


行政院環境保護署

106 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

以植物微生物燃料電池技術復育受 六價鉻污染土地的研究

期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立台灣大學／環境工程學研究所
專案主持人： 于昌平 副教授
專案執行期間： 106 年 01 月 09 日起至
106 年 11 月 30 日止

中華民國 106 年 12 月 印製

報告審察意見表

行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會

106 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

期末報告審查意見表

專案主持人	于昌平 教授	NO：21
服務單位	國立臺灣大學	
專案名稱	以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究	
<div>委員一：</div> <div><div><div>1. 專案研究計畫執行現況、流程及方法已具體說明</div><div>2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p. 64 說明</div><div>3. 計畫執行進度與預定進度符合</div><div>4. 執行進度並未落後</div><div>5. 結案標準與原計畫相符</div><div>6. 研究內容與原計畫目的相符</div><div>7. 根據研究內容所提出之討論與建議合理，整體研究成果符合預期</div><div>8. 學術產出及活動、人才培育等是符合預期</div><div>9. 成果研發獲得專利、技術轉移: 未說明</div><div>10. 本計畫的研究成果的應用性建議說明</div><div>11. 如何操作本系統? 建議說明</div></div><div><div>1. 謝謝委員的肯定。</div><div>2.謝謝，後續工作仍在進行中。</div><div>3. 再次謝謝委員。</div><div>4. 謝謝委員。</div><div>5. 謝謝委員的讚美。</div><div>6. 是的，希望能研發出能進行土壤復育又能產生能源以及實場化的系統。</div><div>7. 謝謝委員的稱讚。</div><div>8. 是的，國內與國外各一次研討會以及國際期刊已經投稿。也培養了兩位博士與一位碩士，以及成立一間實驗室。</div><div>9. 真是很好的提議，本研究目前無專利與技術轉移的申請，未來非常值得考慮。</div><div>10. 好的，將會在建議部分補上。</div><div>11. 是的，由於此系統的能量來源是太陽光，只要植物能進行光合作用，系統就能不斷的運作不需要額外提供能源。</div></div></div>		

<p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.計畫執行工作項目及內容說明完整。 2.計畫進度達成原訂目標。 3.自評表計畫成果已發表國內外研討會。 4.計畫成果投稿國外期刊，後續請於定稿時備註欄說明發表處，名稱等。 5.自評表填寫日期請修正，期末達成率請填寫。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的肯定。 2. 是的，感謝認同。 3. 是的，皆已發表。 4. 是的，已補上。 5. 是的，已修正，期末達成率已填畢。
<p>委員三：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫探討結合植生攝取及微生物燃料電池，整治土壤中重金屬之可行性，題目前瞻，實驗內容豐富，以計畫經費有限下有此成果，值得肯定。 2. 本計畫後續建議可以朝向基理的釐清、以及實場應用可行性兩部份考量，前者例如兩種主要基理(植生與生物燃料電池)之個別及加成作用，後者則例如植物種類、土壤特性、汙染物濃度、以及主要發揮功能之微生物等，以提升技術可行性。 3. 六價鉻經沉澱後，是否有再釋出之可能性，後續也是值得探討的重點。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的肯定。 2. 是的，基理的部分在此修正稿有補充一個子章節，其中也會對實場應用性作些假設與描述。另外，我們會將樣品的不同部分進行次世代定序，對系統內的微生物作定性與定量。 3. 這真的是非常好的問題，目前的植物微生物燃料電池處理土壤六價鉻，不論是電化學的沉澱基理、去鉻微生物的作用或是植物的吸附，目前土壤中的六價鉻濃度是隨著時間不斷下降的。
<p>委員四：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1.請補填結案自評表達成率，並建議自評表移至首頁後。 2.同意修正後結案。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員提醒，已修正。 2. 謝謝委員！

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	106 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究計畫 □模場試驗
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 □預防 □其他	主持人：于昌平	
計畫名稱	以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> 執行現況、流程及方法已具體說明。 計畫後續執行工作項目已於P. 47中說明。 本計畫的執行進度並無落後。 進度符合，依結案標準本計畫應可達成原計畫標的。 研究內容與計畫目的相符。 本計畫為執行中的計畫，目前已有初步的成果，執行成果的討論與建議的合理性尚待期末報告中進一步說明。 整體研究成果符合預期。 學術產出及活動、人才培育等符合預期(依據以往的成果研析)。 本計畫仍在執行中，研究成果獲得專利、技術轉移等尚待期末報告中提出。 本計畫的預期成果對社會經濟發展(土壤與地下水污染的產業)的效益尚待期末報告中提出。 		<p>對委員一之回覆：</p> <ol style="list-style-type: none"> 謝謝委員的認定。 是的，本團隊在此期中報告有特別列出這項子標題。 謝謝委員的認可。 是的，本團隊會努力達成目標。 謝謝委員的認同。 謝謝委員的建議，本計畫設定數個實驗參數，以探究最佳的實驗條件外，以及提升其應用的可能性。然而，建議的部分點出執行時需注意的事項，仍能將之克服，達到更省時、更省成本、更節省人力的做法。 謝謝委員的認同，希望期末報告有非常正向的成果。 是的，本計畫培養了兩位博士生，一位碩士生以及成立一間實驗室。 是的，本實驗的理念不僅符合綠化、也盡可能以永續經營以及綠色能源的概念出發，而此實驗系統在國內仍屬於發展階段，因此深具新穎性，非常有申請專利的潛力。 謝謝委員的建議，環保處理污染的工程除了要去除目標污染物，也需要考量對社會的經濟效益，以評估其概念的可行性。日後擴大 	

<p>11. 本計畫所擬探討的Cr(VI)在系統中的穩定性？建議說明。</p> <p>12. 本系統於實務上如何操作？建議說明。</p> <p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 實際進度符合預期進度。 2. 專案成果績效自評表期中達成數未填。 3. 目前種植蘆葦及狼尾草植物進行比較，可以進行不同季節比較。 	<p>應用至模場或是實場也是此計畫的目標，所以本實驗的概念除了確定其去污效率，也要考量社會經濟發展的效益，如以直接效益或間接效益為評估作為出發點。</p> <p>11. 謝謝委員的建議，這真是很好的建議。本實驗進行不同階段的土壤樣品的採樣，以量測不同階段土中的 Cr(VI)濃度，長時間的觀測後，屆時可分析 Cr(VI)在系統中的穩定性或是變化情況。</p> <p>12. 謝謝委員的提議，確實工程領域的實驗必須具備應用在實務的可行性。植物微生物燃料電池處理六價鉻污染土的概念目標會是將污染區規劃成溼地公園等。將一定面積且環保材料的電極體連接導線埋至土層中，和水體或水面的電極導線連結成電路，而挺水性溼地植物可透過加工後具孔洞的電極而生長。達到去除污染物、產電與綠化的功能以外，溼地公園具有休閒、娛樂以及教育的目的。</p> <p>對委員二之回覆：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員的認可。 2. 謝謝委員的提醒，已修正。 3. 是的，這是非常好的建議。兩種植物與實驗系統的影響確實值得深究與探討。此兩種水生植物皆有季節性的變化，所以非常有必要在季節的變化上觀察植物外觀、土中六價鉻含量、以及產電的變化。因為計畫時間限制，可能無法包含季節變化結果在報告中，但是我們會在後續研究中包含這方面的研究內容。
--	---

<p>4. 未來實驗完成廢棄土壤及植物應妥善處理，並說明。</p>	<p>4. 這是需要注意的。實驗後的土壤或是植物可能都帶有污染物。</p> <p>我們對廢土與實驗後的植株，混合蒐集起來以萃取固廢之重金屬的方式處理。萃取作業產生的廢液，向環安中心申報作處理。而萃取後的固態廢棄物依標準有兩種處理方法，一是萃取後的土壤與植株是一般廢棄物的等級，國內有多間處理廠商能處理。若萃取後的土壤與植株仍是有害廢棄物，就由專門的廠商處理。</p>
<p>5. 期末報告建議將論文期刊文件附冊。</p>	<p>5. 感謝委員提醒，目前需加緊實驗腳步，分析數據以及結果討論的撰寫，以順利發國際期刊。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 本次期中報告成果似乎仍重於系統建立，尚未有實驗成果及數據，後續研究是否可符合期程目標，宜請確實掌握。</p> <p>2. 六價鉻之實驗分析方法（比色法），可能受土壤基質中鐵、錳等其他金屬影響，建議實驗室相關去除干擾實驗分析，需審慎建立</p>	<p>對委員三之回覆：</p> <p>1. 謝謝委員的督促，確實應該加快實驗的腳步，以順利完成數據及結果。</p> <p>2. 謝謝委員的提醒，本實驗也會採用比色法以檢測六價鉻含量，此法的呈色試劑與六價鉻反應相對較少干擾。而此實驗參數的六價鉻濃度在一定值以上，所以鹽類與鈆的干擾可能較少。而使用土壤以未受污染的溼地土為主，也較無及汞的干擾。</p> <p>若鐵的濃度不高的情況下，較不會產生顏色形成干擾。若是發現干擾依然存在，可稀釋樣品，或是選用螯合萃取等方式分析。</p>

<p>3. 結論與建議中提到，本研究實驗架構、土壤運送及系統建置，所耗時間及勞力比原先預想來得長且大，是否已超出原先規劃？本研究是否可能於未來實地應用？是否具市場效益？建請審慎評估。</p>	<p>3. 由於台北市是大城市，而台大本身也是位在台北市的中心地段，以致於採集實驗土壤的地點在外縣市。在外縣市採土必須考量到勞力以及運送。而實驗環境的租借需要一些行政時間，如溫室的租借。這些步驟確實是比先前所考量所需的時間來得長。為了追求實驗的全面性，本實驗有六十個樣品，這也是工作量較大的原因所在。</p> <p>由於本實驗的理念有去除污染物、產生能源以及綠化環境，本團隊覺得具有良好實用價值，加上構造簡單，成本較低，也提高了應用的可能性。</p> <p>就市場與經濟效應的層面，除了前述的理念與價值以外，更有休閒娛樂以及教育的目的，相信效益層面是具備的，此部分會在期末報告呈現。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 本計畫目前已完成包括土壤採樣、重金屬添加、樣品準備、以及溫室實驗場地選取等工作，後續將可進行燃料電池實驗。</p> <p>2. 本計畫題目相當前瞻，考量計畫經費也不多，建議能集中資源，測試最重要之參數、及技術可行性，以做為下一階段深入探討的基礎。</p> <p>3. 本計畫包括兩部分，植生攝取及微生物燃料電池，因此建議應包括評估兩者個別、及加成之作用。</p>	<p>對委員四之回覆：</p> <p>1. 是的，本研究計畫已經完成委員所述的幾個項目，目前進行植物微生物燃料電池試驗，日後會採用實際污染場址的土樣進行處理。</p> <p>2. 謝謝委員的建議，的確需要考慮經費等資源問題，以測試最重要的參數為優先選項。</p> <p>3. 委員的提議非常好，的確這個系統對重金屬的去除會有這兩大基理，這兩大基理彼此可能也會互相影響或是加成，而探究這兩大基理的關係也能求得處理效果或是產電效率的最佳參數。</p>

本署審查意見	計畫單位回覆

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	106 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	■ 整治 □ 預防 □ 其他	主持人：于昌平	
計畫名稱	以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <p>1. 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治工作推動的貢獻似不易評估。</p> <p>(1) 目前，土壤整治相關規範是以總 Cr 為之，本系統對總鉻的削減機制？</p> <p>(2) 電動力相關的技術於實場應用成功的案例？</p> <p>(3) 本技術的實際應用性？</p> <p>(4) 相對新穎的技術，但不易以“土污基金模場試驗”的規模為之。</p> <p>2. 本專案預估之成果績效似不易評估。</p>		<p>對委員一之回覆：</p> <p>1. 謝謝委員。目前專案類型是研究專案，現階段主要是以方法開發為主。但相比於目前的土壤治理方法，本方法對於較低濃度的重金屬污染場址復育具有潛在的優點。試驗完成後，將具有一定的應用前景。</p> <p>(1) 謝謝委員的提醒，確實國內的標準以總鉻為主，總鉻包括六價鉻和三價鉻的含量。雖然三價鉻和六價鉻皆有毒性，但六價鉻對人體的毒性是百倍，所以實驗的設計以處理六價鉻為優先。當六價鉻被微生物電化學作用還原沉積在電極上，仍然可以從土壤中去。而植生攝取法對於土壤中總鉻的去除也會有一定貢獻。</p> <p>(2) 就我們查到的資料，在荷蘭的海牙，現址為加油站，曾經土壤受到礦物油污染，後來利用電動力處理後，有正面的處理效益。韓國的軍事用地的鉛與銅污染，也有以電動力法整治成功的。</p> <p>(3) 相比於目前的土壤治理方法，本方法對於較低濃度的重金屬污染場址復育具有潛在的優點。試驗完成後，將具有一定的應用前景。</p> <p>(4) 目前專案類型是研究專案，現階段主要是以實驗室方法開發為主。試驗完成後，將可進一步進行模場試驗。</p> <p>2. 謝謝委員。目前專案類型是研究專案，現階段主要是以方法開發為主。因此目前績效主要反映</p>	

	<p>在學術產出及人才培育等方面。就產業面而言，現階段是無法立刻對產業發展有顯著貢獻，我們在申請書說明如下，我們目前是發展一項新穎現地處理技術，故可以本計畫之研究成果為基礎，進一步進行模場建置，發展新穎之現地處理技術。</p>
3. 研究方法可行，對未來實場應用性的說明似不具體。	<p>3.謝謝委員。我們在申請書說明如下，目前在國內從事植物微生物燃料電池相關研究處於起步階段，本計畫利用植物微生物燃料電池系統進行土壤中鉻之移除，待技術成熟可進行技轉，輔導未來國內植物微生物燃料電池相關產業之興起。</p>
4. 預期成果評估原則與評估條件的說明似不具體。	<p>4.謝謝委員。如同您所提到的第 2 項意見，現階段主要是以方法開發為主。因此目前成果評估主要反映在學術產出及人才培育等方面。</p>
5. 專案經費編列過高(如耗材費編列)。	<p>5.謝謝委員。我們已經按補助經費 60 萬元修訂耗材費、人事費等費用及相對應工作內容。</p>
委員二：	<p>對委員二之回覆：</p>
1. 計畫主持人研究專長為環境微生物，尤其在水處理應用，具豐富具經驗，並具部分土壤污染生物處理相關經驗，本次提出之計畫專長非常吻合。主持人近年研究表現優秀，研究成果質量俱佳。	<p>1. 謝謝委員的肯定，本團隊會將處理污染物與微生物產電的專長與經驗，應用在此次的利用植物與微生物生物復育土壤重金屬部分，並且進行產電開發新能源。</p>
2. 本計畫提出一個新想法，擬使用微生物燃料電池結合植生攝取法，去除土壤中重金屬鉻。計畫構想創新，預期在學術上會有很好的新穎結果。	<p>2. 謝謝委員的再次肯定，希望微生物燃料電池與植物結合的概念，能順利的處理對人體具致癌性的六價鉻之重金屬污染，不僅進行能源的開發，也能帶來環境的綠化。</p>
3. 本研究包括植物微生物燃料電池處理鉻污染土壤、分離具產電能力之微生物、監測土壤中鉻型態變化、以及實際土壤測試等，工作規劃尚稱合理。所獲之結果預期可以提供論文發表資料、及技術原理的支撐。	<p>3. 非常感謝委員的鼓勵，本團隊會串聯研究目的、工具與方法、實驗結果，以及綜合委員們的意見。除了完成此計畫的結報，也希望能將此實驗呈現在學術發表，技術原理的建立，希望能對環境工程領域有所貢獻，增進人類的福祉。</p>

委員三：

1. 宜說明計畫結束後，污染土壤之處理。

對委員三之回覆：

1. 謝謝委員的提醒，這個問題非常重要，且目前國內沒有相關的官方法規。本團隊會將所有含鉻的土壤，首先利用方法提取土壤中之鉻，而進行多次的萃取處理實驗，會產生重金屬廢液，實驗完成後將此重金屬廢液蒐集起來向環安中心申報。接著對土壤進行毒性溶出試驗，確認是否可回收再利用，或是一般廢棄物，或是有害廢棄物。若是可回收再利用之土，可作為後續實驗用土。若是一般廢棄物，國內有多間廠商接收處理。若是有害廢棄物，則送至專門有害廢棄物的廠商進行處理。

委員四：

1. 文獻回顧中提到農地「鉻」超過現行土壤污染管制標準，惟現行法規及土壤分析資料均為「總鉻」，與本計劃擬以復育六價鉻之標的物有很大差異，尤其是煉鋼爐渣為高溫熔煉後穩定物質，爐渣中所含總鉻，應為三價鉻而非六價鉻，建請先釐清之。
2. 本計畫六價鉻之實驗分析方法擬選用 USEPA 方法(Method 3060A)，係採用 James et al. (1995)研究成果之六價鉻鹼性消化法；惟建議是否改採用，台灣環保署於 101.07.31 公告土壤、底泥、廢棄物及毒性化學物質中六價鉻檢測方法——鹼性消化／比色法(NIEA T303.12C)；以利後續官方相關調查資料之可互相比對。
3. 上述比色方法可能受土壤基值中鐵、錳等其他金

對委員四之回覆：

1. 謝謝委員的提醒，確實國內的標準以總鉻為主，但台中市有六價鉻的排放標準可以參考。總鉻包括六價鉻和三價鉻的含量。雖然三價鉻和六價鉻皆有毒性，但六價鉻對人體的毒性是數百倍，所以實驗的設計以處理六價鉻為優先。當六價鉻被微生物電化學作用還原沉積在電極上，仍然可以從土壤中去除。而對於以三價鉻為主的污染場址，本方法的總鉻去除成效可能會受到限制，因此，如委員所述爐渣污染場址可能較不適用此方法，但是仍然需要進行實驗驗證後才能確定。
2. 非常謝謝委員的建議。確實應該使用國內環保單位的官方方法，以利後續官方相關調查資料之可互相比對。已在計畫申請書內修改。
3. 謝謝委員的提醒。我們會先以 ICP-OES 調查土

<p>屬影響，建議實驗室相關去除干擾實驗分析，需審慎建立。</p>	<p>壤中重金屬的濃度，了解可能的干擾金屬，依據公告方法，鐵濃度大於 1 mg/L 會產生黃色，形成干擾，我們會慎選波長減少其干擾。我們並將嚴格按公告方法做好分析的 QA/QC。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆

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(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
研究主題		<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他					
申請機構系所		國立台灣大學環境工程學研究所					
機構地址		台北市大安區舟山路 71 號					
計畫主持人		于 昌 平		職等／職稱		副 教 授	
專案 名稱	中文	以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究					
	英文	Plant Microbial Fuel Cell Technique for Remediation of Cr(VI) Contaminated Site					
	關鍵字	Phytoremediation, Bioelectrochemical system, Plant Microbial Fuel Cell, Chromium 植生復育, 生物電化學系統, 植物微生物燃料電池, 鉻					
執行期程		自 民 國 1 0 6 年 0 1 月 0 9 日 起 至 民 國 1 0 6 年 1 1 月 3 0 日 止					
計畫主持人		姓名：于昌平 Email：cpyu@ntu.edu.tw 專線：02-33663729 手機：0905765853					
經費 分析 總 表		專 案 預 估 經 費		金 額		編 列 說 明	
		1.	人事費用		269,200	(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		225,055	(與計畫主體相關)	
		4.	其它研究相關費用		19,200	(差旅與租賃費用)	
		5.	雜支費用		32,000	(1~6 項相加之 5% 為限)	
		6.	行政管理費		54,545	(1~5 項相加之 10% 為限)	
				專案計畫申請總金額		600,000	

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____ 日期： 106/12/13

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

106 年度專案成果績效自評表

專案基本資料

填表日期：106 年 12 月 13 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立台灣大學環境工程學研究所	計畫主持人	于昌平
專案名稱	以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

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。

目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表名 稱、影響指數等)
A 學 術 產 出 及 活 動	1.國內投稿 (篇數)	(1)論文					
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	20171110 海峽兩岸會議
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	1	100%	20171130 投稿， Journal of Hazardous Materials , Wetland plant microbial fuel cells for remediation of hexavalent chromium contaminated soils and electricity production , IF:6.065
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	20171025 中國溼地論壇 最佳報告獎

目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表日期、發表處、發表名 稱、影響指數等)
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	0	100%	2 位博士研究生
		(2)博士	1	1	0	100%	主持人
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
		(3)形成研究中心					
		(4)形成實驗室	1	1	0	100%	污染控制與資源化研究室
	9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)				

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）

(1) 學術成就

(i) 學術成就

藉由植物微生物燃料電池去除 Cr(VI)之實驗，探討 Cr(VI)之去處效率與去除機制，結合具有產電能力的植物促生菌，研究成果將具良好的學術價值，並可供未來實場應用之參考。

(ii) 人才培育

可使計畫參與人員了解植物微生物燃料電池系統之原理，並且備植物微生物燃料電池系統之架設、操作以及分析能力，培養我國植物微生物燃料電池技術人才，提升對於土壤重金屬污染整的研究能量。

(2) 應用價值

(i) 發展新穎現地處理技術之潛力

植物微生物燃料電池系統的構造簡易、操作簡單、節能、無須加藥亦無污泥產生，並可處理低濃度土壤污染，與其他傳統土壤處理技術相比具有競爭能力，故可以本計畫之研究成果為基礎，未來進行模場建置，發展新穎之現地處理技術。

(ii) 於國內從事植物微生物燃料電池相關研究處於起步階段，本計畫利用植物微生物燃料電池系統進行土壤中 Cr(VI)之移除，待技術成熟可進行技轉，輔導未來國內植物微生物燃料電池相關產業之興起。

(3) 社會影響

植物微生物燃料電池系統可提升土壤 Cr(VI)污染的處理技術，使環保署掌握處理列管場址與治理土壤的新技術，並可提升國內農地安全性，並降低對於民眾健康的潛在危害風險。

研究成果中文摘要

土壤重金屬污染是一個全球性的污染問題，其中六價鉻（Cr(VI)）為一種廣泛存在的重金屬污染物，在台灣的一些土壤污染列管場址就含有 Cr(VI)，其毒性及遷移性都遠大於三價鉻（Cr(III)）。Cr(VI) 污染的大量存在會對人體健康和生態安全產生潛在的危害，並且是一種致癌物。

微生物燃料電池為一新興的環境生物技術，由微生物和電極系統組成，最近開發出耦合植物及微生物電化學技術的植物微生物燃料電池系統，利用植物根系分泌物，提供根系的微生物包含產電菌作為碳源，促進微生物胞外電子傳遞，結合電極系統，可以收集能源。

本研究計畫之目的在於評估以植物微生物燃料電池技術復育 Cr(VI) 污染土壤，提升對 Cr(VI) 的去除效果，同時並能產能。目前研究進度，先構建基於蘆葦及狼尾草等植物微生物燃料電池系統，並利用蘆葦與狼尾草對不同濃度的 Cr(VI) 污染土壤，分別是 0 mg/kg, 50 mg/kg, 200 mg/kg 與 500 mg/kg 的樣品在溫室進行實驗。透過不同濃度的試驗，以求得最佳處理參數。之後進行機理的探討，植物吸收及微生物電化學系統對 Cr(VI) 在電極上的還原及沉積的協同作用，達到促進 Cr(VI) 在土壤中的去除效果及產能。這些參數將有助於我們進行受污染實場的試驗。

由實驗的結果顯示，實驗的土樣經過植物微生物燃料電池的運行，由酸性土壤提升至中性土。土壤導電度也下降超過 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。土壤六價鉻最大平均的去除率超過 99%。土壤總鉻也是隨著系統的運行逐漸下降。運行過程中，使用石墨碳氈為電極的實驗組在外接 1K Ω 電阻下可在當日平均產生產生平均 469.21 mV 的輸出電壓。應用在實際污染土壤，53 天後，系統可去除 67.07% 的土壤六價鉻，以及產生 64.70mV 的輸出電壓。

經由實驗結果，可確定植物微生物燃料電池進行去除 Cr(VI) 的機制以電化學過程為主。此外，Cr(VI) 在系統中的還原作用可沉澱在電極上。去鉻微生物與植物的吸附作用也會有去除 Cr(VI) 與總鉻的反應。從直接與間接效應來衡量，不管是處理污染物、無二次污染、綠化、使用太陽能、產生綠色能源與生態保育等觀點，植物微生物燃料電池進行土壤復育具有多功能的作用。

Abstract

Heavy metals contaminated soil is a global pollution problem. Cr(VI) is a widely reported heavy metal contaminant and it has much higher toxicity and mobility than Cr(III). Some regulatory sites in Taiwan contain Cr(VI). Widespread Cr(VI) contamination will pose a serious threat to the health of human and ecosystem. It is also a carcinogen.

The microbial fuel cells (MFC) is an emerging environmental biotechnology. It is composed of microorganisms and electrodes system. When microorganisms metabolize organic pollutants, extracellular electron transfer (EET) to the electrode will occur, and therefore, can simultaneously achieve pollutant treatment and electricity collection.

In this proposal, we intend to evaluate the use of PMFC for bioremediation of Cr(VI)-contaminated soil and also produce energy at the same time. We will build a PMFC based on *Phragmites australis* and *Pennisetum alopecuroides* under different Cr(VI) concentrations samples, 0 mg/kg, 50 mg/kg, 200 mg/kg and 500 mg/kg in the green house. By different concentrations in research, we will evaluate the best treating performance. Furthermore, we will explore mechanisms of PMFC: We will use *Phragmites australis*'s and *Pennisetum alopecuroides*'s ability to uptake Cr(VI) and also use MFC system to reduce Cr(VI) to Cr(III) and precipitate Cr(III) on the electrode. We hope the integrated mechanisms can enhance Cr(VI) removal in contaminated soil and produce energy. The research in this proposal can improve the current knowledge of treatment techniques in Cr(VI) removal, providing useful information in actual Cr(VI) contaminated sites.

According to this experiment, PMFC makes acid soil to neutral soil. In addition, PMFC could decrease electric conductivity of soil more than 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Third, the maximum removal of Cr(VI) in soil is 99%. Moreover, total Cr also is decreased with time. After 53 days, maximum average output voltage of PMFC systems with graphite carbon felt could achieve 469.21 mV. According to actual contaminated soil experiment, PMFC could remove 67.07% Cr(VI) in contaminated soil and produce 64.70mV output voltage.

From the results, the major mechanism of Cr(VI) removals is the bioelectrochemical process. In addition, redox reactions in PMFC promote Cr(VI)

precipitate on the electrode. Furthermore, Cr-reducing microorganisms and plant uptake improve Cr(VI) and total Cr removals. Finally, from the direct and indirect benefits, PMFC for soil remediation possess multiple functions: treating pollutants, no secondary pollution, greening, utilizing sunlight energy, generating green energy, and ecological conservation, etc.

目錄

報告審察意見表.....	II
專案基本資料表.....	XIII
106 年度專案成果績效自評表	XIV
研究成果中文摘要	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
第一章 前言.....	1
第二章 研究目的.....	2
第三章 文獻回顧.....	3
3.1. 重金屬及鉻的污染及危害.....	3
3.1.1. 重金屬的污染及危害	3
3.1.2. 台灣鉻的污染情況.....	4
3.2. 鉻的性質與危害.....	7
3.2.1. 鉻元素的性質	7
3.2.2. 鉻的毒性和危害	9
3.2.3. 鉻污染來源.....	10
3.3. 鉻(VI)污染復育與治理	11
3.3.1. 傳統鉻(VI)污染復育與治理方法及存在問題.....	11
3.3.2. 鉻(VI)污染生物復育方法及存在問題.....	11
3.3.3. 鉻(VI)污染的植物-微生物聯合復育	13
3.4. 微生物電化學技術.....	14
3.4.1. 微生物電化學之歷史回顧.....	14
3.4.2. 微生物電化學技術原理	15
3.4.3. 微生物電化學技術的應用	15
3.5 微生物電化學技術發展至植物微生物燃料電池	16
3.5.1. 原理與輸出效能	16
3.5.2. 陽極產電菌	19
3.5.3. 電極材料.....	21
3.5.4. 陰極電位	22
3.5.5. 構型	23
3.6. 植物微生物燃料電池之應用.....	27

3.7. 植物微生物燃料電池技術復育鉻污染土壤潛力之評估	29
第四章 研究方法與過程	30
4.1. 研究規劃與方法	30
4.2. 採樣與土壤分析方法	32
4.2.1. 採樣點與採樣方法	32
4.2.2. 感應耦合電漿原子發射光譜法	32
4.2.3. 土壤理化性質分析	32
4.3. 鉻分析	33
4.3.1. 土壤中 Cr(VI)的測定	33
4.3.2. 鉻的形態分析方法	33
4.4. 電化學分析	34
4.5. 植物微生物燃料電池實驗	34
4.5.1. 電極材料	34
4.5.2. 植物材料	35
4.5.3. 植物微生物燃料電池設置	35
4.6. 去除效率分析	37
4.7. 植物樣品採集與分析	37
4.8. 鉻移除沉積機制分析	38
4.9. 評估植物微生物燃料電池應用於實際鉻污染土壤之可行性	38
4.10. 研究進度與甘特圖	39
第五章 結果與討論	42
5.1. 實驗之前處理	42
5.2. 數據分析與討論	47
5.2.1. 土壤酸鹼度	47
5.2.2. 土壤導電度	50
5.2.3. 土壤六價鉻的去除	53
5.2.4. 土壤總鉻之含量變化	55
5.2.5. 輸出電壓	57
5.2.6. 石墨碳氈為電極材料	59
5.3 植物微生物燃料電池處理實際污染場址之土樣	61
5.3.1 土壤六價鉻之去除	61
5.3.2. 輸出電壓	62
5.4 實驗結果之討論	63
5.4.1 微生物電化學降解六價鉻之機制	63

5.4.2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之沉澱物對去除總鉻之貢獻	63
5.4.3 去鉻微生物對六價鉻之去除	65
5.4.4 植物吸附重金屬之機制	66
5.4.5 土壤無機鹽之去除	67
5.4.6 植物微生物燃料電池之輸出電壓	67
5.4.7 植物微生物燃料電池之實驗意義	68
5.5. 植物微生物燃料電池之效益分析.....	69
5.5.1 直接效益	69
5.5.2 間接效益	69
5.6. 結論與建議.....	70
5.6.1. 結論	70
5.6.2. 建議	71
第六章 參考文獻.....	72

表目錄

表 1 國內土壤及地下水管制場址污染項目	5
表 2 氧化還原電位組成	18
表 3 污染場址之污染物濃度	38
表 4 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）	39
表 5 盆栽試驗之土壤本底資料	42
表 6 實際受污染土之本底資料	46
表 7 不同外源六價鉻濃度之一階反應速率常數與去除率	55

圖目錄

圖 1 鉻元素的性質	8
圖 2 鉻的 Eh-pH.....	9
圖 3 植物微生物燃料電池實驗裝置圖。	15
圖 4 MFC 電位損失來源	19
圖 5 電子傳送方式	20
圖 6 負染色法觀察 <i>G. sulfurreducens</i> 形成之鞭毛.....	20
圖 7 PMFC 稻田產電系統.....	21
圖 8 碳氈示意圖.....	22
圖 9 單室空氣陰極系統	23
圖 10 有質子交換膜的單室空氣陰極系統	24
圖 11 管狀單槽微生物燃料電池.....	24
圖 12 雙室空氣陰極系統	25
圖 13 並聯六個電池之堆疊式 MFC	26
圖 14 雙極板 MFC	26
圖 15 連接之兩個空氣電極式 MFC	27
圖 16 植物微生物燃料電池實驗裝置圖。	28
圖 17 植物微生物燃料電池去除鉻之示意圖。	29
圖 18 研究架構.....	31
圖 19 碳氈之表面情景	35
圖 20 植物微生物燃料電池單元	36
圖 21 土壤自然風乾過程	36
圖 22 土壤送進磨碎機	43
圖 23 台大農場之溫室	43
圖 24 溫室中樣品之近照	43
圖 25 溫室中樣品之中遠照	43
圖 26 溫室中樣品平衡之遠照	44
圖 27 數位電表.....	44
圖 28 木材質料的小型木屋	44
圖 29 種植水生植物前所採集的土壤樣品	45
圖 30 台中市某地號受鉻污染之公告控制場址	46
圖 31 採集土樣之過程	46
圖 32 植物微生物燃料電池陰極之循環伏安圖	47
圖 33 狼尾草 PMFC 運行原土的酸鹼值之變化.....	48

圖 34 蘆葦 PMFC 運行原土的酸鹼值之變化.....	49
圖 35 狼尾草 PMFC 與兩組對照組的酸鹼值之變化情況.....	50
圖 36 狼尾草與蘆葦之 PMFC 系統之土壤電導度下降趨勢圖.....	51
圖 37 狼尾草 PMFC 與兩組對照組的導電度之變化情況.....	52
圖 38 狼尾草與蘆葦 PMFC 在高濃度六價鉻環境下.....	53
圖 39 狼尾草與蘆葦 PMFC 與兩組對照組之六價鉻情況.....	54
圖 40 不同系統對樣品之總鉻的去除情況.....	56
圖 41 不同系統對樣品之鉻型態的比例分佈.....	57
圖 42 狼尾草與蘆葦之 PMFC 與空白對照組之輸出電壓變化情況.....	58
圖 43 狼尾草植物微生物燃料電池在不同外源六價鉻濃度之輸出電壓圖.....	59
圖 44 不同植物在石墨碳氈與普通碳氈之輸出電壓比較.....	60
圖 45 石墨碳氈之植物微生物燃料電池與無植物對照組之輸出電壓比較.....	60
圖 46 狼尾草與蘆葦 PMFC 與對照組運行實際污染土之六價鉻變化.....	61
圖 47 狼尾草與蘆葦 PMFC 處理實際污染土之輸出電壓.....	62
圖 48 陰極碳氈之 XPS 掃描圖.....	64
圖 49 狼尾草植物微生物燃料電池之陰極表面菌種.....	65
圖 50 蘆葦植物微生物燃料電池之陰極表面菌種.....	66
圖 51 不同系統的植物總鉻運轉係數的比較.....	67

第一章 前言

台灣在過去數十載以來經歷過經濟起飛式的成長，躋身為亞洲四小龍之一。高度的經濟成長背後，也帶來環境的污染，例如工業廢水及廢棄物污染農業用地即為一嚴重的環境問題。不僅造成土地的污染，連帶在土地生長的農作物也有可能將土壤的污染帶進植物體。人類食用農作物，進而影響其健康。事實上，台灣在過去幾年間已查獲多個區域的農田受到重金屬的污染。金屬鉻就是其中一種常見的土壤重金屬污染，而且對人體傷害極大。處理重金屬污染，有多種的理化及生物方法，其中一項技術是利用植物吸收土壤重金屬污染物的處理方法，以進行土地復育的工作。利用一些植物吸收重金屬的特性，能將受污染的土地的重金屬含量降低甚至去除，有望將土地淨化（Kumar et al., 1995）。

隨著科技日益進步，環境工程領域的生物科技也是日新月異，以微生物為催化劑的微生物電化學系統，例如微生物燃料電池也應運而生。微生物燃料電池是一種節能、清淨、無需使用化學藥劑，且不產生二次污染物之新穎生物電化學處理技術。除了可以產能以外，可以結合植物成為植物微生物燃料電池。其系統的特色是，利用植物行光合作用時吸收二氧化碳進行生長時，會產生植物根系分泌物，這些有機物可以提供產電菌進行發電（Deng et al., 2012）。依照文獻得知，電化學的運作可以使六價鉻（Cr(VI)）還原成三價鉻（Cr(III)）而沉澱。因此，若結合植物微生物燃料電池來治理重金屬 Cr(VI) 污染的土地，預期植物可以吸收 Cr(VI)，微生物電化學系統可以還原 Cr(VI) 成 Cr(III) 而沉澱在電極上，達到去除土壤的 Cr(VI) 含量。此時，植物微生物燃料電池系統仍可發電產生能量。其系統可貫徹產能，去除污染，綠化以及減緩溫室效應等等的永續經營理念。

第二章 研究目的

本研究之目的在於探討以植物微生物燃料電池技術移除土壤中 Cr(VI)之可行性，探討 Cr(VI)之去除機制與移除效率，同時評估植物微生物燃料電池技術應用於實際鉻污染土壤之發展潛力。本研究將結合狼尾草蘆葦等水生植物與微生物電化學系統，及使用不同碳氈材料作為電極，期望利用這種植物微生物燃料電池的協同作用，藉由植物可以吸收 Cr(VI)，微生物電化學系統可以還原 Cr(VI)成 Cr(III)而沉澱在電極上，去鉻微生物去除土中六價鉻，或是植物的吸附作用等機制而顯著提升對於 Cr(VI)的去除效能，達到去除土壤污染的目的。另外使用石墨碳氈此等良導體作為電極，以期望植物微生物燃料電池有更大的輸出電壓的展現。最後，再進行對污染場址的實際污染土進行植物微生物燃料電池的復育土壤的工作，以評估其系統的去污程度與產電等的應用性。

本研究的成果具有學術貢獻與應用價值，並可突破傳統 Cr(VI)污染處理技術之瓶頸，以降低 Cr(VI)對於民眾健康的潛在危害風險，產生電流等附加價值，以及環境保護與綠化之功效，以及達到休閒教育等效果。

第三章 文獻回顧

3.1. 重金屬及鉻的污染及危害

3.1.1. 重金屬的污染及危害

重金屬污染係指由重金屬或其化合物造成的環境污染，其一般有機化合物的污染不同，甚至危害較大，較難通過自然界本身的物理，化學或生物的降解減低其危害。因此，重金屬的污染區域較難在短時間透過自然的降解而恢復環境 (Adriano et al., 2004)。重金屬污染物進入環境的管道很多，在重金屬的工業製程、開採、冶煉、加工、生產的過程，甚至其廢棄物都是污染源，這也造成環境水體，土壤，或大氣都有可能受到重金屬污染 (Wuana and Okieimen, 2011)。研究顯示，隨著廢水排出到自然水體的的重金屬會逐漸在藻類累積，被魚和貝類吸附，因為食物鏈而造成生物累積，進而對生態系統有更大的傷害 (Lin et al., 2004)。重金屬污染除了造成環境與生態的危害，透過多種管道也會對人體造成健康上的危害 (Järup, 2003)。環境中的金屬毒性取決於金屬的種類，理化性質，也取決於金屬的濃度、價態、形態。即使是生物必須的金屬元素，在環境中濃度超標時，也可能使動植物中毒，甚至死亡 (Chary et al., 2008)。

台灣過去數十年的經濟發展，隨著工業與科技業的發展，工業區與都市逐漸擴張至農業區域，工業產生的污染物排至工業與農地的混雜區，以及工廠聚集的下游區塊，造成了環境的污染。然而，工業廢棄物或廢水所產生的污染物種類繁多，毒性不一，可能會造成環境不同程度的污染，其中含重金屬的工廠廢水或廢棄物隨著灌溉水或滲透水流進農田，造成農地污染。土壤及底泥常常是重金屬的儲存處或最後的歸宿。尤其受重金屬污染的農地，直接牽涉到食品安全的問題，但其重金屬處理也是具有挑戰性，需要重視且找尋解決方式 (Tom et al., 2014)。

3.1.2. 台灣鉻的污染情況

多年來鉻污染在台灣鉻污染案例層出不窮，許多的地區都有鉻污染的風險和記錄。不僅在台灣中部常發現鉻污染，北部和南部時有鉻污染的案例，所以鉻污染幾乎是遍及全台。不僅是工廠放流水，廢棄物堆積也會造成高濃度的鉻溶液滲透至土壤中。2001 年十一月環保署在三峽河的沿岸工廠發現放流水所含的鉻濃度超過標準甚多（行政院環境保護署北區督察大隊，2002 年）。2002 年高雄縣的農地有 1.1 公頃鉻含量超過土地污染管制標準（行政院環境保護署水保處，2002 年），彰化縣有 184 公頃的農地遭到銅，鋅，鎳，鉻等重金屬污染（水保處，2002 年）。2003 年 3 月在台中縣大突段有三十三筆農田受鉻，鎳，銅的污染（行政院環境保護署督察大隊中區隊，2004 年）。2003 年 10 月苗栗縣南莊鄉有多桶廢棄物棄置，80 桶經測試檢驗出總鉻與六價鉻均超過管制標準值（行政院環境保護署檢驗所，2004 年）。2004 年彰化二林鎮發生了金億公司數噸電鍍廢液外流的事件。2005 年環保署統計受重金屬污染的農地主要分佈於彰化縣，桃園縣，新竹縣市，台中縣市，台南縣市，高雄縣，雲林縣等地，鉻污染農地達 120 公頃（翁震圻，2006 年）。2006 年台南市安南區的環境稽查人員曾查出某廠商放流水的總鉻含量超標（行政院環境保護署南區督察大隊，2006 年）。2008 年台灣中南部有三家從事金屬電鍍，五金拆解的工廠土地被驗出鉻超標 7 倍（行政院環境保護署土基會，2008 年）。2009 年台南縣後壁鄉因為有工廠堆積爐渣，遭台南環保局檢驗出土壤鉻濃度超過土壤污染管制標準（農糧署，2009 年）。2014 年曾檢驗出彰化市以及和美鎮的水圳流域，共 58 公頃農地的鉻濃度超過土壤污染管制標準，其中 4.7 公頃確定是種植雜作及蔬菜等食用作物（農糧署北區分署，2016）。2015 年 6 月彰化縣員林市發現兩家皮革業放流水的鉻濃度高於排放標準的 100 倍以上（行政院環境保護署督察總隊 2015）。2015 年 10 月又發現在彰化的電鍍廠之放流水鉻含量超標（行政院環境保護署督察總隊，2015）。2016 年的台中市太平區的工業區內金屬表面處理業者的放流水中的重金屬鎳及鉻濃度均超過排放標準（行政院環境保護署督察總隊，2016）。

由行政院環保署的環境資源資料庫，國內目前的土壤，地下水，區域性監測井的查詢檔案中，有國內管制多種重金屬的污染的場址資料。由此可知，台灣部分區域因人為因素導致土壤及地下水的鉻含量過高，污染來源包含煉鋼廠，焚化爐的燃煤鍋爐，含鉻電鍍的製程等。其土壤及地下水污染情況如下表所示。

其中A區的土壤中鉻最高濃度高達42,700 mg/Kg(土壤管制標準為250 mg/Kg)，B區的地下水鉻最高值達到6.37 mg/L，(第二類地下水污染管制標準為0.5 mg/L)，土壤重金屬鉻也達到4,640 mg/Kg(土壤管制標準為250 mg/Kg)。這兩區的土壤和地下水除了重金屬鉻污染問題外，在A區土壤的銅含量為1360 mg/Kg(土壤管制標準為400 mg/Kg)，鉛為10100 mg/Kg(土壤管制標準為2000 mg/Kg) B區的土壤重金屬銅最高達到842 mg/Kg(土壤管制標準為400 mg/Kg)，土壤重金屬鎳最高值也達到了522 mg/Kg(土壤管制標準為200 mg/Kg)，地下水鎳最高值也到了2.74 mg/L(第二類地下水污染管制標準為1.0 mg/L)。這兩區域的土壤及地下水體的多種重金屬項目的含量皆超過管制標準。C區的土壤中鉻最高濃度高達943 mg/Kg(土壤管制標準為250 mg/Kg)，D區的地下水鉻最高值達到1.32 mg/L，(第二類地下水污染管制標準為0.5 mg/L)，土壤重金屬鉻也達到850 mg/Kg(土壤管制標準為250 mg/Kg)。D區的土壤重金屬銅最高達到704 mg/Kg(土壤管制標準為400 mg/Kg)。這兩區域的土壤及地下水體的多種重金屬項目的含量皆超過管制標準。

表1 國內土壤及地下水管制場址污染項目

項目	地下水(mg/L)		土壤(mg/Kg)				
	鉻	鎳	銅	鎳	鉻	鉛	鋅
A 控制場址	-	-	1,360	-	42700	10,100	6,930
B 控制場址	6.37	2.74	842	552	4640	-	-
C 控制場址	-	313	-	-	943	-	-
D 控制場址	1.32	-	704	-	850	-	-
地下水污染管制 標準(mg/L)	0.5	1.0	-	-	-	-	-
土壤污染 管制標準(mg/Kg)	-	-	400	200	250	2,000	2,000

(環保署，2017)

A 控制場址說明：

1. 場址名稱：原礪大有限公司
2. 地址：新北市三重區中興北街 180 巷 4 號
3. 列管狀況：公告為控制場址
4. 地下水污染物：無
5. 土壤污染物：銅、鉻、鉛、鋅
6. 污染情形：土壤中重金屬最高濃度分別為鉻最高濃度達 42700 mg/Kg、銅最高濃度達 1360 mg/Kg、鉛最高濃度達 10100mg/Kg 及鋅最高濃度達 6930 mg/Kg。
7. 場址現況：目前礪大有限公司歇業中。
8. 改善進度：執行控制計畫中

B 控制場址說明：

1. 場址名稱：三府實業有限公司
2. 地址：桃園市大園區內海村民權路 6 號
3. 列管狀況：公告為控治場址
4. 地下水污染物：鉻，鎳
5. 土壤污染物：銅、鎳、鉻
6. 污染情形：土壤重金屬鉻最高值達 4,640 mg/Kg，土壤重金屬銅最高值達 842 mg/Kg，土壤重金屬鎳最高值達 552 mg/Kg。地下水鉻最高值達 6.37 mg/L；地下水鎳最高值達 2.74 mg/L。
7. 場址現況：係屬金屬表面處理業，製程包含電鍍作業，原物料有屬用三氧化鉻，製程含有酸洗、水洗、鍍鉻及乾燥等程式，現況為營運中工廠。
8. 改善進度：審查控制計畫中

C 控制場址說明：

1. 場址名稱：順輝金屬有限公司
2. 地址：台中市東區樂業路 520 巷 22 號
3. 列管狀況：公告為控制場址
4. 地下水污染物：無
5. 土壤污染物：鎳、鉻，總石油碳氫化合物。
6. 污染情形：土壤中重金屬最高濃度分別為鉻最高濃度達 943 mg/Kg、鎳最高濃度達 313 mg/Kg。
7. 場址現況：目前由順輝金屬有限公司設廠使用中。
8. 改善進度：執行控制計畫中

D 控制場址說明：

1. 場址名稱：瑞日彩藝股份有限公司
2. 地址：台中市南屯區工業區 21 路 47 號
3. 管狀況：公告為控治場址
4. 地下水污染物：鉻
5. 土壤污染物：銅、鉻
6. 污染情形：土壤重金屬鉻最高值達 850 mg/Kg，土壤重金屬銅最高值達 704 mg/Kg。地下水鉻最高值達 1.32 mg/L。
7. 場址現況：由瑞昌彩藝股份有限公司設廠使用中。
8. 改善進度：提出控制計畫中

3.2. 鉻的性質與危害

3.2.1. 鉻元素的性質

鉻 (Chromium, Cr) 在 1797 年由 Louis Nicolas Vauquelin 發現的，是一種位於元素週期表第一過渡系的 VIB 族元素，其原子序數為 24、密度為 7.19 g/cm³、熔點為 1907°C、沸點為 2671°C (圖 1)。鉻有四種穩定同位素：⁵⁰Cr (4.31%)、⁵²Cr (83.76%)、⁵³Cr (9.55%)、⁵⁴Cr (2.38%)；五種放射性同位素，但只有半衰期為 27.8 天的 ⁵¹Cr 常用於示蹤研究 (Adriano, 2001)。鉻的單質是一種銀白色金屬，質堅硬且耐腐，是體心立方，生命必需元素之一。鉻元素是地球表面第七大豐富的金屬元素，廣泛分佈於岩石、土壤、水、大氣及生物體中，在地殼中的豐度為 1.0×10⁻⁴，儲量排在第 17 位。

元素名稱

密度	7.19 g/cm ³	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	電子組態
熔點	1907 °C	51.99	原子量
沸點	2671 °C	1.66	電負度
<div> <div>24</div> <div>鉻</div> <div>Cr</div> </div>			
英文名稱	Chromium	652.9	第一游離能
原子半徑	128 pm	6, 3, 2	氧化態

圖 1 鉻元素的性質

鉻在自然界中以許多形式存在，尤以多種氧化態形式存在，具有 0、+2、+3、+4、+5、+6 等多種價態 (Zayed and Terry, 2003)。二價鉻 (Cr(II)) 極不穩定、易被氧化；四價、五價鉻 (Cr(IV)、Cr(V)) 則為中間過渡態，有些價態甚至很難被檢測到 (Kotas and Stasicka, 2000)。在環境中鉻元素主要以三價的鉻氧化物、氫氧化物 (Cr(III), Cr₂O₃、Cr(OH)₃) 和六價的鉻酸鹽、重鉻酸鹽 (Cr(VI), K₂CrO₄、K₂Cr₂O₇) 的無機形式存在。三價鉻和六價鉻在環境中可以相互轉化，其轉化受 pH-Eh 影響 (圖 2) (Zink et al., 2010)。

然而，鉻的其中一個常見形態，六價鉻，主要以 CrO₄²⁻ 和 Cr₂O₇²⁻ 兩種離子形態存在，極易溶於水，因而具有極強的遷移能力，可以滲透至土壤深部，造成地表和地下水的嚴重污染。Cr(VI) 高度水溶性並且極易在地下水環境中擴散，但 Cr(VI) 離子能被土壤中的腐殖酸、亞鐵離子和硫化氫等電子供體還原為 Cr(III) (Unceta et al., 2010)。Cr(III) 是自然界常見的鉻離子的一種形態之一，也是熱力學最穩定的價態，在中性 pH 值條件下主要以鉻氧化物 Cr₂O₃ 或氫氧化物 Cr(OH)₃ 的形式存在 (Barnhart, 1997; Ehrlich, 2002)，此二化合物易被水體中的懸浮顆粒吸附而被固定在沉積物中，因此具有極低的生物可利用性。正是由於 Cr(III) 極低的水溶性使得它在鉻污染的地下水中僅占很小的百分比。另外，Cr(OH)₃ 沉澱物的移動速率很慢，除非是在強酸條件下或者與某些有機化合物結合 (Rai et al., 1989)。

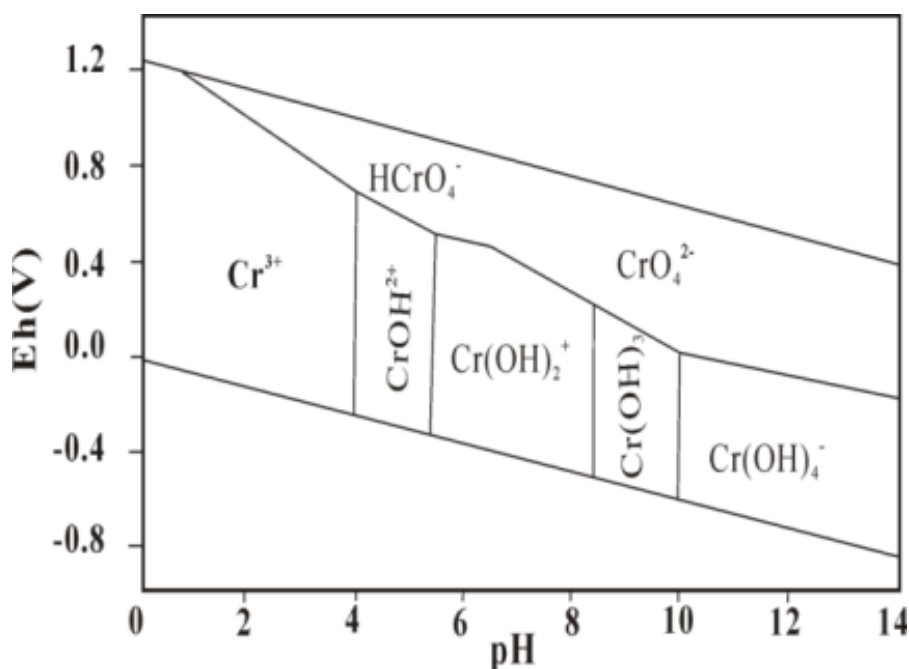


圖 2 鉻的 Eh-pH (Zink et al., 2010)

3.2.2. 鉻的毒性和危害

鉻及其化合物對人體具有雙重作用，可能有益也可能有害，且其毒性與價態有關，不同價態的營養性，毒性的差別可說非常之大。 Cr(III) 在一定濃度的情況，可能對生物而言是營養物質，動物和人體所必不可少的微量元素，在糖類、脂類、蛋白質和核酸代謝中發揮著重要作用 (Zayed and Terry, 2003)；但過量的 Cr(III) （如有機- Cr(III) ）在某些條件下會對生物體產生毒害作用 (Sundar et al., 2011a; Zhang et al., 2014)。 Cr(VI) 是出名的有毒形態，其具有強氧化作用，氧化物的分子結構 (CrO_4^{2-}) 和 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 非常相似，比 Cr(III) 更容易經過細胞膜上的特定通道進入細胞體內，並被細胞體內的谷胱甘肽、抗壞血酸鹽和檸檬酸鹽等物質還原，生成三價鉻化合物 (O'Brien et al., 2002)。在反應的過程中產生大量的中間體(如 Cr(IV) 、 Cr(V) 及活性自由基)，可以破壞生物細胞內結構；反應產生的三價鉻化合物和 DNA 鏈的結合，造成核酸碱基對的錯配，對生物體產生致突變和致癌的作用 (Cohen et al., 1993; Gibb et al., 2000)。因此，一般的定義，或是鉻中毒的案例主要是指 Cr(VI) 中毒。

六價鉻對人體健康的危害有多種形式，如皮膚、呼吸道、內臟等。主要表現在：皮膚接觸 Cr(VI) 時，可引起形成丘疹或水泡並伴有瘙癢的鉻性皮炎和濕疹，皮膚破損接觸含鉻化合物，可形成鉻性皮膚潰瘍(鉻瘡)。在工業環境中吸入 Cr(VI) 可引起肺癌及呼吸道潰爛 (Nickens et al., 2010)。食入 Cr(VI) 化合物會損傷多種內

臟器官，如肝臟和腎臟，引起腸胃功能降低，出現腸胃潰瘍、痙攣，嚴重時可致人失去知覺，甚至死亡 (Dayan and Paine, 2001)。六價鉻可能也是一種致癌物，且具有誘發基因突變的作用 (Nickens et al., 2010; Zhitkovich, 2011)。一般認為Cr(VI)的毒性比Cr(III)高出約100倍。長期接觸鉻化合物可引起慢性中毒。Cr(VI)由於其極強的毒性而被列為對人體危害最大的8種化學物質之一，是國際公認的三種致癌金屬物之一，同時也是美國EPA公認的129種重點污染物之一 (Costa and Klein, 2006)。以上資料足以顯示各國重視鉻對人體的危害情況。

各國為了防止鉻的危害，世界衛生組織(WHO)《飲用水水質標準》均明確規定飲用水中Cr(VI)含量不得高於 0.05 mg L^{-1} (WHO, 2011)。隨著對污染物危害的認識和重視程度不斷加深，世界各國頒佈了嚴格的生產標準和污染物排放標準，如歐盟法國、德國和荷蘭等國規定水污染物中鉻的排放值不超過 0.5 mg L^{-1} 、Cr(VI)不超過 0.1 mg L^{-1} ，美國EPA規定水污染物中Cr(VI)不超過 0.01 mg L^{-1} 。

3.2.3. 鉻污染來源

鉻是自然界中廣泛存在的元素，不僅含量高，也分佈廣，主要以鉻鐵礦($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)形式存在 (Kimbrough et al., 1999)。其天然來源主要是岩石風化，土壤中的鉻主要來源於原生母岩，世界土壤鉻的平均豐度為 4.0×10^{-5} (Adriano, 2001)。

環境中的鉻污染主要來自人類生產活動，鉻及其化合物廣泛應用於電鍍、製革、紡織、防腐等工業生產 (Barnhart, 1997; Ackerley et al., 2004)。資料顯示：自1990-2009，中國共向大氣排放鉻 1.92×10^5 噸（其中燃煤排放占46.6%），向水體排放鉻 1.34×10^4 噸（其中金屬製造和皮革工業分別占68.0%和20.0%） (Cheng et al., 2014)；此外，中國製革工業每年產生的固體廢棄物在70萬噸以上，其中含鉻廢棄物就有30萬噸之多。在這些工業部門的生產活動中，鉻化合物常以蒸汽、溶液以及粉塵的形式排入環境，通過水體擴散、土壤蓄積和大氣沉降污染周圍環境，特別是含鉻工業廢水、廢渣的肆意排放造成了環境的嚴重污染。

如上述提到，鉻污染中，以Cr(VI)毒性最高，危害最大 (WHO, 1996)。鉻的廣泛應用以及隨之而來的人類對工業廢水、廢渣、廢氣的任意排放導致了Cr(VI)污染問題日趨嚴峻。其中電鍍、表面處理等金屬製品業是Cr(VI)污染的主要貢獻者，Cr(VI)污染的排放量占總量的59% (Saha et al., 2011)。Cr(VI)具有很強的溶解性和遷移性，在水體、淤泥、土壤、大氣顆粒物中均可穩定存在，也可被生物吸

收並隨著食物鏈富集，極易形成擴散性污染，治理成本高、復育難度大，直接關係到生態環境健康 (Levina et al., 2003)。因此，如何經濟高效率的治理人類環境中的鉻（尤其是 Cr(VI)）的污染成為一個迫切解決的重大問題 (Singh et al., 2013)。

3.3. 鉻(VI)污染復育與治理

3.3.1. 傳統鉻(VI)污染復育與治理方法及存在問題

含鉻(VI) 污染物的處理方法非常多元，包括：物理法、化學法、生物法等。物理法和化學法是傳統的受鉻(VI)污染之廢水的治理方法，其主要原理就是通過物理或化學的方法使得易溶的 Cr(VI)轉化成難溶的 Cr(III)，或者透過被吸附、離子交換等從而達到降低廢水中鉻含量的目的。物理法主要包括離子交換、活性炭吸附技術、電解法等。物理法能在不改變 Cr(VI)存在形態的條件下將其從廢水中清除。化學法的原理，主要是向污染水體中投放一些沉澱劑，抑制劑等化學試劑，改變工業廢水的 pH、Eh 等理化性質，使廢水中重金屬發生絡合、還原、拮抗、抑制和沉澱等作用，從而達到降低重金屬生物活性的目的。其中化學沉澱法是目目前使用較為普遍的方法。物理或化學法雖然在一定程度上緩和了鉻的污染，但由於費用高、效率低，尤其是處理濃度低於 100 mg Cr L^{-1} ，並且容易帶來二次污染等局限性，使得傳統方法很難到大面積的推廣 (Nyman et al., 2002)。

3.3.2. 鉻(VI)污染生物復育方法及存在問題

在過去的二十年中，生物復育的方法已經慢慢發芽，進而成為一種具有廣大應用前景之替代復育技術，其廣泛應用到復育重金屬污染場地 (Xu et al., 2014)。生物復育是指利用天然生長或是經過特別培養的生物，在人工控制的條件下對污染物進行轉化和降解，例如催化還原、靜電吸附、絡合、絮凝和沉澱等等的處理技術。生物復育 Cr(VI)污染主要有生物轉化和生物吸附兩種方式：生物轉化就是通過生物代謝活動將高毒性、強遷移性的 Cr(VI)轉化為低毒性、弱遷移性的 Cr(III)；生物吸附則是通過生物體對 Cr(VI)的吸附、富集作用，降低環境中 Cr(VI)的含量。

生物復育技術按照生物類群可劃分成兩大類型，植物復育和微生物復育。植物復育是利用特定的植物通過植物的吸收、超量積累、降解、固定、轉移、揮發

及促進根際微生物共存體系等途徑降低或清除環境中污染物，恢復污染環境的技術。比較理想的植物復育是利用超富集植物 (Hyperaccumulators) 吸收污染環境中的鉻，然後收割植株將污染物帶離污染介質。根據植物組織 $\text{Cr} > 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ 這一指標 (Baker and Brooks, 1989)，目前發現世界上的鉻超積累植物不多，於辛巴威的 *Dicoma niccolifera* Wild ($1500 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) 和 *Sutera fodina* Wild ($2400 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) (Baker and Brooks, 1989; Baker et al., 1994)，發現於中國華南地區的李氏禾 (*Leersia hexandra*) ($4032 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) (Zhang et al., 2009)。然而，這些鉻超富集植物大多分佈在熱帶地區、且生物量小，限制了其在鉻植物復育中的應用 (Baker et al., 1994)。因技術簡單、操作方便、運行維護成本低，人工濕地廣泛用於中小企業含鉻廢水處理和大型污水廠含鉻廢水的深度處理，是目前應用比較廣泛的生物復育技術。蘆葦 (*Phragmites australis*) 是一種常見的工程濕地植物 (Wang and Jia, 2009; Bonanno and Lo Giudice, 2010)，但單獨使用植物的復育過程是漫長的，植物對鉻的生物提取量是有限的，並且，高濃度的鉻 (Cr(VI)) 對復育植物本身的生理和存活也是有毒害的。因此，這就需要採取措施來提高濕地植物的復育效率。

微生物復育是近年來比較流行的 Cr(VI) 污染治理方法，在一些狹義的定義方面，生物復育常指微生物復育。 Cr(VI) 的污染物被微生物還原是比較常見且較多人使用的 Cr(VI) 污染去除方法，活體微生物還原 Cr(VI) 又可分為直接還原和間接還原。直接還原為酶促反應，即利用微生物合成的酶直接催化還原 Cr(VI) (Losi et al., 1994; Lovley, 1995)；間接還原是利用微生物代謝產物將 Cr(VI) 還原 (Lovley, 1993)。自從上世紀 70 年代以來，在治理鉻污染的領域中，各國的研究人員不斷分離出能夠高效解毒 Cr(VI) 的功能菌株，如包括假單胞菌 (*Pseudomonas*)、芽孢桿菌 (*Bacillus*)、腸桿菌 (*Enterobacter*)、希瓦氏菌 (*Shewanella*)、脫硫弧菌 (*Desulfovibrio*) 等已應用到 Cr(VI) 還原研究中，並在生產實踐中也取得了卓有成效的復育效果 (Barrera-Diaz et al., 2012; Narayani and Shetty, 2013; Soni et al., 2013)。但目前為止，鉻污染的生物復育目前的研究進展方面，還是僅限於把水溶液中的 Cr(VI) 還原為微溶的 Cr(III) ，但有時在細胞有機配體作用下， Cr(VI) 還原後會形成水溶性的有機 Cr(III) 配合物，增加了其遷移能力和潛在的健康風險 (Puzon et al., 2005; Cheng et al., 2010; Dong et al., 2013)。此外，功能細菌還原能力低，還原效率受到 pH、溫度、碳源、溶解氧、細胞濃度以及其他無機物質或有機物的添加等影響、易受高濃度 Cr(VI) 毒害等問題也使得生物法的應用受到限制 (Zhang et al., 2014)。

3.3.3. 鉻(VI)污染的植物-微生物聯合復育

隨著近幾年生物復育技術的發展，在重金屬污染場地的復育與治理過程中，出現了一種新的復育方式——植物微生物聯合復育。研究表明，某些微生物，尤其是根際金屬耐受菌具有促進植物生長和重金屬提取或累積的作用 (Sundar et al., 2011b)，並已經應用到植物的強化復育研究中。目前，提高植物重金屬抗逆性、強化植物復育的細菌主要集中於對植物促生細菌的研究。如 Ma 等 (2009b)等研究發現接種根際耐受菌 *Psychrobacter* sp. SRA2 能使芥菜的鮮重提高約 3 倍、植株與根部中 Ni 的提取量增加約 100 mg kg^{-1} 。同樣，有報導稱接種 *Arthrobacter nitroguajacolicus* 等根際細菌能使庭芥的苗與根的生物量分別提高了 9 倍和 2 倍，Ni 提取提 1-2 倍 (Cabello-Conejo et al., 2014)；可見，植物-微生物聯合復育污染土壤可以建立植物-微生物良好的互作關係，充分發揮植物的復育潛力。

現有研究多偏向於污染土壤等旱生環境，對於濕地環境，這種研究還是較少。在濕地中，根際金屬耐受菌對濕地植物生長和金屬提取會產生怎樣的影響，存在哪些作用機制，Cr 是一種生理和毒理性質與價態有關的元素，與 Cu、Zn、Cd 和 Pb 不同的是，Cr 價態的轉變相對較容易且快速 (Shanker et al., 2009)。根際金屬耐受菌是如何影響鉻，污染環境中植物尤其是非超積累植物的生長和抗逆性，如何改變植物在重金屬環境下的生長、形態和生理遺傳特徵，以及其作用機理仍有待探討 (Shanker et al., 2009; Sessitsch et al., 2013)。

重金屬污染的環境中存在多種和為數都相當龐大的耐重金屬微生物，雖然此微生物不能降解和破壞金屬，但可通過改變重金屬的化學或物理特性而影響重金屬在環境中的遷移與轉化。例如，大量活躍的根際微生物，它們可通過影響環境中重金屬的生物有效性或活性對植物的生長、植物提取重金屬起到促進或抑制的作用。在重金屬影響其生長環境的情況下，細菌對植物生長的影響、對植物吸收重金屬的作用也不盡相同。一般來說，根際微生物對植物存在有益、有害和中性等三種作用 (Farrar et al., 2014)，這主要表現在影響植物生長和植物金屬提取這兩個方面。

根際金屬耐受菌對植物金屬提取方面的作用不盡相同，這與微生物-金屬-植物間相互作用的關係有關，並且根際金屬耐受菌對植物生長和金屬提取的影響與環境條件具有緊密的關係。已知的幾種根際 Cr 耐受菌和 Cr(VI)還原菌在植物生長和鉻提取中的作用也偏向於有利方面。

然而，以上菌種與重金屬的關係的研究多是在旱生環境中的研究結果，若是濕地中的植物、微生物與重金屬的關係方面，或是在濕地生態系統，根際 Cr(VI) 還原菌與植物共同作用下，Cr(VI)與 Cr(III)間相互轉化的氧化還原過程會加劇。在此過程中，根際 Cr(VI)還原菌又會對濕地植物鉻吸收與利用產生怎樣的影響，值得我們再做細緻地探討。

3.4. 微生物電化學技術

3.4.1. 微生物電化學之歷史回顧

微生物反應產生電力的概念，始於一百多年前(Potter, 1911)，Potter 利用多孔玻璃瓶，觀察酵母菌與其他菌種之產電效應，並發現釀酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)以及埃希氏大腸桿菌(*Escherichia coli*)在以葡萄糖為基底的培養基中，可以產生電流。由於種種限制—例如：菌種需要純化、限定的營養源、高內部電阻、缺乏有效率的能源收集與儲存技術等因素，Potter 的研究並未引起熱烈後續發展。但此概念卻由微生物燃料電池引用，並因材料科技的發展，於二十世紀晚期發揚光大。

為了克服電池的內部電阻，一些研究使用人工電化學介質(Thurston et al. 1985)，如琉堇(thionine)作為催化劑，以促進電化學轉移，當時的研究認為，這些化學物質能提高微生物與電極間的電子轉移率和回收率，但在 1999 年，Kim 等人的研究發現，在使用 *Shewanella putrefaciens* IR-1 的情況下，即使燃料電池中不添加外源介質，仍能達成細胞和電極間的電子轉移。這些無須添加介質的菌種對微生物燃料電池的研究帶來突破性發展，自今仍是微生物燃料電池研究的重要議題。由於這類產電菌的發現，讓微生物燃料電池的成本下降，以此系統處理污水或廢水，進行能源回收亦成為可能，進而引起熱烈研究與探討。

目前微生物燃料電池之研究，有相當大的比重，在改進污水處理與能源回收技術，以基礎的雙槽式微生物燃料電池為基底，衍伸出各類設計變更，例如：單槽式微生物燃料電池、管柱式微生物燃料電池、微生物燃料電池堆和更進一步的無薄膜式微生物燃料電池。這系列的發展改進了燃料電池之污水處理效能，使其成為一種有效的替代能源與污水處理技術。

3.4.2. 微生物電化學技術原理

近年生物科技蓬勃發展，微生物電化學技術，或是微生物燃料電池，其作用原理如圖 3，藉由捕捉微生物降解有機物時所產生的電子，透過電極與電路系統，在迴路產生電流及電能 (Feng et al., 2015)。在這個系統中，產電微生物具有關鍵的作用，這些產電微生物降解有機污染物同時，可以進行胞外電子傳遞把電子傳遞到電極上。一般傳統型的微生物燃料電池具有陰極和陽極，產電微生物分佈在陽極，微生物會分解有機物或是有機污染物，產生二氧化碳，其代謝的電子被陽極補獲，經由電路流向陰極。同時陽極產生氫離子，透過質子交換膜，在陰極與氧氣反應，生成 H_2O (Sharma and Li, 2010)。微生物燃料電池利用內部的氧化還原反應產生電力，以微生物為催化劑使得成本較低，系統較為清潔，為新興的綠色科技。

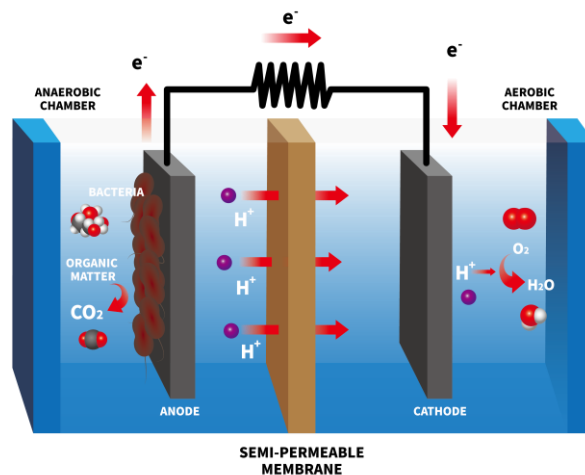


圖 3 植物微生物燃料電池實驗裝置圖。

3.4.3. 微生物電化學技術的應用

微生物燃料電池技術發展迅速，具有原料多樣，反應條件平和適度，無需大量能量輸入，因此近年微生物燃料電池技術受到不同環境領域研究的關注，

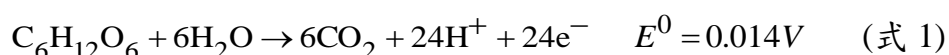
例如，廢水處理、產氫、產甲烷、產雙氧水、脫鹽及還原重金屬等應用。由於污水含有有機物，利用微生物燃料電池的系統處理污水，不僅降低水中的污染物，也能產電 (Gude, 2016)。然而，微生物燃料電池也可處理污水中的重金屬離子。其機制為因為陽極的營養物質被微生物氧化，釋放胞外電子。電子傳到陰極使重金屬離子產生還原反應，達到治理金屬的目的。例如 Wang 等人在 2008 年利用生物電化學系統處理水中六價鉻。Choi 等人在 2014 年改善了傳統微生物燃料電池並提升了對廢水中鎘離子的去除效率。最近研究解釋了微生物電化學系統去除二價鎘的各種機制 (Colantonio and Kim, 2016)。顯示微生物燃料電池對治理重金屬離子有巨大的潛力。除了應用在處理廢水，微生物燃料電池系統也和人工溼地做結合進行污水的淨化，降低水中的有機物與化學需氧量。人工溼地具有水相與固相，半自然的環境常具有更多樣與多量的微生物參與電化學系統的反應 (Doherty et al., 2015)。近幾年開始也有研究人員使用微生物燃料電池系統在土壤的復育，如利用微生物燃料電池復育酚污染的土壤，電池系統運行十天，酚濃度僅剩約 10% (Huang et al., 2011)。

3.5 微生物電化學技術發展至植物微生物燃料電池

3.5.1. 原理與輸出效能

植物微生物燃料電池之基本原理為氧化還原反應，其透過微生物於陽極氧化有機質釋放其中電子與氫離子，電子經過外部電路、氫離子透過質子交換膜傳輸至陰極與電子接受者(例如氧氣)作用，完成還原反應，達到降解有機質並同時產電的功能。植物微生物燃料電池起源於微生物燃料電池，原理與微生物燃料電池 (microbial fuel cell, MFC) 異曲同工，都是利用微生物透過化學能轉化為生物電能。MFC 系統組成如前面的圖所示，主要是由陽極、陰極和質子交換膜所構成。微生物在陽極槽內生長並於槽間放置質子交換膜避免氧氣由陰極擴散入陽極將會阻礙產電。微生物氧化有機物質產生出質子與電子，分別藉由質子交換膜和外部電路進入陰極槽。有機物質以葡萄糖為基質，氧氣作為電子接受者為例。陽極槽與陰極槽之氧化與還原半反應如式 1、2。

A. 陽極半反應：



B. 陰極半反應：



微生物燃料電池能產生之最大工作電壓約為 0.3V-0.7V，電壓為外電阻 R_{ex} 和電流 I 的函數，其關係如下式 3，其中 E 表示為電池電位。單個 MFC 產生的電流很微小，對一個小型的微生物燃料電池並不直接測量其電流，而是藉由測量外電阻上之電壓，根據 $I=E/R_{\text{ex}}$ 計算得之。電壓、電流和電阻關係式整理如下所示。

$$E=IR_{\text{ex}} \quad (\text{式 } 3)$$

目前對於植物微生物燃料電池在輸出功率上的效果可以由開路電壓(OCV)與負載電壓(DCV)進行評估，透過開路電壓可以得知該電池能提供的最大功率，故陽極電位越低、陰極電位越高，效果越好，理論最大電位為 1.24V，如表 2 所示 (Du, et al., 2013)。然而 PMFC 整個迴路系統中之電阻包含了歐姆電阻 R_{out} (外部電阻)與非歐姆電阻 R_{in} (內部電阻)，故最大輸出功率可由其推算出(如下式 4)。在輸出功率受到限制的情況下，降低內阻，能最大化輸出功率。內阻的組成包含了活化內阻、傳質內阻以及濃差內阻。微生物傳遞電子到電極表面過程中會損失一部份能量稱之為活化內阻，溶液中的離子流與導線中的電子流於流動時均會產生傳質損失，隨著電流變大，當 PMFC 中電極表面無法維持足夠反應物濃度，來不及提供高電荷輸出會產生一部分濃差內阻。這些內阻產生的損失都是降低輸出功率的主要因子。故透過分析影響內阻的因子，並改進結構，能有效增進功率密度、提高輸出效能。

表 2 氧化還原電位組成

Oxidation/reduction pairs	E° (mV)
H^+/H_2	-420
$NAD^+/NADH$	-320
S^0/HS^-	-270
SO_4^{2-}/H_2S	-220
$Pyruvate^{2-}/Lactate^{2-}$	-185
2,6-AQDS/2,6-AHQDS	-184
$FAD/FADH_2$	-180
Menaquinone ox/red	-75
Pyocyanin ox/red	-34
Humic substances ox/red (Straub et al., 2001)	-200 to +300
Methylene blue ox/red	+11
$Fumarate^{2-}/Succinate^{2-}$	+31
Thionine ox/red	+64
Cytochrome b(Fe^{3+})/Cytochrome b(Fe^{2+})	+75
$Fe(III)$ EDTA/ $Fe(II)$ EDTA	+96
Ubiquinone ox/red	+113
Cytochrome c(Fe^{3+})/Cytochrome c(Fe^{2+})	+254
O_2/H_2O_2	+275
$Fe(III)$ citrate/ $Fe(II)$ citrate	+372
$Fe(III)$ NTA/ $Fe(II)$ NTA	+385
NO_3^-/NO_2^-	+421
$Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$	+430
NO_2^-/NH_4^+	+440
O_2/H_2O	+820

(Du et al., 2013)

$$P_{MAX} = \frac{OCV^2_{MFC}}{R_{in} + R_{ext}} \times \frac{R_{ext}}{R_{in} + R_{ext}} \quad (\text{式 4})$$

內阻的細分，就雙槽式微生物燃料電池，根據 Rabaey 於 2005 年的分析結果，包含了微生物傳遞過程的損失、電解液導致的損失、陽極的損失、MFC 膜損失、陰極損失還有電子還原反應損失等共六大損失來源(見下圖 4)，其中，質子在 MFC 內部遷移的過程直接影響電池的內阻。影響離子傳遞的因素包含了 MFC 的構型、離子的濃度以及質子交換膜的內阻等。此外，電子從外部電路到達陰極與氧氣以及電子反應的過程中，電子受體(如氧氣)在電極上被還原的速率亦是決定輸出功率的重要因素(Rabaey and Verstraete, 2005)。

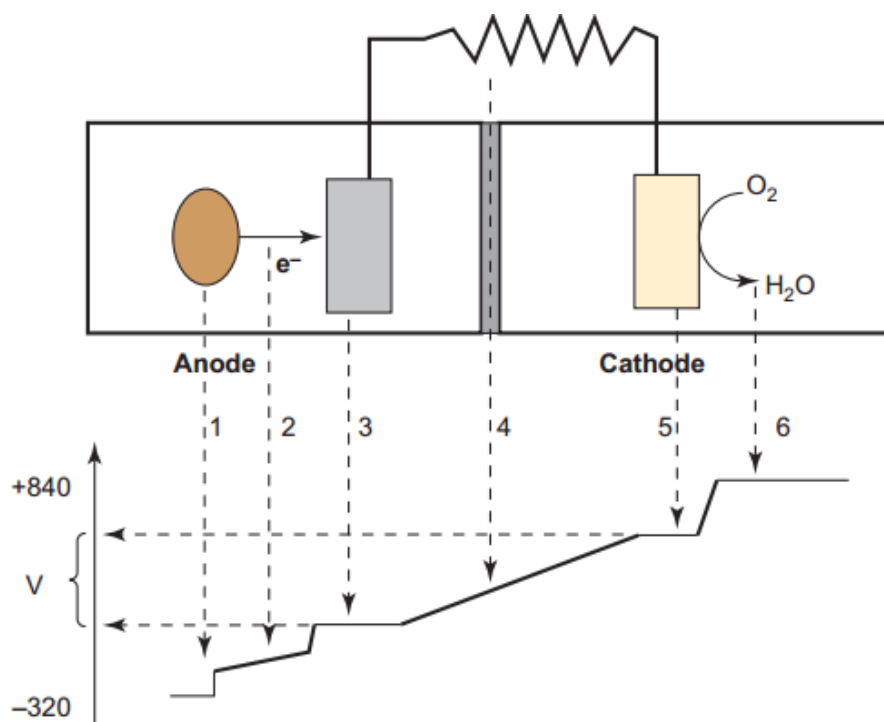


圖 4 MFC 電位損失來源

(Rabaey and Verstraete, 2005)

3.5.2. 陽極產電菌

植物微生物燃料電池起源於微生物燃料電池，由 Potter 等人所發現。早期因對微生物燃料電池之生物電化學機制發展不成熟，其產電效率不佳。於至 20 世紀末期，Park 等人提出添加電梭子(shuttle)來提升電子的傳遞速率(Park et al., 2002)；然而，Kim 等人則指出微生物經新陳代謝或發酵作用可自我產生電梭子(shuttle)，擁有將電子傳送到電極的能力，完成電子循環，達到產電的效能(Kim et al., 1999)。為了減少添加人工電梭子之成本，學者陸續對微生物傳遞電子的機制進行研究，Heidelberg 等人發現細胞外直接轉移電子的細菌，其胞外產電菌多集中於兩類菌屬，包含 *Shewanella* 和 *Geobacter* 等異化金屬還原菌屬(Heidelberg et al., 2002)，這類菌群統稱為胞外產電菌、能在厭氧條件氧化有機物質釋放出電子，產生的電子經胞內呼吸鏈傳遞到胞外電子受體(如碳電極)行還原作用，借由此過程產生的能量維持微生物自身地生長。Mohan 等人於近年將微生物電子傳送到電極的方式統分為兩大類，包含直接電子傳送(DET)與間接電子傳送(MET)，胞外產電菌能透過細胞色素(Cytochrome)及奈米導線(Nanowires)進行直接傳送，並透過初級或次級代謝物分泌之中介質(Metabolites)來間接傳送電子(見下圖 5) (Mohan et al., 2014)。當胞外電子受體與微生物細胞非常接近時，微生物能透過細胞外膜

的 C 型細胞色素的催化，直接將電子傳遞到電極上面；有些 *Geobacter* 屬胞外產電菌的菌毛具有導電性(見下圖 6)，這種菌毛首次於 2005 年被 Reguera 等人發現並命名為奈米導線，是由 *Geobacter sulfurreducens* 等微生物形成的細毛，直徑 10nm 左右，長度可達到幾十到幾百微米(Reguera et al., 2005)。然而並非所有微生物都具有直接傳送電子的能力，大部分微生物需透過電子中介質輔助傳送，電子中介質接收微生物傳送出來之電子進行還原反應後，將攜帶之電子轉移給有電子受體，自身重新被氧化，是一種能夠重覆進行氧化還原反應的有機或無機化合物，多由含雙酮結構的醌類物質或無機分子如硫化物所組成(Scherr, 2013)。

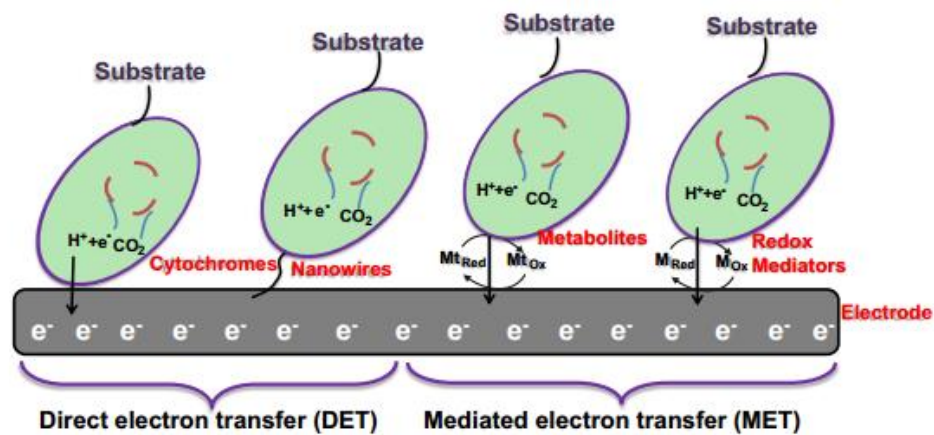


圖 5 電子傳送方式

(Mohan et al., 2014)

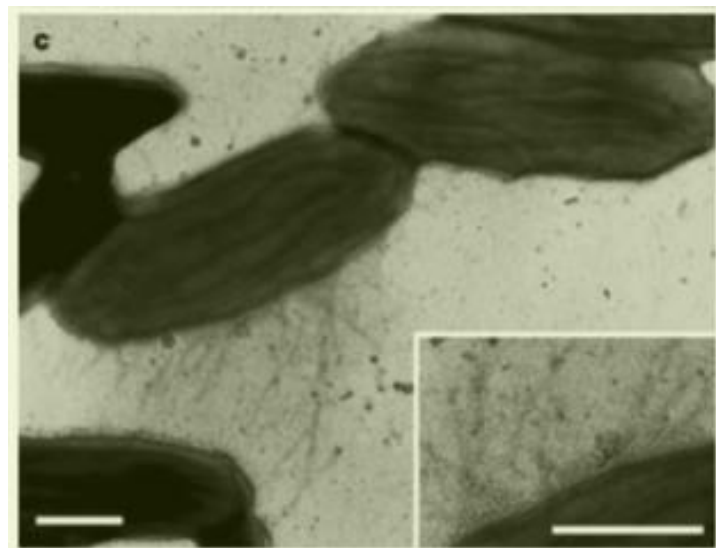


圖 6 負染色法觀察 *G. sulfurreducens* 形成之鞭毛

(Reguera et al., 2005)

植物微生物燃料電池構型上與底泥微生物燃料電池非常相似，不同的是植物微生物燃料電池加入植物光合作用的部分，且位於土壤中，陽極微生物菌落亦有不同。Kaku 等人於 2008 年對水稻田安裝產電系統(如下圖 7)，圖 a 顯示了系統架設的原理、圖 b 與圖 c 為該系統之實體圖，圖 d 中可以看出水稻根系穿過陽極的景象。其對陽極微生物菌落進行變性梯度膠電泳(DGGE)之分析，結果顯示 *Natronocella acetinitrilica*、*Beijerinckiaceae* 和 *Rhizobiales* 是水稻產電系統中微生物菌落之優勢微生物，可以推測該菌落在微生物氧化過程中扮演重要角色(Kaku et al., 2008)。



圖 7 PMFC 稻田產電系統

(Kaku et al., 2008)

3.5.3. 電極材料

評估陽極電極材料的條件包括導電度、表面特性、生物相容性與成本等等條件，一種良好的陽極材料不僅影響微生物附著量的程度，也影響電子從微生物向陽極傳送、電子從電極傳向導線的傳遞，本研究陽極電極屬於生物電極，其以微生物作為催化劑，具有表面粗糙度高、生物相容性高，能有效傳輸電子的特性(Huang, 2011)。圖 8 的碳氈是一種厚度較高、結構鬆散且成本較低廉的材料，細菌容易附著其上進行生長。亦可以對其進行預處理提高其性能，像是高溫氮氣法。高溫氮氣法是在 700°C 下曝氮氣使其充滿高溫爐，並將 5% 氮氣通入爐中加熱一

以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究

小時，使電極表面正電荷比例提高。



圖 8 碳氈示意圖

(Huang, 2011)

3.5.4. 陰極電位

本研究中利用氧氣作為電子接受者，相較化學添加之電子接受者像是鐵氰化物其具有電勢高、廉價易得，且反應產物為水、沒有副產物等優點，在實際操作上更有可行性。參考 MFC 相關研究。目前較多的研究直接將陰極暴露於空氣中，能降低因為曝氣投入的能耗。然而以氧氣作為電子接收者的系統中，氧氣可能由陰極擴散至陽極、影響到陽極厭氧系統的運作。雖然氧氣為目前系統常用之電子接受者，然而，實際應用上陰極電位無法達到氧氣的理論還原電位，陰極上的電子、質子、和氧氣在發生三相反應時會消耗極大能量，使得能量損失極大。故目前許多學者應用催化劑覆蓋於導電體表面催化，像是鉑。但鉑價格昂貴，Feng 等人於 2005 年使用鈦菁鐵(FePc)與碳粒的合成物塗於陰極表面得到不錯效果。

3.5.5. 構型

(a) 空氣陰極 (Air cathode)

1. 單室空氣陰極系統 (Single Chamber Microbial Fuel Cell, SCMFC)

單室空氣陰極系統捨棄陰極反應槽，使之與空氣直接接觸，將穿透質子交換膜之氫離子轉化為 H_2O ，省去曝氣所需能源之消耗也同時簡化微生物燃料電池構造，縮小反應器體積，提升陰極質傳效率(Liu et al., 2004)。Liu 於 2004 年首次將此 SCMFC 應用於工業廢水上，設計其系統如圖 9 所示，在陽極包含了八個石墨電極、陰極暴露於空氣中，並且僅有一個反應室。

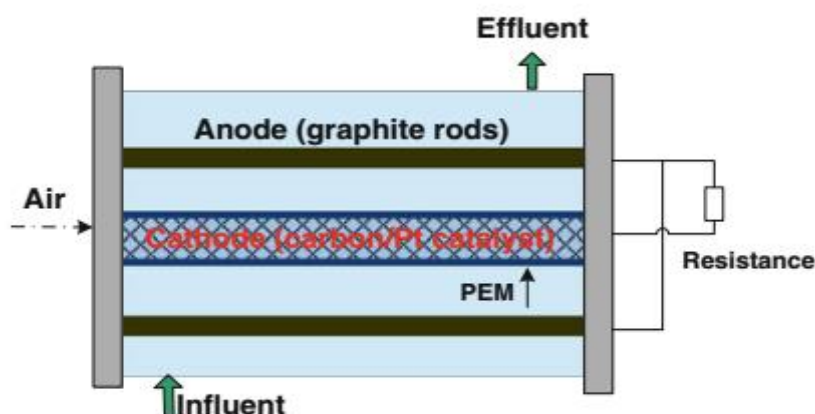


圖 9 單室空氣陰極系統

(Liu et al., 2004)

單室空氣陰極系統以葡萄糖為基質實驗中，PEM 存在時輸出功率為 $491 \pm 21 W/m^2$ 、陰極電位為 0.226V；沒有 PEM 條件下輸出功率為 $262 \pm 10 W/m^3$ 、陰極電位為 0.425V。使用生活汙水為基質實驗中，有 PEM 存在時輸出功率為 $28 \pm 3 W/m^3$ ；PEM 不存在時輸出功率為 $146 \pm 8 W/m^3$ 。實驗發現 PEM 對於陰極電位具有反作用。無質子交換膜的 SCMFC 設計如圖 10 所示。後續實驗尋找提高輸出功率之途徑，如將電極間距縮短，使得內電阻降低，輸出功率將會上升。後續實驗亦證實溶液的化學性質、溶液離子強度能較大影響輸出功率之大小(Logan et al., 2004)。

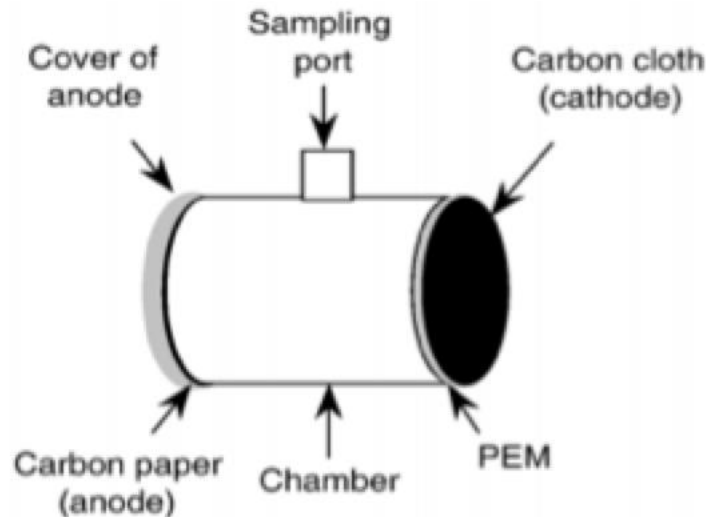


圖 10 有質子交換膜的單室空氣陰極系統

(Due et al., 2007)

Rabaey 於 2005 年由單室空氣陰極基礎上發展出管狀單槽微生物燃料電池，設計如下圖 11 所示。此微生物燃料電池使用石墨顆粒作為陽極，並在陰極注入鐵氰化物溶液。陽極與陰極室距離較短和較大 PEM 表面積也使得其內電阻可降至為 $4\ \Omega$ ，使之大幅提升微生物燃料電池產電效率，並且可產生最大 $90\text{W}/\text{m}^3$ 能量 (Rabaey et al., 2005)。

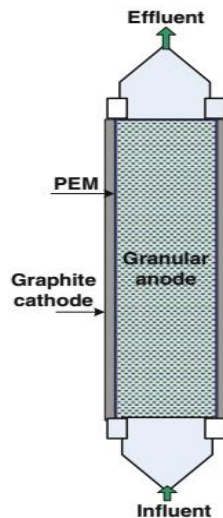


圖 11 管狀單槽微生物燃料電池

(Rabaey et al., 2005)

雙室空氣陰極系統

Kim 等人改進空氣陰極系統用以研究不同質子交換膜對於內電阻之影響。如下圖 12 所示，在陽極和陰極間放置質子交換膜，形成兩個大小相等反應室，陽

極室裝有細菌與反應液；陰極室放有緩衝溶液。Kim 等人發現當膜不與陰極相鄰放置時，由於其高質子傳遞能力，對其內部電阻並無較大之影響。

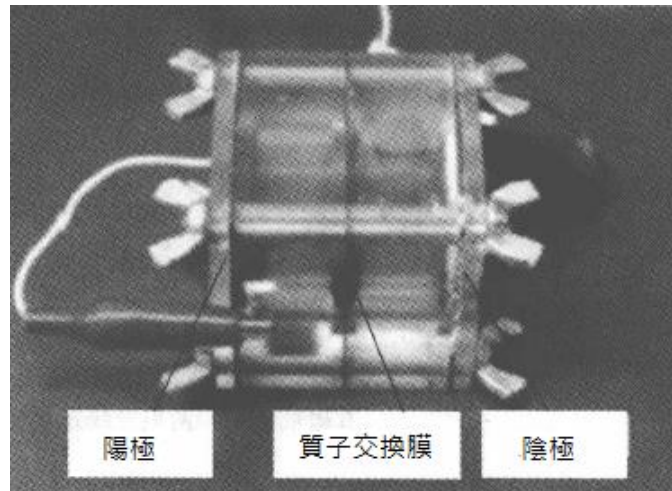


圖 12 雙室空氣陰極系統

(Kim et al., 2007)

(2) 堆疊 MFC (Stacked MFC)

單一個 MFC 產電約 0.5V，透過堆疊可提高電壓與電流，例如使用串聯或並聯多個 MFC 電池之方式。Aelterman 等人使用醋酸鈉為底，鐵氰化物做陰極電解液，串或並聯六個電池，其反應器使用銅線串並聯，而非類似氫燃料電池以雙極板構築之形式，各個 MFC 以橡膠片隔開，陰陽極由插入到粒狀石墨的石墨棒組成(如圖 13)。串並聯可使電壓增加至 2.02V (功率為 228 W/m^3)、電流增加為 225mA (功率為 248 W/m^3)，並維持一定程度的功率輸出。隨著時間增加，最初之微生物多樣性減少，轉為以革蘭氏陽性之微生物為主，短時間內個別電池功率輸出從 73 W/m^3 轉為三倍多之 275 W/m^3 ，內電阻從 6.5Ω 減少至 3.9Ω 。且在串聯時，發現在電流越增加的情況下，各別電池出現越多反向電壓的情況，推測可能與微生物之限制有關 (Aelterman et al., 2006)。

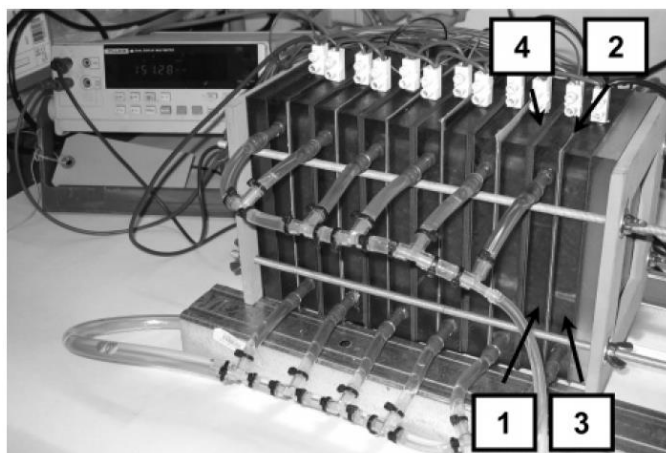


圖 13 並聯六個電池之堆疊式 MFC

(1) 粒狀石墨陽極 (2) 陽離子交換膜

(3) 50mM鐵氰化物電解液陰極 (4) 橡膠隔板

(Aelterman et al., 2006)

Dekker等人設計擴大堆疊式MFC，使用四個雙極板MFC(如下圖14)，總槽體為20L，發現陰極中氧氣減少速率與細胞逆轉(cell reversal)為控制MFC表現之重要因子，透過降低陰極之pH值，提供純氧，增加流量可增加電池功率至 144 W/m^3 ，每個細胞平均體積電阻率降至 $1.2 \text{ m}\Omega \text{ m}^3$ ，另外確保電極與基質間良好接觸與最小化兩電極間之距離，都是非常重要的。(Dekker et al., 2009)

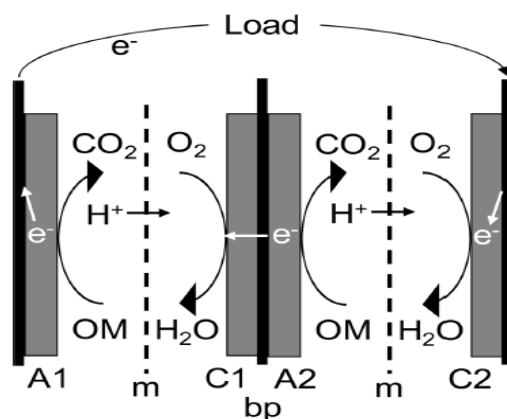


圖 14 雙極板 MFC：A1、A2 為陽極，C1、C2 為陰極，m 為模板，OM 為有機物，電子傳輸只需短距離，例如由陽極 A2 至陰極 C1

(Dekker et al., 2009)

Oh和Logan(2007)提到連接兩個空氣電極式MFC在充足基質條件下可提供電壓0.9V，但當多個電池連接將會使單或多個電池個體產生電壓逆轉現象並造成總

功率損失。作者使用兩個電池串連並觀察，最初兩電池產生同樣功率，但經過幾周後其中一電池電壓下降，而在一周期結束之前電壓最終變為負。電壓下降過程中，其中一電池輸出電壓為0.6V，另一個產生電壓逆轉輸出-0.58V，總輸出電壓僅為0.02V，產生電壓逆轉可能原因為基質不足而導致微生物活性下降，而透過迅速餵養細胞可恢復電池為正電壓。(見下圖15)

此外，產生電壓逆轉之第二個電池在下一周期更換為新的基質，而第一個電池維持原樣，結果顯示第一個電池亦會產生電壓逆轉的現象，此說明電池中能產生較高電壓之細菌已經受到損傷。結果顯示如何控制電壓逆轉為長時間操作串聯MFC之關鍵。串聯MFC雖然可以產生更高之電壓，但最終電壓並不等於單個電池電壓之和，電壓逆轉仍然是提高電壓之主要障礙。雙極板MFC產生之電流密度並無較好效果，用板連接與用線連接之電池輸出功率結果相近 (Oh and Logan, 2007)。

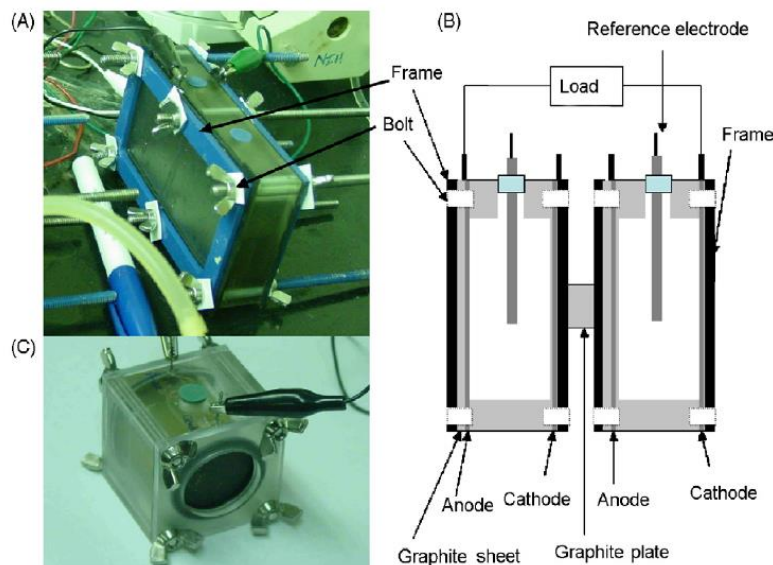


圖 15 連接之兩個空氣電極式 MFC

(A)單一MFC(體積85.5ml)，

(B)兩MFC以中心石墨板連接陰陽極示意圖，

(C)可以串聯其他單體之各別小MFC(28ml)

(Oh and Logan 2007)

3.6. 植物微生物燃料電池之應用

植物微生物燃料電池就是將微生物燃料電池與植物結合成一個獨立系統。(裝置照片如圖 16 所示)。因此可利用源源不絕的太陽光為運作之能量，達到

資源永續利用的目的。此種系統的構造通常是陽極埋設在淹水的土壤底部，陰極固定在水面。植物會進行光合作用及生長，根部會分泌產生有機物。然而，根部附近的微生物分解這些有機物，存在於土壤中的產電微生物會從而產生胞外電子，在植物的根部安置電極補捉這些電子，便產生了電能 (Strik et al., 2008)。植物微生物燃料電池系統中有機物的輸入大部分是依賴植物的根系分泌物所提供。根系分泌物的糖類，羧酸和氨基酸可被微生物高度降解 (Grayston et al., 1997)，所以可作為有力的電子提供者，被陽極表面的厭氧細菌降解而產電，這個有機物質在此系統是源源不絕，所以具有產電的持續性。另外，土壤也是提供電子的另一來源。然而，植物微生物燃料電池系統需要在水分充足飽和的土壤中進行，或是在具有水位的環境內才有較高效率的反應。Wang 等人在 2012 的研究中表明，植物微生物燃料電池土壤含水量在 33% 時的效率都高於含水量較低的土壤。因此，植物的選擇常常是水生植物或是喜好溼潤環境的植物，如大米草、蘆竹 (Helder et al., 2010)，或是水稻 (Takanezawa et al., 2010) 等植物，都是植物微生物燃料電池系統的植物選擇。由於植物微生物燃料電池可實現植物吸收太陽能，產電以及去除污染，可達到環境保護和綠色能源的雙贏局面。根據上述介紹，若是結合植物對重金屬的吸收能力，以及微生物電化學系統對重金屬類的污染物還原能力，預期可以有效治理 Cr(VI) 污染，目前這個想法已經被學者用在治理含 Cr(VI) 的污水 (Habibul et al., 2016)，也有望將植物微生物燃料電池應用在受重金屬污染的土壤整復上，但是目前尚無相關研究報導。



圖 16 植物微生物燃料電池實驗裝置圖

3.7. 植物微生物燃料電池技術復育鉻污染土壤潛力之評估

本研究以植物微生物燃料電池系統為核心技術，利用蘆葦為代表植物，並結合微生物電化學系統，探討土壤中 Cr(VI) 污染是否可以被蘆葦吸收，或是藉由微生物電化學系統而使鉻沉積於碳電極表面上，進而有效的移除土壤中的 Cr(VI)，同時還能回收一部分的電能（如圖 17 所示）。研究所得之實驗數據，包含對於鉻的去除效能、系統產能等，可進一步用來評估應用植物微生物燃料電池單元於移除土壤中 Cr(VI) 之潛力。另外一方面，相較於其他傳統方法之鉻處理技術的缺點，例如操作成本較高、能源需求較高，且需要額外添加化學藥劑，有產生二次污染物之疑慮。植物微生物燃料電池具有可解決這些傳統處理方法困境之優勢，其為一種節能、對環境友善，且富有發展潛力之新穎技術。

在之前的文獻已經報導了，不少鐵還原菌例如 *Shewanella* 可以分泌 siderophore，鐵還原菌 *Shewanella* 具有胞外電子傳遞的能力，也就是我們所謂的產電菌（Hernandez and Newman, 2001）。而 siderophore 已經被發現為可以促進植物生長的物質（Chen et al., 2016）。因此在本計畫中，為增進植物微生物燃料電池單元的效能，我們將分離具有植物促生能力的鐵還原菌，並將其培養在植物微生物燃料電池電極，同時促進植物生長及微生物電化學活性，以提高產電效果及 Cr(VI) 在土壤中的去除效果。因此，利用植物微生物燃料電池技術處理受 Cr(VI) 污染之土壤時，可克服傳統生物復育處理方法之缺點，並可提高去除效能，系統操作簡單、人員訓練容易等特點，可被視為具有應用潛力之新穎除土壤中 Cr(VI) 技術。

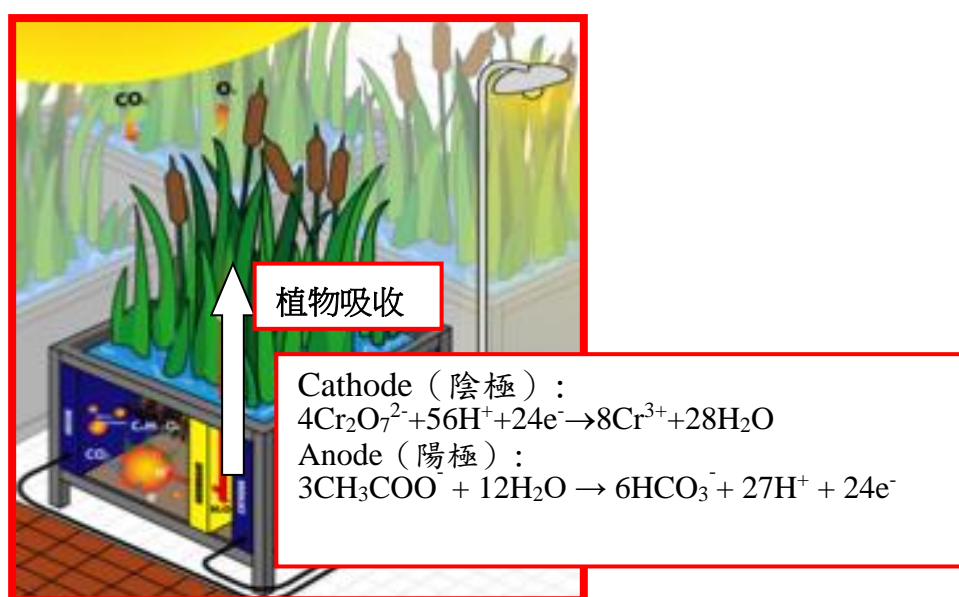


圖 17 植物微生物燃料電池去除鉻之示意圖

第四章 研究方法與過程

4.1. 研究規劃與方法

本計畫研究目的為發展以植物微生物燃料電池(Plant microbial fuel cell, PMFC)為核心處理技術，去除土壤中之 Cr(VI)。主要研究步驟可以分為土壤中鉻的分析，植物微生物燃料電池去除鉻之實驗，從學理方面探討去除鉻的機制與相關限制因子。此外，系統產電的實驗，以求得最佳產電參數。搭配以實際污染場址的鉻污染土樣進行研究，評估未來植物微生物燃料電池應用於實場的可行性。

在研究規劃中，首先選取自然溼地環境未受到鉻污染的土區採集土樣，分析土壤中 Cr(VI)與總鉻的分佈。在植物微生物燃料電池實驗時，進行 Cr(VI)之去除實驗，進行鉻之移除機制分析、去除效率分析、產電效果分析等，建立以植物微生物燃料電池處理含 Cr(VI)之最佳操作條件，討論相關影響因子。後續的工作選擇公告的土壤含鉻污染場址（如順輝金屬有限公司或瑞日彩藝股份有限公司的台中污染場址），進行實場採樣及進行土壤中 Cr(VI)去除實驗，分析植物微生物燃料電池應用於處理實際含鉻污染土壤之能力以及產電的能力，驗證植物微生物燃料電池技術的實用性，並依據實驗結果，進行成效分析，評估植物微生物燃料電池於實場復育鉻污染土壤的可行性。

本計畫之研究架構如圖 18 所示：

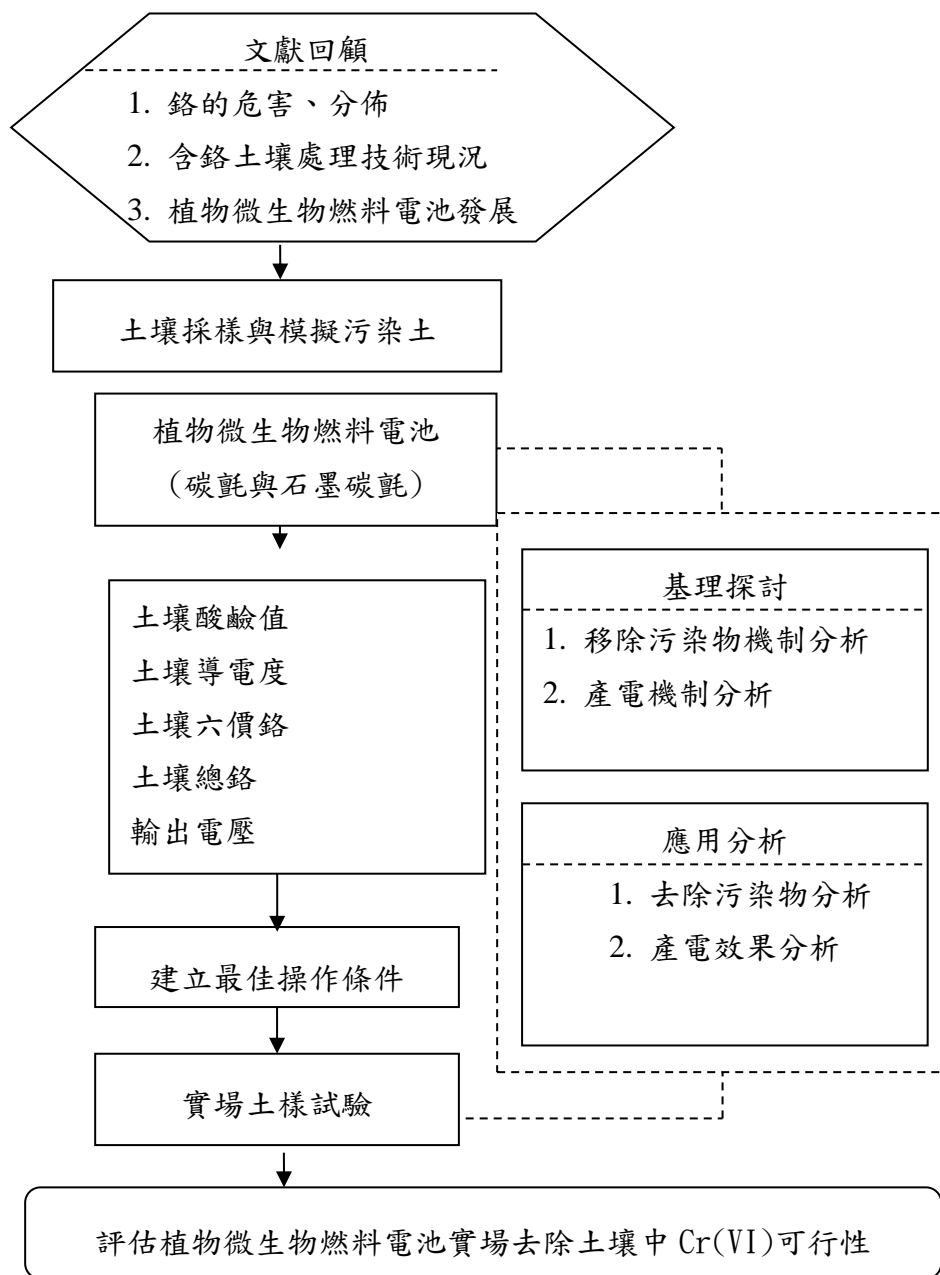


圖 18 研究架構

4.2. 採樣與土壤分析方法

4.2.1. 採樣點與採樣方法

本研究首先採樣天然溼地的土壤，並確定未受鉻污染土壤進行採樣，根據環保署檢測資料，了解台灣未受污染的地區，其土壤適合做為模擬不同重金屬濃度之土壤試驗。污染場址進行採樣分析，採樣方法遵循環保署環境檢驗所公佈之「土壤採樣方法(NIEA S102.63B)」採樣方法進行採樣。

4.2.2. 感應耦合電漿原子發射光譜法

冷凍乾燥土壤樣品用於測定土壤中的總鉻，本研究利用感應耦合電漿原子發射光譜法（Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES）進行鉻之含量分析。

ICP-OES 可針對不同元素對於不同波長的吸收性質，來分辨何種物質並定量。其原理是將樣品先經過霧化處理形成氣膠後，藉由載流氣體輸送至電漿焰炬，並由無線電頻感應耦合電漿加熱，將待測元素激發並放射出光譜線，再由光柵分光出特定波長之發射譜線，最後由光檢器偵測譜線強度。優點是靈敏度高、穩定性佳、干擾較少，可以同時測定多種元素的總量。

4.2.3. 土壤理化性質分析

本研究測定的土壤理化性質包含 pH、導電度、土壤硫化物、土壤有機碳、土壤總氮、亞硝酸鹽氮、硝酸鹽氮與粒徑。土壤 pH 測定時，用 2.5 倍體積(體積/重量, v/w)的 MilliQ 水進行浸提，220 rpm，1 小時後用 pH 計進行測定。取適量冷凍乾燥土壤進行研磨，並過 100 目篩子，用於土壤有機碳、土壤總碳和土壤總氮分析。土壤有機碳用有機碳分析儀進行測定，土壤總碳和土壤總氮用 C/N 分析儀燃燒法進行測定。本研究中的所有土壤理化性質測定都進行三次重複。

4.3. 鉻分析

4.3.1. 土壤中 Cr(VI)的測定

土壤中 Cr(VI)的測定依據環檢署官方方法 (NIEA T303.12C) 與美國之 EPA 公佈的方法相近 (USEPA, 1996)：稱取 2.5 g 已風乾之土樣於 250 mL 三角瓶中，加入 50 mL 鹼式提取液 ($0.28\text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{ M NaOH}$)、 0.4 g MgCl_2 ，然後加入 1.0 M 磷酸鹽緩衝液 0.5 mL ，攪拌 5 分鐘。在 $90\text{--}95^\circ\text{C}$ 水浴槽中持續加熱 60 分鐘以上，並不斷攪拌。慢慢冷卻至室溫。樣品全部轉移至過濾裝置，樣品通過 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的濾紙，用去離子水洗滌三角瓶至少 3 次，濾液及沖洗液於 250 mL 三角瓶中，濾紙於 4°C 下保存。向濾液中慢慢地逐滴加 5.0 M HNO_3 ，調 pH 值至 7.5 ± 0.5 。轉移樣品溶液至 100 mL 量瓶，調整 pH 值至 2.0 ± 0.5 再加入 2.0 mL 之 Diphenylcarbazide 溶液呈色後，使用分光光度計以波長約 540 nm 處定量。

4.3.2. 鉻的形態分析方法

土壤中鉻的形態分析方法：改進的 BCR 提取法 (Zemberyova, et al., 2006)，按一定土液比，提取弱酸可交換態、鐵錳氧化態、有機結合態、殘渣態鉻。

弱酸可交換態鉻：稱 0.5 g 土樣於 50 mL 塑膠離心管中，加 0.11 M 醋酸溶液 20 mL ，室溫下持續振盪 (200 rpm) 16 小時，然後以 4000 rpm 轉速離心 20 分鐘，分離上部清液， $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 濾紙過濾，上清液用於測定可交換態鉻含量，為了去除離心時殘留在土樣中的鉻，用去離子水震盪洗滌 30 分鐘，再離心，棄去上清液。殘渣用於下步實驗。

鐵錳氧化態鉻：上步殘渣加入 0.5 M 的鹽酸羥胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) ($\text{pH}=1.5$) 20 mL ，室溫下以 200 rpm 速率持續震盪 16 小時，然後以 4000 rpm 轉速離心 20 分鐘，分離上部清液， $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 濾紙過濾，取上清液用於測定鉻濃度。殘渣留在原離心管中用於下步實驗。

有機結合態鉻：上步殘渣中加入 $8.8\text{ M H}_2\text{O}_2$ 5 mL ，輕輕蓋上蓋子，

室溫下消解 1 小時，並偶爾搖動一下。然後，離心管去蓋子，在 85°C 水浴槽中消解 1 小時以上，管中溶液低於 1.5 mL 時，再加 8.8 M H_2O_2 5 mL，繼續水浴加熱，直至近乾。冷卻後，加 1M 的醋酸銨（pH=2）25 mL，室溫下以 200 rpm 速率持續震盪 16 h，然後以 4000 rpm 轉速離心 20 min，分離上部清液，0.45 μm 濾紙過濾，上清液用於測定鉻濃度，殘渣留在原離心管中用於下步實驗。

殘渣態鉻：將上步從殘渣的樣品，置於烘箱中烘乾（100 °C），然後按土壤中總鉻的測定方法測定殘渣態鉻。

每步收集的上清液暫於 4°C 冰箱中保存，再用 ICP-OES 測定。

4.4. 電化學分析

我們藉由循環伏安法掃描植物微生物燃料電池的電極，以瞭解產電微生物於電極上的活性情況。方法原理為將工作電極的電位，以施加循環電位元的方式來進行，從一個起始的電位，以固定的掃描速率增加到一個終點電位，再以相同的掃描速率回到起始的電位元，如此不斷的循環操作，將可得到電流、電位的掃描圖形，伏安圖形可以判斷電極上微生物是否具有電化學活性。在本實驗中，循環伏安法使用的操作條件為電位窗 -0.6 V 至 +0.8 V，掃描速率為 1、5、10、20、50 和 100 mV/s。

4.5. 植物微生物燃料電池實驗

本研究以碳氈製備反應槽中的碳電極進行植物微生物燃料電池實驗，分析植物微生物燃料電池系統對 Cr(VI) 之移除機制，探討鉻濃度的影響，評量 Cr(VI) 去除效率、產電效果等，探討植物微生物燃料電池技術的限制因子與去除鉻之最適操作條件，此次實驗有分開路組與閉路組。

4.5.1. 電極材料

陰極與陽極皆選用碳氈為電極材料，碳氈原本是用於電阻式與感應式的高溫爐，適用在真空與惰性氣體等生產環境。在一般有氧存在的環境下，可承受

攝氏 300 度，真空或惰性氣體環境中，可承受攝氏 3000 度的高溫，外觀圖 19。

其特性為電的良好導體，質量輕、容易分解，對環境衝擊小。在建構植物微生物燃料電池的時候，需將鈦絲均勻穿刺在整個碳氈，使之分搭配滿佈鈦絲的導線。



圖 19 碳氈之表面情形

4.5.2. 植物材料

試驗用植物材料為蘆葦與狼尾草，兩者皆為生命力強的溼地植物，狼尾草生長容易、生物量大，根系縝密且分泌物旺盛，可用扦插法種植。本實驗採用成熟並經冷藏處理的蘆葦種子，用自來水多次漂洗，除去經浸泡仍漂浮在水中的種子。將處理過的種子轉移到拖盤中育苗。種子萌發後，將幼苗轉移至石英砂基質中，在光照培養箱中培養 1 個月，培養條件為：溫度白天 25°C、夜晚 18°C，濕度保持在 75%，光照時間為 12 h/d；培養基質用 1/10 強度植物營養液保持濕潤狀態。然後將植物轉移到溫室中煉苗一周，培養條件同上。

4.5.3. 植物微生物燃料電池設置

試驗用的植物微生物燃料電池具有植物、土壤、電極、鈦絲、電阻等部分，植物以溼地生活的草本植物為主，而且是根系在水底生長，莖與葉高出水面生長

的品種。土壤選用位於自然溼地區域，不僅是適合溼地植物生長的環境，也較其它區域的土壤容易採集。電極材料以碳氈為主，碳氈成本低，而且柔軟形狀多變，裡面的碳成分具有導電效果。鈦絲具有導電效果，且較抗氧化以及耐酸鹼。電阻可分可變電阻與固定電阻，可變電阻為可調式，但易受外界因素影響，固定電阻較不被外力因素影響電阻大小。

本研究用的原始土壤擬採自蘆葦灘地的土壤，人工鉻(VI)污染土壤設計如下：新鮮土壤加河水、過 20 目濕篩，除去土壤中殘存的根系、砂石。然後將混勻的土壤與一定比例的 Cr(VI)標準液混合，配製成 Cr(VI)濃度梯度為 50、200、500 mg kg⁻¹ 的盆栽土樣，以不添加 Cr(VI)（0 mg kg⁻¹）的土壤為對照。每個塑膠盆中先加裝 FEP 材質之採樣帶，再裝入 3 kg 土壤。室溫下平衡 1 個月後使用，每個濃度設置 4 個重複。土壤添加 Cr(VI)平衡 1 個月後，向每盆移栽 3 株幼苗，定期補充水分，保持淹水狀態。並在盆裡安裝電極及導線等電化學設備，並連接上數據採集裝置，持續記錄電壓情況。如圖 20 所示。類比野外蘆葦自然生長狀態直至生長期結束。定期採土壤樣品，新鮮樣品用於測定土壤中的 Cr(VI)、冷凍乾燥樣品用於測定土壤中的總鉻和鉻的各種形態。採集土壤樣品同時採集根際孔隙水，孔隙水過濾後直接測定 Cr(VI)。

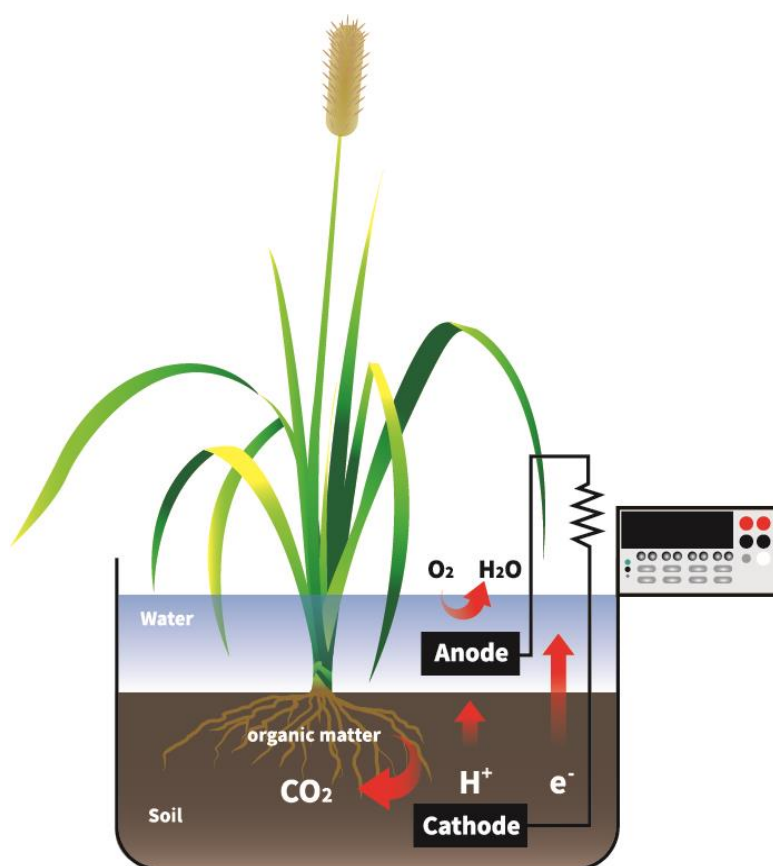


圖 20 植物微生物燃料電池單元

4.6. 去除效率分析

在此研究中，土中六價鉻之去除情況可由下式的一階反應方程式計算，去除效率(removal efficiency)可評估在植物微生物燃料電池中六價鉻被移除之效能，由式(5)表示：

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \text{式(5)}$$

式中 C_0 : 初始系統濃度 (mg/kg)

C_t : 最終之濃度 (mg/kg)

通過自然對數之線性化如下式：

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad \text{式(6)}$$

其中 k 是一階速率常數，通過線性回歸，可得到各系統的 k 值。

4.7. 植物樣品採集與分析

生長季結束，採集蘆葦全株，抖落根系附著土壤，選取其中部分新鮮根系，將其置於無菌水中輕輕漂洗多次，除去根表土壤，用 2.5% 戊二醛固定，備用。其餘植物樣品用去離子水漂洗乾淨，瀝乾水分，備用。其它分析如下：

(a) 植物生物量測定

植物生物量包括：植株高度、地上部與地下部長度，植物乾重等。新鮮蘆葦樣品用於全株長度、地上部與地下部（根系）質量與長度的測定，105°C 高溫殺死細胞、75°C 烘至恆重的樣品用於植物重量測定。

(b) 植物鉻含量的分析

將烘乾的植物根、莖、葉分別粉碎，然後稱取 0.2 g 試樣於鐵氟龍消化管中，用少量水潤濕後加入 HNO_3 2 mL 靜置過夜，再加入 HNO_3 1 mL。然後設定升溫程式用電熱消化儀消化 12 小時以上。冷卻後加入 H_2O_2 1 mL，去除有機物。然後再加入 HNO_3 1-2 mL，在 100°C 烘至近乾。取下消解管稍冷，加入 1.5% 的稀硝酸溶液，定量至 100 mL，ICP-OES 測定。以測定 Cr 在植物地上部和根部含量

的比值表示植物對重金屬的轉運係數 (TF)。

4.8. 鉻移除沉積機制分析

本研究將調查於植物微生物燃料電池程式中，沉降機制是否對鉻移除有貢獻。鉻在陰極被還原而沉澱於電極上。此時可以以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察碳電極表面之沉積物質，並以 X-射線光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)進行成分分析，驗證其氧化還原反應。

4.9. 評估植物微生物燃料電池應用於實際鉻污染土壤之可行性

完成以上基理與應用分析實驗後，將對於鉻污染場址土樣進行實際試驗。例如，目前公告的土壤含鉻污染場址例如順輝金屬有限公司 (C 控制場址)與瑞日彩藝股份有限公司(D 控制場址)，其鉻污染背景濃度於表 3 所示，土壤鉻污染濃度在 1000 mg/Kg 以下。本計畫擬由以上控制場址的實際鉻污染土樣，搭配實驗室規模的植物微生物燃料電池系統，驗證技術的實用性與評估未來應用於實場的可行性。

表 3 污染場址之污染物濃度

項目	土壤(mg/Kg)					
	銅	鎳	鉻	鉛	鋅	總石油碳氫化合物 (TPH)
C 管制場址	-	-	943	-	-	56,700
D 整治場址	704	-	850	-	-	- -
土壤污染 管制標準 (mg/Kg)	400	200	250	2,000	2,000	1,000

(環保署，2017)

本研究團隊將以開發設計之植物微生物燃料電池進行實際污染土壤試驗，建立起去除效率的指標，包含鉻去除率、產電效果等，探討植物微生物燃料電池應用於處理污染土壤中鉻之移除能力，並藉由實驗數據，研析本技術的適用條件與限制因子。實際樣品部分擬完成下列工作項目：

- (a) 修正植物微生物燃料電池單元實驗的操作參數，評估植物微生物燃料電池技術的適用條件與限制因子
- (b) 完成去除效率、產電效果等量化指標
- (c) 評估設計之植物微生物燃料電池對實際污染土壤之處理能力
- (d) 評估植物微生物燃料電池應用實場規模處理含鉻土壤之可行性

4.10. 研究進度與甘特圖

本研究的進展方面，在結案時間前已達到所有預期設定的工作進度。在期中報告後到期末報告前的工作進度中，進行了完整的植物微生物燃料電池的去除污染物及產電的實驗。已探究去除效率、產電效果的最佳操作條件，以及移除六價鉻、其它污染物與產電的機制。

從實驗得到較佳的處理參數後，也應用至計畫後端的實場土樣實驗，確定了此系統可應用至處理實際受污染土壤。

最後也評估植物微生物燃料電池應用於處理六價鉻污染土壤之能力，已將此計畫整理成會議報告，研究成果發表在國內與國外研討會。而國際期刊已撰寫完畢，也在結案前完成投稿。先前計畫書的研究進度與其甘特圖如表 4。

表 4 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月 \ 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
A. 文獻資料蒐集													
B. 實場土樣採樣與分析													

C.植物微生物燃料電池實驗（模擬鉻污染土壤）													
C1. 去除效率、產電效果、建立最佳操作條件													
C2. Cr(VI) 移除機制分析													
D.實場土樣試驗													
D1 去除效率分析													
D2 與模擬土樣實驗結果之差異分析													
D3. 評估植物微生物燃料電池應用於處理 Cr(VI)污染土壤之能力													
E.國際期刊論文投稿與成果報告撰寫													
工作進度估計百分比（累積數）	5%	10%	15%	25%	40%	60%	70%	75%	80%	90%	95%	100%	
預定查核點	期中	C2 去除效率、產電效果，建立最佳操作條件，Cr(VI) 去除機制分析 說明：建立以模擬土樣進行土壤中 Cr(VI)移除之最佳植物微生物燃料電池操作條件											
	期末	D3 評估植物微生物燃料電池應用於處理鉻污染土壤之能力 說明：評估植物微生物燃料電池對實際污染土樣中鉻移除之能力											
說明：													
1、 工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。													
2、 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性													

質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。

- 3、 「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

第五章 結果與討論

5.1. 實驗之前處理

本實驗進行之初，進行行政院環保署土基會的土壤污染分佈的搜尋，確定土壤的鉻含量到達官方的標準，依照土壤採集的方法進行採樣，並且分析其土壤之本底資料（表 5）。

表 5 盆栽試驗之土壤本底資料

pH	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	總鉻 (mg/kg)	六價鉻 (mg/kg)	總有機氮 (%)	總有機碳 (%)	亞硝酸鹽 氮(mg/kg)	硝酸鹽氮 (mg/kg)	D(0.5) (μm)
6.27	199.63	50.0	0.04	0.15	1.64	1.55	2.25	12.01

濕地土壤的採集工作完畢之後，將土壤置於帆布上方進行風乾。圖 21 為土壤自然風乾圖。待風乾完畢後，將土壤蒐集起來，送進磨碎機，如圖 22，進行粒徑統一化的磨碎過程。將粒徑統一化的土壤，平均裝 3 公斤混合 DI 水或是不同濃度的重鉻酸鉀溶液，使用攪拌機混合後，倒至加墊 FEP 的盆栽，送進溫室平衡。

溫室位於台灣大學總校區的農場，如圖 23。除了採光充足，具有四季的陽光、氣溫條件，更可防止風害以及雨害的侵襲，以保護實驗樣品與設備。運送的過程，將 FEP 袋折好保護好盆栽內部的樣品，待進入溫室後，打開 FEP 袋接觸空氣平衡之，如圖 24，圖 25 與圖 26。待鉻金屬與水相及土壤平衡後，用鈦絲連接電極以及外電阻，產生電路，再用數位電表讀取電壓的數據（圖 27）。由於數位電錶需要以筆記型電腦作操作以及顯示多元數據，又因為電腦與示波器乃是精密的儀器，需要在合適溫度與濕度的空間下維護及保養。

溫室雖然可讓植物順利採光，也能防風害以及避雨，但其溫度在炎炎夏日的烈陽之下異常高溫，常常正午時刻接近攝氏 40 度，或是雨季來臨，連日陰雨綿延下造成潮濕，所以將送進防熱防潮的木屋加以保護（圖 28）。

實驗樣品已全送進溫室，等待溶液與土壤的吸收與平衡。數天後，可加裝陰極與外阻，以進行產電效益的分析。

從植物微生物燃料電池系統去除土中鉻污染的實驗中，除了找尋最佳去鉻參數，以應用於處理實場受鉻污染的土壤，也必需探討鉻型態轉化分析，如弱酸可交換態、鐵錳氧化態、有機結合態、殘渣態鉻等。以及分析鉻的移除機制，如生物電化學機制降解、微生物直接降解、植物的吸附或是沉降機制造成鉻濃度的下降。所以分別在種植水生植物前、穩定產生電壓後、以及植物收割前會採集土壤分析其六價鉻的型態（圖 29）。



圖 21 土壤自然風乾過程



圖 22 土壤送進磨碎機



圖 23 台大農場之溫室



圖 24 溫室中樣品之近照

以植物微生物燃料電池技術復育受六價鉻污染土地的研究



圖 25 溫室中樣品之中遠照



圖 26 溫室中樣品平衡之遠照



圖 27 數位電表



圖 28 木材質料的小型木屋



圖 29 種植水生植物前所採集的土壤樣品

然而，系統的開路與閉路條件可能也會造成不同的去鉻效果。本實驗也有設定開路情況的植物微生物燃料電池與閉路情況的比較。

然而，本實驗除了種植蘆葦以外，也選用另一種富集量較高的水生植物—狼尾草，與蘆葦進行相同實驗參數下的比較。這兩種皆屬於草本植物，大約一季，三個月的時間，為此兩種水生植物的生長週期。種植時間在六月底的時間，大約在八月底九月初將有完整的數據。或是在未來研究進行秋季與冬季等氣候較寒冷的條件下考察，也是另一種參數的比較。

以上實驗工作，便可推知最佳化的處理參數。

最佳化參數確定後，與台中市政府聯絡，前往某處的污染場址，採集受重金屬鉻污染的土壤，做實際的去污處理以及產電效率的分析。分析實驗系統的最佳化參數，應用在處理實場泥土的情況和效果（圖 30，圖 31）。下表為實際污染土的本底資料。

表 6 實際受污染土之本底資料

pH	EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	鉻 (mg/kg)	鎳 (mg/kg)	六價鉻 (mg/kg)	硝酸鹽氮 (mg/kg)	D(0.5) (μm)
6.65	317.03	348	338	14.21	1.06	12.21



圖 30 台中市某地號受鉻污染之公告控制場址



圖 31 採集土樣之過程

待實驗結束後，藉由循環伏安法掃描植物微生物燃料電池的電極，以瞭解產電微生物於電極上的活性情況。伏安圖形可以判斷電極上是否具有電化學活性。

在外源六價鉻 500mg/kg 的狼尾草植物微生物燃料電池樣中，循環伏安法使用的操作條件為電位窗 -0.6 V 至 +0.8 V，掃描速率為 10 mV/s 得到圖 32，發現在 0.4-0.6 與 0.6-0.8V 處有氧化反應，證實此系統具有電化學活性。

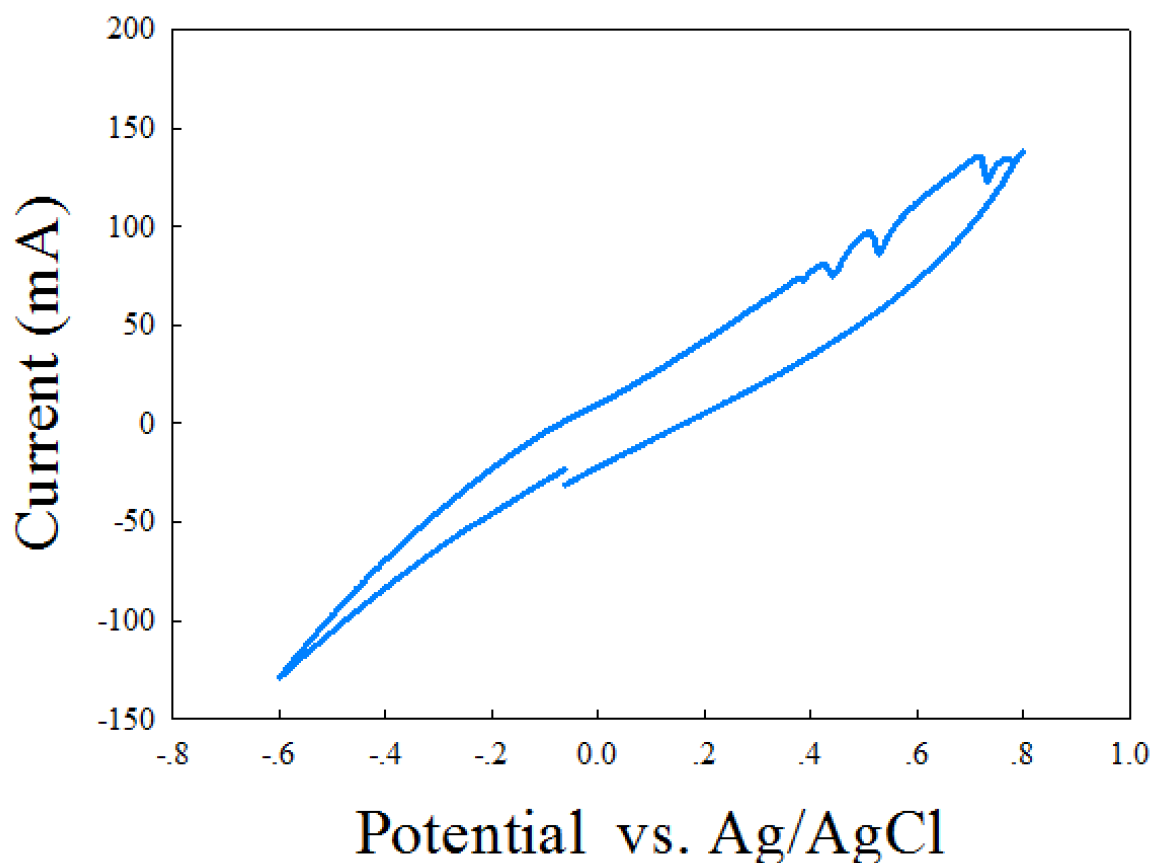


圖 32 外源六價鉻濃度 500mg/kg 之植物微生物燃料電池陰極之循環伏安圖

5.2. 數據分析與討論

5.2.1. 土壤酸鹼度

土壤酸鹼度是土壤的主要變量，連帶影響許多的化學過程，包括土壤中重金屬的活性以及生物體的有效性。大多數植物的最佳生長環境之酸鹼值範圍在 5.5 至 7.0 之間，隨著演化與適應，也有許多植物已適應此範圍外的酸鹼值下生長。

由於的土壤 pH 值會受到六價鉻與總鉻濃度的影響。所以在 PMFC 系統處理六價鉻污染土的時候，六價鉻與總鉻濃度的消長會影響土壤 pH 值的變化(Xiao et.

al., 2012)。本實驗將原土，以及模擬不同六價鉻之污染土，透過蘆葦與狼尾草的分別處理，以及無植物處理、開路電流的系統，進行不同時段的測定與探討。

如圖 33 與圖 34 所示，不同外源六價鉻濃度之樣品，經由植物微生物燃料電池的系統運行 96 天後，狼尾草以及蘆葦與植物微生物燃料電池結合系統，皆能使土壤的酸鹼度提升至中性土，pH 的範圍約在 6.86-7.23。推測植物不斷地生長，吸收了重金屬，植物微生物燃料電池之電化學作用方面，三價鉻在植物微生物燃料電池常常會轉成酸鹼濃度較高的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。所以系統可改變土壤的酸鹼值，也能將酸性土改質成中性土。

在六價鉻濃度 500 mg/kg 的樣品中，起始濃度為中等酸性土，經過第 22 天的運行，土壤酸鹼值沒有很顯著的變化，但仍有小幅度向上的趨勢，而且種苗的生長狀況不佳，出現了枯萎、脫水的情況，可能植物體本身不斷地調節生理機能以適應較高度污染的重金屬環境。到了第 58 天，植物的脫水與枯萎的現象減緩，莖已經恢復挺直，並且增長情況明顯，運行至第 96 天後的土壤酸鹼度也提升至中性土的情況。

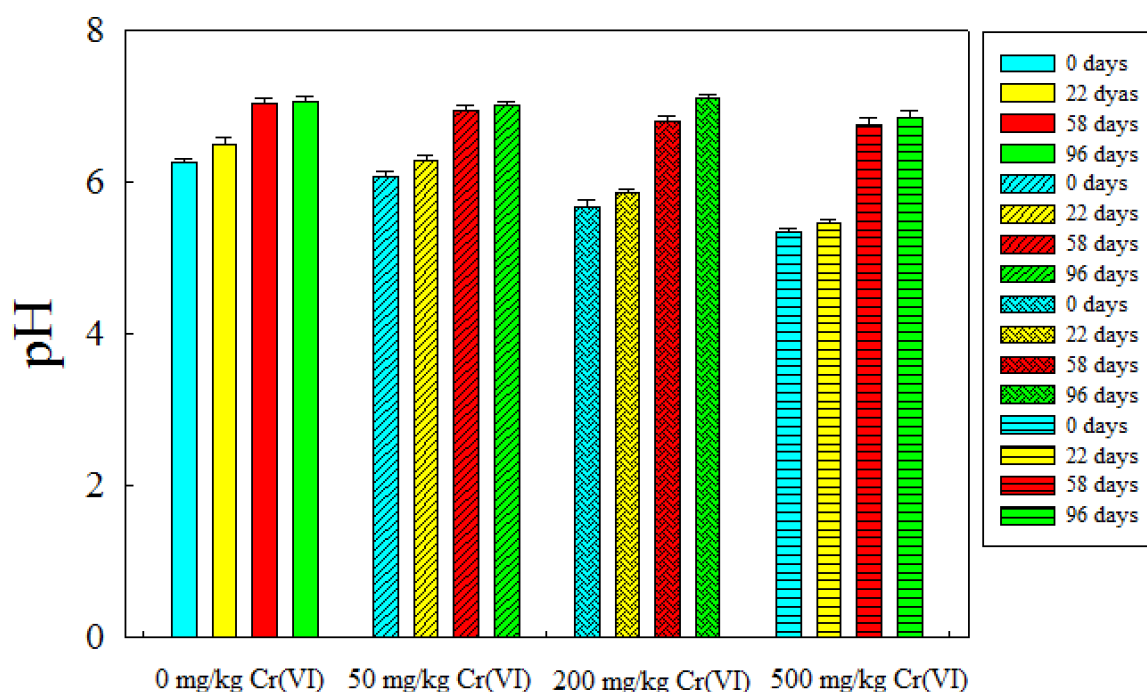


圖 33 狼尾草 PMFC 運行原土的酸鹼值之變化

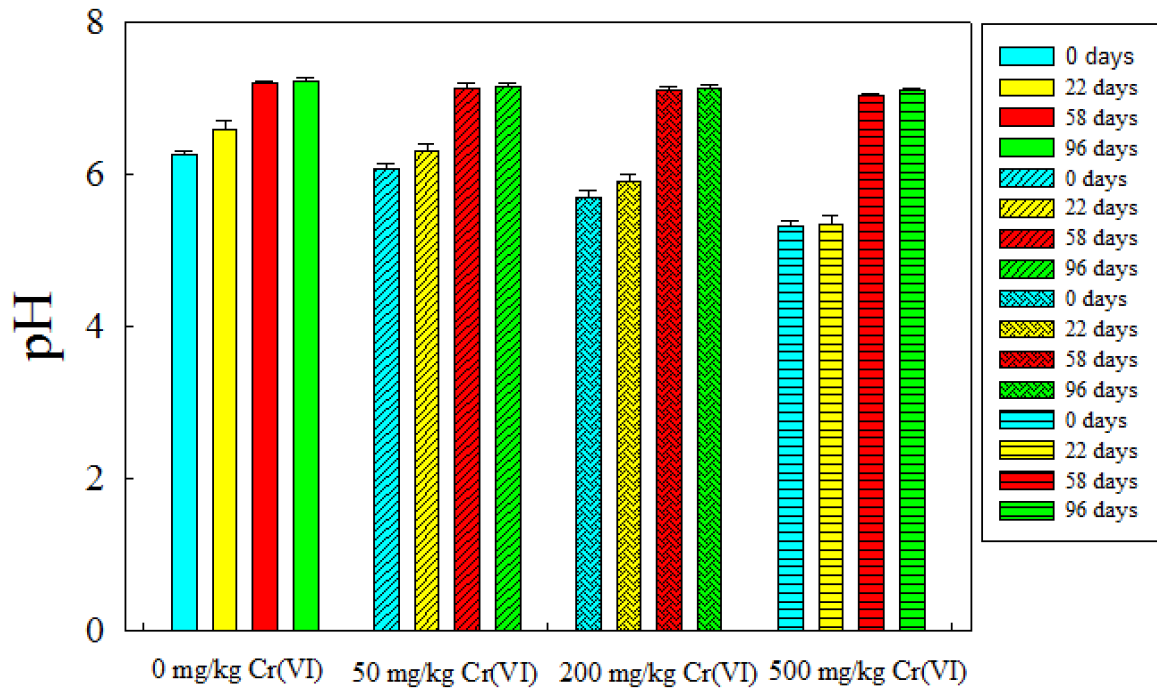


圖 33 蘆葦 PMFC 運行原土的酸鹼值之變化

由此結果可知，植物的枯萎與健在對土壤酸鹼值的消長情況，顯示植物在植物微生物燃料電池系統中扮演重要的角色，其生理狀況可影響對土壤的理化作用。

狼尾草之植物微生物燃料電池與兩組對照組做比較，分別是無植物的閉路電路與有植物的開路電路。發現在運行 96 天後，皆會對土壤酸鹼度有所提升，但提升幅度不如閉路式植物微生物燃料電池系統（圖 35）。

雖然無植物系統的對照組，土壤酸鹼度的提升較少，但在開路系統的對照組，土壤酸鹼度的提升是最低的，顯示植物存在與否，以及電路系統，皆會影響土壤的理化特性。其中電路系統的有無，影響土壤酸鹼度更顯著，表明植物微生物燃料電池的電化學系統機制對水土之氫離子更有影響力。

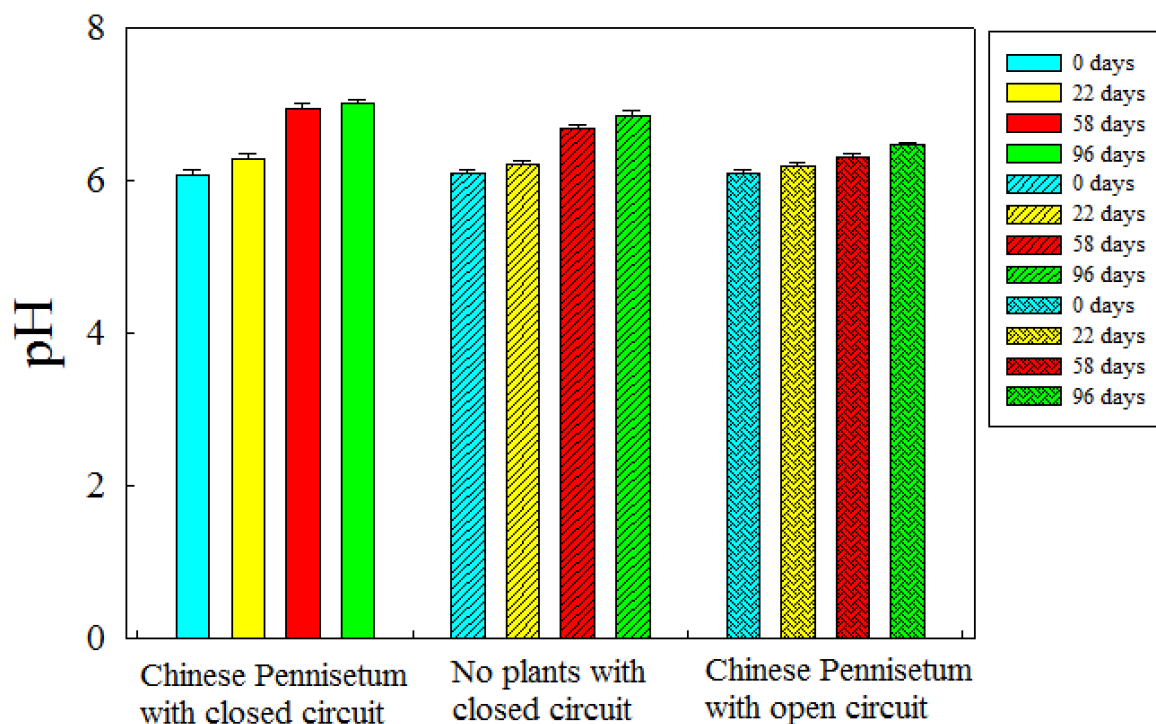


圖 35 狼尾草 PMFC 與兩組對照組（無植物與開路系統）運行六價鉻濃度 50mg/kg 土樣的酸鹼值之變化情況

5.2.2. 土壤導電度

土壤導電度為土壤水溶性鹽的指標，而土壤水性鹽是表層土壤中，可被植物迅速利用的礦物質營養物。此指標可判定土壤中的鹽類離子是否會限制植物或是作用生長，不同的植物適合的土壤導電度不盡相同，過高或過低都會阻礙作物與植物的成長（Corwin and Lesch, 2005）。

如圖 36 所示，植物微生物燃料電池處理外源六價鉻濃度為 0 mg/kg 的樣品，顯示了系統對土壤導電度的下降非常明顯，從種植種苗的第 22 天，就有明顯的下降趨勢。到了第 58 天，下降趨勢更為明顯，狼尾草植物微生物燃料電池的運行下，運行至第 96 天，土壤電導度的狼尾草系統下降幅度為 130.68 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，蘆葦系統也有 97.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。同樣都有電化學裝置的兩种植物參數，估計狼尾草是屬於對重金屬較具富聚集能力之植物，因為植物具有高度吸附土中離子的能力以致於導電度下降程度較大。與無植物對照組之比較結果，降低了 68.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，顯示狼

尾草的存在影響土壤導電度非常顯著。此外，開路電流的對照組下降幅度在 45.75 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，電化學的機制與土壤導電度下降率佔有相當的比重。

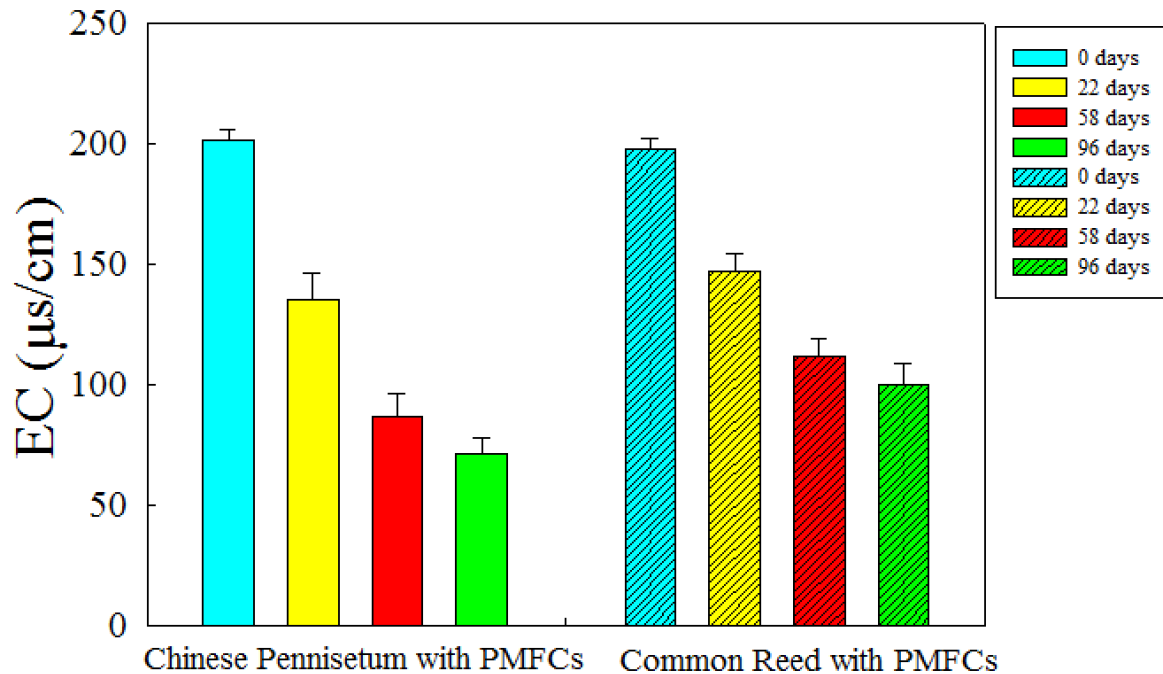


圖 36 狼尾草與蘆葦之 PMFC 系統之土壤電導度下降趨勢圖

如圖 37 所示，在外源 Cr(VI) 濃度 50 mg/kg 之 PMFC 系統中，狼尾草閉路的結合系統，在運行 96 天後，土壤導電度分別降低了 139，76.25 與 52.75 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，PMFC 系統明顯比另外兩個對照組，無植物的閉路系統，與狼尾草的開路系統，有更大幅度的導電度的下降程度。顯示電化學與植物生理與吸附的作用，對土壤導電度的降低有彼此加成的作用。因此，植物的生理作用以及微生物電化學的反應都會降低土中的鹽類 (Rabaey et al., 2006)。

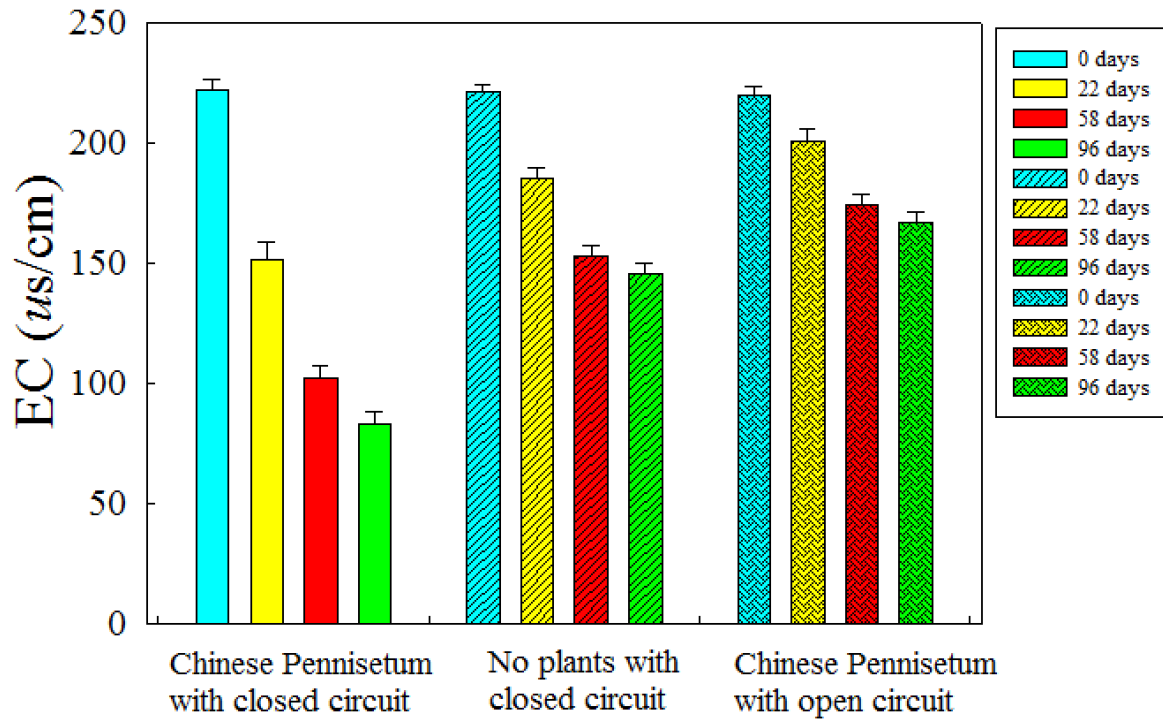


圖 37 狼尾草 PMFC 與兩組對照組（無植物與開路系統）運行外源六價鉻濃度 50mg/kg 土樣的導電度之變化情況

植物微生物燃料電池也有較強的耐受性，如在高濃度的六價鉻濃度的水土環境，分別是六價鉻濃度在 200 mg/kg 與 500 mg/kg 的樣品，狼尾草及蘆葦皆有大幅度的土壤導電度下降率。200 mg/kg 六價鉻樣品中，狼尾草及蘆葦分別下降了 107 與 86.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。六價鉻 500 mg/kg 濃度的樣品，狼尾草也下降了 78.25 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，蘆葦也下降了 57.00 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。顯示此系統不僅可應用在高濃度六價鉻的污染土，而狼尾草與蘆葦都有不錯的生命力與耐受性（圖 38）。

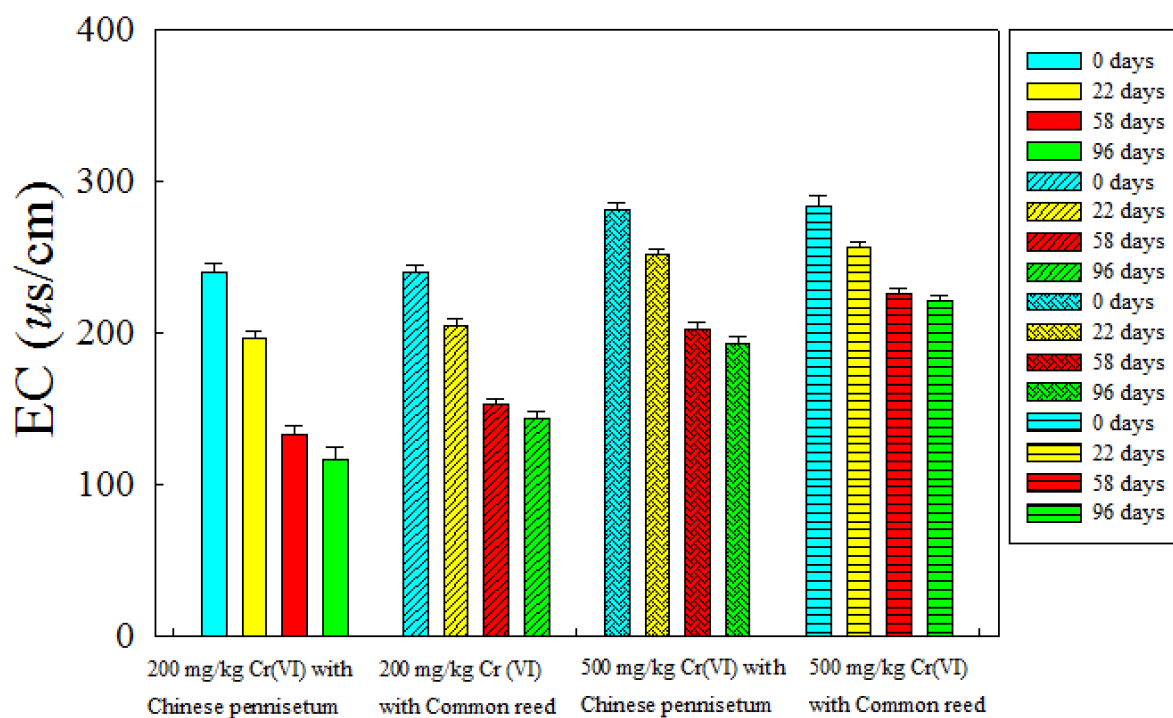


圖 38 狼尾草與蘆葦 PMFC 在高濃度六價鉻環境下（200 mg/kg 與 500 mg/kg）土樣的導電度之變化

5.2.3. 土壤六價鉻的去除

配置高濃度六價鉻的土樣不論是初始濃度為 200 mg/kg 的六價鉻或 500 mg/kg，過了平衡期的一個月，六價鉻的濃度分別都超過了管制標準的 20 mg/kg。種苗的初期，狼尾草在初始六價鉻濃度 500 mg/kg 的樣品中產生葉子枯黃，脫水與皺摺的情況。蘆葦需要數週才能發芽與成長。但經過一段實驗時間，狼尾草的葉片已恢復狀態，莖也開始增高，蘆葦也開始發芽且顯示愈來愈多的生命跡象。此兩种植物的生理狀況顯示，狼尾草與蘆葦皆在高濃度的六價鉻土樣中能夠生存，並且使土壤六價鉻的濃度下降。

植物微生物燃料電池系統很明顯地具有對 Cr(VI)較高的去除效率，如圖 39(a)所示。外源 Cr(VI)添加在微酸性土的初期，因為土壤有機物可做為電子提供者，將土壤 Cr(VI)還原成 Cr(III)，或是酸性土的鐵鋁氧化物，造成 Cr(VI)濃度降低

(Bartlett and Kimble, 1976)。平衡時間超過 30 天，若無生物或電化學的機制，土中的 Cr(VI) 隨著時間逐漸呈現一個定值。實驗結果表示，隨著時間演變，各個系統都會有明顯地 Cr(VI) 的去除，但是比較起兩種植物結合開路系統，以及無植物的電化學系統等對照組，兩種溼地植物結合閉路系統很明顯地在短時間內，有較佳且有效率的 Cr(VI) 之去除效率。如圖 39(a)，在處理時間的 22 天，狼尾草系統就有 75.4% 的去除率，蘆葦系統就有 68.07% 的去除率。無植物的閉路系統，在時間內對六價鉻的去除率較高於植物結合開路的系統，表示生物電化學機制在植物微生物燃料電池去除土中重金屬六價鉻佔有重要的角色。

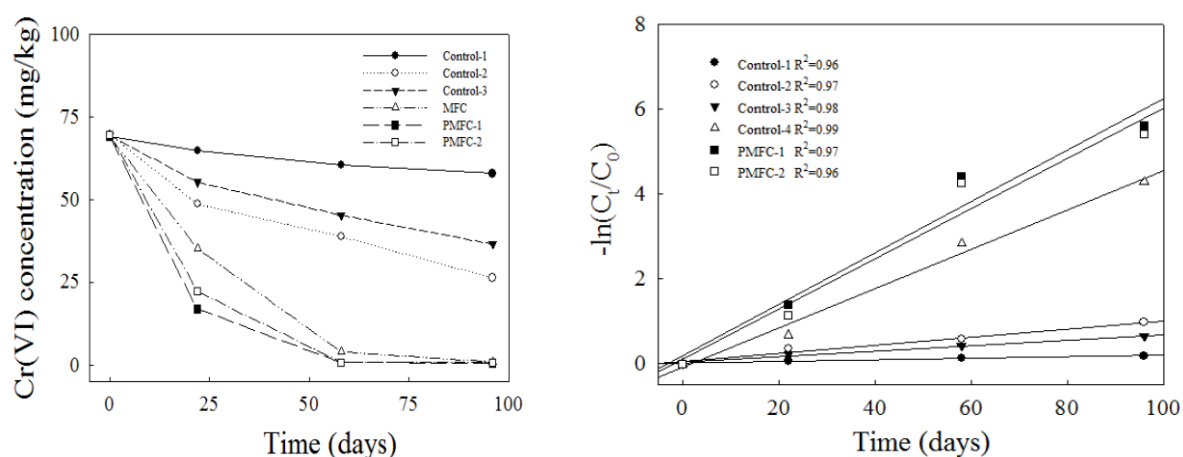


圖 39 狼尾草與蘆葦 PMFC 與兩組對照組（無植物與開路系統）之六價鉻情況

Control-1: 無植物在開路系統 Control-2: 狼尾草在開路系統

Control-3: 狼尾草在開路系統 Control-4: 無植物在閉路系統（MFC）

PMFC-1: 狼尾草在閉路系統 PMFC-2: 蘆葦在閉路系統

由表 7 所示，植物微生物燃料電池去除六價鉻的動力學經過實驗結果，被證明遵循一階反應，而且具有高度的決定係數 ($R^2 > 0.9$)。顯示植物微生物燃料電池的六價鉻降解速率常數顯然地高過其它對照組，也表明在植物微生物燃料電池系統的生物電化學反應能加快六價鉻的降解。此外，不一樣的溼地植物在植物微生物燃料電池系統有不同的六價鉻之去除效率（圖 39(b)）。

然而，在開路系統的情況下，狼尾草與蘆葦的六價鉻去除率分別是 29.53 與 16.84%。說明電化學系統對土中六價鉻的去除有很大的助益，與閉路系統的去除差距，就是植物與碳氈電極對土中六價的吸附程度。圖中顯示，狼尾草在開路系統的去除率比蘆葦的開路系統來得高，與植物對土中重金屬的吸附程度有關，也

就是富聚集植物的吸附機制會影響植物微生物燃料電池處理土中重金屬。因此，狼尾草是聚集度較高的植物，蘆葦不屬於富聚集植物，所以在植物吸附重金屬離子有著明顯的差距。

表 7 植物微生物燃料電池與對照組在不同外源六價鉻濃度之一階反應速率常數與去除率

	Cr(VI) (mg/kg)	first-order rate constants (1/day)	removal efficiency (%)
Control-1	500	0.002	16.39
Control-2	500	0.01	62.21
Control-3	500	0.006	47.35
Control-4	500	0.045	98.61
PMFC-1	200	0.057	99.49
	500	0.061	99.64
PMFC-2	200	0.049	99.26
	500	0.059	99.56

Control-1: 無植物在開路系統 Control-2: 狼尾草在開路系統

Control-3: 狼尾草在開路系統 Control-4: 無植物在閉路系統（微生物燃料電池）

PMFC-1: 狼尾草在閉路系統 PMFC-2: 蘆葦在閉路系統

5.2.4. 土壤總鉻之含量變化

鉻在世界上的土樣分佈極廣，本實驗所採用的原生土壤就有約 50 mg/kg 的濃度。而在原生土壤在植物微生物燃料電池系統的處理下，自植物定植起，無論是哪種系統，總鉻都是隨著時間不斷地下降。圖 40 所示，在為期 96 天的處理，狼尾草系統就有 27.35% 的總鉻處理率，而蘆葦系統也有 14.66% 的去除率。由於狼尾草是富聚集植物，生命力強健且生物量大，吸附力較強且吸附量較大，所以在植物微生物燃料電池系統下，其對重金屬的吸附能力造成了較高的總鉻去除率。

此外，在不同外源 Cr(VI) 的濃度樣品中，總鉻皆會透過 PMFC 系統逐漸下降，也有可能是因為植物吸附的因素，或者是電極上的吸附作用。

然而，由圖 41 得知，在外源六價鉻濃度 50 mg/kg 的樣品中，經過處理 96 天，植物微生物燃料電池的處理（閉路）以及植物處理（開路）可得知，殘渣態鉻與有機結合態鉻的比例均提高，又以植物微生物燃料電池提高的幅度更大，以

顯示植物微生物燃料電池能將土中的鉻型態更趨於穩定，更有助於應用在土壤復育的工作。

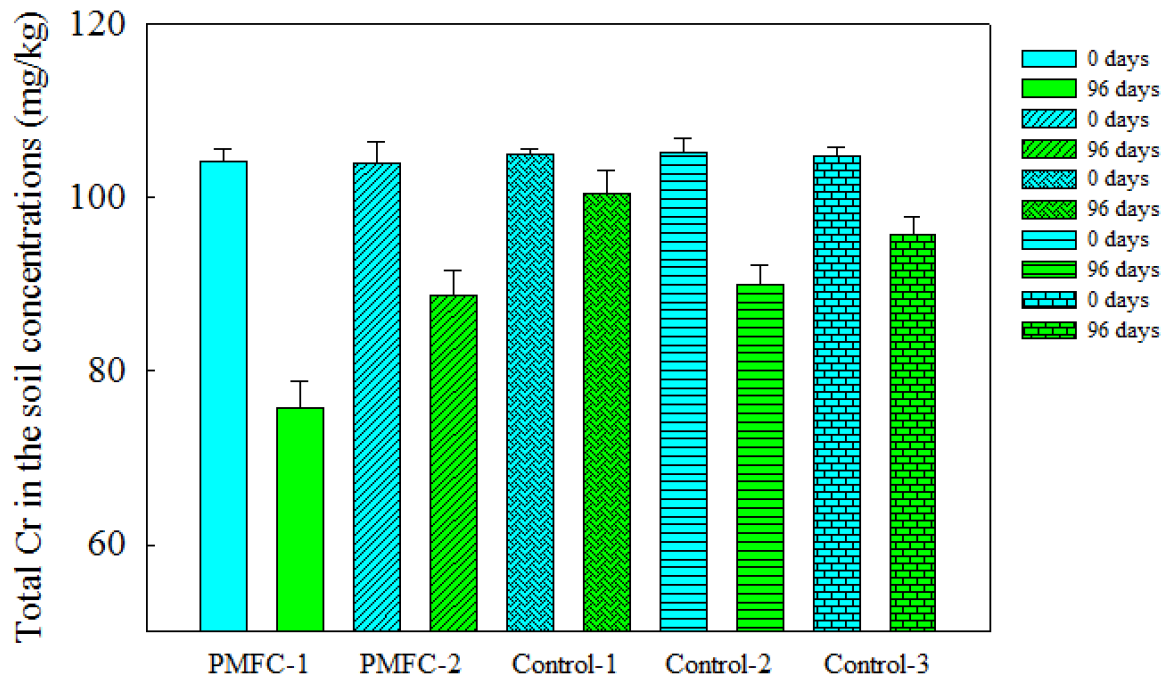


圖 40 在外源六價鉻濃度為 50 mg/kg 之不同系統對樣品之總鉻的去除情況

PMFC-1: 狼尾草與閉路系統 PMFC-2: 蘆葦與開路系統

Control-1: 無植物在閉路情況 Control-2: 狼尾草在開路系統

Control-3: 蘆葦在開路系統

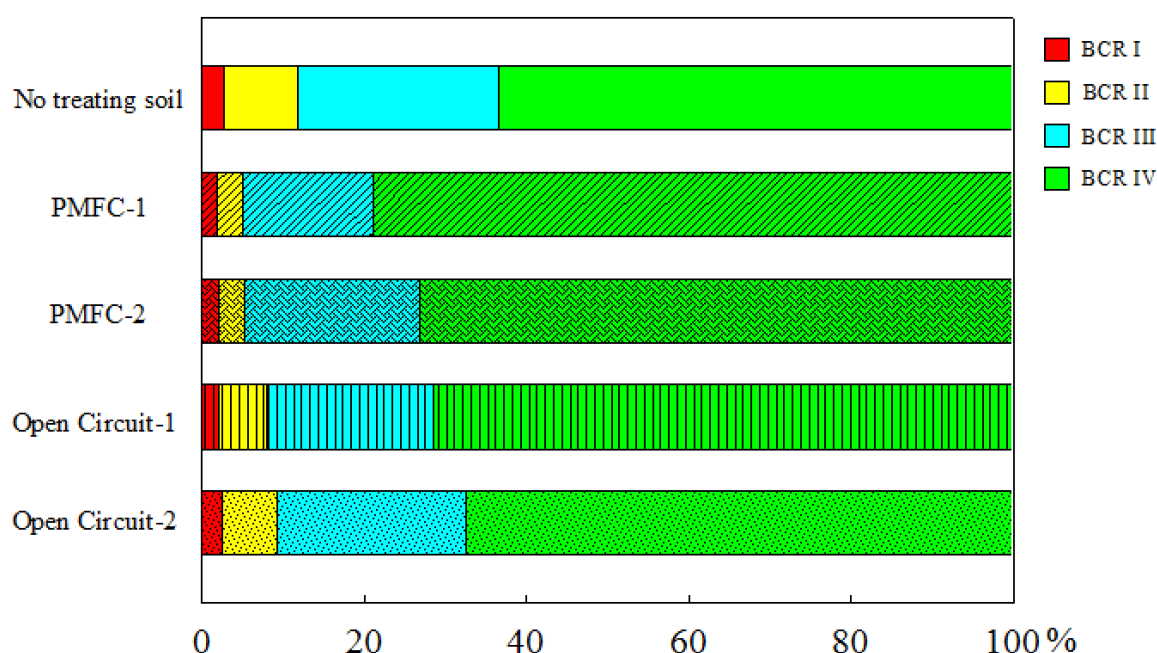


圖 41 在外源六價鉻濃度為 50 mg/kg 之不同系統對樣品之鉻型態的比例分佈

PMFC-1: 狼尾草與閉路系統 PMFC-2: 蘆葦與閉路系統

Open Circuit-1: 狼尾草與開路系統 Open Circuit-2: 蘆葦與開路系統

No treating soil: 處理前的外源六價鉻濃度 50 mg/kg 之土樣

BCR I: 弱酸可交換態鉻 BCR II: 鐵錳氧化態鉻 BCR III: 有機結合態鉻

BCR IV: 殘渣態鉻

5.2.5. 輸出電壓

本實驗對不同參數的植物微生物燃料電系系統的輸出電壓做長時間的監測。如圖 42 所示，外源六價鉻濃度的樣品在閉路的條件下，分別在狼尾草、蘆葦與無種植植物的空白組，有不同的輸出電壓。植栽的第 22 天，達到平均單日產電量的最高峰，其輸出電壓分別平均為 162.47，128.01 與 57.95 mV。顯示植物與微生物燃料電池結合，其根系分泌物能增加陽極附近土區之電子的產生，進而增加系統輸出電壓之產生。而日照與溫度的因素下，在栽種植物的第 22 天，在七月與八月的長日照時數與植物的生長速度都達到高峰，土中根系分泌物與微生物的作用旺盛，而產生強大的輸出電壓。其中狼尾草能夠有更高的產電效率是因為在此實驗條件下，其生命力較強，生物量較大，根系更深更廣，根系分泌物較多，

所以能產生更多有機物。

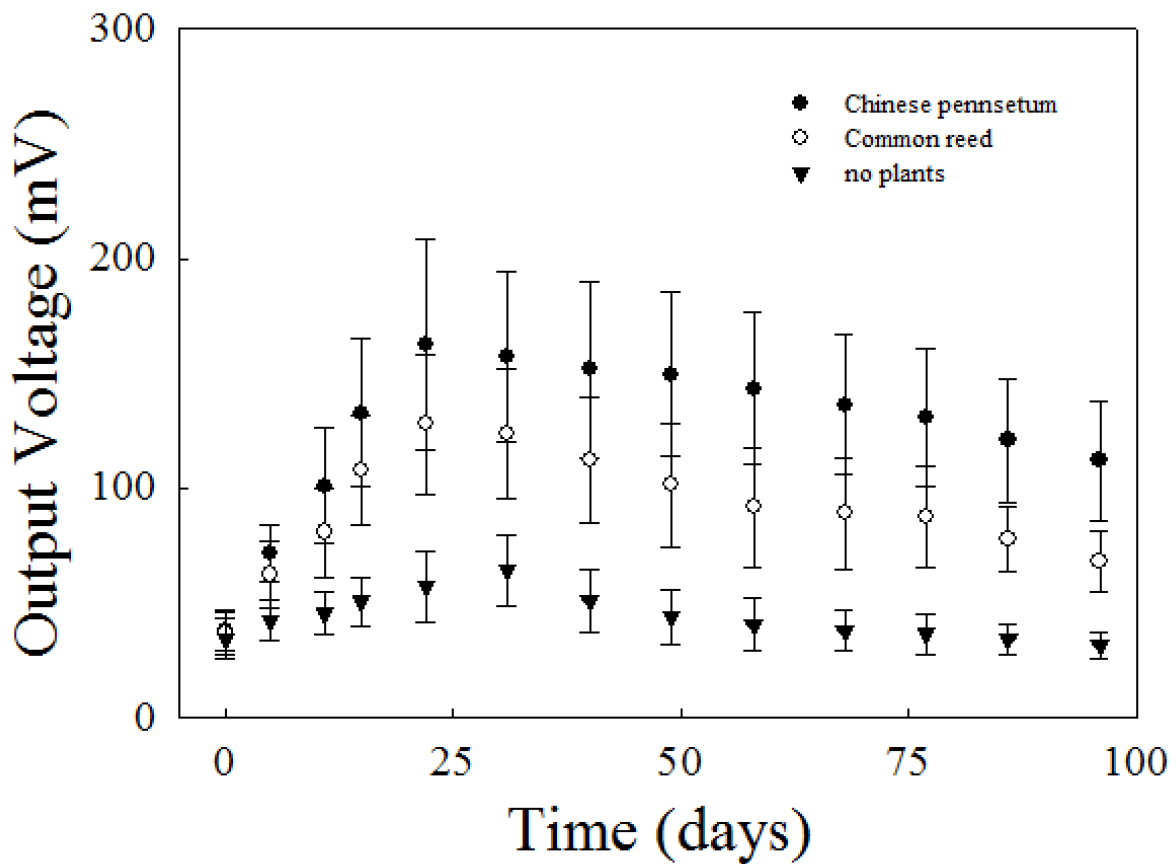


圖 42 狼尾草與蘆葦之 PMFC 與空白對照組（無植物）之輸出電壓變化情況

另外，使用狼尾草在微生物燃料電池系統，在不同的外源六價鉻濃度的參數下，如圖 43 所示，外源六價鉻的濃度 500 mg/kg 的條件，所產生輸出電壓，在運行第 22 天，也是植物生長最旺盛的季節，達到產電高峰期，產生了當日平均 257.80 mV 的輸出電壓，高於無外源六價鉻的樣品的 138.66 mV。在系統運行之初至 96 天，皆高於無外源六價鉻的樣品。顯示高外源六價鉻濃度之樣品的陰極區域 pH 值相對較低，造成陰極電位較高，是電化學系統中較佳的電子接受區域，所以造成較高的輸出電壓（Wang et al., 2008）。

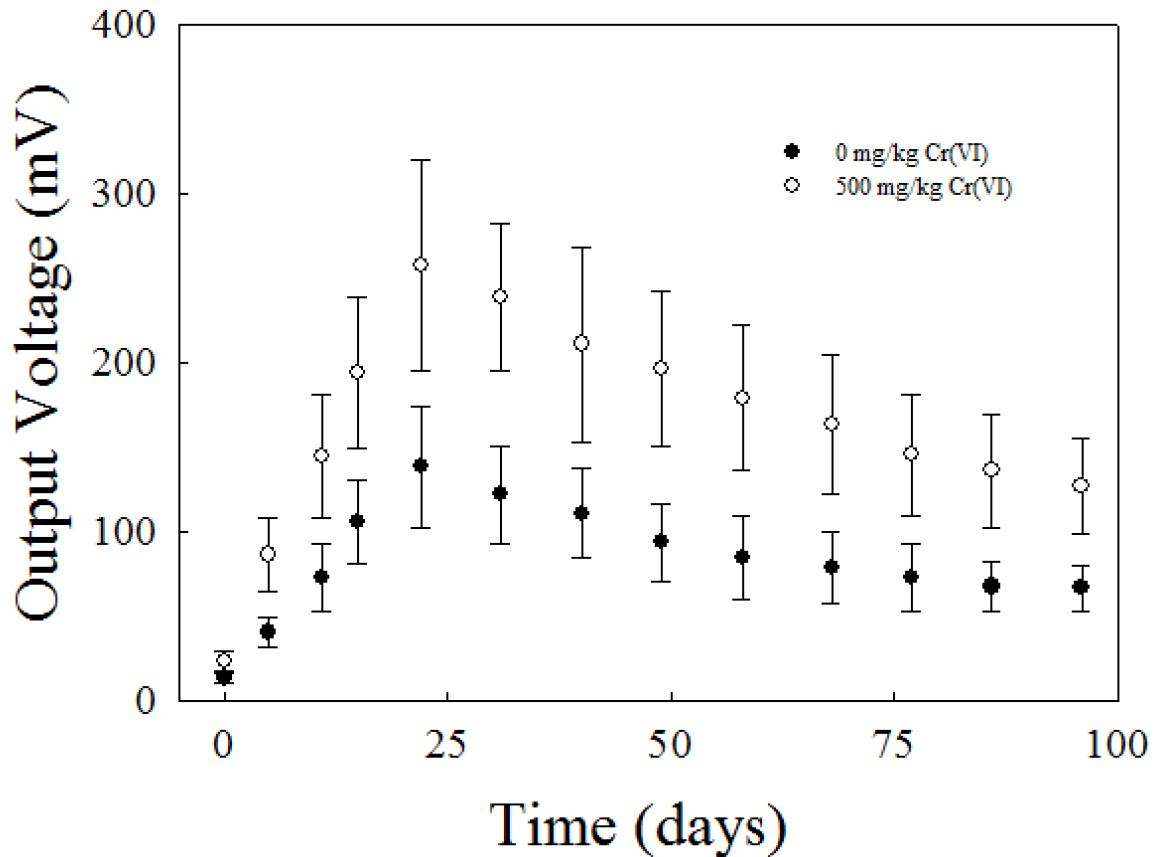


圖 43 狼尾草植物微生物燃料電池在不同外源六價鉻濃度之輸出電壓趨勢圖

5.2.6. 石墨碳氈為電極材料

由於電極材料在植物微生物燃料電池的電系中佔有重要的影響因素。由圖 44 所示，不論是狼尾草與蘆葦的植物微生物燃料電池系統中，以石墨碳氈為電極材料所產生的輸出電壓皆高於以普通碳氈為電極材料的系統。狼尾草在石墨碳氈系統處理的第 58 天，產生了平均 429.61mV 的輸出電壓。如圖 45 所示，植物微生物燃料電池在石墨碳氈與無植物的閉路對照組的比較中，顯示狼尾草與蘆葦兩種植物皆能幫助植物微生物燃料電池系統有更高的產電效率。此外，由圖 44 所示，三個處理參數皆在處理的第 58 天達到產電的高峰，不僅土樣的微生物已經繁殖良好，也在經過七月與八月的熱季，以顯示植物在植物微生物燃料電池的產電效率，深受日照與溫度的影響，而土中微生物的產電機制也深受溫度的影響。

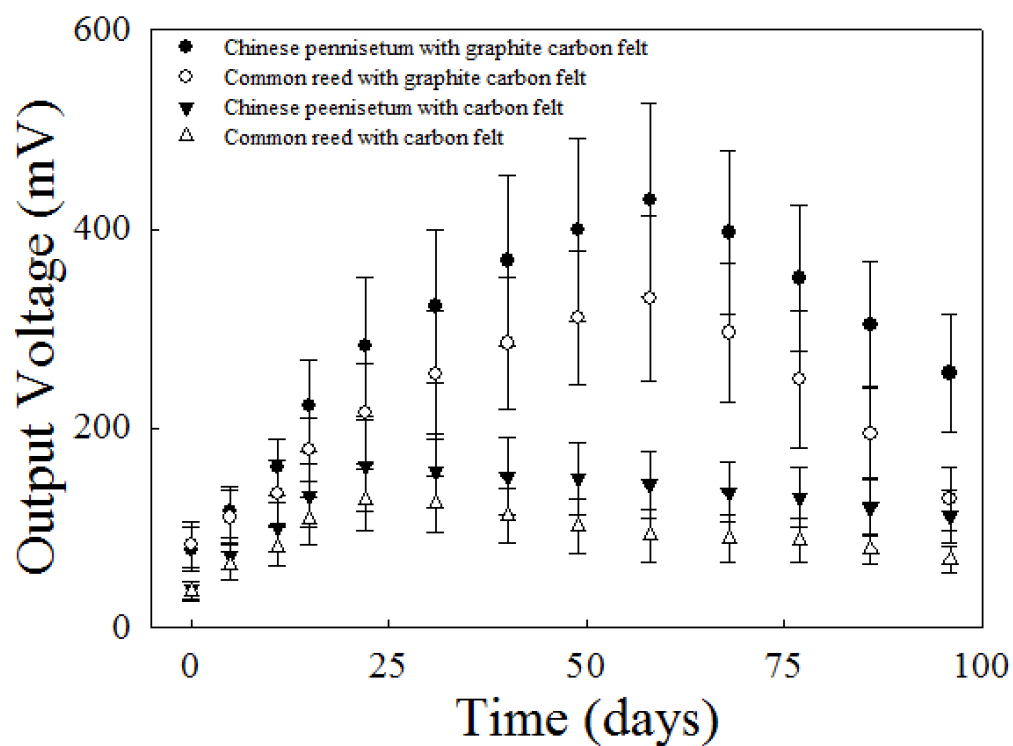


圖 44 不同植物在石墨碳氈與普通碳氈之植物微生物燃料電池的輸出電壓比較

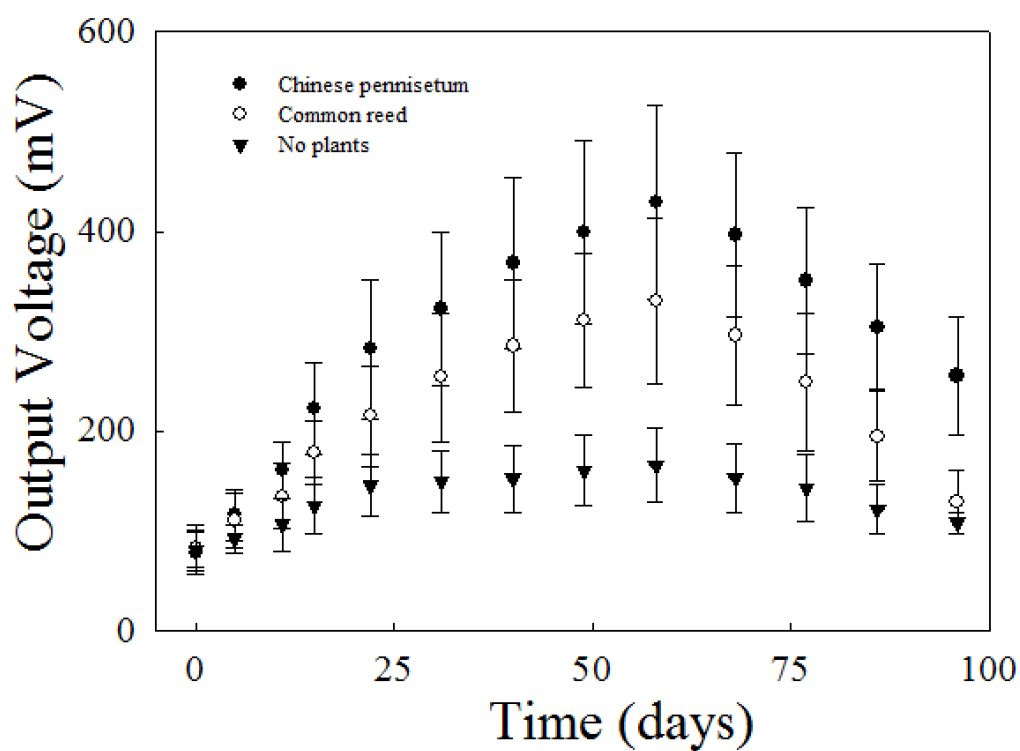


圖 45 石墨碳氈之植物微生物燃料電池與無植物對照組之輸出電壓比較

5.3 植物微生物燃料電池處理實際污染場址之土樣

5.3.1 土壤六價鉻之去除

圖 46 所示，實際污染土樣在植物微生物燃料電池系統中，運行 53 天後，狼尾草與蘆葦系統都有顯著的去除率，分別為 67.07% 與 53.47%。然而，在電化學系統的閉路條件下的土壤六價鉻去除率，在處理時間內比純粹植物復育的效果好上一些。

然而，在無電化學系統的情況下，狼尾草與蘆葦的六價鉻去除率分別是 39.12% 與 23.34%。說明電化學系統對土中六價鉻的去除有很大的助益，與閉路系統的去除差距，就是植物對土中六價鉻的吸收程度，或是植物的根系分泌物與土中六價鉻作反應。另外，狼尾草在無電化學系統的去除率比蘆葦之無電化學系統來得高，與植物對土中重金屬的吸收程度有關，也就是較具富聚性質植物的吸附機制會影響植物微生物燃料電池處理土中重金屬。因此，狼尾草具有較高之富聚集性，蘆葦相對上富聚性質較低，所以在植物吸附重金屬離子有著明顯的差距。

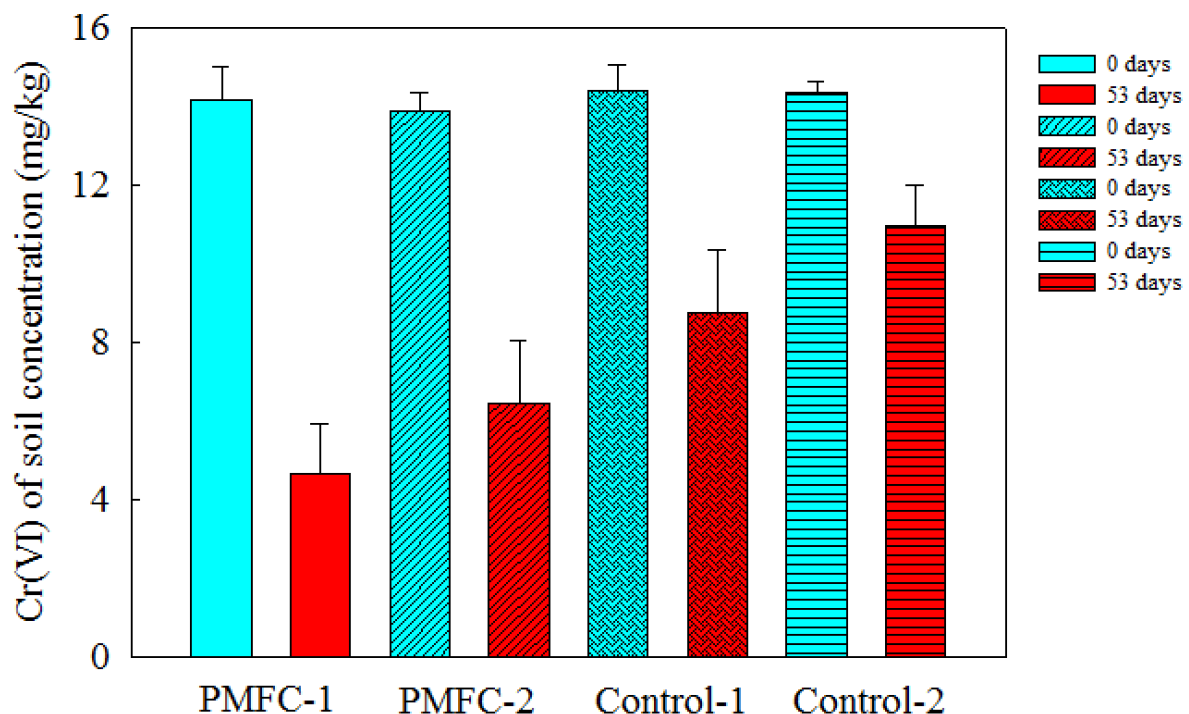


圖 46 狼尾草與蘆葦 PMFC 與兩組對照組（皆無電化學系統）運行實際污染土之六價鉻變化

PMFC-1: 狼尾草與閉路 PMFC-2: 蘆葦與閉路

Control-1: 狼尾草之植物復育法 Control-2: 蘆葦之植生復育法

5.3.2. 輸出電壓

當植物微生物燃料電池運行時，外接電路連接 $1K\Omega$ 的電阻。由圖所示，狼尾草與蘆葦參數下，顯示這兩種植物的植物微生物燃料電池處理實際污染土，皆能輸出電壓。而生命力較堅韌、生物量較大以及光合作用較旺盛的狼尾草參擁有更高的輸出電壓。顯示擁有相同電極系統的植物微生物燃料電池，植物光合作用愈強，根系發育得愈佳，生命跡象愈高者，愈能產生更大的輸出電壓（圖 47）。

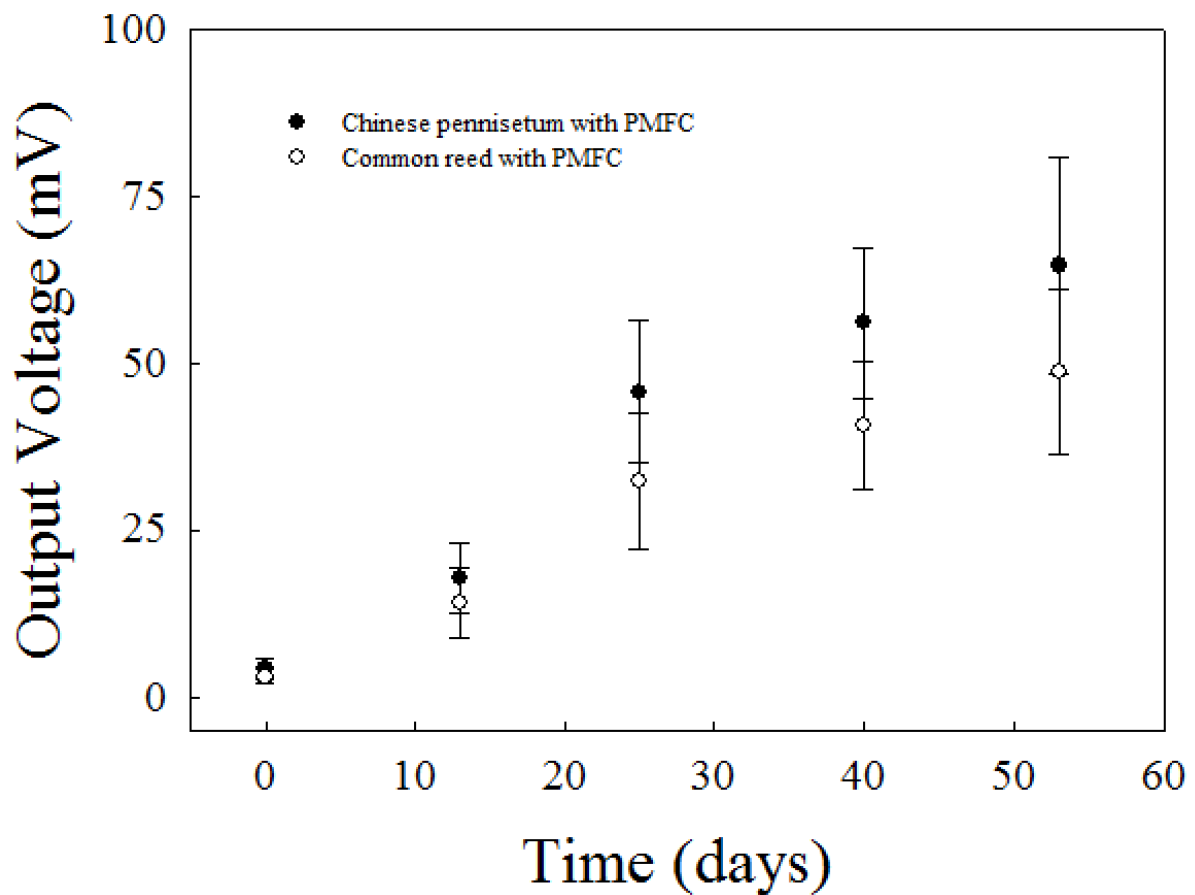


圖 47 狼尾草與蘆葦 PMFC 處理實際污染土之輸出電壓

5.4 實驗結果之討論

由此計畫的實驗顯示，植物微生物燃料電池系統應用在六價鉻污染土的整復上，擁有復育土壤的功能，以及產生能源。植物微生物燃料電池系統有許多去除污染物的機制，例如，陰極生物電化學還原反應，去鉻微生物的直接去除，植物的吸附作用，以及電極的吸附。此外，也有一些操作條件可以影響產電的效率，如電極材料，以及結合不同的植物系統。

5.4.1 微生物電化學降解六價鉻之機制

根據陰極與陽極電位，六價鉻濃度被直接地下降，陰極為電子接受的區塊，而陽極是電子製造的區域，有超過 90% 的六價鉻被移除。比照一些參數，如無植物的閉路系統對六價鉻的去除效率比植物的開路系統來得高。這結果足以說明系統的生物電化學反應在植物微生物燃料電池系統去除六價鉻的過程中，扮演主要的機制。此外，依實驗結果顯示，植物微生物燃料電池系統之愈高的反應動力學速率常數表示有愈快的生物電化學的反應，對土壤六價鉻之去除速度也就愈快速。

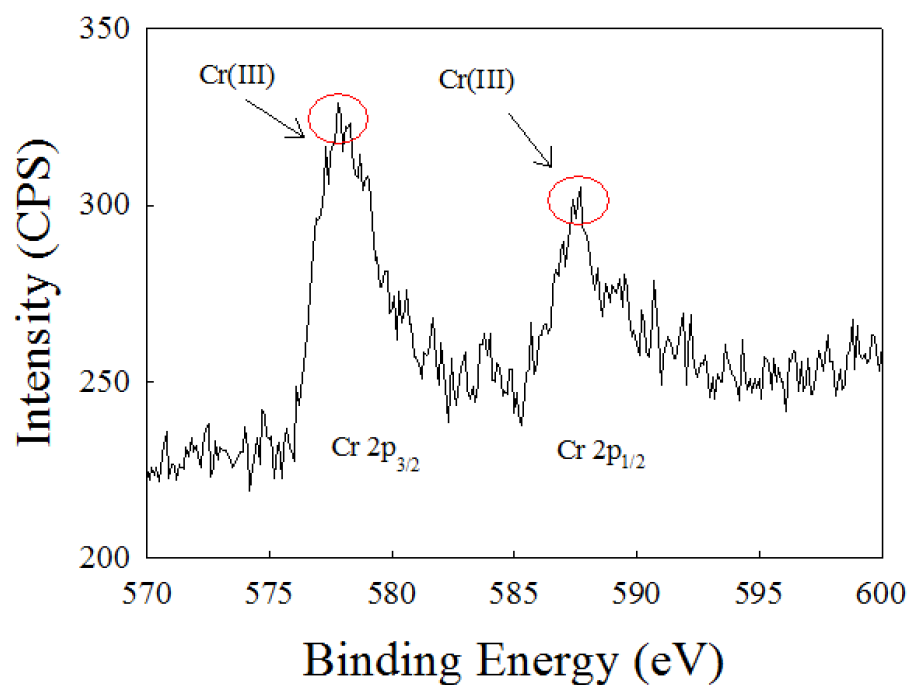
在其中一種對照組實驗，開路且無植物的條件下運行 22 天，此參數並無生物電化學反應的機制，也沒有植物吸附的機制，六價鉻的去除效率僅在 7% 左右，意指此參數下的六價鉻下降率是系統內六價鉻受電極的吸附，以及去鉻微生物的生物降解。然而，在另一種對照組，開路條件結合植物的系統，六價鉻的下降率約在 20-30%。意指植物在系統內的吸附能力也貢獻了六價鉻濃度下降。因此，系統的閉路條件的參數下，能有大約 68-76% 的六價鉻去除率。根據這些現象，可以推算出 PMFC 系統內大約 50% 六價鉻去除率是生物電化學降解之機制。

5.4.2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之沉澱物對去除總鉻之貢獻

植物微生物燃料電池系統中，在陰極部位，六價鉻會還原成三價鉻造成濃度的下降，也提升了 pH 值進而促進三價鉻以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的型態沉澱。在實驗結束後，由 XPS spectra 探測沉澱物沉積在碳氈的現象，可證明只有少量的六價鉻存在植物微生物燃料電池的陰極部分，大部分的六價鉻還原成三價鉻而轉換成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 而沉澱 (Biesinger et al., 2004)。由 XPS spectrum 掃描陰極所示，如圖 48(a)，Cr $2p_{3/2}$ 與 Cr $2p_{1/2}$ 的波峰在 577.2 與 586.4 eV，所以閉路條件下，六價鉻幾乎完全被還原成三價鉻以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉積在陰極表面上。因此，研究結果顯示，如圖 48(b)，六價鉻的波峰在 579.6 與 588.8 eV，在開路的條件下，可發現陰極的電極部位仍會直

接吸收與吸附系統中的六價鉻且未還原成三價鉻的濃度相對較高。因此，電極材料對六價鉻皆會有吸附作用，所以電極材料也能貢獻植物微生物燃料電池去除六價鉻之值。

(a)



(b)

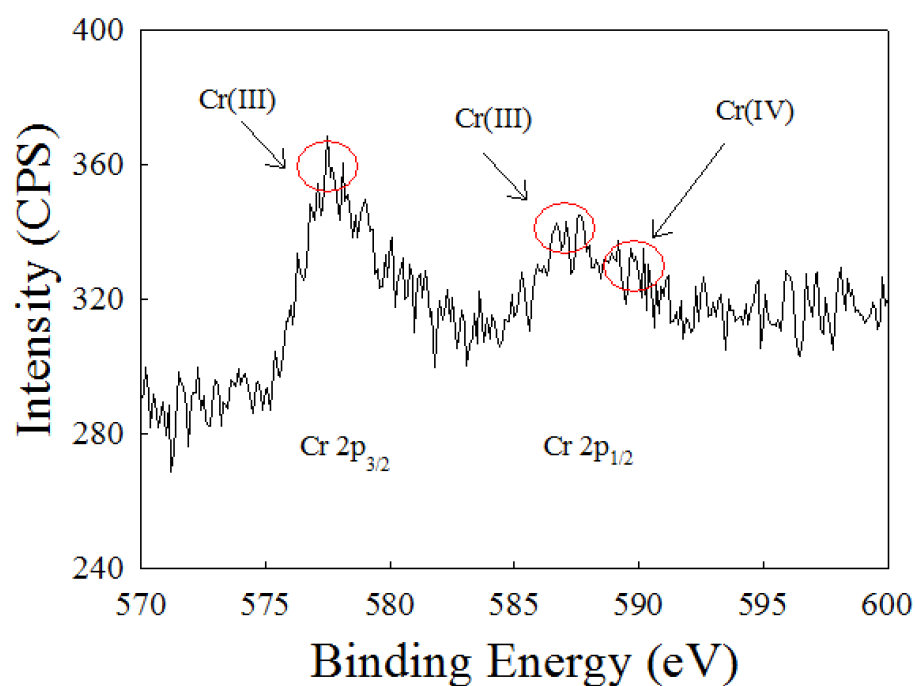


圖 48 陰極碳氈之 XPS 掃描圖 (a) close circuit (b) open circuit

5.4.3 去鉻微生物對六價鉻之去除

根據一些文獻，毒性高的六價鉻轉變成較低毒性三價鉻的去除方法通常在酸鹼值較低的條件下造成。然而，在本研究的條件，pH 的範圍在略酸性至中性，所以具有連續性地對六價鉻的去除。因此，植物微生物燃料電池系統中快速的六價鉻下降是因為位在陰極的微生物的生物催化效應 (Li et al., 2008)。由掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的圖片 (圖 49, 圖 50) 等資料的顯示，陰極之電極的表面可能覆蓋了和六價鉻作生物性催化的菌種。這結果顯示，六價鉻的下降與陰極的細菌或真菌等微生物作生物性催化有關，也吻合前人的研究，關於在生物性陰極發現六價鉻的去除，在陰極部位在酸鹼值為中性的條件下。傳統的處理六價鉻的方法，是製造酸性的環境持續讓重金屬元素溶解在陰極材料，而透過調整溶液的 pH 值，三價鉻持續沉澱。比照本研究，植物微生物燃料電池系統不需要額外地進行 pH 值的調節就能進行六價鉻的去除。因此，植物微生物燃料電池系統在整復六價鉻的污染方面，能夠有節省成本以及施工的步驟。

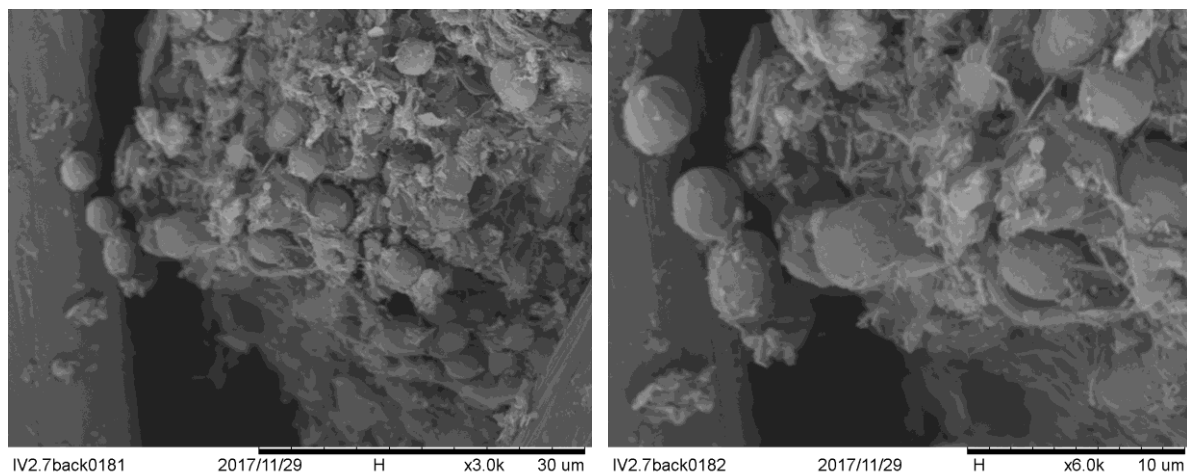


圖 49 狼尾草植物微生物燃料電池在外源六價鉻濃度 500mg/kg 之陰極表面菌種

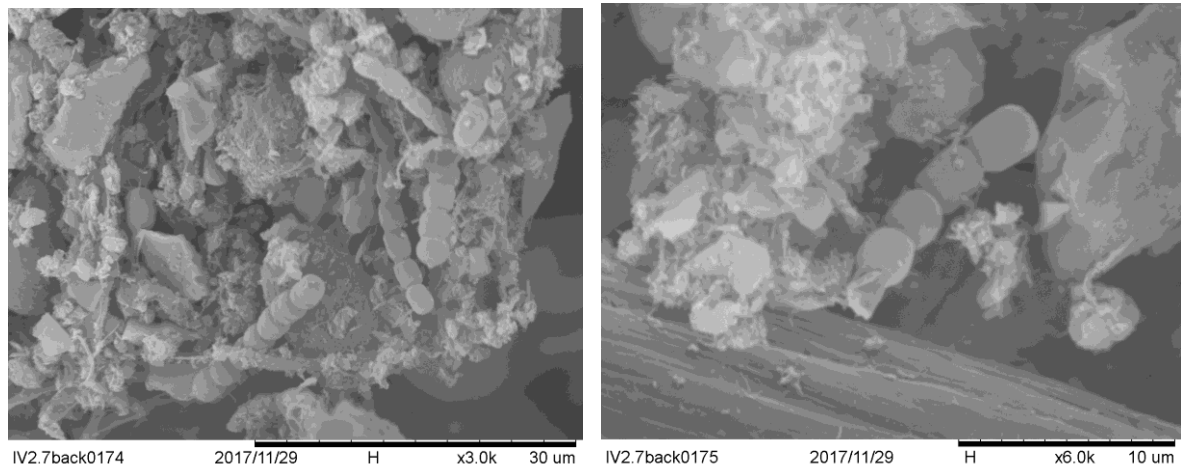


圖 50 蘆葦植物微生物燃料電池在外源六價鉻濃度 500mg/kg 之陰極表面菌種

5.4.4 植物吸附重金屬之機制

ICP 儀器可分析不同植物部分的組織，金屬鉻被植物微生物燃料電池系統中的植物部分吸附。如圖 51 所示，可證明這個實驗中，外源六價鉻濃度 500mg/kg，土壤的總鉻被植物吸收，植物微生物燃料電池系統也會影響吸附重金屬運轉到不同的植物部位之比例。一般而言，植生復育重金屬土壤的過程，重金屬主要集中在植物體的根部，其含量大於莖部與葉部。在閉路條件下，狼尾草或是蘆葦系統植物的根部所吸附的總鉻比例皆高於開路條件。因此，植物微生物燃料電池系統運行下，土壤重金屬被植物吸收時，更集中附著於根部的部位。這結果顯示植物微生物燃料電池系統能提升金屬鉻被植物根部的吸附但減低根部至植物體上部的傳遞。根部聚集的愈多是因為高毒性的六價鉻轉成三價鉻而下降，而三價鉻易被植物根部所吸收 (Augustynowicz et al., 2010)。在植物根系表面的三價鉻離子易與陰離子官能基作鍵結，而與根系分泌物進行螯合作用後，而沉澱在植物根際的裡層與表層 (Mishra and Tripathi, 2009)。

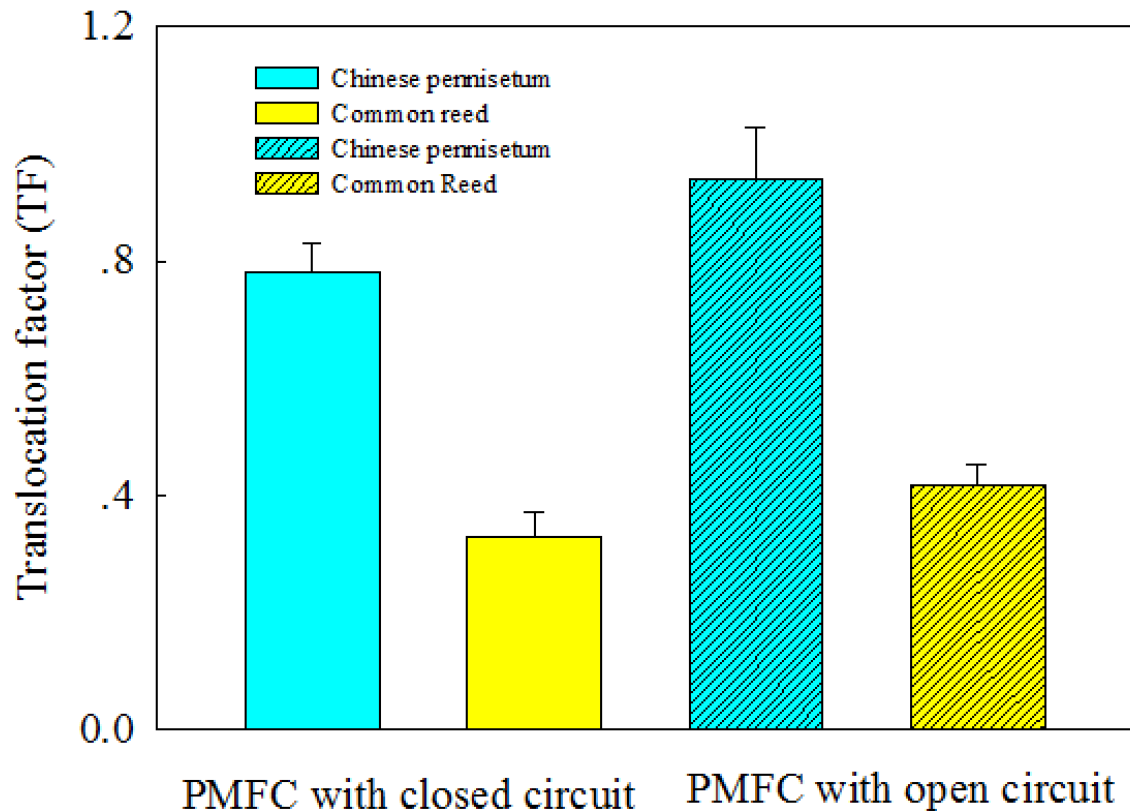


圖 51 不同系統的植物總鉻運轉係數的比較

5.4.5 土壤無機鹽之去除

植物微生物燃料電池系統中，陽極除了促進有機物的氧化，還能促進其它還原性鹽離子的氧化。而固定在水面的陰極，植物微生物燃料電池的運行之下，可降低土壤中氧化性較強的鹽離子，如 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 以及 SeO_3^{2-} 在陰極得到電子而還原 (He et al., 2009)。在土壤中的陽極可使 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NH_4^+ 等離子氧化而得以去除。所以由本實驗結果所示，植物微生物燃料電池系統能夠有效地降低土壤之導電度，進而去除土壤之無機鹽。

5.4.6 植物微生物燃料電池之輸出電壓

土壤的微生物燃料電池系統中的土壤顆粒吸附氫離子，而阻礙其遷移，導致植物微生物燃料電池系統的內阻較高，功率密度較低 (Deng et al., 2014)。基於提

升產電效能的作法，由實驗結果所示，結合溼地植物或是採用高效的電極材料石墨碳氈，皆讓系統產生的輸出電壓有所提升。然而，植物的光合作用產生的根系分泌物作為土壤產電菌持續提供豐富的有機物，從而產生較多電能並且實現長時間產電。不論是狼尾草還是蘆葦植物微生物燃料電池，皆比無植物的對照組擁有較高的輸出電壓。其中，選用的狼尾草有較大的生物量以及較高的根系分泌物，也提升了輸出電壓，顯示植物的根系分泌物有助於微生物燃料電池系統的產電效能。

5.4.7 植物微生物燃料電池之實驗意義

此研究工作在於發展植物微生物燃料電池領域的應用性以及提供復育受六價鉻污染之土壤的新方法。植物復育與生物電化學的結合被認為是結省成本，以及有效去除重金屬無染物的系統，也是使用植物微生物燃料電池進行重金屬土壤的復育工作最重要的環節。由本實驗結果得知，植物微生物燃料電池系統透過電化學的作用原理以及增進植物的吸附對重金屬污染的去除。因此，即使大部分的土中六價鉻被植物微生物燃料電池系統去除與沉澱，植物與電極對於鉻的回收作用，被認為是植物微生物燃料電池可應用在土壤復育的一項優勢。在未來的工作項目上，根據植物微生物燃料電池處理污染土壤的概念，必須發展有效率及對環境友善的方法進行鉻回收的處理。在植物微生物燃料電池長時間的運行及處理，重金屬 Cr 之聚集性較高的植物，在採收下來後容易被集體運送至焚燒，已經特殊集中處理 (Nancharai et al., 2015)。而電極上材料上的被吸附鉻可透過脫附，而被脫附的鉻能夠被回收再利用 (Augustynowicz et al., 2010)。另外，植物微生物燃料電池系統對土壤的 pH 值及導電度皆有調整的作用，可以不需額外土壤改質依需求而提高其利用價值。

目前的實驗結果顯示，輸出電壓與外源六價鉻的濃度有關，愈高濃度的外源六價鉻可產生愈高的電力。這種愈高濃度之六價鉻污染的環境產生愈高電力的關係，可增加微生物燃料電池技術的應用性，例如應用微生物燃料電池系統對鉻污染土壤的環境監控。因此，電力的產生與起始重金屬鉻的濃度之實際關係應該被深入地探討及量化。此外，因為六價鉻的高毒性，過高的六價鉻濃度可能會影響環境生物之生命現象，例如植物的成長以及細菌的活性 (Singh et al., 2013)。在未來的研究方向，可往評估植物與微生物對重金屬毒性的耐受程度。此外，在較長的處理時間下，不能避免六價鉻之毒性影響了植物與微生物的族群。因此，六價鉻的宿命對植物的生物量與微生物群落之關係，是需要被探討的方向。然而，植

物微生物燃料電池技術應用在受重金屬污染之土壤的植物復育是值得進一步研究的。

5.5. 植物微生物燃料電池之效益分析

5.5.1 直接效益

植物微生物燃料電池處理重金屬六價鉻之污染土地的直接經濟效益，主要是提升去除重金屬六價鉻的效率，使土壤的酸鹼值由酸性土提升至中性，土壤導電度的下降，總鉻的治理以及能產生電力等再生能源。

在植物微生物燃料電池的系統運行下，狼尾草與蘆葦的系統在種苗兩個月後，能將 0, 50, 200 500 mg/kg 六價鉻濃度的酸性土壤提升至中性。狼尾草和蘆葦的植物微生物燃料電池也都能將土壤導電度隨種植時間而逐漸下降，不論是土中的六價鉻還是總鉻，植物微生物燃料電池有著最大的去除率。此系統除了去除污染，還有產生電力的附加價值。

5.5.2 間接效益

植物微生物燃料電池處理重金屬污染土的間接效益，是前述的直接經濟效益外的其它效益，且較無法量法且無形的效益。若將此原理應用在實際的土壤治理，可評估多種間接效益，這些間接效益包括了經濟效益、社會效益以及生態環境效益。

經濟方面的間接效益包括經濟成本、增加價值等方面。若將植物微生物燃料電池系統應用在處理重金屬的污染場區，此系統的構造簡單而且處理成本較低，可節省處理所需的經費。由於使用的電極為碳氈等，此電極材料對環境衝擊較低，所以可維護該處環境，處理時防止污染源的擴散，進而增加土地的利用價值。

社會方面的間接效益為有助於國人的健康與節省政府的支出。由分析數據可知，此方法可去除六價鉻等污染，減少其六價鉻轉移至地下水或地面水體的機會，有助於國人的健康。另外，植物微生物燃料電池的處理成本較低，也較無二次污染需要處理，所以可減少政府對土壤處理的支出，降低地方政府的財務負擔。然

而，產生的電力可轉成路燈所用之電源。再者，可以將土地改建成溼地公園，除了具有遊憩作用，也富有認識水生植物、溼地環境等教育目的。更甚者，植被本身運行光合作用時會吸收二氧化碳排放氧氣，無形中降低大氣中的溫室氣體的比例，也緩解溫室效應以及全球暖化的現象。

生態環境的間接效益，主要是維護當地環境，增加野生動植物的棲息地。植物微生物燃料電池可應用至溼地，比起其它化學處理較無二次污染，而更有助於環境的維護。水生植物又是繁殖迅速的植被，所以更有機會提供動植物新的棲息地。綜合言之，此方法較為環保，又可處理污染，無二次污染，又能綠化，進而促進地方自然人文環境的協調。

5.6. 結論與建議

5.6.1. 結論

由模擬實土的植物微生物燃料電池實驗得知，植物微生物燃料電池處理受重金屬六價鉻污染之土壤，有良好的去污效果。包括酸性土改質成中性土，土壤導電度的下降，土壤六價鉻的去除，植物對總鉻的吸收，以及確定有產電效果。

植物微生物燃料電池系統使酸性土改質成中性土以及去除重金屬污染，有著生物電化學反應機制、植物的吸附性、去鉻微生物降解及生理作用等機制。而生物電化學反應機制在此系統扮演極為重要的角色。

導電度的實驗得知，植物微生物燃料電池可處理土壤中的無機鹽類問題，甚至可能應用至解決土壤鹽化。

此系統在處理重金屬六價鉻污染，植物與閉路的組合好過另外幾組對照組，無植物與開路電路者。顯示植物與電路皆是重要的反應機制。

植物微生物燃料電池能夠降低土中總鉻含量，鉻的型態中穩定的鉻殘渣態的比例也會隨著系統的處理提高，使鉻的污染性與毒性降低。

產電效率方面，植物微生物燃料電池的輸出電壓比較，有植物的參數之輸出電壓高過無植物者，表明植物的根系分泌物對產電影響很大。使用石墨碳氈為電極的植物微生物燃料電池有著更高的產電效率。

狼尾草有著良好的去污能力以及產電能力，可能是其生物量大、光合作用旺盛以及吸附能力強所成就的。

高濃度六價鉻污染環境有時會產生較大輸出電壓，是因為在酸性環境境會擁有更高的陰極電位，而具有更高的產電效率。

5.6.2. 建議

在實驗結束後，將含重金屬成分的土壤以及植株，先進行毒性溶出試驗，確認是否可再利用，或是一般廢棄物，或是仍為有害廢棄物。若是一般廢棄物，國內有多間廠商接收處理。若是有害廢棄物，則送至專門有害廢棄物的廠商進行處理。而進行多次的萃取處理實驗，會產生重金屬廢液，實驗完成後將此重金屬廢液集中蒐集向環安中心申報。

本研究不僅理念新穎而且應用性廣，所以在實務上的可行性大增。應用性方面可從成本、構造、環保概念、產生能源以及多元效益等方向探討。

植物微生物燃料電池成本低廉的優點，由於選取溼地水生植物，此類型植物生命力強健、繁殖快速，所以節省施工成本，並且龐大生物量可提升處理效率。

然而，以碳氈為主的電極材料以及鈦絲作結合，簡易的系統構造使得架設成功率較高，也較好解決問題。

整個系統除了植物是自然界生物以外，土與水也是自然環境的元素。電極材料也是以碳氈為主，較無污染性，所以系統的架設對環境的衝擊較小。

Helder 研究團隊表示過，15 平方公尺的植被面積行光合作用可提供傳感器等電子設備之用電，若是更大規模的溼地面積，可提供更巨量的電，有望提升至民生用電的層次。

而我們可將污染土地結合植物微生物燃料電池，施工方面，將一定面積且環保材料的電極連接導線至土層中，與水面的電極導線連接結合成電路，而挺水性的溼地植物可透過加工具孔洞的電極而生長。可將受重金屬污染的土地改造成溼地環境的生態公園，不僅有綠化環境的功效，減少大氣的溫室氣體以外，也富有休閒與教育目的。

基於去污與產電效率的分析，系統運作的機制的探討，以及直接與間接效益的評估，還有植物微生物燃料電池本身的眾多優點，包括低成本與多元功能，相信實廠化的應用是值得期待的。

第六章 參考文獻

1. 行政院環境保護署北區督察大隊 (2002 年) O 二 O 五 三峽河專案計畫。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0910205182251
2. 行政院環境保護署水保處(2002 年)三一九公頃疑似污染農地調查初步結果。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0910523190329
3. 行政院環境保護署水保處 (2002 年) 環保署長郝龍斌視察彰化縣遭重金屬污染農地地上食用作物美數剷除、銷燬。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0910610163823
4. 行政院環境保護署督察大隊中區隊 (2004 年) 中縣大突寮農田土壤污染 水源污染已獲改善。行政院環境保護署督察大隊中區隊。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0930923084805
5. 行政院環境保護署檢驗所 (2004 年) 隆顯公司違法棄置有害廢棄物檢測鑑定報告出爐。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0930903085312
6. 翁震炘 (2006 年) 農作物重金屬污染監測與管制措施。農政與農情，95 年 7 月 (第 169 期)，行政院農業委員會全球資訊網。
<http://www.coa.gov.tw/ws.php?id=11397>
7. 行政院環境保護署南區督察大隊(2006 年)違章工廠排放有害廢水拒絕受檢，環署移送法辦。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0950731100614
8. 行政院環境保護署土基會 (2008 年) 重金屬污染超標 中南部 3 處土地遭列管。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0970424123558

9. 農糧署（2009 年）台南縣後壁鄉遭重金屬污染農田農作物已嚴密監控，避免流入市面。農業新聞，行政院農業委員會全球資訊網。
http://www.coa.gov.tw/theme_data.php?theme=news&sub_theme=agri&id=3532
10. 農糧署北區分署（2016 年）彰化縣重金屬污染農地所產食用作物皆已列入監控管制，請消費者安心。農業新聞，行政院農業委員會。
http://www.tefd.gov.tw/cht/index.php?code=list&flag=detail&ids=79&article_id=2142#.V8Q8a7WxHE_
11. 行政院環境保護署督察總隊（2015 年）檢警環揪出彰化縣牛奶溝禍首 5 負責人移送法辦。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=1040610163728
12. 行政院環境保護署督察總隊（2015 年）檢警環齊合作，又查獲彰化違法電鍍廠。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=1041030194459
13. 行政院環境保護署督察總隊（2016 年）環檢警聯手中央地方合作 再次破獲不法偷排電鍍業者。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=1050706165208
14. 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治網（2017 年）土地品質查詢，列管場址查詢。
<https://sgw.epa.gov.tw/ContaminatedSitesMap/Default.aspx>
15. Ackerley, D. F., Gonzalez, C. F., Keyhan, M., Blake, R., Matin, A. (2004) Mechanism of chromate reduction by the *Escherichia coli* protein, NfsA, and the role of different chromate reductases in minimizing oxidative stress during chromate reduction. *Environmental Microbiology*, 6(8), 851-860.
16. Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N. S. (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*. 122 (2-4), 121-142.
17. Adriano, D. C. (2001) Chromium. In: Trace Elements in Terrestrial Environments. *Springer New York*, pp. 315-348.

18. Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H. T., Boon, N., Verstraete, W. (2006) Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental science & technology*, 40(10), 3388-3394.
19. Augustynowicz, J., Grosicki, M., Hanus-Fajerska, E., Lekka, M., Waloszek, A., Koloczek, H. (2010) Chromium (VI) bioremediation by aquatic macrophyte *Callitriche Cophocarpa* Sendtn. *Chemosphere*, 79(11), 1077-1083.
20. Baker, A., Brooks, R. (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1(2), 81-126.
21. Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D., Reeves R.D. (1994) The possibility of in-situ heavy-metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources Conservation and Recycling*, 11(1-4), 41-49.
22. Barrera-Diaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012) A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223, 1-12.
23. Bartlett, R.J., Kimble, J.M. (1976) Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *Journal Environmental Quality*, 4, 383-386.
24. Baker, AJM, Brooks, RR. (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1(2), 81-126.
25. Barnhart, J. (1997) Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *Journal of Soil Contamination*, 6(6), 561-568.
26. Barrera-Diaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012) A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 223, 1-12.
27. Biesinger, M.C., Brown, C., Mycroft, J.R., Davidson, R.D., McIntyre, N.S. (2004) X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds. *Surface and Interface Analysis*, 36, 1550-1563.

28. Bonanno, G., Lo Giudice, R. (2010) Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators*, 10(3), 639-645.
29. Cabello-Conejo, M. I., Becerra-Castro, C., Prieto-Fernandez, A., Monterroso, C., Saavedra-Ferro, A., Mench, M., Kidd, P. S. (2014) Rhizobacterial inoculants can improve nickel phytoextraction by the hyperaccumulator *Alyssum pintodasilvae*. *Plant and Soil*, 379(1-2), 35-50.
30. Chary, N. S., Kamala, C. T., Raj, D. S. S. (2008) Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 69 (3), 513-524.
31. Chen, Y., Chao, Y., Li, Y., Lin, Q., Bai, J., Tang, L., Wang, S., Ying, R., Qiu, R. (2016) Survival strategies of the plant-associated bacterium *Enterobacter* sp. strain EG16 under Cadmium stress. *Applied and Environmental Microbiology*, 82(6), 1734-1744.
32. Cheng, H. G., Zhou, T., Li, Q., Lu, L., Lin, C. Y. (2014) Anthropogenic Chromium Emissions in China from 1990 to 2009. *Plos One*, 9(2), e87753.
33. Cheng, Y. J., Yan, F. B., Huang, F., Chu, W. S., Pan, D. M., Chen, Z., Zheng, J. S., Yu, M. J., Lin, Z., Wu, Z. Y. (2010) Bioremediation of Cr(VI) and Immobilization as Cr(III) by *Ochrobactrum anthropi*. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6357-6363.
34. Choi, C., Hu, N. X., Lim, B. S. (2014) Cadmium recovery by coupling double microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 170, 361-369.
35. Cohen, M. D., Kargacin, B., Klein, C. B., Costa, M. (1993) Mechanisms of Chromium Carcinogenicity and Toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 23(3): 255-281.
36. Colantonio, N., Kim, Y. (2016) Cadmium (II) removal mechanisms in microbial electrolysis cells. *Journal of Hazardous Materials*, 311, 134–141.
37. Corwin, D.L., Lesch, S.M. (2005) Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. *Computer Electronnic Agriculture*, 4, 11-43.

38. Costa, M., Klein, C. B. (2006) Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Critical Reviews in Toxicology*, 36(2), 155-163.
39. Dayan, A. D., Paine, A. J. (2001) Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*, 20(9), 439-451.
40. Dekker, A., Heijne, A. T., Saakes, M., Hamelers, H. V., Buisman, C. J. (2009) Analysis and improvement of a scaled-up and stacked microbial fuel cell. *Environmental science & technology*, 43(23), 9038-9042.
41. Deng, H., Chen, Z., Zhao, F. (2012) Energy from plants and microorganisms: Progress in plant- Microbial fuel cells. *ChemSusChem*. 5 (6), 1006-1011.
42. Deng, H., Wu, Y-C., Zhang, F., Huang, Z-C., Chen, Z., Xu, H-J., Zhao, F. (2014) Factors affecting the performance of single-chamber soil microbial fuel cells for power generation, *Pedosphere*. 24, 330-338
43. Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Hu, Y., Han, X., Xu, L., Liu, R. (2015) A review of a recently emerged technology: Constructed wetland – Microbial fuel cells. *Water Research*, 85, 38-45.
44. Dong, G. W., Wang, Y. P., Gong, L. B., Wang, M. G., Wang, H. T., He, N., Zheng, Y. M., Li, Q. B. (2013) Formation of soluble Cr(III) end-products and nanoparticles during Cr(VI) reduction by *Bacillus cereus* strain XMCr-6. *Biochemical Engineering Journal*, 70, 166-172.
45. Du, Z., Li, H., Gu, T. (2007) A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances*, 25(5), 464-482.
46. Ehrlich, H. L. (2002) How microbes mobilize metals in ores: A review of current understandings and proposals for further research. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, CO, ETATS-UNIS.
47. Farrar, K., Bryant, D., Cope-Selby, N. (2014) Understanding and engineering beneficial plant-microbe interactions: plant growth promotion in energy crops. *Plant Biotechnology Journal*, 12(9), 1193-1206.

48. Feng, C., Sharma, S. C. D., Yu, C.-P. (2015) Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment. *Biotechnologies and Biomimetics for Civil Engineering* (ISBN: 978-3-319-09287-4). Switzerland: Springer International Publishing. Jan: 411-437.
49. Gibb, H. J., Lees, P. S. J., Pinsky, P. F., Rooney, B. C. (2000) Lung cancer among workers in chromium chemical production. *American Journal of Industrial Medicine*, 38(2), 115-126.
50. Gude, V. G. (2016) Wastewater treatment in microbial fuel cells- an overview. *Journal of Cleaner Production*, 122, 287-307.
51. Habibul, N., Hu, Y., Wang, Y. K., Chen, W., Yu, H. Q., Sheng, G. P. (2016) Bioelectrochemical Chromium(VI) removal in plant-microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 50, 3882-3889.
52. He, Z., Kan, J.J., Wang, W.B. (2009) Electricity production coupled to ammonium in a microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3391-3391.
53. Heidelberg, J. F., Paulsen, I. T., Nelson, K. E., Gaidos, E. J., Nelson, W. C., Read, T. D., Clayton, R. A. (2002) Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium *Shewanella oneidensis*. *Nature biotechnology*, 20(11), 1118-1123.
54. Helder M., Strick, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Kuhn, A.J., Blok, C., Buisman, C.J.N. (2010) Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. *Bioresource Technology*, 101 (10), 3541-3547.
55. Hernandez, M. E., Newman, D.K. (2001) Extracellular electron transfer. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 58, 1562–1571.
56. Huang D. Y., Zhou, S. G., Chen, Q., Zhan, B., Yuan, Y., Zhuang, L. (2011) Enhanced anaerobic degradation of organic pollutants in a soil microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal*, 172, 647-653.
57. Järup, L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68 (1), 167-182.

58. Kaku, N., Yonezawa, N., Kodama, Y., Watanabe, K. (2008) Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. *Applied microbiology and biotechnology*, 79(1), 43-49.
59. Kim, B. H., Kim, H. J., Hyun, M. S., Park, D. H. (1999) Direct electrode reaction of Fe (III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 9, 127-131.
60. Kim, H. J., Park, H. S., Hyun, M. S., Chang, I. S., Kim, M., Kim, B. H. (2002) A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial technology*, 30(2), 145-152.
61. Kim, J. R., Cheng, S., Oh, S. E., Logan, B. E. (2007) Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 1004-1009.
62. Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., Mabuni, C. (1999) A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1-46.
63. Kotas, J., Stasicka, Z. (2000) Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3): 263-283.
64. Kumar, P. B. A. N., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I. (1995) Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. *Environmental Science & Technology*, 29: 1232-1238.
65. Levina, A., Codd, R., Dillon, C. T., Lay, P. A. (2003) Chromium in biology: Toxicology and nutritional aspects. *Progress in Inorganic Chemistry*, 51, 145-250.
66. Li, Z., Zhang, X., Lei, L. (2008) Electricity production during the treatment of real electroplating wastewater containing Cr^{6+} using microbial fuel cell. *Process Biochemistry*, 43(12), 1352-1358.
67. Lin, H. T., Wong, S. S., Li, G. C. (2004) Heavy metal content of rice and shellfish in Taiwan. *Journal of Food and Drug Analysis*. 12 (2), 167-174.
68. Liu, H., Ramnarayanan, R., Logan, B. E. (2004) Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental science & technology*, 38(7), 2281-2285.

69. Losi, M. E., Amrhein, C., Frankenberger, W. T. (1994) Environmental biochemistry of Chromium. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 136, 91-121.
70. Lovley, D. R. (1993) Dissimilatory Metal Reduction. *Annual Review of Microbiology*, 47, 263-290.
71. Lovley, D. R. (1995) Bioremediation of organic and metal contaminants with dissimilatory metal reduction. *Journal of Industrial Microbiology*, 14(2), 85-93.
- Ma, Y., Rajkumar, M., Freitas, H. (2009) Isolation and characterization of Ni mobilizing PGPB from serpentine soils and their potential in promoting plant growth and Ni accumulation by Brassica spp., *Chemosphere*, 75(6), 719-725.
72. Ma, Y., Rajkumar, M., Freitas, H. (2009b) Isolation and characterization of Ni mobilizing PGPB from serpentine soils and their potential in promoting plant growth and Ni accumulation by Brassica spp. *Chemosphere*, 75(6), 719-725.
73. Mishra, V.K., Tripathi, B.D. (2009) Accumulation of chromium and zinc from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Journal Hazardous Materials*, 164(2-3), 1059-1063.
74. Mohan, S. V., Velvizhi, G., Modestra, J. A., Srikanth, S. (2014) Microbial fuel cell: critical factors regulating bio-catalyzed electrochemical process and recent advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 779-797.
75. Nanchaiah, Y.V., Venkata Mohan, S., LENS, P. N. (2015) Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresource Technology*, 195, 102-114.
76. Narayani, M., Shetty, K. V. (2013) Chromium-Resistant Bacteria and Their Environmental Condition for Hexavalent Chromium Removal: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(9), 955-1009.
77. Nickens, K. P., Patierno, S. R., Ceryak, S. (2010) Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-Biological Interactions*, 188(2), 276-288.
78. Nyman, J. L., Caccavo, F., Cunningham, A. B., Gerlach, R. (2002) Biogeochemical elimination of chromium (VI) from contaminated water. *Bioremediation Journal*, 6(1), 39-55.

79. O'Brien, T. J., Fornsaglio, J. L., Ceryak, S., Patierno, S. R. (2002) Effects of hexavalent chromium on the survival and cell cycle distribution of DNA repair-deficient *S-cerevisiae*. *DNA Repair*, 1(8), 617-627.
80. Oh, S. E., Logan, B. E. (2007) Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *Journal of Power Sources*, 167(1), 11-17.
81. Potter, M. C. (1911). Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proceedings of the Royal Society of London. *Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 84(571), 260-276.
82. Puzon, G. J., Roberts, A. G., Kramer, D. M., Xun, L. Y. (2005) Formation of soluble organo-chromium(III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. *Environmental Science & Technology*, 39(8), 2811-2817.
83. Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., Verstraete, W. (2005) Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental science & technology*, 39(20), 8077-8082.
84. Rabaey, K., Sompel, K.V.D., Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., Pham, H.T., Vermeulen, J., Verhaege, M., Lens, P., Verstraete, W. (2006) Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environmental Science & Technology*, 40, 5218-5224.
85. Rabaey, K., Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology*, 23(6), 291-298.
86. Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. M. (1989) Environmental Chemistry of Chromium. *Science of the Total Environment*, 86(1-2), 15-23.
87. Reguera, G., McCarthy, K. D., Mehta, T., Nicoll, J. S., Tuominen, M. T., Lovley, D. R. (2005) Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 435(7045), 1098-1101.
88. Saha, R., Nandi, R., Saha, B. (2011) Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782-1806.
89. Scherr, K. E. (2013) Extracellular Electron Transfer in in situ Petroleum Hydrocarbon Bioremediation. Edited by Vladimir Kutcherov, 161.

90. Shanker, A. K., Djanaguiraman, M., Venkateswarlu, B. (2009) Chromium interactions in plants: current status and future strategies. *Metallomics*, 1(5), 375-383.
91. Sharma, Y., Li, B. (2010) The variation of power generation with organic substrates in single –chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresource Technology*, 101, 1844-1850.
92. Singh, H. P., Mahajan, P., Kaur, S., Batish, D. R., Kohli, R. K. (2013) Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental Chemistry Letters*, 11(3), 229-254.
93. Soni, S. K., Singh, R., Awasthi, A., Singh, M., Kalraet A. (2013) In vitro Cr(VI) reduction by cell-free extracts of chromate-reducing bacteria isolated from tannery effluent irrigated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1661-1674.
94. Sundar, K., Mukherjee, A., Sadiq, M., Chandrasekaran, N. (2011a) Cr (III) bioremoval capacities of indigenous and adapted bacterial strains from Palar river basin. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3): 553-561.
95. Taiwan. Environmental Analysis Labotatory (2012) Alkaline digestion/ colorimetric method, NIEA T303.12C, Executive Yuan.
96. Takanezawa, K., Nishio, K., Kato, S., Hashimoto, K., Watanabe, K. (2010) Factors affecting electric output from rice-paddy microbial fuel cells. *Bioscience Biotechnology & Biochemistry*, 74, 1271-1273.
97. Thurston, C. F., Bennetto, H. P., Delaney, G. M., Mason, J. R., Roller, S. D., Stirling, J. L. (1985). Glucose metabolism in a microbial fuel cell. Stoichiometry of product formation in a thionine-mediated *Proteus vulgaris* fuel cell and its relation to coulombic yields. *Microbiology*, 131(6), 1393-1401.
98. Tom, M., Fletcher, T. D., McCarthy, D. T. (2014) Heavy metal contamination of vegetables irrigated by urban stormwater: A matter of time? *PLoS One*. 9 (11), e112441.
99. Unceta, N., Seby, F., Malherbe, J., Donard, O. F. X. (2010) Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(3), 1097-1111.

100. USEPA. Method 3060A. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, *Physical/Chemical Methods*, SW-8466, Update, 1996.
101. Wang, G., Huang, L. P., Zhang, Y. F. (2008) Cathodic reduction of hexavalent chromium [Cr (VI)] coupled with electricity generation in microbial fuel cells. *Biotechnology Letter*, 30 (11), 1959-1966.
102. Wang, H., Jia, Y. (2009) Bioaccumulation of heavy metals by *Phragmites australis* cultivated in synthesized substrates. *Journal of Environmental Sciences-China*, 21(10), 1409-1414.
103. Wang, X., Cai, Z., Zhou, Q. X. (2012) Bioelectrochemical stimulation of petroleum hydrocarbon degradation in saline soil using u-Tube microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*, 109 (2), 426-433.
104. WHO (1996) Trace Elements in Human Nutrition and Health. World Health Organization, Geneva.
105. WHO (2011) Guidelines for drinking-water quality (3rd ed.), Geneva, Switzerland: World Health Organization.
106. Wuana, R. A., Okieimen, F. E. (2011) Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*. 402647.
107. Xiao, W., Zhang, Y., Li, T., Chen, B., Wang, H., He, Z., Yang, X. (2012) Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties, *Jornual Environmental Quality*. 4, 1452-1458.
108. Xu, C., Chen, X., Duan, D., Peng, C., Le, T., Shi, J. (2014) Effect of heavy-metal-resistant bacteria on enhanced metal uptake and translocation of the Cu-tolerant plant, *Elsholtzia splendens*. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 1-12.
109. Zaidi, S., Usmani, S., Singh, B. R., Musarrat, J. (2006) Significance of *Bacillus subtilis* strain SJ-101 as a bioinoculant for concurrent plant growth promotion and nickel accumulation in *Brassica juncea*. *Chemosphere* 64(6), 991-997.
110. Zayed, A. M., Terry, N. (2003) Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, 249(1), 139-156.

- 111.Zemberyova, M., Bartekova, J., Hagarova, I. (2006) The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70(5), 973-978.
- 112.Zhang, H. K., Lu, H., Wang, J., Zhou, J., Sui, M. (2014) Cr(VI) reduction and Cr(III) immobilization by *Acinetobacter* sp. HK-1 with the assistance of a novel quinone/graphene oxide composite. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12876-12885.
- 113.Zhang, X. H., Liu, J., Wang, D. Q., Zhu, Y., Hu, C., Sun, J. (2009) Bioaccumulation and Chemical Form of Chromium in *Leersia hexandra* Swartz. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(3), 358-362.
- 114.Zhao, F., Harnisch, F., Schröder, U., Scholz, F., Bogdanoff, P., Herrmann, I. (2005) Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1405-1410.
- 115.Zhitkovich, A. (2011) Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10): 1617-1629.
- 116.Zink, S., Schoenberg, R., Staubwasser, M. (2010) Isotopic fractionation and reaction kinetics between Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5729-5745.

