




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

桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續 調查與整治初探 期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署
專案執行單位： 國立臺灣大學／農業化學系所
專案主持人： 施養信教授
專案執行期間： 108年01月04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	■ 研究型 □ 模場型
計畫類別	□ 整治 □ 調查 ■ 其它	主持人：	施養信 NO：A3
計畫名稱	桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一			
1. 建議補述施用零價鐵是否對土壤或地下水品質造成影響？		1. 謝謝委員指教。P.55 表二十一說明添加 500 公斤 L25 還原鐵於現地後，農田中不同重金屬之含量仍遠低於土壤管制標準值。另外現地地下水位位於土層一公尺以下，深於零價鐵施用位置之深度，對於地下水品質影響亦不大，亦補充於 P.55。	
2. 零價鐵與土壤微生物可能競合關係，宜多做說明。		2. 補充於 P.66。目前實驗發現零價鐵與微生物混合處理對於多溴二苯醚之降解速率有略微下降的現象，可能由於實驗中土壤溶液因浸水呈還原態，較適合零價鐵還原多溴二苯醚；而現地篩選出的微生物為好氧菌，在缺氧的情況下難以生存。	
3. 建議補述以零價鐵與微生物改善整治材料時，其農地是否應進行那些特性評估？及使用限制與施用注意事項。		3. 補述於 P.66。應進行土壤氧化還原狀態、有機碳、pH 值等分析，上述值若太低則不利微生物處理，使用時須注意微生物生長情形，並適時添加營養鹽。	
委員二			
1. 本計畫調查受 PBDEs 污染農地不同深度的污染物濃度，並以零價鐵實現實驗室規模的污染物降解，並培養出從現地篩選出可降解 PBDEs 之微生物，有發展現地整治工法的潛力，應探討現地可行的混拌方式。		1. 謝謝，若進行現地整治，可將零價鐵及微生物以懸浮液之型式分次添加，添加過程中搭配怪手翻動土壤，以均勻混合。	
2. 現地微生物有抑制零價鐵降解 PBDEs 的現象，應探究原因及可行的減緩干擾方法。		2. 零價鐵可提供電子，藉由還原脫溴機制降解 PBDEs，微生物消耗零價鐵供應的電子而導致抑制降解現象發生。	



<p>3. 部份數據測的變異大，應注意分析的 QA/QC，如圖 38、41。</p> <p>4. 部份內容不對應，如</p> <p>(1) P.62 內文分析 0~2 天數據，但對應圖 59~62 僅 50min。</p> <p>(2) P.53 實驗條件 5g Fe + 2mL 水與結論 5g Fe + 5mL 水不同。</p> <p>(3) 表 15 區域 1、2、5 數據與對應的圖 10、11、14 不同。</p>	<p>針對此原因，或可朝利用不同批次、篩選厭氧菌，或提高土壤還原性等以減緩干擾的方向進行嘗試。</p> <p>3. 數據之變異來自不同批次分析之誤差，由於工業級零價鐵的不均質所致。另補充 QA/QC 於附表五。</p> <p>4.</p> <p>(1) 圖 59~62 橫軸單位為 hour，並無與內容不對應之情形。</p> <p>(2) 結論中提到的「5g Fe + 5mL 水」是最佳的配比條件。</p> <p>(3) 已將圖十、圖十一、圖十四更新為正確的圖。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 基本資料表未簽名及日期，另自評表請填寫日期，A 學術產出及研討會論文，請備註發表名稱。</p> <p>2. 有關 DBDE 可能隨水或水中土壤有機質而向下淋洗擴散部分，請加註說明當地土壤及地下水之資料。</p> <p>3. 有關零價鐵加入微生物共同處理降低移除速率之原因，乃有待探討。</p> <p>4. 有關在零價鐵十溴二苯醚之過程，產生之副產物，由時間顯示由九溴、八溴、七溴、六溴與五溴二苯醚，建議再檢視最終的副產物為何，是否會造成另外的污染。</p>	<p>1. 已完成基本資料表簽名、自評表附上日期以及備註發表名稱。</p> <p>2. 已補述土壤有機碳含量約 0.970%，土壤 pH 平均 6.78，地下水層深度超過一公尺以上。均加註說明於 P.50。</p> <p>3. 因好氧微生物消耗部分零價鐵所提供的電子而導致，已補充說明於 P.66。</p> <p>4. 已去掉試藥級 ZVI 之結果，針對目前使用之零價鐵降解現地污染土壤之分析結果並無偵測到十溴二苯醚副產物存在，請參閱 P.56 內文所述「在 10 分鐘以前並沒有出現可分辨的副產物訊號」以及圖四十四。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 本案擬進行桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探。</p> <p>2. 圖 12，第一批次 O 祿-3 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)，似乎顯示較表層的土壤，DBDE 濃度測值較高，請補充說明。</p> <p>3. 圖 30，105~108 年 O 祿-3 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化有逐年</p>	<p>1. 本計畫調查該場址今年之污染濃度及分布情形，並篩選現地微生物以及使用零價鐵進行降解試驗。</p> <p>2. 已補充說明於 P.37，O 祿-3 靠近工廠出風口，可能是造成表土 DBDE 測值較高之原因。</p> <p>3. 補充說明於 P.46，農田旁之工廠於 105~108 年間已無再使用 PBDEs，且</p>



<p>上升的趨勢，請補充說明是否有新的污染源。</p> <p>4. 表 17，不同還原鐵中金屬含量檢測。本研究採用四種選用四種工業用還原鐵粉(L25、LIN、F25 與 N300)，除了重金屬含量外，請補充其他產品規格。</p> <p>5. 圖 38，不同還原鐵與 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液試驗 144 小時後溴離子釋出率。結果顯示，L25 比 LIN 有更高的溴離子釋出率。就粒徑而言，L25 之平均粒徑為 92 μm 標準差 31 μm 而 LIN 之平均粒徑為 70 μm 標準差 40 μm，請補充說明還原鐵粒徑對還原效率之影響。</p> <p>6. 圖 42，不同還原鐵與水配比處理污染土壤(10g)後十溴二苯醚之濃度變化，請說明本實驗所使用的還原鐵種類。</p> <p>7. 表 19，建議補充不同類型鐵的相關數據。</p>	<p>相鄰的 O 祿-6 號區污染濃度有逐年減少趨勢，推測應無新的污染源，較可能是 DBDE 吸附於土壤有機質上，再隨積水移動而導致。</p> <p>4. 已將 L25、LIN、F25 之產地、含鐵比例、表觀密度、粒徑分布等產品規格補充於 P.50 表十八。</p> <p>5. 一般而言，粒徑較小之顆粒有較大表面積與污染物反應，因而有較佳之移除率，但 P.50 表十八標示含鐵比例顯示，L25 為$\geq 97\%$，較 LIN 的$\geq 90\%$高，可能是導致 L25 有較高溴離子釋出率的原因。已補充說明於 P.51。</p> <p>6. 已於圖四十二之圖說當中補充說明所使用之還原鐵種類為 L25。</p> <p>7. 由於 P.52 圖三十八之結果已顯示 N300 及 F25 在十溴二苯醚水溶液中溴離子移除率較低，因此後續並未進行兩者在土壤水溶液中的脫溴試驗，故表十九中亦無相關數據。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 本研究調查 PBDEs 在土壤呈現狀況並評估零價鐵的移除效果，並探討菌種是否受影響，已有初步成果，對未來工作建議宜再詳述。</p> <p>2. 建議補述本研究之貢獻及亮點，俾突顯成效。</p>	<p>1. 補充敘述於 P.67 中。未來工作除持續監測 PBDEs 污染濃度以及研發整治技術外，亦將評估整治技術之成本效益。</p> <p>2. 補充敘述於 P.67 中。本計畫之成果提供桃園地區一受到 PBDEs 嚴重污染農田之濃度監測數據，試驗還原鐵對現地土壤水溶液中 DBDE 移除效果，且從現地土壤中篩選出有降解 DBDE 能力之微生物菌株，並探討還原鐵結合微生物移除土壤水溶液中 DBDE 之效果。</p>



3. 宜補述土壤質地與 PBDEs 檢驗之關聯。	3. 補充敘述於 P.50。PBDEs 由於其疏水性而較容易吸附在小顆粒土壤上。以比重計法測定本計畫採樣之污染農田土壤質地，結果顯示砂土 54%，粉土 38%，粘土 8%，屬於砂壤土。
--------------------------	--



專案基本資料表

專案性質		<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質		專案類別(單選)		<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型	
研究主題		<input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 其他					
申請機構系所		國立台灣大學農業化學系					
機構地址		台北市羅斯福路四段1號					
專案主持人		施養信		職等／職稱		教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案名稱	中文	桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探					
	英文	Continual monitoring and preliminary remediation investigation of polybrominated diphenyl ethers in high potential areas in Taoyua					
	關鍵字	Soil, polybrominated diphenyl ethers, persistent organic contaminants.					
執行期程		自民國 108 年 01 月 04 日起 至民國 108 年 11 月 30 日止					
專案主持人		姓名：施養信		E-mail：yhs@ntu.edu.tw		專線：02-3366-9443 手機：0930-105-629	
專任助理		姓名：楊蕙真		E-mail：B04207052@ntu.edu.tw		專線：02-3366-9442 手機：0975-628-830	
經費分析總表	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明		
	1.	人事費用	452,791		(1~5項相加之50%為限)		
	2.	貴重儀器使用含維護費	236,035		(與計畫實驗相關)		
	3.	消耗性器材與主要費用	196,100		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	5,165		(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	18,997		(1~6項相加之5%為限)		
	6.	行政管理費	90,909		(1~5項相加之10%為限)		
	7.	自籌款	0		(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6項)		999,997		總金額：999,997		
	計畫總金額(1~7項)		999,997		總金額：999,997		

專案主持人(簽名及蓋章)：

日期：

2019.12.13



中文摘要

多溴二苯醚(polybrominated diphenylethers, PBDEs)是一種溴化阻燃劑，常用於家用與工業產品中。然而斯德哥爾摩公約已將多溴二苯醚列為持久性有機污染物(persistent organic pollutants, POPs)，在 106 年 5 月則將十溴二苯醚(decabrominated diphenyl ether, DBDE)列入。此化合物不僅對環境有害，近年來有更多文獻證實 PBDEs 對人體等具有危害性與致癌性。根據 102 年農委會委託本實驗團隊所執行之計畫成果發現在我國桃園地區部分農作物中檢測出 PBDEs 之污染，並在部分使用 DBDE 之工廠附近土壤進行調查後檢測出 PBDEs。根據本實驗室近年之農作物吸收污染物的試驗中發現 PBDEs 可能會藉由根部吸收方式傳輸至食用部位(莖葉)，PBDEs 對土壤的污染將會透過植物吸收累積而對國人健康造成危害。先前對桃園地區使用 DBDE 之工廠附近土壤進行調查檢測後曾發現濃度高達 2 ppm 之 PBDEs 污染，且污染有向下移動之趨勢，而該工廠周圍有國小、農田以及住家等，此污染將影響人民生活與食物安全。

本計畫監測高 PBDEs 污染農田不同深度土壤中 PBDEs 含量，已完成高污染農田土壤兩次採樣，包含五月所採第一批次深度 0-2 公分、2-15 公分及 15-30 公分土壤 27 件樣品，與八月所採第二批次深度 0-2 公分、2-15 公分、15-30 公分以及 30-45 公分土壤 36 件樣品。分析結果最高濃度有 1.18 mg/kg，平均濃度為 0.603 mg/kg，土壤仍然以 DBDE 為主，土壤表面 DBDE 濃度相較於前兩年有些微下降情形，而污染物有向深層土壤移動的趨勢。其中靠近工廠出風口之土壤的平均污染濃度偏高，距離較遠之土壤測值則較低。嘗試使用不同還原鐵移除 DBDE 試驗中，使用四種不同的鐵粉，其中 L25 與 LIN 較佳，在 20 天內可分別去除 90%與 70%之 DBDE。而綜合試驗成果及成本考量後，顯示 L25 還原鐵粉較符合進一步應用。本計畫在 150 天試驗下未能從厭氧污泥中篩選出降解菌，改由現地土壤篩選出 4 株具 PBDEs 降解潛力之微生物，其中 DD5 與 DD6 較佳，兩者的降解速率常數分別為 0.17 (day⁻¹)與 0.13 (day⁻¹)。結合還原鐵進行 DBDE 移除試驗，結果顯示，還原鐵與微生物共同處理在 48 小時內可以穩定移除 48%至 58%之 DBDE。本年度之調查成果，提供了桃園地區污染農田土壤之污染物濃度監測資料，並且還原鐵粉、微生物以及結合兩者降解之研究成果可作為後續整治技術之參考，有利於未來污染農田之整治規劃。



英文摘要

Polybrominated diphenylethers (PBDEs) are one kind of brominated flame retardants, which were usually added to many household and industrial products. However, some PBDEs were listed as persistent organic pollutants (POPs) in the Stockholm Convention and decabrominated diphenyl ether (DBDE) was also listed in May 2017. Besides, PBDEs not only polluted the environment but also were confirmed hazardous and even carcinogenic to the human beings by more and more research in recent years. According to the results of the year-102 Council of Agriculture project performed by our lab, it was found that some crops in Taoyuan area were contaminated with PBDEs. PBDEs were detected in the soil near the plant using DBDE. Based on our recent studies regarding transportation of PBDEs by plant root to edible parts, they have shown the potential uptake route of PBDEs to edible parts of plants, which could threaten human health. Previous investigations into the soil near the DBDE-utilizing plant in Taoyuan area have found PBDEs with concentrations up to 2 ppm and the pollution has a downward trend. Moreover, the contaminated plant is surrounded by school, farmland and houses, which will affect people's lives and food safety.

In this project, the investigation is continued for monitoring of PBDEs at different depths in a highly PBDE contaminated farmland. We analyzed soil samples at depths 0-2 cm, 2-15 cm and 15-30 cm soils, totally 27 samples in the first batch in May and depths 0-2 cm, 2-15 cm, 15-30 cm and 30-45 cm, totally 36 samples in the second one in August. The highest DBDE value in soil is 1.18 mg/kg, and the average is 0.603 mg/kg. The farmland is still mainly DBDE contaminated, and the DBDE concentrations on the soil surface are found in a decreasing trend from 2016 to this year, while the depth distribution showed that PBDEs have leached toward deeper soil, indicating there is an urgent need to remediate the main contaminated farm. The average pollution concentration of sites near the outlet of the factory is still high, and that at the farther away sites is low. In the tests of four kinds of zerovalent iron particles (ZVI), two ZVIs, L25 and LIN, have better efficiencies to remove 90% and 70% DBDE in 20 days, respectively. After several tests and cost-effect evaluations, the results showed that L25 ZVI is more applicable. In other aspect, we did not find microbial degraders in anaerobic sludges in 150 days but found four microorganisms with PBDEs degradation potential from this highly contaminated soil. Among them, strains DD5 and DD6 have better removal with the rate constant of 0.17 (day^{-1}) and 0.13 (day^{-1}), respectively. Combing microorganisms with reduced iron, the results showed that 48% to 58%



英文摘要

DBDE was stably removed in 48 hours. Through this project, we monitored the content of PBDEs in contaminated farmland soils and developed feasible remediation methods by using reduced iron powder, microorganisms and combining both of them to facilitate the remediation in the future, which served as references for future remediation of PBDEs.



目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
一、 前言.....	1
二、 研究目的.....	3
三、 文獻探討.....	4
3.1 多溴二苯醚相關資料與法規.....	4
3.2 國內 PBDEs 分布情形	6
3.3 國外 PBDEs 分布情形	9
3.4 PBDEs 於土壤的濃度分布及污染源.....	12
3.4.1 工廠之污染	12
3.4.2 非工廠區域之污染	14
3.5 PBDEs 處理方式	15
3.5.1 微生物降解.....	15
3.5.2 零價鐵降解.....	15
3.5.3 光照降解.....	16
3.5.4 植物整治.....	16
3.6 我國桃園區 PBDEs 高污染場址之污染現況	17
四、 研究方法與過程	21
4.1 實驗規劃.....	21
4.2 採樣位置與劃分.....	21
4.2.1 採樣前置作業準備.....	21
4.2.2 採樣作業.....	21
4.2.3 樣品保存.....	23
4.3 分析方法.....	23
4.3.1 擦拭試驗(Wipe tests).....	23
4.3.2 樣品清洗.....	24
4.3.3 樣品預處理.....	24
4.3.4 樣品萃取.....	24
4.3.5 空白測試.....	24
4.3.6 儀器分析條件.....	25
4.3.7 品質管制.....	26
4.4 零價鐵與微生物降解 DBDE 試驗	26
五、 結果與討論	30
5.1 執行進度.....	30



目錄

5.2 高污染潛勢土壤調查.....	30
5.3 高污染農地調查分析.....	31
5.4 高濃度污染廠址旁農田土壤採樣與 PBDEs 濃度分析.....	35
5.5 零價鐵去除 DBDE 試驗.....	50
5.5.1 土壤與還原鐵重金屬含量.....	50
5.5.2 還原鐵處理 DBDE 試驗.....	51
5.5.3 還原鐵降解十溴二苯醚之副產物分析.....	55
5.6 微生物去除 PBDEs 之試驗.....	56
5.6.1 篩選具降解 DBDE 能力之菌種.....	56
5.6.2 篩選微生物處理 DBDE 試驗.....	61
5.6.3 微生物結合零價鐵去除 DBDE 試驗.....	63
5.6.4 微生物結合零價鐵降解十溴二苯醚之副產物分析.....	66
5.7 結論與建議.....	67
六、 參考文獻.....	69



圖目錄

圖一 PBDE 分子結構式.....	5
圖二 民國 93-97 年(a)與 100-104 年(b)年間調查國內河川底泥 PBDEs 總量 平均濃度分布	9
圖三 105 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg).....	19
圖四 106 年桃園地區高污染場址土壤 BDE-209 濃度(mg/kg).....	20
圖五 107 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg).....	20
圖六 O 祿工廠出風口處農田衛星圖與九宮格採樣示意圖	22
圖七 採樣後土壤於溫室自然風乾狀況.....	33
圖八 O 祿附近高濃度污染周界衛星圖，圈選處為採樣地點	36
圖九 O 祿工廠出風口處農田現地採樣之照片	36
圖十 第一批次 O 祿-1 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	38
圖十一 第一批次 O 祿-2 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	38
圖十二 第一批次 O 祿-3 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	39
圖十三 第一批次 O 祿-4 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	39
圖十四 第一批次 O 祿-5 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	39
圖十五 第一批次 O 祿-6 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	40
圖十六 第一批次 O 祿-7 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	40
圖十七 第一批次 O 祿-8 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	40
圖十八 第一批次 O 祿-9 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	41
圖十九 第二批次 O 祿-1 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	43
圖二十 第二批次 O 祿-2 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	43
圖二十一 第二批次 O 祿-3 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	43
圖二十二 第二批次 O 祿-4 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	44
圖二十三 第二批次 O 祿-5 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	44
圖二十四 第二批次 O 祿-6 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	44
圖二十五 第二批次 O 祿-7 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	45
圖二十六 第二批次 O 祿-8 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	45
圖二十七 第二批次 O 祿-9 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg).....	45
圖二十八 105-108 年 O 祿-1 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	47
圖二十九 105-108 年 O 祿-2 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	47
圖三十 105-108 年 O 祿-3 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化	48
圖三十一 105-108 年 O 祿-4 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	48
圖三十二 105-108 年 O 祿-5 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	48
圖三十三 105-108 年 O 祿-6 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	49
圖三十四 105-108 年 O 祿-7 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	49
圖三十五 105-108 年 O 祿-8 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	49
圖三十六 105-108 年 O 祿-9 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化 .	50



圖目錄

圖三十七 不同還原鐵與 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液在 48 小時內之移除 DBDE 試驗(4 g Fe /40 mL, 0.2 mg/L DecaBDE).....	51
圖三十八 不同還原鐵與 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液試驗 144 小時後溴離子釋出率.....	52
圖三十九 以顯微鏡觀察還原鐵 L25 之粒徑.....	52
圖四十 以顯微鏡觀察還原鐵 LIN 之粒徑.....	52
圖四十一 不同還原鐵與十溴二苯醚土壤水溶液之試驗。(4 g Fe / 40 mL, 0.2 mg/L DecaBDE 土壤水溶液).....	53
圖四十二 不同還原鐵 L25 劑量與水配比處理污染土壤(10 g)後十溴二苯醚之濃度變化.....	54
圖四十三 降低還原鐵 L25 劑量與水配比處理污染土壤(10 g)後十溴二苯醚之濃度變化.....	54
圖四十四 (a)第 0 天時 L25 (4 g Fe/40 ml DecaBDE)降解 1 mg/L 十溴二苯醚水溶液之氣相層析圖。(b)第 2 天時 L25(4 g Fe/40 ml DecaBDE)降解 1 mg/L 十溴二苯醚水溶液之氣相層析圖。(c) 0.025 ppm 多種 PBDEs 標準溶液之氣相層析圖.....	56
圖四十五 兩種厭氧活性生物污泥(CH 與 LM)處理 5 ppm 十溴二苯醚。.....	57
圖四十六 菌株 DD1 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	58
圖四十七 菌株 DD2 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	59
圖四十八 菌株 DD3 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	58
圖四十九 菌株 DD4 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	58
圖五十 菌株 DD5 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	59
圖五十一 菌株 DD6 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	59
圖五十二 菌株 DD7 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	60
圖五十三 菌株 DD8 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。.....	60
圖五十四 DD1、DD5、DD6 與 DD8 四方塗盤圖。.....	61
圖五十五 DD5 與 DD6 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)中十溴二苯醚之濃度變化。.....	62
圖五十六 DD1 與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)中十溴二苯醚之濃度變化。.....	63
圖五十七 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。.....	63
圖五十八 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD1 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。.....	64
圖五十九 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD5 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。.....	65
圖六十 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD6 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。.....	65
圖六十一 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯	



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探	
醚濃度變化。	65



表目錄

表一 PBDE 物理性質 (Watanabe,1989 and WHO,1994).....	5
表二 國內外相關法規進程.....	8
表三 台灣近年 PBDEs 使用量(陳怡伶等人, 2013)	9
表四 採樣規劃表.....	22
表五 採樣紀錄表.....	23
表六 研究進度及完成之工作項目 (甘特圖)	29
表七 2012 年農委會檢測多溴聯苯醚含量較高農作物檢驗結果.....	31
表八 近年進口較大量 DBDE 之工廠列表.....	32
表九 第一批次高污染農田採樣規畫表.....	32
表十 第二批次高污染農田採樣規畫表.....	33
表十一 第一批次 DBDE 高用量廠址採樣記錄表.....	34
表十二 第二批次 DBDE 高用量場址採樣記錄表.....	35
表十三 方法偵測極限、儀器偵測極限、添加回收率與空白試驗測值	37
表十四 多溴二苯醚於實驗區域定期擦試測試	38
表十五 108 年度第一批次 O 祿旁污染地九宮格分析不同深度之 DBDE 濃度.....	41
表十六 108 年度第二批 O 祿旁污染地九宮格分析不同深度之 DBDE 濃度.....	46
表十七 不同還原鐵中金屬含量檢測.....	50
表十八 不同還原鐵之標示規格.....	50
表十九 還原鐵 LIN 和 L25 與十溴二苯醚土壤水溶液試驗 20 天時溴離子釋出率.....	53
表二十 不同配比零價鐵與水添加量處理多溴二苯醚污染土壤之酸鹼值與氧化還原電位.....	54
表二十一 不同重金屬之方法偵測極限、於土壤中之管制標準與添加還原鐵後現地農田中不同重金屬之含量。.....	55
表二十二 零價鐵與四種菌株降解十溴二苯醚之生物降解速率常數(k)與移除效率.....	66





一、前言

先前於桃園地區十溴二苯醚(decabrominated diphenyl ether,DBDE)使用廠址附近農田調查中曾測得土壤中多溴二苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)濃度高達 2 ppm，並在此地距離約 2 公里外之另一農田測得高達 5.5ppm 之濃度，遠高於加拿大底泥規範濃度的 100-200 倍。且在其間有國小、農田以及房舍等，以後學之前植生吸收 PBDEs 研究成果推估，此農田土壤種植出來的作物會有 PBDEs 濃度，此污染將嚴重影響人民生活與食物安全，然而民眾卻求償無門，更無法源命令污染者作整治。108 年本團隊持續調查結果顯示上述之嚴重污染場址之 PBDEs 有往更深層土壤移動之趨勢，因此調查還需持續，發展整治技術及管制方法更是有其必要性。

近年來，隨著工業與經濟的蓬勃發展，電子產品與居家用品的需求日益增加，為了使產品被安全使用並維護民生安全，製程上會添加阻燃劑於此類產品。PBDEs 是近年來被廣泛使用的溴化阻燃劑，根據不同的溴化程度有不同的同系物(congeners)。此類化合物具有極其良好的防火特性與阻止大火往下蔓延的效果，故在應用上相當廣泛，其中以電子產品為其大宗，如電腦及其零件、印刷版、電路版以及塑膠外殼等等，此外亦有產業將其應用在其他家居物品，如地毯、塗料或沙發等。起初因安全因素，為求避免火災發生與增加逃生時間等等緣由，大量使用此類化合物，但近年來卻發現，此類化合物因具有低水溶性、熔點高以及脂溶性高等特性，使其難以被分解，更會累積於生物體中。透過呼吸或是攝入含有 PBDEs 的食物均是進入生物體的途徑，對於生物體已有研究指出有確切危害性，並可能導致腫瘤的產生，故美國環保署已將 PBDEs 列為人類的可能致癌物。在斯德哥爾摩公約中已明定四至七溴聯苯醚列入永久性有機污染物(persistent organic pollutants, POPs)。

由於認知到 PBDEs 對環境與生物具有危害性，各國對 PBDEs 開始明定使用規範，美國環保署在 2005 年明令禁用五溴聯苯醚(pentabrominated diphenyl ethers, Penta-BDE)與八溴聯苯醚(octabrominated diphenyl ethers, Octa-BDE)，而加拿大於 2016 年制定並管制任何包含十溴聯苯醚(decabrominated diphenyl ethers, Deca-BDE, BDE-209)和任何包含 PBDEs 的產品，更預告將禁止四溴-十溴二苯醚及其產品的生產、使用、銷售及進口之擬議條例，而歐盟 REACH 法規中則提出有關 BDE-209 的濃度限制。相較於上述各國，我國環保署目前對 PBDEs 的管制為在 2005 年將 Penta-BDE 與 Octa-BDE 列為第一類毒性化學物質，在 2010 年將部分四溴、六溴以及七溴聯苯醚列為第一類毒性化學物質，對 BDE-209 則仍列為



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

第四類毒性化學物質，並於 2014 年修正公告後，禁止將多溴二苯醚類物質使用於電子產品之阻燃劑。

然而在近年對 PBDEs 的分布研究中，可觀察到在 PBDEs 物種中，BDE-209 占最大多數，BDE-209 可能因受環境降解而脫溴成較低溴且毒性高之 PBDEs，故近年對 BDE-209 的關注逐年上升，美國環保署已將其列為致癌物質。而他國水相與土壤中 PBDEs 濃度，其數量級約為未偵測到濃度(Not determined, N.D.)至 ng/g 之間，多數未達 ppm 等級。然而在我國桃園地區中有部分工廠大量購入與使用 BDE-209，並且本團隊在過去 105 與 106 年間有對工廠旁農田進行 BDE-209 的濃度監測，其濃度落在 ppm 等級更甚曾達 2 ppm，相較他國，該地土壤顯示已受到 BDE-209 高度污染。本年度計畫之目標已完成(1)調檢測桃園 PBDEs 高污染農田土壤中 PBDEs 濃度、(2)探討零價鐵之降解效果、(3)試驗所篩選出微生物之降解效果、(4)持續蒐集國內外對於 PBDEs 之毒性檢測與環境分布報告、以及(5)測試開發不同條件下之零價鐵降解技術及微生物降解方法，尋找最適處置現地土壤之條件。透過本計畫，已監測分析此高污染廠址土壤今年在不同區塊、不同深度土層 PBDEs 濃度之變化，並發展可能之整治技術，以協助未來進一步擬定政策對 PBDEs 之管制量與污染範圍或環境流布之評估以及未來針對 PBDEs 為目標進行整治之參考與建議。



二、研究目的

斯德哥爾摩公約中，已明定四至七溴聯苯醚列為 POPs，此外歐盟 RoHS 指令中亦明確規範在電子產品中禁止添加 Penta-BDE、Octa-BDE 以及限制使用 BDE-209，而我國目前除將 Penta-BDE 與 Octa-BDE 列為第一類毒性化學物質，BDE-209 則列為第四類毒性化學物質外，也已禁止將多溴二苯醚類物質用作電子產品之阻燃劑。然而在目前 PBDEs 的使用上 BDE-209 占極大多數，而在 105 與 106 年間監測到桃園某場址旁農田有嚴重 BDE-209 污染情形，故為避免未來擴散之可能，對於 BDE-209 的監測有其必要性。本計畫將調查桃園地區一高嚴重污染農田土壤之不同深度下 PBDEs 濃度，研發還原鐵及微生物整治技術，以及持續蒐集國內外對於 PBDEs 之相關資料，藉以提供未來針對 PBDEs 為目標進行整治之參考與建議。

本團隊已用此廠址污染土進行食用作物吸收 PBDEs 試驗，發現有高濃度 PBDEs 會進入到植體中(Yang et al., 2018b)。由於近年研究逐漸發現 BDE-209 於生物上之毒性亦不容小覷，國際間逐漸有法規的管制，如 2017 年歐盟宣布管制 BDE-209 添加於材料中的濃度，又斯德哥爾摩公約經過多國投票已一致通過未來將禁用 BDE-209。未來 BDE-209 將逐漸被禁用，然已受污染農田急需被監測與整治，因此我們檢測桃園地區某廠旁田地 PBDEs 濃度之資料與在土壤中流布變化，針對其中 PBDEs 濃度進行調查，掌握此一污染物於環境中流布與濃度變化，並輔以零價鐵及微生物的複合降解方法的初探，期望能試驗出良好移除 PBDEs 的方法，方能進一步對其進行監控與整治。



三、文獻探討

3.1 多溴二苯醚相關資料與法規

溴化阻燃劑是一種含有溴的阻燃有機化合物的通稱，一般依照其使用的方式分成添加型與反應型兩類，反應型阻燃劑會與材料產生化學反應並和聚合物分子產生鏈結，阻燃性持久。而添加型阻燃劑僅僅在加工過程中摻入材料之中，並沒有和材料產生共價鍵，容易添加卻也較易揮發並釋放到環境中。多溴聯苯醚為一種添加型阻燃劑，其可以在燃燒中釋放自由基，阻斷燃燒機制，因此經常添加於電腦、電視、電器、家具、建築材料、地毯、汽車產品、發泡材料甚至是衣物之中。PBDEs 基本物理性質如表一，由於其 Kow 值較大，疏水性高，易堆積於生物體脂肪組織中，因此被國際列為 POPs，並由於其和產品間附著性不高，易脫落至空氣中，隨空氣及降雨散播至各處。圖一為 PBDEs 結構示意圖，由兩個苯環共同鍵結一個氧原子，苯環上可以接上 1 至 10 個溴原子，根據溴原子位置的不同與溴數目的不同，PBDE 的異構物可達 209 種之多。

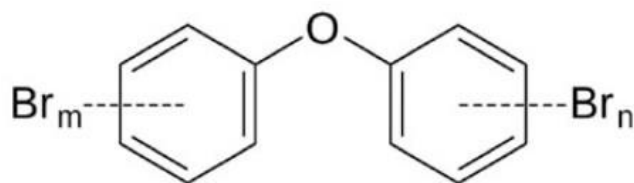
由於過去 PBDE 於國際間使用量相當可觀，加上其具有生物累積性，因此近年來備受國際關注，許多研究者針對其毒性進行研究，研究指出，PBDEs 除了具有神經毒性(Branchi, 2003; Giordano et al., 2008)，也會造成免疫細胞功能性失調與自體凋亡(Lv et al., 2015)。而其代謝物質 6-OH-BDE-47 在斑馬魚體內也會影響甲狀腺的受器(Macaulay et al., 2015)。美國環保組織(Environmental working group, EWG)更指出，若給予嬰兒飲用含有 PBDEs 的母乳，會造成嬰兒發育時期暫時性或永久性的認知障礙(Giordano et al., 2008)。目前國內外已禁止數種 PBDEs 的使用，以毒理研究上毒性較低的十溴二苯醚(BDE-209)取代之，雖然過去研究指出 BDE-209 的毒性較其他 PBDEs 低，但近期已有大量研究指出，BDE-209 對人體造成的危害也不可輕視。BDE-209 會引起甲狀腺功能亢進症與肝毒性(Lee et al., 2010)。其被羥化後的型態 OH-BDEs 經有關細胞 DNA 修復功能影響的測試後，發現暴露於 OH-BDEs 後細胞內會產生活性氧化物質(Reactive oxygen species, ROS)並間接地對 DNA 造成傷害(Ji et al., 2011)；且在環境中 PBDEs 易轉化為溴化呋喃(polybrominated dibenzofurans, PBDF)及溴化戴奧辛(polybrominated dibenzodioxins, PBDD)(Bieniek et al., 1989)，更有研究指出以高溫熱分解 PBDEs 也有可能變成 PBDF 及 PBDD，故 PBDEs 於焚化過程中也可能轉變成此類更具毒性的物質。任何含有 PBDEs 的物品在環境中都有轉變為 PBDFs 及 PBDDs 的潛在危險性。先前有針對光降解 BDE-209 副產物之研究，Shih 及 Wang 等人(2009)發現 BDE-209 在紫外線照射下脫溴並生成較低溴數之 PBDEs 物種，其脫



溴反應依照先後順序主要發生在對位、間位及鄰位，說明 BDE-209 的光降解是一有順序的脫鹵機制；而 Wang 等人(2018)的文章中提到 PBDEs 在紫外光照射下可生成低溴數之 PBDEs 及多溴二苯並呋喃(PBDF)，並研究其反應途徑，發現藉由最低未占分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)可以預測脫溴反應發生的位置及進一步的光降解途徑，此外還發現在所用的 PBDEs 中，僅有具鄰位溴取代基者會轉換成 PBDF，說明鄰位溴取代基在此轉換機制中扮演著重要角色。

表一 PBDE物理性質 (Watanabe,1989 and WHO,1994)

Compound	Formula	Vaper Pressure (Pa)	Henry const. (Pa m ³ /mole)	logK _{ow}
DecaBDE	C ₁₂ Br ₁₀ O	<10 ⁻⁴ , 20°C <100, 250°C	44-1.58x10 ⁻⁸	9.9
NonaBDE	C ₁₂ H ₁ Br ₉ O	5.4x10 ⁻¹⁰ , 25°C	0.01-849	9.3
OctaBDE	C ₁₂ H ₂ Br ₈ O	(1.2-2.2)x10 ⁻⁷ , 25°C	7.9x10 ⁻³ - 1.67 x10 ⁻⁴	8.4-8.9
HeptaBDE	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	4.4x10 ⁻⁸ , 25°C	0.06-144	8-9.4
HexaBDE	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	(4.2-9.4)x10 ⁻⁶ , 25°C	0.15-1.5x10 ⁻³	6.9-7.9 7.4
PentaBDE	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	(2.9-7.3)x10 ⁻⁵ , 25°C	0.36-5.2x10 ⁻²	6.5-7.0 6.5-7.9
TetraBDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	(2.6-3.3)x10 ⁻⁴ , 25°C	0.86-104	5.9-6.2



where $m + n = 1$ to 10

圖一 PBDE 分子結構式



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

PBDEs 會經由氣態或是附著於空氣中小顆粒被吸入人體，過去已有許多研究顯示其會累積於人類脂肪組織中，2016 年中國有一項研究針對中國地區受環境有機污染物污染進行調查的回顧文獻指出，2006 年能於母乳中檢測到的 PBDE 含量高達將近 9 ng/g (Zhang et al., 2016)。另外進入人體後，不同種類的 PBDE 在人體中的半衰期有所不同。已禁用之四溴至七溴 PBDE，於 1990 年藉由老鼠口服 PBDE 並經由高效液相層析儀檢測其脂肪組織中 PBDE 濃度所得之半衰期，範圍由五溴二苯醚之 25 日至六溴二苯醚之 91 日之久。文中也提出其他研究者藉由碳 14 標定十溴二苯醚於老鼠體內停留的時間得知，其半衰期小於 3 日，而藉由檢測高度暴露於十溴二苯醚工作環境的工作者尿液推估得知十溴二苯醚之半衰期約一週左右。雖然十溴二苯醚之半衰期相較於其它 PBDE 短許多，由前所述其毒性仍然不容小覷，加上近年來不論斯德哥爾摩公約之會議結果與歐盟皆開始禁止、限制十溴二苯醚之使用量，各國也開始聲明管制、禁止該化合物之趨勢。綜觀未來經濟出口貿易，抑或國民健康之考量，我們認為應該重視並持續追蹤十溴二苯醚於環境中之流佈與濃度。

而早於西元 2000 年以前 PBDEs 之毒性便已有人研究，2003 年各國開始訂定法規禁用數種 PBDEs，下表二為各國法規與我國法規之進程，特別注意到聯合國於 2017 年 5 月 1 日由全球表決一致通過禁用阻燃劑 BDE-209。

3.2 國內 PBDEs 分布情形

PBDEs 現已被歸類為 POPs 之一，為避免未來此污染物對環境造成難以彌補的損害前，國際間對 PBDEs 的使用與分布等日益注重。台灣近年 PBDEs 使用量如表三所示，除 BDE-209 外，已無大量使用其他 PBDEs。儘管現今已開始減少 PBDEs 的使用，使其不會大量分布在環境，但仍須注意 PBDEs 具高穩定性，若將含有 PBDEs 的產品掩埋或是將此類產品拆除、回收等，依然可能將 PBDEs 排放至環境中。

環保署毒管處於毒性化學物質環境流布背景調查計畫中，對我國河川底泥中的 PBDEs 總量平均濃度進行調查(圖二)，顯示國內河川底泥 PBDEs 總量平均濃度介在 0.355-269 $\mu\text{g/kg}$ 乾重，大部分河川低於 20 $\mu\text{g/kg}$ ，而高於 100 $\mu\text{g/kg}$ 之河川則有淡水河本流、大漢溪、新店溪、南崁溪，其中南崁溪在民國 100 年的平均濃度值為 269 $\mu\text{g/kg}$ 乾重，是近五年來測值最高的河川(李俊璋 et al., 2014)。Trinh 等人取國內西半部地區 20 處地下水樣本及 7 處表面水體樣本進行檢驗，分別測得 18.51 至 4212 pg/L 及 30.24 至 1021 pg/L 之 PBDEs 濃度，主要同系物均為十溴二苯醚(BDE-209)，在地下水及表面水體的 PBDEs 總濃度中各佔 75.7 至 92.7%



及 79.4 至 93.2%，雖然大部分地下水樣品之 PBDEs 濃度與世界各處相比偏低，但位在垃圾焚化爐或 PVC 生產工廠附近者則明顯測得較高濃度，可見這些地區的污染洩漏沒有受到良好控制；文中亦提到高溴數同系物好分布於固相，地下水樣品之固相總 PBDEs 中十溴及九溴二苯醚佔 90 至 99%，而在溶解相 PBDEs 中兩者則佔 47 至 80.4%(Trinh et al., 2019)。

環保署毒管處調查臺灣河川魚體中的 PBDEs 濃度，結果顯示魚體內的 PBDEs 總量平均濃度介在 0.175~4.52 $\mu\text{g/kg ww}$ ，其中四溴及十溴二苯醚之濃度明顯高於其他同系物。每條河川魚體中的 PBDEs 總量平均濃度分布情形，以 102 年在大漢溪測得約 4.52 $\mu\text{g/kg ww}$ 為最高，而新店溪、基隆河、南崁溪、頭前溪以及客雅溪等 5 條河川魚體中之 PBDEs 總量平均值介於 3.00 至 4.10 $\mu\text{g/kg ww}$ ，而其餘河川平均值皆低於 3.0 $\mu\text{g/kg ww}$ ，且多數河川平均值低於 1.00 $\mu\text{g/kg}$ 。

此外針對台灣在未來有 PBDEs 污染的可能性，O'Driscoll (2016)在台灣濁水溪與彰化市等周邊地區進行 PBDEs 濃度的評估，調查其排放量和分布，並藉由平衡常數與模型模擬其在環境中的宿命。主要觀察到的物種為 BDE-47、99 以及 209，並透過工業排放速率修改先前 PBDEs 排放速率的模型，計算出其排放量在空氣中為 4.9 至 $92 \times 10^{-3} \text{ kg/hr}$ 、土壤中為 0.91 至 $17.4 \times 10^{-3} \text{ kg/hr}$ 以及水中為 0.21 至 $4.04 \times 10^{-3} \text{ kg/hr}$ 。在不同相中，三種物種中以 BDE-209 所佔比例最高。另外結果顯示出相對於土壤，PBDEs 對沉積物有較高的親和力。隨著同系物的減少，PBDEs 將分佈至空氣中，而隨著溴化程度的提升則會分佈至沉積物中，所以沉積物可能成為 PBDEs 長期釋出到環境水體中的一個來源。在淡水河流域取得的 33 個河川表層沉積物樣品，測得之 PBDEs 濃度範圍介於 2.3 至 10490 ng/g 乾重之間，其中最高平均濃度 5651 ng/g 所位在之區域設有紡織、塑膠製造、機械電子等 BFR 重度使用之工廠，而在高密度人口地區($>20000 \text{ per/km}^2$)也測得高濃度 PBDEs 之存在(平均 921 ng/g)，這些結果說明了淡水河流域所遭受的 PBDEs 污染受到城市與工業活動的嚴重影響(Cheng and Ko, 2018)。

本實驗室長期以來針對我國北部工廠附近一污染場址進行十溴二苯醚(DBDE)濃度隨時空變化之調查(Chou et al., 2019)，發現 2015 年時主要污染土壤中 DBDE 的平均濃度為 615 mg/kg 乾重，2016 年時略降至 604 mg/kg 乾重，2017 年增加為 844 mg/kg 乾重，2018 年又下降到 670 mg/kg 乾重；又比較不同深度，以 2 至 15 公分處之土壤累積污染濃度最高，加上四年來濃度不太變化，表明 DBDE 污染持續存在，然而深層土壤已有測到濃度，顯示 PBDEs 朝更深層之土壤移動。

現今我國對於四至八溴之 PBDEs 有限制其使用之規範，然而對於 BDE-209 僅



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

列為第四類毒性化學物質，而未限制其使用，所以我國多使用 BDE-209 作為阻燃劑添加至產品中。經環境調查後可觀察出在河川底泥、河川魚體內以及土壤中，BDE-209 均為 PBDEs 含量最高的物種，濃度範圍大多低於 10.0 $\mu\text{g/kg}$ ，少部分則達到 100 $\mu\text{g/kg}$ 以上。

表二 國內外相關法規進程

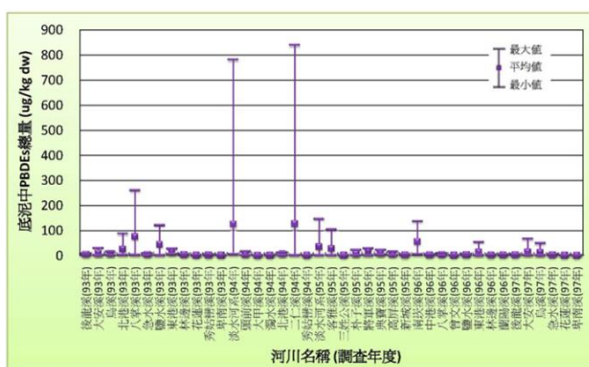
機構	西元	法規
我國環保署	1999年	公告 BDE-209 為第四類毒化物。
歐盟	2003年	2月13日將 PBDEs 管制條例列入法規內，並規定各國成員必須於2004年8月13日前將此歐盟法律落實到國家法律體系中。根據該法案，自2006年7月1日起，所有在歐盟市場上出售的電子電器設備禁止使用 PBDEs 和多溴聯苯（polybrominated biphenyls, PBB）等阻燃劑。
歐盟	2004年	全面禁用八溴二苯醚與五溴二苯醚。
美國環保署	2005年	全面禁用五溴聯苯醚和八溴聯苯醚。
我國環保署	2005年	將八溴聯苯醚與五溴聯苯醚公告列為第一類毒性化學物質，僅得使用於研究、試驗、教育及阻燃劑。
我國環保署	2010年 12月	2,2',4,4'-四溴聯苯醚、2,2',4,4',5,5'-六溴聯苯醚、2,2',4,4',5,6'-六溴聯苯醚、2,2',3,3',4,5',6-七溴聯苯醚及2,2',3,4,4',5',6-七溴聯苯醚新增公告為具不易分解性及生物濃縮性之第一類毒性化學物質，同樣僅得使用於研究、試驗、教育及阻燃劑。
我國環保署	2014年	管制多溴二苯醚類物質（列管編號091，序號02至08）（四至八溴）自2016年1月1日起禁止使用於製造電子產品之阻燃劑。（但對於電子產品以外的產品並未限制使用）
加拿大公報 〈針對特定 毒化物規章 的修改與制 定〉	2016年 8月5日	內文指出：「對於 PBDEs 的管制範圍應該擴及所有類型的 PBDEs，包含 BDE-209 和任何包含 PBDEs 的產品。除了部分加工製造產品」，預告將禁止四溴-十溴二苯醚及含其產品的生產、使用、銷售及進口之擬議條例。
歐盟	2017年	歐盟 REACH 法規附錄17第67項有關 BDE-209 的濃度限制；美國有毒物質管制法已通過商用 BDE-209 「重大新使用規則」，要求業者在製造或進口作為任何用途前90日須通知。
聯合國「持 久性有機污 染物斯德哥 爾摩公約」	2017年 5月1日	新增 BDE-209 於附件 A 公約-締約國應採取必要措施，排除清單中化學物質的使用與製造，除非該物質取得締約國登記為特定用途。



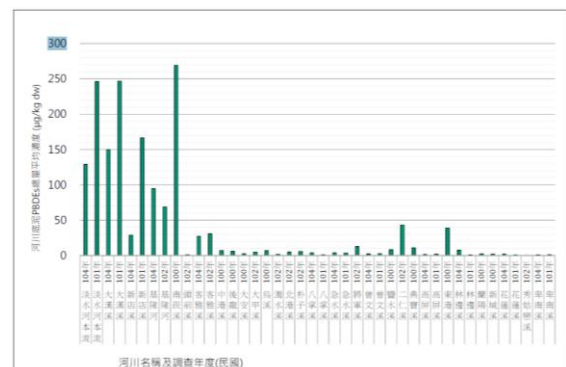
表三 台灣近年PBDEs使用量(陳怡伶等人, 2013)

單位：kg

類別	97 年	98 年	99 年	100 年	101 年	102 年
2,2',3,3',4,5',6-七溴聯苯醚	0	0	0	0	<1	0
2,2',3,4,4',5',6-七溴聯苯醚	0	0	0	0	<1	0
2,2',4,4',5,5'-六溴聯苯醚	0	0	0	0	<1	0
2,2',4,4',5,6'-六溴聯苯醚	0	0	0	0	<1	0
2,2',4,4'-四溴聯苯醚	0	0	0	0	<1	0
八溴聯苯醚	<1	<1	<1	0	0	0
五溴聯苯醚	<1	<1	<1	0	<1	0
十溴聯苯醚	80,266	220,984	331,065	279,176	102,142	74,527
總計	80,266	220,984	331,065	279,176	102,142	74,527



(a)



(b)

圖二 民國 93-97 年(a)與 100-104 年(b)年間調查國內河川底泥 PBDEs 總量平均濃度分布

3.3 國外 PBDEs 分布情形

近年國際間 PBDEs 的發展日甚，廣泛地作為阻燃劑來使用，如：中國，因此中國有許多文獻對其國內不同地區進行 PBDEs 的分布調查及其主要物種的監測。電子廢棄物是中國地區 PBDEs 散布於環境中的主要來源之一，Zhang 等人(2015)在 2013 年以電子垃圾回收場作為中心採集當地表土，並評估 PBDEs 在土壤中的分布情況，發現 BDE-28、47、99、100、153、154、183 等濃度為 11 到 128 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平均濃度為 $41 \pm 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ，並以 BDE-47 為最主要物種。此外也發現由於電子廢棄物的移除，因此 PBDEs 在 2013 年所測得之濃度相較於 1996 至 2006 時測量之濃度有減少的趨勢。

Li 等人(2016b)在 2008 至 2013 年連續六年監測中國東北地區，發現此地區內以 BDE-209 為最主要的 PBDEs，並且其分布會受到溫度、相對溼度以及風速



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

的影響，根據周圍溫度的差異，BDE-209 以不同比例分布於氣相以及顆粒相中。另外，由於東北地區中哈爾濱為悠久的工業重鎮，故 Li 等人(2016a)研究此地之廢水廠中 PBDEs 的環境宿命與整治情形。Li 等人(2016a)測得廢水廠內進水、排水與汙泥中所含之 PBDEs 濃度分別為 152 ng/L、16.2 ng/L 與 503 ng/g，並表示此濃度相較於他國為低，而在此地所用之溴化阻燃劑中，BDE-209 為最主要物種，且佔 PBDEs 的九成。

中國黃河流域地區因受季風影響，故此地之污染源主要來自內陸以及朝鮮半島，Wang 等人(2016)調查監測此區域中各 PBDEs 之濃度，發現其中 BDE-28、47、99、100、153、154、183、209，前七者總和濃度為 0.245 ng/g，而 BDE-209 則為 0.652 ng/g，且濃度隨著沿海向內陸延伸而遞增；更有研究曾在北京收集到的鳥類肌肉及羽毛樣品中分別測得 46 至 7.77×10^4 ng/g 濕重及 1.50 至 191 ng/g 乾重的 PBDEs 濃度(Yin et al., 2018)。由於中國東部一直以來是發展重地，因此從 1990 年代以來東方海域所受 PBDE 的污染普遍有上升的趨勢，Li 等人(2016c)針對其沿海地區進行 PBDEs 分佈的研究，BDE-28、47、99、100、138、153、154、183 等八種化合物其濃度總和為 34.2 至 141.5 pg/g，然而 BDE-209 則為 229 至 842 pg/g，遠高於其餘 PBDEs。

Liu 等人採集中國安徽省巢湖盆地的水樣、沉積物以及生物樣品，進行 8 種 PBDEs 同系物的總濃度檢測，三者分別為 0.11 至 4.48 ng/L、0.06 至 5.41 ng/g 以及 0.02–1.50 ng/g 乾重，並藉由監控相連河流發現從西邊流入的河水是巢湖 PBDEs 主要來源，導致湖水中 PBDEs 濃度由西向東側遞減，此外也觀察到在秋季時污染物濃度較高；而分布在水樣及生物樣品中的 PBDEs 物種主要為 Penta-BDE (BDE-47、BDE-99 以及 BDE-153)，且大部分 PBDEs 累積在生物的腦部組織當中(Liu et al., 2018)。

相較於其他都市，上海發展尤其快速，Wang 等人以此地研究 PBDE 的分佈，其研究除 BDE-209 外，亦測得其餘 51 種 PBDE，BDE-209 之濃度為 N.D. 至 189 ng/g，而其餘 51 種 PBDE 總和濃度則為 0.231 至 119 ng/g。除濃度監測外，Wang 等人(2015)亦表示在風險評估下，監測地區所含 PBDE 的污染對生態具有危害風險，其中以 penta-BDE、deca-BDE 與 tetra-BDE 等為主要危害污染物。縱觀近年調查中國 PBDEs 污染地區的文獻，均可發現 PBDEs 的分佈物種中以 BDE-209 為大宗，占使用的溴化阻燃劑極大多數。

日本、韓國與印度半島等地也由於近年快速的發展，亦有 PBDEs 的分布及污染問題。Dien 等人(2016)連續於 2009 至 2012 年間在日本地區進行 PBDEs 的濃度監測，發現此類污染物分佈主要受溫度、雨量與人口密度所影響。雨量與



PBDEs 濃度呈負相關，人口密度則呈正相關，而不同物種會因季節而有不同變化，以氣相為主的 BDE-47 會在夏季提升濃度，濃度最高至 1 pg/m^3 ，以顆粒相的 BDE-209 則在冬季提升濃度，濃度最高可達約 35 pg/m^3 。Mahmood 等人(2015)分析巴基斯坦部分地區的糧食作物，以調查該地區 PBDEs 的濃度。實驗結果顯示該地區空氣中、土壤中、小麥以及水稻中所含的 PBDEs 總和濃度分別介於 0.59 至 7.80 pg/m^3 、 6.88 至 37.7 ng/g 、 0.30 至 1.43 ng/g 以及 0.07 至 46.0 ng/g 。

Park 等人檢測南韓牙山湖附近地區 12 個樣點的 PBDEs 濃度，土壤及蔬菜樣品中測得之濃度範圍分別為 0 至 17.77 ng/g 及 0.07 至 21.17 ng/g (Park et al., 2018)。Gu 等人(2017)分析南韓地區沿海養殖的貝類、沿海沉積物以及海洋水樣，進行不同溴化阻燃劑的濃度檢測，發現在 2015 至 2016 年間，雙貝類中含有 2.39 ng/g 之 BDE-47，沉積物中含有 1.63 ng/g 之 BDE-209，而海洋水樣中則有 110 pg/L 之 PBDEs，並且觀察到養殖地區的 PBDEs 濃度高於非養殖地區。而 Kim 等人(2014)在 2010 至 2011 年間觀測南韓釜山城市各個不同相中共 27 種 PBDEs 之濃度，結果顯示表土中為 0.18 至 7.7 ng/g 、水中為 6.3 至 87 ng/L 、空氣中為 5.3 至 16 pg/m^3 以及植物中為 0.06 至 0.22 ng/g 。此外 Kim 等人也根據不同相中 PBDEs 衍生物的濃度進行討論，如 OH-與 MeO-BDEs，並表示水與植物中所產生的主要衍生物不同於土壤與空氣，顯示在不同介質下 PBDEs 會因不同的形成機制生成不同的衍生物。

Venier 等人(2015)針對北美洲五大湖地區，採集空氣、禿鷹與人體血液樣品進行濃度的監測，根據其所統計北美洲的 PBDEs 在人體血液中濃度從 1990 年代到 2000 年以後均高於歐洲與日本等地區，而 Venier 等人以 12 天為一周期測量當地 PBDEs 之濃度，結果顯示自 2005 年至 2013 年為止克里夫蘭地區有最高的 BDE-47 與 209 濃度。經長時間的觀測，Venier 等人也統計出 PBDEs 的物種會根據溫度而有季節性的變化，往往以溫度高的夏季會有較高的濃度分佈，但 BDE-209 濃度變化不大，其中 BDE-47 與 209 濃度約為 12 至 30 pg/m^3 與 20 pg/m^3 。阿根廷西南部近年歷經了工業的快速發展，Tombesi 等人(2017)以 2011 年之沿海沉積物與 2014 年之土壤為樣品，監測其內 10 種 PBDEs 之濃度，包括 BDE-29、47、66、85、99、100、153、154、183 以及 209。在沿海沉積物中 PBDEs 濃度範圍為 0.16 至 2.02 ng/g ，而在土壤中則為 0.04 至 10.7 ng/g ，且在沿海沉積物與土壤樣品中，BDE-209 均為最主要物種，分別占據 $94 \pm 7\%$ 與 $80 \pm 12\%$ 。

Law 與 Rotander (2014; 2012)整理近年有關 PBDEs 的文獻，並觀察不同地區 PBDEs 污染的濃度趨勢。在歐洲方面，自 1998 年以來，英國與挪威地區有濃度下降的趨勢，而在瑞士的污水淤泥中 BDE-154 和 183 之濃度以每年約 20 % 的比



例降低，然而 BDE-209 的濃度卻以 16 % 的比例增加，且增加比例逐年提升。在芬蘭海灣及鄰近地區，Metelkova 等人測量 23 處沉積物的 10 種 PBDEs 總濃度，海灣地區及涅瓦河分別為 0.004 至 1.3 ng/g 乾重及 0.22 至 1.8 ng/g 乾重，其中有較高濃度 PBDEs 之樣品來自聖彼得堡及芬蘭海灣之貨輪區，而較低濃度者則採自工業活動較稀少的涅瓦河上游、海灣沿岸以及外海。此 PBDEs 濃度空間分布說明人類及工業活動很可能是環境中 PBDEs 污染之來源。在北美洲方面，自 2000 年開始，含五溴之 PBDEs 使用量逐漸減低，然而從 2008 年以來，BDE-209 的濃度則逐年提高，且 BDE-209 會脫溴成含溴數較低之 PBDEs。在兩極地區，自 1991 到 2007 年以來，觀察到北極熊脂肪組織內 BDE-7 的濃度以每年 13% 的比例增加，Rotander 等人(2014)則於 1986 到 2009 年間觀察其他七種哺乳類體內的 PBDEs 濃度，發現 2000 年代時動物體內含有最高的 PBDEs。大多研究均指出近年在兩極地區 BDE-47 和 99 之濃度有降低的趨勢，而 BDE-209 成為空氣中最主要的 PBDEs 物種，並且以顆粒相存在於空氣中。

Li 等人(2016)發表的文獻中提供了亞洲區 PBDEs 在土壤中分佈的概況，在中國與日本等地皆調查到高 PBDEs 濃度的嚴重污染區域，而台灣地區土壤在該篇報告中則只檢測出 20-50 ng/g 的濃度。Abbasi 等人(2019)採用動態物質流布分析模型 CiP-CAFE 對 PBDEs 同系物 Σ BDE(28, 47, 99, 153, 183) 以及 BDE-209 的貯存及排放量進行估計，推估 2018 年全世界使用中以及廢棄堆積物中的量約分別為 25 至 400 千噸以及 13 至 100 千噸，且至該年為止已有 0.3 至 13 千噸的 Σ BDE 以及 9 至 12 千噸的 BDE-209 被排放至大氣中。

3.4 PBDEs 於土壤的濃度分布及污染源

3.4.1 工廠之污染

DBDE 在工廠生產製造、貨物裝卸包裝的過程中，其粉塵容易散佈至空氣中，使周遭的環境及土地遭受污染。儘管 DBDE 主要生產源為美國，但調查結果卻顯示中國大陸地區為較主要之污染區。在中國山東省壽光市兩處 Penta-BDE 與 Deca-BDE 的製造工廠附近就曾測出平均濃度高達 5200 ng/g 及 4100 ng/g 的 PBDEs(Chen et al., 2012)。調查資料顯示這些區域土壤中 PBDEs 的污染濃度與風向及距離有關，並指出 PBDEs 應是自空氣散佈至附近土壤。而在山東省濰坊市的一處工廠則是在其排水口附近之土壤檢測到相當高濃度的 PBDEs，顯示未經適當處理的工廠廢液排放也是一大污染源頭。

聚合物材料、塑膠模型製造等其他添加 PBDEs 作為阻燃劑的工廠亦是 PBDEs 污染土壤的潛在來源。在中國珠江三角洲附近一些塑膠加工製造廠附近



土壤就曾測得近似於 PBDEs 製造廠的濃度，可能的原因推測是該廠址對外的出風口未經過濾，因此 PBDEs 自空氣散佈至附近土壤。而一些在上海與北京的二級廠址所檢測出的 PBDEs 濃度則是相當低的，約 0.87-26 ng/g (Wu et al., 2015)。另外在美國一些聚氨酯工廠附近對 PBDEs 的調查中最高濃度也僅偵測到 76 ng/g。

一些研究指出在垃圾場與垃圾掩埋場附近土壤所測出的 PBDEs 濃度明顯高於一般地區，分別在越南、印尼、柬埔寨、馬來西亞等地區垃圾場附近的土壤測得 0.12-430 ng/g 之 PBDEs 濃度。另有調查指出在加拿大北部的垃圾掩埋場附近土壤中測得的 PBDEs 濃度介於 0.877-765 ng/g，遠較當地土壤的背景值(0.203-4.52 ng/g)高出許多(Ilyas et al., 2011)。目前的一些研究認為這些垃圾場與掩埋場的型態與排水系統是影響 PBDEs 是否容易污染到周遭土壤的因素。

儘管廢棄物焚化廠所排放出的氣體中經常被檢測出含有 PBDEs 及其它含溴阻燃劑的成份，但目前對其附近土壤受到 PBDEs 污染的相關研究資料並不多。在中國大陸北京一處的焚化廠周遭土壤調查中，PBDEs 的濃度範圍介於 0.29-120 ng/g，而在澳洲墨爾本一處焚化廠周遭土壤的調查中，PBDEs 濃度則是介於 13.6-80 ng/g (McGrath et al., 2017)。當中許多調查地點的 PBDEs 濃度接近於垃圾場和廢棄物掩埋場的濃度，這指出焚化廠與另外兩者有著類似的污染潛在可能性。

一篇有關中國電子廢棄物回收場附近土壤污染的研究其調查結果顯示這些電子廢棄物回收場周遭土壤中所測的 PBDEs 濃度值平均而言是高於一般垃圾場與掩埋場，例如在廣東省的一燒焦塑料垃圾場及回收打印機滾筒的垃圾處理廠分別測得濃度為 1110 及 1130 ng/g 的 PBDEs (Wang et al., 2010)，但其中 PBDEs 同源物的組成比例相當不同，因此可由此判斷其廢棄物的組成成分有相當差異。而同一區域的另一電子廢棄場測得平均濃度 1440 ng/g 的 PBDEs (Leung et al., 2007)，另一浙江省的電子廢棄場則測得平均 991 ng/g 濃度的 PBDEs。目前認為電子廢棄物回收場的處理過程中，包含拆解、切碎、燃燒與酸處理等過程是加速 PBDEs 擴散的原因。在中國大陸的多處電子廢棄物回收場皆測得高於 1000 ng/g 濃度的 PBDEs (Luo et al., 2009; Gao et al., 2011; Li et al., 2014; Deng et al., 2016; Hong et al., 2016)，而在多處電子廢棄物處理廠附近的農田中則檢測出約 200 ng/g 濃度的 PBDEs。然而除了澳洲的墨爾本，其他歐美國家卻未曾於電子廢棄物回收廠附近土壤中檢測到高濃度的 PBDEs 污染情況(McGrath et al., 2017)。電子廢棄物回收場附近皆可視為溴化阻燃劑的高潛勢污染區，但許多國家對此的相關調查資料仍不齊全，是未來值得更多研究投入的部分(Breivik et al., 2014)。一些



研究指出即便是未直接製造或使用溴化阻染劑的工廠亦有可能會是 PBDEs 的污染源頭。在土耳其南部一處生產鋼鐵、化肥和水泥的工廠附近土壤採樣的調查中就發現其 PBDEs 濃度較非工廠區域土壤高出 4 至 12 倍；而在土耳其西岸石油煉油廠、燃氣電廠、造紙廠和船舶破碎廠等區域所調查到土壤中的 PBDEs 濃度則較其附近森林土壤中 PBDEs 的濃度要高出近 45 倍；另外在中國大陸山西省之建築工地和熱電、化肥、化工、發電廠等區域土壤中亦測得高出附近城市區域土壤兩倍之濃度(Odabasi et al., 2010, 2016)。

3.4.2 非工廠區域之污染

許多研究報告指出在無明顯污染源頭的地區，其 PBDEs 的濃度與城市的密度有相關性。在人口密度較高的區域中，其土壤通常會被偵測到較高濃度的 PBDEs，這被認為是與較多的住宅、商業行為和汽機車的數量等有關。如 2006 年調查英國伯明翰城市至鄉村間土壤中 PBDEs 的濃度就介於 0.046 ng/g(鄉村)至 4.09 ng/g(城市)之間，集合都市的區域對於 PBDEs 的濃度產生了加成的效應，整體而言 PBDEs 在土壤中污染的情況隨著市中心至鄉村的區域呈現逐漸的遞減。同樣類似的情況也分別在諸如科威特、斯德哥爾摩等城市的調查中看見。

2004 年某研究調查英國草原及林地土壤中 PBDEs 的背景濃度介於 0.065-12 ng/g 之間；同年另一研究在挪威林地調查 PBDEs 的背景濃度介於 0.13-3.0 ng/g 之間。2010 年在法國巴黎林地調查 PBDEs 的背景濃度介於 0.225-5.11 ng/g 之間，而 2014 年調查蘇格蘭土壤中 PBDEs 的背景濃度介於 0.20-13.2 ng/g 之間。目前調查 PBDEs 背景值濃度最高的區域是 2008 年在美國密西根薩吉諾灣附近三處漫灘的土壤，檢測的濃度值介於 0.02-55.1 ng/g 之間，其潛在污染源可能來自上游處的掩埋場和廢水處理廠(Yun et al., 2008)。

在偏遠地區如南極與北極的土壤中經常也可以偵測到 PBDEs 的存在。一份在南極洲阿德利島的調查中顯示當中兩處企鵝居住區域的糞土所偵測到 PBDEs 濃度(0.343 ng/g, 0.383 ng/g)較非企鵝居住區土壤的濃度高(0.154 ng, 0.136 ng/g) (Mwangi et al., 2016)。Mwangi 等人認為在南極會觀察到 PBDEs 這種濃度上的差異的原因是企鵝本身透過海洋食物鏈而累積了 PBDEs 所造成的；而另一方面企鵝居住區域的土壤中含碳量較高可能也是其較容易吸附累積污染物的原因之一。然而 Wang 等人在 2012 年的調查中於阿德利島及其附近的喬治王島所偵測到的 PBDEs 濃度僅介於 0.00276-0.0514 ng/g 之間，比起 Mwangi 等人於 2016 年的調查中所偵測到的濃度低上許多，因此在極地的研究站也被認為可能是 PBDEs 污染源頭之一，例如 Vecchiato 等人於 2015 年就在一觀測站周遭土壤偵



測到介於 0.77-33 ng/g 濃度的 PBDEs。

3.5 PBDEs 處理方式

3.5.1 微生物降解

許多研究發現環境中存在著可降解 PBDEs 的微生物，當中主要可區分為厭氧細菌與好氧細菌。一般認為厭氧微生物處理環境污染物的效率是更好的，儘管多數情況下厭氧環境的反應速率較慢。另一方面來說，環境中許多低溴數的 PBDEs 可能是生物降解的產物。厭氧微生物降解 PBDEs 的途徑主要是透過脫溴反應，與光降解和透過零價鐵處理的原理類似。過去本團隊曾研究淤泥中微生物對 PBDEs 的處理，亦開發出增進微生物降解 PBDEs 之方法，以及對此具降解能力之微生物進行辨認。我們的研究是利用厭氧淤泥對 BDE-3 進行降解並脫溴 (Shih et al., 2012a)，亦發現添加葡萄糖有助於微生物降解 BDE-3。而關於好氧降解 PBDEs 的微生物目前的相關研究較少，已知者主要包含 *Sphingomonas* sp.、*Rhodococcus* sp.、*Burkholderia xenovorans*、*Pseudonocardia dioxanivorans*、*Lysinibacillus fusiformis*、*Pseudomonas* sp.、*Bacillus* sp. 以及真菌類的雲芝等等。然而許多好氧降解途徑當中產生的副產物與厭氧條件下降解 PBDEs 時相當不同，顯示其有著不同的代謝途徑。由於微生物對 PBDEs 具有相當的降解能力且使用上相對便宜，相關的研究也陸續受到重視。近期紅樹林中的脫溴菌被認為擁有降解 PBDEs 的巨大潛力 (Wang et al., 2018)。先前與 UC Berkeley Prof. Lisa Alvarez 與新加坡大學 Prof. Jianzhong He 討論時認為目前 BDE-209 似乎較難被微生物降解，但 BDE-209 在未被規範前是 PBDEs 中使用量最大、環境中殘留量也多的 PBDE，儘管其毒性被認為略低於其他較低溴數的 PBDEs，但其在環境中卻會被降解成毒性更高的低溴數 PBDEs，也因此對 BDE-209 的處理就顯得十分重要。目前已有少數團隊透過富集培養的方式，從受 PBDEs 污染的土壤或底泥中篩選出單株可降解 BDE-209 的菌種。而在本年度計畫中我們也期待透過富集培養的方式，從已採集到的污染土壤中篩選出能降解 PBDEs 的單株菌種或混合菌群。若能獲得更多具備降解能力的菌株，將有對受污染土壤進行生物復育之潛力，也可以搭配零價鐵及光降解之處理方法，以發展出更有效率且更低成本之復育手段。

3.5.2 零價鐵降解

零價鐵具有很高的還原電位與高比表面積，有研究觀察到零價鐵可迅速將 BDE-209 移除 (Shih and Tai, 2010)，另外，本團隊已開發出穩定性零價鐵 (Tso and



Shih, 2017)，藉由羧甲基纖維素(carboxymethylcellulose, CMC)修飾零價鐵以避免絮聚沉降而減低對 BDE-209 移除效率。研究中以 CMC 修飾的零價鐵顆粒平均尺寸為 86.7 nm，其膠體穩定性將隨著 pH 降低而減低，進一步影響其降解能力，並表示在 CMC 修飾下可有效避免零價鐵因陰離子而降低其活性，而能保持相同的 BDE-209 移除能力。藉由此特性，CMC 修飾的零價鐵顯示出在現地中仍保有相同的移除能力而可實際應用於現地環境中(Tso and Shih, 2017)。另一方面，我們也發現零價鐵可吸附 PBDE 持續降解 PBDE(Peng et al., 2013)。再結合微生物與零價鐵則可共同降解 PBDE(Shih et al., 2012b)，所以本團隊已有相當研究成果可一起評估應用於整治工作(若持續監測濃度未上升)。

3.5.3 光照降解

光照降解 PBDEs 可分為直接光解與間接光解，前者是直接將具有能量之 UV 光直接照射 PBDEs，使其電子密度與化學組態改變，進而破壞分子結構，後者則是藉由 UV 光照射到觸媒或其他催化劑上，使其產生氫氧自由基進而攻擊 PBDEs 使其降解。在本團隊對於光解 PBDEs 已有在台灣本地光降解 PBDE 之研究成果。若以太陽光進行 BDE-209 的直接光解，可觀察到 BDE-209 的降解速率常數隨著光照強度呈現線性增加，可由擬一階反應描述之。若以 UV 光進行直接光解，BDE-209 將降解為其他含溴數較低之 PBDEs，說明 UV 光照下 BDE-209 將還原並呈現連續性的脫溴反應，降解過程中將形成 BDE-206、BDE-207 以及 BDE-208，形成速率隨之遞增，顯示出脫溴位置以對位為主，其次是間位，最後則是鄰位(Shih and Wang, 2009)。

3.5.4 植物整治

植物修復法(Phytoremediation)是利用綠色植物來轉移、容納或轉化污染物使其對環境無害。植物修復的對象是重金屬、有機物或放射性元素污染的土壤及水體。通過植物的吸收、揮發、根濾、降解、穩定等作用，可以淨化土壤或水體中的污染物，達到淨化環境的目的，因而植物修復是一種有潛力、正在發展的清除環境污染的綠色技術。Zhao 等人 2017 年發表了透過水蔥(*Scirpus validus*)來整治底泥十溴二苯醚的相關研究，該團隊在 18 個月的測試分別在三種不同的底泥中達到約 70-90%的移除效果(Zhao et al., 2017)，但累積大量 PBDEs 之植物植體，將需再設法處理之。本團隊已有植物吸收農田土壤中多溴二苯醚之研究成果(Yang et al., 2018b)，盆栽試驗結果表明，種植 14 天後甘藷藤中 24 種多溴二苯醚同系物濃度達 29.90 ng/g；多數十溴、九溴及八溴二苯醚之生物濃縮係數值超過 20.0，而其他較低溴數者之生物濃縮係數則均低於 18.9，說明高溴化之多溴



二苯醚可以從土壤轉移至帶葉蔬菜中。

3.6 我國桃園區 PBDEs 高污染場址之污染現況

桃園地區部分工廠購入 BDE-209 並使用，其中某一位於蘆竹區工廠旁的農田已監測到高濃度的 BDE-209 污染。縱觀文獻研究各國 PBDEs 的濃度分布，其數量級均落於 N.D.至數百 ng/g 之間，均小於 1 ppm，然而此桃園場址旁土壤中所含 PBDEs 濃度落於 ppm 等級而遠高於文獻值。105 與 106 年度本團隊於當地進行 BDE-209 濃度監測，其中進出風口處之區塊有 2.3 mg/ kg 最高的 BDE-209 濃度(圖三及圖四)。106 年土壤中以表土與 0 至 15 公分深度下濃度為最高，且近出風口處之區塊有 2.3 mg/ kg 最高的 BDE-209 濃度。106 年土壤中從表土至深度 60 公分之土壤中含有 N.D.至 2 mg/ kg 濃度之 BDE-209，且在深度 15 至 30 公分處亦有部分區塊量測到有 BDE-209 的存在，進出風口處區塊濃度相對較高，土地中濃度有向下移動趨勢，107 年檢測時則為 0.04 至 0.82 mg/ kg(圖五)，濃度有下降趨勢，但該濃度與中國大陸多處電子廢棄物回收場附近之土壤測值類似，均遠遠高於他國的 PBDEs 濃度分布。透過比較此歷年濃度變化，可清楚看出污染濃度有向深處移動的趨勢。

美國毒性物質及藥物管制局公告，PBDEs 最低危害值(Minimal Risk Levels, MRLs)為 0.01 mg/kg/day (急性)，該公告利用植物吸收模式推算土壤中可容許的濃度範圍。植物與污染物之吸收關係已於數十年前即有學者探討植物根部對多環芳香族碳氫化合物的吸收與親和性，植物體可能藉由根部吸收有機污染物進入植體中，其包含方式含有質外體傳輸與共質傳輸。Chiou 等人(2001)發展出分配限制模式描述有機污染物自污染土壤與水中被動運輸至植物的機制現象，植物對水中污染物之線性吸收模式可定義為：

$$\text{The sorption model: } Q_e = C_w K_{pl} \quad (\text{eq. 1})$$

Q_e 為植物吸收量(mg/kg), C_w 則為水中有機化合物濃度(mg/L), K_{pl} 則分別代表有機化合物之植物-水分配係數。植體中有機組成分會決定有機污染物在植體中吸收含量多寡及分配，所以實際上可表示成：

$$\begin{aligned} \text{The composition model: } Q_e &= C_w(f_{lip} K_{lip} + f_{ch} K_{ch} + f_{pw}) \quad (\text{eq. 2}) \\ &= C_w(f_{lip} K_{ow} + f_{ch} K_{ch} + f_{pw}) \end{aligned}$$

f_{ch} 與 f_{lip} 分別代表植體中碳水化合物與脂質分率， f_{pw} 代表植體中水分分率， K_{ch} 與 K_{lip} 則分別代表有機化合物在植物碳水化合物與水之分配係數以及有機化合物在植物脂質與水之分配係數， K_{ow} 代表有機化合物在正辛醇與水之分配係數。因



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

碳水化合物、纖維、蛋白質等有機成分對水中有機污染物較無吸收效應，最值得注意的是脂質含量，許多文獻指出植體中脂質量與吸收的污染物量成正比。Li et al. (2005)指出脂質在植體中吸收水中有機污染物的作用中扮演主導的角色，當有機污染物的親脂性越高，脂質的貢獻越顯著。因此疏水性的溶質自水中吸收至植物體可是為吸收至脂質中，故將式 1 簡化為：

$$\begin{aligned} \text{The lipid model: } Q_e &= C_w f_{lip} K_{lip} & (\text{eq. 3}) \\ &= C_w f_{lip} K_{ow} \end{aligned}$$

本團隊也發展出有關方程式可利用植體中脂質量與有機化合物特性，估算植物最大吸收的有機污染物量(Chang et al. 2013, Yang et al., 2016)，皆可應用於此計畫中。

活體植物對環境中的污染物不僅只有單純的吸收作用，但有機污染物在活體植物內的傳輸系統與脂質或其他有機質成分間的平衡分佈，其中絕大部分是仍由分配機制所掌控。Li et al. (2005)將植物栽植於污染物溶液，以持續進流系統維持水中污染物的濃度，在此系統中，固定的液相濃度會使植物部位對污染物有固定的吸收限制，理論上會如同線性模式(eq. 1)，另外植物的吸收限制亦可由測定的植物組成(eq. 2)或脂質含量(eq. 3)進行評估，因而將有機污染物在碳水化合物、纖維、蛋白質等有機成分之間的分配係數視為相同，皆歸於碳水化合物(Huang et al., 2010)。為了重新定義吸收模式，已有文獻利用植物的吸收模式修正作為植物對污染物的吸收方程式(Chiou et al., 2001; Li et al., 2005)，並以擬平衡因子 α (quasi-equilibrium factor)來確認動力吸收達至平衡狀態(eq. 4)。

$$\text{The sorption model: } Q_t = \alpha Q_e \quad (\text{eq. 4})$$

$$\text{The composition model: } Q_t = \alpha C_w (f_{lip} K_{ow} + f_{ch} K_{ch} + f_{pw})$$

$$\text{The lipid model: } Q_t = \alpha C_w f_{lip} K_{ow}$$

Q_t 為單位時間內植物吸收的污染物濃度。推估時， C_w 可由所測得之土壤濃度 C_s 推估，即 eq. 5，再由上面方程式可模擬出植物最大吸收濃度。

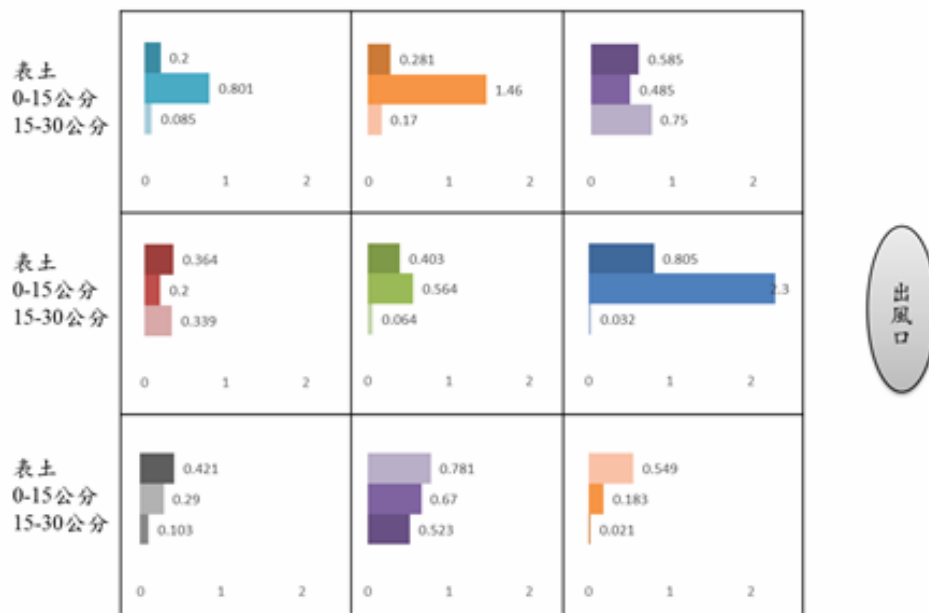
$$C_s = C_w \times f_{som} \cdot k_{som} \quad (\text{eq. 5})$$

f_{som} 為土壤有機質含量分率、 K_{som} 為有機化合物在土壤有機質之分配係數濃度(此係數可由 K_{ow} 推估，而例如十溴二苯醚 $\log K_{ow} = 9.98$)。此方法已被使用在國際上，本團隊也應用此方法於食用作物吸收一溴二苯醚之作用上，也已將成果發表於 Environmenal Pollution (Yang et al., 2017)。



文獻探討

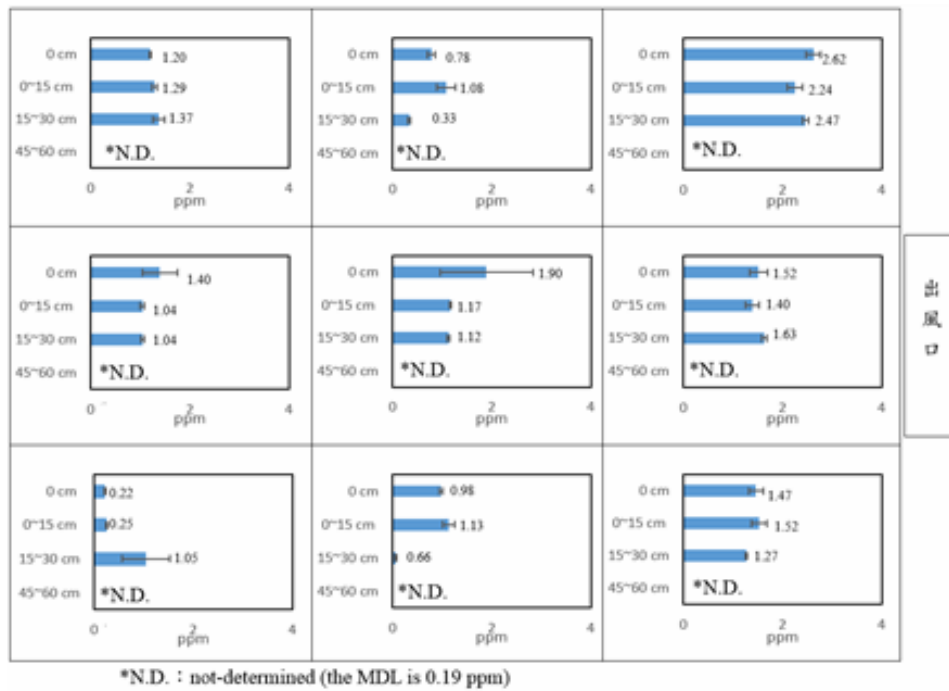
此桃園地區工廠旁土壤之現況顯示農田受高濃度 PBDEs 之污染極可能高於作物可能吸收之濃度，而有進一步危害生物體之潛勢，且污染濃度有向下移動的趨勢而急需整治。在受污染的土壤地區其間有國小、農田以及房舍等，此污染將影響人民生活與食物安全。為避免將來 PBDEs 污染持續擴增而影響民生安全，本計劃將持續調查污染濃度之變化，並著手於整治技術之開發，以期能盡速解決現地之污染問題。因此在本計畫中除持續監控該地之污染情形，亦嘗試開發零價鐵及微生物降解技術，以期試驗出良好移除 PBDEs 的方法，以利進一步對受污染之農田進行監控與整治。



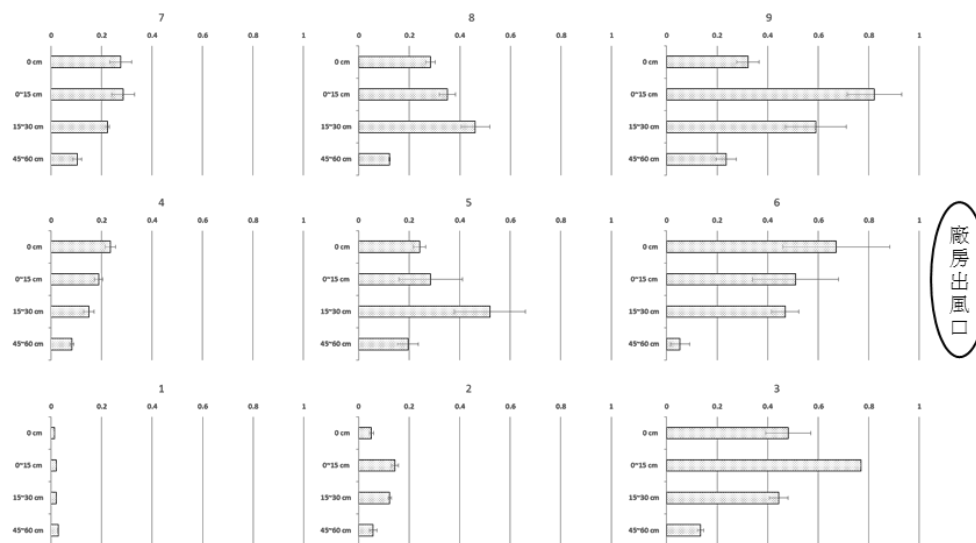
圖三 105 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖四 106 年桃園地區高污染場址土壤 BDE-209 濃度(mg/kg)



圖五 107 年桃園地區高污染場址土壤 PBDE 濃度(mg/kg)



四、研究方法與過程

4.1 實驗規劃

本計畫目標有：(1)持續監測已知高污染廠址旁農田土壤之 PBDEs 濃度、(2)持續蒐集國內外對於 PBDEs 之毒理、環境分佈及整治技術文獻，以及(3)嘗試不同條件之零價鐵處理已知受污染土壤，尋找較佳之整治條件、(4)嘗試透過富集培養法從現地篩選出可降解 PBDEs 之微生物。透過本計畫，監測污染農田土壤中多溴二苯醚含量並且開發可行之整治方式，以利未來污染農田之整治規劃，並提供針對 PBDEs 為目標污染物進行整治之參考與建議。

本計畫中土壤採樣方法參考環境檢驗所公告「土壤採樣方法(NIEA S102.63B)」，此外本單位將先自行分析土壤中 PBDEs 含量，再篩選其中樣品委外分析，分析方法為已公告之「多溴二苯醚檢測方法—氣相層析/高解析質譜法(NIEA M802.00B)」。

4.2 採樣位置與劃分

土壤採樣將參考環境檢驗所公告「土壤採樣方法(NIEA S102.63B)」進行採樣，採樣點為高污染農田每區塊找取一點分別採集該農田表層 0-2 公分土壤、深度 0-15 公分、15 至 30 公分與 30 至 45 公分之土樣，每份土樣約 0.5-1 公斤。

4.2.1 採樣前置作業準備

土壤採樣以採樣器及採樣原則為基礎，地質特性與待檢測項目為分類依據，依據現場範圍、地形地物、疑似污染處所及採樣計畫書，決定採樣點分佈後進行現場標示。採樣前應先騰寫採樣規畫書，內容包括作業項目、時間、地點、應攜帶器具、採樣人員以及相關連絡資料，如表四。依據土壤性質，準備一公尺土鑽做為採樣器具，並備妥樣品容器、包裝用品及標示標籤，以及足夠之清洗溶劑(清水與正己烷)。於擬採樣點上，以適當採樣器具採取。其中採表土時，需先清除地表大塊石礫、植被，再採取適當深度土樣；採不同深層土樣時，可以鑽探設備鑽入預定採樣之深度後採樣。每一點之樣品量以不低於 0.1 公斤為原則。

4.2.2 採樣作業

已知高污染農田以矩形網格法進行劃分(圖六)後，於每區塊進行隨機採樣，但須注意近區塊周邊 50 公分內處不採，藉此確保土樣具有其代表性，採集後分



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

裝入不同塑膠袋中並以區塊位置與編號標記之。採樣期間需戴上塑膠手套以策安全，並於採集不同深度間，須將土鑽以清水與己烷進行清洗。待確認土鑽表面無其他深度之土壤後，方可進行下次取樣，藉此避免污染之疑慮。每次採樣應記錄當天採樣事宜，如表五所列。

表四 採樣規劃表

項目	說明
採樣項目	
作業項目	
採樣地點	
採樣時間	
採樣範圍	
作物樣品	
分析材質	土壤中PBDEs
採樣器具	塑膠袋/膠帶/簽字筆座標定位/照相機/手機採作物工具
採樣人員	
相關聯絡資料	
備註	



圖六 O 祿工廠出風口處農田衛星圖與九宮格採樣示意圖



表五 採樣紀錄表

計畫代號：	採樣日期：
計畫名稱：桃園區多溴二苯醚高污染土壤之調查研究	
採樣資料：	
採樣地點：	
採樣樣品：(例：0-15 公分土壤)	
編號：	樣品重量：(至少500公克)
採樣開始時間：	採樣結束時間：
採樣器具：	
採樣人員：	
備註：	

4.2.3 樣品保存

待測有機成份的樣品應保存在 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏箱中，並避免照光，儘速送至實驗室執行檢測分析。揮發性有機物最長可以保存 14 天應進行檢測分析；半揮發性有機物、有機氯系殺蟲劑類或除草劑類最長可以保存 14 天應進行萃取淨化處理（檢測多溴二苯醚土樣於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，不規定保存期限），經處理後之樣品溶液，則可以保存 40 天。

4.3 分析方法

依據環境檢驗所公告之多溴二苯醚檢測方法編號 M802.00B 與美國 EPA 公告之檢測方法進行分析。採用氣相層析/高解析質譜法或 GC/ECD(針對已知高濃度樣本，以節省經費)，使用 DB5-HT 管柱將樣品分離鑑定。其中樣品經預處理與萃取等程序，並包含品質規範與品質保證。在經費許可下，大部分樣品將委由認證檢測公司分析。

4.3.1 擦拭試驗(Wipe tests)

為確認實驗室工作區有無潛在 PBDEs 污染，執行 PBDEs 分析之實驗室應定期進行工作區內之擦拭試驗，以建立實驗室相關背景資料。用乙醇沾濕濾紙擦拭 10×10 公分 ($10\times 10\text{ cm}=0.01\text{ m}^2$) 區域，經由萃取上機分析，計算濃度單位為 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ，濃度小於 $1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 表示實驗區未明顯受 PBDEs 污染，高於此濃度則需清理實驗區域，若濃度大於 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 表示有立即的危害需進一步徹底清洗實驗區域，並且標示此區域無法進行實驗工作。



4.3.2 樣品清洗

分析過程所使用之玻璃器皿、溶劑及試劑等可能導入未知污染，使高背景基線(Baseline)以及低訊噪比(Signal to noise ratio)，影響層析解析度與分析定量靈敏度。若溶劑純度不夠，對於樣品之淨化效率影響極大，所以溶劑應使用殘量級，或經適當蒸餾後再使用。玻璃器皿浸入清潔液後以超音波震盪洗淨，再以熱水沖洗，依序再以試劑水淋洗晾乾後，使用鋁箔封口備用分液漏斗之鐵氟龍栓拆解後同玻璃器皿步驟清洗。器皿使用前以丙酮、二氯甲烷、甲苯、二氯甲烷淋洗。索氏萃取裝置在使用前需再以萃取之溶劑預先迴流至少3小時以上。重複使用之玻璃器皿勿經高溫烘烤，以免增加玻璃表面活性而易吸附多溴二苯醚(PBDEs)化合物。對於特殊或不同類別基質樣品所使用之玻璃器皿，應適當區別，俾便追溯個別樣品可能之干擾來源，尤其對高污染之樣品其玻璃器皿更需額外清洗或直接丟棄，以避免樣品間的交叉污染。

4.3.3 樣品預處理

土壤樣品放置於乾淨的玻璃器皿中或鋁箔紙上置於乾淨區域，先剔除石礫、樹枝等雜物後，自然風乾(約需7至10天)或冷凍乾燥。風乾過程需偶爾將團粒(如粒徑大於15 mm)剝散，以免固態樣品因脫水而緊密膠結，並有利於乾燥速度。風乾完成後，以木鎚敲碎，用2 mm (10 mesh)標準篩網過篩，再經過研磨使其通過18 mesh(即孔徑 ≤ 1 mm)標準篩，再充分混合均勻裝入樣品瓶內，待進行萃取處理程序。另取乾燥前之樣品進行含水率測試，經秤重之樣品以 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘12小時後，移入乾燥箱內冷卻，計算其含水率。

4.3.4 樣品萃取

採用索氏萃取法或已發表之超音波萃取法(Yang and Shih, 2013)或更佳萃取效率且更環保之萃取方法。

依樣品量選用適當容積之索氏萃取裝置，將加有鐵氟龍沸石之乾淨燒瓶，承接索氏萃接管進行索氏萃取迴流，調整熱源令其每小時至少迴流四次，萃取 22 ± 2 小時後冷卻至室溫。經預處理之土壤固相樣品秤取約10 g(或適量)研磨好的樣品置入纖維濾筒，移入索氏萃取裝置中段後，以甲苯進行索氏萃取，待萃取完畢後靜置至室溫，以減壓濃縮至近乾。

4.3.5 空白測試

製備參考基質模擬樣品以確認方法之分析程序未受污染。在每一批次分析



之方法，依製備參考基質模擬樣品，製作空白。其分析程序包含前處理、萃取等均與真實樣品相同，以確認分析系統是否受污染。如果方法空白分析之測值大於最低限值或大於法規管制值之三分之一，即可能有未知之污染物存在，此時批次樣品分析應暫停，並進行修正動作，直到確定無污染之虞後始可進行樣品分析。

4.3.6 儀器分析條件

本計畫以氣相層析/高解析質譜儀作為分析儀器，氣相層析儀搭配 DB5-HT 管柱。

1. 氣相層析分析

注射口：接毛細層析管柱，非分流模式，約 300°C。偵測器：氣相層析儀電子捕獲偵測器(GC-ECD)。載流氣體：氮氣，約 1 mL/min。管柱溫度：30 m DB-5HT 管柱升溫程式：100°C (3 min)以 5°C/min 升溫至 320°C(5min)。或用 15 m DB-5HT 管柱升溫程式：110°C(5 min)以 40°C/min 升溫至 220°C(5.5 min)以 10°C/min 升溫至 330°C(4.5 min)。十溴二苯醚分析條件：N₂流速 7 mL/min，注射端溫度 310°C，偵測端溫度 340°C，樣品注射量 1 μ L；升溫程式初始溫度為 150°C，滯留 0.5 分鐘，並以 40°C/min 升溫至 320°C，並於 320°C 停留 5 分鐘，總分析時間為 9.75 分鐘。

2. 高解析度質譜儀

參考標準品：perfluorokerosene(PFK)，解析度：5000 (10% 波谷)。離子化模式：電子撞擊式(EI; 28-40eV)，離子源溫度：約 300°C，監測模式：選擇性離子監測(Selected ion monitoring)。

3. 水浴型超音波萃取裝置(Delta，DC400，台灣)

固定功率 400W 進行超音波輔助萃取。

4. 定性準則

待測物之兩監測離子達最大強度值時之滯留時間差在 2 秒範圍內。待測物之兩監測離子訊噪比(S/N)須為 2.5 以上；在標準檢量校正曲線時必須為 10 以上。由於多溴二苯醚同系物波峰的重疊或其他潛在性干擾物質的存在，是有可能無法符合上述定性規範。高溴數同系物會經由去溴作用形成低溴數同系物而干擾低溴數同系物之定性及定量。若定性規範無法完全符合，有經驗之圖譜分析師得決定待測物存在與否。

5. 定量準則：以待測物之二監測離子之面積和用以定量該待測物的含量。

(1) 多溴二苯醚待測物是以同位素標幟內標準品為定量參考標準品，例如由 BDE-28L 計算 BDE-28 濃度，餘類推。

(2) 同位素標幟內標準品是以滯留時間最接近之同位素標幟回收標準品為定量



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

參考標準品。

- (3) 同位素標幟淨化標準品是以同位素標幟回收標準品為定量參考標準品。
- (4) 當樣品待測物濃度超過檢量校正曲線時，可先考慮添加適量之正壬烷溶液，重新上機分析，使其待測物之二監測離子之面積(或強度)，在檢量校正曲線範圍內。若需對數據品質要求較高如法規執行等，則應再秤取較少量樣品，重新進行萃取分析。

4.3.7 品質管制

(一) 須有完整之品保品管程序，包括同位素標幟物添加分析、實驗室空白分析、待測物添加分析等實驗室能力建立資料，據以持續評估實驗室之效能，以期執行樣品分析時能確實符合各項品管指標之規範。

1. 檢驗員依本方法執行多溴二苯醚檢測時，須建立最初分析之起始精密度與回收率資料。實驗室在建立多溴二苯醚之分析技術及能力並產生可接受精密度與回收率數據時，檢驗員執行三重複之參考基質樣品分析，並添加待測物及同位素標幟物內標準品，經前處理、萃取、濃縮、淨化等樣品分析程序，計算其最終定量體積之平均濃度 x (mg/kg)、標準偏差 s (mg/kg)。

1.1 如果待測物及同位素標幟物皆符合品管規範，則可開始進行空白及實際樣品分析。

1.2 如果三重複分析之 x 及 s 超出品管規範，則須執行修正動作解決問題後，再重複此測試步驟。

2. 為克服樣品基質干擾及有效率執行本方法之檢測，檢驗人員可適當變更樣品萃取、濃縮、淨化等程序，惟檢測結果之數據品質不能低於本方法之品管規範。如樣品偵測極限(Detection limit)因檢驗程序變更而有影響時，須證明其樣品偵測極限低於最低檢出量限值。
3. 須執行方法空白以證明分析程序是否遭受污染。
4. 須執行所有分析樣品之同位素標幟物添加以監測方法之效能。
5. 須留存校正標準曲線相關資料，以證明其執行實物分析時之品管指標皆確實可行，並提供可追溯性之紀錄供確認。

4.4 零價鐵與微生物降解 DBDE 試驗

本計畫將先以水溶液狀態下，先研討性零價鐵降解 DBDE 之能力與特性。而後再以含有土壤懸浮液或土壤之系統，使與水溶液狀態下降解 DBDE 最佳降解之零價鐵進行研究。實驗中先以水為溶劑配製 DBDE 於棕色血清瓶，並分別加入不同零價鐵粉於 DBDE 溶液進行反應，並且將樣本以迴轉式震盪培養箱讓



其反應進行。零價鐵使用的種類為工業用一次還原鐵，試藥級一次還原鐵，或工業用二次還原鐵，將零價鐵添加於含 DBDE 水溶液，置於棕色瓶進行 DBDE 降解動力試驗，並於 25°C 恆溫振盪水浴槽(120 rpm)隨時間採點分析。然後選擇效果較佳之零價鐵以現地 DBDE 污染土壤進行試驗，分別添加不同配比之零價鐵粉與水於棕色瓶，添加定量現地受污染土壤及對照組未受污染土壤，置於 25°C 恆溫振盪水浴槽(120 rpm)，分析土壤中 DBDE 之濃度變化，探討評估最佳移除 DBDE 之零價鐵劑量與種類。

將測試在如下不同條件下，降解能力之差異，包含(1)零價鐵劑量：將 1 mL 目標濃度 DBDE 添加於 25 mL 樣品瓶當中(棕色不透光，並含有鐵弗龍矽膠塞之上蓋)，並利用吹氮裝置以純度 95%之氮氣將 DBDE 溶液中的有機溶劑吹除，將最佳種類零價鐵懸浮液 10 mL 加入含有 DBDE 的樣品瓶中，分別加入不同劑量之零價鐵，測試降解效率。(2)零價鐵的種類：使用的種類為工業用一次還原鐵，試藥級一次還原鐵，或工業用二次還原鐵。將測試不同廠牌的效果。(3)土壤性質與 pH 值的影響：檢測在不同受污染之現地土壤溶液之元素分析及重金屬分析，並分別加入零價鐵降解現地土壤中 DBDE，並檢測樣本中 DBDE 的濃度，探討土壤性質對零價鐵降解 DBDE 效率的影響。

共選用四種工業用還原鐵粉(L25、LIN、N300 與 F25)。L25：工業用一次還原鐵粉牌號 LRP80.25(靖順有限公司)，含鐵 98%；LIN：試藥級一次還原鐵粉(日本林純試藥)，含鐵量 90%；N300：工業用二次還原鐵粉牌號 NX300(靖順有限公司)，含鐵量 98%；F25：工業用二次還原鐵粉牌號 F2580.25(靖順有限公司)，含鐵量 98%。進行實驗室試驗與分析。

1. 元素分析：使用德國 elementar vario EL cube 型元素分析儀測定土壤中有機質含量以及其碳、氫、硫與氮重量百分比。

2. 重金屬元素分析：將鐵加酸溶解，使用感應耦合電漿放射光譜儀(美國 Agilent 725, CA, USA)測定還原鐵中重金屬含量，波長範圍 167-785nm。

3. DBDE 萃取方法與分析條件：加入 3 mL 正己烷/丙酮(1:1)溶劑於含有 1mL 樣本的 4 mL 棕色瓶後，以桌上型震盪器先行震盪 5 分鐘，放入水浴型超音波萃取裝置進行萃取。萃取時間為 15 分鐘，連續萃取 2 次，每次萃取後樣品瓶放入離心機，以轉速 3500rpm 離心 5 分鐘後，取出上清液，以氣相層析儀分析濃度。

研討微生物降解 DBDE 的效率與特性，在 100 mL 棕色瓶裝入 1 ppm DBDE 的 50 mL 鹽類水溶液，並加入 5 g 土壤，在攝氏 30 度、150 rpm 震盪條件下培養 14 天後，將菌液劃菌於固態 LB 培養基，培養出單一菌落。將篩選的菌株培養在



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

液態 LB 培養基 3 天，再將菌液加入於 150 mL、pH 值為 7、含有 $65 \mu\text{g/L}$ DBDE 的最低鹽度液態培養基，並在固定時間間隔，利用氣相層析儀測量 DBDE 的濃度。或者將經過馴化所得菌液加入以 DBDE 做為為供給菌株唯一碳源的最低鹽度培養基，培養出能有效利用 DBDE 的菌株，或購買降解菌等探討微生物降解 DBDE 的效率。

也將嘗試將活性污泥和經有機含鹵素化合物馴化之活性污泥以氮氣填充的厭氧培養基進行試驗，並視情況加入有機質作為輔助碳源，以水為溶劑加入 DBDE，在固定時間間隔，使用氣相層析儀測量 DBDE 在樣本中的濃度，檢驗污泥中的微生物群降解 DBDE 的能力與特性。

因為 DBDE 污染物濃度在現地土壤中存在高濃度，污染場址可能會是一可降解 DBDE 微生物的高潛勢生長環境。將選用適當之培養基加入 DBDE 來培養現地污染土壤中的微生物，富集培養後再以固態培養基分離出單一菌落測試其降解 DBDE 之能力。所篩選到具備降解能力之菌種若有需要可再透過 16S rDNA 定序的手法進行鑑定。

微生物整治試驗方面，將先探討添加不同微生物的影響，加入不同菌株於現地受污染土壤樣本之中，探討添加不同微生物對 DBDE 降解的可行性。也將結合上述最佳零價鐵之結果，發展與討論零價鐵與微生物結合降解 DBDE 的效果。藉由比較零價鐵、微生物以及零價鐵與微生物結合對 DBDE 的降解效率，探討零價鐵為主與微生物為輔應用於土地整治的可能性。了解並比較上述性質，以評估最佳移除 DBDE 條件，進而評估研究的技術與方法用於整治現地污染土地的可行性。



表六 研究進度及完成之工作項目（甘特圖）

年月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
工作項目													
相關文獻蒐集													
採樣規畫與準備													
已知之重度污染廠址不同深度土壤採樣													
採樣土壤分析													※
零價鐵降解試驗													
可降解 PBDEs 微生物之篩選與試驗													
零價鐵結合微生物降解 PBDEs 之試驗													
篩選土壤委外分析並濃度確認													
成果報告													
投稿文章撰寫													
工作進度估計百分比（累積數）	5%	10%	15%	20%	25%	30%	40%	50%	60%	70%	90%	100%	
預定查核點	期中		1. 完成桃園重度污染農田與高潛勢污染廠址附近土壤採樣 2. 進行零價鐵降解，篩選降解菌以及其降解 PBDEs 之試驗。										
	期末		1. 完成重度污染廠址 PBDEs 濃度的監控調查。 2. 完成零價鐵與微生物降解 PBDEs 試驗及開發報告。										



五、結果與討論

5.1 執行進度

本計畫之目標包含：(1)持續蒐集國內外對於 PBDEs 之毒理、環境分佈及整治技術文獻，(2)持續監測已知高污染廠址旁農田土壤之 PBDEs 濃度，(3)嘗試不同條件之零價鐵處理已知受污染土壤，尋找較佳之整治條件，(4)嘗試透過富集培養法從現地篩選出可降解 PBDEs 之微生物，以及(5)嘗試結合零價鐵與微生物降解 PBDEs。

依據本計畫的工作執行內容，已實際完成進度說明如下：(1)已完成國內外文獻之整理與回顧；(2)已完成採樣規劃與分析；(3)已知之重度污染場址不同深度土壤採樣與分析；(4)篩選土壤委外分析；(5)零價鐵降解試驗；(6)微生物篩選與降解試驗；(7)零價鐵結合微生物降解試驗；(8)投稿文章撰寫中並將進行投稿。

5.2 高污染潛勢土壤調查

行政院農委會農糧署於 101 年進行國內農作物中多溴二苯醚同源物等持久性有機污染物(POPs)檢測，檢測結果發現桃園某一農田之萵苣之十溴聯苯醚偏高，遂請環保署協助進行污染源查證工作；環保署依據當初農糧署採樣地區，篩選區域附近使用多溴二苯醚之相關產業進行周界採樣，瞭解空氣中多溴聯苯醚濃度，但空氣中 PBDE 濃度很低。。

2012 年農委會計畫「農作物中持久性有機污染物檢驗技術開發研究」研究中發現多種蔬菜樣品中含高量 DBDE 殘留(表七)。鄰近的幾個工廠皆有使用 DBDE，其中工廠 B 疑似是其旁邊農田中 PBDEs 之污染源，根據資料顯示該廠 DBDE 的年平均使用量高達 41.5 公噸。檢測樣品中莧菜(amaranth)的 DBDE 含量為 25,103 pg/g，空心菜(convolvulus)為 14,157 pg/g、蔥(shallot)為 11,337 pg/g；BDE/ Σ PBDE 的比例範圍為 91%至 94%，這與市面上 PBDE 組成的百分比 BDE-209(97.5%)，BDE-206(2.2%)，BDE-207(0.24%)，BDE-208(0.06%)相類似。而進一步環保署委託的調查後發現該廠附近的土壤與空氣樣品皆檢測出高於正常濃度的 PBDEs (陳怡伶, 2013)。

由於土壤中若含高濃度 PBDEs 污染，將可能被作物吸收而進一步被生物體吸收，造成食物安全等問題。植物與污染物之吸收關係已於數十年前即有學者探討植物根部對多環芳香族碳氫化合物的吸收與親和性，植物體可能藉由根部



吸收土壤有機污染物進入植體中，且有傳輸至食用部位之跡象，也因此使得受到 PBDEs 污染之土壤不適於農耕而需整治。本團隊也於近兩年度將食用作物吸收多溴二苯醚的研究成果發表於國際期刊 (Yang et al., 2017; Yang et al., 2018a)。

表七 2012年農委會檢測多溴聯苯醚含量較高農作物檢驗結果

目標工廠	採樣日期	農作物	樣本濃度 (pg/g, w. w.)		十溴/Σ 總溴
			Σ 總 PBDEs	十溴 BDE	
1. PBDEs A 廠(已搬遷)	102/03/28	萵苣	772	691	90%
2. PBDEs B 廠	102/08/06	莧菜	26,757	25,103	94%
	102/08/06	空心菜	15,304	14,157	93%
	102/08/06	蔥	12,412	11,337	91%
3. PBDEs C 廠	102/08/06	地瓜葉	36,980	33,669	91%
	102/08/06	牧草	348,062	299,293	86%
	102/10/31	構樹葉	13,176	11,139	85%
	102/10/31	地瓜葉	61,203	45,341	74%
	102/10/31	牧草	260,925	185,010	71%
	102/10/31	牧草	245,334	136,562	56%
	102/10/31	牧草	245,334	136,562	56%
4. PBDEs D 廠	102/08/15	構樹葉	16,623	14,834	89%
5. PBDEs E 廠	101/10/22	萵苣	22,236	19,694	89%

5.3 高污染農地調查分析

由去年調查桃園高污染潛勢地區，以化學局近年桃園地區進口使用 DBDE 工廠的資料，去年挑選出 DBDE 進口量前五多的場址(表八)做進一步調查，由於這些工廠附近土壤濃度皆已不高，故今年的計畫以 O 祿為主要調查整治的對象。第一批次出發前之採樣規劃如表九所示，第二批次出發前之採樣規劃如表十所示，連絡地主與當地鄰里長預約採樣之進行。

O 祿為本團隊先前研究中已知的重度污染農田之廠址，從事化學材料製造業，於 97 至 102 年共購入 276 公噸 DBDE，為持續追蹤之對象，目前已採集土壤樣品分析。第一批次於到達場址後對其表土(0-2 cm)、0-15 cm、15-30 cm 之土壤帶回，所有土壤皆於溫室自然風乾(圖七)，之後進行分析。去年分析的結果顯示，O 祿旁的農田 DBDE 的濃度，高污染濃度大部分分布在 0-30 cm 的土層中，故本團隊將持續監測採樣 0-30 cm 的現地土壤，除了持續監測，同時也作為整治方法初探之用。第二批次於到達場址後對其表土(0-2 cm)、0-15 cm、15-30 cm、30-45 cm 之土壤採樣後帶回，所有土壤皆於溫室自然風乾，之後進行分析。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

表八 近年進口較大量DBDE之工廠列表

O 昌樹脂		O 祿		O 彩		O 泰		O 駿	
年度	採購量	年度	採購量	年度	採購量	年度	採購量	年度	採購量
97	33t	97	33t	100	5t	98	1.8t	103	20t
98	51t	98	40t	101	20t	99	18t		
99	66t	99	66t	102	38t	100	5t		
100	51t	100	51t	103	2t				
101	4t	101	40t						
		102	46t						

表九 第一批次高污染農田採樣規畫表

項目	說明
採樣項目	污染廠址 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分三種深度土樣。
採樣地點	O 祿股份有限公司附近地號：45-46
採樣時間	108 年 3 月 15 日(三) PM 12:30 台大出發至當日 18:30 返回
採樣範圍	污染廠址土壤
土壤樣品	預計 27 件 1. 分析多溴二苯醚污染廠址土壤濃度，劃分九宮格(地號 45-46)，每格分別採樣 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分三種深度土樣，共計 27 件樣品。 3. 每份土樣約 0.5-1 公斤
分析物質	土壤中 PBDEs
送樣分析	前處理(風乾/磨碎過篩)
採樣器具	塑膠袋/膠帶/簽字筆 座標定位/照相機/手機 土鑽採樣組 (Hand-held auger) - 土用土鑽
採樣人員	王柏堯、黃書頡、劉雅文
相關聯絡資料	02-3366-9442 台灣大學農業化學系 R227



表十 第二批次高污染農田採樣規畫表

項目	說明
採樣項目	1. 污染廠址 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分與 30-45 公分四種深度土樣。
採樣地點	O 祿股份有限公司附近地號：45-46
採樣時間	108 年 8 月 31 日(六) 12:30 台大出發至當日 18:30 返回
採樣範圍	污染廠址土壤
土壤樣品	預計 36 件 1. 分析多溴二苯醚污染廠址土壤濃度，劃分九宮格(地號 45-46)，每格分別採樣 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分與 45-60 公分四種深度土樣，共計 36 件樣品。 3. 每份土樣約 0.5-1 公斤
分析物質	土壤中 PBDEs
送樣分析	前處理(風乾/磨碎過篩)
採樣器具	塑膠袋/膠帶/簽字筆/去離子水/己烷/70%酒精 座標定位/手機 土鑽採樣組 (Hand-held auger) - 土用土鑽/鏟子
採樣人員	王柏堯、黃書頡、楊蕙真、陳德宇
相關聯絡資料	02-3366-9442 台灣大學農業化學系 R227



圖七 採樣後土壤於溫室自然風乾狀況



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

表十一為第一批次 DBDE 高用量廠址採樣記錄表，於 108 年 3 月 15 日 12:30 出發，14:00 到達場址並開始採樣，17:00 採樣結束，當日 18:30 返回學校，當天天氣多雲時晴，但由於前幾日連日大雨，表土雖無積水，但表土以下土壤含水量極高，非常溼潤。

表十二為第二批次 DBDE 高用量廠址採樣記錄表，於 108 年 8 月 31 日出發 12:30 出發，14:00 到達場址並開始採樣，17:00 採樣結束，當日 18:30 返回學校，當天天氣晴朗，近日天氣良好，表土乾燥，表土以下土壤些微溼潤，並隨深度越深，土壤含水量越高。

表十一 第一批次DBDE高用量廠址採樣記錄表

計畫代號：08BT613002		採樣日期：108 年 3 月 15 日	
計畫名稱：桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探			
採樣地點： O 祿股份有限公司附近地號：45-46			
採樣樣品：污染廠址 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分三種深度土樣			
天氣：多雲時晴 土壤環境：表土無積水，但取出的土均接近漿狀，非常濕潤			
編號：		採樣時間：	樣品重量：
1-0、1-0-15、1-15-30		16:40 ~ 17:00	500g ~ 1000g
2-0、2-0-15、2-15-30		16:20 ~ 16:40	
3-0、3-0-15、3-15-30		16:00 ~ 16:20	
4-0、4-0-15、4-15-30		15:40 ~ 16:00	
5-0、5-0-15、5-15-30		15:20 ~ 15:40	
6-0、6-0-15、6-15-30		15:00 ~ 15:20	
7-0、7-0-15、7-15-30		14:40 ~ 15:00	
8-0、8-0-15、8-15-30		14:20 ~ 14:40	
9-0、9-0-15、9-15-30		14:00 ~ 14:20	
採樣開始時間：12:30		結束時間：18:30	
採樣器具： 土鑽、清水與己烷等清洗溶劑 手套、塑膠袋、膠帶、簽字筆 座標定位、照相機、手機			
採樣人員：王柏堯、黃書頤、劉雅文			



表十二 第二批次DBDE高用量場指採樣記錄表

計畫代號：08BT613002		採樣日期：108 年 8 月 31 日	
計畫名稱：桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探			
採樣地點： ○ 祿股份有限公司附近地號：45-46			
採樣樣品：污染廠址 0-2 公分表層土、深度 0-15 公分、15-30 公分、30-45 公分四種深度土樣			
天氣：晴 土壤環境：表土無積水，隨深度越深，土壤含水量越多，最多時呈泥狀			
編號： 1-0-2、1-0-15、1-15-30、1-30-45 2-0-2、2-0-15、2-15-30、2-30-45 3-0-2、3-0-15、3-15-30、3-30-45 4-0-2、4-0-15、4-15-30、4-30-45 5-0-2、5-0-15、5-15-30、5-30-45 6-0-2、6-0-15、6-15-30、6-30-45 7-0-2、7-0-15、7-15-30、7-30-45 8-0-2、8-0-15、8-15-30、8-30-45 9-0-2、9-0-15、9-15-30、9-30-45		採樣時間： 16:40 ~ 17:00 16:20 ~ 16:40 16:00 ~ 16:20 15:40 ~ 16:00 15:20 ~ 15:40 15:00 ~ 15:20 14:40 ~ 15:00 14:20 ~ 14:40 14:00 ~ 14:20	樣品重量： 500g ~ 1000g
採樣開始時間：14:00		結束時間：17:00	
採樣器具： 土鑽、清水與己烷等清洗溶劑 手套、塑膠袋、膠帶、簽字筆 座標定位、手機			
採樣人員：王柏堯、黃書頡、楊蕙真、陳德宇			

5.4 高濃度污染廠址旁農田土壤採樣與 PBDEs 濃度分析

往年所發現 O 祿廠房出風口處之嚴重污染農田(圖八及圖九)，於今年持續監測其 PBDEs 的濃度變化。45 地號農田尺寸約 20 公尺 x 45 公尺，今年 3 月前往現地後針對如圖所示劃分的九宮格區域進行採樣，包含 0-2cm 表土、2-15cm、15-30cm 三種不同深度的現地土壤，每份約 0.5-1 公斤。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖八 O 祿附近高濃度污染周界衛星圖，圈選處為採樣地點



圖九 O 祿工廠出風口處農田現地採樣之照片

本實驗的方法偵測極限、添加回收率、空白試驗測值，如表十三所示，實驗區域定期擦試測試如表十四，篩選土壤委外檢測之結果及品保資料如附表二至附表四。由於第一次採樣前一個禮拜，下了為期一個禮拜的大雨，現地土壤相當溼潤，全區皆有積水，在 1 號區、2 號區、3 號區周圍溝槽處有較嚴重的積水，水深約 10-15 公分。

採樣土帶回後，置於溫室自然風乾，接著磨碎過篩(18 網目篩網)。磨碎過篩後取土樣萃取，每個樣品萃取三次並且進行三重複。分析當中測得主要物種為十溴二苯醚。

高污染廠址旁農田 1-9 號土壤濃度於 2019 年 4 月 15 日分析結果如圖十至圖十八。O 祿-1 號區土壤的污染狀況對比去年的污染情況，分佈變得比較均勻，可



能是由於在長時間下，又因為受到連日下雨的影響，DBDE 在土壤中的分佈，在幾個區域並沒有太明顯的差異，此外現地土壤及污染物分佈不均也可能造成各取樣點之濃度差異。O 祿-2 號區土壤所檢測到最高 DBDE 濃度為 0-15 cm 土層的 0.980 mg/kg，污染狀況較為嚴重，對比去年 9 月的結果，可以發現濃度略為上升。O 祿-3 號區靠近工廠出風口，土壤表土檢測出的 DBDE 濃度高達 0.860 mg/kg，0-15 cm 土層 1.08 mg/kg，15-30 cm 土層則也有 0.600 mg/kg，與 2 號區相同，污染狀況較為嚴重。O 祿-4 號區土壤土壤表層 DBDE 濃度為 0.310 mg/kg，0-15 cm 土層的濃度則為 0.440 mg/kg，顯示 0-15 cm 土層的污染程度較高。O 祿-5 號區土壤 DBDE 濃度的分佈情況則與 1 號區分布雷同，DBDE 的濃度並為隨著深度有明顯的變化，可能是此處土壤較鬆，易淋洗污染物向下，又再因連日下雨或是積水所造成的結果，Cheng 等人(2014)的研究也曾提到，潮濕土壤中的 PBDEs 較乾燥土壤中者更易發生淋溶作用，進而隨水移動。O 祿-6 號區土壤為最靠近工廠出風口處，檢測結果表土 DBDE 濃度為 0.510 mg/kg，相較於該農田其他區並非最高值，而 DBDE 污染濃度隨著土壤深度逐漸下降，但亦不明顯。O 祿-7 號區土壤以 15-30 cm 的濃度 0.540 mg/kg 為最高，表層污染濃度較低，與 107 年的結果相去不遠。O 祿-8 號區土壤 DBDE 污染狀況則以 15-30 cm 之 0.560 mg/kg 為最高，0-15 cm 及表土濃度下降，且整體而言與 7 號區相似。O 祿-9 號區土壤中 15-30 cm DBDE 檢測濃度 1.03 mg/kg 為該農田 9 個不同區塊中所測得之第二高值，0-15 cm 土層 DBDE 檢測濃度為 0.780 mg/kg，與 107 年相比，顯示該區塊除測值較高，濃度亦有向下移動之趨勢。

綜合以上結果，推估不同深度土壤之濃度分佈。當中 O 祿-3、O 祿-5、O 祿-6、O 祿-8、O 祿-9 之土壤分析結果中皆有大於 0.25 mg/kg 甚至高達 1 mg/kg 的濃度分佈出現。靠近出風口之 O 祿-3、O 祿-6、O 祿-9 土壤的平均污染濃度偏高，距離較遠之 O 祿-1、O 祿-4、O 祿-7 土壤測值則偏低；污染的深度範圍主要在 0-30 公分不等。如此的分佈情況也許與土壤的翻動有所關聯，但現地已不再耕作故較無此可能性，而與淋洗較為有關。

表十三 方法偵測極限、儀器偵測極限、添加回收率與空白試驗測值

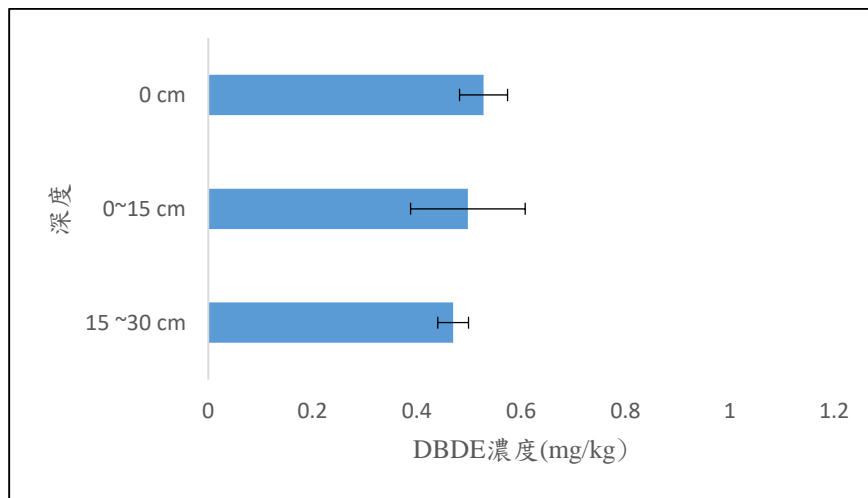
項目	方法偵測極限	儀器偵測極限	添加回收率	空白試驗
數值	0.0733 mg/kg	0.00570 mg/kg	90%	N.D.



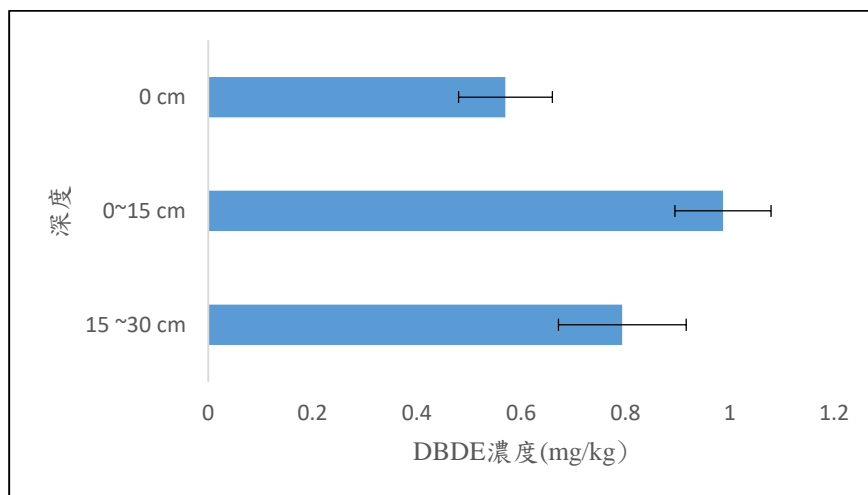
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

表十四 多溴二苯醚於實驗區域定期擦試測試

擦試測試時間	多溴二苯醚濃度
2019 年 3 月	N.D
2019 年 5 月	N.D
2019 年 7 月	N.D
2019 年 9 月	N.D



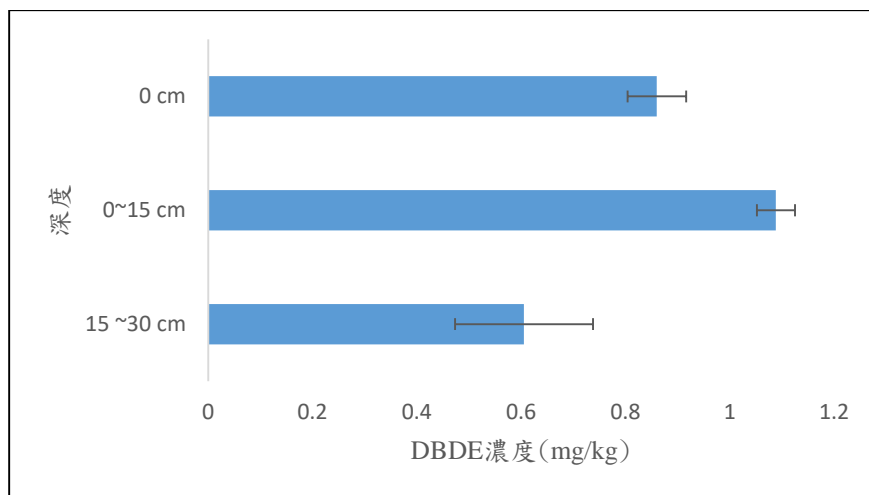
圖十 第一批次 O 祿-1 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



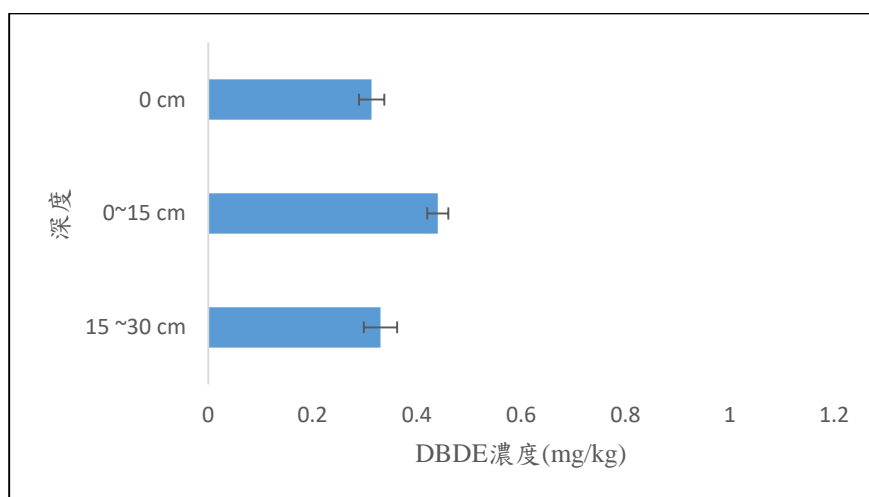
圖十一 第一批次 O 祿-2 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



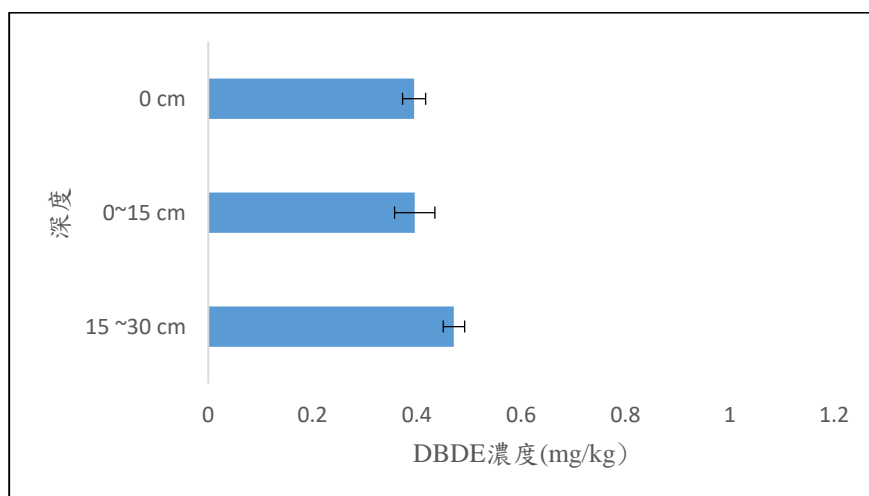
結果與討論



圖十二 第一批次 O 祿-3 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



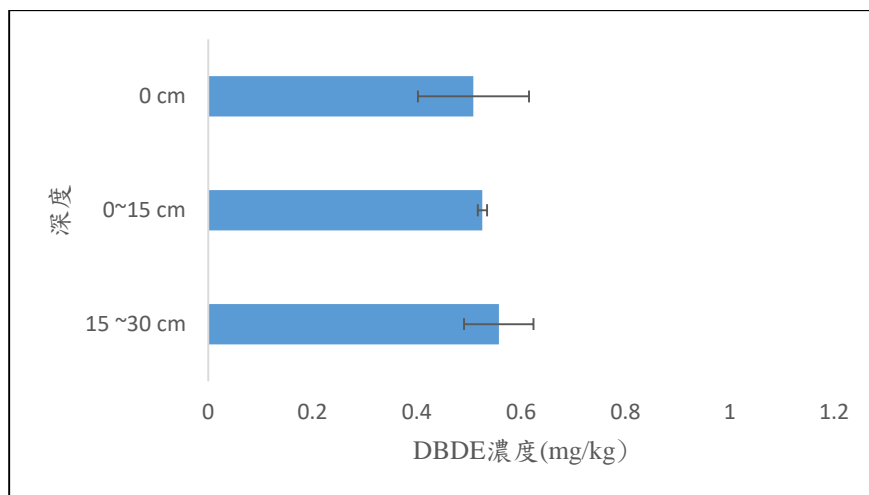
圖十三 第一批次 O 祿-4 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



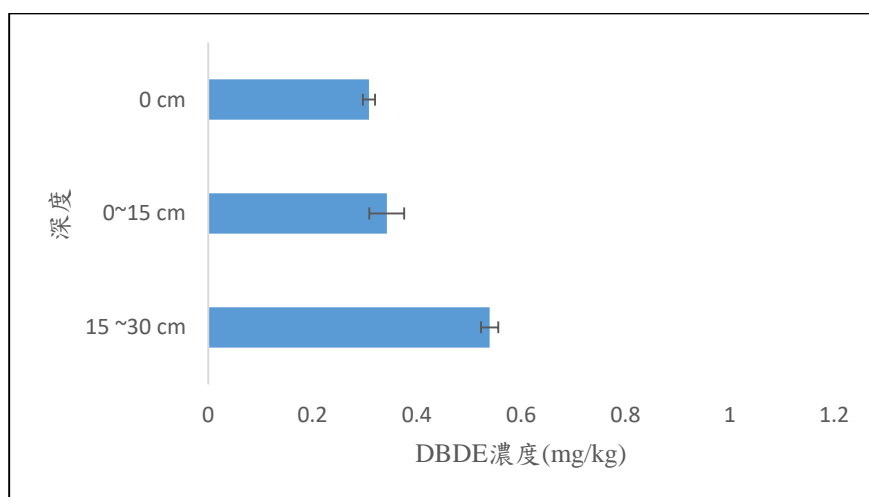
圖十四 第一批次 O 祿-5 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



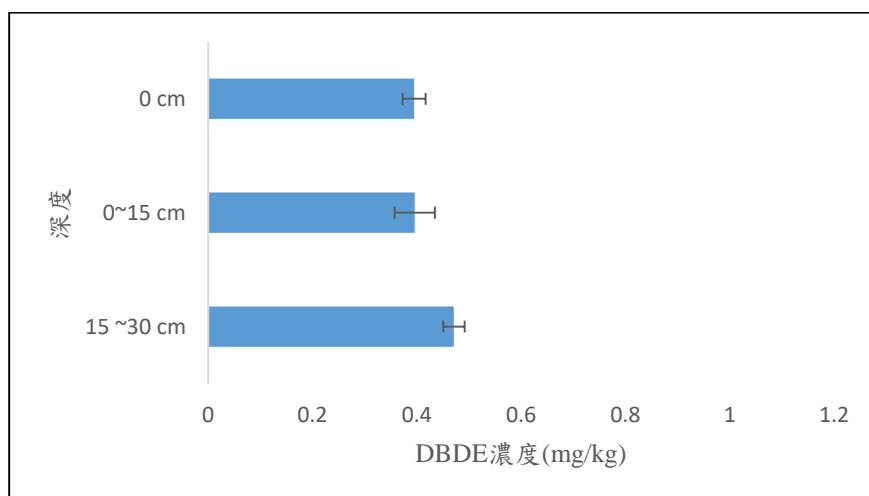
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖十五 第一批次 O 祿-6 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



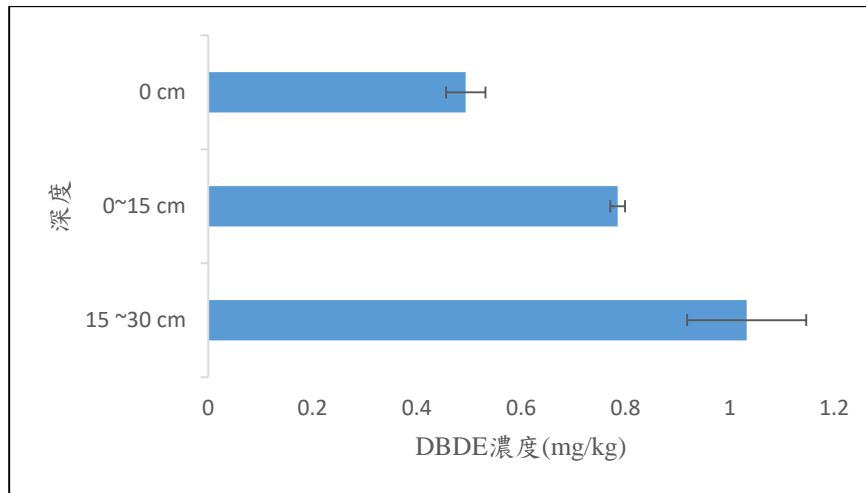
圖十六 第一批次 O 祿-7 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



圖十七 第一批次 O 祿-8 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



結果與討論



圖十八 第一批次 O 祿-9 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)

表十五 108年度第一批次O祿旁污染地九宮格分析不同深度之DBDE濃度

土壤深度	各區塊濃度(mg/kg)		
區塊	7	8	9
0-2 公分	0.308±0.012	0.387±0.0080	0.494±0.038
2-15 公分	0.342±0.033	0.354±0.038	0.785±0.014
15-30 公分	0.540±0.016	0.559±0.15	1.03±0.11
區塊	4	5	6
0-2 公分	0.313±0.024	0.394±0.022	0.508±0.11
2-15 公分	0.440±0.020	0.396±0.039	0.526±0.0090
15-30 公分	0.330±0.032	0.471±0.021	0.557±0.067
區塊	1	2	3
0-2 公分	0.528±0.046	0.570±0.090	0.860±0.056
2-15 公分	0.498±0.11	0.987±0.092	1.09±0.036
15-30 公分	0.467±0.029	0.794±0.12	0.606±0.13

第二批次採樣土 36 袋帶回後置於溫室自然風乾後磨碎過篩(18 網目篩網)。磨碎過篩後取土樣萃取，每個樣品萃取 3 次並且進行 3 重複。分析當中測得主要



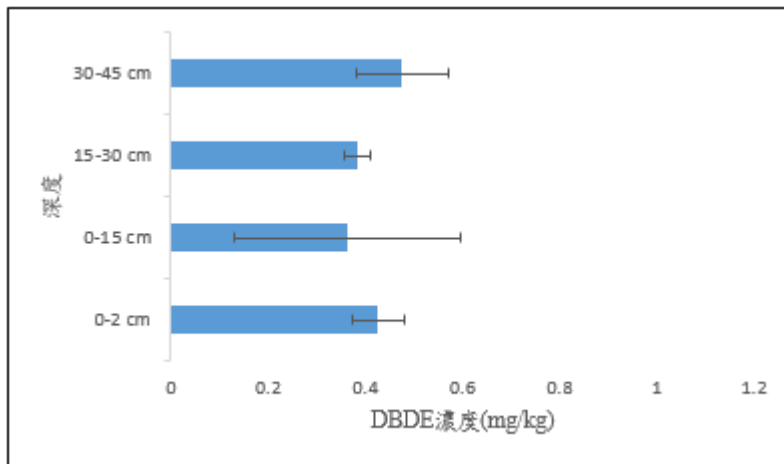
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

物種為十溴二苯醚。高污染場址旁農田 1-9 號土壤濃度於 2019 年 9 月 25 日分析結果如圖十九至圖二十七。O 祿-1 號區土壤對比之前的污染狀況，分佈較為均勻。O 祿-2 號區土壤於本次檢測濃度再次下降，並無明顯濃度分層。O 祿-3 號區土壤濃度依然偏高，表土濃度高達 0.937 mg/kg，0-15 公分濃度達 1.18 mg/kg，污染狀況較為嚴重；O 祿-4 號區土壤污染分佈也較為均勻，與土壤深度並無顯著關係；O 祿-5 號區在表土與 0-15 公分土層污染嚴重，濃度分別為 0.813 mg/kg 與 0.846 mg/kg，而在較深之土層污染些微下降，分別為 0.563 mg/kg 與 0.230 mg/kg；O 祿-6 號區為最靠近出風口之區域，污染濃度並無最大但也偏高，濃度分別為 0.773 mg/kg、0.672 mg/kg、0.875 mg/kg 與 0.462 mg/kg，O 祿-7 號區在表土之濃度最高，達 0.851 mg/kg 其餘之污染濃度介於 0.481 mg/kg 至 0.304 mg/kg；O 祿-8 號區之濃度在表土為 0.657 mg/kg、0-15 公分為 0.663 mg/kg、15-30 公分為 0.710 mg/kg、30-45 公分為 0.497 mg/kg；O 祿-9 號區在表土及 0-15 公分土層濃度高達 0.923 mg/kg 與 0.947 mg/kg，在更深土層的污染濃度為 0.276 mg/kg 與 0.090 mg/kg。

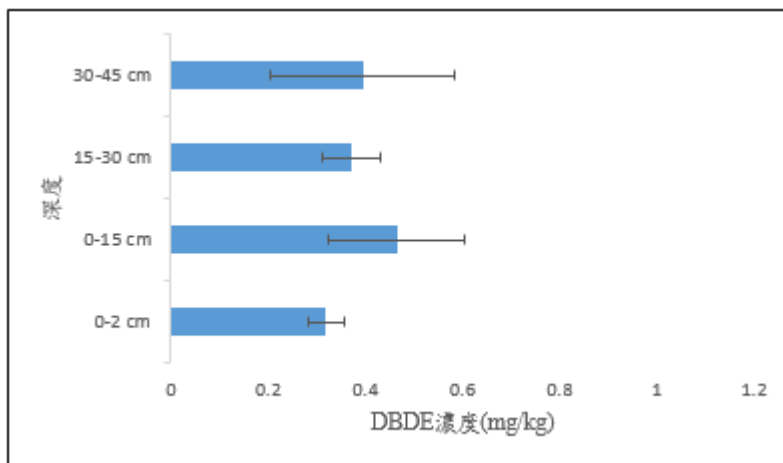
相較往年曾經表土 DBDE 濃度突然增加的情況，今年第一批次所分析 DBDE 的濃度並無在表層增加的情況，但在第二批次分析結果中，5 號表土、7 號表土與 9 號表土之濃度皆有增加，可能是遇上雨季或是農田灌溉過度，DBDE 也可能吸附於土壤小顆粒隨著水移動，導致在表土處有機會測到較高的 DBDE 濃度。雨水的淋洗滲漏以及當地多雨的狀態可能是導致 DBDE 向深層移動的原因。整體而言，在此場址之垂直濃度的分佈並無統一規律，但較多土壤中 DBDE 分析結果，有濃度隨著深度下降之趨勢，也有一些位置則是在淺層土測出較高濃度，該情況與先前國外的研究報告中類似(Li et al., 2015; Jin et al., 2007; Hassanin et al., 2004)。而該農田 DBDE 濃度介於 0.31~1.08 mg/kg 的範圍，第一批次 27 個樣品的平均濃度為 0.561 mg/kg，對比加拿大(Federal Environmental Quality Guidelines, FEQGs)對底泥十溴二苯醚規範的 0.019 mg/kg 的濃度，高了約 30 倍左右；第二批次 36 個樣品的平均濃度為 0.576 mg/kg，與前次結果無顯著差異，推斷 DBDE 之污染濃度並無增加或減少的趨勢，若用於農耕需考量植物吸收造成生物累積，對其持續的監控與整治會是必要的。



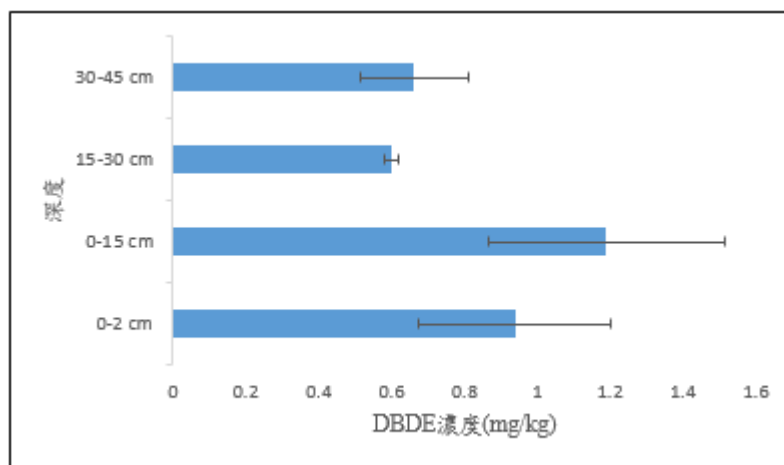
結果與討論



圖十九 第二批次 O 祿-1 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



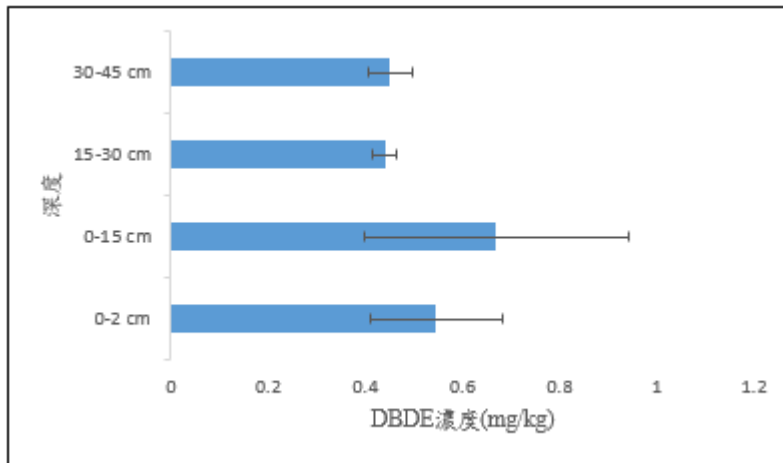
圖二十 第二批次 O 祿-2 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



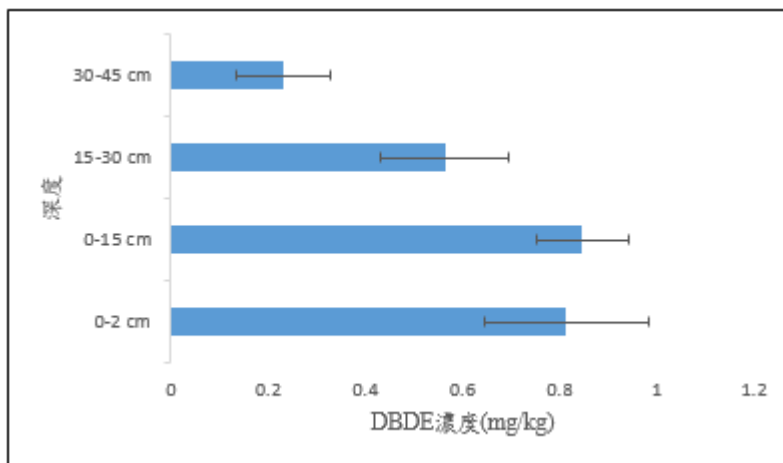
圖二十一 第二批次 O 祿-3 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



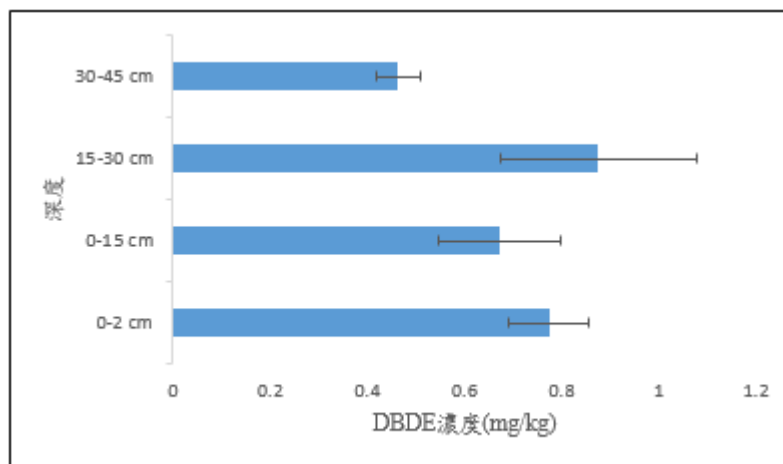
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖二十二 第二批次 O 祿-4 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



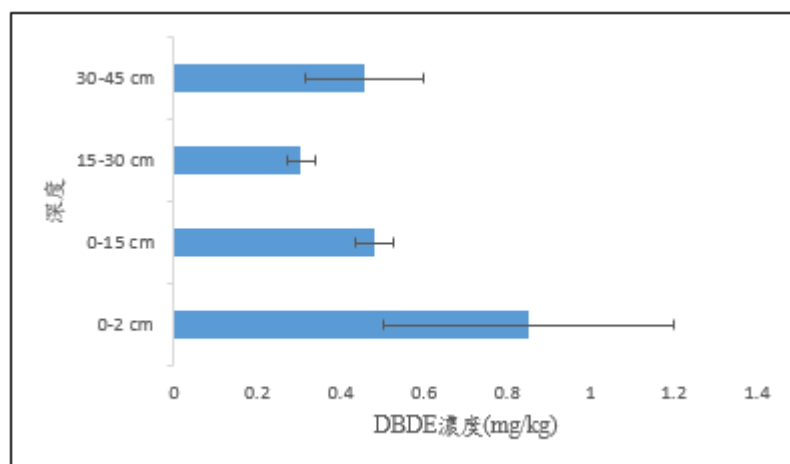
圖二十三 第二批次 O 祿-5 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



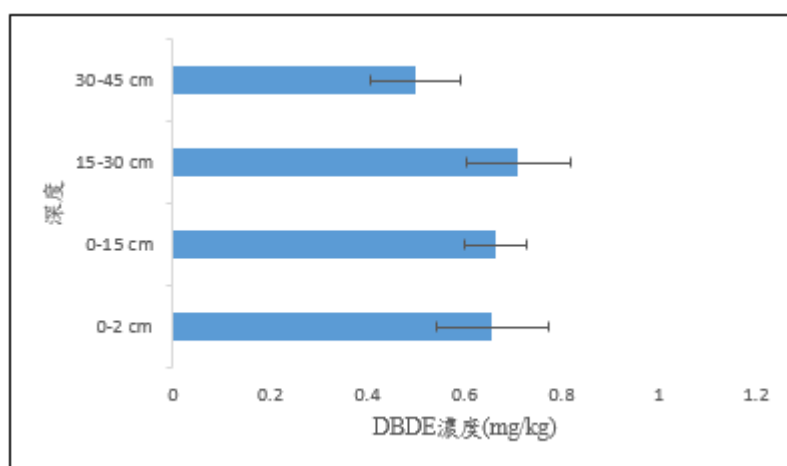
圖二十四 第二批次 O 祿-6 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



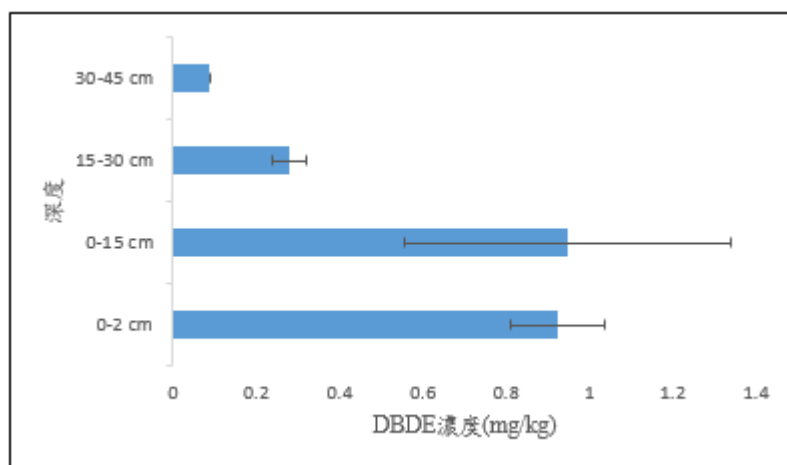
結果與討論



圖二十五 第二批次 O 祿-7 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



圖二十六 第二批次 O 祿-8 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



圖二十七 第二批次 O 祿-9 土壤不同深度之 DBDE 濃度測值(mg/kg)



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

表十六 108年度第二批O祿旁污染地九宮格分析不同深度之DBDE濃度

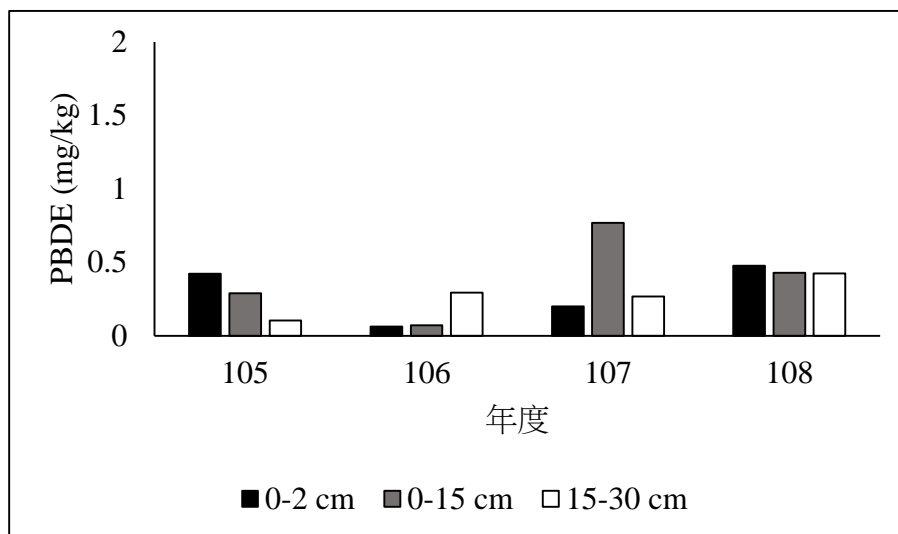
土壤深度	各區塊濃度(mg/kg)		
區塊	7	8	9
0-2 公分	0.851±0.35	0.657±0.12	0.923±0.11
0-15 公分	0.481±0.046	0.663±0.066	0.947±0.39
15-30 公分	0.304±0.035	0.710±0.11	0.276±0.041
30-45 公分	0.458±0.14	0.497±0.092	0.090±0.0010
區塊	4	5	6
0-2 公分	0.546±0.14	0.813±0.17	0.773±0.082
0-15 公分	0.668±0.27	0.846±0.040	0.672±0.13
15-30 公分	0.439±0.025	0.563±0.13	0.875±0.20
30-45 公分	0.450±0.045	0.230±0.098	0.462±0.045
區塊	1	2	3
0-2 公分	0.427±0.0050	0.317±0.037	0.937±0.27
0-15 公分	0.361±0.23	0.465±0.14	1.18±0.33
15-30 公分	0.383±0.028	0.370±0.060	0.597±0.020
30-45 公分	0.475±0.095	0.394±0.19	0.667±0.15

比對往年監測之資料(圖二十八至圖三十六)後可得知，O 祿-1 區土壤於 105 年期間於表土有較高的污染濃度，至 106 年時污染情況有往較深層土壤(15-30 公分層)移動的情況，至 107 年時整體濃度則有上升趨勢，而今年則可能連日降雨加上積水，DBDE 的濃度分布較為平均。O 祿-2 土壤於 105 年時檢測出較高之污染濃度，於 106 年時測得整體濃度下降，至 107 年回升，108 年濃度分佈由表土移動至 2-15 公分土層，且整體而言濃度更高，DBDE 可能有隨積水移動的趨勢。O 祿-3 土壤在 105 年測得之污染濃度較低，主要分布於表土，於 106 與 107 年的濃度上升，分佈由表土移動至 2-15 公分土層，108 年高濃度依然分佈於 2-15 公分土層，濃度有逐年增加之趨勢，但由於工廠已停用 PBDEs，且相鄰的 O 祿-6 號區污染濃度有逐年減少趨勢，故推測應無新的污染源，較可能是 DBDE 吸附於土壤有機質上，再隨積水移動而導致。O 祿-4 土壤於 105 年級 106 年之污染濃度主要分佈在表土，至 107 年時整體濃度下降，108 年濃度則略增加且有移動至 2-15 公分處的趨勢。O 祿-5 土壤於 105 年的污染主要分佈於 2-15 公分之土層，106 年至 107 年則見污染有向下移動之至 15-30 公分土層之趨勢，108 年因為積水使得分佈較為平均。O 祿-6 土壤於 105 年曾於 2-15 公分土層測得高達 2.2 mg/kg

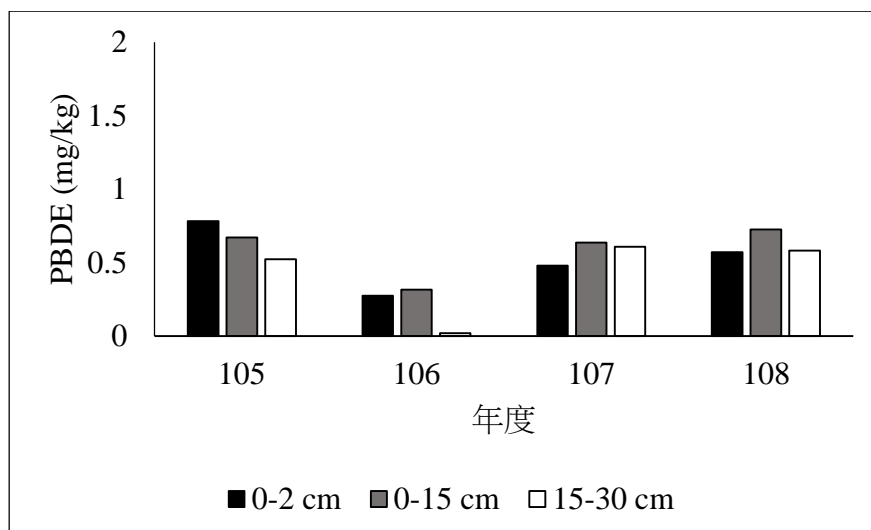


結果與討論

之濃度，但至 106 年已有下降之趨勢，108 年所檢測濃度則近似 107 年之結果。O 祿-7 土壤於 105 年 2-15 公分測得較高之污染濃度，106 年濃度看起來則較為平均，107 年測得濃度是表土最高，而 108 年則濃度有些微提升。O 祿-8 土壤於 105 年曾測得高達 1.46 mg/kg 之污染濃度，於 106 年所檢測之濃度已下降，於 107 年所檢測之濃度略為增加且主要分佈在表土，108 年則測得較平均之濃度分佈。O 祿-9 土壤於 105 至 106 年間之污染濃度及分佈均相似，而於 107 年時表土所測得之濃度上升，108 年則是 2-15 公分處有較高濃度，似乎有向下移動之趨勢。



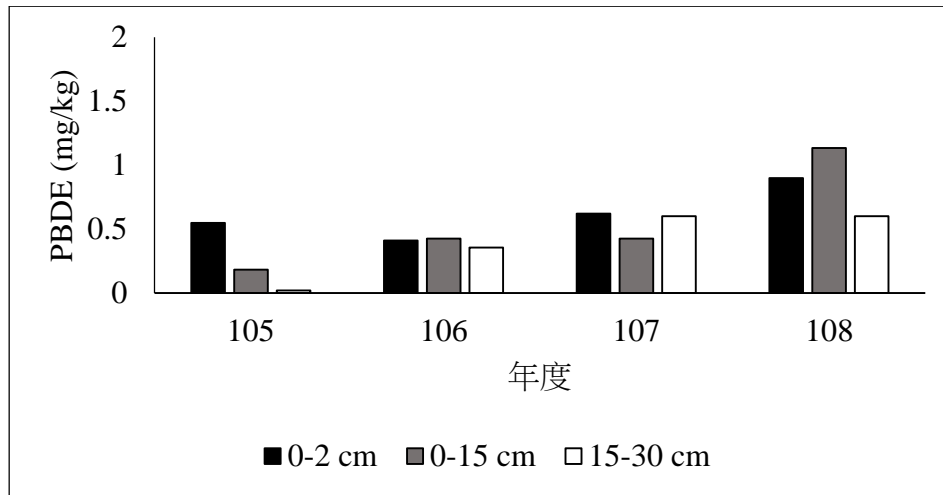
圖二十八 105-108 年 O 祿-1 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



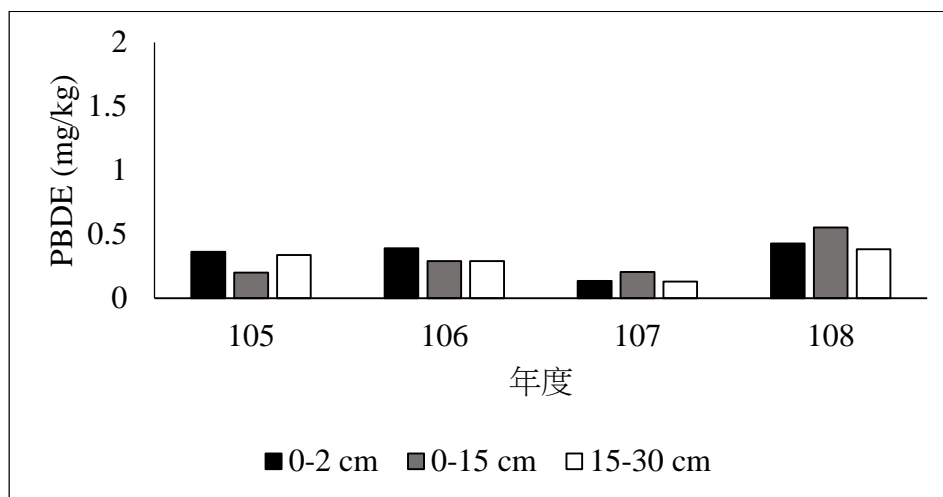
圖二十九 105-108 年 O 祿-2 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



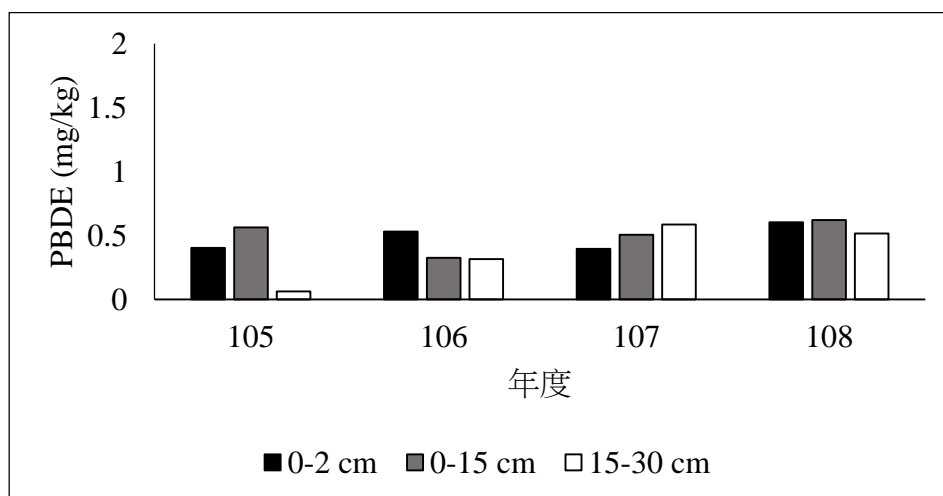
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖三十 105-108 年 O 祿-3 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



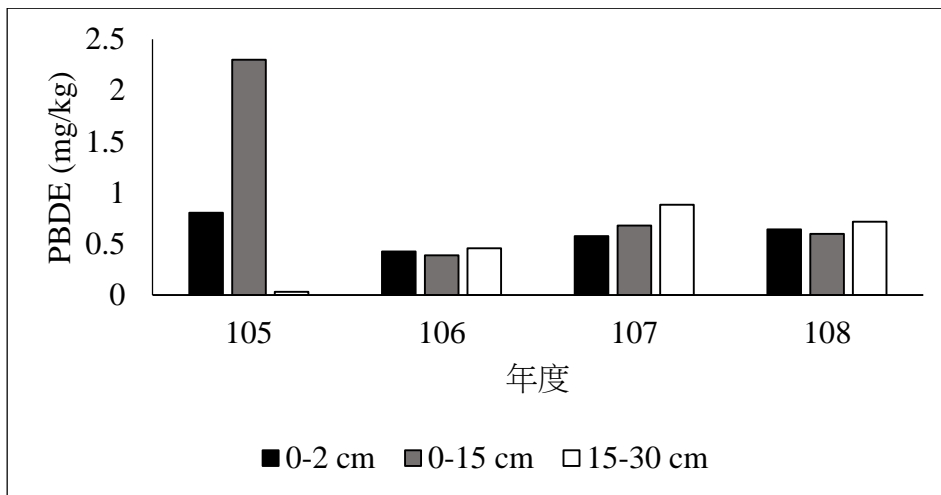
圖三十一 105-108 年 O 祿-4 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



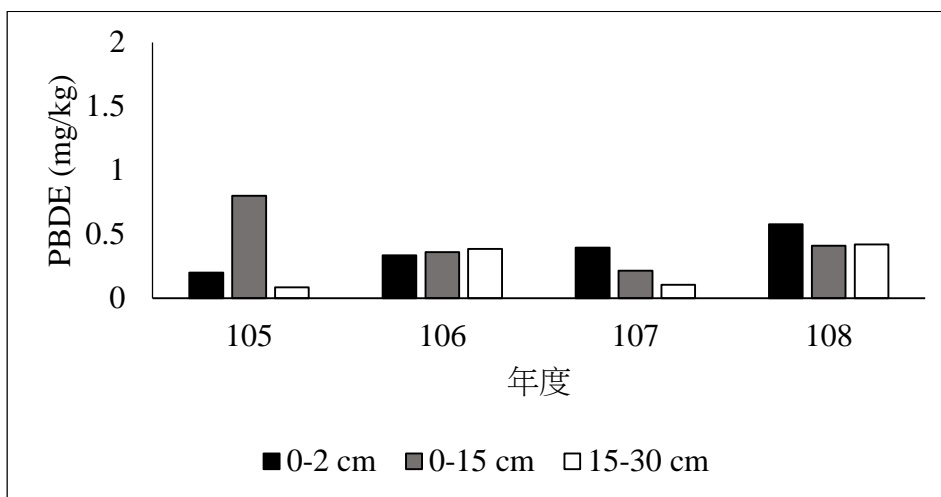
圖三十二 105-108 年 O 祿-5 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



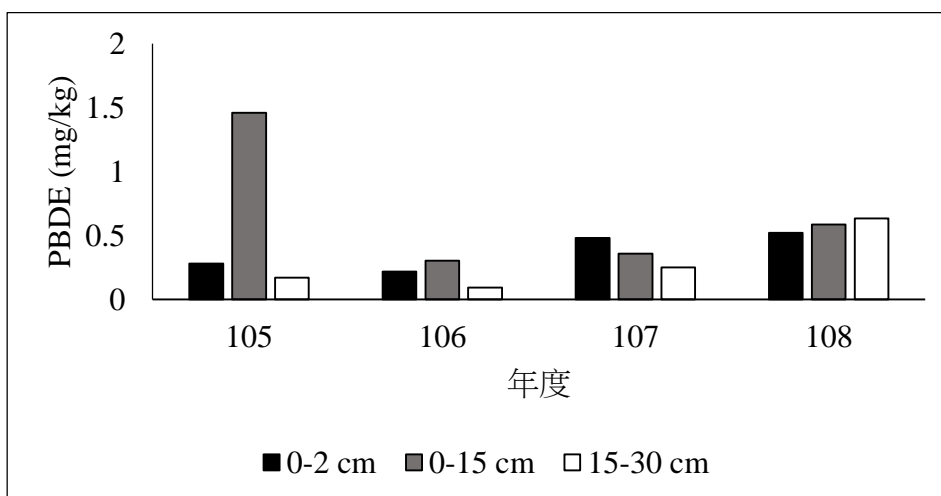
結果與討論



圖三十三 105-108 年 O 祿-6 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



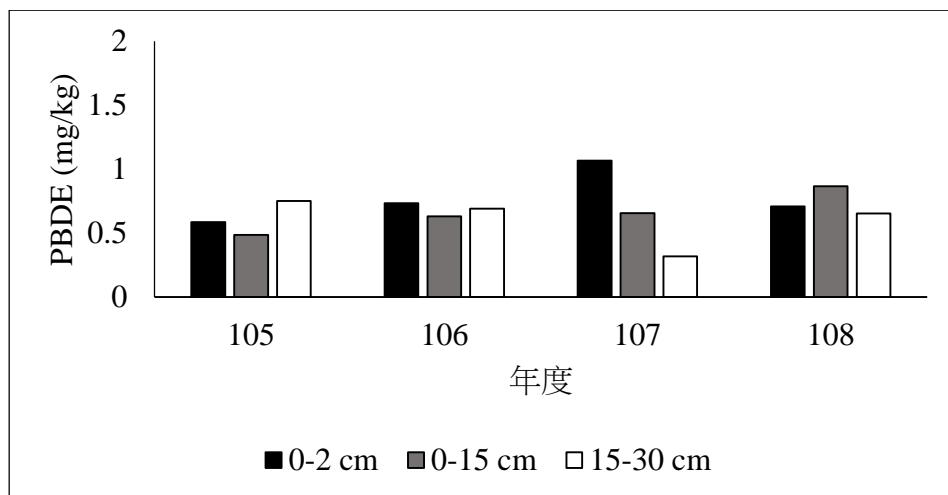
圖三十四 105-108 年 O 祿-7 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



圖三十五 105-108 年 O 祿-8 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖三十六 105-108 年 O 祿-9 號區不同深度土壤之 PBDE 污染濃度變化

5.5 零價鐵去除 DBDE 試驗

5.5.1 土壤與還原鐵重金屬含量

本計畫高濃度污染場址農地土壤經比重計法測定砂土 54%，坩土 38%，粘土 8%，屬於砂壤土；土壤中碳、氮與硫組成分別為碳含量 1.06%、氮含量 0.15% 與硫含量 0.36%，土壤有機碳含量約 0.970%，土壤 pH 約 6.78。此外該地區之地下水層深度超過一公尺以上。所選用四種工業用還原鐵粉(L25、LIN、F25 與 N300)，其重金屬含量如表十七，規格如表十八。

表十七 不同還原鐵中金屬含量檢測

元素\濃度(wt%)	Cu	Zn	Ni	As	Cd	Pb	Cr
還原鐵							
L25	0.014	ND	ND	ND	ND	ND	ND
LIN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
N300	0.021	ND	ND	ND	ND	ND	ND
F25	0.016	ND	ND	ND	ND	ND	ND
N.D. (not detected) (mg/kg)	<4.2	<7.8	<18.0	<128	<10.2	<117	<5.4

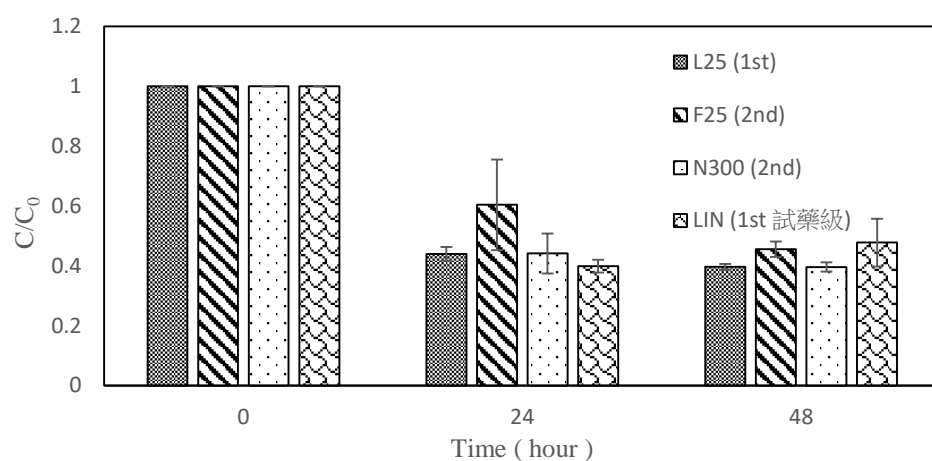
表十八 不同還原鐵之標示規格

規格 還原鐵	Origin	TFE(%)≥	Apparent density (g/cm ³)	Particle size distribution/ %					
				180- 200μm	150- 180μm	106- 150μm	75- 106μm	45- 75μm	< 45μm
L25	China	97.00	2.45- 2.65	≤3		balance			5~25
LIN	Japan	90.00	x	x	x	x	x	x	x
F25	China	98.00	2.45- 2.65	≤3		balance			5~25



5.5.2 還原鐵處理 DBDE 試驗

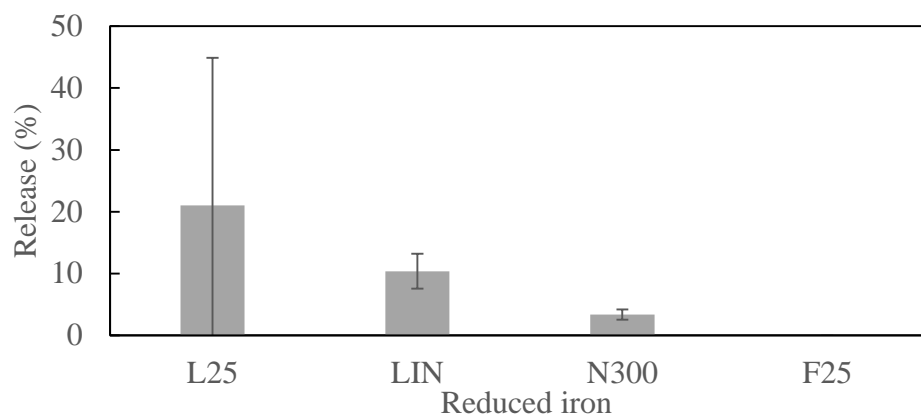
配置濃度 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液 40 mL，分別加入 4 g 不同還原鐵粉置於 25°C、120 rpm 恆溫振盪水浴槽，隨時間採點分析。試驗結果顯示，在 24 小時後不同還原鐵於十溴二苯醚水溶液有顯著的移除效果，在 48 小時不同還原鐵對於十溴二苯醚之移除效率與 24 小時相互比較並無顯著差異，移除率皆是在 60% 上下(圖三十七)。此外，為了解十溴二苯醚脫鹵情形，利用離子層析儀分析於試驗 144 小時後不同還原鐵粉水溶液中溴離子之濃度，結果顯示添加還原鐵 F25 之十溴二苯醚水溶液雖然有移除 DBDE(圖三十七)，但並未偵測到釋出之溴離子。添加其他還原鐵之十溴二苯醚水溶液之溴離子釋出率由高到低為 L25、LIN 與 N300，其中 L25 還原脫溴釋出溴離子最多(圖三十八)，說明還原鐵藉由還原脫溴來移除 DBDE。由本實驗室先前發表之文章(Shih and Tai, 2010; Peng et al., 2013)指出，吸附於零價鐵上之污染物可以持續被降解。另外，以顯微鏡觀察其中兩種還原鐵粉之粒徑，如圖三十九及圖四十，L25 之平均粒徑為 92 μm ，標準差 31 μm ，而 LIN 之平均粒徑為 70 μm ，標準差 40 μm 。一般而言，粒徑較小之顆粒有較大表面積與污染物反應，通常有較佳之移除率，但由表十八中標示之含鐵比例，L25 為 $\geq 97\%$ ，較 LIN 的 $\geq 90\%$ 高，可能是導致 L25 有較高溴離子釋出率的原因。



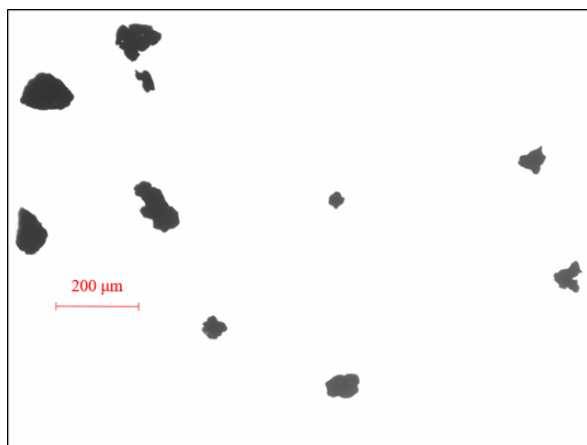
圖三十七 不同還原鐵與 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液在 48 小時內之移除 DBDE 試驗(4 g Fe /40 mL，0.2 mg/L DecaBDE)



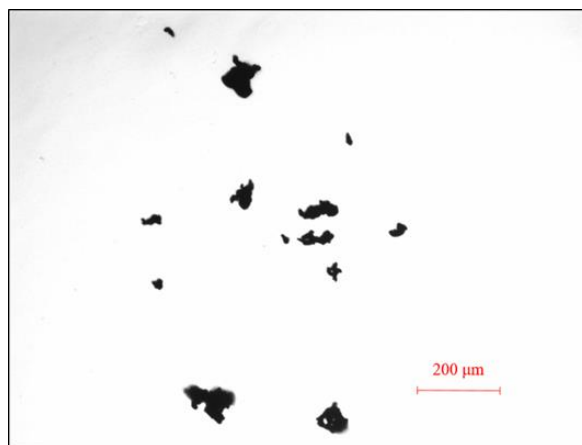
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖三十八 不同還原鐵與 0.2 mg/L 十溴二苯醚水溶液試驗 144 小時後溴離子釋出率



圖三十九 以顯微鏡觀察還原鐵L25之粒徑



圖四十 以顯微鏡觀察還原鐵LIN之粒徑

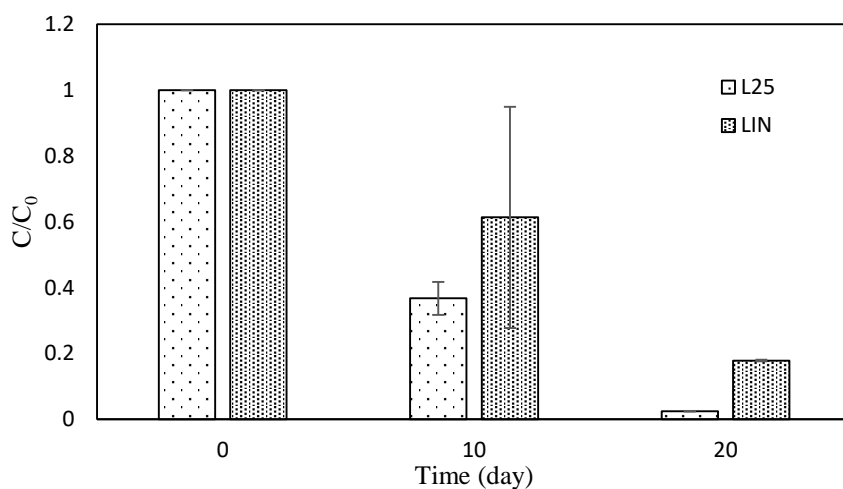
由圖三十八的結果，我們可以知道 LIN 跟 L25 的溴移除效率最佳，故選用 L25 與 LIN 進行移除土壤水溶液中十溴二苯醚之試驗，以了解土壤水溶液中離子對降解的影響。將 10 g 現地十溴二苯醚污染土壤，加入 500 mL 去離子水震盪 24 小時(轉速 150 rpm)後，進行抽氣過濾，得到十溴二苯醚污染土壤水溶液。取其中 40 mL，添加 4 g 還原鐵，置於 40 mL 棕色瓶進行試驗，並於 25°C 恆溫振盪水浴槽(120 rpm)隨時間採點分析。分別添加還原鐵 L25 與 LIN 之土壤水溶液試驗結果顯示於圖四十一，還原鐵 LIN 移除土壤水溶液中十溴二苯醚之效果不如 L25，LIN 可移除土壤水溶液中 70% 以上之十溴二苯醚，而還原鐵 L25 則有約 90% 之移除效率。但根據溴離子釋出率顯示，還原鐵 L25 之脫溴作用高於還原鐵 LIN，還原鐵 L25 於土壤水溶液中之脫溴率約可達 66% (表十九)，為還原鐵 LIN 的 2 倍，與圖三十八的溴離子釋出率結果相互吻合。此外，由於現地整治成本考



量，試藥級的還原鐵 LIN 單價太過昂貴，以現地農田來說，難以大量運用，故決定將選用還原鐵 L25 進行下一階段批次試驗。

表十九 還原鐵LIN和L25與十溴二苯醚土壤水溶液試驗20天時溴離子釋出率。

試驗第 20 天	溴離子釋出率	標準差
Soil solution	12 %	0
LIN	32 %	0.7
L25	66 %	7.1

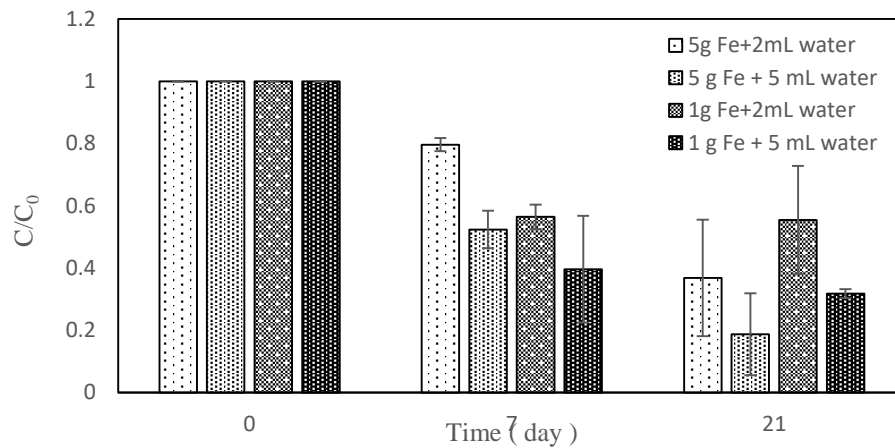


圖四十一 不同還原鐵與十溴二苯醚土壤水溶液之試驗。(4 g Fe / 40 mL，0.2 mg/L DecaBDE 土壤水溶液)

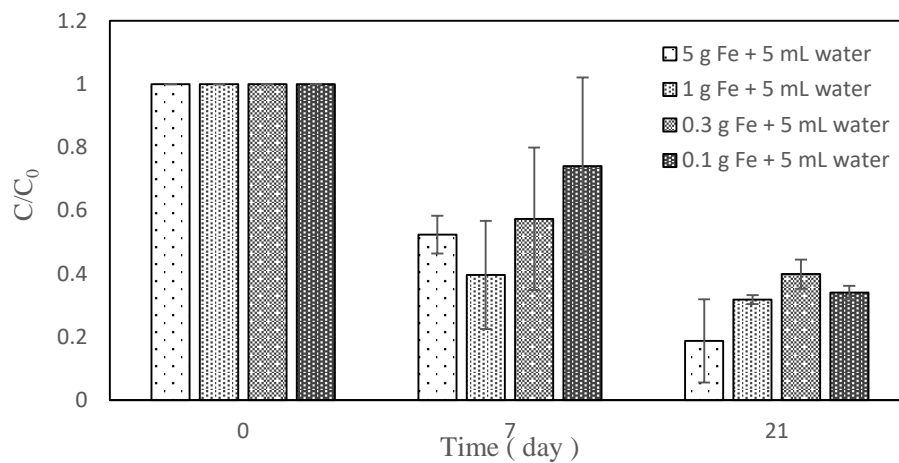
將 10g 現地十溴二苯醚污染土壤，分別添加不同配比之還原鐵粉與水於 40 mL 棕色瓶，置於 25°C 恆溫振盪水浴槽(120 rpm)隨時間採集土壤分析土壤中十溴二苯醚之濃度變化，如圖四十二。結果顯示，較高的添加水量，如 5 g Fe/ 5 mL H₂O，可以降低還原鐵粉之氧化速率，故可以增加還原鐵粉於土壤中十溴二苯醚之移除效率，其影響結果高於不同鐵量之添加。為考量未來現地農田使用之環境影響與施用成本，以不同比例降低鐵量添加，觀察降低鐵量對於移除土壤中十溴二苯醚之影響，結果顯示於圖四十三，高劑量鐵添加量雖效果較好，但低劑量還原鐵之移除效率並未相差甚遠，考量鐵粉對於農田與環境之影響，現地農田之應用將優先以適當劑量處理，並根據不同污染程度逐量添加還原鐵添加量。不同配比零價鐵與水添加量處理多溴二苯醚污染土壤之酸鹼值與氧化還原電位顯示於表二十，土壤酸鹼值隨著還原鐵添加而增加，氧化還原電位則相對下降。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探



圖四十二 不同還原鐵 L25 劑量與水配比處理污染土壤(10 g)後十溴二苯醚之濃度變化。



圖四十三 降低還原鐵 L25 劑量與水配比處理污染土壤(10 g)後十溴二苯醚之濃度變化。

表二十 不同配比零價鐵與水添加量處理多溴二苯醚污染土壤之酸鹼值與氧化還原電位

Sample name	pH value	ORP (mV)
5 g Fe ⁰ /2 mL water	8.80	36.6
1 g Fe ⁰ /2 mL water	7.59	30.9
0.3 g Fe ⁰ /2 mL water	7.57	106
5 g Fe ⁰ /5 mL water	8.01	79.6
1 g Fe ⁰ /5 mL water	7.63	22.3
0.3 g Fe ⁰ /5 mL water	7.50	154
soil without Fe ⁰ addition	5.48	212

*土壤樣品 1 g 於 10 mL 均勻水溶液中測定。



如於土壤中添加 500 公斤還原鐵粉於現地農田(土壤粗估 112.32 噸)中，利用還原鐵粉中重金屬含量(如低於偵測極限，則利用方法偵測極限值)計算現地農田中不同重金屬含量預估值皆低於土壤監測標準值。未來若現地施作可考慮於現地使用 375 公斤還原鐵，故可藉由表二十一顯示，添加 375 公斤還原鐵於現地農田後(以深度 15 公分計算現地農田土壤約 112.32 噸)，不同重金屬含量皆遠低於土壤中不同重金屬之監測標準。還原鐵粉 L25、N300 與 F25 分別測得 0.014、0.021 與 0.016 wt%之銅含量，其餘重金屬如鋅、鎳、砷、鎘、鉛與鉻皆低於方法偵測極限，如表二十一所示。此外現地地下水位位於土層一公尺以下，深於多溴二苯醚污染深度，於零價鐵施用位置較遠，推測零價鐵對於地下水品質影響亦不大。

考量現地農田環境與地理條件等複雜性，除了欲利用還原鐵降低多溴二苯醚之濃度，也預計利用微生物之添加，或許可降低添加還原鐵的量，亦可增加處理環境之還原性以延長還原鐵之處理效能。考量到現地有高濃度的 DBDE 污染，透過受污染土壤的篩選，可以找到混合菌群，或是單一菌株具有 PBDEs 降解能力。

表二十一 不同重金屬之方法偵測極限、於土壤中之管制標準與添加還原鐵後現地農田中不同重金屬之含量。

元素\濃度(mg/kg)\ 名稱	Cu	Zn	Ni	As	Cd	Pb	Cr
方法偵測極限	4.2	7.8	18.0	128	10.2	117	5.4
土壤管制標準值	200	600	200	60	5.0	500	250
土壤監測標準值	120	260	130	30	2.5	300	175
預估現地農田*	0.06	0.03	0.08	0.57	0.05	0.52	0.02
實際現地農田**	0.05	0.03	0.06	0.43	0.03	0.39	0.02

*原預估添加 500 公斤 L25 還原鐵於現地農田(深度 15 公分/土壤 112.32 噸)中現地農田中不同重金屬含量。

**實際添加 375 公斤 L25 還原鐵於現地農田(深度 15 公分/土壤 112.32 噸)中現地農田中不同重金屬含量。

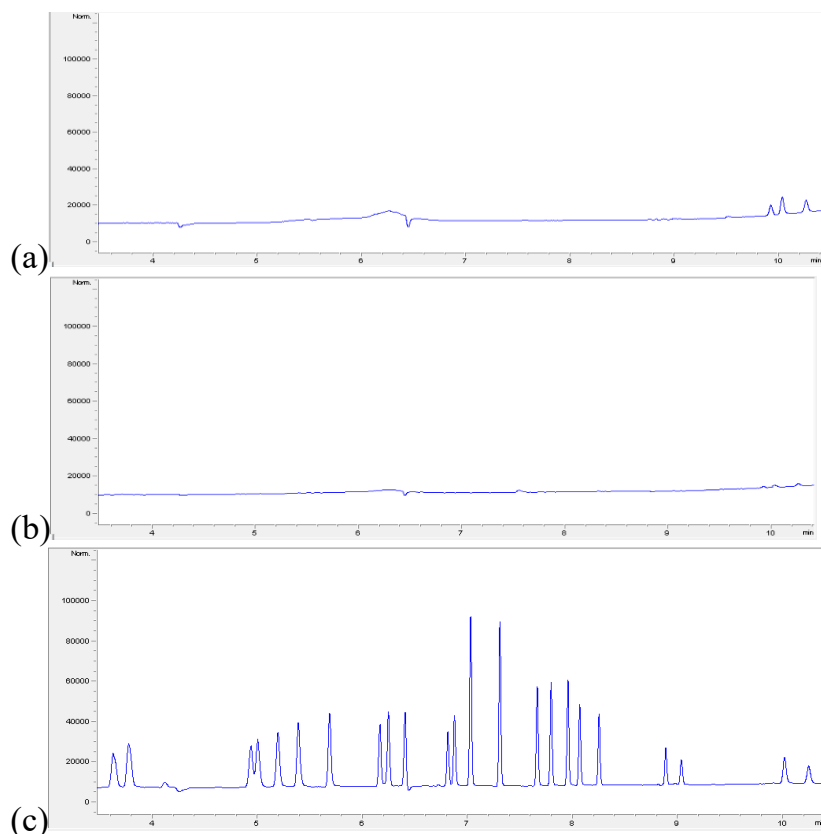
5.5.3 還原鐵降解十溴二苯醚之副產物分析

以工業級還原鐵 L25 處理十溴二苯醚水溶液，第 0 天與第 2 天之氣相層析分



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

析圖譜如圖四十四(a)、(b)所示，而(c)為多溴二苯醚標準品之圖譜。對照圖(c)，圖譜中 10 分鐘處的三個峰訊號為十溴二苯醚，與第 0 天相比，第 2 天的十溴二苯醚訊號大幅降低，但是在 10 分鐘以前並沒有出現可分辨的副產物訊號。



圖四十四 (a)第 0 天時 L25 (4 g Fe/40 ml DecaBDE)降解 1 mg/L 十溴二苯醚水溶液之氣相層析圖。(b)第 2 天時 L25(4 g Fe/40 ml DecaBDE)降解 1 mg/L 十溴二苯醚水溶液之氣相層析圖。(c) 0.025 ppm 多種 PBDEs 標準溶液之氣相層析圖

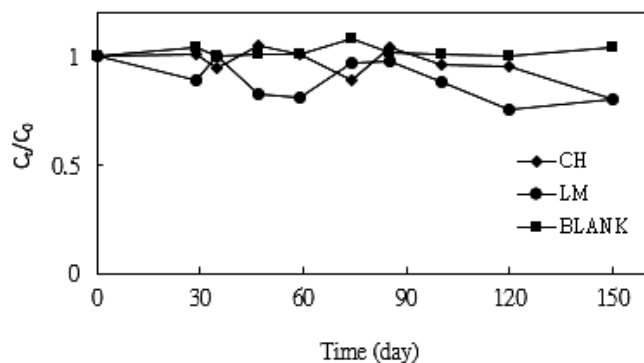
5.6 微生物去除 PBDEs 之試驗

5.6.1 篩選具降解 DBDE 能力之菌種

本試驗利用兩種厭氧活性污泥，即中興新村厭氧活性污泥(CH)與黎民社區厭氧活性污泥(LM)降解 DBDE。圖四十五為厭氧活性污泥生物降解 DBDE 之情形。DBDE 初始濃度為 5 mg/L，經過 150 天長時間以 DBDE 為基質進行馴養降解，但濃度並沒有明顯的變化情形發生，另外我們也額外添加入葡萄糖，但在此系統濃度也沒有明顯的變化情形發生，推測此兩種厭氧活性污泥尚未具有降解 DBDE 之能力，或是厭氧污泥之微生物無法適應在多溴數的環境下，又或者處於多溴數的環境對微生物是一種毒害，以至於微生物無法在此環境下利用 DBDE。



由於目前在厭氧污泥中所篩選的微生物並沒有發現具降解十溴二苯醚之能力，因此以現地中存在高濃度 PBDEs 的土壤，富集培養後，再以固態培養基分離出單一菌落並測試其降解 DBDE 之能力。



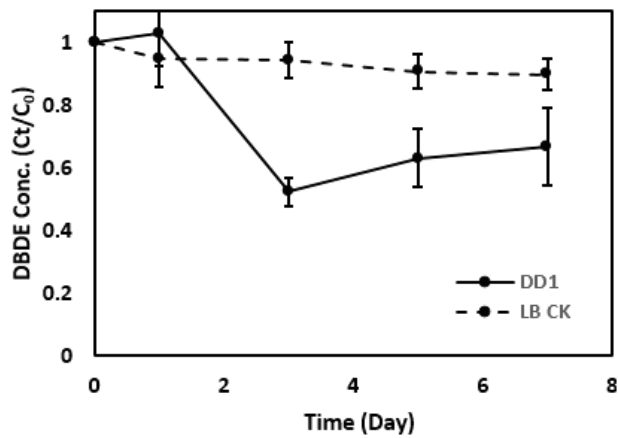
圖四十五 兩種厭氧活性生物污泥(CH 與 LM)處理 5 ppm 十溴二苯醚。

將去年 1 月採集到的現地 2 號 0-15 公分之十溴二苯醚污染土壤收集菌種，在好氧情況下，分別以低鹽 LB 培養後將十溴二苯醚作為唯一碳源篩選出能在十溴二苯醚污染中存活的細菌，並測試這些菌種是否有能力移除十溴二苯醚，DBDE 初始濃度為 1 mg/kg。結果如圖四十六至圖五十三顯示，共發現 8 種未知菌能夠在以十溴二苯醚作唯一碳源下存活 7 天，以 Degrade DBDE 縮寫命名為 DD1、DD2、DD3、DD4、DD5、DD6、DD7 與 DD8。其中有 3 種菌不具有降解十溴二苯醚之能力，分別為 DD2、DD3 與 DD4，其在 7 天中十溴二苯醚之濃度與控制組皆沒有下降。有 5 種菌具降解十溴二苯醚之能力，分別為 DD1、DD5、DD6、DD7 與 DD8，其中 DD1 在第 3 天時移除約 50% 的十溴二苯醚，在第 5 天以後十溴二苯醚的濃度雖有些微回升，但整體上來看 DD1 在 7 天下能夠移除約 40% 之十溴二苯醚。DD5 在第 1 天就能移除約 50% 之十溴二苯醚，第 3 天十溴二苯醚之移除量達到約 80%，而在第 3 天之後十溴二苯醚的濃度趨於平緩，最終移除約 60% 的十溴二苯醚。DD6 在第 1 天移除約 20% 之十溴二苯醚，第 3 天時濃度保持不變，第 4 天之後十溴二苯醚持續被移除，最後在第 7 天移除約 60% 之十溴二苯醚。DD7 在第 1 天時移除約 17% 之十溴二苯醚，第 3 天時十溴二苯醚濃度不變，之後緩慢下降，最後在第 7 天時只移除約 35% 之十溴二苯醚，是所有有能力降解菌中移除效率最差的。DD8 在第 1 天時只移除約 10% 之十溴二苯醚，之後濃度穩定下降，第 3 天移除 20%、第 5 天移除量達到 50%，在第 7 天時共移除 60% 之十溴二苯醚。在所篩選的 DBDE 降解菌株中，DD1、DD5、DD6、DD7 和 DD8 菌株有能力移除十溴二苯醚，而其中 DD7 移除效率最差，因此選擇 DD1、DD5、DD6 與 DD8 作後續 16S rDNA 定序與鑑定，確認其菌種並分辨是否屬於

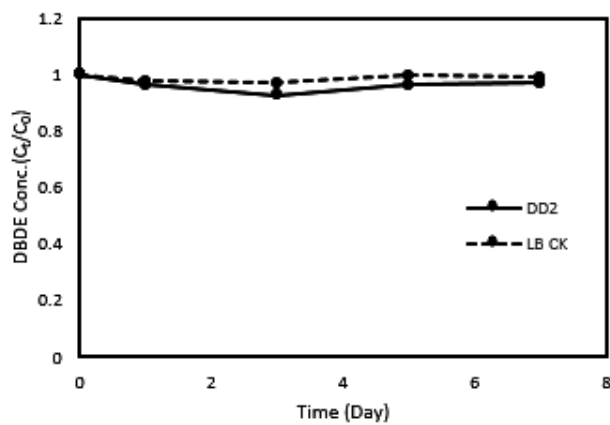


桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

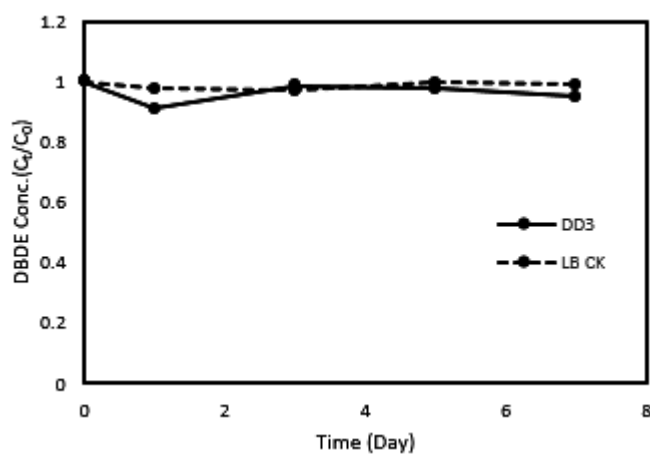
動植物或人類之病原菌，並將持續進行其在土壤中降解能力測試。



圖四十六 菌株 DD1 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



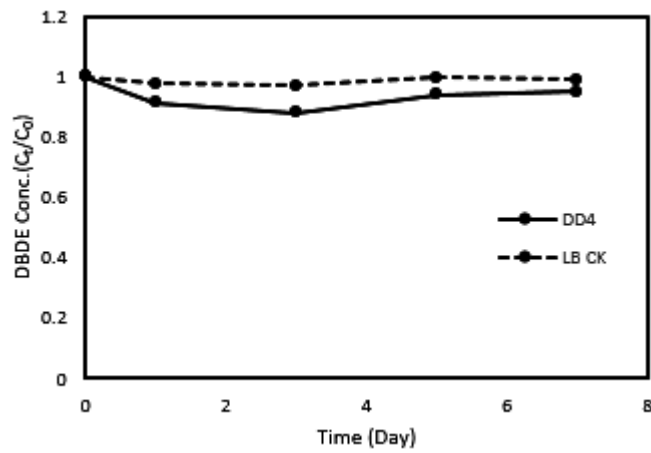
圖四十七 菌株 DD2 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



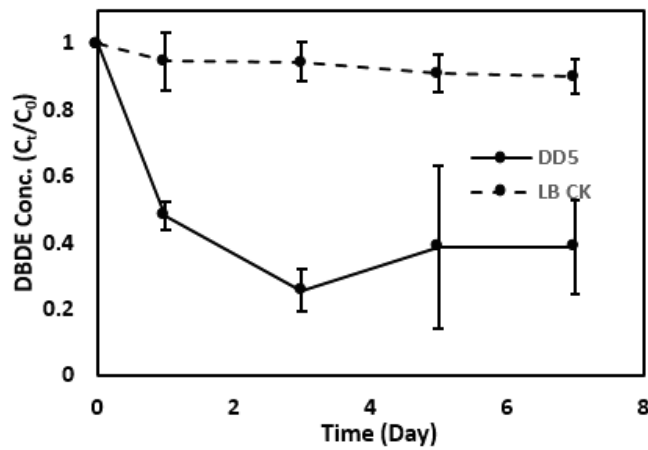
圖四十八 菌株 DD3 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



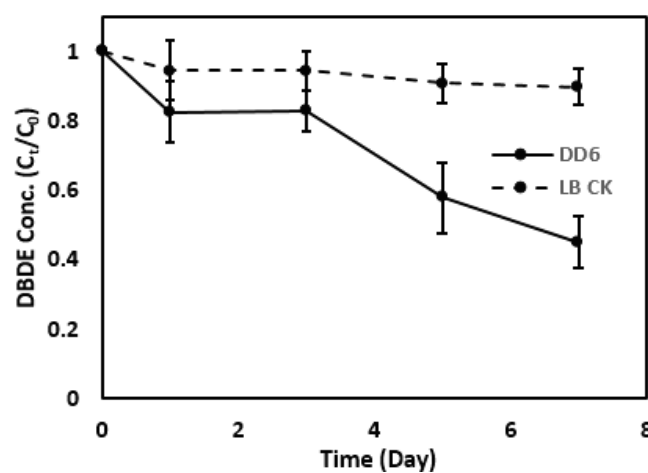
結果與討論



圖四十九 菌株 DD4 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



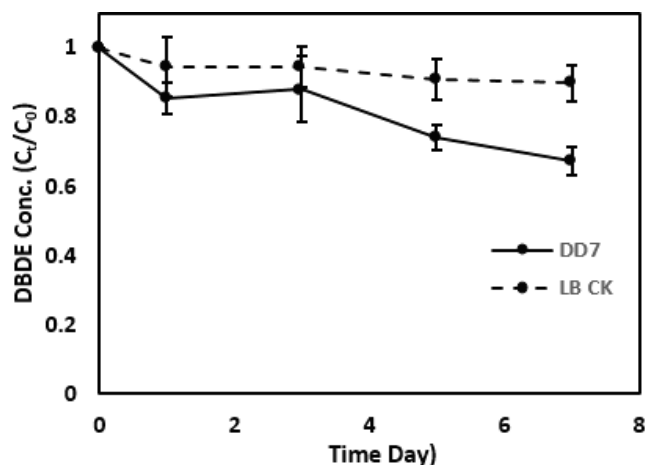
圖五十 菌株 DD5 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



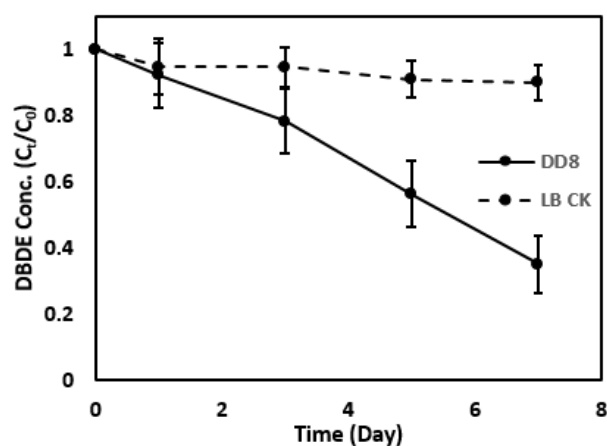
圖五十一 菌株 DD6 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

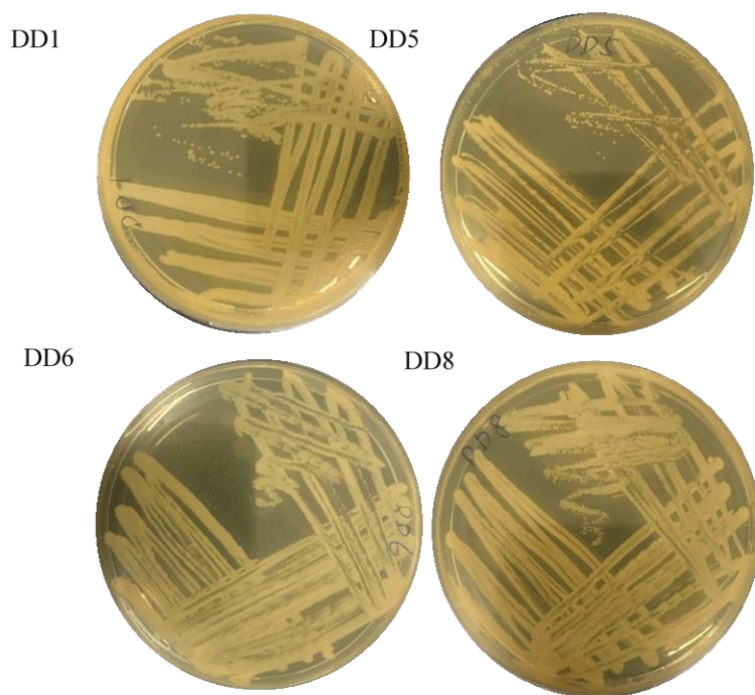


圖五十二 菌株 DD7 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。



圖五十三 菌株 DD8 處理 1 ppm 十溴二苯醚濃度變化。

圖五十四為將四種 DBDE 降解菌(DD1、DD5、DD6 與 DD8)分別塗於 LB 培養基中，隔夜培養觀察其菌落型態。DD1 之菌落呈淡黃色平滑圓圈狀，是四種菌中最大的，並且各個菌落間距較大，單位面積中含有最少的菌落。DD5 之菌落呈黃色平滑圓圈狀，菌落在四種菌中次大，各菌落間距也較大，單位面積中含有次少的菌落。DD6 之菌落呈黃色平滑部分中分散白色凸起圓圈狀，各菌落在四種菌中次小，整體為兩同心圓狀，中心的圓為白色而四周外部為黃色，單位面積中含有次多的菌落。DD8 之菌落為黃色略凸起圓圈狀，菌落在四種菌中最小，且間距也最小，單位面積中含有最多的菌落。



圖五十四 DD1、DD5、DD6 與 DD8 四方塗盤圖。

將四種未知菌序列進行 NCBI 資料庫比對，四種菌之序列顯示於附表一。發現 DD1 為 *Pseudomonas fluorescens* 是一種革蘭氏陰性菌，能幫助植物的根抵抗病原菌的侵襲，也在過去研究中發現該菌種分解芳香族化合物生物安全度為 1。DD5 為 *Bacillus megaterium strain*，是一種革蘭氏陽性菌，其生物安全度為 1。DD6 為 *Rhizobium sp. Strain*，是一種革蘭氏陰性菌，能行固氮作用，其生物安全度為 1。DD8 為 *Arthrobacter sp. Strain*，是一種革蘭氏陽性菌，其生物安全度為 1。因為這四種菌生物安全度皆為 1，皆不是人類或動植物的病原菌，因此進行後續十溴二苯醚降解試驗。

5.6.2 篩選微生物處理 DBDE 試驗

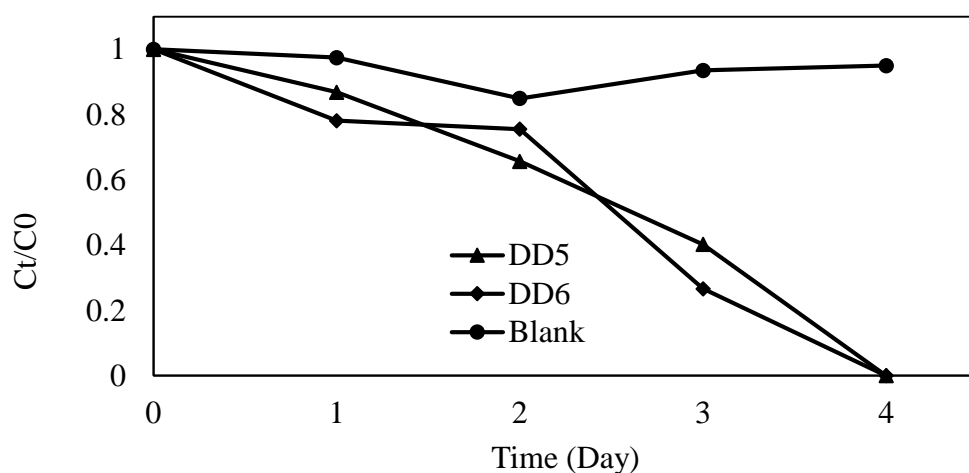
在先前菌篩選出之 4 種菌作後續添加於 1 mg/kg 之污染土水溶液，圖五十五將滅菌後的 1.5 g 十溴二苯醚污染土壤、2.5 ml 去離子水與 0.25 ml，O.D 值為 0.400 之 DD5 與 DD6 菌液分別放入 4 ml 棕色瓶在 25°C、120 rpm 恆溫處理下培養 4 天，並分 0、1、2、3 及 4 天採點分析，結果顯示，第 2 天 DD5 能降解約 25% 的十溴二苯醚，DD6 則降解 35% 的十溴二苯醚，在第 3 天時 DD5 能降解約 60% 的十溴二苯醚，而 DD6 則降解 73% 的十溴二苯醚，DD5 的速率常數為 0.13 (day^{-1})，DD6 的速率常數為 0.17 (day^{-1})。圖五十六為將滅菌後的 1.5 g 十溴二苯醚污染土壤、加入 2.5 ml 去離子水配置成污染土水溶液，與 0.25 ml，O.D 值為



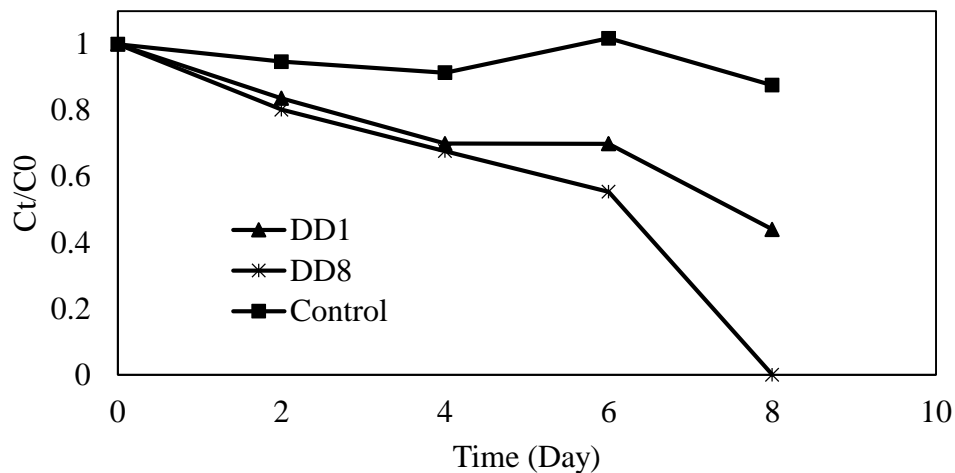
桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

0.400 之 DD1 與 DD8 分別放入 4 ml 棕色瓶在 25°C、120 rpm 恆溫處理下處理 8 天，並分 0、2、4、6 及 8 天採點分析，顯示兩種菌都能穩定降解十溴二苯醚，DD1 的降解速率為 0.040 (day^{-1})，並且以 DD5 之降解能力最佳，其降解速率為 0.042 (day^{-1})，後續比較零價鐵、微生物以及零價鐵與微生物結合對十溴二苯醚的降解效率差異。

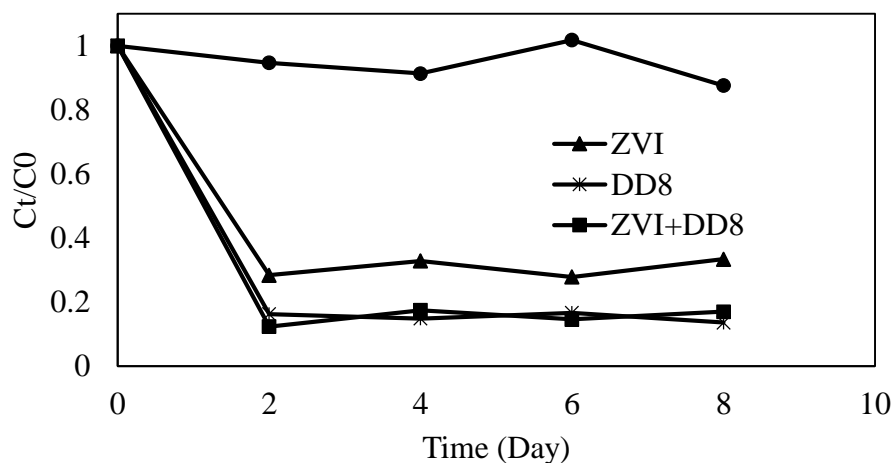
圖五十七以零價鐵 L25 及 DD8 分別添加與混合添加作為劑量測試實驗，在 1 ppm 之 1.5 g 污染土壤加入 2.5 ml 去離子水配置成污染土水溶液，空白組為不含微生物和零價鐵，控制組中分別加入 0.25 ml，O.D 值為 0.400 之 DD8 與 0.6 g 零價鐵，實驗組則共同加入 0.25 ml，O.D 值為 0.400 之 DD8 和 0.6 g 零價鐵進行試驗，在第 2 天時，只以零價鐵處理的控制組降解 72% 的十溴二苯醚，只以 DD8 處理的組別降解 84% 的十溴二苯醚，而混合零價鐵與 DD8 的實驗組降解 88% 的十溴二苯醚，在第 4 天後 3 種組別的十溴二苯醚濃度皆不再下降，初步發現加入 DD8 之組別移除十溴二苯醚的速率較高，但在混合組別上並無顯著差異，微生物 DD8 加上零價鐵比起單獨使用零價鐵有更好的十溴二苯醚移除效果。因本次試驗所配製的土壤及零價鐵為先前零價鐵試驗之等比例縮減，十溴二苯醚濃度雖皆為 1 mg/kg，但在十溴二苯醚總量上，本次零價鐵與微生物混合試驗較先前零價鐵試驗少，導致移除所需時間更短，缺乏更密集之濃度變化時間點。因此進行第 0 天到第 2 天間作採點分析，重新計算速率常數，並將加入 DD1、DD5 與 DD6 這 3 種篩選出的菌種與零價鐵混合進行實驗。



圖五十五 DD5 與 DD6 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)中十溴二苯醚之濃度變化。



圖五十六 DD1 與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)中十溴二苯醚之濃度變化。



圖五十七 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。

5.6.3 微生物結合零價鐵去除 DBDE 試驗

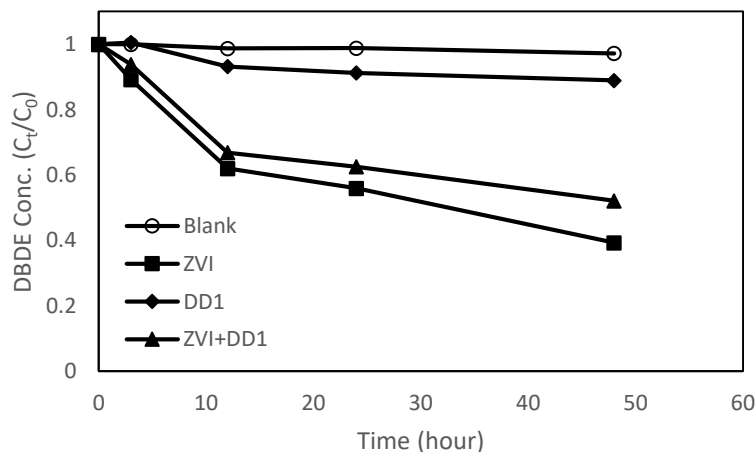
圖五十八至圖六十一為將四種菌分別與零價鐵混合處理 1 mg/kg, 1.5g 之十溴二苯醚污染土壤水溶液，將 1.5 g 十溴二苯醚污染土壤加入 2.5 ml 去離子水配置成污染土水溶液，空白組為不含微生物和零價鐵，控制組中分別加入 0.25 ml, O.D 值為 0.400 之 DD1、DD5、DD6、DD8 與 0.6 g 零價鐵，實驗組則將 0.25 ml, O.D 值為 0.400 之 DD1、DD5、DD6 與 DD8 搭配 0.6 g 零價鐵進行試驗，並以 0、3、12、24 及 48 小時進行採點分析。

圖五十八可以看出，在 48 小時下，DD1 只移除約 12% 之十溴二苯醚，而在微生物與零價鐵搭配之實驗組，在 12 小時中移除約 33% 之十溴二苯醚，24 小時



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

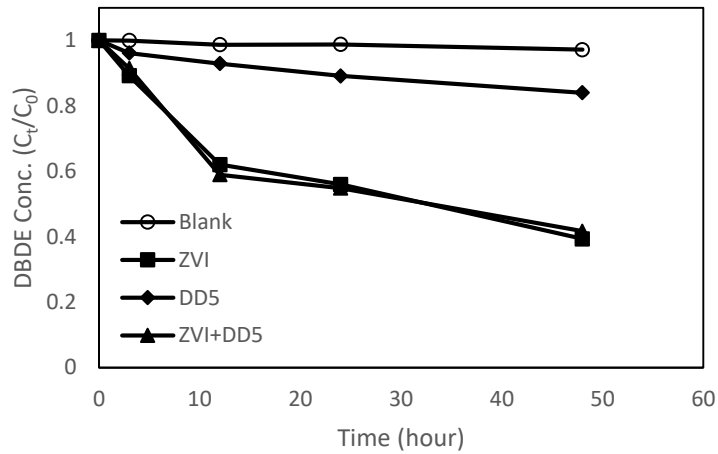
下移除 38% 之十溴二苯醚，並在 48 小時下移除約 48% 之十溴二苯醚。圖五十九顯示，在 24 小時下，DD5 移除約 11 % 之十溴二苯醚，而在 48 小時中移除 15% 之十溴二苯醚，DD5 相較於 DD1 之移除速率較高，另外在微生物與零價鐵搭配之實驗組，在 12 小時中移除約 42% 之十溴二苯醚，24 小時下移除 46% 之十溴二苯醚，並在 48 小時下移除約 58% 之十溴二苯醚。圖六十中，在 12 小時下，DD6 移除約 10% 之十溴二苯醚，但在 24 小時中十溴二苯醚濃度略為上升，最後在 48 小時中移除 7% 之十溴二苯醚，DD6 在四種菌當中移除速率最慢，另外在微生物與零價鐵搭配之實驗組，在 12 小時中能夠移除約 33% 之十溴二苯醚，24 小時下移除 47% 之十溴二苯醚，並在 48 小時下移除約 58% 之十溴二苯醚。圖六十一中，DD8 在第 3 個小時中即能移除約 7% 之十溴二苯醚，但之後濃度下降緩慢，最後在 48 小時後僅能移除約 10% 之十溴二苯醚，在加入零價鐵共同處理下之情況，在 12 小時中移除約 30% 之十溴二苯醚，48 小時後達到 50% 之移除率。整體來看，在添加零價鐵之處理中能在 48 小時中迅速移除十溴二苯醚，當含有零價鐵時移除率甚至高達 60%，唯加入微生物與之共同處理下些微降低移除速率，介於 48% 至 58% 間，顯示微生物會降低零價鐵移除十溴二苯醚之能力，其結果與圖五十八較不相同，但對於移除十溴二苯醚的能力，微生物與零價鐵皆能達成，未來也將持續研發與零價鐵搭配處理之方法，祈能研究出增強移除效率之配置。



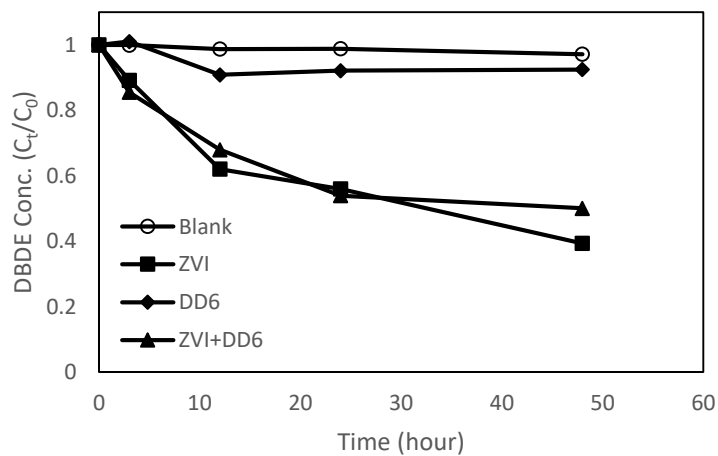
圖五十八 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD1 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。



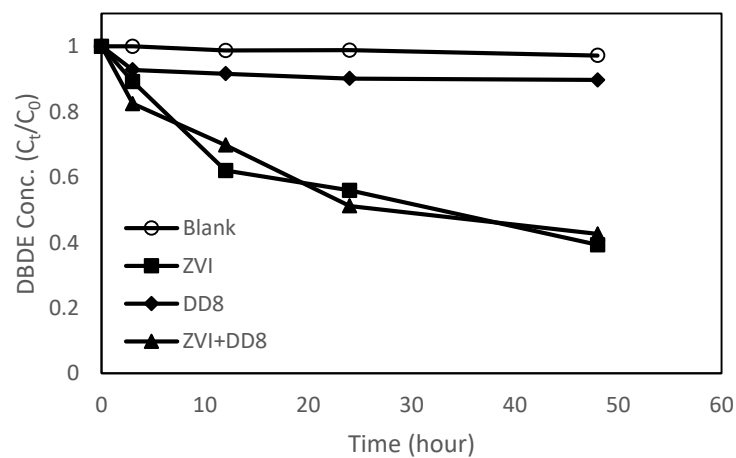
結果與討論



圖五十九 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD5 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。



圖六十 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD6 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。



圖六十一 零價鐵(0.6 g/4 g)與 DD8 處理 1 ppm 污染土壤(4 g)後十溴二苯醚濃度變化。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

表二十二為零價鐵與微生物在 48 小時下之十溴二苯醚移除速率常數比較表，單獨加入微生物於土壤中之移除十溴二苯醚表現較差但也能穩定移除，當單獨加入零價鐵時能較有效的移除十溴二苯醚，而零價鐵與微生物混合處理時會些微降低移除速率。目前實驗發現的零價鐵與微生物混合處理導致多溴二苯醚降解速率略微下降之現象，可能由於實驗中土壤溶液因浸水呈還原態，較適合零價鐵還原多溴二苯醚；而現地篩選出的微生物為好氧菌，在缺氧的情況下難以生存，同時亦會去消耗零價鐵供應的電子，從而導致抑制降解的現象發生。因此也建議整治前應先進行現地土壤氧化還原狀態、有機碳、pH 值等分析，上述值若太低則不利微生物處理，使用時亦須注意微生物生長情形，並適時添加營養鹽。

表二十二 零價鐵與四種菌株降解十溴二苯醚之生物降解速率常數(k)與移除效率

	k (day ⁻¹)	移除效率 (%)
DD1	0.027	11
DD5	0.035	16
DD6	0.018	7
DD8	0.017	10
ZVI	0.19	60
ZVI + DD1	0.14	48
ZVI + DD5	0.18	58
ZVI + DD6	0.14	50
ZVI + DD8	0.17	57

5.6.4 微生物結合零價鐵降解十溴二苯醚之副產物分析

取微生物結合零價鐵降解十溴二苯醚試驗中 6 個萃取液樣品送檢驗單位，嘗試取得降解副產物之資訊，數據如附表六。其中，Hexane 1 是以微生物 DD8 降解處理 0 小時，Hexane 2 是以零價鐵 L25 降解處理 0 小時，Hexane 3 為以微生物 DD8 降解處理 24 小時，Hexane 4 是以零價鐵 L25 降解處理 24 小時，Hexane 5 是以 DD8 和 L25 混合處理 0 小時，Hexane 6 為以 DD8 和 L25 混合處理 24 小時。十溴二苯醚初始濃度皆為 1 mg/kg，於 4 ml 土壤水溶液中，微生物初始吸光度皆調配至 O.D. = 1.0，零價鐵之劑量皆為 0.15 g/ml。結果顯示，不論以微生物、零價鐵或是零價鐵搭配微生物皆能有效降解十溴二苯醚，並以零價鐵之效率為最高，但其中零價鐵搭配微生物組別之十溴二苯醚濃度略微上升推測和先前添加微生物反而略微抑制降解速率的情況相符。而在降解副產物中，大部份觀察到



十溴二苯醚將脫一溴轉變為 BDE-206 或 BDE-207，因此推測在反應 24 小時中，十溴二苯醚的降解副產物為九溴二苯醚。

5.7 結論與建議

桃園一工廠旁污染農田土壤中多溴二苯醚在先前計畫中測得濃度高達 2.0 mg/kg，並在今年測得濃度仍高達 1.18 mg/kg，且主要為十溴二苯醚，皆遠高於國外 PBDEs 的環境中濃度，並且污染濃度有向下移動的趨勢，但鑒於近年來的研究報告與國際間的重視程度，對於 PBDEs 的持續監控及整治有其迫切性及必要性。

土壤採樣分析對比往年結果與委外分析後，發現在特定區域中仍含有高濃度的 PBDEs，大部分為十溴二苯醚，並有向下擴散之趨勢，可能由於土壤淋洗作用導致污染下潛移動。而在污染整治的部分，零價鐵試驗中，4 種還原鐵粉在十溴二苯醚水溶液 48 小時後的移除率可達到約 60%，其中 L25 移除 DBDE 時，溴離子釋出率達約 20%。而不同鐵與水配比的零價鐵處理污染土壤試驗中，5 g 還原鐵搭配 5 mL 水為最佳配比，可於 21 天內移除約 80% 的十溴二苯醚；而 1 g 還原鐵搭配 5 mL 水之配比移除效果次之，可於 21 天內移除約 70% 的十溴二苯醚。由此顯示高劑量的鐵添加量效果雖然較好，但低劑量的添加量移除效率也並未相差甚遠，考量鐵粉對於農田與環境之影響，將優先以低劑量處理污染農田，並根據不同污染程度逐量添加還原鐵添加量。

在微生物方面，所選用之厭氧污泥之微生物較難降解 PBDEs，所以改以現地土壤當作篩選基質，已篩選出 4 種具移除十溴二苯醚能力之菌種，且不具有致病性。而在微生物處理污染土壤之試驗中，以 DD6 與 DD5 的表現最佳，兩者的降解速率常數分別為 0.17 (day^{-1}) 與 0.13 (day^{-1})。在微生物與零價鐵混合處理試驗中，單獨使用零價鐵的降解速率常數為 0.19 (day^{-1})，混合處理則介在 0.14 (day^{-1}) 至 0.18 (day^{-1})。結果顯示添加微生物使零價鐵之移除能力些微下降，與零價鐵在土壤中之反應動力結果相比，似乎由零價鐵主導反應，顯示零價鐵對於 PBDEs 的污染整治占有重要角色。然而現地亦存在微生物，所以零價鐵仍然會與微生物作用，因此未來仍需研討微生物是否可能扮演輔助的角色進行整治。

本計畫之成果提供桃園地區一受到 PBDEs 嚴重污染農田之濃度監測數據，試驗還原鐵對現地土壤水溶液中 DBDE 移除效果，且從現地土壤中篩選出有降解 DBDE 能力之微生物菌株，並探討還原鐵結合微生物移除土壤水溶液中 DBDE 之效果。未來需進行持續監測此高污染場址土壤與其不同深度之濃度以外，也



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

需持續研究更佳之現地整治技術，研討如何將最佳技術應用於實際現地整治，以及評估技術之成本效益。



六、參考文獻

- Abbasi, G., Li, L., Breivik, K., 2019. *Global Historical Stocks and Emissions of PBDEs. Environmental science & technology*.
- Bieniek, D., Bahadir, M., Korte, F., 1989. *Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds. Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS.*
- Branchi, I., 2003. Polybrominated diphenyl ethers : neurobehavioral effects following developmental exposure. *Neurotoxicology* 24, 449-462.
- Breivik, K., Armitage, J.M., Wania, F., Jones, K.C., 2014. Tracking the global generation and exports of e-waste. Do existing estimates add up? *Environmental science & technology* 48, 8735-8743.
- Chen, Y., Li, J., Chen, L., Chen, S., Diao, W., 2012. Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). *Procedia environmental sciences* 16, 552-559.
- Cheng, J.-O., Ko, F.-C., 2018. Occurrence of PBDEs in surface sediments of metropolitan rivers: Sources, distribution pattern, and risk assessment. *Science of the Total Environment* 637, 1578-1585.
- Cheng, Z., Wang, Y., Wang, S., Luo, C., Li, J., Chaemfa, C., Jiang, H., Zhang, G., 2014. The influence of land use on the concentration and vertical distribution of PBDEs in soils of an e-waste recycling region of South China. *Environmental pollution* 191, 126-131.
- Chiou, C.T., Sheng, G., Manes, M., 2001. A partition-limited model for the plant uptake of organic contaminants from soil and water. *Environmental science & technology* 35, 1437-1444.
- Chou, T.-H., Ou, M.-H., Wu, T.-Y., Chen, D.-Y., Shih, Y.-h., 2019. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan. *Chemosphere* 236, 124117.
- Dien, N.T., Hirai, Y., Miyazaki, T., Sakai, S., 2016. Factors influencing atmospheric concentrations of polybrominated diphenyl ethers in Japan. *Chemosphere* 144, 2073-2080.
- Giordano, G., Kavanagh, T.J., Costa, L.G., 2008. Neurotoxicity of a polybrominated diphenyl ether mixture (DE-71) in mouse neurons and astrocytes is modulated by intracellular glutathione levels. *Toxicology and applied pharmacology* 232, 161-168.
- Gu, S.Y., Ekpeghere, K.I., Kim, H.Y., Lee, I.S., Kim, D.H., Choo, G., Oh, J.E., 2017. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation. *Sci Total Environ* 601-602, 1182-1191.
- Ilyas, M., Sudaryanto, A., Setiawan, I.E., Riyadi, A.S., Isobe, T., Takahashi, S., Tanabe, S., 2011. Characterization of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in sediments from riverine and coastal waters of Surabaya, Indonesia. *Marine pollution bulletin* 62, 89-98.
- Ji, K., Choi, K., Giesy, J.P., Musarrat, J., Takeda, S., 2011. Genotoxicity of Several Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Hydroxylated PBDEs, and Their Mechanisms of Toxicity. *Environmental Science & Technology* 45, 5003-5008.
- Kim, J., Kang, J.H., Choi, S.D., Zhu, J., Chang, Y.S., 2018. Levels of polybrominated diphenyl ethers in the Korean metropolitan population are declining: A trend from 2001 to 2013. *Environmental toxicology and chemistry* 37, 2323-2330.
- Kim, U.J., Yen, N.T., Oh, J.E., 2014. Hydroxylated, methoxylated, and parent polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the inland environment, Korea, and potential OH- and MeO-BDE source. *Environ Sci Technol* 48, 7245-7253.
- Lee, E., Kim, T.H., Choi, J.S., Nabanata, P., Kim, N.Y., Ahn, M.Y., Jung, K.K., Kang, I.H., Kim, T.S., Kwack, S.J., Park, K.L., Kim, S.H., Kang, T.S., Lee, J., Lee, B.M., Kim, H.S., 2010.



- Evaluation of liver and thyroid toxicity in Sprague-Dawley rats after exposure to polybrominated diphenyl ether BDE-209. The Journal of Toxicological Sciences* 35, 535-545.
- Leung, A.O., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., Wong, M.H., 2007. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China. *Environmental science & technology* 41, 2730-2737.
- Li, B., Sun, S.J., Huo, C.Y., Li, W.L., Zhu, N.Z., Qi, H., Kong, L.J., Li, Y.F., Ma, W.L., 2016a. Occurrence and fate of PBDEs and novel brominated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin, China. *Environ Sci Pollut Res Int* 23, 19246-19256.
- Li, W.L., Huo, C.Y., Liu, L.Y., Song, W.W., Zhang, Z.F., Ma, W.L., Qiao, L.N., Li, Y.F., 2016b. Multi-year air monitoring of legacy and current-use brominated flame retardants in an urban center in northeastern China. *Sci Total Environ* 571, 633-642.
- Li, Y., Lin, T., Hu, L., Feng, J., Guo, Z., 2016c. Time trends of polybrominated diphenyl ethers in East China Seas: Response to the booming of PBDE pollution industry in China. *Environ Int* 92-93, 507-514.
- Liu, J., Lu, G., Zhang, F., Nkoom, M., Yan, Z., Wu, D., 2018. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in a large, highly polluted freshwater lake, China: occurrence, fate, and risk assessment. *International journal of environmental research and public health* 15, 1529.
- Lv, Q.-Y., Wan, B., Guo, L.-H., Zhao, L., Yang, Y., 2015. In vitro immune toxicity of polybrominated diphenyl ethers on murine peritoneal macrophages: Apoptosis and immune cell dysfunction. *Chemosphere* 120, 621-630.
- Macaulay, L.J., Chen, A., Rock, K., Dishaw, L., Dong, W., Hinton, D.E., Stapleton, H.M., 2015. Developmental toxicity of the PBDE Metabolite 6-OH-BDE-47 in Zebrafish and the Potential Role of Thyroid Receptor β . *Aquatic toxicology (Amsterdam, Netherlands)* 168, 38-47.
- Mahmood, A., Malik, R.N., Syed, J.H., Li, J., Zhang, G., 2015. Dietary exposure and screening-level risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechloran plus (DP) in wheat, rice, soil and air along two tributaries of the River Chenab, Pakistan. *Chemosphere* 118, 57-64.
- McGrath, T.J., Ball, A.S., Clarke, B.O., 2017. Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles. *Environ Pollut* 230, 741-757.
- Metelkova, L., Zhakovskaya, Z., Kukhareva, G., Rybalko, A., Nikiforov, V., 2019. Occurrence of PCDD/PCDFs, dioxin-like PCBs, and PBDEs in surface sediments from the Neva River and the Eastern Gulf of Finland (Russia). *Environmental Science and Pollution Research* 26, 7375-7389.
- Mwangi, J.K., Lee, W.-J., Wang, L.-C., Sung, P.-J., Fang, L.-S., Lee, Y.-Y., Chang-Chien, G.-P., 2016. Persistent organic pollutants in the Antarctic coastal environment and their bioaccumulation in penguins. *Environmental pollution* 216, 924-934.
- O'Driscoll, K., Robinson, J., Chiang, W., Chen, Y., Kao, R., Doherty, R., 2016. The environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in western Taiwan and coastal waters: evaluation with a fugacity-based model. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 13222 -13234.
- Park, S., Kim, S., Lee, J., Lim, J.-E., Moon, H.-B., Lee, H.-K., Kho, Y., 2018. Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Soil and Vegetation from South Korea. *ISEE Conference Abstracts*.
- Peng, Y.H., Chen, M.K., Shih, Y.H., 2013. Adsorption and sequential degradation of polybrominated diphenyl ethers with zerovalent iron. *J Hazard Mater* 260, 844-850.



- Rotander, A., van Bavel, B., Polder, A., Riget, F., Auethunsson, G.A., Gabrielsen, G.W., Vinkingsson, G., Bloch, D., Dam, M., 2012. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine mammals from Arctic and North Atlantic regions, 1986-2009. *Environ Int* 40, 102-109.
- Shih, Y.H., Chou, H.L., Peng, Y.H., 2012a. Microbial degradation of 4-monobrominated diphenyl ether with anaerobic sludge. *J Hazard Mater* 213-214, 341-346.
- Shih, Y.H., Chou, H.L., Peng, Y.H., Chang, C.Y., 2012b. Synergistic effect of microscale zero-valent iron particles combined with anaerobic sludges on the degradation of decabromodiphenyl ether. *Bioresour Technol* 108, 14-20.
- Shih, Y.H., Tai, Y.T., 2010. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere* 78, 1200-1206.
- Shih, Y.H., Wang, C.K., 2009. Photolytic degradation of polybromodiphenyl ethers under UV-lamp and solar irradiations. *J Hazard Mater* 165, 34-38.
- Trinh, M.M., Tsai, C.L., Chang, M.B., 2019. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various aqueous samples in Taiwan. *Science of the total environment* 649, 388-395.
- Tso, C.-P., Shih, Y.-H., 2017. The influence of carboxymethylcellulose (CMC) on the reactivity of Fe NPs toward decabrominated diphenyl ether: The Ni doping, temperature, pH, and anion effects. *Journal of hazardous materials* 322, 145-151.
- Venier, M., Salamova, A., Hites, R.A., 2015. Halogenated flame retardants in the Great Lakes environment. *Acc Chem Res* 48, 1853-1861.
- Wang, G., Peng, J., Xu, X., Zhang, D., Li, X., 2016. Polybrominated diphenyl ethers in sediments from the Southern Yellow Sea: Concentration, composition profile, source identification and mass inventory. *Chemosphere* 144, 2097-2105.
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C.W.N., Xing, Y., Shang, L., 2012. Remediation of mercury contaminated sites - A review. *Journal of Hazardous Materials* 221, 1-18.
- Wang, L.-C., Hsi, H.-C., Wang, Y.-F., Lin, S.-L., Chang-Chien, G.-P., 2010. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environmental Pollution* 158, 1595-1602.
- Wang, R., Tang, T., Xie, J., Tao, X., Huang, K., Zou, M., Yin, H., Dang, Z., Lu, G., 2018. Debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and their conversion to polybrominated dibenzofurans (PBDFs) by UV light: Mechanisms and pathways. *Journal of hazardous materials* 354, 1-7.
- Wang, X.T., Chen, L., Wang, X.K., Zhang, Y., Zhou, J., Xu, S.Y., Sun, Y.F., Wu, M.H., 2015. Occurrence, profiles, and ecological risks of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in river sediments of Shanghai, China. *Chemosphere* 133, 22-30.
- Yang, C.-Y., Wu, S.C., Lee, C.-C., Shih, Y.-h., 2018a. Translocation of polybrominated diphenyl ethers from field-contaminated soils to an edible plant. *Journal of hazardous materials* 351, 215-223.
- Yang, C., Shih, Y., 2013. Comparison of microwave-assisted extraction and ultrasonic extraction on recovery for monobrominated diphenyl ether in root crops. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science* 51, 1-6.
- Yang, C.Y., Chang, M.L., Wu, S.C., Shih, Y.H., 2017. Partition uptake of a brominated diphenyl ether by the edible plant root of white radish (*Raphanus sativus* L.). *Environ Pollut* 223, 178-184.
- Yang, C.Y., Wu, S.C., Lee, C.C., Shih, Y.H., 2018b. Translocation of polybrominated diphenyl ethers from field-contaminated soils to an edible plant. *J Hazard Mater* 351, 215-223.
- Yin, W., Zhang, Y., Wang, P., Zheng, S., Zhu, C., Han, X., Zhang, Q., Liang, Y., Jiang, G., 2018. Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in feather and muscle of the



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

- birds of prey from Beijing, China. *Ecotoxicology and environmental safety* 165, 343-348.
- Yun, S.H., Addink, R., McCabe, J.M., Ostaszewski, A., Mackenzie-Taylor, D., Taylor, A.B., Kannan, K., 2008. Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in sediment and floodplain soils of the Saginaw River watershed, Michigan, USA. *Archives of environmental contamination and toxicology* 55, 1-10.
- Zhang, A.Y., Wang, W.K., Pei, D.N., Yu, H.Q., 2016. Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO₂ hybrid photocatalyst. *Water Res* 92, 78-86.
- Zhang, J.-h., Zhang, Z., Chen, G.-h., 2015. Distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soils of a previous E-waste processing center. *Toxicological & Environmental Chemistry* 98, 204-215.
- Zhao, L., Jiang, J., Chen, C., Zhan, S., Yang, J., Yang, S., 2017. Efficiency and mechanism of the phytoremediation of decabromodiphenyl ether-contaminated sediments by aquatic macrophyte *Scirpus validus*. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 12949-12962.
- 行政院環境保護署毒物及化學物質局, 化學物質環境流布調查成果手冊 -107 年版-.
- 李俊璋, 田倩蓉, 孫逸民, 2014. 103-104 年度毒性化學物質環境流布背景調查計畫 (第一年).
- 陳怡伶等人 (2013) 固定污染源戴奧辛及重金屬排放調查及管制計畫。行政院環保署報告編號 EPA-102-FA12-03-A096。中興工程顧問股份有限公司, 台北市。



附表一 四種菌株16S rDNA定序結果。

DD1	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	TGTAGCACGTGTGTAGCCCAGGCCG- TAAGGGCCATGATGACTTGAC- GTCATCCCCAC- CTTCTCCGGTTTGTACACGGCAGTCT CCTTAGAGTGCCCACCATAAC- GTGCTGGTAACTAAGGACAAGGGTT- GCGCTCGTTACGG- GACTTAACCCAACATCTCACGACACG AGCTGACGACAGCCATGCAGCAC- CTGTGTCAGAGTTCCCGAAGGCAC- CAATCCATCTCTG- GAAAGTTCTCTGCATGTCAAGGCCTG GTAAGGTTCTTCGCGTT- GCTTCGAATTAAACCACATGCTCCAC- CGCTT- GTGCGGGCCCCCGTCAATTCATTTGAG TTTTAACCTTGCGGCCG- TACTCCCCAGGCGGTCAACTTAATGC GTTAGCTGCGCCAC- TAAAATCTCAAGGATTCCAAC- GGCTAGTTGACATCGTTTACGGCGTG- GACTACCAGGGTATCTAATCCTGTTTG CTCCCCACGCTTTCGCACCTCAG- TGTCAGTATCAG- TCCAGGTGGTCGCCTTCGCCAC- TGGTGTTCTTCCTATATCTACGCATT TCACCGCTACACAG
DD5	<i>Bacillus megaterium</i> strain	CGTTGCTGATCTGCGATTACTA- GCGACTCCGACTTCATGGGGTCGAG- TT- GCAGACCCCAATCCGAAGTACGACCG GCTTTTTGGGATTAGCTCCAC- CTCACAGTATCGCAACCCTTTGTAC- CGGCCATTGTAG- CATGCGTGAAGCCCAAGACATAAGGG GCATGATGATTTGACGTCGTCCCCAC- CTTCTCCGAGTTGACCCCGGCAG- TCTCCTATGAG- TCCCCGGCCGAACCGCTGGCAACATA GAACGAGGGTTGCGCTCGTTGCGG- GACTTAACCCAACATCTCACGACAC- GAGCTGAC- GACAACCATGCACCACCTGTAAACCG GCCCAAAGGGGAAAC- CACATTTCTGCGGCGGTCCGGTCCATG



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

		TCAAGCCTTGG- TAAGGTTCTTCGCGTT- GCATCGAATTAATCCG- CATGCTCCGCCGCTT- GTGCGGGCCCCCGTCAATTCCTTTGAG TTTTAGCCTTGCGGCCG- TACTCCCCAGGCGGGGCAC- TTAATGCGTTAGCTACGGCGCG- GAAAACGTGGAATGTCCCCCACACCT AGTGCCCAACGTTTACGGCATGGAC- TACCAGGG- TATCTAATCCTGTTCGCTCCCCATGCT TTCGCTCCTCAGCGTCAG- TTAATGCCCAGAGACCTGCCTTCGCC
DD6	Rhizobium sp. strain	TGATCTGCGATTACTAGCGAT- TCCAACCTCATGCACTCGAGTT- GCAGAGTG- CAATCCGAACCTGAGATGGCTTTTGGAG GATTAGCTCGACATCGCTGTCTCGCTG CCCACTGTCAACCACCATTTGTAGCAC- GTGTGTAGCCCAGCCCG- TAAGGGCCATGAGGACTT- GACGTCATCCCCACCTTCCTCTCGGCT TATCACCGGCAGTCCCCTTAGAG- TGCCCAACTAAATGCTGG- CAACTAAGGGCGAGGGTT- GCGCTCGTTGCGGGACTTAACCCAAC ATCTCACGACACGAGCTGAC- GACAGCCATGCAGCAC- CTGTTCTGGGGCCAGCCTAACTGAAG GACATCGTCTCCAATGCCCATACCCCG AATGTCAAGAGCTGG- TAAGGTTCTGCGCGTT- GCTTCGAATTAAACCACATGCTCCAC- CGCTT- GTGCGGGCCCCCGTCAATTCCTTTGAG TTTTAATCTTGCGACCG- TACTCCCCAGGCG- GAATGTTTAATGCGTTAGCTGCGCCAC CGAACAGTATACTGCCCCGAC- GGCTAACATTCATCGTTTACGGCGTG- GACTACCAGGG- TATCTAATCCTGTTCGCTCCCCACGCT TTCGCACCTCAGCGTCAGTAATGGAC- CAGTAAGCCGCCTTCGCCAC-



DD8 *Arthrobacter* sp. strain

TGGTGTTCTCCGAA-
TATCTACGAATTTACCTCTACACTCG
GAATTCCACTTACCTC
CGTTGCTGATCTGCGATTACTA-
GCGACTCCGACTTCATGGGGTCGAG-
TT-
GCAGACCCCAATCCGAACTGAGACCG
GCTTTTTGGGATTAGCTCCAC-
CTCACAGTATCGCAACCCTTTGTAC-
CGGCCATTGTAG-
CATGCGTGAAGCCCAAGACATAAGGG
GCATGATGATTTGACGTCGTCCCCAC-
CTTCCTCCGAGTTGACCCCGGCAG-
TCTCCCATGAG-
TCCCCACCATTACGTGCTGGCAACAG
GGAACAAGGGTTGCGCTCGTTGCGG-
GACTTAACCCAACATCTCACAACACA
AGCTGACAACAACCAGGCACCAC-
CGGTGAAC-
CGGCCCCAAAAGGAAAAAC-
CACATCTCTGCGGCGGTCCGGTCCAG
GTCAAGCCTTGG-
TAAGGTTCTTCGCGTT-
GCATCAAATTAATCCG-
CAGGCTCCGCCGCTT-
GTGCGGGCCCCCGTCAATTCCTTTGAT
TTTTACCCTTGCGGCCG-
TACTCCCCAGGCGGGGCAC-
TTAAGGCGTTACCTAC-
GGCGCGAAAAACGTGAAATGTCCCCC
ACACCTATTGCCCAACGTTTACGG-
CATGAACTACCAGGG-
TATCTAATCCTGTTCGCTCCCCATGCT
TTCGCTCCTCAC-
CGTCATTTAATGCCCAAAGAC-
CTGCCTTCGCCATCGGTGTTCTCCTG
A



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

附表二 108 年第一批次污染土壤篩選樣品委外分析結果

台灣檢驗科技股份有限公司

行政院環保署許可證字號:環署環檢字第035號

樣品檢驗報告

樣品編號：PL5007502.05.08.10.25

序 號	樣品編號		單位	PL5007502											PL5007510		PL5007525			
	檢驗項目	檢驗方法		1-0-15	2-0-15	3-0-15	4-0-15	5-0-15	6-0-15	7-0-15	8-0-15	9-0-15	10-0-15	11-0-15	12-0-15	13-0-15	14-0-15	15-0-15	16-0-15	17-0-15
1	BDE-17	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	3.98	4.28	13.1	4.26	5.13	7.44	62.8	66.9	175	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137
2	BDE-28	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	5.86	4.78	10.2	5.66	7.44	62.8	66.9	175	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159
3	BDE-49	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	49.4	48.0	73.5	44.6	47.6	66.9	175	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197
4	BDE-71	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	52.2	50.7	76.4	47.6	47.6	66.9	175	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197
5	BDE-47	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	148	120	180	215	215	175	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197
6	BDE-66	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	13.3	11.4	24.1	11.8	11.8	21.1	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197
7	BDE-77	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	3.21	3.66	8.03	7.41	7.41	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197	197
8	BDE-100	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	34.9	29.0	40.8	72.9	72.9	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197	197	197
9	BDE-119	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	6.19	6.92	13.6	11.4	11.4	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197	197	197	197
10	BDE-99	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	92.9	72.0	148	335	335	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197	197	197	197	197
11	BDE-85	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	1.42	1.41	4.07	9.91	9.91	2.57	1.68	137	159	197	197	197	197	197	197	197	197
12	BDE-126	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	0.985	1.76	3.35	1.68	1.68	2.15	6.93	29.7	9.94	120	2.57	1.68	137	159	197	197	197
13	BDE-154	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	186	184	240	137	137	159	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197
14	BDE-153	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	283	222	344	180	180	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197	197
15	BDE-138	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	30.3	23.8	45.4	26.9	26.9	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6	26.6
16	BDE-156	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	1.37	1.76	2.80	2.21	2.21	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75	2.75
17	BDE-184	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	123	147	180	116	116	169	169	169	169	169	169	169	169	169	169	169	169
18	BDE-183	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	942	741	1210	501	501	563	563	563	563	563	563	563	563	563	563	563	563
19	BDE-191	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	41.6	40.2	54.1	30.0	30.0	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
20	BDE-197	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	570	527	798	287	287	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380
21	BDE-196	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	522	456	824	148	148	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244
22	BDE-207	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	6390	7480	13200	4940	4940	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830	5830
23	BDE-206	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	14600	17900	35100	11000	11000	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500	14500
24	BDE-209	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	1540000	1280000	1760000	1290000	1290000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000	1320000
25	Total	NIEA M802.00B	ng/kg dw.	1560000	1310000	1820000	1310000	1310000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000	1340000

報告專用章
台灣檢驗科技股份有限公司
環安衛事業群
負責人：張若峰
實驗室主管：郭淑清

此報告是本公司依照背面所印之通用服務條款所簽發，此條款可在本公司網站<http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx>查詢。凡電子文件之格式依<http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx>之電子文件與紙本文件處理。請注意條款有關責任、賠償之限制及管轄權之約定。任何持有此文件者，請注意本公司製作之結果報告，皆係根據現場所採得之樣品，本公司僅對客戶負責。此文件不構成當事人在交易上權利之行使或義務之免除。未經本公司事先書面同意，此報告不可部份複製、任何未經授權之變更、偽造、或曲解本報告所顯示之內容，皆為不法，違犯者可能遭受法律上最嚴厲之追訴，除非另有說明，此報告結果僅對開出之樣品負責。

SGS Taiwan Ltd. 1361, Wu Kong Road, New Taipei Industrial Park, Wu Ku District, New Taipei City, Taiwan / 新北市五股區新北產業園區五工路136-1號
Member of SGS Group
SGS Taiwan Ltd. 1361, Wu Kong Road, New Taipei Industrial Park, Wu Ku District, New Taipei City, Taiwan / 新北市五股區新北產業園區五工路136-1號
Member of SGS Group
SGS Taiwan Ltd. 1361, Wu Kong Road, New Taipei Industrial Park, Wu Ku District, New Taipei City, Taiwan / 新北市五股區新北產業園區五工路136-1號
Member of SGS Group

2003



認	序	樣品	編號
---	---	----	----

報告專用章	台灣檢驗科技股份有限公司	成清
	環安衛事業群	郭淑淑
	負責人：	郭淑淑
	負責實驗室主	管：

www.sgs.com.tw

Member of SGS Group



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

附表四 108 年第一批次污染土壤篩選樣品品質確認資料

台灣檢驗科技股份有限公司
檢驗方法：多溴二苯醚檢測方法—氣相層析/高解析質譜法

樣品編號		Continuous Calibration		空白基質添加物(SK)		方法空白(BK)		樣本						管制範圍(%)					
				H2_190523	PBDE_CS3.1	PBDE_190521SK1	回收率(%)	管制範圍(%)	PBDE_190521BK1	回收率(%)	管制範圍(%)	PL5007502	PL5007505		PL5007508	PL5007510	PL5007525	回收率(%)	
標準品	檢核項目		差異度(%)	管制範圍(%)	添加量(ng)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)	回收率(%)	管制範圍(%)
	Unk	BDE-17	98.0	70-130	100	99.2	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-28	104.4	70-130	100	100.5	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-49	105.2	70-130	100	99.3	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-71	101.1	70-130	100	97.4	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-47	104.3	70-130	100	98.6	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-66	98.8	70-130	100	105.1	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-77	96.9	70-130	100	109.7	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-100	107.8	70-130	100	93.3	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-119	102.4	70-130	100	101.2	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-99	105.4	70-130	100	100.0	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-85	94.5	70-130	100	108.9	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-126	107.7	70-130	100	104.2	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-154	106.6	70-130	100	97.4	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-153	103.4	70-130	100	98.8	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-138	107.6	70-130	100	106.2	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-156	103.9	70-130	100	121.7	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-184	101.4	70-130	100	102.5	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Unk	BDE-183	103.7	70-130	100	98.9	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	BDE-191	101.3	70-130	100	111.7	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Unk	BDE-197	85.9	70-130	100	93.4	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Unk	BDE-196	83.9	70-130	100	117.1	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Unk	BDE-207	105.3	70-130	100	97.7	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Unk	BDE-206	114.0	70-130	100	108.4	50-150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Unk	BDE-209	125.2	50-200	100	102.8	40-200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-28	97.6	50-150	100	98.9	25-150	102.1	25-150	101.9	89.6	98.9	91.6	72.2	81.6	77.8	128.0	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-47	94.3	50-150	100	102.2	25-150	105.6	25-150	100.9	89.3	95.8	90.3	76.4	74.2	52.7	103.3	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-100	94.9	50-150	100	100.7	25-150	109.7	25-150	108.7	96.5	104.9	87.6	78.9	73.1	37.9	37.4	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-99	93.2	50-150	100	106.9	25-150	114.5	25-150	113.6	102.7	108.2	94.4	85.0	86.7	47.0	43.5	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-126	96.2	50-150	100	113.0	25-150	119.5	25-150	113.6	104.9	114.4	108.9	96.9	104.5	67.8	64.2	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-154	93.5	50-150	100	96.3	25-150	104.5	25-150	96.6	86.6	94.4	76.3	69.4	65.8	37.8	47.4	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-153	94.8	50-150	100	99.3	25-150	106.9	25-150	97.9	90.6	97.8	82.6	77.5	72.3	48.0	57.3	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-183	96.4	50-150	100	97.6	25-150	101.9	25-150	77.9	64.4	69.5	53.9	51.9	55.0	51.8	67.8	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-197	84.1	50-150	100	81.3	25-150	94.3	25-150	48.9	50.3	42.7	50.3	42.8	137.5	99.3	67.6	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-207	106.7	50-150	100	96.7	25-150	98.7	25-150	74.4	71.1	77.9	59.7	58.0	83.0	74.9	99.4	25-150	25-150	
IS	¹³ C ₁₂ -BDE-209	106.7	25-200	100	99.7	20-200	78.9	20-200	91.9	68.2	109.6	174.4	186.3	52.8	173.8	198.6	20-200	20-200	

附表五 108 年第二批次污染土壤篩選樣品品質確認資料

[illegible]

附表六 微生物結合零價鐵降解十溴二苯醚副產物萃取液委外分析結果

樣品檢驗報告

認 證	序 號	樣 品 編 號		單 位	PLA041001										PLA041002										PLA041003										PLA041004										PLA041005										PLA041006									
		檢驗項目	檢驗方法		Hexane 1	Hexane 2	Hexane 3	Hexane 4	Hexane 5	Hexane 6	Hexane 1	Hexane 2	Hexane 3	Hexane 4	Hexane 5	Hexane 6	Hexane 1	Hexane 2	Hexane 3	Hexane 4	Hexane 5	Hexane 6	Hexane 1	Hexane 2	Hexane 3	Hexane 4	Hexane 5	Hexane 6	Hexane 1	Hexane 2	Hexane 3	Hexane 4	Hexane 5	Hexane 6																														
	1	BDE-17	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	8.45	8.61	11.5	6.80	8.03	6.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																
	2	BDE-28	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	7.84	7.97	10.7	6.29	7.44	6.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	3	BDE-49	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	5.23	3.79	5.15	3.79	4.35	3.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	4	BDE-71	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	5.68	4.11	5.60	4.13	4.72	3.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	5	BDE-47	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	3.92	2.83	3.84	2.83	3.25	2.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	6	BDE-66	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	6.00	4.35	5.92	4.35	4.99	4.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	7	BDE-77	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	3.76	2.72	3.71	2.72	3.12	2.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	8	BDE-100	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	3.28	3.01	3.31	3.44	2.69	2.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	9	BDE-119	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	5.04	4.61	5.09	5.28	4.13	3.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	10	BDE-99	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	4.32	3.95	4.37	4.53	3.55	3.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	11	BDE-85	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	5.36	4.91	5.41	5.63	4.40	3.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	12	BDE-126	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	3.39	3.12	3.44	3.57	2.77	2.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	13	BDE-154	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	5.79	6.19	6.53	5.76	5.20	3.76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	14	BDE-153	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	10.8	8.53	11.9	8.96	8.80	6.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	15	BDE-138	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	12.6	9.01	11.5	9.71	8.08	9.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	16	BDE-156	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	20.5	14.7	18.7	15.8	13.1	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	17	BDE-184	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	14.8	10.9	11.0	11.8	10.0	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																																	
	18	BDE-183	NIEA M802.00B	ng/kg d w.	17.0	12.5	12.6	13.5	11.5																																																							

(第2頁，共2頁)

台灣檢驗科技股份有限公司

樣品編號		檢驗項目	Continuous Calibration		空白基質添加物(SK)		方法空白(BK)		樣本						管制範圍(%)			
			H3_19102S_PBDK_CS3	差異度(%)	PBDK_191026SK	添加量(ug)	回收率(%)	管別範圍(%)	PBDK_191026BK	回收率(%)	管別範圍(%)	PLA041001	PLA041002	PLA041003		PLA041004	PLA041005	PLA041006
標準品	樣品																	
Unk	Unk	BDE-17	106.4	70~130	1.00	101.4	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-28	104.4	70~130	1.00	97.6	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-49	98.8	70~130	1.00	93.8	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-71	103.9	70~130	1.00	97.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-47	100.8	70~130	1.00	95.6	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-66	105.6	70~130	1.00	101.3	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-77	103.5	70~130	1.00	100.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-100	105.5	70~130	1.00	116.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-119	104.2	70~130	1.00	118.2	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-99	102.9	70~130	1.00	111.0	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-88	89.3	70~130	1.00	112.8	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-126	103.6	70~130	1.00	114.3	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-154	98.0	70~130	1.00	98.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-153	101.5	70~130	1.00	113.2	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-138	85.0	70~130	1.00	97.8	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-156	109.3	70~130	1.00	113.0	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-184	87.5	70~130	1.00	107.5	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-183	88.8	70~130	1.00	97.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-191	96.6	70~130	1.00	99.2	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-197	96.7	70~130	1.00	111.4	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-196	102.8	70~130	1.00	102.1	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-207	106.6	70~130	1.00	94.2	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-206	97.2	70~130	1.00	85.4	50~150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Unk	Unk	BDE-209	95.1	50~200	1.00	94.2	40~200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-28	91.4	50~150	1.00	86.4	25~150	90.5	25~150	69.5	77.1	55.9	83.8	79.3	91.9	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-47	95.1	50~150	1.00	89.2	25~150	97.3	25~150	84.1	95.8	80.5	94.7	87.6	96.4	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-100	106.6	50~150	1.00	101.3	25~150	104.5	25~150	106.3	115.6	96.2	101.6	105.6	95.2	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-99	104.3	50~150	1.00	126.6	25~150	100.5	25~150	116.5	126.5	105.6	106.2	114.8	103.8	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-126	99.0	50~150	1.00	124.7	25~150	102.8	25~150	118.5	130.8	108.4	112.5	120.7	110.3	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-154	108.5	50~150	1.00	139.9	25~150	101.3	25~150	118.4	128.3	107.9	112.0	118.6	107.4	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-153	102.9	50~150	1.00	119.8	25~150	98.9	25~150	116.9	125.7	106.4	108.6	116.3	106.6	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-183	89.5	50~150	1.00	106.5	25~150	76.6	25~150	84.5	90.4	78.6	78.5	84.1	78.1	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-197	111.9	50~150	1.00	120.2	25~150	122.5	25~150	148.2	187.9	129.1	111.1	122.4	132.4	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-207	114.1	50~150	1.00	95.9	25~150	118.5	25~150	91.2	103.2	77.4	85.8	74.1	86.9	0.0	0.0	25~150
IS	IS	¹³ C ₁₃ -BDE-209	85.4	25~200	1.00	26.3	20~200	31.3	20~200	80.0	26.9	82.8	85.3	67.0	112.0	0.0	0.0	20~200





**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 31 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"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	臺灣大學農業化學系	專案主持人	施養信
專案名稱	桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探		
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欄位中。

(一) 學術面

目標達成程度 項目			申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後 半年 達成率	備註 (說明未達成原因或學術產 出發表名稱)
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		1		Fate and transport of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) in soil: identification and monitoring near a PBDE-utilizing factory in Taoyuan, Taiwan
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文					
		(2)研討會論文	1		1		Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告	1		1		已完成
	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	1				已完成
		(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)					



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

(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	結案後半年 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)
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已 核 准	發明						
			新型/設計						
			合計						
		申 請 中	發明						
			新型/設計						
			合計						
B 研發技術轉移	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	結案後半年達成率	備註 (說明未達成原因 或其他詳細資料)
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)

多溴二苯醚(polybrominated diphenylethers, PBDEs)是一種溴化阻燃劑，常用於家用與工業產品中。然而斯德哥爾摩公約已將多溴二苯醚列為持久性污染物(persistent organic pollutants, POPs)，在106年5月則將十溴二苯醚(decabrominated diphenyl ether, DBDE)列入。此些化合物不僅對環境有害，近年來有更多文獻證實PBDEs對人體等具有危害性與致癌性。本計畫將延續去年結果繼續調查桃園地區高潛勢污染土壤中PBDEs含量，並監測已知受污染農田土壤中PBDEs濃度，觀察其是否持續受到污染。此外將利用已知污染場址之現地土壤開發可能之污染整治技術。執行目標包含(1)持續監測已知高污染廠址旁農田土壤之PBDEs濃度、(2)持續蒐集國內外對於PBDEs之毒理、環境分佈及整治技術文獻，以及(3)嘗試不同條件之零價鐵處理已知受污染土壤，尋找較佳之整治條件、(4)嘗試透過富集培養法從現地篩選出可降解PBDEs之微生物。透過本計畫，監測污染農田土壤中多溴二苯醚含量並且開發可行之整治方式，以利未來污染農田之整治規劃，並提供針對PBDEs為目標污染物進行整治之參考與建議。



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

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	■研究型□模場型
計畫類別	□整治□調查■其他(調查與整治方法試驗)		主持人：施養信 教授
計畫名稱	桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一：			
1. 土壤之採樣要有代表性，注意後續採樣分析之 QA/QC。		1. 謝謝委員提醒，後續之採樣分析 QA/QC 將注意，另外土壤採樣依循公告之標準作業流程 NIEA S102.63B 操作。	
2. 對整治技術之研究時，建議進行成本效益分析。		2. 謝謝委員建議，整治技術之研究時會進行成本效益分析。	
委員二：			
1. 計畫書缺基本資料表及目錄，請補充。		1. 已補充基本資料表及目錄。	
2. 本年度計畫內容與 107 年度計畫內容頗多重複，請修正。		2. 已於申請書中修正內容，本計畫為延續性計畫，與去年主要不同點在增加整治防治初探。	
3. 計畫書缺具體查核點，請補充。		3. 已增列具體查核點於申請書中。	
4. 建議今年增加處理 PBDE 污染土壤的整治技術研究比重。		4. 謝謝委員建議，已增加零價鐵及微生物降解之整治技術比重於計畫中。	
委員三			
1. 宜強化土壤特性可能對 PBDEs 流佈影響。		1. 將強化土壤特性可能對 PBDEs 流佈影響，因 PBDEs 為疏水性有機化合物，將增加分析土壤中有機質含量。	
2. 過去科技部計畫已執行相關研究，但對實際污染土壤場址，期整治工法適用性宜對其差異評析。		2. 將對實際污染土壤場址進行整治工法適用性及其差異評析。	
委員四			
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。		1. 謝謝委員肯定。	
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		2. 謝謝委員肯定。	



<p>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”，因此，如同初審的建議，本計畫宜以整治改善為主，持續調查不應是本年度的工作重點。P. 26 擬規劃探討 Fe(0)反應與 pH 的關係，此關係已有文獻可供參考，似乎不應是本計畫的工作重點。</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。計畫研究的成果建議多以實務應用為討論重點。</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也了解。</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. 本計畫屬於延續性計畫，主持人已將所執行過計畫的研發成果彙整，並已有相關的論文發表。</p> <p>9. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。</p>	<p>3. 謝謝委員建議，由於之前有持續污染之疑慮，所以仍需要持續監測，但持續調查受污染農田比重已較去年降低。整治改善研究已提高比重。將降低 Fe(0)反應與 pH 的關係研究之比重。</p> <p>4. 謝謝委員肯定。</p> <p>5. 謝謝委員指教，計畫研究的成果將以實務應用為討論重點。</p> <p>6. 謝謝委員肯定。.</p> <p>7. 謝謝委員肯定。</p> <p>8. 謝謝委員肯定。</p> <p>9. 謝謝委員肯定。</p>
本署審查意見	計畫單位回覆
<p>本署意見： 行政管理費超出編列說明標準，另人事費編列金額有誤，請修正。</p>	<p>已修正。</p>



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

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 type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 其它	主持人：施養信 NO：A3	
計畫名稱	桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 108 年度專案成果績效自評表 A 學術產出及活動，論文兩篇已投稿，餘兩項未達成，請說明原因並改正。 2. 本計畫針對污染農田土壤中之持久性污染物多溴二苯醚含量予以監測(延續去年結果繼續調查桃園地區高潛勢污染土壤中 PBDEs 含量，觀察其是否持續受到污染)，並規劃開發可行之整治方式，以利未來污染農田之整治規劃，方向正確。 3. 本計畫已完成桃園重度污染農田與高潛勢污染場址(主要調查對象為十溴二苯醚的使用場址)附近土壤採樣，並進行零價鐵與微生物降解 DBDE 進行試驗，進度符合。 4. 零價鐵的試驗中，四種還原鐵粉在 DBDE 水溶液 48 小時後的移除率皆可達到六成左右。以不同配比的零價鐵處理污染土壤，高劑量鐵雖效果好，但低劑量還原鐵之移除效率並未相差甚遠，此結論對降低整治成本亦有助益。 5. 未來期待可降解微生物的篩選可以達成，與零價鐵的方法互相結合，以得到更佳的 PBDEs 降解效果。		1. 已修正績效自評表中的期中達成數，然期刊論文與研究報告將需至期末，有完整結果才能投稿與達成。 2. 謝謝委員。 3. 謝謝委員。 4. 謝謝委員。 5. 謝謝委員。	
委員二 1. 績效自評表其中達成數請補填列。 2. 申請計畫書審查意見回覆對照表，未		1. 謝謝委員，已補列績效自評表中的期中達成數。 2. 謝謝委員，將申請計畫書審查意見回	



<p>附於報告。</p> <p>3. 表 5-4 場址採樣記錄表，各點之採樣時間，建議分別紀錄，另天氣情形及環境並註記，如有積水。</p> <p>4. 建議期末報告時能夠說明污染物降解條件及其副產物。</p>	<p>覆對照表附於報告中。</p> <p>3. 已將各點之採樣時間、天氣情形及環境等補充紀錄於表十一場址採樣紀錄表。</p> <p>4. 已用 GC-MS 分析污染物降解副產物，將於期末報告中詳細說明結果與降解污染物之條件。</p>
<p>委員三</p> <p>1. O 祿-8 土壤於 108 年測到表土的濃度提高，請補充說明其原因。</p> <p>2. 表 5-8，根據四種還原鐵的組成，L25 與 F25 的組成差異不大，然而其效果差異頗大，請補充說明。</p> <p>3. 請補充說明四種還原鐵粉的粒徑。</p> <p>4. 請補充上述相關整治研究在污染場址執行的具體作法。</p> <p>5. 相關還原鐵的降解實驗是在瓶杯中進行，且無土壤的影響。其實驗結果是否可以直接判定可以適用於土壤整治，建議更進一步說明。</p>	<p>1. 當農田因大雨而造成積水時，DBDE 可能隨水體移動，可能導致積水處有機會測得較高濃度之 DBDE。</p> <p>2. L25 為一次還原鐵粉，F25 為二次還原鐵粉，可能是由於其工業製程不同所導致。</p> <p>3. 四種還原鐵粉之粒徑將經由顯微鏡觀察量測後，補充於報告中。</p> <p>4. 預計將以較低劑量還原鐵處理污染土壤，而針對污染濃度較高之土壤區塊再施用較高劑量還原鐵，並將還原鐵以少量多次之方式，添加於污染場址之土壤後，進行全區覆水，再以翻土機進場翻土混合。</p> <p>5. 本案之實驗設計先於水溶液狀態下研討還原鐵降解 DBDE 之能力與特性，再依序於土壤水溶液及具有土壤之系統中進行還原鐵降解 DBDE 實驗，使降解實驗之條件盡可能與處理現地土壤時之情況相同。</p>
<p>委員四</p> <p>1. 專案執行進度符合期程及工作內容。</p> <p>2. 建議 DBDE 對由水溶出而導致土壤濃度下降之效應宜評估之。</p> <p>3. 相關分析結果顯示 DBDE 降解快之主要原因含土壤攪動、淋洗或曝照揮發，宜由 DBDE 特性說明之。</p>	<p>1. 謝謝委員。</p> <p>2. DBDE 之 K_{ow} 值為 9.9 且溶解性極差，因此隨水溶出之效應不大，但有隨水重力或吸附於水中土壤有機質而向下移動之可能。</p> <p>3. 零價鐵可快速降解 DBDE，但因現地常因降雨積水，DBDE 可能隨水或水中土壤有機質而向下淋洗擴散。另外 DBDE 在 20°C 下蒸氣壓小於 10^{-4}Pa，</p>



桃園地區多溴二苯醚高污染土壤之持續調查與整治初探

	因此曝照揮發使其濃度下降之可能性較低。雖然我們先前文章(Shih and Wang, 2009)曾提出 DBDE 照射太陽光之快速降解效果，但太陽光難以穿透土壤，故曝照降解之可能性偏低。
<p>委員五</p> <p>1. 請說明 5.4 節中</p> <p>(1) 土壤 DBDE 分析濃度為何單位均為 ppm 而非以 mg/kg 呈現？</p> <p>(2) 各年 DBDE 濃度在土壤不同深度的變化，建議於圖中一併呈現，以提升純文字描述的可讀性。</p> <p>(3) 各點位及深度的 DBDE 濃度大都差異不大，如何判斷是因「DBDE 隨積水移動(P.38)」或土壤不均質/污染物分佈不均造成的結果差異？</p> <p>2. 由表 3-1 PBDE 之 $\log K_{ow}$ 為 5.9~9.9 疏水性極高</p> <p>(1) 其「隨積水移動(P.38)」的比例應不多。</p> <p>(2) 零價鐵試驗以 DBDE 配置水溶液加入不同還原鐵粉進行，如何確認其移除率是還原脫溴所至，或是吸附於玻璃瓶壁或零價鐵表面？</p> <p>3. 零價鐵於現場施做如何均勻與受污染土壤接觸避免團聚？</p>	<p>1.</p> <p>(1) 已將內文之 DBDE 濃度單位更正為 mg/kg。</p> <p>(2) 濃度變化對年份作圖已呈現於圖二十八至三十六，不同深度土壤中 DBDE 濃度歷年變化相關之文字描述補充於報告中。</p> <p>(3) 現地土壤/污染物分布不均，也可能造成各取樣點之濃度差異，但已盡量於相同地點採樣，所以推測為 DBDE 在土壤中可能由於隨積水移動，但仍會將「現地土壤/污染物分布不均，也可能造成各取樣點之濃度差異」加入報告中。</p> <p>2.</p> <p>(1) 在潮濕土壤中，DBDE 容易隨積水或吸附於土壤有機質而隨水移動(Cheng et al., 2014)。</p> <p>(2) L25 降解 DBDE 後溴離子釋出率約為 20%，LIN 約為 10%，N300 約 3%，說明還原脫溴移除 DBDE。依我們先前發表的文章(Peng et al., 2013; Shih and Tai, 2010)，吸附於零價鐵上之污染物可以持續被降解。</p> <p>3. 將鐵粉以少量多次之方式分批添加，並均勻攪拌，以避免團聚。</p>
<p>委員六</p> <p>1. 中文摘要處建議增列 DBDE(十溴二苯醚)最高測值及平均濃度，以利閱讀。</p> <p>2. P.6 全球表決通過「近」用，應為</p>	<p>1. 已於中文摘要內文處新增本案場址所測得之 DBDE 最高濃度值以及平均濃度。</p> <p>2. 謝謝委員，錯字及用字皆已修改。</p>



<p>「禁」用，另報告書中「汙」染物，應為「污」染物。</p> <p>3. 有關 3.2 國內 PBDEs 分布情形一節，表 3-3 為 102 年、圖 3-3 為 97 年度，其相關年代皆已久遠，建議更新相關數據及內容。</p>	<p>3. 謝謝委員建議，將搜尋較新文獻，於報告中更新相關數據及內容。</p>
---	---