

# 行政院環境保護署

105 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

## 二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 (結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署  
專案執行單位：國立中興大學／環境工程學系  
專案主持人：張書奇副教授  
專案執行期間：104 年 11 月 17 日起至  
105 年 11 月 16 日止

中華民國 105 年 12 月 印製



## 專案基本資料表

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂				
申請機構系所	國立中興大學環境工程學系				
機構地址	台中市南區國光路 250 號環工系 513 室				
計畫主持人	張書奇	職等/職稱	副	教	授
協同主持人	余光昌 蔡利局	職等/職稱	教 副	教	授
專案名稱	中文	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)			
	英文	Remediation pilot study of the contaminated sediments in Er-Ren River (technology development of coupling phase inversion temperature and active capping using cleaned-up sediments)			
	關鍵字	底泥整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、底泥加蓋			
執行期程	<input type="checkbox"/> 1 年期 <input checked="" type="checkbox"/> 2 年期 (第 1 年) <input type="checkbox"/> 3 年期 (第 ___ 年) 自 民 國 1 0 4 年 1 1 月 1 7 日 起 至 民 國 1 0 5 年 1 1 月 1 6 日 止				
計畫主持人	姓名：張書奇 Email：專線：04-22840441 分機 513 shuchichang@nchu.edu.tw 手機：0963439170				
專任助理	姓名：無 Email：專線： 手機：				
經費分析總表	專案預估經費		金額	編列說明	
	1.	人事費用	452,517	(1~5 項相加之 50% 為限)	
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	(與計畫實驗相關)	
	3.	消耗性器材與主要費用	750,000	(與計畫主體相關)	
	4.	其它研究相關費用	58,290	(差旅與租賃費用)	
	5.	雜支費用	57,375	(1~6 項相加之 5% 為限)	
	6.	行政管理費	131,818	(1~5 項相加之 10% 為限)	
專案計畫申請總金額		1,450,000	(多年期計畫請列全程經費)		

專案主持人 (簽名及蓋章)：\_\_\_\_\_ 日期：105 年 12 月 15 日

一、多年期計畫各年度經費分析表

第 1 年申請經費：		
專案預估經費	金額	編列說明
1.	人事費用	452,517 (1~5 項相加之 50% 為限)
2.	貴重儀器使用含維護費	0 (與計畫實驗相關)
3.	消耗性器材與主要費用	750,000 (與計畫主體相關)
4.	其它研究相關費用	58,290 (差旅與租賃費用)
5.	雜項費用	57,375 (1~6 項相加之 5% 為限)
6.	行政管理費	131,818 (1~5 項相加之 10% 為限)
申請總金額		1,450,000
第 2 年申請經費：		
專案預估經費	金額	編列說明
1.	人事費用	(1~5 項相加之 50% 為限)
2.	貴重儀器使用含維護費	(與計畫實驗相關)
3.	消耗性器材與主要費用	(與計畫主體相關)
4.	其它研究相關費用	(差旅與租賃費用)
5.	雜項費用	(1~6 項相加之 5% 為限)
6.	行政管理費	(1~5 項相加之 10% 為限)
申請總金額		
第 3 年申請經費：		
專案預估經費	金額	編列說明
1.	人事費用	(1~5 項相加之 50% 為限)
2.	貴重儀器使用含維護費	(與計畫實驗相關)
3.	消耗性器材與主要費用	(與計畫主體相關)
4.	其它研究相關費用	(差旅與租賃費用)
5.	雜項費用	(1~6 項相加之 5% 為限)
6.	行政管理費	(1~5 項相加之 10% 為限)
申請總金額		

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

**105 年度專案成果績效自評表**

一、專案基本資料

填表日期：105 年 12 月 15 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別(單選)	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 自訂		
申請機構系所	國立中興大學環境工程學系	計畫主持人	張書奇
專案名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)		
專案執行期程	1 <input type="checkbox"/> 年期 <input checked="" type="checkbox"/> 2 年期 <input type="checkbox"/> 3 年期	查核點	<input type="checkbox"/> 申請 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目		目標達成程度				結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、發 表名稱、影響指數等)
		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率		
<b>A 學術 產 出 及 活 動</b>	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文	0	0	0	-	
		(2)研討會論文	2	0	3	150%	環工年會 3 篇
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	2016 年 10 月完成投稿
		(2)研討會論文	1	0	1	300%	CLEAR2016 年會 3 篇
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0	-	
		(2)研究報告	0	0	0	-	
	4.專著(本數)		0	0	0	-	
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0	-	
		(2)成果發表會	0	0	0	-	
		(3)論壇	0	0	0	-	
6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	1	1	1	100%		
	(2)技術平台	1	0	1	100%		
<b>B 人 才 培 育</b>	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3	3	3	100%	
		(2)博士	0	0	0	-	
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	1	1	1	100%	部分技術與本校電機系蘇 武昌老師合作。
		(2)跨機構團隊	1	1	1	100%	與嘉南藥理大學余光昌教 授與蔡利局老師合作
		(3)形成研究中心	0	0	0	-	
(4)形成實驗室		0	0	0	-		
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(二) 產業面

項目		目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、 技術轉移相關詳細資料)
		已核准	申請中					
A 智慧 財產 權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0	0	0	-	
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	0	0	0	-	
		申請中	發明	1	1	1	100%	將於 2017 年 4 月前完成本 年度計畫之專利申請 1 件
			新型/設計	0	0	0	-	
			合計	1	1	1	100%	
B 研 發 技 術 轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-	
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金 (仟元)		0	0	0	-	
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0	-	
		授權金(仟元)		0	0	0	-	
		衍生利益金(仟元)		0	0	0	-	
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	0	1	100%	相反轉技術可技轉。
		(2)品種/系(件數)		1	0	1	100%	預計完成本土種高溫 產氫菌與中溫脫鹵菌 鑑定。
	C 產 學 研 合 作	6.促成合作 研究	件數		0	0	0	-
金額(仟元)			0	0	0	-		
7.促成投資		件數		0	0	0	-	
		投資金額(仟元)		0	0	0	-	
8.促成取得 業界科專		件數		0	0	0	-	
		業界投資金額(仟 元)		0	0	0	-	
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)						

(三) 政策面

項目		目標達成程度		申請預估數	期中達成數	期末達成數	結案達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
		次數	收入(仟元)					
A 服務 便民	1.技術服務	次數		10	5	10	100%	因本計畫衍生土水檢測服務。
		收入(仟元)		770	360	820	106%	
	2.諮詢服務	次數		5	3	6	120%	已經與光合作用公司完成6次技術諮詢。
		收入(仟元)		0	0	0	-	
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策		0	0	0	-	
		(2)法規		0	0	0	-	
		(3)規範		0	0	0	-	
		(4)標準		0	0	0	-	
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)			0	0	0	-	
	5.獲得獎項(件數)			0	0	0	-	
	6.提升能源效率(%)			0	0	0	-	
	7.節能減碳效率(%)			0	0	0	-	
8.其他指標(請自行命名)		(請自填)						

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

台灣河川底泥中有許多疏水性有機污染物且其相對風險高，亟應發展本土化整治技術。目前文獻中工程技術應用於實場底泥生物整治者甚少，至多是以實驗室較大型之批次試驗(mesocosm)進行添加特定有效菌種進行研究，本計畫應屬國際間第一個以台灣本土菌同時進行多氯聯苯與六氯苯之現地生物整治模場試驗；且文獻中尚無以現地相反轉法去除底泥中疏水性有機化合物之先例，故具有學術報導價值。除應用高溫乳化液進行現地相反轉外，也結合微生物熱篩後具有分層優勢菌之特性進行後續之主動式加蓋處理，屬新創之整治技術；鑒於以往單純加入奈米乳化液進行回收之效果有限，本計畫將實驗室加熱製程在現場進行後立刻注入，縮短製備時間且可提高處理效果，故有其經濟效益存在，此計畫預計可發現新菌種，更可提高本土菌種應用之經濟效益；而本計畫所研發之技術將尋求廠商進行技術授權移轉，可有效提升我國環保業界之底泥整治技術水準，有利於企業拓展海外事業版圖並有助國內青年就業。針對環保署之底泥保護政策規範與風險評估而言，若能協助發展多種本土性底泥整治技術完成，面對未來多種型態之底泥污染個案，將可有數種污染整治技術可資運用。

(空白頁)

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

申請計畫書 期中報告 修正計畫書 期末報告 **審查意見回覆對照表**

計畫年度	105	專案類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
計畫主持人	張書奇	研究類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)		
專案連絡人	陳姿文	連絡專線	04-22840441 分機 507
政策性審查意見		計畫單位回覆	
<ol style="list-style-type: none"> <li>請依專案計畫書標準格式撰寫，勿刪除表單及格式，各項次說明或表格勿跨頁。</li> <li>研究經費（第 1 年及第 2 年）中其它研究相關費用之差旅費（大眾交通工具/雜費），項目名稱「膳雜費」請改為「雜費」</li> <li>雜項費用請於項目名稱欄內拆項（如：報告印刷、碳粉匣、文具、郵資...等），並於說明欄內說明用途，投稿費用、餐費、過路費及電腦耗材不予以補助。</li> <li>保險費應以行政管理費用支用。</li> <li>「報告印刷」、「碳粉匣、墨水匣」、「影印費」、「裝訂費」屬同性質重複編列，請於備註補充說明。</li> <li>「雜項費用」之碳粉匣，請依計畫使用覆實編列。</li> <li>研究經費（第 1 年）中其它研究相關費用，請修正差旅費（住宿）之總價。</li> <li>依本屆管考報告書提送需求，報告印刷數量應為 60 本，請更正。</li> <li>差旅費請依據行政院 103 年 7 月 7 日公告之「國內出差旅費報支要點」編列。</li> <li>如編列參加成果發表會之相關費用，單據日期需於計畫執行期程內，始得核銷。</li> <li>本計畫經費編列如有浮編不實之虞，期</li> </ol>		<ol style="list-style-type: none"> <li>遵照辦理。</li> </ol>	

<p>未檢具核銷審查未通過，將扣除該編列款項，不予以補助(或追繳)。</p>	
技術性審查意見	計畫單位回覆
<b>委員 1</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫研究團隊已接受土基會之補助執行五年之二仁溪底泥整治計畫。</li> <li>2. 本年度又提出另一套和以往使用之技術不同之整治技術，此種技術之研發相對於以前開發之技術有何種特殊之效益，而值得再研發，未見清楚之說明。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員指教，已於計畫書第 3 頁及 45 頁加強說明。</li> <li>2. 感謝委員指教，已於計畫書第 3 頁及 46 頁加強說明。</li> </ol>
<b>委員 2</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本研究進行疏水性氯化有機物污染底泥整治技術研發，利用高溫之水在油中乳化液進入孔隙中直接接觸疏水性有機污染物增加接觸機會，再利用上層底泥造成降溫完成相反轉與形成超小油顆粒之技術，將污染物傳輸至底泥上方以去除污染物，利用已經完成整治並達標之淺層底泥作為現成加蓋材料，形成有效之主動式生物屏障。</li> <li>2. 主持人曾參與底泥及土水相關計畫，其經驗可勝任本計畫之執行。此外，本計畫之執行可發展本土之底泥整治技術，對底泥整治領域應有貢獻。</li> <li>3. 計畫書撰寫具體詳盡，惟底泥環境複雜，需注意實場應用和實驗室之差異。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定。</li> <li>2. 感謝委員肯定。</li> <li>3. 感謝委員指教，將於第 1 年畫中針對底泥環境條件進行測試，已加強說明，詳見計畫書第 31-32 頁。</li> </ol>
<b>委員 3</b>	
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 創新性底泥調查及整治技術，研究設計由實驗室至模場，如何充分完成模場設計操作參數，仍需說明。</li> <li>2. 研究假設合理、研究流程適當、第一年研究內容充分，第二年實地模場試驗的設計</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定。</li> <li>2. 感謝委員指教，實地模場試驗說明已加強說明，詳見計畫書第 31 頁及 34-36 頁。</li> </ol>

<p>不明確。</p> <p>3. 經費補助建議分年依成果審核。</p>	<p>3. 感謝委員建議，研究團隊將先努力完成第一年目標，再繼續申請第2年計畫。</p>
<p><b>委員 4</b></p>	
<p>1. 主持人已於過去五年獲得補助，但研究成果並非預期高，尤其第一年要完成三種菌群之相關試驗、如何克服困難及作為第二年研究之依據，如何克服目前所擬問題？</p> <p>2. 現場底泥在不同位置與深度之變異很大，如何取得代表性樣品？目前提供照片不具代表性。建議在材料與方法上更具體，研究團隊是否有微生物專家？</p> <p>3. 第二年模場試驗如何在過程中取得重要之參數與相關生物菌群之資料，以為評</p>	<p>1. 感謝委員指教。目前實驗室因執行科技部產學合作計畫已經完成地下水中暗發酵產氫菌群熱篩以及順利培養出可利用本實驗室乳化液進行產氫之菌群；實驗室中也已經進行5年地下水中與底泥中可進行厭氧生物還原脫氯之菌群；目前實驗中也正進行以磁感加熱法升溫之管柱中加強生物降解三氯乙烯之研究，已獲得初步成果，本土脫鹵球菌菌群在35°C下的確可較有效地進行TCE降解反應，且文獻中也已證實這一屬菌群具有降解PCBs與HCB之能力。故針對第一年計畫目標應可順利達成，詳見第5-6頁說明。</p> <p>2. 感謝委員指教。現場底泥在不同區域之變異性非常大，在局部區域之物理性質變異可能較小(如顆粒大小)，但污染性質與有機成分變異非常大，第1年計畫在實驗室中將以模擬底泥應用田口方法進行不同環境條件之測試，如不同濃度、不同pH值、不同溫度、不同有機質濃度等進行測試，確定較佳操作範圍及參數；研究方法已加強說明此部分。研究團隊中張書奇目前在中興大學從事地下水、底泥與湖泊中微生物相關研究並且講授大學部環境微生物課程，承李季眉教授不棄，承接其退休後之大二環境微生物課程(含實驗)；並於研究所講授自然衰減與環境復育課程、儀器分析課程之生物分析與顯微鏡部分課程、與盧重興老師合授研究所之環境奈米科技部分之生物相關部分課程，對於微生物相關研究應可勝任。</p> <p>3. 感謝委員指教。第2年計畫內容加強說明，重要參數取得方法及菌群鑑定方法也已經加強</p>

<p>估模場試驗之成敗與否？目前未刊出主要面臨的問題及可能之克服方法。</p> <p>4. 建議先補助一年經費。如要補助兩年，建議第二年經費編列為 210 萬元。</p> <p>5. 人事費編列太高，消耗性器材編列方法太籠統，即一大項多細目，高經費，宜改為主要項目，較少經費。</p>	<p>說明。並依照委員意見，將可能遇到之困難於計畫書末段提出並說明預期困難與解決方法。模場之成敗與否可直接由空白組與實驗組中污染物是否有效移除以及污染物通量量測進行判定，佐以菌群鑑定結果與環境參數量測。</p> <p>4. 感謝委員建議。目前計畫補助為 1 年，團隊將努力完成第 1 年計畫目標，第 2 年計畫經費將於來年繼續申請。</p> <p>5. 感謝委員指教，人事費在總計畫經費縮減下由原本 39% 繼續下修為 31% (專任助理因考上國家考試將於 12 月中離職，本實驗室不再聘任專任助理以擲節經費)。消耗性器材部分由於本校主計室要求未列入之材料均不得核銷，故就所有可能用到之材料均列入，以免造成無法核銷而必須自掏腰包之情況，以前曾經發生數次因未列入細項不得報銷而由計畫主持人自行吸收之狀況，此部分懇請委員見諒。</p>
<p><b>委員 5</b></p>	
<p><b>【迴避審查，未提供評分、建議金額與意見】</b></p>	
<p><b>綜合性審查意見</b></p>	<p><b>計畫單位回覆</b></p>
<p>原則同意所送計畫，請依審查意見提送修正計畫書。</p>	<p>感謝委員同意本計畫，謹依委員意見修正計畫書後提送。</p>

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期中報告初審意見對照表

計畫年度	105 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：張書奇 NO：12	
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p><b>委員一</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 已完成預訂之工作項目和目標。</li> <li>2. 請能補充說明本研究開發之技術在實場應用之可能限制。</li> <li>3. 本計畫開發之底泥整治技術和主持人以往研發之技術有何特殊之效益或優點？請補充說明。</li> </ol> <p><b>委員二</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫將實驗室加熱製程在現場進行後立刻注入，縮短製備時間且可提高處理效果，故有其經濟效益存在，本計畫依據原進度已經完成底泥採樣及檢測、模場用地許可申請之查核點，並且已經開始進行批次降解試驗及相反轉測試，初步結果顯示底泥中微生物可有效降解 Aroclor 1254 且相反轉測試結果顯示單次操作可去除約 35% Aroclor 1254 並且的確可以達到篩選特定菌群之目的。</li> <li>2. 建議針對操作成本進行評估，並和目前使用方法比較。</li> <li>3. 建議針對說明在實場應用之使用之限制、使用時機及使用條件進行說明。</li> <li>4. 主要成果符合計畫書之內容，目前進度並無落後情形。</li> </ol>		<p><b>委員一</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員肯定。</li> <li>2. 謝謝委員指教，已依委員要求補充說明，請參見 5.6 節之說明（第 58 頁）。</li> <li>3. 謝謝委員指教，已依委員要求列表補充說明，請參見第 57-62 頁。</li> </ol> <p><b>委員二</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 感謝委員肯定。</li> <li>2. 謝謝委員指教，目前技術還未確定實際操作條件，將俟優化條件確認後在期末報告時提供成本估算及比較。</li> <li>3. 謝謝委員指教，已依委員要求說明，請參見 5.6 節之說明（第 58 頁）。</li> <li>4. 感謝委員肯定。</li> </ol>	

### 委員三

1. 實驗室進行管柱底泥相反轉之回收測試，符合原研究假設但是因底泥性質較複雜，應能有相對比較以確認其合理性。
2. 未來如何設計現地模場的實驗，雖然報告中 4.2 節的說明，然要如何克服實驗室批次、條件參數控制等無法再現的維持狀況下，極現地底泥特性的變化，請說明具體規劃。

### 委員四

1. 已依計畫進度及項目執行。
2. 已完成初步結論及自評分析，應可達成預期目標。
3. 請補充後續工作說明及修改初步結論(目前將後續工作納入結論中)。

### 委員五

1. 執行現況、流程及方法已說明。
2. 計畫後續執行工作項目已說明。
3. 計畫執行進度與預定進度相符，本計畫至期中報告時執行進度並無落後。
4. 已有初步成果，初步成果與原計畫目標符合。
5. 至期中報告時，整體研究成果符合預期。
6. 已有初步研究成果，且已有初步討論。但對於成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告時有更進一步的討論。
7. 研究內容與計畫目的相符，但研究成果的實務應用性仍待期末時具體討論。
8. 是菌相重要？或是菌群組合重要？或是只要環境因子符合，菌相只是觀察指標之一？換言之，是維持環境因子是關鍵或是

### 委員三

1. 感謝委員肯定與指教，將進行一組未進行相反轉測試之對照組，並於期末報告中列入結果與討論。
2. 謝謝委員指教，模場試驗前將採取多個可能位置之樣品進行均質化再進行試驗，模場試驗之細節已依委員要求加強第 4.2 節之說明，並加入第 2 年之甘特圖，請參考第 34-48 頁。

### 委員四

1. 感謝委員肯定。
2. 感謝委員肯定。
3. 謝謝委員指教，已依委員要求說明，請參見第 34-48 頁。

### 委員五

1. 感謝委員肯定。
2. 感謝委員肯定。
3. 感謝委員肯定。
4. 感謝委員肯定。
5. 感謝委員肯定。
6. 謝謝委員指教，成果的實務應用與潛在應用性仍待於期末報告再加強討論與說明。
7. 謝謝委員指教，研究成果的實務應用性將於期末報告中再加強討論。
8. 謝謝委員指教，本計畫之目的是以 bio-stimulation 為主軸，但利用可回復之環境因子(溫度)來達到現地篩選菌種之目的，菌相是確認工程手段能否達到預期效果之指標之一，尚需實際污染物降解結果來驗證。對實場而言，此階段之測試是要確認在

檢測是否有相關菌株（或添加）是關鍵？  
即本系統的目的是"bio-stimulation"

或"bio-augmentation"？以實場整治而言探討菌相的意義為何？

9. 有機質含量與其他影響生物可及性的因子宜討論。
10. Aroclor 1254 的去除率（如 p. 51，74.6%）宜討論，以免誤解（分子量之間的變化？）

#### 本署審查意見

1. 專案報告內容請依格式撰寫(中英文摘要格式)。
2. 請增加後續工作說明。

實場操作時也可以達到類似之效果。

9. 有機質含量已經納入田口試驗之考量因子，並以 0%、0.1%及 1.0%左為測試範圍（按：二仁溪三處之底泥之平均有機質含量約為 0.5%），目前正在進行試驗中。其他影響生物可及性的因子已依委員要求盡量說明，請參見第 53-54 頁。
10. Aroclor 1254 的去除率已依委員要求說明清楚，請參見第 52 頁。

#### 本署審查意見

1. 感謝署內委員指教，專案報告內容已依委員意見修改，請參見中英文摘要。
2. 感謝署內委員指教，後續工作已加強說明，模場試驗之細節已依委員要求加強第 4.2 節之說明，並加入第 2 年之甘特圖，請參考第 34-48 頁。

(空白頁)

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究及模場試驗專案」

期末報告初審意見對照表

計畫年度	105 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究專案 <input checked="" type="checkbox"/> 模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 評估 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 自訂	主持人：張書奇 NO：12	
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p><b>委員一</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>請將附表 3-6 中的「查核點」修正為期末。</li> <li>想請教本研究團隊是否有找到克服將該技術應用於第二年模場時可能遇到的限制，誠如 p.69 所提到的內容？</li> <li>此研究同時採用非生物性及生物性方法來進行 HOC 之降解，不僅省時也省錢，不知研究團隊是否有嘗試過透過此方法針對受多種污染物污染之場址，進行多種污染物之降解以發揮更大的效益？</li> </ol> <p><b>委員二</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>本計畫以台灣本土菌同時進行多氯聯苯與六氯苯之現地生物整治模場試驗。本研究除應用高溫乳化液進行現地相反轉外，也結合微生物熱篩後具有分層優勢菌之特性進行後續之主動式加蓋處理；將實驗室加熱製程在現場進行後立刻注入，縮短製備時間且可提高處理效果。</li> </ol>		<p><b>委員一</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>感謝委員指教，已修正。</li> <li>感謝委員指教，第一項經過實驗室測試應可克服；第二項限制則是目前所有整治方法都難以克服之情況，已詳細補充說明，請參見 69-70 頁之說明。</li> <li>感謝委員指教，此方法的確可應用於所有氯化與溴化之疏水性污染物（如多氯聯苯、戴奧辛、氯酚類、氯苯類、多溴聯苯醚類等），若針對加強回收及提高生物可及性，則也可以應用於多環芳香烴及鄰苯二甲酸酯類塑化劑（phthalates）等，但囿於經費規模（同時進行需有足夠人力、空間、儀器設備及耗材等）及時間（底泥檢測較為費時），故無法同時進行，將於後續相關研究計畫中再執行。</li> </ol> <p><b>委員二</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>感謝委員肯定。</li> </ol>	

2. 請進行成本分析，比較本技術和其他技術是否具成本上的優勢。
3. 請說明本技術在實場應用時，如何進行設計、規劃。

### 委員三

1. 本計畫研究成果相當具體，且將歷年研究技術之差異特性進行分析，若依據所列各技術之限制條件、優缺點比較後，是否研擬出二仁溪污染底泥之可行方案為何？尤其是從技術面、經濟面及環境面提出可行之方案。
2. 如何將實驗室之管柱試驗，規模放大至實場應用，相當具有挑戰性，建議報告書中，除考量實場之限制因素外，應將可能遭遇之問題點，予以詳加評估。

### 委員四

1. 研究內容與計畫目的相符，且整體研究成果符合預期。
2. 建議應提出具體經濟效益分析。
3. 請提出建議後續實場應用之規劃。

### 委員五

1. 執行現況、流程及方法說明具體
2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 5.10 節說明
3. 計畫執行進度與預定進度相符
4. 整體研究成果符合預期

2. 感謝委員指教，成本估算及比較說明請參見第 75 頁，初步評估應具有優勢。
3. 感謝委員指教，已依委員要求加強說明於 4.2 節，與期中報告大為不同之處為 4.2.5 至 4.2.10。

### 委員三

1. 感謝委員肯定與指教，二仁溪底泥污染整治之可行方案分析說明已加強說明於新闢之獨立一節 5.7，請參閱第 74-75 頁。由於篇幅與時間有限，謹就個人研究心得進行簡要說明，如需提出整體方案，建議建立專案計畫進行探討可能較為周全。
2. 感謝委員指教，針對可能遭遇之問題點以增加說明原本 5.7 節之中，請參考第 69 及 74 頁並表 27。

### 委員四

1. 感謝委員肯定。
2. 感謝委員肯定。
3. 感謝委員指教，已依委員要求說明，請參見第 34-48 頁。

### 委員五

1. 感謝委員肯定。
2. 感謝委員肯定。
3. 感謝委員肯定。
4. 感謝委員肯定。

<p>5. 根據研究內容所提出之討論與建議合理</p> <p>6. 研究內容與計畫目的相符</p> <p>7. 研究成果具體: 含論文發表與專利申請…均具體完成</p> <p>8. 研究成果的說明建議以實務操作參數加以探討,例如:報告中說明本技術可於現地操作(如 5.4 節的管柱試驗的目的),但現地操作的主要應用參數仍建議具體說明討論(如 5.5 節的規劃)</p> <p>9. 本技術的應用條件建議說明討論(如是擬採厭氧或好氧? 土壤(或底泥)的質地? TOC 的適用範圍? …等等)</p> <p>10. 本計畫已有具體的研究成果,但是土污基金模場計畫應是以應用性為主,本研究的成果如何應用? 應用的條件為何? …等等,建議說明</p>	<p>5. 感謝委員肯定。</p> <p>6. 感謝委員肯定。</p> <p>7. 感謝委員肯定。</p> <p>8. 感謝委員指教,管柱測試結果已有更進一步資料,已經加強說明於 5.4 節,另增闢一節說明未來規劃,更詳盡之計畫施行方法請參閱 4.2 節之說明。</p> <p>9. 感謝委員指教,已依委員意見增加說明討論於 5.2 節最後一段。</p> <p>10. 感謝委員指教,成果應用方式與應用條件已依委員意見加強說明於 5.7 節與表 26,應用之困難及解決方案已增加 5.8 節說明。</p>
---	--

(空白頁)

## 研究成果中文摘要

台灣地區之底泥污染情況相當嚴重，多項疏水性有機污染物以及重金屬污染監測濃度在全世界之監測濃度均名列前茅，大部分有機污染物之監測濃度已經屢次超過法規限值，且因絕大部分持久性有機污染物皆具有較高疏水性，容易吸附於小粒徑底泥顆粒或是富含有機成分之輕質底泥，故容易沉積於淺層底泥為底棲生物與浮游生物所接觸與攝食，進而損害生態系與人體健康福祉。為有效去除表層底泥中之疏水性鹵化有機污染物，本研究應用以下技術進行疏水性氯化有機物污染底泥整治技術研發，利用高溫之水在油中乳化液進入孔隙中直接接觸疏水性有機污染物，藉高溫加速脫附與擴散之特性將污染物有效傳輸至油相中；再利用上層底泥造成降溫完成相反轉與形成超小油顆粒之技術，快速有效地將污染物傳輸至底泥上方加以去除；並且利用已經完成整治並達標之淺層底泥作為現成加蓋材料，進行生物主動式加蓋 (Bioactive capping)；於完成加蓋後，可利用下方底泥中經過熱篩而佔優勢之產氫微生物成為優勢菌群進行殘餘乳化液之發酵產氫，上方底泥中之厭氧還原脫鹵菌群利用氫氣進行有效且持續之生物降解作用，形成有效之主動式生物屏障 (active biobarrier)。本計畫依據原進度完成各項工作，唯有實際底泥管柱試驗仍在進行中，目前結果顯示底泥中微生物可有效降解 Aroclor 1254 但對六氯苯之降解較為有限；依田口實驗設計法進行批次降解試驗顯示 Aroclor 1254 生物降解之顯著控制因子為溫度與 pH 值，溫度較低似乎降解較佳，pH 值在中性及偏鹼區域降解較佳；六氯苯生物降解之顯著控制因子為溫度與乳化液，溫度較高降解較佳，乳化液濃度愈高似乎降解愈差。以相反轉法進行底泥中污染物回收測試結果顯示單次操作可去除約 58.2% Aroclor 1254 與 56.5% 之六氯苯，並且的確可以達到篩選特定菌群之目的，管柱實驗初步顯示經過回收後之上層底泥可能確實具有降解疏水性污染物能力，在 35 天之內在上層與中層底泥中微生物將殘餘之 Aroclor 1254 及六氯苯繼續降解約 30%。這些結果顯示以結合相反轉法與再利用加蓋法進行疏水性污染底泥之整治有極高可行性。

關鍵詞：底泥整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、底泥加蓋。

## 研究成果英文摘要

Sediment contamination in Taiwan is an imperative environmental problem. Concentration levels of some hydrophobic organic compounds (HOCs) and heavy metals are ranked at the front all over the world. For example, the sediments in a seawater lagoon at An-Sun site in Tainan is heavily contaminated by dioxin, pentachlorophenol, and mercury while the sediment in Er-Ren River is highly contaminated by polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, phthalate esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, and heavy metals. Monitoring results often showed that some HOCs already exceeded the regulated levels. These HOCs are easily accumulated at the surface sediment because finer particles which have slower settling velocities after resuspension tend to deposition on the top of the sediments and they offer larger surface area for HOCs to adsorb on. Thus, HOCs are easy for benthic organisms to access and uptake and can be biomagnified through trophic levels. At the end, these HOCs would impact ecosystem integrity and human health. To remove HOCs at shallow sediments, in this research, we proposed to employ four technologies and the inherent properties of HOCs, i.e., (1) higher contact opportunity between hot water-in-oil emulsion and HOCs in sediments, (2) more efficient desorption and diffusion of HOCs at higher temperature, (3) utilization of the cleaned sediment material as an active capping materials, and (4) higher hydrogen generation rate at the heat treated microorganisms at lower region of the sediment to enhance reductive dechlorination at the upper region of the sediments. Up to now, the scheduled milestones have been finished except the column study is ongoing. Batch biodegradation test showed that the controlling factors for Aroclor 1254 and hexachlorobenzene (HCB) biodegradation were temperature and pH, and temperature and emulsion concentration, respectively. Single operation of phase inversion recovery can achieve removal rates for Aroclor 1254 and HCB were as high as 58 and 57%, respectively. The result suggested that it is highly feasible to couple phase inversion and recycled sediment capping to remediate sediment contaminated by HOCs.

Keywords: Sediment Remediation; Er-Ren River; Pilot study; Phase inversion temperature method; Sediment capping

.

## 目次

報告大綱

第一章. 前言-----	1
第二章. 研究目的-----	7
第三章. 文獻探討-----	11
第四章. 研究方法與過程-----	25
4.1 第 1 年計畫-----	25
4.2 第 2 年計畫-----	34
4.3 工作進度與甘特圖-----	45
第五章. 結果與討論-----	49
5.1 底泥採樣及檢測分析-----	49
5.2 批次降解試驗-----	50
5.3 相反轉法測試結果-----	56
5.4 管柱測試結果-----	65
5.5 模場試驗許可辦理情形-----	67
5.6 本技術與以往技術之差異-----	68
5.7 本技術在實場應用之可能限制-----	69
5.8 本技術之成本效益分析-----	75
5.9 本專案衍生技術專利延續辦理情形-----	76
5.10 結論-----	79
5.11 主要建議意見及未來或後續執行建議-----	80

參考文獻

附錄

## 圖 次

圖1.	河川底泥之組成-----	2
圖2.	砂層中直接進行乳化液相反轉之情況-----	5
圖3.	現址相反轉法施作前中後之預期優勢菌群分布示意圖-----	8
圖4.	PCB 之同源物-----	12
圖5.	厭氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑-----	14
圖6.	好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑-----	14
圖7.	厭氧—好氧序列式處理之方式降解 PCBs -----	14
圖8.	確認具有降解PCB能力之菌株與脫鹵球菌有相當高親緣關係-----	15
圖9.	HCB 可能之生物脫氯反應路徑-----	17
圖10.	氯苯類降解過程中之菌相結構-----	18
圖11.	食品級奈米乳化液動態光散射儀量測結果與電子顯微鏡影像-----	22
圖12.	<i>Dehalococcoides</i> 在不同溫度下脫氯作用主要基因表現情況-----	24
圖13.	培育溫度對 <i>tceA</i> 基因表現之影響-----	24
圖14.	河道中測量之斷面位置-----	35
圖15.	計算近似斷面之斷面圖-----	35
圖16.	模場試驗流程圖-----	37
圖17.	現地試驗設施操作示意圖-----	42
圖18.	現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖-----	42
圖19.	現地模場試驗之設施-----	43
圖20.	本計畫第 1 次底泥採樣地點-----	49
圖21.	Aroclor 1254 厭氧生物降解情形-----	53
圖22.	HCB 厭氧生物降解情形-----	53
圖23.	Aroclor1254 降解之控制因子分析圖-----	55
圖24.	HCB 降解之控制因子分析圖-----	55
圖25.	Arochlor 1254 批次試驗之因子交互反應-----	56
圖26.	HCB 批次試驗之因子交互反應-----	56
圖27.	出流液中多氯聯苯 Aroclor 1254 濃度變化-----	58
圖28.	回收前後管柱不同分段之底泥中 Aroclor 1254 濃度-----	58
圖29.	重複試驗出流液中 Aroclor 1254 濃度變化-----	59
圖30.	重複試驗回收前後管柱不同分段之底泥中 Aroclor 1254 濃度-----	59
圖31.	出流液中 HCB 濃度變化-----	59

圖32.	回收前後管柱不同分段之底泥中 HCB 濃度-----	60
圖33.	生物可及性之示意圖-----	61
圖34.	Aroclor 1254 之菌群 DGGE 分析結果(第 100 天)-----	62
圖35.	HCB 之菌群 DGGE 分析結果(第 42 天)-----	62
圖36.	回收後管柱中不同分層之底泥中菌相分布情形-----	65
圖37.	回收後管柱中不同分層之底泥中 Aroclor 1254 變化情形-----	66
圖38.	回收後管柱中不同分層之底泥中 HCB 變化情形-----	66
圖39.	依水利署要求套繪之地籍圖(a)與場址底泥厚度圖(b)-----	68
圖40.	不同粒徑玻璃砂之出流質量圖(a)與累積質量圖(b)-----	78

## 表 次

表1.	荷蘭之底泥與土壤中 SRC 值-----	2
表2.	本計畫相關污染物之物理化學特性-----	12
表3.	Aroclor 1254 所含氯聯苯同源物成分-----	13
表4.	確認具有降解 PCB 能力之菌株-----	14
表5.	生物產氫技術之比較-----	20
表6.	已報導之產氫菌、使用基質、測試程序及相對氫氣產量-----	20
表7.	張書奇實驗室所調製之食品級奈米乳化液特性-----	22
表8.	暗發酵產氫菌馴養所使用之基質-----	27
表9.	PCBs 與 HCB 萃取條件-----	30
表10.	變性梯度膠體之配置-----	31
表11.	本計畫擬使用之引子對序列-----	31
表12.	田口方法中 4 因子 3 水準之直交表實驗設計-----	32
表13.	二仁溪斷面量測水深當時斷面面積-----	36
表14.	模場試驗之不同組別-----	38
表15.	暗發酵菌種所使用之基質-----	40
表16.	本計畫之甘特圖(第 1 年)-----	46
表17.	本計畫之甘特圖(第 2 年)-----	48
表18.	二仁溪匯流處底泥 Aroclor 1254 檢測分析結果-----	50
表19.	批次降解實驗以田口方法實驗設計之因子條件-----	51
表20.	不同實驗組合下 Aroclor 1254 之移除率-----	53
表21.	不同實驗組合下 HCB 之移除率-----	54
表22.	田口實驗室設計之 Aroclor 1254 批次降解之因子反應-----	54
表23.	田口實驗室設計之 HCB 批次降解之因子反應-----	54
表24.	Aroclor 1254 批次降解實驗菌相分析定序結果-----	63
表25.	HCB 批次降解實驗菌相分析定序結果-----	63
表26.	本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析-----	70
表27.	現地模場試驗預期困難及其解決方案-----	74
表28.	本專案衍生之專利辦理情形-----	77
表29.	立即可行建議意見及未來或後續執行建議-----	79
表30.	中長程建議意見及未來或後續執行建議-----	79

## 附 錄 次

- 附錄一 二仁溪底泥中 Aroclor 1254 檢測原始資料
- 附錄二 本計畫獲得用地許可公文
- 附錄三 本計畫復舊作業程序
- 附錄四 以改良式凝膠法進行底泥顆粒分離之專利申請表首頁及底泥玻璃化方法獲得專利公文
- 附錄五 本計畫之品保品管作業程序

(空白頁)

## 報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署「105 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」項下「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發)」之期中報告，本報告以下分為計畫成果摘要與計畫報告本文兩大部分。計畫報告本文下分五章說明，即前言、研究目的、文獻探討、研究方法與過程、結果與討論；於第五章之後為參考文獻與附錄；專案成果績效自評表置於專案基本資料表之後。

(空白頁)

## 第一章 前言

章節摘要：本章主要針對計畫之背景進行說明，共分為河川底泥重要性、研發技術原因、計畫主要方法與計畫經費期程進行簡要說明。

河川底泥在河川生態系中扮演極為重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲 (benthic) 或是淺水棲 (epibenthic) 生物之棲地與洄游魚類覓食與繁衍地等。河川底泥既可成為河川污染之去處 (sinks) 也可成為污染源頭 (sources)，當河川水中污染濃度高時，污染物可藉由吸附、沉澱、凝膠凝伴隨顆粒沉降等機制進入底泥中；但當水中污染濃度低時，底泥卻可成為污染來源，將污染物重新釋出於水體中 (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001)。底泥不僅與地表水水質緊密互動，息息相關，也與地下水污染有互動關係。當地下水遭受污染時，當枯水期地下水涵養河川時 (地下水由含水層流出至河川)，污染之地下水進入底泥之孔隙中，在超越底泥涵容能力下，可進而污染河川水質；同理，當河川水涵養地下水時，河川污染物也有機會進入地下水含水層中。而底泥並非只有污染物、礦物質、土壤顆粒與孔隙水而已，尚包括海水鹽度、有機顆粒、底泥微生物與氣體等 13，如圖 1 所示。而按照我國現行土壤與地下水污染整治法 (99 年 2 月 3 日施行) 之定義，底泥係指因重力而沉積於地面水體底層之物質，其定義似乎較為偏向固體顆粒，因孔隙水與氣體應不至有明顯沉降行為，此定義與牛津辭典之定義相似。美國環保署定義底泥係指起源於岩石或未固結沉積物之碎裂物質經過水體傳輸、懸浮或是沉降之物質 (Unknown, 2015a)，此定義似乎更局限於無機顆粒，本計畫之底泥定義以我國法規定義為準。

底泥遭受持久性有機污染物之污染後，污染物將可循食物鏈進入動植物及人體，造成生態系損害及人體健康危害。持久性有機污染物大多為疏水性之有機污染物，亦即水溶性較低而脂溶性高之有機污染物，通常具有較高之  $\log K_{ow}$  值，容易蓄積於底泥有機質中，一旦進入生物體內，容易累積於脂肪組織。一般以為，此類污染物質既存在於底泥中，則相對不易移動，對生態系與人體健康而言風險應不如存在土壤或地下水中者，但是以荷蘭所制定之環境嚴重風險濃度 (serious risk concentration, SRC) 而言，疏水性有機污染物則是以底泥中者之風險較處於土壤中者為高 (按：此值愈低者，對環境或人體健康風險愈大)，綜整該報告中所提供之 50 種污染物，大部分底泥中重金屬之 SRC 較土壤中為高，表示相同濃度下其風險應較小，多環芳香烴類則幾乎完全一致，表

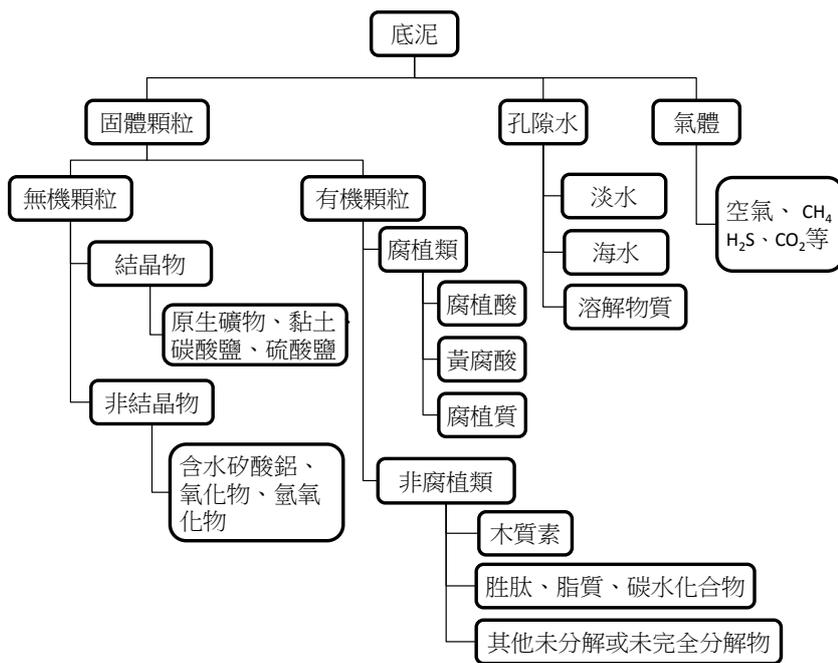


圖 1 河川底泥之組成(Mulligan et al., 2010)

表 1 荷蘭之底泥與土壤中 SRC 值

	土壤中之 SRC			底泥中之 SRC		
	SRC <sub>eco</sub>	SRC <sub>human</sub>	整合 SRC <sub>soil</sub>	SRC <sub>eco</sub>	SRC <sub>human</sub>	整合 SRC <sub>sed</sub>
二氯苯(總合)	19	476	19	19	336	19
六氯苯	2.0	2.7	<b>2.0</b>	2.0	0.23	<b>0.23</b>
PCB28	-	<b>0.69</b>	<b>0.69</b>	-	<b>0.06</b>	<b>0.06</b>
PCB52	-	<b>0.28</b>	<b>0.28</b>	-	<b>0.03</b>	<b>0.03</b>
PCB101	-	0.61	0.61	-	0.20	0.20
PCB118	-	1.9	1.9	-	0.69	0.69
PCB138	-	0.32	0.32	-	0.28	0.28
PCB153	-	0.46	0.46	-	0.37	0.37
PCB180	-	0.17	0.17	-	0.45	0.45
PCB77	-	<b>0.00063</b>	-	-	<b>0.00014</b>	-
PCB105	-	0.00063	-	-	0.00021	-
PCB118	-	0.00076	-	-	-	-
PCB126	0.92	0.00030	-	0.92	0.00016	-
PCB156	-	0.00032	-	-	0.00027	-
PCB157	-	0.00032	-	-	0.00025	-
PCB169	-	0.00026	-	-	0.00018	-

示風險程度大致相當，單環芳香族（如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等）數值也相近，塑化劑部分則是高低互見，**其中仍以含有苯環結構之氯化有機物之差異最大，顯示這一類污染物在底泥中之風險較在土壤中為高**，茲摘錄報告中部份數值供參考，如表 1 所示(Lijzen et al., 2001)。雖然人體風險部分因國人與荷蘭人飲食習慣與食物類別難免有異且氣候不同可導致暴露途徑與攝取量之不同，但以兩國均面海，且國人飲食習慣日漸西化，可算是歐美國家中較為相近者；生態風險部分由於國內研究正在建立本土化生態指標中，此部分僅供參考。其中，氯苯類以二氯苯並無差異而六氯苯（hexachlorobenzene, HCB）在底泥中相對風險最高，其土壤中 SEC 為底泥中 SEC 之 8.7 倍；PCBs（polychlorinated biphenyls, PCBs）類中除 PCB180 外，其餘土壤中 SEC 為底泥中 SEC 之 1.1 至 4.5 倍，故 HCB 與 PCBs 應屬相對風險較高者。由於目前 PCB 類污染物已經沒有商品化之單品可購買，故本計畫選定 **HCB 及 Aroclor 1254** 作為本計畫之目標污染物。

我國河川底泥污染依行政院環境保護署過去十餘年來持續監測資料顯示，二仁溪底泥中屢次檢出含氯之疏水性有機污染物。就 PCBs 而言，其底泥表層（0 ~ 15 公分）底泥中之 PCBs 之主要成分為 Aroclor 1240，深層則接近 Aroclor 1242 和 Aroclor 1254 之特徵（16 ~ 35 公分），其濃度為 0.48 ~ 4.32 mg/kg（王一雄，2000），PCBs 部份，因已經遠超我國現行之底泥品質指標標準下限值（ $0.09 \text{ mg kg}^{-1}$ ）約 5 ~ 50 倍；中山大學李宗霖教授團隊於 2004 年曾檢測高屏溪河口之 PCBs，最高濃度可達 6.681 mg/kg，為現行指標之下限值之 74.2 倍，為上限值之 6.0 倍；嘉南藥理科技大學陳意銘教授團隊曾於 2005 至 2006 年於二仁溪採樣，經檢測後發現濃度可高達 2.718 mg/kg，為現行指標之下限值之 30.2 倍且已超出上限值 2.4 倍；本計畫主持人曾於 2011 年 5 月針對二仁溪與三爺溪匯流處之底泥進行模場試驗之底泥採樣及分析，在分析之前已經針對所有底泥（約 500 公升）進行充分混合才取樣，經檢測發現 PCBs 平均濃度已經超出下限值 2.71 倍，但該採樣處之 PCBs 並非採自歷史檢測紀錄上全河段最高處。HCB 之檢測資料相當有限，目前僅有環保署資料顯示中央管之 26 條主要河川中，以八掌溪與急水溪中濃度較高，但均在  $10 \text{ } \mu\text{g/kg}$  以下，中山大學李宗霖教授團隊於 2004 年曾檢測高屏溪河口之 HCB，濃度介於  $0.151\text{-}8.109 \text{ } \mu\text{g/kg}$  之間；本計畫主持人曾於 2014 年針對二仁溪中下游 6 個地點進行底泥採樣之 HCB 檢測，濃度介於  $0.8\text{-}1.3 \text{ } \mu\text{g/kg}$  之間，雖然濃度並不高，但也證實台灣河川底泥中仍有 HCB 存在且幾乎無未檢出之樣品，可見污染相當廣泛。由以上數據可見，我國底泥 PCBs 污染相當嚴重而 HCB 污染相當廣泛；且此兩種污染物在底泥中之風險較土壤中相同濃度污染之風險更高，實有

進一步進行整治技術研發之必要。

本研究團隊在過去五年中陸續以食品級奈米乳化液注入完成二仁溪底泥中 Aroclor1242、Aroclor1254 之生物復育模場試驗、並以奈米氧化鐵進行重金屬回收去除研究，證實添加奈米乳化液之組別確實有較佳之整治成果，但以生物整治可能曠日廢時，自第三年起改以不穩定之乳化進行直接回收底泥中疏水性有機物並以殘存之乳化液協助污染物之繼續降解，以多溴二苯醚(期刊論文審查中)、鄰苯二甲酸酯類塑化劑與苯(a)駢芘(期刊論文審查中)為研究標的，發現以直接混合回收方式進行單次操作即可以有效去除新加入底泥中之污染物，但對於現地已經風化且濃度較低之目標污染物則相對效果較差，必須藉多次回收方能達到預期效果；去年(104 年度)則進行實驗室中三項新現地整治技術之開發研究：即磁性活性碳、底泥玻璃化與改良式凝膠過濾；三項技術中以底泥玻璃化最具有高收益之應用潛力，本希望今年繼續底泥玻璃化之模場試驗，但以該電磁感應主機需要電壓 380 V 與電流 65 安培之迴路需求，在二仁溪河川地進行高壓電接線困難尚無法有效解決前尚難以進行。

今年因實驗室已初步完成以乳化液在管柱中直接進行相反轉有效回收含水砂層中三氯乙烯之實驗，證實在砂層中可以有效地將砂層中之三氯乙烯部分質量流洗出來，殘存之乳化液則改變砂層性質而形成一道傳輸屏障，可將剩下之三氯乙烯有效地吸附在砂層中，如下圖所示，分別在管柱之側面第一孔（離入口最近）、第二孔（管柱中段）、第三孔（離出口最近）及出口進行採樣分析。圖 2a 是指單一粒徑砂層在加入高濃度 TCE 之脈衝式注入後，其波峰在砂層中經過，約在 5.0 PV（孔隙體積）後，各取樣點均會出現較為平穩之濃度，此時注入相反轉溫度以上之乳化液（圖 2b），即可發現另一濃度高峰出現，然後隨即將濃度降到幾乎無法檢測之濃度，表示乳化液在管柱中進行相反轉之後可將砂層特性轉換為有效之阻絕 TCE 繼續流洗出來之屏障物，此結果顯示，乳化液在底泥中應可有類似效果。而且，河川底泥中許多危害性較高之疏水性污染物之  $K_{ow}$  值均在三氯乙烯  $K_{ow}$  值之百倍以上（如 PCBs、HCB、苯(a)駢芘、多溴二苯醚等），此現象應更加顯著。另在執行科技部產學合作計畫過程中，本實驗室已經能夠成功利用熱篩方法篩選出現地可以有效利用乳化液進行產氫之菌種，也已經證實本土之脫鹵球菌在較高溫度下，可有效分解 TCE；由於近來文獻指出降解 TCE 之脫鹵球菌也可以降解 PCBs 與 HCB (Jayachandran et al., 2003; Fennell et al., 2004; Bedard et al., 2007; Adrian et al., 2009)，故本土之脫鹵球菌應該也可能具有降解 PCBs 與 HCB 之能力。此技術與以往研究技術比較，有施加動力小與應用現地生物菌群進行低成本與快速整治之優勢，並且將

整治完成之底泥轉化為可利用之加蓋資材，做到污染介質資源化之目的，可進一步降低整治成本。

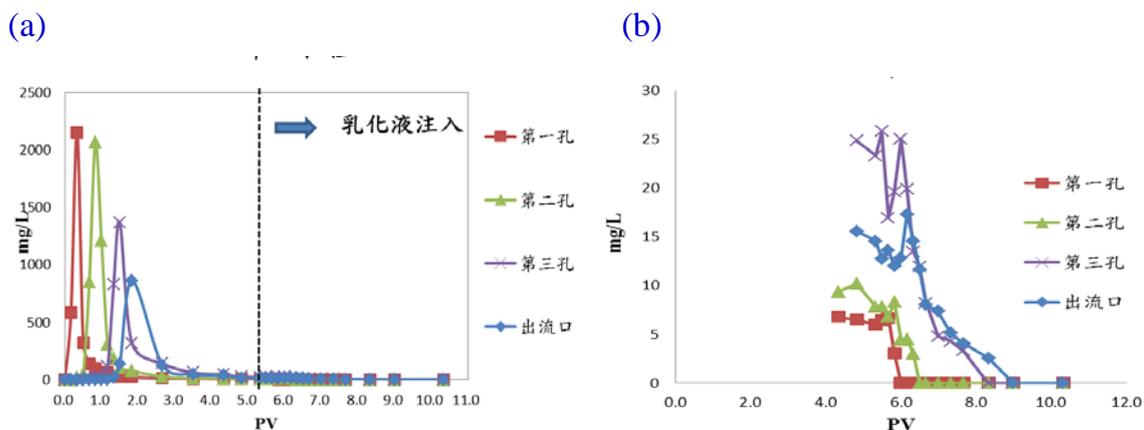


圖 2 砂層中直接進行乳化液相反轉前 (a) 後 (b) 之濃度變化之情況

本計畫之申請期程為 2 年，但實際核准執行期程為 1 年，自民國 104 年 11 月 17 日至 105 年 11 月 16 日止，經費來源為行政院環境保護署，計畫總經費為新台幣 145 萬元整。

(空白頁)

## 第二章 研究目的

章節摘要：本章主要針對計畫之研究目的進行說明。

本專案計畫研究目的有三：一為發展立即有效降低疏水性含氯有機污染物在底泥中質量之現地乳化液相反轉法；一為有效利用已初步潔淨之底泥作為阻隔深層底泥中之本土化之底泥加蓋技術；一為利用高溫及足夠停留時間篩選產氫菌與上層未受明顯影響之有效厭氧還原脫氯菌群進行持續有效之含氯有機污染物降解。研究目的之一著眼於含氯疏水性有機污染物在底泥中之風險明顯較大，若能在短時間內將表層底泥中之污染物質大幅降低，即可有效降低生態與健康風險；研究目的二則是因目前主動式加蓋物之成本並不低，且在鋪設後常因厭氧微生物產氣造成隆起現象而形成困擾，故有效利用已經移除大部分污染物之底泥直接回收做為加蓋物，在略為擾動情況下，可有效重組底泥粒徑分布，使較大粒徑底泥先沉降，較小粒徑底泥顆粒較慢沉降，有通氣特性也可逐步增加污染物與顆粒表面、有機質與微生物接觸機會，可吸附阻擋自下方向上擴散之污染物通量；研究目的三則是經過現地加入高溫水在油中乳化液將造成孔隙水中之氣體遭到加熱形成氣泡，而將表層底泥浮動造成輕微擾動之情況且因上層水柱影響而迅速降溫，下層底泥因受較長時間之高溫接觸達到微生物熱篩之效果，產氫之內孢子生成菌（如 *Clostridia* 屬之菌群）將成為優勢菌，上層迅速降溫結果將無熱篩效果而僅有略微增溫之效果，而絕大多數已知之厭氧還原脫氯菌群最適宜生長溫度均在 35-37°C 之間，也因增溫效果成為上層底泥中主要優勢菌，故於回收操作完畢後，可形成如圖 3 之優勢菌群分布；下方產氫菌可利用殘餘之乳化液進行產氫，上層之厭氧還原脫氯菌群則可有效利用氫氣作為電子供給者將尚未完全移除之含氯疏水性有機物（hydrophobic organic compounds, HOCs）繼續分解去除；在稍微加壓壓實之後，可使已經蓬鬆之底泥回復較為緻密之情況，由下方為擾動底泥向上傳輸之污染物通量受到阻隔與生物分解之屏障，避免直接接觸上部水體以及表層底棲生物。

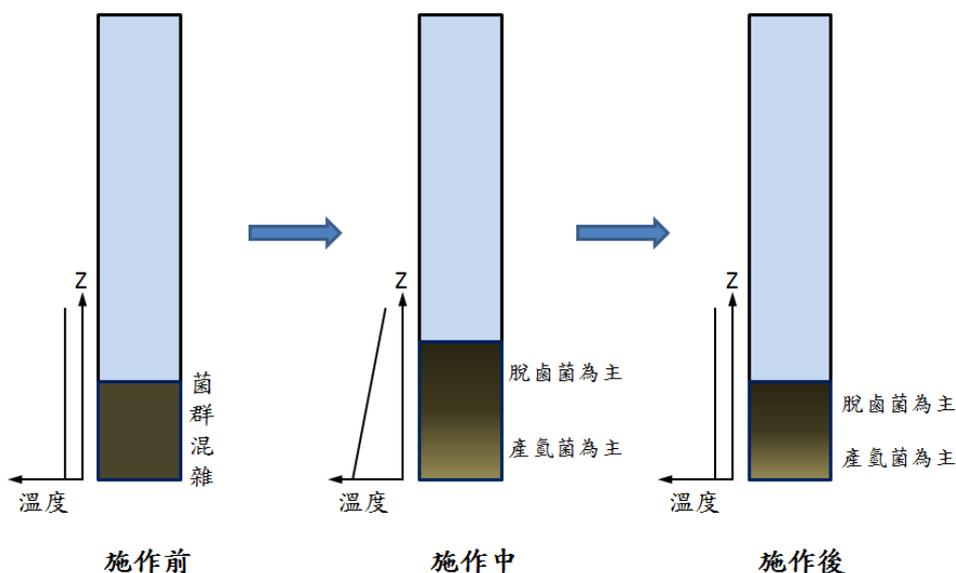


圖 3 現址相反轉法施作前中後之預期優勢菌群分布示意圖

### 1. 計畫重要性

以下針對技術之學術性、創新性與產業應用價值說明計畫之重要性。國內底泥整治技術發展及實場整治尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行大規模整治，其中較為常見者有浚漂法 (dredging)、水域掩埋 (confined disposal facility)、自然回復 (natural recovery)、水下掩埋 (confined aquatic disposal)、現址加蓋處理 (in situ capping) 及深海棄置 (deep ocean dumping)，如圖 4 所示 (Adriaens et al., 2006)。以下僅就目前較盛行之自然回復法、浚漂法、活性碳添加法與底泥加蓋法進行說明。自然回復法基本上與地下水污染之監看式自然衰減法 (monitored natural attenuation) 類似，主要是監測底泥中之污染物藉由生物與非生物程序 (如稀釋、擴散、吸附、光解、水解、生物降解等程序) 是否可在合理時間範圍內達到整治目標之評估方法，若是學理上可行，則可與當地主管機關進行研商受體風險、整治目標、整治時間與監測方式再進行 (Wiedemeier et al., 1999)；浚漂法 (dredging) 則是利用動力機械將污染底泥直接挖除並且運送到中間處理單元進行處理後再進行最後處置，其中間處理可利用目前相當成熟之廢棄物處理技術進行處理，最終處置也是應用廢棄物最終處置方式進行處理，其最為人所詬病者即為浚漂過程中可導致污染程度高之細小底泥顆粒再懸浮、遷移而擴散污染，其次則是因高污染之細小顆粒較難有效移除導致成效往往存疑 (Perelo, 2010)；活性碳添加法最主要之清除機制有賴活性

碳對於非極性或是相對低極性物質之強吸附能力，能夠有效降低其生物可及性，甚至當已吸附污染物之活性碳為水生浮游動物攝食後，仍能有效吸持污染物，甚至能夠降低其體內之污染物累積濃度(Millward et al., 2005)，此種方法較適用於流速緩慢之河川、港灣或是停留時間長之湖泊，但對於一般國土較為狹小、河道較為狹窄且坡陡流急之底泥而言，則較不適用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物中加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理 (active capping)；此外，也有將天然沸石(Jacobs and Förstner, 1999)、薄層有機物(Murphy et al., 2006)、天然植物殘餘物與有機吸附材(Tang and Weber, 2006)、飛灰(Burgess et al., 2009)或是活性碳(Jonker et al., 2009)吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，底泥上方外加一層加蓋物可能並不適合；且近來有學者應用生命週期評析方法研究指出雖然自然回復與天然有機物衍生活性碳在污染整治效果上可能不如煤炭衍生之活性碳，但就整體技術生命週期對環境之衝擊而言，煤炭衍生之活性碳顯然造成更大之環境負擔(Sparrevik et al., 2011)。因此，就綠色整治技術而言，應用現地底泥作為直接加蓋材料在整體環境衝擊上應較為接近利用天然物質衍生之活性碳。且本計畫提出之方法整合物理化學與生物篩選降解，文獻中尚未見到任何相關報導，應屬具有學術探討之價值，也具有相當創新性，預計研發完成可申請至少一項專利（系統方法之專利以及菌種菌群專利），並且尋求技術授權移轉之可能性亦高。

(空白頁)

### 第三章 文獻探討

章節摘要：本章主要針對與本計畫相關之文獻進行回顧與探討。

本計畫目標污染物為 HCB 與 Aroclor 1254，HCB 在底泥中往往停頓於二氯苯（dichlorobenzene, DCB）與氯苯（monochlorobenzene, MCB），故將者這些衍生污染物之物理化學特性一併整理如表 2 所示。氯苯類化合物曾被用殺蟲劑、殺草劑之原料及各種化學品之原料或是中間產物，如製藥、香料、色素等 (Adrian and Görisch, 2002; Chen et al., 2010)，也曾經用於殺滅洋蔥、高粱、小麥及其他穀物種子之黴菌，在遭到殺蟲劑應用禁用後，以曾經用於軍方煙火或是儀式用藥劑及用於生產合成橡膠、電極製作時之孔隙控制材料、木材防腐劑等等 (Unknown, 2015b)。HCB 雖然已經禁用多年，但在環境中污染情況廣泛且不易降解，故也列名於最早期之 12 種持久性有機物染物（persistent organic pollutants, POPs）名單中 (Chen et al., 2010)。三種 DCB 中，則以 1,4-DCB 之商業用途最大，25-55% 用於浴室與垃圾儲存桶之芳香劑，也用於殺滅蛾類、黴菌等，近年來也用於製造聚苯硫醚樹酯；1,2-DCB 則主要做為製造 3,4-dichloroaniline 除草劑之前驅物，也可當作合成色素及除臭劑之溶劑；1,3-DCB 則用於除草劑與除蟲劑製造，也用於藥物與色素製造 (Unknown, 2015b)。多氯聯苯早期主要用途為加熱熱媒、變壓器與電容器絕緣油、阻燃劑、油墨、黏著劑、複寫紙中之隱藏油墨、油漆、殺蟲劑之延伸劑、塑化劑、聚烯烴類載劑、表面塗料、電氣絕緣、金屬表面塗層等。美國境內商品化製造時期為 1929 至 1977 年，其中最大宗使用者為 Aroclor 1016、Aroclor 1242 與 Aroclor 1254，Aroclor 為 Monsanto 公司之商標名，4 個數字之前 2 個數字為單一分子中之碳數（所有 PCBs 應該都是 12，僅有 Aroclor 1016 是例外，其碳數仍為 12），後兩個數字為氯所占質量百分比（僅有 Aroclor 1016 是例外，其氯質量百分比為 42%），晚期製造之 Aroclor 1254 高氯數之帶有 ortho 位置之氯基之四氯聯苯同分異構物較早期者更多，以毒性當量計算時導致其毒性當量更高，且 Aroclor 1254 在禁用前數年內產量與用量均達高峰，這是近來許多學者投入 Aroclor 1254 研究之主要原因 (Unknown, 2015b)。也由於 PCB 之廣泛使用及其商業應用範圍非常廣，導致污染範圍也非常廣，加上後來發現其在環境中難以降解且有相當高之毒性，也列名為最早期之惡名狼藉之 POPs 名單中 (Geyer et al., 2000)。

由表 2 之污染物之物理化學特性可知 HCB 與 Aroclor 1254 均屬不易溶於水之污染物；且兩者之  $\log K_{ow}$  均高，表示在水與底泥有機質之間，兩者均傾向吸附於有機質中而不易進入水相中；其密度均大於水，溶於底泥孔隙水中 HCB 與 PCBs 污染團均可能向下移動；相當高之沸點與相對低之  $K_H$  值顯示 HCB 不易由水中進入氣相，亦即提供底部散氣，也不易進入氣相中，PCB 之  $K_H$  值則相對較高且水中溶解度較高，有較高趨勢進入氣相中。相對地，當 HCB 降解至 DBC 與 MCB 時，其  $\log K_{ow}$  降低 2 個數量級，水中溶解度急遽增加，蒸氣壓也增加約 5 個數量級，其性質與三氯乙烯類似，因此有可能由吸附相經由水相進入氣相。Aroclor 1254 之同源物結構式如圖 4 所示。將此圖與表 3 之 Aroclor 1254 之所有同源物之化學式命名比較，即可看出 Aroclor 1254 中氯鍵結於 ortho 位置（與聯苯鍵相鄰位置如 2, 2', 6, 與 6'）之同源物非常多。

表 2 本計畫相關污染物之物理化學特性(Unknown, 2015b)

污染物名稱	HCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	MCB	Aroclor 1254
分子量	284.78	147.00	147.00	147.00	112.56	328.00
MP (°C)	231	-16.7	-24.8	52.7	-45.6	No data
BP (°C)	325	180	173	174	132	363-390
閃火點 (°C)	No data	28	No data	67	29.4	No data
密度(g/cm <sup>3</sup> , 23°C)	2.0440	1.3059	1.2884	1.4600	1.1058	1.5400
蒸氣壓(mmHg, 25°C)	1.09E-05	1.36	2.15	1.77	8.80	7.71E-05
Log $K_{ow}$	5.73	3.43	3.53	3.44	2.84	6.5
水溶解度 (mg/L, 20°C)	0.006	156	125	80	500	0.012, 0.057
$K_H$ (atm·m <sup>3</sup> /mol)	5.80E-04	1.92E-03	2.80E-03	2.41E-03	5.58E-03	2.00E-03

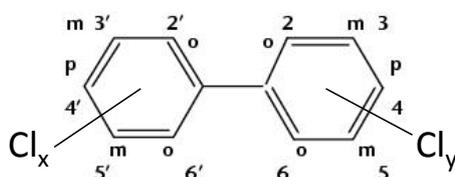


圖 4 PCB 之同源物 ( $x+y \leq 10$ )

底泥中 PCBs 之生物降解方面，在國外方面，本計畫主持人張書奇之指導教授 Prof. Peter Adriaens (University of Michigan at Ann Arbor) 為極少數於 1980 年代即進行 PCBs 生物分解實驗之前驅研究學者之一 (Adriaens et al., 1989)，並且近年來也致力於河川底泥之研究 (Adriaens et al., 2006)，PCBs

之生物分解可分為礦物化 (Mineralization) 與共代謝 (Cometabolism) 兩種，

表 3 Aroclor 1254 所含氯聯苯同源物成分

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

資料來源：Kohler et al. (1988)

礦物化是指將 PCBs 完全分解為氯離子、二氧化碳與水，共代謝則是微生物在進行結構相似之其他污染物分子分解時也同時將 PCBs 分解，共代謝之結果通常只累積中間產物，而無法達到完全礦物化，但在某些情況下，曾經有不同菌種可相繼以共代謝方式，將目標污染物礦物化之情況。環境中影響 PCBs 生物分解之因子至少包括化學物結構、官能基鍵結情況、水中溶解度、底泥吸附情況、其他 DNAPL 存在與否、污染物濃度、水溫、可利用之電子供應者、競爭之電子接受者、pH 值等 (Borja et al., 2005)。厭氧與好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑如圖 5 與圖 6 所示。其餘詳細之可能生物分解路徑可參考相關文獻，如 Borja 學者之論文。於厭氧情況下，微生物可有效脫除位處於對位與間位之氯 (para and meta)，而好氧情況下，則較容易脫除鄰位 (ortho) 位置上之氯，故有學者提出以厭氧—好氧序列式處理之方式降解 PCBs，如圖 7 所示 (Abramowicz, 1990)。近年來學者針對能夠有效降解 PCBs 之菌株進行回顧，發現相關菌株與目前可以有效降解地下水含氯有機污染物氯化乙烯類污染物之菌株有相當之親緣關係 (如表 4 與圖 8 所示)，均屬於綠彎菌門 (*Chloroflexi*

phylum) 之菌種。此現象也再次顯示脫鹵球菌適合之生長條件似乎也可有效刺激 PCB 降解菌之生長。

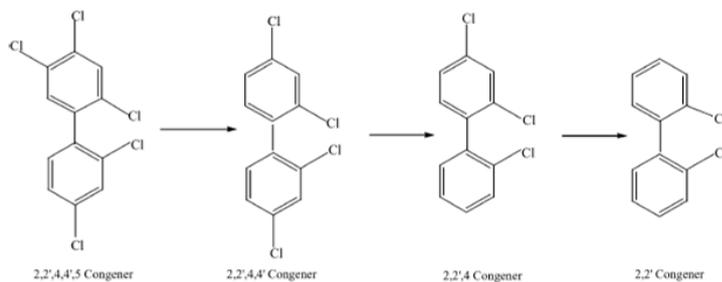


圖 5 厭氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja et al., 2005)

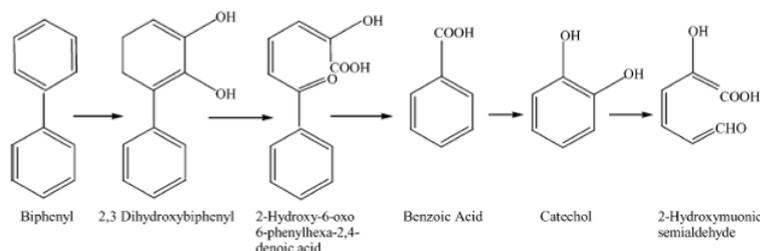


圖 6 好氧情況下之 PCBs 可能生物分解路徑 (Borja et al., 2005)

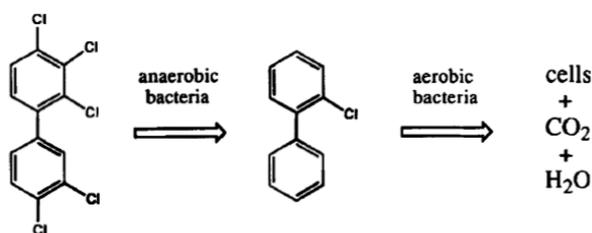


圖 7 厭氧—好氧序列式處理之方式降解 PCBs (Abramowicz, 1990)

表 4 確認具有降解 PCB 能力之菌株(Sowers and May, 2013)

菌株	電子供給者	培養情況	參考文獻
<i>'Dehalobium chlorocoercia'</i> DF-1	氫氣、甲酸	Isolate	Wu et al. (2002)
Strain o-17	乙酸	Co-culture	Cutter et al. (2001)
Phylotype DEH-1 0	不明確 <sup>a</sup>	Sediment microcosm	Fagervold et al. (2005); Watts et al. (2005); Fagervold et al. (2007)
Phylotype SF-1	不明確 <sup>a</sup>	Sediment microcosm	Fagervold et al. (2005); Watts et al. (2005); Fagervold et al. (2007)
<i>Dehalococcoides</i> sp. CBDB1	氫氣	Isolate	Adrian et al. (2009)
<i>Dehalococcoides mccartyi</i> 195	氫氣	Isolate	Fennell et al. (2004)

註：<sup>a</sup>於 acetate, propionate, butyrate 混合液中生長。

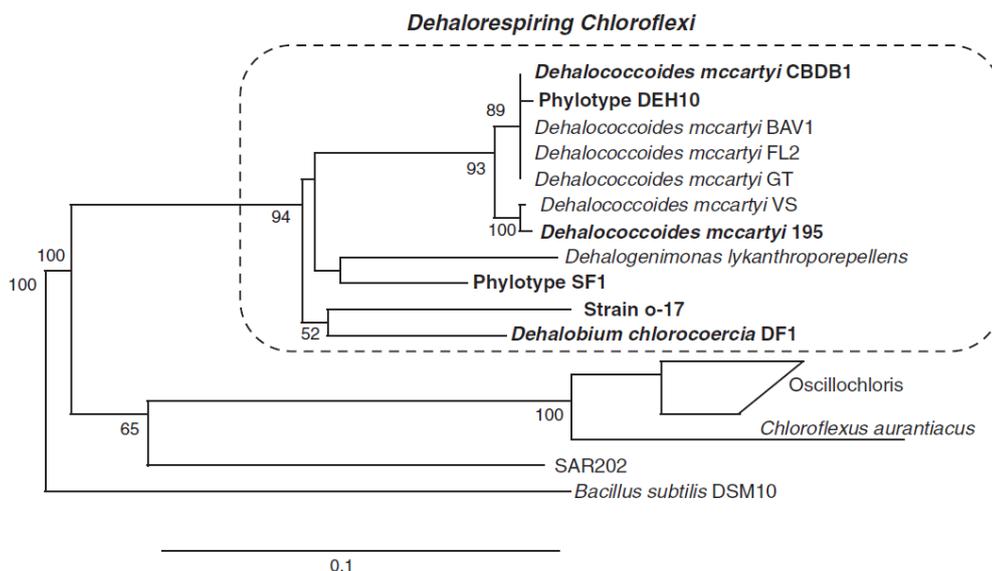


圖 8 確認具有降解 PCB 能力之菌株與脫鹵球菌有相當高親緣關係(Sowers and May, 2013)

國內底泥中 PCBs 之生物降解方面，則以東吳大學張碧芬與袁紹音教授曾以基隆河底泥進行 PCBs 生物分解研究 (Chang et al., 2001)、台灣大學王一雄教授曾調查底泥中 PCBs 之變遷 (王一雄, 2000) 及嘉南藥理科技大學錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等曾以二仁溪底泥進行 PCBs 生物分解相關研究 (錢紀銘等, 2005; 陳意銘等, 2005)，這些學者之研究證明台灣地區基隆河底泥與二仁溪受污染河段底泥微生物均對於 PCBs 具有一定之分解能力；張碧芬與袁紹音教授證明其所培養之菌群在硫酸還原及甲烷生成情況下可有效進行還原脫氯作用；王一雄教授說明 PCBs 中 congeners 分解活性與 HPLC 及 GC 分離時間有正相關關係存在；錢紀銘、陳意銘、林健榮教授等則對二仁溪中底泥之污染分佈及商品化 PCBs 之脫氯作用進行探討，再次證明二仁溪底泥中之 PCBs 與 Aroclor 1242 近似，且以 3,4,5-TCB 所馴養之菌種針對 Aroclor 1242 之脫氯量有明顯提升。本計畫主持人所執行之科技部「整合式河川底泥復育技術開發計畫」(原為國科會計畫 NSC 98-2622-E-005-024-CC2)，業針對二仁溪底泥之模擬樣品加入 Aroclor 1242 為實驗樣品，成功馴養有效之 PCB 還原脫氯菌群，並經模場試驗證實現地之厭氧脫氯菌群在相對較為適宜之條件下可在 140 天內將 Aroclor 1242 降解超過 90%(Chang et al., 2014)；但因王一雄教授較近期之研究指出二仁溪底泥中 PCB 之型態已漸漸轉變，與 Aroclor 1254 較為相近(王一雄, 2000)。經過本計畫實地採樣檢測結果也證實已經轉變為較高氯數之 PCBs，而在現地模場試驗也發現其降解程度比 Aroclor1242 明顯降低，在 190 天之試驗後，發現 Aroclor 1254 最佳降解百分比僅達 76.4%，較自然回復法之

59.1% 僅稍佳而已，且因試驗之系統係屬開放系統，試驗後期均有回升之情況，故仍具有許多不確定性，也顯示出二仁溪底泥中之 PCBs 可能仍具有相當高之隨細顆粒漂浮之遷移特性以及具有較高生態與人體健康風險（因容易蓄積於表層底泥且容易進入食物鏈）；因此，若能在短時間內移除表層底泥中絕大部分之 PCBs，對於防止其 PCBs 污染擴大與生物蓄積放大（biomagnification）之危害與風險將具有顯著貢獻。

國外從事 HCB 研究較早，曾有學者發現在嚴重污染河段常常可見之底棲生物紅蟲（*Tubifex tubifex*）攝食表層有機碳較高之細小底泥顆粒後會將其糞便排出於底泥之表層，導致在底泥中之 HCB 朝泥水界面之表層移動且其濃度提高約 3.5 倍(Karickhoff and Morris, 1985)，若河水中尚有部分溶氧，則有可能抑制其厭氧脫氯反應，並且位於界面之 HCB 將更容易隨河水遷移形成較高生態與健康風險，也有學者發現紅蟲可能是三刺棘魚（three-spined stickleback）攝取 HCB 之主要來源之一，而三刺棘魚為著名之小型底棲魚類之一(Egeler et al., 2001)，故也可能是較大型肉食性魚類之 HCB 來源之一。1992 年，學者 Hollinger 報導可利用乳酸、葡萄糖、乙醇或異丙醇之微生物菌群可有效以還原脫氯反應降解 HCB、五氯苯(pentachlorobenzene, PeCB)、三種四氯苯(tetrachlorobenzene, TeCB) 異構物、1,2,3-三氯苯(1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,3-TCB) 及 1,2,4-三氯苯(1,2,4-trichlorobenzene, 1,2,4-TCB)，但對於三氯苯(trichlorobenzene, TCB) 之厭氧生物降解則僅進行 4 週，尚未見到進一步降解到 DCB(Hollinger et al., 1992)。Dörfler 學者則是刺激土壤中微生物進行 HCB 之降解，其最終產物為 1,3-DCB，主要降解路徑為 HCB→PeCB→1,2,3,5-TeCB →1,3,5-TCB→ 1,3-DCB，其中 1,3,5-TCB 累積較多，雖有其他脫氯產物存在，但濃度上皆不如此路徑之各階產物(Brahushi et al., 2004)。在 2002 年，Adrian 與 Görisch 學者歸納了之前 HCB 生物降解之代謝路徑如圖 9 所示。A 型降解路徑較容易將三個鄰近的氯基中間的氯移除（如圖中的較粗之虛線），B 型降解路徑較容易將 3-5 個鄰近的氯基的最旁邊或最遠處的氯移除（如圖中的較粗之實線），細線與打叉的線則代表尚未觀察到高速率之轉化或是無法確認是 A 或 B 型，線旁之數字為反應自由能，似乎細菌會優先進行可獲得較多能量之反應(Adrian and Görisch, 2002)。大鼠腸胃中之細菌及數種 *Staphylococcus* species 則被研究發現可將 1,2,4-TCB 降解為 DCB 及 MCB(Tsuchiya and Yamaha, 1984)；其他來源菌種如土壤(Ramanand et al., 1993)、河川或湖泊底泥(Bosma et al., 1988; Beurskens et al., 1994; Nowak et al., 1996; Chang et al., 1997)、河口底泥(Masunaga et al., 1996; Pavlostathis and Prytula, 2000)、海中底泥(Yonezawa et al., 1994)

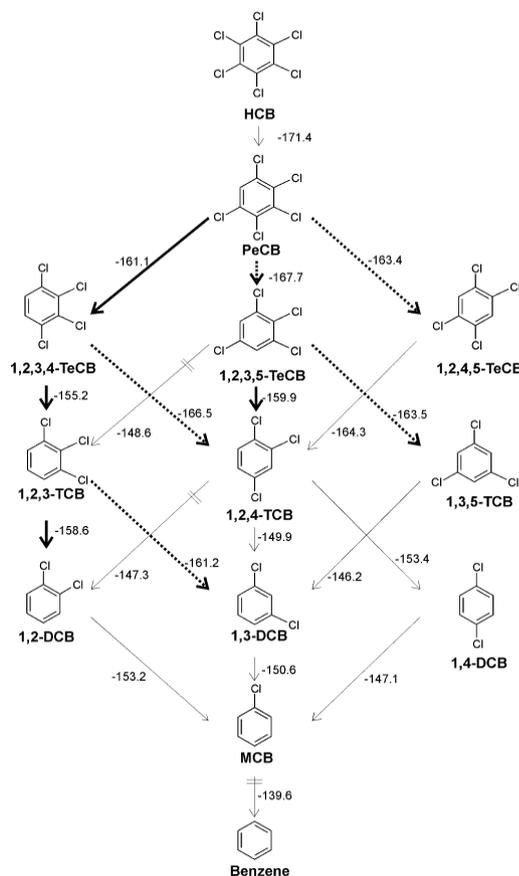


圖 9 HCB 可能之生物脫氯反應路徑(Adrian and Görisch, 2002)

、活性污泥(Yuan et al., 1999)均曾經被報導，由於 HCB 水中溶解度甚低，進行批次降解反應時常利用正己烷形成兩相以確保能夠持續提供 HCB 供微生物降解。將 MCB 繼續進行厭氧還原脫氯分解僅在底泥中曾經被發現，但因為僅在高氯數之氯苯存在之情況下才發生，故被認為可能是一種共代謝反應(Adrian and Görisch, 2002)。由於 DCB 與 MCB 之繼續降解攸關 HCB 是否能夠完全礦化與無毒化，近年來，學者們深入探討可進行進一步降解之菌種，發現這些菌種與地下水中進行四氯乙烯與三氯乙烯之菌種重疊性非常高，如脫鹵球菌 *Dehalococcoides* 中的 *Dehalococcoides mccartyi* 即曾被報到可將 MCB 繼續還原脫氯及其特定生物酶之基因 *cbrA*(Pöritz et al., 2013)，其他可將 1,2-DCB 與 MCB 繼續反應之菌種屬於 *Dehalobacter* 屬(Nelson et al., 2011)。也有學者針對河川中獲得之污泥進行氯苯類降解且針對其菌相進行 pyrosequencing，得知在不同階段有不同之菌群結構，如圖 10 所示(Vandermeeren et al., 2014)；也有學者在實驗室中之 microcosm 反應器中成功將 MCB 完全轉化為二氧化碳與甲烷(Liang et al., 2013)。但截至目前為止，尚無任何文獻顯示曾經於河川底泥中進行實場整治之報導。

國內從事底泥中 HCB 研究之學者主要為東吳大學張碧芬教授與嘉南藥理大學陳意銘教授，東吳大學張碧芬教授曾利用都市生活污水處理之污泥進行 HCB 之降解，發現所測試之最佳條件是 pH 值為 7.0，溫度為 30°C，固體物濃度為 26.8g/L，而其最終產物為 1,2-DCB 與 1,4-DCB，濃度在 50 mg/L 以下應不會造成生物分解抑制(Yuan et al., 1999)。觀察張碧芬教授與德國 Dörfler 學者之結果暗示土壤中與污泥中存在截然不同之 HCB 降解菌可將 HCB 分解為不同之 DCB 異構物。張碧芬老師也曾使用南台灣石化區排放口附近河川底泥進行 HCB 厭氧分解，發現較佳之條件是 pH 值為 6.1-6.9，溫度為 29-37°C，加入三價鐵與四價錳會抑制反應，加入乳酸或丙酮酸可加速反應，主要產物為 1,3,5-TCB(Chang et al., 1997)。陳意銘教授則是在實驗室中架設水族箱模仿河川

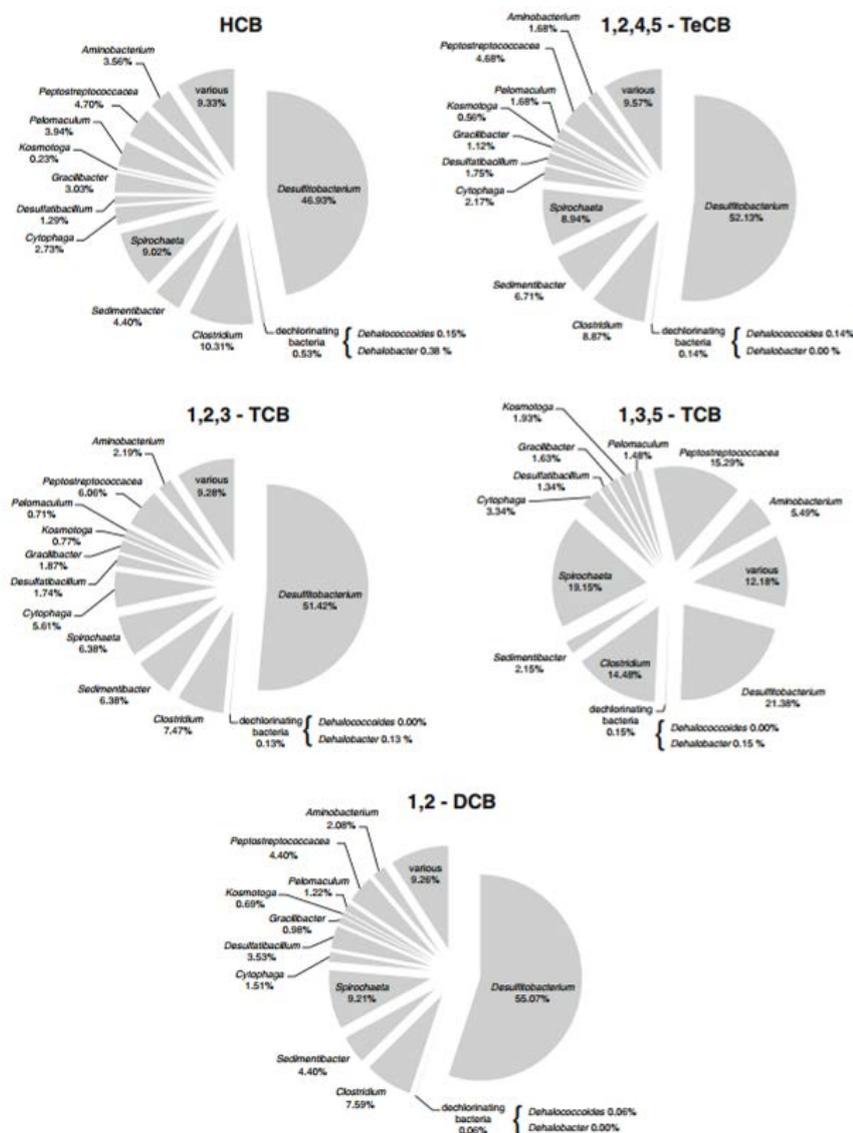


圖 10 氯苯類降解過程中之菌相結構

中底泥情況下進行試驗，自二仁溪採集實際不同深度底泥進行試驗，發現經過 180 天實驗後發現，未添加 yeast extract 組別對於低濃度 5 ppm 之 HCB 移除幾近於零，有添加 yeast extract 組別對於低濃度 5 ppm 之 HCB 顯出 90-120 天不等之遲滯期，最終產物為 1,3,5-TCB；未添加 yeast extract 組別對於高濃度 20 ppm 之 HCB 移除幾近於零，有添加 yeast extract 組別對於高濃度 20 ppm 之 HCB 顯出 60-90 天不等之遲滯期，最終產物仍為 1,3,5-TCB(陳意銘, 2005)，較為深層之底泥(深度 15 公分以下)之遲滯期較短。陳意銘教授另外自二仁溪採實際不同深度底泥進行試驗，再次進行 28 週試驗後，發現最上層(0-1 公分)之殘餘率分別為 70.2% (未添加 yeast extract) 與 55.4% (添加 yeast extract)，最深層(3 公分以下)之殘餘率分別為 1.8% (未添加 yeast extract) 與 4.6% (添加 yeast extract)。顯示 HCB 在不同深度之降解率大為不同，愈是接近表層其降解率愈低(陳意銘, 2013)。對照國外研究，均經過 3-4 個月不等之馴養與 2 至 3 次之移植，才能開始正式實驗，顯示要進行 HCB 之降解實驗必須盡早開始，避免過長之馴養期耽誤研究期程。國內另有李宗霖教授與方孟德博士曾經進行台灣高雄沿海底泥中 HCB 監測，結果顯示 40 個樣品中僅有 1 個樣品為未檢出 (ND)，其餘濃度介於 0.2-61.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Lee et al., 2000a)；其後再次進行監測應與世界上其他曾經發表之文獻報告比較，台灣之最高濃度僅次於烏克蘭黑海之監測記錄，污染程度可謂名列世界前茅(Lee et al., 2005)；早年也曾經針對數條河川底泥進行監測，發現濃度較高者為高屏溪、楓港溪、二仁溪、濁水溪與鹿耳門溪等(Lee and Fang, 1997)。

由於本計畫欲將底泥中厭氧產氫與鹵化有機污染物之生物復育作結合，故茲就暗發酵產氫進行文獻評述。目前主要之生物產氫技術為可分為生物光解 (biophotolysis)、光發酵 (photofermentation) 與暗發酵 (dark fermentation) 三種(Hallenbeck et al., 2012)，其中以暗發酵技術最為成熟且對環境要求最低，最易應用於實場化，主要優缺點如表 5 所示。主要之暗發酵菌群包括絕對厭氧菌 (如 *Clostridia*、Rumen bacteria、Methanogens、Thermophiles 等)、兼氣菌 (如 *E. coli*、*Enterobacter sp.*、*Citrobacter sp.* 等) 與好氧菌 (如：*Alcaligenes*、*Bacillus* 等)(Vrije and Claassen, 2003)。相關已知之菌種如表 6 所示(Kothari et al., 2012)。在所有產氫菌中，其中 *Clostridia* 與 *Enterobacter* 是被研究得最多的。暗發酵之產氫菌主要利用氫酵素 (hydrogenase) 將有機物的電子傳遞至氫離子進而產生氫氣。主要影響暗發酵產氫的因子包括基質、溫度、pH 值、氫氣分壓等。暗發酵最大優點即可利用廣泛之有機物質作為碳源，法國學者針對以農業廢棄物進行暗發酵相關研究進行回顧，目前已經報導用於暗發酵之農業廢棄

物有玉米桿、玉米葉、玉米莖、青草、米糠、高粱、甘蔗渣、大麥桿、大麥糠、乳牛糞尿、牛糞尿、養牛廢水、豬污泥、豬糞尿、米、胡蘿蔔、大白菜、雞皮、蛋、瘦肉、生廚餘、熟廚餘、糖精、萊姆皮、豆莢、起司乳清與棕櫚油工廠廢水等(Guo et al., 2010)，此與台灣部分河川底泥中可能存在各式各樣有機廢棄物不謀而合。學者 Lee 等人在實驗室內測試添加可食用油（玉米油、椰子油、大

表 5 生物產氫技術之比較(楊茱芳老師實驗室)

技術程序	產氣效率 (ml H <sub>2</sub> /l/h)	轉換率	優點	缺點
生物光解	2.5-13	≤0.18	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 基質為水，不虞匱乏。</li> <li>• 與碳無關。</li> <li>• 產物單純，只有氫與氧。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 產生氧氣可干擾產氫酶之作用。</li> <li>• 效率仍低。</li> <li>• 產氣可能具有爆炸性</li> <li>• 需要大量表面積。</li> </ul>
光發酵	12-83	≤1% , 80%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 可利用廢棄物產氫。</li> <li>• 可達到相當高之轉換率。</li> <li>• 可由暗發酵產物中再次產氫。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 低體積產率。</li> <li>• 以 nitrogenase 產氫之效率仍低。</li> <li>• 低光合作用轉換率。</li> <li>• 反應器成本仍過高</li> <li>• 需要大量表面積。</li> </ul>
暗發酵	10-15×10 <sup>3</sup>	33%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 可利用各種廢棄物產氫。</li> <li>• 反應器技術簡易且成熟。</li> <li>• 非無菌狀態也可行。</li> <li>• 固定型混合菌可達高效率。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 產生較多副產物。</li> <li>• 低 COD 移除率。</li> <li>• 反應器間之差異大。</li> </ul>

表 6 已報導之產氫菌、使用基質、測試程序及相對氫氣產量

Organism	Substrate	Process	Maximum yield of H <sub>2</sub> (mol H <sub>2</sub> /mol substrate)
<i>Enterobacter aerogenes</i> HU-101 (mutantAY-2)	Glucose	Batch (blocking metabolites formation)	1.17
<i>Enterobacter aerogens</i>	Molasses	Ar sparging, batch	1.58
<i>Enterobacter aerogens</i>	Molasses	Batch	0.52
<i>Clostridium butyricum</i>	Glucose	N <sub>2</sub> sparging continuous	1.4-2.3
<i>Enterobacter cloacae</i> IIT BT 08	Glucose	Continuous (immobilized bioreactor)	2.3
<i>Citrobacter sp.</i> Y19	Glucose	Batch Ar sparging	2.49
<i>Rhodopseudomonas palustris</i> P4	Glucose	Batch, with intermittent purging of Ar	2.76
<i>Clostridium butyricum</i> EB6	POME	Batch	3.2 (L/L med)
<i>Clostridium butyricum</i> ATCC19398	Glucose	Batch	1.8
<i>Clostridium acetobutyricum</i> M121	Glucose	Batch	2.29
<i>Clostridium tyrobutyricum</i> FYa102	Glucose	Batch	1.47
<i>Clostridium beijerinckii</i> L9	Glucose	Batch	2.81
<i>C. thermolacticum</i>	Lactose	Continuous	3.0
<i>Clostridium thermocellum</i> 27405	Delignified wood fiber	Batch	1.6
<i>Klebsiella oxytoca</i> HP1	Glucose	Batch	1.0
<i>T. thermosaccharolyticum</i> PSU-2	Sucrose	Batch	2.53
<i>T. saccharolyticum</i> JW/SL-YS485	Xylose	Batch	0.88
<i>Caldicellulosiruptor</i>	Sucrose	Batch	5.9
Mixed culture (predominantly <i>Clostridium sp.</i> )	Glucose	N <sub>2</sub> sparging, continuous HRT: 8.5 h	1.43
Mixed microflora	Wheat starch co-product	N <sub>2</sub> sparging continuous	1.9
Mixed microflora	0.75% soluble starch	Chemostat HRT: 17 h	2.14
Mixed microflora	Sewage-sludge	Anaerobic and acidogenic digestion	1.7

豆油與牛脂肪)是否得以加速 PCE 或 TCE 的還原脫氯作用,結果顯示產生 250 mL 以上的氣體,並且高達 236 mg/L TCE 被完全降解(Lee et al., 2000b),也顯示本研究欲利用食用油做為發酵產氫基質之構想是可行的。暗發酵的最適溫度,主要依據菌種的類別大致區分為中溫(25-40°C)與高溫(40-65°C),一般反應器之中溫條件操作在 35-37°C,但有文獻指出 26°C 亦有一定之產氫效率(Logan et al., 2002),顯示較低之溫度亦可行發酵反應,以本計畫目標場址二仁溪匯流處而言,經過本實驗室 2 年模場試驗監測溫度均介於 19-32°C 之間,夏季則介於 26-32°C 之間,應可提供穩定之環境。就操作條件而言, pH 值 5-7 可較適合氫酵素作用,較低之 pH 可能較容易形成如丁酸與乙酸,在偏高與中性 pH 值下,乙醇、乙酸、丙酸與己酸較容易形成(Fang and Liu, 2002),也有學者指出在 pH<6 時,較容易形成乙酸與丁酸, pH 較高時容易形成乙醇與乙酸(Temudo et al., 2008);經過本實驗室 2 年模場試驗監測 pH 均介於 6.8-7.5 之間,屆時可能需要稍微調整現地之 pH 值。發酵時在氣態中之氫氣分壓也必須考慮,但此部分在底泥環境中應無須考慮,因為所有產出之氫氣會立刻被使用完,通常其半生期均以秒計(Lovley and Goodwin, 1988)。而目前針對產氫菌之篩選最常使用者即為熱篩選,如文獻中曾以蔗糖為基質進行有熱篩(90°C 下 20 分鐘)與無熱篩之污泥微生物產氫之比較,發現有熱篩之反應器產氫量顯然優於無熱篩者,以限制性片段長度多態性(Terminal restriction fragment length polymorphis)進行菌群分析,發現兩組 *Clostridium* 菌種在產氫階段為最優勢菌,在產氫量減少時,有 2 組菌之呈現增加趨勢,第 1 組包括 *Bifidobacteriumthermophilum*; 第 2 組則包括 *Bacillus* spp.、*Melissococcus* spp.、*Spirochaeta* spp.與 *Spiroplasma* spp.(Duangmanee et al., 2007)。本計畫主持人與雲林科技大學楊茱芳教授合作研究地下水中三氯乙烯降解研究時曾針對污染地下水中進行熱篩,確定可以篩選出有效之利用食用油乳化液作為基質進行產氫之菌種;而本計畫將利用現地相反轉法進行高溫由在水中乳化液持續注入早成至少 90°C 下暴露 20 分鐘之條件促成底泥中之微生物轉換為以能夠產生內孢子之 *Clostridium* 菌種,再利用其在底泥中利用乳化液進行產氫,所產之氫氣可供在上層底泥中之還原脫氯菌群進行 HCB 與 PCBs 之降解。

本計畫將以計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液高濃度原液作為容易分解產氫之基質及電子供應者,使厭氧發酵菌進行反應產生氫氣,有效提供菌呼吸菌群進行 PCBs 與 HCB 之還原脫氯反應。計畫主持人張書奇所發明之奈米植物油乳化液係於實驗室中進行升溫與降溫程序所產生的,升溫之程度必須高於相反轉溫度(phase inversion temperature, PIT),使得原本是油在水

中之乳化液轉化為水在油中之乳化液，目前本實驗室已經掌握數種乳化液配方，其相反轉溫度在 70-80°C 之間（此部分技術已經申請專利，目前審查中），待乳化液溫度降至 PIT 以下，即形成奈米乳化液(Tadros et al., 2004)。此奈米乳化液具有以下特性：(1) 其配方為完全之食品級配方，可直接注入復育整治之土壤、地下水或底泥中，可完全為微生物所分解利用；(2) 其粒徑在 100 奈米以下，比表面積較一般市售之乳化液高出 10 倍以上；(3) 由於粒徑小，在地下水或底泥孔隙中之傳輸速度與離子型態追蹤劑相當（如表 7 所示）。其在顆粒大小經動態光散射儀量測結果與實際在電子顯微鏡下之型態分佈如圖 11 所示。

表 7 張書奇實驗室所調製之食品級奈米乳化液特性

項目	市場技術* <sup>1</sup>	本實驗室技術
油顆粒粒徑	約 1000 nm	100 nm 以下
地下水層中傳輸距離	1~2 m	> 5m
傳輸速度	<<V <sub>追蹤劑</sub>	約等於 V <sub>追蹤劑</sub>

\*<sup>1</sup> 以目前市場上之 EOS<sup>®</sup> 為比較對象

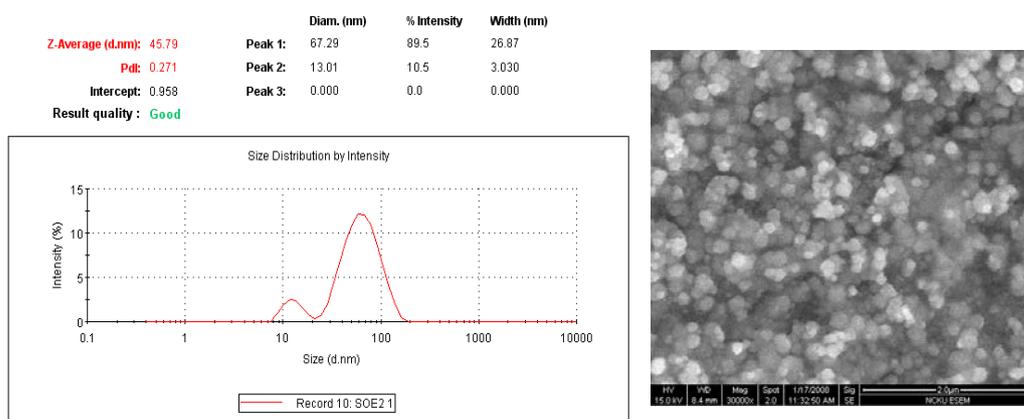


圖 11 食品級奈米乳化液動態光散射儀量測結果與電子顯微鏡影像（張書奇實驗室提供）

由於本計畫目標污染之降解菌種與地下水中降解氯化乙烯類污染物之菌種類似，針對脫鹵菌群之最適溫度應加以探討目前文獻之報導。目前溫度對於微生物進行氯化有機溶劑類污染之反應速率之影響已經有學者進行實驗，如美國威斯康辛大學 Moran 學者在其他條件相同下測試 12°C 與 24°C 下之 TCE 降解反應速率，發現兩類 TCE 分解菌在 24°C 下一階降解反應速率常數為 12°C 下一階降解反應速率常數之 2.6 倍與 1.6 倍，故其結論為此兩類菌之分解反應

速率常數大致遵循  $Q_{10}$  原則，即溫度每上升  $10^{\circ}\text{C}$ ，反應速率上升為原來 2 倍 (Moran and Hickey, 1997)。 *Dehalococcoides* (*Dhc*) 已經被德國學者證實可同時將 TCE 與 1,2-DCA 降解為乙烯 (Schmidt et al., 2014)，此菌也有研究顯示極可能為氯苯類污染物行厭氧還原脫氯作主要優勢菌之一 (Vandermeeren et al., 2014)。美國喬治亞理工學院學者在不同溫度下對 *Dhc* 進行脫氯反應時之相關基因表現情況進行評估，其結果如圖 12 所示。其中灰色柱塊為  $35^{\circ}\text{C}$  之情況，黑色柱塊為  $40^{\circ}\text{C}$  情況，白色柱塊為  $30^{\circ}\text{C}$  下未添加 TCE 之樣品。由結果可知在第 6 天以  $35^{\circ}\text{C}$  下之 *Dhc* 之生長情況最佳 (見圖 A) 且各項基因表現均呈現相對較佳之情況 (見圖 B、C 與 D)；至第 42 天時，所有組別中 *Dhc* 均有減少之情況，但仍以  $35^{\circ}\text{C}$  下之減少情況較為輕微，*tceA* 與 *bvcA* 基因在  $35^{\circ}\text{C}$  下仍有正向表現 (up-regulated)，僅有 *vcrA* 為抑制表現 (down-regulated)，但相對程度仍較  $30^{\circ}\text{C}$  與  $40^{\circ}\text{C}$  為佳。中國大陸與香港學者也提出  $35^{\circ}\text{C}$  為 *Dhc* 之較佳生長溫度 (Hu et al., 2013)。因此可以推論 *Dhc* (脫氯球菌) 較佳之生長與降解 TCE 之溫度應在  $35^{\circ}\text{C}$  附近，同時顯示此微生物對於溫度變化是非常敏感的 (Fletcher et al., 2010)。柏克萊加大之 Alvarez-Cohen 教授團隊針對 *tceA* 基因表現進行研究，想要理解是否可以用 *tceA* 基因表現程度作為現地整治中研厭氧脫氯菌之活性之生物指標 (biomarker)，其結果顯示在  $14^{\circ}\text{C}$ 、 $22^{\circ}\text{C}$  與  $30^{\circ}\text{C}$  三個溫度下，虛線為 *Dhc* 之 *tceA* 基因數量 (參考圖 13 中左邊之 y 軸)，可發現三種溫度下之 *Dhc* 之 *tceA* 基因數量在實驗期間均相當接近；實線為每一 *tceA* 基因轉錄之 copy 數量，以及轉錄為 mRNA 之數量，顯示分解菌製造 *tceA* 所編碼 (encoded) 之生物酶之數量，發現在  $30^{\circ}\text{C}$  下之 copy 數  $22^{\circ}\text{C}$  下有 5-10 倍之差距。雖然 copy 數近能間接代表分解菌之活性，未必能夠完全作為實際活性之指標，但仍顯示較高溫度下，其活性相對有明顯增加 (Johnson et al., 2005)。近年來另有一種菌 *Dehalogenimonas* spp. 也具有降解 TCE 與 1,2-DCA 為乙烯之能力 (Maness et al., 2012)，目前僅有一篇論文報導其最佳生長溫度介於  $28-34^{\circ}\text{C}$  之間，但並未提供任何數據 (Moe et al., 2009)。而文獻中也曾經報導 *Dehalobacter* sp. 可將 1,2-DCA 完全降解為乙烯 (ethene)，其最佳生長溫度亦為  $35-37^{\circ}\text{C}$  (Hu et al., 2013)，此菌有研究顯示可能為氯苯類污染物降解之優勢菌之一 (Vandermeeren et al., 2014)；*Burkholderia* sp. 也被發現能夠降解 TCE，最佳生長溫度也是  $37^{\circ}\text{C}$  (Zhang et al., 2000)；最近，經鑑定可分解 1,2-DCA 之 *Ancylobacter aquaticus* UV5 之脫鹵酶 (dehalogenase *dhla*) 之最佳活性溫度也是  $37^{\circ}\text{C}$  (Kumar et al., 2014)。其他尚有 *Desulfitobacterium dichlooroeliminana* DCA-1、*Sulfurospirillum* spp.、與部分脫硝菌、鐵還原菌等可能均具有降解 TCE 與 1,2-DCA 之能力但並無溫度比較之試驗 (van der Zaan et al., 2009)。綜上所述， $35-37^{\circ}\text{C}$  應屬較適宜分

解 TCE 與 1,2-DCA 菌群之分解代謝之溫度，此溫度較台灣地區典型底泥溫度高出 5-15°C 以上，若能藉由注入高溫之乳化液將上層底泥溫度提高至 35±2°C 之區間，應有機會提高生物反應速率至原本之 1-2 倍。

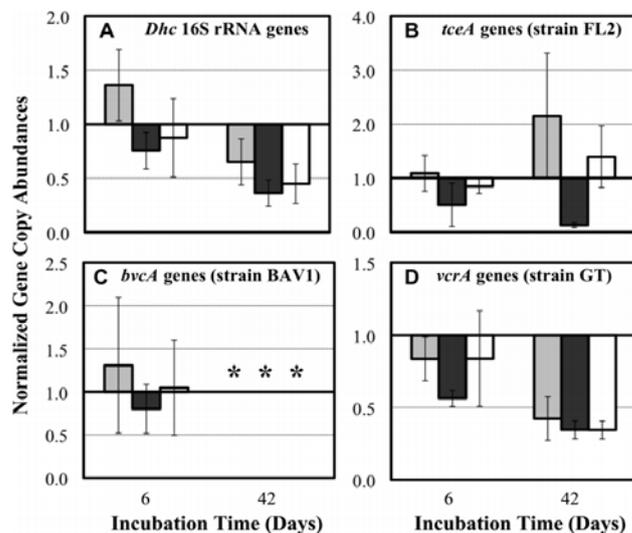


圖 12 *Dehalococcoides* 在不同溫度下脫氯作用主要基因表現情況，\*為 ND

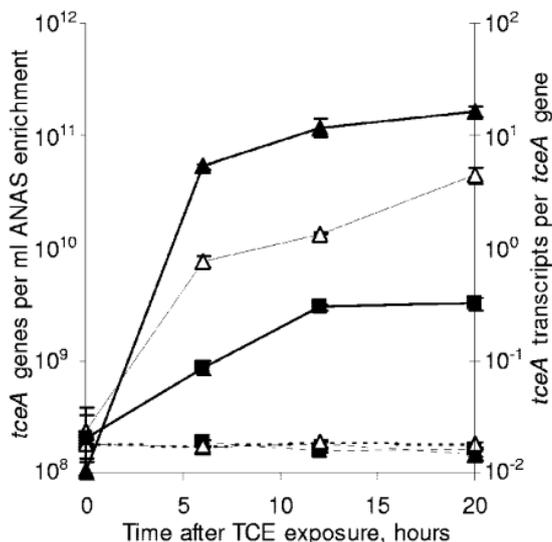


圖 13 培育溫度對 *tceA* 基因表現之影響，30°C 以▲表示，22°C 以△表示，14°C 以■表示 (Johnson et al., 2005)

## 第四章.研究方法與過程

章節摘要：本章針對本計畫相關研究方法與過程，如底泥樣品分析、菌種馴養、實驗室分析、管柱內相反轉回收測試、管柱內加蓋處理測試、加蓋後持續監測測試、成果發表與報告撰寫以及工作進度與甘特圖進行介紹分段說明。

本計畫原本提出為 2 年期計畫，雖僅核定為 1 年期，以下仍就 2 年計畫內容，分年進行說明。

### 4.1. 第 1 年計畫

4.1.1. 底泥採樣：計畫前三個月即先進行預先採樣，以便進行菌種馴養。底泥採樣將依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥表面下 0-15 公分之採樣。採樣工具將以計畫主持人實驗室所自行組裝之管柱採樣器進行。此採樣器構造簡述如下，採樣管之管柱材質為透明 PVC 管，上方有加裝一逆止閥，供壓入採樣管之河水流出且採樣管柱仍可順利壓入底泥。管柱直徑為 1.5 英吋，為避免因 PVC 材質對有機物檢測結果之影響，樣品在現場除進行加藥與並立即加蓋保持厭氧外，待運送至計畫主持人實驗室時，當日即於厭氧箱中進行樣品分裝，以 1 英吋不鏽鋼套環套於管柱之一端，並將底泥推出，於推出過程中，切除分割外部與 PVC 接觸之底泥作為重金屬分析之用，內部之未接觸底泥則作為分析之用。現地量測之項目包括溶氧、pH 值、氧化還原電位與溫度。

4.1.2. 菌種馴養：由現地採回樣品，底泥微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養處理後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的容量 1 L 血清瓶中，培養基成分為 1.0 L 之無菌水 (pH 7.1) 中含  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.35 g、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.27 g、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.7 g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.10 g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.10 g、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.02 g、Yeast Extract 5.0 g 以及 Resazurin sodium 0.005 g (氧化還原指示劑)。此外，為能夠保留特定脫鹵菌群，採用可有效培養 *Dehalococcoides* spp. 之培養基，簡述如下，10 ml 之 PBS (內含 27.2 g of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  per liter, 34.8 g of  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  per liter), 10 ml 鹽水溶液 (每公升中含 53.5 g 之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 7.0 g of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.0 g of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 2 ml 之微量礦物溶液 [每公升

中 0.3 g 之  $H_3BO_3$ , 0.1 g 之  $ZnCl_2$ , 0.75 g 之  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 1.0 g 之  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ , 0.1 g 之  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , 1.5 g 之  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.02 g 之  $Na_2SeO_3$ , 0.1 g 之  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ , 1 ml 之  $H_2SO_4$  ], 2 ml 之  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  solution (62.5 g/liter), 1 ml 之氧化還原指示劑 (1 g/L 之 resazurin), 10 ml 之飽和碳酸氫鈉溶液 (260 g 之  $NaHCO_3$  per liter), 10 ml 以過濾滅菌之維他命工作液 (每公升含 0.02 g 之 biotin, 0.02 g 之 folic acid, 0.1 g 之 pyridoxine hydrochloride, 0.05 g 之 riboflavin, 0.05 g 之 thiamine, 0.05 g 之 nicotinic acid, 0.05 g 之 pantothenic acid, 0.05 g 之 p-aminobenzoic acid, 0.05 g 之 cyanocobalamin, 0.05 g 之 thioctic acid, 1 g 之 mercaptoethanesulfonic acid [coenzyme M]), and 10 ml 之 amorphous 硫酸亞鐵溶液 [每公升含 39.2 g 之  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , 24.0 g 之  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ] (此溶液必須以去離子水清洗三次以充分去除解離之硫離子。維他命、碳酸氫鈉、硫酸亞鐵溶液均是在主要基質經過滅菌釜滅菌冷卻後再加入，且加入時必須同時以  $N_2-CO_2$  (80:20 [vol/vol]) 曝氣以進行換氣(Edwards and Grbić-Galić, 1994; Liang et al., 2015)。本研究將維持此 2 種不同培養方式之菌群作為實驗菌群，進行降解實驗時，將以加入不同比例方式進行。另外菌群將以 80°C 熱篩 30 分鐘後加入特定產氫基質進行馴養。使用之基質組成如表 8 所示(Owen et al., 1979; Bai, 1999; Wang et al., 2011)。使用時是將 1.8 mL S1、2.2 mL S2、0.67 mL S3 與 2.4 mL S4 混合並加入 12,000 mg/L 葡萄糖 (作為碳源) 與 4000 mg/L 蛋白胨 (作為氮源) 配製成 1 L 即為產氫用之基質。實驗步驟首先將收集現地微生物菌體，以冷凍離心機 (Hitachi himac CR22E, Hitachi) 於 4°C、6000 rpm 下離心 15 分鐘收集菌體，倒去上層液後，隨後以無機鹽緩衝液或生理食鹽水以再懸浮與再離心方式清洗菌體兩次，清洗目的在於洗去殘存於菌體外的有機物質以免影響後續實驗結果。隨後以上述測試基質懸浮菌體，並調整 OD600 值至實驗起始值約 0.2-0.3，將菌液分裝於 125-mL 血清瓶中，每瓶裝填 40 mL，以橡膠墊片與鋁蓋密封血清瓶，再以氮氣置換瓶中之瓶頂空氣以模擬地下水厭氧環境。最後將製備完全之系列血清瓶培養於 26°C，並定期採樣分析瓶頂之氣體組成、pH 值、OD 值、發酵產物組成。瓶頂氣體與發酵產物組成分別以氣相層析儀-電導度偵測器與氣相層析儀-火焰離子偵測器分析，分析條件見 3.1.6.3 節，並利用檢量線定量濃度，pH 值與 OD 值則分別以 pH meter 與分光光度計分析之。確認現地菌相內含有目標產氫菌後，即可進行後

續乳化劑馴養，並再確認結合乳化劑產氫的表現。HCB 與 PCB 分解菌馴養將在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，分組定期加入商品化多氯聯苯 Aroclor 1254 及 HCB，使濃度分別達 1.0 ppm。在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，每隔兩週再次加入可達相同濃度的多氯聯苯。經 Aroclor 1254 馴化增殖培養混合菌對 Aroclors 之脫氯作用經 1-2 個月之馴化培養後，自 Aroclor 1254 馴化增殖培養菌液取出 5 ml 之懸浮混合液，放入含 45 ml 培養基的血清瓶（容量 120ml）中，控制組則不加入混合菌液而以 5 ml 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的 Aroclor 1254（溶解於丙酮中）及萘，使 Aroclor 1254 及萘濃度分別為 5 mg kg<sup>-1</sup> 及 5 mg kg<sup>-1</sup>（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為添加與未添加量乳化液之組別繼續馴養。添加完成後，密封容器並於 30°C 溫度下靜置培養。

表 8 暗發酵產氫菌馴養所使用之基質

溶液編號	成份	儲備液濃度. (g/L)	
S1	Resazurin	1.0	
	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16.7	
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	120	
	KCl	86.7	
	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.33	
	S2	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.0
S2	HBO <sub>3</sub>	0.38	
	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.18	
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.17	
	ZnCl <sub>2</sub>	0.14	
	S3	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	18.5
	S4	Biotin	0.002
Folic acid		0.002	
Pyridoxine HCl		0.01	
Riboflavin		0.005	
Thiamin		0.005	
Pantothenic acid		0.005	
Nicotinic acid		0.005	
Vitamin B12		0.0001	
p-Aminobenzoic acid		0.005	
Thiotic acid	0.005		

4.1.3. 實驗室分析：實驗室分析分為物理性分析、化學性分析與生物分析，分述如下。

4.1.3.1. 物理分析：主要為粒徑分析與含水率分析，簡述如下。粒徑分析法有

土篩法、吸管法、比重計分析法、離心機分析法、雷射粒度分析儀等，本計畫將使用將為普遍之土篩法進行粒徑分析，針對矽粒與黏粒將以較容易進行之吸管法換算之(林佳燕 et al., 2009)。將依據，含水率分析將依據行政院環境保護署公告之「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法」(NIEA S280.62C) 之方法進行。

4.1.3.2.化學分析：化學分析部分則針對多氯聯苯 (Aroclor 1242 與 Aroclor 1254)、16 種多環芳香烴與 8 種重金屬為標準之分析方法分別說明如下。

4.1.3.2.1.PCBs 檢測方法：分為萃取、淨化與上機分析。使用加壓快速萃取裝置 (SpeedExtractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland)，萃取自底泥中萃取步驟如下：先行組裝不銹鋼萃取槽，裝入下部濾紙及 5.0 mL 之 230 mesh 矽膠粉末，接著填入無水硫酸鈉及 5.0 g 乾燥底泥之混合物。加入擬似標準品十氯聯苯，再放入上部濾紙後以下表萃取條件萃取 PCBs。淨化步驟依據環檢所之硫酸/高錳酸鉀淨化法 (NIEA M187.00C)，以酸處理萃取液。使用減壓濃縮機濃縮萃取液至 3 mL 後緩慢加入濃硫酸 2 mL，搖晃均勻並靜置，將上層液移至另一乾淨的瓶子。為避免硫化物對電子捕捉偵測器 (ECD) 干擾，以公告之去硫淨化法 (NIEA M186.01C) 處理已酸洗之萃取液。將酸洗後的上層液加入 2.0 g 200 mesh 活化銅粉，搖晃均勻並靜置，再取其液相至中性矽膠淨化管柱。使用矽膠淨化法 (NIEA M183.01C) 接著處理萃取液，先以 130°C 烘 16 小時活化中性矽膠，待其冷卻後取 3.0 g 矽膠填入管柱中，再加入少量無水硫酸鈉。以 10.0 mL 正己烷預洗淨化管柱，再移入去硫後之萃取液。於硫酸鈉層剛好暴露在空氣前，加入 80.0 mL 正己烷沖提並收集出流液，再加入 50 mL 正己烷沖提。收集所有出流液以減壓濃縮機濃縮出流液至約 1.0 mL，移入棕色氣相層析用小管 (GC vial) 中並以正己烷潤洗一併移入瓶中，最後再定量至 1.0 mL。儀器分析條件如下：使用儀器為氣相層析儀 (Agilent 7890 GC-ECD)，管柱為 DB-5 (長 15 m，口徑 0.25 mm，膜厚 0.10 $\mu$ m)，流量為 4 psi。注射口溫度為 250 °C，不分流；偵測器 (ECD) 溫度則為 300°C。烘箱初溫為 150°C 維持 1.0 min，以 2.5°C/min 升溫至 280°C，並維持 2.0 min。

4.1.3.2.2.HCB 檢測方法：分為萃取、淨化與上機分析。使用加壓快速萃取裝

置 (SpeedExtractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland), 萃取底泥中萃取步驟如下: 先行組裝不銹鋼萃取槽, 裝入下部濾紙及 5.0 mL 之 230 mesh 矽膠粉末, 接著填入無水硫酸鈉及 5.0 g 乾燥底泥之混合物。加入擬似標準品十氯聯苯, 再放入上部濾紙後以下表萃取條件萃取 HCB。為避免硫化物對電子捕捉偵測器 (ECD) 干擾, 以公告之去硫淨化法 (NIEA M186.01C) 處理已酸洗之萃取液。將酸洗後的上層液加入 2.0 g 200 mesh 活化銅粉, 搖晃均勻並靜置, 再取其液相至矽酸鎂淨化管柱(或使用矽酸鎂萃接管匣)。標準淨化管柱部分使用矽酸鎂淨化法 (NIEA M182.01C) 接著處理萃取液, 先以 130°C 烘 16 小時活化中性矽膠, 待其冷卻後取 12.0 g 矽酸鎂填入管柱中, 再加入少量無水硫酸鈉。以 100.0 mL 石油醚預洗淨化管柱, 再移入去硫後之萃取液。於硫酸鈉層剛好暴露在空氣前, 加入 200.0 mL 石油醚沖提並收集出流液。收集所有出流液以減壓濃縮機濃縮出流液至約 1.0 mL, 移入棕色氣相層析用小管 (GC vial) 中並以正己烷潤洗一併移入瓶中, 最後再定量至 1.0 mL。萃接管匣則使用 1g 矽酸鎂萃接管匣淨化 (NIEA M182.01C) 處理萃取液, 再於管柱上方加入少量無水硫酸鈉。以 5 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液潤洗管柱, 並調整流速為 2 mL/min。接著於硫酸鈉層剛好暴露在空氣前, 加入去硫後之萃取液, 再以 0.5 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液潤洗樣品瓶並轉移至萃接管。待溶劑剛好通過萃接管匣時, 加入 5 mL 丙酮/正己烷 (10/90) 溶液沖提, 並收集流出液。將收集的出流液以減壓濃縮機濃縮出流液至約 1.0 mL, 移入棕色氣相層析用小管 (GC vial) 中並以正己烷潤洗一併移入瓶中, 最後再定量至 1.0 mL。儀器分析條件如下: 使用儀器為氣相層析儀 (Perlin Elmer 680 GC-ECD), 管柱為 DB-5 (長 30 m, 口徑 0.32 mm, 膜厚 0.25 $\mu$ m), 流量為 12 cm/sec。注射口溫度為 250 °C, 不分流; 偵測器 (ECD) 溫度則為 325 °C。烘箱初溫為 100 °C 維持 1.0 min, 以 20 °C/min 升溫至 140 °C, 再以 11 °C/min 升溫至 280 °C 並維持 12.0 min。

**表 9 PCBs 與 HCB 萃取條件**

PCBs 萃 取 條 件	
溫度	100 °C
壓力	120 bar
溶劑	n-Hexane 50%, Acetone 50%
萃取槽	20 mL
收集瓶	60 mL
循環數	2 次
第一次	加熱 1 min 保持狀態 10 min 出流 2 min
第二次	加熱 1 min 保持狀態 10 min 出流 2 min
溶劑沖洗	1 min
氮氣沖洗	2 min

4.1.3.3.微生物分析：主要進行總菌數與變性梯度凝膠電泳(DGGE)菌相分析，以確認處理方式對於週遭微生物生態系之豐盛度之衝擊，實施步驟說明如下。

4.1.3.3.1.總菌數分析先取適當之底泥於 15.0 mL 離心管中並加入 5.0 mL 之 PBS 緩衝溶液，以 Vortex 均勻混合後，取 1.0 mL 之混合液，再以離心取上層液 0.5 mL，再加入 0.5 mL 緩衝溶液，再混勻離心取上層液 0.5 mL，再加入螢光染料 PicoGreen® (P11496, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)，並以 30°C 水浴 30 分鐘，使螢光染料與微生物雙股 DNA 結合，最後再以特殊濾紙與抽氣幫浦過濾樣品，完成過濾後，將濾紙存放在玻片與載玻片當中並確實存放，當下操作須避免光線照射，最後再以螢光顯微鏡 (Axiovert 200, Carl Zeiss, Germany) 觀察並逐一將菌數數量統計。

4.1.3.3.2.DGGE 主要是針對序列相同但鹼基組成不同之 PCR 產物進行分析，經 DGGE 分析後，不同序列之 DNA 片段於膠片上不同位置處呈現亮帶，不同位置之亮帶則表示不同 DNA 片段，藉由膠片上亮帶的位置不同，來鑑定地下水中之微生物族群之多樣性。本實驗使用 Gradient former 進行變性梯度凝膠之配置，如表 10 所示。先將稀釋 1 倍之 TAE Buffer 預熱至 65°C，將 TAE Buffer 至入電泳槽內，達到 maximum 即

可。取 22.0  $\mu\text{L}$  PCR 產物置入 well 中，並以 80 V、400 mA、60°C 的條件下進行電泳 12 小時。膠片以 0.50  $\mu\text{g/mL}$  Ethidium Bromide 做為染劑，將膠體染色 10 分鐘，並以去離子水退染，取出膠體後以紫外光顯像進行照膠 (ChemiDoc MP, BioRad, USA)。DGGE 膠片上之不同位置亮帶，於紫外光膠台上切下放至微量離心管內，並添加 100  $\mu\text{L}$  無菌水保存至 4°C，經由 -20°C 與 60°C 反覆進行冷凍解凍之過程，以獲取目標 DNA 片段。再經由 PCE 及 DGGE 確認目標序列是否呈現單一亮帶，方可進行定序。將使用之引子如表 11 所示。DNA 定序分析簡述如下：將純化之 DNA 片段委託明欣生物科技股份有限公司 (Mission Biotech, Taiwan) 進行定序，並利用 NCBI (National Center for Biotechnology Information) 所提供之 Nucleotide BLAST 功能，將定序分析結果與其資料庫已知序列進行比對，以了解現地場址中主要菌種。

表 10 變性梯度膠體之配置

Denaturing solution	0%	100%	30%	70%	40%	60%
Urea	0 g	10.5 g	3.15 g	7.35 g	4.2 g	6.3 g
40% Acrylamide/Bis	3.75 mL					
50X TEA Buffer	0.5 mL					
Formamide	0 mL	10 mL	3 mL	7 mL	4 mL	6 mL

表 11 本試驗使用之引子對序列

Description	Primer code	Sequence
Eubacteria	968f	GC clamp- AACGCGAAGAACCTTAC
	1392r	ACGGGCGGTGTGTAC
<i>Dehalococcoides</i> -specific_C1	Fp DHC 385	GGGTTGTAAACCTCTTTTCAC
	Rp DHC 806	GTTAGCTTCGGCACAGAGAG
<i>Dehalococcoides</i> -specific_C2	582f	CTGTTGGACTAGAGTACAGC
	728r	GTGACAACCTAGAAAACCGCCTT

4.1.4. 批次降解實驗：預計 HCB 可能需要 1-3 個月馴養期，PCBs 依先前經驗馴養應在 1 個月之內，將定義較佳之污染物濃度，pH 值範圍及溫度等環境條件須先進行批次降解實驗，測試之條件為污染物範圍、pH 值、溫度與有機質濃度；污染物範圍為 1.0、10 與 50 mg/kg，pH 值為 5.5、7.0 與 8.5、溫度為 10°C、25°C 與 35°C，有機質濃度為 0、0.1 與 1.0%。預計以田口方法進行 4 因子 3 水準之直交表進行實驗，如表 12 所示(李

輝煌, 2011), 可以 9 個實驗代替 81 個 ( $3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$ ) 即可確認最佳之條件亦即在溫度 (因子 A)、乳化液濃度 (因子 B)、有機質 (因子 C) 與 pH 值 (因子 D) 條件下可達到最高之移除率。兩種污染物將同時進行, 預期進行至少 21 週 (即 147 天), 加上之前的馴養期, 預計將需要約 240 天 (含採樣) 方能完成試驗, 為避免無法及時繳交期中報告完成 SCI 期刊論文投稿, 將提前進行採樣及馴養, 亦即應於 104 年 12 月完成第 1 次採樣, 於 105 年 2 月底前完成馴養。進行批次降解實驗時, 預計將每 1-4 週進行採樣檢測 1 次, 初期為每週 1 次, 後期為每 4 週 1 次。由於是隨著時間採樣, 將可針對其還原脫氯反應動力學進行探討。

表 12 田口方法中 4 因子 3 水準之直交表實驗設計

實驗	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

4.1.5. 管柱內現地相反轉之回收測試：模擬現地底泥進行實驗室內之預先相反轉回收測試, 同時測定熱篩效果。將於實驗室內利用透明 2 英吋透明 PVC 管進行實驗, 裝填約 25 公分左右之底泥 (法規規範之表層底泥深度為 0-15 公分), 將先製作下端可以釋出乳化液之裝置, 亦即可將溫度約在 90°C 以上之水在油中乳化液直接自管柱下方注入之裝置, 注入前方將有一整流裝置並且注入方式將採脈衝式注入以避免形成優勢流徑導致乳化液僅能夠與固定區域之底泥顆粒接觸, 而降低回收效率。為達到較大壓力之脈衝式注入, 將設法再注入器前段設置一類似卸壓閥裝置, 須達一定壓力下才會開啟, 於壓力洩放後重新關閉。需監測調整之參數有下方底泥溫度 (深度 20-25 公分處應達 80°C 以上)、底泥上方溫度、停留時間、污染物濃度等, 將定義 100 mg/kg 濃度之 PCB 與 HCB 之回收率。預計底層之底泥加溫時間應在 30 分鐘以上, 以達到熱篩之效果, 完成熱篩之底泥將進行降溫並添加最容易發酵產氫之葡萄糖為基質進行產氫測試與 PCR-DGGE 菌相調查與菌種鑑定, 此菌相結果將與

原馴養前之菌相進行比較，所鑑定之菌種將確認是否屬於已熟知之文獻已經報導之產氫菌或是本土新菌。為與未進行回收之情況比較，也將進行控制組之平行測試，亦即在未加入任何乳化亦情況下之污染物存留情況。

- 4.1.6. 完成管柱內回收後加蓋持續監測：完成清潔後底泥作為加蓋物之後續監測，以確認加蓋效果。上述完成污染物回收之較為蓬鬆底泥將被直接壓實到原本之深度（25 公分），進行簡易加蓋處理比較之試驗，在測定控制組之濃度後將於已處理之底泥管柱底部（24-25 公分處）中重新注入可達濃度 100 mg/kg 之 HCB 與 PCB（1 cm 厚度與 2.54 公分半徑之體積完計算基礎）；另一控制組管柱則取現地底泥裝填後，也在管柱底部（24-25 公分處）中重新注入可達濃度 100 mg/kg 之 HCB 與 PCB（1 cm 厚度與 2.54 公分半徑之體積完計算基礎），然後監測 5-10 週其不同深度底泥與上方水柱中之 HCB 與 PCB 濃度，已確認加蓋處理是否有效，並至少進行前中後之上下方底泥中微生物樣品取樣，進行總菌數測定與 PCR-DGGE 之菌相菌種鑑定工作。
- 4.1.7. 完成進行模場試驗之設備設計與施工：先行設計模場所需要之一切設備，自行開發特定設備並且完工。為避免第 2 年現地模場試驗計畫受到不可抗力因素造成期程延宕，故必須於第 1 年計畫先完成所有現場設備之設計與完工，預定進行之場址為三爺溪與二仁溪匯流處，預期將於現地採取至少 60 根透明 PVC 管之管柱取樣，取樣深度為 25 公分，上方應預留至少 25 公分水柱體積與 100 公分頂空（因該河段為感潮河段，須預留較高頂空避免河水淹沒管柱），故每根管柱至少長約 150 公分，且在由底部起算之 0-25 公分處應有管套相接以便進行取樣與注入樣品之便利性。下方封底則是避免注入之污染物影響污染現地環境。60 根管柱之試驗方式詳見第 2 年計畫之敘述。
- 4.1.8. 完成進行模場試驗之必要申請程序：因應場址之用地許可將於 104 年 12 月 31 日截止，必須於期滿前完成延續使用之申請。依據水利署第六河川局原本核定之公文中已經載明若必須延長使用，就必須再次檢具所有相關文件再次申請，所檢具資料應含中央管河川內一般案件使用河川公(私)地申請書、切結書、機構設立證明、「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫」之計畫書、設置位置與地形實測圖，設施形式圖說(含建造設計圖)、維護管理計畫、汛期緊急應變措施作業要點與復舊計畫。這也是

此計畫必須沿用以往計畫名稱之緣故。申請期限為 104 年 9 月 30 日起至 104 年 10 月 31 日止，由於設置位置與地形實測圖需要水利技師事務所進行實測並且簽證，由於計畫主持人本身為環工技師及公安技師，故可針對設施形式圖說(含建造設計圖)、維護管理計畫與汛期緊急應變措施作業要點逕行簽章切結。為因應此一需求，故須將水利技師量測繪圖與簽證費用納入計畫經費中。

- 4.1.9. 成果發表：含環保署成果發表會應完成之期中與期末報告、海報、簡報與論文各 1 份，SCI 期刊論文 1 份，國內外研討會論文 2 份。此部分將依照環境保護署計畫結案要求按時完成。

## 4.2. 第 2 年計畫

第 2 年計畫為模場試驗，亦即將第 1 年成果應用於模場試驗，現地情簡述如下。目前完成申請之位置在圖 14 之斷面 1 之西側河岸邊，亦即三爺溪、大排與二仁溪互留處西北側，由於該處已經為二仁溪之堤防線內，故屬於二仁溪水利地。斷面量測係於現地進行實際量測，依據白沙崙漁港潮汐參考表，當時潮汐為中潮漲潮期間，水位應略高於枯水期之平均水位。模場用地許可申請時原始模場試驗設施設計如圖 15 所示，針對二仁溪流向而言，最大遮斷面長度為圖 15 中之側面長度之半，即 1.20 公尺，且以當時水深最高為 1.90 公尺，故最大通流遮斷面積為 2.28 平方公尺。測量之斷面位置標示如圖 14。用以計算近似斷面之斷面圖如圖 15 所示。測量水深方式是以聲納偵測，並以衛星定位系統確定測定之位置。測定之位置與水深如表 13 所示；圖 15 之斷面積逐一計算結果如表 13 所示。以當時枯水期之三爺溪通洪斷面三爺溪通洪斷面為 150.0 平方公尺，試驗設施之最大通洪遮斷面積為 1.56 平方公尺，即此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 1.0%。若以三斷面總合為 410.2 平方公尺，則此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 0.38%。進行模場規模之現地相反轉回收測試，同時測定熱篩效果。預期將於現地採取至少 16 根(每組至少 2 重複)大型透明 PVC 管之管柱(預計為 6 英吋透明 PVC 管)，插入深度至少為 30 公分，上方應預留至少 25 公分之頂空，16 根管柱分配如表 13 之 8 組使用，亦即每組 2 根管柱，安置管柱需先將管柱以滑動手錘將管柱錘入底泥中約 30 公分。管柱取樣設備將使用本實驗室自行開發之玻璃管柱採樣器，可以有效吸持底泥於管柱中，並將管柱提出水面後下方立即加上管帽，此管柱於第 1 年已完成設計與製備，

目前構想為在 30 公分中段處預設一類似涼風扇支架之中空支架可供均勻注入高溫乳化液，並且提供後續採樣深度之標定位置。



圖 14 河道中測量之斷面位置(資料來源：Google Map)

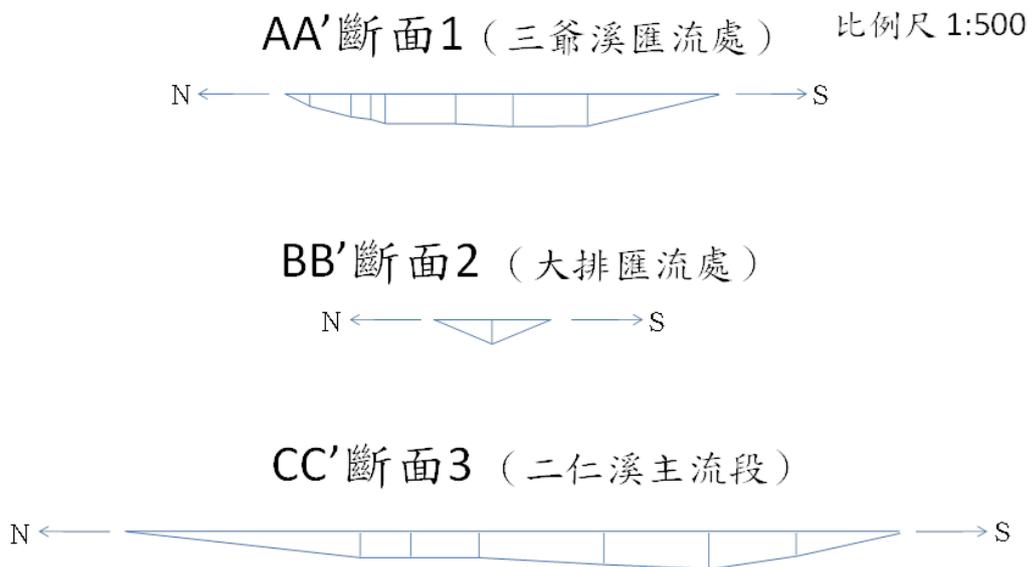


圖 15 計算近似斷面之斷面圖

表 13 二仁溪斷面量測水深當時斷面面積

斷面	經度	緯度	水深(m)	面積(m <sup>2</sup> )
1	120.1928140	22.9218340	0.0	150.0
	120.1927000	22.9217500	1.5	
	120.1927000	22.9217000	2.7	
	120.1927167	22.9216833	3.1	
	120.1927167	22.9216667	3.6	
	120.1927333	22.9215833	4.0	
	120.1926833	22.9215333	3.9	
	120.1926500	22.9214500	3.8	
	120.1927000	22.9213000	0.0	
2	120.1924000	22.9209000	0.0	20.5
	120.1924500	22.9208500	2.9	
	120.1925000	22.9208000	0.0	
3	120.1924000	22.920300	0.0	239.7
	120.1923833	22.9200167	2.9	
	120.1923500	22.9199667	2.9	
	120.1923500	22.9198833	3.1	
	120.1923333	22.9197333	3.7	
	120.1922833	22.9196167	4.3	
	120.1922500	22.9195167	2.7	
120.1922000	22.9194000	0.0		
合計 斷面面積 (m <sup>2</sup> )				410.2

執行工作項目包括模場底泥採樣及分析、場址選定、試驗設施預先施工、預先組裝、現場施工、現地相反轉試驗、現地回收底泥加蓋試驗與持續監測採樣分析、模場試驗後復原工作、成果發表，請參見圖 16 之模場試驗流程，依序說明如下。

- 4.2.1. 模場底泥採樣及分析：針對試驗場址必須進行現地採樣，至少完成 HCB 與 Aroclor 1254 之檢測、總菌數定量、PCR-DGGE 與菌種鑑定。底泥採樣方法、HCB 與 Aroclor 1254 檢測方法均與第 1 年計畫相同，總菌數定量、PCR-DGGE 與菌種鑑定等也都與第 1 年計畫相同，唯一不同處是此初次採樣是要確定後續之模場試驗確定之底泥來源，HCB 與 Aroclor 1254 背景濃度愈高者愈佳，因為將會有 1 組(8 管之底泥)是必須測試目前方法對已經風化之 HCB 及 Aroclor 1254 的去除效果，為盡量找到高濃度之位置，將在匯流處上游、匯流處、匯流處下游、匯流處至南荳橋

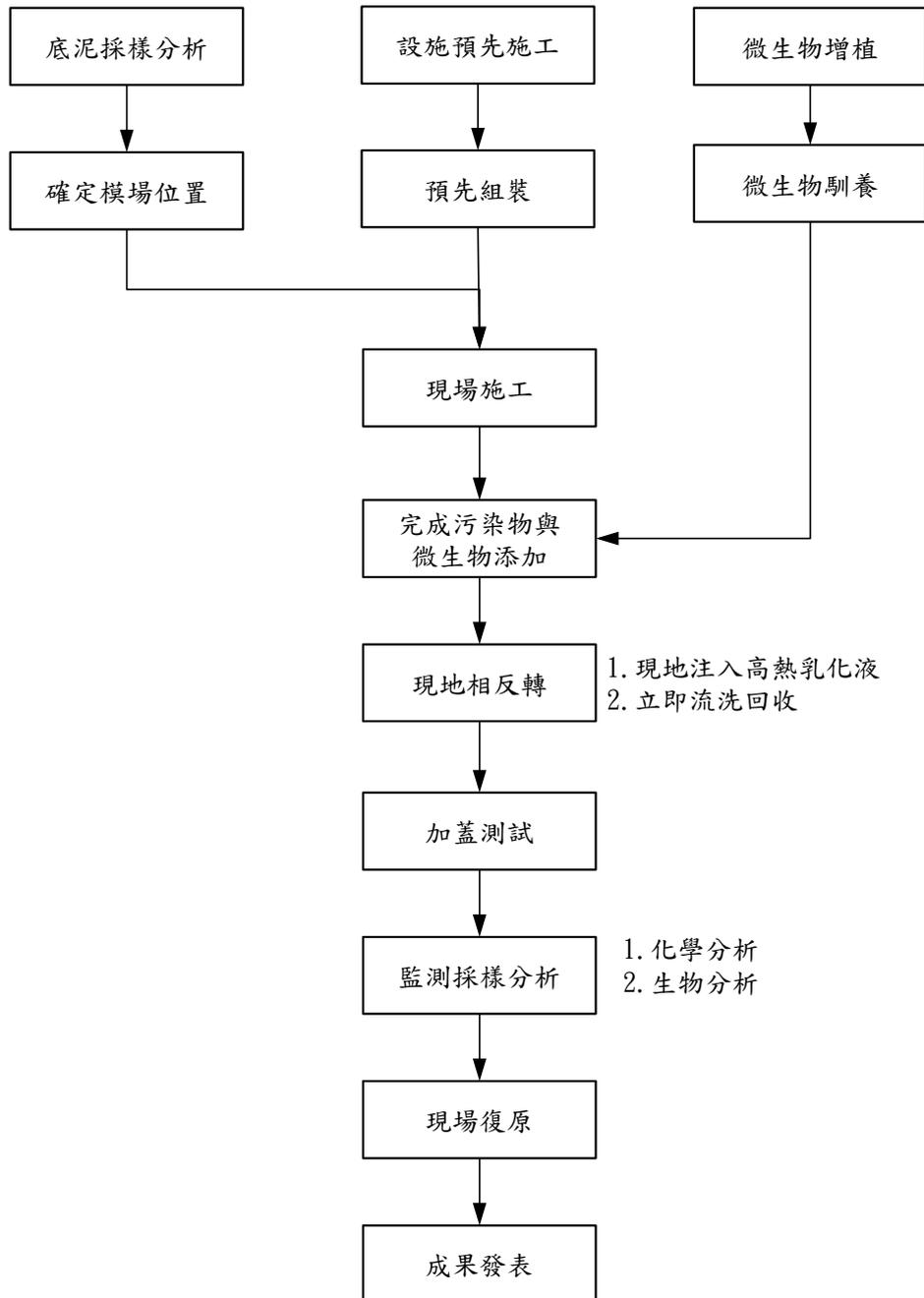


圖 16 模場試驗流程圖

北岸（歷史資料顯示相對高濃度之位置）採取至少 3 組樣品，此 3 組樣品至少各自採取 100 公升體積之樣品，將各自樣品置入桶槽中以人力進行緩慢均質化，避免曝氣；再從已均質化之底泥樣品中取出至少 10.0 g 之底泥樣品 3 個，總共至少 9 個樣品，帶回實驗室進行萃取分析，所有樣品將以三爺溪溪水覆蓋以保持厭氧狀態後先送到協同主持人蔡利局教授實驗室靜置暫存，因為三爺溪溪水已經呈厭氧，可當作如同無氧水

(deoxygenated water) 使用，且因其本為現地背景之水，可當作最佳之隔離水層，無須擔心稀釋底泥中污染物濃度。完成分析並比較結果後，再決定試驗位置。由於測試組別將分 8 組，即(1)風化控制組（不加任何干擾進行持續監測，也可稱為風化背景組）、(2)風化回收加蓋組（近似現地已風化污染物進行回收後加蓋）、(3)風化回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）、(4)風化回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化）、(5)添加背景組（添加後不加任何干擾進行持續監測）、(6)添加回收加蓋組（添加後進行回收及加蓋）、(7)添加回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）與(8)添加回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化），如表 14 所示。如果在現地無法找到適當之地點，將已在實驗室中已經添加高濃度 HCB 與 Aroclor 1254（各 100 mg/kg）之二仁溪底泥且已經置放 1 年之底泥取十分之一進行混合後權充現地樣品，十分之一之比例係考量儘量不要衝擊現地底泥樣品之物理化學性質與微生物生長情況。

表 14 模場試驗之不同組別

組別	添加污染物	進行 PIT 回收	生物刺激	生物強化
風化背景	無	無	無	無
風化回收加蓋	無	有	無	無
風化回收加蓋刺激	無	有	有	無
風化回收加蓋刺激加強	無	有	有	有
添加背景	有	無	無	無
添加回收加蓋	有	有	無	無
添加回收加蓋刺激	有	有	有	無
添加回收加蓋刺激加強	有	有	有	有

4.2.2. 確定模場位置：目前申請之位置在匯流處，可依目前稍微挪移，只要仍屬同一地號即可。為確保進行模場試驗時是在採樣時之同一地點，將於採樣時以 GPS 進行採樣點定位並佐以釘立木樁方式進行，以確定實際試驗時能夠在相當類似之位置進行。前 4 組必須在現地進行，因為不能外加污染物進入現地底泥環境，故將於第一次採樣所得之 3 個地點之底泥暫存於嘉南藥理科技大學蔡老師實驗室，俟獲知分析結果並且考量出入通路以及架設施便利性等因素再確定模場試驗之地點（若無更高濃度將仍以目前位置為首選）。在地點確定後將先安放工作架，主要支柱鋼

管之安放可能需要舢舨進行協助(本實驗室備有 2 艘充氣艇也可協助), 惟進行安放時將聘請當地之救生教練從旁協助以維護計畫主持人(本身具有長泳 3000 公尺以上實力與 CMAS 認證潛水員資格)與研究生之安全性。將至少安放四根支柱形成一正方形或菱形並且以角鋼將支柱共同固定, 對於河川有洪水氾濫時可具有較佳之抵抗能力, 且由於部分鬆軟底泥厚度相當深, 可達 2.0 公尺, 此橫置之角鋼也可做為繫留固定試驗用管柱容器在固定高度, 不致發生持續沉陷之現象。

- 4.2.3. 微生物增殖: 自第一年實驗室規模實驗所獲得之適合之微生物將培養至至少 10 公升且達至少  $10^6$  cells/cm<sup>3</sup> 之細胞濃度, 因為生物加強 (bioaugmentation) 方式進行者所需使用之 6 個柱狀管中至少含有 25 公升之孔隙水, 為確保植種至少可達  $10^5$  cells/cm<sup>3</sup> 之細胞濃度, 故須先預備較多之菌種, 簡述如下: 微生物馴養部分分為兩部分, 一是利用乳化液成分進行 Aroclor 1254 與 HCD 降解之菌群, 一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群, 前者以厭氧培養基成分為 1 公升去離子水中加入 0.35 g 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.27 g 的 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、2.7 g 的 NH<sub>4</sub>Cl、0.10 g 的 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.10 g、0.02 g 的 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Yeast 5 g 的 Extract 以及 0.005 g 的 Resazurin sodium (redox dye), 並加上 3.0 ml of vitamin solution; and 10 ml of trace element 溶液(Brunner et al., 1980); 後者以下表之基質進行增殖培養, 基質組成如表 15 所示(Owen et al., 1979; Bai, 1999; Wang et al., 2011)。使用時是將 1.8 mL S1、2.2 mL S2、0.67 mL S3 與 2.4 mL S4 混合並加入 12,000 mg/L 葡萄糖(作為碳源)與 4,000 mg/L 蛋白胨配製成 1.0 L 產氫用之基質。首先將收集前一年熱篩完成之菌群菌體, 以冷凍控溫離心機於 4°C、6,000 rpm 下離心 15 分鐘收集菌體, 倒去上層液後, 隨後以 PBS buffer 或生理食鹽水以再懸浮與再離心方式清洗菌體兩次, 清洗目的在於洗去殘存於菌體外的有機物質以免影響後續實驗結果。隨後以上述測試基質懸浮菌體, 並調整 OD 600 值至實驗起始值約 0.2-0.3, 將菌液分裝於 125-mL 血清瓶中, 每瓶裝填 40 mL, 以橡膠墊片與鋁蓋密封血清瓶, 再以氮氣置換瓶中之瓶頂空氣以模擬地下水厭氧環境。最後將製備完全之系列血清瓶培養於室溫下, 並定期採樣分析瓶頂之氣體組成與發酵產物組成。瓶頂氣體與發酵產物組成分別以 GC (PerkinElmer Clarus 580) 配備 thermal conductivity detector (TCD) 分析, 使用之分離管柱為不銹鋼管柱塗佈 carboxen-100 (Supelco, USA)

表 15 暗發酵菌種所使用之基質

溶液編號	成份	儲備液濃度 (g/L)
S1	Resazurin	1.0
	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	16.7
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	120
	KCl	86.7
	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	1.33
S2	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2.0
	HBO <sub>3</sub>	0.38
	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.18
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.17
	ZnCl <sub>2</sub>	0.14
S3	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	18.5
	Biotin	0.002
	Folic acid	0.002
	Pyridoxine HCl	0.01
	Riboflavin	0.005
	Thiamin	0.005
	Pantothenic acid	0.005
	Nicotinic acid	0.005
	Vitamin B12	0.0001
	p-Aminobenzoic acid	0.005
Thiotic acid	0.005	

，烘箱、注射埠及偵測器溫度設定分別為 80°C, 150°C 及 200°C，載行氣體為高純度氮氣，流量為 15.9 mL/min。光密度量測是以分光光度計進行，波長為 660 nm。poly (β-hydroxybutyrate) 通常視為生物產氫菌之貯能物質，其檢測方式也是以上述之 GC-FID 進行。載行氣體為氮氣，流速為 106 mL/min，注射埠與偵測器溫度為 250°C，GC 烘箱初始溫度為 80°C，維持 4 min，然後以每分鐘增溫 8°C 至 160°C 為止，最終溫度為 160°C，維持 6 分鐘，並利用檢量線定量濃度。確認現地菌相內含有目標產氫菌後，即可進行後續乳化劑馴養，並再確認結合乳化劑產氫的表現。增值培養預計在 1.0-1.5 個月左右可完成。

4.2.4. 微生物馴養：微生物馴養部分分為兩部分，一是利用乳化液成分進行 Aroclor 1254 與 HCD 降解之菌群，一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群。前者係利用上述之另外預備新鮮基質中加入 10.0 mg/kg 之 Aroclor 1254 與 10.0 mg/kg 之 HCD，再植入至少起始濃度在 10<sup>5</sup> cells/mL (另

準備 3 組空白組)，之後每 10 天採樣 1 次進行 Aroclor 1254 及 HCD 及總菌數測定，以確認污染物確實降解且微生物的確有生長情形。後者馴養則加入乳化液做為產氫基質，且因乳化液雖可供給碳源，但並無氮源，故將 yeast extract 與乳清蛋白加以馴養。並且馴養文獻中曾經提到在使用較複雜基質進行暗發酵時可利用一些陽離子或陰離子進行乙酸生成之抑制以增加氫氣產量，如 pH 小於 6 時以未解離之乙酸具有較強之抑制作用，pH 值較高時則以解離之乙酸根具有抑制效果(Wang and Wang, 1984)。所以在使用如表 15 之基質時將加入少許醋酸鈉（不可加入過多，以免造成微生物利用乙酸做為產氫基質），此部分也會至少 2 周分析一次產氫情況，以確認達到馴養之目的。預計兩部分之馴養可再 1.0 至 1.5 個月內完成。

4.2.5. 模場設施設計與測試：考量現場安裝柱狀實驗容器需要直接插入底泥中且安放於現地達 6-8 個月之久，試驗期間將遇到 4 月至 10 月間之梅雨期與颱風季節，為避免任何河水暴漲造成試驗設施破壞，故以較小口徑之 4 吋透明 PVC 管作為內管（外徑 114 mm，內徑 100 mm，管帽外徑 133 mm），6 吋透明 PVC 管作為外套管（外徑 165 mm，內徑 146 mm）之雙層套管之設計，如圖 17 所示。如此一來，管帽外徑與 6 吋透明 PVC 管內徑有約 13 mm 之間隙（即單側有 6.5 mm 之間隙）。此設計可在採樣時將外套管壓入底泥中形成如同鑽井時鑽孔之保護套，如此即可將水面下約 1.0 至 1.5 公尺之試驗內管提出水面進行採樣。由於內套管下方以管帽封死，故外界底泥中之污染物之擴散進入之情況將可阻絕，但內套管上方之鑽孔將容許河水流入與流出。圖 17 中由左至右分別為試驗鐘內套管插入底泥中情況、採樣時將外套管壓入底泥中情況以及最後將內管提出水面進行採樣之情況。由於外套管已經嵌再原來孔洞，故無坍塌之疑慮，而且完成採樣後可輕易將內套管安放至原來之孔洞內。此設施在切管完成管卯接合後將於採樣時攜至現場先是操作，必須順利操作 10 次以上，方能確定適合現地安裝。此階段不排除需要變更設計及在測試，故預留 1.0 個月時間。

4.2.6. 預先組裝測試：前 4 組因屬現地風化底泥（見表 14），後 4 組則屬於添加污染物之試驗，因外加污染物不得在裝置於河道底泥中，故將於同一地號內之高灘地進行試驗，此部分之容器因無需壓入水下底泥面以下，故較為簡易，且因匯流處之高灘地即使在八八水災也並未淹水，故可將

4 吋透明 PVC 管作為內管，此外套管為一般不透明之 6 英吋 PVC 管，以避免不合理之光解情況發生。同樣以管帽將底部封死後，即可進行添加 Aroclor 1254 與 HCD，將其緩慢攪拌均勻後即可開始進行試驗。為避

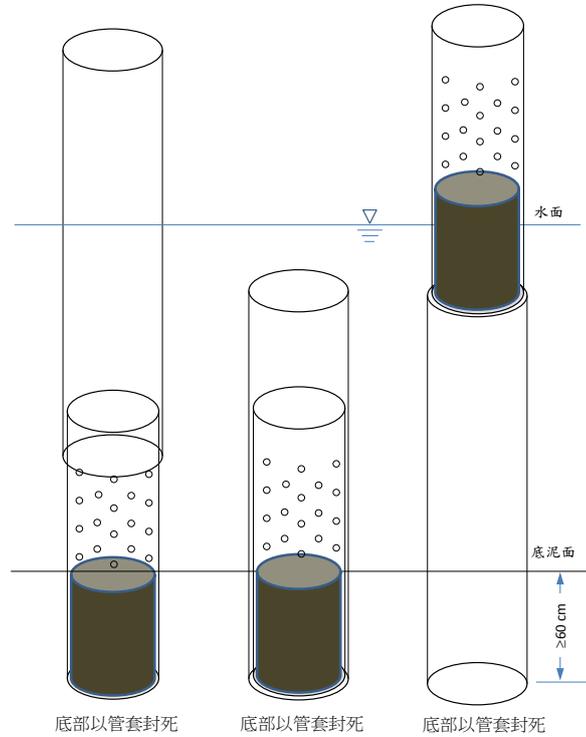


圖 17 現地試驗設施操作示意圖

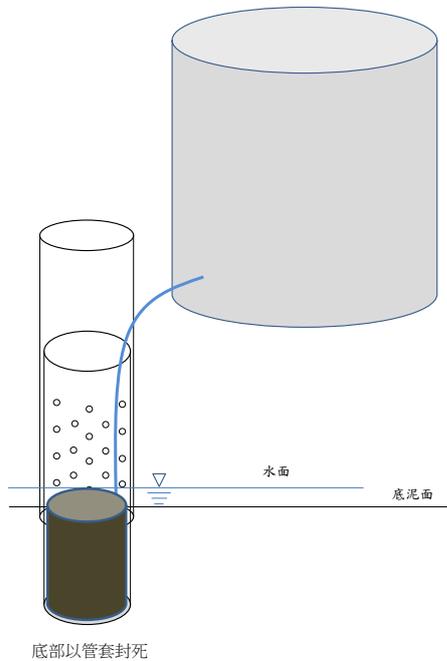


圖 18 現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖

免底泥上方溪水乾涸造成實驗誤差（高灘地之水窪處積水約為 5-15 cm），將在現地裝設簡易水塔並以重力流方式將溪水導入後在自然溢流之方式進行，惟導入之水管應沒入內套管之水面以下，避免曝氣情況發生。同樣，必須確定現場位置後，將已經均質化之底泥填裝入試驗設施中，並豎立於高灘地之底泥中，如圖 18 所示。將針對風化組之設施及添加污染物組之設施在實驗室即先組裝一套進行測試，在測試完成後再完成所有設施之預先組裝，以避免將無無法順利施作之設施在運至險場後才發現無法在現場有效解決之問題。

4.2.7. 模場設施現場施工：現場施工分兩部分，一為風化實驗部分，一為添加污染物實驗部分。各有 4 個組別，每一組別將安裝 2 個試驗容器，風化實驗部分將安裝在現地已經預備好之工作平台之 4 根錨定之鋼管上，每一鋼管上將固定同一組別之 2 個試驗容器，且以河流上下游方向左為長軸方向以降低洪氾之水流衝擊力道。個別內套管設計如圖 19b 所示。必須有上下層分層設計，上層供進行相反轉測試用，2 層之間置入固定式之向上之多重噴嘴裝置，並預留乳化劑進流之塑膠接頭，注入時將以隔膜幫浦進行以避免壓力不足無法推送高熱乳化液之情況。現場一旦完成施工後可先暫置於工作架上，先完成所有設施之組裝後再一起進行底泥裝填。

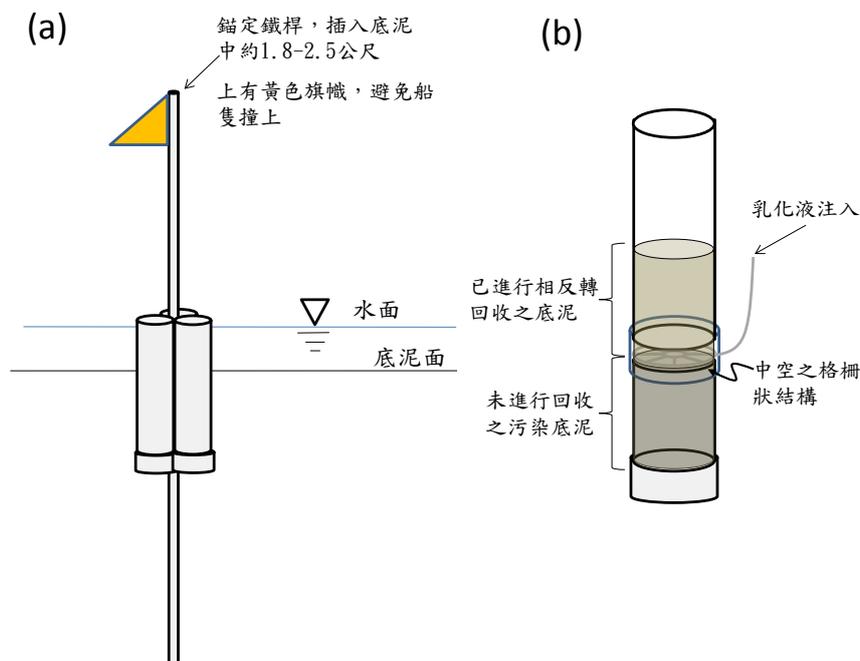


圖 19 現地模場試驗之設施(以單一組為例)

- 4.2.8. 污染物添加與底泥裝填：因為底泥已經暫存於蔡利局老師實驗室，故在確定將使用之底泥，將在蔡老師實驗室進行污染物添加作業，先將該批底泥進行均質化攪拌後再分為兩半，取用其中一半加入 Aroclor1254 與 HCB 達到約 10 mg/kg（乾基，依之前量測含水率進行計算）之濃度，並以人力再次進行均質化攪拌，並於蔡老師實驗室完成各個試驗容器之底泥裝填。
- 4.2.9. 現地相反轉與微生物添加：完成裝填之容器將載運至現場並於現場進行相反轉試驗，乳化液之製備如同地一年所描述，將利用本實驗室所擁有之大型高速攪拌器（30 公升）及大型電熱水機（30 加侖，水溫可控溫達 95°C），將於現場進行高溫乳化液灌注與流洗回收，追加水至少惟 4.0 PV，預計將有約 120-180 公升之回收水須依照個別組別進行收集，即 12 個試驗容器需要個別回收近 10-15 公升之出流水，這些出流水中之 Aroclor 1254 與 HCB 均須加以定量。完成追加水流洗後，針對 bioaugmentation 之組別將進行微生物添加，微生物添加將在現場進行，所有需要添加之微生物將以冷藏方式載運指現場，並以滅菌之大型針筒及長約 30 公分之不銹鋼針管進行至少 9 點且 3 個不同深度之注射加入，加入後將不再擾動以維持與未加入微生物之組別較接近之情況下進行試驗。
- 4.2.10. 加蓋測試：完成相反轉與微生物添加後之底泥會略為膨脹，故必須將其向下壓實以回復原先之較為緻密之情況，將把上層原先約 30 公分厚之底泥壓實到 27 公分左右再繼續進行試驗，並將視地 1 年計畫最後之想反轉測試優化結果，如果上層底泥仍然是與原先濃度相近則必須在上方覆蓋約 10 公分之經過實驗室洗淨之乾淨石英砂避免上層較高濃度之污染物直接擴散進入水相而造成結果過分樂觀之情況。
- 4.2.11. 監測採樣分析：監測採樣頻率將依照以往模場試驗之方式，採樣時間為 7、14、28、42、70、98、126、154、182、210、238 天(預計自 3 月開始採樣至 10 月止)。採樣時將以本實驗室特製之細玻璃管進行採樣，底泥採樣深度至少 45 公分，上層約 30 公分，下層約 15 公分。採樣後之孔洞將以同樣直徑之玻璃棒插入或是以 bentonite 顆粒塞入避免污遺留染物循著孔洞向上擴散進入水相，導致結果過於樂觀（高估去除效果）。分析方法將依照本實驗室以往進行模場試驗底泥採樣前處理與分

析方法進行。請參照 4.1.3.2 節之說明。

4.2.12. 現場復原：現場復原作業將依據本實驗室進行模場試驗用地許可申請時向第六河川局切結試驗完成後應完全復原之規定完成復原工作。復舊計畫如附錄三。

4.2.13. 成果發表：含環保署成果發表會應完成之期中與期末報告、海報、簡報與論文各 1 份，SCI 期刊論文 1 份，國內外研討會論文 2 份

### 4.3. 工作進度與甘特圖

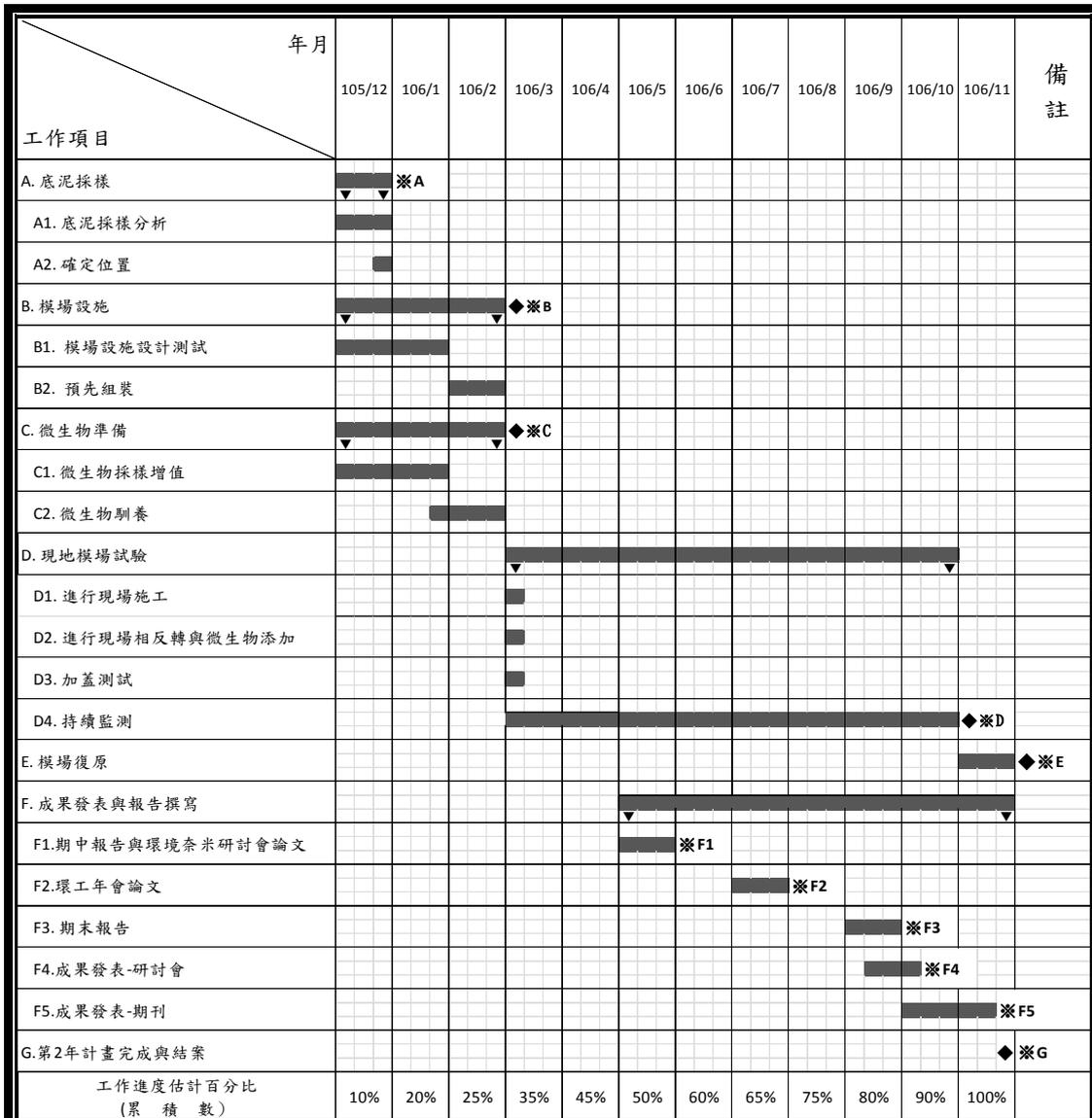
本計畫第 1 年與第 2 年之工作進度與甘特圖如表 16 及表 17 所示，目前已經完成第 1 年計畫第 6-7 個月之進度，進度應屬符合。

表 16 本計畫之甘特圖(第 1 年)

工作項目	年月											
	104/12	105/1	105/2	105/3	105/4	105/5	105/6	105/7	105/8	105/9	105/10	105/11
A.底泥採樣、分析與馴養	■		※A									
A1. 底泥採樣	■											
A2. 菌群馴養	■											
B.批次降解實驗	■								◆※B			
B1. Aroclor 1254降解實驗		■										
B2. HCB降解實驗			■									
C.管柱內相反轉測試	■								◆※C			
D.回收後加蓋持續監測						■						
E.模場試驗之設備設計與施作	■								◆※E			
E1. 模場試驗設備設計	■											
E2. 模場試驗設備施作					■							
F.模場試驗之必要申請程序	■		◆※F									
F1. 水利技師事務所作業	■											
F2. 水利局申請作業與會勘		■										
G.成果發表與報告撰寫	■											
G1.期中報告與環境奈米研討會論文						■		※G1				
G2.環工年會論文									■		※G2	
G3. 期末報告											■	
G4.成果發表-研討會											■	
G5.成果發表-期刊											■	
H.第1年計畫完成與結案	■											
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	25%	35%	45%	50%	60%	65%	75%	80%	90%	
<b>預定查核點</b>	<b>期中</b>		期中之前應注意查核點 A、F 及 G1，說明如下： A: 按計畫時間前完成底泥採樣及檢測分析。 F: 完成模場試驗之必要申請程序，以備第 2 年進行模場試驗。 G1: 完成期中報告。									

	<p>期末</p>	<p>期末結束之前應注意查核點 B、C、D、E、G2、G3、G4 與 G5，說明如下：                      B: 完成批次降解實驗。                      C: 管柱內相反轉測試。                      D: 回收後加蓋持續監測。                      E: 模場試驗之設備設計與施作。                      G2: 完成環工年會論文 2 篇，改為環工年會論文 1 篇、CLEAR2016 國際研討會論文 1 篇。                      G3: 完成本計畫之期末報告撰寫。                      G4: 完成本計畫之成果發表論文與海報。                      G5: 完成本計畫期刊論文投稿 1 篇。</p>
--	-----------	---

表 17 本計畫之甘特圖(第 2 年)



期中之前應注意查核點 A、B、C 及 F1，說明如下：

- A: 按計畫時間前完成底泥採樣及檢測分析。
- B: 完成模場試驗所設施。
- C: 完成模場試驗所需使用之微生物預備工作。
- F1: 完成期中報告。

期末結束之前應注意查核點 D、E、F2、F3、F4、F5 與 G，說明如下：

- D: 完成現地模場試驗。
- E: 完成場地復原。
- F2: 完成環工年會論文 1 篇。
- F3: 完成本計畫之期末報告撰寫。
- F4: 完成本計畫之成果發表論文與海報。
- F5: 完成本計畫期刊論文投稿 1 篇。
- G: 計畫完成。

## 第五章. 結果與討論

章節摘要：本計畫按預定期程完成工作項目為底泥樣品採樣及分析、模場試驗許可辦理以及。以下即就各工作項目之主要發現分節敘述之，並於最後兩節敘述本計畫目前之結論與主要建議意見及未來或後續執行建議。

### 5.1. 底泥採樣及檢測分析

本計畫之底泥將取自位於台南市與高雄市交界之二仁溪，依據本實驗室於二仁溪進行 5 年多採樣經驗而言，原計畫採取五空橋、匯流處與二層行橋三處之底泥，但因五空橋經過沖刷後後表層底泥過薄無法有效採樣，經過 30 餘次嘗試，僅採得一樣品，另採取匯流處與二層行橋兩處之底泥，實際採樣位置如圖 20 所示。採樣日期為 2015 年 12 月 11 日，匯流處採樣點位於本計畫於二仁溪匯流處河畔所構築之簡易工作架旁；五空橋採樣點因為上游河床幾乎完全是礫石無法採樣，故於下游側進行；二層行橋採樣點選擇考量較具有代表性樣品及現地可進行採樣之位置，決定於二層行舊橋上於河段兩岸大約中點附近進行採樣。由於此次所需之底泥較多，故以抓取採樣進行。就歷史性測值而言，三爺溪匯流處之底泥污染程度相對較高，而二層行橋上游河段於 2013-2014 年曾有河川局在現地進行小型整治以及河岸美化工程而有客土之情形，故濃度可能遭到稀釋。本實驗室曾於 2013 年 12 月在此三處進行採樣，當時是為了要測定塑化劑之濃度進行採樣，這些樣品一直貯存於 4°C 冷藏庫中，此次也進行分析比較，供作參考（按：已過分析期限，數值僅供參考）。此三處樣品之檢測結果如表 18 所示。本計畫所有採用現地底泥之試驗都將以匯流處之底泥進行測試，而匯流處也是申請做為下年度模場試驗之地點。



圖 20 本計畫第 1 次底泥採樣地點為虛線圓圈處，匯流處(a)、五空橋(b)及二層行橋(c)，紅色線段為 50 公尺 (地圖資料來源：Google Map)

由表 18 可見，2013 年樣品中，以匯流處樣品中 Aroclor 1254 較高，平均濃度為 0.383 mg/kg (乾基)，五空橋次之，二層行橋最低；2015 年樣品中則仍以匯流處樣品最高，平均濃度為 0.367 mg/kg (乾基)，五空橋與二層行橋相近。因此，也證實目前仍以匯流處為較佳之模場試驗地點，二層行橋附近之底泥並非已經無污染，而是不易採到具代表性之底泥。將檢測值與現行底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法 (101.01.04.訂定) 之多氯聯苯上限值為 1.12 mg/kg (乾基)，下限值為 0.09 mg/kg (乾基)，以此次採樣結果而言，匯流處之底泥平均值已經超過下限值，且匯流處單一樣品已經逼近上限值。可見二仁溪污染仍然相當嚴重，不易以自然回復之方式完成整治。

表 18 二仁溪匯流處底泥 Aroclor 1254 檢測分析結果

樣品區分	地點	濃度(mg/kg, dw)	採樣日期
貯存樣品	匯流處 1	0.686	2013/12/27
	匯流處 2	0.344	2013/12/27
	匯流處 3	0.119	2013/12/27
	五空橋 1	0.052	2013/12/27
	五空橋 2	0.025	2013/12/27
	五空橋 3	0.105	2013/12/27
	二層行橋 1	ND	2013/12/27
	二層行橋 2	ND	2013/12/27
	二層行橋 3	ND	2013/12/27
新樣品	匯流處 1	0.820	2015/12/11
	匯流處 2	0.092	2015/12/11
	匯流處 3	0.188	2015/12/11
	五空橋 1	0.028	2015/12/11
	五空橋 2	--*	--*
	五空橋 3	--*	--*
	二層行橋 1	ND	2015/12/11
	二層行橋 2	ND	2015/12/11
	二層行橋 3	0.032	2015/12/11

註：無法採樣。

## 5.2. 批次降解試驗

將實驗室中批次降解依照第四章所敘述之法進行菌種馴養約 1.5 個月後進行生物降解試驗。進行此實驗之前，重新檢討原實驗設計，發現應加入乳化液含量變因，才能夠測試相反轉後應加入多少緩衝液推入管柱中以達到特定之乳

化液殘存量，故固定污染物多氯聯苯 Aroclor 1254 與六氯苯濃度均為 5.0 mg/kg。採用之變動因子為溫度、pH 值、乳化液含量及有機質含量（見表 19）。目前 Aroclor 1254 已經完成 7 次採樣及分析（如圖 21 所示）；HCB 實驗也已完成 7 次採樣及分析。將最後一次 PCB 分析結果進行田口方法之統計分析，可發現由 Aroclor 1254 之分析結果看來，以第 4 組之降解結果最佳，且由開始至結束，均為較佳之組別，最差之組別為第 7 組。進一步將各不同試驗條件下之移除率（ $1-C/C_0$ ）結果整理如表 20，即可進行控制因子效應之統計分析，可得到如表 22 與圖 23 之結果，其中各個控制因子之不同水準之值即為在該控制因子在各該水準下所得移除率平均值，如 A 因子之 Level 1 之值即為三個在控制因子 A 之水準為 1 時之所得三個移除率（58.0%、57.6% 及 64.5%）之平均值，其餘依此類推。由表 22 可知，溫度與 pH 值為較顯著之控制因子，而且溫度在較低時對於降解 Aroclor 1254 較為有利，若以 CI 95% 之統計值進行比較，10°C 下之移除率為  $60.0 \pm 4.4\%$ ，而 30°C 下之移除率為  $51.3 \pm 2.8\%$ ，兩者之間有顯著差別；此項結果相當意外，應在模場試驗針對不同溫度進行重複試驗以確認溫度之影響效應，因為一般都以為降解氯化有機物之菌種偏向中溫菌與高溫菌（詳見第三章文獻探討）。pH 值則是以偏高之 pH 情況下，降解效果較佳，此與三氯乙烯在地下水中降解情況類似，三氯乙烯似乎也是 pH 值中性或是中性偏高時其生物降解較佳；在測試之範圍內，乳化液添加對於 Aroclor 1254 生物降解影響相對有限，且以不添加或是添加高劑量較有助於其降解，可能之解釋為在不添加之情況下，微生物利用現地底泥中已有之電子供給者與碳源進行能量代謝及生長，此為菌群原先之生長環境相同故可能較容易吸收利用，在中低劑量添加時，因有兩種主要碳源存在可導致菌群分散利用不同電子供給者與碳源，反而不利於 Aroclor 1254 生物降解；高劑量添加時，則整體菌群絕大多數均改為利用乳化液，故能恢復其對 Aroclor 1254 生物降解之能力；有機質部分則以中濃度之有機質移除效率較高，偏高似乎對 Aroclor 1254 降解不利，可能是有機質使得高疏水性之污染物之生物可及性（bioavailability）降低所致。Sheremata et al. (2000) 曾以 *Desulfomonile tiedjei* 針對有機質對 TCE 之生物分解影響進行研究發現 TCE 與土壤有機質混合後存放 30 天者之生物降解程度較存放 2 天者下降達 72%，顯示吸附程度較高者可能嚴重影響其降解程度；而混合土壤有機質 0 天者卻較無土壤有機質之控制組效率佳，顯示有 TCE 混合新鮮土壤有機質者反而較有機會被降解，此與近來研究認為土壤有機質可以同時扮演電子供給者與電子接受者之角色可能有關(Gu and Chen, 2003)。

HCB 之批次降解試驗結果整理如圖 22 所示，由此圖可看出其生物降解速率明顯低於 Aroclor 1254，且其中以第 4、7 及 8 組之移除率及降解速率較佳，而第 1 即第 3 組則效果較差。將第 42 天之降解資料整理如表 21 所示，然後進行控制因子效應之統計分析，分析計算如前所述，可得表 23。由表 23 可見因子 A（溫度）與 C（乳化液濃度）之影響較顯著，且溫度影響最為顯著，但若以 CI 95% 之統計值進行比較，10°C 下之移除率為 23.0±3.2%，而 30°C 下之移除率為 36.6±11.3%，兩者之間並無顯著差別，故只能提供溫度升高可能對 HCB 之生物降解為有利之結論，此與一般環境中微生物降解污染物大致遵循 Q<sub>10</sub> 法則大致相符；而乳化液添加則是第二顯著因子，但令人意外的是添加最高量之乳化液並未提升微生物之生物降解程度及速率。此部分之原因可能可由表 2 之 HCB 基本物理化學特性得到部分線索，由於 HCB 之結構，其極性非常低，log K<sub>ow</sub> 值相對較高，且水中溶解度極低（較 Aroclor 1254 更低），且在常溫下為固體，所以 HCB 在底泥中之型態極可能是完全溶解於非極性之其他有機相內，強烈吸附於土壤有機質或是以單獨之固相存在。此三種情形皆不利於微生物進行生物降解，添加愈高量之乳化劑可提供溶解於有機相之疏水性污染物在互相碰撞或是接觸機會下進入油相中，但植物油主要成分約有 80% 以上為 oleic acid 與 linoleic acid，兩者皆屬於略帶有極性之物質，當污染物處於溶於水中之情況時，可相當容易重新分布（repartitioning）進入植物油中，但若是與其他非極性物質相（如二仁溪底泥中有高量重油污染）進行競爭，將居於劣勢。在 HCB 不具有生物可及性之情況下，添加過量乳化液之油顆粒，其表面均有帶有極性之基團朝向水相，HCB 要擴散進入更加不易，故可能相對較不利於微生物同時利用兩者進行生物分解。有機質之濃度愈高，則移除率愈低，此結果也支持前述推論，因有機質表面可有效吸附 HCB 不易脫附，添加愈多有機質，則生物可及性將進一步降低。pH 值之影響也仍是以中性及略為偏鹼較佳，此部分則與大多數有關厭氧脫氯反應之文獻相符。

表 19 批次降解實驗以田口方法實驗設計之因子條件

實驗	溫度(°C)	pH	乳化液(%)	有機質(%)
1	10	5.5	0	0
2	10	7.0	1.0	0.1
3	10	8.5	10.0	1.0
4	20	5.5	1.0	1.0
5	20	7.0	10.0	0
6	20	8.5	0	0.1
7	30	5.5	10.0	0.1
8	30	7.0	0	1.0
9	30	8.5	1.0	0

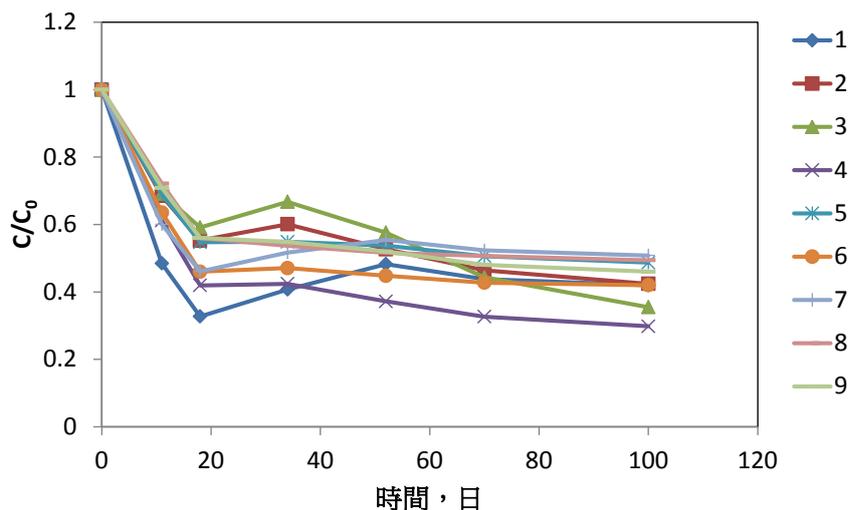


圖 21 Aroclor 1254 厭氧生物降解情形

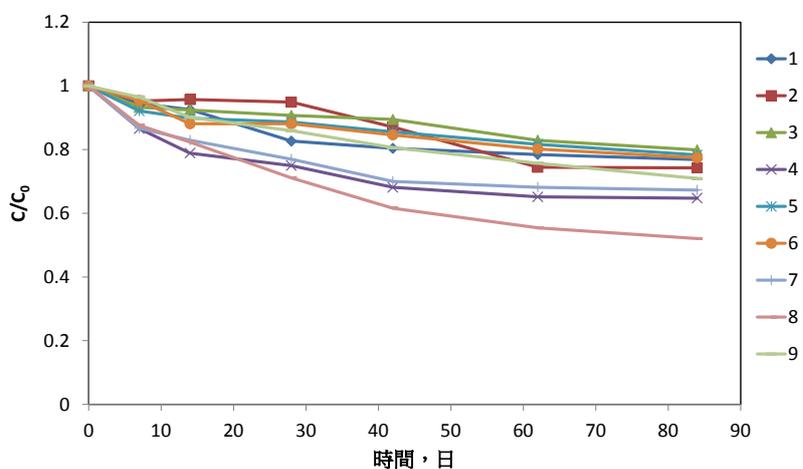


圖 22 HCB 厭氧生物降解情形

表 20 不同實驗組合下 Aroclor 1254 之移除率

Exp.	A	B	C	D	1-C/C <sub>0</sub> , %
1	1	1	1	1	58.0
2	1	2	2	2	57.6
3	1	3	3	3	64.5
4	2	1	2	3	51.3
5	2	2	3	1	58.0
6	2	3	1	2	70.2
7	3	1	3	2	54.0
8	3	2	1	3	50.6
9	3	3	2	1	49.2

**表 21** 不同實驗組合下 HCB 之移除率

Exp.	A	B	C	D	1-C/C <sub>0</sub> , %
1	1	1	1	1	23.1
2	1	2	2	2	25.7
3	1	3	3	3	20.1
4	2	1	2	3	21.7
5	2	2	3	1	22.6
6	2	3	1	2	35.2
7	3	1	3	2	29.1
8	3	2	1	3	47.9
9	3	3	2	1	32.7

**表 22** 田口實驗室設計之 Aroclor 1254 批次降解之因子反應

	A	B	C	D
Level 1	60.03	54.43	59.13	55.53
Level 2	59.83	55.40	53.17	60.60
Level 3	51.27	61.30	58.83	55.00
$E^{1-2}$	-0.20	0.97	-5.97	5.07
$E^{2-3}$	-8.57	5.90	5.67	-5.60
Range	8.77	6.87	5.97	5.60
Rank	1	2	3	4
Significance	Y	N	Y	N

**表 23** 田口實驗室設計之 HCB 批次降解之因子反應

	A	B	C	D
Level 1	22.98	24.63	30.36	31.21
Level 2	26.50	32.08	31.79	30.01
Level 3	36.57	29.35	23.91	24.83
$E^{1-2}$	3.52	7.45	1.43	-1.20
$E^{2-3}$	10.07	-2.73	-7.87	-5.18
Range	13.59	7.45	7.87	6.38
Rank	1	3	2	4
Significance	Y	N	Y	N

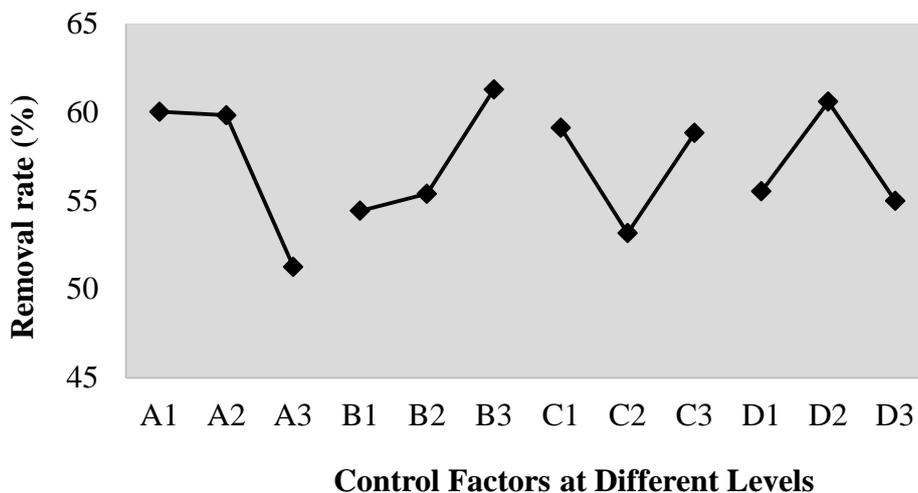


圖 23 Aroclor1254 降解之控制因子分析圖

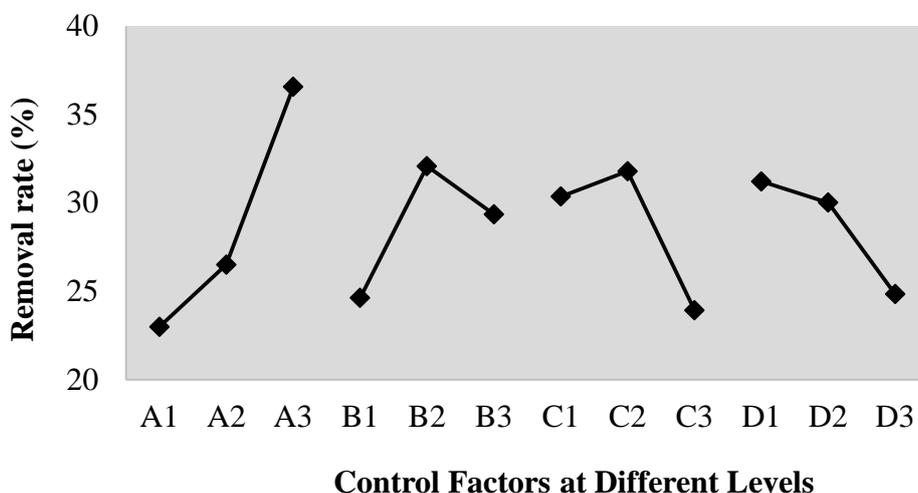


圖 24 HCB 降解之控制因子分析圖

其次考慮顯著控制因子之間之交互作用，可將顯著控制因子之移除率繪圖如圖 25 及 26 所示。此交互作用圖中，若相互平行，則不存在交互作用，反之，若兩直線不平行即代表有交互作用。就 Aroclor 1254 而言，溫度與 pH 值 B2 與 B3 level 之間有弱交互作用，但於 B1 有強交互作用，亦即在低 pH 值之情況下，溫度變化可使移除率結果出現移除率結果反轉之情況，在相對中性或稍偏高 pH 區間內，溫度對移除率之效應結果較為獨立，故較可信賴且具有較高可預測性。就 HCB 而言，溫度與乳化液添加濃度值 C1 與 C3 level 幾乎無交互作用，但是在中等添加量時則有強交互作用，亦即在未添加乳化液以及添加高量乳化液之情況下，溫度升高所造成之效應相當明確，幾乎可以單獨考慮，即相當確定在測試範圍內，均是溫度愈高降解效果愈佳，但在中等加量時則有可能有強交互作用，尤其是在 A2-A3 及 C1-C2 間，亦即在中高溫度下，當溫度由 20°C 轉換為 30°C 時，可因乳化液加量

增加（即由未添加提高到中添加量）導致移除率反而降低之情況，以及底泥由無乳化液之情況改為中等添加量時，則溫度升高之效應不再是原有趨勢。

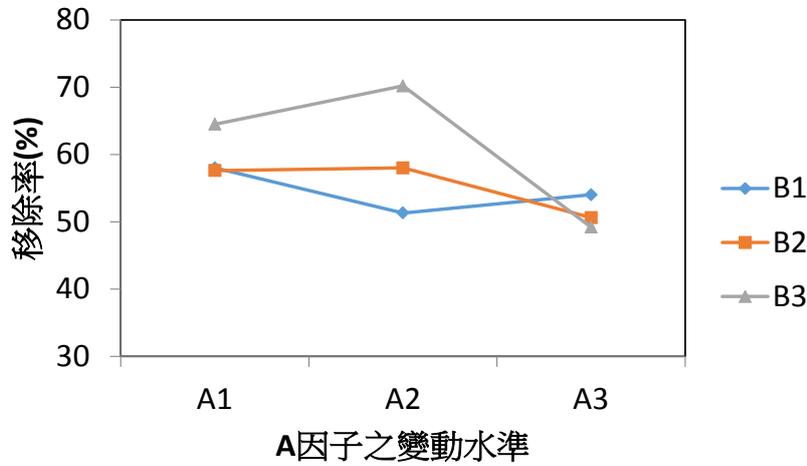


圖 25 Arochlor 1254 批次試驗之因子交互反應

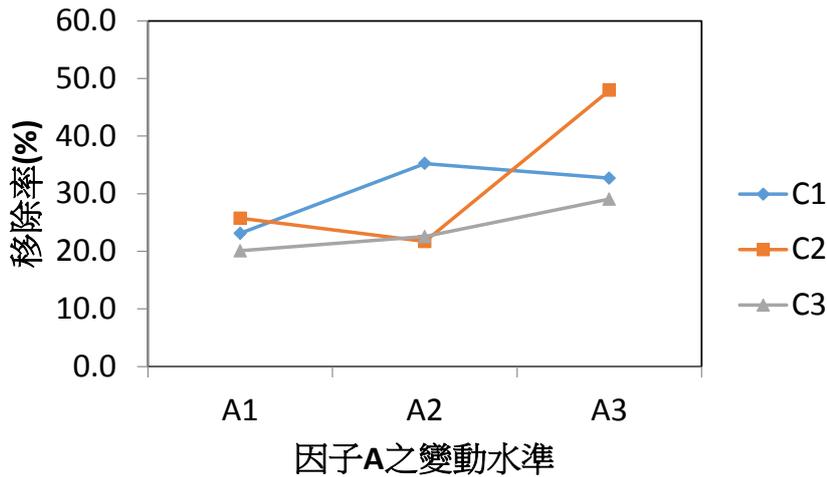


圖 26 HCB 批次試驗之因子交互反應

### 5.3. 相反轉法測試結果

5.3.1. 相反轉法結果：本計畫也針對相反轉法進行第 1 次測試，由於底泥中之 Arochlor1254 濃度在高去除率下殘餘濃度不易量化，故在測試之前，需先將 Arochlor1254 注入實際之二仁溪底泥中拌勻後，再於管柱中裝填前述之二仁溪底泥，且將約 90°C 高溫之水在油中乳化液自管柱下方注入，其體積約 0.87 孔隙體積 (pore volume, PV) 或 100 cm<sup>3</sup>。然後停止流動，維持至少 30 分鐘後，再注入室溫之一般碳酸鹽緩衝溶液(bicarbonate buffer)，避免劇烈改變底泥中之離子強度，並確保下方底泥之菌群確實經過熱篩以獲得能夠在極

端環境下產生內孢子之產氫菌。由於使用真實底泥進行試驗，較無法掌握孔隙率及真實之孔隙體積，故依據以往針對二仁溪底泥之經驗值估算之  $114 \text{ cm}^3$  作為 PV 值。完成 30 分鐘之暫停注入後，再繼續推入  $400 \text{ cm}^3$  之緩衝溶液，並且將出流之溶液進行 Aroclor 1254 之檢測分析，可得圖 27。由此圖可見 Aroclor 1254 貫流曲線在 1 至 2 PV 之間有急速上升之情況，之後似乎有嚴重拖尾之情況，似乎加入更多緩衝溶液仍可回收更高量之 Aroclor 1254。於完成緩衝溶液推送後，再將底泥自管柱中推出，分為上中下三段進行底泥加速溶劑萃取、減壓濃縮、淨化、再減壓濃縮等步驟後進行 GC-ECD 分析，可得到圖 28 之回收前後管柱不同分段之底泥中 Aroclor 1254 濃度。由圖 28 可知，在管柱下層底泥中，亦即遭受高熱之水在油中乳化液接觸之情況下可有效去除約 74.6% 之 Aroclor 1254，在中段進行降溫及相反轉之情況下可去除約 35% 之 Aroclor 1254，但在最上段靠近出口位置之底泥則無任何去除效果，但是由圖 22 對照，可知仍有部分濃度尚未完全回收。但此處必須就去除率計算稍作說明，由於檢測方法是依據環保署環境檢驗所標準方法 NIE A M619.03C 之土壤、底泥及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法—氣相層析儀法 (102.7.17) 所進行，依該方法之多氯聯苯定量方式係以 Aroclor 1254 之 5 個最主要特性波峰建立檢量線進行定量(該方法要求至少三個)，所以前後比較係以此 5 個最主要波峰之檢量線為準進行定量，所以僅能提供“大約”去除率。然而，因為此實驗是以高熱乳化液進行重新分布並回收，Aroclor 1254 並未經過降解，所以波峰變化不致太大。綜合而言，加入 0.87 PV 之高熱乳化液估計可至少有效回收整體管柱底泥中大約 35% 之 Aroclor 1254。本計畫在進行管柱實驗前，也針對 Aroclor 1254 及 HCB 再次進行相反轉回收測試，其出流濃度變化曲線如圖 29 與 31 所示；而回收前後之底泥中 Aroclor 1254 與 HCB 之濃度檢測值如圖 30 與圖 32 所示。比較圖 27 與圖 29 可見出流液中 Aroclor 1254 明顯提升，其可能原因為在小型管柱中進行相反轉回收測試時，其管徑較小，且直接以高壓針筒幫浦推送；但在進行 4 英吋之大型管柱回收時因為使用小型隔膜幫浦進行回收因其推送壓力較大，可將充填完成之 30 公分底泥直接推升起來，故必須以人力將底泥壓住才能避免底泥流出，故其過程中可較小型管柱有較多混合與擾動之機會。經計算單次相反轉操作之底泥中 Aroclor 回收率為 58%，為原先小型管柱單次回收之 1.66 倍。

針對 HCB 之相反轉回收測試之出流水中 HCB 濃度結果如圖 29 所示，可見到其出流水中 HCB 濃度略高於 Aroclor 1254，經計算其單次相反轉回收作業之回收率(或是移除率)為 57%，與 Aroclor 1254 之回收率相當接

近；在管柱下層底泥中，亦即遭受高熱之水在油中乳化液接觸之情況下可有效去除約 81.7%之 HCB。與本實驗室先前之常溫下以高油份乳化液進行 PBDEs 中 BDE-209 ( $\log K_{ow}$  約為 10.0) 回收之回收率 50.7% 比較，顯見相反轉回收方式優於先前之高油份乳化液之回收方式。

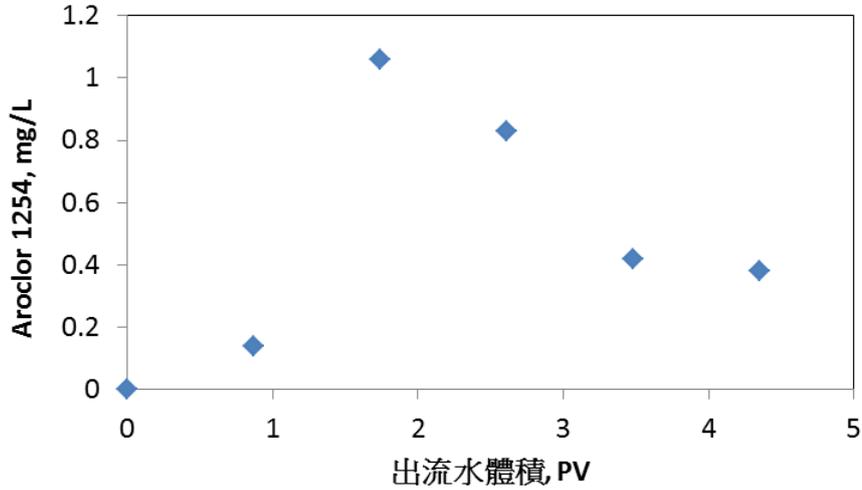


圖 27 出流液中多氯聯苯 Aroclor 1254 濃度變化

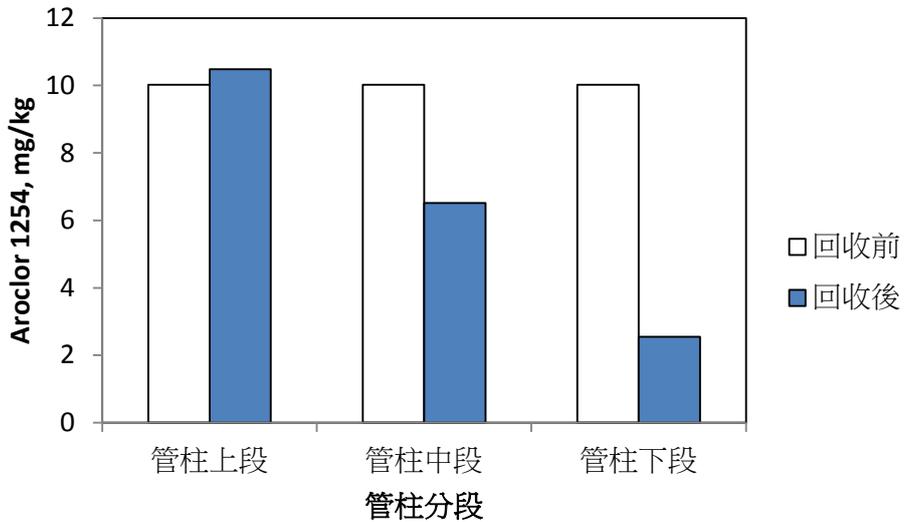


圖 28 回收前後管柱不同分段之底泥中 Aroclor 1254 濃度

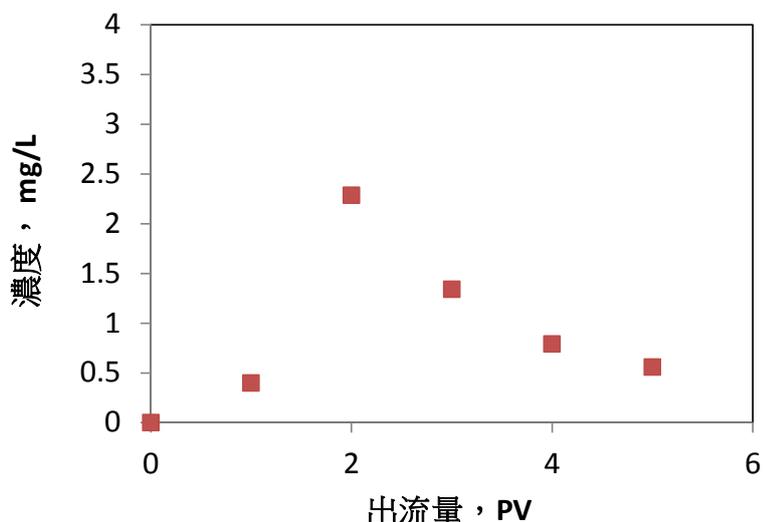


圖 29 重複試驗出流液中多氯聯苯 Aroclor 1254 濃度變化

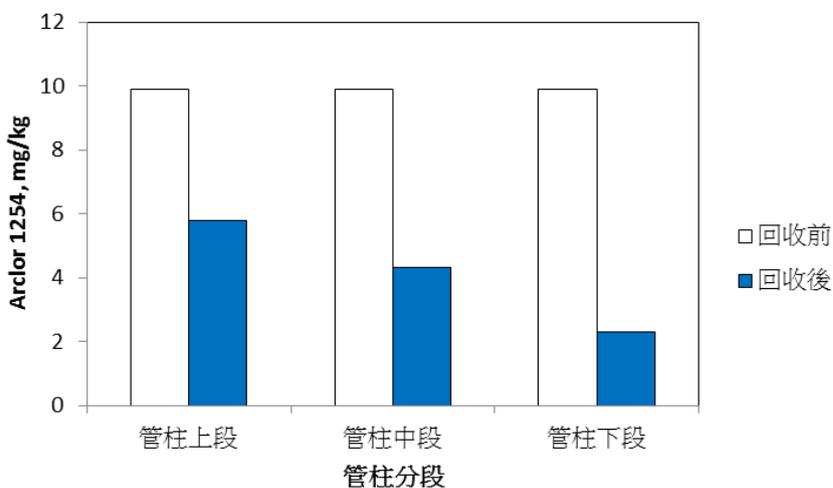


圖 30 重複試驗回收前後管柱不同分段之底泥中 Aroclor 1254 濃度

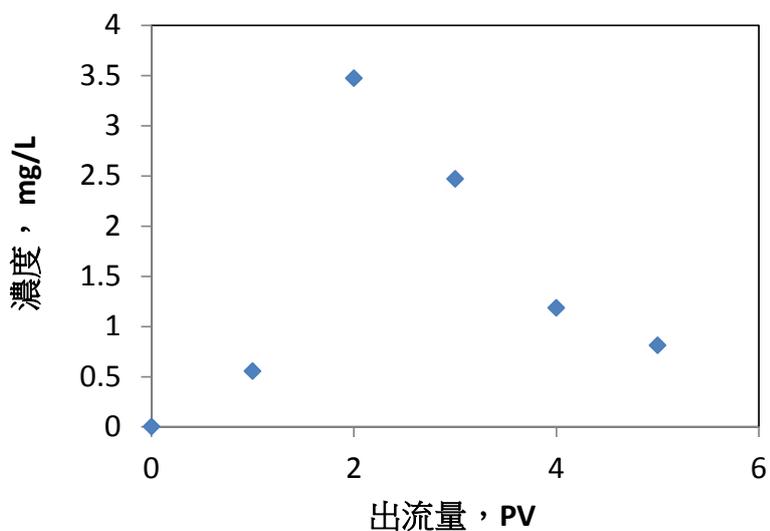


圖 31 出流液中 HCB 濃度變化

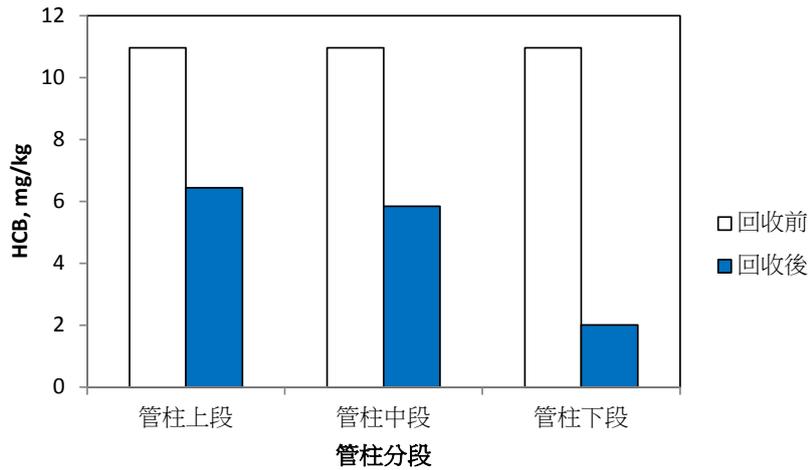


圖 32 回收前後管柱不同分段之底泥中 HCB 濃度

依據美國國家研究委員會之原始操作型定義，土壤及底泥中之生物可及性之考量可以圖 33 上半部所示之面向進行考量(National Research Council, 2002; Ortega-Calvo et al., 2015)，因為一般研究所呈現之最終濃度多屬全量萃取之方式呈現（如同本計畫），並未考量該濃度是否可造成實際之暴露風險或是容易為微生物所獲得（accessible）而降解。目前主要三種主要主張為（1）生物可及性（bioavailability）強調水相中之污染物濃度；（2）生物可接觸性（bioaccessibility）加入可迅速脫附之污染物；（3）化學物活性（chemical activity）係指決定溶解污染物之生物效應。原本之生物可及性（bioavailability）只討論已經在水相（含顆粒內部孔隙水相、顆粒外部 bulk phase 之水相及數秒內可自行脫附至水相或因生物移動可直接接觸）中污染物，故通常會著重於討論污染物主要傳輸機制之速率決定步驟(Semple et al., 2004)。生物可接觸性（bioaccessibility）係 Semple et al. (2004)所提出，認為在一段期間內（通常為數年或是數十年之時間），應將具潛在生物可及之部分納入，亦即可自固相表面快速脫附之污染物也應該計入，所以可將 bioaccessible 視為 bioavailable 加上 potential bioavailable。其後藉著被動式採樣技術發展 Reichenberg and Mayer (2006)將化學活性與生物可接觸性同時納入生物可及性進行探討。本計畫並未將生物可接觸性或以被動式採樣方式獲得濃度值作為探討基礎，乃是最原始之生物可及性定義進行探討。由於在底泥中直接進行相反轉法可將部分深陷（trapped）底泥顆粒中之多氯聯苯與六氯苯釋放至水相中，也可將部分 NAPL 相中之污染物重新分布於大豆油之油相中(二仁溪底泥中有純相之油類污染物存在)，或是將吸附於有機質之污染物脫附下來（注入約 90°C 之水在油中之

乳化液具有熱脫附之效果)。一部分污染物經過傳輸至底泥上方即被回收，部分污染物之型態已經改變但經過至少 4.0 PV 之追加水未能傳輸通過底泥層，故未能被回收而停留於上層底泥。此部分污染物之生物可及性已經與原始污染物情況有所不同，已經不是以有機質百分比可直接解釋。本計畫將於管柱測試階段試圖定量底泥中屬於生物可及之部分，以釐清是否此操作改變污染物之生物可及性。歸納以上討論，本計畫可能改變污染物之生物可及性之因子應有加入乳化液之量、溫度、傳輸流動時間及經過操作後之底泥物理特性改變，如經過幫浦推送後之水力傳導係數 K 值可能會改變等。其中加入乳化液之量已經納入田口試驗，溫度為固定 90°C，傳輸流動時間將於管柱實驗優化程序中進行，底泥 K 值改變將增加進行前後 K 值之量測。

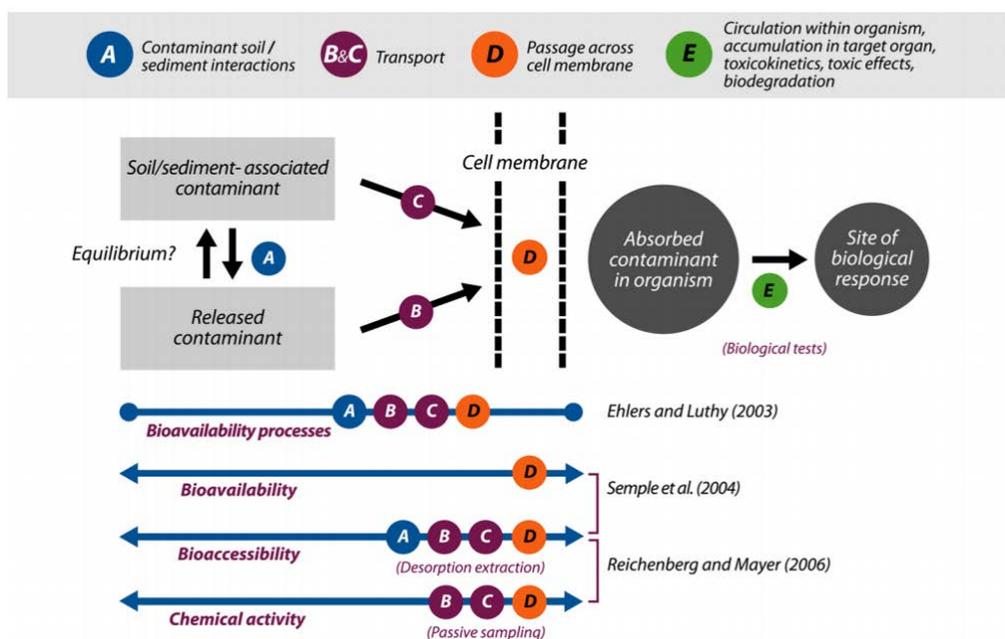


圖 33 生物可及性之示意圖 (摘自 Ortega-Calvo et al., 2015)

5.3.2. 批次降解之微生物菌相檢測：進行批次降解反應時也針對 Aroclor 1254 及 HCB 之各 9 組織實驗室進行微生物採樣並進行 DNA 萃取，並進行 PCR-DGGE 之菌相分析，其結果如圖 34 及 35 所示。圖 34 中，標定為 1-1、1-2 及 1-3 之亮帶為幾乎所有組別均有之菌種，其他菌種則為各自較為特殊菌種。將這些 DNA 亮帶進行回溶並再次電泳後委託定序之結果如表 24 所示。其中僅有 *Microvirgula aerodenitrificans* strain Sgly2 及 *Pseudomonas stutzeri* strain ATCC 17588，其餘之 identity 均在 97% 以下，屬於無法確認菌種(species) 或屬(genus)之情況。*Microvirgula aerodenitrificans* strain Sgly2 是由 Patureau et al. (1998)所發現，當時登記之新種即為此菌株，此細菌為格蘭氏陰性好氧菌，

也是可行無氧代謝之異營菌，可在 45°C 下存活，可使用之碳源較為受限，可使用短鏈之脂肪酸，可同時使用氧氣及氮氧化物為最終電子接受者，到目前為止，並無任何文獻顯示此菌種可降解 PCB (Patureau et al., 1998)。 *P. stutzeri* 則是早在 1996 年即報導具有良好之 PCB 降解能力(Dercová et al., 1996)， *P. stutzeri* 也是最早（1913 年）被報導具有降解烷類之微生物之一，後來也陸續被報導可降解各種帶有苯環之有機污染物，如多氯聯苯類、氯苯類及多環芳香烴類等(Lalucat et al., 2006)。

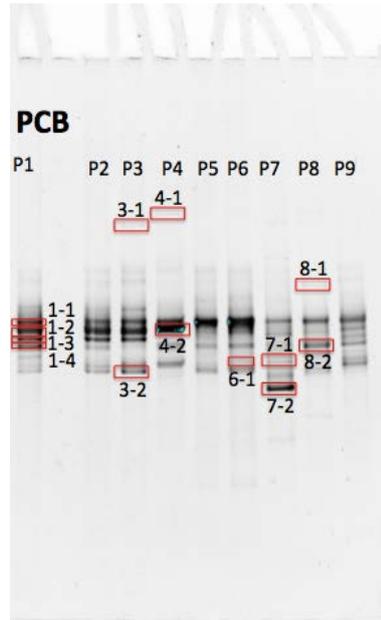


圖 34 Aroclor 1254 之菌群 DGGE 分析結果（第 100 天）

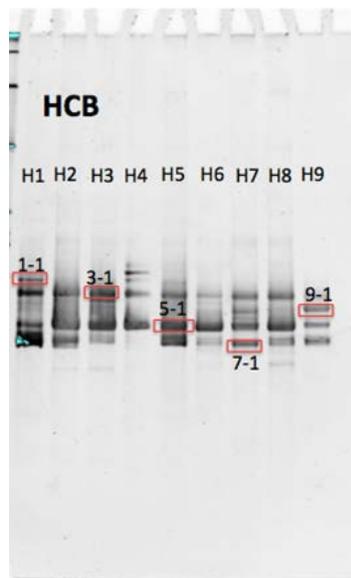


圖 35 HCB 之菌群 DGGE 分析結果（第 42 天）

表 24 Aroclor 1254 批次降解實驗菌相分析定序結果

編號	菌種	Identity
1-1	<i>Shewanella xiamenensis</i> strain S4	94%
1-2	<i>Pseudomonas mandelii</i> strain NBRC 103147	95%
1-3	<i>Pseudomonas mandelii</i> strain NBRC 103147	93%
1-4	<i>Pseudomonas guezzenei</i> strain RA26	91%
3-1	<i>Victivallis vadensis</i> strain Cello	91%
3-2	<i>Microvirgula aerodenitrificans</i> strain Sgly2	<b>99%</b>
4-1	<i>Victivallis vadensis</i> strain Cello	93%
4-2	<i>Blastocatella fastidiosa</i> strain A2-16	93%
6-1	<i>Pseudomonas guangdongensis</i> strain SgZ-6	90%
7-1	<i>Deferrisoma camini</i> strain S3R1	83%
7-1	<i>Thermanaeromonas toyohensis</i> strain ToBE	84%
7-2	Uncultured bacterium clone OTU_2319	95%
8-1	<i>Pseudomonas stutzeri</i> strain ATCC 17588	<b>98%</b>
8-2	<i>Pseudomonas stutzeri</i> strain ATCC 17588	<b>99%</b>

表 25 HCB 批次降解實驗菌相分析定序結果

編號	菌種	Identity
1-1	<i>Sulfurospirillum cavolei</i> strain Phe91	<b>99%</b>
3-1	<i>Pseudomonas alcaligenes</i> strain ATCC 14909	<b>98%</b>
5-1	<i>Pseudomonas zhaodongensis</i> strain NEAU-ST5-21	<b>99%</b>
7-1	<i>Geothermobacter ehrlichii</i> strain SS015	93%
9-1	<i>Shewanella dokdonensis</i> strain UDC329	92%

HCB 批次降解實驗之 DGGE 菌相分析及定序結果，如圖 35 及表 25 所示，其中降解較佳之組別中較為主要之菌種均無法有效確認菌種，如 7-1 與 9-1 亮帶之菌種，顯示二仁溪底泥中可能有相當多具有降解 HCB 能力之菌種是目前資料庫中並無任何資料的，且由於相對之 Identity 相當低，極有可能可發現新的一屬菌。目前僅就能夠確認之菌種進行討論，*Sulfurospirillum cavolei* strain Phe91 為 Kodama et al. (2007) 所首先報導，是在日本的一個貯存原油之地下儲槽洩漏之地下水所分離出來的，形狀為略微彎曲的桿菌，一端帶有鞭毛，最適合生長條件為 pH 7.0 以及 30°C，可利用乳酸為電子供給者並以元素硫、硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、連二亞硫酸鹽、砷酸鹽、硝酸鹽及二甲基亞砷作為墊子接受者，也可在微氧狀態下存活。*Sulfurospirillum* spp. 曾

出現在文獻中之具有降解 PCB 之混合菌群中(Bedard et al., 2007)。*Pseudomonas alcaligenes* 是相當有名生物整治細菌(Abramowicz, 1990)，但較為意外的是此菌屬於好氧菌，不應在此出現，亮帶 3-1 的 16S RNA 之基因可能與 *P. alcaligenes* 之 identity 為 98%，故可能為同一屬 (*Pseudomonads*)，而非同一種。*P. zhaodongensis* 為中國大陸學者於 2015 年所發表之新菌種(Zhang et al., 2015)，屬好氧及格蘭陰性菌，是由含鹽與鹼性之土壤中分離出來，雖然尚未有相關降解污染物之文獻報導，但在親緣樹分析結果中與 *P. stutzeri* ATCC 17588T 實為近親，故可能具有類似之代謝能力。

- 5.3.3. 相反轉測試之微生物菌相檢測：將以上不同段之底泥在進行化學分析前先取一部份置入厭氧手套箱中以一般厭氧液體培養基進行培養三天後(內孢子需要 2-3 天重新萌發生長並成長至相當之總菌數)，再進行 DNA 萃取。並以 968f/1392r 之 universal 引子對進行 PCR 擴增後，進行變性梯度凝膠電泳。此次使用之梯度變化為 35% 漸增至 65% 之變性劑梯度，完成電泳之凝膠經照膠機完成照相後，將該影像以 Microsoft 之小畫家軟體進行反白後得到負片影像如圖 36 所示。下層底泥中在經過 90°C 高熱之水在油中乳化液暴露後，的確成為相當單一之菌相，僅有一個亮帶出現，顯示熱篩效果良好，此亮帶應屬可產生內孢子之產氫菌，目前針對此亮帶 DNA 進行純化確認中，完成後將送 DNA 定序及資料庫比對，以確認是否為文獻中有效產氫菌或相關菌種；中段為進行相反轉之區段，其溫度應在 40°C 至 60°C 之間（上方出流水溫度經量測約為 30°C），此溫度若保持 30 分鐘以上，可能無法促使內孢子產生菌產生內孢子，也可有效殺滅大部分之中溫菌(有如巴斯德滅菌法一般)，導致三天內並無任何菌種可有效培養成功之情形，為避免有任何錯誤結論，進一步之重複測試將可確認此情況是否一再發生；而上方出流水溫度介於 28-30°C 之間，估計上層底泥之溫度應在 30°C 至 40°C 之間，此層底泥之溫度僅比室溫略高，可讓大部分之中溫菌存活，所以經過 3 天之培養後之菌相結果相當豐富，可以見到至少 12 個亮帶以上，其中部分亮帶可能尚未完全分離純化；Ladder 為本人實驗室中慣用之某一菌相豐富之菌群做為檢視每次 DGGE 效果與品質之 positive control，由 Ladder 之分離效果可知此次 DGGE 程序之品質尚屬理想。期末報告定稿前也將會完成以第四章所提到其他 2 個引子對 (*Dehalococcoides-specific\_C1* 及 *Dehalococcoides-specific\_C2*) 針對 *Dehalococcoides* spp. 進行 DGGE 檢測，以了解是否上層底泥中有代表性之脫氯菌群存在。

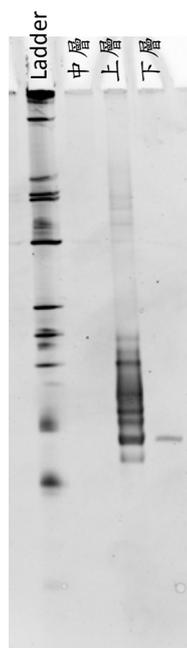


圖 36 回收後管柱中不同分層之底泥中菌相分布情形

在土壤地下水整治時進行菌相檢測之目的通常是在生物強化 (bioaugmentation) 時追蹤加入之特定菌群或是純菌時使用，一般較少應用於生物刺激法 (biostimulation)，因為生物刺激法通常只有現地菌之不同族群之間有消長情形，除非是要確認生物刺激方法使否達到使某些菌種成為優勢菌種之目的。本計畫因使用高溫熱篩微生物之方式，有特別選擇微生物之情形，亦即希望達到下層為產氫菌而上層為脫鹵菌群之目的，所以即使在現場施作時，必須在施作完成一周後進行上下層泥中微生物之菌相檢測以確定是按計畫預定步驟進行。

#### 5.4. 管柱測試結果

大型管柱之相反轉法測試結果討論如下。真實底泥之相反轉法回收測試之結果已經於 5.3 說明及討論，此節將針對管柱中生物分解實驗之結果進行說明。由於大型管柱製作較為費時，故管柱實驗較預期開始時間晚了約 30 多天才開始進行，目前 Aroclor 1254 與 HCB 各完成 5 次採樣，總採樣時間長度為 35 天，但已經有明顯降解之情況。Aroclor 1254 與 HCB 在 35 天之內，管柱中位於上、中及下段之濃度變化如圖 37 與 38 所示。上層管柱確實呈現逐漸降低之趨勢，以第一次進行相反轉回收測試後將管柱中底泥以犧牲採樣方式進行 DNA 萃取，亦即所有上層、中層與下層均取出經混合均勻後進行 DNA 萃取，再進行 PCR-DGGE 即可得到菌相，但在 4 英吋之大型管柱中無法在每次非犧牲取樣之情況下取得足夠底泥進行 DNA 萃取。各目前只能依據先前如圖

36 之結果進行討論。若管柱之中下層底泥中應過熱篩已經沒有足夠之脫鹵菌群存在，所以繼續持平是合理的，而在上方之菌群只受到非常短暫之熱暴露，即馬上進行約 4.0 個 PV 約 25°C 的緩衝溶液之推送，故仍可保有大部分之脫鹵菌群，所以上層之 Aroclor 1254 與 HCB 均呈現下降之趨勢，其移除率約各為 26.4% 與 27.9%。此處必須先說明，因為在經過相反轉回收操作後，大型管柱內之底泥呈現相當蓬鬆之情況，且有部分濃度殘存於水相中。完成回收操作後將部分水相也移除，略微壓回上層底泥後即靜置並進行監測。但在底泥採樣時，採取固態底泥進行萃取時將失去水相之濃度，所以第 0 天於回收操作後立即進行採樣，則測值有可能低估，所以第 2 次(含)及其之後採樣數據可能較為

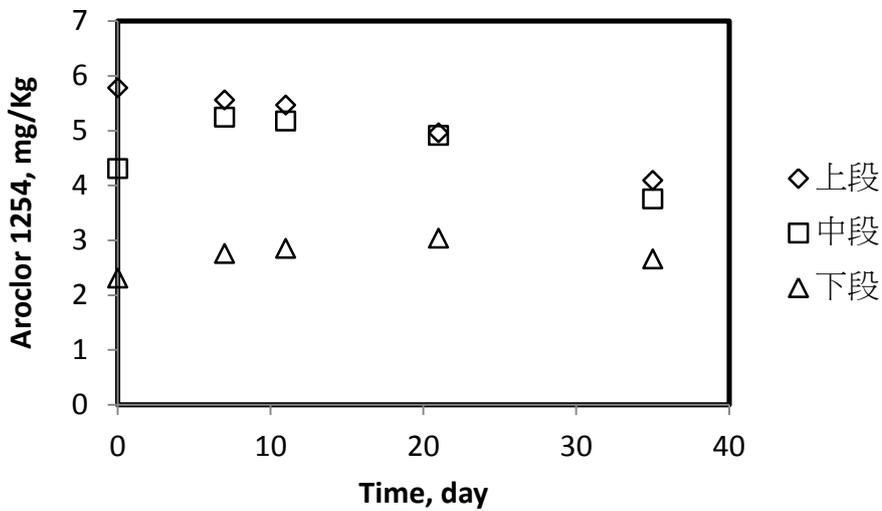


圖 37 回收後管柱中不同分層之底泥中 Aroclor 1254 變化情形

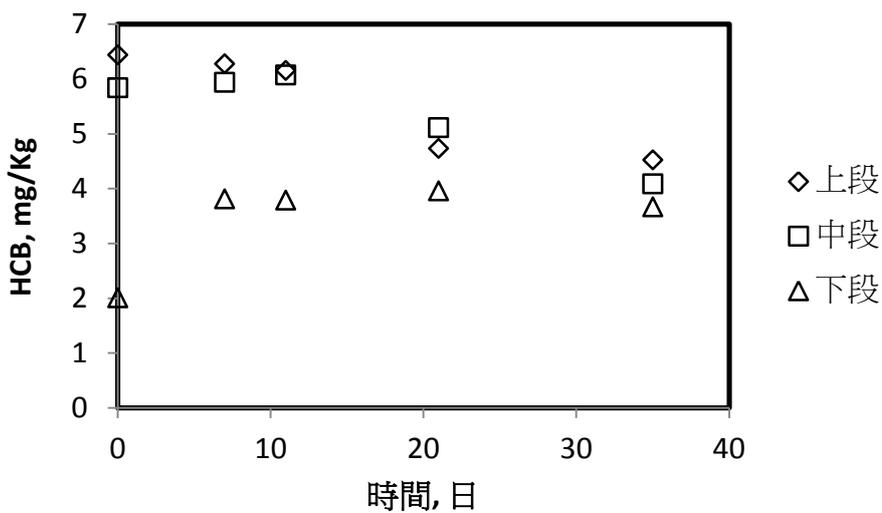


圖 38 回收後管柱中不同分層之底泥中 HCB 變化情形

可靠，但仍須注意，底泥仍在持續藉著重力壓縮而愈來愈緊實。Aroclor 1254 與 HCB 在上層底泥中濃度在 35 天內約各自下降 26.4 及 27.9%，若以一階降解動力方程式進行初步模擬，其半生期為 62 及 15 天；Aroclor 1254 與 HCB 在上層底泥中濃度在 35 天內約各自下降 28.4 及 31.2%，若以一階降解動力方程式進行初步模擬，其半生期為 58 及 48 天。此半生期於進行實場整治已具有相當高之可行性。

## 5.5. 模場試驗許可辦理及其相關規劃

模場試驗用地許可申請手續相當繁複，為取得未來繼續在二仁溪進行模場試驗之許可，本計畫依照當初申請 2 年期計畫之預定進度進行申請作業，包括 (1) 延續以往模場試驗專案計畫名稱繼續展延完成原計畫場址之公文作業、(2) 地籍高程圖委外套繪、(3) 申請用地現場會勘與 (4) 繳交保證金與租金。其中第一項包括中央管河川內一般案件使用河川公(私)地申請書、切結書、事業計畫書、設施形式圖說及河川斷面圖、國立中興大學設立證明、「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫」計畫書、設置位置圖與地形實測圖、維護管理計畫、汛期緊急應變措施作業要點及復舊計畫等文件，地籍高程圖委託專業測量公司進行套繪後不符合水利署需求，再經過自行修改結果如圖 39 所示，方符合水利署要求。此次申請於 105 年 1 月 11 日於二仁溪匯流處堤防進行現場會勘外，水利署承辦人員也要求於會勘完成後於固定時間內完成規費、保證金與租金繳納（以往申請無須繳納租金與保證金），否則不予核發許可，許可公文及許可證於 105 年 1 月 30 日發出，詳見附錄二。使用地點為圖 39 中所標示之三爺溪與二仁溪之匯流處西岸，使用標的為二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫，使用期限為 105 年 1 月 17 至 110 年 1 月 16 日止。

模場試驗之相關規劃除用地之外，也牽涉到此區塊中底泥質地、水深、底泥厚度、污染情況、場址如何接近及設備設置、操作參數與採樣需求等，以下依序說明。因過去北研究團隊曾在現地進行 4 年之模場試驗，其底泥均取自此一區塊，其底泥質地基本上是以矽粒與砂粒為主，黏粒比例在 5% 以下；水深使潮汐而定，兩側平均約在 0.8 與 1.8 m 之間，兩側平均底泥厚度為 1.6 至 1.8m 之間；污染情況可參考本研究團隊歷年之成果報告，此處之底泥中八種法規管制之重金屬通常有 5 種超過下限值，4 種超過上限值，多氯聯苯已超出下限值，16 種多環芳香烴均超出下限值，9 種超出上限值，4 種磷苯二甲酸酯類塑化劑中有 2 種已經超過下限值；因此污染程度相當嚴重，是理想之模場試驗測試地點。其接近方式與設備設置因為之前之模場試驗仍有工作架設置於岸邊，故仍

可直接利用即可，且由於該地已經是所有採樣地點中相對容易接近之處，故在設置相關設備與設施時，也相對較為可行。操作參數將參考批次試驗之 pH 值控制在 7.0-8.5 之間(以往監測值約在 7.0-7.5 之間)，溫度部分依以往監測經驗，全年大約在 19-32°C 之間，應無需調整；ORP 將維持在-300 mV 以下；DO 維持在 0.5 mg/L 以下以確保產氫與厭氧還原脫氯反應之進行；乳化液濃度將以 1.0% 為準；有機質部分因屬現地條件將不列入操作條件。本技術之應用條件為厭氧環境、有現地污染物降解菌存在、土壤以砂粒與矽粒為主、底泥中土壤有機質在 1.0% 以下較佳。

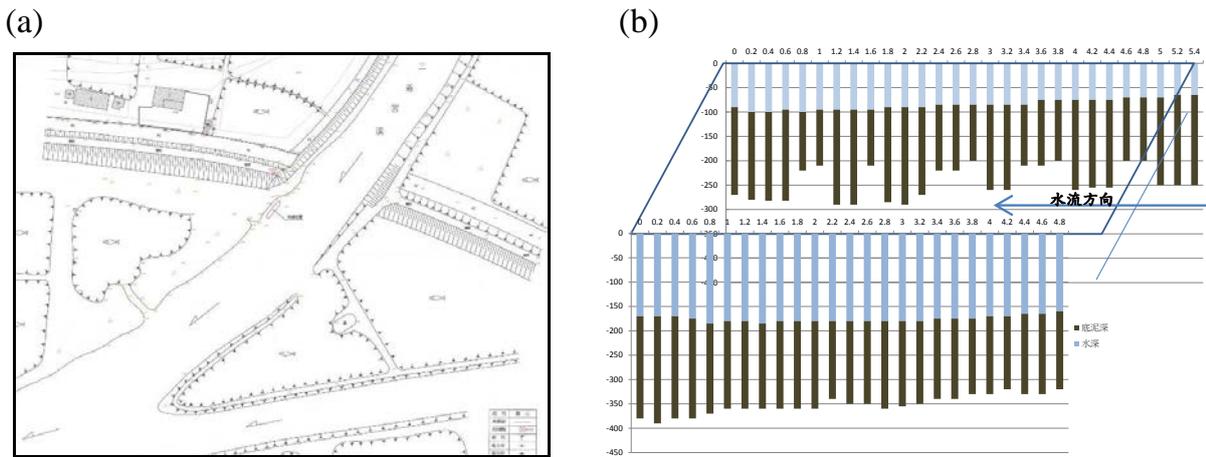


圖 39 依水利署要求套繪之地籍圖 (a) 與場址底泥厚度圖 (b)

## 5.6. 本技術與以往技術之差異

本實驗室於 2009 年與瑞昶科技公司合作申請科技部（原行政院國科會）產學合作計畫進行實驗室內之奈米乳化液與奈米氧化鐵之整合式底泥整治技術研發，在實驗室內依據二仁溪之底泥條件自行製作模擬底泥並加入多氯聯苯進行試驗，發現奈米乳化液的確可以有助於 Aroclor 1242 之降解(Chang et al., 2014)，而奈米氧化鐵的確可以相當快速的去除水相中的砷與鉻，其中尤以砷之單位吸附量為文獻中氧化鐵類吸附才最高者，可達 340 mg/g (Chang et al., 2012);本技術於 2011 及 2012 申請土壤及地下水污染整治基金管理會之計畫獲補助後即開始進行現地之污染整治模場試驗，嘗試以奈米乳化液與奈米氧化鐵進行實場整治之模場試驗，結果顯示於試驗期間且最佳條件與開放系統下，140 天內可將重金屬鉛移除約 26%，萘降解 100%，Aroclor 1242 去除率為 91.4%，Aroclor 1254 則是在 189 天之內可降解 75% 以上。後來針對 BDE209 等高  $\text{Log}K_{ow}$  物質進行高油量乳化液之直接回收技術研發，發現單次操作有效回收具有致癌性之 Benzo(a)pyrene (BaP) 達 31.4 至 73.6%，BDE47 達 53.7 至 76.1%，

BDE99 達 47.5 至 91.4%，BDE209 達 10.4 至 61.8%；且 Bap 降解最佳者為曾加入乳化液之組別，其半生期 ( $t_{1/2}$ ) 為 68.6 天，自然回復組則為大於 462 天，以微流體晶片進行 BDE209 快速檢測以實驗室品進行檢測之偵測極限可達 90 ppb，線性範圍可達 4 個數量級。其後將此技術應用於塑化劑之回收與降解，第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAEs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案。表面增強拉曼光譜用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之方法偵測極限。2015 年則是針對底泥中之重金屬與有機污染物進行磁性活性碳吸附與回收、針對局部高污染成分底泥進行現址玻璃化與針對容易懸浮之微小顆粒底泥則以改良式凝膠過濾法進行去除。三項技術研發均已顯現成效，磁性活性碳經證實對砷及汞重金屬具有良好吸附效果且遵循擬二階動力方程式，添加於底泥後之較佳回收時間為 1 至 4 小時之間，Aroclor1254 之最佳去除率可達 81.9%。電磁感應加熱玻璃化之重金屬可固定 97.0-100.0% 之重金屬，1400°C 下直接玻璃化法經測試三處之底泥均能達到標準，進一步改良添加玻璃砂方法可將溫度進一步降至 1000°C，經測試三處底泥，也均能達到標準。改良之凝膠已可初步分離粒徑不同之底泥顆粒，對 25  $\mu\text{m}$  以下之顆粒去除率可達 85%。茲將各項技術之適用情況及其優缺點詳列如表 26 所示。由此表可見，本計畫欲之前研發之技術最大之差異在於利用原理相當清楚，所需要投入材料、機具與能量相對較低，所需時間較短，且利用非生物整治技術之快速但成本較高與生物技術之分解速率較慢但成本較低之特性，在初期以非生物處理方快速降低其較高濃度，在較低濃度實則交由微生物進行後續降解處理。本技術兼採兩種技術之長，試圖以其最佳之互補形式進行污染場址整治，同時達到節省時間且節省經費之目的，並達成污染整治目標。

## 5.7. 本技術在實場應用之可能限制

本技術因為須將高熱之乳化劑直接注入底泥中，故必須要有客製化之半封閉式灌注及回收設施，不過與底泥玻璃化比較是較容易完成之相當簡易之裝置，且因為不像高油量乳化液回收技術必須進行攪拌而擾動細小顆粒，要等細小顆粒沉降將是高油量乳化液回收技術操作上最耗時的部分。但是本技術仍然有其限制，因為是將高熱之水在油中乳化液自底泥下方向上傳輸，故底泥之水力傳導係數必須在合理範圍內，如果是屬於黏土質，則可能等候 4.0 孔隙體積

表 26 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
奈米乳化液促進微生物降解泥中萘、苯(a)駢芘與 PCBs	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適用於有高度 PAHs 與 PCBs 污染之底泥</li> <li>2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 施工容易，即使底泥中有障礙物也可進行。</li> <li>2. 不僅有效加強 PCBs 降解，同時提高 PAHs 之可及性，也可提高其降解程度</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。</li> <li>2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。</li> </ol>
以奈米氧化鐵進行重金屬回收	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 僅適用於水相中重金屬去除</li> <li>2. 對砷、鉛、銅與鉻效果較佳</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 方法簡易。</li> <li>2. 器具製作簡易。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 僅適用於水相。</li> <li>2. 重金屬去除率過 (&lt;30%)，尚未具實場應用價值</li> </ol>
整合奈米氧化鐵與奈米乳化液進行萘、苯(a)駢芘與 PCBs	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適用於有高度 PAHs 與 PCBs 污染之底泥</li> <li>2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 兩種同時添加有助於 PCBs 降解，可能是亞鐵離子與 H<sub>2</sub>S 形成 FeS<sub>2</sub> 而降低硫化物對細菌之毒害</li> <li>2. 施工容易，即使底泥中有障礙物也可進行。</li> <li>3. 不僅有效加強 PCBs 降解，同時提高 PAHs 之可及性，也可提高其降解程度</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。</li> <li>2. 降解物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐有生態風險。</li> </ol>

表 26 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
整合奈米氧化鐵與奈米乳化液進行重金屬回收	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 較適用於水相。</li> <li>2. 適用於在酸性條件下容易解離之重金屬</li> <li>3. 乳化液分解酸化有助於重金屬之釋出，但在感潮河段受海水影響具有高離子強度(共同離子效應)與酸鹼中和能力，較不適用。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 僅添加乳化液者有助於重金離子之釋出</li> <li>2. 添加最高量乳化液與加入較高量奈米氧化鐵者為重金屬回收效率最佳者。</li> <li>3. 可能因微生物分解乳化液造成微酸性環境有助於重金屬自底泥中釋出</li> <li>4. 操作應屬簡易，器具製作也簡易。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 僅適用於水相。</li> <li>2. 重金屬去除率過低，尚未具實場應用價值。</li> <li>3. 感潮河段恐較不適用。</li> </ol>
以高油量乳化直接回收PBDEs，並以殘餘乳化液促進微生物降解PBDEs	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適用於 Log <math>K_{ow}</math> 在 3.0 以上之污染物較佳</li> <li>2. 因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟，工程程序較複雜，若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行</li> <li>3. 黏粒為主之底泥恐不適用</li> <li>4. 50% 鹽度仍可適用</li> <li>5. 中度有機質仍可適用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 分離迅速，針對高 Log <math>K_{ow}</math> 值之污染物，特別適用，且這些污染物多為持久性有機污染物。</li> <li>2. 可有效提高生物分解效率。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。</li> <li>2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。</li> </ol>

表 26 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
以高油量乳化直接回收 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 phthalates	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 適用於 DEHP 與 DBP 污染濃度高於 BBP 與 DEP 之底泥。因 Phthalates 非屬氯化有機物，乳化液僅有助於提高其生物可及性，一般而言應以好氧反應較佳，但其中 BBP 與 DEP 則以厭氧或序式厭氧耗氧較佳。因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟，工程程序較複雜，若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行</li> <li>2. 50% 鹽度仍可適用</li> <li>3. 中度有機質仍可適用</li> <li>4. 黏粒為主之底泥恐不適用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 分離迅速，針對高 Log Kow 值之污染物，特別適用，且這些污染物多為持久性有機污染物。</li> <li>2. 可有效提高生物分解效率。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。</li> <li>2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。</li> </ol>
底泥玻璃化	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一般砂質之表層底泥</li> <li>2. 50% 鹽度仍可適用</li> <li>3. 底泥中應避免混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物，否則將難以進行</li> <li>4. 現址進行尚須模場試驗確認</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 一般表層底泥砂質顆粒較多，適用性高</li> <li>2. 確認可應用於海水鹽度 50% 之底泥中。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 矽酸鹽成分過低(非砂質)，如黏土土質之底泥恐不適合。</li> <li>2. 基本設施較為複雜，如必須有工業及電磁感應裝置與至少備有或是租用 50KW 之發電機。</li> </ol>

表 26 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
磁性活性碳去除底泥中重金屬與 Aroclor 1254	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 確認在 2.0 小時之單次操作可去除超過 80% 之 PCBs</li> <li>2. 可去除部分重金屬</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 確認在 2.0 小時之單次操作可去除超過 80% 之 PCB</li> <li>2. 快速有效。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 需製作磁性活性碳較為費時。</li> <li>2. 雖然可以再利用，但成本仍可能較高。</li> </ol>
污染底泥之凝膠過濾法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 已經完成浚渫法之址上底泥</li> <li>2. 絕大部分污染物為有機污染物且多吸附於細顆粒上。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 確認可在 30 秒內完成有效分離</li> <li>2. 操作簡單且機具容易製作。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 尚須模場試驗進行驗證。</li> <li>2. 製作凝膠費時且成本可能較高。</li> <li>3. 對重金屬可能無效。</li> </ol>
相反轉法與再加蓋處理	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 應可適用於大部分之表層底泥，有少許障礙物仍可施作</li> <li>2. 水力傳導係數不宜太低，黏土質底泥不適用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 工程手段簡易。</li> <li>2. 操作簡單且機具容易製作。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 成本相對低廉</li> <li>2. 尚未進行實場整治試驗</li> </ol>

註：以表面增強拉曼散射進行 PBDEs 與 Phthalates 污染物快速檢測技術因非屬整治技術，故未列入比較。

追加水之流經 25 公分時間可能過長，以目前之設計是以幫浦協助進行推送之情況進行，否則乳化液可能需要數小時才能流過 25 公分之底泥層。因此，在表層底泥須主要為矽質或砂質土壤顆粒之場址最為可行，如台南安順廠之海水池底泥就是一極理想之應用場址，如果主要污染區域均以黏土為主，則只有以浚渫 (dredging) 方式進行。另一主要限制可能在於底泥環境過於髒亂，有大型建築廢棄物者將較不易進行，因為灌注設施仍需壓入底泥中才能施作，如有混凝土塊或是巨石將阻礙機具壓入之施作程序，此困難為所有技術均難以克服之情況，除非以大型浚渫機械進行，將無線城之方法可以進行有效整治，尤其在河面面寬有限且河水甚淺之二仁溪，此種大型浚渫機具有擱淺之虞。

除以上之可能限制外，其他可能遭遇之困難為 (1) 現場進行乳化液加溫至 95°C 之困難、(2) 插入管狀之隔絕設施進行高溫乳化液注入操作時保溫之困難、(3) 乳化液注入及追加清水時確保向上流出之技術困難、(4) 細小顆粒揚起時取出上層高濃度水柱水之困難、(5) 後續採樣之困難。說明如下表。

表 27 現地模場試驗預期困難及其解決方案

項次	預期困難	解決方案
1.	現場進行乳化液加溫至 95°C 之困難	將以租用中型發電機(4000W 以上)配合目前實驗室中之 30 加侖之專業開水機於現場進行乳化液製備，完成製備後於高溫 95-98°C 時以隔膜幫浦立即灌注。
2.	插入管狀之隔絕設施進行高溫乳化液注入操作時保溫之困難	灌注期間為避免於管線中溫度下降，將以保溫材料進行管線包裹，盡量降低降溫幅度。在必要時將以本實驗室獨有之電磁感應加熱法於管線末端進行再次加熱。
3.	乳化液注入及追加清水時確保向上流出之技術困難	在管柱實驗中，流向控制非常簡易，在現場進行時則大為不同，將以自行設計組裝之多環噴嘴式裝置進行注入，並且在管柱下方以底泥採樣專用之簡易逆止裝置增加向下流出之阻力。
4.	細小顆粒揚起時取出上層高濃度水柱水之困難	再追加 4.0-5.0 PV 之清水時，細小底泥顆粒會有揚起且懸浮於上方水柱中之情況發生，已經找到現成可以將上方顆粒壓回表面之設備，可以有效地將這些顆粒與水分開。
5.	後續採樣之困難	由於現場施作時，水深可能較深，採樣不易。此部分將以較長之小口徑玻璃管進行採樣，小口徑管有相對較佳之強度且較不易遇到阻礙物；也不排除使用 SPME 之上進行採樣分析。

針對二仁溪污染底泥整體之整治方案，若就技術面、經濟面及環境面提出完整可行之方案恐非本計畫所能完整提供，此處謹就過去數年從事二仁溪污染底泥採樣及模場整治之機驗進行說明。技術面部分，首先應釐清者是應整治河段，因為二仁溪在各河段之底泥厚度、底泥顆粒分布非常不同且污染物變化甚大，如三爺溪五空橋一帶底泥非常薄且有礫石參雜，顆粒較粗；永寧橋一帶因河道彎曲導致流速減緩而有相當厚之底泥且污染相當嚴重，但兩側之底泥厚度差異甚大；匯流處西北側有水流迴流情況導致底泥淤積較厚而東南側為沖刷較多而底泥量較少。二仁溪之二層行橋一帶原本污染嚴重，但因省道修建新二層行橋以及西側進行生態工法導致客土情況嚴重，原本嚴重污染底泥可能已經被埋入較深層(50公分以下)，自二層行橋至南楚橋間河段形成大彎曲，故中間及北側有較厚底泥淤積，南側則為沖刷側，底泥相當薄且污染程度較輕微。南楚橋以西至河口段由於水量大且水深較深，本實驗室囿於經費無法租用大型舢舨進行調查，故情況不明。所以，在尚未詳細調查並界定二仁溪應整治河段區域之前，在嚴謹保守之工程設計原則下，只要底泥顆粒是屬於砂粒與砂粒為主，表 26 中所列之技術應該具有高度可行性；但是在沿岸採樣過程中的確遇到過以黏粒為主且污染嚴重之底泥區塊(極可能是早期魚塭鋪底用者)，甚至有採樣管於採樣過程中難以穿透，甚至有因滑動手槌重複敲擊而斷裂之情況，此區塊之整治可能仍以浚渫法較易見效。若就經濟可行性而言，可能必須經過進一步採樣分析調查並界定不同污染區塊之污染物特性，如是以有機污染物為主或是重金屬污染為主，有機污染物是以較還原態之多環芳香烴、磷苯二甲酸酯類、重油類污染為主，或是以較氧化態之多氯聯苯、多溴聯苯醚、氯苯為主。在確定污染程度其污染底泥體積量之後才能夠有效進行評估。若以環境風險而言，由於涉及健康風險評估與生態風險評估，目前國內有數位學者正在進行相關研究中，建議若要進行二仁溪污染底泥之嚴謹環境風險評估，宜邀請這些專家學者參與研究較為適宜。

## 5.8. 本技術之成本效益分析

在進行台灣地區之底泥整治之成本效益分析比較時，應注意浚渫法在台灣進行之費用遠比北美地區昂貴，主要是因為目前台灣並無安定掩埋場可供有害事業廢棄物掩埋之用，若是要進入一般衛生掩埋場就必須先進行固化處理。目前一般廢水處理廠之一般無害之污泥之清運費用約在每噸新台幣 8000 元以上，有害污泥清運處理則高，2015 年天下雜誌所報導之「失控的高科技廢物」中提到台灣目前幾家主要之污泥清運廠商均有在全台河流棄置之情況，藉著暴雨與颱風將污泥直接衝入河中與海中。故上述之清運在未計入社會成本之情況

下應屬大幅低估，今暫時以未固化之底泥為有害事業廢棄物，故清運處理費用以每公噸至少新台幣 30000 元計算，而浚渫底泥含水量相當高，應高於 90%，亦即每公噸底泥中可能至多僅有 100 公斤之固體物（實際之柱狀採樣結果顯示現場底泥在壓實情況下含水率可能僅 50-60%），底泥比重應在  $1500 \text{ kg/m}^3$  以上，故處理每  $1.0 \text{ m}^3$  底泥之費用應在新台幣 45,000 元以上，此費用並未計入浚渫之費用，美國之浚渫費用大約是每立方碼約為 10 美元，則每立方公尺約為新台幣 400 元，雖然在台灣以小型操作時不可能達到如此低價，但可暫時不計入。在本實驗中所使用之乳化液用量約 1.0 公升，可處理約  $2,356 \text{ cm}^3$  之表層底泥，製作及現場加熱等操作成本在大面積應用時可控制在 300 元以下（乳化液目前在洽談授權中，細項成本恕無法提供），若僅處理表面 30 公分，則每平方公尺處理費用應在新台幣 38,000 元左右（實際處理固體物量約為 120-150 公斤），完成之後在現地即有一層具有生物活性之加蓋物質可提供較長時間之屏障，若污染物有向上傳輸之情況，可在通過此屏障被有效分解。因此，以此技術進行整治應具有較佳之成本效益。

## 5.9. 本專案衍生技術專利延續辦理情形

本專案歷年衍生之專利技術共有 7 件，已獲專利 4 件，審查中 2 件，撰寫中 1 件，如表 28 所示。前一年度計畫之第一項專利底泥玻璃化方法之申請經過與專利事務所多次討論終於定案，確認將對  $800-1600^\circ\text{C}$  之範圍進行專利權利項請求，業於 2016 年 5 月 12 日前正式送達經濟部智慧財產局，經過審查後，業於 2016 年 11 月 24 日通知發明專利審定通過，目前領證中（詳見附錄四）；此專利申請案為近年來少數案件能在 1 年內完成審定者，其進步性與新穎性較無疑義。前一年度計畫之第二項專利申請之以改良式凝膠進行底泥顆粒分離之方法也在今年初有突破性進展，已經可以在 24 秒內完成至少 85% 以上之粒徑在  $25 \mu\text{m}$  以下之底泥之截留，小於  $25 \mu\text{m}$ 、 $25\sim 45 \mu\text{m}$  與大於  $45 \mu\text{m}$  之玻璃砂，各進樣 0.5g 經過分離後之粒徑分布與時間關係如圖 40 所示。假設在  $25 \mu\text{m}$  以下之底泥顆粒具有 90% 之疏水性有機污染物質質量吸附（國內某場址之特殊情況），此方法將可望在單次操作達到 75% 以上之去除率，此專利申請之初稿已經送專利事務所完成修訂（詳見附錄四），業於 2016 年 5 月 30 日前正式送達經濟部智慧財產局。撰寫中專利為目前之相反轉法之專利，將俟管柱實驗完成後即提出專利申請。

表 28 本專案衍生之專利辦理情形

專利項次及名稱	辦理情形	證書字號	期 限
1. 環境介質整治方法	已獲專利	發明第 I478876 號	2015/04/01- 2033/01/09
2. 乳化液作為土壤、地下水、底泥及其他環境介質之整治用劑	已獲專利	發明第 I511935 號	2015/12/11- 2030/04/29
3. 環境整治用乳化原液及其製備方法、受污染環境之整治方法及環境整治系統	已獲專利	發明第 I558671 號	2016/11/21- 2035/01/15
4. 污染底泥玻璃化方法	已獲專利	審定書字號：(105)智專二(六)01272 字第 10521445560 號	領證中
5. 微流體通道型 SERS 檢測用基材之製備方法、探針型 SERS 檢測用基材之製備方法、平面型 SERS 檢測用基材之製備方法、及有機污染物之檢測方法	審查中	申請案號 104121801	
6. 污染底泥之凝膠分離方法	審查中	已於 2016/05/30 送件 申請案號 105116836	
7. 結合相反轉法與加蓋法進行污染底泥整治方法	撰寫中	預計 2017/04/30 前提出 申請	

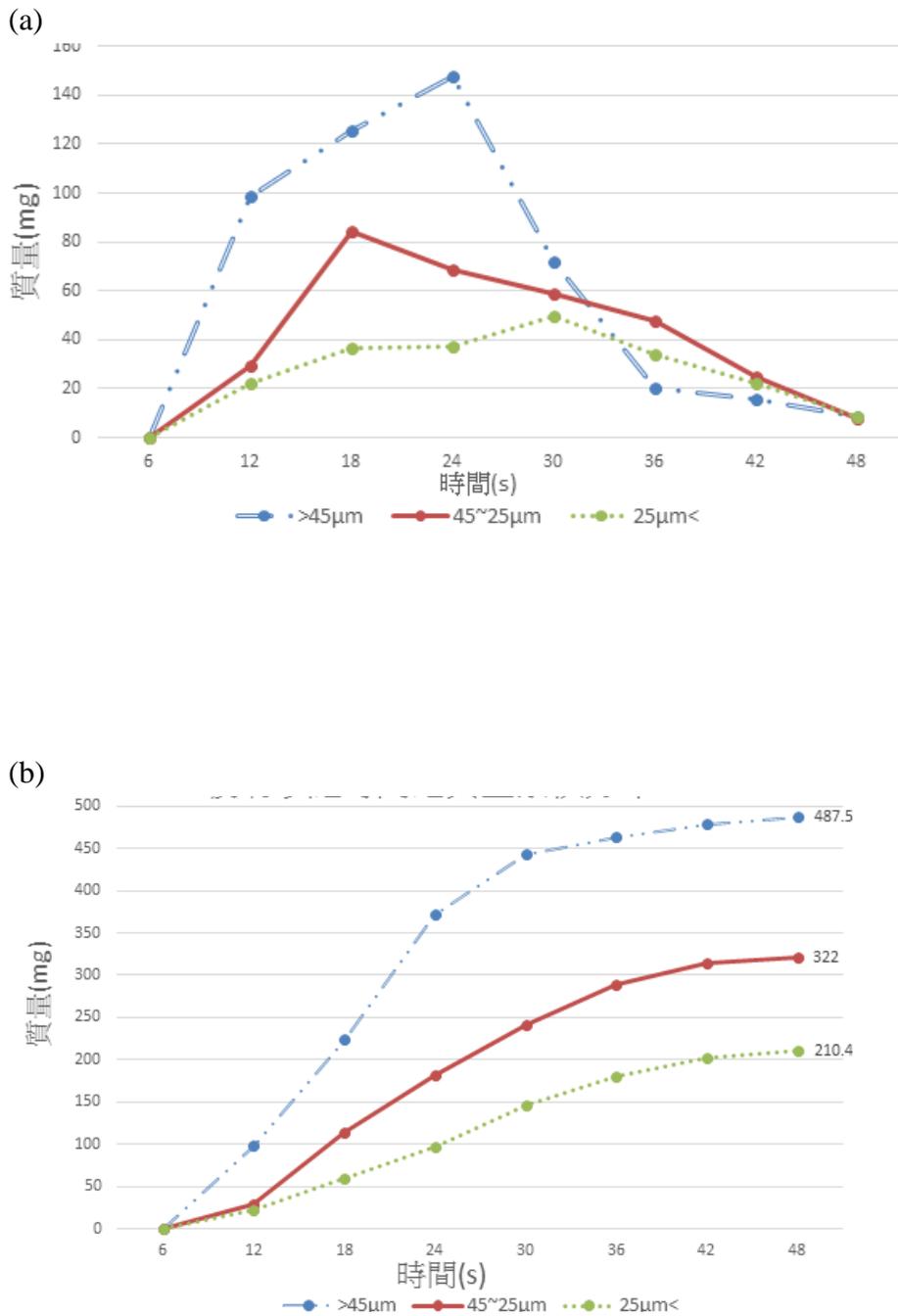


圖 40 不同粒徑玻璃砂之出流質量圖 (a) 與累積質量圖 (b)

## 5.10. 結論

本計畫執行至今，初步結論條列如下：

1. 本計畫進行二仁溪底泥採樣及檢測分析結果顯示，二仁溪底泥中多氯聯苯污染並未明顯減少，以五空橋、二層行橋與匯流處三處比較，仍以匯流處最高。現行底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法(101.01.04.訂定)之多氯聯苯上限值為 1.12 mg/kg (乾基)，下限值為 0.09 mg/kg (乾基)，以此次採樣結果而言，匯流處之底泥平均值已經超過下限值，且匯流處單一様品已經逼近上限值。可見二仁溪底泥污染仍相當嚴重，且不易自行降解，自然回復之整治方法在二仁溪未必可行。
2. Aroclor 1254 生物降解批次實驗結果顯示溫度與 pH 值為顯著控制因子，溫度愈低降解效果愈佳，此與大多文獻結果相左，需進行重複試驗確認。pH 值在測試範圍內愈高愈佳，與文獻相符。HCB 生物降解批次實驗結果顯示溫度與乳化液濃度為顯著控制因子，溫度愈高降解效果愈佳，此與大多文獻結果相符；乳化液濃度值在測試範圍內愈低愈佳，可能與 HCB 之物理化學特性及底泥特性有關。
3. 管柱內進行真實底泥之相反轉測試發現單次操作可去除約 58% 之 Aroclor 1254 及 57% 之 HCB，且在管柱中溫度分布的確有由下至上逐漸降溫之情況，且出口溫度如預期般可降至約 28°C 至 30°C，而且管柱下層接觸高溫之水在油中乳化液之情況下的確有最高之 Aroclor 1254 及 HCB 去除比例，可達約 77% 及 82% 之去除率。
4. 批次降解反應之菌群分析顯示部分效果較佳之組別之大多數菌種並非目前資料庫已收錄之菌種，顯示二仁溪底泥中可能有相當多可以有效降解 Aroclor 1254 之未知菌種。目前可鑑定出之菌種有 *Microvirgula aerodenitrificans*、*Pseudomonas stutzeri*、*Sulfurospirillum cavolei*、*Pseudomonas alcaligenes*、*Pseudomonas zhaodongensis*。
5. DGGE 菌相分析顯示，管柱下方接觸高溫之水在油中乳化液之菌相非常單一，顯示應是只有能形成內孢子之產氫菌可存活，但進一步之定序仍在進行中。中段 DGGE 結果顯示無任何菌種可重新再生長；上層底泥中顯示的確有許多不同細菌仍能存活。
6. 模場試驗許可辦理已經依進度完成，核准使用地點為三爺溪與二仁溪之匯流處

西北側。

### 5.11. 主要建議意見及未來或後續執行建議

針對本計畫之執行所產生之問題，整理出建議事項說明如表 29 及表 30 所示。

表 29 立即可行建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	建議持續針對底泥中奈米污染物及新興污染物進行檢測技術、本土性生態風險評估技術及整治技術之研發，宜避免如美國目前之研發困境，近幾年來因美國政府不注重土水整治技術研發，僅側重管理技術與風險評估，導致美國學界現在土水整治研究人才凋零。
2.	建議建立我國土水環境基因庫，以掌握土壤、地下水及底泥中具有高度降解目標污染物之本土菌種及菌群基因資料大型數據庫 (data warehousing)，並利用生物資訊學與生物統計技術進行高效率資料推動 (data-driven) 之研發，可望建立台灣自有之 environmental genomics 專家群，提升國內廠商之生物整治能力。

表 29 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	針對底泥污染之 potential responsible parties 之責任分擔制度 (responsibility allocation) 與科學基礎研究宜盡早建立，包括數值分析能力 (numerical modeling)、地質統計與污染物降解與分布模式 (如 polytopic vector analysis) 一併建立。建議環保署法務部門亦應介入共同建立法規制度。
2.	建議針對我國養殖池底泥、近海河口底泥、埤塘底泥進行長期採樣檢測、監測、風險評估、復育與整治技術研發，並建立全國資料庫。

## 參考文獻

- Abramowicz, D.A., 1990. Aerobic and Anaerobic Biodegradation of PCBs: A Review. *Critical Reviews in Biotechnology* 10, 241-251.
- Adriaens, P., Li, M.Y., Michalak, A.M., 2006. Scaling methods of sediment bioremediation processes and applications. *Engineering in Life Sciences* 6, 217-227.
- Adrian, L., Dudková, V., Demnerová, K., Bedard, D.L., 2009. "Dehalococcoides" sp. Strain CBDB1 Extensively Dechlorinates the Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixture Aroclor 1260. *Applied and Environmental Microbiology* 75, 4516-4524.
- Adrian, L., Görisch, H., 2002. Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions. *Research in Microbiology* 153, 131-137.
- Bai, M.D., 1999. Mechanism study and operating strategy of hydrogen production in anaerobic biological process. Department of Environmental Engineering. National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.
- Bedard, D.L., Ritalahti, K.M., Löffler, F.E., 2007. The Dehalococcoides Population in Sediment-Free Mixed Cultures Metabolically Dechlorinates the Commercial Polychlorinated Biphenyl Mixture Aroclor 1260. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 2513-2521.
- Beurskens, J.E.M., Dekker, C.G.C., van den Heuvel, H., Swart, M., de Wolf, J., Dolfing, J., 1994. Dechlorination of Chlorinated Benzenes by an Anaerobic Microbial Consortium That Selectively Mediates the Thermodynamic Most Favorable Reactions. *Environmental Science & Technology* 28, 701-706.
- Bosma, T.N.P., van der Meer, J.R., Schraa, G., Tros, M.E., Zehnder, A.J.B., 1988. Reductive dechlorination of all trichloro- and dichlorobenzene isomers. *FEMS Microbiology Letters* 53, 223-229.
- Brahushi, F., Dörfler, U., Schroll, R., Munch, J.C., 2004. Stimulation of reductive dechlorination of hexachlorobenzene in soil by inducing the native microbial activity. *Chemosphere* 55, 1477-1484.
- Brunner, W., Staub, D., Leisinger, T., 1980. Bacterial Degradation of Dichloromethane. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 950-958.
- Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A., 2009. Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 26-35.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Introduction. Updated. Canadian environmental quality guidelines, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Canada.
- Chang, B.-V., Chen, Y.-M., Yuan, S.-Y., Wang, Y.-S., 1997. Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene by an Anaerobic Mixed Culture. *Water, Air, & Soil Pollution* 100, 25-32.
- Chang, S.-C., Chiang, P.-Y., Yu, Y.-H., Chen, T.-W., Luo, Y.-S., Tsai, L.-C., Yu, K.-C., 2014. Soybean oil nanoemulsion and magnetite nanoparticle as remediation enhancers for river sediment: from lab to field. *Journal of Soil and Groundwater Remediation* 1, 141-164.
- Chang, S.-C., Yu, Y.-H., Li, C.-H., Wu, C.-C., Lei, H.-Y., 2012. Highly Efficient Arsenic Removal Using a Composite of Ultrafine Magnetite Nanoparticles Interlinked by Silane Coupling Agents. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9, 3711-3723.
- Chen, I.M., Wanitchapichat, W., Jirakittayakorn, T., Sanohniti, S., Sudjarid, W., Wantawin, C.,

- Voranisarakul, J., Anotai, J., 2010. Hexachlorobenzene dechlorination by indigenous sediment microorganisms. *Journal of Hazardous Materials* 177, 244-250.
- Cutter, L.A., Watts, J.E.M., Sowers, K.R., May, H.D., 2001. Identification of a microorganism that links its growth to the reductive dechlorination of 2,3,5,6-chlorobiphenyl. *Environmental Microbiology* 3, 699-709.
- Dercová, K., Vrana, B., Baláž, Š., Šándorová, A., 1996. Biodegradation and evaporation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in liquid media. *Journal of Industrial Microbiology* 16, 325-329.
- Duangmanee, T., Padmasiri, S.I., Simmons, J.J., Raskin, L., Sung, S., 2007. Hydrogen Production by Anaerobic Microbial Communities Exposed to Repeated Heat Treatments. *Water Environment Research* 79, 975-983.
- Edwards, E.A., Grbić-Galić, D., 1994. Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. *Applied and Environmental Microbiology* 60, 313-322.
- Egeler, P., Meller, M., Roembke, J., Spoerlein, P., Streit, B., Nagel, R., 2001. Tubifex tubifex as a link in food chain transfer of hexachlorobenzene from contaminated sediment to fish. in: Rodriguez, P., Verdonschot, P.M. (Eds.). *Aquatic Oligochaete Biology VIII*. Springer Netherlands, pp. 171-184.
- Fagervold, S.K., May, H.D., Sowers, K.R., 2007. Microbial Reductive Dechlorination of Aroclor 1260 in Baltimore Harbor Sediment Microcosms Is Catalyzed by Three Phylotypes within the Phylum Chloroflexi. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 3009-3018.
- Fagervold, S.K., Watts, J.E.M., May, H.D., Sowers, K.R., 2005. Sequential Reductive Dechlorination of meta-Chlorinated Polychlorinated Biphenyl Congeners in Sediment Microcosms by Two Different Chloroflexi Phylotypes. *Applied and Environmental Microbiology* 71, 8085-8090.
- Fang, H.H.P., Liu, H., 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology* 82, 87-93.
- Fennell, D.E., Nijenhuis, I., Wilson, S.F., Zinder, S.H., Häggblom, M.M., 2004. Dehalococcoides ethenogenes Strain 195 Reductively Dechlorinates Diverse Chlorinated Aromatic Pollutants. *Environmental Science & Technology* 38, 2075-2081.
- Fletcher, K.E., Costanza, J., Cruz-Garcia, C., Ramaswamy, N.S., Pennell, K.D., Löffler, F.E., 2010. Effects of Elevated Temperature on Dehalococcoides Dechlorination Performance and DNA and RNA Biomarker Abundance. *Environmental Science & Technology* 45, 712-718.
- Geyer, H.J., Rimkus, G.G., Scheunert, I., Kaune, A., Schramm, K.-W., Kettrup, A., Zeeman, M., C.G.Muir, D., Hansen, L.G., Mackay, D., 2000. Bioaccumulation and occurrence of endocrine-disrupting chemicals (EDCs), persistent organic pollutants (POPs), and other organic compounds in fish and other organisms including humans. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Gu, B., Chen, J., 2003. Enhanced microbial reduction of Cr(VI) and U(VI) by different natural organic matter fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3575-3582.
- Guo, X.M., Trably, E., Latrille, E., Carrère, H., Steyer, J.-P., 2010. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 10660-10673.
- Hallenbeck, P.C., Abo-Hashesh, M., Ghosh, D., 2012. Strategies for improving biological hydrogen production. *Bioresource Technology* 110, 1-9.
- Holliger, C., Schraa, G., Stams, A.J., Zehnder, A.J., 1992. Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture reductively dechlorinating 1,2,3-trichlorobenzene to 1,3-dichlorobenzene. *Applied and Environmental Microbiology* 58, 1636-1644.
- Hu, M., Zhang, Y., Liu, Y., Wang, X., Wong, P.-K., 2013. Effect of different nutrients on the

- anaerobic degradation of trichloroethene at optimal temperature. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 103-107.
- Jacobs, P.H., Förstner, U., 1999. Concept of subaqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems (ABS) using natural and modified zeolites. *Water Research* 33, 2083-2087.
- Jayachandran, G., Görisch, H., Adrian, L., 2003. Dehalorespiration with hexachlorobenzene and pentachlorobenzene by *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1. *Archives of Microbiology* 180, 411-416.
- Johnson, D.R., Lee, P.K.H., Holmes, V.F., Fortin, A.C., Alvarez-Cohen, L., 2005. Transcriptional Expression of the *tceA* Gene in a *Dehalococcoides*-Containing Microbial Enrichment. *Applied and Environmental Microbiology* 71, 7145-7151.
- Jonker, M.T.O., Suijkerbuijk, M.P.W., Schmitt, H., Sinnige, T.L., 2009. Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 5959-5966.
- Karickhoff, S.W., Morris, K.R., 1985. Impact of tubificid oligochaetes on pollutant transport in bottom sediments. *Environmental Science & Technology* 19, 51-56.
- Kodama, Y., Ha, L.T., Watanabe, K., 2007. *Sulfurospirillum cavolei* sp. nov., a facultatively anaerobic sulfur-reducing bacterium isolated from an underground crude oil storage cavity. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 57, 827-831.
- Kohler, H.P., Kohler-Staub, D., Focht, D.D., 1988. Cometabolism of polychlorinated biphenyls: enhanced transformation of Aroclor 1254 by growing bacterial cells. *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1940-1945.
- Kothari, R., Singh, D.P., Tyagi, V.V., Tyagi, S.K., 2012. Fermentative hydrogen production – An alternative clean energy source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2337-2346.
- Kumar, A., Pillay, B., Olaniran, A.O., 2014. Cloning, expression, purification and three-dimensional structure prediction of haloalkane dehalogenase from a recently isolated *Ancylobacter aquaticus* strain UV5. *Protein Expression and Purification* 99, 10-17.
- Lalucat, J., Bennisar, A., Bosch, R., García-Valdés, E., Palleroni, N.J., 2006. Biology of *Pseudomonas stutzeri*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 70, 510-547.
- Lee, C.-L., Fang, M.-D., 1997. Sources and distribution of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in surficial sediments along the coast of Southwestern Taiwan. *Chemosphere* 35, 2039-2050.
- Lee, C.-L., Song, H.-J., Fang, M.-D., 2000a. Concentrations of chlorobenzenes, hexachlorobutadiene and heavy metals in surficial sediments of Kaohsiung coast, Taiwan. *Chemosphere* 41, 889-899.
- Lee, C.-L., Song, H.-J., Fang, M.-D., 2005. Pollution topography of chlorobenzenes and hexachlorobutadiene in sediments along the Kaohsiung coast, Taiwan—a comparison of two consecutive years' survey with statistical interpretation. *Chemosphere* 58, 1503-1516.
- Lee, M.D., Buchanan, R.J., Ellis, D.E., 2000b. Laboratory studies using edible oils to support reductive dechlorination. in: Wickranayake, G.B., Gavaskar, A.R., Alleman, B.C., Magar, V.S. (Eds.). *The Second International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA., pp. 77-84.
- Liang, X., Devine, C.E., Nelson, J., Sherwood Lollar, B., Zinder, S., Edwards, E.A., 2013. Anaerobic Conversion of Chlorobenzene and Benzene to CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Bioaugmented Microcosms. *Environmental Science & Technology* 47, 2378-2385.
- Liang, X., Molenda, O., Tang, S., Edwards, E.A., 2015. Identity and Substrate Specificity of

- Reductive Dehalogenases Expressed in Dehalococcoides-Containing Enrichment Cultures Maintained on Different Chlorinated Ethenes. *Applied and Environmental Microbiology* 81, 4626-4633.
- Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Wezel, A.P.v., 2001. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT, Bilthoven, Netherland.
- Logan, B.E., Oh, S.-E., Kim, I.S., Van Ginkel, S., 2002. Biological Hydrogen Production Measured in Batch Anaerobic Respirometers. *Environmental Science & Technology* 36, 2530-2535.
- Lovley, D.R., Goodwin, S., 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2993-3003.
- Maness, A., Bowmann, K., Yan, J., Rainey, F., Moe, W., 2012. Dehalogenimonas spp. can reductively dehalogenate high concentrations of 1,2-dichloroethane, 1,2-dichloropropane, and 1,1,2-trichloroethane. *AMB Express* 2, 54-60.
- Masunaga, S., Susarla, S., Yonezawa, Y., 1996. Dechlorination of chlorobenzenes in anaerobic estuarine sediment. *Water Science and Technology* 33, 173-180.
- Millward, R.N., Bridges, T.S., Ghosh, U., Zimmerman, J.R., Luthy, R.G., 2005. Addition of Activated Carbon to Sediments to Reduce PCB Bioaccumulation by a Polychaete (*Neanthes arenaceodentata*) and an Amphipod (*Leptocheirus plumulosus*). *Environmental Science & Technology* 39, 2880-2887.
- Moe, W.M., Yan, J., Nobre, M.F., da Costa, M.S., Rainey, F.A., 2009. *Dehalogenimonas lykanthroporepellens* gen. nov., sp. nov., a reductively dehalogenating bacterium isolated from chlorinated solvent-contaminated groundwater. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 59, 2692-2697.
- Moran, B.N., Hickey, W.J., 1997. Trichloroethylene biodegradation by mesophilic and psychrophilic ammonia oxidizers and methanotrophs in groundwater microcosms. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 3866-3871.
- Mulligan, C.N., Fokue, M., Sato, Y., 2010. Sediment contamination and sustainable remediation. Taylor & Francis Group. LLC, London, UK.
- Murphy, P., Marquette, A., Reible, D., Lowry, G., 2006. Predicting the Performance of Activated Carbon-, Coke-, and Soil-Amended Thin Layer Sediment Caps. *Journal of Environmental Engineering* 132, 787-794.
- National Research Council, 2002. Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. in: Press, N.A. (Ed.), Washington, DC.
- Nelson, J.L., Fung, J.M., Cadillo-Quiroz, H., Cheng, X., Zinder, S.H., 2011. A Role for *Dehalobacter* spp. in the Reductive Dehalogenation of Dichlorobenzenes and Monochlorobenzene. *Environmental Science & Technology* 45, 6806-6813.
- Nowak, J., Kirsch, N.H., Hegemann, W., Stan, H.J., 1996. Total reductive dechlorination of chlorobenzenes to benzene by a methanogenic mixed culture enriched from Saale river sediment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 45, 700-709.
- Ortega-Calvo, J.-J., Harmsen, J., Parsons, J.R., Semple, K.T., Aitken, M.D., Ajao, C., Eadsforth, C., Galay-Burgos, M., Naidu, R., Oliver, R., Peijnenburg, W.J.G.M., Römbke, J., Streck, G., Versonnen, B., 2015. From Bioavailability Science to Regulation of Organic Chemicals. *Environmental Science & Technology* 49, 10255-10264.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr, J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13,

- 485-492.
- Pöritz, M., Goris, T., Wubet, T., Tarkka, M.T., Buscot, F., Nijenhuis, I., Lechner, U., Adrian, L., 2013. Genome sequences of two dehalogenation specialists – *Dehalococcoides mccartyi* strains BTF08 and DCMB5 enriched from the highly polluted Bitterfeld region.
- Patureau, D., Godon, J.-J., Dabert, P., Bouchez, T., Bernet, N., Delgenes, J.P., Moletta, R., 1998. *Microvirgula aerodenitrificans* gen. nov., sp. nov., a new Gram-negative bacterium exhibiting co-respiration of oxygen and nitrogen oxides up to oxygen-saturated conditions. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 48, 775-782.
- Pavlostathis, S.G., Prytula, M.T., 2000. Kinetics of the Sequential Microbial Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene. *Environmental Science & Technology* 34, 4001-4009.
- Perelo, L.W., 2010. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials* 177, 81-89.
- Ramanand, K., Balba, M.T., Duffy, J., 1993. Reductive dehalogenation of chlorinated benzenes and toluenes under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology* 59, 3266-3272.
- Reichenberg, F., Mayer, P., 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25.
- Schmidt, M., Lege, S., Nijenhuis, I., 2014. Comparison of 1,2-dichloroethane, dichloroethene and vinyl chloride carbon stable isotope fractionation during dechlorination by two *Dehalococcoides* strains. *Water Research* 52, 146-154.
- Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environmental Science & Technology* 38, 228A-231A.
- Sheremata, T.W., Yong, R.N., Ghoshal, S., Guiot, S.R., 2000. Anaerobic Biodegradation of Trichloroethylene Sorbed by a Surrogate Soil Organic Matter. *Journal of Environmental Quality* 29, 1033-1040.
- Sowers, K.R., May, H.D., 2013. In situ treatment of PCBs by anaerobic microbial dechlorination in aquatic sediment: are we there yet? *Current Opinion in Biotechnology* 24, 482-488.
- Sparrevik, M., Saloranta, T., Cornelissen, G., Eek, E., Fet, A.M., Breedveld, G.D., Linkov, I., 2011. Use of Life Cycle Assessments To Evaluate the Environmental Footprint of Contaminated Sediment Remediation. *Environmental Science & Technology* 45, 4235-4241.
- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., Solans, C., 2004. Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 108, 303-318.
- Tang, J., Weber, W.J., 2006. Development of Engineered Natural Organic Sorbents for Environmental Applications. 2. Sorption Characteristics and Capacities with Respect to Phenanthrene. *Environmental Science & Technology* 40, 1657-1663.
- Temudo, M., Muyzer, G., Kleerebezem, R., Loosdrecht, M.M., 2008. Diversity of microbial communities in open mixed culture fermentations: impact of the pH and carbon source. *Appl Microbiol Biotechnol* 80, 1121-1130.
- Tsuchiya, T., Yamaha, T., 1984. Reductive Dechlorination of 1,2,4-Trichlorobenzene by *Staphylococcus epidermidis* Isolated from Intestinal Contents of Rats. *Agricultural and Biological Chemistry* 48, 1545-1550.
- Unknown, 2015a. Sediments. USEPA, Washington D.C.
- Unknown, 2015b. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA.

- van der Zaan, B., de Weert, J., Rijnaarts, H., de Vos, W.M., Smidt, H., Gerritse, J., 2009. Degradation of 1,2-dichloroethane by microbial communities from river sediment at various redox conditions. *Water Research* 43, 3207-3216.
- Vandermeeren, P., Herrmann, S., Cichocka, D., Busschaert, P., Lievens, B., Richnow, H.-H., Springael, D., 2014. Diversity of dechlorination pathways and organohalide respiring bacteria in chlorobenzene dechlorinating enrichment cultures originating from river sludge. *Biodegradation* 25, 757-776.
- Vrije, G.J.d., Claassen, P.A.M., 2003. Dark hydrogen fermentations. in: Reith, J.H., Wijffels, R.H. (Eds.). *Bio-methane & bio-hydrogen : status and perspectives of biological methane and hydrogen production*. Dutch Biological Hydrogen Foundation, Petten, pp. 103-123.
- Wang, B.-N., Yang, C.-F., Lee, C.-M., 2011. The factors influencing direct photohydrogen production and anaerobic fermentation hydrogen production combination bioreactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 14069-14077.
- Wang, G., Wang, D.I.C., 1984. Elucidation of Growth Inhibition and Acetic Acid Production by *Clostridium thermoaceticum*. *Applied and Environmental Microbiology* 47, 294-298.
- Watts, J.E.M., Fagervold, S.K., May, H.D., Sowers, K.R., 2005. A PCR-based specific assay reveals a population of bacteria within the Chloroflexi associated with the reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *Microbiology* 151, 2039-2046.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T., 1999. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- Wu, Q., Watts, J.E.M., Sowers, K.R., May, H.D., 2002. Identification of a Bacterium That Specifically Catalyzes the Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls with Doubly Flanked Chlorines. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 807-812.
- Yonezawa, Y., Fukui, M., Masunaga, S., Urushigawa, Y., 1994. Dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene in the sediment of Ise Bay. *Chemosphere* 28, 2179-2184.
- Yuan, S.Y., Su, C.J., Chang, B.V., 1999. Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in anaerobic sewage sludge. *Chemosphere* 38, 1015-1023.
- Zhang, H., Hanada, S., Shigematsu, T., Shibuya, K., Kamagata, Y., Kanagawa, T., Kurane, R., 2000. *Burkholderia kururiensis* sp. nov., a trichloroethylene (TCE)-degrading bacterium isolated from an aquifer polluted with TCE. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 50, 743-749.
- Zhang, L., Pan, Y., Wang, K., Zhang, X., Zhang, C., Zhang, S., Fu, X., Jiang, J., 2015. *Pseudomonas zhaodongensis* sp. nov., isolated from saline and alkaline soils. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 65, 1022-1030.
- 王一雄, 2000. 台灣河川底泥中多氯聯苯汙染變遷之研究. 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告. 國立台灣大學, 台北, 台灣.
- 李輝煌, 2011. 田口方法: 品質設計的原理與實務. 高立圖書有限公司, 台灣台北.
- 林佳燕, 蔡義誌, 林俐玲, 2009. 土壤粒徑分析實驗方法之比較. *水土保持學報* 41, 139-152.
- 陳意銘, 2005. 以模擬河川環境之實驗槽進行六氯苯汙染底泥之整治復育研究. 嘉南藥理大學, 台灣台南市.
- 陳意銘, 2013. 利用底泥環境模擬槽進行河川中環境荷爾蒙汙染之環境自淨勢能評估與提升之研究. 嘉南藥理大學, 台灣台南市.

# 附 錄

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發

(空白頁)

## 附錄一 Aroclor 1254 檢測原始資料

附表 1 二仁溪現地樣品檢測原始資料

採樣編號	採樣日期	積分面積	換算濃度	濃度(mg/kg, 乾基)
匯流處 1	2013/12/27	71606	0.457463	0.686
匯流處 2	2013/12/27	37149	0.229455	0.344
匯流處 3	2013/12/27	14441	0.079192	0.119
五空橋 1	2013/12/27	7731	0.034791	0.052
五空橋 2	2013/12/27	4985	0.01662	0.025
五空橋 3	2013/12/27	13094	0.070279	0.105
二層行橋 1	2013/12/27	0	ND	
二層行橋 2	2013/12/27	0	ND	
二層行橋 3	2013/12/27	0	ND	
匯流處 1	2015/12/11	85056	0.546464	0.820
匯流處 2	2015/12/11	11777	0.061564	0.092
匯流處 3	2015/12/11	21431	0.125446	0.188
五空橋 1	2015/12/11	5262	0.018453	0.028
五空橋 2	2015/12/11	0	ND	
五空橋 3	2015/12/11	0	ND	
二層行橋 1	2015/12/11	0	ND	
二層行橋 2	2015/12/11	0	ND	
二層行橋 3	2015/12/11	5735	0.021583	0.032



附表 2 HCB 批次實驗原始數據

第0天			第7天			第14天			第28天			第42天							
面積	平均/濃度mg/kg		平均/濃度mg/kg			平均/濃度mg/kg			平均/濃度mg/kg			平均/濃度mg/kg							
1.1	3756485	375.6	6.0	1.1	3218582	321.9	5.1	1.1	3E+06	312.5	4.9	1.1	2999762	300.0	4.7	1.1	3043353	304.3	4.7
1.2	3354259	335.4	5.3	1.2	3129362	312.9	4.9	1.2	4E+06	353.9	5.7	1.2	3001114	300.1	4.7	1.2	2801430	280.1	4.3
1.3	3675212	367.5	5.9	1.3	3913345	391.3	6.3	1.3	3E+06	341.5	5.4	1.3	3138228	313.8	4.9	1.3	3077474	307.7	4.8
2.1	3752143	375.2	6.0	2.1	3566023	356.6	5.7	2.1	4E+06	365.2	5.9	2.1	3589141	358.9	5.7	2.1	3133446	313.3	4.9
2.2	3624599	362.5	5.8	2.2	3672231	367.2	5.9	2.2	4E+06	387.3	6.3	2.2	3293001	329.3	5.2	2.2	3346289	334.6	5.3
2.3	3586245	358.6	5.7	2.3	3265228	326.5	5.2	2.3	3E+06	302.3	4.7	2.3	3588324	358.8	5.7	2.3	3235674	323.6	5.1
3.1	3224852	322.5	5.1	3.1	3689256	368.9	5.9	3.1	3E+06	346.9	5.5	3.1	3000467	300.0	4.7	3.1	3132494	313.2	4.9
3.2	3521427	352.1	5.6	3.2	2965444	296.5	4.6	3.2	3E+06	302.2	4.7	3.2	3251866	325.2	5.1	3.2	3043776	304.4	4.8
3.3	3325490	332.5	5.3	3.3	2827026	282.7	4.4	3.3	3E+06	291.5	4.5	3.3	3004284	300.4	4.7	3.3	2971384	297.1	4.6
4.1	3424159	342.4	5.4	4.1	3091486	309.1	4.8	4.1	3E+06	274.1	4.2	4.1	2713599	271.4	4.2	4.1	2837132	283.7	4.4
4.2	3954130	395.4	6.4	4.2	3676394	367.6	5.9	4.2	3E+06	332.0	5.3	4.2	3191349	319.1	5.0	4.2	2734967	273.5	4.2
4.3	3894520	389.5	6.3	4.3	3164646	316.5	5.0	4.3	3E+06	310.4	4.9	4.3	2867738	286.8	4.4	4.3	2519983	252.0	3.8
5.1	3395267	339.5	5.4	5.1	3358558	335.9	5.3	5.1	3E+06	318.9	5.0	5.1	3481022	348.1	5.5	5.1	3103368	310.3	4.9
5.2	3739753	374.0	6.0	5.2	3392231	339.2	5.4	5.2	3E+06	325.3	5.1	5.2	2912418	291.2	4.5	5.2	2866322	286.6	4.4
5.3	3413257	341.3	5.4	5.3	3068241	306.8	4.8	5.3	3E+06	316.8	5.0	5.3	3107413	310.7	4.9	5.3	3243600	324.4	5.1
6.1	3451497	345.1	5.5	6.1	3467063	346.7	5.5	6.1	3E+06	323.7	5.1	6.1	3120992	312.1	4.9	6.1	2976335	297.6	4.6
6.2	3524122	352.4	5.6	6.2	3239779	324.0	5.1	6.2	3E+06	283.4	4.4	6.2	3078091	307.8	4.8	6.2	2864389	286.4	4.4
6.3	3289970	329.0	5.2	6.3	3144216	314.4	4.9	6.3	3E+06	312.7	4.9	6.3	2998365	299.8	4.7	6.3	3042359	304.2	4.7
7.1	4051325	405.1	6.6	7.1	3811630	381.2	6.1	7.1	4E+06	365.4	5.9	7.1	3244584	324.5	5.1	7.1	2677647	267.8	4.1
7.2	3452637	345.3	5.5	7.2	2757192	275.7	4.2	7.2	3E+06	283.7	4.4	7.2	2994023	299.4	4.7	7.2	2776311	277.6	4.3
7.3	3821412	382.1	6.2	7.3	3421530	342.2	5.4	7.3	3E+06	312.5	4.9	7.3	2776203	277.6	4.3	7.3	2863795	286.4	4.4
8.1	3652362	365.2	5.9	8.1	2966915	296.7	4.6	8.1	3E+06	274.3	4.2	8.1	3139736	314.0	4.9	8.1	2643898	264.4	4.0
8.2	3246859	324.7	5.1	8.2	2738431	273.8	4.2	8.2	3E+06	283.7	4.4	8.2	2659940	266.0	4.1	8.2	2164586	216.5	3.2
8.3	3659764	366.0	5.9	8.3	3706791	370.7	6.0	8.3	3E+06	334.1	5.3	8.3	2080069	208.0	3.0	8.3	2190468	219.0	3.2
9.1	3342114	334.2	5.3	9.1	3184266	318.4	5.0	9.1	3E+06	304.2	4.7	9.1	3381532	338.2	5.4	9.1	2973385	297.3	4.6
9.2	3356259	335.6	5.3	9.2	3489802	349.0	5.6	9.2	3E+06	335.0	5.3	9.2	3078433	307.8	4.8	9.2	3134243	313.4	4.9
9.3	3625232	362.5	5.8	9.3	3330539	333.1	5.3	9.3	3E+06	304.3	4.7	9.3	2595779	259.6	3.9	9.3	2463113	246.3	3.7

**附表 4**

HCB				Aroclor 12564			
		area	conc(mg/kg)			area	conc (mg/kg)
原始(灌注前)		646.0	11.0	原始(灌注前)		998197	9.88
2016/9/27(0天)				2016/9/27(0天)			
	上	397.3	6.4		上	584236	5.77
	中	364.3	5.8		中	436144	4.30
	下	153.5	2.0		下	234804	2.31
2016/10/04(7天)				2016/10/04(7天)			
	上	388.2	6.3		上	562131	5.56
	中	369.9	5.9		中	530854	5.24
	下	252.8	3.8		下	279659	2.75
2016/10/08(11天)				2016/10/08(11天)			
	上	381.7	6.2		上	552376	5.46
	中	377.2	6.1		中	523746	5.17
	下	251.5	3.8		下	289121	2.85

## 附錄二 本計畫獲得用地許可公文

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發

(空白頁)

正本

檔號：1904  
保存年限：10年

工學院 經濟部水利署 函

機關地址：高雄市岡山區柳橋西路15號  
聯絡人：洪榮中  
聯絡電話：07-6279015  
電子信箱：wra06066@wra06.gov.tw  
傳真：07-6250982

40227  
臺中市南區興大路145號  
受文者：國立中興大學 **環境工程學系**

發文日期：中華民國105年1月30日  
發文字號：水授六字第10586000800號  
速別：普通件  
密等及解密條件或保密期限：  
附件：如主旨

一、奉函敬悉。  
二、附件抽存備辦。  
三、文陣閱後存查。

教授環境工程 梁振儒  
系主任 王國禎

書印  
105.2.15

馬奇

主旨：檢送貴校申請「二仁溪汙染底泥整治模場試驗計畫」河川區域使用許可書乙紙暨會勘紀錄一份，請依許可書及本函各點辦理，並不得違反水利法及河川管理辦法等相關規定，並請善盡申請使用範圍之管理責任，請查照。

代為執行  
教授工學院 王國禎

說明：

- 一、復貴校104年11月23興工字第1041900611號函暨105年01月11日會勘紀錄辦理。
- 二、經現勘結果，在以不影響原有堤防堤身穩定、結構安全與灘地使用，原則同意辦理。
- 三、本案若需破堤施工應避開汛期施工，如汛期來臨時尚無完成復建，應有加強防護之措施。
- 四、本工程施工期間不得於河川區域內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及海堤管理辦法之行為，並做必要之施工安全告示，嗣後該構造物之安全、維護、巡防、保固、管理工作由貴公司負責；且工程完成後，請報請本署第六河川局派員查驗備查。
- 五、依河川管理辦法第55條規定，於使用期間對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如因設置或管理之欠缺，造成他人損害，應負賠償責任。如另有損及第三者權益、或因情事變更致響河防安全或河川環境，經本署第六河川局通知改善或拆除者，

工學院  
105.2.2  
收件章

總收文  
105.2.01

符合本校「文書處理要點」第18條、33條規定，以紙本公文辦理。

國立中興大學



1050050425

興建機關應遵照指示立即辦理，且不得要求任何補償。另本案施設地點，若涉及第三者權益，請妥與協調，俾避免糾紛。

六、餘請依105年1月11日會勘紀錄辦理。

正本：國立中興大學  
副本：本署第六河川局

吳玉瑞 總



水利署第六河川局

3

經濟部水利署(第六河川局) 河川區域 公(私)地 使用許可書

中華民國105年01月18日 水授六字第1058600080號

姓 名	國立中興大學	住 址	(402)臺中市南區興大路145號
使用位置	二仁溪臺南市南區同安段917-0地號		
施工面積	公0.0035公頃 私0公頃	使用種類	其他
使用面積	公0.0035公頃 私0公頃		

據申請人 國立中興大學 申請使用上開 河川區域 公(私)地經核符合規定准予使用，茲發給許可書為憑，並將應遵守條款列於後：

- 第一條： 使用期限：自中華民國105年01月18日起至110年01月17日為止。施工期限自105年01月18日至105年03月17日。許可期間不得超過5年及土石可採區公告之執行期限。期滿仍欲繼續時，應於期限屆滿前3個月起之30日內（應自109年10月17日至109年11月16日止），檢齊相關書件向本署(經濟部水利署第六河川局)重新申請使用。逾期未申請者，其許可於期限屆滿時失其效力，使用地應整復後交還本署。（視申請施設類別而定，依河川管理辦法第33條第4、5項規定辦理。）。
- 第二條： 本許可書所指之 河川區域 公(私)地使用標的為 二仁溪汙染底泥整治模場試驗計畫使用，其他非經核准不得變更使用目的。
- 第三條： 許可使用人應切實依照核定圖說及位置施工，開(竣)工時應將開(竣)工日期報核。如有改建拆除均應事先報由 經濟部水利署第六河川局 核准。
- 第四條： 使用期間，許可使用人對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如造成他人之損害，應負責賠償。
- 第五條： 許可使用人施設之堤堰路、運輸路及便橋係屬公共設施，凡經申請核准有案之其他使用行為，若願意共同維護均得通行，許可使用人不得阻撓或設卡收費。若無法取得協議時，由 經濟部水利署第六河川局 依河川管理辦法第52條規定進行協調。
- 第六條： 政府機關或其他有關單位如為水利設施整治、管理、公共使用或其他防救緊急危險之要時，需使用本許可書所列 河川區域 公地時，本署得隨時收回，對許可使用人所施設之構造物及其他損失一概不予補償，許可使用人應於接獲通知後立即無條件交還土地，不得藉任何理由拒絕或拖延。
- 第七條： 若涉及開挖河防建物應在汛期外辦理為原則，應依「申請開挖中央管河川河防建造物審核要點」規定申請，於取得許可始得為之。
- 第八條： 施工時不得於 河川區域 內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及 河川 管理辦法之行為，並做好必要之施工安全告示，如因本案工程設施造成之災害，一切損失由申請人負責。
- 第九條： 如上游水庫管理機關(構)依規定洩洪，致淹水、流失、或毀損，不得向水庫管理機關(構)及相關單位請求賠償。
- 第十條： 除應依上項規定履行外，其他未規定事項，悉依水利法、河川管理辦法、排水管理辦法及海堤管理辦法暨有關法令之規定辦理。

已繳保證金50,000元(聯單編號:160600090)

上給申請人：國立中興大學



署長王瑞德

本案授權經濟部水利署第六河川局發行

中華民國105年01月26日

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發

經濟部水利署第六河川局 申請使用河川區域(私)地一般使用案件 會勘紀錄(新申請案)

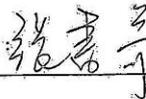
申請人姓名	國立中興大學			地址	(402)臺中市南區興大路145號	
土地標示	河川別	縣市別	鄉鎮別	段別	地(先)號	面積
	二仁溪	臺南市	南區	同安	917-0	使:0.00350 施:0.00350
會勘日期: 105/01/11 會勘地點: 臺南市南區同安段917-0號(假編號/地先) 會勘單位: 經濟部水利署第六河川局 相關單位: 						

現場勘查審核項目	審查結果			
	是V	否X	免審\	備註
引用水利署水準系統基點檢測現況地形、標高與實測圖內標示相符。	✓			
申請範圍四週已樹立臨時界樁。	✓			
檢測土石數量與申請數量相符。	✓			
申請區域內無堆置砂石及其他違規使用情形。	✓			
依照計畫凸圖尚不影響河防安全及河相穩定。	✓			
申請新設建築物無擅自設置使用。	✓			
不妨礙引水、取水及排水設施。	✓			
無水利法第78條禁止之使用行為。	✓			
	X			

綜合結論:

1. 本案申設位置位於二仁溪與三爺溪匯流口高灘土地。
2. 經現場會勘結果, 申設位置目前對堤防河防安全尚無影響, 不妨礙引水、取水及排水設施。
3. 請申設單位需自行考量構造物處附近堤防結構之安全及其穩定性, 採取適當保護措施; 若因申設構造物施設造成鄰近堤防及其附屬設施損壞, 需負責修復。
4. 本案施工期間材料機具放置不得妨礙堤防安全, 本工程如打除之混凝土不得放置於河川區域內。
5. 本案不得有違反水利法、河川管理辦法及妨礙堤防安全之行為, 並請作必要工程安全警告標示及救生設施, 如申設範圍造成第三人損傷或涉及他人權益, 概由申設單位負責。
6. 嗣後申請範圍內該構造物(含堤防及其附屬構造物)之安全、維護管理、巡防及保固工作由申設單位負責辦理, 如造成他人損傷或傷害, 亦概由申設單位負責。
7. 檢附現場照片1份。

申請人:



 (簽章認證)

### 附錄三 本計畫之復舊作業程序

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發

(空白頁)

## 二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 復舊計畫

中華民國九十九年十一月二十六日制定  
中華民國一〇四年八月二十七日修訂  
中華民國一〇四年十一月十三日修訂

版別 C003-03

- 一、二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（以下簡稱本計畫）之復舊計畫依據經濟部水利署（99.07.22）第六河川局水六管字第 09902009610 號函制定。
- 二、本復舊計畫所涉及之範圍為本計畫位於台南縣二仁溪支流三爺宮溪中之現地模場設施之所在場址。
- 三、本計畫於現地施工之前應進行所在場址之攝影及測量，以完成場址施工前現況地表、地貌及邊坡之實景圖，匯集成冊後留存乙份備查；待計畫完成後應就現地地表、地貌及邊坡進行攝影留存以供主管機關查驗。
- 四、計畫完成時之最後一次底泥檢測應確認試驗作為並未造成二次污染，若有二次污染之虞者，應立即清除。
- 五、本計畫於現地試驗期間若有因汛期、颱風、豪雨、洪水、地震等天然不可抗力因素或是其他人為工程或不明之人為破壞導致現場之地表地貌及邊坡等顯著改變時，應立即攝影（並要時應進行測量工作），匯集成冊後，由計畫主持人張書奇簽章後留存，作為未來復舊工作之基礎依據。
- 六、本計畫於試驗工作完成後，應以最後攝影及圖面為準，進行復舊工作。
- 七、復舊工作以恢復上述依據之地表地貌及邊坡為原則，除必須移除現地所有之試驗設施外，若造成邊坡植被不全，應恢復綠化情況，若有刮除邊坡之情況應以與現地土壤性質近似之乾淨砂土或砂壤土先行填回復原後，再進行綠化。
- 八、本復舊計畫經計畫參與人員共同商議制定，經計畫主持人張書奇函請經濟部水利署第六河川局核備後實施，修訂時亦同。

(空白頁)

附錄四 以改良式凝膠法進行底泥顆粒分離之專利申請表  
首頁及底泥玻璃化方法獲得專利公文

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-結合相反轉法與再利用加蓋法技術研發

(空白頁)



(空白頁)

正本

檔 號：  
保存年限：

### 經濟部智慧財產局專利核准審定書

機關地址：臺北市大安區辛亥路2  
段185號3樓  
聯絡人：李南漳  
聯絡電話：(02)23764053  
查詢領證事宜請撥 (02)81769009  
電子郵件：ortiz20728@tip.gov  
.tw  
傳 真：(02)23779875

受文者：國立中興大學（代理人：何秋遠  
專利師）

發文日期：中華民國 105 年 11 月 24 日  
(105) 智專二(六) 01272 字第  
發文字號：10521445560 號   
速 別： \*10521445560\*  
密等及解密條件或保密期限：  
附 件：

IPC：C02F 11/14 (2006.01)

- 一、申請案號數：105114689
- 二、發明名稱：污染底泥玻璃化方法
- 三、申請人：  
名稱：國立中興大學  
地址：臺中市南區國光路250號
- 四、代理人：  
姓名：何秋遠 專利師  
地址：臺北市中山區復興北路290號12樓
- 五、申請日期：105年5月12日
- 六、優先權項目：
- 七、審查人員姓名：李南漳 委員
- 八、主文：應予專利。
- 九、注意事項：



10521445560

第 1 頁 (共 2 頁)

經濟部智慧財產局電子公文

發收時間 105/11/25(2016/11/25) 08:22:22

(一)本案應於本審定書送達後3個月內，繳納證書費及第1年年費，始予公告，並自公告之日起給予發明專利權；屆期未繳費者不予公告。（檢附申領專利證書暨延緩公告申請書；申請人如欲洽詢領證事宜，請撥(02)81769009）。

(二)專利權人為自然人、學校或中小企業者，得依專利法第95條及專利年費減免辦法規定，向本局申請減收專利年費。

(三)專利之實施依其他法令規定須取得許可證者，應依規定向有關主管機關申請之。

十、本案係依申請時所提摘要及圖式、105年10月11日修正之說明書及申請專利範圍進行審查。



## 附錄五 本計畫之品保品管作業程序

本研究依據環境檢驗品質管制指引通則 (NIEA-PA101)，進行底泥採樣作業品保品管及污染物內部分析品保品管，且確保樣品取樣、分析流程之精密度及準確度。

### 一、採樣作業品保品管

本試驗之採集樣品保存作業，以環境樣品採集及保存作業指引 (NIEA-PA102) 為基礎進行建立，於採集底泥樣品同時，進行製作現場空白樣品、運送空白樣品、設備空白樣品之採集動作，詳細說明如下：

- (1) 現場空白樣品 (Field blank sample)：以酸洗過後之石英砂作為無待測物之空白底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，在現場開封並模擬採樣過程，但未實際進行採樣，並加以密封；與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (2) 運送空白樣品 (Trip blank sample)：以酸洗過後之石英砂作為空白之底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，但在現場並不開封，直接與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (3) 設備空白樣品 (Equipment blank sample)：將現場使用過後之採樣設備及器皿，先行去除殘留於設備上之底泥，並以不含待測物之溶劑 (丙酮與甲醇) 個別進行淋洗取樣設備，清洗後以去離子水淋洗設備三次，並收集最終淋洗之去離子水溶液做為設備空白樣品。

而底泥取樣方式乃參照底泥採樣方法 (NIEA S104.31B)，其採樣器具於使用前以丙酮及甲醇進行潤洗，最後以去離子水洗淨並自然風乾；依據建議最少樣品量進行採集，以玻璃材質器皿盛裝底泥，於  $4 \pm 2$  °C 暗處下，進行保存、運送樣品；並於污染物指定保存期限內 (採樣後 14 天內進行萃取、40 天內完成萃取至分析部分) 完成污染物分析。

### 二、內部分析品保品管

攜回實驗室之樣品，本試驗以丙酮與正己烷進行高壓溶劑萃取-快速萃取儀 (Speed Extractor E-916, BUCHI) 萃取，經由濃縮後依據多 NIEA 方法進行干擾物之淨化流程 (濃硫酸、銅粉及酸性矽膠管柱) 進行淨化。此外，依據環境檢驗檢量線製備及查核指引

(NIEA-PA103) 進行污染物之檢量線建立；並以標準樣品做為標準品，依環境檢驗品管分析執行指引 (NIEA-PA104) 進行分析方法之方法空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析，詳如下述說明：

- (1) 檢量線建立：本研究針對污染物進行檢測，其檢量線以直線模式通過原點校正，線性關係之檢量線。
- (2) 方法空白樣品分析 (Method blank sample)：現地底泥樣品，執行一個空白分析；用以監測分析流程有無遭受污染，與分析樣品一同進行萃取、分析；於本實驗中僅添加回收標準品，測試樣品是否有遭受污染。
- (3) 重複樣品分析 (Duplicate analysis)：現地底泥樣品每 20 個樣品，進行一次重複分析；選取一個樣品進行重複樣品萃取、分析，測定相對差異百分比。
- (4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：現地底泥樣品每 10 個樣品，執行一個查核分析，僅添加已知濃度之污染物及回收標準品，測定於萃取及分析中查核濃度是否與待測物濃度相當。
- (5) 添加樣品分析 (Spike sample)：現地底泥樣品每 10 個樣品，執行一個添加樣品分析，為添加原樣品中待測濃度之 1-5 倍，由於為未知樣品，因此以背景值之 1-5 倍作為添加濃度，一同進行萃取。