



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

以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油 之研究

期末報告(定稿)

主辦單位： 行政院環境保護署
專案執行單位：國立宜蘭大學／環境工程學系
專案主持人：劉鎮宗 教授
專案執行期間：108 年 1 月 4 日起至
108 年 11 月 30 日止

中華民國 108 年 12 月 印製





行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會 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

☐申請計畫書 ☐期中報告
☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

計畫年度	108 年度	計畫類型	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它	主持人：	劉鎮宗 NO：C3
計畫名稱	以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油之研究		
委員審查意見		計畫單位回覆	
委員一 1. 酒廠污泥微粒之特性為何？為何其具有吸附降解地下水汽油之能力，請補充說明。 2. 所有的試驗建議能提供重複的試驗數據，才能反應這些處理的再現性。		1. p.9 (前言)有內文描述「酒廠污泥，是台灣菸酒公賣局製酒廠其污水處理流程中，由厭氧污泥、活性污泥與化學混凝污泥三者的混合物，有機質成分約 30～50 %。」和「酒廠污泥有機組成實際由豐富的微生物生質量殘體所構成，故推測其應含有眾多菌種的孢子等繁殖體，我們冀望由這些微生物群篩選出能快速有效降解地下水中汽油的優勢菌種。」。p.54 顯示，本研究由酒廠污泥純化篩出了形態各具特色的 4 種汽油降解菌；就像一般土壤一樣，裡頭也自然存在汽柴油的降解菌。p.10 的內文和圖 2.1 顯示酒廠污泥微粒的有機組成假想圖，它具有複雜的網狀結構，可以分配作用吸收汽油成分。 2. 本研究除了反應牆試驗，BTEX & MTBE 批次降解試驗皆作二重覆處理，每一次處理都打 GC 三次，因此統計圖表上的每個點位樣本都至少注射 GC 6 次。但各污染物濃度波動仍大，過於極端的數值則予刪除，再將剩餘的 4-5 個數據取平均值。所以降解試驗之圖表呈現可謂是污染物的降解「趨勢」。汽油降解的批次試驗事實上極難掌控，主要是汽油的揮發性太高，若不將瓶蓋鎖緊，逸散掉的將比被降解的還多，但若鎖緊瓶蓋，則好氧菌在五天後	



	便消失。
<p>委員二</p> <p>In-itro 可見效果，但實場應用性不高。</p>	<p>本計畫之研究內容包含「生物降解」和「吸附反應牆攔截污染團」，前者實場效能變數可能較高，但後者實場應用的可行性頗高。</p>
<p>委員三</p> <p>1. 圖 6.12~6.14 所示 MTBE 於飽和層之濃度隨試驗日程大幅震盪之原因為何？是否因採樣不具代表性亦或分析方法不正確？宜進一步確認。</p> <p>2. 以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油是否衍生臭異味問題？宜審慎評估並說明之。</p>	<p>1. 本研究之採樣與分析符合操作規範與科學邏輯，飽和層 MTBE 濃度大幅波動極可能跟反應牆的結構均勻度不足與浸水後穩定度的變化有關，使得 MTBE 在正面穿透牆體時無法以穩定均勻的方式進行。由 p. 66 表 6.5 顯示，牆前的 MTBE 事實上是以前一邊上浮且一邊向前的方式移動，最後集中於水面下 14-21 cm 的範圍穿透。牆後飽和層中層的孔隙水其含量變化便呈現小的振盪，此現象可以支持牆體均勻度不足的说法。由於本試驗是第一次構築大型反應牆，我們懷疑在污泥牆接觸槽底的地方可能有不夠紮實之處，使部份 MTBE 由短流穿越，畢竟此次試驗一開始，污染團緊鄰反應牆體。下次再作反應牆實驗時，反應開始前我們會將污染團和牆體拉開一段距離，這樣的模擬更接近實境處理。</p> <p>2. 委員的建議完全正確，其實酒廠污泥反應牆應該設計成複合式結構，於其牆體之後鋪設較薄的活性碳牆體，便可消弭臭味的疑慮，增進牆後的地下水水質。至於污泥和活性碳牆體厚度的比例可由實用性和經濟層面上考慮。污泥埋設到地面下後，即使產生臭味，但只限於飽和層，並不會影響到地面上生活的人們</p>
<p>委員四</p> <p>1. 研究過程中有分別進行吸附與降解兩種試驗，其結果可補充於結論中。</p> <p>2. 本研究在過程中發現之問題與未來可持續進行或發展之方向，可提出建議。</p>	<p>1. 吸附與降解兩種試驗的結論，原先於結論中便有記載，可能是編排次序不良，造成讀者不易查覺，已於修正稿中重新編排。</p> <p>2. 執行本計畫之「吸附降解研究」和「反</p>



	<p>應牆攔阻研究」時，皆獲得寶貴經驗，受限於汽油的高揮發性，以前者最難克服，目前仍思考如何修改實驗設計，尤其這次忽視了實驗用細砂對汽油中BTEX也有強的吸附影響，在其濃度監測上不應只以孔隙水為主，實際應合併孔隙水和被砂層吸附者才合理。至於反應牆研究得到以下建議，可用於後續研究：(1)建構牆體時增進其結構均勻度；(2)實驗初始時，污染團和牆體應相距30cm 以上，並增設牆前採樣管，但不可設置過多，以免干擾污染團正常擴散，污染團的頂端和底端應距離水面和槽底 10~15 cm，如此更能逼真模擬現地整治；(3)直接使用污泥斗取回污泥餅作牆體，節省操作時間與成本；(4)考量構築複合式污泥反應牆，增進處理效果，消除使用上的疑慮；(5)增進試驗後反應牆體污染物分析之技能，以獲得更可信之數值，如減壓濃縮裝置之使用。</p>
<p>委員五</p> <p>1. 酒廠污染曾一度去化管道受阻，本試驗還有證實酒廠污泥作為透水性反應牆攔阻汽油污染團之擴散之可行性，建請未來以至污染場址中實際運作，檢視其處理成效，應可降低成本。</p> <p>2. 建請增加結論、檢討與建議章節。</p>	<p>1. 感謝委員的同意與建言，本計畫就是為驗證其可行性而提出與執行。</p> <p>2. 已將其修正為「(七)結論檢討與建議」。</p>



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 5 月 30 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 checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
申請機構系所	國立宜蘭大學環境工程學系(所)	專案主持人	劉鎮宗
專案名稱	以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油之研究		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

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

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		0		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1		0		
		(2)研討會論文	1		1	100%	
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告					
		(2)研究報告					
	4.專著 (本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
B 人 才 培 育	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	3		3	100%	
		(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					



<div>目標達成程度</div> <div>項目</div>		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)
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)					



(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 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）

酒廠污泥的再利用研究已超過十年，最早期發現它可有效吸附水中鉻、銅、鋅、鎳，且其吸附行為可作數值模式化處理，後來發現它對甲烯藍染料有極優異的吸附移除效果，近年，則萃取污泥的有機質發展出創新的可溶性有機碳清洗法，使土壤清洗整治成效提升至更高的層次。上述研究成果都已發表至優良的 SCI 期刊，雖然國內尚未有人使用這些新手法(可能是台灣真的太小了)，卻幾乎每天都有國外期刊社向吾人邀稿，可見以酒廠污泥再利用所發展的環工新技法已受國外學者的留意。在此，以酒廠污泥微粒整治因油槽破裂外洩而造成的地下水汽油污染，先前未有相似的研究提出，因此是一項嶄新的環工技術，其成效不僅立竿見影，操作容易且成本極為低廉。本計畫之試驗將完善其各項操作流程，產出的研究數值與結果，環保署可和各大工程顧問公司檢視其可行性。酒廠污泥作為透水性反應牆攔阻汽油污染團的擴散初步證實具可行性，成效也相當優良，未來必可取代昂貴材料，協助土壤地下水有機污染團的整治。





目錄

(一)前言	9
(二)研究目的	10
(三)文獻探討	13
3-1 土壤地下水 TPH 污染的起源	13
3-2 BTEX & MTBE 之性質與特徵	13
3-3 地下水 TPH 污染整治方法	15
3-4 污染物降解行為	16
3-5 透水性反應牆之應用	17
(四)研究方法與過程	19
4-1 污泥的採樣與前處理	20
4-2 污泥微粒吸附水中飽和的 BTEX & MTBE	21
4-3 污泥微粒降解水中飽和的 BTEX & MTBE	22
4-4 污泥微粒吸附水中飽和的汽油之試驗	23
4-5 污泥微粒降解吸附水中飽和的汽油之試驗	23
4-6 汽油降解菌之篩選培育及其菌液降解試驗	24
4-7 砂礫吸附汽油組成研究	25
4-8 沙箱模組研究	25
4-9 吸附反應牆試驗	27
(五)結果與討論	31
5-1 酒廠污泥的基本性質	31
5-2 單純污泥的吸附試驗	31
5-3 以酒廠污泥吸附降解 BTEX 和 MTBE	33
5-4 飽和汽油水溶液的污泥吸附降解試驗	34
5-5 飽和汽油水溶液的污泥降解試驗	37
5-6 污泥中汽油降解菌之篩選與降解試驗	41
5-7 砂礫對水中汽油成分的吸附	44



5-8 吸附反應牆試驗.....	46
(六)期中報告後進行的研究項目	52
6-1 酒廠污泥汽油降解優勢菌種之篩選.....	52
6-1-1 由污泥篩出汽油降解菌種.....	52
6-1-2 汽油降解菌純化實驗	53
6-1-3 塑膠筒培養槽砂層透氧性試驗.....	55
6-1-4 降解能力評比試驗.....	57
6-2 酒廠污泥應用於飽和層之汽油、BTEX、MTBE 降解研究	58
6-3 以酒廠污泥構築透水性反應牆攔阻飽和層中汽油污染團之試驗...	62
6-3-1 大水槽反應牆試驗的配置與操作.....	62
6-3-2 大水槽酒廠污泥反應牆試驗結果探討.....	65
6-3-3 汽油污染團穿透酒廠污泥反應牆之行為.....	69
6-3-4 酒廠污泥應用於飽和層之汽油、BTEX、MTBE 降解研究 ...	70
(七)結論檢討與建議	72
(八)參考文獻	74



圖目錄

圖 2.1 腐植質的構造假想圖	10
圖 2.2 酒廠污泥應用於汽油污染團之防治	11
圖 4.1 實驗用酒廠污泥微粒	21
圖 4.2 大砂箱模組實體	26
圖 4.3 小模組之吸附反應牆試驗配置	28
圖 4.4 大、小砂箱模組之實體差異	28
圖 4.5 吸附反應牆試驗配置圖	29
圖 5.1 苯飽和水溶液經由吹氣捕捉裝置與 GC 測定	32
圖 5.2 苯飽和水溶液經由正己烷萃取	32
圖 5.3 酒廠污泥粒子對汽油中主要成分有明顯的降解情形。	33
圖 5.4(a) 飽和汽油水溶液與污泥混合的 MTBE 殘存圖	34
圖 5.4(b) 飽和汽油水溶液與污泥混合的苯殘存圖	34
圖 5.4(c) 飽和汽油水溶液與污泥混合的甲苯殘存圖	35
圖 5.4(d) 飽和汽油水溶液與污泥混合的乙苯殘存圖	35
圖 5.4(e) 飽和汽油水溶液與污泥混合的二甲苯殘存圖	36
圖 5.5(a) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的 MTBE 含量變化	38
圖 5.5(b) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的苯含量變化	38
圖 5.5(c) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的甲苯含量變化	39
圖 5.5(d) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的乙苯含量變化	39
圖 5.5(e) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的二甲苯含量變化	40
圖 5.6(a) 添加酒廠污泥降解菌液處理之 MTBE 含量變化	41
圖 5.6(b) 添加酒廠污泥降解菌液處理之苯含量變化	41
圖 5.6(c) 添加酒廠污泥降解菌液處理之甲苯含量變化	42
圖 5.6(d) 添加酒廠污泥降解菌液處理之乙苯含量變化	42
圖 5.6(e) 添加酒廠污泥降解菌液處理之二甲苯含量變化	43
圖 5.8(a) 十六烷萃取含汽油之砂礫 GC-FID 圖譜	45
圖 5.8(b) 正己烷萃取含汽油之砂礫 GC-FID 圖譜	45
圖 5.9 反應牆後取樣點孔隙水樣甲苯與 MTBE 濃度之變化	47
圖 5.10(a) 反應牆前近水面砂礫層十六烷萃取之 GC 圖譜	48



圖 5.10(b) 反應牆前砂礫中層十六烷萃取之 GC 圖譜.....	48
圖 5.10(c) 反應牆後近水面砂礫層十六烷萃取之 GC 圖譜.....	49
圖 5.10(d) 反應牆後砂礫中層十六烷萃取之 GC 圖譜.....	49
圖 5.10(e) 反應牆內污泥十六烷萃取之 GC 圖譜.....	50
圖 6.1 酒廠污泥汽油降解菌之初篩裝置.....	52
圖 6.2 初步篩選出來的酒廠污泥汽油降解菌混合菌落.....	53
圖 6.3 經過五代培養的汽油降解菌其菌落外觀及菌種編號.....	54
圖 6.4 砂層透氧試驗之塑膠模組裝置與操作.....	56
圖 6.5 降解能力評比試驗之操作與裝置.....	57
圖 6.6 酒廠污泥吸附降解飽和層汽油、BTEX、MTBE 之操作裝置.....	58
圖 6.7 酒廠污泥反應牆攔阻試驗各組成配置圖.....	62
圖 6.8 酒廠污泥反應牆試驗操作實況.....	63
圖 6.9 採樣管之埋設 (三束並列者為牆後採樣點，單束為牆前污染區監控採樣點，二者間便是反應牆埋設區).....	64
圖 6.10 入水水槽區水之抽入.....	64
圖 6.11 出水水槽區水之抽離.....	65
圖 6.12 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層上層孔隙水 MTBE 濃度變化.....	68
圖 6.13 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層中層孔隙水 MTBE 濃度變化.....	68
圖 6.14 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層底層孔隙水 MTBE 濃度變化.....	69
圖 6.15 反應牆污泥 BTEX 和 MTBE 溶出蒸餾置.....	70



表目錄

表 3.1 各污染物基本特性.....	15
表 4.1 供試汽油主要成分的重量百分比.....	19
表 4.2 GC-2014 操作條件.....	20
表 4.3 BTEX 及 MTBE 溶解度.....	22
表 4.4 PYG 組成比例.....	23
表 4.5 培養皿計數培養基(Plate Count Agar, PCA).....	24
表 5.1 南投酒廠污泥的主要化學組成.....	31
表 5.2 酒廠污泥吸附汽油及其主要成分之效果.....	33
表 5.3 砂礫吸附汽油組成分之效果.....	44
表 5.4 BTEX 及 MTBE 地下水管制標準.....	47
表 5.5 吸附反應牆試驗第 10 天各區域污染物的含量百分比.....	50
表 6.1 培養品計數培養基 (Plate Count Agar, PCA)	55
表 6.2 酒廠污泥微粒直接施用於污染團之處理其孔隙水污染物濃度.....	60
表 6.3 酒廠污泥汽油降優勢菌種之植入污染團之處理其孔隙水污染物濃度.....	61
表 6.4 酒廠污泥反應牆下游中央採樣點飽和層污染物濃度 (mg/L)	66
表 6.5 污泥反應牆吸收 BTEX 和 MTBE 之分佈.....	71



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 checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他			
申請機構系所		國立宜蘭大學環境工程學系(所)			
機構地址		宜蘭市神農路一段1號			
專案主持人		劉鎮宗	職等／職稱	教授	
協同主持人		無	職等／職稱	無	
專案 名稱	中文	以酒廠污泥微粒吸附降解地下水中汽油之研究			
	英文	Adsorption and Degradation of Gasoline leaked in Groundwater Using the Waste Distillery Sludge			
	關鍵字	Adsorption, BTEX, Degradation, Gasoline, MTBE, Sludge			
執行期程		自 民 國 1 0 8 年 1 月 4 日 起 至 民 國 1 0 8 年 1 1 月 3 0 日 止			
專案主持人		姓名：劉鎮宗 E-mail：ccliu@niu.edu.tw		專線：03-9357400#7584 手機：0932359320	
專任助理		姓名： 無 E-mail：		專線： 手機：	
經 費 分 析 總 表 (僅模場試驗專 案需填寫兩年 度金額)	專 案 預 估 總 經 費		第一年 申請金額	第二年 申請金額	編列說明
	1.	人事費用	253,000		(1~5 項相加之 50%為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	15,000		(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	300,000		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	10,000		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜項費用	13,000		(1~6 項相加之 5%為限)
	6.	行政管理費	59,000		(1~5 項相加之 10%為限)
	7.	自籌款	0		(申請單位自行籌備款項)
	申請補助金額(1~6 項)		650,000		總金額：650,000
計畫總金額(1~7 項)		650,000		總金額：650,000	

專案主持人(簽名及蓋章)：_____ 日期：_____



二、計畫摘要（請分別以中、英文就本專案作一概述，以 1000 字為限）

（一）中文部分：

已知酒廠污泥微粒對高分子量染料有極佳的吸附效果，顯示此污泥的有機組成可以吸收的方式將分子量略大的非極性分子捕捉至它的構造內。預備實驗顯示，此污泥微粒可吸附移除水中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、甲基叔丁基醚(MTBE)約 70~90% 的含量。又酒廠污泥之組成源自活性污泥池與厭氧消化槽，含有好氧菌和厭氧菌的繁殖體，若經活化，可能俱有降解汽油成份的能力。以純水相的批次法研究汽油降解受到相當大的限制，如汽油的高揮發性和好氧菌活動受限於封閉系統，十天後氧氣便逐漸耗竭。本計畫後期使用沙箱模組模擬整治飽和層的汽油污染：(1)以污泥微粒構築吸附反應牆，試驗其攔阻污染團擴散的能力；(2)將污泥微粒或源自它的優勢菌種，伴隨營養液直接注入污染團內，觀察污染團的降解過程。酒廠污泥是製酒廠過程的事業廢棄物，此計畫的研究成果提供它高價值的再利用出路。

酒廠污泥微粒共篩出四種汽油降解菌，其菌落之形態與顏色有差異明顯，牠們對汽油的降解能力差異不大，其中以四號菌株最佳。吸附反應牆試驗裡飽和層中的汽油污染團因其上浮作用，使污染物濃縮於水體上層，造成試驗的第二天就發生 MTBE 貫穿反應牆，但牆後孔隙水在多數時間裡仍符合第二類水質標準，也能短暫符合第一類水質標準。



(二) 英文部分：

The distillery sludge has been known that it has an excellent ability of removal of high-molecular-weight dyes. This revealed that the sludge can trap non-polar molecules into its structure by the partition. The results of preliminary experiments indicated the fine particle of distillery sludge remove 70 to 90 % of benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, and MTBE from liquid phase in the water. Distillery sludge originated from activated sludge pool and anaerobic digestion tank, and therefore it was speculated that some propagating bodies of both aerobic and anaerobic bacteria remained in the matter. If they are activated, some species probably degrade the gasoline. The study of gasoline degradation using batch method was limited to a high volatility of gasoline and activity of aerobic microbes in a closed system, where oxygen will be exhausted after ten days. The objectives of this study are employing the sandbox module to examine (i) the limit of diffusion of gasoline plume by an adsorption reactive barrier which set by distillery sludge and (ii) the degradation of gasoline plume by the predominant bacteria species originating from the sludge. The sludge is regarded as a business waste in a wine industry. This study proposes a new way to increase the value for its reuse.

Four species of gasoline-degradation bacterium were found from the sludge. Though their colonies on medium had significant difference in shape and color to each other, their degradation capacity of gasoline were shown closely. The bacteria termed No. 4 had the best ability. The pollutants were concentrated in upper layer of zone of saturation due to the flotation of gasoline, this causing the breakthrough of MTBE from the barrier just on the second day. However, the properties of pore waters behind the barrier met criteria of the second-class groundwater in most of time. They also met criteria of the first-class ground water in a few days.



(一)前言

工業的高度發展與人類活動的破壞，造成二十世紀中葉以後，包括土壤資源在內的自然環境生態遭受莫大的衝擊，導致人類至今一直被人口、糧食、資源與環境所交錯而成關鍵問題所困擾著，使得土地遭受嚴重污染。石油是使用廣泛的原料及動力的源頭，大部分的產業須使用石油加工製造出各式各樣不同的產品，製造出來的產品更包含了日常生活中不可或缺的必需品。汽油為石油所分離出來，作為日常機械之燃料油，台灣由於地狹人稠的關係，加油站的密度極高。加油站的儲油槽多半設置在地底下以節省面積，當其管線老舊、設施汰換不及或維修不易的情形下易導致油品洩漏。污染物在環境傳輸過程中會經過土壤，再接觸到地下水體；聚集於地下水體的表面上，並藉由水體的移動擴散出去。污染過程不易察覺還有其物理和化學的特性不同，進而造成環境整治上的不易，也因土壤的多樣性，使得土壤及地下水的整治工作有一定的難度。發現污染時，大多已經造成嚴重的環境危害，根據污染的範圍及影響的層面，更可能影響到使用或飲用地下水體的居民身體健康。酒廠污泥，是台灣菸酒公賣局製酒廠其污水處理流程中，由厭氧污泥、活性污泥與化學混凝污泥三者的混合物，有機質成分約 30~50 %。因製酒過程以穀類發酵，酒廠之污水處理設施為獨立運作之系統，故污泥不含有毒物質，卻富含氮、磷等營養元素，鄰近農民常索取當作有機肥使用，但過剩的污泥仍被當成廢棄物處置，增加了營運成本。由於台灣地狹人稠，又各地鄉民抗爭不斷，不少垃圾堆置場或廢棄物清理場營運期滿後便陸續關閉，新的棄置場不易產生，故廢棄物處理收費用日前已達每公噸 7000~8000 元，如何將此污泥活化處理便是重要課題了。

已知酒廠污泥能有效吸附水中甲基藍染劑，其作用機制是以污泥富含的有機質以分配做用捕捉其有機分子，而達成移除效果。汽油屬於碳氫化合物的一種，當汽油不慎滲漏至地下水體時，應可以藉由污泥的吸附能力，以相同的機制，捕捉水中並污染物降低其污染程度。我們已初步證實乾燥的酒廠污泥微粒能有效吸收溶於水中飽和的苯、甲苯、乙苯、二甲苯與 MTBE。

酒廠污泥有機組成實際由豐富的微生物生質量殘體所構成，故推測其應含有眾多菌種的孢子等繁殖體，我們冀望由這些微生物群篩選出能快速有效降解地下水中汽油的優勢菌種。本計畫探討當汽油不慎滲漏至地下水體時，應可以藉由污泥的吸附能力，捕捉水中的污染物先降低其污染程度，再藉由污泥中的菌種將污染物全部降解。



(二)研究目的

本計畫擬使用的污泥，源自南投酒廠廢水處理設施污泥斗裡的脫水污泥。此污泥實際為活性污泥、厭氧污泥與化學混凝污泥三者的混合物，有機質含量約 30~50%。由於此酒廠的污水處理設施是獨立運作的系統，廢污水來自水果原料的清洗、員工生活廢水、機具材料的清洗及廠區雨水，因此不含任何毒性物質(劉鎮宗，2000)。長年研究顯示，此污泥其有機組成俱腐植質的特性，有眾多的官能基可吸附水中重金屬外，其複雜綿密的網狀結構(圖 2.1)，就像棉花球吸水一樣，可以分配作用(Partition)的方式，將較大的分子團直接吸入其構造內。經實際測試，發現它對水中飽和含量苯(B)、甲苯(T)、乙苯(E)、二甲苯(X)及甲基叔丁基醚(簡稱 MTBE)的吸附達 70~90%。由於源自好氧曝氣池與厭氧發酵槽，污泥內應含有豐富的好氧菌及厭氧菌繁殖體，若將其浸泡於液體培養基，可誘發此類微生物的生長繁殖，便可能降解吸附於污泥微粒中的汽油組成，當菌體向外擴散後更可能降解未被吸附(液相中殘存)的汽油組成。

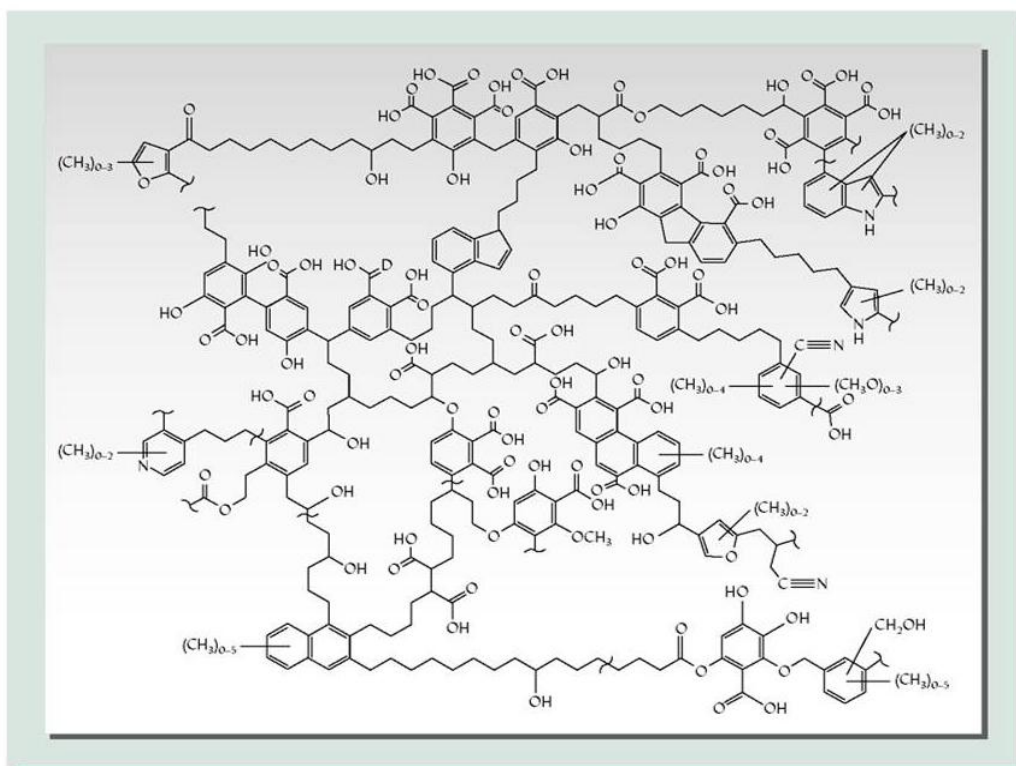


圖 2.1 腐植質的構造假想圖



迄今，未曾出現使用酒廠污泥整治地下水汽油污染團的文献報告。不同於傳統的整治法：「先菌種篩選培養，再注入於污染團」，酒廠污泥其實就是一種帶有菌種的吸附劑，對於水中汽油組成可「先吸附，再降解」。在接觸汽油污染團的一瞬間，便立即降低汽油溶於水中的濃度，限縮其流佈範圍，為之後的降解爭取寶貴時間。酒廠污泥微粒適合用於整治油槽破裂外洩汽油所造成的地下水污染，將粒徑小於 200 mesh 的污泥微粒注入污染團內，先將大部份的汽油吸入污泥的有機結構內，降低其擴散且減少其危害性。隨後注入營養液至污染團，誘發微生物之生長繁殖，以利汽油成份之降解(圖 2.2)。一般這類污染團存在的地下水層，多為好氧到兼氣環境，推測酒廠污泥微生物族群在經誘發增殖後，應有部份菌種能適應這種環境。此外，酒廠污泥微粒可注入污染團的下游處作為吸附反應牆，或者將其填裝於矩型框架內，埋設於污染團的下游處，阻擋污染團的擴散。

酒廠污泥屬事業廢棄物，產量甚大，實際應用只需運送成本，經濟效益極高，也符合廢棄物回收再利用的理念及循環經濟的本質。污泥微粒備製簡單，使用操作皆方便。若本計畫經試驗證實可行，可能成為地下水污染團整治一項廉價的選擇。

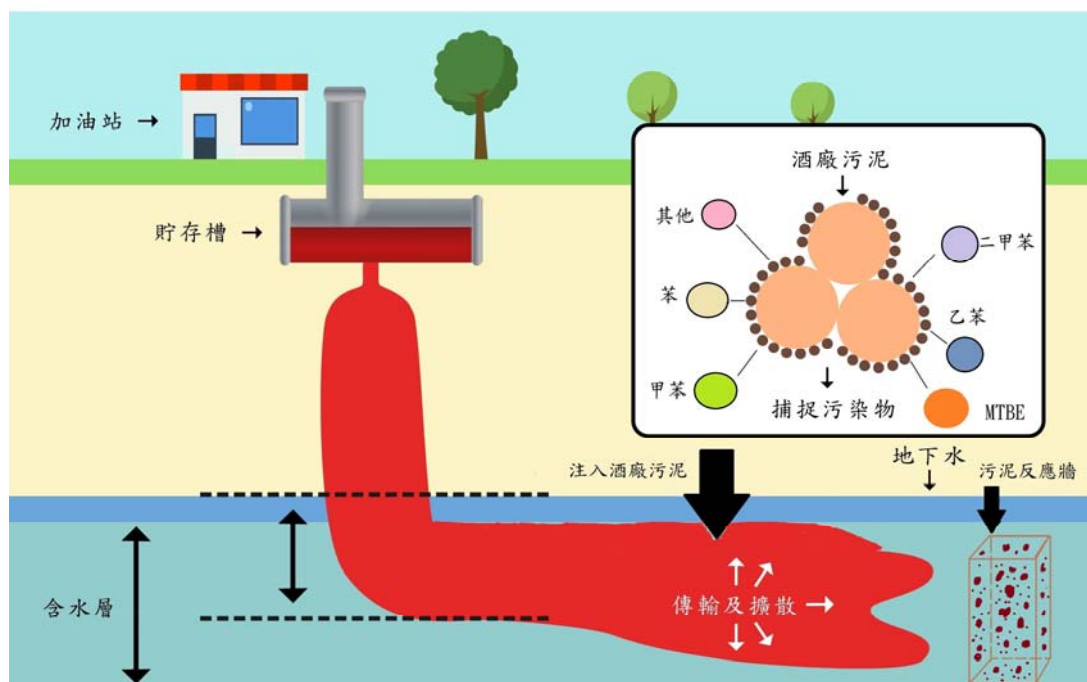


圖 2.2 酒廠污泥應用於汽油污染團之防治



本計畫之目的，嘗試使用酒廠污泥的微粒，研究其吸附與降解水中的汽油、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、MTBE 的能力，並由污泥原生菌株培養並純化污泥的汽油降解菌。最後執行大型砂箱實驗，下層淹水 50cm 並局部注入汽油，其上覆土約 1 m，以模擬酒廠污泥微粒應用於實場整治的效果，並評估其可行性。製作一面由污泥顆粒充填的透水性吸附反應牆並放置於沙箱，模擬測試反應牆攔污染團擴散的能力。



(三)文獻探討

3-1 土壤地下水 TPH 污染的起源

汽油是石油的精製產品，由烷烴、C5-C14 烯烴和環烷烴的混合物以及芳烴化合物組成(Aziz Fihri et al., 2016)。裡面的化合物苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene) 和二甲苯(Xylene)通常稱為 BTEX，是石油產品中常見的芳烴化合物(Bolden et al., 2015; Peng et al., 2015)。在提煉為燃料的過程中，會加入甲基第三丁基醚(Methyl Tertiary Butyl Ether, MTBE)，是目前公認為最適用添加於汽油中之化學摻料，其辛烷值較烷化油高且物理性質與汽油相近，且添加後幾乎不會改變汽油之物理性質(經濟部，2007)。而在 BTEX 的地下水污染情況中，燃料站是一個重要的來源，污染的情形無論是潤滑劑、燃料添加填充物、油分離器誤用，或是從地下儲罐的燃料洩漏皆有可能(Alves et al., 2017; Corseuil et al., 2011)。因此，單芳香族化合物的污染是一個獨特的環境和公共衛生問題，因為這些化合物對人類具有毒性和潛在致癌性(Alves et al., 2017; Corseuil et al., 2011; Cruz et al., 2017; Farhadian et al., 2008; Tsangariet al., 2017)。

在台灣常見石油碳氫化合物的污染來源主要有二大來源：(1)油品儲運與銷售設施，例如油庫、儲運站(所)、加油站，以及各類油品使用操作場所之儲油設施與管線；(2)石化工業工廠之設備、儲油設施與管線。其間發生洩漏的樣態包括：管線損壞洩漏、儲槽底部損壞洩漏、儲存槽壁破裂洩漏、人為操作不慎造成洩漏、輸油管線破裂造成洩漏等(經濟部，2007)。洩漏出來的油品，從土壤滲透至地下水中，部分溶於水中產生污染團，其餘皆浮在水面上，藉由水體的移動擴散出去，造成環境上的污染。隨著日益增加的家庭和工業發展，水體的污染是越來越嚴重的問題。從碳氫化合物中可提煉出汽柴油等產品，汽油中有許多的污染物其中以苯、甲苯、乙苯、二甲苯，以及為了提高辛烷值而加入的第三甲基丁基醚。這些污染物對水的溶解度低，但汽油或儲油槽洩漏時，便可以發現這些有害物質存在於地下水體中。持續接觸這些有害物質會影響呼吸系統和中樞神經系統(Alharbi et al., 2018)。

3-2 BTEX & MTBE 之性質與特徵

苯為透明無色液體，對水的溶解度較高，易溶於有機溶劑。通常會經由呼



吸、皮膚接觸而進入人體並在人體脂肪中累積，會造成中樞神經及造血系統傷害。若接觸到較高之濃度者，嚴重時會引起呼吸衰竭、神智喪失而死亡，且已經證實長期累積會引起癌症，是 BTEX 中對人體危害程度最大的有機化學物品。也因溶解度較高，因此易溶於水中，再經由水體的傳輸造成更大的污染範圍。在國內，環保署公告為毒性化學物質，在飲用水質、土壤及地下水均有建立管制標準。

甲苯透明是由焦煤油中分餾而得無色液體，可溶於乙醇及乙醚等有機污染物。一般常用於苯甲醛、苯甲酸、藥物、染料、糖精、溶劑及乾洗劑等。甲苯於水中之溶解度、毒性均較苯為低，因此尚未被列入飲用水水質相關標準。甲苯對人體以腦部的影響最受注意，甲苯會引起頭痛、恍惚使喪失記憶，而是否會引起這些腦部病變則須視暴露時間的長短而定。若每天於工作場所暴露於中低濃度的量，則會引起疲倦、恍惚、虛弱、反胃等症狀，通常停止暴露後則這些症狀大部分皆可以恢復。職業暴露與動物研究顯示甲苯不會引起癌症，國際癌症研究屬與美國衛生人力部尚未將甲苯列為致癌物質，因此美國環保署決定不將甲苯列為致癌物質(陳培旻，2010)。

工業上乙苯由苯與乙烯在反應下得到，也可從石油產物 C8 分餾中分離，為無色澄清液體，有芳香烴的特性味道，可溶於乙醇、乙醚、苯、四氯化碳等有機溶劑。粗製二甲苯分餾而得，為無色透迷液體具刺激性味，可溶於乙醇、乙醚或氯仿有機溶劑，為有毒性之液體。為鄰位、間位及對位三種不同排列之同分異構物。2017 年世界衛生組織公布，二甲苯在 3 類致癌物質清單中。

MTBE 是一種化學化合物，由甲醇和異丁烯的化學反應製成，幾乎只用作汽油中的燃料添加劑。無色透明的可揮發性液體，有文獻指出它具有遺傳毒性，對皮膚和眼睛有刺激性，Garrett 等人(2013) 還提出 MTBE 在高濃度下抑制神經系統的可能性。但也有報導指出，人體在濃度為 180 mg m^{-3} 的空氣中的短期暴露對沒有任何影響。MTBE 環境污染的主要來源是儲存或運輸過程中的意外燃料洩漏 (Kolb and Püttmann, 2006a, 2006b; Rosell et al., 2006)。MTBE 具有高水溶性和低亨利常數，導致從地面或地下水去除 MTBE 較為困難 (Schmidt, 2003)。因上述的敘述，MTBE 是地下水中第二常見的揮發性有機化合物。BTEX 和 MTBE 的基本理化性質詳見表 3.1。



表 3.1 各污染物基本特性

	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙苯 Ethylbenzene	二甲苯 Xylene	甲基第三丁基醚 MTBE
分子式	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
分子量(g/mole)	78.11	92.15	106.18	106.18	88.15
密度(g/mL)	0.8765	0.8669	0.8670	0.8665	0.7404
溶解度(mg/L)	1780	500	150.	150	5126
沉積物-水分配係 數(K _{oc})	97	242	622	570	11
辛醇-水分配係數 (K _{ow})	2.13	2.73	3.15	3.12	1.04
蒸氣壓(mmHg)	76	22	7	5	245
亨利常數 (Pa·m ³ /mol)	562	673	864	493	55.73

3-3 地下水 TPH 污染整治方法

常來用處理受 TPH 污染的水包括液體萃取、萃取蒸餾、化學澄清、薄膜過濾、高級氧化、光催化氧化、離子交換、氣泡分離、吸附、電滲析、植物修復、反滲透、生物過濾和薄膜技術 (Pandey et al., 2017; Zhou et al., 2015; Gutiérrez et al., 2018)。這些技術都有其優缺點。然而，吸附處理被證實是上述方法中最具成本效益以及最佳去除效率(可溶性/不溶性污染物效率> 90~99 %)(Ali, et al., 2006; Imran Ali, et al., 2005)。活性碳具高吸附能力常被使用於都市廢水處理，但是活性碳的再生過程則相對昂貴(Kow, et al., 2016)，因此，低成本的吸附劑如：沸石、黏土、矽藻土、天然氧化物、工業廢料等受到了廣泛關注(Anjum et al., 2018)。儘管沸石在改變其性質後有好的表面積，關於改善的沸石之吸附能力有各種實驗結果，但從文獻中並未提到它們應用在工業中，其中一個可能的原因可能是粒徑較小 (~1 μm)，導致它不適合作為工業上的吸附劑應用。另外，天然沸石對重金屬和銨具有高吸附能力，但對有機物特別是芳烴的吸附很少。因此，沸石不被認為是芳香族或陰離子化合物的良好吸附劑。親水性粘土在去除芳香族化合物上被證明是無效的吸附劑，因為其具有非常低



的吸附能力和選擇性(Anjum et al., 2018)。在本計畫中，使用酒廠污泥微粒作為吸附劑，與其他的吸附劑相比除了吸附效果較佳外，更重要的是，其他的吸附劑施用於土壤的飽和層後，污染物仍留在當地，並未降解消失。但酒廠污泥微粒富含可吸附污染物的孔洞以及微生物繁殖體，當誘導這些微生物增殖與適應後，可能將這些污染物作為碳源並將其代謝成 CO_2 和 H_2O ，達到真正的處理效果。

現地生物修復主要分為生物刺激法(biostimulation)和生物強化(bioaugmentation)。前者通過刺激內在微生物的活動來進行，通過添加外源氧和無機營養素來生物降解有機污染物(Gibert et al., 2007)後者則是注入有效的生物降解微生物來加速污染物的生物降解，以及外源性氧和無機營養素(Farhadian et al., 2008)。生物刺激法可以有效修復受到低濃度 BTEX 污染的地下水（每種污染物不超過 5 mg/L），以滿足飲用水的標準(Chen et al., 2011；Kunukcu et al., 2007；Chen et al., 2010)。然而，當地下水中存在的 BTEX 化合物濃度很高，如每種污染物或更高濃度為 25 mg/L 時，生物刺激法會有低的去除效率，使得剩餘的 BTEX 濃度不符合飲用水標準(Yeh., 2010)。生物強化法處理高濃度 BTEX 污染地下水，有更高的生物修復效率且具有潛力(Farhadian et al., 2008)。但關於修復高濃度 BTEX 污染地下水的生物強化法的報導很少。

3-4 污染物降解行為

吸收、吸附、燃燒和冷凝的常規處理技術有許多缺點，包括高資本、操作和維護成本以及難以處理低濃度污染物和產生有毒副產物。有許多物理化學方法作為石油污染的修復方法，但生物修復方法往往都是優先選擇使用，因為它們成本效益和對環境友好性(Fuentes et al., 2014)。使用微生物的天然能力將污染物降解成危害較小的產物，被認為是一種有吸引力的替代方法。生物方法的優點包括了直接降解，從而防止環境污染的增加；將污染物減少為危害較小的反應產物（生物質、二氧化碳、水和鹽），而污染物分解的能源由污染物本身提供，與其他技術相比，投資和營運的成本較低。雖然大多數以前的研究都集中在細菌在石油中的能力，但真菌在這個領域也有很大的潛力(Adetutu et al., 2012；Moghimi et al., 2017)。有超過 60 種好氧菌和一些厭氧菌以及大量的木質素和非木質素分解真菌，具有降解石油的能力(Hadibarata et al., 2009; Matturro et al., 2017；Varjani, 2017)。

本研究中所使用的汽油降解菌，從酒廠污泥微粒中分離出，先植回汽油飽



和水溶液污染物，進行篩分培養，鑑別出具有優良汽油降解能力菌株，測試牠們 BTEX 和 MTBE 的降解效果。

3-5 透水性反應牆之應用

透水性反應牆(Permeable Reactive Barrier, PRB)是近年最受重視的土壤地下水整治技術，利用地下水的流動性於污染團下游設置反應牆，攔阻地下水中的有機污染物或重金屬污染物，減緩污染物的擴散，並可能將其降解，逐漸取代以往用於修復受污染地下水的抽出處理法(pump-and-treat) (Do et al., 2011)。PRB 主要優點是透過自然流動使污染物與反應材料接觸，不安裝任何地上設施或能量輸入而節約成本(Gavaskar, 1999; Snape et al., 2001)。

反應性材料的選擇通常受以下因素影響：

- I. 處理污染物的類型（有機或無機）、污染物的濃度，以及除去污染物所需的機制（例如生物降解、吸附或沉澱）(McGovern et al., 2002)。
- II. 含水層的水文地質(hydrogeological)和生物地質化學循環 (biogeochemical)。
- III. 環境及對健康影響。
- IV. 機械穩定性（材料保持其水力傳導性和隨時間反應的能力）。
- V. 材料的可用性和成本。

用於地下水修復的各種填充材料，包括零價鐵、活性炭、粉煤灰、沸石、廢綠砂和泥炭，使用上取決於污染物的性質(有機或無機)和反應機制（降解或吸附）(Chen et al., 2011；Erto et al., 2011；Lee et al., 2010；Czurda et al., 2002；Lee et al., 2004; Guerin et al., 2002)。生物強化的可滲透反應性牆(Bioaugmented permeable reactive barriers, Bio-PRBs)，可利用微生物降解污染的地下水，去除外來化合物(xenobiotics)或單芳烴化合物(monoaromatic compounds) 作為修復環境的機制，已被證明是有效、經濟以及對環境友好(Farhadian et al., 2008)。生物降解也被認為是 BTEX 去除的最佳方法(Farhadian et al., 2008；Kao et al., 2006)。雖然有機污染物的厭氧生物降解相對較簡單，因為它不需要供氧，BTEX 污染地下水的有氧生物修復仍然是一個有吸引力的選擇，因為它的堅牢度和礦化，不產生有毒化合物，如 H_2S 、 NO_2^- 和有機物中間體(Yeh et al., 2010)。在好氧生物 PRB 中，釋氧化合物(Oxygen-releasing compounds, ORCs)主要由 CaO_2 或 MgO_2 組成，保持有效六個月長達一年，在 H_2O 存在下連續緩慢地產生 O_2 (Vezzulli et al., 2004；Kao et al., 2003)。Ma et al. (2010) 於實驗室以竹炭作為吸附劑，進行複合式電動力復育，土壤 2,4 二氯酚的初濃度為 100 mg/kg，鎘則



為 500 mg/kg。經過 10.5 天處理鎘的移除率達 97%，2,4-二氯酚的移除率為 55%，處理前後的土壤 pH 變化不大。Chung and Lee (2007) 以原子化的爐石作為透水性反應牆材料，模擬移除地下水中的三氯乙烯和鎘，供試土壤體積為 $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 11.5\text{cm}$ ，反應牆設置於靠陰極槽端，在 2V/cm 下處理 200 小時後二者的移除率皆高達 90%，而且出流水的鎘可減少 20%。Mena et al. (2016) 於供試土塊($25\text{cm} \times 10\text{cm} \times 10\text{cm}$)中段放置一生物性反應槽(厚度 5 cm)，處理含柴油之土壤，處理時土壤添加介面活性劑協助柴油於土層中移動，分解柴油的微生物初始培養於反應牆中，反應開始後逐漸擴散於土層中；以 1.5 V/cm 電壓梯度處理，14 天後柴油的移除率達 36%。



(四)研究方法與過程

本計畫的研究方法共分為八大項次：

1. 酒廠污泥的採樣與前處理。
2. 污泥微粒吸附水中飽和的苯、甲苯、二甲苯、乙苯、MTBE 之試驗。
3. 污泥微粒降解水中飽和的苯、甲苯、二甲苯、乙苯、MTBE 之試驗。
4. 污泥微粒吸附水中飽和的汽油之試驗。
5. 污泥微粒降解水中飽和的汽油之試驗。
6. 汽油降解菌之篩選培育及其菌液降解試驗。
7. 沙箱模組研究。
8. 吸附反應牆試驗。

本計屬於實場應用技術之開發，擬以數量優勢的污泥汽油降解菌處理地下水中之汽油。在現地，優勢汽油降解菌必然面臨污染區域內土壤微生物之協同(共同降解汽油組成)或競爭(族群大小受到現地菌種抑制)，因此上述所有試驗均不事先作高壓滅菌處理，僅微生物的營養鹽液作滅菌，以去除過多雜菌並延長其使用期限(縮短其發霉)。BTEX 與 MTBE 的測定在取樣並經前處理後，以搭載吹氣捕集裝置的氣相層析儀依環保署的頒佈的標準方法測得，並依此求得其移除效率。本研究以火焰離子偵測器測定 BTEX 與 MTBE 濃度或含量。

本研究使用中油公司的 92 無鉛汽油作為供試油品，其中 BTEX 與 MTBE 在汽油中的重量百比如表 4.1 所示。物質含量的比重，可能影響到吸附反應牆對它們的攔阻效率，當其含量過多時，可能因無法及時吸附過多的成分，造成其穿破反應牆的結果。

表 4.1 供試汽油主要成分的重量百分比

92 汽油主要污染物成分	比例(%)
甲基第三丁基醚(MTBE)	10.31
苯	2.67
甲苯	13.13
乙苯	2.53
二甲苯	3.59



儀器操作條件

本研究使用氣相層析儀(GC-2014)與吹氣捕捉裝置測定 BTEX 與 MTBE，其分析方法依照行政院環境保護署的土壤中總石油碳氫化合物檢測方法—氣相層析儀／火焰離子化偵測器法 (NIEA S703.62B) 以及 水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法(NIEA W785.55B)。實驗中所使用之管柱廠牌是 SGE Analytical Science、規格為長 30m、內徑 0.53 mm、膜厚 1.0 μ m 以及最大溫度 240/260°C。表 4.2 為本研究氣相層析儀的操作條件。

表 4.2 GC-2014 操作條件

載流氣體(He)流速	5~7 ml/min
輔助氣體(N ₂)流速	30 ml/min
空氣(O ₂)流速	30 ml/min
偵測器溫度	250°C
注射口溫度	200°C
起始溫度	40°C 維持 3 min
升溫速率	每分鐘 10°C 升溫至 240°C
最終溫度	240°C 維持 5min
總流量	30 ml/min
管柱流量	3.6 ml/min
分流比	6.5
偵測器	火焰離子偵測器(FID)

4-1 污泥的採樣與前處理

本研究使用污泥取自南投酒廠污水處理流程，經好氧、厭氧和化學混凝處理過後的混合物，污泥粒子經由敲碎、研磨然後過 140 mesh 篩，並由機械均勻混合後罐裝儲存，圖 4.1 為經前處理後之污泥細粒外觀。



圖 4.1 實驗用酒廠污泥微粒

4-2 污泥微粒吸附水中飽和的 BTEX & MTBE

本試驗之目的在了解汽油、BTEX 和 MTBE 的飽和水溶液，單獨與酒廠污泥粒子混合後，對於 BTEX & MTBE 的吸附能力。分別配製 40ml 的汽油、苯、甲苯、二甲苯、乙苯和甲基三級丁基醚的飽和水溶液並加入 0.8 g 酒廠污泥粒子(100-140mesh)。本研究使用如此細小的污泥微粒，主要考量有利它們散佈於飽和層的孔隙中，先快速吸附孔隙中的汽油，降低污染團的擴散和危害，再利用其菌體將所吸著的汽油降解。此外，污泥粒徑越小者其比表面積越大，有利吸附。

經溫和混合 30 分鐘後，甲苯、二甲苯、乙苯和甲基第三丁基醚樣本從 0.45 μ m 過濾膜取得濾液，以甲醇混合稀釋至適當濃度後打入吹氣捕捉裝置，並由氣相層析儀測得其濃度。苯及汽油飽和水溶液二樣本則將其倒入分液漏斗後，加入 20ml 的正己烷萃取，萃取液取 5 μ l 直接注射入氣相層析儀。這兩種物質改用萃取的方式其原因在於，苯經由吹氣捕捉裝置所測得的圖譜上，會出現在吹氣捕捉裝置的系統峰上進而影響面積上的判定。

汽油在 15°C 下密度為 0.7573，其對水的溶解度<0.1%，故以 1ml 汽油溶於 100ml 的水中配製，BTEX 及 MTBE 的溶解度以表 4.3 示之。物質對水溶解度較大者，除了在水中有較快的擴散，砂礫或污泥對它的吸附可能因此減弱，更可能減弱吸附反應牆對它的攔阻。表 4.1 顯示 MTBE 對水不僅有最大的溶解度而且比排行第二的苯高達 27 倍，因此預測污泥微粒對 MTBE 可能會有最弱的



吸附。

表 4.3 BTEX 及 MTBE 溶解度

物 質	溶解度
苯(Benzene)	1.79 g/L
甲苯(Toluene)	0.54~0.58 g/L
乙苯(EthylBenzene)	0.16 g/L
二甲苯(Xylene)	0.13 g /L
甲基三級丁基醚(Methyl tert-butyl ether)	48 g/L

4-3 污泥微粒降解水中飽和的 BTEX & MTBE

本單元可謂是一項基礎研究，在於測試酒廠污泥的菌種分別降解苯、甲苯、乙苯、二甲苯與 MTBE 的能耐。由於苯、甲苯、乙苯、二甲苯都是重要的工業原料，故這些成分也常出現於工業廢水中，本項研究成果俱有處理工業廢水的參考價值。

汽油洩漏至地下水體時，其主要成份 BTEX 和 MTBE 也會伴隨擴散出。在污染團內投入酒廠污泥粒子，藉由污泥粒子先吸附污染物再啟動其菌株降解上述污染物，進而達到移除效果。實驗配置上取各污染物單獨的飽和水溶液 40ml、PYG 營養液 20 ml 以及 0.8 g 的酒廠污泥，經震盪混勻後，依照各污染物的溶解度不同，額外添加適量體積以確保溶液為飽和狀態，然後置入 20°C 恆溫培養箱培養。實驗過程中也安排空白組與實驗組，空白組乃不加入污泥之處理，最後探討添加酒廠污泥在的移除效果。實驗為期 60 天，每十天取樣一次，採 2 重複試驗。

- 空白組：20 ml 各污染物單獨的飽和水溶液和 20 ml 的 PYG 營養液。
- 實驗組：20 ml 各污染物單獨的飽和水溶液和 20 ml 的 PYG 營養液以及 0.8 g 的酒廠污泥。

本研究使用 PYG (Peptone Yeast Glucose) Broth 做為污泥微生物的營養來源，成份裡面的蛋白質分解物(Peptide)與酵母萃取物(yeast extract)可提供蛋白質與其他養料，碳酸氫鈉(Sodium bicarbonate)和磷酸氫二鉀(dipotassium phosphate)作為緩衝溶液，葡萄糖(glucose)供給能源。PYG 之成份如表 4.4 所示。PYG 使用前均經高壓滅菌處理。



表 4.4 PYG 組成比例

成份	濃度(g/L)
Peptone	20.0 g
Glucose	10.0 g
Yeast Extract	10.0 g
Sodium Bicarbonate	0.4 g
Dipotassium Phosphate	0.04 g
Monopotassium Phosphate	0.04 g
L-Cystenine Hydrochloride	0.008 g
Magnesium Sulfate	0.008 g
Demineralized Water	1 L

4-4 污泥微粒吸附水中飽和的汽油之試驗

當足量的酒廠污泥投入污染團，其強大的吸附力應可迅速降低水相的汽油濃度，然而，污泥粒子對於汽油各成分的親和度可能有所差異，在此單元，將測定苯、甲苯、乙苯、二甲苯、MTBE 等成分有多少比例被吸收於污泥粒子內。

- 空白組: 40ml 蒸餾水、1ml 的汽油。
- 試驗組: 40ml 蒸餾水、1ml 的汽油加入 0.8 g 的酒廠污泥。

供試樣品經溫和震盪反應 1 小時後，以氣相層析儀測定，分析比較空白組與試驗組 BTEX & MTBE 削減的量。

4-5 污泥微粒降解吸附水中飽和的汽油之試驗

根據未來實場整治的可能方式，本單元之研究方法分成下列兩種：

(1) 未經處理的污泥粒子浸潤於營養鹽的汽油水溶液中

目的為在加入酒廠污泥粒子的情況下，能否藉由 PYG 培養基激活污泥粒子內之微生物族群活動，使其捕捉水體中的汽油污染物作為其碳源，降低其污染濃度。

- 空白組: 20ml 蒸餾水、1ml 的汽油和 20 ml 的 PYG 營養液。



- 試驗組: 20ml 蒸餾水、1ml 的汽油和 20 ml 的 PYG 營養液以及 0.8 g 的酒廠污泥。

(2) 污泥粒子先充分吸足營養鹽，然後施用於不含營養鹽的汽油水溶液

先將酒廠污泥粒子先行與 PYG 培養基混合、烘乾、搗碎，再投入汽油水溶液水體中。

- 空白組: 40ml 蒸餾水、1ml 的汽油。

- 試驗組: 酒廠污泥粒子與 PYG 培養液混合後，烘乾搗碎取 0.8 g 再加入 20ml 蒸餾、1ml 的汽油。

(1)與(2)之空白組與試驗組，均經震盪混勻後，置入 20°C 恆溫培養箱模擬地下水的溫度培養，為期 60 天，每十天取樣一次，採 2 重複測試。

4-6 汽油降解菌之篩選培育及其菌液降解試驗

本研究目的在於由酒廠污泥粒子中分離培養出能降解汽油的菌株，然後投入飽和汽油水溶液中，並藉由 PYG 培養基所提供的養分，快速增殖降解水體中汽油的組成。步驟上由污泥粒子混合汽油水溶液反應 20 天的樣品吸取適量溶液，經畫碟培養兩天(PCA 培養基，表 4.5)，選取代表性菌株進行純菌移植培養，並用平板計數法計算菌株濃度。平板計數法是以取菌數在 30~300 之間的培養皿，放在菌落數計數器上計數，所得結果乘以稀釋倍數即為水中菌數，取兩位有效數字，若有幾個數據可用，取其算術平均數。

表 4.5 培養皿計數培養基(Plate Count Agar, PCA)

成 分	用 量
胰化蛋白凍(Tryptone)	5.0 g
酵母萃取物(Yeast Extract)	2.5 g
葡萄糖(Glucose)	1.0 g
洋菜(Agar)	15.0 g
蒸餾水(Distilled water)	1 L



本單元設定的降解的標的物分別為苯、甲苯、乙苯、二甲苯、MTBE、汽油等，可測驗污泥菌株對苯、甲苯、乙苯、二甲苯、MTBE 的降解能耐。

菌液降解試驗的操作步驟如下：取 20 ml 蒸餾水、20 ml 的 PYG 營養液、1 ml 的待測物，最後加入 0.5 ml 的菌液混合。在 20°C 下培養，為期 60 天，每隔十天取樣測定，採 2 重複實驗。本研究著重觀察降解過程汽油中的苯、甲苯、乙苯、二甲苯、MTBE 各別成分的削減比例。

4-7 砂礫吸附汽油組成研究

本單元之試驗結果可提供沙箱試驗與吸附反應牆試驗重要的參考資訊，4-5 節之前的研究皆為純水相的系統，然而土壤地下水的環境根本不是這回事。在水相裡，汽油可以自由移動，在土壤的飽和層裡，部份汽油可能飄浮於地下水水面，有些可能被土壤粒子吸著，有些則溶入孔隙水並隨地下水的流動而往下游擴散。土壤粒子也扮演像 GC 層析管柱的角色一樣，對汽油各組成有不同的親和性，在地下水流動的驅使下，造成各種不同的殘存率。本研究將以簡單的試驗，檢視供試砂礫對 BTEX 與 MTBE 的親和性。

配製了 40 ml 的汽油飽和水溶液，加入 0.8 g 砂礫後經過 30 分鐘的振盪混合，並以十六烷得知其吸附反應後之液相中濃度。此外，秤取 5 g 吸附汽油的砂礫，比較使用正己烷和十六烷萃取效果，瞭解何種溶劑對於砂礫的萃取效果較好。

4-8 沙箱模組研究

4-2 至 4-5 章節的研究方式，都是酒廠污泥及其菌種在純水相中的反應，事實上，地下水位線以下的水域環境與純水相環境差甚大，汽油組成在純水相裡可以自由地移動，但是在水飽和的土相裡則可能被土壤粒子吸附而減弱其移動。由水相裡，汽油降解菌可以由各種方向捕捉汽油集團或其分子，但當它被土壤粒子吸附後，微生物的攻擊方向則受到限制，降解效能及速率也因此下降。此外，為避免吸附或降解反應過程裡汽油因其高揮發性而逸失，4-2 至 4-5 章節裡的皆緊密其水相反應瓶蓋，但這樣將提前讓反應瓶裡的厭氧發生，造成好氧菌的死亡，降解因而停滯。為了維持好氧菌的降解，也避免汽油的散失，更為了高度模擬實場地下水域汽油污染團的吸附與降解，大型砂箱模組之試驗應是最佳的方式。



大型矩型反應槽其尺寸為 $200\text{ cm} \times 100\text{ cm} \times 50\text{ cm}$ (槽內尺寸，圖 4.2)，其設計可自由設置數個隔板，方便調整試驗區的尺寸，也可以用來作透水性反應牆試驗。本單元擬使用兩道透水板，分別設置於距反應槽兩端 25 cm 處，兩隔板間填放粒徑約 1~2 mm 的砂礫，高度約 60 cm，砂礫層上方再覆上真實土壤 ($< 2\text{ mm}$)，防止汽油逸散，此時砂礫層體積為 $150\text{ cm} \times 50\text{ cm} \times 60\text{ cm}$ ，試驗時水位高度為 50 cm。於砂礫層適切位置注入適量汽油形成汽油污染團，在此埋設 3 支採樣管，分別可採集液面層、砂礫中層與砂礫底層的水樣。由於砂礫體積龐大，可容納 4-2 至 4-5 章節各類的試驗同時進行。試驗日程初步設定為 96 天，每 12 天取樣一次，每個點位每次僅取 1 ml 之水樣，並經淨化後以吹氣捕集裝置及氣相層析儀分析 BTEX 與 MTBE 之濃度。

降解反應進行時，應避免砂礫層中水的流動而將污染團沖散，並導致誤認其降解作用所造成，因此，試驗期間將維持砂礫層內水的靜態。兩端水槽則以幫浦在近擋板處持續曝氣 96 天，以增加水中溶氧，並因此向砂礫層內擴散，以維持好氧降解之進行。

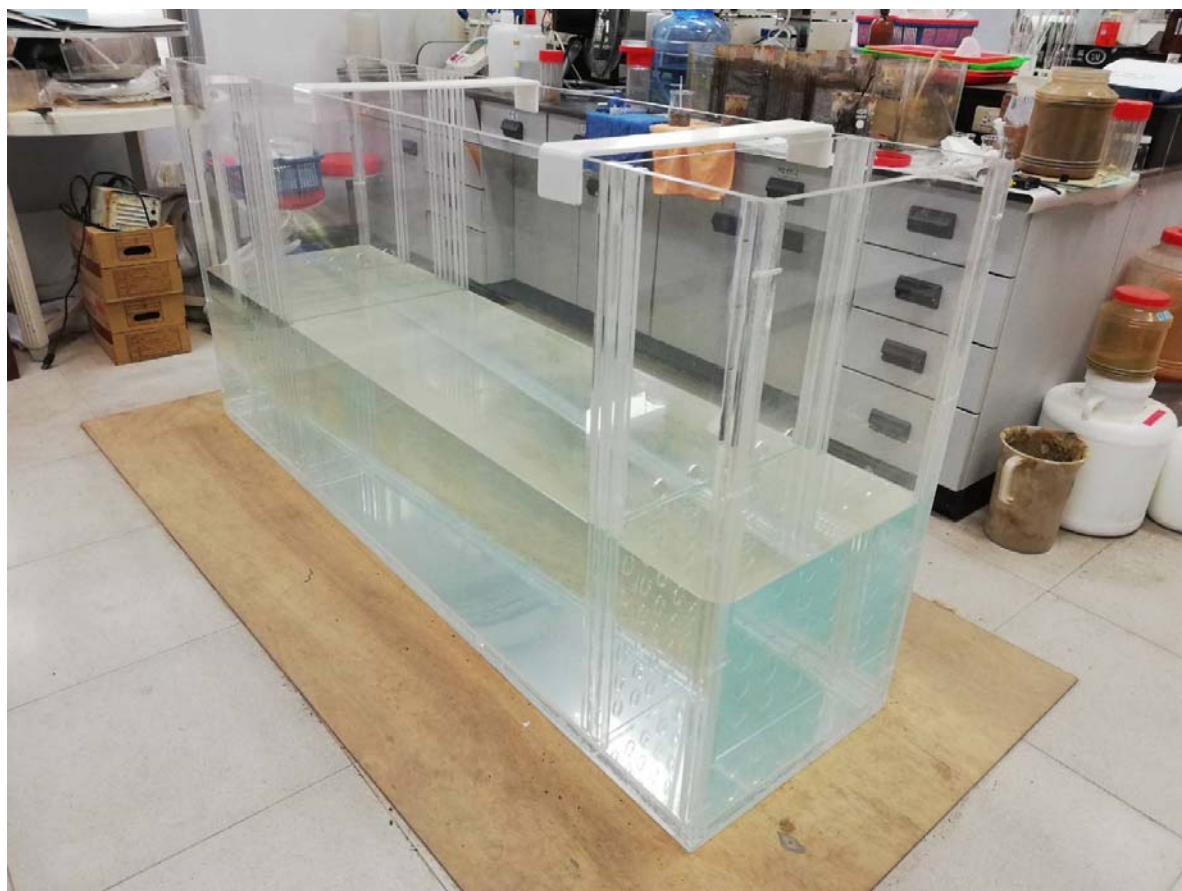


圖 4.2 大砂箱模組實體



4-9 吸附反應牆試驗

以酒廠污泥整治受汽油污染之地下水除了直接施用污染團，另一應用手法就是構築酒廠污泥的吸附反應牆，憑藉它對汽油組成優異的吸附能力，攔阻隨地下水遷移的污染團，保護下游的地下水水質安全。本研究正式的實驗是使用大型的矩型反應槽(內徑 200 cm×100 cm×50 cm)，最多可構築 10 cm 寬的反應牆。由於大型反應牆試驗操作複雜，若操作有錯要全部重來時，龐大的沙量和水量的更換將耗費相當大的人力與資源，因此本研究先以較小尺度的矩型反應槽，先行演練所有操作流程，在失敗中求取經驗，並修正操作及取樣方式。

小沙箱反應槽其尺寸為 82 cm×28 cm×28cm 的壓克力模組(圖 4.3 與 圖 4.4)，模組中建置了長 4 cm×寬 28 cm×高 28 cm 的污泥反應牆，反應牆前後 1 cm 設了兩組取樣口，每組取樣口又分別設置兩支取樣管，一支用來採集水位線附近的孔隙水，另一支用以採集砂粒中層深度的孔隙水(深度約為水深的 1/2)。反應槽填入了 2~3 mm 粒徑的砂礫，反應牆前則設置 10 cm 縱深的飽和汽油污染區，此區之設置是將純汽油與砂礫混合後填入，水位高度約維持 12 cm，砂礫層的填充高度則為 14 cm。反應槽的前後兩側分別以透水擋板隔出為 10 cm×寬 28 cm×高 28 cm 的自由水槽區(圖 4.5)。利用兩台蠕動幫浦調控水位高度，牆前水槽是抽入，牆後者則為抽出，兩台的抽送速率幾乎維持相同，約在 50 ml/min，砂礫層水的橫向流動由水的重力勢能趨動，但砂礫的平均粒徑實際左右水的流通量，和抽送速率無關。最後在砂礫上覆土(粒徑<2 mm 土壤)，防止飽和汽油區汽油之自然逸散。本研究共進行 10 天，牆後區域每隔 24 小時取樣一次，取得的水樣以吹氣捕集裝置測定，觀察 BTEX & MTBE 的濃度變化。

當實驗結束時，先排空槽內之水，分別挖取牆前與牆後 1 cm 處水位線及 1/2 水位線的砂礫及反應牆內之污泥(均勻混合)，各取 10 g 的量然後以 10 ml 十六烷萃取吸著在其上的汽油成分，砂礫者震盪反應 30 min，污泥因吸附力較強故震盪達 6 小時。經分液漏斗處理後取適量十六烷注入氣相層析儀測定汽油組成之含量，分析比較三個區域內 BTEX 與 MTBE 的殘量比。



圖 4.3 小模組之吸附反應牆試驗配置

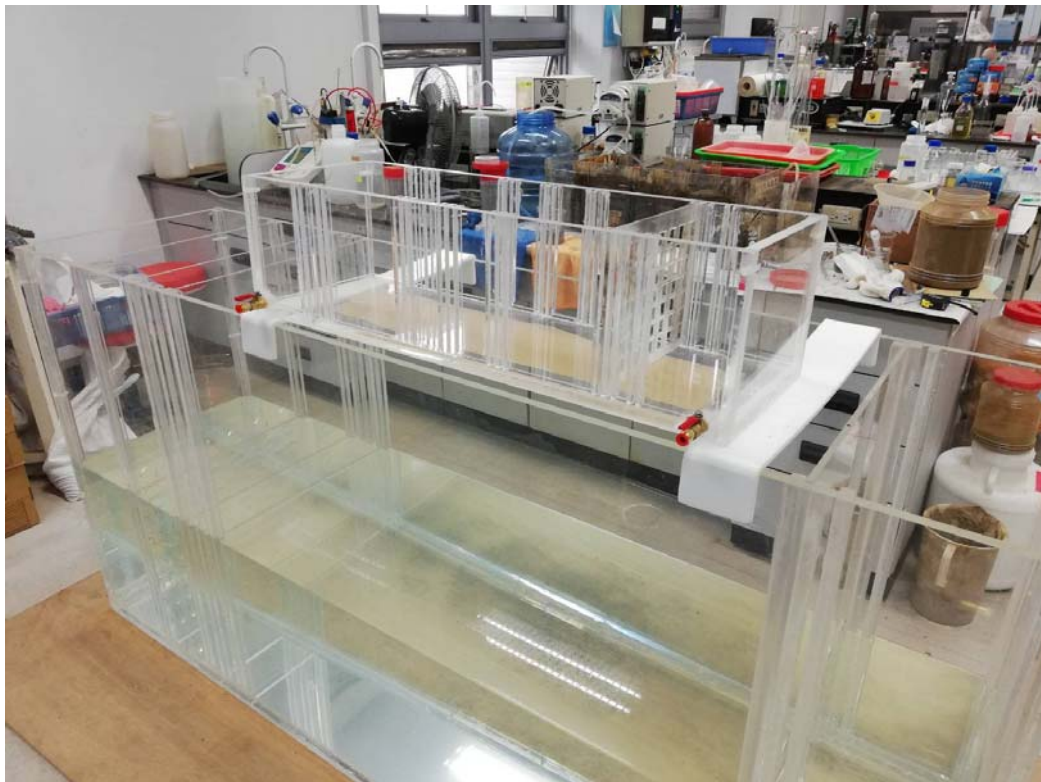


圖 4.4 大、小砂箱模組之實體差異

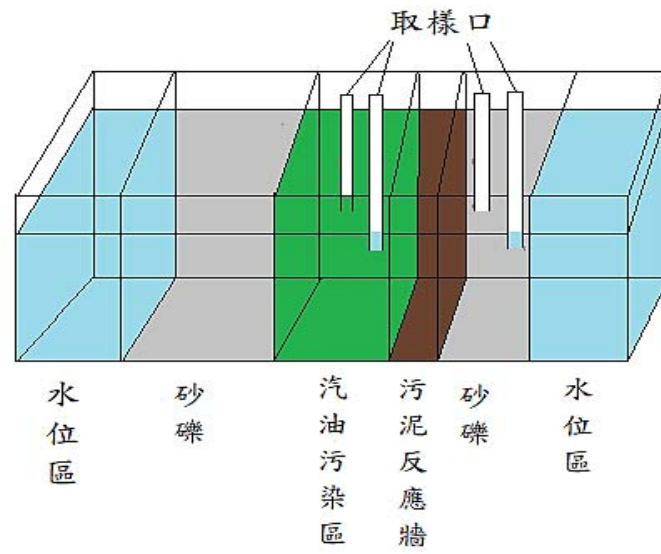


圖 4.5 吸附反應牆試驗配置圖



研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

108 年 1 月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備 註
BTEX & MTBE 吸附試驗	■												
BTEX & MTBE 降解試驗	■	■	■	■	■								
水中汽油吸附試驗	■												
水中汽油降解試驗	■	■	■	■	■								
分解汽油優勢菌種篩選試驗		■											
大沙箱綜合吸附降解試驗							■	■	■	■			
提出結論與建議並撰寫期末報告書											■		
小沙箱吸附反牆試驗					■	■							
新階段汽油降解菌篩選培養						■	■						
大沙箱吸附反應牆試驗						■	■						
查核點 期中報告						※							
查核點 期末報告												※	
工作進度估計百分比（累積數）	9%	18%	27%	36%	45%	55%	64%	73%	82%	91%	100%	%	
預定查核點	期中		請分項具體說明各期程查核點之關鍵性工作要項										
	期末												



(五)結果與討論

5-1 酒廠污泥的基本性質

南投酒廠污泥的主要成分和製酒過程與酒廠水處理流程有很大的相關性，其中氮、磷、硫是來自物料發酵後所釋出的成份。鋁、鐵、矽、鈣和鎂主要來源則是在水處理程序中加入的石灰、混凝劑等化學物質。實驗用的污泥含水量約 3%，表 5.1 為南投酒廠污泥的主要化學組成(100-140 mesh)。(李宣樺，2009)

表 5.1 南投酒廠污泥的主要化學組成

pH	6.4
Organic matter content (%)	52.8
CEC (cmole kg ⁻¹)	64.2
N (%)	0.41
K (%)	0.22
Ca (%)	3.78
Mg (%)	0.39
Fe (%)	1.26
Al (%)	1.46
Mn (%)	0.01
P (%)	0.62

5-2 單純污泥的吸附試驗

為避免水中過高濃度的汽油污染吹氣捕捉裝置內部管路，其測定改用正己烷萃取後直接注入 GC。此外，以甲醇稀釋時並經吹氣捕捉裝置測定時，苯的波峰會被甲醇覆蓋(圖 5.1)，故苯飽和水溶液與污泥粒子反應後的濾液，故改由正己烷萃取後直接注入 GC 測定。圖 5.2 顯示，此時正己烷的波峰不會干擾苯的波峰。

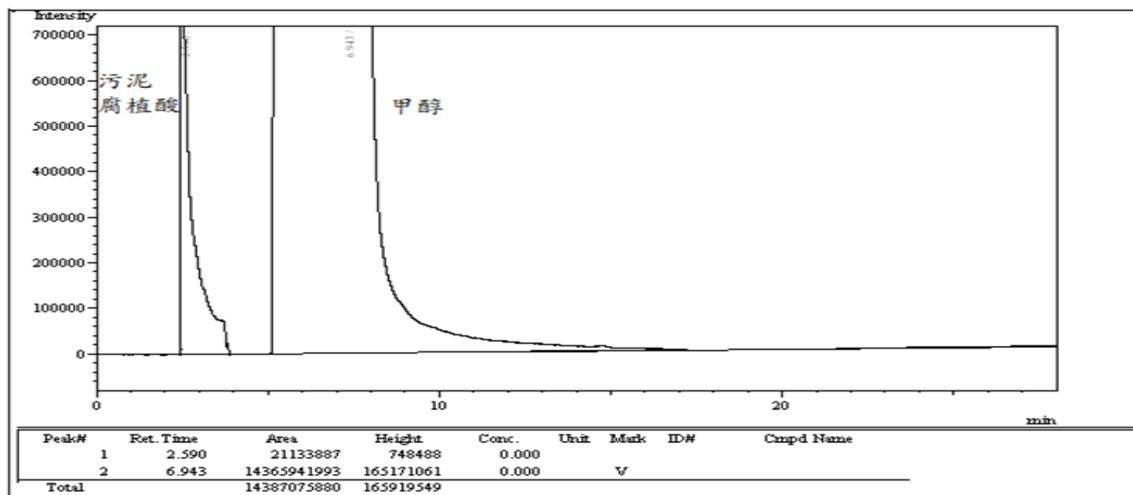


圖 5.1 苯飽和水溶液經由吹氣捕捉裝置與 GC 測定

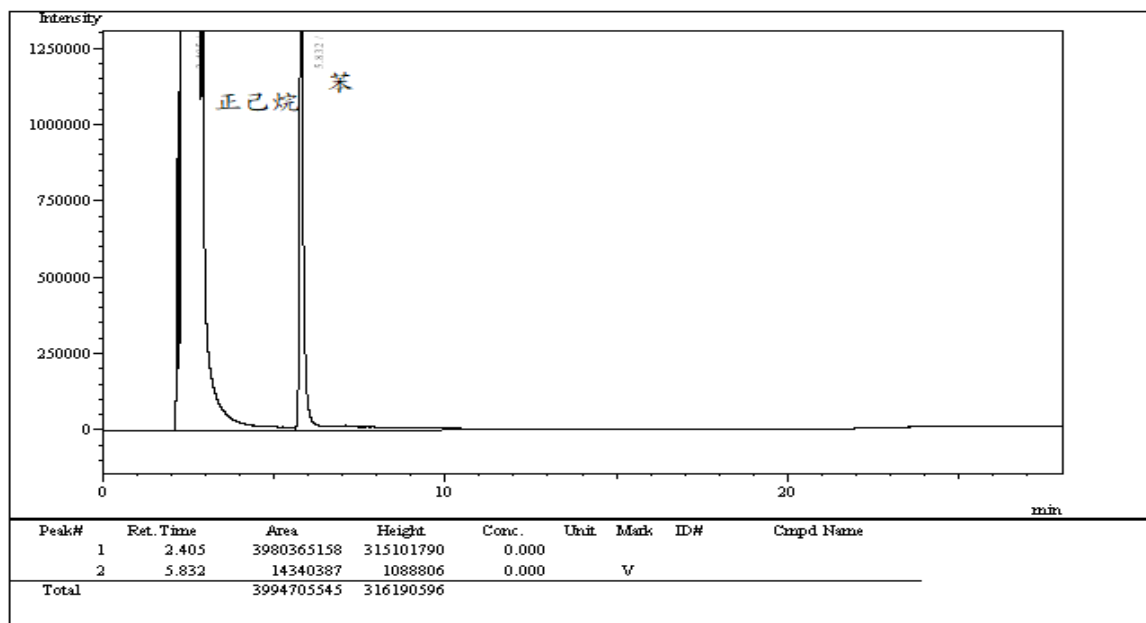


圖 5.2 苯飽和水溶液經由正己烷萃取

由表 5.2 所示，酒廠污泥微粒經過 30 分鐘的溫和混合後，可自水中吸附移除 90% 以上的苯、乙苯和二甲苯，對汽油全組成和 MTBE 的移除則較低約為 40%。汽油與 MTBE 的移除較低的原因有可能是這兩種物質的分子量較大，分子結構較為複雜。污泥對這五種化學物質在吸附方面的差異，將影響吸附反應牆對它們展現不同的攔截效果。



表 5.2 酒廠污泥吸附汽油及其主要成分之效果

化學物質	去除效率
汽油水溶液	44%
苯(Benzene)	96%
甲苯(Toluene)	76%
乙苯(Ethylbenzene)	97%
二甲苯(Xylene)	96%
第三甲基丁基醚(MTBE)	40%

5-3 以酒廠污泥吸附降解 BTEX 和 MTBE

在試驗過程中，為防止各汽油組成逸散，瓶蓋必須鎖緊，但玻璃瓶內的氧氣會逐漸被消耗，因此約 30 天降解反應便終止。圖 5-3 所示，各污染物濃度都有逐日減少的趨勢，顯示酒廠污泥的菌種可能以它們作為碳源。其中又以甲苯被吸附與降解的量最少，30 天仍殘存約 60%。其他污染物的殘存量皆在 10% 以下。依此結果，使用酒廠污泥來處理地下水中的汽油污染，是可行性的。

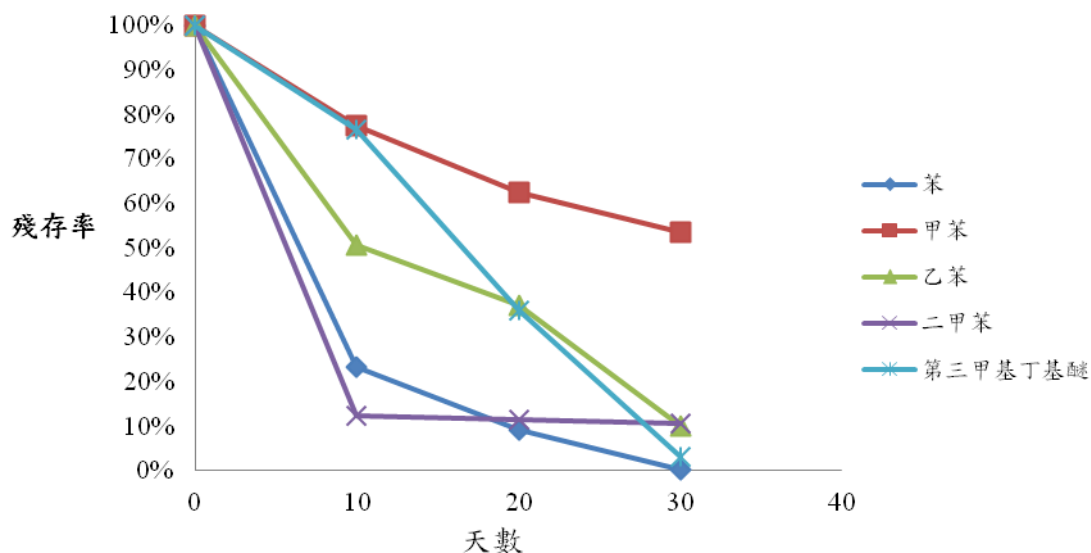


圖 5.3 酒廠污泥粒子對汽油中主要成分有明顯的降解情形。



5-4 飽和汽油水溶液的污泥吸附降解試驗

本單元實驗之目的是想了解，若只施用污泥微粒至污染團，卻不添加任何營養基時，污泥的菌種是否會自然活化而利用汽油為碳源；因為污泥本身便含有基本的營養素。圖 5.4 (a)~(e) 顯示了汽油中的 BTEX 與 MTBE 在這 60 天裡濃度變化。

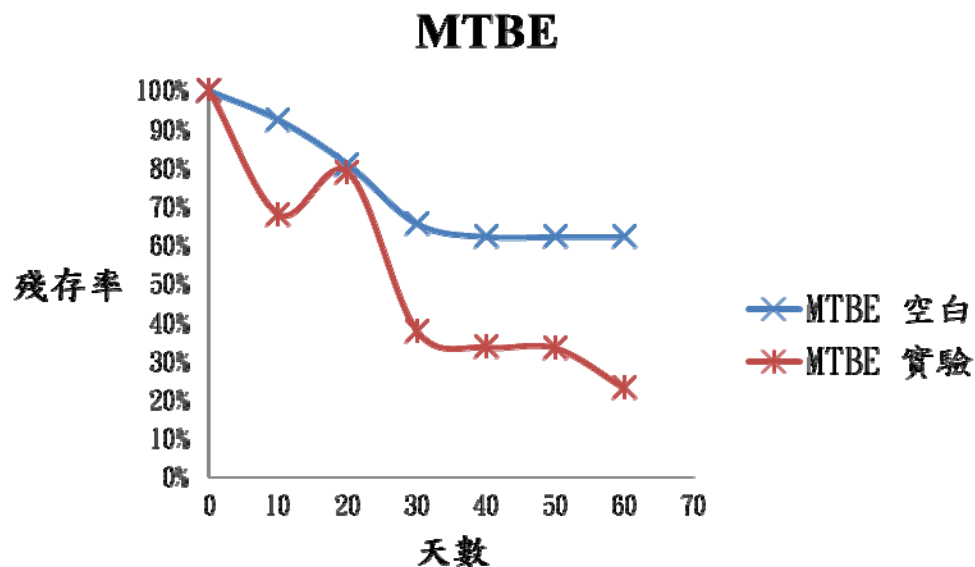


圖 5.4(a) 飽和汽油水溶液與污泥混合的 MTBE 殘存圖

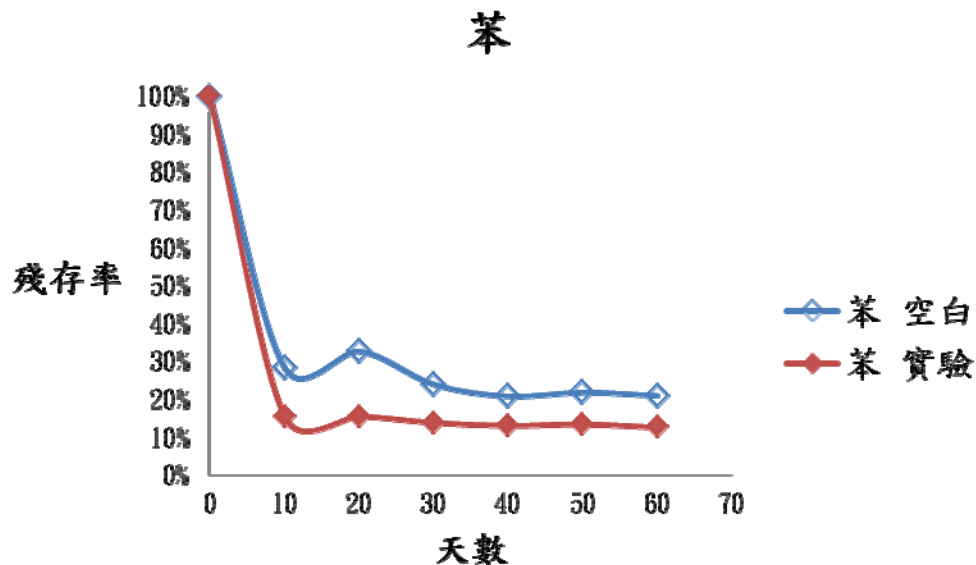


圖 5.4(b) 飽和汽油水溶液與污泥混合的苯殘存圖

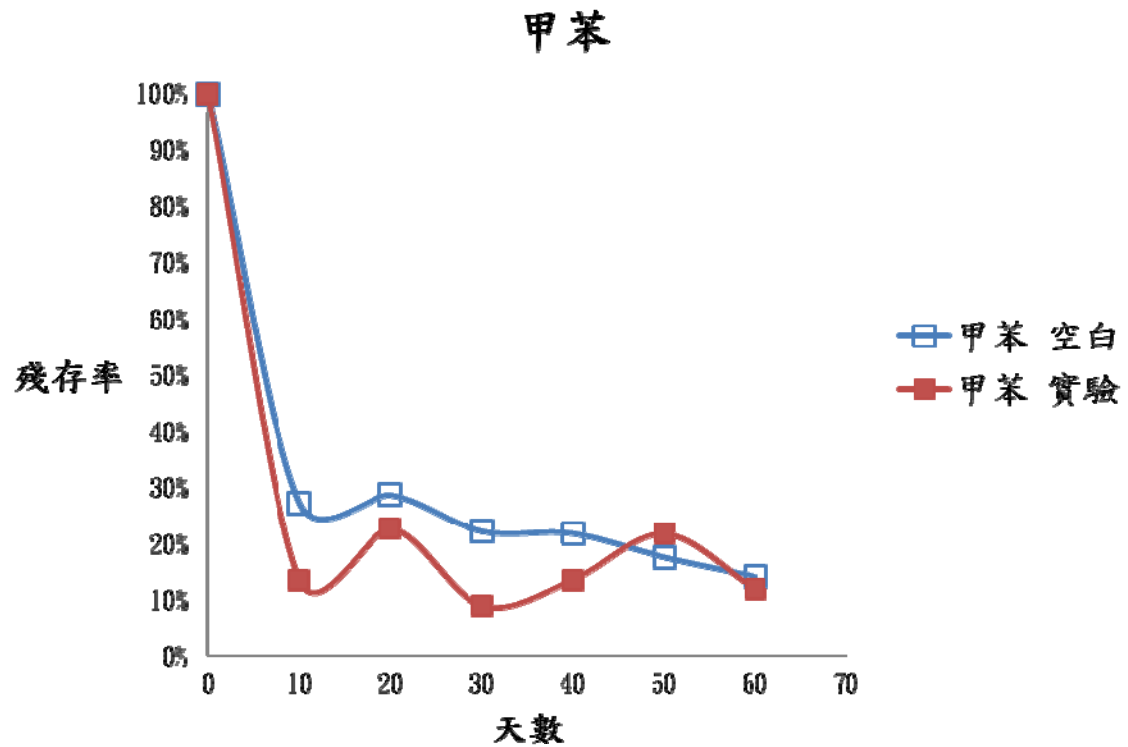


圖 5.4(c) 飽和汽油水溶液與污泥混合的甲苯殘存圖

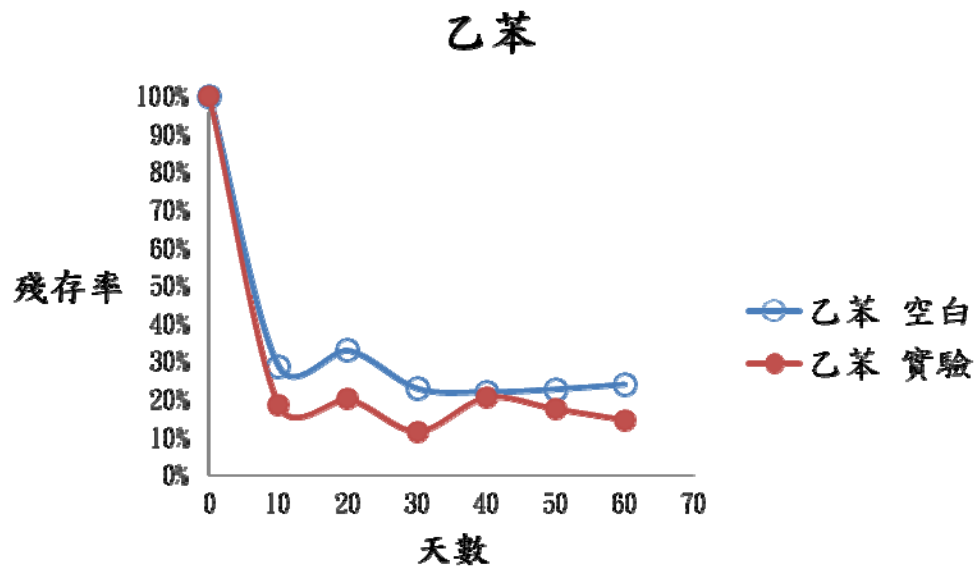


圖 5.4(d)飽和汽油水溶液與污泥混和的乙苯殘存圖

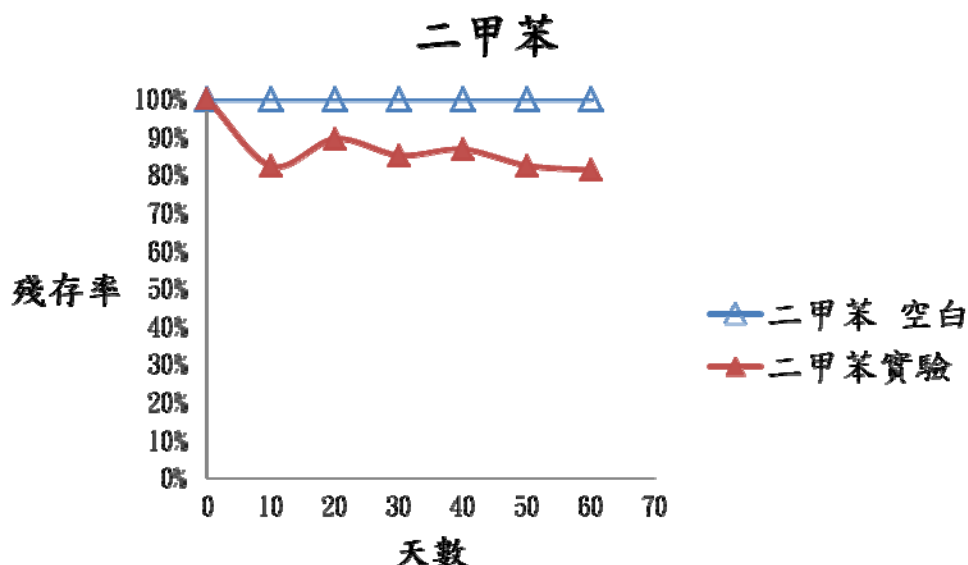


圖 5.4(e) 飽和汽油水溶液與污泥混合的二甲苯殘存圖

由各分圖之空白組試驗結果顯示，除二甲苯與 MTBE 以外，其他污染物的濃度竟在第 10 天時便已大幅下降，由於空白處理僅有汽油水溶液，雖未經滅菌處理，但含量之減少不可能由降解反應所造成，我們懷疑這批樣品發生了油氣外洩。本試驗採用體積 70 ml 的台製樣本瓶，填裝樣品後液面上的空間還有 30 ml，經查詢上述各污染物的飽和蒸氣壓計算(表 3.1)，發現先前加入的 1 ml 各污染物達平衡後竟然將近一半的含量會揮發到液面上的空間(20°C)，若填封不緊密便可造成待測物的逸失。苯、甲苯、乙苯實驗組的含量變化其趨勢與其空白組相當一致，但數值較低，其差距的部份便是污泥所吸附的部份。二甲苯空白組的散失最小，應與它有最低的蒸氣壓值有關(5 mm Hg)。

基本上，本單元研究的數值不可信，但也不考慮重做，畢竟汽油在純水相的各種行為與在砂礫層中的行為相差巨大，實場整治裡並不會發生本單元試驗設計之境況，實驗結果給予研究人員一個重要的訊息：汽油是高度揮發的的物質，作其相關研究時，務必防止它的逸散，否則會誤以為我們的處理「俱有良好的效果」。相同手法的試驗將移至沙箱中進行。



5-5 飽和汽油水溶液的污泥降解試驗

觀察圖 5 (a)~(e) 各待測物殘存曲線的分佈與趨勢，可得下列幾個重要發現：

- (1) 本單元的處理過程中應沒有發生油氣外洩，雖然苯、乙苯、二甲苯的空白處理於第 20 天時濃度也大幅下降，但甲苯和 MTBE 的空白組趨勢線卻展現持平的趨勢。若發生外洩，則此二者理應在 20 天時也快速降低。因為所有試驗都未經高壓滅菌處理(事實上瓶子裡裝汽油，高壓滅菌是否造成爆炸也令人擔憂)，我們懷疑空白組待測物含量的下降可能是一般微生物對它們也產生降解反應所致。
- (2) 由圖 5.5 (c)~(e) 顯示，不論是酒廠污泥的降解菌或是一般微生物，密閉瓶內的好氧降解反應似乎在 10~20 天之間便停滯了。至於甲苯、乙苯、二甲苯在 20 天後之含量仍有緩慢下降之趨勢，推測應與酒廠污泥持續以分配作用緩慢吸收水體中之汽油組成。先前的研究顯示，酒廠污泥俱有聚合物的特性，當其持續泡水後，它的結構變得更為膨鬆，因此可吸入更多的水中物質。表 5.2 的試驗結果便顯示污泥對 MTBE 的吸附是所有待測物裡最低的，因此 20 天以後的程序裡它的吸收，並不顯著(圖 5.5 a)。
- (3) 苯的含量變化較為混亂且不合理，第 20、30、40 天時的空白組苯含量竟低於對照組。由於苯在汽油裡的含量本來就較少(佔 2.7%)，再加上受 PYG 培養基成分的影響，造成苯萃取的不穩定性。GC 圖譜上苯的代表性峰顯著性也偏低，也造成釋判上的差異。
- (4) 本單元實驗組數值變化之表現實際為污泥吸附與汽油降解菌共同作用的結果，酒廠污泥配合營養鹽的施用，對 BTEX 的移除仍是相當有效的，反應第 10 天對苯、甲苯、乙苯、二甲苯的移除率分別為 53%、77%、81%、81%，明顯高空白組。因此這種整治方法，值得於下一試驗階段於沙箱中測試。

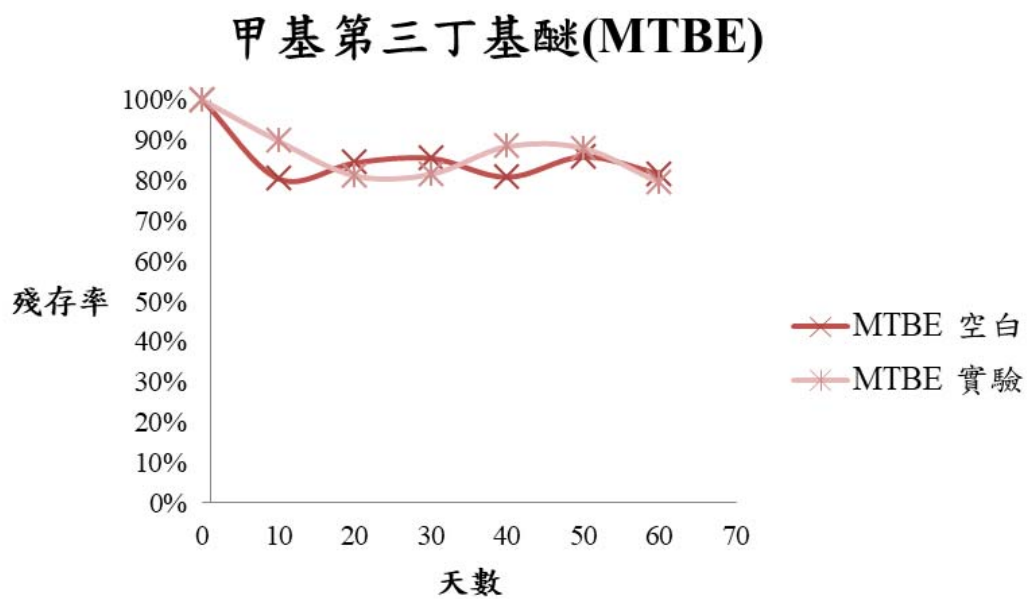


圖 5.5(a)汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的 MTBE 含量變化

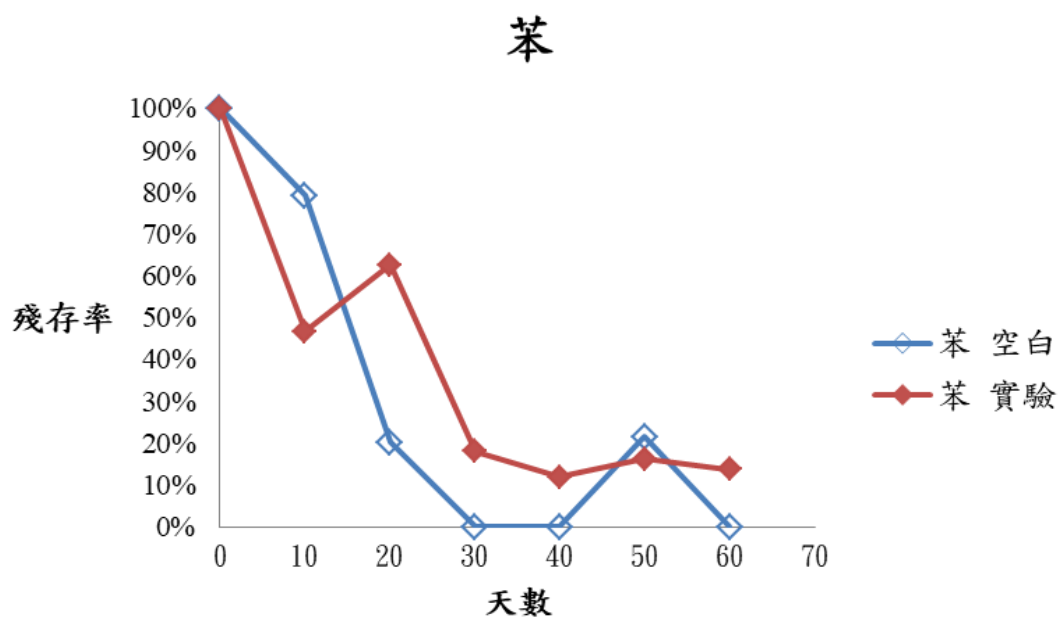


圖 5.5(b) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的苯含量變化

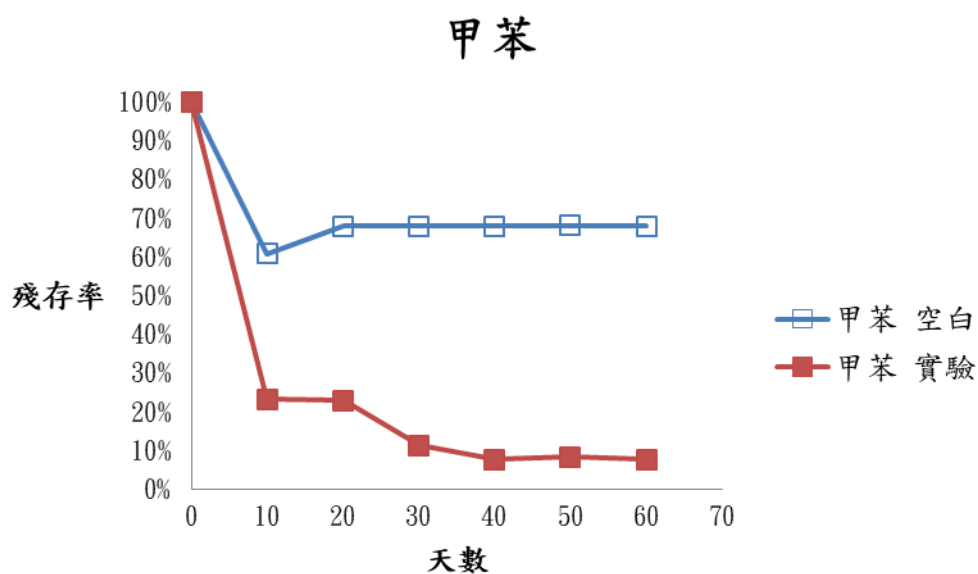


圖 5.5(c) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的甲苯含量變化

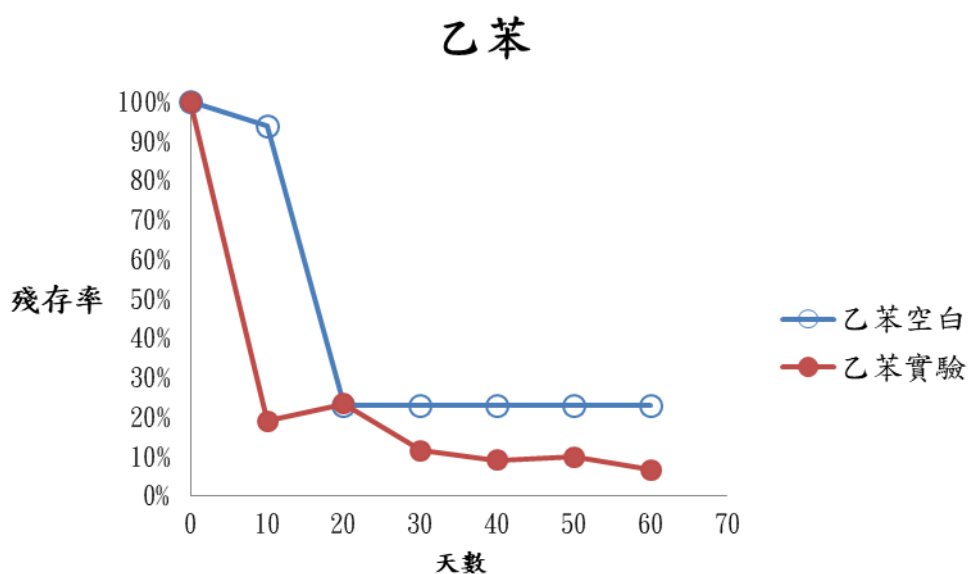


圖 5.5(d) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的乙苯含量變化

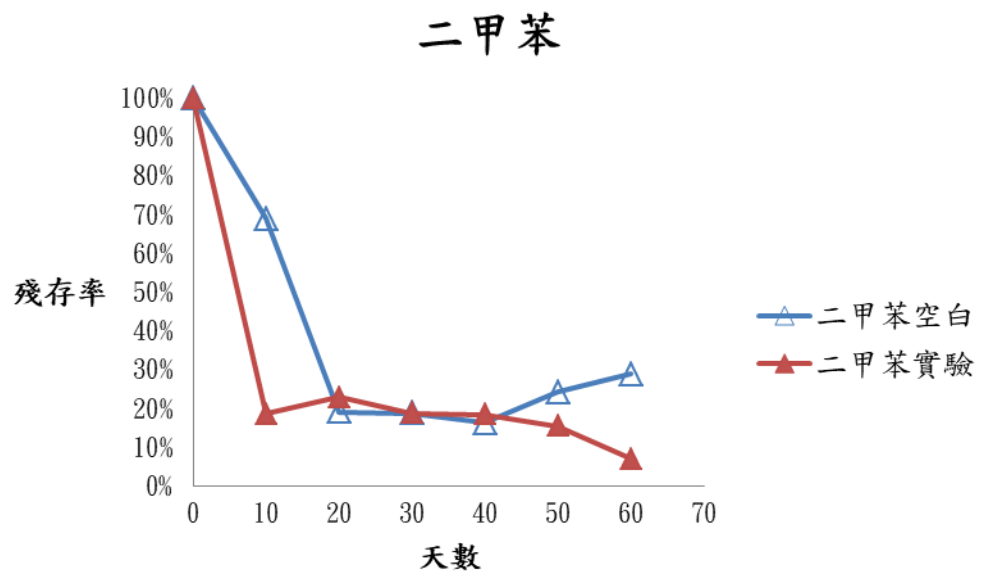


圖 5.5(e) 汽油與 PYG 培養液、污泥混合處理的二甲苯含量變化



5-6 污泥中汽油降解菌之篩選與降解試驗

從先前 酒廠污泥+PYG 溶液+汽油 反應 20 天的懸浮液吸取適量溶液，經劃碟培養 24 小時後，僅觀察到一種菌落出現，我們認定是汽油降解菌，隨後移入 PYG 作液態培養與增殖。降解試驗前夕，依平板計數法推算後，經篩選培養的酒廠污泥汽油降解菌每毫升菌液約含高達 65,000 隻菌株，也就是每次處理加入 0.5 ml 時，便有約 32,500 隻菌株進入反應系統，參與汽油的降解。圖 5.6 (a)~(e) 酒廠污泥降解菌對汽油中之 BTEX 與 MTBE 的反應結果。

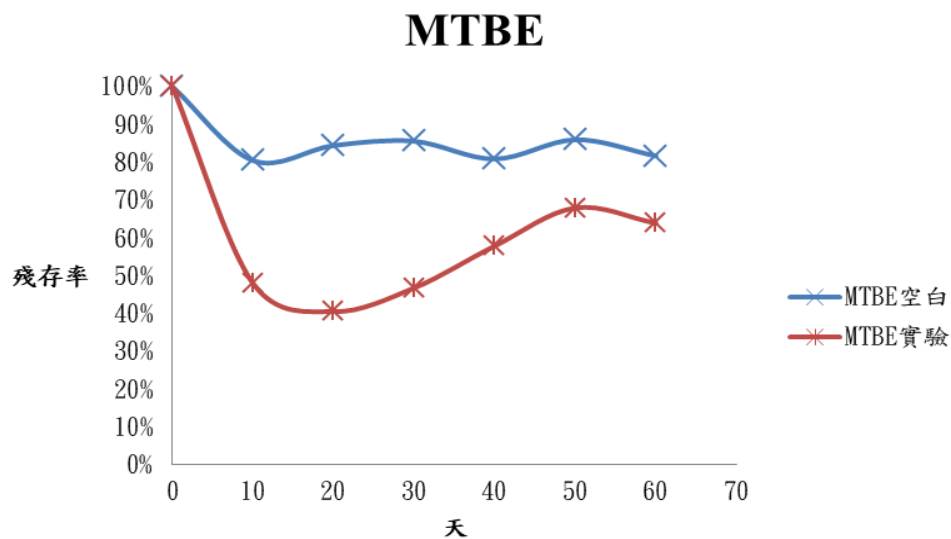


圖 5.6(a) 添加酒廠污泥降解菌液處理之 MTBE 含量變化

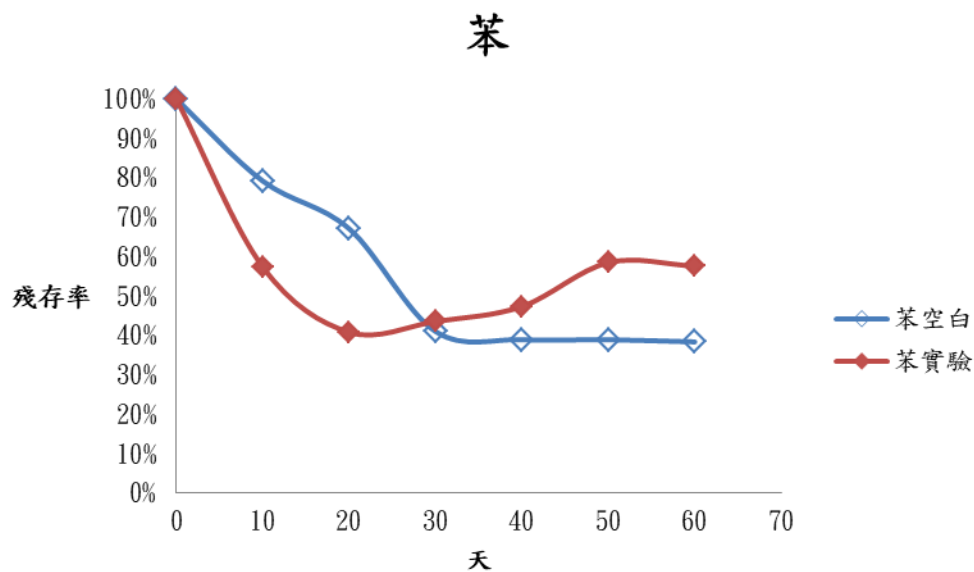


圖 5.6(b) 添加酒廠污泥降解菌液處理之苯含量變化

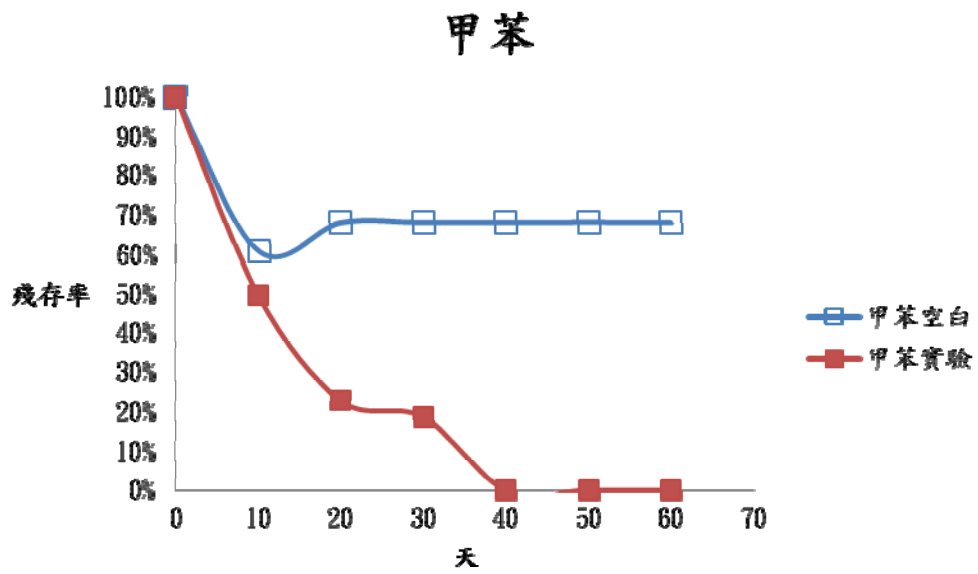


圖 5.6(c) 添加酒廠污泥降解菌液處理之甲苯含量變化

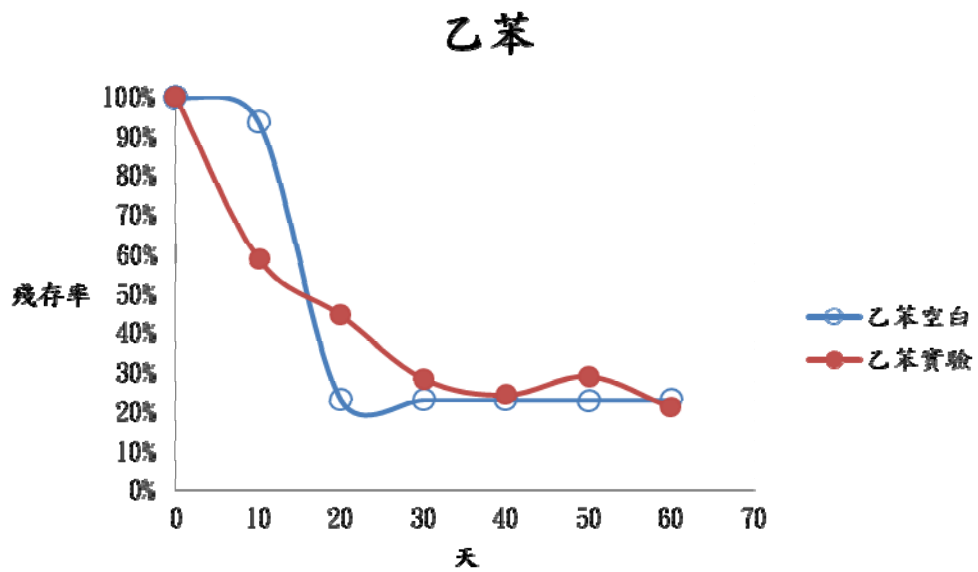


圖 5.6(d) 添加酒廠污泥降解菌液處理之乙苯含量變化



二甲苯

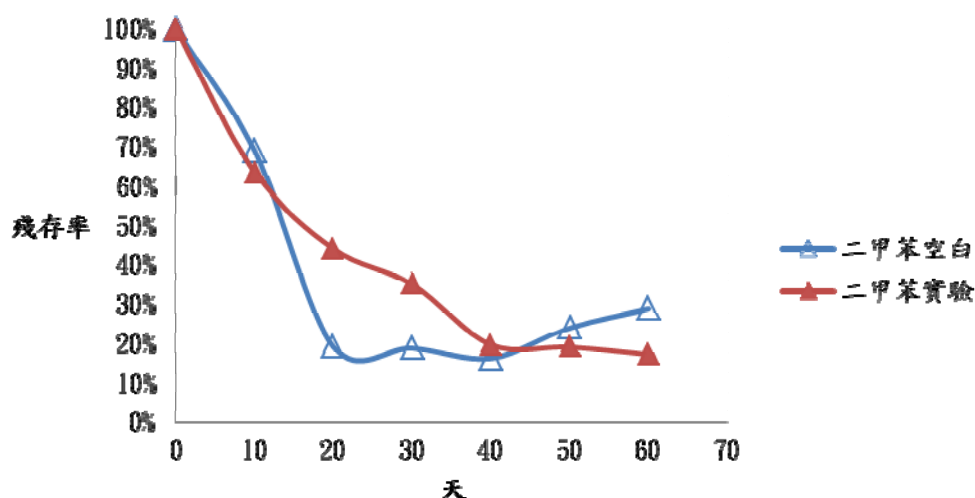


圖 5.6(e) 添加酒廠污泥降解菌液處理之二甲苯含量變化

由圖 5.6 各分圖顯示，這批試驗的結據品質相當不理想，出現諸多不合理的現象：MTBE 和苯反應後期實驗組的殘存量竟然提昇；甲苯後期實驗組的殘存量竟然降為 0，20 天後的厭氧階段理應不會再有降解作用，此刻厭氧菌尚未興起；乙苯第 20 天空白組含量竟然高於試驗組。經過檢討，原因出在萃取階段，以分漏斗在分層取樣時因眼睛有業障不慎混入水層中的水，而使待測物的濃度發生嚴重偏差，加上僅以 1 uL 的微量取樣注入 GC，更將誤差放大。未來重做此單元試驗時務必改正上述缺失。

綜觀污泥汽油降解菌消滅 BTEX 與 MTBE 的能力，對於苯、乙苯、二甲苯似乎只有在反應的第 10 天前佔優勢，一般微生物只要有充足的營養，使用 2~3 倍的時間也能達到降解的效果。污泥汽油降解菌對 MTBE 和甲苯的降解依圖 5.6 (a) 和圖 6.5 (c) 來看，較一般微生物佔優勢。

由這單元的試驗結果我們得到新的想法：酒廠污泥的汽油降解菌應提早在第 10 天篩選，或者以別的透氧容器進行培養與篩選。因為第 20 天時瓶內的狀態可能俱有超強降解能力的好氧菌均死光了，只剩下兼氣型的菌尚且奄奄一息，所以我們才會只篩選到一種菌株，此菌種卻不一定俱有最強的汽油降解能力，所以才造成一般微生物降解汽油的能力僅略遜於酒廠污泥菌的迷失觀感。日後將於沙箱中重新執行純菌液的降解試驗，污泥降解菌的篩選方式也將有所不同。



比較圖 5.5 和圖 5.6 的相關研究結果，發現先前取得且用於降解的單一菌種，事實上並非「汽油降解菌」，因此降解汽油的成效不彰。其實由本計畫各降解試驗的結果顯示，使用污泥微粒或是污泥菌種，在反應前十天降解的速率皆明顯高於空白試驗組，但隨後在第 20 或 30 天時，空白和試驗組數據的差距便明顯縮小，顯示環境中原有的菌種在低氧的環境下仍可持續降解汽油，只是效率略遜。由於污泥降解菌是取樣於反應 30 天的反應瓶，原先不知此時瓶中已呈缺氧，所以實際上我們找到的僅是「可以在氧氣不足條件下生存的菌」，真正具有汽油降解能力的菌早在反應前 20 天便已全數因缺氧陣亡，難怪當時我們覺得奇怪，為何劃碟後僅發現一種菌株。

5-7 砂礫對水中汽油成分的吸附

表 5.3 顯示，砂礫對於飽和汽油水溶液有相當高的吸附能力，雖然對於 MTBE 只有 71% 的吸附能力，但對苯、甲苯、乙苯和二甲苯的吸附高於 80%，其中二甲苯吸附更高達 89%。

表 5.3 砂礫吸附汽油組成分之效果

化學物質	吸附率
苯(Benzene)	83%
甲苯(Toluene)	81%
乙苯(Ethylbenzene)	80%
二甲苯(Xylene)	89%
第三甲基丁基醚(MTBE)	71%

比較圖 5.8 (a)和(b)，發現使用十六烷萃取含有汽油的砂礫時，僅出現可溶性有機碳的峰，沒有出現汽油污染物質的波峰；使用正己烷在圖譜上則有汽油污染物-甲苯的波峰出現。推測其原因應為十六烷乃高碳數的非極性有機溶劑，較能將砂礫中的可溶性有機碳洗出。而正己烷的碳數只有 6 個，對於砂礫中分子量較大的可溶性有機碳的溶解性較低，而分子量較小的 C6~C9 物質則較易萃取出。故沙箱的吸附反應試驗，以正己烷作為萃取溶劑為佳。

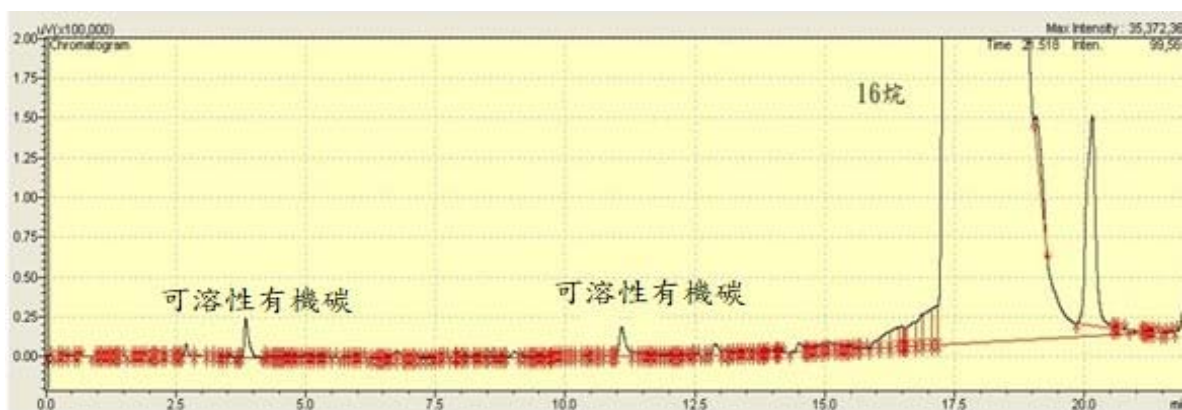


圖 5.8(a) 十六烷萃取含汽油之砂礫 GC-FID 圖譜

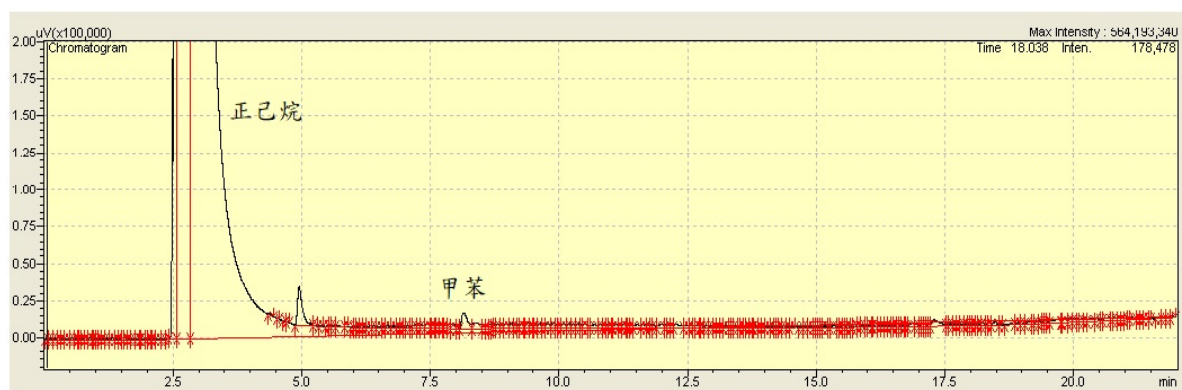


圖 5.8(b) 正己烷萃取含汽油之砂礫 GC-FID 圖譜

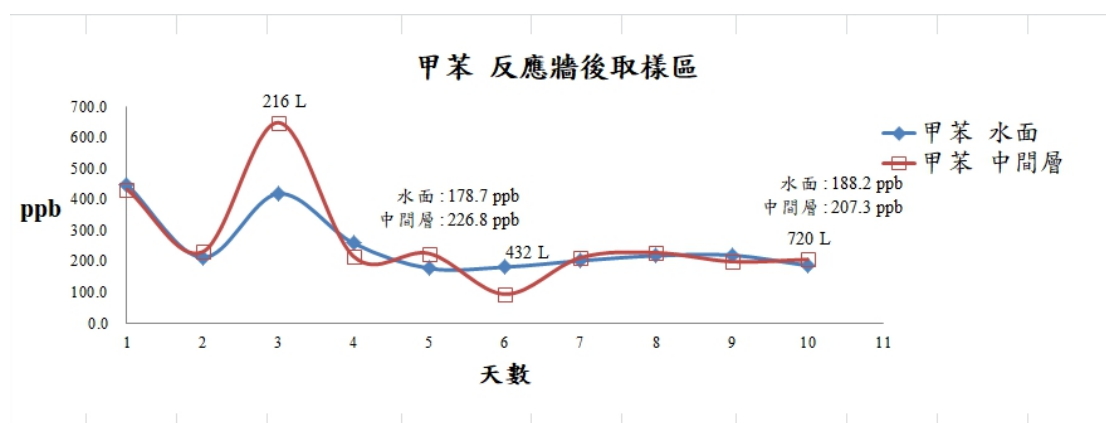


5-8 吸附反應牆試驗

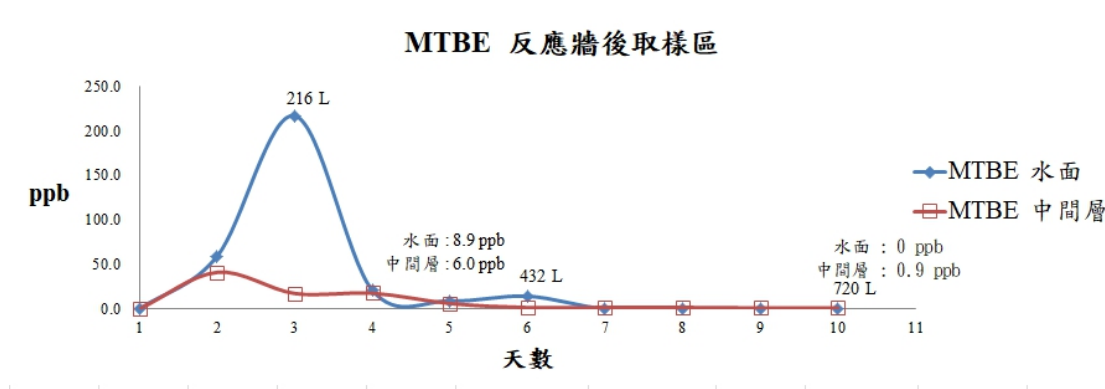
吸附反應牆後砂礫層的水樣測定結果如圖 5.8 顯示，在十天的監測日程裡，孔隙水中僅監測到甲苯和 MTBE 濃度，此外，相當微量的二甲苯僅在第 3 天被測出，其他 9 次的採樣則未被測出，苯和乙苯則全程未被測出。由表 4.1 顯示，在供試汽油的成分裡，甲苯和 MTBE 含量分別高達 13%與 10%，其他三者皆在 4%以下。又如表 5.4 所示，酒廠污泥對 MTBE 和甲苯的吸附較差，尤其是 MTBE。因此，MTBE 在牆後區域的出現是因為它有最高的水溶解度(能隨水流擴散)、最少的被吸附量，以及較高的含量等因素所造成；甲苯雖然其水溶解度遠低於 MTBE，但因其含量較高，反應牆裡的污泥粒子來不及捕捉從旁通過的甲苯污染團，故也在牆後被測出。

由圖 5.9 (a) 顯示，牆後區甲苯在第一天便已穿破，此時其濃度約為 440 ppb，並在第 3 天達到最高，中間砂礫層約 600 ppb；此時通過反應牆的水量已達 216 L。但在第 4 天後直到試驗結束，孔隙水的甲苯濃度每天約保持在 200 ppb 附近。

MTBE 在第一天時尚未穿透反應牆，但在第二天開始有 50 ppb 的濃度析出，在第三天時水面 MTBE 的濃度到達最高 217 ppb，但砂礫層的中層濃度卻小於 30 ppb，顯示 MTBE 的擴散主力分佈於近水面(圖 5.9 (b))。但從第 4 天開始，牆後孔隙水之 MTBE 含量大幅下降到 20 ppb 以下，在第六天時水面層僅有 8.9 ppb，砂礫中層則為 6.0 ppb，此時流通量已達 432 L，之後 MTBE 濃度持續下降，在第十天的時候水面的濃度約只有 0.5 ppb，累積流量達 720 L。



(a)



(b)

圖 5.9 反應牆後取樣點孔隙水樣甲苯與 MTBE 濃度之變化

雖然污泥反應牆第一天就被甲苯穿破，第二天被 MTBE 穿破，但檢視其最高濃度，皆小於第二類地下水管制標準；甲苯濃度則小於第一類水質標準。MTBE 除了第 3 天外，其他 9 日 MTBE 濃度均小於第一類水質管制標準(< 100 ppb)。由此可見，污泥反應牆有效攔阻汽油中有害成分的擴散。

表 5.4 BTEX 及 MTBE 地下水管制標準

物 質	第一類	第二類
苯	0.005 mg/L	0.05 mg/L
甲苯	1.0 mg/L	10 mg/L
乙苯	0.7 mg/L	7 mg/L
二甲苯	10 mg /L	100 mg /L
甲基三級丁基醚	0.1 mg/L	1.0 mg/L

第一類：飲用水水源水質保護區內之地下水

第二類：第一類以外之地下水

圖 5.10 (a)-(e) 為反應結束時距牆前 1 cm 處砂礫(近水面以及中層)、距牆後 1 cm 處砂礫(近水面以及中層)、反應牆內污泥三者(五個點位)的氣相層析儀分析圖譜，分析其中之 BTEX 與 MTBE 等峰的面積，可整理得表 5.5。



圖 5.10(a) 反應牆前近水面砂礫層十六烷萃取之 GC 圖譜



圖 5.10(b) 反應牆前砂礫中層十六烷萃取之 GC 圖譜

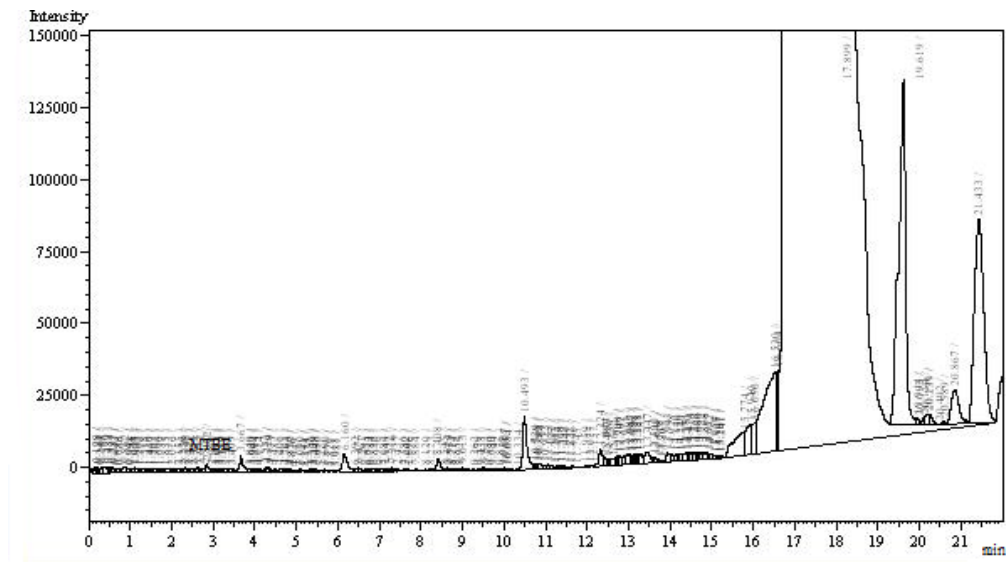


圖 5.10(c) 反應牆後近水面砂礫層十六烷萃取之 GC 圖譜

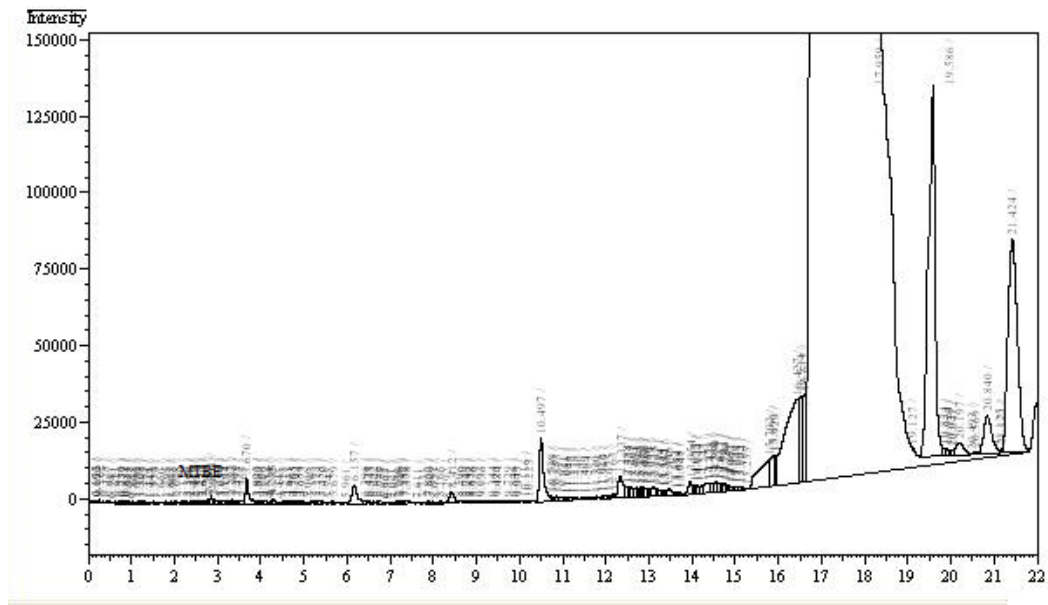


圖 5.10(d) 反應牆後砂礫中層十六烷萃取之 GC 圖譜

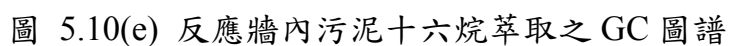


表 5.5 吸附反應牆試驗第 10 天各區域污染物的含量百分比

汽油中主要污染物含量	牆前砂礫層	牆中污泥	牆後砂礫層
汽油本體	53%	43%	4%
甲基第三丁基醚(MTBE)	18%	78%	4%
苯	86%	14%	0%
甲苯	11%	89%	0%
乙苯	26%	74%	0%
二甲苯	85%	15%	0%



此外，由於 MTBE 與甲苯的水溶解度高，因此殘留於牆前區域的量相當少，也因此它們在反應牆中的含量百分比也較高。值得注意的是，牆後區域孔隙水的甲苯濃度全程皆在 200 ppb 以上，但牆後砂礫粒子上卻測不到甲苯的存在，推測供試砂礫對甲苯的親和性相當低。反觀 MTBE 在牆後砂礫層的殘存竟然達原始量的 4%，顯示供試砂礫對 MTBE 有不錯的親和性，這點也可以說明何以在第 5 天以後，此區孔隙水的 MTBE 濃度皆在 10 ppb 以下，原來是被砂礫粒子吸附住了。至於苯和二甲苯則可能因大部份仍殘留於牆前區，或者被反應牆緊密吸著，故於牆後砂礫層粒子偵測不到；乙苯可能緊密吸持於反應牆內，造成其牆後區的殘留量為 0。



(六)期中報告後進行的研究項目

6-1 酒廠污泥汽油降解優勢菌種之篩選

本項研究依序包含下列試驗單元：(1)由污泥篩出汽油降解菌種；(2)汽油降解菌純化實驗；(3)塑膠筒培養槽砂層透氧性試驗；(4)降解能力評比試驗。

6-1-1 由污泥篩出汽油降解菌種

以汽油作為唯一為碳源，配製 BOD 稀釋水提供微生物生理代謝所需鹽類，植入酒廠污泥粒子懸浮液，懸浮液裡含有酒廠污泥微生物的孢子，培養數十天後能夠存活者，便是酒廠污泥微粒中可降解汽油之菌種。以劃碟法分離這些菌種，並經五代之純化培養後，分別植入含定量汽油之砂層中，再經數十天之培養，全量分析比較各菌種對汽油的降解程度，便可篩選出此優勢菌種，並以牠作下一階段的降解試驗。

取一透明壓克力水槽(24cm×10cm×10cm)，以隔板將水槽分割成三個區域，中央區域充填細砂(孔隙率約 50%)並均勻混入適量的汽油(如圖 6.1)，其表層覆上適度的細質地土壤，防止砂層中的汽油揮發外洩，外面兩區域則為曝氣水槽區，使其保持在高溶氧狀態，氧氣可憑擴散方式入砂層到達汽油污染區，以利好氧菌活動。將 10 ml 酒廠污泥懸浮液注入汽油團區，培養 14 天後取樣。污泥懸浮液裡含十餘個菌種，若無法以汽油為碳源，則牠們無法撐過長達 14 天的飢餓，14 天後殘留的菌種，應是能利用汽油作為碳源的微生物。

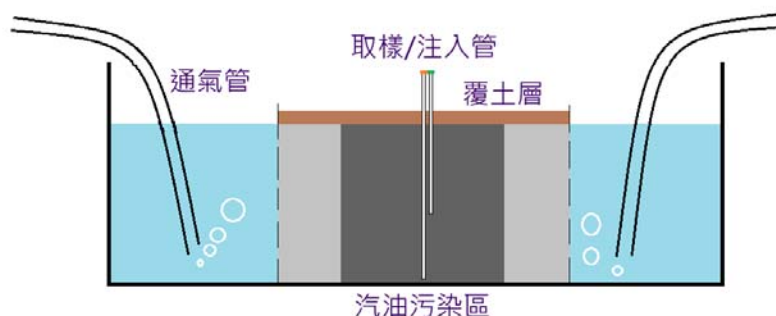


圖 6.1 酒廠污泥汽油降解菌之初篩裝置

為了讓酒廠污泥菌種在篩選過程中處於優勢狀態，細砂、覆土、取樣用的

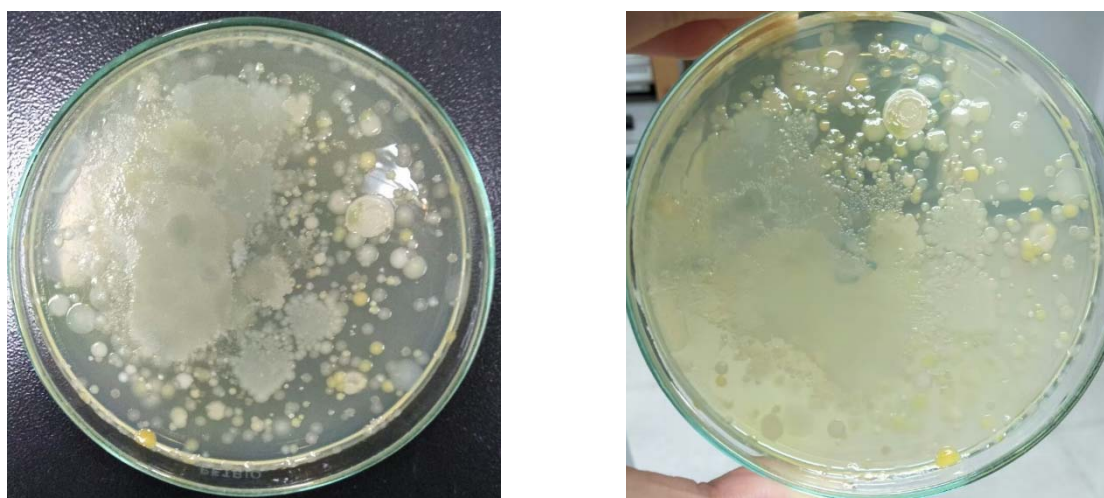


玻璃管、水槽中的水皆經高壓滅菌處理，壓克力槽則先以酒精擦拭，再置入無菌操作台以紫外光照射 1 小時，如此便可削弱環境雜菌的競爭性。

培養 14 天後之取樣及處理步驟如下：

1. 各取 1 ml 水樣均勻混合後，離心 3000 rpm 3 分鐘。
2. 取上澄液稀釋 10 倍、100 倍及 1000 倍
3. 取 0.2 ml 稀釋液做塗抹，恆溫培養 48 小時觀察分離菌落。

本單元試驗，培養皿內可辨識出 6 種不同形態菌落，其形態和顏色皆有明顯的差異(如圖 6.2)，將其編號為：一號菌、二號菌、三號菌、四號菌、五號菌、六號菌，隨後進入菌株純化實驗階段。



稀釋 1000X 的塗抹培養 14 天之結果

圖 6.2 初步篩選出來的酒廠污泥汽油降解菌混合菌落

6-1-2 汽油降解菌純化實驗

以白金耳刮取圖 6.2 中培養皿內可辨識的六種菌落作劃碟培養，使用 Peptone Yeast Glucose Broth 作為微生物營養來源培養 24 小時，並在 48 小時之內重覆劃碟培養之程序。到第三代純化培養時發現，先前所謂的一號菌、三號菌、五號菌其實是同一菌種，因此撤銷了三號菌和五號菌的代號。第五代一號菌、二號菌、四號菌、六號菌的菌落形態如圖 6.3 所示。

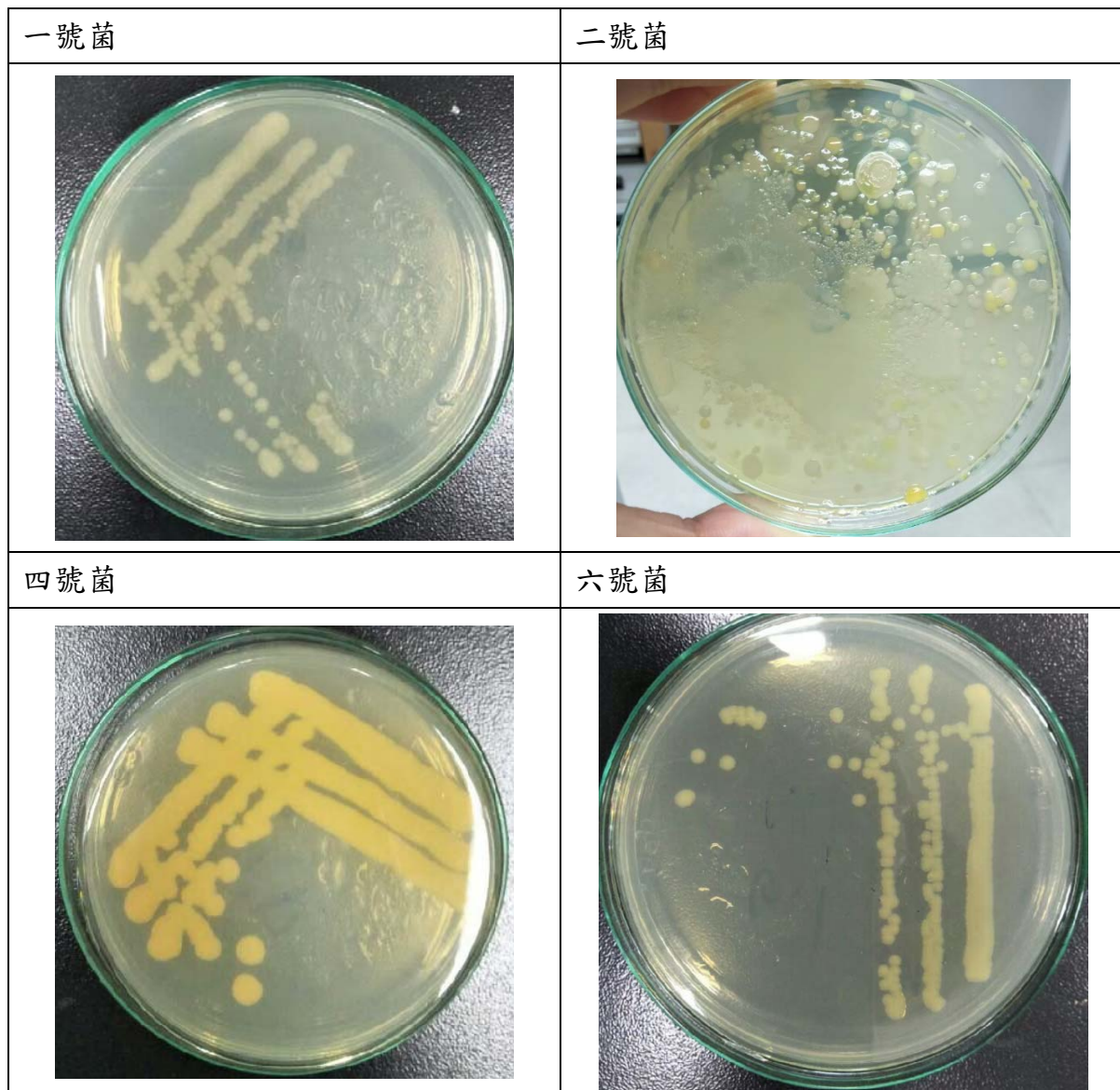


圖 6.3 經過五代培養的汽油降解菌其菌落外觀及菌種編號

這四種菌其中以二號菌的活動最為奇特，此種菌株在標準的劃碟培養 (PCA/35°C/24 小時)，菌落會發展成一大片並佈滿培養皿表面，即使稀釋到很大的倍數，常以爆發式的生長將族群擴張到最大，因此以標準法很難估計其族群量，須降溫到 25°C 始達成。

1. 以白金耳輕輕沾取一號菌、二號菌、四號菌、六號菌之第五代菌菌落，並分別置入 10 ml PYG 液態培養基，適度攪拌後，將它們培養 24 小時，進行各培養液中總菌數的實驗。



2. 以稀釋法並配合 PCA 培養基求得原 10 ml PYG 液態培養基內之各菌種之數量。
3. 以同樣方法由第五代菌重新配製各菌種 PYG 溶液，並以稀釋手法，調製出四個菌種每毫升溶液含有約 15,000,000 個菌之稀釋液，並用於優勢菌種篩選試驗，但進入此試驗之前必須先測試實驗塑膠模組中砂層的透氧性。

表 6.1 培養品計數培養基（Plate Count Agar，PCA）

藥	品	濃度
胰化蛋白凍（Tryptone）		5.0g
酵母萃取物（Yeast Extract）		2.5g
葡萄糖（Glucose）		1.0g
洋菜（Agar）		15.0g
蒸餾水（Distilled water）		1L

6-1-3 塑膠筒培養槽砂層透氧性試驗

砂層透氧性試驗操作方式如圖 6.4 所示。使用直徑 7 cm，高度 15 cm 的塑膠筒，內部填 12 cm 高的細砂，上部覆土 3 cm 阻止油氣逸散。筒內水位高度為 12 cm，筒底黏上直徑 9 cm 且孔徑 0.45 μm 的濾膜，以阻絕筒內酒廠污泥菌外滲以及筒外雜菌之侵入。但這種操作是否能由筒外水體提供氧氣給筒內汽油降解菌，便決定此試驗之成敗。筒外水體氧氣必須先穿透濾膜，然後再穿透砂層擴散至筒內核心區域，才能被汽油降解菌利用。

使用溶氧儀和 Na_2SO_3 配製溶氧為零的水，裝入圖中壓克力水槽以及已填妥細砂的塑膠筒，並將溶氧儀由上方直接插入並固定在筒內上端距 1/3 處，並作好密封。開始曝氣時，筒內容氧為 0.2 mg/L，筒外水體則為 0 mg/L，隨時間過去，筒內容氧逐漸上升，兩小時後上升至 4.5 mg/L 後達到穩定。本單元還測試曝氣點與塑膠筒距離是否影響筒內容氧含量？我們發現只要曝氣點距離塑膠筒 10 cm 以上，筒內砂層孔隙水的溶氧量便會明顯降低，因此下一階段的試驗，曝氣點皆距離塑膠筒 10 cm。

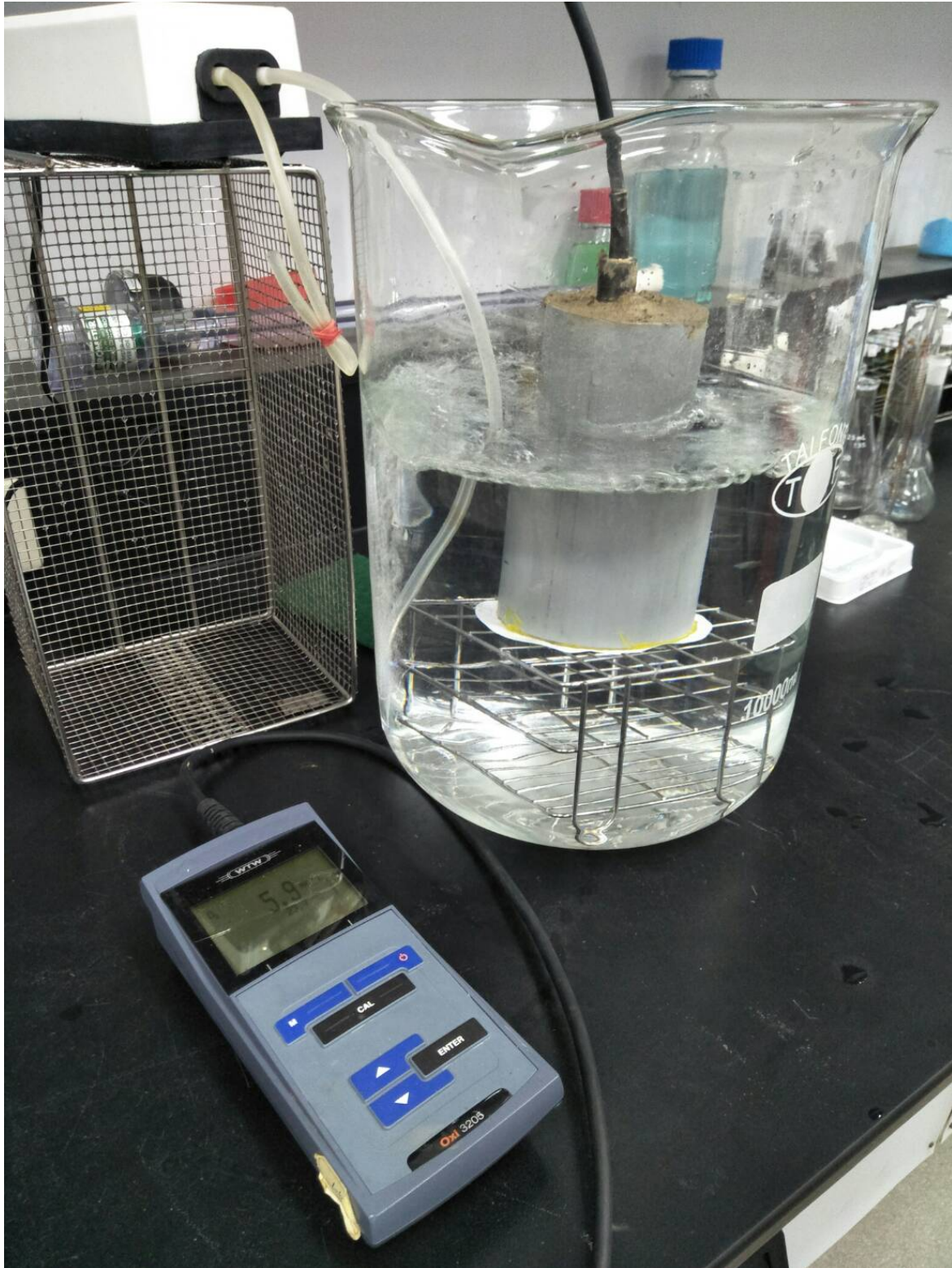


圖 6.4 砂層透氧試驗之塑膠模組裝置與 操作



6-1-4 降解能力評比試驗

砂層透氣試驗顯示，試驗模組內可由外部得到足量的氧，距每支塑膠筒模組 10 cm 處皆設有一個曝氣點。15 cm 高的塑膠筒內填滿 12 cm 高的「試驗砂層」，每組「試驗砂層」含有 1 ml 汽油和 20 ml 的專屬菌液，每種菌和空白試驗皆作兩重覆處理，故共有十個塑膠筒模組分配在兩個小壓克力水槽，槽內放置的是 BOD 稀釋，可提供鹽類予筒內微生物使用，筒內水位為 10 cm 高，每支塑膠筒模組均設置 1 支採樣管，可取樣量測筒內孔隙水汽油濃度，藉以判斷何種菌株有較高的汽油降解力。

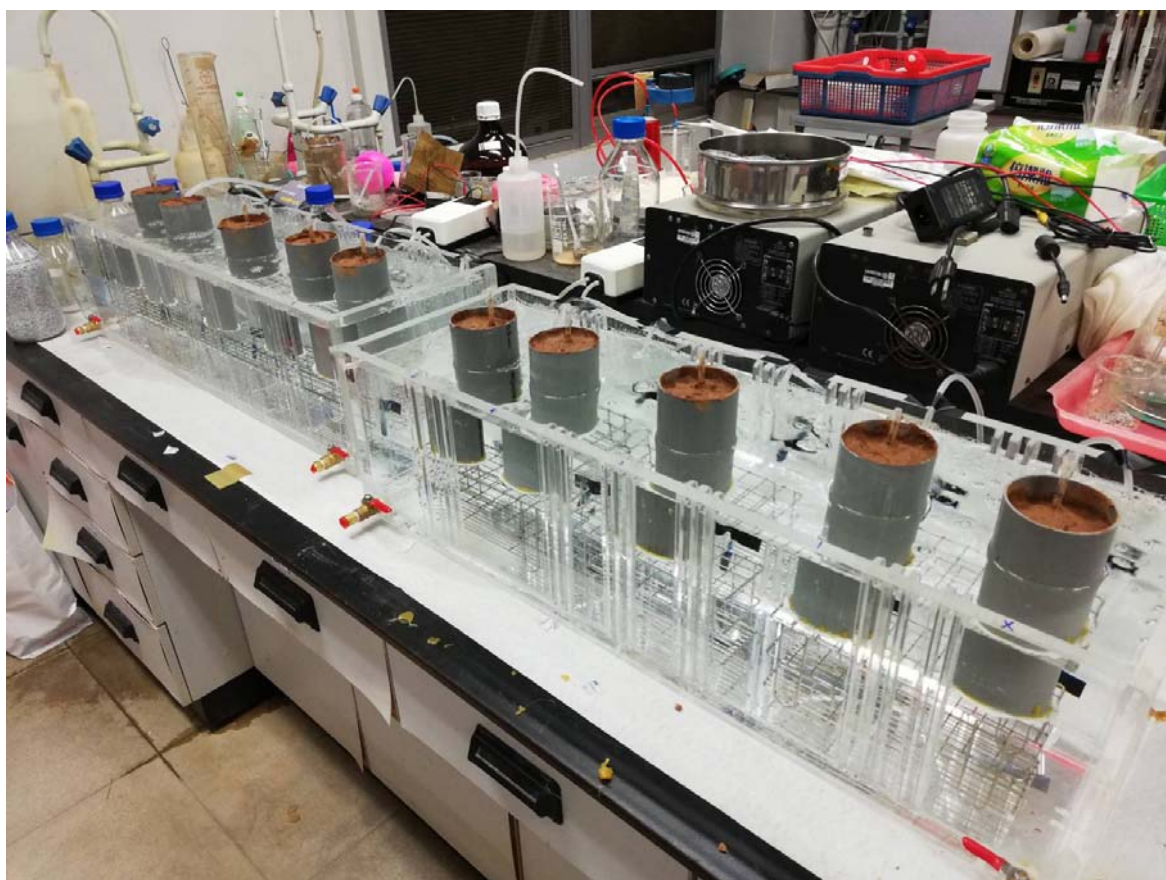


圖 6.5 降解能力評比試驗之操作與裝置

經連續 12 天的曝氣培養後，採樣結果分析顯示，扣除空白組的變異後，以四號菌對汽油有較佳的降解移除率，約達 18%，其次為二號菌(16%)、一號菌(14%)、六號菌(11%)，其他菌株的降解能力和四號菌並沒有太大的差異。四號菌株被選為 6-2 章節「酒廠污泥汽油降優勢菌種植入污染團之處理」和「酒廠污泥微粒直接施用於 BTEX 與 MTBE 污染團之處理」兩項研究裡的使用菌種。



6-2 酒廠污泥應用於飽和層之汽油、BTEX、MTBE 降解研究

本單元的研究方式有下列三項：

- (1) 酒廠污泥汽油降優勢菌種之植入污染團之處理
- (2) 酒廠污泥微粒直接施用於污染團之處理
- (3) 酒廠污泥微粒直接施用於 BTEX 與 MTBE 污染團之處理

所有研究用反應槽皆經酒精擦拭和紫外線照射處理，使用的砂粒以及覆蓋砂層上方的土壤也都經高壓滅菌處理，反應槽內的水皆為已滅菌的 BOD 稀釋水。以上處理條件皆是為酒廠污泥菌種營造優勢環境，較能試驗出牠們降解汽油的本事。實驗皆為兩重複處理，它們的空白試驗也是雙重複處理。溶氧供應區以適度的曝氣維持此區高溶氧狀態，氧氣可經緩衝區的孔隙緩慢擴散至氧氣逐漸損耗的汽油降解區裡。本單元的試驗配置與操作方式如圖 6.6 所示。

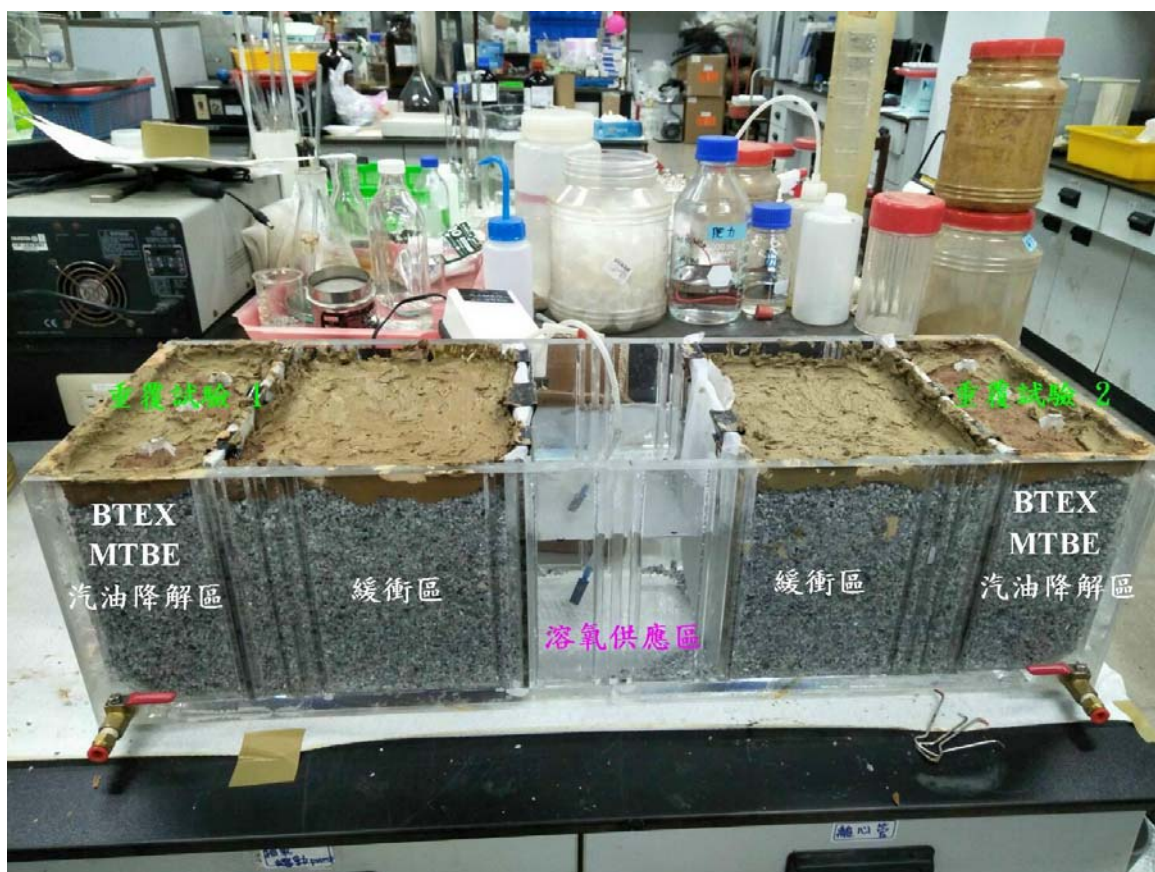


圖 6.6 酒廠污泥吸附降解飽和層汽油、BTEX、MTBE 之操作裝置



三個研究單元加入汽油降解區的汽油量均相同，加入之量則經謹慎思考：若加入太多則短時間內難顯現降解效果，加入太少則不易看出優勢菌種對汽油降解的能耐。最後決定每個汽油降解區各加入 4 ml 汽油，這個量是假設所有汽油皆溶於孔隙水，孔隙水汽油的濃度會是真實狀況下汽油可溶於水最大量的 2 倍。槽內砂層的孔隙率為 50%，飽和層水位高度為 13 cm，此時每個降解區的孔隙水體積約為 2000 cm³。每個汽油降解區各設置六支採樣管，這六支以等距平均分佈，其中三支用來採集近水面的孔隙水，剩下的三支則用來採 1/2 深度的孔隙水，它們皆交錯排列，以期取得代表性平均水樣。

每項試驗單元每隔 10 到 15 天採樣一次，以 1 ml 的球型吸管插入採樣管吸取水樣後，將六個水樣混合後，直接以吹氣捕捉裝置和 GC-FID 測定 BTEX 和 MTBE 濃度，經扣除空白處理的數值後，可計算污染物的移除率。各研究的基本配置如下所示：

酒廠污泥汽油降優勢菌種之植入汽油污染團之處理

控制組

10 ml 菌液(培養於 PYG 培養液)

40 ml PYG 培養液(滅菌)

汽油 40 ml

空白組

50 ml PYG 培養液(滅菌)

汽油 40 ml

酒廠污泥微粒直接施用於污汽油染團之處理

控制組

酒廠污泥 40 g

汽油 40 ml

空白組

汽油 40 ml

酒廠污泥微粒直接施用於 BTEX 與 MTBE 污染團之處理

控制組



酒廠污泥 40 g

50 ml PYG 培養液(滅菌)

苯 7.16 g、甲苯 1.16 g、乙苯 0.64 g、二甲苯 0.52 g、MTBE 96.00 g

空白組

50 ml PYG 培養液(滅菌)

苯 7.16 g、甲苯 1.16 g、乙苯 0.64 g、二甲苯 0.52 g、MTBE 96.00 g

BTEX 與 MTBE 的用量是根據表 4.3 它們在水中的最大溶解度，所規劃出來的試驗用量。

表 6.2 顯示當污泥施用於飽和層後，孔隙水中 MTBE 濃度立即降至原有的 36%，證實污泥確實能直接吸附掉液相中 64% 的 MTBE，第 15 天空白組的濃度只剩原來的 83%，這主要應是實驗中的自然散失，算相當嚴重，這與其能快速擴散和溶於水有關，使得它由水槽中央的透天水區向大氣擴散，因顯示這套實驗設計仍不適合對 MTBE 的處理。至於實驗組第 15 天 MTBE 只剩初濃度的 57%，與空白組比較，有 7% 的差距，這很有可能是由酒廠污泥中的汽油降解菌的作用所貢獻。至於 BTEX 實驗組和空白組皆為 ND，顯示槽中的細砂本身對 BTEX 也有一定程度的吸附，所以汽油含量較少的這四者在第實驗初始便無法在孔隙中測得，這也是本項實驗在設計上始料所未及。

表 6.2 酒廠污泥微粒直接施用於污染團之處理其孔隙水污染物濃度

濃度 ppb	第 0 天		第 15 天	
	實驗組	空白組	實驗組	空白組
MTBE	38	106	22	89
苯	ND	ND	ND	ND
甲苯	ND	ND	ND	ND
乙苯	ND	ND	ND	ND
二甲苯	ND	ND	ND	ND

表 6.3 中第 0 天和第 10 天的實驗組與空白組中的 MTBE 值約有 7% 到 10% 的差距，這種誤差可歸咎於兩者孔隙水的水質本來就有一點不同。空白組在 10



天內濃度降為初始的實驗組在 10 天內減少至原來的 56% (與表 6.4 之處理具有相同的結果)，這是 MTBE 自然逸散所造成，實驗組於同一時程內濃度降為原來的 58%，幾乎與空白組的數值相當，顯示植入的污泥降解菌在這 10 天內並沒有發揮其降解 MTBE 的作用，有可能是此優勢降解菌不是以 MTBE 作為碳源維生。除甲苯外，苯、乙苯、二甲苯幾乎被槽中細砂所吸附，無法由孔隙水判斷其生物降解的程度。

表 6.3 酒廠污泥汽油降優勢菌種之植入污染團之處理其孔隙水污染物濃度

濃度 ppb	第 0 天		第 10 天	
	實驗組	空白組	實驗組	空白組
MTBE	503	467	292	261
苯	ND	ND	ND	ND
甲苯	4.4	4.4	ND	ND
乙苯	ND	ND	ND	ND
二甲苯	ND	ND	ND	ND

酒廠污泥微粒直接施用於 BTEX 與 MTBE 污染團之處理之實驗，因試驗初期發生水槽漏水嚴重，中止試驗，擇期重做。

綜合上述兩項實驗，研究污泥對 MTBE 與 BTEX 的吸附及降解，不能只靠檢驗孔隙水中的含量來判斷，本研究建議應改為定量細砂表面吸附污染物含量的變化才正確，因此以目前的實驗設計與配置，均無法滿足此項要求，本計畫雖已到期末結報階段，已不及刊出後續試驗結果，但仍會盡力完成這項試驗，其結果將可於土基會每舉辦的研討會公諸大眾，未來 SCI 期刊的投稿也會呈現未來將進行的修正試驗所得之結果。



6-3 以酒廠污泥構築透水性反應牆攔阻飽和層中汽油污染團之試驗

6-3-1 大水槽反應牆試驗的配置與操作

本試驗使用透明壓克力大水槽(外部尺寸為 200 cm×50 cm×100 cm)模擬飽和層酒廠污泥透水性反應牆阻隔汽油污染團的前進。大水槽中砂石層、反應牆、汽油污染區、覆土區、入水水槽區、出水水槽區之位置，詳見圖 6.7。

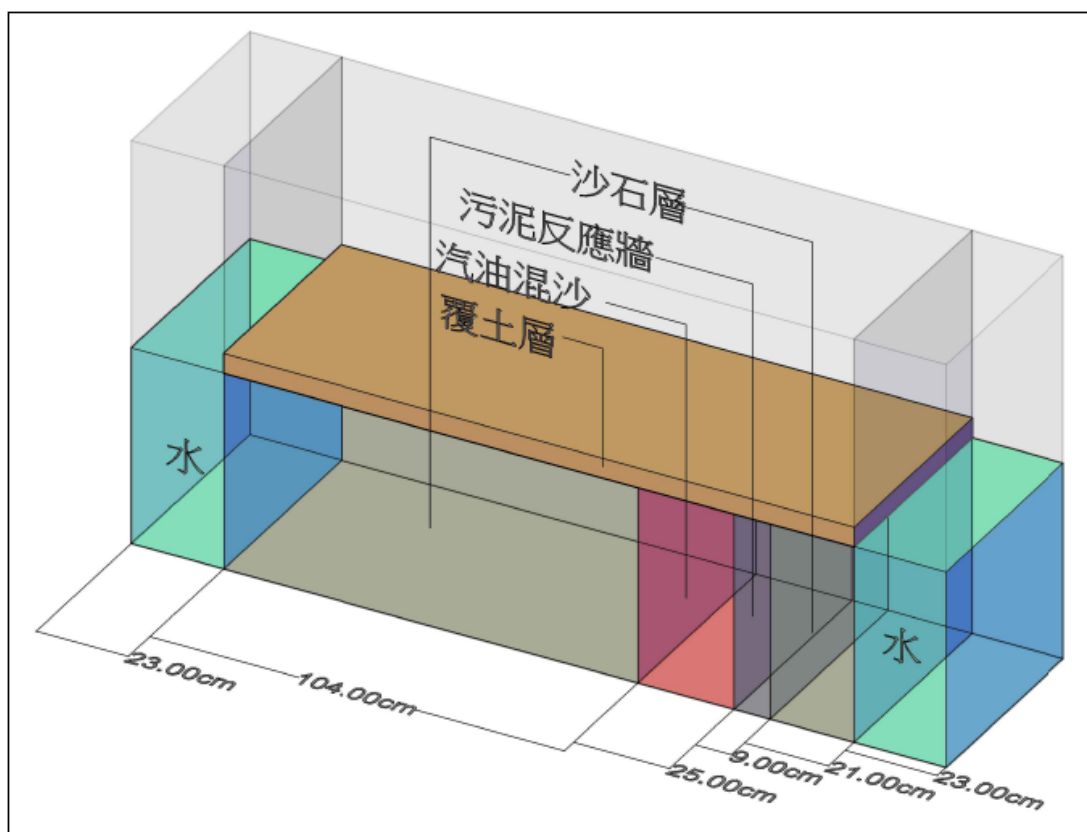


圖 6.7 酒廠污泥反應牆攔阻試驗各組成配置圖

由圖 6.7 顯示，砂石層位於水槽中段，佔相當大的體積，總長度達 138 cm，填充高度為 60 cm，孔隙率約 0.5。酒廠污泥反應牆則設置於其下游處，其高度與砂石層相同(70 cm)，橫斷整個水槽，縱深為 9 cm，總質量達 36.3 Kg，總體密度約 1.345 g/cm^3 ，孔隙率約 0.45。圖中紅色為汽油污染區，規劃為一矩形區域，且緊臨污泥反應牆，縱深為 25 cm，寬度也是橫斷水槽，深度與基礎水位線相同，污染區內初使含有 800 ml 的汽油(中油 95 無鉛)，乃預先和砂石均勻混合後填內入。本試驗飽和層深度為 50 cm。為防止汽油污染區之汽油由孔隙



向上逸散，砂石層與污泥反應牆上面皆覆土約 7 cm (圖 6.8)。

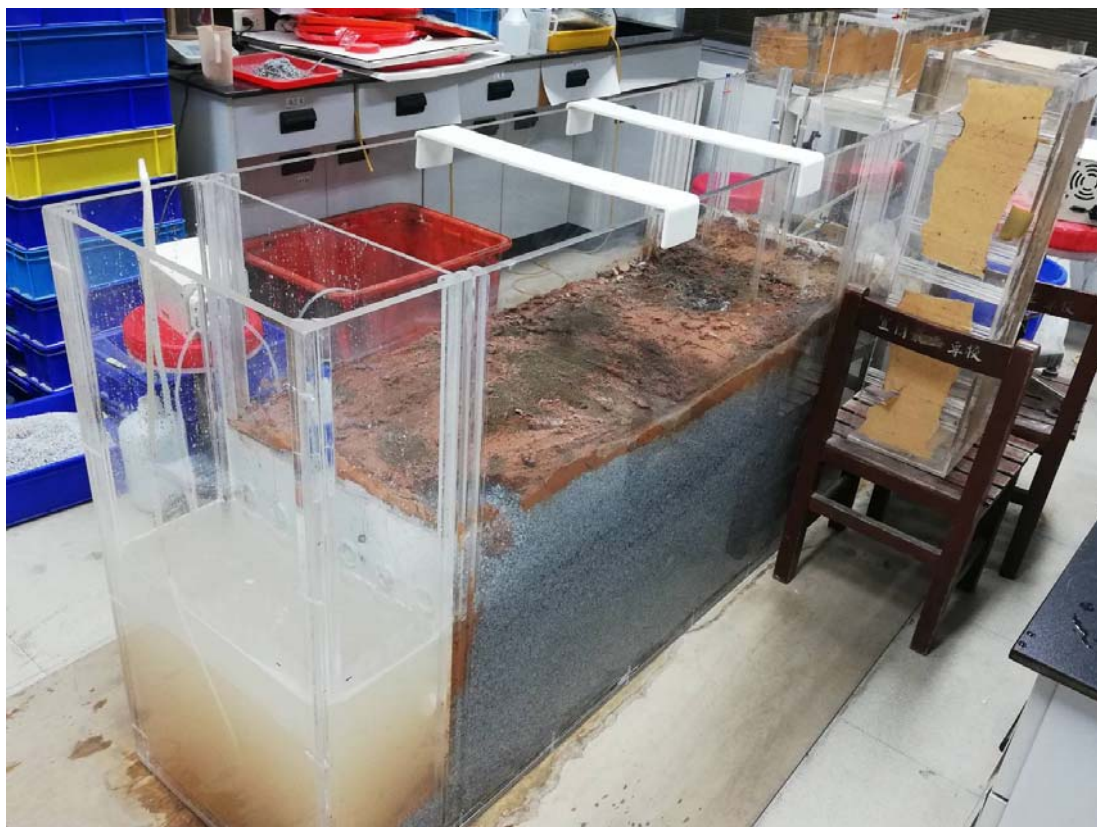


圖 6.8 酒廠污泥反應牆試驗操作實況

為評估反應牆攔阻 BTEX & MTBE 的效能，於距反應牆下游 3 cm 處建立三個採樣點，分別名為左翼點、中央點、右翼點，左、右點分別距水槽邊界為 3 cm (圖 6.9)。每一採樣點同時埋設三支長度不同的採樣管，分別採取飽和層底(距槽底 1 cm)、飽和層中層(距槽底 25 cm)、近水面(距水面 1 cm)位置的孔隙水。另外，為監控汽油污染區汽油之殘量，以判斷何時可結束試驗，在距反應牆上游 3 cm 處也設立一採樣點，同樣也能採得三種深度的孔隙水。

由於系統孔隙率達 0.45~0.5，於入水水槽區與出水水槽區，使用兩組蠕動幫浦對槽內水進行抽入與抽出，調控飽和層水流速維持於 100 cm/day (圖 6.10 與圖 6.11)。每隔 24 小時取樣一次，取樣時，以細的矽膠管伸入各採樣管的最末端，抽取 20 ml 孔隙水，經適度稀釋後以吹氣捕捉裝置和 GC-FID 分析。本試驗設定當反應牆前飽和層孔隙水的 BTEX & MTBE 為 0 時，實驗結束。



圖 6.9 採樣管之埋設 (三束並列者為牆後採樣點，單束為牆前污染區監控採樣點，二者間便是反應牆埋設區)



圖 6.10 入水水槽區水之抽入

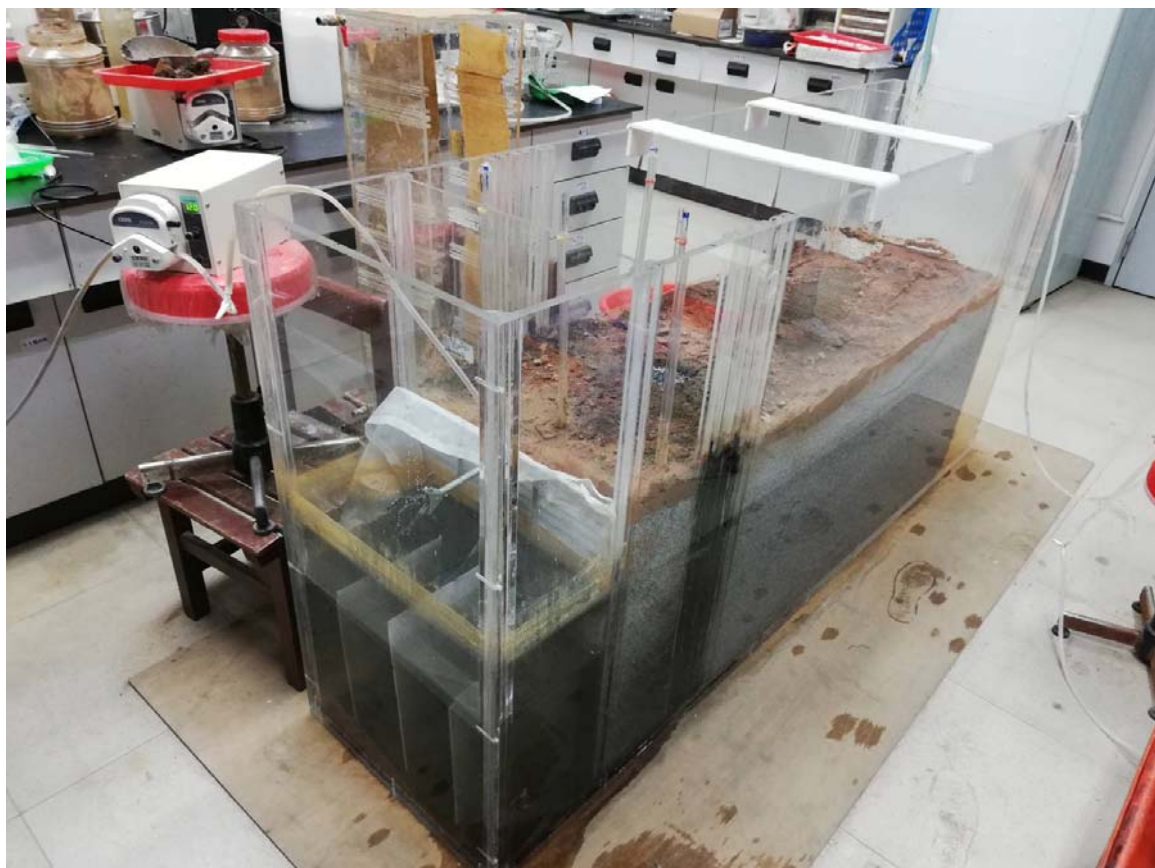


圖 6.11 出水水槽區水之抽離

6-3-2 大水槽酒廠污泥反應牆試驗結果探討

本試驗在連續反應第十八天時，由牆前的監控管取樣發現 MTBE 與 BTEX 的濃度皆為 ND 後，挖開上層覆土，直接採集適量原汽油污染區砂粒以十六烷作全萃取，結果顯示 MTBE 和 BTEX 已完全洗出汽油污染區，因此本試驗共歷時十八天。

環保署公佈的 MTBE 的地下水管制標準，第一類水質管制標準值濃度為 0.1 ppm，第二類則為 1 ppm。由表 6.4 顯示，以酒廠污泥建構的透水性反應牆，能完全阻擋 BTEX 的穿透，這是因為酒廠污泥對這四者有極佳的吸附能力，在批次試驗中，此污泥對其吸附能力分別為 96%、76%、97%、96% (表 5.2)。酒廠污泥反應牆對於 MTBE 的阻絕則在試驗的第二天，開始發生穿透，飽和層的上、中、下層也顯出不一樣的結果。酒廠污泥對於 MTBE 的吸附則僅約為 BTEX 的一半(40%)，這應該是此反應牆無法完全阻絕 MTBE 的最大原因，另一個原因可能是 MTBE 有較高的水溶性，此次試驗飽和層水平均流速達 100 cm/day，使得污泥無法及時捕捉 MTBE 分子。由於 MTBE 的密度僅 0.74 g/cm^3 ，因此飽



和層中的 MTBE 會傾向上浮，因此飽和層上層的孔隙水的 MTBE 平均濃度較中層者為高，但僅有在第 11 天時其濃度超過 1.0 ppm，也就是說在絕大部份的時間裡，飽和層上端的水質皆符合第二類水管制標準，其中又有 5 天其濃度在 0.1 ppm 以下，符合飲用水水質標準。由於牆前 MTBE 之上浮趨勢，因此飽和層中層水的 MTBE 濃度較上層為低，共有七天的濃度為 ND，但在第 15 天時出現較高的濃度值，可能跟污泥的結構不均勻有關。

表 6.4 酒廠污泥反應牆下游中央採樣點飽和層污染物濃度 (mg/L)

日期	採樣點	MTBE	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
1	S	ND	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	ND	ND	ND	ND	ND
2	S	0.09	ND	ND	ND	ND
	M	1.12	ND	ND	ND	ND
	L	2.54	ND	ND	ND	ND
3	S	0.48	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	0.01	ND	ND	ND	ND
4	S	0.10	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	4.04	ND	ND	ND	ND
5	S	0.09	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	ND	ND	ND	ND	ND
6	S	0.46	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	3.10	ND	ND	ND	ND
7	S	ND	ND	ND	ND	ND
	M	0.58	ND	ND	ND	ND
	L	6.76	ND	ND	ND	ND
8	S	0.33	ND	ND	ND	ND
	M	0.12	ND	ND	ND	ND
	L	3.85	ND	ND	ND	ND
9	S	0.39	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	0.38	ND	ND	ND	ND
10	S	1.12	ND	ND	ND	ND



	M	0.20	ND	ND	ND	ND
	L	ND	ND	ND	ND	ND
11	S	0.71	ND	ND	ND	ND
	M	0.16	ND	ND	ND	ND
	L	0.23	ND	ND	ND	ND
12	S	0.84	ND	ND	ND	ND
	M	0.28	ND	ND	ND	ND
	L	0.07	ND	ND	ND	ND
13	S	0.77	ND	ND	ND	ND
	M	0.90	ND	ND	ND	ND
	L	0.89	ND	ND	ND	ND
14	S	49.08	ND	ND	ND	ND
	M	0.38	ND	ND	ND	ND
	L	0.33	ND	ND	ND	ND
15	S	0.3	ND	ND	ND	ND
	M	4.49	ND	ND	ND	ND
	L	1.42	ND	ND	ND	ND
16	S	0.27	ND	ND	ND	ND
	M	ND	ND	ND	ND	ND
	L	0.88	ND	ND	ND	ND
17	S	0.14	ND	ND	ND	ND
	M	0.34	ND	ND	ND	ND
	L	2.90	ND	ND	ND	ND

S：近飽和層表面，M：飽和層中間，L：近飽和層底部

由圖 6.12~6.14 顯示飽和層底部 MTBE 濃度出現震盪現象，而且在 9~14 天間其濃度值有偏高的現象，依照 MTBE 會上浮之說法，底層 MTBE 值應在三層中最低，但它的濃度卻高於中層，而且濃度變化呈現刻烈震盪，我們懷疑可能是反牆底層構築時沒有貼緊水槽底的壓克力表面，反應牆結構沒那麼緊實，使得部份 MTBE 隨水流通過其弱點或發生短流而被偵測出來。

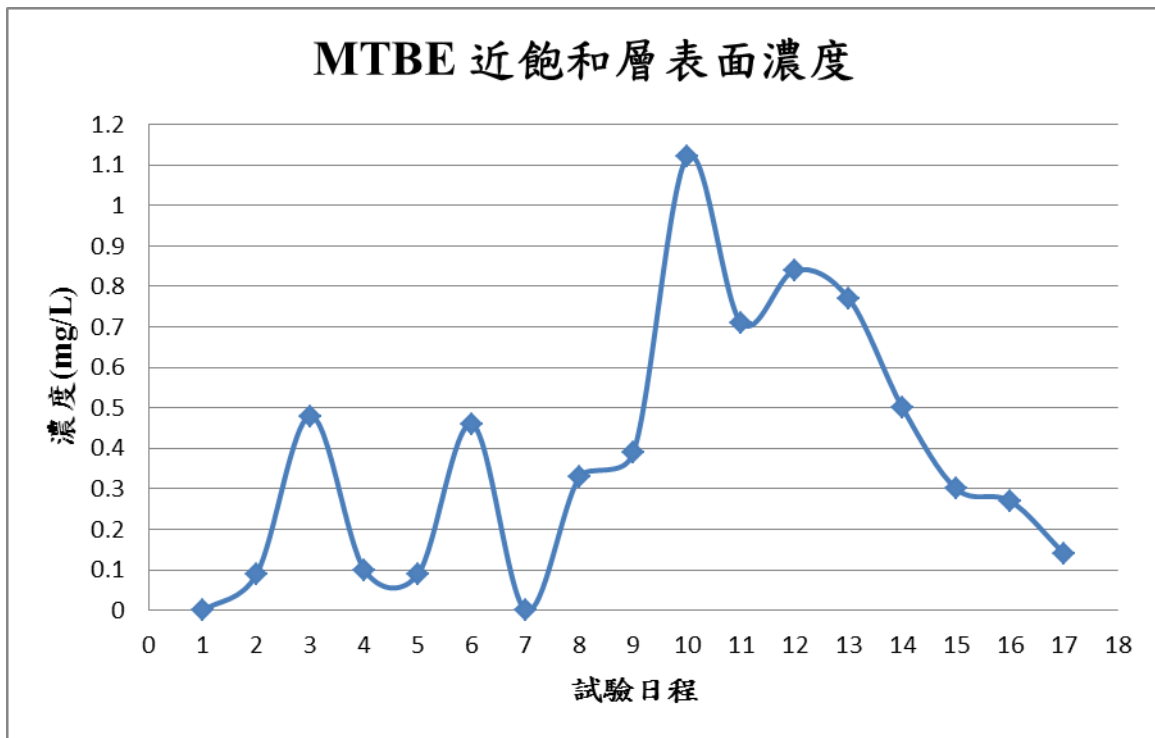


圖 6.12 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層上層孔隙水 MTBE 濃度變化

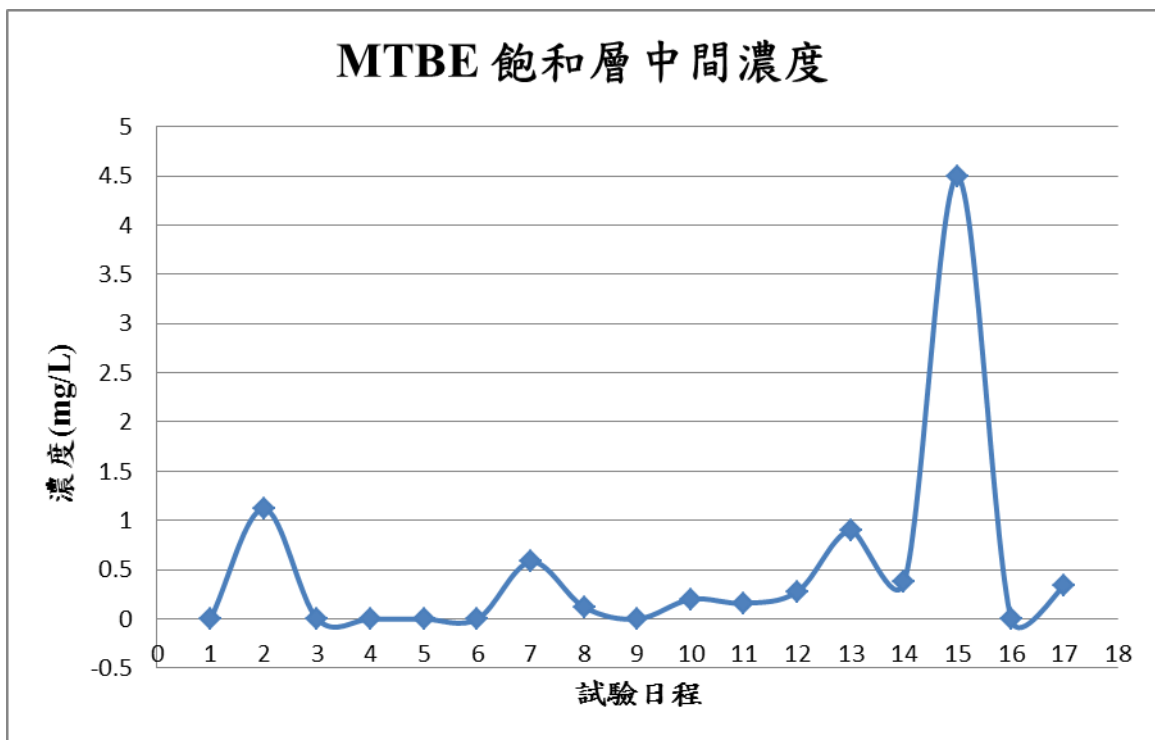


圖 6.13 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層中層孔隙水 MTBE 濃度變化

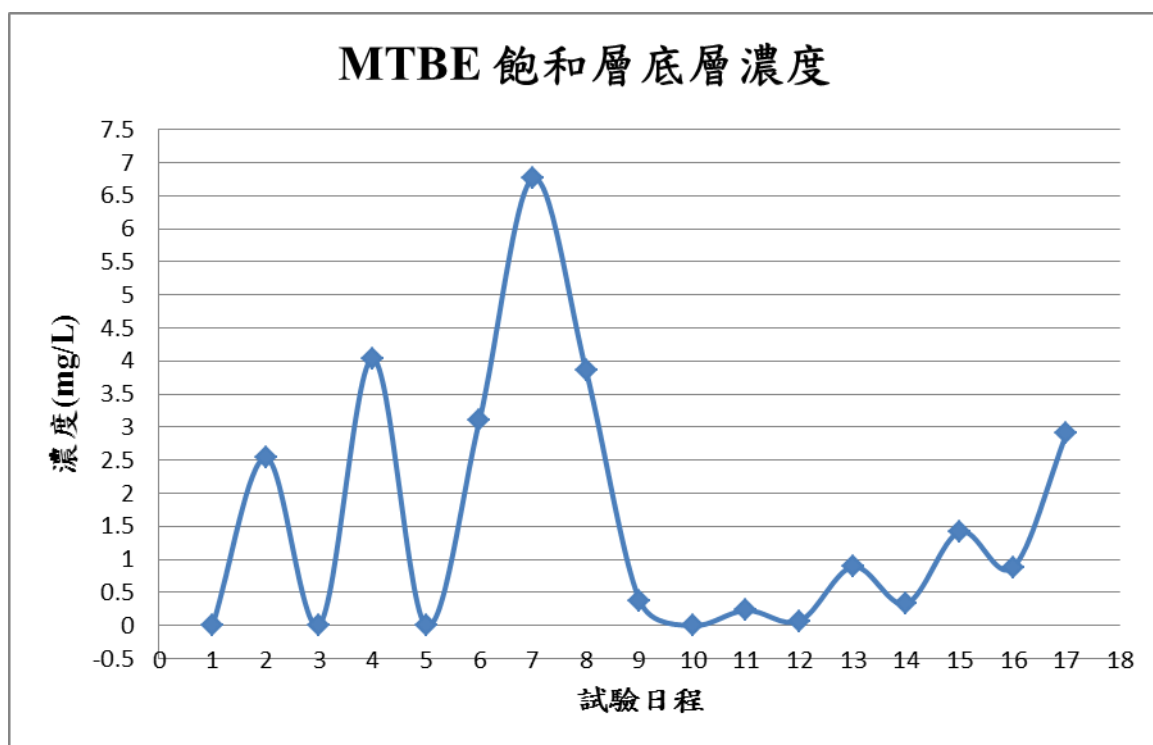


圖 6.14 大水槽酒廠污泥反應牆試驗飽和層底層孔隙水 MTBE 濃度變化

6-3-3 汽油污染團穿透酒廠污泥反應牆之行為

由於汽油污染團是輕質的物質，當飽和層中的孔隙水以水平方向流動時，它可能不會遵行相同方向位移，為剖析污泥反應牆至反應終止時，想瞭解 BTEX 和 MTBE 實際的吸收與分佈情形，作為此技術改良的方向。本單元儘可能將被吸附的指標污染物萃取，因為污泥中的有機質對它們有極強的吸附力，恐難順利釋放。將反應牆由其底部至飽和層最高水位線區間分割為 7 個區域採集，試驗前裝入夾鏈袋至冰箱保存。

取 20 g 污泥樣品裝入 1 L 磨砂的圓底燒瓶，加入 500 ml 的 12M NaOH 溶液後，連接冷凝裝置後，水浴加熱至沸騰，於冷凝管末端連接管線(圖 6.15)，將被溶出且蒸餾的 BTEX 和 MTBE 導入含 30 ml 十六烷的樣本瓶，每個樣品高溫蒸餾 6 小時。反應結束時，樣本瓶因蒸氣的移入而水位上升，將瓶內所有液體倒入分液漏斗，收集十六烷的部份，並直接以 GC-FID 測定指標污染物濃度。



圖 6.15 反應牆污泥 BTEX 和 MTBE 溶出蒸餾置

6-3-4 酒廠污泥應用於飽和層之汽油、BTEX、MTBE 降解研究

表 6.5 顯示的數值是代表能被溶出與蒸餾出的組成，並換算為污泥對指標污染物的吸附量，事實上這只能作為參考而已。BTEX 和 MTBE 的沸點分別為：MTBE 55.2°C、苯 80.1°C、甲苯 110.6°C、乙苯 136°C、二甲苯 138.4°C，因此即使甲苯、乙苯、二甲苯被有機質釋放，也因水沸騰的限制而較不易被蒸餾與收集。雖然這三者有較高的沸點，但起碼會有少量被蒸餾而收集，此表的數值顯示，乙苯和二甲苯完全未偵測到，甲苯只有在 F5 層被少量檢出，顯示，污泥的可溶性有機碳對於這三者有極強的親和性，難以由加熱而釋出。苯因有較低的沸點，故每一層皆可檢出。



表表 6.5 污泥反應牆吸收 BTEX 和 MTBE 之分佈

污泥層	甲基第三丁基醚	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
F7	2.6	1.0	-----	-----	-----
F6	3.4	0.7	-----	-----	-----
F5	17.6	30	0.05	-----	-----
F4	1.2	0.7	-----	-----	-----
F3	1.7	0.5	-----	-----	-----
F2	1.2	0.5	-----	-----	-----
F1	1.3	0.8	-----	-----	-----

註：F1 為最底層，F7 為最頂層。(濃度單位：ppm)

-----：無法溶出與被蒸餾

F5 所檢出 MTBE 與苯其濃度遠高於其他污泥層，F6 與 F7 層中的含量也較 F1、F2、F3 為高。回顧操作過程中，因砂層的阻力曾使牆前水位發生 5 cm 內的振盪，也就是說 F5 至 F7 之間是飽和層水面接觸時間較久的區域，由於各標污染物皆有上浮傾向，因此集中於 F5 到 F7 層間滲入污泥反應牆，尤以 F5 層吸附極高量的量。至於較底部的 F1 至 F3 層，其吸附量就較為平均。若污染物集中於 F5 層入滲反應牆，可能導致此層污泥的吸附位址與分配作用之容納空間被填滿而達吸附飽和，此時污泥反應牆便失去攔阻能力，而在較短的時間內就發生『貫穿』現象(Breakthrough)。這應可解釋為何這項試驗，當反應的第二天便發生 MTBE 貫穿的現象。

由污泥反應牆指標污染物吸附量的分析，才能瞭解到 LNAPL 在砂層的移動特性以及進入反應牆的方式。此試驗結果可提供一個建議：以反應牆攔阻 LNAPL 時，反應牆應由矩形結構體改為梯型結構體，也就是加厚反應牆的上半部，較能有效攔截污染團。



(七)結論檢討與建議

以純水相批次法系統作汽油降解研究，其試驗設計頗多限制：裝有汽油的瓶子不建議高壓滅菌；蓋瓶不緊密時，汽油會大幅洩漏；蓋瓶密合時，好氧狀態維持不久，因此以沙箱模組完成相關研究較為可靠，其優點如下：

- (1)沙箱裡的降解反應環境，較接近地下水污染區的原場實境。
- (2)砂箱裡可靠孔隙水的流動傳送新鮮的溶氧至污染團，大幅延長好氧降解的時間。
- (3)依試驗設計不想讓污染團擴散，就必須停止孔隙水的流動，此時可於自由水槽區持續打氣供氧，讓氧氣自由擴散至污染團，供好氧降解菌使用。
- (4)酒廠污泥吸附汽油可分為快速吸附階段與慢速吸附階段，後者推測是污泥泡水日久後，構造變得較膨鬆，因此可緩慢吸收水中汽油成分。
- (5)酒廠污泥確實能以先吸附後降解的方式減少汽油成分含量。
- (6)酒廠污泥對苯、乙苯、二甲苯的吸附極佳，甲苯次之，對 MTBE 則較弱。吸附反應速率則相當快速，幾十分鐘內即達最大吸附量。

原本規劃在大砂箱同時作：(a)酒廠污泥汽油降優勢菌種之植入污染團之處理；(b)酒廠污泥微粒直接施用於污染團之處理；(c)酒廠污泥微粒直接施用於 BTEX 與 MTBE 污染團之處理，後因發現原本小範圍的汽油擴散太大，各實驗污染團可能發生交互污染，且增加取樣定量準確的困難度，恐難以得到客觀的數據，最後才改用圖 6.6 的中型模組分項試驗。將汽油污染團置於反應槽的最側邊時，其擴散至少被三個牆面所限制，可增加試驗數據的可信度。但經過 25 天的培養，檢測水樣後始發現此項試驗忽視了實驗用細砂對汽油中 BTEX 也有強的吸附影響，在其濃度監測上不應只以孔隙水為主，實際應合併孔隙水和砂層吸附者才正確。

由大水槽污泥反應牆攔阻汽油污染團擴散的研究得到以下啟示：

1. 輕質污染團如汽油，在飽和層並不會以均質的水平方向移動，而傾向集中大部份的質量於飽和層中前進。
2. 若擬以透水性反應牆攔阻質輕質污染團，建議加厚反應牆的上半部的結構。
3. 酒廠污泥反應牆攔阻苯、甲苯、乙苯、二甲苯相當有效，但對於 MTBE 的防制效果略差，其原因可能為：(a) 酒廠污泥原本對於 MTBE 的吸附能力較其他者為弱；(b) MTBE 在汽油中的原本來量就較高；(3) MTBE 在飽和層中



的上浮效應使它以高濃度的方式穿越污泥反應牆，牆中污泥的無法負荷巨量的 MTBE；(4) 加厚反應牆的上半部可加強對 MTBE 的攔阻。

4. 酒廠污泥反應牆雖未能完全攔阻 MTBE，但牆後中、上飽和層 MTBE 濃度大多能符合第二類地下水管制標準，若干時則能符合第一類水質管制標準。
5. 大型砂箱與中型砂箱模組所完成的污泥反應牆攔阻研究，二者的結果略有出入，推測是飽和層深度的差異所致。深度大者經上浮作用長時間的作用，可於飽和層上部聚積高量的污染物，較易突破反應牆的攔阻。
6. 試驗設計應修正的地方：汽油污染團的底部應高於反應牆底部數公分。
7. 增加反應牆厚度，使用有機質含量更高且粒徑更小的污泥，應可減低 MTBE 的穿透。
8. 建構牆體時增進其結構均勻度。
9. 實驗初始時，污染團和牆體應相距 30cm 以上，並增設牆前採樣管，但不可增設過多，以免干擾污染團擴散行為，污染團的頂端和底端應距離水面和槽底 10~15 cm，如此更能逼真模擬現地整治。
10. 直接使用污泥斗取回污泥餅作牆體，節省操作時間與成本。
11. 考量構築複合式污泥反應牆，增進處理效果，消除使用上的疑慮。
12. 增進試驗後反應牆體污染物分析之技能，以獲得更可信之數值，如減壓濃縮裝置之使用。



(八)參考文獻

1. 許振宏、駱尚廉，“兩種污染土壤中重金屬化學型態之研究”，台東師院學報，第十一期，第 247~263 頁，2000。
2. 劉鎮宗，“以酒廠污泥移除水中鉻銅鋅鉛之研究”，博士論文，台灣大學農業化學研究所，2007。
3. 謝佩含，“汽油水溶液於微生物燃料電池中降解及產電效率研究”，碩士論文，中臺科技大學安全與防災科技研究所，2012。
4. 經濟部工業局，“石油碳氫化合物土壤及地下水污染預防與整治技術手冊”，2007。
5. 陳培旻，“加油站土壤氣體及地下水監測模擬”，國立交通大學，2010。
6. Thompson, I.P., Van Der Gast, C.J., Ciric, L., Singer, A.C. “Bioaugmentation for bioremediation: the challenge of strain selection”, *Environmental. microbiology.* 909-915(2005).
7. Aziz Fihri*, Remi Mahfouz, Abdullah Shahrani, Ihsan Taie, Gasan Alabedi. *Pervaporative desulfurization of gasoline: A review Chemical Engineering and Processing* 107 (2016) 94–105
8. Bolden, A.L., Kwiatkowski, C.F., Colborn, T., 2015. New look at BTEX: are ambient levels a problem *Environ. Sci. Technol.* 49, 5261–5276. Peng, C., Lee, J.-W., Sichani, H.T., Ng, J.C., 2015. Toxic effects of individual and combined effects of BTEX on *Euglena gracilis*. *J. Hazard Mater.* 284, 10–18.
9. Alves, R.N., Mariz, C.F., Paulo, D.V., Carvalho, P.S.M., 2017. Toxicity of effluents from gasoline stations oil-water separators to early life stages of zebrafish *Danio rerio*. *Chemosphere* 178, 224–230.
10. Corseuil, H.X., Monier, A.L., Fernandes, M., Schneider, M.R., Nunes, C.C., do Rosario, M., Alvarez, P.J.J., 2011. BTEX plume dynamics following an ethanol blend release: geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3422–3429



11. L.P.S. Cruz, L.P. Alve, A.V.S. Santos, M.B. Esteves, Í.V.S. Gomes, L.S.S. Nunes *Assessment of BTEX concentrations in air ambient of gas stations using passive sampling and the health risks for workers J. Environ. Prot.*, 8 (2017), pp. 12-25
12. M. Farhadian, D. Duchez, C. Vachelard, C.Larroche *Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—a review Water Res.*, 42 (2008), pp. 1325-1341
13. X. Tsangari, X.D. Andrianou, A. Agapiou, P.Mochalski, K.C. Makris *Spatial characteristics of urinary BTEX concentrations in the general population Chemosphere*, 173 (2017), pp. 261-266
14. Garrett P, Moreau M, Lowry JD. *MTBE as a ground water contaminant*; 2013
15. Kolb A, Püttmann W. *Methyl tert-butyl ether (MTBE) in finished drinking water in Germany. Environ Pollut* 2006a;140:294–303.
16. Kolb A, Püttmann W. *Methyl tert-butyl ether (MTBE) in snow samples in Germany. Atmos Environ* 2006b;40:76–86
17. Schmidt TC. *Analysis of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in ground and surface water. TrAC Trends Anal Chem* 2003;22:776–84
18. O.M.L. Alharbi, A.A. Basheer, R.A. Khattab, I. Ali, *Health and environmental effects of persistent organic pollutants, J. Mol. Liq.*, 263 (2018) 442-453.
19. S. Pandey, *A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment, J. Mol. Liq.*, 241 (2017) 1091-1113
20. Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng, *Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, J. Mol. Liq.*, 212 (2015) 739-762
21. A. Gutiérrez, M. Atilhan, S. Aparicio, *A nanoscopic approach on benzene-toluene-xylenes extraction by sulfolane, J. Mol. Liq.*, 249 (2018) 1039-1046
22. I. Ali, V. Gupta, *Advances in water treatment by adsorption technology, Nature protocols*, 1 (2006) 2661.



23. J.H.L. Imran Ali, Jack Keeley, Jane Lehr, *Water Encyclopedia: Domestic, municipal, and industrial water supply and waste disposal*, John Wiley & Sons (NewYork), 1 (2005).
24. S.-H. Kow, M.R. Fahmi, C.Z.A. Abidin, S.-A. Ong, N. Ibrahim, *Regeneration of spent activated carbon from industrial application by NaOH solution and hot water*, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 29137-29142.
25. Hirra Anjum, Khairiraihanna Johari, Nirmala Gnanasundaram, Magesh Ganesapillai, Appusamy Arunagiri, Iyyaswami Regupathi, Murugesan Thanabalan .*A review on adsorptive removal of oil pollutants (BTEx) from wastewater using carbon nanotubes* , 2018.
26. Fuentes, S., et al., 2014. *Bioremediation of petroleum hydrocarbons: catabolic genes, microbial communities, and applications*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, 4781–4794.
27. Adetutu, E.M., et al., 2012. *Impact of bacterial and fungal processes on 14C-hexadecane mineralisation in weathered hydrocarbon contaminated soil*. *Sci. Total. Environ.* 414, 585–591.
28. Moghimi, H., et al., 2017. *Assessing the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and laccase production by new fungus Trematophoma sp. UTM 5003*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 33, 136.
29. Hadibarata, T., et al., 2009. *Biodegradation of chrysene, an aromatic hydrocarbon by Polyporus sp. S133 in liquid medium*. *J. Hazard. Mater.* 164, 911–917
30. Matturro, B., et al., 2017. *Cable bacteria and the bioelectrochemical snorkel: the natural and engineered facets playing a role in hydrocarbons degradation in marine sediments*. *Front. Microbiol.* 8, 952.
31. Varjani, S.J., 2017. *Microbial degradation of petroleum hydrocarbons*. *Bioresour. Technol.* 223, 277–286.
32. S.H. Do, Y.J. Kwon, S.H. Kong, *Feasibility study on an oxidant-injected permeable reactive barrier to treat BTEx contamination: adsorptive and catalytic characteristics of waste-reclaimed adsorbent*, *J. Hazard. Mater.* 191



- (2011) 19–25.
33. A.R. Gavaskar, *Design and construction techniques for permeable reactive barriers*, *J. Hazard. Mater.* 68 (1999) 41–71.
 34. I.Snape, C.E. Morris, C.M. Cole, *The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica*, *Cold Regions Sci. Technol.* 32 (2001) 157–174.
 35. L. Chen, F. Liu, Y.L. Liu, H.Z. Dong, P.J.S. Colberg, *Benzene and toluene biodegradation down gradient of a zero-valent iron permeable reactive barrier*, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 110–115.
 36. A. Erto, A. Lancia, I. Bortone, A. Di Nardo, M. Di Natale, D. Musmarra, *A procedure to design a permeable adsorptive barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation*, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 23–30.
 37. S.H. Lee, H.Y. Jo, S.T. Yun, Y.J. Lee, *Evaluation of factors affecting performance of a zeolitic rock barrier to remove zinc from water*, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 224–234.
 38. K.A. Czurda, R. Haus, *Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation*, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 13–20.
 39. T.Y. Lee, J.W. Park, J.H. Lee, *Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water*, *Chemosphere* 56 (2004) 571–581.
 40. T.F. Guerin, S. Horner, T. McGovern, B. Davey, *An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater*, *Water Res.* 36 (2002) 15–24.
 41. M. Farhadian, C. Vachelard, D. Duchez, C. Larroche, *In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: a review*, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 5296–5308.
 42. C.M. Kao, W.Y. Huang, L.J. Chang, T.Y. Chen, H.Y. Chien, F. Hou, *Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site*, *Water Sci. Technol.* 53 (2006) 321–328.
 43. C.M. Kao, J. Prosser, *Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill*



- site, *J. Hazard. Mater.* 82 (2001) 275–289.
44. C.M. Kao, S.C. Chen, J.Y. Wang, Y.L. Chen, S.Z. Lee, Remediation of PCE contaminated aquifer by an in situ two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies, *Water Res.* 37 (2003) 27–38.
 45. L. Vezzulli, C. Pruzzo, M. Fabiano, Response of the bacterial community to in situ bioremediation of organic-rich sediments, *Mar. Pollut. Bull.* 49 (2004) 740–751
 46. K.F. Chen, C.M. Kao, C.W. Chen, R.Y. Surampalli, M.S. Lee, Control of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater by intrinsic and enhanced bioremediation, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 864–871.
 47. Y.K. Kunukcu, In situ bioremediation of groundwater contaminated with petroleum constituents using oxygen release compounds (ORCs), *J. Environ. Sci. Health., Part A* 42 (2007) 839–845.
 48. C.H. Yeh, C.W. Lin, C.H. Wu, A permeable reactive barrier for the bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: microbial community distribution and removal efficiencies, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 74–80.
 49. O. Gibert, A.S. Ferguson, R.M. Kalin, R. Doherty, K.W. Dickson, K.L. McGeough, J. Robinson, R. Thomas, Performance of a sequential reactive barrier for bioremediation of coal tar contaminated groundwater, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6795–6801.
 50. Ma, J.W., Wang, F.Y., Huang, Z.H., Wang, H. 2010. Simultaneous removal of 2,4-dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation combined with activated bamboo charcoal. *Journal Hazardous Materials* 176 (1-3): 715-720.
 51. Chung, H.I., Lee, M.A. 2007. A new method for remedial treatment of contaminated clayey soils by electrokinetics coupled with permeable reactive barriers. *Electrochimica Acta* 52, 3427–3431.
 52. Mena, E., Villaseñor, j., Rodrigo. M.A., Cañizares, P. 2016. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable



reactive barriers: Effect of periodic polarity reversal and voltage gradient. Chemical Engineering Journal 299: 30-36.

53. *Cheng-Chung Liu, Ming-Kung Wang,* Yuan-Shen Li, Chiou, Chyow-San Chiou, Yu-An Lin, Shu-Shan Huang. Chromium removal and sorption mechanism from aqueous solutions by wine processing waste sludge. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45:8891-8899.*