kakarla and Watts, 1997)



其中  $\text{S}^+$  為天然礦砂表面之鐵氧化物。

而本研究使用之施威特曼石 (Schwertmannite, SHM) 係由 Bigham et al. (1990) 首次發現存在於富含鐵硫酸根及氧化反應的酸性礦場廢排水 (Acid Mine Drainage) 中的一種羥基硫酸高鐵礦物，其化學式為

$[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y]$ ，其中  $x = 8 - 2y$  及  $1 < y < 1.75$ ，其適合生成 pH 值為 2.5-4 (Peine et al., 2000)。此礦物於 1994 年獲得“國際礦物學協會新礦物及礦物命名委員會”同意認定為新礦物且將其命名為“Schwertmannite” (Bigham et al., 1994)，後來由黃蘊慧等人 (1999) 將該礦物中文名稱譯為“施威特曼石”，並簡稱“施氏礦物”。許多研究 (Bigham et al., 1996; Regenspurg et al., 2004; Schwertmann and Carlson, 2005) 發現，施威特曼石會隨著 pH 值增加而轉化為針鐵礦 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ )，因而釋放出大量  $\text{H}^+$ ，改變環境中的 pH 值，其反應方程式如下所示：



但 Schwertmann and Carlson (2005) 研究中發現，於 pH = 7.2 的去離子水，施威特曼石完全轉化為針鐵礦須要 100 天以上，但若存在於 pH = 6 的酸性礦場廢排水中，即使經過 543 天，仍無法完全轉化為針鐵礦 (Jönsson et al., 2005)。同樣地，Jones et al. (2009) 研究亦發現，二氧化矽會使得施威特曼石表面二價鐵去活化，進而抑制其轉化為針鐵礦。

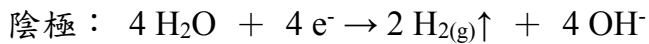
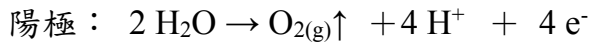
近十餘年來，許多學者採用化學合成方法來合成施威特曼石，例如： $\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  及  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  之水解法 (Bigham et al., 1996; Šubrt et al., 1999; Loan et al., 2005)，及  $\text{FeSO}_4$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化法 (Regenspurg et al., 2004)，並從事有關重金屬之相關研究。施威特曼石具有  $175\text{-}225 \text{ m}^2/\text{g}$  的比表面積 (Bigham et al., 1990; Regenspurg et al., 2004)，且含有大量的羥基及硫酸根等官能基團，可以吸附及共沉澱許多重金屬離子，並使其發生去活化現象 (Jönsson et al., 2005; Waychunas et al., 2005)，進而亦可用以控制水體中有毒重金屬之溶解及遷移 (Bigham et al., 1990; Schwertmann et al., 1995; Swedlund and Webster, 2001; Fukushima et al., 2003; Casiot et al., 2005; Jönsson et al., 2005)。Wang et al. (2013) 研究指出，施威特曼石於含酚污染物之高鹽分廢水中，其降解酚污染物之效果遠勝於針鐵礦，且重複使用後，施威特曼石會崩塌成針鐵礦，得以延長其使用壽命，繼續其相關作用。

#### 1.3.4 電動力技術

##### (1) 電動力技術原理

電動力法原理是將正負電極置於待處理之污染介質 (例如：土壤) 中，並施加適當直流電壓或電流或直流電與交流電交互施加後，藉由離子遷移 (或謂“電遷移”) 機制，驅使帶正電荷的離子被吸引到負極 (陰極)；相反地，帶負電荷之離子則向正極 (陽極) 移動；此外，溶解性非

離子物種另可藉由電滲透流 (Electroosmotic Flow) 的傳輸，來引導土壤中電解質溶液的移動，進而達到去除土壤中污染物之目的，其原理示意圖如圖1-1所示 (Leinz et al., 1998)。在電化學反應過程中，電極鄰近會發生水的電解反應，其反應式如下所示：



隨著在陽極區產生的 $\text{H}^+$ 會向陰極遷移而形成一酸鋒 (Acid Front)，反之，在陰極區產生的 $\text{OH}^-$ 亦將促使其鹼鋒 (Base Front) 的形成。由於大部分土壤顆粒表面都帶負電，當陽極附近的酸鋒開始在土壤間隙移動，會迫使接觸到的污染物與土壤分離，此時，土壤間隙水則以電滲透方式在土壤介質中流動，即可將溶解於土壤溶液中的污染物去除。

電動力技術不僅可適用於未飽和層土壤，亦可應用於飽和層土壤與底泥，其中，污染物之傳輸方向與量，受到污染物濃度與污染物離子移動性、土壤結構與性質及土壤孔隙水界面化學與傳導性所影響。電動力程序主要會產生電滲透流、離子遷移、酸鋒，及鄰近電極的水電解反應等，但通常必須考量的兩個範疇則是：(一) 電動力傳輸—電滲透 (Electroosmosis)、電遷移 (Electromigration) 與電泳 (Electrophoresis) 等三種主要之傳輸機制；(二) 土體中誘發之電化學反應 (Rahner et al., 2002)。此外，利用電動力原理傳輸污染物的過程中或傳輸至電極區後，亦可結合其他藥劑 (例如： $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 及材料 (例如：奈米鐵) 的注入或其他整治技術 (例如：生物法、抽取處理) 將污染物種予以有效去除。

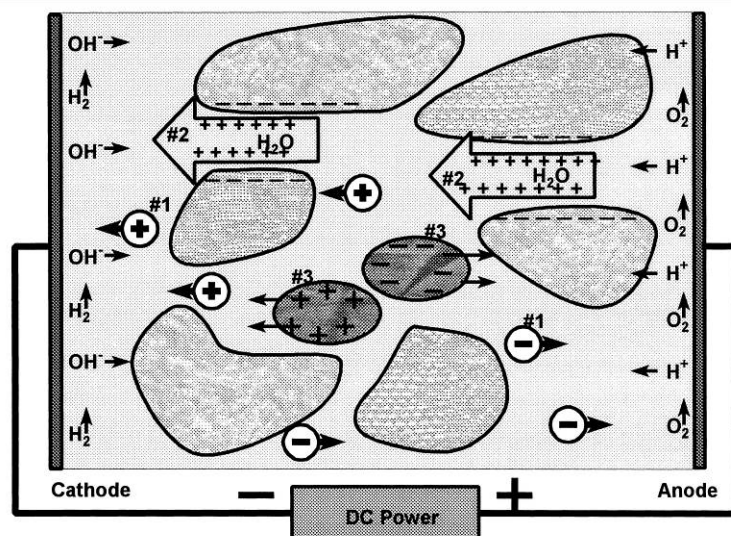


圖 1-1 現地電動力整治技術原理示意圖 (Leinz et al., 1998)

## (2) 電動力法之影響因子

影響電動力法之移除污染物的因子，主要包含：鄰近電極的化學反應、土壤含水率或飽和度、土壤型態與結構、pH值、污染物種類與濃度及施加之電流密度等（經濟部工業局，2003），其說明如下：

### a. 鄰近電極之化學反應 (Yu and Neretnieks, 1997)

於電動力法操作期間，鄰近電極處所產生極化現象，將造成能量傳輸的障礙與電流密度的降低，因而降低污染物移除的效率。極化現象包含：活性極化 (Activation Polarization)、濃度極化 (Concentration Polarization) 及歐姆極化 (Ohmic Polarization) 等三種。

### b. 土壤含水率或飽和度 (Yu and Neretnieks, 1997)

土壤含水率的多寡將影響電動力技術對於污染物種移除的成效，含水率須符合最小需求值，以促使電遷移 (Electromigration) 的產生。

### c. 土壤型態與結構 (Reddy et al., 1997)

土壤型態與構成可影響污染物之移動速率與整治效率。研究顯示，當土壤的碳酸鹽含量較高時，會阻礙酸鋒的形成，並於處理過程中，使土壤呈鹼性；而當土壤的碳酸鹽含量較低時，明顯地會有酸鋒形成，且土壤由陽極至陰極處產生pH值梯度之變化。

### d. pH值 (Lee and Yang, 2000)

當水電解反應所生成的 $H^+$ 與 $OH^-$ 未被移除或中和時，將顯著影響土壤的界達電位、物種溶解度、離子狀態與電荷數及污染物種的吸附等。

### e. 污染物種類與濃度 (Hamed and Bhadra, 1997)

電動力法除了對於高溶解性無機離子物種具成效外，即使是低滲透性土壤仍具效果；對於不溶解或非離子性之有機物種，則可利用其電化學反應機制或其他改善技術（例如：界面活性劑的添加）達到整治成效。

### f. 施加之電流密度 (Hamed and Bhadra, 1997)

研究顯示，當施加的電流密度愈大，其電滲透流率愈大，可縮

短酸鋒由陽極至陰極所需的時間。

選用電動力法時，應一併考量電力需求、深度及土壤中可能改變之化學特性，例如：礦物質之分解、沉澱物之生成、pH值之改變等因素。大多重質非水相液體 (Dense Non-Aqueous Phase Liquid, DNAPLs) 皆屬於非極性物質，若僅是於污染區域施加電場，恐不足以促使 DNAPLs 之移動，可利用其電化學反應機制或其他改善技術（例如：化學氧化法）以達到整治成效 (Thepsithar and Roberts, 2006)。

### (3) 電動力技術優點

Nyer 等人 (1996) 曾指出電動力技術在現地整治技術上具有下列優點：(1) 適用於各種污染土壤，對於底泥、黏土等低滲透性的土壤介質效果亦十分顯著，且可同時應用於飽和層及未飽和層土壤；(2) 在電動力處理過程中會誘發化學反應，故無化學藥品的耗費，整治所需的經費亦較傳統技術為低；(3) 除可整治一般重金屬之外，尚可針對輻射核種、有機污染物及毒性陰離子進行整治等。

### (4) 電動力技術之應用

於眾多的土壤及地下水污染整治技術中，電動力整治 (Electrokinetic Remediation) 技術是屬於一種相對新穎的現地 (In Situ) 整治技術，可直接於污染場址現地將污染物加以移除、處理及侷限 (Acar and Alshawabkeh, 1993)，另外，此技術亦可以離地 (Ex Situ) 方式進行應用。電動力法多應用於低滲透性土壤中重金屬與有機污染物的移除，或結合其他技術將污染土壤中的有害物質去除。由於電動力法操作毋需進行大規模土壤開挖，且較無生物毒害的問題，在過去十餘年來，其高移除效率與具安全性已持續地引起研究人員與美國政府官員的注意，並將此種技術應用於污染場址中有機污染物的去除 (Shapiro and Probst, 1993; Reddy and Chinthamreddy, 1999; Saichek and Reddy, 2005)。

相較於許多其他的現地整治技術，電動力法可應用的範圍更為廣泛，因為該技術並不會因土壤或污染物種類不同而受到限制。Suèr 等人 (2003) 利用電動力技術將黏土質土壤中的鎘、鎂、鉛、銅、鎳及鉻等重金屬去除，達到土壤整治的效果。電動力技術對高溶解性之無機離子特具成效，即使是低滲透性土壤仍具效果；對於不溶解性或非離子性之有機污染物，則可利用其電化學反應機制或配合其他改善技術達到整治成

效 (Acar and Alshawabkeh, 1993; Li et al., 1998; 經濟部工業局, 2003)。Lageman (1993) 於荷蘭利用電動力技術將土體中的銅、鎘、鉛、鋅及鉛等重金屬加以去除；而Virkutyte等人 (2004) 則利用電動力將砂土中的銅去除。Acar與Alshawabkeh (1993) 指出，電動力技術不僅適用於飽和層土壤，亦可應用於未飽和層土壤，相對於一般污染處理技術而言，更能於黏土質地的污染土體有效處理下列污染物質：苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三氯乙烯、苯酚及六氯苯等 (Virkutyte et al., 2002; Reddy and Chinthamreddy, 1999)。

Cox等人 (1996) 藉由添加 $I^2/I^-$ 於汞離子污染源中使形成 $HgI_4^{2-}$ ，再利用電動力法將其自污染源移出去除；Thöming等人 (2000) 亦曾利用電動力的電化學方法提升砂質土壤中汞的氧化反應，獲得相當不錯的成效；García-Rubio等人 (2007) 曾利用添加碘化物來提升電動力法對含汞污染土壤的去除效率，約可以達到35%；Gallego-Blanca等人 (2009) 曾利用串聯不同的電動力法，應用於西班牙採礦區含汞污染土壤的整治，於實驗室規模試驗，其使用碘化物當作螯合劑來提升電動力法的整治效果。

另外，文獻上亦有一些電動力整治技術應用於底泥之研究，Virkutyte and Silanpää (2007) 於芬蘭奧盧湖利用離子交換膜結合電動力法整治銅污染底泥，其去除效率可達85%；Genc et al. (2009) 於美國俄亥俄州利用EK整治Mg、Pb及Cu污染的凱霍加河底泥，其去除效率分別為18%、12%及20%；Li et al. (2010) 於中國武漢地區利用羥丙基- $\beta$ -環糊精 (HPCD) 注入結合電動力法整治經化學工廠廢水排放20年以上的溝渠底泥，其六氯苯去除效率約可以達到40%；Rajic et al. (2010) 於塞爾維亞利用EK整治Zn、Ni、Cu及Cd污染的運河底泥，其去除效率分別為37%、15%、14%及10%；Colacicco et al. (2010) 於義大利利用螯合劑結合電動力法整治威尼斯北部運河中PAHs污染的底泥，其去除效率可達84%；Haroun et al. (2010) 於實驗室利用EK整治阿拉伯聯合大公國阿布達比海港底泥，其29種不同濃度的污染元素去除效率約為20%。

反觀國內，環工業界對於電動力法之瞭解甚少，對於電動力法應用於實場大多抱持觀望態度，然而過去台灣亦曾有一些電動力法整治之模場及實場成功案例，例如：葉國樑 (1999) 曾針對台灣北部某原油污染場址，以模場規模 (長12公尺，寬5公尺，深1公尺) 之離地方式，利用電動力法整治含碳氫化合物污染的土壤 (濃度約為398 mg/kg)，其反應21



天後，去除率可達90%以上，若結合微生物處理法，亦可有效處理含高濃度 (15,459 mg/kg) 碳氫化合物污染的土壤。工業技術研究院與國立中山大學的合作團隊 (車明道等人，2002；洪源駿，2002) 曾於台灣北部某污染場址現地利用電動力法-Fenton-催化性鐵粉牆組合技術現地模場整治含氯烷類及烯類化合物之污染地下水，其反應9天後，氯乙烯、1,1-二氯乙烷及三氯乙烯等主要污染物去除效率皆可達75%以上。Wang等人 (2010) 曾於台灣北部某電子業污染場址利用檸檬酸輔助電動力法整治受銅污染 (濃度約147 mg/L) 的地下水 (約10,000噸)，經過18個月的反應時間後，可將銅污染濃度降低至符合地下水管制標準 (10 mg/L)。

### 1.3.5 本研究團隊過去研究經驗

本研究團隊曾發表多篇利用電動力技術整治地下環境污染的研究文獻，例如：Yang 與 Long (1999) 利用電動力技術結合類 Fenton 法去除土壤飽和層中的酚污染物；Yang 與 Liu (2001) 利用電動力技術結合 Fenton 法去除土體中的三氯乙烯；Yang 與 Yeh (2011) 利用電動力法輔助  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  程序有效降解土壤中三氯乙烯及 1,2-二氯乙烷；Yang 與 Wu (2011) 利用奈米級  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  懸浮液注入結合電動力法，有效可現地整治地下環境中之  $\text{NO}_3^-$ ；Yang 與 Chang (2011) 利用奈米級零價鐵漿液、食品級大豆油及非離子型界面活性劑製備出乳化奈米級零價鐵漿液，並結合電動力法整治土壤中三氯乙烯；Yang et al. (2012; 2013) 利用電動力法結合碘化物溶液輔助整治土壤中汞污染物，可成功移除約 63% (1,896 mg/kg) 之總汞濃度，且無汞氣體逸散問題。近數年來，本研究團隊亦利用電動力技術結合奈米級鈇／鐵雙金屬材料成功地地下環境中傳輸，並有效地降解三氯乙烯，且證實利用電動力傳輸懸浮液於污染環境中不會對環境本體造成危害 (Yang and Chang, 2006; Yang et al., 2007, 2008; Yang, 2008, 2009; Yang and Wu, 2010)。

### 1.3.6 延續計畫之必要性

於 102 年度研究計畫 (‘後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術現地整治之可行性研究’) 中，本研究團隊主要執行的工作為：(1) 調查後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及其代謝物之殘留情形；及 (2) 利用電動力法輔助奈米級  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  氧化去除鄰苯二甲酸酯類污染底泥。其研究結果顯示：(1) 後勁溪底泥中可檢出 4 種鄰苯二甲酸酯類及 6 種鄰苯二甲酸酯代謝物類之化合物，於楠梓溪支流的三奶壇橋處檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP 殘留量，其平均濃度 (2886  $\mu\text{g/kg}$ ) 及最大濃度

(5477  $\mu\text{g/kg}$ ) 分別為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值 1.46 倍及 3.69 倍；(2) 於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治工作方面，於 6 組電動力試驗得知，於陽極槽液中注入過硫酸鈉及奈米級四氧化三鐵，並由電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_5$  等強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以降解，其 DnBP、DEHP 及 DiNP 平均去除率分別為 94.04%、65.47%及 99.58%；(3) 整治工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程，其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)；及 (4) 整治工法之操作成本粗估約在 12,000 元/噸以下，具經濟可行性。

本研究為延續 102 年度的研究計畫，建構在 102 年度的研究發現，並將研究標的河川由“後勁溪”改為“典寶溪”，主要因為典寶溪流域有一大型醫療機構，為了瞭解該醫療機構對於典寶溪的環境負荷之可能貢獻度，乃將關切的新興污染物涵蓋鄰苯二甲酸酯類及藥物類化合物。103 年度計畫主要執行的工作為：(1) 調查典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、抗生素藥物類及非抗生素藥物類之殘留情形；及 (2) 利用電動力法輔助  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y/\text{H}_2\text{O}_2$  氧化去除鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥。上述二年度計畫所開發之整治工法的最大差異性為：(i) 前者主要產生  $\text{SO}_4^{\cdot -}$ ，而後者主要產生  $\text{OH}^{\cdot}$ ，且所使用之施威特曼石 ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ) 為一新穎之鐵礦，應用於 Fenton-like 之研究極少；(ii) 於現地整治時，前者化學反應速率較後者慢，其注入現地之化學藥劑頻率較低。

102年度及103年度研究計畫之主要研究目的皆是期望能發展出具技術及經濟可行性且可相輔相成之現地整治工法，以便未來於現地試驗階段，能視現場狀況而彈性調整整治工法，以達預期目標。若本 (103) 年度之技術開發順利完成，本研究團隊將儘可能於104年度尋求適當之場址，以便提出模場試驗計畫申請。

## 1.4 執行期程

本研究計畫執行期程自民國102年11月25日起至民國103年11月24日止。

## 1.5 經費

本研究計畫經費編列如表1-1所示。

表1-1 計畫經費編列

金額單位：新臺幣元

計畫經費編列		金額	備註
計畫 經費 計算	人事費用	576,000	
	貴重儀器使用含維護費	447,000	
	消耗性器材與主要費用	175,000	
	其它研究相關費用	0	
	雜支費用	12,000	
	行政管理費 (含二代健保補充保險費用)	90,000	
	合計	1,300,000	

## 第二章 材料與方法

本研究計畫調查典寶溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類殘留量，藉此瞭解該河川底泥受鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染情形，以及鄰苯二甲酸酯類遭受大自然微生物代謝/降解之狀況；接著，再依據典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類初步調查結果，選定適當之底泥採樣點位採集底泥樣品，探討利用在單一反應槽中結合奈米級施威特曼石催化過氧化氫之氧化程序及電動力法整治鄰苯二甲酸酯類污染底泥之技術可行性，以建立本土化之新穎污染整治技術，作為後續實場應用之參考。相關的研究方法與步驟說明分述如下：

### 2.1 典寶溪底泥調查

典寶溪發源於高雄市燕巢區烏山頂，流經高雄市燕巢區、大社區、橋頭區、岡山區、梓官區及楠梓區等6個行政區，流域面積約有107平方公里，幹流長度為32公里，主要用途為水產用水、環境保育、工業用水及灌溉用水，其污染源及各佔比率分別為家庭廢水30.8%、工業廢水6.3%及畜牧廢水62.9%。目前，雖然大多工業廢水已納入左營海洋放流管排放，但過去長年累月排放的工業廢水污染物仍存在於底泥中，況且沿岸尚有醫療機構及零星工廠之廢水並未納入左營海洋放流管排放（楊喜男等人，2002）。

據此，本研究選定典寶溪為調查對象，利用艾克曼採泥器（Ekman Dredge）於選定之燕鳳橋、嘉誠橋、聖興橋、角宿橋、五里林橋及鹽埔橋等6個採樣點位（見圖2-1）進行表層底泥樣品採集，預計於豐水期（5-10月份）及枯水期（11月份至隔年4月份）分別採集2次，合計為24個底泥樣品。採集時，使用120 mL直筒型螺旋蓋（附鐵氟龍墊片）玻璃樣品瓶裝盛，並保存於4°C且暗處條件下，樣品於14天內進行分析。

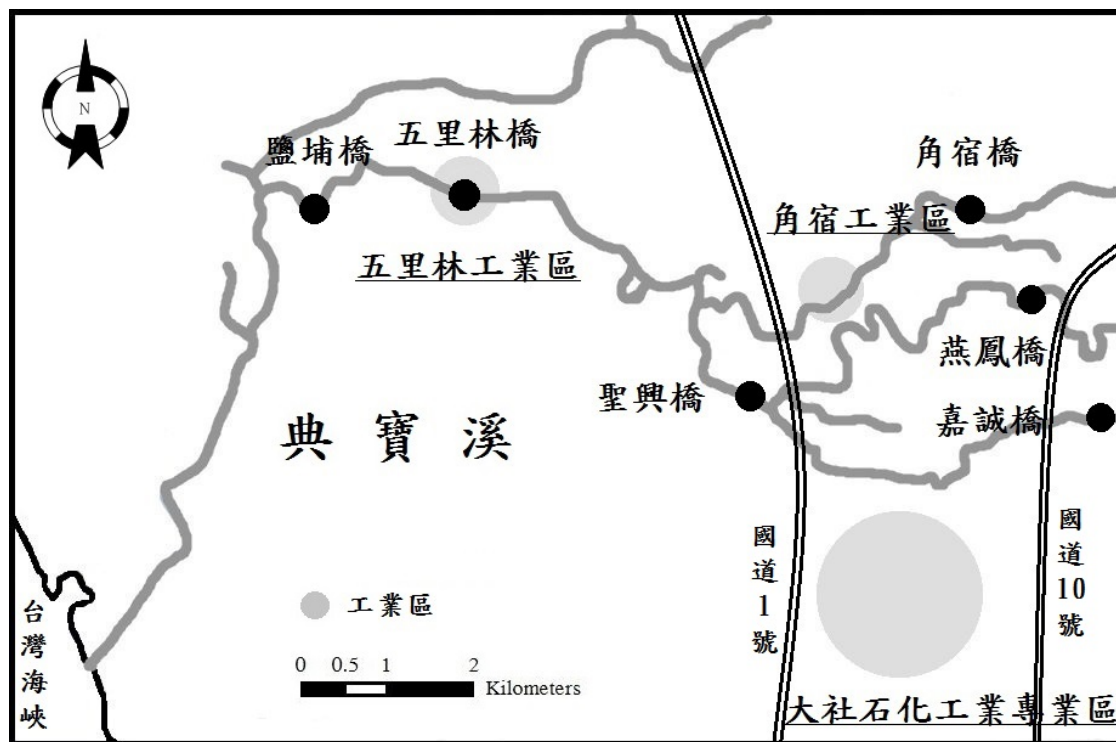


圖2-1 典寶溪底泥採樣位置圖

採集之底泥樣品添加適量甲醇溶劑 (1 g:10 mL), 並使用超音波 (Sonics, VCX 750, 750 watts, 20 kHz) 萃取、矽膠淨化及吹氮濃縮 (Eyela, MGS-2200) 等樣品前處理程序, 再使用甲醇溶劑及25%甲醇水溶液回溶且定量, 樣品分析儀器主要使用美國Agilent公司1290 型號之超高效能液相層析儀及6430型號之三重串聯四極桿質譜儀 (搭配電噴灑離子源), 而層析儀分離管柱則使用美國Agilent公司分離管柱 (Eclipse-plus-C18, 2.1 mm ID × 100 mm, 1.8 μm) 及Phenomenex公司分離管柱 (Gemini-C18, 2.00 mm ID × 100 mm, 3 μm)。

儀器檢測項目包括8種鄰苯二甲酸酯類、11種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18種抗生素藥物類及10種非抗生素藥物類：鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Butyl Benzyl Phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二丁酯 (Di-n-Butyl Phthalate, DnBP)、鄰苯二甲酸二異癸酯 (Di-iso-Decyl Phthalate, DiDP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP)、鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl Phthalate, DEP)、鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl Phthalate, DMP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-iso-Nonyl Phthalate, DiNP)、鄰苯二甲酸二正辛酯 (Di-n-Octyl Phthalate, DnOP)、鄰苯二甲酸單正丁酯 (Mono-n-Butyl Phthalate, MnBP)、鄰苯二甲酸單苯甲基酯 (Mono-Benzyl Phthalate, MBZP)、鄰苯二甲酸單(3-羧丙基)酯 (Mono-(3-Carboxypropyl) Phthalate, MCPP)、鄰苯二甲酸單(5-羧基

-2-乙戊基) 酯 (Mono-(5-Carboxy-2-Ethylpentyl) Phthalate, MECPP)、鄰苯二甲酸單 (2-乙基-5-羥己基) 酯 (Mono-(2-Ethyl-5-Hydroxyhexyl) Phthalate, MEHHP)、鄰苯二甲酸單 (2-乙基己基) 酯 (Mono-(2-Ethylhexyl) Phthalate, MEHP)、鄰苯二甲酸單 (2-乙基-5-羧己基) 酯 (Mono-(2-Ethyl-5-Oxohexyl) Phthalate, MEOHP)、鄰苯二甲酸單乙基酯 (Mono-Ethyl Phthalate, MEP)、鄰苯二甲酸單甲基酯 (Mono-Methyl phthalate, MMP)、鄰苯二甲酸單異壬酯 (Mono-iso-Nonyl Phthalate, MiNP)、鄰苯二甲酸單辛酯 (Mono-Octyl Phthalate, MOP)、安莫西林 (Amoxicillin)、安比西林 (Ampicillin)、先鋒黴素 IV (Cefalexin)、頭孢唑林鈉 (Cefazolin)、氯黴素 (Chloramphenicol)、金黴素 (Chlortetracycline)、環丙沙星 (Ciprofloxacin)、脫氧羧四環黴素 (Doxycycline)、紅黴素 (Erythromycin)、林可黴素 (Lincomycin)、米諾環素 (Minocycline)、諾氟沙星 (Norfloxacin)、土黴素 (Oxytetracycline)、青黴素 (Penicillin G)、鏈黴素 (Streptomycin)、磺胺賽唑 (Sulfathiazole)、四環素 (Tetracycline)、泰黴素 (Tylosin)、乙醯胺酚 (Acetaminophen)、咖啡因 (Caffeine)、待克菲那 (Diclofenac)、1,1-二甲基雙胍鹽酸鹽 (1,1-Dimethylbiguanide hydrochloride)、吉非羅齊 (Gemfibrozil)、布洛芬 (Ibuprofen)、酮洛芬 (Ketoprofen)、萘普生 (Naproxen)、磺胺甲噁唑 (Sulfamethoxazole) 及三氯沙 (Triclosan) 等47種化合物。

## 2.2 奈米級施威特曼石及其懸浮液製備

本研究將首先利用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解法製備施威特曼石奈米顆粒，再以電子顯微鏡 (TEM/SEM) 及X-光繞射分析儀加以確認。接著再添加六偏磷酸鈉 (Sodium Hexametaphosphate, SHMP) 製備奈米級施威特曼石懸浮液，並藉由沉降試驗及UV-vis吸光值判定奈米級施威特曼石懸浮液之穩定性及其最適當製備條件。另外，再以瓶杯試驗先行評估奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫溶液對於底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染物之去除成效，最後將其試驗結果應用於後續之新穎現地整治技術整治系統。

## 2.3 新穎現地整治技術整治系統建置

本階段為實驗室規模先期研究，使用的電動力反應系統主要由直流電源供應器及管柱型底泥反應器組合而成的EK反應系統。底泥反應器之主體材質將使用不含鄰苯二甲酸酯類之Pyrex玻璃，其構造將區分為陽極槽、陰極槽及底泥反應室三部分，其示意圖如圖2-2所示。建置之底泥反應器總長為



33公分，其底泥反應室尺寸為長21公分、直徑6.5公分的管柱（容積約為697立方公分），底泥反應室管柱兩端與陰、陽極槽所相接處皆以玻璃纖維濾紙（0.6  $\mu\text{m}$ 孔徑）作為阻隔，其兩端電極位置相距32公分，選用之電極材質為長15公分及直徑0.6公分之鈦金屬棒。

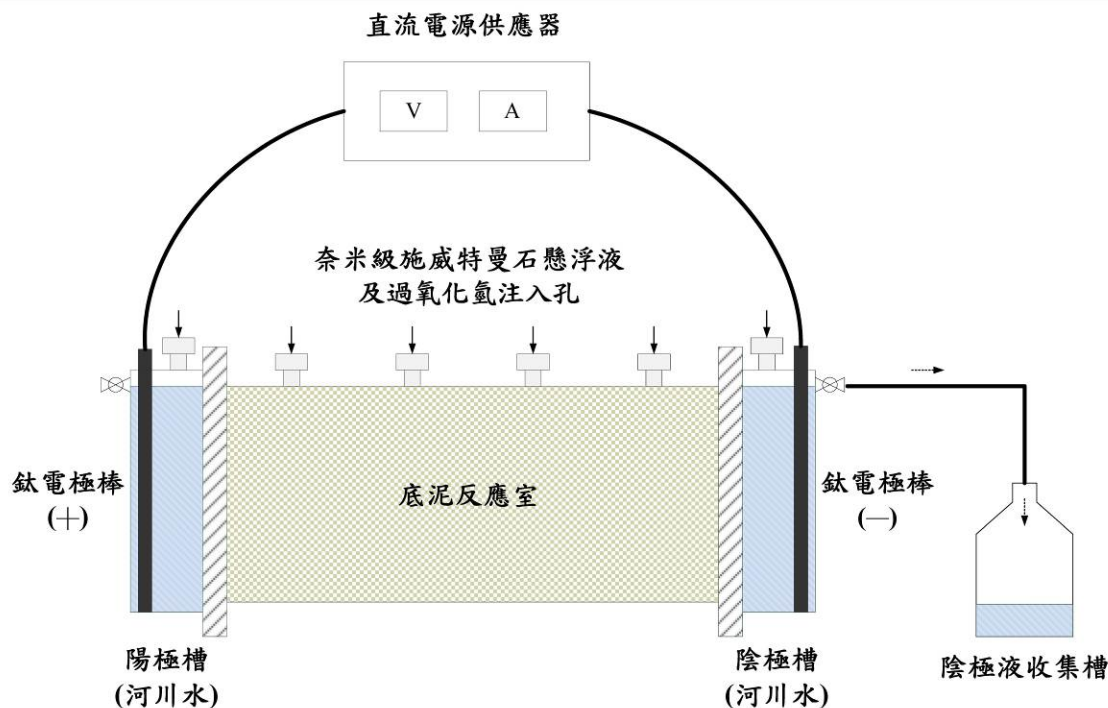


圖2-2 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖

電動力反應系統之電場將由一外接之直流電源供應器提供，選用鈦金屬材質之電極在定電壓（1.5 V/cm）之條件下進行鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥之整治試驗，電極槽液則為典寶溪水，每日定時補注陽極液，使陽極槽液與底泥反應室有相等之水頭壓力。而底泥反應室將填充含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染的典寶溪底泥來進行模擬試驗，每組實驗為期14日或28日，試驗期間每日定時於陽極槽注入適量的奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫溶液，藉由電動力作用將其傳輸至底泥反應器中進行鄰苯二甲酸酯類及藥物類化合物之氧化降解，其電動力試驗參數及條件如表2-1所示。

## 2.4 底泥基本特性分析

本研究之底泥樣品係取自於疑似遭受鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染之典寶溪，底泥樣品除粒徑分布、比重、pH值、有機質含量等基本性質檢測

表2-1 利用電動力法輔助奈米級施威特曼石/過氧化氫試驗之參數及條件一覽表

組別	反應時間 (d)	極性轉換	陽極槽液	底泥反應室注入孔	陰極槽液
1	14	無	典寶溪水		典寶溪水
2	14	無	(1) 典寶溪水 (2) 每日添加 10 mL 氧化劑		典寶溪水
3	14	有 (第8日)	(1) 典寶溪水 (2) 每日添加 10 mL 氧化劑		典寶溪水
4	14	無	(1) 典寶溪水 (2) 每日添加 2 mL 氧化劑	每日添加8 mL氧化劑	典寶溪水
5	14	有 (第8日)	(1) 典寶溪水 (2) 每日添加 2 mL 氧化劑	每日添加8 mL氧化劑	典寶溪水
6	28	有 (第15日)	(1) 典寶溪水 (2) 每日添加 2 mL 氧化劑	每日添加8 mL氧化劑	典寶溪水

註：(1) 施加電場係採用定電壓模式，電位梯度為1.5 V/cm。

(2) 陽極及陰極材質皆為鈦。

(3) 電源供應器輸出功率為720 Watts。

(4) 10 mL氧化劑為以去離子水為基質之0.3229 g過氧化氫、0.3878 g施威特曼石及4.0653 g六偏磷酸鈉。



項目外，亦將檢測所含之鄰苯二甲酸酯類及藥物類濃度，以作後續處理效能評估之初始濃度。

## 2.5 組合技術整治試驗前後檢測

為瞭解底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類的去除效率，針對新穎現地整治技術整治系統中之底泥反應室裝填前取適量底泥樣品進行鄰苯二甲酸酯類及藥物類濃度檢測，並在整治試驗後，分別將底泥反應室的底泥沿著長軸方向等分成4段，再將每段底泥樣品及電極槽液進行鄰苯二甲酸酯類及藥物類濃度檢測。

## 2.6 組合技術整治過程檢測

### 2.6.1 電滲透流量量測

在電動力反應期間，每日定時量測/記錄電滲透流量，並予以累計，以瞭解電滲透流量隨整治時間變化之情形。為儘可能保持底泥反應室內有恆定水頭壓力，每日視情況加入適量之電極槽液，以保持二個電極槽室水位面之平衡。

### 2.6.2 電極槽液及各監測點之pH值量測

在電動力反應期間，每日定時取固定體積之電極槽液，檢測其pH值，以瞭解電極槽液之pH值變化情形。

### 2.6.3 電場狀況與電流變化記錄

反應過程中，每日定時量測電流或電壓之變化，並據以探討整治系統中可能之反應，並解釋相關之整治結果。

## 2.7 鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染去除反應機制探討

本研究將針對上述反應結果綜合探討奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫溶液注入結合電動力法整治鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染的相關反應機制。

## 2.8 組合整治技術之可行性評估

針對本研究之試驗結果評估利用奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫

溶液注入結合電動力法整治含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥之效能及技術可行性；並於選定6組（含空白試驗組別）組合技術整治試驗之最佳處理效果且適合應用於現地之試驗組別的操作條件，進行奈米級施威特曼石及針鐵礦對於處理含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥效果之差異性比較；另外，亦根據操作電費及化學藥劑費用進一步評估本工法之操作費用。



## 第三章 結果與討論

本研究期間依照原先規劃完成 4 次典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類污染調查（底泥採樣及分析）、新穎組合技術整治系統建置、底泥基本性質分析、奈米級施威特曼石及其懸浮液製備及 6 組（含 1 組空白組別）電動力試驗，以下則分別說明其調查及試驗結果：

### 3.1 典寶溪底泥污染調查

本研究於枯水期間2014年1月27日及4月15日根據行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤採樣方法 (S102.62B)」採集自典寶溪流域一角宿支流之角宿橋、牛食坑支流之嘉誠橋，以及典寶溪主流之燕鳳橋、聖興橋、五里林橋及鹽埔橋等6個採樣點位（見圖2-1）之底泥樣品，合計共24個。

採集時係利用艾克曼採泥器 (Ekman Dredge) 進行表層底泥樣品採集，且使用120 mL直筒型螺旋蓋（附鐵氟龍墊片）玻璃樣品瓶裝盛，並保存於4℃且暗處條件下，樣品於14天內進行分析。底泥樣品前處理主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.61C)」、「超音波萃取法 (NIEA M167.01C)」及「矽膠淨化法 (NIEA M183.01C)」進行樣品前處理後，再經由吹氮濃縮 (Eyela, MGS-2200)、回溶及定量，最後，委託國立中山大學貴重儀器中心共用實驗室以液相層析三重串聯四極桿質譜儀 (Agilent 1290 HPLC/6430 Triple Quadrupole Mass Spectrometry-ESI) 進行底泥中8種鄰苯二甲酸酯類、11種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18種抗生素藥物類及10種非抗生素藥物類含量分析（詳細數據詳見附錄一）。

經4批次底泥採集及分析結果顯示（見表3-1），典寶溪底泥中可檢出3種鄰苯二甲酸酯類、6種鄰苯二甲酸酯類代謝物及2種藥物類化合物。其中，第1次調查結果發現，角宿支流的角宿橋所採集底泥樣品，其DEHP殘留濃度 (2,458 µg/kg) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」下限值 (1.97 mg/kg) 之1.25倍，但未達到管理上限值 (19.7 mg/kg)，而4批次採樣之DEHP平均濃度 (1,098 µg/kg) 為mg/kg濃度 (ppm 濃度) 等級，且DiNP之平均濃度亦接近mg/kg濃度等級（平均濃度944 µg/kg）。因角宿橋鄰近醫療機構且其河道狹窄及流速緩慢，此特性使污染物有足夠時間吸附累積於底泥中，使角宿橋之污染物檢出濃度高於其餘5個採樣點位。高博緒於2003年曾於典寶溪

底泥中檢出DEHP濃度為71.87 mg/kg，為本研究最高檢出濃度（第1次調查角宿橋）之29.24倍，由此可知近幾年高雄市政府於河川整治具有良好之成效。其於5個採樣點位檢出之鄰苯二甲酸酯類殘餘濃度皆符合上述底泥品質指標管制下限值，且鄰苯二甲酸酯類及藥物類之殘留濃度皆為數十個 $\mu\text{g/kg}$ 濃度以下。

**表3-1 典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類殘留濃度之調查結果**

檢驗項目	方法定量極限 (μg/kg)	底泥平均濃度 (μg/kg)					
		燕鳳橋 (n = 4)	嘉誠橋 (n = 4)	聖興橋 (n = 4)	角宿橋 (n = 4)	五里林橋 (n = 4)	鹽埔橋 (n = 4)
<b>鄰苯二甲酸酯類</b>							
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	145 (100)	335 (100)	175 (100)	377 (100)	198 (100)	418 (100)
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	344 (100)	189 (100)	437 (100)	1098 (100)	209 (100)	556 (100)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	264 (100)	101 (100)	351 (100)	944 (100)	162 (100)	542 (100)
<b>鄰苯二甲酸酯類代謝物</b>							
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)		494 (25)	777 (25)	589 (25)	819 (25)	541 (25)	907 (25)
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	12 (25)	17 (25)	88 (25)	48 (25)	40 (25)	66 (25)
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	259 (25)	562 (25)	921 (25)	448 (25)	155 (25)	313 (25)
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	3 (25)	6 (25)	15 (25)	5 (25)	4 (25)	5 (25)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	ND	ND	ND	ND	4 (25)	ND
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	6 (25)	35 (25)	232 (25)	133 (25)	ND	ND
<b>抗生素藥物類</b>							
Cefazolin	40	ND	ND	ND	ND	ND	61 (25)
<b>非抗生素藥物類</b>							
Acetaminophen (ACE)	1	ND	ND	ND	3 (50)	ND	ND

註：(1) 樣品採集時間為：2014年1月27日、4月15日、7月2日及8月22日，"n"為採集之樣品數。

(2) 括號內數值表示為"檢出率(%)"。

(3) ND為"Not Detected"，表示檢出濃度小於方法定量極限，即"未檢出"。

於枯水期及豐水期之比較結果顯示（見表3-2），枯水期所檢出之化合物種類明顯較豐水期多，其中，枯水期之典寶溪底泥中DnBP、DEHP及DiNP殘留濃度有顯著高於豐水期檢出濃度，其值約為4.69-8.63倍。其主要原因為豐水期間颱風帶來之充沛雨量，造成典寶溪表層底泥遭受大量沖刷之結果。

**表3-2** 典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類殘留濃度於枯水期及豐水期之比較

檢驗項目	方法定量極限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	底泥平均濃度 ( $\mu\text{g/kg}$ )	
		枯水期 ( $n = 12$ )	豐水期 ( $n = 12$ )
<b>鄰苯二甲酸酯類</b>			
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	492 (100)	57 (100)
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	779 (100)	166 (100)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	642 (100)	146 (100)
<b>鄰苯二甲酸酯類代謝物</b>			
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	344 (50)	ND
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	23 (50)	ND
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	221 (50)	ND
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	3 (50)	ND
Monomethyl phthalate (MMP)	2	0 (8)	0 (8)
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	34 (32)	ND
<b>抗生素藥物類</b>			
Cefazolin	40	ND	5 (8)
<b>非抗生素藥物類</b>			
Acetaminophen (ACE)	1	0 (16)	ND

註：(1) 樣品採集時間為：2014年1月27日、4月15日、7月2日及8月22日，"n"為採集之樣品數。

(2) 枯水期為11月份至隔年4月份，而豐水期則為隔年5-10月份。

(3) 括號內數值表示為"檢出率(%)"。

(4) ND為"Not Detected"，表示檢出濃度小於方法定量極限，即"未檢出"。

### 3.2 整治試驗底泥來源及其基本性質分析

本研究電動力試驗用之底泥樣品係2014年3月6日採集自典寶溪聖興橋處 (根據第1次調查結果，角宿橋之底泥中DEHP含量最高，但因現地無法採集足量的試驗底泥樣品，故採集自DEHP含量次高之聖興橋)，採集後，先針對該底泥樣品進行藥物類-乙醯胺酚 (濃度為500 µg/kg) 的添加 (根據第1次調查結果，於角宿橋可檢出2 µg/kg乙醯胺酚 (ACE) 殘留濃度，但於其餘5個採樣點位皆未檢出)，再進行基本性質分析，其分析結果如表3-3所示，底泥樣品除pH值 (電極法)、水分含量 (重量法)、比重 (重量法)、孔隙率 (重量法)、粒徑分布 (篩分法) 及有機物含量 (乾燒法) 等基本性質檢測項目外，亦利用LC-MS/MS分析所含之鄰苯二甲酸酯類及藥物類濃度，當作後續電動力試驗處理效能評估之初始濃度。

表3-3 典寶溪底泥基本性質分析結果

項目	檢測值
pH 值	7.53
水分含量	22.8%
比重	1.70
孔隙率	37.5%
粒徑分布	
<0.002 mm	0.85%
0.002-0.05 mm	0.35%
0.05-2 mm	98.80%
質地	砂土 (Sand)
有機質含量	2.18%
DnBP 含量	275 µg/kg
DEHP 含量	629 µg/kg
DiNP 含量	403 µg/kg
ACE 含量	487 µg/kg

註：底泥樣品採集自聖興橋。

### 3.3 奈米級施威特曼石懸浮液製備

本研究主要依照Loan et al. (2004) 及Wang et al. (2013) 化學合成-水解法來進行奈米級施威特曼石之合成試驗。將2.506克無水硫酸鐵粉末 (Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., China) 置入500 mL三角燒瓶 (盛裝85°C去離子水) 中，於85°C水浴加熱及100 rpm參數條件下，使用往復式振盪恆溫水槽 (SB-9D, Hipoint, Taiwan) 劇烈振盪1小時後，將合成後之液體以離心機 (Universal 320, Hettich, Germany) 及去離子水於3000 rpm及20分鐘之操作條件清洗3次，最後，將清洗後之漿液置於真空冷凍乾燥機 (FD-Series, Panchum, Taiwan) 乾燥24小時，並將其奈米級施威特曼石粉末委託國立中山大學科技部貴重儀器中心—環境掃描式電子顯微鏡 (ESEM; Quanta 200, FEI, USA)、穿透式電子顯微鏡 (TEM; Cm-200 Twin, Philips, Netherlands)、X光能量散佈分析儀 (EDS; Genesis xm 4i, Edax, USA) 及多功能X光繞射儀 (XRD; D8, Bruker, USA) 進行粉末尺寸、成分分析及元素分析，其分析結果 (見圖3-1、圖3-2及圖3-3) 顯示，本研究合成之奈米級施威特曼石，其團聚球體的直徑約為100-200 nm，且團聚球體外鬚狀物之長約為200-500 nm及寬約為20 nm，且成分確認為施威特曼石 (XRD圖譜相似於Eskandarpour et al. (2006) 及Wang et al. (2013) 的研究成果)。另外，因施威特曼石化學式為 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$  ( $x = 8 - 2y$ 及 $1 < y < 1.75$ )，本研究為進一步確認化學合成之奈米級施威特曼石的化學式，故參照Wang et al. (2013) 以Fe及S莫耳數比的推測方法，及藉由X光能量散佈分析儀圖譜 (見圖3-4) 來得知Fe及S之莫耳數比為82.29 : 17.71，進而推測化學合成施威特曼石化學式為 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.56}(\text{SO}_4)_{1.72}$ 。



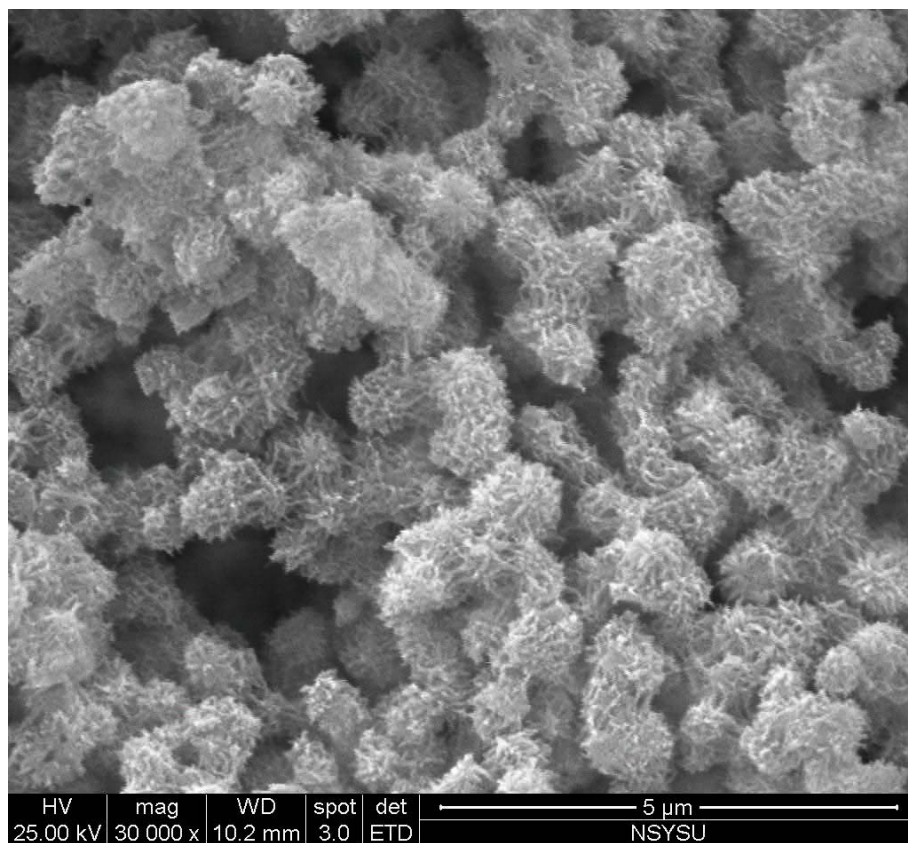


圖3-1 化學合成奈米級施威特曼石之ESEM影像圖

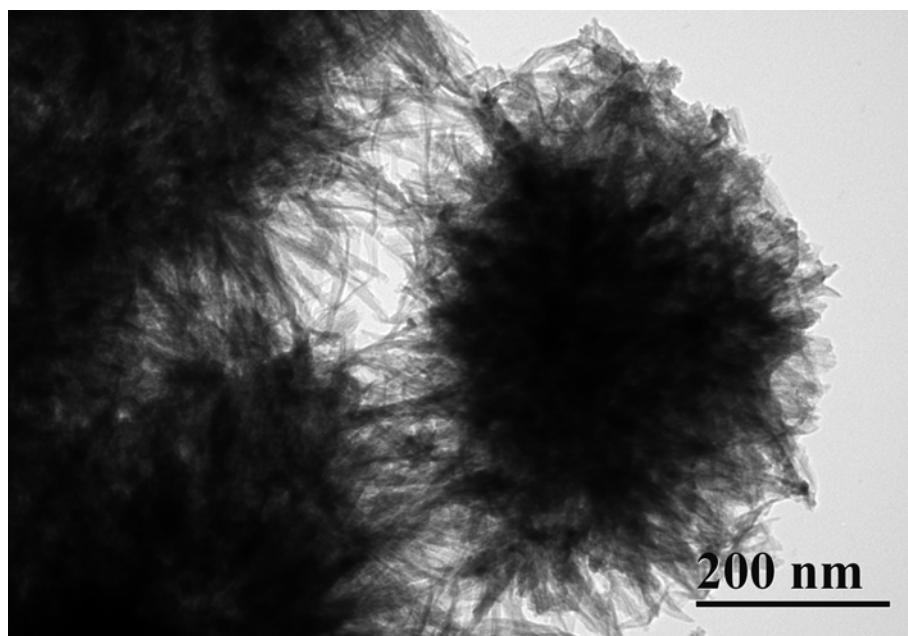


圖3-2 化學合成奈米級施威特曼石之TEM影像圖

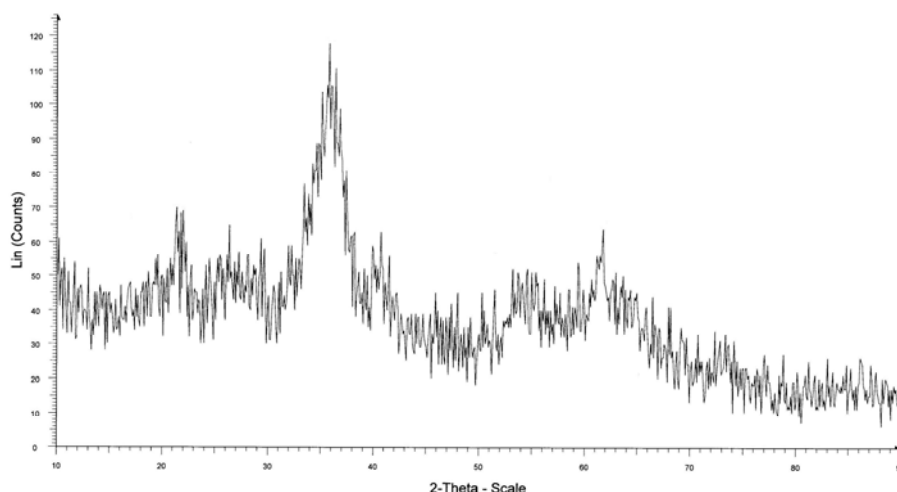


圖3-3 化學合成奈米級施威特曼石之XRD分析圖譜

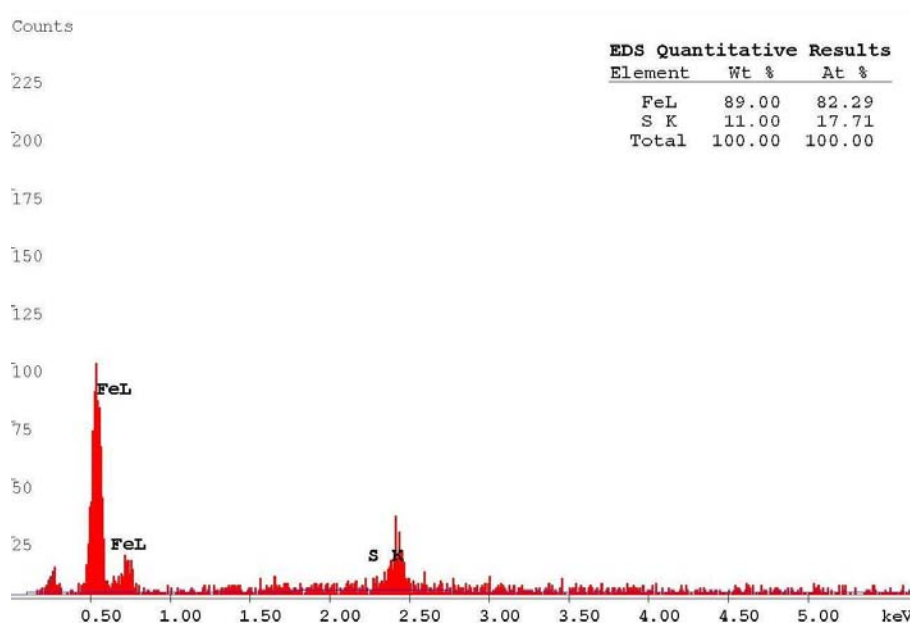


圖3-4 化學合成奈米級施威特曼石之EDS圖譜

最後，將製備完成的奈米級施威特曼石粉末加入不同劑量之六偏磷酸鈉 (Showa Chemical Co., Japan) 水溶液 (已調整pH值至2.5) 中，參照Hockridge et al. (2009) 的檢測方法，使用可見光分光光度計 (Genesys 20, Termo spectronic, USA) 於波長900 nm進行懸浮液之吸光度量測，求得六偏磷酸鈉/施威特曼石之莫耳數比為14：1時，其懸浮效果最為顯著。

另外，承“期中報告附錄一 審查意見對照表”中審查意見第2條之建議，將於計畫執行期間進行施威特曼石及針鐵礦二者處理效果之比較，並將比較結果呈現於期末報告中。本研究參照Johnson (1990)、Wu et al. (2001) 及

Jaiswal et al. (2013) 化學合成法來進行針鐵礦之合成試驗。取50克九水合硝酸鐵粉末 (Panreac, Spain) 置入裝盛500 mL去離子水 (須煮沸滅菌) 的1 L PE (Polyethylene) 瓶中，於pH = 1.6的條件下，使用鐵氟龍磁石連續攪拌24小時，再使用2.5 M KOH溶液調整至pH = 12，將其懸浮液置入60°C烘箱中陳化5天，最後，以離心機 (Universal 320, Hettich, Germany) 將懸浮液的顆粒進行分離，並置於真空冷凍乾燥機 (FD-Series, Panchum, Taiwan) 乾燥24小時，並將其奈米級針鐵礦粉末委託國立中山大學科技部貴重儀器中心，進行粉末尺寸及成分分析，其分析結果 (如圖3-5、圖3-6及圖3-7) 顯示，化學合成之針鐵礦尺寸為15 × 340 nm ( $\varnothing \times L$ )，屬於奈米級之尺寸，且成分確認為針鐵礦。

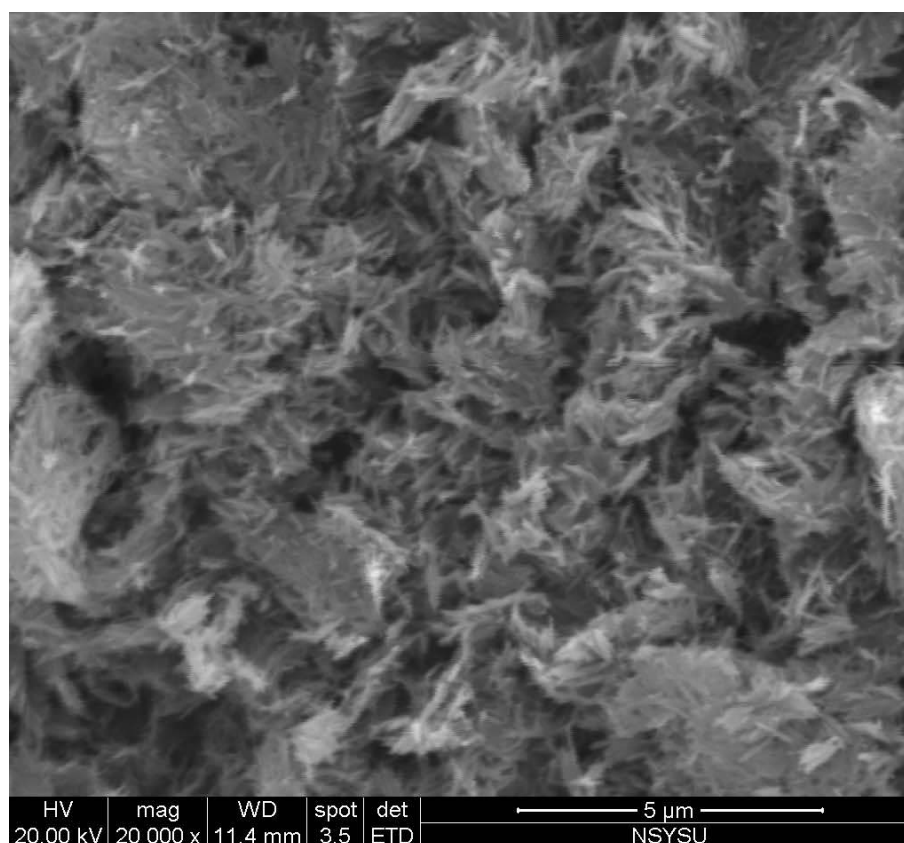


圖3-5 化學合成奈米級針鐵礦之ESEM影像圖

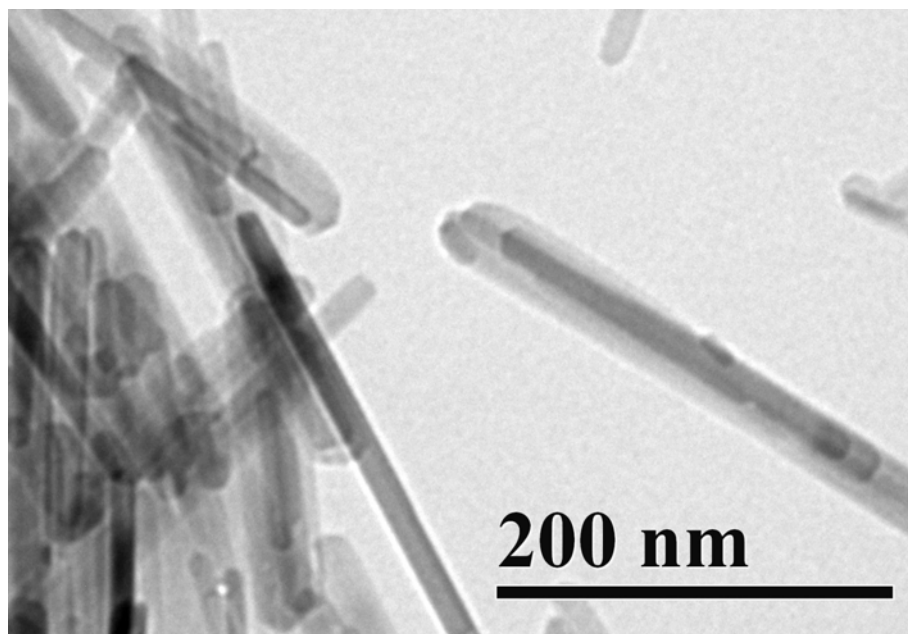


圖3-6 化學合成奈米級針鐵礦之TEM影像圖

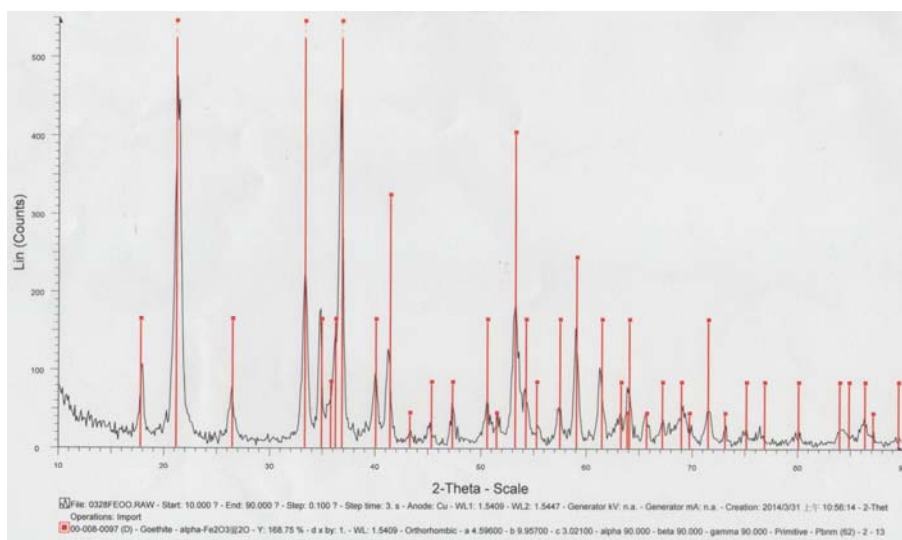


圖3-7 化學合成奈米級針鐵礦之XRD分析圖譜

### 3.4 瓶杯試驗

本試驗分別將製備完成之施威特曼石及針鐵礦進行處理效果之比較，取 5 克試驗底泥樣品且裝盛於 24 mL 棕色玻璃樣品瓶（附螺旋蓋及鐵氟龍墊片）中，分別加入 0.1939 g 施威特曼石粉末及 0.0211 g 針鐵礦粉末，最後加入 5 mL 去離子水（含有 1%過氧化氫），於 200 rpm 參數條件下，以迴轉式培養振盪器（SK-6, Shin Kwang Machinery, Taiwan）連續振盪 5 天，並每日添加 3.23 g 過氧化氫（濃度為 35%），以維持去離子水中含有 1%過氧化氫劑量（過氧化氫檢測方法為碘定量滴定法（US PLL, 2014））。

施威特曼石及針鐵礦之杯試驗結果，分別如圖 3-8 及圖 3-9 所示，於 0-0.5 日反應期間，其 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 降解速率最為顯著，其氧化反應並未受到底泥中 2.18%有機質含量的影響。於 1-3 日反應期間，雖然每日固定添加過氧化氫，以維持去離子水的過氧化氫劑量為 0.95 M，但其降解速率仍開始緩慢變化，其推測主要因為底泥結構受到氧化劑改變，導致底泥粒徑變小且阻礙氧化劑及污染化合物之有效接觸，若此推測成立，則後續結合電動力技術，將有助於氧化劑在底泥顆粒間隙的傳輸，且增加氧化劑及底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之有效接觸。於 5 日反應時間後，施威特曼石組別其底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 去除率分別可達到 94%、56%、53%及 100%，而針鐵礦組則為 91%、55%、46%及 100%，由此實驗結果得知，雖然針鐵礦之催化降解能力略遜於施威特曼石（Burton et al., 2008），但對於污染物的去除仍有良好之成效，因此，當施威特曼石轉化為針鐵礦後亦能持續催化降解污染物。

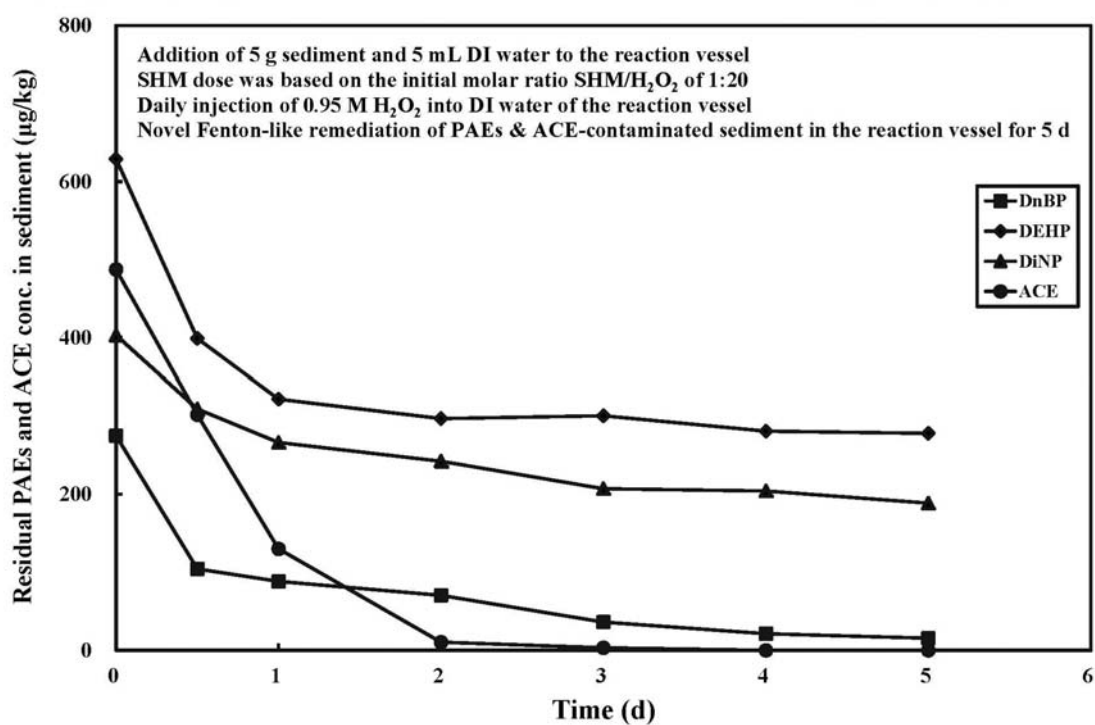


圖3-8 施威特曼石瓶杯試驗底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度

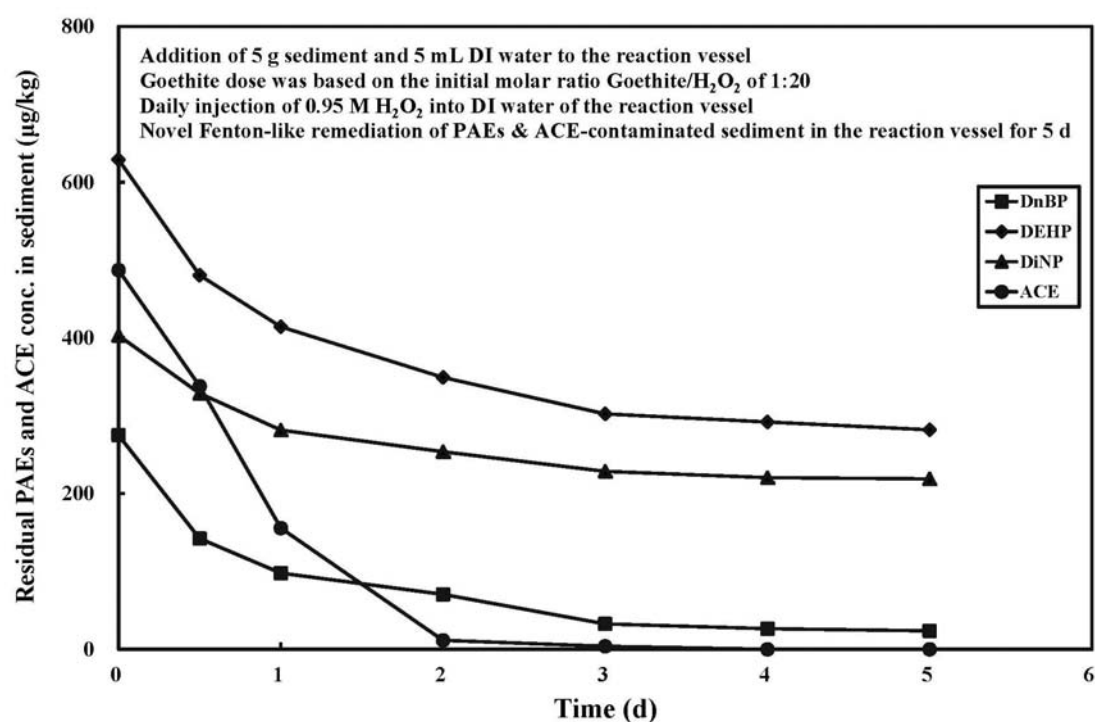


圖 3-9 針鐵礦瓶杯試驗底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 殘留濃度



為確認底泥結構是否受氧化劑影響導致粒徑變小，阻礙了污染物降解，於實驗結束後，以電子顯微鏡觀察期粒徑分布情形。結果如圖 3-10 (a)-(d) 所示，於放大 50 倍率之 ESEM 影像顯示，氧化劑於反應 5 日後，可顯著觀察到整治試驗底泥之粒徑尺寸，由砂粒 (50-2000  $\mu\text{m}$ ) 轉變為粉粒 (2-50  $\mu\text{m}$ ) 尺寸，其中最大粒徑尺寸亦由 545  $\mu\text{m}$  降低至 245  $\mu\text{m}$ 。另外，於放大 5000 倍率之 ESEM 影像顯示，於反應期間，可顯著觀察到整治試驗底泥表層結構，會受到氧化劑破壞且以片狀式剝離，使得底泥粒徑會愈來愈小，此結果亦與上述結果相呼應。此試驗結果證實，氧化劑會使整治試驗底泥之結構尺寸變小，當底泥顆粒變小時，氧化劑較不易於底泥顆粒間隙的傳輸，且阻礙氧化劑及底泥中污染化合物的有效接觸，後續結合電動力技術，將有助於氧化劑於底泥顆粒間隙的傳輸，且增加氧化劑及底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之有效接觸。

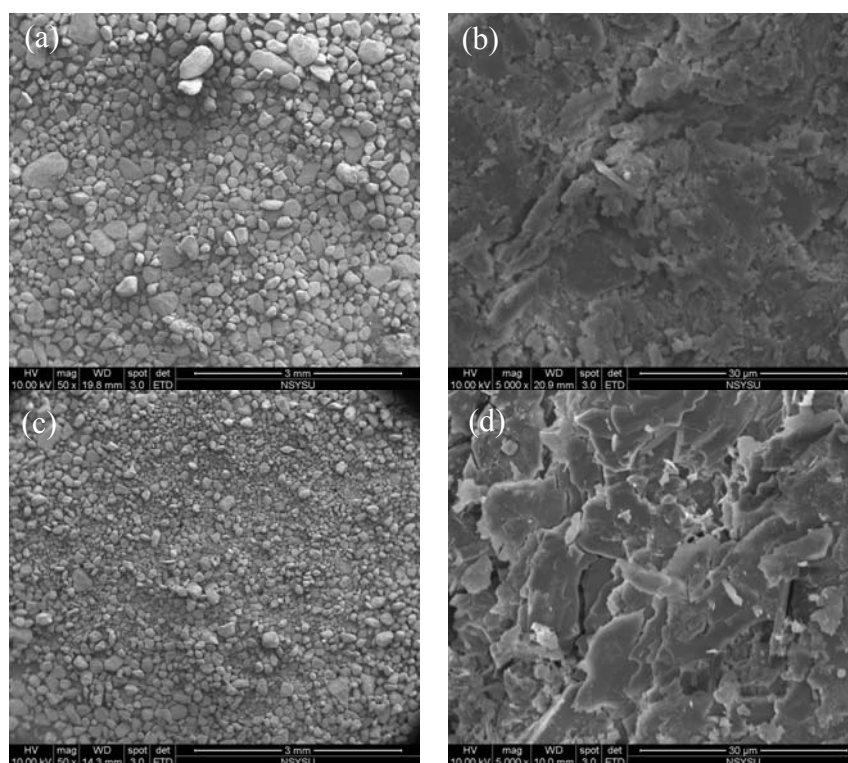


圖 3-10 (a) 原始河川底泥 SEM 圖(放大倍率 50 倍)；(b) 原始河川底泥 SEM 圖(放大倍率 5000 倍)；(c) 催化降解試驗後之河川底泥 SEM 圖 (放大倍率 50 倍)；(d) 催化降解試驗後之河川底泥 SEM 圖 (放大倍率 5000 倍)

### 3.5 電動力試驗

本研究共進行6組利用電動力法輔助奈米級施威特曼石催化過氧化氫去除鄰苯二甲酸酯類及藥物污染底泥之試驗，其試驗過程中每日電流之變化及陰、陽極槽液導電度之變化詳見附錄二及附錄三。

電動力試驗組別（見表2-1）之檢驗方法為：(a) 陰、陽極槽液pH值之變化，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「水之氫離子濃度指數 (pH值) 測定方法—電極法 (NIEA W424.52A)」；(b) 累積電滲透流流量之變化，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測；(c) 反應後底泥pH值之分布，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤酸鹼值 (pH值) 測定方法—電極法 (NIEA S410.62C)」；及 (d) 反應後底泥PAEs殘留濃度之分布，主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.61C)」及「超音波萃取法 (NIEA M167.01C)」進行樣品前處理後，委託國立中山大學貴重儀器中心共用實驗室以液相層析三重串聯四極桿質譜儀 (Agilent 1290 HPLC/6430 Triple Quadrupole Mass Spectrometry-ESI) 進行底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE含量分析，而6組電動力試驗結果分別說明如下：



### 3.5.1 第1組電動力試驗（空白試驗）

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水（pH值為7.64、導電度為1.26 mS/cm），電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓（1.5 V/cm）方式施加。

於電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之相關結果分述如下：

#### (1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-11結果顯示，於電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為12.1及1.90，於1-14日間，陰極槽液之pH值呈現緩慢上升趨勢（14日後，pH值為12.28），而陽極槽液之pH值呈現緩慢下降趨勢（14日後，pH值為1.57）。

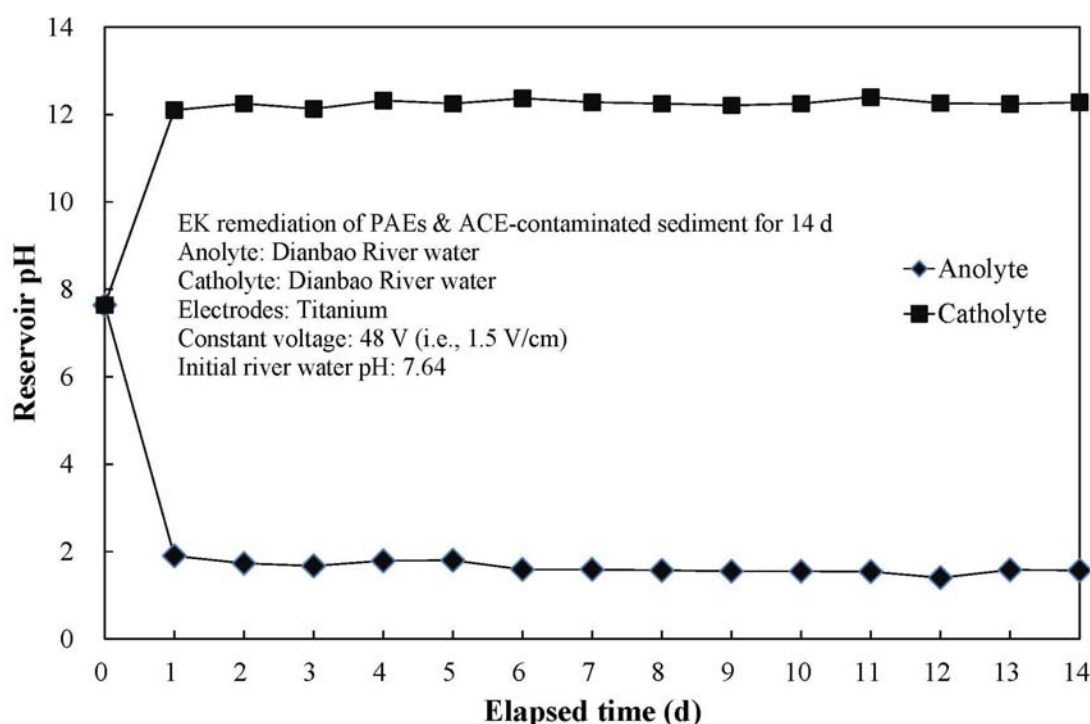


圖3-11 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第1組試驗組別（空白試驗）  
—陰、陽極槽液pH值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-12結果顯示，經電動力反應14日後，其累積電滲透流流量為0 mL。

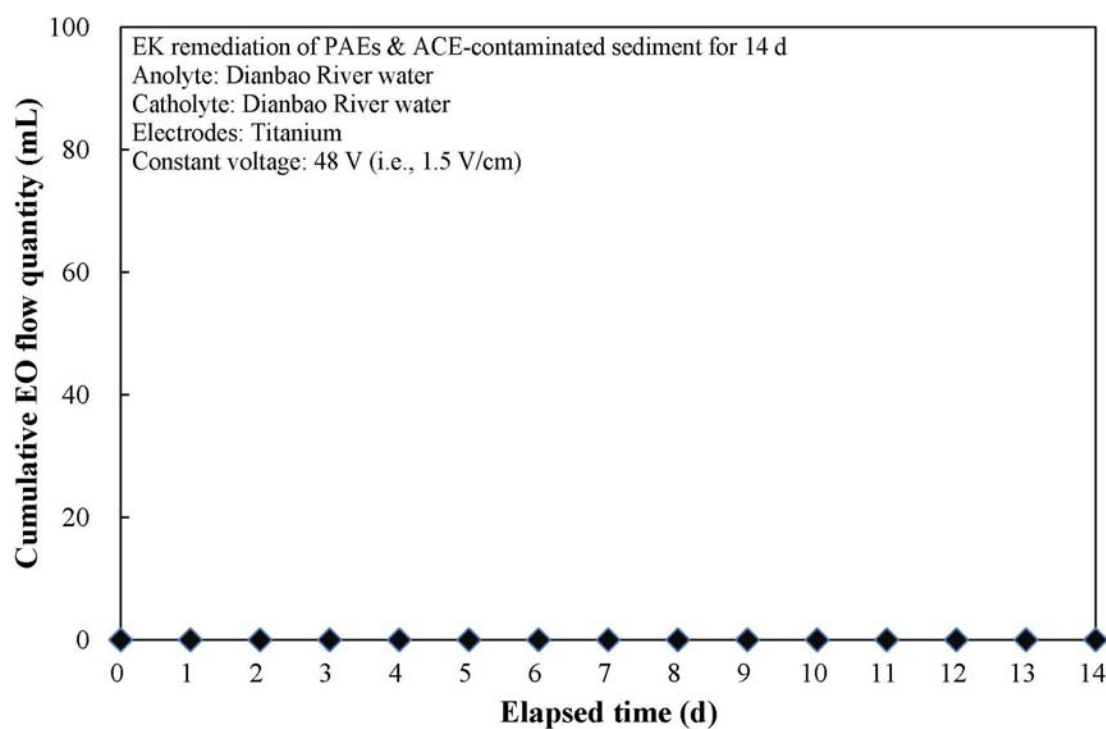
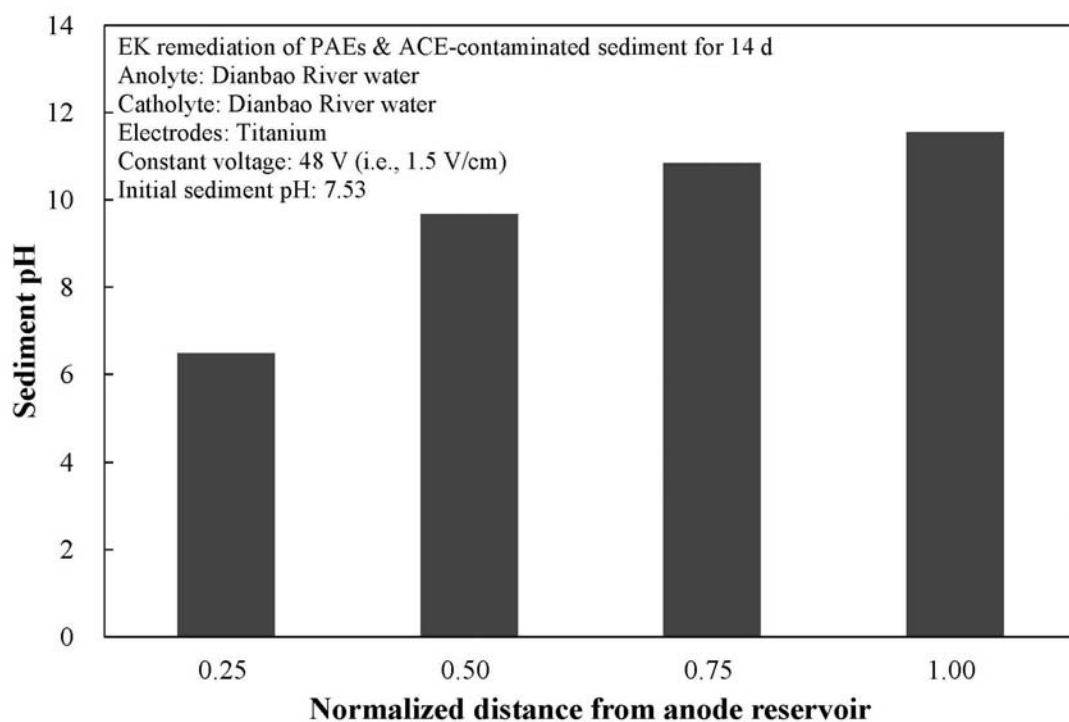


圖3-12 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第1組試驗組別（空白試驗）  
— 累積電滲透流流量之變化

### (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-13結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值受到酸鋒及鹼鋒影響，呈現鄰近陽極端之pH值 ( $\text{pH} = 6.48$ ) 有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值 ( $\text{pH} = 11.6$ ) 則有略為上升之現象。



**圖3-13** 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第1組試驗組別 (空白試驗)  
 —反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-14結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度之分布相似於電動力反應前之分布情況，但於單純施加電場 (1.5 V/cm) 條件下，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為11%、7%、12%及47%，其詳細的去除機制有待進一步確認。此組試驗為未添加奈米級施威特曼石及過氧化氫之空白試驗組別，其結果主要作為其他電動力試驗組別之對照組。

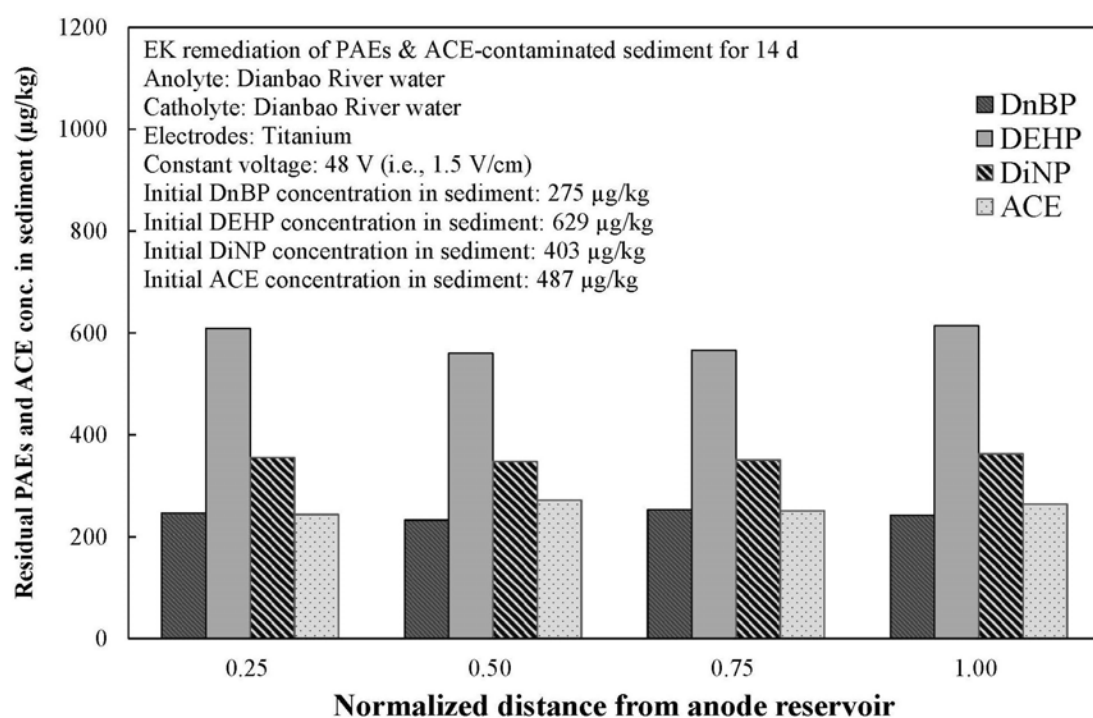


圖3-14 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第1組試驗組別 (空白試驗)  
 —反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布

### 3.5.2 第2組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水 (pH值為7.64、導電度為1.26 mS/cm)，另外，於陽極槽液每日添加0.3878 g奈米級施威特曼石及0.3229 g過氧化氫，添加後，陽極槽液初始pH = 6.44及導電度為5.33 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓 (1.5 V/cm) 方式施加。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之相關結果分述如下：

#### (1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-15結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.8及2.45，於1-14日間，陰極槽液之pH值變化呈現緩慢上升趨勢 (14日後，pH值為12.39)，而陽極槽液之pH值趨於水平趨勢且變化極小 (14日後，pH值為2.55)。

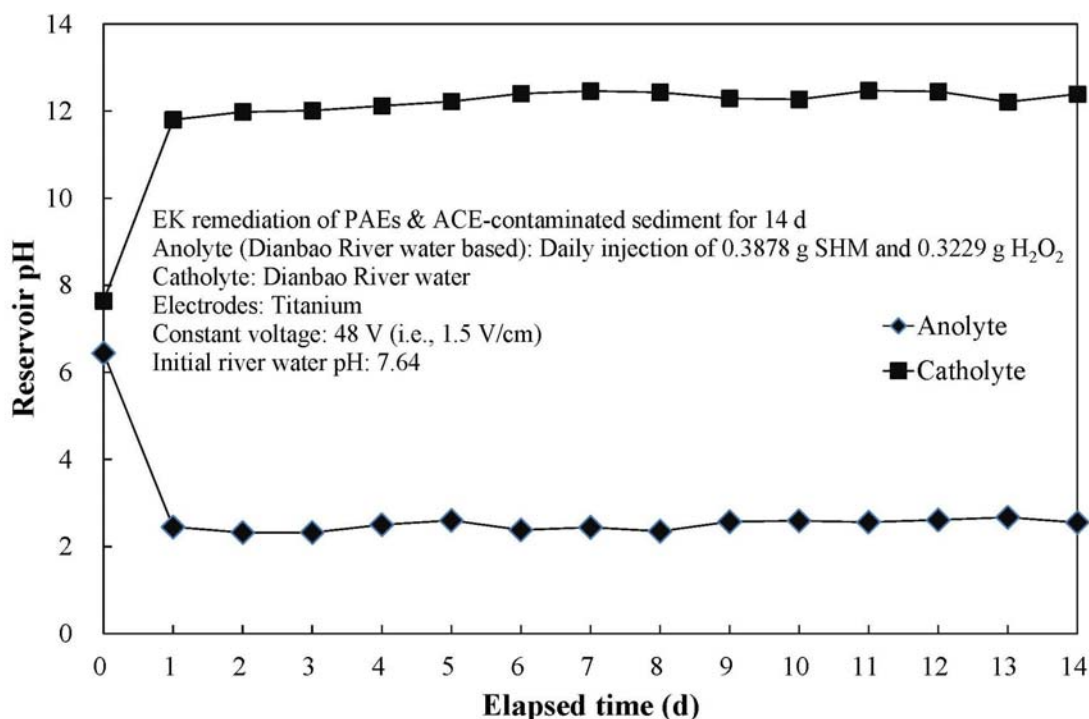


圖3-15 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第2組試驗組別—陰、陽極槽液pH值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-16結果顯示，經電動力反應3日後，開始產生電滲透流流量，而反應10日後，其電滲透流流量較為顯著，反應14日後之累積電滲透流流量為32.2 mL。

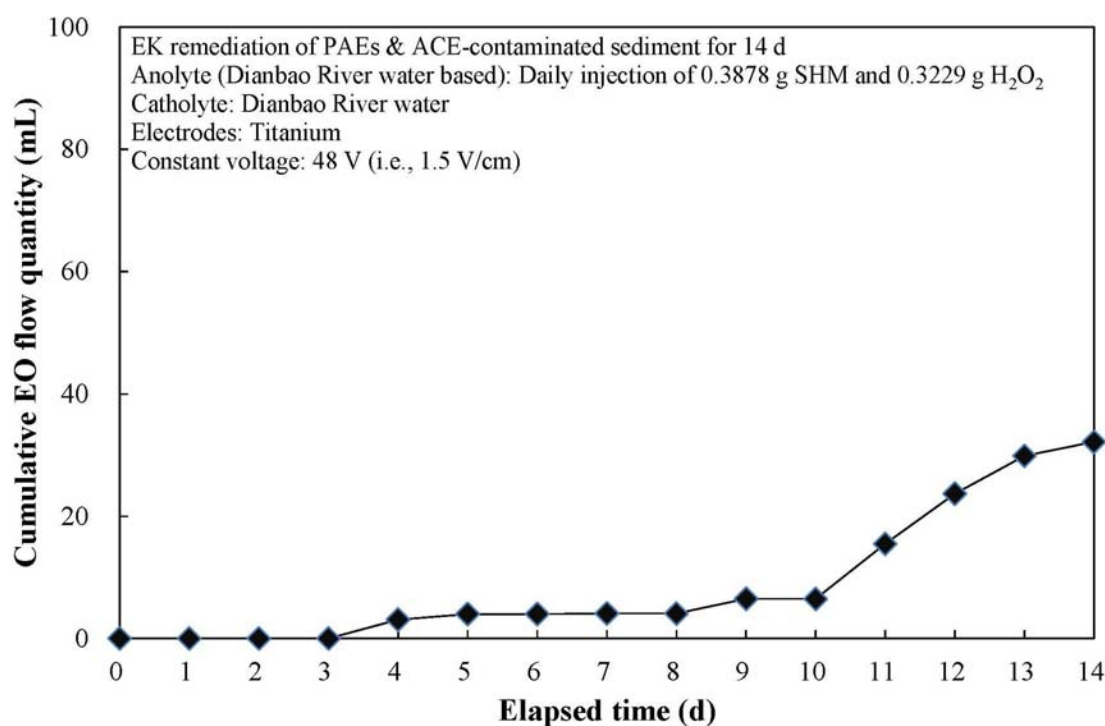


圖3-16 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第2組試驗組別—  
累積電滲透流流量之變化

### (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-17結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值受到酸鋒及鹼鋒影響，呈現鄰近陽極端之pH值 ( $\text{pH} = 6.41$ ) 有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值 ( $\text{pH} = 10.53$ ) 則有略為上升之現象，此現象相似於第1組電動力試驗（空白試驗）結果。

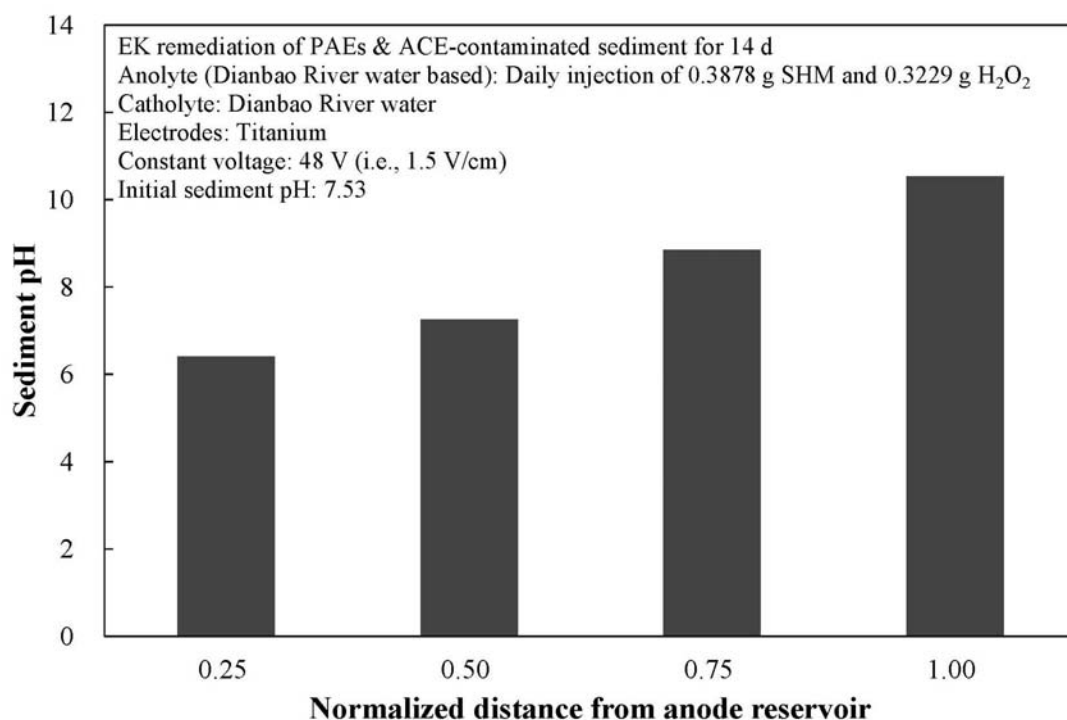


圖3-17 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第2組試驗組別－反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-18結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近陽極端，殘留濃度愈低，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為88%、37%、28%及100%。

由第2組試驗結果發現，奈米級施威特曼石及過氧化氫於陽極槽液中，可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，且同時產生OH·強氧化劑有助於標的污染物之去除。

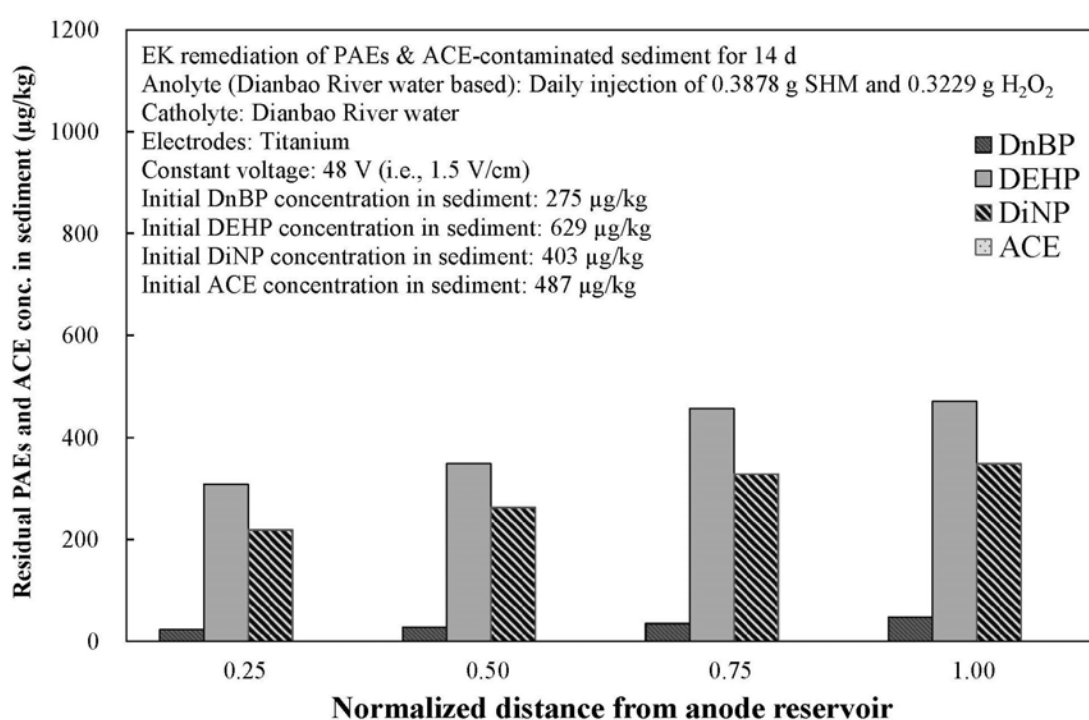


圖3-18 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第2組試驗組別－  
反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布



### 3.5.3 第3組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水 (pH值為7.64、導電度為1.26 mS/cm)，另外，於陽極槽液每日添加0.3878 g奈米級施威特曼石及0.3229 g過氧化氫，添加後，陽極槽液初始pH = 6.44及導電度為5.33 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓 (1.5 V/cm) 方式施加，且於第8日進行電極極性轉換，本研究為避免電極轉換後造成的陰、陽極槽液定義上的問題，此處仍以初始之陰、陽極槽液稱之。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之相關結果分述如下：

#### (1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-19結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.8及2.63，於1-7日間，陰、陽極槽液之pH值趨於水平趨勢且變化極小 (於第7日後，pH值分別為12.4及2.41)，於第8日開始進行電極極性轉換後，陰、陽極槽液pH值有顯著之改變，其反應14日後之pH值分別為3.44及6.18。

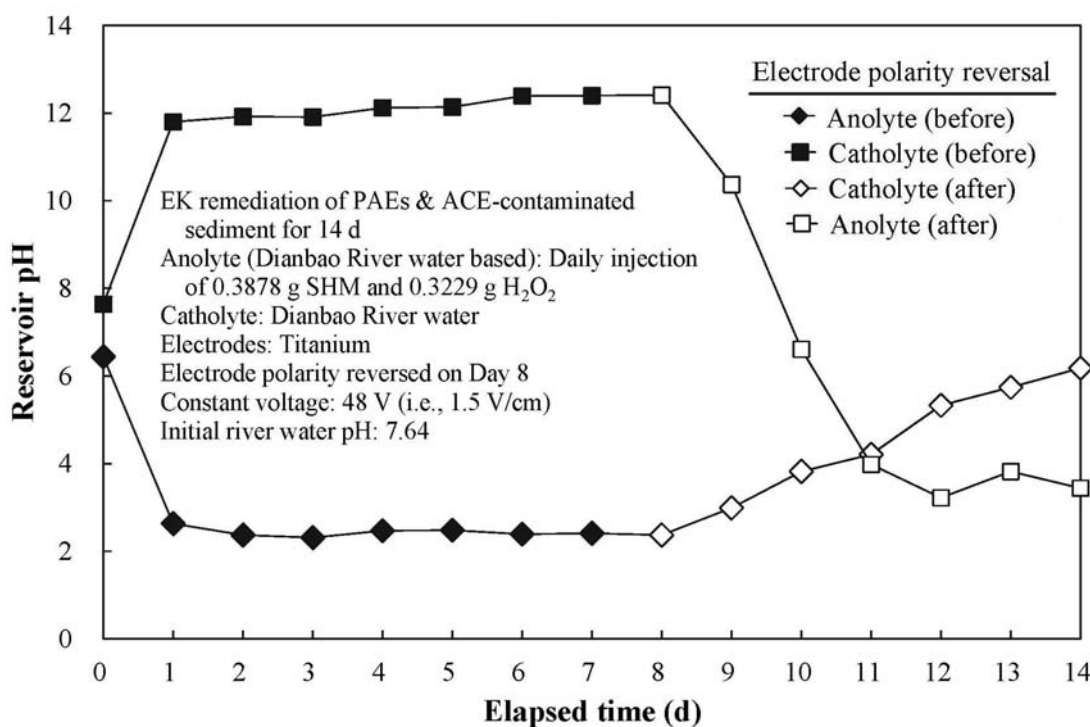


圖3-19 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第3組試驗組別—陰、陽極槽液pH值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-20結果顯示，經電動力反應4日後，開始產生電滲透流流量，而反應7日後，因電極極性轉換，其電滲透流流量停滯且無增加，於反應14日後之累積電滲透流流量為36.8 mL。

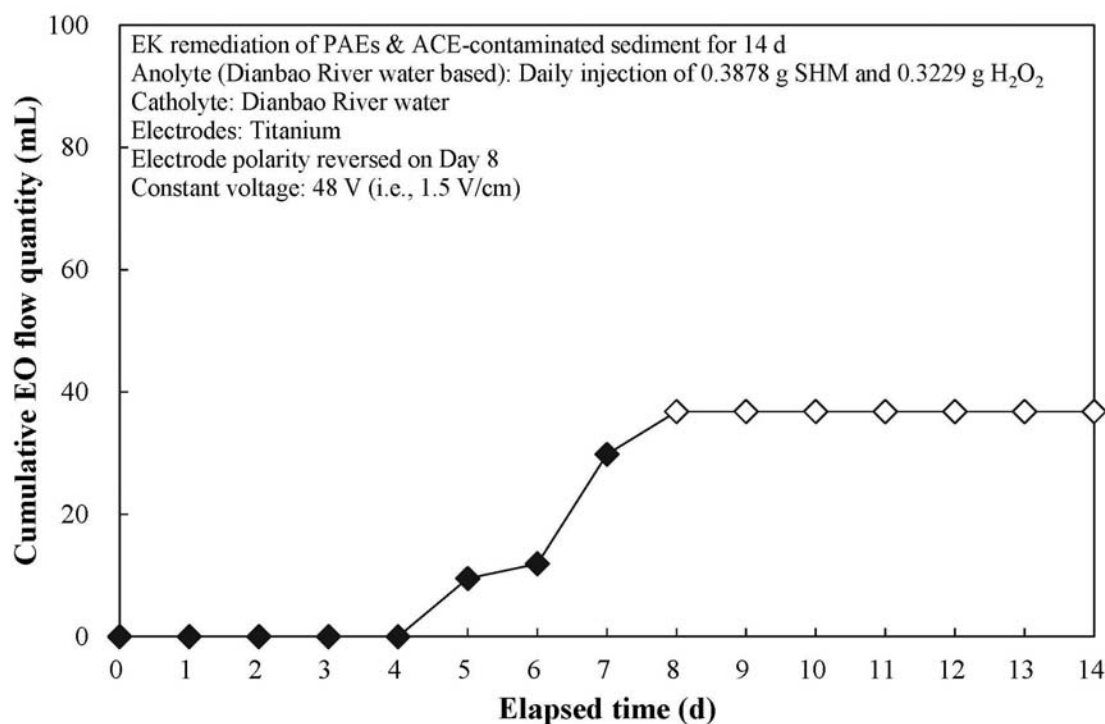


圖3-20 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第3組試驗組別—  
累積電滲透流流量之變化

### (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-21結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥pH值略受到酸鋒及鹼鋒影響，因電極極性轉換之故，呈現鄰近初始陽極端之pH值 (pH = 8.34) 有略為上升之現象，而鄰近初始陰極端之pH值 (pH = 6.56) 則有略為下降之現象，反應後底泥pH平均值為7.36，相似於反應前之pH值 (pH = 7.53)。

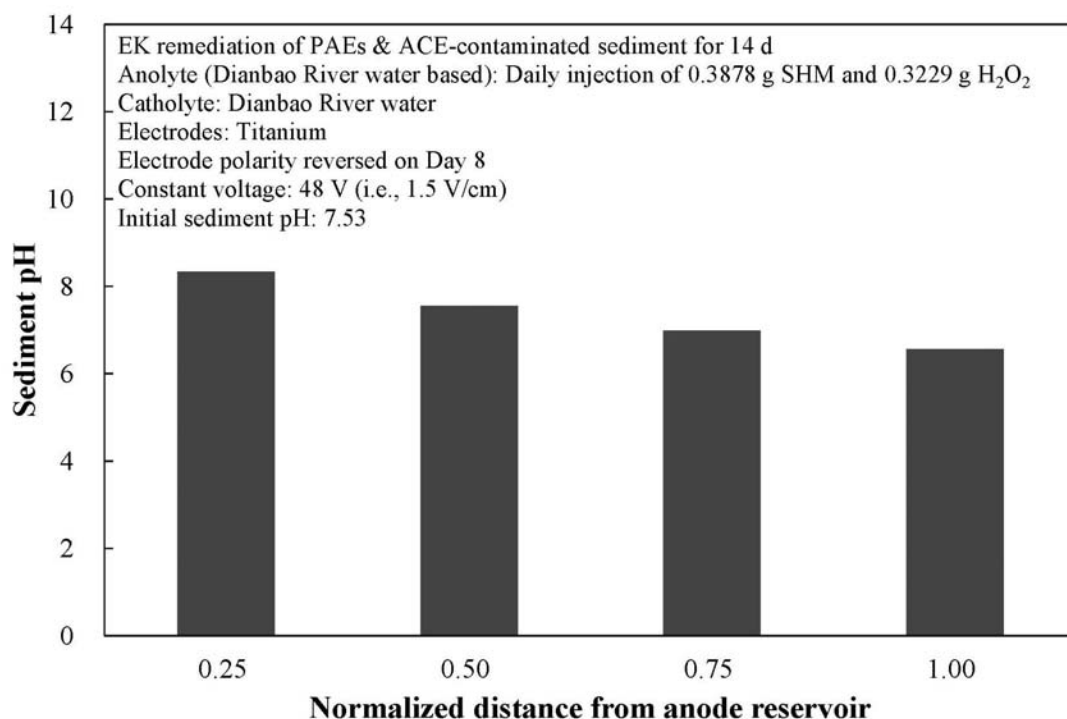


圖3-21 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第3組試驗組別－反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-22結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度皆有下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近初始陽極端（鄰近初始陰極端除外，因第8日進行電極極性轉換），殘留濃度愈低，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為87%、32%、9%及100%，其去除率略差於第2組試驗結果（見圖3-17）。

由第3組試驗結果發現，電極極性轉換有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象之優勢（見圖3-15及圖3-19），有助於鄰近初始陰極端底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除，但極性轉換初期，陰極槽液（轉換後之陽極槽液）之pH值須待約3日反應時間方可下降至中性（見圖3-19），此時期注入之過氧化氫易於鹼性介質中分解，反而不利於產生OH<sup>•</sup>強氧化劑，另外，槽液中之氧化還原電位亦隨之由-256 mV轉成387 mV（較低於轉換前陽極槽液之445 mV）。

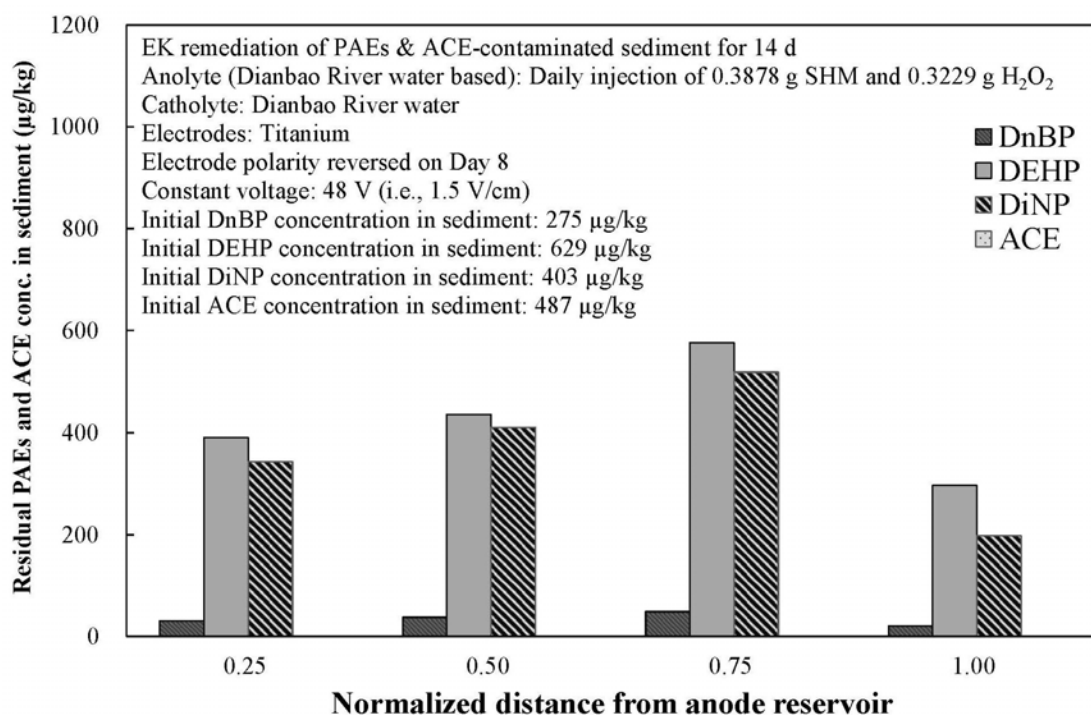


圖3-22 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第3組試驗組別－  
反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布

### 3.5.4 第4組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水 (pH值為7.64、導電度為1.26 mS/cm)，另外，於陽極槽及底泥反應室的4個注入孔每日添加0.0776 g奈米級施威特曼石及0.0646 g過氧化氫（統稱為“新穎氧化劑”），添加後，陽極槽液初始pH = 6.65及導電度為1.85 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓 (1.5 V/cm) 方式施加。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之相關結果分述如下：

#### (1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-23結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.7及2.51，於1-14日間，陰極槽液之pH值變化呈現緩慢上升趨勢 (14日後，pH值為12.6)，而陽極槽液之pH值趨於水平趨勢且變化極小 (14日後，pH值為2.23)。

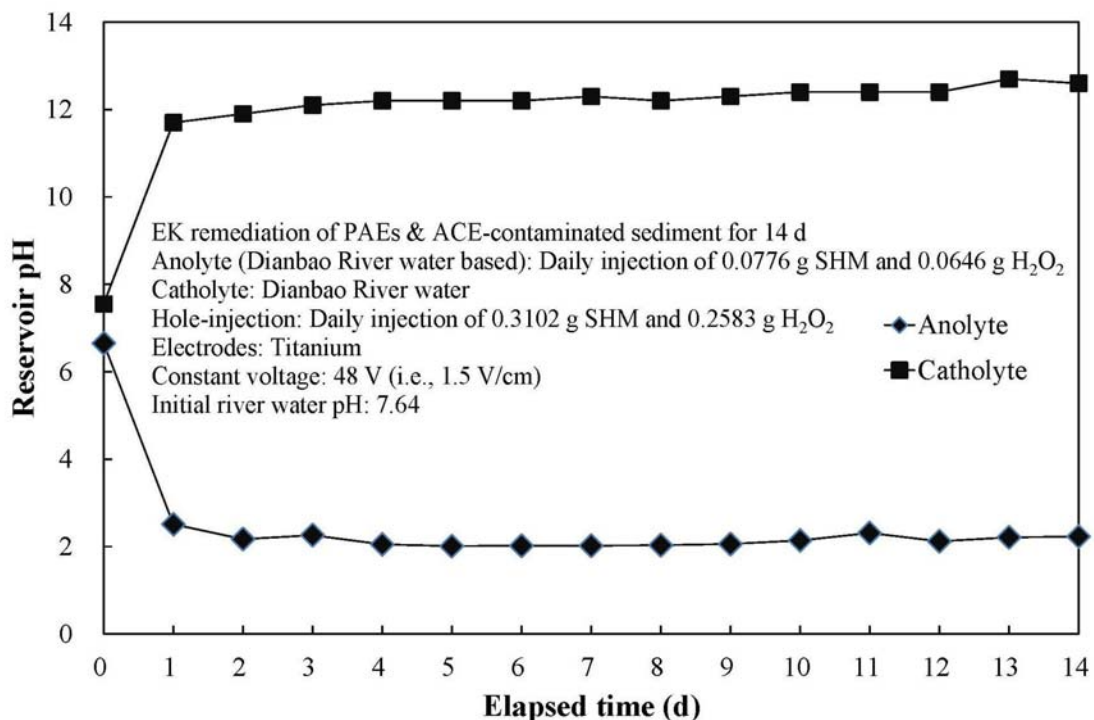


圖3-23 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第4組試驗組別—陰、陽極槽液pH值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-24結果顯示，經電動力反應1日後，開始產生電滲透流流量，而反應2日後，其電滲透流流量較為顯著，反應14日後之累積電滲透流流量為29.4 mL。

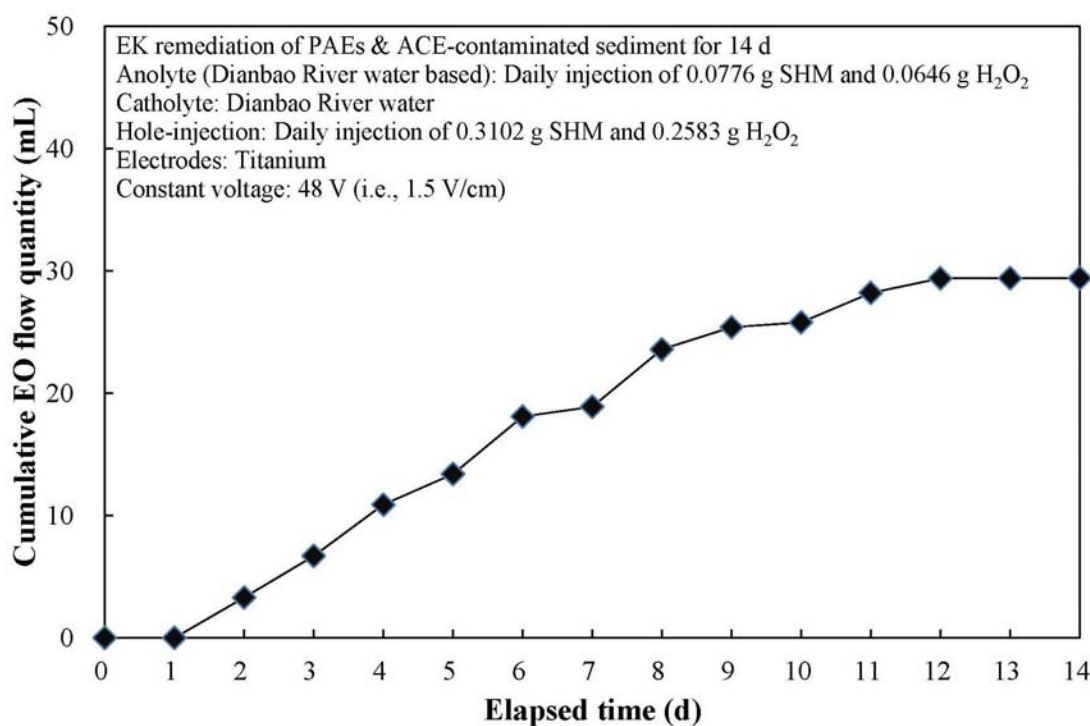


圖3-24 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第4組試驗組別一  
累積電滲透流流量之變化

### (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-25結果顯示，經電動力反應14日後，因“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，其陰極端pH值受鹼鋒影響較不明顯，而陽極端仍受酸鋒之影響，呈現鄰近陽極端之pH值 (pH = 6.41) 有略為下降之現象，而鄰近陰極端之pH值 (pH = 7.53) 則與土壤原始pH值相同。

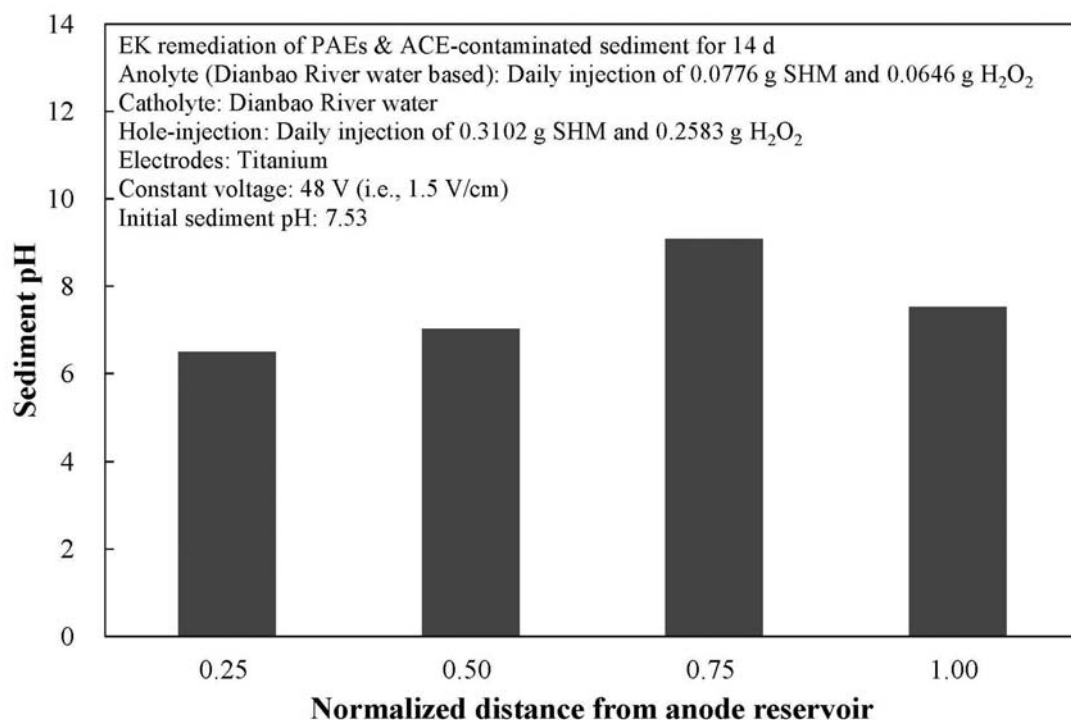


圖3-25 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第4組試驗組別－反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-26結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近陽極端，殘留濃度愈低，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為94%、51%、48%及100%。

由第4組實驗可以得知，“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中之標的污染物去除效果，較“新穎氧化劑”僅注入陽極槽（見圖3-18）中更為顯著，其鄰苯二甲酸酯類及藥物類去除率可分別增加6-20%及0%。

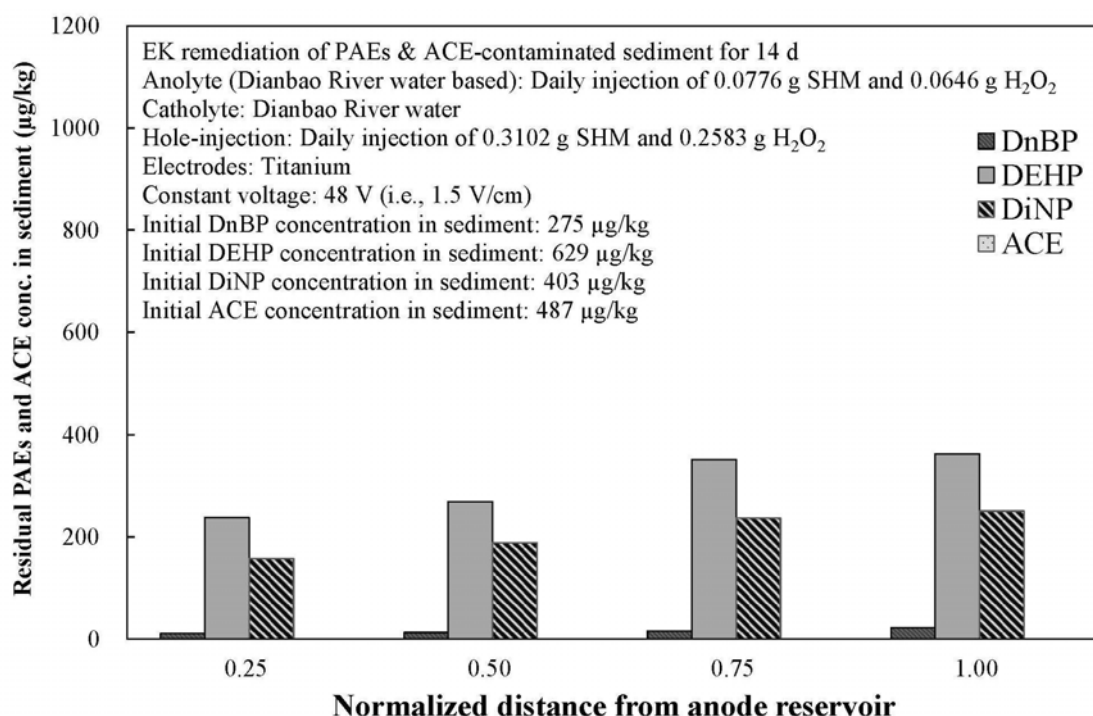


圖3-26 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第4組試驗組別—  
反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布



## 3.5.5 第5組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水 (pH值為7.64、導電度為1.26 mS/cm)，另外，於陽極槽液每日添加0.0776 g奈米級施威特曼石及0.0646 g過氧化氫，添加後，陽極槽液初始pH = 6.65及導電度為1.85 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓 (1.5 V/cm) 方式施加，且於第8日進行電極極性轉換，本研究為避免電極轉換後造成的陰、陽極槽液定義上的問題，此處仍以初始之陰、陽極槽液稱之。

電動力反應14日後，分別就陰、陽極槽液pH值之變化、累積電滲透流量之變化、反應後底泥pH值之分布及反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之相關結果分述如下：

## (1) 陰、陽極槽液pH值之變化

根據圖3-27結果顯示，電動力反應1日後，陰、陽極槽液pH值分別變為11.69及2.35，於1-7日間，陰、陽極槽液之pH值趨於水平趨勢且變化極小 (於第7日後，pH值分別為12.3及1.98)，於第8日開始進行電極極性轉換後，陰、陽極槽液pH值有顯著之改變，其反應14日後之pH值分別為2.88及7.30。

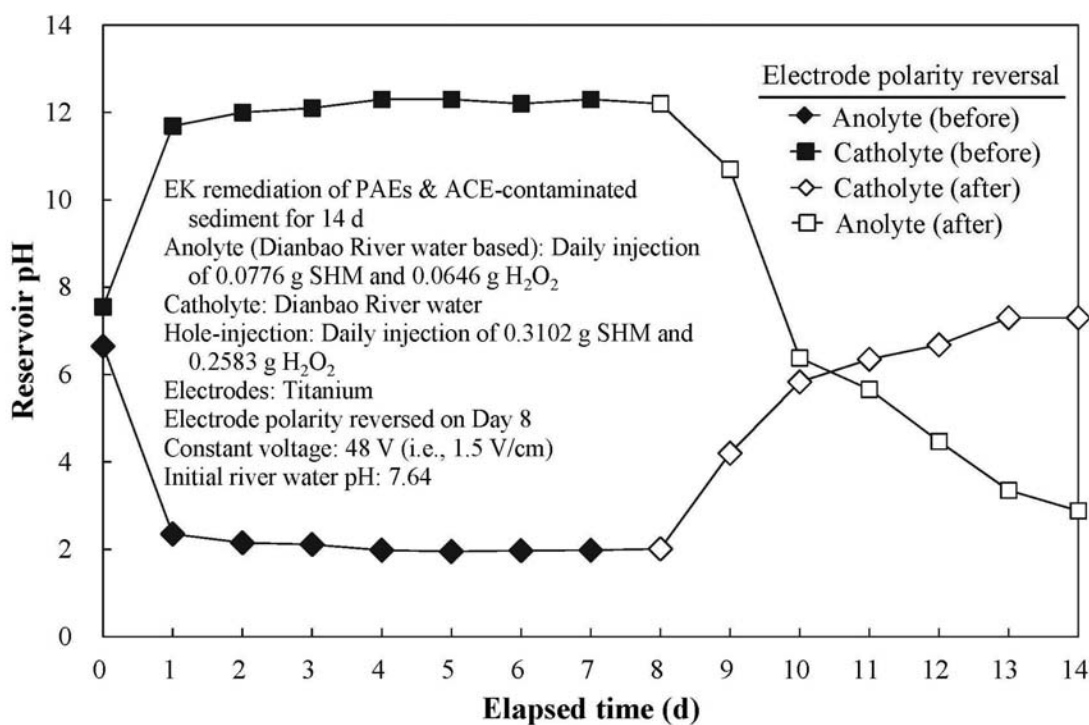


圖3-27 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第5組試驗組別一陰、陽極槽液pH值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-28結果顯示，經電動力反應1日後，開始產生電滲透流流量，而反應7日後，於電極極性轉換第1天 (7-8日) 電滲透流流量減少，第9日即回復原有之電滲透流量，於反應14日後之累積電滲透流流量為120.4 mL。

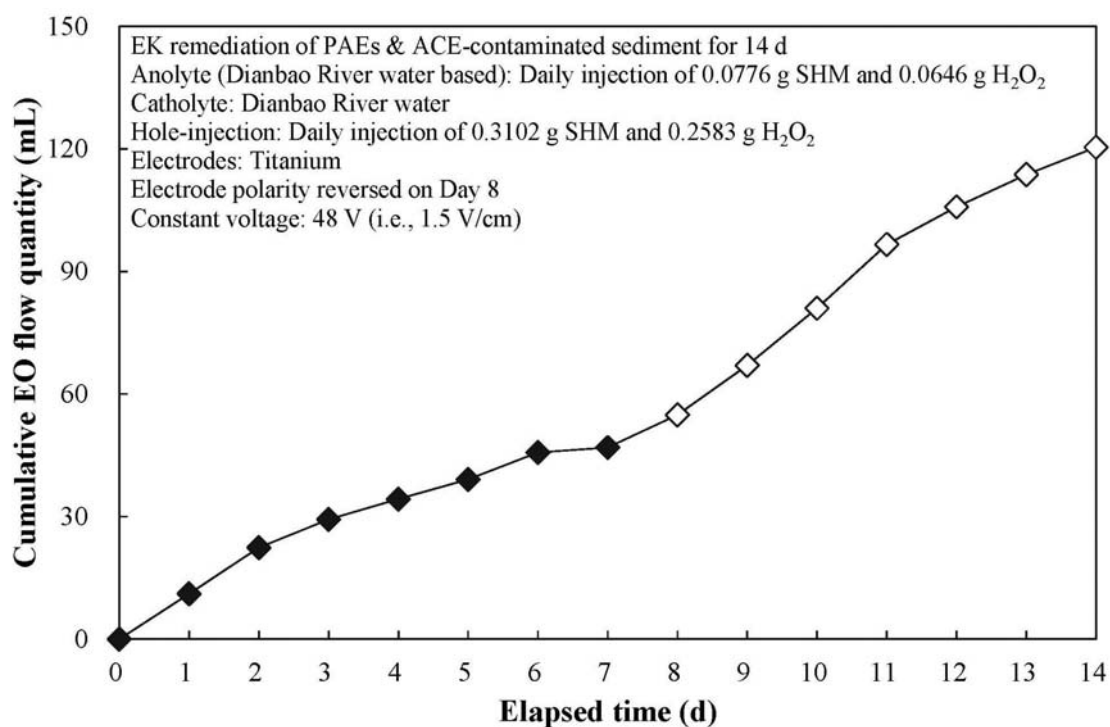


圖3-28 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第5組試驗組別—  
累積電滲透流流量之變化

## (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-29結果顯示，經電動力反應14日後，因“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，其陰極端pH值受鹼鋒影響較不明顯，而陽極端仍受酸鋒之影響（見圖3-25），又因電極極性轉換之故，使鄰近初始陽極端之pH值（ $\text{pH} = 6.95$ ）僅略為下降，而鄰近初始陰極端之pH值（ $\text{pH} = 7.92$ ）則有略為上升之現象，反應後底泥pH平均值為7.30，相似於反應前之pH值（ $\text{pH} = 7.53$ ）。此結果與第3組試驗相似，而“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，可使底泥pH值分布較為平均，其範圍介於 6.95-7.92之間。

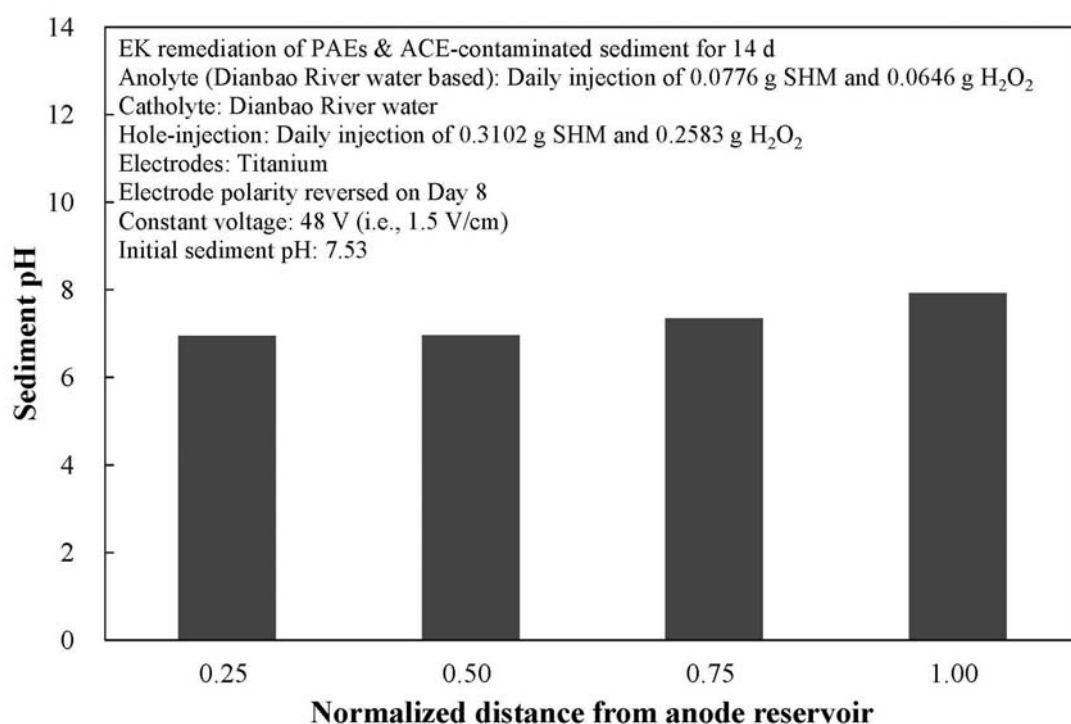


圖3-29 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第5組試驗組別—  
反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-30結果顯示，經電動力反應14日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近初始陽極端（鄰近初始陰極端除外，因第8日進行電極極性轉換），殘留濃度愈低，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為94%、49%、32%及100%，其去除率略差於第4組試驗結果（見圖3-26）。

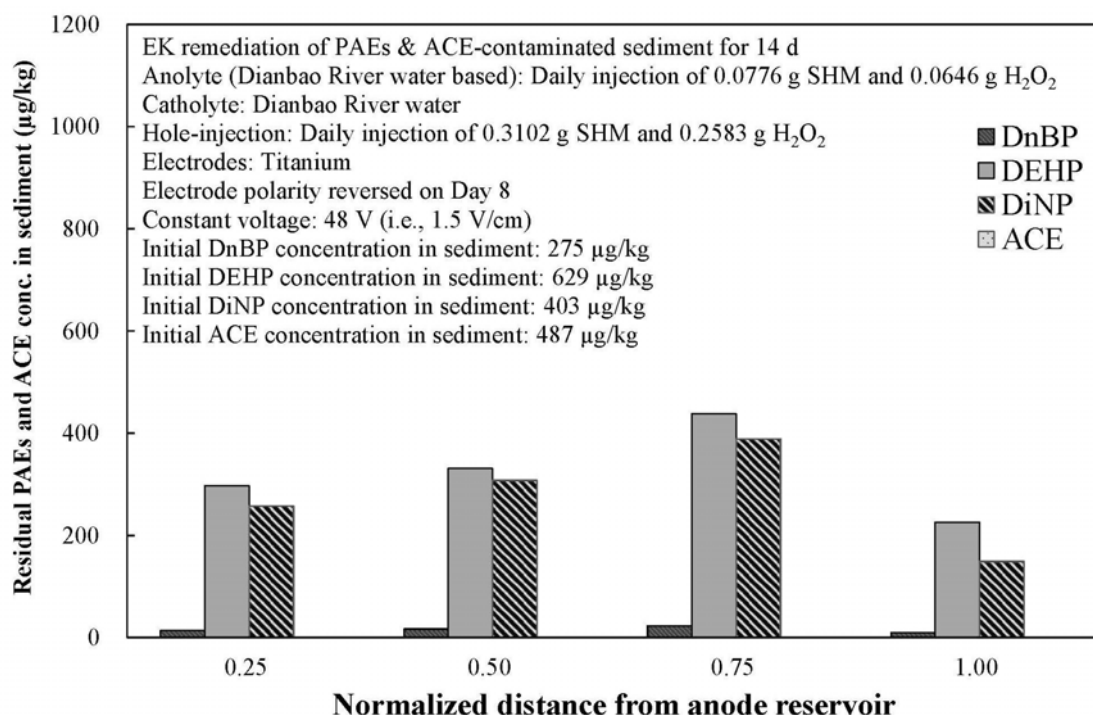


圖3-30 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第5組試驗組別—  
反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布

## 3.5.6 第 6 組電動力試驗

本試驗組別其陽極槽液、陰極槽液係使用典寶溪採集之河川水 (pH 值為 7.64、導電度為 1.26 mS/cm)，另外，於陽極槽液每日添加 0.0776 g 奈米級施威特曼石及 0.0646 g 過氧化氫，添加後，陽極槽液初始 pH = 6.65 及導電度為 1.85 mS/cm，電極材質選用鈦金屬，電場採定電壓 (1.5 V/cm) 方式施加，且於第 14 日進行電極極性轉換，本研究為避免電極轉換後造成的陰、陽極槽液定義上的問題，此處仍以初始之陰、陽極槽液稱之。

電動力反應 28 日後，分別就陰、陽極槽液 pH 值之變化、累積電滲透流量之變化、反應後底泥 pH 值之分布及反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之相關結果分述如下：

## (1) 陰、陽極槽液 pH 值之變化

根據圖 3-31 結果顯示，電動力反應 1 日後，陰、陽極槽液 pH 值分別變為 11.6 及 2.47，於 1-14 日間，陰、陽極槽液之 pH 值趨於水平趨勢且變化極小 (於第 14 日後，pH 值分別為 12 及 2.18)，於第 15 日開始進行電極極性轉換後，陰、陽極槽液 pH 值有顯著之改變，其反應 28 日後之 pH 值分別為 4.72 及 6.67。

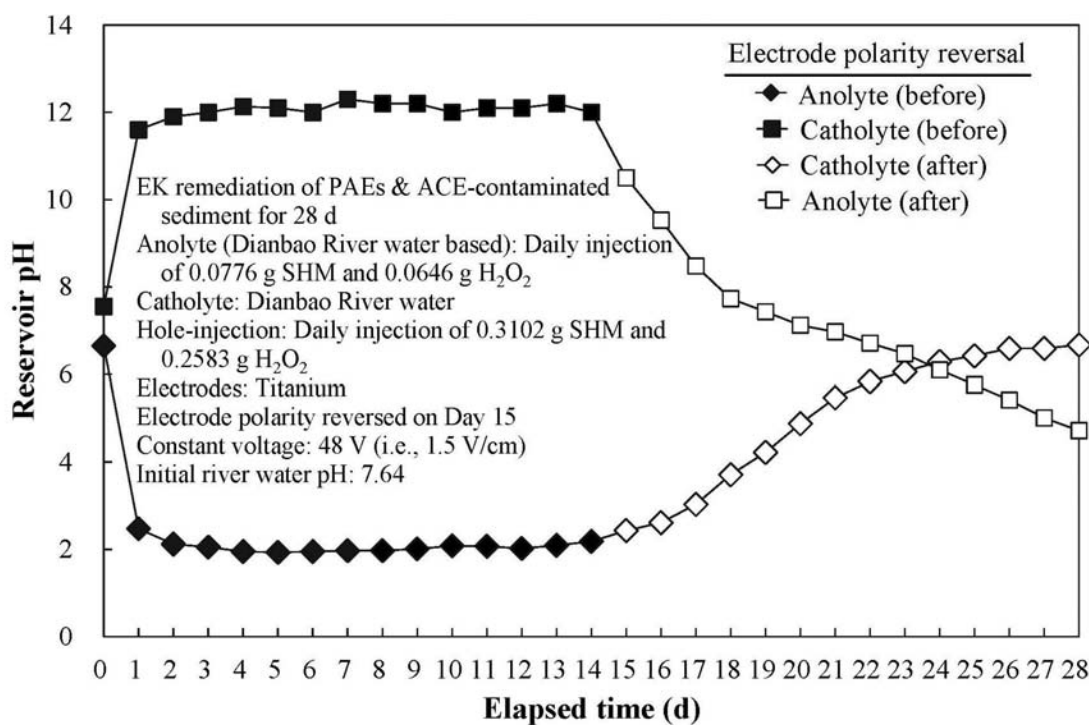


圖 3-31 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 6 組試驗組別—陰、陽極槽液 pH 值之變化

## (2) 累積電滲透流流量之變化

試驗過程中，使用最小刻度為0.1 mL之玻璃量筒進行電滲透流流量之體積量測。根據圖3-32結果顯示，經電動力反應1日後，開始產生電滲透流流量，而反應7日後，電滲透流量逐漸減少，直至第15日因電極極性轉換而回復原有之電滲透流量，反應至25日其電滲透流流量停滯且無增加，於28日反應後之累積電滲透流流量為156.8 mL。

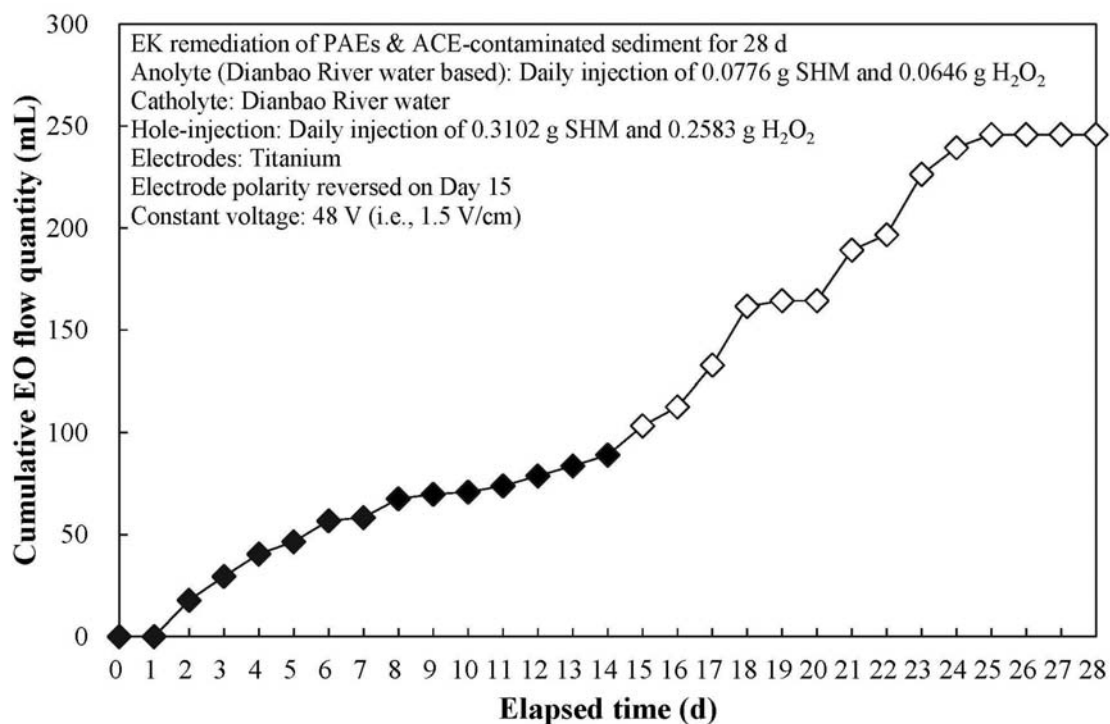


圖3-32 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第6組試驗組別—  
累積電滲透流流量之變化

### (3) 反應後底泥 pH 值之分布

根據圖3-33結果顯示，經電動力反應14日後，因“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，其陰極端pH值受鹼鋒影響較不明顯，而陽極端仍受酸鋒之影響（見圖3-25），又因電極極性轉換之故，使鄰近初始陽極端之pH值（ $\text{pH} = 6.57$ ）僅略為下降，而鄰近初始陰極端之pH值（ $\text{pH} = 7.01$ ）也有略為下降之現象，反應後底泥pH平均值為6.79，略低於反應前之pH值（ $\text{pH} = 7.53$ ）。與第5組試驗之結果比較，可以得知，因“新穎氧化劑”之持續添加而使反應後之底泥pH值略低於反應前之底泥pH值。

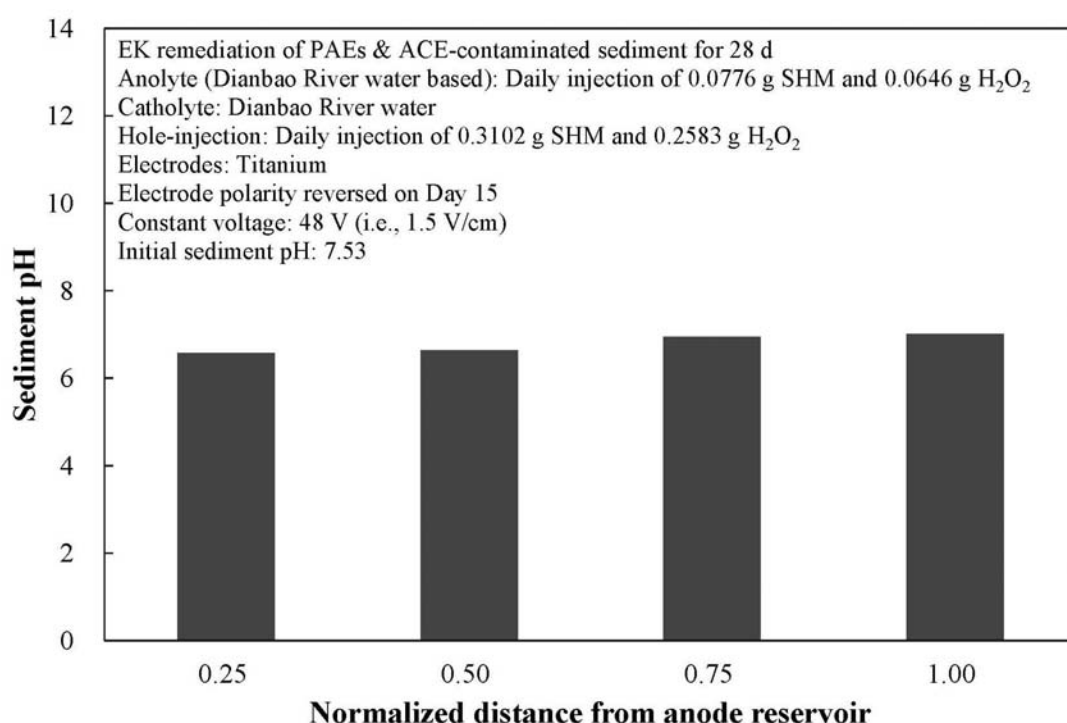


圖3-33 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第6組試驗組別—  
反應後底泥pH值之分布

## (4) 反應後底泥 PAEs 及 ACE 殘留濃度之分布

根據圖3-34結果顯示，經電動力反應28日後，其底泥中DnBP、DEHP、DiNP及ACE殘留濃度皆有所下降之趨勢，其殘留濃度分布情形為愈鄰近初始陽極端（鄰近初始陰極端除外，因第15日進行電極極性轉換），殘留濃度愈低，DnBP、DEHP、DiNP及ACE之平均去除率分別為97%、73%、54%及100%，與第5組試驗比較，其鄰苯二甲酸酯類及藥物類去除率可分別增加3-24%及0%，可以得知，延長電動力反應時間及持續添加“新穎氧化劑”可顯著提升標的污染物之去除效率。

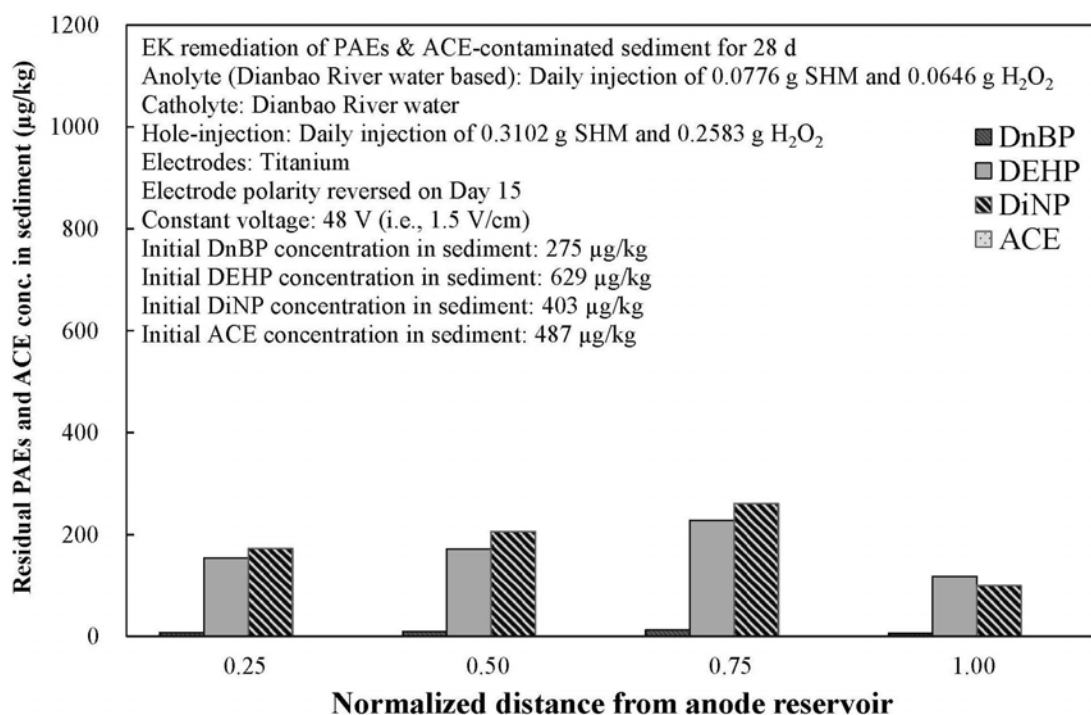
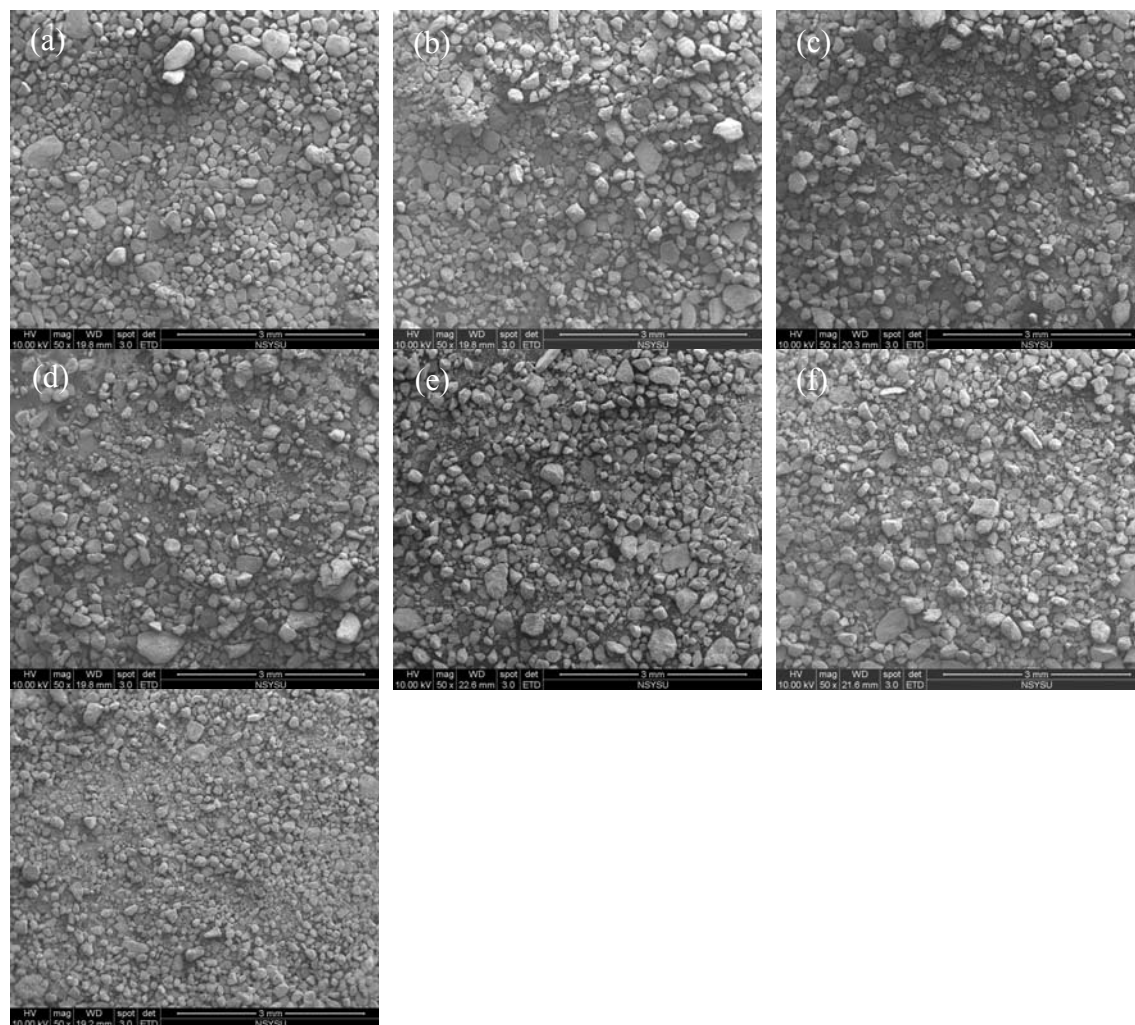


圖3-34 電動力整治PAEs及ACE污染典寶溪底泥第6組試驗組別－  
反應後底泥PAEs及ACE殘留濃度之分布



為進一步驗證nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化劑會造成整治試驗底泥之結構尺寸變小，及利用電動力法可有效輔助nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化劑於底泥顆粒間隙傳輸可增加標的污染物之去除效率，於電動力試驗結束後，以SEM觀察試驗後底泥之結構及尺寸，其結果分別如圖3-35及3-36所示。



**圖3-35** nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>電動力試驗 (a) 試驗前；(b) 第1組 (空白試驗)；(c) 第2組； (d) 第3組；(e) 第4組；(f) 第5組；及 (g) 第6組反應後之底泥ESEM影像圖 (50X)

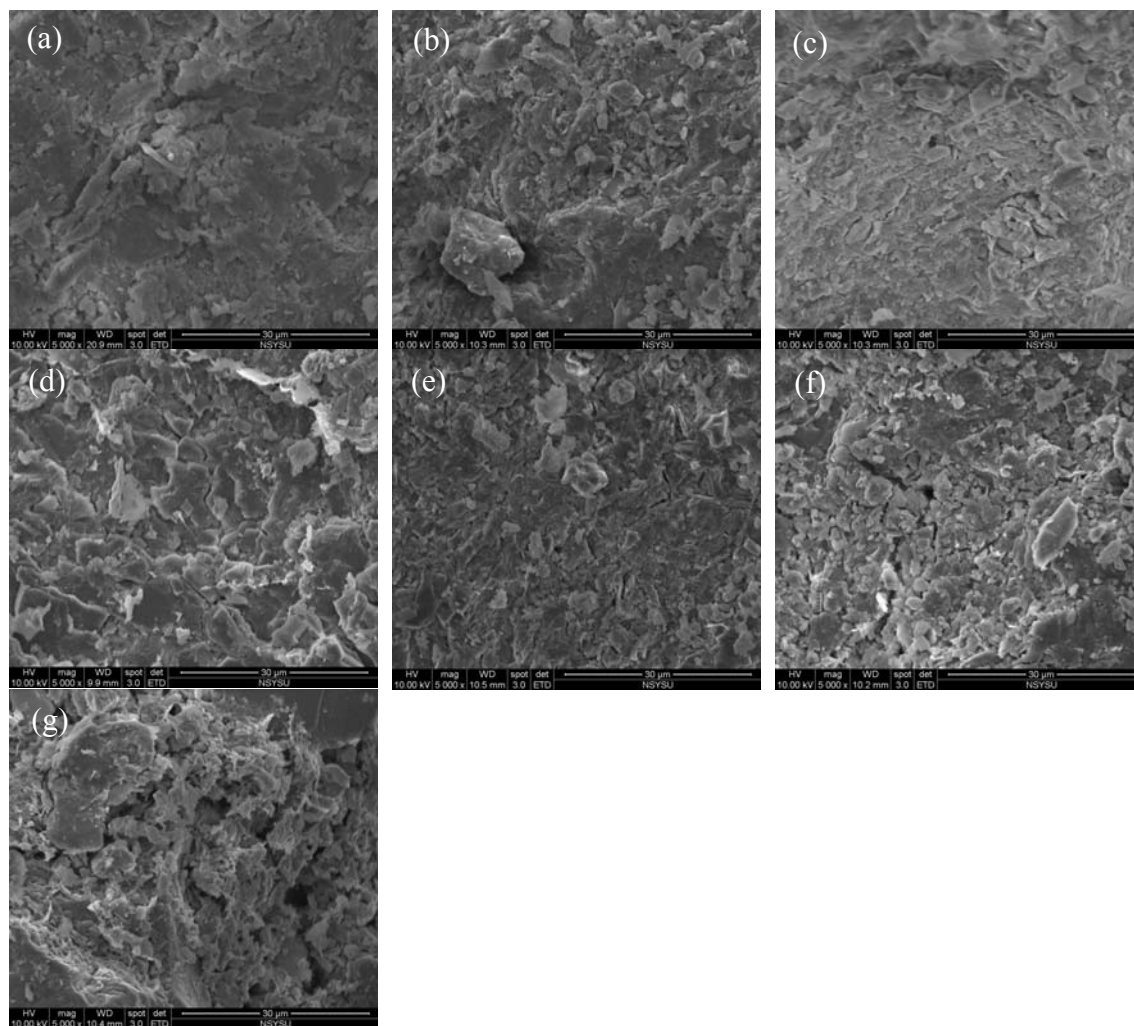


圖3-36 nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>電動力試驗 (a) 試驗前；(b) 第1組 (空白試驗)；(c) 第2組； (d) 第3組；(e) 第4組；(f) 第5組；及 (g) 第6組反應後之底泥ESEM影像圖 (5000X)

於電動力試驗反應後之底泥顆粒放大50倍率之ESEM影像（見圖3-35）顯示，第1組至第5組試驗組別之顆粒尺寸並無顯著之改變，仍以砂粒（50-2000  $\mu\text{m}$ ）為主，但第6組試驗組別之顆粒尺寸有明顯變小之趨勢，砂粒尺寸（50-2000  $\mu\text{m}$ ）開始變小且轉變為粉粒尺寸（2-50  $\mu\text{m}$ ），其中，最大粒徑尺寸亦由545  $\mu\text{m}$ 下降至513  $\mu\text{m}$ 。nano-SHM/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化劑會造成整治試驗後之底泥顆粒尺寸變小之結果，類似於瓶杯試驗之結果（見圖3-10）。另外，於放大5000倍率之ESEM影像（見圖3-36）顯示，於反應期間，可顯著觀察到整治試驗底泥表層結構，會受到nano-SHM/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化劑破壞且以片狀式剝離，使得底泥粒徑會愈來愈小，此結果亦與上述結果及瓶杯試驗之結果（見圖3-10）相呼應。

## 綜合討論

綜合上述6組電動力試驗結果顯示：(1) 由第1組試驗（空白試驗）結果發現，單純施加電場（1.5 V/cm）有助於鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除；(2) 由第2組試驗結果發現，奈米級施威特曼石及過氧化氫於陽極槽液中，可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，且同時產生OH·強氧化劑有助於標的污染物之去除；(3) 由第2 & 3組及第4 & 5組試驗結果比較發現，電極極性轉換有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象之優勢（見圖3-15 & 圖3-19及圖3-23 & 圖3-27），但極性轉換初期，陰極槽液（轉換後之陽極槽液）之pH值須待3-4日反應時間方可下降至中性（見圖3-17 & 圖3-21及圖3-25 & 圖3-29），此時期注入之過氧化氫易於鹼性介質中分解，反而不利於產生OH·強氧化劑，另外，第3及第5組試驗轉換後陽極槽液中之氧化還原電位亦分別隨之由-256 mV轉成387 mV（較低於轉換前陽極槽液之445 mV）及由-296 mV轉成276 mV（與轉換前陽極槽液之272 mV相似）；(3) 由第2 & 4組及第3 & 5組試驗結果比較發現，“新穎氧化劑”（亦即，nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化劑）以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，可提高標的污染物之去除效率，並使整治試驗後之底泥pH值分布較為平均；(4) 由第5 & 6組試驗結果比較發現，電極極性轉換有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的底泥pH值呈現的梯度現象，但極性轉換初期，陰極槽液（轉換後之陽極槽液）之pH值須待5-6日反應時間方可下降至中性（見圖3-31），此時期注入之過氧化氫易於鹼性介質中分解，反而不利於產生OH·強氧化劑，另外，轉換後陽極槽液中之氧化還原電位亦分別隨之由-209 mV轉成217 mV（與轉換前陽極槽液之227 mV相似），此現象與第2 & 3組及第4 & 5組試驗比較結果相呼應。另外可以得知，由於極性轉換所造成陰極槽液（轉換後之陽極槽液）之pH值下降至中性的所需時間，亦隨電動力試驗反應時間延長（由14日延長至28日）而增加（由3-4日增長為5-6日）；(5) 由第6組試驗結果發現，“新穎氧化劑”以5等分平均注入陽極槽及底泥反應室的4個注入孔中，於第15天進行電極及性轉換，並將電動力試驗反應時間延長至28日，其DnBP、DEHP及DiNP之平均去除率為本研究6組電動力試驗組別之最大值，因此，以第6組之未來應用可行性為最佳；及 (6) 由6組電動力試驗後之底泥SEM圖，進一步驗證nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化劑會造成整治試驗底泥之結構尺寸變小，及利用電動力法可有效輔助nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化劑傳輸於底泥孔隙間，增加標的污染物之去除效率。

表3-4 利用電動力法輔助nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化去除鄰苯二甲酸酯類及藥物污染底泥之6組試驗結果比較

試驗組別	電場強度 (V/cm)	反應時間 (d)	反應後 底泥平均pH值	陰、陽極槽液中 PAEs及PPCPs 平均殘留濃度 (µg/L)	底泥中PAEs及PPCPs 殘留濃度 (µg/kg)	底泥中PAEs及PPCPs 平均去除率 (%)
1	1.5	14	9.64	DnBP : 0.05 DEHP : 0.06 DiNP : 0.06 ACE : <0.01	DnBP : 244 DEHP : 587 DiNP : 355 ACE : 258	DnBP : 11.36 DEHP : 6.64 DiNP : 12.03 ACE : 47.07
2	1.5	14	8.26	DnBP : 0.01 DEHP : 0.04 DiNP : 0.04 ACE : <0.01	DnBP : 34 DEHP : 397 DiNP : 290 ACE : <10	DnBP : 87.82 DEHP : 36.96 DiNP : 28.04 ACE : 100.00
3	1.5	14	7.36	DnBP : 0.02 DEHP : 0.04 DiNP : 0.05 ACE : <0.01	DnBP : 35 DEHP : 425 DiNP : 368 ACE : <10	DnBP : 87.36 DEHP : 32.43 DiNP : 8.75 ACE : 100.00
4	1.5	14	7.53	DnBP : 0.02 DEHP : 0.04 DiNP : 0.04 ACE : <0.01	DnBP : 16 DEHP : 306 DiNP : 209 ACE : <10	DnBP : 94.36 DEHP : 51.43 DiNP : 48.20 ACE : 100.00
5	1.5	14	7.3	DnBP : 0.02 DEHP : 0.04 DiNP : 0.04 ACE : <0.01	DnBP : 16 DEHP : 323 DiNP : 276 ACE : <10	DnBP : 94.18 DEHP : 48.65 DiNP : 31.51 ACE : 100.00
6	1.5	28	6.79	DnBP : <0.01 DEHP : <0.01 DiNP : <0.01 ACE : <0.01	DnBP : <10 DEHP : 168 DiNP : 185 ACE : <10	DnBP : 96.64 DEHP : 73.29 DiNP : 54.09 ACE : 100.00

註：(1) 施加電場係採用定電壓模式，電場強度為1.5 V/cm。

(2) 陽極及陰極材質皆為鈦。

(3) 電源供應器輸出功率為720 Watts。

(4) 10 mL氧化劑為以去離子水為基質之0.9493 M過氧化氫、0.0475 M施威特曼石及0.6650 M六偏磷酸鈉。

(5) 槽液中典寶溪水支PAEs及PPCPs殘留濃度—DnBP : 0.01 µg/L ; DEHP : 0.09 µg/L ; DiNP : 1.3 µg/L ; 及ACE : <0.01 µg/L。

(6) 底泥中PAEs及PPCPs初始殘留濃度—DnBP : 275 µg/kg ; DEHP : 629 µg/kg ; DiNP : 403 µg/kg ; 及ACE : 487 µg/kg。

### 3.6 操作成本估算

本研究選定底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類去除效率較為優異之第6組電動力試驗組別進行操作成本的估算。以裝設之瓦時計 (Kaga electric, KEC-1) 測得電動力試驗過程所消耗之電力為0.12 kWh，依台灣電力公司之電價表 (2013年10月1日實施) 中“非時間”電價之營業用 (330度以下計算) 得夏月及非夏月平均電費3.39元/kWh計算，電費約為0.4元；試驗過程添加過氧化氫 (日本試藥壹級35%) 劑量為9.04 g，以200元/kg計算，其投入過氧化氫費用約為1.81元，自行合成之奈米級施威特曼石劑量為10.86 g，合成過程所需之材料硫酸鐵、六偏磷酸鈉及合成過程所需電費，分別682元/kg、1372元/kg及3.39元/kWh計算，其投入奈米級施威特曼石費用約為340.89，其費用合計為342.97元。若以底泥反應器中填充之底泥重量1.18 kg計算，平均處理費用約為289,667元/噸。因上述估算成本中，添加藥劑費用佔99.5%以上，若以工業級藥劑費用估算，其過氧化氫、硫酸鐵及六偏磷酸鈉費用分別為4.98元/kg、53.9元/kg及49元/kg則操作成本可降低至5,681元/噸，其費用相較於其他現地整治技術費用為低廉 (見表3-5)，若未來可直接現地應用時，尚可節省龐大之開挖工程費用。

表3-5 有機污染物土壤及底泥整治費用之比較

整治技術類別	污染物質	去除效率 (%)	整治費用 (NTD/ton)	參考文獻
超臨界流體萃取 (Supercritical Fluid Extraction)	PCBs	>99	3,713-4,687	Zhou et al. (2004)
熱脫附 (Thermal Desorption)	PAHs, PCP, Dioxins	95-99	14,869	USEPA (2005)
生物復育 (Bioremediation)	Toxaphene, DDT, DDE, DDD	97	1619	USEPA (2005)
土壤氣體抽除法 (Soil Vapor Extraction)	PCE, TCE, DCE	>80	19,582	Uhl III (2005)
高溫分解 (Pyrolysis)	PCDDs, PCDFs	>99	9,000	Wijesjara et al. (2007)
電動力輔助 nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	3 PAEs	65-100	11,846	楊金鐘等人 (2013)
電動力輔助 nano-SHM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6 PAEs, Antibiotics, 4 Non-Antibiotics	70-100	5,681	本研究 (2014)

註：1 美金 = 29.432 新台幣 = 6.007 人民幣計算。

## 第四章 結論

本專案研究之研究目的有二：(1) 調查典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物、抗生素藥物類及非抗生素藥物類之殘留情形；及 (2) 開發利用電動力法輔助奈米級  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.56}(\text{SO}_4)_{1.72}/\text{H}_2\text{O}_2$  (nano-SHM/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 氧化去除遭受鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥之新穎整治技術。綜合研究內容之各項試驗結果其主要發現及結論如下：

### 4.1 典寶溪表層底泥新興污染物殘留量調查

- (1) 典寶溪表層底泥之質地大致上屬於砂土。
- (2) 底泥中可檢出 3 種鄰苯二甲酸酯類 (DnBP、DEHP 及 DiNP)、6 種鄰苯二甲酸酯類代謝物 (MnBP、MEHHP、MEHP、MEOHP、MMP 及 MiNP) 及 2 種藥物類化合物 (ACE、Cefa)。
- (3) 於典寶溪角宿支流的角宿橋處可檢出 mg/kg 等級 (ppm 濃度) 之 DEHP 殘留量，其最高濃度 (2,458  $\mu\text{g/kg}$ ) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值之 1.25 倍，應加以留意。
- (4) 高雄市政府近幾年致力於河川整治且成果卓越，顯著降低了典寶溪表層底泥中關切的新興污染物的殘留濃度。

### 4.2 “新穎現地整治技術”開發（電動力相關試驗）

- (1) 於陽極槽液中注入 nano-SHM/ $\text{H}_2\text{O}_2$ （簡稱“新穎氧化劑”），確實可利用電動力現象（電泳及電滲透流）有效輔助 nano-SHM 及  $\text{H}_2\text{O}_2$  在底泥顆粒間隙傳輸而移向陰極端，且同時產生  $\text{OH}\cdot$  強氧化劑，有助於標的污染物之去除。
- (2) 電極極性轉換有助於鄰近初始陰極端底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除，且可防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象。
- (3) “新穎氧化劑”以 5 等分平均注入陽極槽液及底泥反應室的 4 個注入孔中可提高標的污染物之去除效率，並使整治試驗後之底泥 pH 值分布較為平均。
- (4) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除，經電動力相關試驗反應 28 日後，其底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 殘留濃度



皆有下降之趨勢，DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之平均去除率分別為 97%、73%、54% 及 100%，其操作成本（電費+工業級藥劑費用）粗估約低於 5,681 元/噸，具經濟可行性。

- (5) 上述試驗結果證實本專案研究所開發的新穎現地整治技術同時具有技術及經濟可行性。

#### 4.3 現地整治應用

- (1) 建議以鋼板樁隔離之方式將河川分段整治。
- (2) 建議將“新穎氧化劑”（nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）以莫耳數比 1/20 之劑量均勻注入底泥反應室及陽極槽中，以提高污染物去除效率，並於整治過程中進行電極極性轉換，以避免因施加電場造成底泥的酸化及鹼化。
- (3) 本“新穎現地整治技術”所施加之電場其電位梯度應低於 2 V/cm。
- (4) 本研究團隊執行 102 年度研究計畫（“後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術現地整治之可行性研究”）開發結合 nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>氧化劑注入及電動力法，藉由反應產生之 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·、OH· 及 H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 等強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以降解，其 DnBP、DEHP 及 DiNP 平均去除率分別為 94.04%、65.47% 及 99.58%；整治工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程，其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低（ppt 濃度等級）。本研究團隊執行的 103 年度研究計畫（“典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發”），係結合 nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化劑注入及電動力法，藉由反應產生之 OH· 強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物予以降解，其 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 平均去除率分別為 97%、73%、54% 及 100%；整治工法對於鄰苯二甲酸酯類及藥物污染底泥整治過程，其鄰苯二甲酸酯類化合物及藥物在電極槽液之殘留濃度極低（ppt 濃度等級）。由 102 及 103 年度專案研究之整治試驗結果得知，電動力輔助 nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 或 nano-SHM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對於受污染之底泥皆具有良好整治成效。而此二套整治技術皆為電動力法輔助高級氧化技術進行污染物的整治。由於現地整治需具備完善評估，並針對不同環境條件配合可行之整治技術，故本團隊將於 104 年度提出以現地加強式生物整治技術結合電

動力法處理受污染之底泥，再加上 102 年度及 103 年度的專案計畫分別研發之 2 種整治技術，本研究團隊將可提供國內土壤及地下水整治工程業者一套完善之河川底泥污染整治工法，無論是選用電動力法結合新穎現地化學氧化程序或利用電動力法結合加強式生物整治的環境友善性工法。



## 參考文獻

- Acar, Y. B. and A. N. Alshawabkeh, "Principles of electrokinetic remediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, pp. 2638-2647 (1993).
- ATSDR, "Toxicological profile for diethylphthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (1995).
- ATSDR, "Toxicological profile for di-n-octylphthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (1997).
- ATSDR, "Toxicological profile for di-n-butyl phthalate," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (2001).
- ATSDR, "Toxicological profile for di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)," U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA. (2002).
- Antonić, J. and E. Heath, "Determination of NSAIDs in river sediment samples," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 387, pp. 1337-1342 (2007).
- Appleton, E. L., "A nickel-iron wall against contaminated groundwater," *Environmental Science & Technology*, Vol. 30, pp. 536-539 (1996).
- Bigham, J. M., L. Carlson, and E. Murad, "Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland and other localities," *Mineralogical Magazine*, Vol. 58, pp. 641-648 (1994).
- Bigham, J. M., U. Schwertmann, and G. Pfab, "Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage," *Applied Geochemistry*, Vol. 11, pp. 845-849 (1996).
- Bigham, J. M., U. Schwertmann, L. Carlson, and E. Murad, "A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, pp. 2743-2758 (1990).

- Burton, E. D., R. T. Bush, L. A. Sullivan, and D. R. G. Mitchell, "Burton Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron – sulfide formation," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.,72, pp. 4551-4564 (2008).
- Bridger, N. J., C. P. Jones, and M. D. Neville, "Electrochemical ion exchange," *Journal of Chemical technology & Biotechnology*, Vol. 50, pp. 469-481 (1991).
- Cao, J. and W. X. Zhang, "Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B132, pp. 213-219 (2006).
- Cox, C. D., M. A. Shoesmith, and M. M. Ghosh, "Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using iodine/iodide lixiviant," *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp. 1933-1938 (1996).
- Choe, S. Y., Y. Chang, K. Y. Hwang, and J. Khim, "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron," *Chemosphere*, Vol. 41, pp. 1307-1311 (2000).
- Clara, G., G. Windhofer, W. Hartl, K. Braun, M. Simon, O. Gans, C. Scheffknecht, and A. Chovanec, "Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment," *Chemosphere*, Vol. 78, pp. 1078-1084 (2010).
- Casiot, C., S. Lebrun, and G. Morin, "Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage," *Science of the Total Environment*, Vol. 347, pp. 122–130 (2005).
- Colacicco, A., G. D. Gioannis, A. Muntoni, E. Pettinao, A. Poletti, and R. Pomi, "Enhanced electrokinetic treatment of marine sediments contaminated by heavy metals and PAHs," *Chemosphere*, Vol. 81, pp. 45-56 (2010).
- Doering, F., J. L. Iovenitti, and J. K. Wittle, "Mercury cleanup through the use of electrochemical remediation technologies," *Breaking the Mercury Cycle*, Boston, Massachusetts (2002).

- Doering, F., N. Doering, J. L. Iovenitti<sup>1</sup>, D. G. Hill, and W. A. McIlvride, "Electrochemical remediation technologies for soil, sediment and ground water," Website: <http://www.containment.fsu.edu/cd/content/pdf/022.pdf> (2009).
- Elliott D. W. and W. X. Zhang, "Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment," *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, pp. 4922-4926 (2001).
- Ebinghaus, R., S. G. Jennings, W. H. Schroeder, T. Berg, T. Donaghy, J. Guentzel, C. Kenny, H. H. Kock, K. Kvietkus, W. Landing, T. Mühleck, J. Munthe, E. M. Prestbo, D. Schneeberger, F. Slemr, J. Sommar, A. Urba, D. Wallschläger, and Z. Xiao, "International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland," *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 3063-3073 (1999).
- Eskandarpour, A., K. Sassa, Y. Bando, M. Okido, and S. Asai, "Magnetic removal of phosphate from wastewater using schwertmannite," *Materials Transactions*, Vol. 47, pp. 1832-1837 (2006).
- ECB, "European union risk assessment report for 1,2-benzenedicarboxylic acid, di-C8-10-branched alkyl esters, C9-rich and di-"isononyl" phthalate (DINP)," European Chemical Bureau, Ispra, Italy (2003).
- ECB, "European union risk assessment report for bis(2-ethylhexyl)phthalate," European Chemical Bureau, Ispra, Italy (2004).
- ECB, "European union risk assessment report for dibutyl phthalate," European Chemical Bureau, Ispra, Italy (2004).
- ECB, "European union risk assessment report for benzyl butyl phthalate," European Chemical Bureau, Ispra, Italy (2006).
- Electro-Petroleum, Inc., "Pecoin River remedial alternatives electrochemical remediation," website: <http://www.bnl.gov/erd/Peconic/Factsheet/Electrochem.pdf> (2009).
- Fang, Y. and S. R. Al-Abed, "Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: effect of solvent, temperature, and PCB concentration," *Applied*

- Catalysis B: Environmental, Vol. 78, pp. 371-380 (2008).
- Fatoki, O. S., M. Bornman, L. Ravandhalala, L. Chimuka, B. Genthe, and A. Adeniyi, "Phthalate ester plasticizers in freshwater systems of Venda, south Africa and potential health effects," Water SA, Vol. 36, pp. 117-125 (2010).
- Fenton, H. J. H., "Oxidation of tartaric acid in presence of iron," Journal of Chemical Society, Vol. 65, pp. 899-910 (1894).
- Fromme, H., T. Küchler, T. Otto, K. Pilz, J. Müller, and A. Wenzel, "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment," Water Research, Vol. 36, pp. 1429-1438 (2002).
- Fukushi, K., M. Sasaki, and T. Sato, "A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump," Applied Geochemistry, Vol. 18, pp. 1267-1278 (2003).
- Genc, A., G. Chase, and A. Foos, "Electrokinetic removal of manganese from river sediment," Water, Air, Soil Pollution, Vol. 197, pp. 131-141 (2009).
- Geiger, C. L., C. Clausen, R. W. DeVor, K. M. Milum, C. A. Clausen, and J. W. Quinn, "Remediation of DNAPL and heavy metal contamination using emulsified zero-valent metal particles," EnviroNano 2006 環境奈米技術之進展:第三屆環境保護與奈米科技學術研討會論文集 (楊金鐘 主編), 第 15-30 頁, 高雄市 (2006)。
- Gibbons, S. E., C. Wang, and Y. Ma, "Determination of pharmaceutical and personal care products in wastewater by capillary electrophoresis with UV detection," Talanta, Vol. 84, pp. 1163-1168 (2001).
- Glavée, G. N., K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, and G. C. Hadlipanayis, "Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. formation of nanoscale Fe<sup>0</sup>, FeB, and Fe<sub>2</sub>B powders," Inorganic Chemistry, Vol. 34, pp. 28-35 (1995).
- Goulden, P. D. and D. H. J. Anthony, "Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water," Analytical Chemistry, Vol. 50, pp. 953-958 (1978).
- Grittini, C., M. Malcomson, Q. Fernando, and N. Korte, "Rapid dechlorination of

- polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, pp. 2898-2900 (1995).
- García-Rubio, A., J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, C. Gómez-Lahoz, J. M. Esbrí, and P. Higuera, “Implementation of a iodide enhanced EKR to a mercury contaminated soil,” *Book of Abstracts, The 6th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2007)*, p. 167, Vigo, Spain, June 12-15 (2007).
- Gallego-Blanca, R., A. García-Rubio, J. M. Rodríguez-Maroto, F. García-Herruzo, C. Vereda-Alonso, and C. Gómez-Lahoz, “Sequetial application of different EKR enhancements to a mercury contaminated soil,” *Book of Abstracts, 8<sup>th</sup> Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2009)*, p. 38, Lisbon, Portugal, July 26-29 (2009).
- Ho, S. V., C. Athmer, P. W. Sheridan, B. M. Hughes, R. Orth, D. McKenzie, P. H. Brodsky, A. M. Shapiro, T. M. Sivavec, J. Salvo, D. Schultz, R. Landis, R. Griffith, and S. Shoemaker, “The Lasagna technology for in situ soil remediation. 2. large field test,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, pp. 1092-1099 (1999).
- Hamed, J. T. and A. Bhadra, “Influence of current density and pH on electrokinetics,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, pp. 279-294 (1997).
- Huang, C. P., C. D. Dong, and Z. M. Tang, “Advanced chemical oxidation: It’s present role and potential future in hazardous waster treatment,” *Waste Management*, Vol. 13, pp. 361–377 (1995).
- Huang, P. C., C. J. Tien, Y. M. Sun, C. Y. Hsieh, and C. C. Lee, “Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor,” *Chemosphere*, Vol. 73, No. 4, pp. 539-544 (2008).
- Haroun, M., G. V. Chilingar, and S. Pamukcu, “The efficacy of using electrokinetic transport in highly-contaminated offshore sediments,” *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40, pp. 1131-1138 (2010).
- Hockridge, J. G., F. Jones, M. Loan, and W. R. Richmond, “An electron



- microscopy study of the crystal growth of schwertmannite needles through oriented aggregation of goethite nanocrystals,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, pp. 3876-3882 (2009).
- Jones, A. M., R. N. Collins, J. Rose, and T. D. Waite, “The effect of silica and natural organic matter on the Fe(II)-catalysed transformation and reactivity of Fe(III) minerals,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 73, 4409–4422 (2009).
- Jaiswal, A., S. Banerjee, R. Mani, and M. C. Chattopadhyaya, “Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 1, pp. 281-289 (2013).
- Johnson, B. B., “Effect of pH, Temperature, and Concentration on the Adsorption of Cadmium on Goethite,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 24, pp. 112-118 (1990).
- Jönsson, J., P. Persson, and S. Sjöberg, “Schwertmannite precipitated from acid mine drainage : phase transformationsulfate release and surface properties,” *Applied Geochemistry*, Vol. 20, pp. 179–191 (2005).
- Kanel, S. R. and H. Choi, “Removal of arsenic from groundwater by nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material,” *International Symposium on Environmental Nanotechnology*, pp. 191-193 (2004).
- Kanel, S. R., J. M. Greneche, and H. Choi, “Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material,” *Environmental Science & Technology*, Vol. 40, pp. 2045-2050 (2006).
- Korte, N. E., O. R. Westm, B. Gu, J. L. Zutman, and Q. Fernando, “The effect of solvent concentration on the use of palladized-iron for the step-wise dechlorination of polychlorinated biphenyls in soil extracts,” *Waste Management*, Vol. 22, Vol. 3, pp. 343-349 (2002).
- Kakarla, K. C. and R. J. Watts, “Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil,” *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123, pp. 11–17 (1997).

- Lageman, R., "Electroreclamation. applications in Netherlands," *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, pp. 2648-2650 (1993).
- Li, Z., J. W. Yu, and I. Neretnieks, "Electroremediation: removal of heavy metals from soils by using cation selective membrane," *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, pp. 394-397 (1998).
- Li, T., S. Yuan, J. Wan, and X. Lu, "Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin enhanced electrokinetic remediation of sediment contaminated with HCB and heavy metals," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 176, pp. 306-312 (2010).
- Lee H. H. and J. W. Yang, "A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 77, Vol. 3, pp. 227-240 (2000).
- Lin, C., C. J. Lee, W. M. Mao, and F. Nadim, "Identifying the potential sources of di-(2-ethylhexyl) phthalate contamination in the sediment of the Houjing River in southern Taiwan," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, pp. 270-275 (2009).
- Lien, H. L. and W. X. Zhang, "Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 191, 97-105 (2001).
- Loan, M., W. R. Richmonda, and G. M. Parkinson, "On the crystal growth of nanoscale schwertmannite," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 275, pp. e1875–e1881 (2005).
- Leinz, R. W., D. B. Hoover, and A. L. Meier, "NEOCHIM: an electrochemical method for environmental application," *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 64, pp. 421–434 (1998).
- Lowry, G. V. and M. Reinhard, "Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas," *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, pp. 1905-1910 (1999).
- Lindqvist, O. and H. Rodhe, "Atmospheric mercury-a review," *Tellus B*, Vol. 37B, Iss. 3, pp. 136-159 (1985).

- Manosso, H. C. and C. A. L. G. de O. Forbicini, "Treatment of wastes containing cesium ions by electrochemical ion-exchange (EIX)," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 279, pp. 417-422 (2009).
- Monsanto Company Report, "Lasagna™ in-situ soil remediation technology," Rapid Commercialization Initiative Verification Statement for Lasagna™. Website: <http://www.epa.gov/tio/download/rtdf/lasagna/las-vrfy.pdf> (1998).
- McIlvride W. A., F. Doering, N. Doering, D. G. Hill, and J. L. Iovenitti, "Electrochemical remediation technologies for metals remediation soil, sediment and ground water, presentation of case histories," 2003 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and the 9th Billings Land Reclamation Symposium, Billings MT, June 3-6 (2003).
- Nyer, E. K., S. Fam, D. F. Kidd, P. L. Palmer, G. Boettcher, T. L. Crossman, and S. S. Suthersan, "In-situ treatment," CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 310-314 (1996).
- Odziemkowski, M. S., L. Gui, and R. W. Gillham, "Reduction of N-nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 2. mechanistic studies," *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pp. 3495-3500 (2000).
- Popa, R., A. Popescu, and I. Cornescu, "Electro-kinetic rehabilitation technologies for soils polluted with metals and organic compounds," *Fascicle of Management and Technological Engineering*, Vol. VI, pp. 512-516 (2007).
- Ponder S. M., J. G. Darab, and T. E. Mallouk, "Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron," *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, pp. 2564-2569 (2000).
- Quinn, J., C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O'Hara, T. Krug, D. Major, W. S. Yoon, A. Gavaskar, and T. Holdsworth, "Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron," *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, pp. 1309-1318 (2005).
- Reis, E., A. Lodolo, and S. Miertus, "Survey of sediment remediation

- technology,” Book 03 2008, International Centre for Science and High Technology, United Nations Industrial Development Organization, 124 p. (2007).
- Reddy, K. R. and S. Chinthamreddy, “Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments,” *Waste Manage*, Vol. 19, pp. 269-282 (1999).
- Reddy, K. R., C. Chaparro, and R. E. Saichek, “Removal of mercury from clayey soils using electrokinetics,” *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol. A38, pp. 307-338 (2003).
- Reddy, K. R., U. S. Parupudi, S. N. Devulapalli, and Y. C. Xu, “Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 55, pp. 135-158 (1997).
- Rahner, D., G. Ludwig, and J. Röhrs, “Electrochemically induced reactions in soils - a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils?: part 1: the microconductor principle,” *Electrochimica Acta*, Vol. 47, pp. 1395-1043 (2002).
- Roslev, P., K. Vorkamp, J. Aarup, K., Frederiken, and P. H. Nielsen, “Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant,” *Water Research*, Vol. 41, pp. 969-976 (2007).
- Regenspurg, S., A. Brand, and S. Peiffer, “Formation and Stability of schwertmannite in acid mining lakes,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, pp. 1185–1197 (2004).
- Richardson, S. D., “Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues,” *Analytical Chemistry*, Vol. 84, pp. 747-778 (2012).
- Richardson, S. D. and T. A. Ternes, “Water analysis: emerging contaminants and current issues,” *Analytical Chemistry*, Vol. 83, pp. 4614-4648 (2011).
- Suèr, P. and T. Lifvergren, “Mercury-contaminated soil remediation by iodide and electroreclamation,” *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 129, pp. 441-446 (2003).

- Suèr, P., K. Gitye, and B. Allard, "Speciation and transport of heavy metals and macroelements during electroremediation," *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 177-181 (2003).
- Silva, B. F., A. Jelic, R. López-Serna, A. A. Mozeto, M. Petrovic, and D. Barceló, "Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro River basin, Spain," *Chemosphere*, Vol. 85, pp. 1331-1339 (2011).
- Stone, M. E., J. C. Kuehne, M. E. Cohen, J. L. Talbott, and J. W. Scott, "Effect of iodine on mercury concentrations in dental-unit wastewater," *Dental Materials*, Vol. 22, pp. 119-124 (2006).
- Šubrt, J., J. Boháček, V. Štengl, T. Grygar, and P. Bezdička, "Uniform particles with a large surface area formed by hydrolysis of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  with urea," *Materials Research Bulletin*, Vol. 34, pp. 905-914 (1999).
- Saichek, R. E. and K. R. Reddy, "Electrokinetically enhanced remediation of hydrophobic organic compounds in soils: a review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 35, pp. 115-192 (2005).
- Schrack, B., J. L. Blough, A. D. Jones, and T. E. Mallouk, "Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles," *Chemistry of Materials*, Vol. 14, pp. 5140-5147 (2002).
- Shapiro, A. P. and R. E. Probst, "Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis," *Environmental Science and Technology*, Vol. 27, pp. 283-291 (1993).
- Siantar, D. P., C. G. Schreier, C. S. Chou, and M. Reinhard, "Treatment of 1, 2-dibromo-3-chloropropane and nitrate-contaminated water with zero-valent iron or hydrogen/palladium catalysis," *Water Research*, Vol. 30, pp. 2315-2322 (1996).
- Swedlund, P. J. and J. G. Webster, "Cu and Zn ternary surface complex formation with  $\text{SO}_4$  on ferrihydrite and schwertmannite," *Applied Geochemistry*, Vol. 16, pp. 503-511 (2001).
- Schwertmann, U. and L. Carlson, "The pH-dependent transformation of

- schwertmannite to goethite at 25°C,” Clay Minerals, Vol. 40, pp. 63–66 (2005).
- Thöming, J., B. K. Kliem, and L. M. Ottosen, “Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury,” The Science of the Total Environment, Vol. 261, pp. 137-147 (2000).
- Thepsithar, P. and E. P. L. Roberts, “Removal of phenol from contaminated kaolin using electrokinetically enhanced in situ chemical oxidation,” Environmental Science & Technology, Vol. 40, pp. 6098-6103 (2006).
- US EPA, “Horizontal configuration of the Lasagna treatment technology - user guide,” pp. 2 (2002).
- US EPA, “Reference Guid to Non-combustion Technologies for Remediation of Persistent Organic Pollutants in Stockpiles and Soil,” EPA-542-R-05-006, USEPA, Washington, DC (2005).
- US EPA, “Electrochemical Remediation Technologies (ECRTs) - In situ remediation of contaminated marine sediments,” Innovative Technology Evaluation Report, pp. 3-1 (2007).
- US NSF (National Science Foundation), “Nanoscale iron could help cleanse the environment,” website: <http://www.nsf.gov/od/lpa/news/03/pr0394.htm> (2010).
- US PLL, “US Peroxide Limited Liability Company Web,” <http://www.H2O2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=70>. Accessed 13 March (2014).
- Uhl III, J. N., “Groundwater Remediation Technologies for Trichloroethylene and Technetium-99,” Professional Dedree, Department of Civil and Engineering, University of Louisville, August 2005, <http://digital.library.louisville.edu/utills/getfile/collection/etd/id/568/filename/569.pdf>
- US GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center), “Technology Overview Report – Electrokinetics,” TO-97-03, pp. 6-7 (1997).

- Van Cauwenberghe, L., “Electrokinetics: technology overview report,” Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre (GWRTAC), TO-97-03 pp. 1-17 (1997).
- Varga, M., J. Dobor, A. Helenkár, L. Jurecska, J. Yao, and G. Záray, “Investigation of acidic pharmaceuticals in river water and sediment by microwave-assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry,” *Microchemical Journal*, Vol. 95, pp. 353-358 (2010).
- Varadhi, S. N., H. Gill, L. J. A. PE, K. Liao, R. A. Blackman, and W. K. Wittman, “Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contamination with chlorinated hydrocarbons,” Presented at the Natural Gas Technologies 2005 Conference in Orlando, Florida. Website: <http://www.parsenviro.com/reference/klockner-NGT-III-2005.pdf> (2005).
- Virkutyte, J. and M. Silanpää, “The hindering effect of experimental strategies on advancement of alkaline front and electroosmotic flow during electrokinetic lake sediment treatment,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, pp. 673-681 (2007).
- Virkutyte, J., M. Sillanpää, and P. Latostenmaa, “Electrokinetic soil remediation-critical overview,” *The Science of the Total Environment*, Vol. 289, pp. 97-121 (2002).
- Virkutyte, J., M. Sillanpää, P. Latostenmaa, and J. Martisius, “Electrode layout and process kinetics of electroremoval of copper from sand,” *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*, Vol. 18, pp. 220-231 (2004).
- Wu, Z., J. Luo, H. Guo, X. Wang, and C. Yang, “Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid,” *Chemical Speciation and Bioavailability*, Vol. 3, pp. 75-81 (2001).
- Wei, Y. T., S. C. Wu, C. M. Chou, C. H. Che, S. M. Tsai, and H. L. Lien, “Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study,” *Water Research*, Vol. 44, pp. 131-140 (2010).

- Wang, C. B. and W. X. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs," *Environmental Science & Technology*, Vol. 31 (7), pp. 2154-2156 (1997).
- Wang, W. M., J. Song, and X. Han, "Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by  $H_2O_2$ ," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 262, pp. 412-419 (2013).
- Wang, F., X. Xia, and Y. Sha, "Distribution of phthalic acid esters in Wuhan section of the Yangtze River, China," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, No. 1-3, pp. 317-324 (2008).
- Wang, I., T. L. Wang, J. H. Cheng, C. K. Fan, and K. W. Ju, "Electrokinetics enhancement for copper removal in groundwater at an electronic manufacturer," *The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010)*, Kaohsiung, Taiwan, July 27-30 (2010).
- Watts, R. J., M. D. Udell, P. A. Rauch, and S. W. Leung, "Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent," *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 335-345 (1990).
- Watts, R. J. and S. E. Dilly, "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 51, pp. 209-224 (1996).
- Wills, M. A., J. C. Haley, G. L. Fabian, and R. M. Bricka, "Electrokinetic remediation of metals-contaminated sediments: a technology demonstration involving former waste lagoons," *Environmental Management and Health*, Vol. 10, pp. 31-36 (1999).
- Wittle, J. K., "ElectroChemical GeoOxidation (ECGO) in situ sediment treatment technology," Electro-Petroleum, Inc. Website: <http://www.rtdf.org/PUBLIC/sediment/minutes/021904/wittle.pdf> (2004a).
- Wittle, J. K., "The use of ElectroChemical GeoOxidation for the destruction of PAHs in crude oil," Electro-Petroleum, Inc. Website: [http://ipec.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Wittle\\_65.pdf](http://ipec.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Wittle_65.pdf) (2004b).
- Waychunas, G. A., C. S. Kim, and J. F. Banfield, "Nanoparticulate iron oxide



- minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms,” *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7, pp. 409–433 (2005).
- Wijesekara, S., R. R. Navarro, H. Zhan-Bo, and M. Matsumura, “Simultaneous Treatment of Dioxins and Heavy Metals in Tagonoura Harbor Sediment by Two-Step Pyrolysis,” *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, Vol. 16, pp. 569-584 (2007).
- Yang, G. C. C., “Electrokinetic-chemical oxidation/reduction, in K. R. Reddy and C. Cameselle (Eds.),” *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soil, Sediments and Groundwater*, Chapter 21, pp. 439-471, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA (2009).
- Yang, G. C. C., “Electrokinetically enhanced removal and degradation of subsurface pollutants using nanosized Pd/Fe slurry,” *Environmental Applications of Nanoscale and Microscale Reactive Metal Particles* (Edited by Cherie L. Geiger and Kathleen M. Carvalho-Knighton), Chapter 11, American Chemical Society, Washington, DC, USA (2009).
- Yang, G. C. C. and D. G. Chang, “Degradation of trichloroethylene in the subsurface by nanoscale bimetallic Pd/Fe slurry under an electric field,” (Invited Paper) *EnviroNano* (2006).
- Yang, G. C. C. and Y. I. Chang, “Remediation of trichloroethylene in saturated soil by emulsified nanoiron coupled with the electrokinetic process,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 79, pp. 278-284 (2011).
- Yang, G. C. C. and H. L. Lee, “Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways,” *Water Research*, Vol. 39, pp. 884-894 (2005).
- Yang, G. C. C. and C. Y. Liu, “Remediation of TCE contaminated soils by in situ EK-Fenton process,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 85, pp. 317-331 (2001).
- Yang, G. C. C. and M. Y. Wu, “Injection of nanoscale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> slurry coupled with the electrokinetic process for remediation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in saturated soil: Remediation performance and reaction behavior,” *Separation and Purification Technology*, Vol. 79, pp. 272-277 (2011).

- Yang, G. C. C. and M. Y. Wu, "Injection of nanoscale  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  slurry coupled with the electrokinetic process for remediation of  $\text{NO}_3^-$  in saturated soil," The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010), June 27-30, Kaohsiung, Taiwan (2010).
- Yang, G. C. C., C. H. Hung, and H. C. Tu, "Electrokinetically enhanced removal and degradation of nitrate in the subsurface using nanosized Pd/Fe slurry," Journal of Environmental Science and Health Part A-The Special Issue for EREM 2007, Vol. 43, pp. 945-951 (2008).
- Yang, G. C. C., H. L. Li, and C. H. Hung, "Treatment of nitrates in the subsurface environment by nanosized zero-valent iron wall enhanced by electrokinetic remediation," Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering, Vol. 14, pp. 255-260 (2004).
- Yang, G. C. C., H. C. Tu, and C. H. Hung, "Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment," Separation and Purification Technology, Vol. 58, pp. 166-172 (2007).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "A comprehensive study on remediation of mercury-contaminated soil by the iodide-assisted electrokinetic process," The 11th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2012), Sapporo, Japan, July 8-11 (2012).
- Yang, G. C. C., C. L. Wang, and Y. H. Chiu, "Remediation of subsurface mercury contamination using the iodide-assisted electrokinetic process," The 12th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2013), Boston, U.S.A., June 23-26 (2013).
- Yu, J. W. and I. Neretnieks, "Theoretical evaluation of a technique for electrokinetic decontamination of soils," Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 26, pp. 291-299 (1997).
- Zeng, F., K. Cui, Z. Xie, M. Liu, Y. Li, Y. Lin, Z. Zeng, and F. Li, "Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, south China," Environment International, Vol. 34, pp. 372-380 (2008).
- Zhou, W., G. Anitescu, P. A. Rice, and L. L. Tavlarides, "Supercritical fluid

extraction–Oxidation technology to remediate PCB-contaminated soils/sediments: An economic analysis,” Vol. 23, pp. 222-231 (2004).

Zhang, W. X., “Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview,” Journal of Nanoparticle Research, Vol. 5, pp. 323-332 (2003).

Zhang W. X., C. B. Wang, and H. L. Lien, “Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles,” Catalysis Today, Vol. 40, pp. 387-395 (1998).

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理委員會，  
<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>，2012 年 05 月 22 日。

行政院環境保護署，“毒性化學物質環境流布調查成果手冊—100 年版”，行政院環境保護署成果報告 (2011)。

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理委員會，  
<http://sgw.epa.gov.tw/public/index.asp>，2011 年 09 月 27 日。

行政院經濟部工業局，「工廠土壤及地下水污染整治技術手冊-石化業」，2003 年 06 月。

李曉嵐，「奈米鐵粉結合電動力法處理含硝酸鹽土壤之研究」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (2003)。

車明道、薛威震、楊金鐘、洪源駿，「電動力／現地氧化複合式復育技術應用於受含氯溶劑污染場址之研究」，工業污染防治，Vol. 21, No. 4 (第 84 期)，第 158-171 頁 (2002)。

林秉寬，「河川底泥放線菌對鄰苯二甲酸酯類之降解」，碩士學位論文，私立東吳大學微生物學系，台北市 (2005)。

胡興中，「觸媒原理與應用」，高立圖書有限公司，台北市 (1998)。

洪源駿，「電動力法-Fenton 法-催化性鐵粉牆組合技術現地模場整治受含氯有機物污染之場址」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (2002)。

高博緒，「鄰苯二甲酸酯類在河川底泥中之聚積性」，碩士學位論文，國立屏東科技大學環境工程與科學系，屏東縣 (2003)。

陳佳珣，「我們的島—工業遺毒」，聯合報報導，2004 年 03 月 13 日。

- 陳桂貞，「臺灣河水底泥中放線菌對鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸與苯甲酸降解能力之研究」，碩士學位論文，私立東吳大學微生物學系，台北市 (2008)。
- 張德光，「結合鈹化奈米鐵粉懸浮液與電動力法處理地下環境介質中之三氯乙烯」，碩士學位論文，國立中山大學環境工程研究所，高雄市 (2005)。
- 張柏偉，「鄰苯二甲酸二丁酯在後勁溪底泥中的生物降解」，碩士學位論文，私立義守大學土木與生態工程學系，高雄市 (2010)。
- 黃蘊慧、蔡劍輝、曹亞文，「新礦物 (1994.1-1994.12)」，岩石礦物學雜誌，第 18 卷，第 1 期，第 50-64 頁 (1999)。
- 葉國樑，「原油污染土壤去除方式之研究」，博士學位論文，國立中央大學土木工程系，桃園縣 (1999)。
- 郭清癸、黃俊傑、牟中原，「金屬奈米粒子的製造」，物理雙月刊，第 23 卷第六期，第 614-624 頁 (2001)。
- 經濟部工業局，「工廠土壤及地下水污染整治技術手冊-石化業」，台北市 (2003)。
- 楊金鐘，「奈米鐵懸浮液結合電動力法現地污染整治技術」，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第二十六期，第 1-8 頁 (2007)。
- 楊金鐘，「Method for Treating a Body of a Polluted Porous Medium」，美國發明專利證書第 US 7334965 B2 號；專利權期間：2008 年 02 月 26 日-2026 年 04 月 19 日；優先權日：2005 年 04 月 20 日 (2008)。
- 楊金鐘，「於多孔隙介質中之奈米顆粒懸浮液傳輸法」，中華民國發明專利證書第 I 316150 號；專利權期間：2009 年 10 月 21 日-2025 年 04 月 19 日 (2009)。
- 楊金鐘、洪志雄，「奈米級含鐵粒子之製備與其對水體中硝酸鹽降解成效探討」，第九屆土壤及地下水污染整治研討會論文集，第 261-272 頁，台北市 (2005)。
- 楊金鐘、王智龍、邱鈺涵，「塑化劑及藥物在典寶溪底泥中之流布」，中華民國環境分析學會 2012 年環境分析化學研討會論文摘要集，第 Oral-C-5 頁，2012 年 5 月 4-5 日，國立高雄海洋科技大學，高雄市 (2012a)。

楊金鐘、王智龍、邱鈺涵，「典寶溪底泥中之塑化劑及藥物流布探討」，2012 (第2屆) 新興污染物論壇手冊暨論文集，第65-72頁，2012年9月14日，國立中山大學，高雄市 (2012b)。

楊喜男、王漢泉、劉鎮山、王世冠、彭瑞華、郭季華、楊禮源、李俊宏、徐美榕，「台灣河川水體、底泥及生物監測分析研究」，行政院環境保護署成果報告 (2002)。

鄭智中、謝偉智、潘文捷、余光昌，「以奈米級鐵鎳雙金屬處理水中硝酸鹽之研究」，嘉南學報，第33期，第130-139頁 (2007)。

附表 1 第 1 次採樣的典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類級藥物類殘留濃度之調查結果

檢驗項目	底泥中關切的新興污染物濃度 (µg/kg)					
	燕鳳橋	嘉誠橋	聖興橋	角宿橋	五里林橋	鹽埔橋
<u>鄰苯二甲酸酯類</u>						
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	419	1064	455	1237	660	1283
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	501	549	1296	2458	586	1151
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	612	265	981	1415	476	1205
<u>鄰苯二甲酸酯類代謝物</u>						
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	494	777	589	819	541	907
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	12	17	88	48	40	66
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	259	562	921	448	155	313
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	3	6	15	5	4	5
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	6	35	232	133	<1	<1
<u>藥物類</u>						
Acetaminophen (ACE)	<1	<1	<1	2	<1	<1

註：底泥採樣時間為2014年1月27日。

附表 2 第 2 次採樣的典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類級藥物類殘留濃度之調查結果

檢驗項目	底泥中關切的新興污染物濃度 (µg/kg)					
	燕鳳橋	嘉誠橋	聖興橋	角宿橋	五里林橋	鹽埔橋
<u>鄰苯二甲酸酯類</u>						
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	47	65	120	228	61	271
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	554	51	266	1204	126	608
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	278	28	277	1549	106	512
<u>鄰苯二甲酸酯類代謝物</u>						
Monomethyl phthalate (MMP)	<2	<2	<2	<2	4	<2
<u>藥物類</u>						
Acetaminophen (ACE)	<1	<1	<1	3	<1	<1

註：底泥採樣時間為2014年4月15日。

附表 3 第 3 次採樣的典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類級藥物類殘留濃度之調查結果

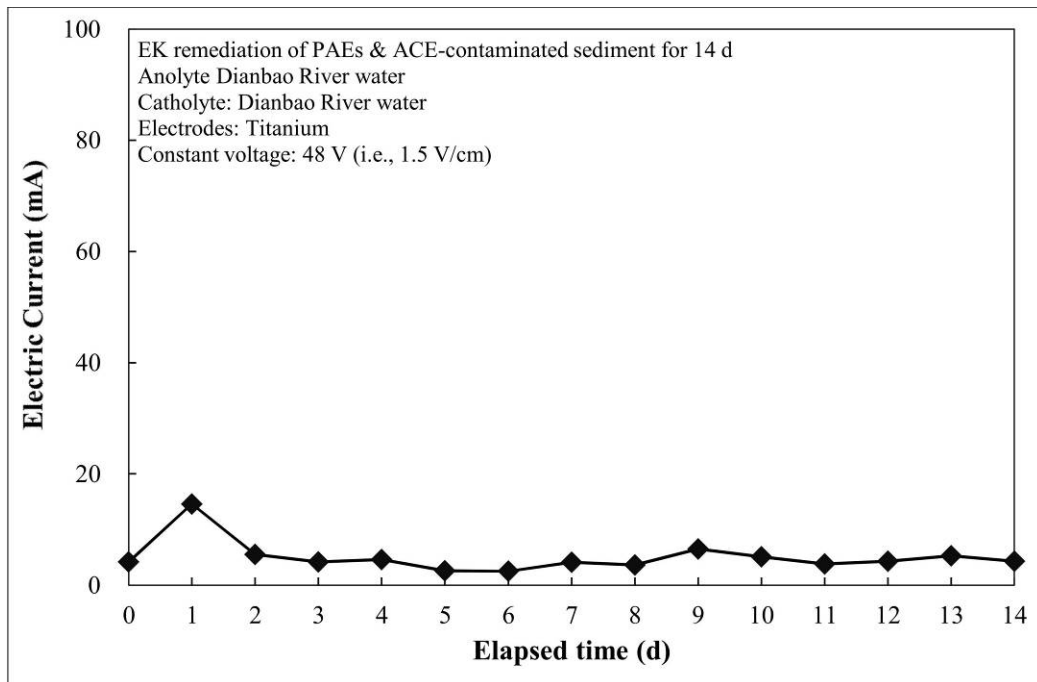
檢驗項目	底泥中關切的新興污染物濃度 (µg/kg)					
	燕鳳橋	嘉誠橋	聖興橋	角宿橋	五里林橋	鹽埔橋
<u>鄰苯二甲酸酯類</u>						
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	93	181	117	34	58	109
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	176	69	82	638	54	416
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	32	28	55	753	23	410

註：底泥採樣時間為2014年7月1日。

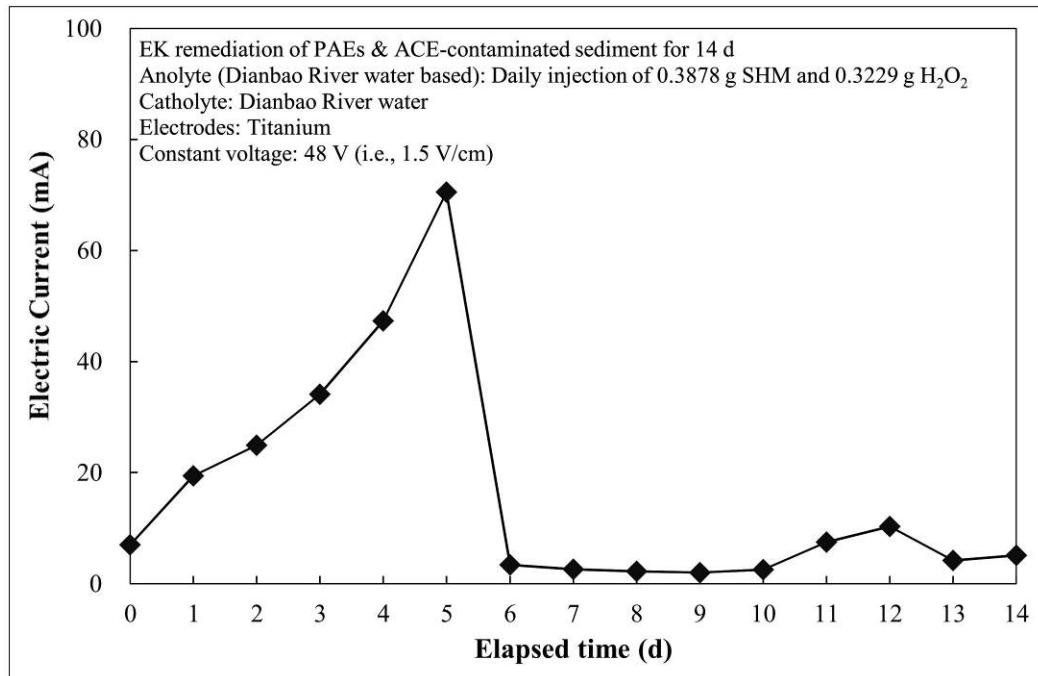
附表 4 第 4 次採樣的典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類級藥物類殘留濃度之調查結果

檢驗項目	底泥中關切的新興污染物濃度 (µg/kg)					
	燕鳳橋	嘉誠橋	聖興橋	角宿橋	五里林橋	鹽埔橋
<u>鄰苯二甲酸酯類</u>						
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	21	30	10	11	12	9
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	146	88	105	94	71	51
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	134	82	90	60	43	40

註：底泥採樣時間為 2014 年 8 月 22 日

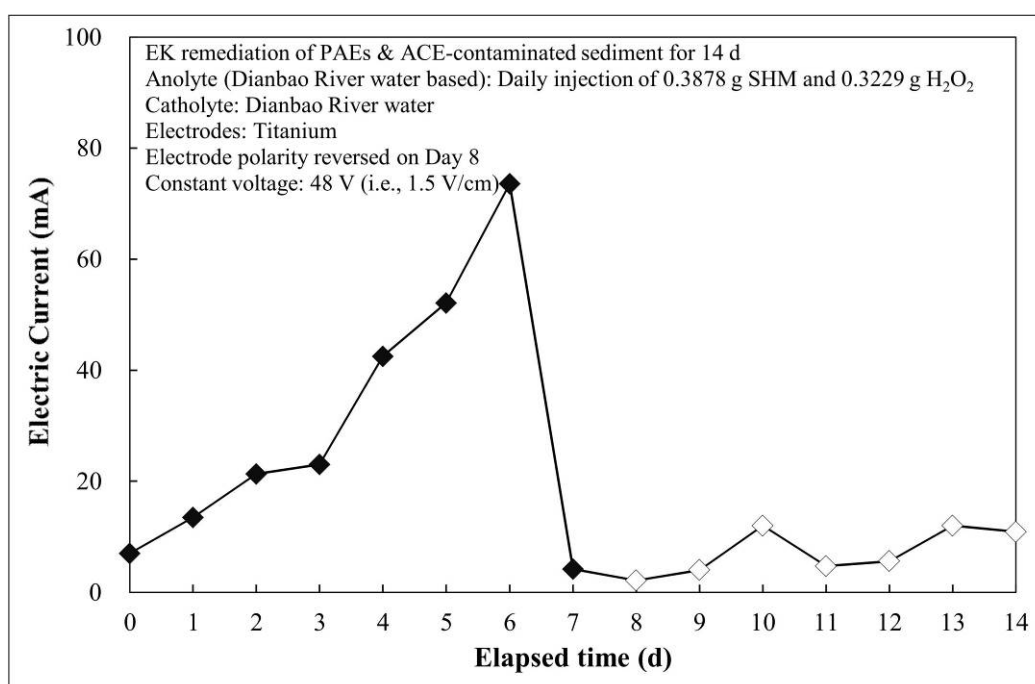


附圖 1 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 1 組試驗組別—每日電流變化

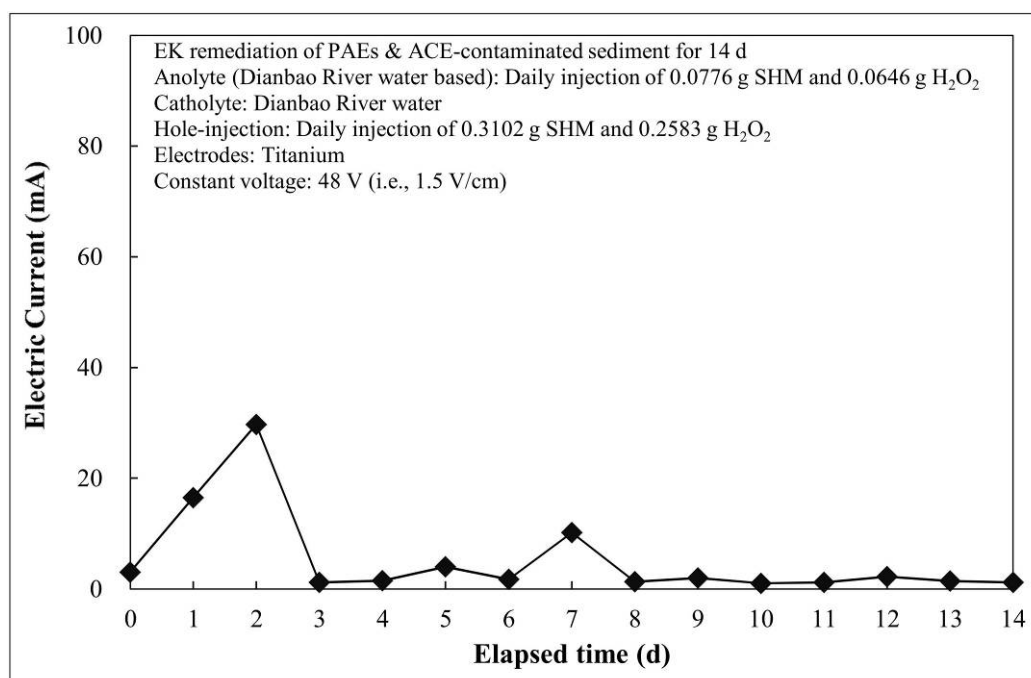


附圖 2 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 2 組試驗組別—每日電流變化

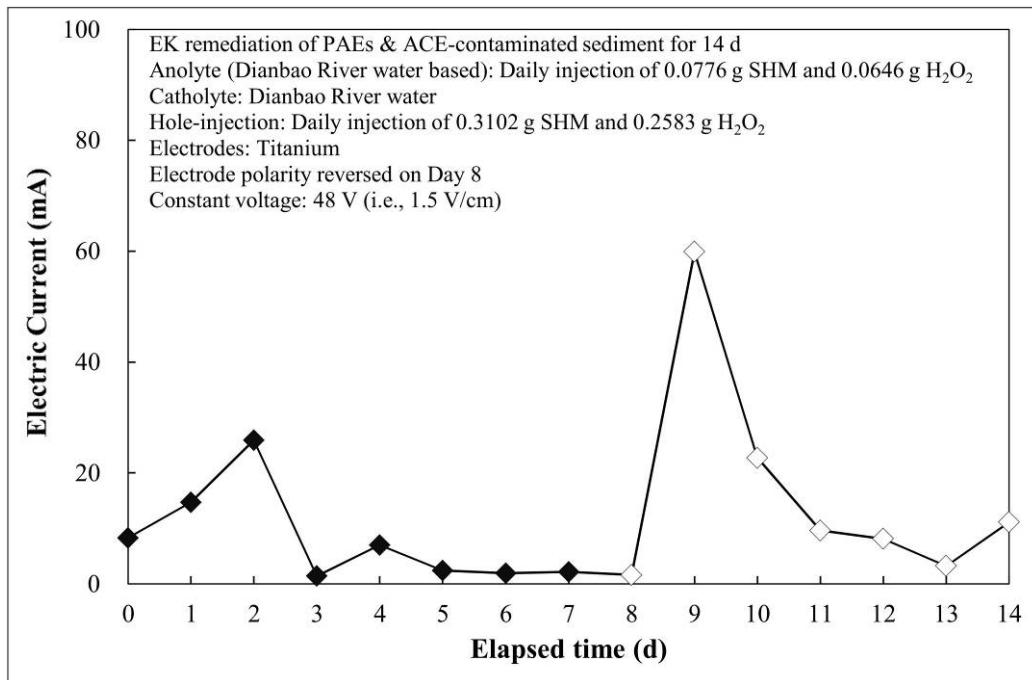




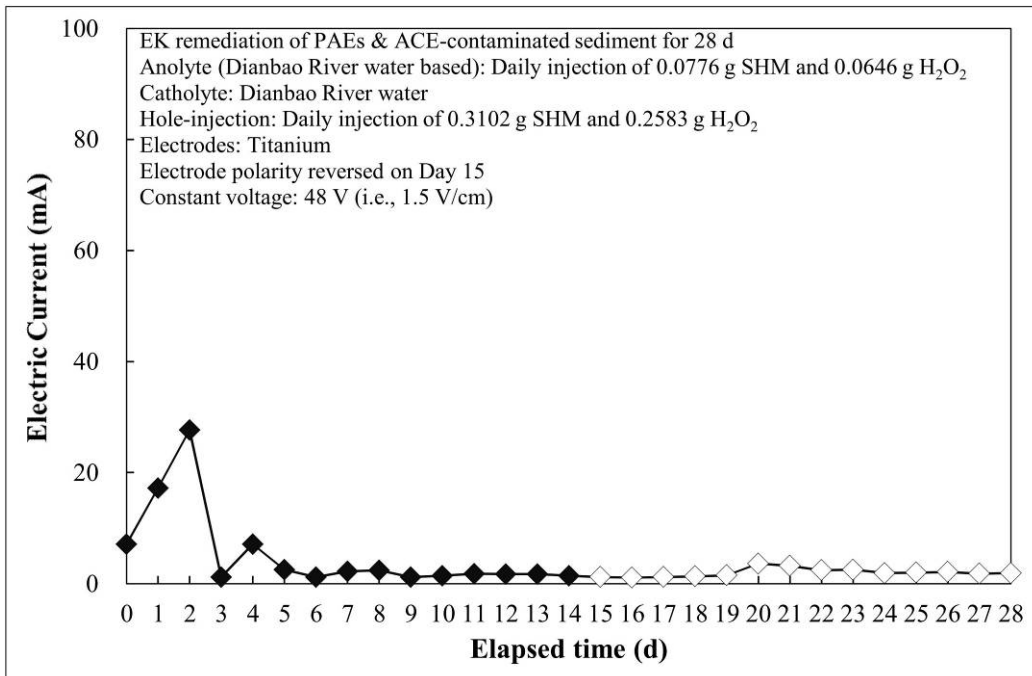
附圖 3 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 3 組試驗組別—每日電流變化



附圖 4 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 4 組試驗組別—每日電流變化

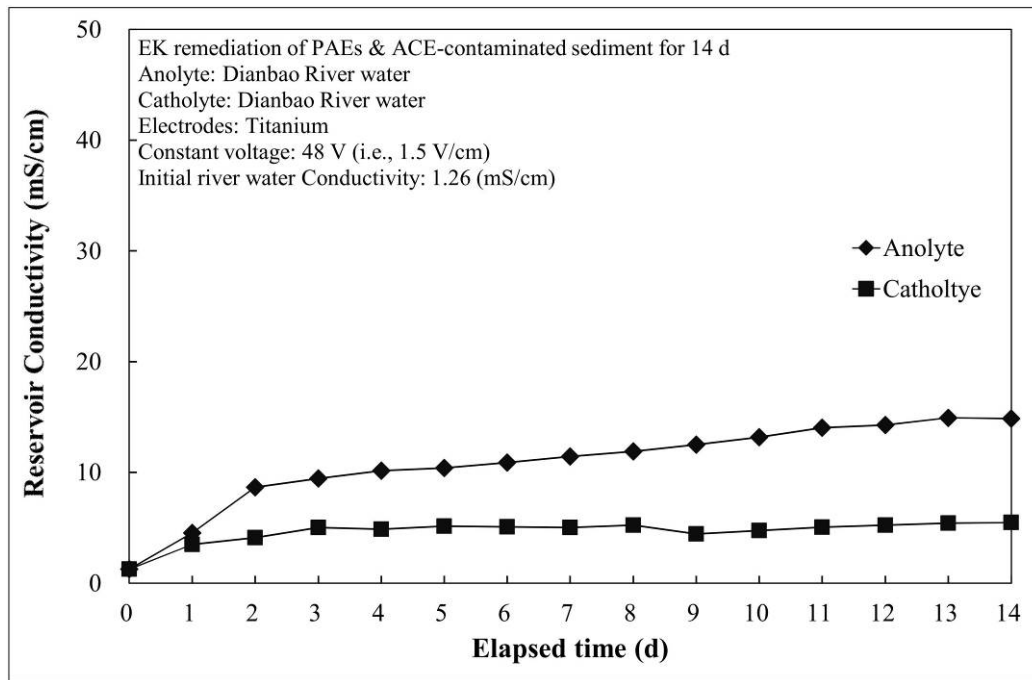


附圖 5 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 5 組試驗組別—每日電流變化

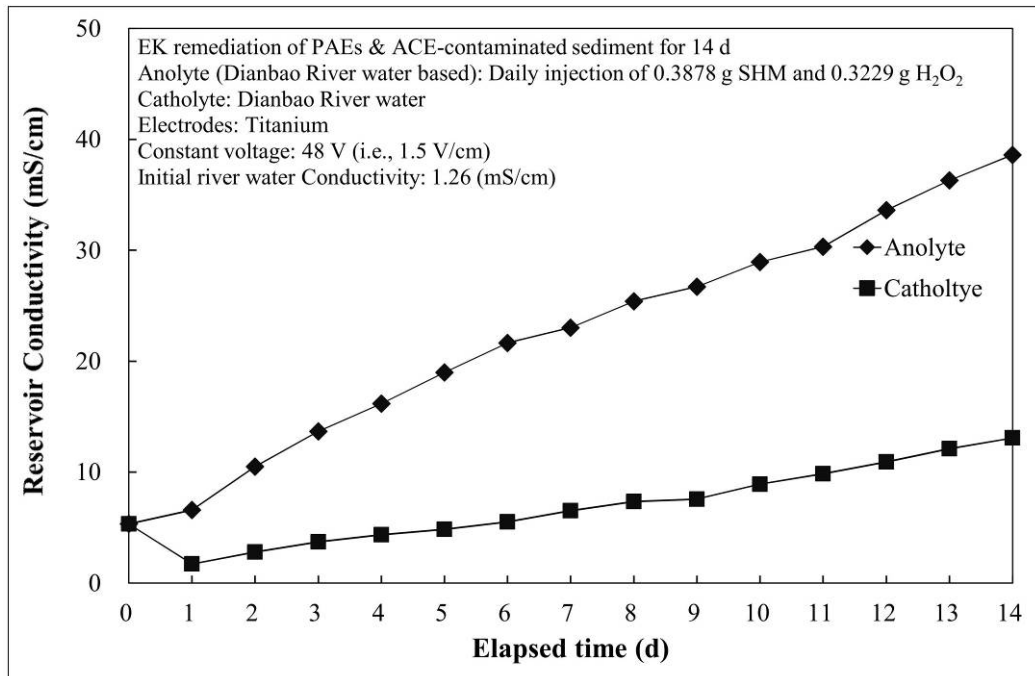


附圖 6 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 6 組試驗組別—每日電流變化

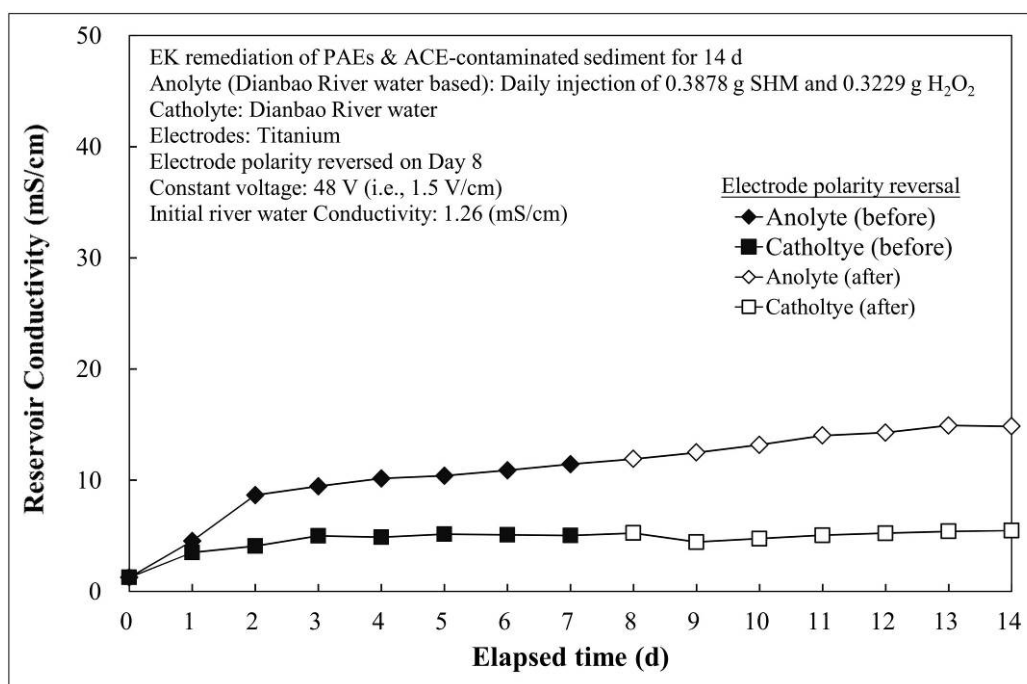




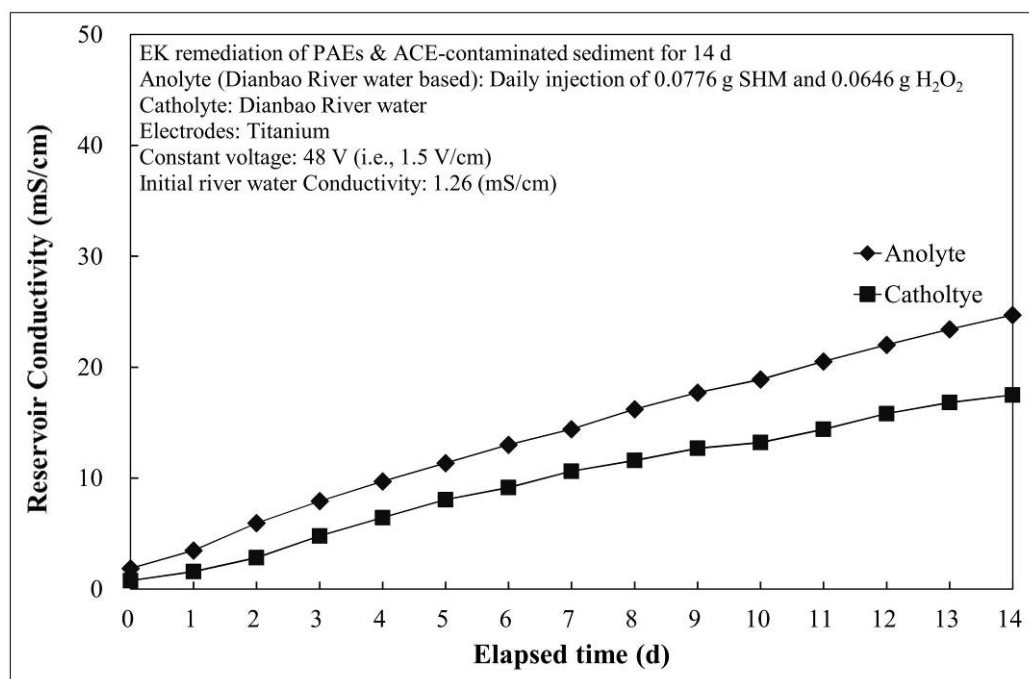
附圖 1 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 1 組試驗組別—陰、陽極槽液導電度之變化



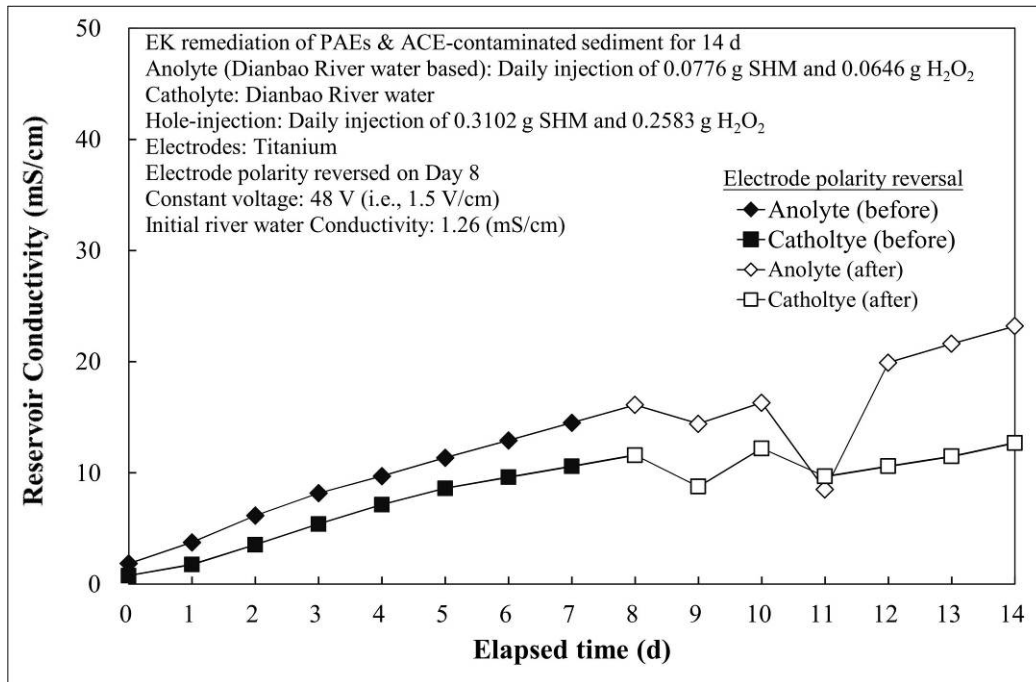
附圖 2 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 2 組試驗組別—陰、陽極槽液導電度之變化



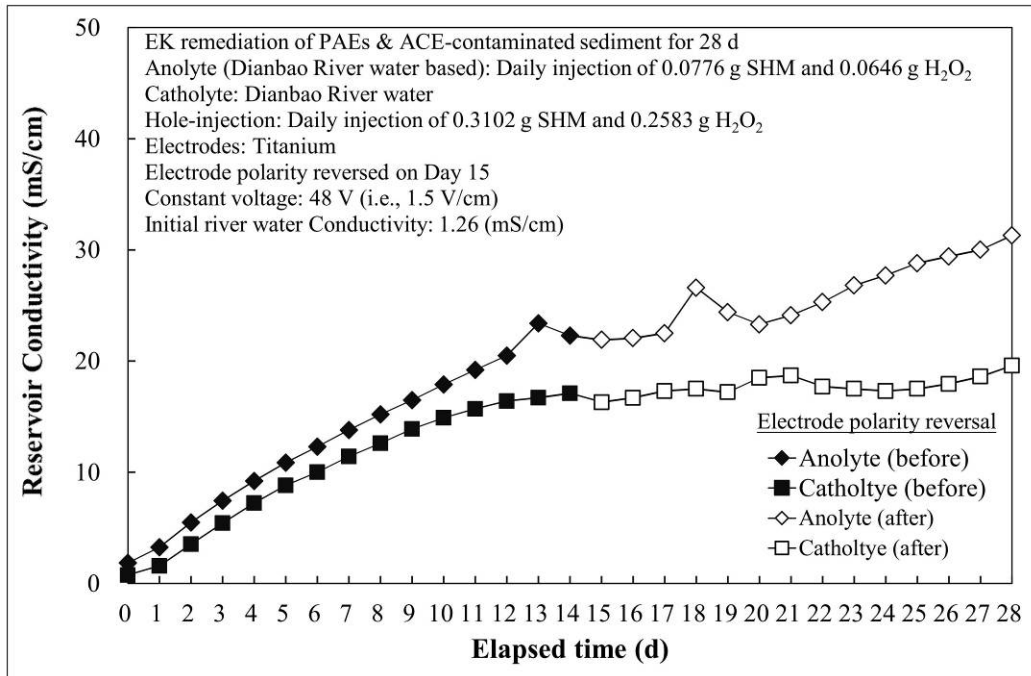
附圖 3 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 3 組試驗組別一陰、陽極槽液導電度之變化



附圖 4 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 4 組試驗組別一陰、陽極槽液導電度之變化



附圖 5 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 5 組試驗組別一陰、陽極槽液導電度之變化



附圖 6 電動力整治 PAEs 及 ACE 污染典寶溪底泥第 6 組試驗組別一陰、陽極槽液導電度之變化



## 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目														
典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染調查	預期進度													
	執行進度													
新穎組合技術整治系統建置	預期進度													
	執行進度													
底泥基本特性分析	預期進度													
	執行進度													
施威特曼石懸浮液製備	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治試驗前後檢測	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治試驗過程檢測	預期進度													
	執行進度													
鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染去除反應機制探討	預期進度													
	執行進度													
組合技術整治含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥之可行性評估	預期進度													
	執行進度													
期中報告撰寫/提送	預期進度						※							
	執行進度													



期末報告撰寫/提送	預期進度												※※	
	執行進度													
工作進度估計百分比 (累積數)	預期進度	10 %	15 %	25 %	35 %	45 %	60 %	70 %	75 %	80 %	90 %	95 %	100 %	
	執行進度	10 %	15 %	25 %	35 %	45 %	60 %	70 %	75 %	80 %	90 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中 ※	(1) 完成 2 次典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染調查；(2) 完成新穎組合技術整治系統建置；(3) 完成底泥基本特性分析；(4) 完成 2 組組合技術整治試驗；及 (5) 完成期中報告。												
	期末 ※※	(1) 完成 2 次典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染調查；(2) 完成 3 組組合技術整治試驗；(3) 鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染去除反應機制探討；(4) 完成組合技術整治含鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥之可行性評估；及 (5) 完成期末報告。												
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。														