



## 行政院環境保護署

108 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

# 利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金 屬污染底泥

期末報告書 (定稿)

- 主辦單位： 行政院環境保護署
- 專案執行單位：國立臺灣大學／環境工程學研究所
- 專案主持人：席行正 教授
- 專案執行期間：108 年 1 月 4 日起至  
108 年 11 月 30 日止

中華民國 108 年 12 月 印製



# 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	108 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	■ 整治 □ 預防 □ 其他	主持人：席行正	
計畫名稱	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <p>請說明本年度計畫與過去計畫不同之處。</p>		<p>1. 前兩年之計畫主要透過上流式與橫流式反應槽，探討以一般商用活性碳或含硫活性碳混和黏土礦物做為活性覆蓋材對於汞及甲基汞之封存效果。本年度計畫為考量實場狀況，除了汞之外並納入了台灣河川底泥常見的重金屬污染物 Cu、Cr、Zn 和 Ni，以再生資源廢輪胎碳黑、氫氧基磷灰石以及市售硫化亞鐵與 kaolinite 黏土礦物進行不同比例的混合，透過改良探討此混合式的活性覆蓋層對於多重重金屬污染的抑制效果，期望再生資源化的應用得以對環境友善並增加經濟效益。</p>	
<p>委員二：</p> <p>1. 本研究擬採用之混合式覆蓋層有四種材料組成：碳黑、氫氧基磷灰石、硫化鐵，以及黏土礦。請補充說明硫化鐵以及黏土礦的可能來源。</p> <p>2. 除了混合上述四種覆蓋層材料外，建議可以探討覆蓋層鋪設方法對重金屬吸附的影響。</p> <p>3. 覆蓋層混合比例對於吸附效果應有顯著影響，然相關參數較多，建議採用實驗設計法找出最佳的混合比例。</p>		<p>1. 本研究為考量吸附材品質穩定性，所使用之硫化鐵與黏土礦物皆以市售為主，硫化亞鐵來源為 Alfa Aesar，而 kaolinite 之主要來源為 Sigma-Aldrich。</p> <p>2. 謝謝委員建議，本期研究暫以混合不同材料為主要鋪設方式以探討對多重重金屬之釋出抑制效果，未來將活性覆蓋法引入實場階段則可加入不同鋪設工法之探討。</p> <p>3. 謝謝委員建議，現階段實驗設計較偏向於以單一吸附材對單一重金屬為主要評估標準，本實驗在未來決策混合配比時，將考量實驗設計法找出最佳的混合比例。</p>	



委員三：

1. 對於 BC(生物炭)吸附 HM(重金屬)之穩定性？
2. 相關複合材料對於原生態影響？
3. 蒙脫石吸附受 pH 對研究標的污染物宜考量？

1. 生物炭對重金屬吸附之穩定性較少文獻探討，但在重金屬汞，Wang et al. (2018) 實驗長達 100 週發現生物炭上至少還有 80% 汞穩定在其中。本研究將利用廢輪胎碳黑、氫氧基磷石(HAP)、硫化亞鐵與黏土礦物之混合覆蓋材進行為期一至兩個月的實驗，探討此活性覆蓋材吸附重金屬的穩定性以及抑制重金屬溶出的能力。
2. 根據本計畫 107 年度的研究結果顯示，活性碳與不同黏土礦物(bentonite、kaolinite 與 montmorillonite)之活性覆蓋層在操作 75 天內，水中之 DO、pH 與 control 組(無覆蓋層)無明顯差異，而 bentonite 比 kaolinite 及 montmorillonite 更具有吸附硫酸鹽之能力，因此 bentonite 使水中導電度下降許多，經覆蓋後之底泥由於阻隔效應造成 ORP 下降，可能間接增加底泥中汞甲基化潛勢。
3. 謝謝委員建議，本研究根據 107 年度計畫之結果，選用 kaolinite 進行水相重金屬吸附實驗，因考量河川生態 pH 維持在 6~8，因此吸附實驗之水溶液皆調整 pH=7±0.1，現階段暫不考量酸鹼性對吸附材之影響。

委員四：

1. 原計畫書中說明：“...本研究計畫將盤點過去相關研究之成果，篩選出具有潛力的活性吸附材料，並嘗試開發混合式吸附材料，作為以活性覆蓋法整治多重重金屬污染底泥的用途，並優先考量廢棄物再生的材料，以利除了整治之外解決廢棄物問題...”，以及“...混合式覆蓋層由四種材料

1. 本研究團隊在第一年與第二年期計畫發現以活性碳與 bentonite 或 kaolinite 作為活性覆蓋層對於汞與甲基汞有良好的抑制效果，亦有許多研究指出氫氧基磷灰石(HAP)對於重金屬(e.g. Cd 和 Pb)具有良好的吸附能力(Li and Ye 2017；He et al. 2013)；硫化鐵礦物對於二價重金屬有良好吸附能力，因此為因應實場底泥受多種重金屬污染，因此嘗試探討此類材



<p>組成：碳黑、氫氧基磷灰石、硫化鐵，以及黏土礦物，將優先選擇以廢棄物製備，例如碳黑來自廢輪胎，氫氧基磷灰石使用牡蠣殼製備...”。</p> <p>2. 建議討論系統的穩定性。</p> <p>3. 建議討論原污染物濃度與不同污染物間的競爭關係。</p>	<p>料對多重重金屬吸附能力與溶出抑制潛勢，並期望以廢棄物再利用開發活性覆蓋材。</p> <p>2. 謝謝委員建議。本研究計劃以上流式管柱微環境系統進行為期一至兩個月的實驗，持續監測水質變化以觀察系統穩定性。未來能延續前期橫流式反應槽探討長期之穩定性。</p> <p>3. 謝謝委員建議，本實驗在決策混合配比時以單一吸附材對單一重金屬為主要評估標準，而在微環境系統中將探討此混合式活性覆蓋層對於主要目標重金屬以及其他重金屬之競爭關係與抑制效果。</p>
<p><b>本署審查意見</b></p>	<p><b>計畫單位回覆</b></p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

□申請計畫書 □期中報告  
 ■修正計畫書 □期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108 年度	計畫類型	■ 研究計畫 □ 模場試驗
計畫類別	■ 整治 □ 預防 □ 其他	主持人：席行正	
計畫名稱	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>建議要評估混合式活性覆蓋層的長期穩定性。</li> <li>建議要考慮未來實地施作的可行性。</li> </ol>		<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員建議，本研究計劃以上流式管柱微環境系統進行為期一至兩個月的實驗，除了量測總汞與甲基汞外亦將持續監測各水質參數，以觀察系統長期穩定性。</li> <li>感謝委員建議。已新增章節 3.6 以國外案例說明未來實地施作之整治成本與工程實務。簡言之，使用活性覆蓋法之整治成本約為新台幣 500-600 萬元/公頃，遠低於疏濬整治之整治成本(約為新台幣 2000-6000 萬元/公頃)。整治實務方面，國外其他研究團隊正朝向噴灑式覆蓋層與機具混合式覆蓋層，並皆以取得顯著成效。</li> </ol>	
<p>委員二：</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>建議補充廢輪胎碳黑的來源，是否為本計畫自行製備。</li> <li>Cr(VI)為陰離子系，其吸附機制可能與其他金屬不同。</li> <li>如計畫書敘明，表面積是影響吸附能力的重要因素，建議補充說明如何改善所選定吸附材的比表面積。</li> <li>建議補充探討 pH 值對吸附效果之影響。</li> </ol>		<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員建議，本計畫使用之廢輪胎碳黑來源為環拓科技公司將回收的廢輪胎破碎，再經高溫裂解所得之碳黑，並非由本團隊自行製備，內容已補充於第四章(一)材料製備。</li> <li>謝謝委員提醒，六價鉻錯合物在水中為含氧陰離子，因此預估在混合式覆蓋層之上流管柱實驗會出現與吸附批次實驗結果之差異，期望混合式覆蓋層能提供不同的官能基，抑制不同型態之重金屬釋出到水體中。</li> <li>謝謝委員建議。碳黑材料以物理活化或</li> </ol>	



	<p>化學活化方式，提升材料比表面積。氫氧基磷灰石則以牡蠣殼作為材料改質、硫化亞鐵及高嶺石則以試藥級進行本實驗。</p> <p>4. 謝謝委員建議。本研究以河川底泥作為實驗用之底泥，且因考量河川底泥 pH 值介於 4 至 6，因此選定以 pH=5 作為實驗吸附條件。</p>
<p>委員三：</p> <p>1. 建議是否對橫、上流式作綜合考量混合作用影響。</p> <p>2. 對灌渠適用性，宜加以評估可行性。</p>	<p>1. 感謝委員建議。目前上流式系統為綜合考量實驗室研究規模及本期計劃的實驗設計因地制宜。橫、上流式系統要考慮的因素更為複雜，甚至可由實場放大來實現，倘若本期計劃實施順利，則預期由下一期計劃來進行。</p> <p>2. 感謝委員建議。本計劃底泥雖然採自於灌渠，但是研究成果應可應用於一般靜止水體。</p>
<p>委員四：</p> <p>1. 主持人的學術研究能力與土水污染技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本計畫。主持人近五年研究與土水污染技術發展績效亦佳。</p> <p>2. 本計畫執行團隊的學術研究能力與土水污染技術發展能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。本計畫執行團隊近五年執行與土水污染相關計畫的執行績效佳。</p> <p>3. 本計畫的執行對國內未來土壤及地下水</p>	<p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定，本團隊將繼續努力。</p> <p>3. 感謝委員建議。已新增章節 3.6 以國外案例說明未來實地施作之工程實務。簡言之，國外其他研究團隊正朝向噴灑式覆蓋層與機具混合式覆蓋層。例如美國的 Cho et al. 2009 使用多種機具進行淺水的機械混合覆蓋法施作。Menzie et al. (2016) 使用小型噴灑設備進行河川噴灑施作。挪威的團隊 Cornelissen et al. (2012) 使用大型船隻預拌材料並施於海</p>



<p>污染調查及整治工作推動有其貢獻，但工程實務應用的可行性仍待進一步評估。本專案的屬性為”補助研究與模場試驗專案”，吸附試驗的結果(含競爭性吸附)就工程實務而言是基本資訊，如何應用操作才是本專案計畫的主要目標，建議討論研究成果的實務應用性。</p> <p>4. 依申請計畫書內所提出的成果績效自評表，可推估本專案所預估的執行成果對國內土水污染的技術研發有其貢獻。</p> <p>5. 本計畫書撰寫具體，計畫書中對研究方法的說明具可行性。但計畫執行成果對未來土水污染的實場實務應用性仍待評估。計畫書中 五. (十七) (2) “...底泥封存...”應是本計畫的最終目標，因此，封存後的長期穩定性與再釋出的條件與控制建議評估。</p> <p>6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計畫主持人對國內外本研究領域現況了解。</p> <p>7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。</p> <p>8. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。</p>	<p>灣。此些研究之整治成果皆取得顯著成效。</p> <p>4. 謝謝委員肯定。</p> <p>5. 感謝委員建議。系統之長期穩定性將以持續監測目標污染物釋出程度方式作為評估依據。環境因子對底泥污染物釋出為重要因素，惟本期研究主要探討污染底泥在自然水體釋出情形，因此環境因子之影響並不在本期研究範圍。</p> <p>6. 感謝委員肯定，更多相關研究將於期中報告中呈現。</p> <p>7. 謝謝委員肯定。</p> <p>8. 謝謝委員肯定。</p>
<p><b>本署審查意見</b></p>	<p><b>計畫單位回覆</b></p>
<p>1. 人事費用專任助理薪資小計金額有誤，請修正。</p>	<p>1. 感謝委員提醒，經費編列已修正。</p>



行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

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

計畫年度	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它		主持人： 席行正
計畫名稱	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>研究計畫的執行現況、流程及方法已具體說明(Chap. 4)。</li> <li>計畫後續執行工作項目及內容已說明(P. 55)。</li> <li>計畫執行進度與預定進度符合，執行進度並無延遲。</li> <li>依期中報告所說明的成果，研究內容與計畫目的相符。</li> <li>本次報告屬於期中報告，完整的研究成果尚待於期末報告中說明。建議期末報告能根據研究內容提出具體的討論與建議，並建議說明研究成果與工程實務應用的關係。</li> <li>Chap.5 所示的 Cr，是總鉻？或全部均是 Cr(III)，若是後者，則 Cr 是以何種形態存在，建議說明。</li> <li>依期中報告的成果所示，本計畫目前的研究成果符合預期。</li> <li>有助理(或學生)參與本計畫的執行，符合土水污染人才培育的預期。</li> </ol>		<ol style="list-style-type: none"> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的建議。研究成果對於工程實務應用的價值，將在期末報告中，結合實驗的結果與數據來做探討。</li> <li>在水相的批次實驗中採用的是溶於硝酸體系的 Cr(III)標準品，於一般水體以錯合或離子形式存在。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> <li>謝謝委員的肯定。</li> </ol>	



<p>9. 土水污染為國內目前所面臨的議題，本計畫的執行對污染整治技術發展，環境整治政策與社會經濟發展有所助益。</p>	
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 對於未來可能商業化應用之硫化鐵及黏土礦來源宜加以探究說明。</li> <li>2. 對於所製備之吸附覆蓋材比重為何建議量測，並考量其對應用上，水流速對其移動之潛勢予以評析。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 自然界中黏土礦種類多樣，來源豐富。硫化亞鐵在未來商業化應用中，可由單質鐵與硫粉以一定摩爾比混合後高溫製得，製備工藝成熟。</li> <li>2. 謝謝委員的建議，吸附材之進一步物化特性分析數據會在之後的期末報告中補充完整。覆蓋材料選擇以較合適之粒徑，增加單位顆粒之比重使材料足以沉降至底泥表層為主。水流速度對於覆蓋層之穩定性為重要評估項目，惟本期研究主要以上流式管柱進行實驗。水流速度對於覆蓋層之穩定性可在後續橫向水平流系統中進行討論。</li> </ol>
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫對於選用牡蠣殼粉及磷灰石之吸附效果較佳，相關原因並未明確討論，尤其是牡蠣殼粉之比表面積僅 8.6m<sup>2</sup>/g，更宜有探討與說明。</li> <li>2. 本計畫規劃進行之水相吸附實驗，與後續覆蓋層之試驗間之關聯，宜有評估與說明。</li> <li>3. 底泥與重金屬混合之過程，如何可確認其培養完成？有何評估之指標？</li> <li>4. 活性覆蓋層之長期穩定性試驗，宜有合理之評估與說明。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的建議。牡蠣殼粉與氫氧基磷灰石的優勢原因討論請參照 5.3，牡蠣殼粉的吸附效果較佳初步推測與其能夠提高溶液的 pH 值造成沉澱有關，更明確的原因將會進一步結合多樣的材料物化特性分析數據來探討。</li> <li>2. 謝謝委員的建議。本計劃之水相吸附實驗提供了一系列數據，顯示了不同種吸附材料對於不同重金屬的吸附效果，其效果之優劣將直接影響到後續實驗中混合覆蓋層之配比，作為其配比的決策參考。</li> <li>3. 底泥添加重金屬之培養主要參考底泥品質評估手冊。其評估指標可測定底泥之 ORP 及表水重金屬濃度之變化。根據 Simpson et al.(2005)之建議，Cd、Ni、Cu 及 Zn 培養時間依序為 25-45 天，30-70 天，10-15 天及 20-40 天。故本次底泥以 60 天作為培養時間。</li> </ol>



	<p>4. 謝謝委員的建議，活性覆蓋法之長期穩定性將在上流式管柱進行實驗，期間測試水質因子及重金屬在表層水濃度，以評估活性覆蓋法之效益。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 本研究探討以活性覆蓋法，降低底泥中重金屬釋出之可以行性。延續前期活性碳為覆蓋材料計畫，本研究進一步探討應用廢棄物產製活性材料，探討其應用性。計畫已進行底泥採樣及特性分析，五種材料選擇及特性分析，及水相中鉻及銅吸附實驗，並製作模擬底泥系統培養。實驗進度符合規劃，報告書撰寫清楚。</p> <p>2. 前期計畫以汞為主，本年度納入其他四種常見重金屬，計畫設計邏輯性佳。建議能適度說明，選此四種重金屬當然是因為出現機率高，但也請補充原因；後續要混合各種金屬時，亦請考量與真實環境系統相近之情境(例如混合金屬種類及濃度)。</p> <p>3. 建議說明選用五種材料進行測試之主要原因、及可能優點，以使讀者更清楚理解研究背景。</p>	<p>1. 謝謝委員的肯定。</p> <p>2. 謝謝委員的建議。通過對近年來台灣河川底泥污染的重金屬的常見性與對人體健康的危害性這兩項因素綜合考量我們選出了這四種金屬，其混合濃度參照台灣 101 年度調查報告中河川底泥之重金屬濃度範圍（台灣行政院環保署，2012）。</p> <p>3. 謝謝委員的建議。選用這幾種材料主要為考慮於前兩期計劃中顯示良好吸附效果的材料，同時參照已有的文獻，考慮材料的成本及廢棄物資源最大化效益。其個別優勢請參照 3.5。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 整體而言，期中報告進度大致符合預期進度，研究成果有待後續實驗進行一段時間後方能評估。</p> <p>2. 本研究是否考量在複雜環境水體與底泥中其他物質，包括有機物，無機物與微生物可能對吸附材料吸附重金屬能力之影響。</p>	<p>1. 謝謝委員的肯定。</p> <p>2. 謝謝委員的建議。底泥為較複雜之體系，為考慮生物作用，有機物與無機物對於重金屬釋出之影響，本研究將持續監測水質因子如有機碳，氧化還原電位，硫酸根等因子列入考量，評估對重金屬釋出之影響。</p>



### 委員六

- |  |  |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 底泥重金屬培養時間預計為 2 個月，如何訂出時程？</li> <li>2. 承上，吸附底泥表面的重金屬特性為何？與同時存在的上層水中重金屬特性有何不同？</li> <li>3. 自溶解狀態重金屬移除後，移除的量是否均吸附於提供的吸附材上？</li> <li>4. 因水體酸鹼值改變或氧化還原電位改變所影響之溶解度是否造成沉澱？沉澱比例有多少？</li> <li>5. 本研究結果是否可提供吸附材料之選用參數、操作條件、預期吸附量等特性資料，作為實場使用時之技術參考資料？</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 底泥添加重金屬之培養主要參考底泥品質評估手冊。底泥性質與金屬特性影響底泥於金屬之平衡時間。根據 Simpson et al.(2005)之建議，Cd、Ni、Cu 及 Zn 培養時間依序為 25-45 天，30-70 天，10-15 天及 20-40 天。故本次底泥以 2 個月作為培養時間。</li> <li>2. 底泥為複雜體系，一般重金屬與底泥之鍵結型態可依照操作型定義以鍵結強度由弱至強可分為可交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態、有機物結合態及殘餘態。重金屬分佈於表層水型態則為膠體、錯合物與溶解性有機物質結合或以離子型態存在。</li> <li>3. 是否均吸附於材料上與材料與重金屬移除機制有關，移除機制可包括離子交換及重金屬以沉澱的形式被去除，因此材料移除重金屬並非完全吸附於材料上。</li> <li>4. 水體酸鹼值與氧化還原電位對於金屬之型態及生物可利用性具有一定程度影響。在偏鹼性水體，大部分金屬形成氫氧化物或氧化物之沉澱物。根據已有的文獻顯示牡蠣殼吸附重金屬確實包含提升溶液 pH 值造成沉澱的機制。底泥之氧化還原電位對於重金屬之釋出扮演重要的角色，在較低氧化還原電位利於鐵還原菌及硫酸根還原菌生長，藉由電子轉移方式，使污染物重新釋出。沉澱的比例受到多種因素的影響，在底泥環境中因素更加複雜。目前已有進行分離的嘗試，但尚未成功確實其沉澱比例。</li> <li>5. 本研究採用 TY03（桃園灌溉渠道）底泥為基地，參照台灣 101 年度調查報告中河川底泥之重金屬濃度範圍（台灣行政院環保</li> </ol> |
|--|--|



署，2012) 進行金屬配比來設計目標污染值，實驗結果傾向於適用在該種污染目標的配比設計，但通過該實驗可以發展出設計混合覆蓋層配比的一種方法學，為之後治理類似的污染目標提供參考價值。

**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	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人： 席行正	
計畫名稱	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本期末報告對計畫執行現況、流程及方法說明具體。</li> <li>2. 計畫後續執行工作項目及內容已於 p.62 說明。</li> <li>3. 計畫執行進度與預定進度查核表大致相符。</li> <li>4. 本期末報告並未說明執行進度是否落後，也未說明計畫執行期間的困難點。</li> <li>5. 本期末報告所提出的研究內容與計畫目的相符。</li> <li>6. 根據研究內容所提出之討論與建議的可行性與應用性的說明，建議應更具體，以期具參考意義。例如對 FeS 與汞之間的關係為國內經常採用的方式之一，本研究若能對此程序的參數加以說明當更佳。</li> <li>7. 本計畫執行有研究人員(學生或助理)參與。</li> <li>8. 本計畫的學術產出為：本期末報告與國內外研討會論文。</li> <li>9. 本計畫執行期間有研究人員(學生或助理)參與，人才培育符合預期。</li> </ol>		
	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的肯定。</li> <li>2. 謝謝委員的肯定。</li> <li>3. 謝謝委員的肯定。</li> <li>4. 本計畫的執行進度符合當初的設想，執行計畫期間在實驗設計，材料製備，系統假設上的困難均有逐步克服。</li> <li>5. 謝謝委員的肯定。</li> <li>6. 謝謝委員的建議。目前擬環境系統已經運作至第三個月，各項指標已經趨於穩定，相較於前兩個月的數據，更能呈現各覆蓋層的具體特點，並能對各覆蓋層在實場應用中的利弊作一些具體的評估。在修正稿中，也將採納委員的建議，結合國內外的文獻中已有的研究結果，對於不同材料吸附不同重金屬的參數做更細緻的探討。</li> <li>7. 謝謝委員的肯定。</li> <li>8. 謝謝委員的肯定。</li> <li>9. 謝謝委員的肯定。</li> <li>10. 謝謝委員的意見。本研究的預期成果並未將專利申請列入其中，本研究意在為底泥中重金屬的整治提供一個方法參考，為多種材料活性覆蓋層整治重金屬</li> </ol>		



<p>10. 本期末報告並未對研究成果提出專利申請，也未說明技術轉移的情況。</p> <p>11. 本計畫的執行與研究成果對土水污染整治的政策，以及對社會經濟發展的效益，不易由本報告中評估。</p>	<p>底泥提供材料使用的選擇和配比的建議。</p> <p>11. 謝謝委員的意見。本計畫的執行與研究成果可對河川底泥污染的整治提供一定價值的方法與數據參考。對於整治政策和對社會經濟發展的效益，需要再進一步結合實場經驗與社會經濟學研究方法再做評估。</p>
<p>委員二</p> <p>1. 計畫報告書撰寫內容豐富品質優良，對於預訂之工作進度皆有達成。</p> <p>2. 此計畫補助之最終目標為提供實務應用上之技術，請明確於結論中擴大說明此計畫之成果，並且針對研究成果與工程實務應用關聯進行比較說明，工程面、經濟面、社會面等面相討論，現在所提供之結論與建議過於簡略。</p> <p>3. 材料之取得說明應擴大為商業化可大量獲得之途徑，不應侷限於實驗用之取得途徑，始可為未來應用提供必要資訊。前期審查意見已有提及，請加以說明。</p>	<p>1. 謝謝委員的肯定。</p> <p>2. 謝謝委員的建議。本計畫的執行與研究成果可對河川底泥污染的整治提供一定價值的方法與數據參考。在工程上，提供一種針對需整治之底泥具體特點來調整混合覆蓋層配比達到最佳整治效能的思路。在經濟上，通過對以廢棄物為原料的材料之整治效能做探討，以尋求以更低成本與環境衝擊的方式來整治污染的方法。在社會面上，為污染整治政策的優化提供新的可能性。更具體的結論與建議將結合最新的數據於期末報告修正稿中繼續完善。</p> <p>3. 本研究中之牡蠣殼粉為 raw material，取得方便，產量豐富，由本土常見的廢棄物簡單處理而來。炭黑材料由廢棄輪胎高溫裂解製得，此製程同樣可擴大為商業化大量取得之途徑。實驗室中的 HAP 材料由牡蠣殼粉通過化學沉澱法製得，除了該方法之外，還可通過高溫煅燒等其他方式製備，製備 HAP 的方式多樣且技術成熟，HAP 材料亦已被廣泛應用於生物醫學領域作為骨填充、表面塗層以及支架使用。而環境領域之 HAP 材料由於其應用之不同，相比較生醫領域的 HAP，對於原料和製程的要求更低。高嶺土與</p>



	<p>硫化亞鐵這兩種材料在配比中比重較低，高嶺土為自然界中非常常見且低成本的黏土礦物，而硫化亞鐵亦有相應的工業級原料。因此研究中的材料均有其擴大為商業化大量取得之途徑。</p>
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 對於活性覆蓋材應用於底泥之重金屬吸附影響之試驗結果，似未具體呈現且模擬環境之系統是否已達到穩定？建議應予以說明。</li> <li>2. 本計畫對於牡蠣粉、磷灰石、高嶺土等材料之配比決策基準為何？最佳配比為何？對重金屬吸附之個別貢獻度為何？可否予以釐清？</li> <li>3. 請補充說明本技術未來實場應用之可行方案與限制條件，以利後續推動之參考。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的建議。本研究的擬環境系統在上傳期末報告初稿時該系統運作至第二個月，其後仍在繼續運作並持續採樣和進行樣品分析，並已將數據量跟進到三個月，在第三個月時，系統大致已呈現穩定狀態，各個管柱之覆蓋層的吸附效能與特點基本呈現，最新的數據將在期末報告修正稿中加以完善和補充。</li> <li>2. 本計畫對於牡蠣粉、磷灰石、高嶺土等材料之配比為根據已有的批次實驗結果以及底泥中含有的重金屬的不同比例不同做出的設計。根據批次實驗的結果，牡蠣殼粉與 HAP 材料對於 Cr, Cu, Zn 三種金屬擁有最佳吸附效果，FeS 和炭黑材料對於 Hg 的吸附效果最佳。根據各種材料對於各種重金屬的吸附效能，在不同比蓋層中再結合其不同的針對性(如預計最佳低成本方案)來設計不同的配比。</li> <li>3. 謝謝委員的建議。本研究人工培育之污染底泥作為整治對象，覆蓋層配比以人工培養(以台灣河川底泥之平均數據作為參考)之金屬濃度來設計。實際運用到實場當中時，應當因地制宜，根據需整治底泥之具體污染與重金屬濃度，目標整治之重點污染對象，以本研究之方法與結果作為參考，活用多種覆蓋材料，優先選擇低成本，循環易再生的材料作為覆蓋層，適當調節配比，來達到最佳整治效果。</li> </ol>



<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 本計畫為三年計畫的第三年。主要探討以吸附料覆蓋，降低底泥中重金屬釋出之可行性。延續前期活性碳為覆蓋材料計畫，本研究進一步探討應用五種廢棄物產製活性材料，探討其應用性。計畫內容包括底泥採樣及特性分析，五種材料選擇及特性分析，五種材料對五種重金屬之水相吸附實驗，以及底泥模擬實驗，並評估其成效。整體實驗內容多、報告撰寫詳細，並能適度解析。</li> <li>2. 建議能對五種重金屬、五種實驗材料，以表格方式進行綜合比較，說明材料各樣優缺點及適用性，以更能彰顯計畫成果。</li> <li>3. 以臺灣颱風、豪雨情境，河川、出海口底泥及其覆蓋物，建議後續能考慮底泥穩定性、以及沖刷情境，以更具應用性。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的肯定。</li> <li>2. 謝謝委員的建議。以表格方式呈現結果確實更佳。本研究將會在期末報告定稿增加以委員建議的方式來完善報告的內容，以期更清晰地呈現材料之特性。</li> <li>3. 謝謝委員的建議。本研究之擬環境系統在本期計畫結束後仍將持續運作，並計畫在第四個月加入模擬極端條件(如工業廢酸排入等)對於覆蓋層之影響之實驗。對於極端氣候條件以及結合台灣具體地形和覆蓋物之研究，未來亦希望能繼續以實驗方式做更深入的探討。</li> </ol>
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 整體而言，期末報告進度大致符合預期進度，部分研究成果如擬環境系目前僅有 2 個月資料仍有待後續實驗進行一段時間後方能評估。</li> <li>2. 本研究為多年期計畫，建議針對每一年的主要成果應做一總結。</li> <li>3. 圖 5-4 等溫吸附曲線針對每一種吸附材大多只有 2-3 個濃度實驗，是否具代表性請評估。</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 謝謝委員的肯定。本研究的擬環境系統在上傳期末報告初稿後仍在繼續運作，並已將數據量跟進到三個月，最新的數據將在期末報告修正稿中加以完善和補充。</li> <li>2. 謝謝委員的建議。在期末報告修正稿中將補上對每一年計畫的總結，以統整此三年計畫之具體成果。</li> <li>3. 在批次試驗中，每一吸附材與每一種重金屬選擇了三種濃度來做吸附。僅選擇三個濃度為考慮到研究中材料和重金屬種類的多樣性(五種材料與五種重金屬)，</li> </ol>



4. 針對 5.3-5.6 的結果是否能做一整合性討論。

考慮到計畫時程，綜合考量後決定。根據實驗的結果，三個濃度點的吸附結果大致上已經可以清晰呈現各種材料對於不同重金屬的吸附效能，亦可作為後期擬環境系統覆蓋層配比參考的主要依據。根據後期擬環境系統的結果，各管柱內不同覆蓋層對於重金屬的抑制能力亦與當初根據批次試驗結果做出的預期大致相符合。

4. 根據最新跟進至第三個月的數據，擬環境系統的六支管柱中各重金屬的濃度均已經趨於穩定，總體來說，實驗期間有覆蓋層的管柱內重金屬濃度的控制均明顯優於無覆蓋層的控制組管柱(尤其體現於 Ni, Cu 和 Hg),而覆蓋層的添加卻也不同程度的加大了管柱甲基汞釋出程度。在添加不同配比的覆蓋層材料的五支管柱內，重金屬濃度又因材料配比的的不同而各有特點，例如以炭黑材料完全取代 FeS 的管柱，雖然前期控制總汞的能力不如 FeS 更具優勢和迅速，但其後期控制甲基汞釋出的能力卻優於有添加 FeS 的管柱。更具體和完整的結果分析將於期末報告修正稿中繼續呈現。



## 專案基本資料表

<b>專案性質</b>	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	<b>專案類別(單選)</b>	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗	
<b>研究主題</b>	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他			
<b>申請機構系所</b>	國立臺灣大學/環境工程學研究所			
<b>機構地址</b>	台北市大安區舟山路 71 號			
<b>計畫主持人</b>	席行正	<b>職等/職稱</b>	教授	
<b>協同主持人</b>		<b>職等/職稱</b>		
<b>專案名稱</b>	<b>中文</b>	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
	<b>英文</b>	Using mixed active capping to remediate multiple heavy metal contaminated sediment		
	<b>關鍵字</b>	活性覆蓋法、重金屬、底泥		
<b>執行期程</b>	自 民 國 1 0 8 年 1 月 4 日 起 至 民 國 1 0 8 年 1 1 月 3 0 日 止			
<b>計畫主持人</b>	姓名：席行正      Email：hchsi@ntu.edu.tw		專線：02-3366-4374 手機：0958-499-588	
<b>專任助理</b>	姓名：                      Email：                      auanlie@outlook.com		專線：02-3366-4398 手機：0978-346-299	
<b>經費分析總表</b>	<b>專案實際支用經費</b>		<b>金 額</b>	<b>編列說明</b>
	1.	人事費用	300,063	此為實際支用金額
	2.	貴重儀器使用含維護費	14,250	
	3.	消耗性器材與主要費用	494,292	
	4.	其它研究相關費用	0	
	5.	雜支費用	9,577	
	6.	行政管理費	81,818	
	<b>專案計畫總金額</b>		<b>900,000</b>	

專案主持人：\_\_\_\_\_（簽名及蓋章）      日期：\_\_\_\_\_



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

**108 年度專案成果績效自評表**

一、專案基本資料

填表日期：108 年 10 月 25 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究專案 <input type="checkbox"/> 模場試驗
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 預防 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立臺灣大學/環境工程學研究所	計畫主持人	席行正
專案名稱	利用混合式活性覆蓋材整治受多重重金屬污染底泥		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

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

(一) 學術面

項目	目標達成程度		申請 預估數	期中 達成 數	期末 達成數	結案 達成率	備註 (說明未達成原因或學術 產出發表日期、發表處、 發表名稱、影響指數等)
	申請	期中					
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	2	200%	
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0	0%	
		(2)研討會論文	1	0	1	100%	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	1	0	1	100%	
		(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	6	6		100%	丁昱、陳祺、莊文歷、 蕭世盈、游書聞、諸安均
		(2)博士					
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
(3)形成研究中心							
(4)形成實驗室							
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						



## (二) 產業面

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



(三) 政策面

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

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

本計畫所得之成果與預期效應包括：

- 1.建立吸附材料對各種重金屬之等溫吸附及動力學模式，評估材料對重金屬吸附機制及涵容能力，建立吸附材料對於重金屬吸附之選擇以供未來在探討活性材料在覆蓋層配比之基礎建立。
- 2.研究吸附材料之間的組合及配比優化，應用於覆蓋層對於多種重金屬污染底泥封存之穩定性之評估，將有助於了解活性覆蓋層組合形式對於多重重金屬污染底泥之效益。
- 3.微型環境系統活性覆蓋法之重金屬溶出抑制，探討複合材料對重金屬屬抑制效能，驗證其可能性並期望可將結果放至中型系統乃至模場測試。
- 4.未來可針對污染場址之目標污染物，對活性材料覆蓋層組合配比進行調整達至整治效果，可廣泛應用在不同污染物之整治目標。



## 研究成果中文摘要

人類在近數十年之工業化活動，使重金屬排放已經在全球造成嚴重的污染問題，我國亦有污染嚴重之底泥場址。底泥可視為有機物及無機物之匯集地，超過底泥品質標準限值之污染物往往是兩種以上，因此開發整治受多重重金屬污染底泥之技術有其必要性。依台灣 101 年度重點河川底泥污染檢測成果，本研究鎖定台灣常見重金屬污染底泥，關切重金屬以 Cu, Cr, Zn, Ni 和 Hg 進行研究。此類物質通常具有毒害性，經由接觸或攝入生物體內後，將導致生物體病變或死亡，且難以仰賴生物體之消化循環系統排除體外、或藉由微生物分解降低毒害性。透過食物鏈造成生物累積作用，將嚴重影響水域環境與生態系統之平衡。活性覆蓋法(active capping)為一具有經濟可行性之現地整治工法，能降低污染物釋出至水體中，進而降低人體健康與生態風險。本團隊在前期研究計畫中，發現以活性碳混合黏土礦物作為活性覆蓋層能有效抑制總汞以及甲基汞的釋出，而黏土礦物之性質對於覆蓋層的穩定性有一定的影響力。因此本團隊將致力於開發混合式活性覆蓋層，以整治受多重重金屬污染之底泥，並評估其可行性與穩定性。

本期研究主要分兩部分。第一部分為單一吸附材對單一重金屬之水相吸附批次實驗，以了解各吸附材對各重金屬之吸附能力並作為混合配比之評估依據。本研究之吸附材選用廢輪胎碳黑、硫化亞鐵、氫氧基磷灰石、高嶺土與製備氫氧基磷灰石的牡蠣殼粉，進行吸附重金屬 Cu, Cr, Zn, Ni 和 Hg。第二部分為利用改良自 106 年度模場試驗計畫之微環境系統，探討混合式活性覆蓋層對於抑制多重重金屬之能力與穩定性。此部分實驗將使用桃園灌溉渠道底泥(接續前期研究)進行人工培養，使底泥同時含有一定濃度之重金屬 Cu, Cr, Zn, Ni 和 Hg。

第一部分的水相吸附實驗結果顯示，對於 Cu, Cr, Zn 和 Ni 來說，HAP 與牡蠣殼粉總體而言呈現最佳的吸附效果，碳黑材料(CB)的吸附效果次之，FeS 和 kaolin 的效果不明顯；而對於 Hg 來說，FeS 和 CB 是最佳的吸附材料。在第二部分的擬環境混合式活性覆蓋層實驗中，我們可以看到以碳黑材料主要作為穩定汞的材料，HAP 與 shell 合理分配比重的材料將會對整個擬環境系統的五種金屬及甲基汞的釋出起到最佳的抑制作用。本研究結果提供了一種以合理分配不同吸附材比重來達到多重污染環境治理的方法，更期望能進一步幫助國內底泥實場整治的實踐與應用。



## 研究成果英文摘要

Over decades of human industrial activities, heavy metal wastewater has been discharged to river streams causing severe pollution problems across the globe. In Taiwan, there are also highly polluted sediment sites. Sediment can be seen as a sink of organic and inorganic compounds, often resulted in multi-pollutants with concentrations exceeding the limit of sediment quality guidelines. Due to high toxicity, non-biodegradability, biomagnification and bioaccumulation, heavy metals in sediment have been proved to pose a serious threat to the aquatic environment. Therefore, developing a remediation technology to treat multi-heavy metals sediment is necessary. In this project, we focus on understanding the effectiveness of using various adsorbents for capture of copper, chromium, nickel, zinc, and mercury present in sediment, which are five of major heavy metals according to the survey report of Taiwan in 2012 on main rivers with contaminated sediment. Additionally, active capping is an economically-feasible in-situ method for sediment remediation, reducing contaminants release from sediment to overlying water, subsequently reducing human health and ecological risks. Based on several previous research, active capping with AC/clay has been proven effective in reducing mercury and methylmercury species released to overlying water. Therefore, in this research, the feasibility and stability of capping multi-heavy metal contaminated sediment with mixed active caps are further evaluated.

The proposed research can be divided into two parts. The first part is the aqueous batch experiments using five adsorbents to capture five heavy metals individually, in order to understand the adsorption affinity for each adsorbent. The capping materials include carbon black, kaolin, iron sulfide minerals (FeS), oyster shell and hydroxyapatite. The second part of the proposed research involves utilizing modified microcosms that were examined during the Year 2017 project to explore the multi-heavy metal inhibition and stability of mixed active caps. The sediment from irrigating canal in Taoyuan was collected then spiked with a fixed concentration of copper (Cu), chromium (Cr), nickel (Ni), zinc (Zn), and mercury (Hg). The adequate mixed active caps with respect to types and quantities were determined based on the aqueous batch experiments.

Aqueous batch experiments in this research have revealed that HAP and oyster shell had the better affinity to Ni, Cr, Cu and Zn and carbon black took the third place.



But towards Hg, FeS and CB played a more significant role in release inhibition. Results of operating the utilizing modified microcosms with composite materials showed that caps including CB could inhibit Hg and methylmercury better than FeS. Cheaper caps with more oyster shell powder couldn't reach similar effects than the one with more HAP dealing with Ni and methylmercury. We expect that this technique could be further scaled up in remediation of domestic contamination sediment in actual sites.



## 目次

第一章、前言 .....	1
第二章、研究目的 .....	3
第三章、文獻回顧 .....	4
3.1 污染底泥法規與管理 .....	4
3.2 污染底泥整治策略與架構 .....	7
3.3 活性覆蓋法之現況與展望 .....	11
3.4 底泥中的重金屬 .....	12
3.5 活性吸附材 .....	15
3.6 整治成本與工程實務 .....	17
3.7 前期研究與本期研究重要性 .....	21
第四章、研究方法與過程 .....	30
4.1 研究流程與架構 .....	30
4.2 材料製備 .....	31
4.3 底泥性質分析 .....	33
4.3.1 底泥酸鹼值分析 .....	33
4.3.2 底泥質地分析 .....	33
4.3.3 陽離子交換容量 .....	34
4.3.4 底泥有機質含量 .....	35
4.3.5 元素分析 .....	35
4.3.6 吸附材比表面積、孔體積與孔徑分佈測定 .....	36
4.3.7 高解析度場發射掃描電子顯微鏡 .....	36
4.3.8 元素分析(元素分析儀，EA) .....	37
4.3.9 吸附材表面官能基分析(X光能散佈儀，XPS) .....	37



4.3.10	水相中有機碳分析儀(Total organic carbon, TOC).....	37
4.4	水相等溫吸附批次實驗.....	37
4.5	微型系統實驗.....	39
4.6	重金屬鎳、鉻、銅與鋅之分析(ICP-OES).....	41
4.7	總汞及甲基汞分析.....	41
4.8	研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	43
<b>第五章、結果與討論</b> .....		<b>46</b>
5.1	底泥採樣.....	46
	.....	48
5.2	吸附材物化性質分析.....	49
5.3	水相吸附實驗.....	51
5.4	擬環境系統實驗準備.....	55
5.5	多重覆蓋層配比之決策.....	57
5.6	擬環境系統試驗之結果.....	58
	圖 5-10 添加炭黑材料的各管柱出現黑色懸浮固體 .....	63
<b>第六章、結論與建議</b> .....		<b>64</b>
6.1	結論.....	64
6.2	建議.....	64
6.3	三年期計劃回顧.....	65
<b>第七章、參考文獻</b> .....		<b>66</b>



## 圖次

圖 3-1 美國超級基金整治應變程序.....	5
圖 3-2 Kupryianchyk et al. (2015)所提出之污染底泥管理架構.....	10
圖 3-3 底泥環境中 AVS 與重金屬反應的機制圖(節錄自 Zhang et al. 2014)。	14
圖 3-4 Menzie et al. (2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本比較....	18
圖 3-5 噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備。(左)Menzie et al. (2016)使用之自製噴灑裝備； (右上、右下) Cornelissen et al. (2012) 施作船隻。	20
圖 3-6 機械混合覆蓋工法之施作設備。Cho et al. (2009)使用之(左)轉軸式鬆土機與(右) 注射式系統。	20
圖 3-7 AC 及 SAC 對於甲基汞(左)及二價汞(右)之等溫水相吸附線 .....	22
圖 3-8 AC 在不同鹽度下對不同汞濃度(左上:1 $\mu\text{M}$ ；右上:10 $\mu\text{M}$ ；左下: 50 $\mu\text{M}$ )之吸附 量與去除率 .....	22
圖 3-9 AC 在不同汞濃度(左上:1 $\mu\text{M}$ ；右上:10 $\mu\text{M}$ ；左下: 50 $\mu\text{M}$ )對不同環境因子形成 不同汞物種之吸附量 .....	23
圖 3-10 底泥競爭吸附實驗中，AC 及 SAC 在添加量 1%(左上)、3%(右上)及 6%(左下) 對於汞溶出抑制之效果 .....	24
圖 3-11 上流式微型系統圖示 .....	25
圖 3-12 微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥甲基汞溶出抑制之效果.....	26
圖 3-13 微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥二價汞溶出抑制之效果.....	26
圖 3-14 擬環境系統假設後；整體外觀(上)、底泥啟動時讓底泥沉澱過夜(中；day -98)， 以及加裝整流用發泡煉石(下；day -97) .....	27
圖 3-15 擬環境系統操作期間表水總汞(上)以及表水甲基汞(上)濃度變化；在 day 18— 31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區 塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為 .....	28
圖 4-1 本系列研究流程圖 .....	31



圖 4-2 氫氧基磷灰石粉末的製備過程.....	32
圖 4-3 美國農部土壤質地三角圖.....	34
圖 4-4 往復式恆溫水浴機.....	38
圖 4-5 擬環境系統反應器示意圖.....	40
圖 5-1 底泥採樣過程情形；(左)使用不鏽鋼鏟採取 0-15 公分深底泥於塑膠桶後，(右)現場測量其 pH 值。.....	46
圖 5-2 TY03 底泥質地分類圖.....	48
圖 5-3 製備 HAP 材料之裝置(左)與其過篩後的成品(右).....	49
圖 5-4 五種材料吸附五種金屬之等溫吸附曲線.....	53
圖 5-5 五種材料吸附五種金屬之去除率.....	54
圖 5-6 擬環境系統架設.....	55
圖 5-7 為配製重金屬溶液並與 TY03 底泥混合均勻之過程.....	56
圖 5-8 擬環境系統操作期間金屬濃度隨時間的變化，其中 Cu(a)，Cr(b)，Ni(c)，Zn(d)和 Hg(e)以初始濃度為 100%，甲基汞(f)濃度單位為 ng/L.....	60
圖 5-9 擬環境系統操作期間水質條件隨時間的變化(以初始濃度為 100%)包括總有機碳(a)、溶氧量(b)、導電度(c)、酸鹼度(d)氧化還原電位(e).....	62
圖 5-10 添加炭黑材料的各管柱出現黑色懸浮固體.....	63



## 表次

表 3-1 底泥品質指標項目及其上、下限值規定.....	4
表 3-2 對於污染底泥進行風險管理之建議原則 (USEPA, 2002).....	6
表 3-3 含汞底泥整治方法及實場研究(參考自 Anishinabek et al. 2016).....	9
表 3-4 活性覆蓋法應用之實場研究案例(節錄自 Patmont et al. 2015).....	12
表 4-1 底泥與水體總汞分析之品保品管結果.....	43
表 4-2 底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果.....	43
表 5-1 桃園灌溉渠道底泥採樣報告.....	47
表 5-2 TY03 底泥性質分析結果.....	48
表 5-3 五種吸附材料之比表面積、孔體積與孔徑分佈.....	49
表 5-4 五種吸附材料之元素組成分析 (wt%).....	50
表 5-5 五種吸附材料之吸附效能比較.....	52
表 5-6 底泥培養前後金屬濃度及釋出至上清液濃度.....	56





## 第一章、前言

人類在近數十年之工業化活動，使重金屬排放在全球造成嚴重的底泥污染問題，並使全球(包含我國)均有污染嚴重之場址。重金屬等污染物經人為活動排放至自然水體後，在底泥中經由穩定化作用而使生物可利用性降低(Salomons and Brils 2004；Rothwell et al. 2010)，但伴隨著環境條件的波動，例如：氧化還原電位、pH 值，離子強度等變化，甚至鑽探、漁業等人為活動，都可能間接促成污染物的再釋出(Dhanakumar et al. 2015；Gao et al. 2003)，而底泥中污染物經擾動而再釋出於水體環境也已經由許多實場研究證實( Brassard et al. 1997；Martino et al. 2002)。在眾多污染物中，重金屬(例如 As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb 和 Zn 等)由於具有不可降解性、生物累積性，以及生物放大效應等特性，使重金屬存在於水體中具有相當的環境風險，並在全球各地都有案例。在美國約有 70%的水體底泥具有污染的風險(USEPA 1997)，中國不僅沿海底泥環境受到密集工業活動的影響(Pan and Wang 2012)，在陸地上有高達 20%可耕地被發現存在重金屬污染的問題(Yuan et al. 2013)。而在我國 101 年調查報告中，目前台灣 11 條重點河川中對於八大重金屬的污染超過上限值者排名依序為：銅(9 條)、鋅(9 條)、汞(8 條)、鎳(7 條)、鉻(6 條)、鎘(4 條)、鉛(3 條)和砷(2 條)(台灣行政院環保署，2011)。因此，對於重金屬污染底泥的管理與整治相當迫切且重要。

鉻、鎳、銅及鋅一般以工業排放像是電鍍業、合金業等，或農田逕流 (agricultural runoff)，以直接排放或間接入滲至地下水等方式，排入河川水體中，其中部分毒性物質與重金屬物質吸附於懸浮固體後沉積成為底泥。鉻，常以三價鉻( $\text{Cr}^{3+}$ )或六價鉻( $\text{Cr}^{6+}$ )形式存在於環境中。三價鉻是人體需求的微量元素，但六價鉻則是具有生物毒害性。六價鉻化合物常具有腐蝕性及毒性，易造成皮膚潰瘍、呼吸道疾病或是肺癌等致癌的風險。鎳，通常以金屬態、二價鎳 ( $\text{Ni}^{2+}$ )的化合物型態出現。無機或有機鎳化物均具有毒性，二價無機鎳對人體危害較輕，有機鎳中毒症狀類似一氧化碳中毒，有致癌風險。鎳也是常見的致敏性金屬，約有 20%左右人對鎳離子過敏，鎳離子可以通過毛孔和皮脂腺滲入皮膚，引起皮膚過敏發炎(ATSDR, 2004)。銅，常以一價亞銅( $\text{Cu}^+$ )或二價銅( $\text{Cu}^{2+}$ )之化合物型態存在。銅為人體必要之微量元素，但過量攝取銅主要影響肝臟，引起肝病變及溶血作用，甚至腎衰竭及腦部病變。症狀可能發展為昏迷，肝壞死，血管坍塌和死亡(Winge and Mehra 1990)。鋅，通常以金屬態或二價鋅( $\text{Zn}^{2+}$ )的化合物形式存在。最常見的有氧化鋅( $\text{ZnO}$ )、難溶於水的硫化鋅( $\text{ZnS}$ )、易溶於水的氯化鋅( $\text{ZnCl}_2$ )等。水溶液鋅具有黏膜刺激性，誤食將導致呼吸窘迫、腎衰竭等作用。鋅雖為人體必要之微量元素，惟瞬間過量攝取，將導致噁心、嘔



吐、發燒、血液中高密度脂蛋白減少導致心血管疾病發生；若長期過量攝取，恐導致貧血、免疫力下降等鋅中毒現象。

汞，與前者所敘述的四種金屬不同，是唯一在常溫下為液體的重金屬，同時也能揮發成氣態元素汞( $\text{Hg}^0$ )。人為汞重金屬污染源包括煤炭發電、礦場、掩埋場及鹼氣工業中等工業活動(Yu et al. 2016; Lindqvist et al. 1991; Cheng and Hu 2011)，藉由沉降或逕流污染土壤、底泥或地下水體。汞因為具有高毒性、揮發性、生物累積性，被認為最具生物毒性之金屬。汞能以不同型態進入人體，食用受甲基汞 $[(\text{CH}_3\text{Hg}^+)\text{X}^-]$ 污染的海鮮或地下水可能破壞人體的神經組織，發展出神經退化相關疾病，例如：阿茲海默症、帕金森氏症，以及脊髓側索硬化症等等(Mutter et al. 2004)。元素汞為揮發態，會通過汞蒸氣呼吸進入人體造成肺病變及腫瘤、肌肉萎縮、腦部病變等等(Yau et al. 2014)。長期曝露在汞污染環境中會造成腎臟、心臟，甚至是免疫系統的病變(Hsiao et al. 2011)。

活性覆蓋法在近年逐漸受到重視，所使用的材料比起傳統覆蓋法較為節省進而減少成本。已有許多文獻指出利用混合活性碳與其他不同的物質鋪設的活性覆蓋法能有效降低多氯聯苯(PCBs)、多環芳烴(PAHs)、有機物等污染物的濃度、生物有效性、生物累積性及移動性(Zhang et al. 2016)。其反應設計使用活性材料來吸附、吸收降解等機制以降低污染物移動性、毒性和生物可利用性。直到2013年，全球已經有超過25個相關實場研究陸續被發表，但多為應用於有機污染物之整治而針對重金屬底泥較少有報導。雖然如此，許多研究論文以及實驗結果皆提出活性覆蓋法應用於重金屬的可能性(Ghosh et al. 2011; Taneez et al. 2018)。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 第二章、研究目的

活性覆蓋法整治汞污染底泥之功效在本團隊前期研究中獲得證實，並能有效降低甲基汞釋出至表面水中；但實場之底泥環境複雜，受多種重金屬污染，為將活性覆蓋法應用於實場，針對多重重金屬之溶出抑制探討有其必要性。

本研究新穎性方面：回顧過去研究文獻發現，研究多針對單一材料或至多兩種材料。但因應更複雜的實場條件，多種材料組成的覆蓋層勢必成為重要的 knowhow。本研究試圖混合四種不同材料(廢輪胎碳黑、氫氧基磷灰石、硫化亞鐵與高嶺土)進行底泥重金屬吸附試驗，並嘗試以各吸附材對重金屬吸附能力作為混合覆蓋材之配比決策依據，預期抑制效果可透過上流式管柱微型系統得到驗證。

本研究應用性方面：近年來，陸續有將活性覆蓋之觀念應用於重金屬整治之實場化研究。在許多文獻回顧中，亦把重金屬整治列為活性覆蓋法發展方向。活性覆蓋法相比起其他整治方法具有相當潛力，尤其出海口底泥通常為工業廢水排放最終匯。本研究之成果可做為未來評估底泥整治方法選用、材料選用之依據。另外，本研究部分使用廢棄材料製成之活性材料，預期本研究之成果可開啟另一項廢棄物再利用的可能性。



### 第三章、文獻回顧

本章節將整理過去研究與底泥相關法規，以建構本研究之思維脈絡。目前國內外底泥管理多以風險為導向而非污染物總量，美國在這方面具有相關管理指引值得我國在處理底泥污染時借鑑(見本章節 3.1)。現地整治方法多以降低危害風險為目的，相較於離地整治因不需要開挖較具有經濟可行性，但其有效性(降低風險)與長期效益皆須許多研究佐證。本研究內容為利用活性覆蓋法整治具高潛在風險之多重重金屬污染底泥，因此相關整治策略與技術也整理於文中(本章節 3.2)。活性覆蓋法作為目前最新之整治技術，其技術及成本考量均作為可行技術應用性之評估(本章節 3.3)。重金屬在底泥中型態受到環境條件改變，造成釋出到水體之影響(本章節 3.4)。活性材料因具有化學及物理吸附的特性，且不同材料對於重金屬之吸附能力皆有不同程度效果。本文整理所關切之重金屬及材料上之探討(本章節 3.5)。

#### 3.1 污染底泥法規與管理

污染底泥管理法規底泥品質標準(Sediment Quality Guidelines, SQGs)為一項重要之底泥管理用之工具，並廣為各國作為制定其底泥整治目標之依據。我國環保署依「土壤及地下水污染法」於 101 年 1 月發布「底泥品質指標分類管理及用途限制辦法」，並規範四大類之底泥品質指標項目：重金屬(8 種)、有機化合物(19 種)、農藥(8 種)及其他有機化合物(6 種)，底泥重金屬之品質指標見表 3-1。其中濃度超過上限值時即啟動環境影響與健康風險評估與整治可行性評估。而在 101 年調查報告中，目前台灣 11 條重點河川中對於八大重金屬的污染超過上限值者排名依序為：銅(9 條)、鋅(9 條)、汞(8 條)、鎳(7 條)、鉻(6 條)、鎘(4 條)、鉛(3 條)和砷(2 條)(台灣行政院環保署，2011)。因此，對於重金屬污染底泥的管理與整治相當迫切且重要。

表 3-1 底泥品質指標項目及其上、下限值規定

底泥品質 指標項目	砷 (As)	鎘 (Cd)	鉻 (Cr)	銅 (Cu)	汞 (Hg)	鎳 (Ni)	鉛 (Pb)	鋅 (Zn)
上限值 (mg/kg)	33	2.49	233	157	0.87	80	161	384
下限值 (mg/kg)	11	0.65	76	50	0.23	24	48	140

註：[底泥品質指標、分類管理及用途限制辦法]是環保局與民國101年1月4日發佈施行，其中針對底泥品質訂定各種污染物的上下限



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

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

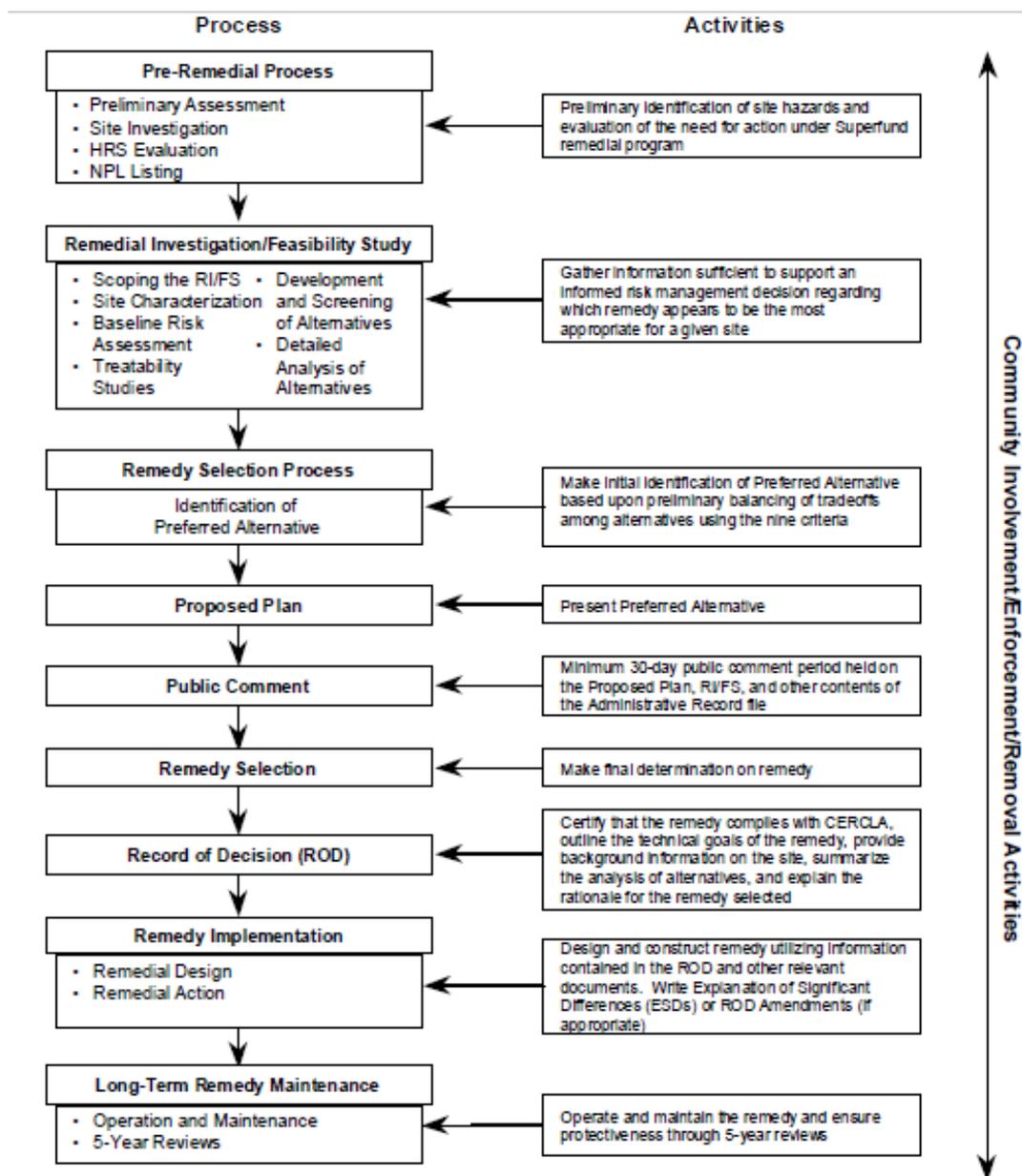


圖 3-1 美國超級基金整治應變程序



美國在此污染底泥管理架構下，另外有 11 原則作為執行準則(USEPA 2002)，從場址篩選到整治方法選用與整治後續管理，如下表 3-2 所示。

表 3-2 對於污染底泥進行風險管理之建議原則 (USEPA, 2002)

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



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

11.	Monitoring during and after sediment remediation to assess and document remedy effectiveness
-----	--

### 3.2 污染底泥整治策略與架構

全球人類活動造成重金屬排放到環境造成土壤及底泥的嚴重污染，污染土壤與底泥的管理也成為目前全球重要且急迫的議題之一，並在技術上與成本效益上面臨很大的挑戰。以現有技術來說，重金屬污染底泥有四種主要的整治方法：開挖法(dredging)、電化學法(electrochemical)、覆蓋法(capping)，和監控自然恢復法(monitored natural recovery)。

一般重金屬污染底泥以開挖法配合淋洗法(washing)，將受污染底泥中重金屬轉移至淋洗液。為提高淋洗對底泥重金屬移除，常搭配添加劑的使用如王水酸淋洗法、金屬螯合劑或活性界面劑。此類添加劑可促進底泥中金屬溶解及脫附等作用。汞因在常溫為液態，其沸點比其他重金屬較低，一般在高濃度汞污染的場址中，開挖法配上熱脫附技術(thermal desorption)是能在短時間內達到高去除率的方法。熱脫附技術利用高溫使汞從土壤中脫附，並藉由尾氣回收裝置產生有經濟效益的汞(Wang et al. 2012)。Morris et al. (1995)展示了利用熱脫附法將汞污染土壤加熱到 600°C，成功將 90%汞從土壤中去除，而且在尾氣中能有效率地回收。而台灣的中石化安順廠在第一階段的整治中，先用化學淋洗將汞與戴奧辛濃縮成濾餅，再使用旋轉窯處理程序進行熱脫附(張皇珍，2014)。雖然熱脫附程序能有效去除高濃度汞污染底泥，但其成本高昂，也對底泥環境本身造成相當大的傷害，除此之外，也有處理不完全導致汞殘留造成的二次風險(張皇珍，2014；Zhang et al. 2016)；而當被處理的污染場址屬於中低度污染時，開挖並使用熱脫附法便不具經濟效益，因此必須提出其他更環境友善且較低成本的做法。為彌補現行汞底泥整治技術的不足，許多新興方法開始被發展出來，包括：活性覆蓋法(active capping)、植生復育法(phytoremediation)、硝酸添加法(nitrate addition)、硒添加法(selenium addition)、稀釋客土法(enhance natural recovery, ENR)等等。各種方法應用於場址整治研究如表 3-3。

電化學法為利用直流電壓和電流通過兩極間包圍底泥區域，通電使置入底泥中電極形成磁場，產生電滲透(electroosmosis)，電遷移(electromigration)等電化學現象，使底泥中污染物朝向電極移動。在電極上累積之污染物最終以電鍍、



共沉澱等方式移除(Reddy et al. 2001)。底泥中細顆粒因吸附性佳、親和力高，溶液吸附有機質或重金屬等，且有較大值表面積，故對污染物承載相對較高(Jones and Turki 1997)。故在電極的作用下，污染物較高之細顆粒受電場的作用顯著，對細顆粒具有較佳的移除效果。

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

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



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

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

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

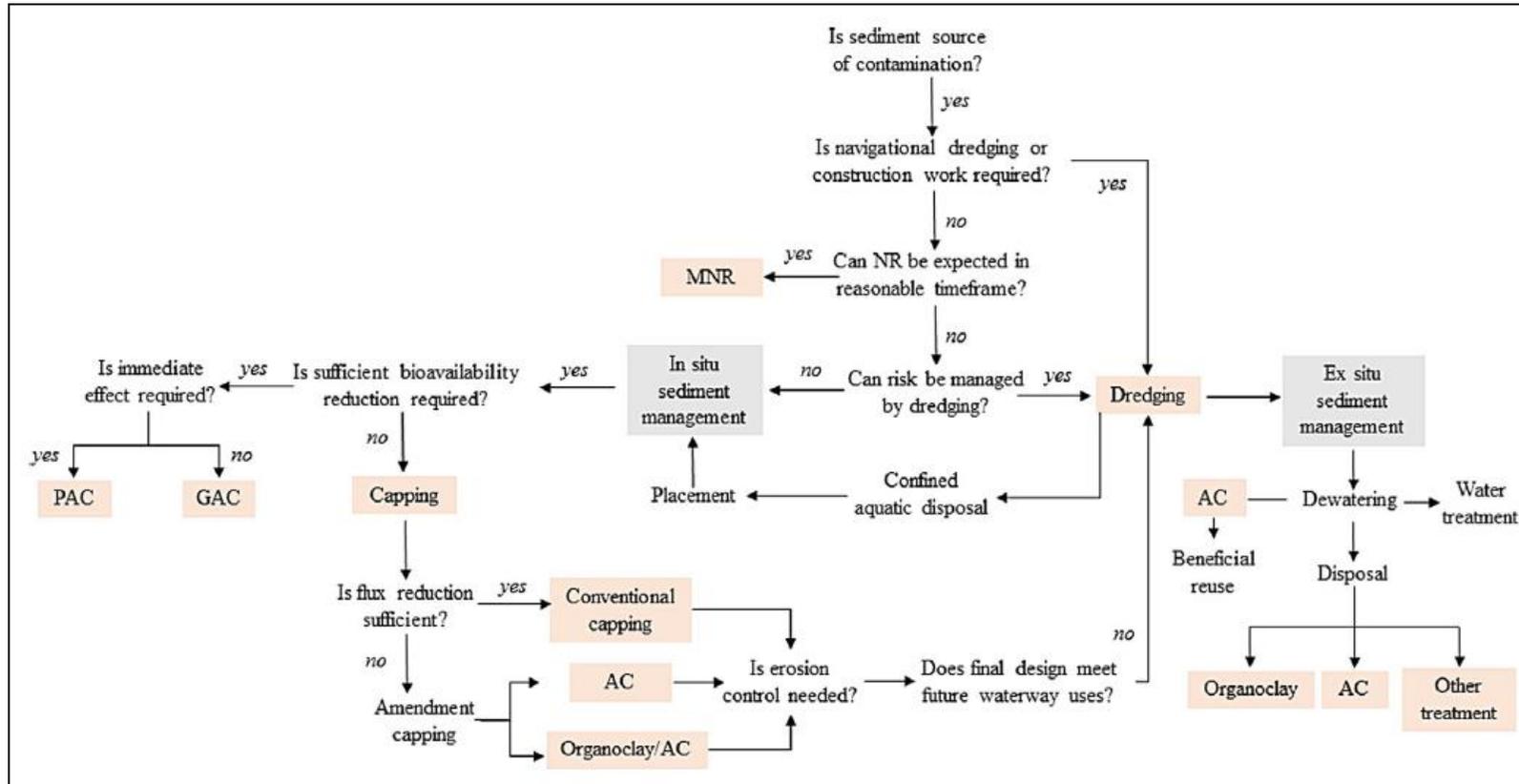


圖 3-2 Kupryianchyk et al. (2015)所提出之污染底泥管理架構



### 3.3 活性覆蓋法之現況與展望

重金屬污染底泥整治除了須考量整治成效外也需考量成本，因此以風險為基礎(risk-based)的整治需求較符合目前底泥整治趨勢。傳統處理重金屬污染底泥工法通常包含開挖(dredging)，並配合溼處理(化學淋洗)去除底泥中的污染物。但這樣的離地處理(ex-situ)策略除了可能造成龐大成本(約新台幣 2000~6000 萬元/公頃；由 Menzie et al. 2016 及 NRC 2007 估算)也可能在處理過程中造成大量的污染物再逸散(Balchand and Rasheed 2000; Crowe et al. 2010; de Leeuw et al. 2010)，或因水深太高而不具可行性(Ghosh et al. 2011)，甚至在整治後依然有殘留而無法達到整治標準(NRC 2007; 張皇珍, 2014; Zhang et al. 2016)，因這些原因和限制常使利益相關者卻步。以風險為基礎的管理策略較傳統策略不同，乃以污染物在底泥中的風險潛勢為主要考量而非總量，因此更具彈性，更能綜合考量利益相關人、社會層面，以及環境功能制定整治目標(Kwok et al. 2014)。此外，風險為基礎的管理策略使得除了離地整治策略外，讓現地(in-situ)整治策略能提供離地整治方法的不足，且因為不需要開挖的昂貴成本，通常比起傳統工法更具經濟可行性。

活性覆蓋法在近年逐漸受到重視。活性覆蓋法跟傳統覆蓋法不同之處在於所使用的材料，活性覆蓋法使用活性材料(例如：活性碳，生物炭等)而非傳統細砂或低污染土壤。活性材料能藉由吸收、吸附等化學或物理活性降低土壤中污染物的移動性(mobility)、生物毒性(toxicity)，以及生物可利用性(bioavailability) (Zhang et al. 2016)，而非單純的隔離機制，故可產生更好的阻絕效果。也因為有更好的阻擋效果，活性覆蓋法所使用的材料比起傳統覆蓋法較為節省進而節省成本。舉例來說，12 mm 厚的活性材料理論上可以取代 1 m 厚的沙子達到同樣覆蓋效果(Olsta 2007)。活性覆蓋法除了可處理已經造成污染的底泥外，也對新沉降的污染有潛在的去除效果。實場研究也逐漸證實活性覆蓋法能有效隔離並降低底泥中到表層水中污染物之通量達一年之久(Cornelissen et al. 2011)，顯示活性覆蓋法運用在污染底泥整治是相當具潛力的。直到 2013 年，全球已經有超過 25 個相關實場研究陸續被發表(表 3-4)，但多為應用於有機污染物之整治，針對含重金屬底泥使用活性材料之活性覆蓋法至今尚少有完整文獻可供參考。



表 3-4 活性覆蓋法應用之實場研究案例(節錄自 Patmont et al. 2015)

地點	目標污染物	施工方法	文獻
Trondheim Harbor, 挪威	多環芳香烴、 多氯聯苯	將漿狀(slurry)活性碳預拌後用農業噴灑器直接施加於底泥上	Cornelissen et al. (2011)
Greenlandsfjords, 挪威	戴奧辛、呋喃	將漿狀(slurry)活性碳預拌後直接施加於底泥上	Cornelissen et al. (2012)
Bailey Creek, 維吉尼亞, 美國	多氯聯苯	將活性碳(SediMite®)以噴灑器直接噴灑	Ghosh et al. (2012)
Tittabawassee River, 密西根, 美國	戴奧辛、呋喃	將活性碳(AquaGate™)和生物炭使用旋轉盤噴灑	Chai et al. (2013)
Lower Canal Creek, 馬里蘭, 美國	汞、多氯聯苯	將活性碳(SediMite®)以噴灑器直接噴灑	Menzie et al. (2014)
Puget Sound Shipyard, 華盛頓州, 美國	汞、多氯聯苯	將活性碳(AquaGate™)和生物炭直接施加	Johnston et al. (2013)

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

### 3.4 底泥中的重金屬

實場廢水中經常含有種類複雜的重金屬，廢水排出後重金屬常以游離態進入河川與海口，並透過化沉澱、膠結、錯合、離子交換及吸附等物理化學作用而沈降於河川底部，累積於底泥中。同時，底泥可透過不同環境因子(例如 pH、ORP、底泥粒徑大小)使重金屬再釋出而進入水體，接著經由食物鏈進入動植物體內，甚至進入人體造成健康危害與生態損害。在底泥中，重金屬的毒性深受環境中配位基的存在與隨時間沉積老化所影響。一般以游離態的重金屬離子是



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

最具生物可利用性，而隨著沉積時間拉長，重金屬之生物毒性與生物可利用性將可能降低，其他不穩定的金屬物種對生物可利用性亦有不容小覷的影響力 (Chapman and Wang 1998; U.S. EPA 2005; Costello et al. 2015)。部分金屬（例如 Cu、Ni 和 Zn）在底泥與水體環境中的生物可及性，則受其對固相硫化物、有機碳和金屬氧化物的親和力影響 (Danner et al. 2015)。因此對於重金屬的整治，了解場址底泥特性與環境因子是非常重要的 (Hou et al. 2013; Nizoli and Luiz-Silva 2012)。

底泥環境中存在許多能與重金屬鍵結的固相影響因子，進而影響重金屬的生物可利用性與生物毒性，如酸可揮發性硫化物 (AVS)、有機物、鐵錳氧化物與底泥性質。在厭氧環境下，底泥中的硫酸鹽還原菌 (SRB) 可還原硫酸鹽形成 AVS (De Jonge et al. 2011)，底泥深度越深 AVS 濃度越高，在底泥中的分布隨著孔隙水中的物化特性、季節性的變化而有所不同。在缺氧環境中，諸如二價硫 ( $S^{2-}$ )、硫化亞鐵 (FeS)、四方硫鐵礦 (FeS)、硫複鐵礦 ( $Fe_3S_4$ ) 的硫化物種因為鐵可被其他重金屬 (如：Cu、Zn) 置換而形成不溶性的金屬硫化物 (CuS、ZnS)，因此 AVS 被認為是金屬分配至固相上重要的影響因子，通常這些不溶性顆粒可降低重金屬的生物可利用性，其相關機制如圖 3-3 所示 (Zhang et al. 2014)。另外，二價汞與還原態硫結合而成的硫化汞 (HgS) 穩定係數可高達  $10^{53}$ ，比起汞與溶解性有機物結合物 (穩定係數約  $10^{22-28}$ ) 還高 (Ravichandran 2004)，因此能和溶解性有機物 (DOM) 競爭汞的吸附位置，減少孔隙水中二價汞的濃度，並穩定的貯存在土壤中而大幅減少甲基化的風險 (Kampalath et al. 2013; Wang et al. 2012)。許多相關研究曾報導底泥顆粒中的有機碳含量越高則重金屬在底泥中的濃度越高，此現象在底泥顆粒越細時更加明顯。因為有機物的配位基與金屬有很好的親和力，易形成金屬複合物 (metal complex) 而分配到固相上，有些研究則是以「吸附」解釋金屬與有機物的鍵結 (Burton et al. 2006; Zhang et al. 2014)。鐵錳氧化物是底泥表層常見的礦物主成分，由於其表面積大，對金屬 Fe、Cr、Mn 和 Ni 甚至是 TOC 都具有高顯著吸附容量 (Fernandes et al. 2011)。此外，底泥顆粒性質不同，對重金屬的吸附與傳輸有顯著的影響。像是蒙脫石是底泥環境中常見的黏土礦物主成分，其粒徑小含有較大的表面積，且擁有許多吸附點位，因此被認為是自然界中良好的金屬吸附劑。

在底泥環境中，對重金屬具有影響力的水相因子有 pH、氧化還原電位 (ORP)、鹽度與 DOM。這些環境因子皆有可能改變重金屬存在的形式，而增加或是降低其生物可利用性與環境的危害。通常在高 pH 值之環境下有助於吸附材吸附重金屬或是促進重金屬沉澱反應，而在低 pH 之酸性條件下會降低有機



物、鐵錳氧化物、黏土礦物及溶解性硫化物表面帶負電荷，減弱金屬的結合強度，使金屬難以被保留在底泥中而釋放至水體中(Guven et al. 2013)。在低 pH 下，水體中的 Cr 以三價為主，並以絡合(complexation)或離子形式存在，穩定地分散在溶液中。底泥環境中 ORP 也是影響重金屬移動性的重要因子，ORP 增加會促使硫化物的氧化與有機物的降解，進而導致重金屬的溶出，在 Speelmans et al. (2010)的研究中指出濕地中的 Cu、Zn 的生物累積性受 ORP 之影響。底泥中的硫酸鹽還原菌、鐵還原菌等厭氧菌會將重金屬汞轉會為強力神經毒甲基汞，因此對於汞的轉換 ORP 也是重要的影響關鍵之一。ORP 同時也是決定水體中 Cr(III)與 Cr(VI)分配的因素，更是決定了 Cr 在環境中的生物毒性(Magar et al. 2008)。水體環境中的鹽度越高，會抑制 SRB 的生長與活性，減少  $\text{SO}_4^{2-}$  的還原，使水中游離態重金屬不易轉換至固相而提高了生物可利用性(Hou et al. 2013)。溶解態中的二價汞會和水中的氯結合形成氯汞化合物，並隨著鹽度的增加而形成帶三個與四個氯的化合物( $\text{HgCl}_3^-$ 、 $\text{HgCl}_4^{2-}$ )，進而影響被吸附的效果。DOM 之表面含有微量的含氧官能基(如: carboxyls 與 phenols)、含硫官能基和含氮官能基，皆對重金屬有很好的親和力。根據 Yan et al. (2017)的研究結果，作者發現在淡水環境下眾多與 DOM 親和力很強的重金屬中，其中溶解態的 Zn、Hg 和 Ni 與 DOM 的總吸附位(binding sites)有很好的相關性。當水體環境中存在二價硫與 DOM 時，會形成 Hg-S-DOM 奈米晶體，並被認為對其生物有效性有巨大影響(Graham et al. 2012)。另外，在酸性條件下，DOM 對 Cr(VI)有強還原能力，並且能與 Cr(III)形成複合物(Leita et al. 2009)。

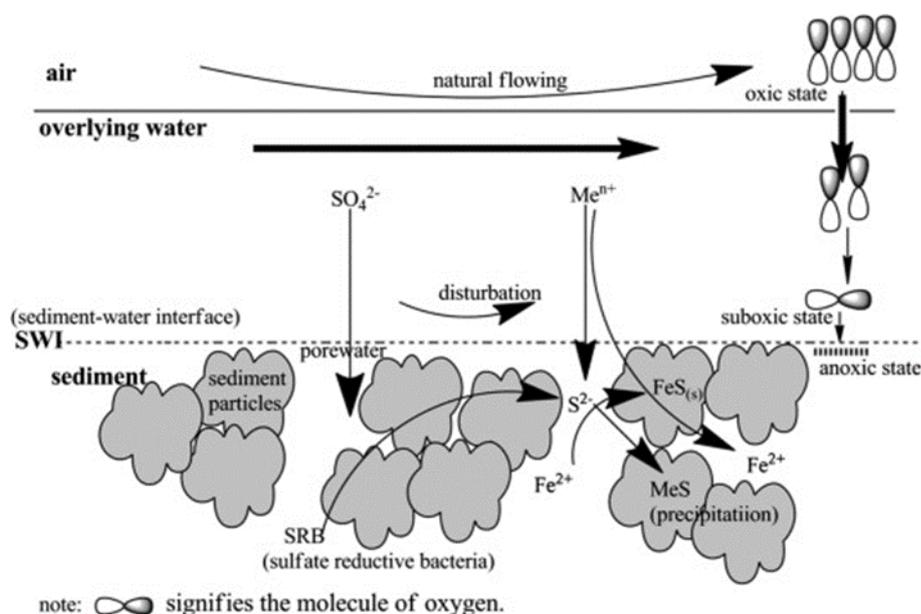


圖 3-3 底泥環境中 AVS 與重金屬反應的機制圖(節錄自 Zhang et al. 2014)。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

### 3.5 活性吸附材

碳黑材料(CB)(e.g., 生物碳, 活性碳等)的封存機制多以吸附為主, 因此比表面積與其表面官能基對於其封存成效有重要影響。碳黑對於有機污染物、汞以及重金屬皆被報導在底泥環境中有顯著吸附效果。Huang et al. (2017)發現當底泥施加生物炭時, 底泥中可萃取態中的 Cd 與 Zn 皆有顯著下降, 但當施加量大於 50 mg/kg 時, 便會減少微生物菌群的豐富度。本研究團隊在前期研究探討活性碳對汞的吸附, 發現 3%之活性碳添加量在批次實驗中對總汞溶出抑制達 99.88%(4 天), 並在上流式微環境系統中之甲基汞溶出抑制效果達 77.8–99.8%(17–40 天)。國外研究亦顯示在實場規模整治有機污染物下(PCBs、PAHs, 及 DDT 等), 2–5%添加量之活性碳皆有良好溶出抑制效率(Cho et al. 2007; Cho et al. 2009; Cornelissen et al. 2012; Ghosh et al. 2011)。除了整治成效, 亦須考量活性碳添加對於水體底棲生物之負面效應。Nybom et al. (2012) 比較了不同劑量與大小之活性碳對於加州黑蟲(*Lumbriculus variegatus*)生物負面效應之影響, 並發現 *L. variegatus* 隨著添加量越高、顆粒越細而有較顯著之生物負面效應(生物量減少、生殖力下降)。在本研究中, 我們採用廢輪胎作為碳黑材料的來源, 廢輪胎經過粉碎和高溫裂解後成為碳黑, 是一種成本較低且能實現廢棄物循環利用和資源效益最大化的材料。根據本研究團隊已有的測試, 這種碳黑材料的吸附效果與同期實驗中使用的商業活性碳材料相當, 比經過高溫開孔處理後的廢輪胎碳黑材料更好, 無需再經過更高溫的活化處理, 即可達到良好的吸附汞的效果, 去除率可達到 60–80%。由已有的關於含有廢輪胎碳黑材料的吸附劑吸附重金屬鉻 ( $\text{Cr}^{6+}$ ) (Nadhem K et al. 2001) 的研究結果顯示, 所有類型的含碳材料都在低 pH 環境下顯現更高的吸附能力, 在 pH=2 時可達到最大程度的去除。

氫氧基磷灰石(hydroxyapatite; HAP)為一種磷酸鈣陶瓷材料, 其 Ca/P 莫爾比為 1.67, 化學式為  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ 。HAP 因為具有良好的生物相容性(biocompatibility)、生物活性(bioactivity)與近似於鈣化礦物質之特性, 使其成為良好的生物醫學材料。在環境工程領域, 也有許多研究發現 HAP 對於水環境中的重金屬(e.g. Cd 和 Pb)具有良好的吸附能力(Li and Ye 2017; He et al. 2013)。HAP 之製備方法具有許多種, 例如: 濕式沉澱法(wet precipitation)、微波法(microwave)、水熱法(hydrothermal)、溶膠凝膠法(sol-gel)以及微乳化法(microemulsion)(Kumar et al. 2017)。另外, HAP 可由蛋殼、蝸牛殼、貝殼、牡蠣殼等廢棄物材料製備而成, 使其在環境應用上更具潛力(Murugan and Ramakrishna 2005; Kumar et al. 2017)。在本研究中, 我們亦採用牡蠣殼作為材



料的來源。

硫化鐵礦物( $\text{Fe}_x\text{S}_y$ )在許多研究中發現對於二價重金屬有良好的封存效率，例如： $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 和  $\text{Hg}^{2+}$ 等(Wharton et al. 2000; Wolthers et al. 2003; Morse and Arakaki 1993; Ito et al. 2004; Özverdi and Erdem 2006)。自然界中常見的硫化鐵礦物有赤鐵礦 ( $\text{FeS}_2$ )、無定形硫化亞鐵 ( $\text{FeS}$ )、馬基諾礦 (mackinawite,  $\text{FeS}$ ) 與硫複鐵礦 ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) 等多種類型。以馬基諾礦為例，馬基諾礦常由沉積物中的無定形硫化鐵逐漸結晶而成，是缺氧沉積物中酸性揮發性硫化物的主要成分之一，以其清除微量金屬的能力而聞名。有研究 (Liu et al. 2008) 針對馬基諾礦中的  $\text{FeS}$  對於二價汞 ( $\text{Hg}$ ) 的吸附能力做探討，發現  $\text{FeS}$  對  $\text{Hg}$  (II) 的吸附過程包括沉澱和吸附，但其主要機制是通過沉澱來去除  $\text{Hg}$  (II)，占去除總汞約 77%。在多個類似研究中，吸附效率均可達到 99.9% (Jeong et al. 2007, Liu et al. 2008)。而在 Wang et al. (2019) 的研究中，奈米顆粒  $\text{FeS}$  在水相中以吸附與共沉澱去除  $\text{Cr(VI)}$ ，且  $\text{FeS}$  之吸附容量可達到 1046.1 mg/g。在本研究中，我們亦選用市售的硫化亞鐵 ( $\text{FeS}$ ) 作為吸附材料，以維持實驗材料的均質和成分恆定。

黏土材料(clay materials)作為一種天然材料，其相對較低的成本和生態安全性(ecological safety)使得它逐漸成為一種極具吸引力的土壤修復劑(Yin and Zhu 2016)，且黏土與其他低成本的材料相比，其吸附效果往往水準相當甚至更佳。綜合考量吸附效率及易取得性後，本研究中以高嶺土(kaolinite)作為黏土類吸附材料。高嶺土在自然界中含量豐富，不再需要另外的處理即可作為吸附材料的黏土礦物。高嶺土是一種代表性的層狀鋁矽酸鹽礦物，其中以 Si 為中心的四面體和以 Al 為中心的八面體結構呈現 1:1 的比例。高嶺土的永久結構電荷(permanent structural charge)較小，因此陽離子吸附主要發生在帶有質子的表面官能基，例如在片材邊緣暴露的矽醇 (silanols,  $\text{Si-OH}$ ) 和鋁醇(Aluminol,  $\text{Al-OH}$ )，形成穩定的絡合物 (在矽醇或鋁醇和重金屬陽離子之間)，表現出較好的對重金屬的吸力。許多研究顯示在水溶液中高嶺土對於  $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Co(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ 、and  $\text{Cu(II)}$ 均有較好的吸附能力 (Yavuz et al. 2003)。

使用牡蠣殼(oyster shells)作為吸附材料，無需任何預化學處理，既是純天然材料在污染整治上的應用，也是廢棄物附加價值的再開發。牡蠣殼的成分主要為  $\text{SiO}_2$ (30.7%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (6.8%)和  $\text{CaCO}_3$ (60.5%)且在 pH 為 2 時被證明對  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ 均有良好的吸附效果(Hsu 2009)。成分類似的材料蟹殼(crab shells)亦被證明在 pH 為 5 左右時在水相中對多種特定的重金屬如  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ，甚至多重重金屬具有良好的吸附能力(Dong 2003)。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

上述本研究中之牡蠣殼粉為 raw material，取得方便，產量豐富，由本土常見的廢棄物簡單處理而來。炭黑材料由廢棄輪胎高溫裂解製得，此製程同樣可擴大為商業化大量取得之途徑。實驗室中的 HAP 材料由牡蠣殼粉通過化學沉澱法製得，除了該方法之外，還可通過高溫煅燒等其他方式製備，製備 HAP 的方式多樣且技術成熟，HAP 材料亦已被廣泛應用於生物醫學領域作為骨填充、表面塗層以及支架使用。而環境領域之 HAP 材料由於其應用之不同，相比較生醫領域的 HAP，對於原料和製程的要求更低。高嶺土為自然界中非常常見且低成本的黏土礦物，而硫化亞鐵亦有相應的工業級原料。因此研究中的材料均有其擴大為商業化大量取得之途徑。

### 3.6 整治成本與工程實務

目前應用於實場之活性覆蓋法皆以炭黑材料為主之混和材料，例如 SediMite<sup>®</sup>或 AquaGate<sup>®</sup>，其中材料之混和成分並未公開，因此本章節將單就成本與實務施作進行案例分析。

以炭黑之活性覆蓋法作為底泥整治手段時，材料成本與施作成本為最主要的整治成本。以下將針對國外研究報告進行整治費用之估算，其中美金換算臺幣之匯率以 30 估計，而歐元之匯率以 40 估計。

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



Menzie et al. (2016)並計算出利用不同整治方法整治 10 英畝底泥之總整治成本。使用 SediMite<sup>®</sup>進行整治之費用為 89,600 美元/英畝(約新台幣 664 萬元/公頃)，而使用疏濬法(挖除 3 英呎)整治之費用近 800,000 美元/英畝 (約新台幣 5,930 萬元/公頃)。顯示活性覆蓋法比起疏濬整治具有成本上的優勢。其他方法之整治成本如下圖 3-4 所示。

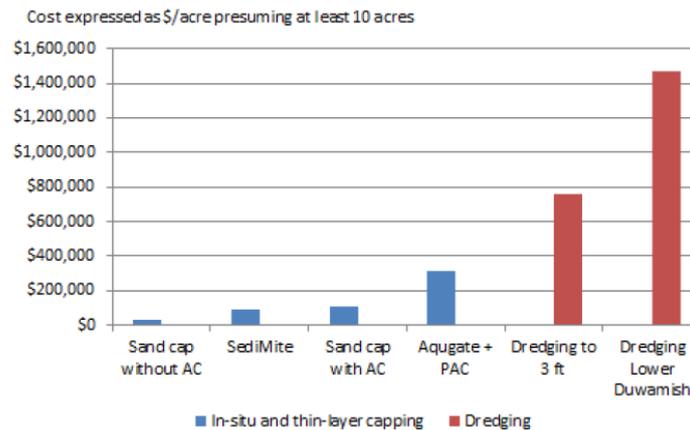


圖 3-4 Menzie et al. (2016)針對 Canal Creek 底泥整治多種選項之整治總成本比較

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

#### 活性覆蓋法:

材料費用: 3 歐元/公斤

施作成本: 30 歐元/立方米

#### 疏濬法:

疏濬: 1-10 歐元/立方米

熱處理: 60 歐元/立方米

廢棄: 10-20 歐元/立方米

假設潛在污染深度為 50 公分；活性碳施加量為 3.5 公斤/平方米 (參考 Ghosh et al. 2011)。則應用活性覆蓋法之整治成本約為新台幣 480 萬元/公頃，



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

其中材料成本約為新台幣 420 萬元/公頃而施作成本約為新台幣 60 萬元/公頃。同樣以 Kupryianchyk et al. (2015)中之參數計算，疏濬法之總整治成本約為新台幣 1420–1800 萬元/公頃。

由 Kupryianchyk et al. (2015)及 Menzie et al. (2016) 研究報告推算，使用活性覆蓋法整治底泥之費用約為新台幣 500–600 萬元/公頃，而疏濬整治差異較大約為新台幣 2000–6000 萬元/公頃。其中必須註明，使用 Kupryianchyk et al. (2015)參數計算僅考慮材料費用、施作費用及部分搬運費，因此此粗估之數值應可能低估。此外，NRC (2007)估計疏濬法整治之成本範圍約在 145–530 美元/立方碼 (約新台幣約為 1662–6077 萬元/公頃)，與本研究估算之範圍相符。

在整治實務方面，活性覆蓋法可分為不將活性覆蓋層與底泥混合的(1)噴灑式薄層覆蓋法(thin-layer capping)；和用機具混合的(2)機械混合覆蓋法(mechanical mixing amendment)(丁和席，2017)。噴灑式薄層覆蓋法將材料預拌後直接施加於底泥中，並仰賴底棲生物垂直活動使覆蓋層拌入底泥。而機械混合覆蓋法利用人工方式將活性碳混合進底泥，因此只適用於表水深度低或除水之場址。舉例來說，Menzie et al. (2016)使用自製的噴灑器，以 250 磅進料斗與柴油噴灑裝置組成(圖 3-5)。Cornelissen et al. (2012)整治水深約 100 m 之港灣時，使用裝載 275 m<sup>3</sup> 水槽和 500 馬力幫浦的船隻，將活性碳與黏土混合成漿狀材料後施加(圖 3-5)。Cho et al. (2009)則使用機械式混合覆蓋法將活性碳混入底泥，其使用兩種機具進行覆蓋，分別是轉軸式鬆土機(Aquatic Environment, Inc.)以及注射式系統(Compass Environmental, Inc., GA) (圖 3-6)。



第三章 文獻回顧



圖 3-5 噴灑式薄層覆蓋工法之施作設備。(左)Menzie et al. (2016)使用之自製噴灑裝備；(右上、右下) Cornelissen et al. (2012) 施作船隻。

圖 3-6 機械混合覆蓋工法之施作設備。Cho et al. (2009)使用之(左)轉軸式鬆土機與(右)注射式系統。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

### 3.7 前期研究與本期研究重要性

在前期(106、107 年度)之研究計畫中，本研究團隊探討應用活性碳為材料之活性覆蓋法於汞底泥整治之可能性。藉由水相吸附實驗、底泥競爭吸附實驗、微型系統試驗以及擬環境系統，發現活性碳(AC)與含硫活性碳(SAC)皆具有良好之汞吸附能力，作為活性覆蓋材料也皆具有相當潛力，前期研究並探討環境因子對於活性覆蓋材吸附汞的影響。此章節將介紹前期研究之發現，與本期研究方向對應用於實場之重要性。

在水相吸附實驗方面，SAC 比起 AC 對於汞及甲基汞具有較佳之親合性(圖 3-7)，且 AC 及 SAC 對於甲基汞之親和性又優於二價汞。AC 及 SAC 對於二價汞之  $K_D$  值分別為  $3.694 \times 10^4$  ( $R^2=0.958$ )及  $9.426 \times 10^4$  ( $R^2=0.996$ )，而對於甲基汞之  $K_D$  值分別為  $7.661 \times 10^5$  ( $R^2=0.834$ )及  $2.254 \times 10^5$  ( $R^2=0.983$ )。在不同環境因子(鹽度、 $S^{2-}$ 、DOM)之吸附實驗中發現在一定的鹽度下(10%)，使  $HgCl_3^-$  為優勢汞物種有助於提升 AC 的吸附量，過多的鹽度(20–35%)使  $HgCl_4^{2-}$  增加反而會降低活性碳吸附量(圖 3-8)。而環境中有  $S^{2-}$  與 DOM 則會降低活性碳之吸附效力，尤其在高汞濃度下更為明顯(圖 3-9)，因  $S^{2-}$  與 DOM 對 Hg 之鍵結力較活性碳強，可在無 AC 與添加活性碳吸附實驗組產生相同比例之顆粒態汞推論將優先形成一定量之顆粒汞，使得活性碳難以競爭水相中的 Hg。



第三章 文獻回顧

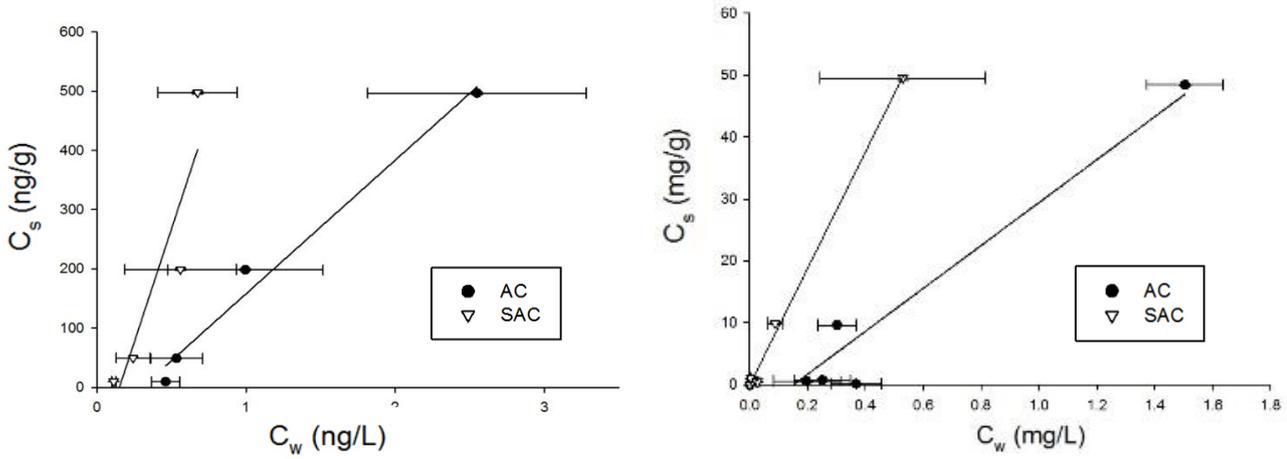


圖 3-7 AC 及 SAC 對於甲基汞(左)及二價汞(右)之等溫水相吸附線

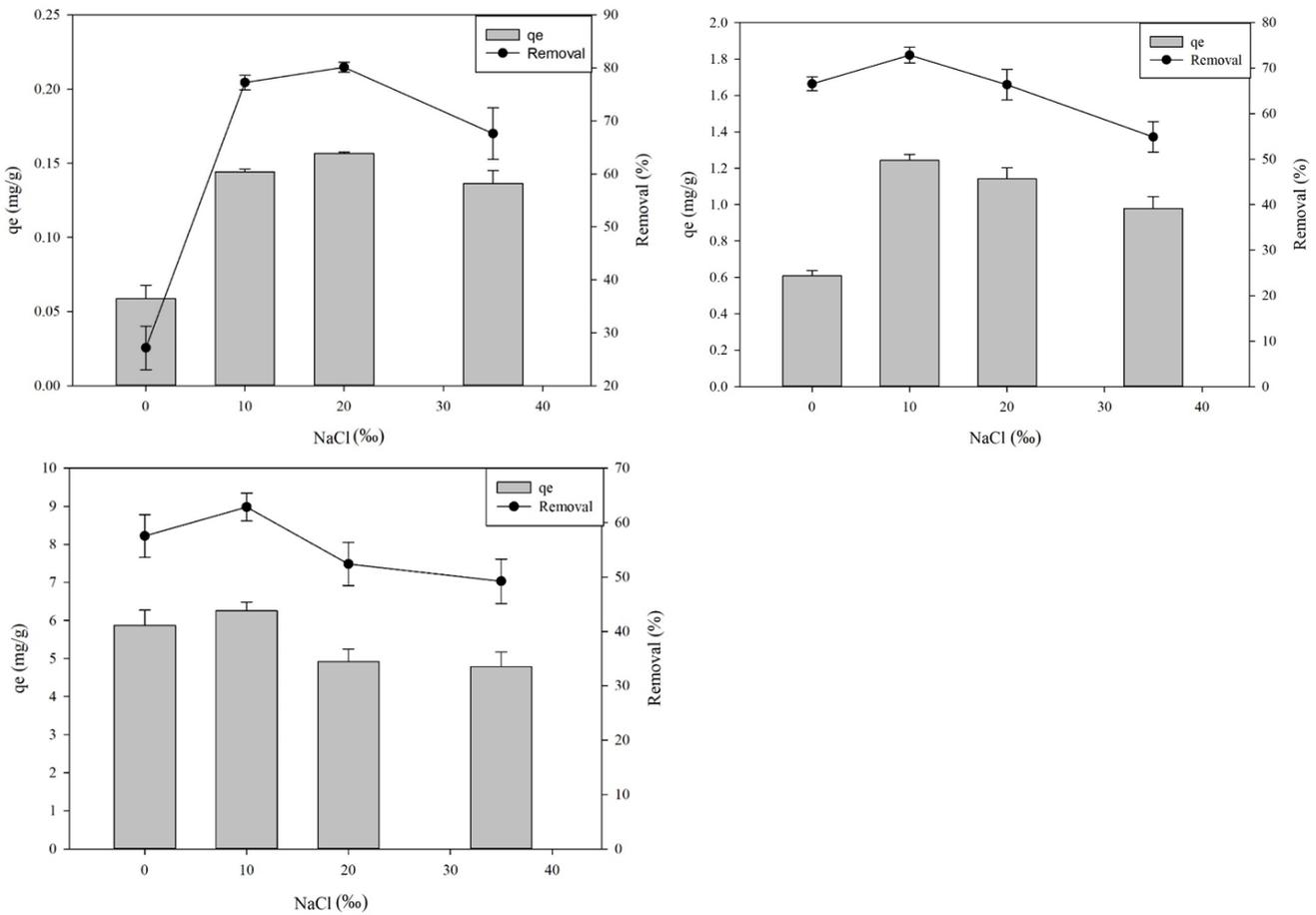


圖 3-8 AC 在不同鹽度下對不同汞濃度(左上:1 μM；右上:10 μM；左下:50 μM)之吸附量與去除率



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

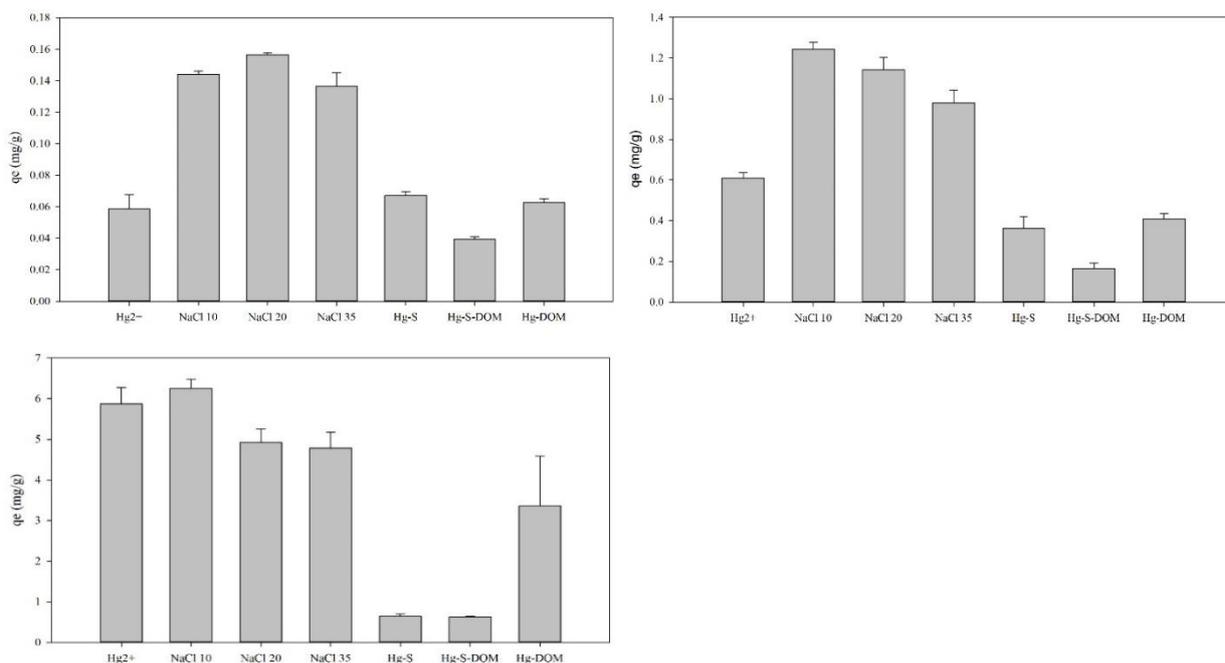


圖 3-9 AC 在不同汞濃度(左上:1  $\mu$ M；右上:10  $\mu$ M；左下: 50  $\mu$ M)對不同環境因子形成不同汞物種之吸附量

在底泥競爭吸附實驗中，則與水相吸附實驗之結果有所不同。AC 對於抑制汞溶出比起 SAC 有較佳之效果(圖 3-10)，並在底泥汞濃度範圍 15–250 mg/kg 之間，3%添加量效果最佳，並在 230 mg/kg 汞底泥下，減少水相汞濃度達 99%。又 1%添加量於底泥汞濃度 230 mg/kg 時效果較差，6%添加量之效果與 3%效果無明顯差異，因此最佳添加量應介於 1–3%之間。雖然水相吸附實驗中顯示 SAC 具有較佳汞吸附能力，但在底泥吸附實驗則顯示 AC 效果較好，其原因可能為 SAC 之硫官能基溶於水中，使汞、硫與底泥提供之溶解態有機物(DOM)結合形成  $Hg-S-DOM$ 。過去研究發現  $Hg-S-DOM$  在水體中可以穩定存在，可能因此使 SAC 抑制汞溶出之效果降低。

在(106 年度研究)上流式微型系統中(圖 3-11)，發現由 SAC 組與 AC 組成之活性覆蓋層，在覆蓋汞底泥(250 mg/kg)溫度 25°C 下，操作 86 天，SAC 與 AC 與 bentonite 所組成之活性覆蓋層皆能有效降低汞從底泥中釋出至水體之通量，其中又以甲基汞之效果最為顯著(圖 3-12)，總汞約在 53 天時有貫穿現象產生(圖 3-13)。



107 年度之研究使用橫流式擬環境試驗(圖 3-14)針對三種活性覆蓋層探討汞底泥之溶出抑制效率，並發現 AC(3%)+bentonite(3%) 以及 AC(3%)+kaolinite(3%)在模擬橫向流及表層底泥擾動之條件下，對於實場底泥中 THg 及 MeHg 皆能達到約 75–95%之溶出抑制效果達 75 天之久(圖 3-15)。此結果說明未來若在此實場(台南中石化安順場)進行汞污染底泥整治時，以 AC(3%)+bentonite(3%)以及 AC(3%)+kaolinite(3%)組成之活性覆蓋層為可能選項之一。而 AC(3%)+montmorillonite(3%)的活性覆蓋層由於 montmorillonite 在水中沉降性及穩定性較差，使 THg 及 MeHg 溶出效率不佳。經覆蓋後之底泥由於阻隔效應造成 ORP 下降，可能間接增加底泥中汞甲基化潛勢。本研究也發現活性覆蓋層之穩定性相當重要，若在底泥表層擾動或較深層底泥擾動條件下，穩定性較差之活性覆蓋層可能造成 MeHg 大量溶出，如同本研究中 AC(3%)+montmorillonite(3%)覆蓋層，溶出 MeHg 甚至高於不覆蓋之控制組。本研究也發現以在此實場之條件下，因為表層底泥擾動可能造成 THg 與其他水質因子例如硫酸鹽、鐵離子及總有機碳釋出，未來可做為評估參考或與其他場址比較，以更完善汞在自然水體中之流佈理論。

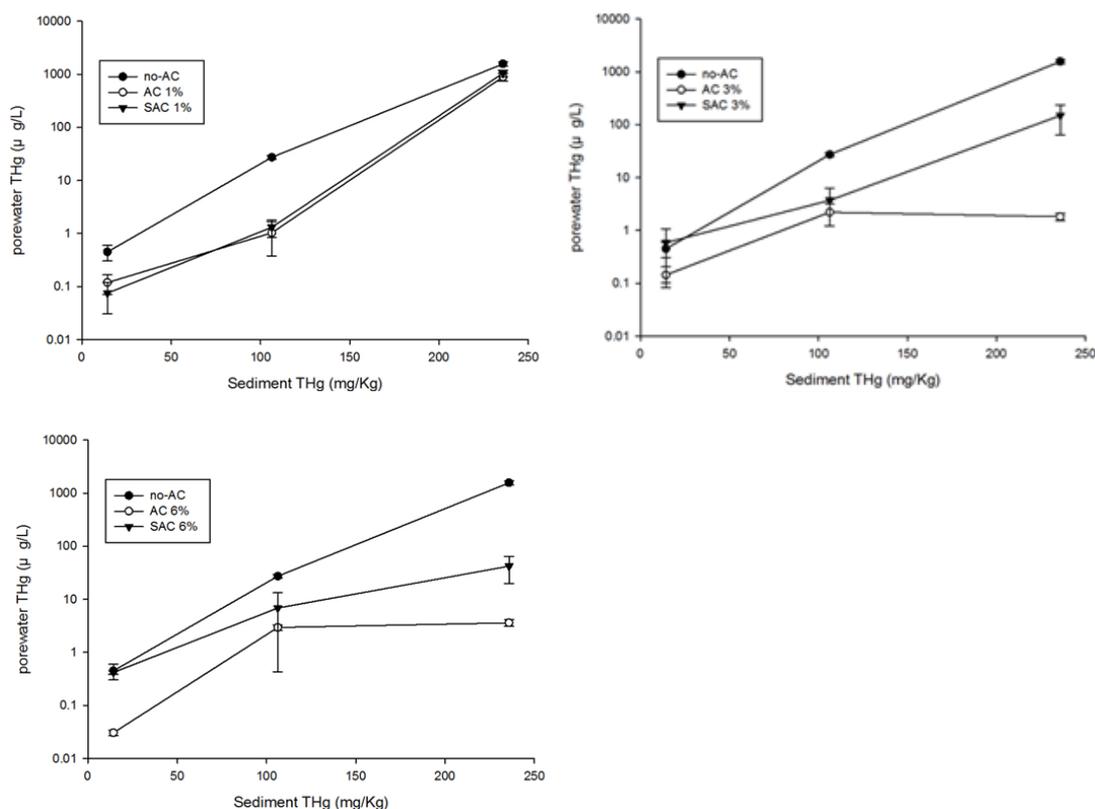


圖 3-10 底泥競爭吸附實驗中，AC 及 SAC 在添加量 1%(左上)、3%(右上)及 6%(左下)對於汞溶出抑制之效果



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究



圖 3-11 上流式微型系統圖示

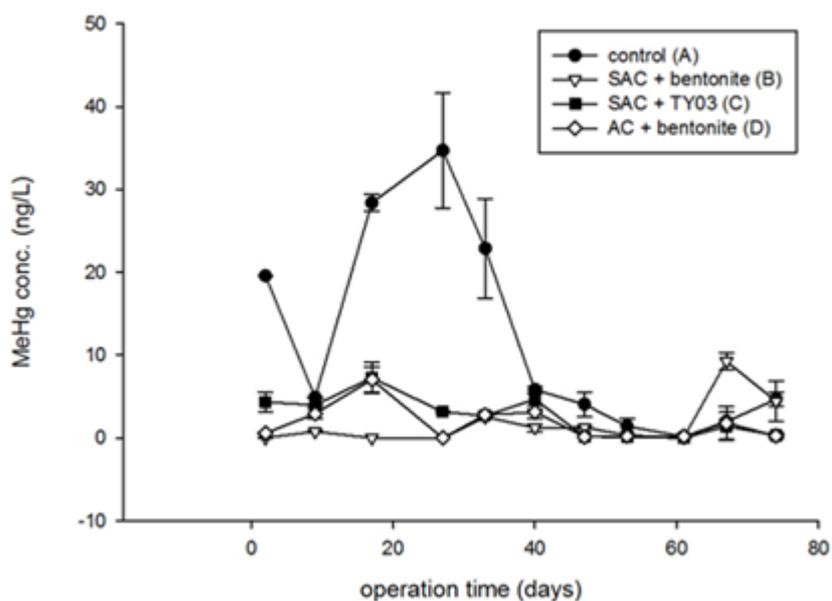


圖 3-12 微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥甲基汞溶出抑制之效果

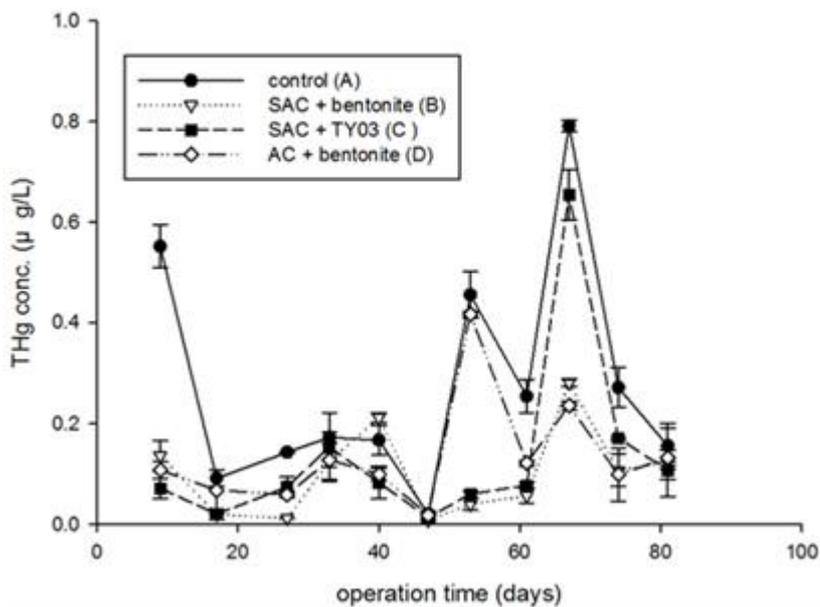


圖 3-13 微型系統實驗中，各活性覆蓋層對於底泥二價汞溶出抑制之效果



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

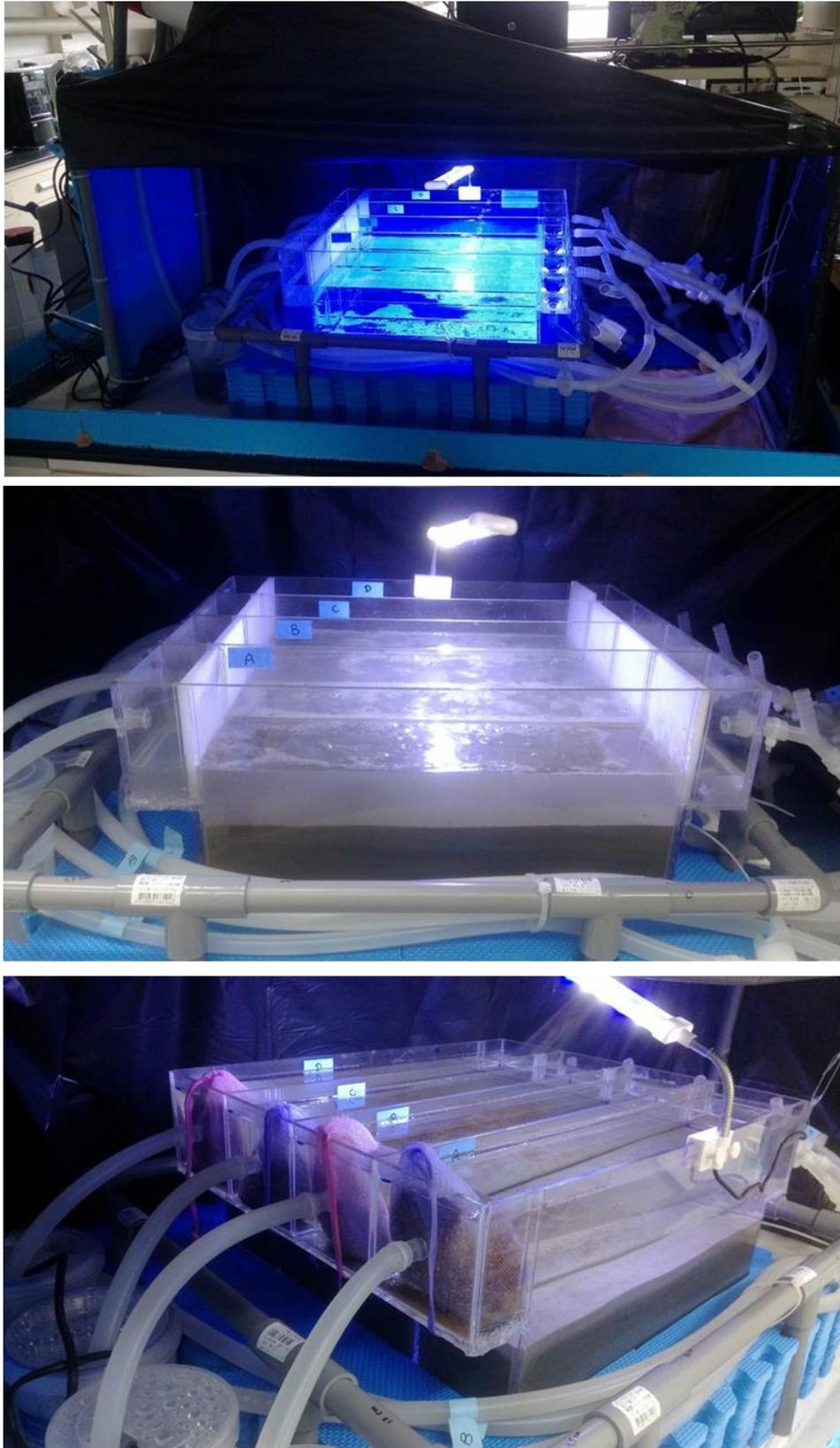


圖 3-14 擬環境系統假設後；整體外觀(上)、底泥啟動時讓底泥沉澱過夜(中；day -98)，以及加裝整流用發泡煉石(下；day -97)

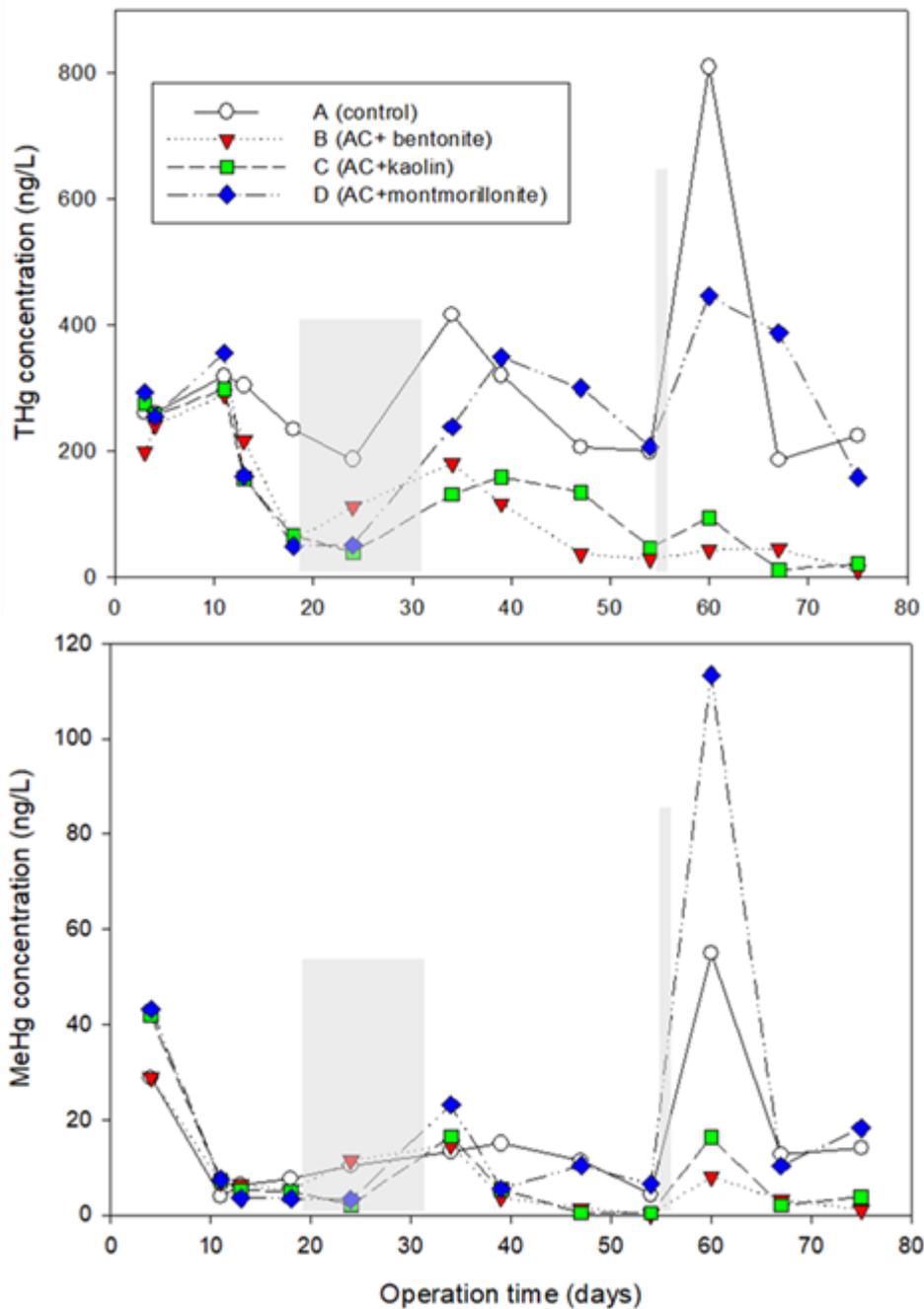


圖 3-15 擬環境系統操作期間表水總汞(上)以及表水甲基汞(上)濃度變化；在 day 18—31 間的灰色區塊代表震盪馬達停止以造成間歇式震盪之效果，而在 day 54 之灰色區塊代表採集底泥樣本造成的非預期底泥擾動行為



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

藉由前期研究可知，在水相實驗中僅獲得汞對於活性碳材之吸附效果，而在底泥競爭吸附實驗中，則因為底泥之性質影響實驗結果，且由過去文獻以及(107 年度研究)不同環境因子對活性碳吸附汞之影響結果，發現水中溶解態有機物(DOM)、二價硫( $S^{2-}$ )及氯離子( $Cl^-$ )對汞存在的型態有很大的影響，進而造成吸附效果不同，顯示本研究針對多重重金屬染底泥，具有更進一步執行的必要。而在上一年期研究之擬環境系統研究中，是採用開放系統以及橫向水流以符合國內知名汞底泥污染場址之真實環境本研究，並發現不同黏土礦物之穩定性亦是活性覆蓋材選用的重點之一。除了特定的污染底泥廠址，國內許多河川、海口都受多重重金屬污染，而難以有效解決。本期研究將持續擴大活性覆蓋材之應用面，前期研究穩定性較好的 kaolinite 與其他被報導對於重金屬有良好吸附效果的活性材進行混合，預期除了能抑制總汞以及甲基汞的溶出，並能同時抑制其他重金屬。另外，向上之水流更能凸顯不同活性覆蓋層之抑制效果，因此選擇使用上流式微型系統進行混合式活性覆蓋材配比實驗，且前期所使用之微型系統將進行改良，各反應槽增設一調勻池並在採樣後補充曝氣之 18 Ω 去離子水，以利在此封閉循環系統中維持一般受污染底泥真實之情況。此研究將可評估混合式覆蓋材之實用性，並且是推廣活性覆蓋法應用於實場的關鍵。



## 第四章、研究方法與過程

### 4.1 研究流程與架構

本研究預期為三年期以上之系列研究（本年度提出第三年計畫內容），前兩年度本研究團隊致力於活性碳材應用於活性覆蓋法整治汞污染底泥技術，並逐步朝向模場化與實場化。前期研究已證明活性碳之活性覆蓋法為一深具潛力的汞底泥整治技術，然而實場河川底泥是受多重重金屬污染，為因應更複雜的實場條件，多種材料組成的覆蓋層勢必成為重要的 knowhow。本研究試圖混合四種不同材料進行底泥地重金屬吸附試驗，並嘗試發展出材料配比的策略。本系列研究致力探討之目標：

- (1) 各吸附材對單一重金屬之吸附能力；
- (2) 決定混合式覆蓋層各式吸附材料之配比；
- (3) 混合式覆蓋層對於多重重金屬污染底泥之溶出抑制效果；
- (4) 探討台灣常見生質廢棄物應用於活性覆蓋法之可能性；
- (5) 此混合式活性覆蓋層之長期穩定性及長期成效。

在前期(106 年度)研究中，本團隊藉由上流式微型系統探討活性碳與 bentonite 組合之活性覆蓋層抑制汞溶出之效果，而本期除了 Hg 之外納入重金屬 Cu、Cr、Ni 與 Zn，並利用五種吸附材進行混合，探討不同混合配比之活性覆蓋層對於多種重金屬的抑制能力。

本期研究之批次水相吸附實驗乃進一步探討不同吸附材對單一重金屬之吸附效果，並針對各吸附材對重金屬的去除率分配權重，作為混合配比的依據。由於受污染底泥之不同重金屬濃度差異大，為符合一般實場真實情況，故培養高濃度之重金屬 Cu 與 Zn、低濃度之重金屬 Ni 與 Cr，以及更低濃度之 Hg 底泥進行相關測試。針對欲處理之高、中及低重金屬濃度之污染底泥，對應單一吸附材對各種金屬吸附效力決定混合式活性覆蓋層之混和配比後，使用改良式的上流式微型系統針對上述問題之(3)、(4)跟(5)進行探討。

本期研究使用之改良式上流式微型系統為一封閉式循環系統，並在各上流式管柱反應槽增設一調勻池，作為採集水樣與補助水的位置。透過此微型系統探討混合式活性覆蓋層對於多重重金屬底泥的抑制溶出效果，並進行長期檢測



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

探討活性覆蓋層之穩定性。本研究作業流程如下圖 4-1 所示。

## 4.2 材料製備



圖 4-1 本系列研究流程圖



本研究使用之藥品或重金屬試劑均為試藥級。本實驗選用之廢輪胎碳黑是取自環拓科技公司將回收的廢輪胎破碎，再經高溫裂解所得之碳黑，將此碳黑以 30-60 mesh 過篩後使用。高嶺土與硫化亞鐵則採用商用型的試藥級粉末，購自 Sigma-Aldrich®。氫氧基磷灰石(hydroxyapatite)之製備參考 Kumar et al. (2017) 發展出使用牡蠣殼進行微波合成方法並對其進行改良。方法如下：(1)將乾淨牡蠣殼烘乾，破碎成粉末(<60 mesh)；(2)配製 5 M NaOH、0.1 M EDTA、0.06 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液、1:3 HCl 溶液；(3)在 5 g 牡蠣殼粉中加入鹽酸溶液溶解，攪拌 30 min 後用 0.45  $\mu\text{m}$  小飛碟過濾；(4)將過濾後的溶液加入 600 mL EDTA 溶液，不停攪拌並用滴液裝置緩緩滴入 772.35 mL (約 2 mL/min)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液。(5)在混合液中加入 NaOH 溶液使 pH 保持在  $11\pm 0.5$ ，攪拌 1 小時；(6)室溫陳化 24 h 促進結晶；(7)傾倒多餘上層溶液後，用離心法洗到呈中性， $65^\circ\text{C}$  烘乾 24 h，研磨取 30-60 mesh 粉末作吸附材料。本研究使用前期研究所使用之 TY03(桃園灌溉渠道)底泥。底泥採樣方法參照環檢所方法(NIEA S102.63B)，以採樣鏟採取低污染表層底泥(0-15 cm)後全數倒入鐵氟龍盤內測定氧化還原電位。之後避光盡速運送回實驗室(約 4 小時)，取部分以 $-20^\circ\text{C}$  保存，其餘作為實驗用底泥在抽氣櫃中風乾(約 10 天)。乾燥後之底泥先挑出枯枝和螺殼等雜物後，以均質機粉碎研磨 20 秒至細粒，以塑膠袋盛裝至於陰暗處備用。

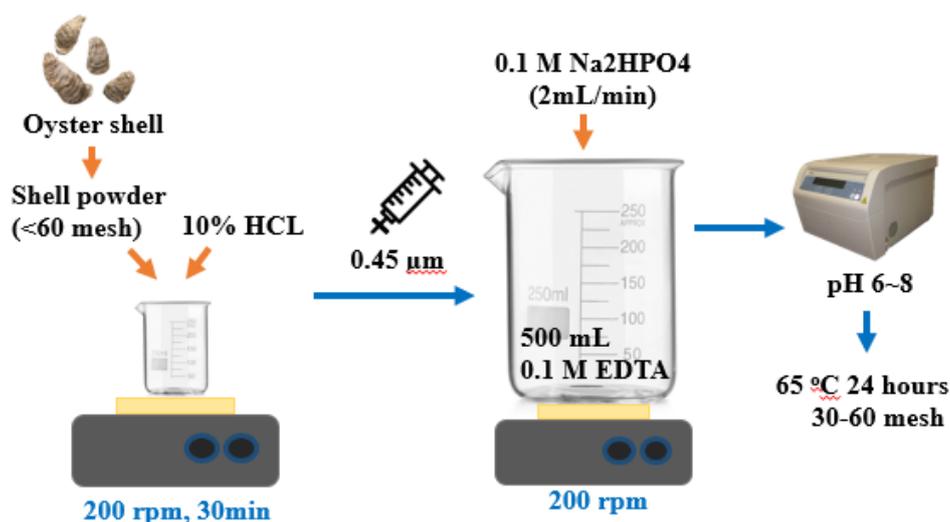


圖 4-2 氫氧基磷灰石粉末的製備過程



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 4.3 底泥性質分析

### 4.3.1 底泥酸鹼值分析

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

### 4.3.2 底泥質地分析

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

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

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

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

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

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

經上述實驗求得之砂粒、粉粒與黏粒百分比，再依美國農業部土壤質地三角圖(如圖 4-3)求得土壤質地種類。

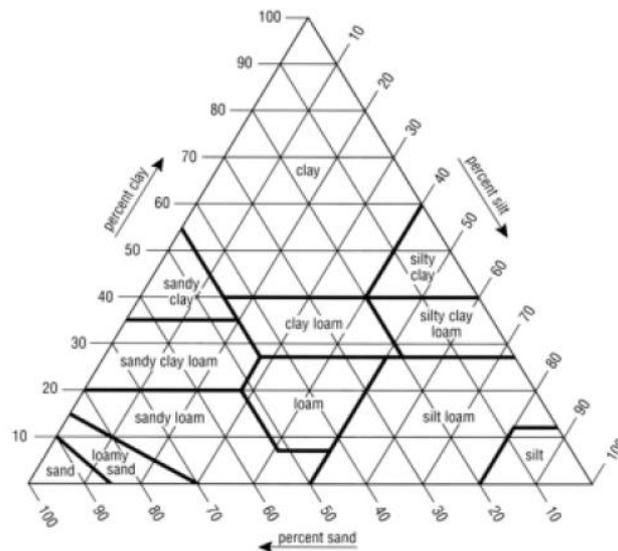


圖 4-3 美國農部土壤質地三角圖

### 4.3.3 陽離子交換容量

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

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

陽離子交換容量之計算方法如下(Rhoades, 1982):



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

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

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

#### 4.3.4 底泥有機質含量

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

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

10: 重鉻酸鉀用量(mL)

S: 樣本之亞鐵液滴定數(mL)

B: 空白試驗亞鐵滴定數

1.0: 重鉻酸鉀濃度(mL)

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

0.77: 回收率

#### 4.3.5 元素分析

底泥之重金屬濃度分析，則是根據環檢所所公告之方法(NIEA S301.60B)先



取樣欲分析之底泥，並進行王水消化之前處理步驟，簡述如下。將配置好的王水[HCl: HNO<sub>3</sub>=6 mL:2 mL]微波消化)0.25 g 之底泥樣本。消化後經 0.45 μm 過濾。消化後之樣本稀釋後，使用 ICP-OES 和汞分析儀定量 Ni、Cr、Cu、Zn、Hg。

#### 4.3.6 吸附材比表面積、孔體積與孔徑分佈測定

本研究選定四種吸附材，而表面積是影響吸附能力的重要因素，必須依吸附原理加以測定。計算表面積的方程式有許多種，而最廣為採用者為 BET (Brunauer, Emmett, and Teller)方程式。而本實驗用來分析表面積的儀器為比表面積分析儀(Micromeritics, ASAP 2420)，其原理為在 77K 下量測氮氣等溫吸附曲線。在進行分析前先將樣品以 150°C，10–20 μTorr 壓力下去氣(out gas) 90 min，以確保樣品內無多餘水氣，之後進行氮氣等溫吸附，藉由氮氣等溫吸附曲線之數值求得吸附材之比表面積、微孔體積、總孔體積以及孔徑分佈，比表面積計算根據 ASTM D4820-96a 所建議之 BET 方程式；而微孔表面積與微孔體積之計算則根據 Lippens et al. (1965)所建議之 t-plot 法，其所根據之方程式為  $t(\text{統計厚度}) = [13.99 / (0.034 - \log(P/P_0))]^{0.5}$  (又稱為 Jura-Harkins equation)，統計厚度應用於線性迴歸之範圍為 0.35–0.5 nm；總孔體積之測定方法則是在相對壓力為 0.9814 時所測定之活性炭總吸附體積，其餘孔徑大於 2 nm 孔表面與孔體積均以總孔數值減去微孔數值求得；微孔之孔徑分佈則以 DFT 模擬；中孔及大孔的孔徑分佈則藉由 BJH (Barret, Joyner and Halenda)方法測定。

#### 4.3.7 高解析度場發射掃描電子顯微鏡

將已磨成粉狀的吸附材均勻至於具有雙面膠之圓形薄片上，即可置入 SEM 中觀察吸附材之構造。掃描式電子顯微鏡除具有一般場發式超高解像力及快速分析的功能外，鏡像解析度範圍約 15 Å (at 15 kV)–25 Å (at 1 kV)，高倍率放大觀察元件、薄膜等微細結構或剖面結構，加裝能量分散式光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)，可作微區元素定性及半定量分析。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

### 4.3.8 元素分析(元素分析儀, EA)

元素分析儀可分析物質中之化學成分,以確認物質所含元素的重量百分比。通常分析時是使用垂直式燃燒管,將樣品置於錫金屬容器內,再置於樣品自動供給器上,利用重力原理,定期加入 1045°C 之燃燒管,在錫的助燃下使試樣燃燒溫度高達 1800°C,而使試樣完全燃燒,再經銅還原處理,生成之 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 混合物經特殊分離管分離後,使用熱傳導偵檢器分別測定其含量,經過資料處理機運算即可自動列計碳(C)、氫(H)、氮(N)、硫(S)之重量百分比。

### 4.3.9 吸附材表面官能基分析(X 光能散佈儀, XPS)

本研究係委託貴重儀器使用中心所提供之 XPS 進行表面官能基之定性與半定量分析。取適當的吸附材先行以油壓機壓成(壓力: 10 ton)錠狀,樣品於進行測試前均於 10–20 torr 真空,150°C 下進行 24 小時脫附以去除吸附於樣品表面之水蒸氣與有機物質,之後樣品於 10<sup>-8</sup>–10<sup>-10</sup> torr 之超真空環境下進行測定,並使用 400 W, 15 kV 之 AlK $\alpha$  射線做為 X 光源進行全區與微區測定,全區測定之結果可得知活性碳表面所存在之元素與相對含量,微區測定分別針對 C<sub>1s</sub> (280-294 eV)與 S<sub>2p</sub> (158-172 eV)之峰值,將 C<sub>1s</sub> 與 S<sub>2p</sub> 圖譜掃描進行解析(deconvolution),以便進行後續吸附材表面官能基判讀之工作,並可半定量位於廢輪胎碳黑表面可能之碳氫、碳氧、氫氣以及有機硫官能基。

### 4.3.10 水相中有機碳分析儀(Total organic carbon, TOC)

總有機碳為水中有機物的碳元素濃度,常用於檢測水質,並被當成評估水體中有機污染物之指標。TOC 分析是使用濕式氧化法,經由硫代硫酸鈉和 UV 的照射,所產生之氫的自由基及過硫酸根所產生之氧化作用,促使樣品中之含碳化合物完全氧化成 CO<sub>2</sub>,經由 NDIR 量測 CO<sub>2</sub> 換算得到所含之碳量。本期實驗將使用 TOC 測量在上流式管柱實驗水相中的溶解性有機碳濃度。

## 4.4 水相等溫吸附批次實驗

本期實驗使用廢輪胎碳黑、高嶺土(kaolin)、硫化亞鐵(FeS)、氫氧基磷灰石



(HAP)及製備 HAP 的原材料牡蠣殼粉(shell)作為吸附劑,重金屬則為 Cu, Cr, Zn, Ni 與 Hg, 進行單一吸附劑對單一重金屬之等溫吸附實驗, 並作為活性覆蓋材混合比例之參考依據, 批次吸附實驗裝置如圖 4-4 所示。

此部分研究之試劑水皆採用 18.2  $\Omega$  去離子水, 重金屬溶液及其他試劑皆用試藥級等級, 各吸附材之製備與來源詳見(本章(一))。實驗用之汞溶液使用濃度為 1000 ppm 之 ICP 標準液(1000 mg/L Hg in HNO<sub>3</sub>; Ultrascientific®), 銅、鎳、鋅、鉻溶液皆使用濃度為 1000 ppm 之 AAS 標準液(1000 mg/L in HNO<sub>3</sub>; AccuStandard®), 其中鉻溶液為 1000 ppm 之三價鉻標準液。

此部分實驗採用 50 mL 厭氧培養玻璃瓶, 並加入 25 mg 精秤之單一吸附材料及 50 mL 之重金屬溶液。Cu, Cr, Zn, Ni 溶液以實驗標準品稀釋成濃度為 10-50 ppm, Hg 溶液稀釋成濃度為 1-10 ppm, 分別加入 NaCl 與 KNO<sub>3</sub> 使其濃度各達 10 mM 加以調整離子強度, 並以 NaOH 與 HCl 調整 pH 值至 5.0±0.1 (使用 pH meter SunTex SP-2300 量測)以維持此五種重金屬在溶液中均為溶解態且符合污染底泥的環境。當重金屬溶液及吸附材料加入批次玻璃瓶後, 使用橡膠塞塞住瓶口, 並用鋁蓋固定封口。批次瓶以溫度 30°C 且震盪頻率 125 rpm 之條件置於往復式恆溫水浴機進行 24 小時之水相吸附實驗。每組實驗皆會做空白樣本及控制組, 並做三重複。震盪後之 Cu、Cr、Zn 及 Ni 之樣本溶液經 0.45  $\mu$ m 膜過濾後以 HNO<sub>3</sub> 酸化, 並以 4°C 保存, 再以火焰式原子吸收光譜儀(AA)分析重金屬濃度。Hg 樣本經 0.45  $\mu$ m 膜過濾後保存於玻璃瓶中並加入 0.1% 氯化溴溶液, 接著以冷蒸汽原子螢光光譜(CVAFS)分析總汞。



圖 4-4 往復式恆溫水浴機



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 4.5 微型系統實驗

本研究之重金屬底泥使用 TY03 進行添加。首先將經前處理之乾燥底泥 2000 g 倒入 3 L 玻璃均質瓶，加入 18.2 Ω 去離子水以及重金屬溶液至半滿水位，攪拌均勻之後加入已配置好的人工河水至滿水位(總體積約 3 L)，蓋上有鐵氟龍內襯的金屬蓋，以石蠟膜封口。靜置在 25°C 環境中至少一個月。之後，取出底泥，冷凍乾燥後拌勻保存於 4°C 冰箱。此部分重金屬濃度設定參考我國 101 年度調查報告中河川底泥之重金屬濃度範圍(台灣行政院環保署，2012)，Cu 及 Zn 濃度約為 1000–3000 mg/kg，Ni 及 Cr 約為 200–1000 mg/kg，Hg 則為 0.05–8 mg/kg，因此本實驗欲培養 Cu 及 Zn 濃度約為 1000 mg/kg、Ni 及 Cr 濃度約為 400 mg/kg 與 Hg 濃度約為 10 mg/kg 之多重重金屬污染底泥進行微型系統實驗。

五種吸附材之混合配比以水相吸附實驗之結果做為參考，分別針對整治不同種金屬為主要目標進行混合配比之加權。第一組混合配比为針對高濃度重金屬 Cu 以及 Zn，列出各吸附材對於 Cu 及 Zn 之去除率，單一吸附材之混合配比为對 Cu 之去除率加上對 Zn 之去除率再除以四種吸附材對於 Cu 以及 Zn 去除率之加總，所得之值为單一吸附材之實驗配比，以針對 Cu 及 Zn 之實驗組計算 HAP 之配比为例(式 4-1)。同理，第二組混合配比为針對重金屬 Ni 及 Cr，第三組混合配比为針對重金屬 Hg 進行計算。

$$\frac{R_{\text{HAP-Cu}} + R_{\text{HAP-Zn}}}{\sum (R_{\text{adsorbent-Cu}} + R_{\text{adsorbent-Zn}})} \quad (\text{式 4-1})$$

混合式覆蓋微系統改良自 Ting et al. (2018)，由上流式反應管柱組成如下圖 4-5 所示。上流式管柱反應器總共高度約為 30 cm，內部高度 15 cm，內徑約 6 cm。本實驗使用經氮氣曝氣至少 20 分鐘之 18.2 Ω 去離子水做為水源補注至水調勻池(1 L)，之後由蠕動幫浦各以 1.0 mL/min 之流量進流至各個上流式管柱反應器中，並回流至調勻池中。反應器底層高約 3 cm 處以石英多孔材為整流器，先從上放置入約 250 g 重金屬底泥使底泥柱約 15 cm 高，以馬達緩緩注入水流一天後，將預拌好的覆蓋層均勻鋪放於底泥之上，設為時間零點。A 管柱



## 第四章 研究方法與過程

為控制組沒有加覆蓋層，B 管柱活性覆蓋層為針對 Cu 以及 Zn 之混合配比(第一組混合配比)，C 管柱活性覆蓋層為針對 Cr 以及 Ni 之混合配比(第二組混合配比)，D 管柱活性覆蓋層為針對 Hg 之混合配比(第三組混合配比)。之後反應器維持操作 2-3 個月，並定期採集出流水並以 0.45  $\mu\text{m}$  之濾膜過濾，濾液以 4°C 保存作為重金屬分析使用。

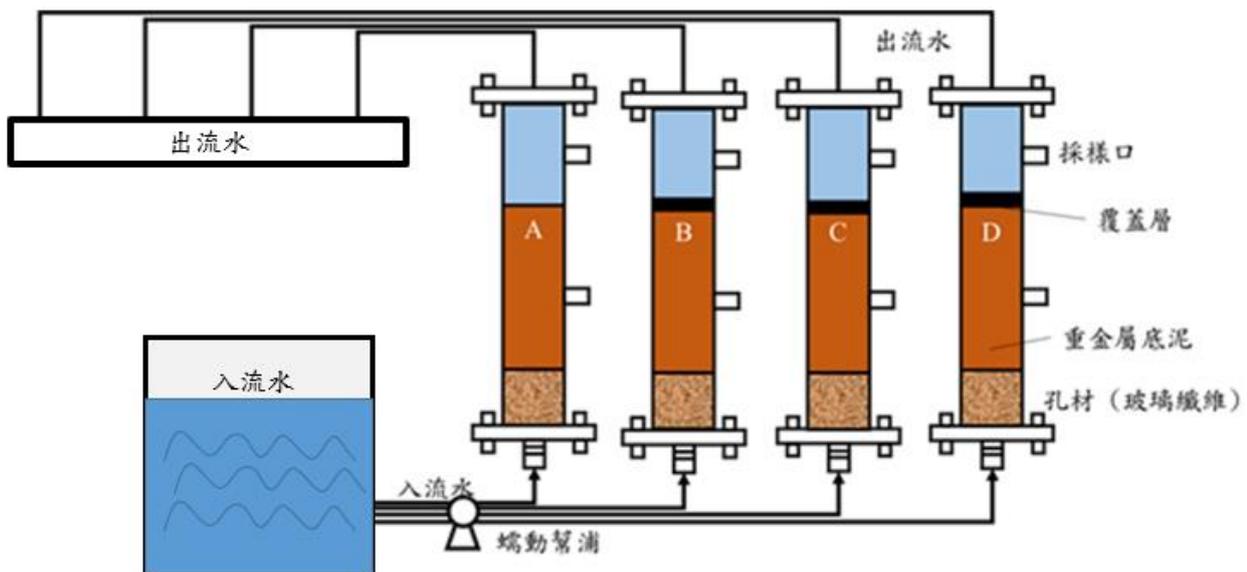


圖 4-5 擬環境系統反應器示意圖



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 4.6 重金屬鎳、鉻、銅與鋅之分析(ICP-OES)

水相重金屬濃度採用環檢所(NIEA W311.53C)所規定之感應耦合電漿原子發射光譜法,本方法利用同時式(Simultaneous)或連續式(Sequential)感應耦合電漿原子發射光譜儀,搭配側向(Radial/Side-on)或軸向(Axial/End-on)之譜線觀測,來進行樣品中多元素的測定。其原理為樣品經霧化後,所形成的氣膠藉由載流氣體輸送至電漿焰炬,經由無線電波(Radio-frequency)感應耦合電漿的加熱,將各待測元素激發。由各激發原子或離子所發射出的光譜線,經由光柵(Grating)分光,分解出各特定波長的發射譜線。各譜線的強度,再由光檢器(Photosensitive devices)予以偵測加以定量。

## 4.7 總汞及甲基汞分析

水相總汞方面採用環檢所(NIEA W331.50B)所規定的氧化/吹氣捕捉/冷蒸氣原子螢光光譜法其原理為將水樣中的汞經氯化溴溶液完全氧化成二價汞離子,接著加入鹽酸羥胺( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ )去鹵素,在加入氯化亞錫將二價汞還原成 $\text{Hg}^0$ 。取 20 mL 水樣,或經稀釋後製備 20 mL 水樣。加入配好的氯化溴溶液(10.8 g 溴化鉀+1 L 低濃度鹽酸+15.2 g 溴酸鉀) 0.5 mL,使水樣含有 0.5%氯化溴溶液,混合均勻,靜置。靜置後若淡黃色消失,代表氯化溴完全反應,則應再多加氯化溴以確保汞之氧化反應完全,直到靜置 12 小時淡黃色不消失。之後取 20 mL 樣本加入玻璃 vial 瓶中,加入 0.15 mL 鹽酸羥胺溶液(30%  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ),靜置 5 分鐘,加入 0.1 mL 氯化亞錫(3%  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )並迅速蓋上瓶蓋,之後以冷蒸氣原子螢光光譜儀(Cold vapor atomic fluorescence spectrometry, CVAFS)進行汞之定量分析。

底泥之總汞分析與水相中類似,但在底泥前處理部分需經由王水消化,簡述如下。將配置好的王水[ $\text{HCl}:\text{HNO}_3=6\text{ mL}:2\text{ mL}$ ]微波消化 0.25 g 之底泥樣本。消化後經 0.45  $\mu\text{m}$  過濾。之後步驟與水相中總汞的方法相同,加入 0.5%氯化溴靜置。稀釋後加入玻璃 vial 瓶中,加入鹽酸羥胺溶液,靜置 5 分鐘,再加入 0.1 mL 氯化亞錫後,即可上機進行定量分析。

甲基汞之水樣分析則使用 NIEA W540.50B 所規定的蒸餾/液相乙基化/吹氣捕捉/冷蒸氣原子螢光光譜法。主要原理為將水樣中之甲基汞經蒸餾,調整 pH 值後,置於密閉的反應瓶中,與液態四乙基硼化鈉( $\text{NaBEt}_4$ )進行乙基化反應,



產生氣體經由惰性氣體載送至管柱捕捉，在熱脫附至等溫氣相分析儀，經物種分離，熱裂解成汞蒸氣，再經由 CVAFS 進行定量分析。精取 50.0 mL 經鹽酸處理之水樣於蒸餾瓶中，分別加入 0.2 mL 之 20% KCl/0.2% L-Cysteine 溶液及 0.5 mL 9 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。每個樣品另外再準備一個接收瓶，並加入，並加入 15 mL 試劑水。蒸餾器通入氮氣並以 60±20 mL/min 流量流通，加熱溫度為 125±3°C。將蒸餾瓶放入蒸餾器中，將接收瓶放於冰浴槽中，蓋緊樣品瓶蓋、連接管線，完成所有樣品連接後，將蒸餾器蓋子蓋妥，開始蒸餾。當蒸出液達到 50 mL 標線時，使用 pH 試紙進行測時，若 pH 小於 3.5，則需增加緩衝溶液用量至 pH 大於 3.5。完成蒸餾之樣品必須儲存在室溫黑暗處，於 48 小時內利用 CVAFS (Brooks Rand 公司出產 MERX integrated automated MeHg analyzer) 上機分析甲基汞。

底泥中的甲基汞採用環檢所之標準方法(NIEA S341.60B)，原理為利用二氯甲烷萃取底泥樣本中的甲基汞，再以試劑水進行反萃取。與水相中甲基汞萃取方法相同，萃取液之後與四乙基硼化鈉進行乙基化反應，藉由管柱吸脫附至恆溫氣相分析儀分離出甲基汞，最後熱解成汞蒸氣，由 CVAFS 進行定量分析。欲分析甲基汞的底泥應先進行前處理，首先藉由重量法乾燥底泥，精秤至 0.5 至 1.0 g，置於萃取瓶中。分別加入 5 mL 溴化鉀/硫酸萃取溶液及 1 mL 硫酸銅溶液於樣本萃取瓶中，緊蓋瓶蓋靜置於室溫 1 hr。再加入 10.0 mL 二氯甲烷，靜置於室溫 1 hr。接著劇烈振盪 1 hr，將萃取液以 2000–3000 rpm 離心 15 min。另取乾淨反萃取瓶，加入 40 mL 試劑水以及些微沸石。小心以移液管取 2 mL 萃取瓶底層之二氯甲烷，加入反萃取瓶中，蓋上綾紋錶玻璃，置於 60°C 加熱板上加熱 4 hr 以上。完成萃取後，在 48 小時內上機分析。總汞與甲基汞分析之品保品管結果如下表 4-1、4-2 所示。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

表 4-1 底泥與水體總汞分析之品保品管結果

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

表 4-2 底泥與水體甲基汞分析之品保品管結果

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

## 4.8 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖)

### 4.8.1 應完成之工作項目

- (1) 底泥前處理與製備；
- (2) 吸附材取得與製備；
- (3) 底泥與吸附材物理化學性質分析；
- (4) 多重重金屬底泥製備；
- (5) 水相吸附實驗；
- (6) 水相吸附試驗之等溫吸附模式建立；
- (7) 決策混合式活性覆蓋層配比



- (8) 改良式微環境系統架設及試運轉；
- (9) 不同混合配比覆蓋層實驗；
- (10) 數據整理及報告撰寫。

#### 4.8.2 預期成果與貢獻

- (1) 藉由水相吸附實驗了解吸附材對於不同重金屬之吸附能力；
- (2) 吸附材料之間的組合及配比優化，應用於覆蓋層對於多種重金屬污染底泥封存之可行性；
- (3) 在擬環境實驗中，探討混合式活性覆蓋層對特定重金屬之抑制能力並同時抑制多種重金屬之效果與長期穩定性；
- (4) 建立未來活性覆蓋法整治多重重金屬污染底泥實場化之研究基礎。





## 第五章、結果與討論

### 5.1 底泥採樣

本實驗所採用之底泥為 2018/12/14 取自於桃園灌溉渠道，代號為 TY03，採樣方法參照環檢所之採樣方法(NIEA S 104.32B)。使用採樣鏟取表層 0-15 cm 處之底泥，將底泥表層枯枝及較大顆粒物剔除並裝入塑膠桶，隨後測量底泥 pH 及將底泥和水樣使用夾鏈袋密封(如圖 5-1)。底泥於室溫避光條件下運送至實驗室，並在室外進行風乾前處理。表 5-1 為本次採樣紀錄表。

本研究經風乾過篩前處理之底泥，並進行底泥性質分析。其分析結果統整於表 5-2。TY03 底泥為偏弱酸性(pH=4.86)之環境。pH 值之變化易影響污染物在底泥中的流佈及宿命。一般在較酸性環境，底泥中微量元素金屬溶解度增加，對於水生生物可能造成毒害。反之，在較鹼性環境金屬易形成氫氧化物之沉澱物，溶解度降低。TY03 底泥有機碳含量為 3.68 wt%，底泥有機碳可與無機污染物產生複合作用而使污染物伴隨有機物而移動，增加污染物之移動性。底泥陽離子交換容量為底泥可吸附的所有可交換性陽離子含量，TY03 底泥陽離子交換量約 15.6 cmol/kg soil，底泥陽離子交換容量高，對於污染物的吸收能力較大。TY03 底泥質地依砂粒、粉粒及黏粒所佔之百分比屬於粉質壤土(silt loam) (圖 5-2)。



圖 5-1 底泥採樣過程情形；(左)使用不鏽鋼鏟採取 0-15 公分深底泥於塑膠桶後，(右)現場測量其 pH 值。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

表 5-1 桃園灌溉渠道底泥採樣報告

基本資料	採樣單位		國立臺灣大學環境工程學研究所席行正教授研究群	
	組長		陳祺	
	樣品採集成員		丁昱、莊文歷	
	樣品運送成員		丁昱、陳祺、莊文歷、歐夢圓	
	樣品運送方式		汽車	
	監測日期		107.12.14	
	監測時間		12:56	
	天氣狀況		晴天多雲	
	氣溫		20°C	
	近期降雨情形		無降雨	
水體環境觀察及感受	水體外觀	水質地質	泥	
		氣味	無特殊氣味	
		顏色	土黑色	
		外觀	爛泥	
		水草、漂流物	福壽螺、麻袋、枯枝	
	對水體感受度		水較深（水流慢）	
	採樣地點		渠道中央之表層軟底泥	
	採樣工具		鏟子	
	樣品盛裝保存		桶子、夾鏈袋	
	採樣深度		0~15 cm	
保存與運送條件			5 小時內避光送回實驗室。	
樣本資料				
樣本編號		pH	坐標	備註
TYS03	底泥	4.86±0.09	WGS84 (25.045232, 121.2709823) TWD97 (277342, 2770814)	-



表 5-2 TY03 底泥性質分析結果

Characteristics	Results
Water content(wt%)	6.32±0.08
pH	4.86±0.09
Total organic carbon(wt%)	3.68±0.49
CEC(cmol(+)/kg soil)	15.6±0.4
Sand (wt%)	24.3±10.6
Silt (wt%)	71.4
Clay (wt%)	4.3±0.0

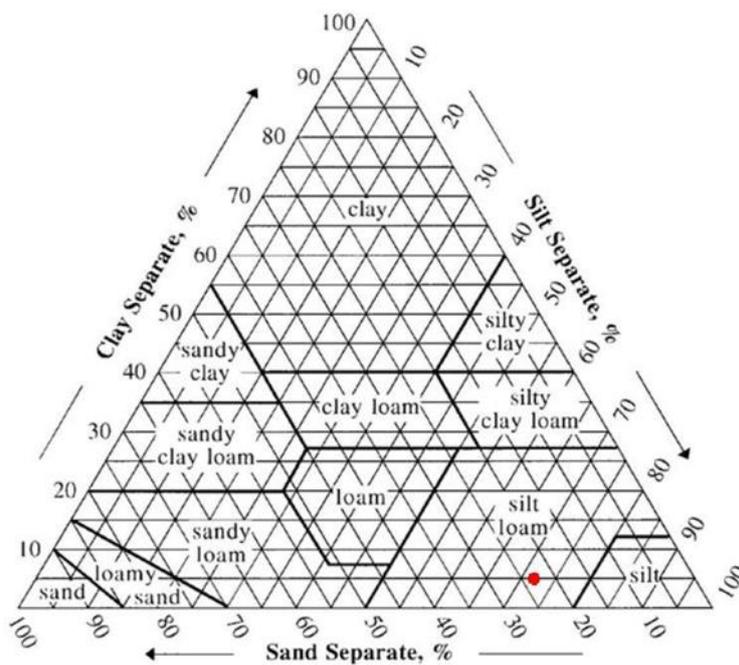


圖 5-2 TY03 底泥質地分類圖



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 5.2 吸附材物化性質分析

製備 HAP 材料所需之滴液裝置與其製備和過篩後的成品如圖 5-3 所示。除了硫化亞鐵(FeS)直接使用試藥級粉末外,高嶺土(kaolin), HAP, 碳黑(CB) 及牡蠣殼粉(shell)材料均過篩至 30-60 mesh 後作為吸附材料使用,其比表面積、孔體積與孔徑分佈數據通過比表面積分析儀由 BET 方程式計算如表 5-3 所示。其中 HAP 材料呈現出達 218.2 m<sup>2</sup>/g 的較大的比表面積和較小的孔徑,在空隙結構上佔有優勢;碳黑材料的比表面積雖比 HAP 小,但仍可達到 86.65 m<sup>2</sup>/g,遠大於其他三種材料。而硫化亞鐵(FeS)比表面積 2.811 m<sup>2</sup>/g,有相對最大的孔徑 (>50 nm,大孔),幾乎可視為非孔隙材料。

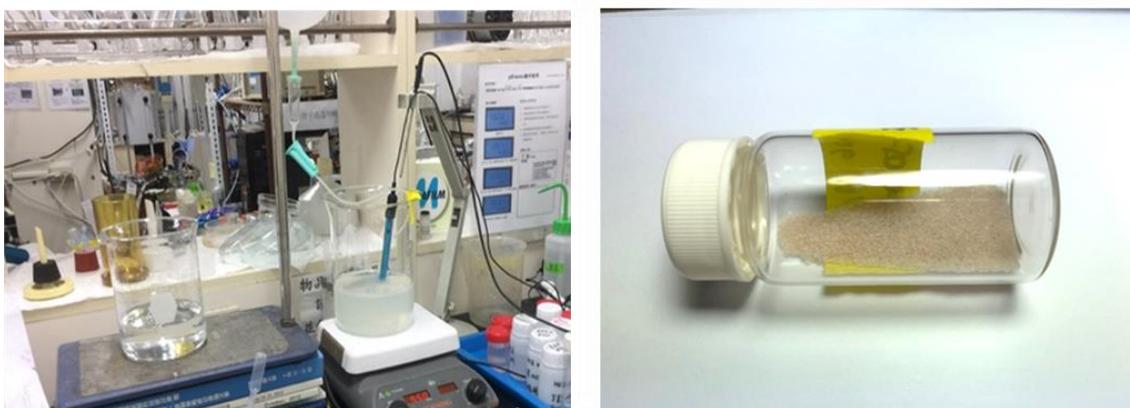


圖 5-3 製備 HAP 材料之裝置(左)與其過篩後的成品(右)

表 5-3 五種吸附材料之比表面積、孔體積與孔徑分佈

	kaolin	FeS	CB	HAP	shell
Particle size (mesh)	30-60	-	30-60	30-60	30-60
Total surface area (m <sup>2</sup> /g)	23.26	2.811	86.65	218.2	8.664
Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.082	0.042	0.376	0.501	0.011
Average pore size (nm)	14.03	60.17	17.34	9.183	4.834



表 5-4 呈現了五種材料的元素分析數據，其中 FeS 選用的是純度達到 95% 以上的試藥級粉末，其元素比重通過計算得出。其中牡蠣殼的成分預計主要為碳酸鈣，元素分析的結果與其成分相符合。而 HAP 內的氫元素與氧元素主要來自於其氫氧基(-OH)，元素分析結果中 HAP 的氫氧元素比重顯示 HAP 製備的結果符合預期，顯示其製備過程及產物基本正確。

**表 5-4 五種吸附材料之元素組成分析 (wt%)**

	C (%)	N (%)	H (%)	O (%)	S (%)
kaolin	0.03	0.15	1.43	10.88	0.05
FeS	-	-	-	-	36.36
CB	77.87	0.464	1.02	1.60	2.53
HAP	0.00	0.11	1.71	13.24	0.00
shell	11.61	0.20	0.55	32.29	0.07



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

### 5.3 水相吸附實驗

本研究在水相吸附試驗部分，探討了 kaolin，HAP，在 CB 及 shell 這五種材料對於  $\text{Cu}^{2+}$ ， $\text{Cr}^{3+}$ ， $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Hg}^{2+}$  這五種金屬離子的吸附，圖 5-4 為五種材料吸附這五種金屬離子的等溫吸附曲線，通過平衡吸附量( $q_e$ )與其水相平衡濃度( $C_e$ )之間的關係曲線，呈現了當吸附過程達到平衡時被分配至固相與留在溶液中的金屬濃度之間的關係。平衡吸附量  $q_e$  (mg/g) 以(式 5-1)進行計算；圖 5-5 比較了五種材料對於這五種金屬離子的去除率，水溶液中重金屬離子的去除率  $R(\%)$  用(式 5-2)計算。

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (\text{式 5-1})$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (\text{式 5-2})$$

在調整水溶液 pH 後添加 shell 可能會造成水溶液之 pH 上升，進而有助於提升 shell 對金屬離子之去除率，印證了上述推測。

HAP 對重金屬的吸附機理具有多種解釋，其中包含溶解沉澱、表面錯合和離子交換，亦存在物理吸附。由於 HAP 比表面積較大，其結構中的  $\text{Ca}^{2+}$  易被二價重金屬離子交換，部分 HAP 可在酸性環境中溶解而提供磷酸鹽並與  $\text{Cu}^{2+}$  發生沉澱作用，甚至與離子交換相比更具主導作用(Zhu et al. 2017)，這些優勢性質使得其在吸附  $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  時均表現出符合其特性的優異效能。

CB 對  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附能力位居第二，對  $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  吸附效果略優 FeS 和 kaolin，應是 CB 具有吸附  $\text{Cu}^{2+}$  之官能基且同時擁有較大的比表面積所致。

在  $\text{Ni}^{2+}$  之水相吸附實驗中，五種材料的吸附效果均不佳，唯有 HAP 材料略佔優勢(在批次實驗中的平衡吸附量最高僅達 17 mg/g)，而根據比表面積分析的結果，HAP 材料在五種材料中是唯一擁有大比表面積的優勢的材料，再考慮到 Ni 擁有較大的溶解度積因而不容易形成氫氧化物沉澱，可推論  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附機制主要為依靠孔隙。

在吸附  $\text{Hg}^{2+}$  的部分，FeS 和 CB 效果最佳，另外三種材料吸附能力較差，應是由於 FeS 中的  $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Hg}^{2+}$  替換形成穩定的 HgS 沉澱的原因。



整合水相吸附試驗結果，在相同吸附條件與吸附劑量中，kaolin、FeS、CB 對於對於  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  這四種金屬離子的吸附效果相較之下較弱，HAP 和 shell 佔主要優勢，將會在之後的擬環境系統實驗中作為主要的配比材料。但對於  $\text{Hg}^{2+}$  而言，FeS 和 CB 為主要優勢材料，其中 FeS 的效果更佳。若以「+」的個數(0-5)來作為吸附效能的等級各種吸附材料吸附各種重金屬的程度，可大致由批次試驗結果歸納出下文之各吸附材之吸附能力比較表。在擬環境系統實驗中，將以表 5-5 之吸附效能總結作為主要配比依據。

表 5-5 五種吸附材料之吸附效能比較

	kaolin	FeS	CB	HAP	shell
Ni(II)		+		+++	++
Cr(III)	+	+	+	++++	+++++
Cu(II)		++		+++++	+++
Zn(II)	+	+		+++++	++++
Hg(II)		+++++	++++	+	+



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

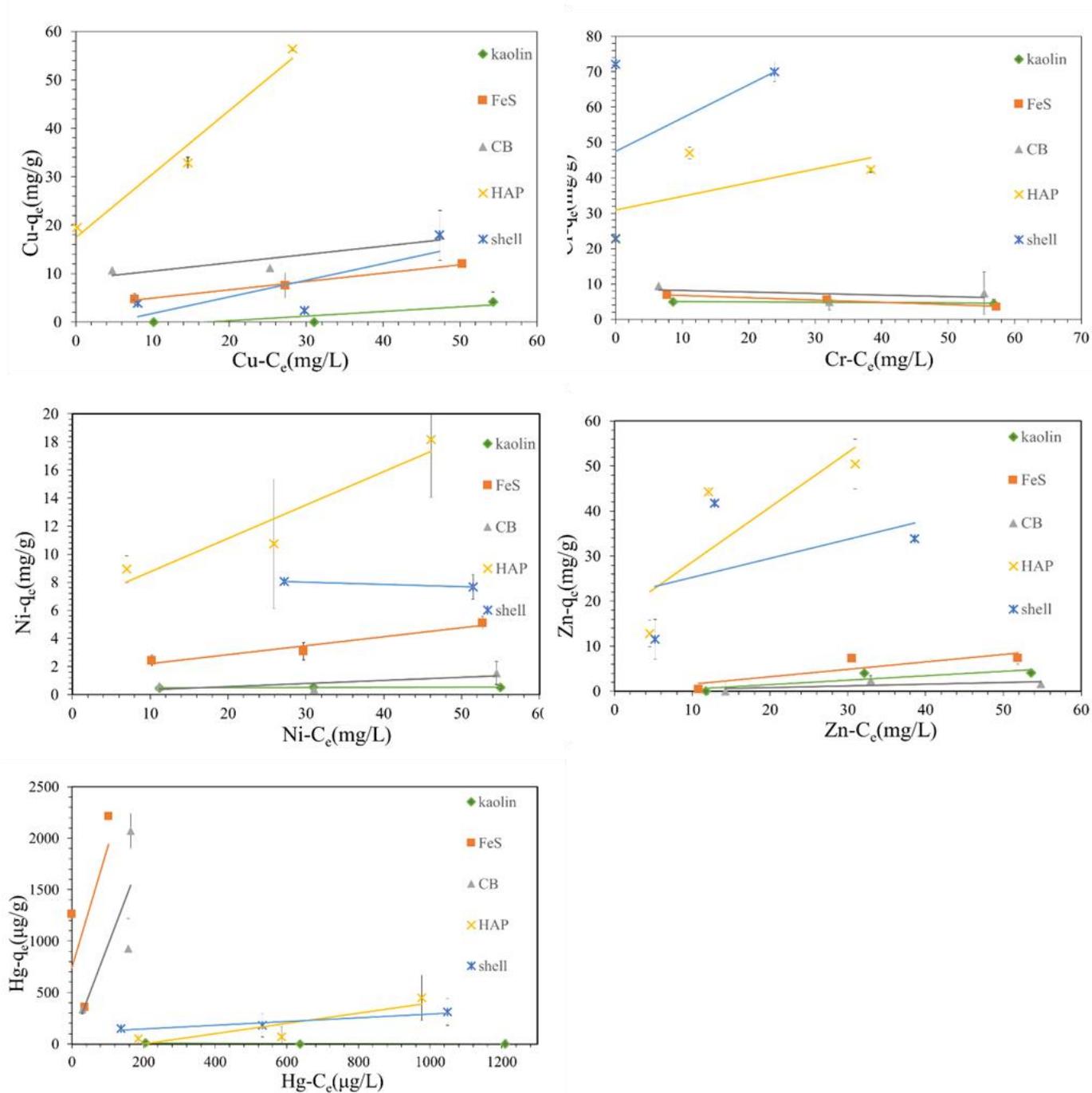


圖 5-4 五種材料吸附五種金屬之等溫吸附曲線



第六章 結論與建議

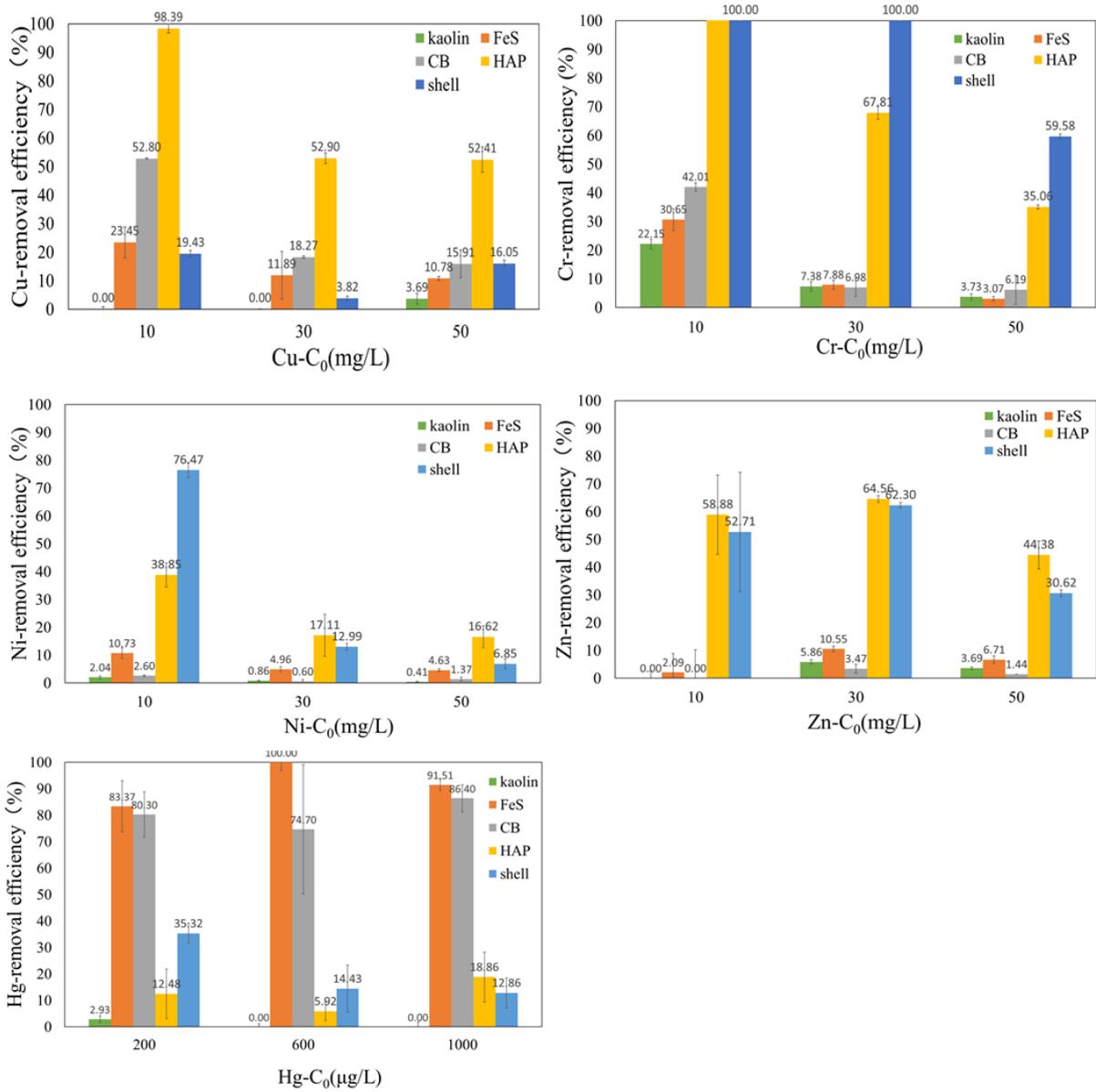


圖 5-5 五種材料吸附五種金屬之去除率



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

## 5.4 擬環境系統實驗準備

本次擬環境系統選用改良自 Ting et al. (2018) 上流式管柱系統，意以加強底泥中污染物的釋出效應及模擬河川底泥因地下水補注，使地下水由下往上灌出底泥，造成底泥污染物再釋出之情形(圖 5-6)。本系統為了模擬真實底泥缺氧環境，以封閉式循環系統進行操作，人工河水作為系統水源並以空氣曝氣維持穩定溶氧量。定期採取水樣及測試水質條件如溶氧、氧化還原電位等水質參數。

本研究計劃在該擬環境系統內進行覆蓋層配比實驗，覆蓋層配比實驗使用的污染底泥以 TY03 底泥為基底，加入用人工河水配製的多重重金屬溶液進行培養，使底泥所含 Cu 及 Zn 的濃度約為 1000 mg/kg、Ni 及 Cr 的濃度約為 400 mg/kg，Hg 的濃度約為 10 mg/kg，培養底泥之混合情形如圖 5-7 所示。培養中所使用的重金屬分別來自於  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HgCl}_2$  的試藥級粉末。目前本研究之擬環境系統已架設完成，含多重重金屬之底泥培養質量為 2 kg，總體積約 3 L。



圖 5-6 擬環境系統架設



圖 5-7 為配製重金屬溶液並與 TY03 底泥混合均勻之過程

經過兩個月後，底泥的培養完成，將其自然風乾，並以均質機磨碎後保存。以微波消化法處理及已二氯甲烷萃取後，分析其經培養前後的五種金屬背景濃度、甲基汞濃度及培養結束後取培養介質(上清液)分析其金屬濃度的結果如下表所示。

表 5-6 底泥培養前後金屬濃度及釋出至上清液濃度

	Ni	Cr	Cu	Zn	Hg
培養前背景濃度(mg/kg)	62.24	106.22	92.96	367.44	0.18
培養後背景濃度(mg/kg)	584.99	590.02	1387.47	1689.65	79.03
上清液濃度(mg/L)	133.46	3.14	53.13	358.79	0.02
	MeHg				
培養前背景濃度(µg/kg)	62.24				
培養後背景濃度(µg/kg)	584.99				

由表中數據可以得出，培養結果與預期結果相符，培養後的底泥符合接下來進行擬環境系統試驗的要求。從上清液的金屬濃度可以看出，相對來說，Cr、Cu 和 Hg 這三種金屬從底泥中釋出到水相的能力較弱，而 Ni 和 Zn 釋出到水



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

相的能力較強。

## 5.5 多重覆蓋層配比之決策

根據擬環境系統管柱的尺寸，本研究將每個管柱內的底泥量設計為 200 g，將底泥材料加入管柱後，加入已經配製好的人工河水，使其在管柱內逐步沉降值穩定狀態。以蠕動馬達進流，在整個擬環境系統試驗中，使六隻管柱大致都維持在 200 mL/day 的流速運行。

參考已有的類似研究，覆蓋層厚度設計為底泥總量的 5% (10 g)。在設計覆蓋層配比的時候，綜合考量了由前期水相批次吸附實驗得出的材料的吸附能力，材料的來源和成本，是否符合永續和循環利用廢棄原料的原則，及重金屬由底泥釋出到水相的能力這幾個因素來作為依據。

在綜合考慮上述因素後，設計出第一組為預期最具優勢的覆蓋層配比。其中，硫化亞鐵和炭黑的比重較低，是由於汞在底泥中的濃度相對與其他及重金屬較低，且釋出到水相的能力不強。而 HAP 和 shell 在各種金屬的吸附中都有很好的效果。其中 HAP 在吸附 Ni, Cr, Zn 和 Hg 時候效果均與 shell 基本相當，而僅有 HAP 佔吸附優勢的 Cu 在水相中釋出的程度不高，因此將 shell 的比重略比 HAP 調高一些。

在考慮到實場應用時，要求材料有更高的易取得性，更簡單的製備過程和更低的成本。因此本研究設計了第四組管柱，大幅提升 shell 的比重使其比重達到 80%，但因 HAP 在吸附 Cu 時還是有不可取代的效果，同時還是保留 5% 的 HAP，以此來探討是否能最大程度的利用 shell 這種自然廢棄物以最低的成本來達到最佳的整治效果。

其中 kaolin 雖然在水相批次實驗中吸附表現不佳，但根據前兩期計劃的經驗，該種材料由於有較好的沉降性，可以起到穩定覆蓋層的作用，也許可以幫助抑制底泥中重金屬的釋出。這一點將通過第五組與第一組的對比來做討論。

第二組和第三組分別將第一組中的 FeS 的比重換成全部替換成 CB 和將 CB 的比重全部換成 FeS，以此來討論這兩種金屬在抑制底泥 Hg 及甲基汞釋出方面的表現。



表 5-6 擬環境系統六個管柱中五種吸附材料之配比(wt %)

Tube No.	1	2	3	4	5	control
kaolin	10%	10%	10%	10%	-	-
FeS	2.5%	-	5%	2.5%	2.5%	-
CB	2.5%	5%	-	2.5%	2.5%	-
HAP	35%	35%	35%	5%	35%	-
shell	50%	50%	50%	80%	50%	-

## 5.6 擬環境系統試驗之結果

擬環境系統內的五種金屬濃度及甲基汞濃度皆每周測量，整理如圖 5-8。

在 Ni, Cr, Cu, Zn 和 Hg 的穩定能力上，五個管柱均呈現較為可觀的效果，但各重金屬釋出濃度得以控制的原因又有所不同。

由 Cu 和 Cr 的曲線可以看出，這兩種金屬因本身釋出到水體的能力不強，所以一旦系統啟動，因本身被流動的水流帶出的速率大於從底泥裡釋出的速率，其在水體中的濃度經歷一個短暫的驟降，後期在控制組與實驗組的濃度差別亦不大，均得以良好控制，可見其在水相中濃度的降低主要為依靠水流的稀釋，可推測其在自然環境下的釋出風險較低。而釋出能力較強的 Ni 和 Zn 在前期則是緩慢下降，在後期與控制組和實驗組也呈現出較大的差別，有添加覆蓋層的管柱內 Ni 和 Zn 的濃度明顯低於未添加覆蓋層的管柱，可以推測覆蓋層的應用對於抑制這兩種金屬從底泥的釋出發揮了更大的作用。該現象同底泥培養後取上清液分析初步判斷幾種金屬釋出能力的結果相符合。

雖然五個管柱吸附五種重金屬的能力都較佳，但仍有一些差別體現在其濃度的變化當中。第五個管柱比第一個管柱(預計最佳方案)少了 10% 的 kaolin，卻仍呈現與第一個管柱不相上下的效果，由此可判斷 kaolin 作為穩定覆蓋層的作用並不明顯。其中被設計為是最佳低成本方案的第四組在吸附其他四種金屬時都是效果最佳，卻唯獨在 Ni 的穩定上效果平平，管柱內的 Ni 濃度僅在加入材料初期有所下降，隨後不斷回升。本研究在前期的批次試驗中，發現對於 Ni 來說，五種材料的去除率都不高，僅有 HAP 材料略佳(平衡吸附量也僅達 17 mg/g 左右)，在第四個管柱中，由於 HAP 的比重較低，當對 Ni 的吸附達到飽



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

和狀態後，Ni 在水相的濃度開始逐步上升，可見當以 Ni 為針對性整治重金屬時，HAP 材料的比重必須要達到足夠的程度才能使其達到理想的效果，其作用無法被 shell 完全取代。

Hg 在培養上清液分析時被判定為釋出能力最弱，但 control 組數據顯示其在前兩週仍呈現緩慢增長趨勢，推測為汞在底泥中的釋出能力與其環境擾動有很大的相關性，當其一開始受到擾動時，汞濃度迅速上升，其後由於系統本身的運轉帶走一部分汞及覆蓋層的作用使其汞濃度開始下降。在第 30 日左右起總汞濃度呈現相對穩定而帶有微小波動的趨勢，雖然第二管柱在後期抑制總汞釋出的能力最強，但總體而言具有覆蓋層的管柱內的總汞濃度均得到較好的控制。與總汞不同的是，甲基汞的濃度在除了第二管柱(不含 FeS)及 control 組之外的其他管柱其濃度具有不斷上升的趨勢，推測是硫化亞鐵材料逐漸被氧化及被置換成其他穩定的金屬硫化物，不僅造成覆蓋層吸附總汞的能力下降，同時還造成底泥內的甲基汞擴散至水體，缺乏穩定長效的抑制效果。在第四個管柱之中也有觀察到甲基汞含量上升非常快，可以看出當 HAP 的比重被成本較低的牡蠣殼粉取代時，其抑制甲基汞的能力相較於其他管柱更弱。未添加任何覆蓋層的 control 組管柱內的甲基汞含量反而遠低於其他管柱，由已有的文獻結果可知，甲基汞的含量與氧化還原電位有很大關係，有添加覆蓋層的管柱雖然在抑制其他重金屬方面效果卓越，卻可能因為覆蓋作用使得底泥處在較厭氧環境降低氧化還原電位使得二價汞更易轉化為甲基汞並釋放至水相。

當系統運作至第六十日時，五種金屬及甲基汞的濃度均下降至穩定低濃度，應為隨著水流的不斷運行，底泥釋出的重金屬起到了一個稀釋的作用，帶走污染物質的速度高於其從底泥釋出的速度，可見此擬環境系統真實地再現了自然界中底泥環境對水相污染的自淨過程。

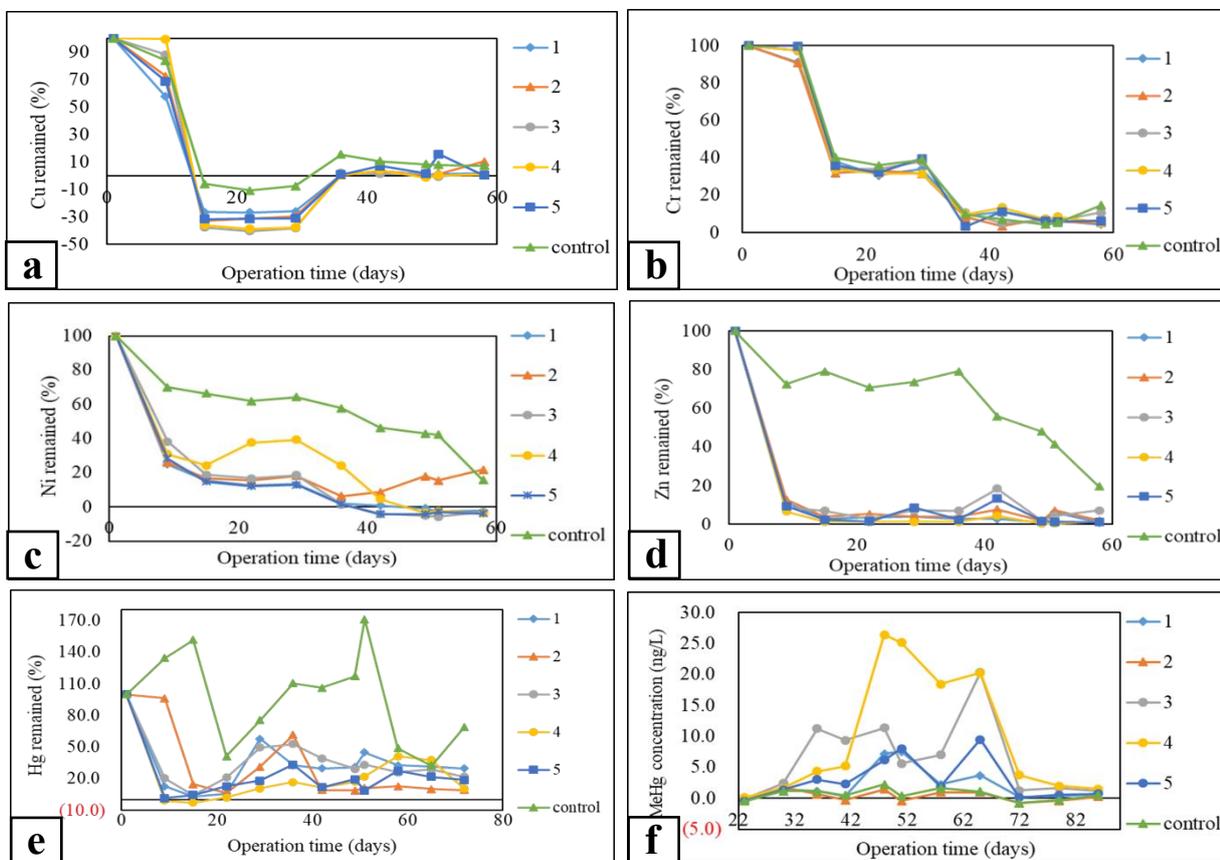


圖 5-8 擬環境系統操作期間金屬濃度隨時間的變化，其中 Cu(a)，Cr(b)，Ni(c)，Zn(d)和 Hg(e)以初始濃度為 100%，甲基汞(f)濃度單位為 ng/L



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

擬環境系統內的環境條件(總有機碳、溶氧量、導電度、氧化還原電位，以及 pH)皆每周測量，整理如圖 5-9。

底泥的 pH 值大概在 4-5 左右，而人工河水的 pH 大約在 7.0-7.5 之間，在系統運作之前，為了讓系統裡的底泥沉降，在水流流速為零的條件下讓系統靜置半個月，在此期間，底泥裡的物質慢慢地釋放到管柱的水體當中，使得初始 pH 值保持在大概 6 左右，介於偏酸性的底泥和偏中性的人工河水之間。當系統開始運作時候，由於水流是從管柱下方進入穿過底泥，再進入上層液，進入的水流瞬間對整個系統造成一個微小的擾動，使得底泥裡的物質瞬間產生一個加速釋放，導致第二週時觀察的整個系統的 pH 值的短暫下降，但隨著水流逐步進入系統，經由擾動而釋出的物質逐步被水流帶走，系統在固定流速下再次形成一個相對穩定的狀態，pH 值逐漸上升，在此相對穩定狀態下，可以看到在前五個管柱中，pH 值都高於 control 組，可見含有 HAP 和牡蠣殼粉的材料能夠提升整個底泥環境的 pH 值，在 pH 較高的環境下，有利於重金屬與水中離子結合形成不溶於水相的穩定狀態，此觀察到的結果與設計實驗前的預期及已有文獻的解釋亦相符合。

同理而言，其他環境因子如 DO 和 EC 在前 1-2 周的小幅變動可歸因於水流進入靜止系統後導致的水相與底泥相的擾動，當系統持續運作一段時間後，DO 亦趨於穩定，大致在 0.5-2 mg/L 的範圍小幅變動。其中溶氧來自於曝氣裝置對於儲備的人工河水的曝氣和將大桶儲備人工河水補充至連接系統的進流水桶過程的流動和擾動。

總有機碳(TOC)的濃度在未添加 FeS 的第二組與未添加任何吸附材料的 control 組始終維持穩定，在其他各組均起初緩慢上升，在第七周和第八周呈現大幅上升的趨勢，與甲基汞在水相中的濃度變化趨勢相符合，同時在各個有添加 FeS 的管柱發現水體呈現黑色的狀況或者覆蓋層表面出現黑色的顆粒層(如圖 5-10 所示)，推測是硫化銅等金屬硫化物。結合各組甲基汞含量分析，FeS 雖然在批次實驗中效果卓越，但隨著其被氧化和置換並被水流帶出系統，對甲基汞的抑制效果不佳，在長期看來並非穩定的覆蓋層材料。而相比之下，由廢棄物廢輪胎製備的 CB 材料在擬環境系統中呈現出較為優勢的穩定效果，在甲基汞的抑制方面尤為明顯。

導電度(EC)在度過上述的系統穩定期之後，在第 30-50 天和第 70-90 天又呈現上升的趨勢，以不斷上升和突然回落的峰形變化。將其與實驗操作細節對



應觀察發現，在第 60 日重新配製了一批人工河水，人工河水的配製需要加入少許微溶性鹽類，隨著時間的推移，於配製時未完全溶解的鹽類慢慢地溶解至水中，使得入流的人工河水內離子增加，造成導電度在該週期內不斷上升，但由於總體而言導電度較低，因此即使於趨勢圖上呈現明顯的變化，實際上的濃度僅為微小的變化，結合重金屬濃度即可看出，該項環境參數對於覆蓋層抑制金屬濃度而言影響甚微。

有添加覆蓋層的管柱內的 ORP 總體而言低於未添加覆蓋層的管柱，推測是覆蓋層的添加使得底泥環境趨向於厭氧，降低了整個系統的 ORP，與對於各管柱內甲基汞釋出差異的推測亦相符合。

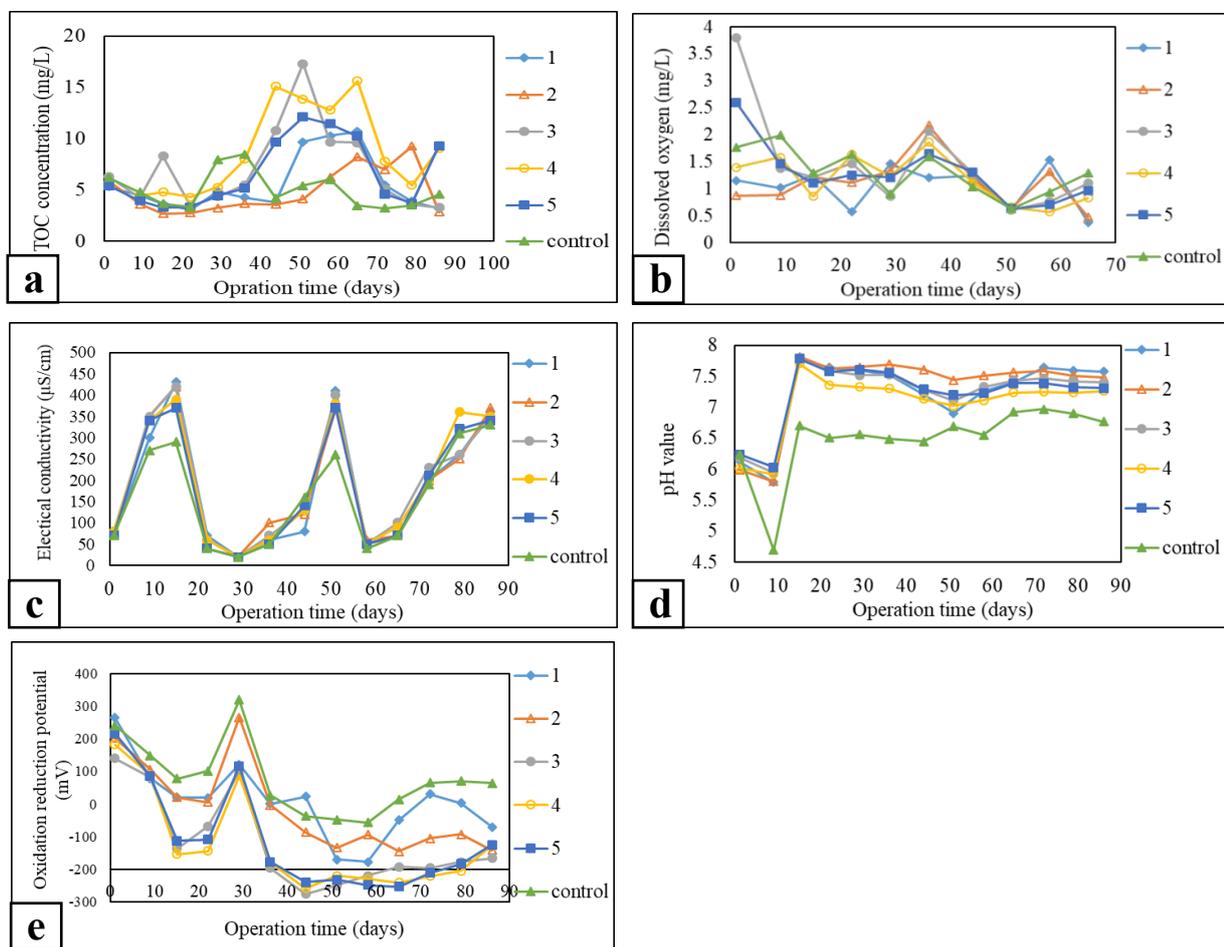


圖 5-9 擬環境系統操作期間水質條件隨時間的變化(以初始濃度為 100%) 包括總有機碳(a)、溶氧量(b)、導電度(c)、酸鹼度(d)氧化還原電位(e)



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究



圖 5-10 添加炭黑材料的各管柱出現黑色懸浮固體



## 第六章、結論與建議

### 6.1 結論

在第一部分的批次實驗中，本研究通過水相吸附實驗完成五種吸附材對重金屬鎳，鉻，銅，鋅和汞之吸附。總體而言，shell 與 HAP 對於 Cr 與 Zn 有相當好之去除效率，HAP 同時還能有效吸附 Cu，而 FeS、高嶺土及碳黑在這幾種金屬之去除上表現較差。在吸附 Hg 方面，FeS 和 CB 呈現出最大優勢，其中 FeS 在水相實驗的吸附效果更優於 CB。於 Ni 而言，這四種材料的吸附效果均不佳，但 HAP 與牡蠣殼粉的吸附能力仍略高於其他三種材料。

在第二部分的擬環境系統實驗中，可以得出以下幾點結論：第一，以牡蠣殼粉佔據 80% 為主要基底吸附材的第四管柱(成本最低方案)雖然對 Ni 的吸附效果和對甲基汞的抑制作用不佳，但對於其他金屬呈現最佳的抑制效果，牡蠣殼粉不失為一種低成本，高效，環保的活性覆蓋材料。第二，當考慮到需要對本研究針對的五種金屬均需要發揮最佳效果時，第五管柱的配比綜合優勢最強。第三，kaolin 在覆蓋層中的穩定作用並不明顯，在選擇配比時，kaolin 的比重可以替換成其他更有效的材料。第四，在對於汞和甲基汞的穩定方面，覆蓋層的添加有降低 ORP 誘使甲基汞釋出的風險，CB 雖然短期內抑制效果不如 FeS 迅速，但長期而言，抑制甲基汞和總汞的能力均優於 FeS，且成本更低。

本研究以人工培育之污染底泥作為整治對象，覆蓋層配比以人工外加(以台灣河川底泥之平均數據作為參考)之金屬濃度來設計，實際運用到實場當中時，應當因地制宜，根據需整治底泥之具體污染與重金屬濃度與目標整治之重點污染對象，以本研究之配比方法與結果作為參考，活用多種覆蓋材料，優先選擇低成本，循環易再生的材料作為覆蓋層，適當調節配比，來達到最佳整治效果。

### 6.2 建議

本研究之擬環境裝置作為一個模擬真實環境的系統來說，時間較短，系統內尚有許多環境因子的影響可繼續探討。在未來將繼續運作該系統，探討設計的幾組不同配比的覆蓋層對於底泥環境長期的影響。並考慮在該系統設計模擬特殊極端環境的條件，來評估這幾組覆蓋層對於承受真實環境的底泥將有可能面臨的風險的能力，同時繼續以過去研究的成果加以佐證和分析。



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

### 6.3 三年期計劃回顧

本研究預期為三年期以上之系列研究之第三年計畫，前兩年度本研究團隊致力於活性碳材應用於活性覆蓋法整治汞污染底泥技術，證明活性碳之活性覆蓋法為一深具潛力的汞底泥整治技術，就其與不同黏土礦物相互配合對汞和甲基汞的抑制效能做了一些探討，並致力於逐步朝向模場化與實場化。而本期計劃結合前兩期計劃的經驗與研究成果，考慮到自然環境下河川底泥受多重重金屬污染的情況來做實驗設計，改良前期計劃的系統，得出的研究成果對更多種材料混合配比來整治多重污染的實際情況更具實場應用意義。



## 第七章、參考文獻

- Akagi, H., Fujita, Y. and Takabatake, E. (1975) Photochemical methylation of inorganic mercury in the presence of mercuric sulfide. *Chemistry Letters* (2), 171-176.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry. (2005) Toxicology profile for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Life Systems.
- Anishinabek, A.N., Rudd, J., Harris, R. and Sellers, P. (2016) Advice on Mercury Remediation Options for the Wabigoon-English River System Final Report.
- Balchand, A.N. and Rasheed, K. (2000) Assessment of short term environmental impacts on dredging in a tropical estuary. *Terra et Aqua*, 16-25.
- Burton, E.D., Phillips, I.R., and Hawker, D.W. (2006) Factors controlling the geochemical partitioning of trace metals in estuarine sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 15(3), 253-276.
- Chadwick, D.B., Kirtay, V., Rosen, G.H., Johnston, R.K., Guerrero, J., Conder, J. and Chris, S. (2014) Monitoring to assess the Effectiveness of an activated carbon sediment amendment to remediate contamination at a site located at the Puget Sound Naval Shipyard and Intermediate Maintenance Facility, Bemerston, WA. presentation.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. and Allen, H.E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 55(10), 2221-2243.
- Cheng, H. and Hu, Y. (2011) Mercury in municipal solid waste in China and its control: a review. *Environmental Science and Technology* 46(2), 593-605.
- Cho, Y.M., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Grossman, A., Ray, G., Tomaszewski, J.E., Smithenry, D.W., Bridges, T.S. and Luthy, R.G. (2009) Field application of activated carbon amendment for in-situ stabilization of polychlorinated biphenyls in marine sediment. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3815-3823.
- Cho, Y.M., Smithenry, D.W., Ghosh, U., Kennedy, A.J., Millward, R.N., Bridges, T.S. and



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Luthy, R.G. (2007) Field methods for amending marine sediment with activated carbon and assessing treatment effectiveness. *Marine Environmental Research* 64(5), 541-555.
- Cornelissen, G., Amstaetter, K., Hauge, A., Schaanning, M., Beylich, B., Gunnarsson, J.S., Breedveld, G.D., Oen, A.M. and Eek, E. (2012) Large-scale field study on thin-layer capping of marine PCDD/F-contaminated sediments in Grenlandfjords, Norway: Physicochemical effects. *Environmental Science and Technology*, 46(21), 12030-12037.
- Cornelissen, G., Elmquist Kruså, M., Breedveld, G.D., Eek, E., Oen, A.M., Arp, H.P.H., Raymond, C., Samuelsson, G.R., Hedman, J.E. and Stokland, Ø. (2011) Remediation of contaminated marine sediment using thin-layer capping with activated carbon: a field experiment in Trondheim Harbor, Norway. *Environmental Science and Technology* 45(14), 6110-6116.
- Costello, D.M., Hammerschmidt, C.R. and Burton, G.A. (2015) Copper sediment toxicity and partitioning during oxidation in a flow-through flume. *Environmental science and technology*, 49(11), 6926-6933.
- Crowe, S.E., Gayes, P.T., Viso, R.F., Bergquist, D.C., Jutte, P.C. and Van Dolah, R.F. (2010) Impact of the Charleston Ocean Dredged Material Disposal Site on nearby hard bottom reef habitats. *Marine Pollution Bulletin*, 60(5), 679-691.
- Danner, K.M., Hammerschmidt, C.R., Costello, D.M. and Burton, G.A. (2015) Copper and nickel partitioning with nanoscale goethite under variable aquatic conditions. *Environmental toxicology and chemistry*, 34(8), 1705-1710.
- Dong, S.K. (2003) The removal by crab shell of mixed heavy metal ions in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 87, 355-357.
- Eek, E., Cornelissen, G., Kibsgaard, A. and Breedveld, G.D. (2008) Diffusion of PAH and PCB from contaminated sediments with and without mineral capping; measurement and modelling. *Chemosphere* 71(9), 1629-1638.
- Fernandes, L., Nayak, G.N., Ilangovan, D. and Borole, D.V. (2011) Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai



- coast, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 91(3), 388-399.
- Ghosh, U., Luthy, R.G., Cornelissen, G., Werner, D. and Menzie, C.A. (2011) In-situ sorbent amendments: a new direction in contaminated sediment management. *Environmental Science and Technology*, 45(4), 1163-1168.
- Gilmour, C.C., Riedel, G.S., Riedel, G., Kwon, S., Landis, R., Brown, S.S., Menzie, C.A. and Ghosh, U. (2013) Activated carbon mitigates mercury and methylmercury bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 47(22), 13001-13010.
- Gomez-Eyles, J.L., Yupanqui, C., Beckingham, B., Riedel, G., Gilmour, C. and Ghosh, U. (2013) Evaluation of biochars and activated carbons for in situ remediation of sediments impacted with organics, mercury, and methylmercury. *Environmental Science and Technology* 47(23), 13721-13729.
- Gong, Y., Liu, Y., Xiong, Z. and Zhao, D. (2014) Immobilization of mercury by carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles: reaction mechanisms and effects of stabilizer and water chemistry. *Environmental Science and Technology* 48(7), 3986-3994.
- Gong, Y., Liu, Y., Xiong, Z., Kaback, D. and Zhao, D. (2012) Immobilization of mercury in field soil and sediment using carboxymethyl cellulose stabilized iron sulfide nanoparticles. *Nanotechnology* 23(29), 294007.
- Graham, A.M., Bullock, A.L., Maizel, A.C., Elias, D.A. and Gilmour, C.C. (2012) Detailed assessment of the kinetics of Hg-cell association, Hg methylation, and methylmercury degradation in several *Desulfovibrio* species. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(20), 7337-7346.
- Guven, D.E. and Akinci, G. (2013) Effect of sediment size on bioleaching of heavy metals from contaminated sediments of Izmir Inner Bay. *Journal of Environmental Sciences*, 25(9), 1784-1794.
- Hale, S.E. and Werner, D. (2010) Modeling the mass transfer of hydrophobic organic



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

pollutants in briefly and continuously mixed sediment after amendment with activated carbon. *Environmental Science and Technology* 44(9), 3381-3387.

He, M., Shi, H., Zhao, X., Yu, Y. and Qu, B. (2013) Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using nano-crystallite hydroxyapatite. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 657-665.

Hou, D., He, J., Lü, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J. and Xie, Z. (2013) Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 93, 135-144.

Hsiao, H.W., Ullrich, S.M. and Tanton, T.W. (2011) Burdens of mercury in residents of Temirtau, Kazakhstan: I: Hair mercury concentrations and factors of elevated hair mercury levels. *Science of the Total Environment* 409(11), 2272-2280.

Hsu, T.C. (2009) Experimental assessment of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by oyster shell powder. *Journal of Hazardous Materials* 171, 995-1000.

Huang, D., Liu, L., Zeng, G., Xu, P., Huang, C., Deng, L., Wang, R. and Wan, J. (2017) The effects of rice straw biochar on indigenous microbial community and enzymes activity in heavy metal-contaminated sediment. *Chemosphere*, 174, 545-553.

Hyland, M., Jean, G. and Bancroft, G. (1990) XPS and AES studies of Hg (II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(7), 1957-1967.

Ito, D., Miura, K., Ichimura, T., Ihara, I. and Watanabe, T. (2004) Removal of As, Cd, Hg and Pb ions from solution by adsorption with bacterially-produced magnetic iron sulfide particles using high gradient magnetic separation. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 14(2), 1551-1553.

Janssen, E.M.L. and Beckingham, B.A. (2013) Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation. *Environmental Science and Technology* 47(14), 7595-7607.



- Jeong, H.Y., Klaue, B., Blum, J.D., Hayes, K.F. (2007) Sorption of Mercuric Ion by Synthetic Nanocrystalline Mackinawite (FeS) . *Environmental science and technology*, 41(22), 7699-7705.
- Jones, B. and Turki, A. (1997) Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, north-east England. *Marine Pollution Bulletin*, 34(10), 768-779.
- Jonge, D.M., Eyckmans, M., Blust, R. and Bervoets, L. (2011) Are accumulated sulfide-bound metals metabolically available in the benthic oligochaete *Tubifex tubifex*?. *Environmental science and technology*, 45(7), 3131-3137.
- Josefsson, S., Leonardsson, K., Gunnarsson, J.S. and Wiberg, K. (2010) Bioturbation-driven release of buried PCBs and PBDEs from different depths in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 44(19), 7456-7464.
- Kampalath, R.A., Lin, C.C. and Jay, J.A. (2013) Influences of zero-valent sulfur on mercury methylation in bacterial cocultures. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(2), 1-14.
- Kumar, G.S., Giriya, E.K., Venkatesh, M., Karunakaran, G., Kolesnikov, E. and Kuznetsov, D. (2017) One step method to synthesize flower-like hydroxyapatite architecture using mussel shell bio-waste as a calcium source. *Ceramics International*, 43(3), 3457-3461.
- Kupryianchyk, D., Rakowska, M.I., Reible, D., Harmsen, J., Cornelissen, G., van Veggel, M. and Koelmans, A.A. (2015) Positioning activated carbon amendment technologies in a novel framework for sediment management. *Integrated Environmental Assessment and Management* 11(2), 221-234.
- Kwok, K.W., Batley, G.E., Wenning, R.J., Zhu, L., Vangheluwe, M. and Lee, S. (2014) Sediment quality guidelines: challenges and opportunities for improving sediment management. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(1), 17-27.
- Leeuw, D.J., Shankman, D., Wu, G., Boer, D.W.F., Burnham, J., He, Q., Yesou, H. and Xiao, J. (2010) Strategic assessment of the magnitude and impacts of sand mining in Poyang Lake, China. *Regional Environmental Change*, 10(2), 95-102.



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Leita, L., Margon, A., Pastrello, A., Arčon, I., Contin, M. and Mosetti, D. (2009) Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. *Environmental Pollution*, 157(6), 1862-1866.
- Lewis, A.S., Huntington, T.G., Marvin-DiPasquale, M.C. and Amirbahman, A. (2016) Mercury remediation in wetland sediment using zero-valent iron and granular activated carbon. *Environmental Pollution* 212, 366-373.
- Li, H., Guo, X. and Ye, X. (2017) Screening hydroxyapatite for cadmium and lead immobilization in aqueous solution and contaminated soil: The role of surface area. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 141-150.
- Lindqvist, O., Johansson, K., Bringmark, L., Timm, B., Aastrup, M.A., Hovsenius, G., Håkanson, L., Iverfeldt, Å. and Meili, M. (1991) Mercury in the Swedish environment—recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water, Air, and Soil Pollution* 55(1-2), xi-261.
- Lippens, B.C. and De Boer, J.H. (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *Journal of Catalysis* 4(3), 319-323.
- Liu, C., Jay, J.A. and Ford, T.E. (2001) Evaluation of environmental effects on metal transport from capped contaminated sediment under conditions of submarine groundwater discharge. *Environmental Science and Technology* 35(22), 4549-4555.
- Liu, J., Valsaraj, K.T., Devai, I. and De Laune, R.D. (2008) Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS). *Journal of Hazardous Materials* ,157, 432–440.
- Magar, V.S., Martello, L., Southworth, B., Fuchsman, P., Sorensen, M. and Wenning, R.J. (2008) Geochemical stability of chromium in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey. *Science of the total environment*, 394(1), 103-111.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Liang, P., Li, P., Chen, C. and Shang, L. (2011) The process of methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental Science and Technology* 45(7), 2711-2717.



- Menzie, C., Amos, B., Ghosh, U., Gilmour, C. and Driscoll, S.K. (2016) A Low Impact Delivery System for In Situ Treatment of Sediments Contaminated with Methyl Mercury and other Hydrophobic Chemicals. EXPONENT INC ALEXANDRIA VA ALEXANDRIA United States.
- Morris, M.I., Sams, R.J., Gillis, G., Helsel, R.W., Alperin, E.S., Geisler, T.J. and Root, D. (1995) Bench-and pilot-scale demonstration of thermal desorption for removal of mercury from the Lower East Fork Poplar Creek floodplain soils. In Internal Report No. ONF-950216-129. Martin Marietta Energy Systems Oak Ridge, TN.
- Morse, J.W. and Arakaki, T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), 3635-3640.
- Murugan, R. and Ramakrishna, S. (2005) Crystallographic study of hydroxyapatite bioceramics derived from various sources. *Crystal Growth and Design*, 5(1), 111-112.
- Mutter, J., Naumann, J., Sadaghiani, C., Walach, H. and Drasch, G. (2004) Amalgam studies: disregarding basic principles of mercury toxicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 207(4), 391-397.
- Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M. and Lu, M.G. (2001) Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84, 95-105.
- National Research Council. (2007) *Sediment dredging at Superfund megasites: Assessing the effectiveness*. National Academies Press, Washington, DC.
- Nizoli, E.C. and Luiz-Silva, W. (2012) Seasonal AVS-SEM relationship in sediments and potential bioavailability of metals in industrialized estuary, southeastern Brazil. *Environmental geochemistry and health* 34(2), 263-272.
- Nobi, E.P., Dilipan, E., Thangaradjou, T., Sivakumar, K. and Kannan, L. (2010) Geochemical and geo-statistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(2), 253-264.



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

- Nybom, I., Werner, D., Leppänen, M.T., Siavalas, G., Christanis, K., Karapanagioti, H.K., Kukkonen, J.V.K. and Akkanen, J. (2012) Responses of *Lumbriculus variegatus* to activated carbon amendments in uncontaminated sediments. *Environmental Science and Technology*, 46(23), 12895-12903.
- Olsta, J.T. (2007) In-Situ Capping of Contaminated Sediments with Reactive Materials. In *Ports 2007: 30 Years of Sharing Ideas: 1977-2007*, 1-9.
- Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. and Güzel, F. (2003) Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, 37, 948–952.
- Özverdi, A. and Erdem, M. (2006)  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 626-632.
- Patmont (2015) Floodplain Pilot Study Update: Carbon Amendment of Floodplain Soil. AOC 4, Former DuPont Waynesboro Site, Virginia. Presentation at South River Science Team meeting, Harrisonburg, VA.
- Ravichandran, M. (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55(3), 319-331.
- Reddy, K.R., Xu, C.Y. and Chinthamreddy, S. (2001) Assessment of electrokinetic removal of heavy metals from soils by sequential extraction analysis. *Journal of hazardous materials*, 84(2-3), 279-296.
- Rhoades, J.D. (1982) Cation exchange capacity. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties, Method of Soil Analysis 2*, 149-157.
- Speelmans, M., Lock, K., Vanthuyne, D.R.J., Hendrickx, F., Du Laing, G., Tack, F.M.G. and Janssen, C.R. (2010) Hydrological regime and salinity alter the bioavailability of Cu and Zn in wetlands. *Environmental pollution*, 158(5), 1870-1875.
- Tanez, M., Hurel, C., Mady, F. and Francour, P. (2018) Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: Evaluation of inorganic pollutants immobilization. *Environmental Pollution*, 239, 714-721.



- Ting, Y., Chen, C., Ch'ng, B.L., Wang, Y.L. and Hsi, H.C. (2018) Using raw and sulfur-impregnated activated carbon as active cap for leaching inhibition of mercury and methylmercury from contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 354, 116-124.
- Turner, M.A. and Rudd, J.W. (1983) The English-Wabigoon River system: III. Selenium in lake enclosures: its geochemistry, bioaccumulation, and ability to reduce mercury bioaccumulation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 40(12), 2228-2240.
- Turner, R. (2009) Remediation of Hg-contaminated Sites: Selected Case Studies of Sites with Fluvial Receiving Environments. Reports.
- USEPA. (1997) The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States. U.S. Environmental Protection Agency Office of Science and Technology. EPA-823-R-97-006, 007, and 008.
- USEPA. (2002) Phytoremediation at Argonne National Laboratory - West, Waste Area Group 9, Operable Unit 21, Idaho Falls, Idaho.
- USEPA. (2005) Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc); US Environmental Protection Agency: Washington, DC.
- Wang, A.O., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Gibson, B.D., Landis, R.C., Dyer, J.A. and Ma, J. (2018) Application of hardwood biochar as a reactive capping mat to stabilize mercury derived from contaminated floodplain soil and riverbank sediments. *Science of The Total Environment*.
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W., Xing, Y. and Shang, L. (2012) Remediation of mercury contaminated sites—a review. *Journal of Hazardous Materials* 221, 1-18.
- Wang, T., Liu, Y., Wang, J., Wang, X., Liu, B. and Wang, Y. (2019) In-situ remediation of hexavalent chromium contaminated groundwater and saturated soil using stabilized iron



以活性覆蓋法降低污染底泥之汞物種釋出:模擬自然環境系統與封存機制研究

sulfide nanoparticles. *Journal of environmental management*, 231, 679-686.

Wharton, M.J., Atkins, B., Charnockab, J.M., Livens, F.R., Patrick, R.A.D. and Collison, D. (2000) An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite (FeS). *Applied Geochemistry*, 15(3), 347-354.

Winge, D.R. and Mehra, R.K. (1990) Host defenses against copper toxicity. *International review of experimental pathology*. Vol. 31. Academic Press, 47-83.

Wolthers, M., Van der Gaast, S.J. and Rickard, D. (2003) The structure of disordered mackinawite. *American Mineralogist*, 88(11-12), 2007-2015.

Yan, M., Ma, J., Zhang, C., Zhou, Y., Liu, F., Han, X., Li, M. and Ni, J. (2017) Optical property of dissolved organic matters (DOMs) and its link to the presence of metal ions in surface freshwaters in China. *Chemosphere*, 188, 502-509.

Yau, V.M., Green, P.G., Alaimo, C.P., Yoshida, C.K., Lutsky, M., Windham, G.C., Delorenze, G., Kharrazi, M., Grether, J.K. and Croen, L.A. (2014) Prenatal and neonatal peripheral blood mercury levels and autism spectrum disorders. *Environmental Research* 133, 294-303.

Yin, H. and Zhu, J. (2016) In situ remediation of metal contaminated lake sediment using naturally occurring, calcium-rich clay mineral-based low-cost amendment. *Chemical Engineering Journal*, 285, 112–120.

Yu, J.G., Yue, B.Y., Wu, X.W., Liu, Q., Jiao, F.P., Jiang, X.Y. and Chen, X.Q. (2016) Removal of mercury by adsorption: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 23(6), 5056-5076.

Zhang, C., Yu, Z.G., Zeng, G.M., Jiang, M., Yang, Z.Z., Cui, F., Zhu, M.Y., Shen, L.Q. and Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international*, 73, 270-281.

Zhang, C., Zhu, M.Y., Zeng, G.M., Yu, Z.G., Cui, F., Yang, Z.Z. and Shen, L.Q. (2016) Active capping technology: a new environmental remediation of contaminated sediment.



第七章 參考文獻

Environmental Science and Pollution Research 23(5), 4370-4386.

Zhu, S.H., Zhao, J.J., Chu, L.G., Yin, Y. J., Chen, C. and Shang, J.Y. (2017) Comparison of copper adsorption onto unmodified and nano-hydroxyapatite-modified wheat straw biochar. Journal of agro-environment science, 36(10), 2092-1098.

張皇珍 (2014) 中石化安順廠土壤污染整治管理監督之探討，土壤及地下水污染整治，1(1)，1-13。

台灣行政院環保署 (2011) 底泥污染來源及傳輸模式調查計畫－以重點河川為例，EPA-100-GA102-02-A232。