



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

開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染 地下水治理研究 期末報告（定稿）

主辦單位： 行政院環境保護署

專案執行單位：國立台灣大學／環境工程學研究所

專案主持人：于昌平 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

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 | | 國立台灣大學環境工程學研究所 | | | | | | |
| 機構地址 | | 台北市舟山路 71 號 | | | | | | |
| 專案主持人 | | 于 昌 平 | | 職等／職稱 | | 教 授 | | |
| 協同主持人 | | | | 職等／職稱 | | | | |
| 專案名稱 | 中文 | 開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究 | | | | | | |
| | 英文 | Development of microalgae-based membrane bioreactor for treatment of heavy metal contaminated groundwater | | | | | | |
| | 關鍵字 | 微藻，膜生物反應槽，固定化微藻技術，重金屬，陶瓷膜 Microalgae, Membrane bioreactor, Immobilized microalgae, Heavy metal, Ceramic membrane | | | | | | |
| 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：于昌平 E-mail：cpyuntu@ntu.edu.tw 專線：02-33663729 手機：0905765853 | | | | | | |
| 專任助理 | | 姓名： 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 | | 第一年金額 | | 第二年金額 | | 編列說明 | |
| | 1. | 人事費用 | 336,000 | | | | (1~5 項相加之 50%為限) | |
| | 2. | 貴重儀器使用含維護費 | 0 | | | | (與計畫實驗相關) | |
| | 3. | 消耗性器材與主要費用 | 432,114 | | | | (與計畫主體相關) | |
| | 4. | 其它研究相關費用 | 11,338 | | | | (含差旅與租賃費用) | |
| | 5. | 雜項費用 | 38,730 | | | | (1~6 項相加之 5%為限) | |
| | 6. | 行政管理費 | 81,818 | | | | (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) | | 900,000 | | | | 總金額：900,000 | |
| | 計畫總金額(1~7 項) | | 900,000 | | | | 總金額：900,000 | |

專案主持人：_____（簽名及蓋章） 日期： 108 年 12 月 19 日



**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 12 月 19 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 | 國立台灣大學環境工程學研究所 | 專案主持人 | 于昌平 |
| 專案名稱 | 開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究 | | |
| 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 | 0 | | |
| | 2.國外投稿 (篇數) | (1)期刊論文 | 1 | 0 | 0 | | |
| | | (2)研討會論文 | | | | | |
| | 3.報告 (篇數) | (1)技術報告 | | | | | |
| | | (2)研究報告 | 1 | 0 | 1 | | |
| | 4.專著 (本數) | | | | | | |
| | 5.辦理學術 會議(場數) | (1)研討/說明會 | | | | | |
| | | (2)成果發表會 | | | | | |
| | | (3)論壇 | | | | | |
| | 6.研發改良 技術(項數) | (1)已開發技術 | | | | | |
| | | (2)技術平台 | | | | | |
| B 人才 培育 | 7.研發人員 (人數) | (1)碩士 | | 2 | 2 | | |
| | | (2)博士 | 1 | 1 | 1 | | |
| | 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 | | | | | |



| 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) |
|-------------------|-------|-----------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|
| 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 | 件數 | | | | | | |



| 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) |
|-------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|---------------------------------------|
| | 業界科專 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）



(1) 學術成就

(i) 學術產出及活動

藉由開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究，探討重金屬之去除效率與去除機制，研究成果預計可於國內產出研討會論文一篇，發表國際期刊論文一篇。

(ii) 人才培育

可使計畫參與人員瞭解微藻膜生物反應槽之原理，並具備微藻膜生物反應槽之架設、操作以及分析能力，培養我國微藻膜生物反應槽技術之人才。預計將有 1 名博士生，2 名碩士生參與此計畫之執行。

(2) 應用價值

(i) 發展新穎處理技術之潛力

微藻膜生物反應槽系統無須加藥，可處理低濃度重金屬污染，與其他傳統地下水處理技術相比具有競爭能力，未來可進一步與地下水污染治理企業合作，發展新穎之現地處理地下水中重金屬污染技術。

(ii) 於國內推廣微藻膜生物反應槽技術之應用

在國內從事微藻膜生物反應槽相關研究處於起步階段，本計畫利用微藻膜生物反應槽系統進行地下水中重金屬之移除，可望在國內發展微藻膜生物反應槽技術，待技術成熟可進行技轉，輔導未來相關產業之興起。

(3) 社會影響

微藻膜生物反應槽系統可提升地下水中重金屬污染的處理技術，使環保署掌握處理列管場址與治理地下水污染的新技術，並可提升國內地下水安全性，並降低對於民眾健康的潛在危害風險。



研究成果中文摘要

依土壤及地下水污染整治網的國內污染場址查詢資料顯示，台灣受重金屬污染的地下水中多含鉻、鎳、鉛、銅等，主要為工廠營運所造成的人為污染行為，污染來源包含電鍍製程、金屬加工、廢液或廢棄物處理等。而地下水重金屬污染除了造成環境與生態的危害，透過多種管道也會對人體造成健康上的危害。因此開發有效處理地下水中重金屬污染的技術勢在必行。本計畫提出利用微藻吸附重金屬的能力，並結合陶瓷膜生物反應槽具有截留微藻以大幅提高微藻培養密度的潛力，開發適於配合抽水處理法使用的微藻膜生物反應槽技術以達到有效處理地下水中的重金屬的目的。

本研究計畫分成三部分：(1)首先以批次實驗測試不同微藻對重金屬鉻、鎳、銅及鉛的去除能力。利用批次實驗、將不同濃度的重金屬加入微藻培養體系中，研究重金屬去除效果、吸附動力學分析、吸附機制分析、藻類數目變化，其他離子對重金屬去除的影響等；(2)將篩選到對重金屬有良好去除率的微藻，以陶瓷膜生物反應槽培養並連續進流人工模擬及現地受重金屬污染地下水，針對不同的水力停留時間下，考察重金屬的去除情況，並研究跨膜壓力變化及陶瓷膜積垢清洗方法；(3)結合膜生物反應槽及微藻固定化的技術，設計一個連續流之固定化微藻-膜生物反應槽系統。針對不同的水力停留時間及微藻固定化小球投加量進行考察重金屬的去除，並研究固定化微藻對跨膜壓力變化的影響。應用本技術在處理過後產生的微藻生物質具有資源化的潛力，進而促進未來循環經濟型的地下水重金屬污染處理模式。

本計畫根據微藻重金屬等溫吸附結果，顯示三種常見微藻包含小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻在 2.5 mg/L 的重金屬鎳、銅、鉛濃度可在 1 小時內即有重金屬吸附效果，惟於 96 小時吸附實驗發現，長時間的吸附重金屬有再溶出現象，以鎳金屬情況較為明顯，推測銅、鎳、鉛主要為可逆性之吸附行為，而鉻 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 由於帶負電位，其吸附行為較鎳、銅、鉛所需時間較長，通常隨時間增加可提高其吸附量，混合金屬可發現與文獻相似之重金屬競爭行為，以銅鎳競爭較為顯著，微藻細胞表面的官能基對於重金屬吸附扮演相當重要的腳色，而藻的濃度增加可增加其總吸附量，其平衡濃度亦越低，惟其重金屬單位吸附量會下降，且 pH 可影響藻類吸附行為，而固定藻量隨重金屬濃度的增加，其重金屬去除率下降，嗜熱嗜酸紅藻以 Langmuir 擬合的結果 R^2 較 Freundlich 等溫吸附式佳。試驗結果顯示，小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻、嗜熱嗜酸紅藻、固定化材料及固定化藻球皆具有不同程度之重金屬吸附能力。

外掛式及沉浸式微藻膜生物反應槽皆可提供良好的重金屬吸附效果，薄膜



亦具有維持穩定的出水水質之附加效能，而以沉浸式微藻膜生物反應槽操作較為簡單，薄膜可利用曝氣盤減緩薄膜積垢，以維持長時間的操作通量。實際地下水經微藻膜生物反應槽，槽內可達到 95% 以上之溶解性鎳的去除，系統可達 96-98% 去除率，系統之單位溶解性鎳吸附量由 2 mg/g 提升至 5.95 mg/g，然溶解性鉻去除率隨時間由 37% 降至負值，推測重金屬鉻可能由還原沉澱物溶出或藻對於鉻吸附速率較慢等累積所致，其系統過濾前後水質有明顯之差異，若取代現地抽取受污染地下之水處理程序，可減少藥劑花費，後續亦可評估微藻資源化可行性，應有其實際應用之潛勢及優勢。



ABSTRACT

It has been reported that groundwater in Taiwan is polluted by heavy metals, such as chromium, nickel, lead and copper, according to the soil and groundwater pollution remediation statistics from Taiwan EPA. The pollution is mainly caused by anthropogenic sources, especially the industrial factories. The pollution sources include metal manufacturing, metal processing, electroplating procedures, and other improper waste liquid or waste disposal. The groundwater pollution will not only cause adverse effects to the environment and ecosystem, but can also cause health hazards to humans through various pathways. Therefore, it is urgent to develop technologies to effectively deal with heavy metal pollution in groundwater. This proposal plans to utilize the ability of microalgae to adsorb heavy metals, by combining the potential of ceramic membrane bioreactors to retain microalgae to significantly increase the density of microalgae culture, and therefore, to develop a novel microalgae-based membrane bioreactor technology suitable for use in pump-and-treat groundwater treatment to effectively remove heavy metals in groundwater.

The research objectives are divided into three parts: (1) to test the ability of different microalgae to remove heavy metals such as chromium, nickel, copper and lead in batch experiments. Experiments will be carried out to add different concentrations of heavy metals to the microalgae culture system to study the efficiency of heavy metal removal, adsorption kinetics, adsorption mechanism, microalgae growth, and other ions on heavy metal removal; (2) to culture the better microalgae in the ceramic membrane bioreactor and determine the efficiency of heavy metal removal. Microalgae with good removal rate of heavy metals selected by batch experiments will be cultured by membrane bioreactor with continuous feeding artificial and real heavy metal contaminated groundwater, to test the removal of heavy metals under different hydraulic retention time. In addition, the change of transmembrane pressure and the cleaning method for ceramic membrane fouling will also be studied; (3) to develop a continuous flow immobilized microalgae-membrane bioreactor system through the combination of membrane bioreactor and microalgae immobilization technology. The removal of heavy metals will be investigated for different hydraulic retention time and different amount of immobilized microalgae beads, and the effects of immobilized microalgae on changes of transmembrane pressure will also be investigated. We consider that the microalgae biomass produced after the treatment will have the potential for valorization and therefore, promoting the future heavy metal removal in groundwater in a circular economy way.



According to the isothermal adsorption results of heavy metals in the three common microalgae, including *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus quadricauda* and *Selenastrum capricornutum*, the concentration of heavy metal nickel, copper and lead at 2.5 mg/L can be reduced within 1 hour. Only in the 96-hour adsorption experiment, it was found that the heavy metal adsorbed for a long time could be re-dissolved, and the nickel metal was more obvious. It was speculated that copper, nickel and lead were mainly through reversible adsorption, while chromium ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) showed the slower adsorption behavior than nickel, copper and lead likely due to the negative charge. Generally, the adsorption amount would be increased with time. We also observed the competitive behavior of mixed heavy metals absorption similar to the literature, and the competition was more obvious with copper and nickel. The functional groups on the cell surface played an important role in the adsorption of heavy metals. The increase in the concentration of microalgae could increase the total adsorption capacity and lower the equilibrium concentration, and the pH could affect the adsorption behavior of microalgae. The result of Langmuir fitting of thermoacidophilic red algae *Galdieria partita* was better than that of Freundlich. The results showed that *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus quadricauda*, *Selenastrum capricornutum*, thermoacidophilic red algae, immobilized materials and immobilized algae balls all had different degrees of heavy metal adsorption capacity.

Both the external and immersed microalgae membrane bioreactors provided good heavy metal adsorption. The membrane also has the additional performance of maintaining stable effluent quality. The immersed microalgae membrane bioreactor was simple to operate, and the aeration could reduce its membrane fouling to maintain long-term operating flux. The actual groundwater passed through the microalgae membrane bioreactor, and more than 95% of the dissolved nickel could be removed in the tank. The system could reach 96-98% removal, and the dissolved nickel adsorption capacity was increased from 2 mg/g to 5.95 mg/g. However, the removal rate of dissolved chromium decreased from 37% to the negative value over time. It is speculated that the increased chromium may be caused by the dissolution of reduced particulate precipitates or the slow absorption rate of algae to chromium. The water quality before and after system filtration was significantly improved. If the existing contaminated underground water treatment process is replaced by our system, the cost of the remediation can be reduced, and the feasibility of microalgae resource utilization can be evaluated after treatment. Overall, the system shows potential and advantages for future application.



目錄

| | |
|------------------------------|-----|
| 108 年度專案成果績效自評表 | III |
| 研究成果中文摘要 | VII |
| ABSTRACT | IX |
| 目錄 | XI |
| 表目錄 | XIV |
| 圖目錄 | XV |
| 第一章 前言 | 1 |
| 第二章 研究目的 | 2 |
| 第三章 文獻探討 | 3 |
| 3.1 重金屬的污染及危害 | 3 |
| 3.1.1 重金屬於地下水的污染及危害 | 3 |
| 3.1.2 台灣重金屬污染情況 | 4 |
| 3.1.3 鉻、鉛、鎳、銅的污染及危害 | 6 |
| 3.1.4 台灣地下水鉻、鉛、鎳、銅污染情況 | 7 |
| 3.2 當前重金屬污染處理技術 | 9 |
| 3.2.1 化學沉澱法 | 9 |
| 3.2.2 電化學法 | 10 |
| 3.2.3 混凝-絮凝 | 10 |
| 3.2.4 膜分離 | 10 |
| 3.2.5 吸附 | 10 |
| 3.2.6 離子交換 | 11 |
| 3.2.7 重金屬的植物復育方法 | 11 |
| 3.3 微藻膜生物反應槽技術 | 12 |
| 3.3.1 微藻與污染物去除 | 12 |
| 3.3.2 微藻與金屬離子吸附關係 | 13 |
| 3.3.2.1 吸附機制 | 14 |
| 3.3.2.2 競爭吸附 | 14 |
| 3.3.2.3 表面吸附 | 15 |
| 3.3.3 薄膜材料與形式 | 16 |
| 3.3.4 微藻膜生物反應槽之發展 | 17 |



| | |
|-------------------------------------|----|
| 3.3.5 微藻固定化技術 | 19 |
| 3.4 微藻膜生物反應槽技術治理受重金屬污染地下水潛力評估 | 19 |
| 3.5 本團隊研究成果 | 19 |
| 第四章 研究方法與過程 | 21 |
| 4.1 研究規劃與方法 | 21 |
| 4.2 研究方法 | 22 |
| 4.2.1 藻類選擇 | 22 |
| 4.2.2 藻類培養 | 23 |
| 4.2.3 藻類吸附重金屬批次等溫實驗 | 28 |
| 4.2.4 膜材料選擇 | 31 |
| 4.2.5 微藻膜生物反應槽設置 | 32 |
| 4.2.6 膜積垢清洗 | 34 |
| 4.2.7 微藻固定化 | 34 |
| 4.2.8 藻類數量/濃度測定 | 35 |
| 4.2.8.1 計數法 | 35 |
| 4.2.8.2 血球計數法 | 37 |
| 4.2.8.3 分光光度計法 | 38 |
| 4.2.9 藻類活性測試 | 40 |
| 4.2.10 理化參數分析方法 | 41 |
| 4.3 研究設備與貴重儀器使用 | 41 |
| 4.4 研究進度及預期完成之工作項目 | 41 |
| 第五章 結果與討論 | 44 |
| 5.1 重金屬吸附實驗 | 44 |
| 5.1.1 微藻生長曲線 | 44 |
| 5.1.2 重金屬等溫吸附實驗(96 小時) | 46 |
| 5.1.3 重金屬等溫吸附實驗(6 小時) | 52 |
| 5.1.4 嗜熱嗜酸紅藻重金屬等溫吸附試驗及活性測試 | 59 |
| 5.2 微藻固定化等溫吸附試驗 | 64 |
| 5.3 微藻膜生物反應槽重金屬吸附試驗 | 66 |
| 5.3.1 外掛式微藻膜生物反應槽 | 66 |
| 5.3.2 沉浸式微藻膜生物反應槽 | 71 |
| 5.4 實際地下水重金屬吸附試驗 | 76 |
| 5.4.1 實際地下水採樣 | 76 |



| | | |
|-------|-------------------------|----|
| 5.4.2 | 實際地下水微藻膜生物反應槽吸附試驗 | 79 |
| 5.5 | 結論與建議 | 83 |
| 5.5.1 | 結論..... | 83 |
| 5.5.2 | 建議..... | 85 |
| 第六章 | 參考文獻 | 87 |
| 附件 | | 95 |



表目錄

| | |
|----------------------------------|----|
| 表 1 國內土壤及地下水管制場址污染項目 | 4 |
| 表 2 BG11 培養基質成分表 | 24 |
| 表 3 MA 培養基質成分表 | 24 |
| 表 4 BG11 培養條件 | 25 |
| 表 5 MA 培養條件 | 26 |
| 表 6 等溫批次吸附條件 | 30 |
| 表 7 外掛式陶瓷膜特性參數 | 32 |
| 表 8 工作進度甘特圖 | 42 |
| 表 9 各常見藻種於單重金屬之單位吸附量 | 51 |
| 表 10 各常見藻種於混合重金屬之單位吸附量 | 51 |
| 表 11 不同小球藻濃度單一重金屬之吸附表現..... | 58 |
| 表 12 不同小球藻濃度混合重金屬之吸附表現 | 58 |
| 表 13 不同小球藻濃度單一及混合重金屬等溫吸附參數 | 58 |
| 表 14 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬等溫吸附參數 | 63 |
| 表 15 嗜熱嗜酸紅藻不同銅重金屬等溫吸附參數 | 63 |
| 表 16 外掛式微藻膜生物反應槽操作參數 | 67 |
| 表 17 合成地下水成分..... | 70 |
| 表 18 沉浸式微藻膜生物反應槽操作參數 | 73 |
| 表 19 監測井資料及洗井與採樣測值 | 78 |
| 表 20 實際地下水採樣相關水質參數 | 79 |
| 表 21 本技術與其他地下水污染整治技術之比較 | 85 |



圖目錄

| | |
|-------------------------------------|----|
| 圖 1 金屬離子於藻類細胞之吸附作用 | 13 |
| 圖 2 典型之微藻膜生物反應槽 | 18 |
| 圖 3 研究架構圖 | 22 |
| 圖 4 陽明山煥子坪採集之樣本 | 23 |
| 圖 5 藻類分離培養平台 | 23 |
| 圖 6 透氣無菌濾膜 | 26 |
| 圖 7 BG11 藻類培養系統(關燈) | 27 |
| 圖 8 BG11 藻類培養系統(開燈) | 27 |
| 圖 9 藻類培養週期示意圖 | 28 |
| 圖 10 MA 藻類培養系統 | 28 |
| 圖 11 重金屬吸附實驗組合 | 29 |
| 圖 12 吸附批次實驗之低溫培養箱(關燈) | 30 |
| 圖 13 吸附批次實驗之低溫培養箱(開燈) | 31 |
| 圖 14 外掛式陶瓷膜 | 32 |
| 圖 15 微藻膜反應槽 | 33 |
| 圖 16 微藻固定化設備 | 35 |
| 圖 17 微藻固定化照片 | 35 |
| 圖 18 微藻染色計數 | 37 |
| 圖 19 血球計數板 | 38 |
| 圖 20 血球計數板-計數區 | 38 |
| 圖 21 實際血球計數板視野 | 38 |
| 圖 22 分光光度計 | 40 |
| 圖 23 產氧速率實驗裝置圖(照光期(中)、黑暗期(右)) | 41 |
| 圖 24 小球藻生長曲線 | 44 |
| 圖 25 四尾柵藻生長曲線 | 45 |
| 圖 26 羊角月牙藻生長曲線 | 45 |
| 圖 27 嗜熱嗜酸紅藻生長曲線 | 46 |
| 圖 28 三種常見微藻鉻金屬離子吸附表現 | 47 |
| 圖 29 三種常見微藻銅金屬離子吸附表現 | 47 |
| 圖 30 三種常見微藻鎳金屬離子吸附表現 | 48 |
| 圖 31 三種常見微藻鉛金屬離子吸附表現 | 48 |
| 圖 32 小球藻於混和重金屬吸附表現 | 49 |
| 圖 33 四尾柵藻於混和重金屬吸附表現 | 50 |
| 圖 34 羊角月牙藻於混和重金屬吸附表現 | 50 |



| | |
|--|----|
| 圖 35 六種藻種外型..... | 52 |
| 圖 36 不同小球藻濃度單一鉻金屬吸附表現 | 53 |
| 圖 37 不同小球藻濃度單一銅金屬吸附表現 | 53 |
| 圖 38 不同小球藻濃度單一鎳金屬吸附表現 | 54 |
| 圖 39 不同小球藻濃度單一鉛金屬吸附表現 | 54 |
| 圖 40 不同小球藻濃度混和重金屬之鉻吸附表現 | 55 |
| 圖 41 不同小球藻濃度混和重金屬之銅吸附表現 | 56 |
| 圖 42 不同小球藻濃度混和重金屬之鎳吸附表現 | 56 |
| 圖 43 不同小球藻濃度混和重金屬之鉛吸附表現 | 57 |
| 圖 44 不同帕緹塔加爾迪耶里藻濃度銅重金屬吸附表現 | 59 |
| 圖 45 帕緹塔加爾迪耶里藻於銅重金屬吸附後之活性測試 | 60 |
| 圖 46 帕緹塔加爾迪耶里藻銅重金屬吸附表現 | 61 |
| 圖 47 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬吸附表現 | 62 |
| 圖 48 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬去除率 | 62 |
| 圖 49 嗜熱嗜酸紅藻不同銅重金屬濃度吸附表現 | 63 |
| 圖 50 CA 法固定化藻類於溶液中釋出之數量百分比 | 64 |
| 圖 51 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鉻之吸附 | 65 |
| 圖 52 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬銅之吸附 | 65 |
| 圖 53 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鎳之吸附 | 66 |
| 圖 54 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鉛之吸附 | 66 |
| 圖 55 微藻生物反應槽..... | 68 |
| 圖 56 微藻生物反應槽進出流設備 | 68 |
| 圖 57 高壓陶瓷膜過濾系統 | 69 |
| 圖 58 高壓薄膜過濾液收集系統 | 69 |
| 圖 59 高壓膜儀控裝置..... | 70 |
| 圖 60 外掛式微藻膜生物反應槽薄膜出流水通量 | 71 |
| 圖 61 外掛式微藻膜生物反應槽進流、槽內與薄膜出流水鎳去除表現 | 71 |
| 圖 62 沉浸式微藻膜生物反應槽(關燈)..... | 72 |
| 圖 63 沉浸式微藻膜生物反應槽(開燈)..... | 72 |
| 圖 64 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鉻金屬吸附表現 | 74 |
| 圖 65 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水銅金屬吸附表現 | 75 |
| 圖 66 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鎳金屬吸附表現 | 75 |
| 圖 67 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鉛金屬吸附表現 | 76 |
| 圖 68 受污染地下水現址之水處理設備 | 76 |
| 圖 69 受污染地下水現場採樣照片 | 77 |



| | |
|--------------------------------|----|
| 圖 70 微藻膜生物反應槽實際地下水鉻金屬吸附表現..... | 81 |
| 圖 71 微藻膜生物反應槽實際地下水鎳金屬吸附表現..... | 82 |
| 圖 72 實際地下水進流水(左)及系統出流水(右)..... | 82 |
| 圖 73 實際地下水吸附試驗前後小球藻之重金屬含量..... | 83 |





第一章 前言

台灣在過去數十年來經歷過經濟起飛，但伴隨著經濟成長也帶來環境的污染，例如工業廢水及廢棄物污染即為一嚴重的環境問題。不僅造成土地的污染，連帶使得地下水也有可能帶有污染。事實上，台灣在過去已查獲多個區域的土壤及地下水受到重金屬的污染。鉻、鎳、銅、鉛就是其中幾種常見的地下水重金屬污染，而且對人體傷害極大。處理地下水重金屬污染，可以有不同的物理化學方法選擇，然而目前應用生物處理的方式仍然較少。

近年環境生物科技的進步，以微生物為主的處理技術也應運而生。生物處理為清淨、無需使用化學藥劑的污染治理技術。在近年來，微藻廢水處理受到了廣泛關注，微藻可行光合作用吸收二氧化碳進行生長時，並吸收氮、磷營養鹽，生長的微藻可以作為生物質進行資源化。申請人前期已將微藻污水處理和超濾薄膜過濾進行結合，開發出了微藻膜生物反應槽進行污水處理，可以達到更高的微藻培養密度及更好的出水水質。依照文獻得知，微藻並具有吸附重金屬的能力，因此，若結合微藻膜生物反應槽來治理受重金屬污染的地下水，預期高密度微藻可以更高效吸收重金屬，超濾薄膜過濾可以保障出水水質。此時，微藻膜生物反應槽處理後出水，將可以達到民生使用的潛力。



第二章 研究目的

本計畫之目的在於研究以微藻膜生物反應槽技術移除地下水中重金屬之可行性，探討重金屬之去除機制與移除效率，同時評估微藻膜生物反應槽技術應用於實際重金屬污染地下水之發展潛力。本研究將結合微藻及超濾薄膜過濾系統，期望利用這兩者的協同作用，藉由微藻可以吸附重金屬，超濾薄膜過濾可以顯著提升出水水質，達到地下水重金屬治理及處理後水資源可以利用的目的。本研究的成果具有學術貢獻與應用價值，並可開發新型的微藻整治重金屬污染地下水技術，以降低重金屬污染地下水對於民眾健康的潛在危害風險。



第三章 文獻探討

3.1 重金屬的污染及危害

3.1.1 重金屬於地下水的污染及危害

重金屬污染是指由重金屬或其化合物造成的環境污染。重金屬污染有別於一般有機化合物的污染，較難通過自然界本身的物理，化學或生物的降解而減低其危害。因此，重金屬的污染區域較難在短時間透過自然的降解而恢復環境（Adriano et al., 2004）。重金屬污染物進入環境的管道很多，在重金屬的工業製程、開採、冶煉、加工、生產的過程，甚至其廢棄物都是污染源，這也造成環境水體，土壤，或大氣都有可能受到重金屬污染（Wuana and Okieimen, 2011）。研究發現，隨著廢水排出到自然水體的的重金屬會逐漸在藻類累積，被魚和貝類吸附，因為食物鏈而造成生物累積，進而對生態系統有更大的傷害（Lin et al., 2004）。重金屬污染除了造成環境與生態的危害，透過多種管道也會對人體造成健康上的危害（Järup, 2003）。環境中的金屬毒性取決於金屬的種類，理化性質，也取決於金屬的濃度、價態、形態，即使是生物必須的金屬元素，在環境中濃度超標時，也可能使動植物中毒，甚至死亡（Chary et al., 2008）。台灣過去數十年隨著工業與科技業的發展，工業區與都市逐漸擴張至農業區域，工業產生的污染物排至工業與農地的混雜區，以及工廠聚集的下游區塊，造成了環境的污染。然而，工業廢棄物或廢水所產生的污染物種類繁多，毒性不一，可能會造成環境不同程度的污染，其中含重金屬的工廠廢水或廢棄物隨著灌溉水或滲透水流進農田，造成農地污染，土壤及底泥往往是重金屬的儲存處或最後的歸宿。

而地下水重金屬污染來源通常有幾個途徑，一為由生活污水排放，在現代生活中我們會使用許多加工製成品，這些成品所積累而成的廢棄物若沒有經過適當回收可能經由其他途徑如隨意棄置、雨天淋洗，或是地下污水管之滲漏等進入地下水體造成污染；二為工業廢水排放，工廠製品中經常伴有重金屬如鉛、鉻、鎳等製品、廢液，不經處理的工業廢水可能經由偷排進入地下水體，且工業廢水中含重金屬濃度通常較高，造成嚴重污染，另外農業上使用之化肥、殺蟲劑等也常含有重金屬，經由澆灌後滲入地下水體，而使用含有重金屬灌溉水進行灌溉更造成二次污染、污染擴大，且重金屬一旦進入地下水體，除了污染水源影響飲用水，因水的流動性大，重金屬不易沉澱，重金屬污染的水質將隨著地下水體流動而擴散，所造成的影響不僅是排放污染的附近地區，流動的水體也使進入地下水中之重金屬不易完全清除，目前行政院環境保護署訂定之地下水污染管制標準重金屬項目有砷、鎘、鉻、銅、鉛、鎳、鋅、銻、鉬



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

等。

3.1.2 台灣重金屬污染情況

依台灣土壤及地下水污染整治網的污染場址查詢資料顯示，台灣受重金屬污染的地下水多為鉻、鎳、鉛、銅、鎘等，主要為工廠營運所造成的人為污染行為，污染來源包含電鍍製成、金屬製造程序、金屬加工、廢液或廢棄物處理等。彙整北部四家地下水污染情況（表 1），大多座落在工業區，其鉻濃度在 6.3-8.8 mg/L (高於第二類地下水污染鉻管制標準 0.50 mg/L)；鎳濃度約 2.5 mg/L (高於第二類地下水污染鎳管制標準 1.0 mg/L)；鉛濃度約 4.7 mg/L (高於第二類地下水污染鉛管制標準 0.10 mg/L)；銅濃度約 14.1 mg/L (高於第二類地下水污染銅管制標準 10 mg/L)；鎘濃度約 0.56 mg/L (高於第二類地下水污染鎘管制標準 0.050 mg/L)，顯示地下水中多種重金屬污染濃度皆高於管制標準。

表 1 國內土壤及地下水管制場址污染項目

| 項目(單位: mg/L) | 鉻 | 鎳 | 鉛 | 銅 | 鎘 |
|-----------------|------|------|------|------|-------|
| A 控制場址 | 6.37 | 2.74 | - | - | - |
| B 控制場址 | - | - | - | 14.1 | - |
| C 控制場址 | - | 2.52 | 4.71 | - | 0.556 |
| D 整治場址 | 8.76 | - | - | - | - |
| 地下水污染管制標準(mg/L) | 0.50 | 1.0 | 0.10 | 10 | 0.050 |

A 控制場址說明：

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

B 控制場址說明：



1. 場址名稱：揚堡實業有限公司觀音廠
2. 地址：桃園市觀音區國建三路三號
3. 列管狀況：公告為控制場址
4. 地下水污染物：銅
5. 土壤污染物：無
6. 污染情形：地下水中銅項目檢測值 14.1 mg/L。
7. 場址現況：現況為營運中工廠。
8. 改善進度：執行控制計畫中

C 控制場址說明：

1. 場址名稱：美亞鋼管廠股份有限公司
2. 地址：桃園市楊梅區永平路六號
3. 列管狀況：公告為控制場址
4. 地下水污染物：鎘、鉛、鋅、鎳
5. 土壤污染物：無
6. 污染情形：地下水中鎘濃度 0.556 mg/L;鉛濃度 4.71 mg/L;鋅濃度 2390 mg/L;鎳濃度 2.52 mg/L
7. 場址現況：營運中工廠。
8. 改善進度：執行控制計畫中

D 整治場址說明：

1. 場址名稱：愛米斯機械工業股份有限公司
2. 地址：新北市新莊區民安路三八七巷一九號
3. 列管狀況：公告為整治場址
4. 地下水污染物：鉻
5. 土壤污染物：銅、鋅、鉻
6. 污染情形：地下水中鉻濃度 8.76 mg/L。
7. 場址現況：營運中工廠。
8. 改善進度：執行整治計畫中



3.1.3 鉻、鉛、鎳、銅的污染及危害

鉻污染屬於常見重金屬類型的污染，其可以不同型態分別存在水體，土壤、沉積物或空氣中（Astrup et al., 2005）。在自然界中鉻可以有不同的離子型態，例如從岩石礦物風化而來的鉻通常呈三價的型態，Cr(III)常被吸附在固體物質例如土壤或存在於沉積物中。Cr(VI)通常較易存在水體中，在水中其性質穩定，在厭氧條件下可被還原為Cr(III)，工業廢水中常含有Cr(VI)的化合物。石油和煤燃燒的廢氣中可能存在鉻的顆粒態。鉻與其化合物主要以化妝品原料，皮革製劑，電鍍工業，工業顏料橡膠和陶瓷原料等製品製程廢棄物進入環境中。然而，雖然Cr(III)和Cr(VI)被認為對人體健康都有害，一般認為Cr(VI)的毒性比Cr(III)高出百倍之多，人體容易吸收，而且易在體內累積，並有高度致癌風險（Naz et al., 2016）。鉻在自然界水體中含量極微，通過河川流進大海，海水中的鉻含量則不到1 ppb。若是水中含有1 ppm左右的鉻可刺激作物生長，10 ppm可能使作物生長減緩，超過100 ppm時，作物可能遭受不同程度毒害（Arun et al., 2005）。

鉛為微量存在於地殼中之元素，具有良好之延展性，其表面經氧化後可形成碳酸鉛薄膜，防止內部氧化，使用性廣泛，常見於居家生活中，如塗料、陶瓷、鉛蓄電池等，也常用於焊接合金金屬，污染來源於過去使用的汽機車燃料加入四乙基鉛用以提高汽油辛烷值，或工廠排放含鉛廢棄物，都市自來水管過去也多使用含鉛材料，老舊的水管常有鉛進入飲用水中，美國環保署公告飲用水中最大污染物容許濃度(Maximum Contaminant Level, MCL)為0.015 mg/L，鉛非人體所需之元素，但鉛可經由呼吸或口服進入人體中，因此若鉛進入地下水，經由抽取地下水灌溉便可進入食物鏈中，大部分的鉛會累積在人體骨骼或牙齒中，且不易代謝，形成慢性鉛中毒，可以影響人體大部分的器官功能，尤其對於孩童與孕婦更加明顯（陳, 2013；NIOSH, 1999；USEPA）。

鎳金屬在環境中分布廣泛，許多礦石中皆含有鎳之成分，鎳存在於水、空氣、土壤中(Cempel and Nikel, 2006)，鎳也是許多植物、微生物所需營養成分之一，其可用於電鍍、電池、觸媒等工業上，污染來源包含燃料、工業排放、都市垃圾等，因植物吸收鎳的特性，受污染之水體或土壤中若含有大量鎳，則植物中含鎳量也會增高，因此一般民眾對於鎳的暴露途徑通常為飲用水及含鎳食物，鎳的毒性取決於暴露途徑與鎳化合物的溶解度(Coogan et al., 1989)，其主要毒性為鎳會干擾其他身體必需金屬的代謝(Harasim and Filipek, 2015)，因鎳不易與高分子螯合的特性，使其較不易發生生物放大效應，但少量的鎳仍會導致過敏現象(Harasim and Filipek, 2015)，鎳對生物體內影響機制甚多，已被美國環保署公布為致癌因子。



從千年前人類就開始開採銅礦，因此銅為使用量相當高之金屬，可應用於工業及農業上，雖然銅為生物體所需元素之一，但過量的銅進入生物體亦會導致健康危害。其對水體中的藻類、微生物有毒性影響，再經食物鏈進入其他魚類動物體內，人體常見暴露途徑即為攝取含銅食物，但銅不如其他重金屬如鎘、鉛等毒性強，在成人血液中需要到達較高的量(約 120-140 $\mu\text{g/L}$)才會受影響(Solomon, 2009)，在一些可以開採銅的地區，銅可藉由開採過程中富含銅的銅土粉塵擴散，在空氣中可能氧化形成硫酸鹽，溶於水後進而形成富含金屬銅之酸性礦井，常見銅污染來源包含燃燒化石燃料，例如煤，或是都市水處理廢棄污泥、污水等釋放銅、工廠排放含銅廢水等，另農業上使用含銅成分的除草劑等污染進入土壤後進而流入水體中亦為銅可能的污染來源之一(ATSDR, 2004)。

3.1.4 台灣地下水鉻、鉛、鎳、銅污染情況

台灣地下水鉻、鉛、鎳、銅污染的情況早期多發生在中部與南部地區，近年北部地區亦可見地下水重金屬污染情況，由行政院環保署的環境資源資料庫，國內目前的土壤，地下水，區域性監測井的查詢檔案中，有國內管制多種重金屬的污染的場址資料，如 2003 台南市永康區電鍍廠檢測出地下水含鉻量高達 371 mg/L、鎳含量 8.95 mg/L 嚴重超出地下水重金屬汙染管制標準(鉻: 0.5 mg/L、鎳: 1.0 mg/L)，於 2005 年被公告為整治場址(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；台南永康煜林企業股份有限公司為汽機車零件電鍍工廠，居民發現其附近引用之地下水為黃色，於 2003 年 3 月向地方環保機關檢舉，2003 年將其劃為控制場址並且禁用地下水，事件爆發後業者提出許多解救辦法，然地下水鉻濃度仍超過管制標準，其主要污染物為鉻，濃度高達 371 mg/L，亦有重金屬鎳濃度達 8.95 mg/L，2005 年已將其公告為整治場址(行政院環境保護署土基會, 2005 年)；2006 年在台南市後壁區發現非法棄置魚池場址，檢驗出地下水含砷、鉻、總酚之污染，並將其列為控制場址，現已解除(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2009 年在彰化縣彰化市國聖里一處廢棄工廠檢驗出含鉻 1.47 mg/L、鋅 769 mg/L、鎳 8.46 mg/L、1,2-二氯乙烷 0.0797 mg/L，被公告為控制場址與污染管制區，現已解除(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2012 年台中市大里區光正路地下水污染案，隔仁化路與大里工業區相對，工廠與住宅區並鄰，且附近有多所學校，人口稠密，卻檢測出地下水含鉻 2.89 mg/L，含鎳 2.44 mg/L，將其劃定地下水受污染使用限制地區及限制事項，現已解除，其中正佑股份有限公司場址工廠為污染來源之一，2012 年公告控制場址，2016 年公告為污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2012 年台中市大里區仁化路保勁工業有限公司工廠，地下水重金屬鉻被檢驗出濃度



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

1.03 mg/L，超過管制標準，被公告為控制場址，在 2016 年列為污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2012 年台中大里區擇億實業有限公司工廠地下水重金屬鉻含量達 1.82 mg/L、鎳 2.85 mg/L 被列為控制場址，在 2016 年列為污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2012 年 9 月台南市歸仁區沙崙有一處非法棄置之工廠，其附近雖為空地，但北方鄰近二甲溪，測出地下水重金屬鉻含量 0.503 mg/L、總酚含量 0.165 mg/L 被列為控制場址及污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2013 年 11 月新北市三重區原礪大有限公司工廠被檢驗出地下水重金屬鉻含量高達 116 mg/L 遠超過地下水管制標準，此工廠已歇業並被列為控制場址(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2015 年 3 月台中市南屯區工廠檢測出地下水重金屬鉻濃度達 1.32 mg/L，現已被公告為控制場址與污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2016 年桃園市八德區永華機械工業股份有限公司八德廠，從事金屬製品製造程序，進行表面塗裝或電鍍處理，鍍鉻原料中主要為三氧化鉻，其地下水重金屬鉻含量 0.822 mg/L，土壤中鉻及總石油碳氫化合物污染，被公告為整治場址，現仍營運中(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2016 年台南市永康區台灣杰士電池工業股份有限公司電池工廠被檢驗出地下水含鉛量 0.172 mg/L 超出第二類地下水污染管制標準(0.1 mg/L)，被公告為控制場址與污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2016 年位於桃園市八德區泰鋒染化工業股份有限公司染料工廠，其製程中含有金屬製品製造程序，因其廢水混和槽為地下型，可能因設備老舊而有洩漏情形，導致廢液流入地下水中，經徹查發現地下水重金屬鉛含量 0.123 mg/L、氯苯 15.4 mg/L 皆為地下水重金屬第二類水體超標，被公告為控制場址與污染管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2016 年桃園市佶鼎科技股份有限公司觀音廠(甲級廢棄物處理場)被檢驗出地下水鎳含量 4.11 mg/L、二氯甲烷 0.895 mg/L、鉛 0.158 mg/L，土壤中亦有重金屬鉻、銅之污染，被列為控制場址與污染管制區，現仍營運中(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2016 年 5 月彰化縣芳苑鄉學一企業股份有限公司，從事金屬及塑膠製品工廠，於「104 年度彰化縣土壤及地下水污染調查及查證計畫」調查結果，被檢測出地下水重金屬鉻含量 1.28 mg/L，超過地下水污染標準，被列為控制場址與污染管制區，工廠仍營運中；2017 年 3 月彰化縣和美鎮榮通工業有限公司電鍍工廠，其主要製程為鎳、鋅等電鍍作業，經「105 年度彰化縣土壤及地下水污染調查及查證計畫」調查結果發現，其地下水重金屬鎳濃度為 2.34 mg/L，已超過第二類地下水污染管制標準，土壤中亦有重金屬鎳濃度高達 941 mg/kg，已公告為控制場址與污染管制區，該工廠已停工三年；2017 年 4 月在新北市三重區有另一座工廠被檢測出地下水重金屬鉻含量達 47.9 mg/L，現今工廠並無營運且被列為控制場址與污染



管制區(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2018年3月新竹市香山區貝民股份有限公司香山廠地下水重金屬鉻含量 1.5 mg/L、鉛 0.177 mg/L、鎳 1.83 mg/L 被列為控制場址(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)；2018年桃園市觀音區龍定旺科技股份有限公司觀音廠，屬化學材料製造業，從事氨氮回收再利用，依行政院環境保護署「運作中高污染潛勢工廠土壤及地下水污染潛勢調查計畫(第二期)」查證結果，其地下水檢測出鎳 3.51 mg/L、二氯甲烷 2.71 mg/L 污染，土壤亦有鋅污染，已公告為整治場址，現仍為運作中工廠；2018年3月桃園市觀音區合江工業廠股份有限公司觀音廠，從事蝕刻廢液資源化，其地下水檢測出多種重金屬污染，包含銅 238 mg/L、鉛 0.489 mg/L、鎳 5.49 mg/L、銻 1.31 mg/L，皆超出第二類地下水重金屬管制標準，且亦有土壤重金屬銅污染達 3080 mg/kg，被列為整治場址，現仍為運作中工廠(土壤及地下水污染整治網列管場址查詢)，由此可知，重金屬鉻、鉛、鎳、銅之地下水污染情況層出不窮。

3.2 當前重金屬污染處理技術

水體重金屬污染為全世界嚴重的環境問題之一，各式的技術已被用於重金屬廢水的處理。目前主要處理方法有三類：(1) 化學法，通過化學反應從而除去水中的重金屬離子，主要有化學沉澱、電化學、混凝-絮凝等；(2) 物理法，主要有物理/化學吸附(如活性炭吸附工藝)、離子交換、膜分離等；(3) 生物法，藉助生物體自身的化學結構和成分特性，使其吸附廢水中的重金屬離子，然後採用固液相分離的方法或者藉助植物的絮凝、吸收和富集等作用去除水中的重金屬離子。其中化學沉澱法是目前使用較為普遍的方法，物理或化學法雖然在一定程度上緩和了重金屬的污染，但由於費用高並且容易帶來二次污染等問題使得這些傳統方法有其局限性 (Nyman, et al., 2002)。

3.2.1 化學沉澱法

化學沉澱法是指利用化學沉澱劑和水中的重金屬離子反應，形成難溶的沉澱物，然後通過沉澱或者過濾工藝，從水中分離出來。此法可以有效去除工業廢水中的重金屬，而且操作簡單，使用較為廣泛的沉澱劑為氫氧化物、硫化物以及鐵氧體。在氫氧化物沉澱的工藝中，Charerntanyarak (1999)採用石灰有效去除廢水中的 Zn、Cd、Mn 和 Mg；Özverdi and Erdem (2006)採用黃鐵礦和硫化鐵，通過硫化物的沉澱作用，去除了水中的 Cu、Cd 和 Pb。但是，化學沉澱法對於低濃度重金屬廢水的處理效果並不佳，它會大大的增加了水處理過程中的脫水和處置沉澱物的工作難度，而且硫化物沉澱劑在酸性條件下容易生成硫化氫氣體，產生二次污染，鐵氧體沉澱法在操作中需要加熱到 70°C 左右，並



且在空氣中慢慢氧化，操作時間長，消耗能量多。

3.2.2 電化學法

電化學法通常包括電混凝、電透析、電浮選和電化學沉澱等。Mohammadi et al. (2004) 使用電透析(Electrodialysis, ED)研究操作參數對廢水中 Pb^{2+} 分離的影響，結果顯示，提高電壓和溫度可以改善電透析的效能，然而，分離百分比隨著流速的增加而降低，當濃度超過 500 mg/L 時，分離百分比對濃度的依賴性降低。電化學處理技術所需化學試劑少，重金屬離子去除率高且產生的污泥較少，但是，此技術需要昂貴的成本，因此並不廣泛應用。

3.2.3 混凝-絮凝

混凝是要打破膠體粒子的穩定狀態，也就是降低粒子與粒子間的相斥電位，使粒子能相互接觸而凝聚，而絮凝則是將本就已經不穩定的顆粒凝聚，該工藝使用絮凝劑以克服顆粒間的斥力，常用於處理金屬濃度低於 100 mg/L 或高於 1000 mg/L 的無機廢水。Ölmez (2009)將傳統混凝-絮凝工藝與電混凝結合，在最佳實驗條件下，濃度為 1470 mg/L 的廢水中，能有效去除電鍍廢水中的金屬鉻(Cr^{6+})，但是此工藝操作過程中會發現產生的污泥體積不斷增加，所以需要將含有重金屬的污泥穩定化，以免重金屬從污泥中洩露造成二次污染，同時這將增加此工藝的成本。

3.2.4 膜分離

膜分離工藝效率高而且節省空間，常見的膜分離工藝包括微濾(MF)、超濾(UF)、奈濾(NF)和逆滲透(reverse osmosis, RO)。微濾和超濾是較為常用的兩種工藝，它們是基於膜孔大小，通過篩濾作用，從而達到去除目的。微濾膜的孔徑一般為 0.1~0.2 μm ，而超濾膜的孔徑一般為 5~20 nm，而奈濾和逆滲透則較為經常使用於去除水中溶解性污染物，奈濾膜去除顆粒的分子量為 200~1000 Da，而逆滲透膜去除的顆粒分子量小於 100 Da。Ipek (2005)使用前處理與 RO，在 1100 kPa 薄膜操作壓力下， Ni^{2+} 與 Zn^{2+} 初始濃度分別為 8-10 mg/L、12-14 mg/L，達到 99.2% Ni^{2+} 和 98.8% Zn^{2+} 去除率；Figoli et al. (2010) 研究兩種商業 NF 膜 (NF90 和 N30F) 從合成廢水中去除五價砷，發現 pH 的增加和操作溫度的降低以及 As 進流濃度使兩種膜的 As 去除率更高，然膜分離技術同樣也存在局限性，比如薄膜積垢和膜劣化等問題。

3.2.5 吸附

由於吸附劑具有巨大的比表面積、高孔隙度體積，故對水中重金屬離子有很強的吸附力，物理/化學吸附法的常用吸附劑有活性炭、碳奈米管、沸石等，



此工藝的優點是能夠廢物利用，且對水中重金屬有高去除率、高選擇性等。Kandah and Meunier (2007)利用奈米碳管(carbon nanotubes, CNT)進行 Ni 重金屬離子的吸附能力探討，研究發現可達到 49.261 mg/g 的吸附量，且 CNT 具有高吸附能力並能在短時間達到吸附平衡。而活性炭是最早被運用和最常見的一種吸附劑，能夠對多種金屬離子都產生吸附作用，具有較大的吸附容量，只是使用壽命短。

生物吸附劑則有成本低廉、操作環境比較容易實現、快速吸附的特點。常用的吸附劑主要來源：一是藻類，二是細胞提取物，三是一些菌體。Ajjabi and Chouba (2009)利用乾燥的海洋綠藻生物吸附劑吸附水中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ，實驗結果顯示當 pH 為 5 及生物吸附劑投加量為 20 g/L 時，分別能吸附 1.46 mmol/g Cu^{2+} 和 1.97 mmol/g Zn^{2+} ，然而目前應用仍較少。

3.2.6 離子交換

離子交換是一種借助離子交換劑上的離子和廢水中的離子進行交換反應從而去除廢水中離子的方法，主要用於吸附廢水中 Cu、Cr、Zn 等金屬離子，並進行等當量的離子交換，離子交換劑分為無機和有機兩大類，無機的離子交換劑有天然沸石和人工合成沸石，而沸石既可作陽離子交換劑，也能用作吸附劑；有機的離子交換劑有磺化煤和各種離子交換樹脂，其中較為常用的為離子交換樹脂，是一種疏鬆的具有多孔結構的固體球形顆粒，不溶於水，也不溶於電解質溶液。Papadopoulos et al. (2004) 研究單獨使用離子交換，以及結合化學沉澱去除廢水中的鎳，結果發現，單獨使用離子交換鎳的去除率高達 74.8%，而使用離子交換和沈澱工藝的組合，則達到 94.2-98.3% 的更高去除率。目前離子交換工藝應用範圍受到離子交換劑種類、產量、成本的限制，對廢水的預處理要求較高，另外，離子交換劑的再生及再生液的處理有時也是一個難以解決的問題。

3.2.7 重金屬的植物復育方法

在過去的二十年中，生物復育成為一種具有廣闊應用前景的替代修復技術，已經廣泛應用到金屬污染場地修復中 (Xu et al., 2014a)。生物復育是指利用天然的或經過特別培養的生物(例如植物、微生物)，在人工控制的條件下對污染物進行吸收、轉化等作用的處理技術。生物復育技術按照生物類群可劃分為植生復育和微生物修復。植生復育是利用特定的植物通過植物的吸收、超量累積、降解、固定、轉移、揮發及促進根際微生物共存體系等途徑降低或清除環境中污染物，恢復污染環境的技術。比較理想的植物修復是利用超富集植物(Hyperaccumulators)吸收污染環境中的鎳，然後收割植株將污染物帶離污染介



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

質。根據植物組織 $\text{Cr} > 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ 這一指標 (Baker and Brooks, 1989)，發現於世的鉻超積累植物不多，見諸報導的僅有發現於辛巴威的 *Dicoma niccolifera* Wild ($1500 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) 和 *Sutera fodina* Wild ($2400 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) (Baker and Brooks, 1989; Baker et al., 1994)，發現於大陸南部地區的李氏禾 (*Leersia hexandra*) ($4032 \text{ mg Cr kg}^{-1}$) (Zhang et al., 2009)。然而，這些鉻超富集植物生物量不大並宜有合適生長條件，限制了其在鉻植生復育中的應用 (Baker, et al., 1994)。蘆葦 (*Phragmites australis*) 是一種常用的工程濕地植物 (Bonanno and Lo Giudice, 2010; Wang and Jia, 2009)，可以廣泛存在於不同環境中，已經被證實可以應用於鉻污染土壤的植生復育 (Ranieri et al., 2016)，然而單獨使用植物的復育過程是漫長的，植物對鉻的生物提取量是有限的，並且高濃度的鉻對復育植物也是有毒害的。

而以微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理，不需要向水中投入化學藥品，薄膜過濾可以保障出水水質，微藻吸附重金屬後仍可考慮後續資源化利用，對比現有方法對環境友善，並具備有一定競爭潛力。

3.3 微藻膜生物反應槽技術

3.3.1 微藻與污染物去除

微藻利用空氣中的 CO_2 作為碳源光合自營生長，生長速率快，適應性強，生長過程中需要吸收氮、磷等營養物質。利用微藻這一特性，微藻被廣泛研究應用於處理含有氮、磷的廢水 (Luo et al., 2017)，如下水道污水、MBR 出流水、二級處理放流水與養殖廢水，最常被使用來處理廢水之微藻為小球藻 (*Chlorella*) 與柵藻 (*Scenedesmus*)。

研究亦顯示藻類可藉由表面進行生物吸附 (biosorption) 作用，具有重金屬復育的能力 (Zeraatkar et al., 2016)，因此乾燥的藻類被應用於生物吸附劑 (biosorbent) 去除污染物，近年相關文獻，亦將活的微藻應用於吸附重金屬，達到去除重金屬污染物的目的 (Chan et al., 2014; Napan et al., 2016)，其研究顯示藻類對於銅、鋅、鉛、鉻、鎘等重金屬有良好去除率，Napan et al. (2016) 亦指出 Cd、Cr、Pb、Se、Zn，可在藻類生長初期去除，Co、Ni、Cu、As 等則相較去除速率較慢，而在較低重金屬濃度的吸附試驗，處理後之出流水可用於澆灌。藻類累積的重金屬量不符合人體和魚類直接消費食用的標準，但低於選擇性的動物飼料、生物肥料和紙張、塑料填料的建議。其生物吸附模式主要受 pH 值、溫度、重金屬種類、生物吸附劑量、重金屬初始濃度、接觸時間、複合金屬離子等因子，影響其去除效率、時程以及後續微藻或處理後出流水再利用限制 (Zeraatkar et al., 2016)，其藻類生物吸附劑吸附重金屬主要藉由不同結合的官



能基如 OH^- 、 SH^- 、 COO^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 RNH_2^- 、 RS^- 、 RO^- 等促進重金屬的生物吸附作用，如圖 1，然而在活的藻類，其機制較為複雜，研究指出藻類的胞外聚合物可影響其生物吸附作用(Zeraatkar et al., 2016)。

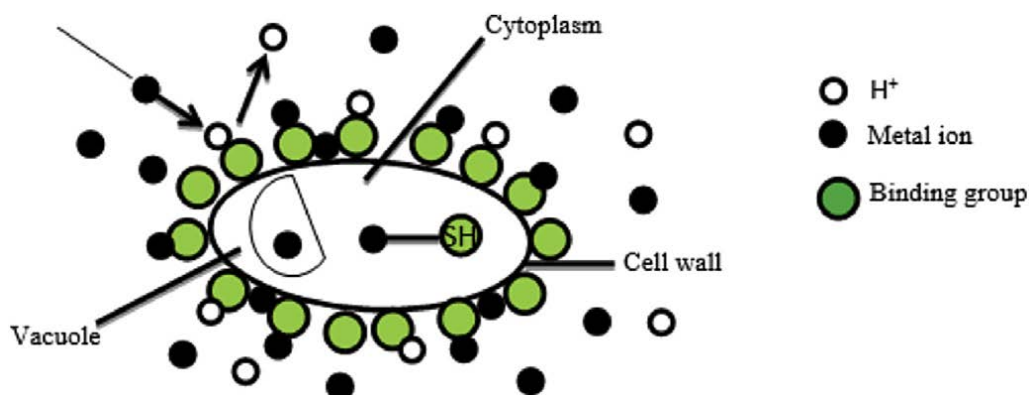


圖 1 金屬離子於藻類細胞之吸附作用
(Zeraatkar et al., 2016)

而其他藻類相關文獻亦顯示，藻類對於含氮磷農藥、多環芳香烴(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)、萘(naphthalene)、含氯有機物(三氯乙烯)、新興污染物等具有去除潛力(Das and Chandran, 2011; Xiong et al., 2017)，而極特殊藻種(*Prototheca zopfii*)則於受油品污染的海域被分離出具有降解烷烴及芳香烴能力，惟藻類的分離、篩選及其去除有機物的機制原理仍待深入探究。

3.3.2 微藻與金屬離子吸附關係

微藻於金屬離子的去除效率可與環境中所含的離子有關，Gadd and Griffiths (1977) 在其文獻綜述中指出，離子間的相互作用，可減少或增加金屬離子對於生物細胞的抑制或增長作用，有些陽離子例如鎂、鈣可以降低重金屬對於生物體的毒性；而鐵的存在，亦可在藻的培養中，使銅離子吸附於氫氧化鐵上而降低銅離子對於藻的毒性影響。自然水體中常有一些離子配體可以與金屬錯合，有些藻類為了防止重金屬毒性也會釋放這些離子配體使重金屬與配體吸附進而降低其對藻類造成毒性影響(Bencharaka, 2014)。

過高濃度的金屬離子濃度亦會使藻類失去活性，金屬離子對於藻類的毒性表現包含抑制細胞分裂、生長速度、酶活性與降低光合作用等。Ouyang et al. (2012)測試了幾種金屬離子對於小球藻的生長與光合作用抑制效果，發現當金屬離子濃度為 $0.05 \mu\text{mol/L}$ 時，Cu、Cr、Pb 三種金屬在 96 小時的暴露時間內對於小球藻的生長量有些微抑制情況。而當濃度提升至重金屬對小球藻的 LC_{50} 濃度(lethal concentration 50, $5 \mu\text{mol/L}$)時，生長抑制情況相當明顯，不過隨著暴露時間拉長，抑制情況以 PI (percentages of inhibition)來說是下降的，24



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

小時、48 小時、72 小時、96 小時的 PI 分別為 85.5%、67.8%、55.05%、38.3%，顯示抑制生長情況趨緩，而在其研究中，銅與鉻的毒性最大，兩者對於小球藻的生長與光系統 II (photosystem II, PSII) 的抑制情況較嚴重，整體而言，金屬離子對於藻類的抑制與暴露濃度及暴露時間有關。而於 Mehta and Gaur (2001) 在小球藻去除鎳和銅的研究指出，在單一重金屬試驗中，當單一重金屬濃度為 2.5 mg/L，在懸浮小球藻中可分別去除約 70 和 80% 的 Ni 和 Cu，但在 10 mg/L 中只能分別去除 37% 和 42% 的 Ni 和 Cu。

3.3.2.1 吸附機制

Monteiro et al. (2012) 認為微藻去除金屬離子的機制包含兩種階段，一為被動吸附，發生在細胞表面，為初始積累機制，二為主動吸附進細胞內，為較慢的反應機制。第一種為可逆的非代謝性機制，活藻或非活藻皆有此功能，金屬離子透過靜電作用吸附在細胞表面上的官能基，隨著官能基基團的不同，藻類對於重金屬離子的吸附就有親和力的選擇機制，而這些機制包括物理吸附 (physical adsorption)、離子交換 (ion exchange)、化學吸附 (chemisorption)、配位 (coordination)、螯合 (complexation)、錯合 (chelation)、微量沉澱 (microprecipitation)、多醣基團包埋 (entrapment in the structural polysaccharide network)、擴散 (diffusion) 作用等，此種吸附機制通常速率快、可逆且與生物去除動力限制因子無關。

第二種去除機制為代謝性反應，金屬離子穿過細胞屏障與細胞內物質形成鍵結後累積，此種涉及代謝性機制之反應僅限於活藻，緩慢且通常為不可逆。因金屬離子大多為親水性離子，因此通過細胞周圍的親脂性生物膜時需要藉由特定的蛋白質傳遞，金屬離子會競爭結合多價離子載體，或與低分子硫氫基 (硫醇，如半胱胺酸) 結合後，通過主動運輸進入細胞；或與螯合蛋白鍵結 (如形成金屬硫蛋白, metallothioneins)，可藉由細胞吞噬作用 (endocytosis) 進入細胞中 (Monteiro et al., 2011)。

細胞壁為微藻防止金屬中毒之第一道防線，其表面帶有負電荷的官能基團，使得藻類與金屬離子間有良好的鍵結。藻細胞壁或細胞膜為最初與重金屬離子接觸者，微藻細胞壁或細胞膜上可能存在蛋白質、碳水化合物或脂類，皆可與金屬離子反應 (Monteiro et al., 2012)。蛋白質可提供胺基 (如 $-NH_2$)；多醣體 (polysaccharides) 可提供胺基、羧基 (carboxyl group, $-COOH$)、硫酸根 (sulfate)，皆可促進金屬離子的特徵性配位。

3.3.2.2 競爭吸附

金屬離子間會有幾種互相影響的情況發生，包含 (1) 協同作用 (synergism)，



其混合金屬毒性大於各金屬毒性的總和；(2)拮抗作用(antagonism)，其混合金屬毒性小於各金屬毒性的總和；(3)非交互性作用或附加作用(non-interactive or additive)，其混合金屬毒性等於各金屬毒性的總和(Suresh Kumar et al., 2015)。在一般水污染中，常可發現多種金屬離子混和廢水，例如在電鍍業常可存在鉻、鎳、鋅等混和物，因此多種金屬離子間的吸附情形較常在實際應用上發生。Aksu and Dönmez (2006)在小球藻研究中描述了 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 的競爭吸附現象；Lau et al. (1999)提出生物在吸附混和金屬時，金屬間產生的拮抗作用是由於一些共同的吸附點位競爭，與分子立體(steric)與靜電(electrostatic)效應有關，也因此優先結合與金屬離子型態和生物型態間相互作用的相對強度有關，例如因銅具有較大的離子半徑，有利於金屬離子與配位體間的共價結合，因此銅與吸附點位的結合強度較高，使得銅對於小球藻羧酸鹽基的吸附優於鎳，然而當鎳與銅同時存在時，鎳的濃度提高亦會產生遮蔽效應而降低銅被吸附的量。

3.3.2.3 表面吸附

Gardea-Torresdey (1990)指出，藻類對於金屬離子的去除是藉由細胞膜或細胞壁上的不同官能基團與各個金屬離子間的配位所致，這些配位基團包含胺基(amino, $-\text{NH}_2$)、硫醚(thioether, $-\text{S}-$)、硫氫基(sulfhydryl, $-\text{SH}$)、羧基、羰基(carbonyl, $=\text{C}=\text{O}$)、咪唑基(imidazole)、磷酸根(phosphate)、酚(phenolic)、羥基(hydroxyl, $-\text{OH}$)和醯胺(amide, $-\text{CONH}-$)等。可以根據與 F 和 I 鍵結的能力進行重金屬離子歸類，與 F 可形成強力鍵結的可歸類為硬金屬(hard metals)，在生物系統，硬金屬離子可與含氧官能基團形成穩定鍵結，如 OH^- 、 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 RCOO^- 、 $=\text{C}=\text{O}$ ；軟金屬離子可與含 N、S 官能基形成強鍵結，如 CN^- 、 $-\text{SH}^-$ 、 $-\text{NH}_2^-$ 、 RS^- 、咪唑基 (Baldrian and Gabriel, 2003)，硬離子(直徑較小)如 Fe、Zn、Mn、Cr 會優先與含氧官能基團結合，而軟離子如 Cu、Pb、Cd (直徑較大)將與含 N、S 官能基優先結合。Kratochvil and Volesky (1998)提出 pH 值會影響細胞壁上的弱酸性 R-COOH 基，一些淡水藻類如小球藻、綠球藻(Gardea-Torresdey et al., 1990)的研究中，也指出 R-COOH 的脂化(esterifications)會降低金屬吸附能力，因此可知 R-COOH 為重要金屬鍵結的官能基團(Suresh Kumar et al., 2015)。在 Tiantian et al. (2011)的研究中亦指出，在微藻中-COOH (carboxyl group)為最常參與金屬吸附反應者，其次為氨基($-\text{NH}_2$)、氫氧根($-\text{OH}$)、亞硫酸根($-\text{SO}_3\text{H}$)、三氧化二磷根($-\text{P}_2\text{O}_3$)。González et al. (2011)也證實含有氧、氮、硫、磷的官能基團會直接參與金屬鍵結，因此細胞壁中的羧基、羥基、硫酸根和胺基常為金屬結合點位。

由相關研究中可知，-COOH 會與鉛、銅、鋅、鎳、鎘、鉻、鈷、鐵、金、鈾形成鍵結(Uchimiya et al., 2012; Flouty and Estephane, 2012)，而-OH 會與鉛、



鉻、鎘、銅形成鍵結(Chojnacka et al., 2005; Flouty and Estephane, 2012)。若以官能基團對離子的親和力區分，其由親和力強到弱的順序為羧酸鹽>芳香環>羥基>胺基>磷酸鹽>羰基>硫氫基/硫醇>醯胺>磺酸(sulfonate) (Nurchi and Villaescusa, 2011; Suresh Kumar et al., 2015)。

故利用微藻生物吸附特性整治受重金屬污染地下水具有可行性，然相關研究仍較闕如，值得深入探討，以評估利用微藻去除地下水重金屬污染物之處理效益，開發可行的微藻整治地下水技術，並可初步了解其出水水質及後續資源再利用性。

3.3.3 薄膜材料與形式

薄膜為水處理工程上重要的操作技術，可改善傳統程序之不足並強化整體處理效能，通過薄膜程序可去除水中大部分的污染物。使用的薄膜形式一般以孔徑(MWCO)大小來區分，MWCO(Molecular Weight Cut Off)表示有 95%分子可被薄膜分離時之分子量，依孔徑大小可分為 RO(Reverse Osmosis)、NF(Nanofiltration)、UF(Ultrafiltration)、MF(Microfiltration)，RO 常用於海水淡化，去除海水或鹹淡水中的鹽類，增加飲用水來源，對於人造的有機物質(SOCs)也有良好的去除效果。NF 用於軟化水質以及消毒副產物前驅物質之去除，UF 和 MF 之作用為去除水中濁度，病原體及水中顆粒，廣義來說，薄膜扮演一個屏障的作用，旨在去除水中任何懸浮，膠狀態或溶解態的物質。薄膜在應用上須考量其特性，包含選擇性、滲透性、機械穩定性、化學抗力、熱穩定性等，製作材料的種類與來源的不同對其性質影響大，薄膜組成成分一般可分為無機膜和有機膜兩類，無機膜多以陶瓷(Ceramic)或金屬所製成，對於酸鹼及溫度都有較好的承受強度，在實驗過程中可直接進行膜面改質，可降低積垢形成，重複使用性高；有機膜之材質有 PS(Polysulfone)、PAN(Polyacrylonitrile)、PA(Polyamide)、PES(Polyethersulfone)等，常用於實廠或實驗室之複合膜。

陶瓷膜(Ceramic Membrane)有別於一般有機膜，是由多層陶瓷結構推疊而成的薄膜，其材質為剛性材料，如氧化鋁(Al_2O_3)、氧化矽(SiO_2)、氧化鈦(TiO_2)等構成(Bhave, 1997)，將陶瓷膜放入套筒中並於兩端分別連接入流、出流裝置就可形成一薄膜過濾系統，薄膜孔徑分類如 UF (ultrafiltration)、NF (nanofiltration)或更小如分子篩等級皆已達市售階段。有別於有機膜製作方式，無機膜主要以燒結法製成(Bhave et al., 1997)，故製作單價相對於有機膜為高，一般選擇薄膜設備時，成本考量往往是挑選的重點，在投資成本上陶瓷膜相較於其他薄膜設備價錢較高，然而於營運階段的支出卻相對較少，使得陶瓷膜在



過去幾十年快速發展，陶瓷膜在運作期間的優點包括以下幾點：(Dong et al, 2006; Freeman et al., 2011)

1. 具良好的機械強度，相較於有機薄膜，可承受較高的操作壓力。
2. 對酸鹼介質有較佳的抵抗能力，於反沖洗過程中可使用酸液，鹼液，加氯等化學藥洗方式強化積垢去除。
3. 在熱和化學穩定性上表現優異，能適應較大的操作溫度變化。
4. 重複使用性及回復性高，產水率典型約 93-96%，反洗廢液和再次處理的水量較少。
5. 具有細小孔徑分布，使用上能源的消耗少，對環境污染程度低。

操作外掛式陶瓷膜是使用橫流(crossflow)過濾模式，相對於使用直流方式的傳統過濾，可提供較高之掃流速度，延緩薄膜阻塞(Lahiere et al., 1993)，目前陶瓷膜在實廠的應用已經越來越多。

3.3.4 微藻膜生物反應槽之發展

近期新興之廢水處理技術中，最為廣泛使用且有效的科技莫過於膜生物反應槽 (membrane bioreactor, MBR)，廢水在經過薄膜過濾後，污染物濃度通常都能夠降低。在以微藻處理技術中，重要且較為關注的議題之一為如何有效收集藻類，若是傳統式的開放式跑道池，藻類容易因沖刷或溢流而離開系統，而薄膜以微米等級孔徑有效攔截顆粒物質並分離，正適合運用於微藻收集，將薄膜與微藻處理技術結合為微藻膜生物反應槽，能迅速累積生物質並有效收集，亦能將系統之細胞停留時間與水力停留時間獨立，分開操作。

典型之微藻膜生物反應槽(algae-based membrane bioreactor, A-MBR)如圖 2，為近期由美國密蘇里大學研究人員提出(Xu et al, 2014b)，反應槽採用之藻種為小球藻(*Chlorella emersonii*)，搭配中空絲纖維膜(hollow fiber)，由聚偏二氟乙烯(PVDF)構成，反應槽模擬處理二級處理後之出流廢水，觀察磷酸鹽去除效率，實驗結果反應槽能有效降解目標污染物，最大去除效率為 83%，且如上述，微藻能有效被薄膜截留於系統中而增殖，經過反應槽連續 150 天操作後，藻類 MLSS 濃度由 385 ± 7 mg/L 上升至 4840 ± 113 mg/L，可見其效果。

現今微藻膜生物反應槽均應用於處理較低濃度廢水，如下水道污水、MBR 出流水、二級處理放流水與養殖廢水，其氮、磷濃度均分別約低於 60 mg/L 與 7 mg/L，故常用於評估傳統 MBR 之因子亦須考慮於以微藻膜生物反應槽去除廢水時，在反應槽內，最常被使用來處理廢水之微藻為小球藻(*Chlorella*)與柵藻(*Scenedesmus*)，微藻與活性污泥混合處理也有被使用，結果顯示在 COD 去



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

除效率，細菌與藻類混和系統表現優於單純藻類系統，但混和系統往往因不同菌相之交互作用而難以維持穩定，常用藻類來去除不同種類廢水(Lu et al., 2017)。

在以微藻膜反應槽處理二級出流廢水中，Boonchai et al. (2015)使用 *Chlorella sp.* 與 *Chlorella vulgaris*，於磷去除效果良好，去除率為 94.5%，氮則為 66.5%，而 Gao et al. (2016)同樣使用 *Chlorella vulgaris*，去氮與除磷效率分別為 87.7%、76.7%，效果同樣顯著，比較兩者進流濃度，氮濃度為 18.1 與 14.12 mg/L，磷濃度為 1.01 與 0.78，條件相近而去除率均屬為高。

微藻膜亦使用直接處理廢水，Wang et al. (2013)使用 *Chlorella vulgaris* 來處理都市廢水，Gao et al. (2014)同樣使用小球藻處理污水。微藻膜反應槽亦能作為三級處理出流水再淨化，Sukacova et al. (2015)使用混種藻類處理，磷去除率可達到 97%，Praveen et al. (2016)則使用 *Chlorella vulgaris*，氨氮去除效率為 93%，磷酸鹽類為 89%。部分研究則使用反應槽去除特定種類廢水，如 Su et al. (1996)以 *Scenedesmus sp.* LX1 處理電子設備工廠廢水，其廢水中雖有氮磷但含量較低，結果顯示，硝酸鹽去除率為 46%，總磷則接近 100%，Gao et al. (2016)則使用 *Chlorella vulgaris* 與 *Scenedesmus obliquus* 處理養殖廢水，去氮除磷效率分別為 86.1%和 82.7%。

如上所述，目前尚未查到文獻使用陶瓷膜的微藻膜生物反應槽應用於廢水氮、磷處理的研究報導，我們研究團隊應該是較早開始進行陶瓷膜微藻膜生物反應槽氮、磷處理相關研究。同時目前亦沒有將陶瓷膜微藻膜生物反應槽應用於受重金屬污染地下水的治理，因此，我們相信本專案具有一定的新穎性。

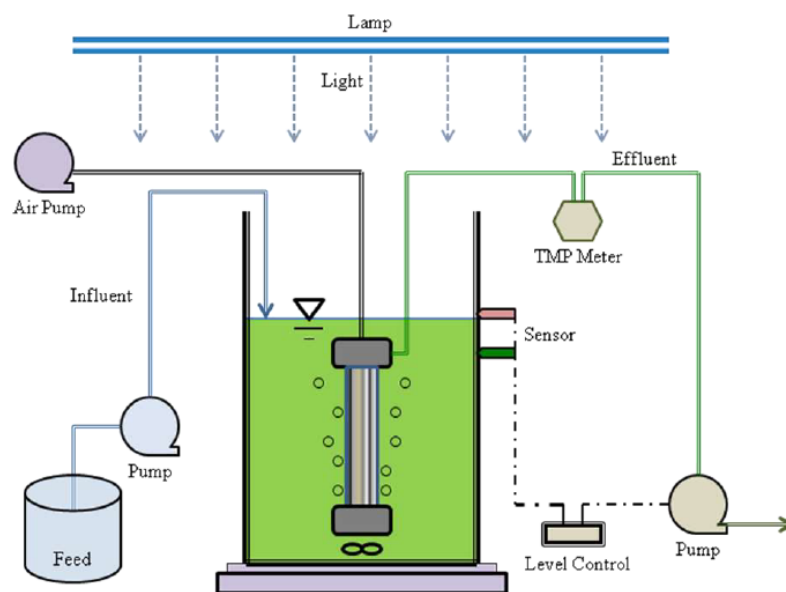


圖 2 典型之微藻膜生物反應槽



3.3.5 微藻固定化技術

藻類固定化(algae immobilization)技術源自截留細胞強化(entrapped cell bioaugmentation)技術，細胞強化指透過增加適量具有去除污染能力細胞使系統提高去除特定污染物之能力(Siripattanakul and Khan, 2010)，透過細胞強化，可使生物提升生存能力與延長強化細胞在目標系統中之停留(Pepper et al., 2002; Gentry et al., 2004; Siripattanakul et al., 2009; Mcloughlin, 1994)，但在實廠應用，強化細胞往往受到生物與非生物性之環境壓力，如掠食者、競爭者與環境抑制物質(van Veen et al., 1997)，更甚者，在廠址復育或污水廠中，強化細胞可能隨著系統出流或表層水伏流等離開系統，造成損失。故細胞強化後需要加上截留技術，截留技術為一種細胞固定化方法，藉由將細胞包埋於多孔性聚合物中，使細胞停留或群聚於基質當中(Jen et al., 1996; Kok et al., 2000; Park et al., 2000)，相對於傳統式的懸浮性生物處理方法，如活性污泥法，以固定化方式將微生物包埋於介質當中，有助於提升微生物之環境負荷能力，並且防止微生物從系統中流失，常見之固定化方法有海藻酸鈣法(calcium alginate, CA)、卡拉膠法(carrageenan, CN)、聚乙烯醇法(polyvinyl alcohol, PVA)與三乙酸纖維素法(cellulose triacetate, CTA)(Siripattanakul et al., 2010)。

3.4 微藻膜生物反應槽技術治理受重金屬污染地下水潛力評估

本研究團隊擬在專案中執行“開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究”，微藻利用空氣中的 CO_2 作為碳源光合自營生長，生長速率快，適應性強，生長過程中需要吸收氮、磷等營養物質。利用微藻此一特性，微藻被廣泛研究應用於處理含有氮、磷的廢水，如下水道污水、MBR 出流水、二級處理放流水與養殖廢水等。最常被使用來處理廢水之微藻為小球藻(*Chlorella*)與柵藻(*Scenedesmus*)。然而，研究亦顯示微藻可藉由表面進行生物吸附作用，近年相關文獻報導將活的微藻應用於吸附重金屬，達到去除廢水中重金屬污染物的目的。其研究顯示微藻對於銅、鋅、鉛、鉻、鎘等重金屬有良好去除率，其生物吸附模式主要受重金屬種類、生物吸附劑量、重金屬初始濃度等因子影響其去除效率，故利用微藻生物吸附特性整治受重金屬污染地下水具有可行性，然相關研究仍較闕如，尤其目前尚未有將微藻結合超濾膜技術應用於受重金屬污染地下水的治理，值得深入探討，以評估利用微藻膜生物反應槽去除地下水重金屬污染物之處理效益，開發可行的微藻整治地下水技術，並可初步了解其出水水質及後續資源再利用性。

3.5 本團隊研究成果

在前期研究基礎方面，在 105 年度科技部計畫“開發微藻膜生物反應槽去



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

除廢水中的營養鹽及內分泌干擾物”的補助下，申請人已啟動了微藻於污水處理的研究，近期研究成果也已發表在 *Frontiers in Microbiology* 期刊中 (Lv et al., “Identification of Enantiomeric Byproducts During Microalgae-mediated Transformation of Metoprolol by MS/MS Spectrum Based Networking”, *Front. Microbiol.* 2018, 9, 2115)。目前申請人實驗室已經具有適合於微藻分離培養的系統及數株不同種類的微藻。此外，申請人研究團隊已初步設計針對污水處理的微藻膜反應槽（謝宗旻，以陶瓷膜應用於微藻膜生物反應槽去除廢水中之氮磷營養鹽，國立臺灣大學工學院環境工程學研究所碩士論文，2018）。在此基礎上，申請人相信可以順利完成本專案，開發出適合用於重金屬污染地下水治理的微藻膜生物反應槽。



第四章 研究方法與過程

4.1 研究規劃與方法

本研究團隊將以開發設計之微藻膜生物反應槽進行地下水污染重金屬去除研究，分析微藻膜生物反應槽系統對重金屬之移除機制，探討重金屬濃度的影響，評量重金屬去除效率，探討微藻膜生物反應槽技術的限制因子與去除重金屬之最適操作條件。研究從學理方面探討去除重金屬的機制與相關限制因素，搭配實際場址的重金屬污染地下水進行研究，評估未來微藻膜生物反應槽應用於實場的可行性。

本專案計畫研究規劃如下：

本研究第一部分主要研究內容為測試不同微藻對重金屬鉻、鎳、銅及鉛的去除能力。本研究將採取由 BCRC（台灣生物資源保存及研究中心）購買微藻種與自行分離兩種方式，利用批次實驗、將不同濃度的重金屬加入微藻體系中，研究重金屬去除效果、吸附動力學分析、吸附機制分析、藻類數目變化或藻類活性，其他離子對重金屬去除的影響等。

第二部分的主要研究內容為將第一部分選擇到的對重金屬有良好去除率的微藻，以膜生物反應槽連續培養，連續進流添加人工模擬及現地受重金屬污染地下水，針對不同的水力停留時間，考察重金屬的去除情況，並研究跨膜壓力變化及陶瓷膜積垢清洗方法。比較外掛式及沉浸式兩種微藻超濾膜生物反應槽系統的操作運行優缺點。

第三部分研究主軸將延續第一部分與第二部分的研究成果，將結合膜生物反應槽及微藻固定化的技術，設計一個連續流之固定化微藻-膜生物反應槽系統。將更進一步系統地針對不同的水力停留時間及微藻固定化小球投加量進行考察重金屬的去除，另並研究固定化微藻對跨膜壓力變化的影響，比較外掛式及沉浸式兩種固定化微藻-陶瓷膜生物反應槽系統的操作運行情況。

本計畫之研究架構如圖 3 所示：



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

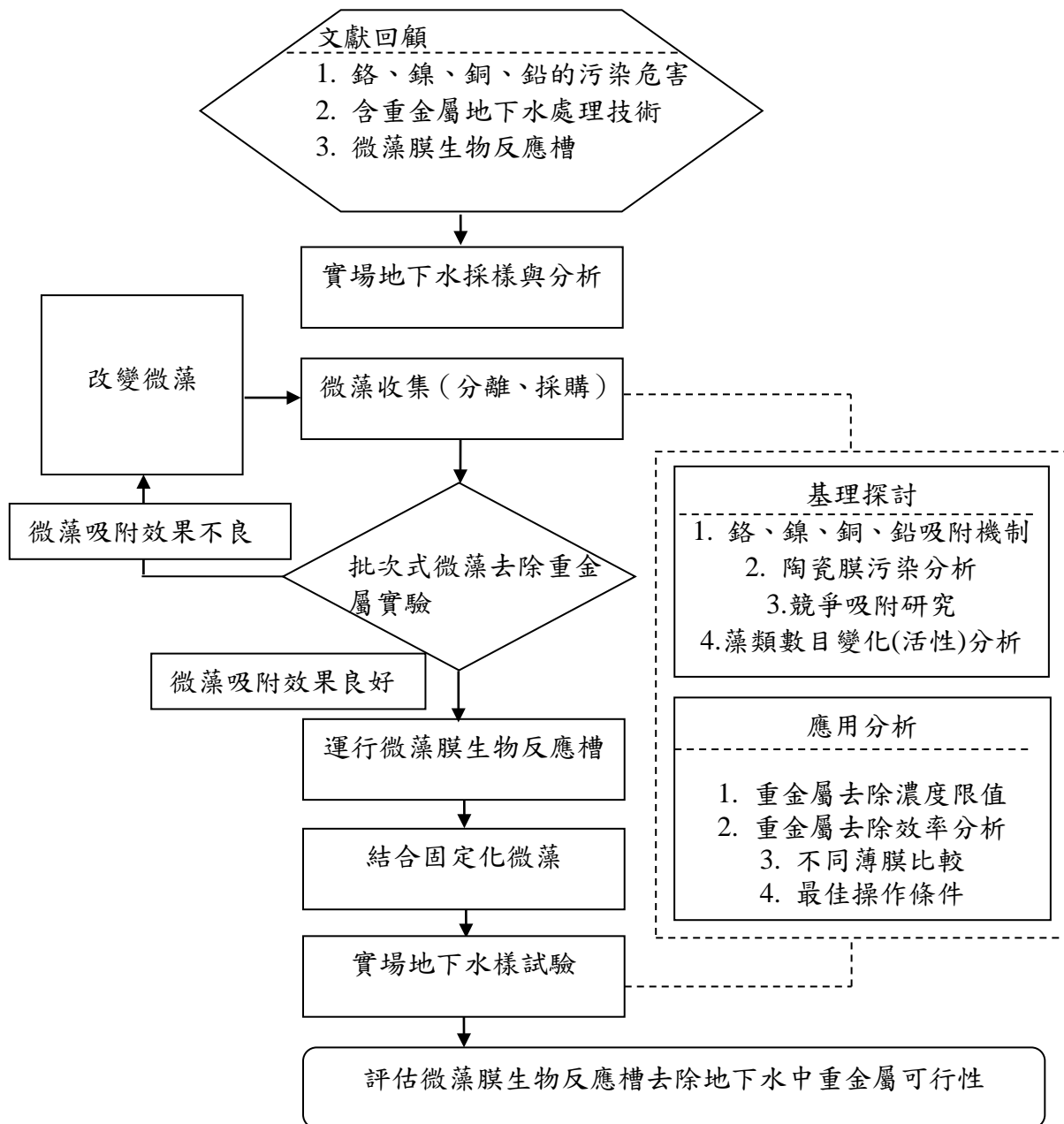


圖 3 研究架構圖

4.2 研究方法

4.2.1 藻類選擇

本研究將採取由 BCRC (台灣生物資源保存及研究中心) 購買微藻與研究團隊自行分離兩種方式，購買的藻種為一些典型的微藻，可以容易進行不同種類微藻的比較；分離的藻種則為了挖掘台灣本土的一些微藻資源。目前研究團隊已分離出的微藻為小球藻 (*Chlorella*) 與柵藻 (*Scenedesmus*)，另與中研院生物多樣性中心合作在陽明山「煥子坪」採集硫磺溫泉的原始紅藻 (圖 4)，其為不具有藻紅素 (phycoerythrin) 的單細胞真核生物，體積微小，直徑約在 0.2-10 微米 (μm) 之間，統稱為嗜酸嗜熱紅藻 (thermoacidophilic red algae)，該地主



第四章 研究方法與過程

要的兩種優勢嗜酸嗜熱紅藻為帕緹塔加爾迪耶里藻 (*Galdieria partita*) 及最大加爾迪耶里藻 (*Galdieria maxima*)，本研究亦使用該地分離的藻種進行試驗。藻類可於常見培養微藻的培養基 BG11 (Blue-Green medium) 培養基作純種藻種培養，而嗜酸嗜熱紅藻則以 MA 培養基培養 (modified Allen's medium) (Minoda et al., 2004)。申請人實驗室微藻培養的平台如圖 5 所示。



圖 4 陽明山煖子坪採集之樣本



圖 5 藻類分離培養平台

4.2.2 藻類培養

選定藻種分別有小球藻 (*Chlorella vulgaris*)、四尾柵藻 (*Scenedesmus quadricauda*)、羊角月牙藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*)，均分別於 BG11 培養基作純種藻種培養，BG11 為常見培養微藻的培養基，成分如表 2 所示，其中 NO_3^- -N 濃度為 250 mg/L、 PO_4^{3-} -P 濃度為 7 mg/L；另亦選用帕緹塔加爾迪耶里藻 (*Galdieria partita*) 及最大加爾迪耶里藻 (*Galdieria maxima*) 兩種嗜酸嗜熱紅藻，以 pH 2.5 於 MA 培養基培養，成分如表 3 所示。



表 2 BG11 培養基質成分表

| Compound | Concentration (mM) | Compound | Concentration (mM) |
|--------------------------------------|--------------------|--|--------------------|
| NaNO ₃ | 17.6 | K ₂ HPO ₄ | 0.23 |
| Na ₂ CO ₃ | 0.19 | H ₃ BO ₃ | 46 |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.3 | MnCl ₂ ·4H ₂ O | 9 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.24 | ZnSO ₄ ·7H ₂ O | 0.77 |
| Citric acid | 0.031 | Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | 1.6 |
| Ferric ammonia nitrate | 0.021 | CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0.3 |
| EDTA·2Na | 0.0027 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 0.17 |

表 3 MA 培養基質成分表

| Compound | Concentration (g/L) | Compound | Concentration (g/L) |
|---|---------------------|---|---------------------|
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 2.62 | Trace element stock solution | |
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 0.54 | H ₃ BO ₃ | 2.85 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.14 | MnCl ₂ ·4H ₂ O | 1.8 |
| KH ₂ PO ₄ | 0.54 | ZnCl ₂ | 0.105 |
| FeCl ₃ (EDTA·2Na) ^a | 0.016 (0.028) | Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O | 0.39 |
| Trace element | 2 mL/1 L | CoCl ₂ ·6H ₂ O | 0.04 |
| | | CuCl ₂ | 0.043 |

a: 250 倍 FeCl₃ (EDTA·2Na)溶液(過濾滅菌)為 4 g/L FeCl₃ 及 7 g/L EDTA·2Na

BG11 培養方法如下：

1. 配製 BG11 培養基後，使用 0.1 M 鹽酸調整其 pH 至 7.1 ± 0.3。
2. 將其分裝至錐型瓶，添加量約為容器體積之 1/2，保存空間供氣體交換。
3. 錐形瓶綁上可高溫滅菌的透氣無菌濾膜(如圖 6)，其功用為防止藻類受



環境污染，並放入滅菌釜滅菌(121°C、20 分鐘)。

4. 滅菌後，待其冷卻至室溫，即可進行植種(植種過程中均在無菌操作台裡操作，在進入無菌操作台前所有物品均需以酒精噴灑消毒)。
5. 植種時，取少量舊純種藻種(3%植種比例)，滴進新培養基中，再將濾膜封置換為滅菌後的塑膠燒瓶塞(配有進出氣玻璃管，如圖 7)，即完成植種(無菌操作台內為避免污染，瓶口、接種環等均須在酒精燈下烘烤滅菌)。
6. 完成後將其置於藻類培養系統中(如圖 7、8)，其培養條件如表 4，紅藍光照強度為 PPFD 47.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ，光暗比 12 h : 12 h，並利用曝氣機持續於液面下曝氣(1000 mL min^{-1})。
7. 藻類培養系統配有三組器皿，相隔一周持續培養(圖 9)，以減少等待藻類生成時間。

MA 培養方法如下：

1. 除 Fe 及 KH_2PO_4 儲備溶液以 0.22 μm 濾膜過濾方式滅菌，其餘 MA 培養基以 10% 或 0.5 M H_2SO_4 調整 pH 至 2.5 後置於高壓滅菌釜滅菌，滅菌後再將過濾後的 Fe 及 KH_2PO_4 加入，完成 MA 培養基配製。
2. 植種過程與 BG11 相同，MA 培養條件如表 5，白光強度為 PPFD 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ，利用曝氣機持續於液面下曝氣(1000 mL min^{-1})，其藻類培養系統如圖 10。

表 4 BG11 培養條件

| 參數 | 條件 |
|-----|--|
| 光 | 紅藍光; 光強度(PPFD) : 47.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
| 曝氣 | 1000 mL min^{-1} 空氣 |
| 培養基 | BG11 |
| 光暗比 | 12 h : 12 h |
| 溫度 | 25°C |
| 培養期 | 16 ~21 天 |



表 5 MA 培養條件

| 參數 | 條件 |
|-----|---|
| 光 | 白光; 光強度(PPFD) : $20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
| 曝氣 | 1000 mL min^{-1} 空氣 |
| 培養基 | MA |
| 光暗比 | 恆照光 |
| 溫度 | 45°C |
| 培養期 | 14-20 天 |



圖 6 透氣無菌濾膜



第四章 研究方法與過程



圖 7 BG11 藻類培養系統(關燈)



圖 8 BG11 藻類培養系統(開燈)



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

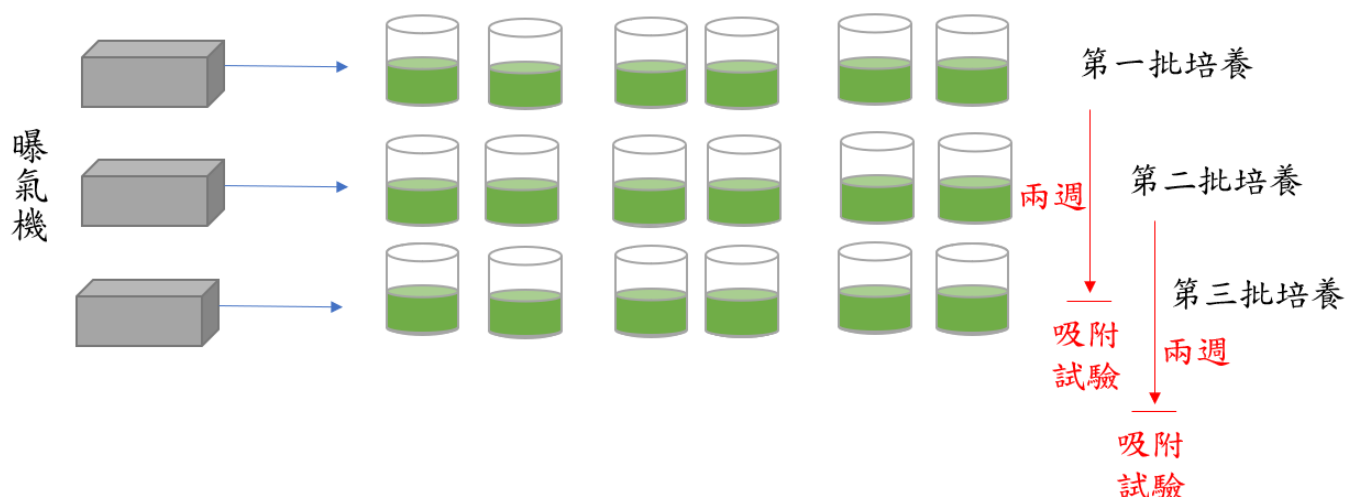


圖 9 藻類培養週期示意圖



圖 10 MA 藻類培養系統

4.2.3 藻類吸附重金屬批次等溫實驗

為釐清各藻種對於目標重金屬(鉻、鎳、銅、鉛)之吸附能力，設計批次等溫吸附實驗，其中目標重金屬鉻、鎳、銅、鉛所使用的配製藥品分別為重鉻酸鉀、硝酸鎳、硝酸銅、硝酸鉛，在僅配有重金屬溶液中，可分為單一重金屬與混合重金屬組合(圖 11)，加入以 DI Water 清洗之藻類，在 25°C、100 rpm 下進行吸附反應，其批次等溫吸附條件如表 5，並在不同時間採樣進行 ICP-OES 重金屬濃度分析。詳細步驟如下：

1. 利用 MLSS 檢測純種或混種藻種培養之穩定前期各藻類濃度。
2. 透過高速離心機離心取得藻類 cell pellet，並以 DI Water 清洗 cell pellet 除去培養基原有的物質濃度。
3. 因應不同藻類穩定期之 MLSS 濃度不同，透過調整離心藻液總量以符



第四章 研究方法與過程

合吸附批次實驗所需設計藻量，以進行不同藻類 MLSS 及不同重金屬濃度試驗。

4. 將清洗後的 cell pellet 加入重金屬溶液之中，並放入置有旋轉震盪裝置有紅藍光源之低溫培養箱(如圖 12、13)。
5. 吸附環境設定為 25°C、100 rpm、紅藍光強度 123.85 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ (小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻、嗜熱嗜酸紅藻)。
6. 96 小時批次實驗在震盪時間第 0、0.5、1、2、4、8、24、96 hr 時採樣，6 小時批次實驗在震盪時間第 0、5、15、30、60、90、120、180、240、300、360 min 時採樣，並以 0.45 μm 過濾頭過濾。
7. 再依環檢所水中金屬及微量元素檢測方法－感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA W311.53C)所訂定之標準方法，檢測樣本重金屬濃度。

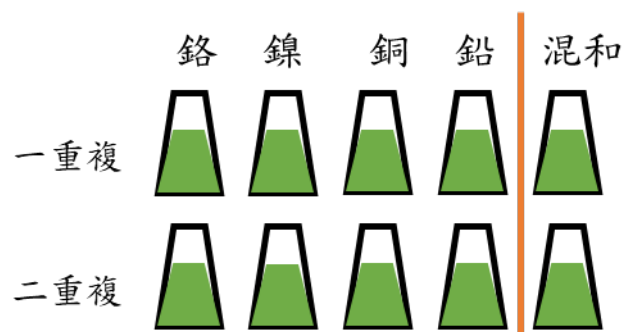


圖 11 重金屬吸附實驗組合



表 6 等溫批次吸附條件

| 參數 | 條件 |
|-------|--|
| 光 | 紅藍光；光強度(PPFD)： $123.85 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
| 溫度 | 25°C |
| 轉速 | 100 rpm |
| 光暗比 | 12 h：12 h (6 小時試驗為恆照光) |
| 微藻濃度 | 96 小時試驗(小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻)：1300 mg MLSS/L 6 小時試驗(小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻)：600、1100、1600 mg MLSS/L 6 小時試驗(嗜熱嗜酸紅藻)：300、600、900 mg MLSS/L |
| 重金屬濃度 | 96 小時試驗(小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻)：2.5 mg/L 6 小時試驗(小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻)：2.5 mg/L、1.1 mg Pb/L 6 小時試驗(嗜熱嗜酸紅藻)：2.5 mg Cu/L 6 小時試驗(嗜熱嗜酸紅藻)：0.5、5、8、10 mg Cu/L (300 mg MLSS/L) |
| 採點 | 96 小時試驗：第 0、0.5、1、2、4、8、24、96 hr 6 小時試驗：第 0、5、15、30、60、90、120、180、240、300、360 min |

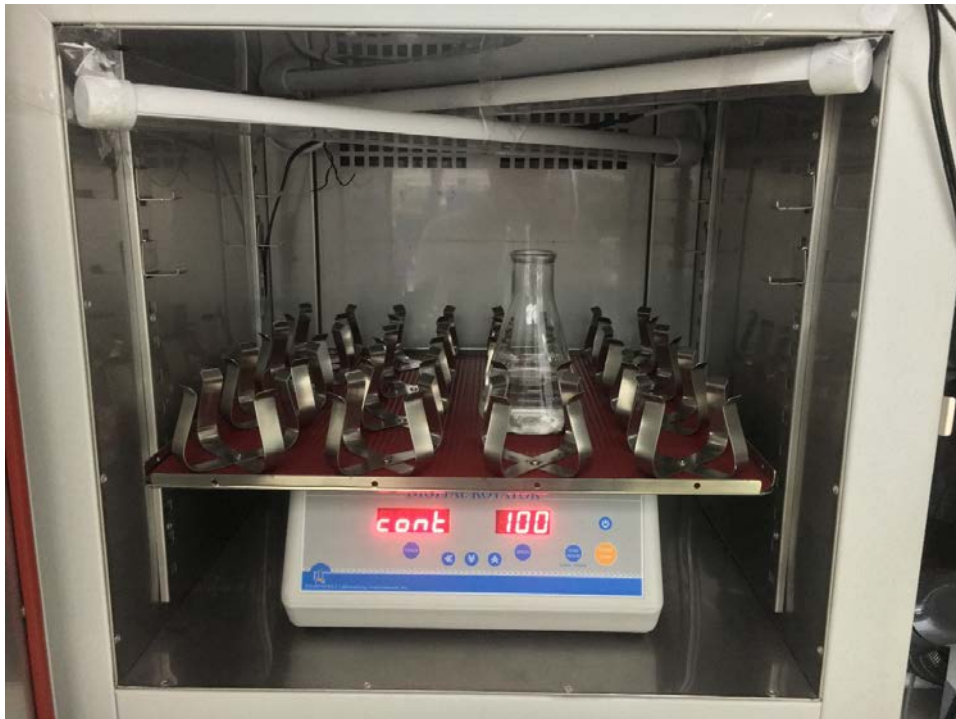


圖 12 吸附批次實驗之低溫培養箱(關燈)

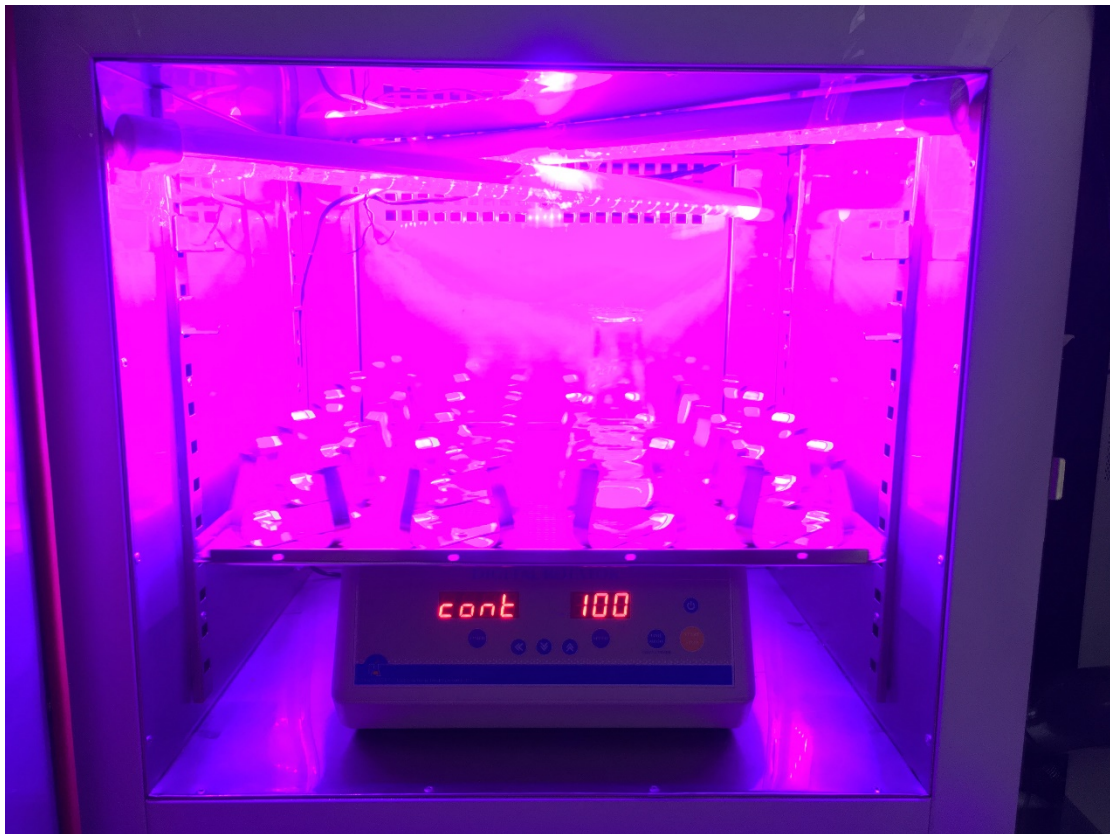


圖 13 吸附批次實驗之低溫培養箱(開燈)

4.2.4 膜材料選擇

本研究擬選擇陶瓷膜作為微藻膜生物反應槽分離屏障，目前本研究團隊已有購自 Atech Innovations 陶瓷膜(圖 14)，其特性參數如表 7，為單孔道 UF(超濾)陶瓷膜，孔徑為 50 奈米，能有效截留藻類於反應槽，膜表面積為 0.0056 m^2 ，相對其他薄膜，屬於試驗級，可操作壓力 2-10 bar，相對於有機膜為非常大而廣，也可幾乎適用全域 pH 值，此外掛式陶瓷膜操作時可具有掃流速度約 3-5 m/s，在薄膜過濾期間，可額外沖刷膜表面，減少阻塞。在本研究中擬再採購沉浸式陶瓷膜，對比兩種陶瓷膜作為微藻膜生物反應槽分離屏障的優缺點。



表 7 外掛式陶瓷膜特性參數

| Membrane Parameters | Specification |
|-------------------------------|-----------------------|
| Pore size | 50 nm |
| Diameter and length | 10 mm x 300 mm |
| Lumen diameter | 6 mm |
| Number of lumen | 1 |
| Membrane surface area | 0.0056 m ² |
| Specific flux | 140-160 LMH |
| Operating pressure range | 2-10 bar |
| Maximum operating temperature | 150°C |
| Allowable pH | 0-14 |
| Crossflow velocity | 3-5 m/s |



圖 14 外掛式陶瓷膜

4.2.5 微藻膜生物反應槽設置



第四章 研究方法與過程

研究團隊已設計微藻膜反應槽管道及儀表流程圖，如圖 15 上方所示，因陶瓷膜採橫流過濾膜式，目前採外掛式薄膜設計，由抽液幫浦將反應槽內液體抽至陶瓷膜，同時提供一掃流速度沖刷膜面，反應槽另一端由蠕動幫浦將人工合成或是現地重金屬污染地下水定量抽至反應槽中，以連流續進流進行過濾，滲出液（濾過液）由側邊出水獨立收集，濃縮液（未濾過水）迴流回反應槽，而迴流液流量可幫助槽內完全混和，反應槽內未曝氣，以達能源節約。薄膜進流流量可由 P-1 抽液幫浦調整，濃縮液側設有針閥，將針閥關小可限縮濃縮液流量，而增加滲出液量。流量計設於薄膜進流側與滲出液測，分別測量薄膜進流量與薄膜通量（滲出量），而在薄膜進流側、濃縮液側、反洗側皆備有壓力計，用來計算出跨膜壓力。本研究擬設計沉浸式過濾膜之微藻膜反應槽管道及儀表流程圖（如圖 53 下方所示），對比兩種微藻膜生物反應槽運行的優缺點。

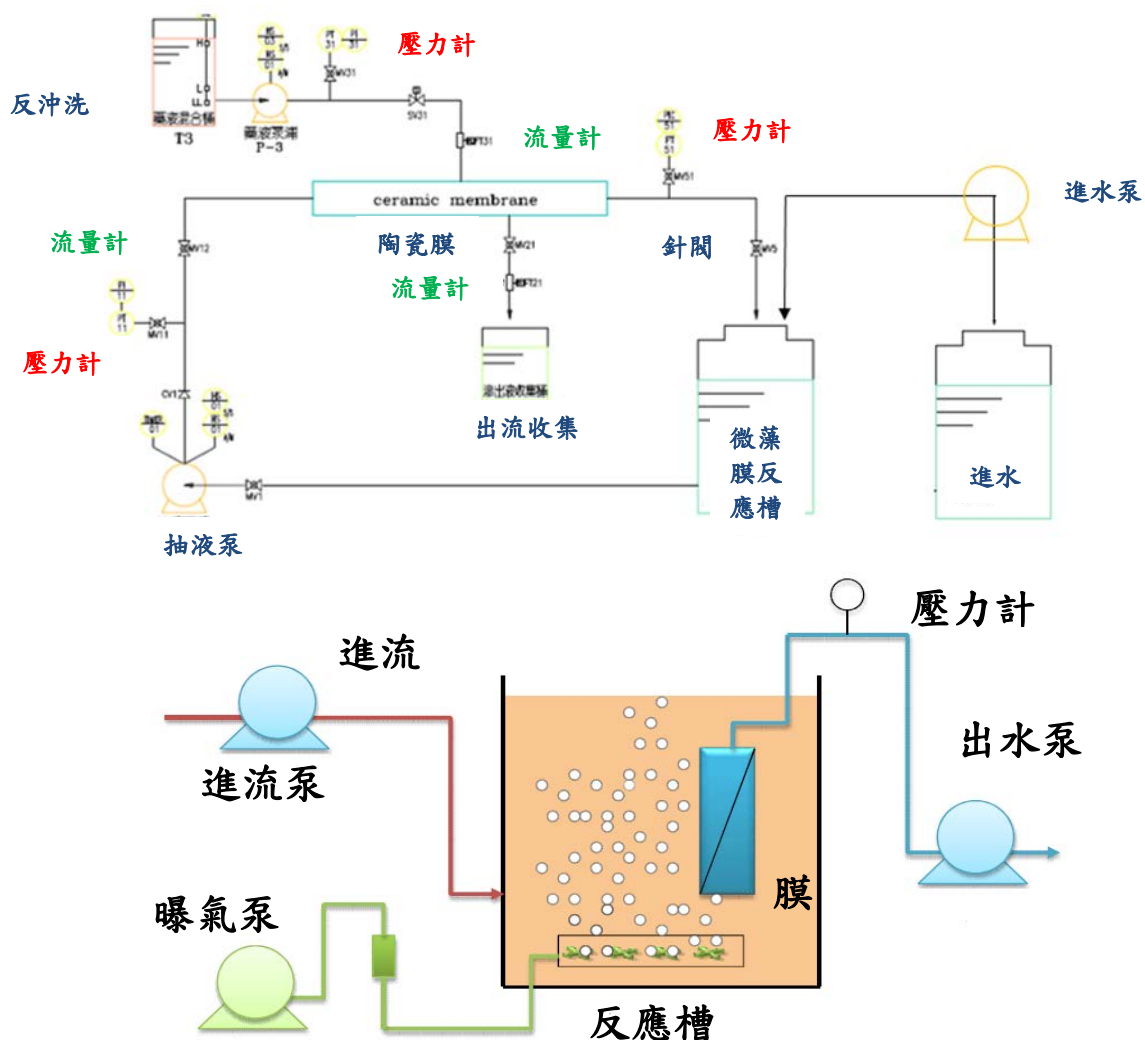


圖 15 微藻膜反應槽

(上為外掛式過濾膜管道及儀表流程圖，下為沉浸式過濾膜之微藻膜反應槽示意圖)



4.2.6 膜積垢清洗

在建構微藻膜生物反應槽後，視不同膜積垢狀況，清洗方式擬分別測試 1. 正洗、2. 化學反洗加上正洗、3. 非線上清洗，以尋找最佳膜積垢清洗方法。具體說明如下：

1. 正洗流程為過濾過程結束後，關閉滲出液側閥件，使用 RO 水以 1.5 倍過濾流速沖洗薄膜 5 分鐘，洗出廢液由濃縮液側另外收集。
2. 化學反洗加上正洗為先以 0.1% 次氯酸鈉(NaClO)溶液進行 15 分鐘反洗並浸泡 45 分鐘，再以 0.1M 鹽酸(HCl)溶液反沖洗薄膜，最後同上步驟正洗方式清洗薄膜，洗出廢液同樣由濃縮液側另外收集。
3. 非線上清洗為將薄膜從系統卸下，先浸泡於 1% 氫氧化鈉(NaOH)溶液加上 0.1% 次氯酸鈉(NaClO)溶液，並置於超音波震盪器中震盪 30 分鐘，接著浸泡於 0.1M 鹽酸(HCl)中，同樣以超音波震盪器震盪 30 分鐘，再將陶瓷膜裝回系統。

4.2.7 微藻固定化

本研究採用海藻酸鈣 (calcium alginate, CA) 固定法，其特點為對生物無毒性、材料價格相對低廉易取得，步驟如下：將藻液與 4% 海藻酸鈉溶液 50 ml 混和，得到 2% 海藻酸鈉與藻混和液；使用蠕動幫浦（流速 6 ml/min），蠕動管 2.5 mm（可依需要之藻球大小作調整），固定化設備如圖 16，將該溶液滴至 2% 氯化鈣溶液，產生大量水滴狀或球狀藻球。接著靜置於氯化鈣溶液中，放至隔夜（大於 4 小時、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ）使其硬化穩定，如圖 17 所示。

在試驗中為觀察藻類於固定化藻球中生長情況，需使用解固定化程序，方法如下：採集藻球浸泡至 0.3 M 檸檬酸鈉溶液（調整 $\text{pH} = 5$ ），水平震盪 5 到 10 分鐘，直到藻球完全破碎，可得去固定化之藻類，接著可進行定量片製作並在光學顯微鏡下計數，得到藻類數量。



圖 16 微藻固定化設備

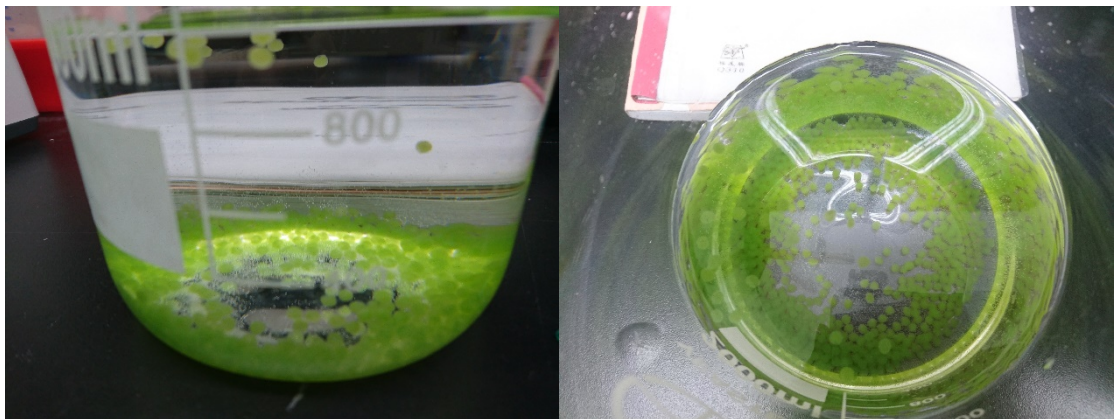


圖 17 微藻固定化照片

4.2.8 藻類數量/濃度測定

微藻生長狀態可以被畫成一曲線，稱為生長曲線，可分為四個時期(遲滯期、對數期、穩定期與死滅期)，可以計數法、血球計數法以及分光光度計法得知其生長數量/濃度。

4.2.8.1 計數法

微藻以 Coomassie blue 染劑染色後，過濾至濾膜上製作成定量片後，即可進行計數，在製作定量片前，若提前取樣藻類，則將其保存，參考環檢所“湖河池泊水庫藻類採樣方法”，過程如下：

1. 配置路戈氏碘液 (Lugol's solution)

- (a) 10%冰醋酸溶液：取 20 mL 冰醋酸加入 200 mL 定量瓶內，再加蒸餾水至 200 mL 標記處。



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

(b) 取 20 g 碘化鉀及 10 g 碘結晶溶於含 200 mL 10%冰醋酸溶液。

(c) 試劑裝於褐色玻璃瓶及暗處冷藏。

2. 將藻瓶搖晃混勻後取樣。

3. 添加路戈氏碘液於水樣中，比例為 1 公升之水樣加 3 mL 路戈氏碘液。

4. 後於 4°C 冰箱保存，最長保存以一個月為限。

將已經過保存處理之樣品，製作成定量片以計數，定量片的好處為可長期保存，不易損壞，以便後續重複觀察，方法如下：

1. 搖晃水樣瓶(使藻類細胞混和均勻)。

2. 取定量體積的水樣至離心管中(所謂定量是依照原水中藻類細胞濃度多寡而定，離心管體積依水樣體積而定)。

3. 加入 3-5 滴(約 1:200)的 Coomassie blue 染劑，然後搖晃離心管使水樣和染劑混和均勻。Coomassie blue 染劑配置如下：

(a) 將 Coomassie brilliant blue 0.1 g 溶於 95%酒精 50 ml 中

(b) 加入 85%磷酸 100 ml，再加入 DI 水至 1 公升。

(c) 存放於棕色瓶，冷藏。

4. 將上述離心管竟至於熱水浴(> 60°C)中 10 分鐘，之後將離心管取出，至於室溫下冷卻。

5. 將過濾裝置及濾膜組裝好。(過濾裝置：1 公升三角瓶、抽氣幫浦、過濾器、鑷子、濾膜：Sartorius、Cellulose Nitrate Filter、Pore size: 0.45μm。

6. 先加入約 3-5 ml 的二次水至過濾器中，再將離心管中混和液搖晃混和均勻，倒入過濾器中。

7. 開抽氣機抽氣，讓混和液流經濾膜(此時濾膜會呈現藍色)。

8. 待濾膜上的水分被吸乾後，用鑷子取下濾膜，用剪刀剪成適當大小的正方形。

9. 將剪好的濾膜放在以標示的載玻片上，一起放在加熱板上烘乾。

10. 待濾膜上的水分被吸乾後，用鑷子夾此濾膜，滴一滴浸油(Immersion oil, Merck)在載玻片上，再將濾膜放置浸油上。

11. 待濾膜被浸油完全浸潤呈透明狀，滴上封片膠再放上蓋玻片。

12. 封片後再排除氣泡，待封片膠凝固後，即可在顯微鏡下觀察。



第四章 研究方法與過程

完成定量片後，即可進行計數，分析數量時，係利用光學顯微鏡在定量片上隨機選擇 10 個視野，計算視野下所含之藻細胞個數並利用式 1 推算每單位水體中所含的藻類之數目，如圖 18 所示。

$$\text{藻類密度}(\text{cells} / \text{ml}) = \text{視野下藻細胞數之平均值} \times \frac{\frac{\text{濾膜面積}}{\text{顯微鏡下視野面積}}}{10(\text{ml})} \quad \text{式 1}$$

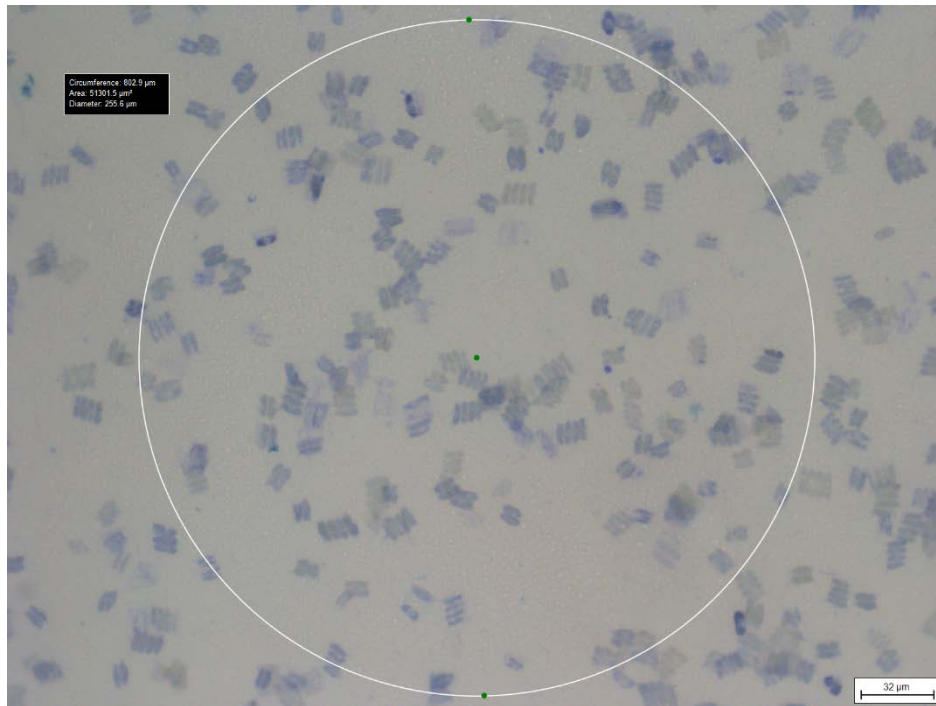


圖 18 微藻染色計數

4.2.8.2 血球計數法

每塊計數板由 H 形凹槽分為 2 個同樣的計數池，計數池兩側各有一個支持柱，將特製的專用蓋玻片覆蓋上，形成高 0.1 mm 的計數池，如圖 19 所示，計數區分 25 個中方格，每個中方格又分 16 個小方格，計數區邊長為 1 mm，面積為 1 mm²，每個小方格的面積為 1/400 mm²，蓋上蓋玻片後，計數區的高度為 0.1 mm，所以每個計數區的體積為 0.1 mm³，每個小方格的體積為 1/4000 mm³ (圖 20)，計數區-紅色區域為 16 個 1/400 的小方格組成，於圖 20 右圖中的區域 (25 個中格選 5 個區域) 進行計數，顯微鏡實際血球計數板視野如圖 21 所示，計算公式如下：

$$\text{細胞密度}(\text{cells/mL}) = \frac{80 \text{ 小格細胞個數}}{80} \times 400 \times 10^4 \times \text{稀釋倍數} \quad \text{式 2}$$



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

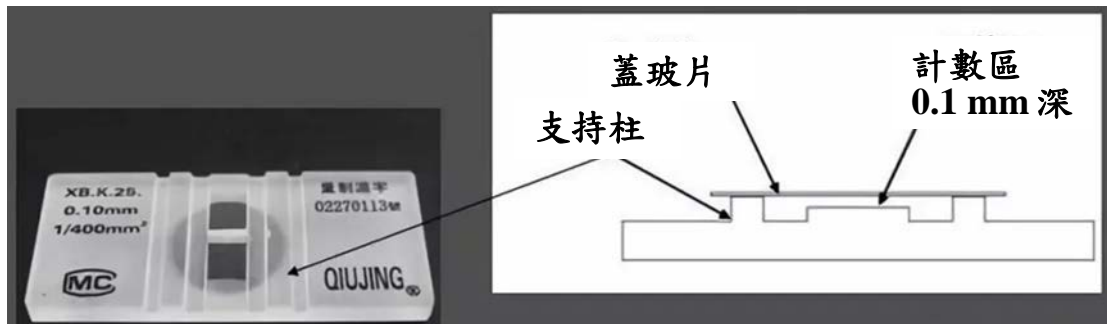


圖 19 血球計數板

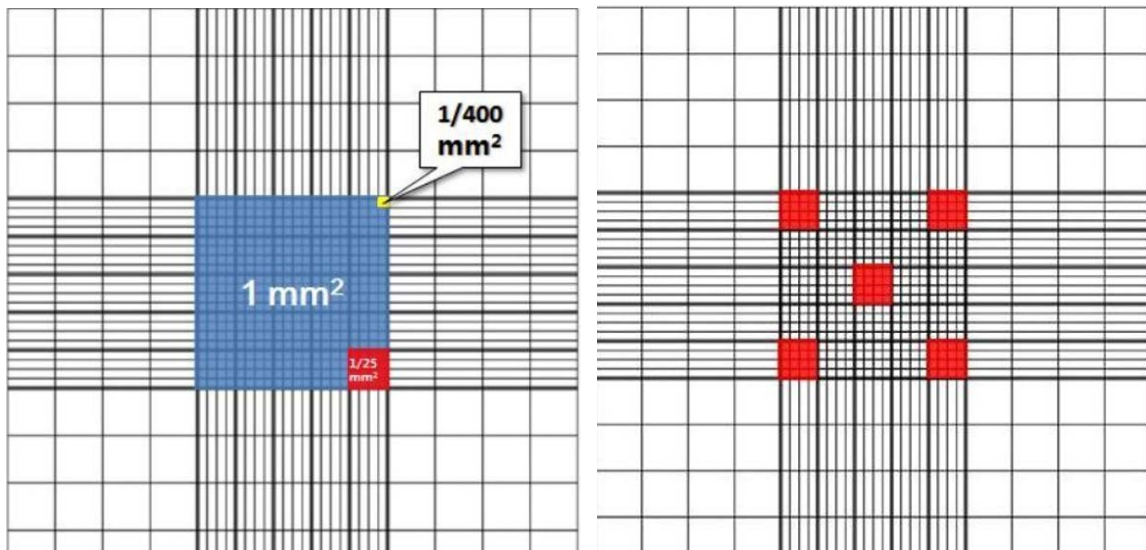


圖 20 血球計數板-計數區

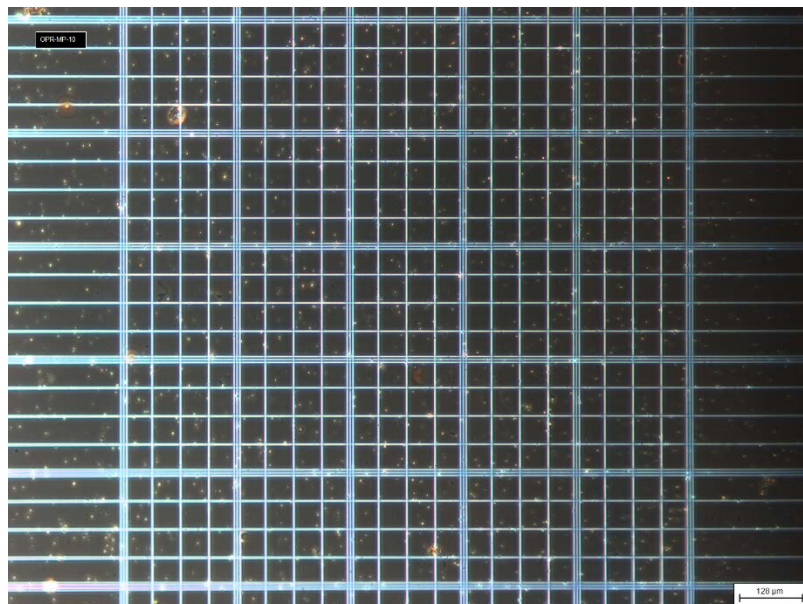


圖 21 實際血球計數板視野

4.2.8.3 分光光度計法

分光光度計法主要藉由吸光數值(OD 值)搭配計數與混合液懸浮固體濃度



第四章 研究方法與過程

(mixed liquid suspended solids, MLSS)測定其相對生長數量/濃度，其混合液懸浮固體濃度測定方法如下：

1. 將玻璃纖維濾紙皺面朝上鋪於過濾裝置上，打開抽氣裝置，連續各以 20 mL 試劑水沖洗 3 次，繼續抽氣至除去所有之水分。
2. 將濾紙取下置於圓盤上，移入烘箱中以 103~105°C 烘乾 1 小時，再將濾紙取出移入乾燥器中冷卻，待其恆重後加以稱重。
3. 重複上述烘乾、冷卻、乾燥、稱重之步驟，直至前後兩次之重量差在 0.5 mg 範圍內。
4. 將含濾紙之圓盤保存於乾燥器內備用。
5. 將已稱重之濾紙裝於過濾裝置上，以少量的試劑水將濾紙定位。樣品移取過程中須以磁石攪勻，以移液管或量筒量取定量之水樣通過過濾裝置。
6. 分別以至少 20 mL 試劑水沖洗濾紙 3 次，待洗液流盡後繼續抽氣約 3 分鐘。
7. 將濾片取下移入圓盤中，放入烘箱以 103~105°C 烘乾至少 1 小時後，將之移入乾燥器中冷卻後稱重。
8. 重複前述烘乾、冷卻、乾燥及稱重步驟，直至前後兩次之重量差在 0.5 mg 範圍內。
9. 計算前後重量差值，再除以水樣體積即為 MLSS。

分光光度計(圖 22)操作步驟如下：

1. 將待測藻液置於無菌操作台中，並移液至分光光度計之比色槽中。
2. 盛裝比色槽指定之高度(一般盛裝至 8 分滿)。
3. 將分光波長設置為所需數值(藻類採用 435 nm)。
4. 使用 DI Water 進行分光光度計的背景校正(歸零)。
5. 將比色槽置入分光光度計之中即可得出吸光數值(OD)。
6. 繪製藻類 OD 值與時間關係圖即可得到生長曲線。

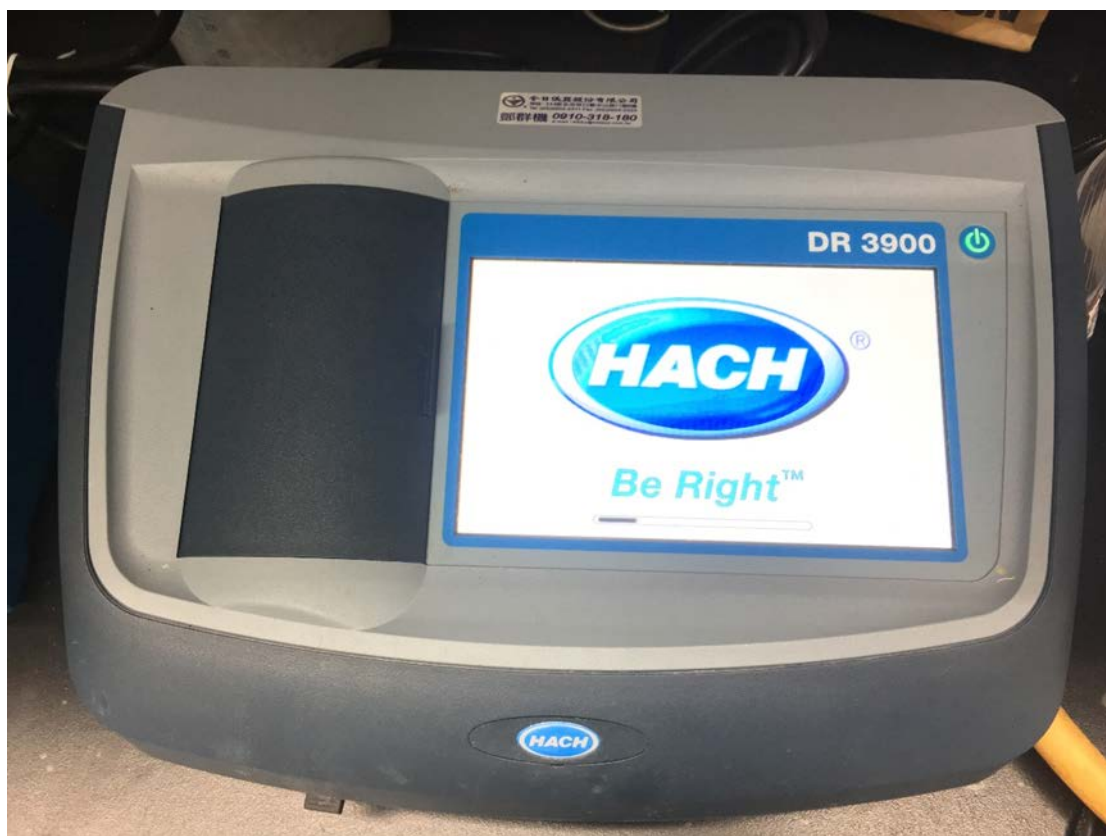


圖 22 分光光度計

4.2.9 藻類活性測試

利用產氧速率(oxygen production rate, OPR)來檢測光合微藻活性，參考 Tang et al. (2014)方法，進行活性試驗前，將 125 mL 藻液置入無頂空(head space)呼吸瓶(100 mL)中，以 N₂ 曝氣 15-20 mins，去除藻液裡溶氧(Dissolved Oxygen, DO)，於瓶中放入攪拌子，以 100 rpm 均勻攪拌藻液，並加入 4 mM NaHCO₃ (1 ml 400 mM NaHCO₃)，以確保有足夠 CO₂ 不影響藻類的光合作用，隨即將 DO 電極置入瓶中拴緊(瓶中不能有頂空氣體存在)，控制溫度於 25°C，實驗裝置如圖 23 所示。

活性試驗以光暗循環進行試驗(圖 23)，使用鋁箔紙包覆瓶身，維持暗反應，使用光強度(PPFD)為 20 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 的白光進行光反應，光暗循環為 10 min: 10 min，氧氣於光反應時行光合作用產生，於暗反應中因生物的內呼吸作用(endogenous respiration)消耗，故於照光期溶氧會增加，黑暗期溶氧會減少，可藉由溶氧變化了解光合微藻的活性以及生長速率。



圖 23 產氧速率實驗裝置圖(照光期(中)、黑暗期(右))

4.2.10 理化參數分析方法

本研究測定的地下水水質物化性質包含 pH、重金屬含量、總有機碳、硝酸鹽氮、氨氮及其他離子含量等。本研究利用感應耦合電漿原子發射光譜法 (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) 進行重金屬之含量分析。總有機碳以有機碳分析儀測定，不同離子濃度以離子層析儀測定。

4.3 研究設備與貴重儀器使用

本研究計畫預期會使用之研究設備與貴重儀器如下所示：

- (1) 超濾膜過濾系統：採本實驗室自行設計之系統。
- (2) 總有機碳分析儀：Aurora 1030，為台大環工所之設備。
- (3) 冷凍乾燥機：廠牌 LABCONCO，為台大環工所之設備。乾燥微藻用。
- (4) 感應耦合電漿原子發射光譜儀：廠牌 Agilent Technology；型號 700 Series，為台大環工所之設備。用於分析重金屬。
- (5) 離子層析儀：廠牌 Metrohm；型號 790 Personal IC，為台大環工所之設備。用於分析水樣中之離子。

4.4 研究進度及預期完成之工作項目

本研究在計畫開始前已著手蒐集及撰寫文獻，在計畫執行開始，仍持續擴充文獻與資料內容，除背景知識更為豐富，方法及材料的選用，也持續完善，將以先前計畫書的研究進度及預期完成工作項目之甘特圖(表 8)完成相關工作項目。



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

表 8 工作進度甘特圖

| 年月 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 備註 |
|-------------------------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|
| 工作項目 | | | | | | | | | | | | | |
| A. 文獻資料蒐集 | | | | | | | | | | | | | |
| 測試不同微藻對重金屬的去除能力 | | | | | | | | | | | | | |
| B1. 解析不同微藻對重金屬的去除能力 | | | | | | | | | | | | | |
| B2. 研究地下水體中濃度較高之離子對微藻重金屬吸附影響 | | | | | | | | | | | | | |
| 運行微藻膜生物反應槽去除重金屬 | | | | | | | | | | | | | |
| C1. 完成不同種類及濃度重金屬在微藻膜生物反應槽去除效率 | | | | | | | | | | | | | |
| C2. 歸納出微藻膜生物反應槽去除重金屬之最適操作條件 | | | | | | | ※ | | | | | | |
| 運行固定化微藻-膜生物反應槽去除重金屬 | | | | | | | | | | | | | |
| D1. 解析固定化微藻對重金屬的去除能力 | | | | | | | | | | | | | |
| D2. 完成重金屬在固定化微藻-膜生物反應槽去除效率 | | | | | | | | | | | | | |
| 測試微藻膜生物反應槽對實際污染地下水的去除 | | | | | | | | | | | | | |
| E1. 實際污染地下水採樣與分析 | | | | | | | | | | | | | |
| E2. 驗證微藻膜生物反應槽去除實際受重金屬污染地下水體 | | | | | | | | | | | | | |
| E3. 評估微藻膜生物反應槽處理重金屬污染地下水之可行性 | | | | | | | | | | | | ※ | |
| F. 國際期刊論文投稿與成果報告撰寫 | | | | | | | | | | | | | |
| 工作進度估計百分比 (累積數) | 5% | 10% | 15% | 25% | 40% | 60% | 70% | 75% | 80% | 90% | 95% | 100% | |
| 預定查核點 | 期中 C2. 歸納出微藻膜生物反應槽去除重金屬之最適操作條件 說明：以模擬受重金屬污染地下水樣測試出最佳微藻膜反應槽操作條件 | | | | | | | | | | | | |



| | | |
|---|----|--|
| | 期末 | E3 評估微藻膜生物反應槽處理重金屬污染地下水之可行性 說明：以實際受重金屬污染地下水體測試微藻膜生物反應槽對實際地下水中重金屬移除之能力 |
| <p>說明：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1) 工作天數，(2) 經費之分配，(3) 工作量之比重，(4) 擬達成目標之具體數字。 3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。 | | |



第五章 結果與討論

5.1 重金屬吸附實驗

5.1.1 微藻生長曲線

為使目標微藻重金屬吸附實驗達到相同吸附環境，進行吸附震盪實驗前會進行微藻生長曲線檢測，以確保吸附實驗微藻進入生長穩定期狀態，並以 MLSS 檢測微藻原液之固體濃度，並稀釋或濃縮各微藻濃度以維持所需之懸浮固體物濃度(MLSS)，始進行震盪等溫吸附實驗。

以 435 nm 波長測量三種常見微藻隨時間的吸收值，由圖 24、25、26 可知，小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻，分別在培養 16、19、16 天後，進入生長穩定期(stationary phase)，因此後續將使用經培養 16 天後的三種常見微藻進行震盪等溫吸附實驗。

而以 680 nm 波長測量嗜熱嗜酸紅藻隨時間的吸收值，由圖 27 可知，帕緹塔加爾迪耶里藻 (*Galdieria partita*) (*G. partita*)及帕緹塔加爾迪耶里藻 (*Galdieria partita*) 和最大加爾迪耶里藻 (*Galdieria maxima*) 混藻(*G. partita*& *maxima*)，約在培養 12-14 天後進入生長穩定期，使用經培養 20 天後的嗜熱嗜酸紅藻進行震盪等溫吸附實驗。

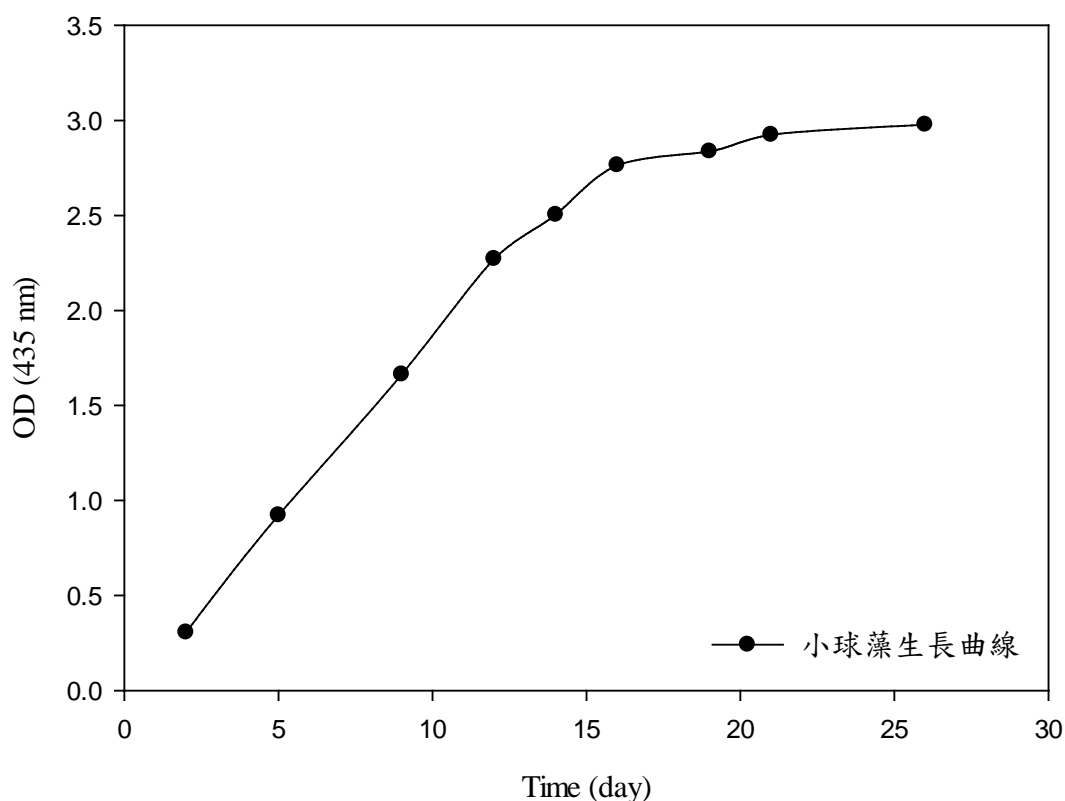


圖 24 小球藻生長曲線



第五章 結果與討論

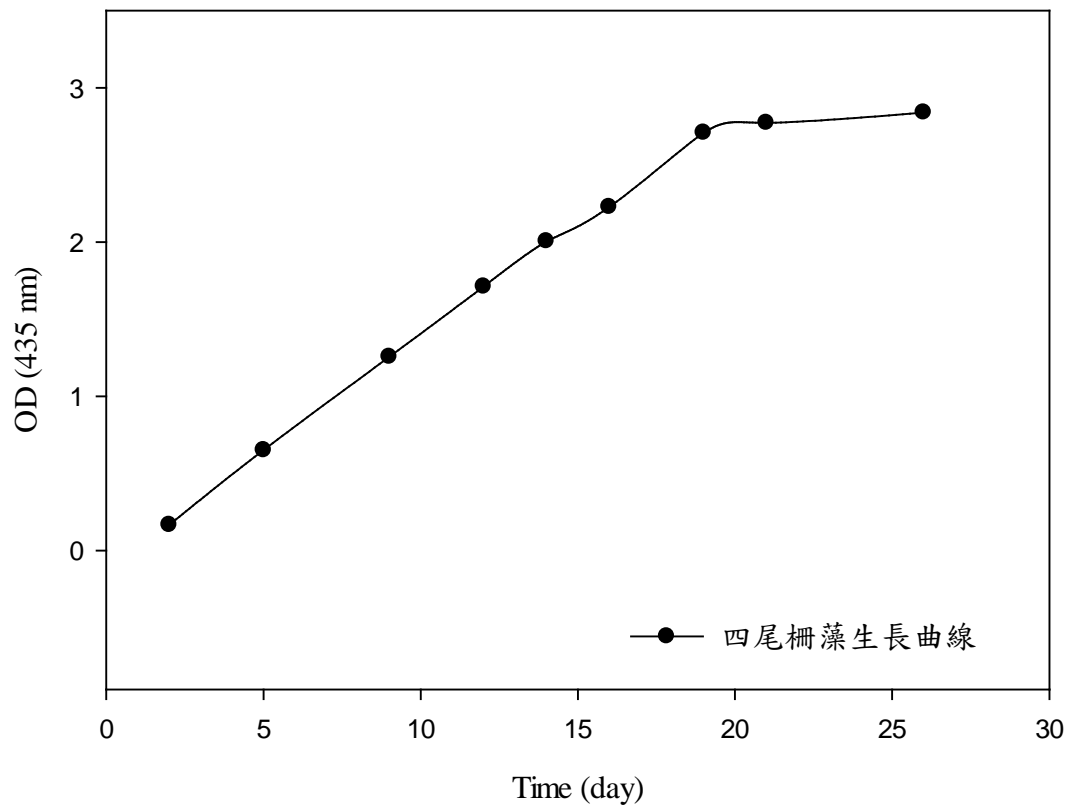


圖 25 四尾柵藻生長曲線

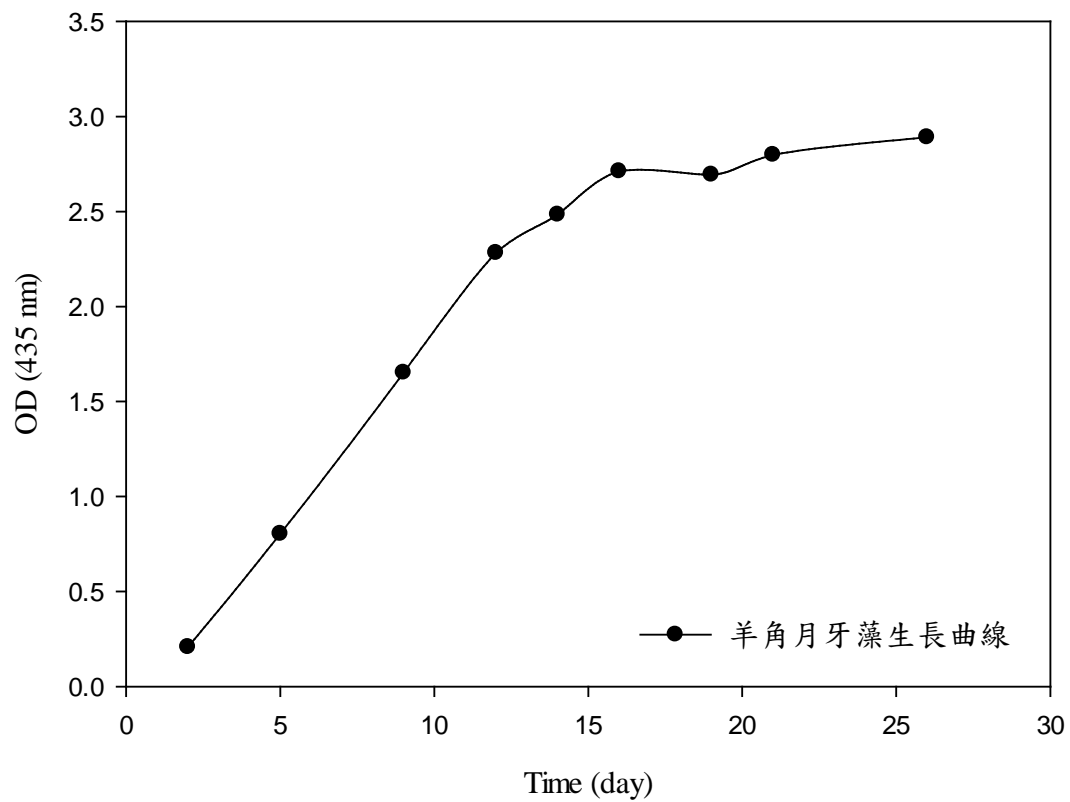


圖 26 羊角月牙藻生長曲線

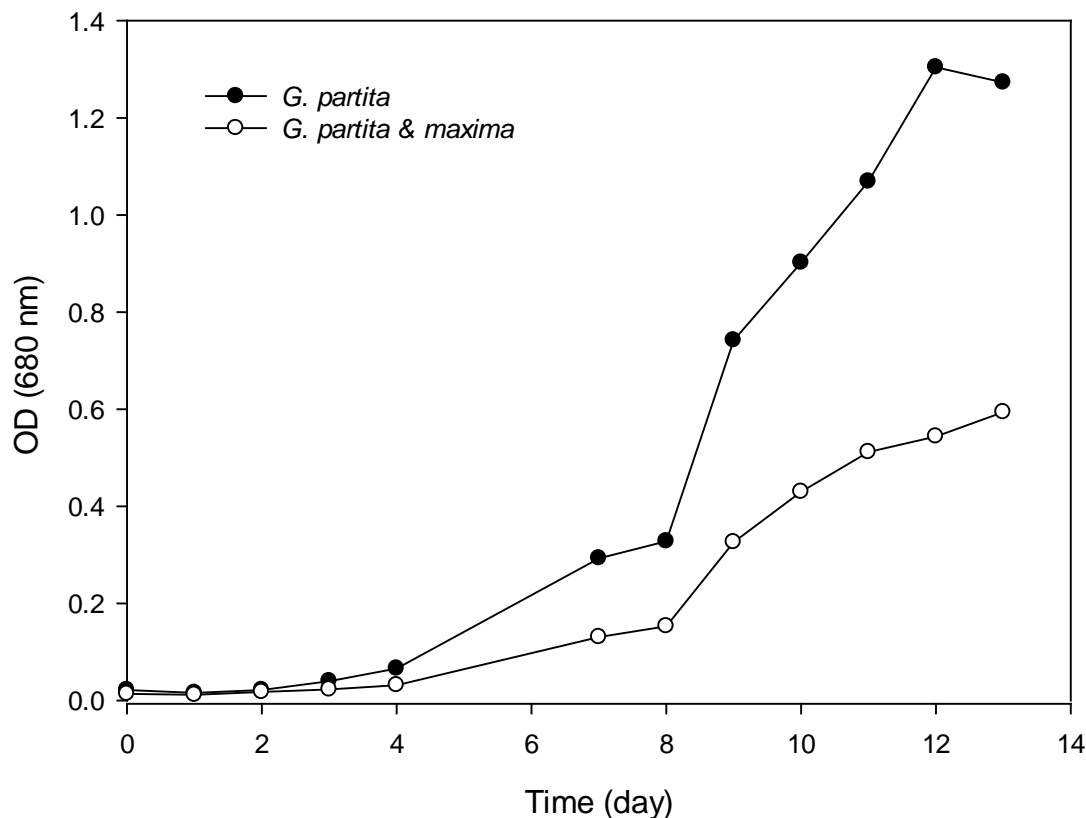


圖 27 嗜熱嗜酸紅藻生長曲線

5.1.2 重金屬等溫吸附實驗(96 小時)

本 96 小時批次實驗將以小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻三種常見微藻對於重金屬吸附能力進行初步篩選，為避免過高的重金屬濃度造成微藻活性的抑制或死亡，先以四種重金屬(鉻、銅、鎳、鉛)濃度 2.5 mg/L 為初始值，三種常見微藻藻量為 1300 mg MLSS/L，可分為單一重金屬與混合重金屬組合，並置入 25°C 之恆溫震盪培養箱，固定 100 rpm 旋轉震盪轉速，並於震盪時間第 0、0.5、1、2、5、9、24、96 小時進行採樣，分析溶液中不同時間重金屬濃度變化。

由單重金屬濃度與時間關係圖(圖 28-31)可以發現，除了鉻重金屬需較長時間達吸附平衡，其餘三種重金屬(銅、鎳、鉛)皆在 24 小時內達到吸附量最大值，並在反應後期出現重金屬溶出現象，導致溶液中重金屬濃度上升，並以羊角月牙藻的重金屬再溶出現象最為明顯，銅、鎳、鉛重金屬皆有 0.1 至 0.5 mg/L 的再溶出；此外小球藻在單重金屬條件中除了 Cr 最佳吸附量略低於羊角月牙藻，其他重金屬最佳吸附量表現皆最好；並在最終吸附量時，四種重金屬皆是小球藻擁有較好的吸附量表現。



第五章 結果與討論

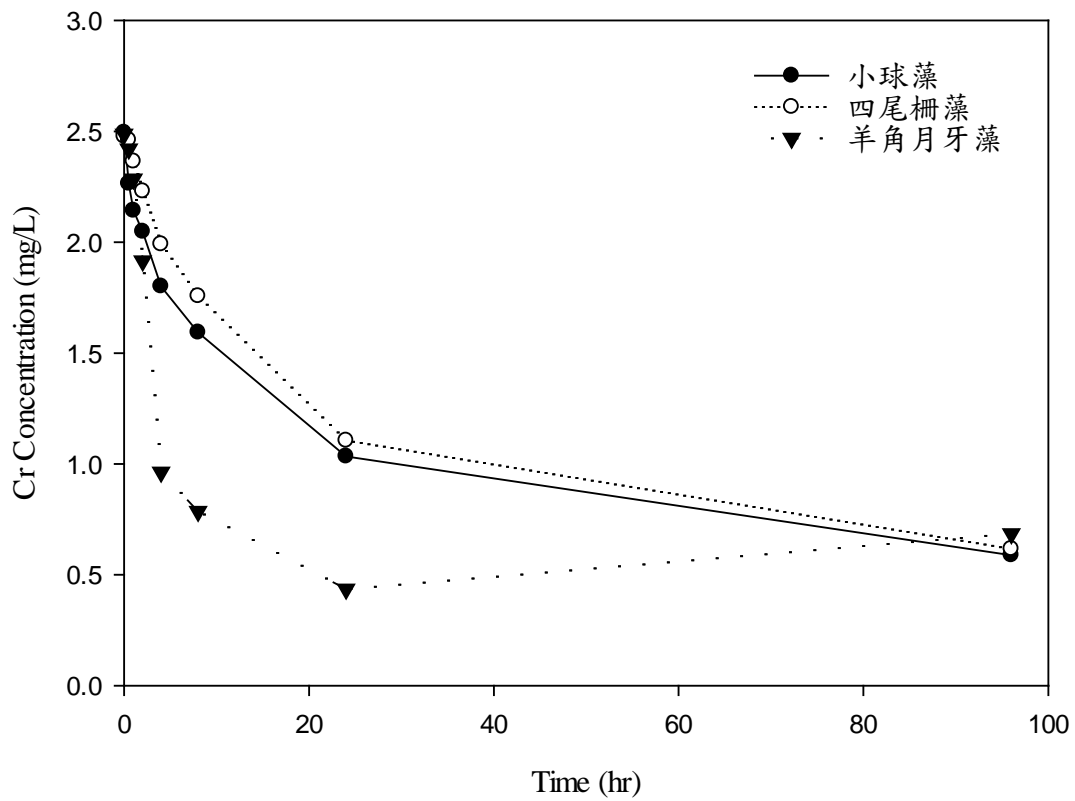


圖 28 三種常見微藻鉻金屬離子吸附表現

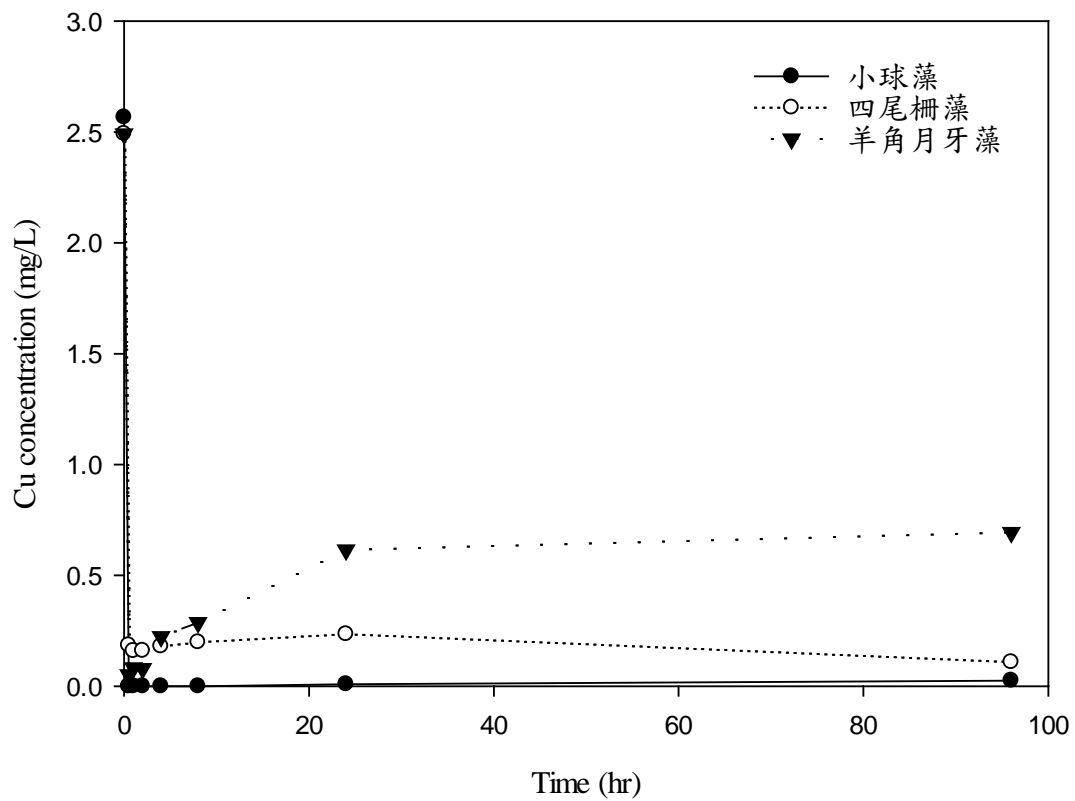


圖 29 三種常見微藻銅金屬離子吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

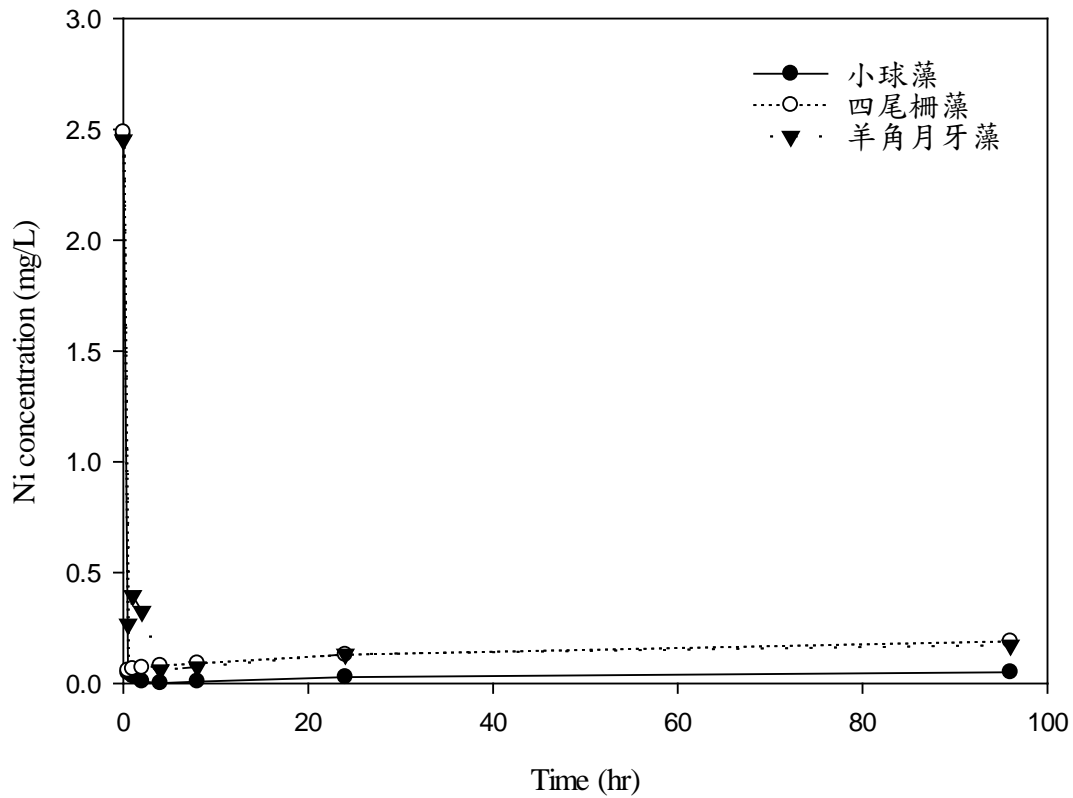


圖 30 三種常見微藻鎳金屬離子吸附表現

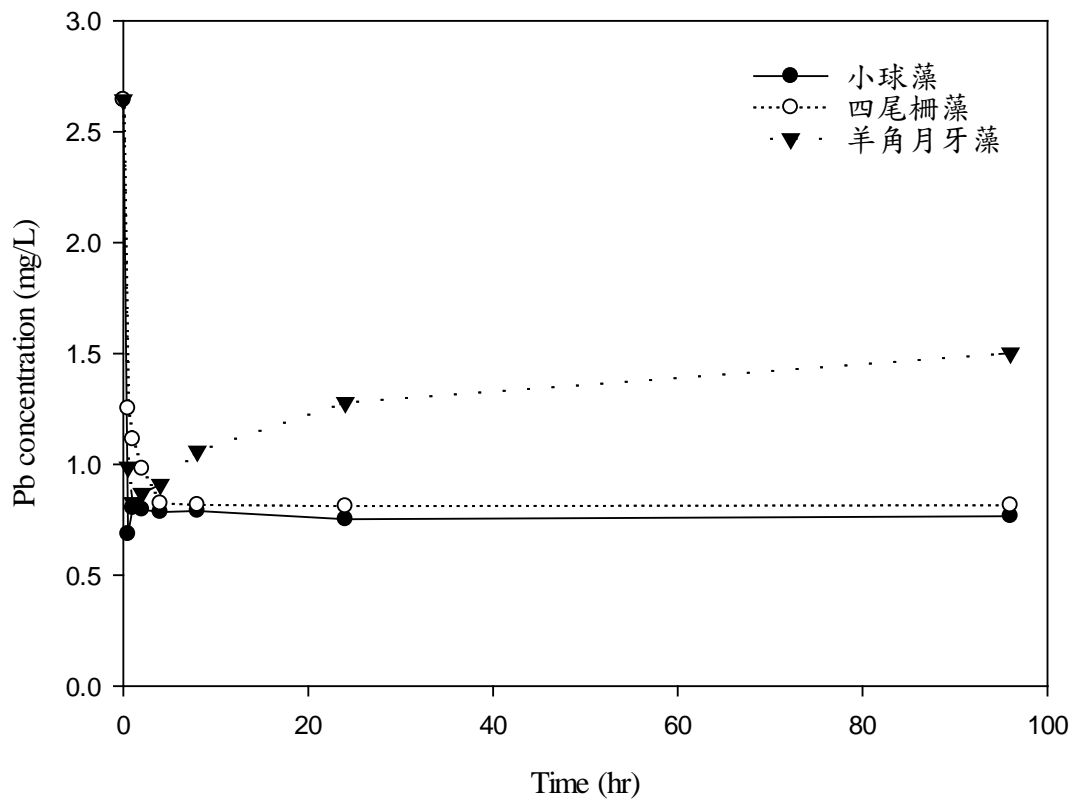


圖 31 三種常見微藻鉛金屬離子吸附表現



由不同微藻之混和重金屬濃度與時間關係圖(圖 32-34)可以發現，三種藻類在混和重金屬條件下皆有與單重金屬條件濃度變化趨勢，但因為混和重金屬是 4 種重金屬同時進行吸附反應，其總重金屬濃度為單重金屬實驗之四倍，亦影響各種金屬的吸附量表現。

在三種藻種之混和吸附反應中，鎳濃度皆會在短期內達到吸附最大值並且有明顯再溶出現象；鉻金屬有如同單重金屬實驗的表現，在 96 小時時鉻濃度還持續著下降的趨勢，惟因為混和濃度造成總重金屬濃度為單重金屬濃的四倍，下降幅度無法達到單重金屬條件之低；另外銅、鉛重金屬也有與在單重金屬實驗的結果，皆在短時間觀察到吸附最大值後出現小幅再溶出，產生濃度些微上升的現象。

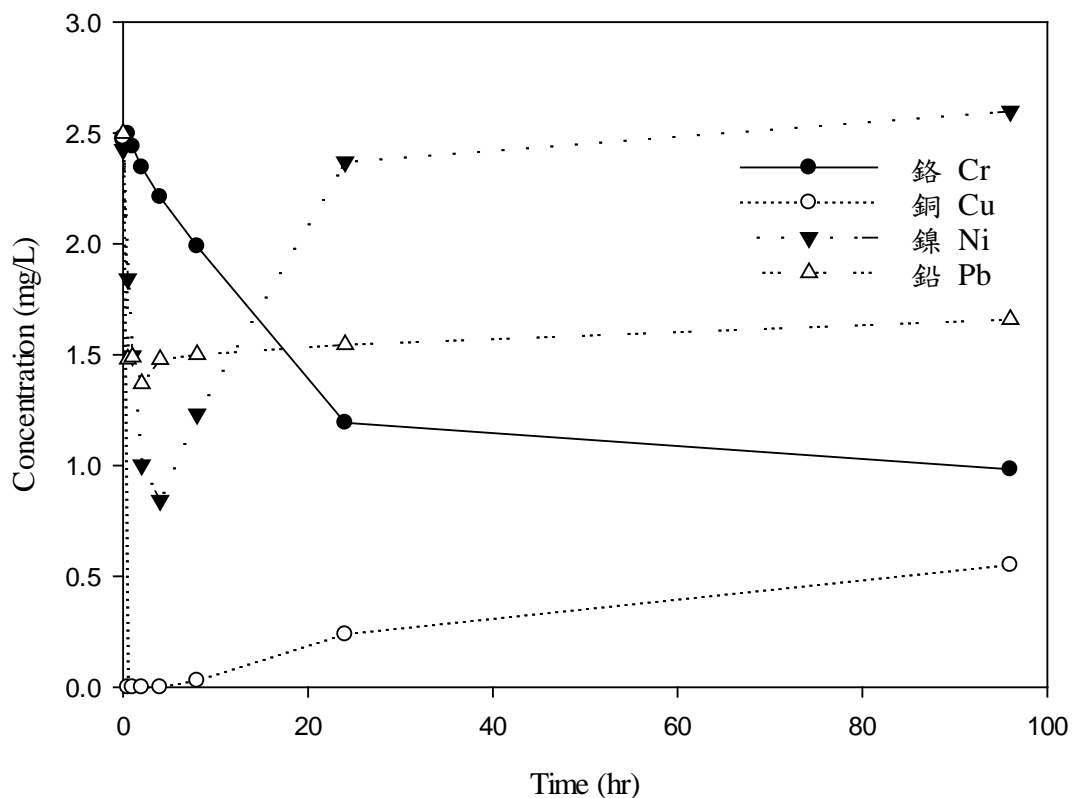


圖 32 小球藻於混和重金屬吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

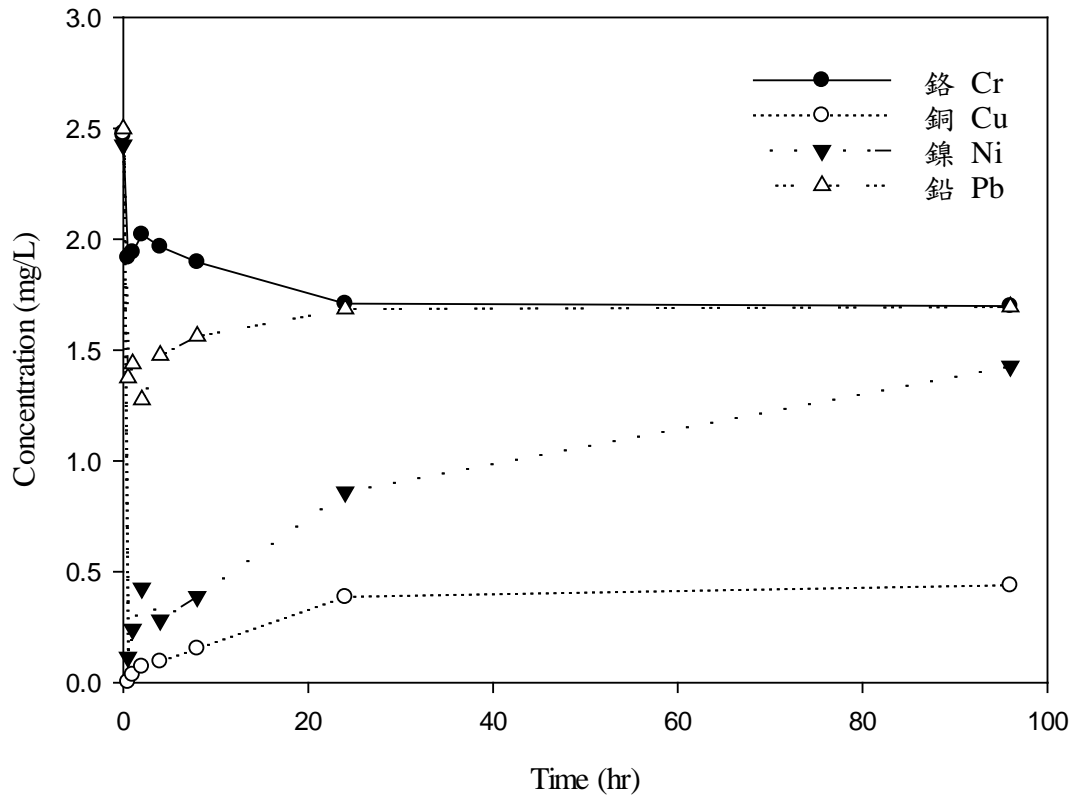


圖 33 四尾柵藻於混和重金屬吸附表現

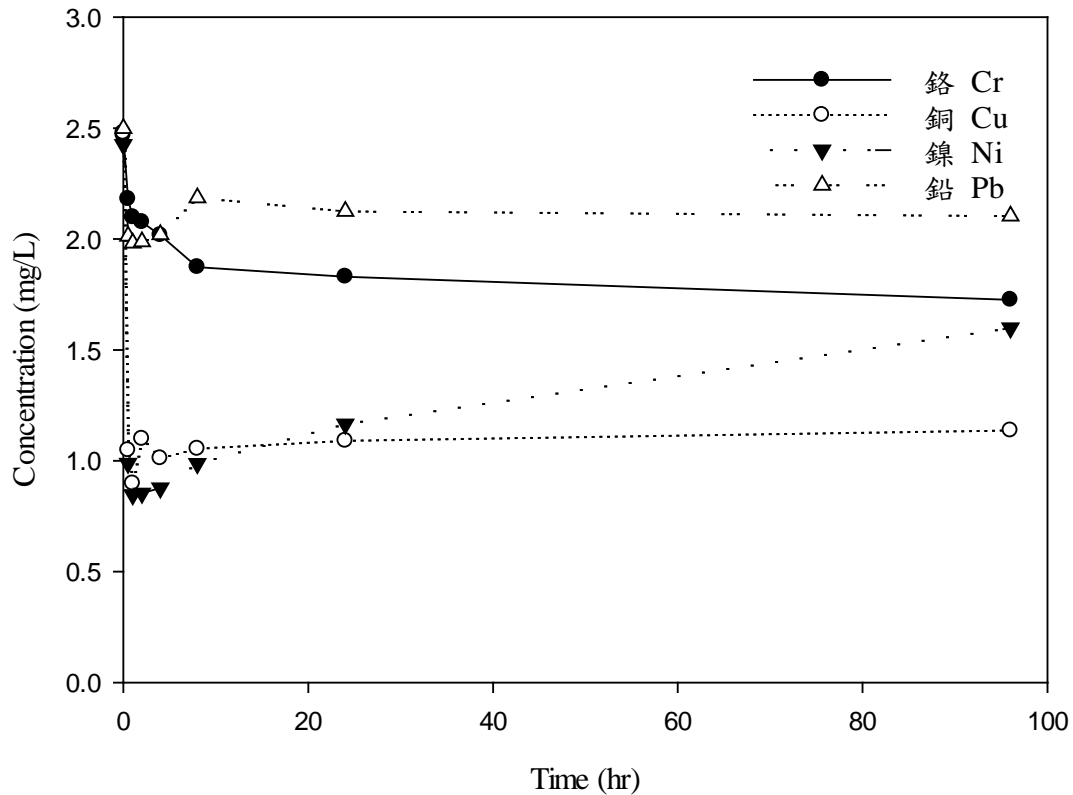


圖 34 羊角月牙藻於混和重金屬吸附表現



第五章 結果與討論

將小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻於單一重金屬及混合重金屬單位吸附量整理如表 9 及 10，三種常見藻種對於單一銅、鎳總單位吸附量高於鉻及鉛，以鉻單位吸附量較低，此吸附特性推測與各藻種單位面積、型態及重金屬離子型態有關，以先前研究團隊對於各藻種的型態研究(圖 35)，可知三種常見的藻種以小球藻為最小，呈現圓形狀，在相同的質量下，應可提供相對較高的吸附面積，而實驗所使用的六價鉻由於為 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之金屬離子型態，與微藻表面可能參與吸附反應的官能基(主要為帶負電)電位相同，故推測為其於各藻種單一重金屬吸附實驗單位吸附量較低及需較長吸附時間的原因。

而混合重金屬等溫吸附試驗結果顯示，小球藻與四尾柵藻在四種重金屬單位總吸附量相似(四尾柵藻略高於小球藻)，混合重金屬單位吸附量在三種常見藻種皆較單一重金屬時低，此應與文獻(於 3.3.2 節整理)提及的重金屬吸附競爭有關，而在較長時間吸附表現，鎳的再溶出現象在混合重金屬試驗中較單一重金屬時明顯，顯示其重金屬的吸附競爭使吸附更趨不穩定或為可逆反應。而由於影響藻類去除重金屬效率的因素很多，包含金屬離子與生物濃度、pH、溫度、陰陽離子和代謝階段等，故可能與此三種藻類階段及金屬離子特性和吸附機制等有關，將進行後續實驗深入了解。

表 9 各常見藻種於單重金屬之單位吸附量

| 藻種 | 最佳吸附量 mg/g | | | | 最終 96 hr 吸附量 mg/g | | | |
|-------|------------|------|------|------|-------------------|------|------|------|
| | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb |
| 小球藻 | 1.38 | 1.92 | 1.83 | 1.45 | 1.38 | 1.90 | 1.79 | 1.40 |
| 四尾柵藻 | 1.35 | 1.72 | 1.81 | 1.36 | 1.36 | 1.76 | 1.71 | 1.36 |
| 羊角月牙藻 | 1.49 | 1.81 | 1.79 | 1.34 | 1.30 | 1.32 | 1.71 | 0.83 |

表 10 各常見藻種於混合重金屬之單位吸附量

| 藻種 | 最佳吸附量 mg/g | | | | | 最終 96 hr 吸附量 mg/g | | | | |
|-------|------------|---------|---------|---------|--------|-------------------|---------|---------|---------|------|
| | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb | 總 量 | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb | 總量 |
| 小球藻 | 1.09 | 1.82 | 1.16 | 0.79 | 4.86 | 1.09 | 1.40 | -0.19 | 0.57 | 2.87 |
| 四尾柵藻 | 0.54 | 1.82 | 1.72 | 0.86 | 4.94 | 0.54 | 1.49 | 0.71 | 0.55 | 3.29 |
| 羊角月牙藻 | 0.52 | 1.13 | 1.15 | 0.36 | 3.16 | 0.52 | 0.95 | 0.58 | 0.23 | 2.28 |

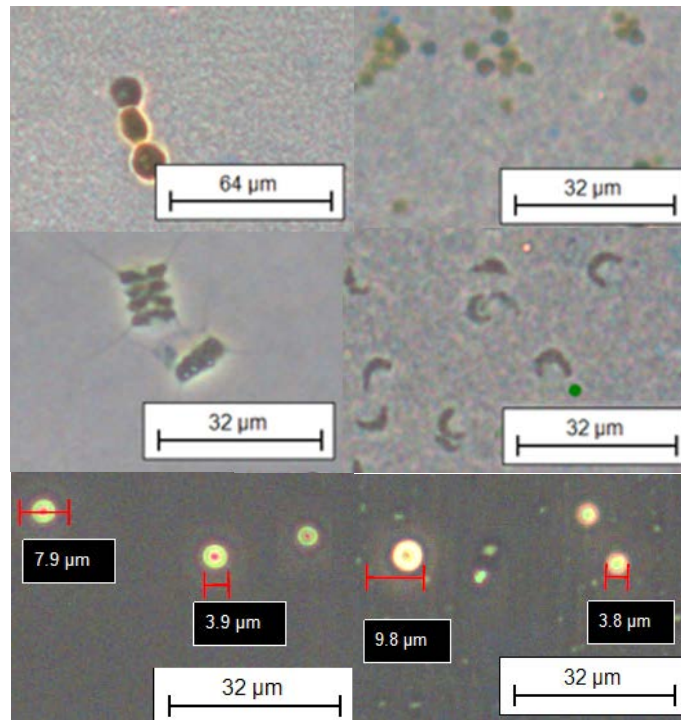


圖 35 六種藻種外型

兩生紅球藻(左上)、小球藻(右上)、四尾柵藻(左中)、羊角月牙藻(右中)、*G. partita* (左下) *G. partita*&*maxima* 混藻(右下)(均經染色處理)

5.1.3 重金屬等溫吸附實驗(6 小時)

由三種常見微藻 96 小時試驗結果顯示，小球藻對於重金屬吸附表現較佳，除鉻外多在 6 小時內即達重金屬吸附平衡，故以小球藻不同生物濃度討論其吸附表現，利用離心濃縮將藻類濃度設定為 600、1100、1600 mg/L 之 MLSS，並使用與 96 小時吸附實驗相同之實驗條件，其吸附時間縮短為 6 小時，分別討論鉻、銅、鎳、鉛個別吸附以及混和四種重金屬吸附表現。

由圖 36 至 39 整理的單一重金屬吸附表現，可以發現添加越多吸附劑 (MLSS)時，最終的重金屬濃度都有相對較低的趨勢，其中以鉻金屬的表現差異最為明顯，而銅與鎳在三種 MLSS 濃度下的最終殘留金屬濃度大致相同，主要差異為在較高 MLSS 條件下更快達到平衡吸附，另外鉛重金屬在三種 MLSS 濃度條件下最終平衡重金屬濃度都趨近於 0。

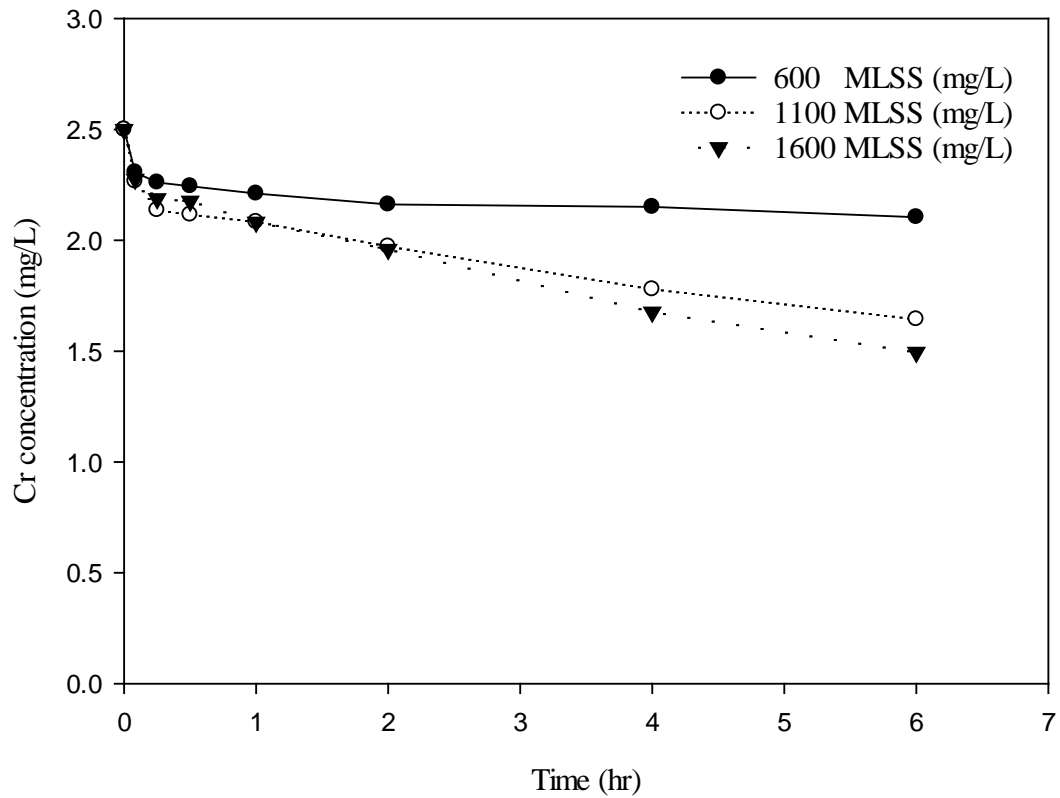


圖 36 不同小球藻濃度單一鉻金屬吸附表現

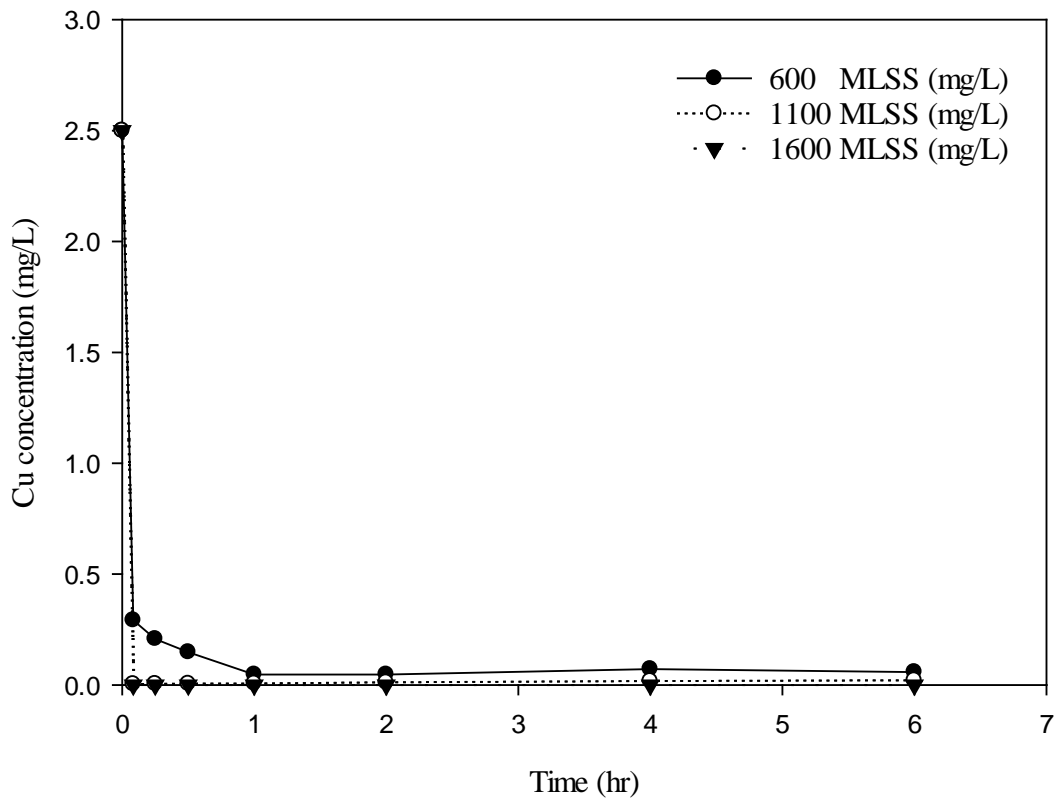


圖 37 不同小球藻濃度單一銅金屬吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

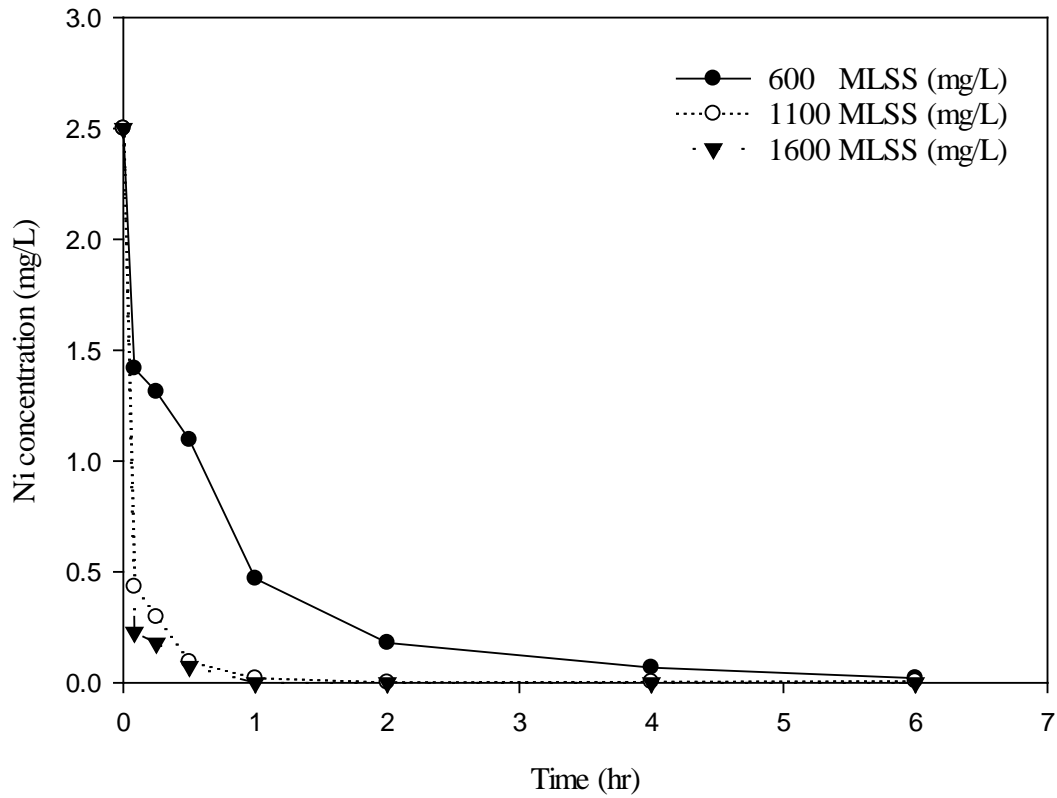


圖 38 不同小球藻濃度單一鎳金屬吸附表現

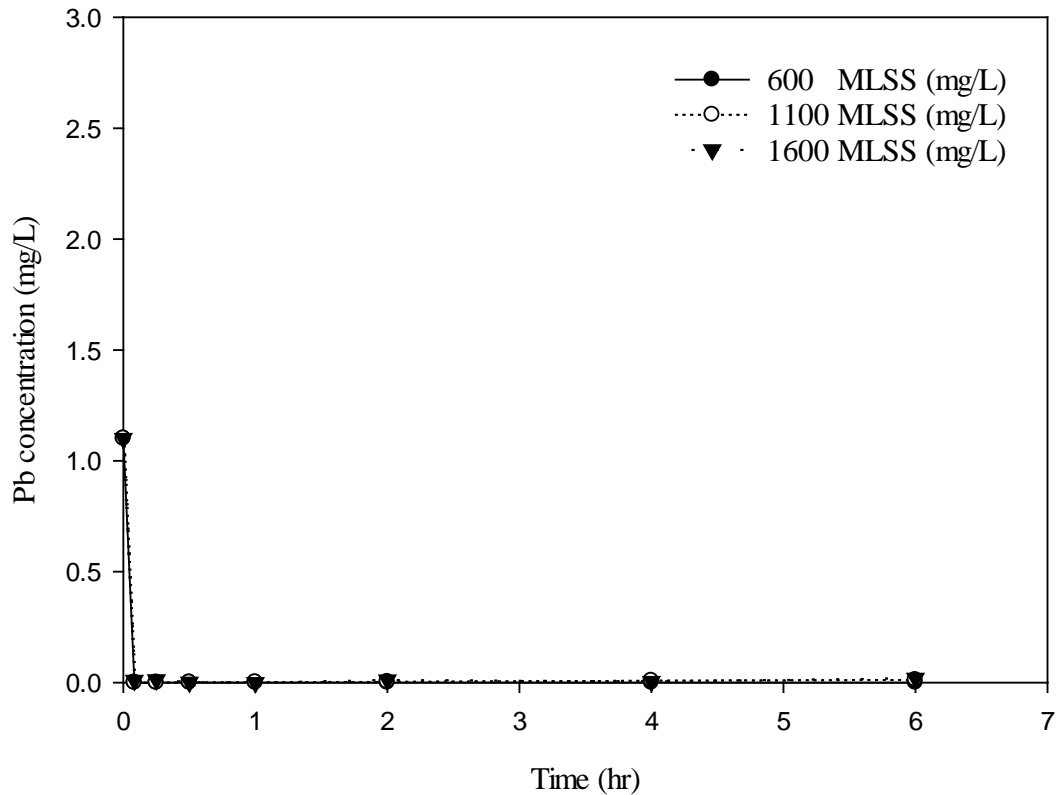


圖 39 不同小球藻濃度單一鉛金屬吸附表現



第五章 結果與討論

圖 40 至圖 43 是混和重金屬中各重金屬的吸附表現趨勢，可發現小球藻在混和重金屬條件下，對銅的吸附表現與單一銅重金屬條件時相差無幾；在混和重金屬的鉻吸附表現，相較於單一鉻重金屬有最佳的吸附效果，值得至注意的是 MLSS 濃度為 1600 mg/L 時的吸附能力表現竟不如 1100 mg/L；混和溶液下，鎳吸附表現相比於單一鎳重金屬明顯出現吸附能力弱化，不同於單一鎳重金屬近乎於完全吸附的表現，在混和溶液條件下仍存在許多殘留濃度，此外，殘留濃度也因為 MLSS 濃度不同而呈現不同結果，而混和重金屬，鉛重金屬與單一鉛重金屬條件下表現相同，最終平衡重金屬濃度都趨近於 0。

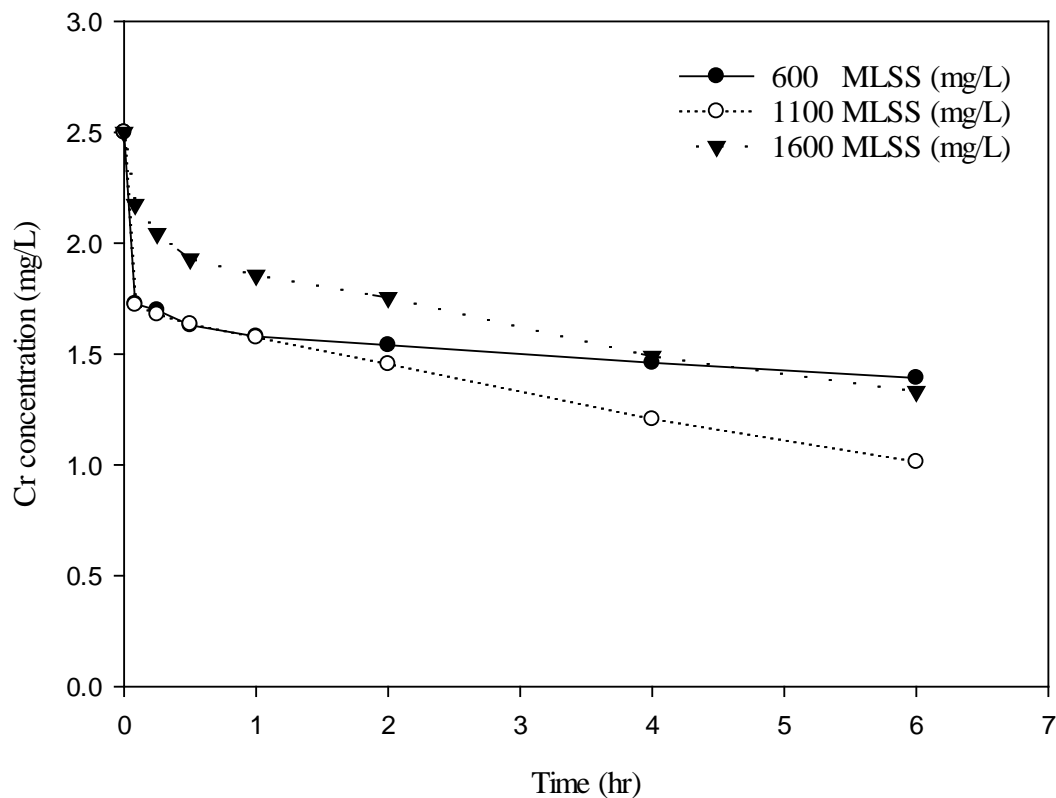


圖 40 不同小球藻濃度混和重金屬之鉻吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

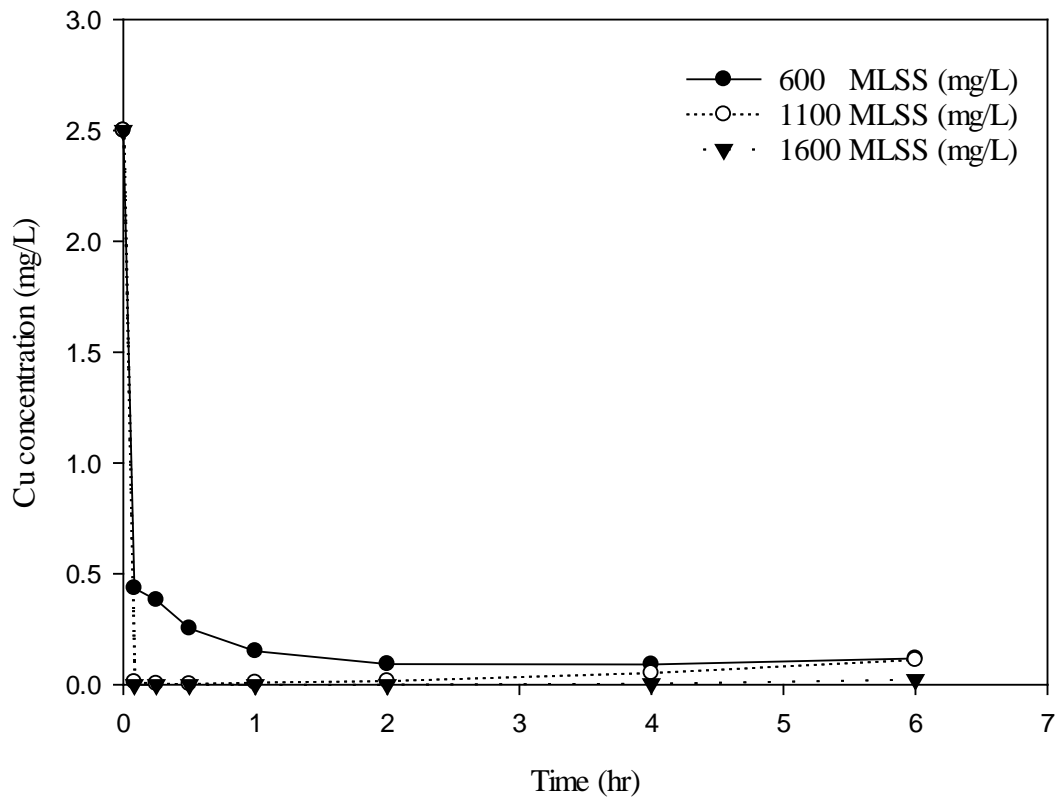


圖 41 不同小球藻濃度混和重金屬之銅吸附表現

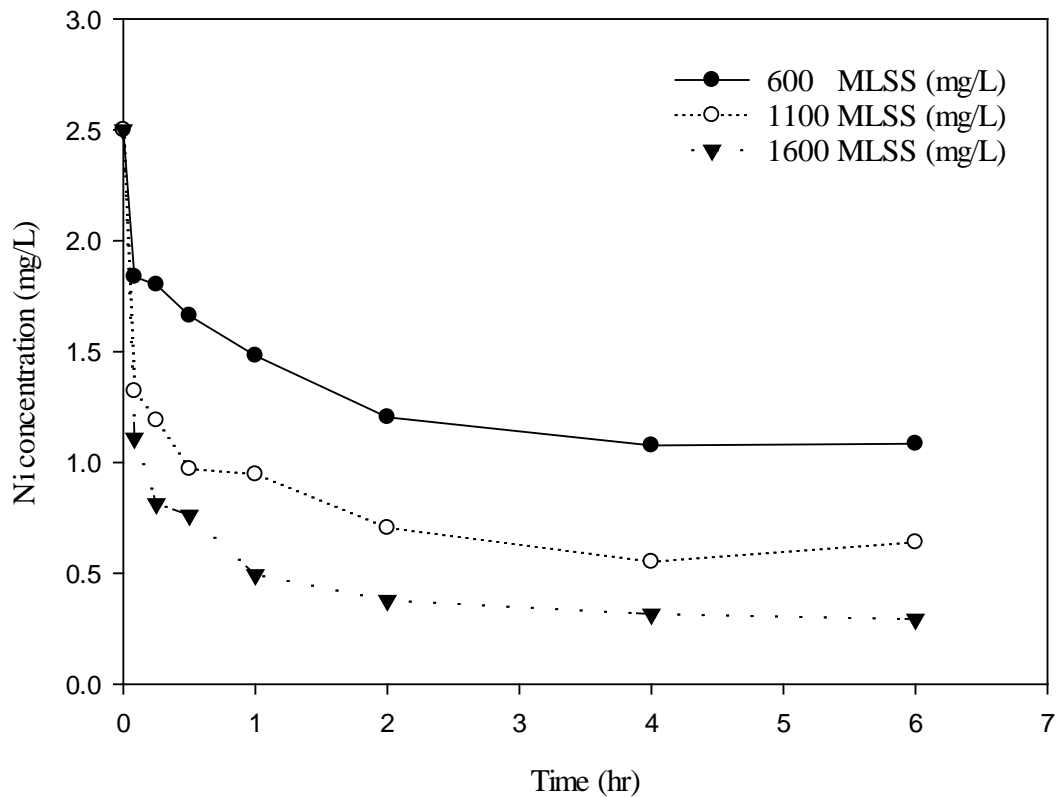


圖 42 不同小球藻濃度混和重金屬之鎳吸附表現

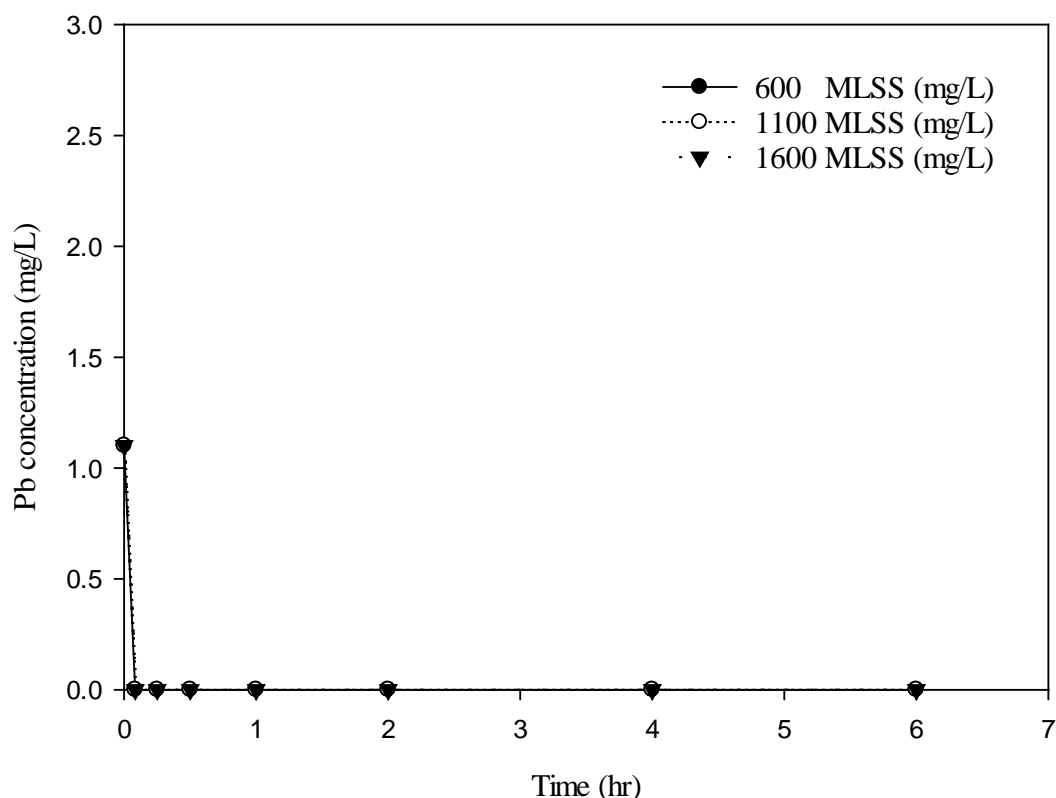


圖 43 不同小球藻濃度混和重金屬之鉛吸附表現

將小球藻以 600、1100、1600 mg MLSS/L 濃度於單一重金屬及混合重金屬最佳與最終單位吸附量整理如表 11 及 12，由表 11 最佳吸附量比較可以發現在三種不同 MLSS 濃度條件下，小球藻對鉻的吸附量表現一致，造成最終殘留量改變僅因為 MLSS 濃度增加所致；小球藻針對銅、鎳、鉛的最佳單位吸附量表現皆因 MLSS 濃度增加而下降，在最終殘留重金屬濃度趨近於零的表現可判斷，MLSS 在 600 mg/L 時便足夠吸附完 2.5 ppm 的銅、鎳與 1.1 ppm 的鉛，造成增加 MLSS 濃度後，反而降低最佳吸附量的表現。

表 12 為混和重金屬的最佳與最終單位吸附表現，由最佳單位吸附量比較可以發現在三種 MLSS 濃度條件下，小球藻對四種重金屬的最佳單位吸附量表現皆因 MLSS 濃度增加而下降，然而 MLSS 濃度增加仍能增加實際總混合重金屬單位吸附量佔理論總混合重金屬單位可吸附量之百分比(70-81%)，即去除率仍隨著 MLSS 濃度增加而增加，其中鉻、鎳皆有較高的殘留重金屬濃度，而銅、鉛則趨近於完全吸附。不同於單一重金屬條件，在混合重金屬下，鎳的單位吸附量較單一重金屬條件下低，此與文獻銅與鎳同時存在時，銅與鎳會有競爭吸附現象相似，值得注意的是鉻於 6 小時混合金屬試驗單位吸附量較單一金屬試驗稍微上升，此與 96 小時混合金屬試驗時相反，推估可能與吸附時間長短、鉻金屬帶負電位及小球藻階段等有關。



表 11 不同小球藻濃度單一重金屬之吸附表現

| MLSS | 最佳吸附量 mg/g | | | | 最終 6 hr 吸附量 mg/g | | | |
|------|------------|------|------|------|------------------|------|------|------|
| | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb | 鉻 Cr | 銅 Cu | 鎳 Ni | 鉛 Pb |
| 600 | 0.66 | 4.07 | 4.13 | 1.83 | 0.66 | 4.07 | 4.13 | 1.83 |
| 1100 | 0.78 | 2.27 | 2.27 | 1.00 | 0.78 | 2.25 | 2.27 | 0.99 |
| 1600 | 0.63 | 1.56 | 1.56 | 0.69 | 0.63 | 1.56 | 1.56 | 0.68 |

表 12 不同小球藻濃度混合重金屬之吸附表現

| MLSS | 最佳吸附量 mg/g | | | | | 最終 6 hr 吸附量 mg/g | | | | |
|------|------------|------|------|------|--------------------------|------------------|------|------|------|--------------------------|
| | 鉻 | 銅 | 鎳 | 鉛 | 總量 | 鉻 | 銅 | 鎳 | 鉛 | 總量 |
| | Cr | Cu | Ni | Pb | | Cr | Cu | Ni | Pb | |
| 600 | 1.85 | 4.02 | 2.37 | 1.83 | 10.07(70% ^a) | 1.85 | 3.97 | 2.36 | 1.83 | 10.01(70% ^a) |
| 1100 | 1.35 | 2.23 | 1.77 | 1.00 | 6.35(81% ^a) | 1.35 | 2.17 | 1.69 | 1.00 | 6.21(79% ^a) |
| 1600 | 0.73 | 1.56 | 1.38 | 0.69 | 4.36(81% ^a) | 0.73 | 1.56 | 1.38 | 0.69 | 4.36(81% ^a) |

a: 為實際總混合重金屬單位吸附量佔理論總混合重金屬單位可吸附量百分比，即重金屬去除率

將試驗結果以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附式進行擬合，結果如表 13。以銅及鎳重金屬擬合 R^2 可達 0.8 以上，由 Langmuir 等溫吸附式之 a 值可預測其單位吸附最大量，其混合重金屬銅之 K 值遠大於鎳之 K 值，然因平衡濃度較低，其預測結果可提供訊息較少，但仍可由鉻等溫吸附的擬合，了解其吸附行為與銅、鎳不同。

表 13 不同小球藻濃度單一及混合重金屬等溫吸附參數

| | Metal | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|----|-------|-------------------|----------|--------|---------------------|--------|--------|
| | | a (mg/g) | K (L/mg) | R^2 | K | n | R^2 |
| 單一 | 鉻 Cr | 0.69 | 54.3609 | 0.0003 | 0.6969 | -38.02 | 0.0017 |
| | 銅 Cu | 3.73 | 167.4375 | 0.9145 | 11.0637 | 2.78 | 0.9912 |
| | 鎳 Ni | 4.15 | 150.5625 | 0.8416 | 24.9172 | 1.95 | 0.8471 |
| | 鉛 Pb | - | - | - | - | - | - |
| 混合 | 鉻 Cr | 0.75 | -2.4563 | 0.0328 | 1.2642 | -6.14 | 0.0034 |
| | 銅 Cu | 3.04 | 252.9231 | 0.7848 | 5.8371 | 4.02 | 0.8539 |
| | 鎳 Ni | 3.06 | 2.7620 | 0.9814 | 2.2856 | 2.41 | 0.9989 |
| | 鉛 Pb | - | - | - | - | - | - |



5.1.4 嗜熱嗜酸紅藻重金屬等溫吸附試驗及活性測試

將與中研院生物多樣性中心合作採集分離的嗜熱嗜酸紅藻帕緹塔加爾迪耶里藻(*G. partita*)於 pH 2.5 及銅初始濃度為 25 mg/L，分別以 100、200、500 及 700 mg MLSS/L 不同的藻濃度進行 24 小時等溫試驗，結果如圖 44，顯示雖然紅藻可於 pH 2-4 環境下生存，但在 pH 為 2.5 時，不利於帕緹塔加爾迪耶里藻(*G. partita*)銅重金屬吸附表現，為進一步了解是否過高銅初始濃度抑制帕緹塔加爾迪耶里藻(*G. partita*)的活性，將等溫試驗結束後之紅藻，以氧氣產生速率(OPR)進行紅藻活性測試，結果如圖 45，於光照時，DO 有線性上升之趨勢，可以發現經銅吸附實驗後之紅藻仍能產氧進行光合作用，其 DO 濃度亦隨紅藻濃度增加而增加，顯示藻活性並沒有因為銅添加受到很大影響。

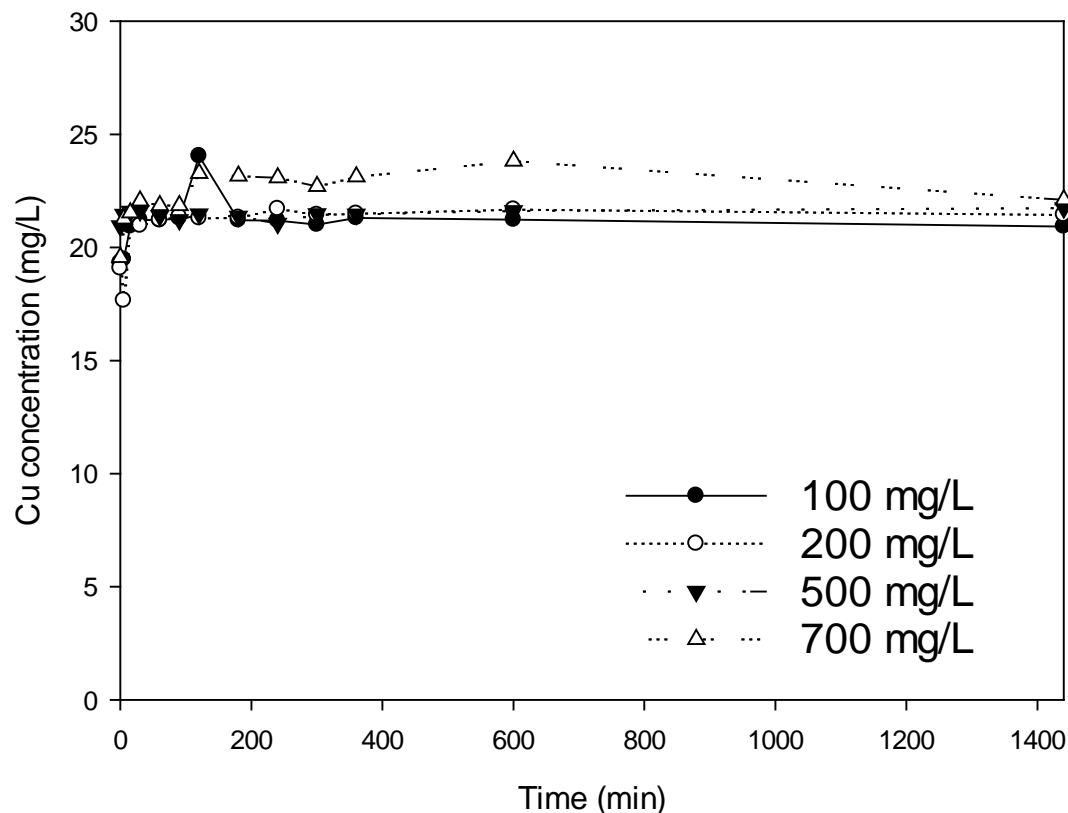


圖 44 不同帕緹塔加爾迪耶里藻濃度銅重金屬吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

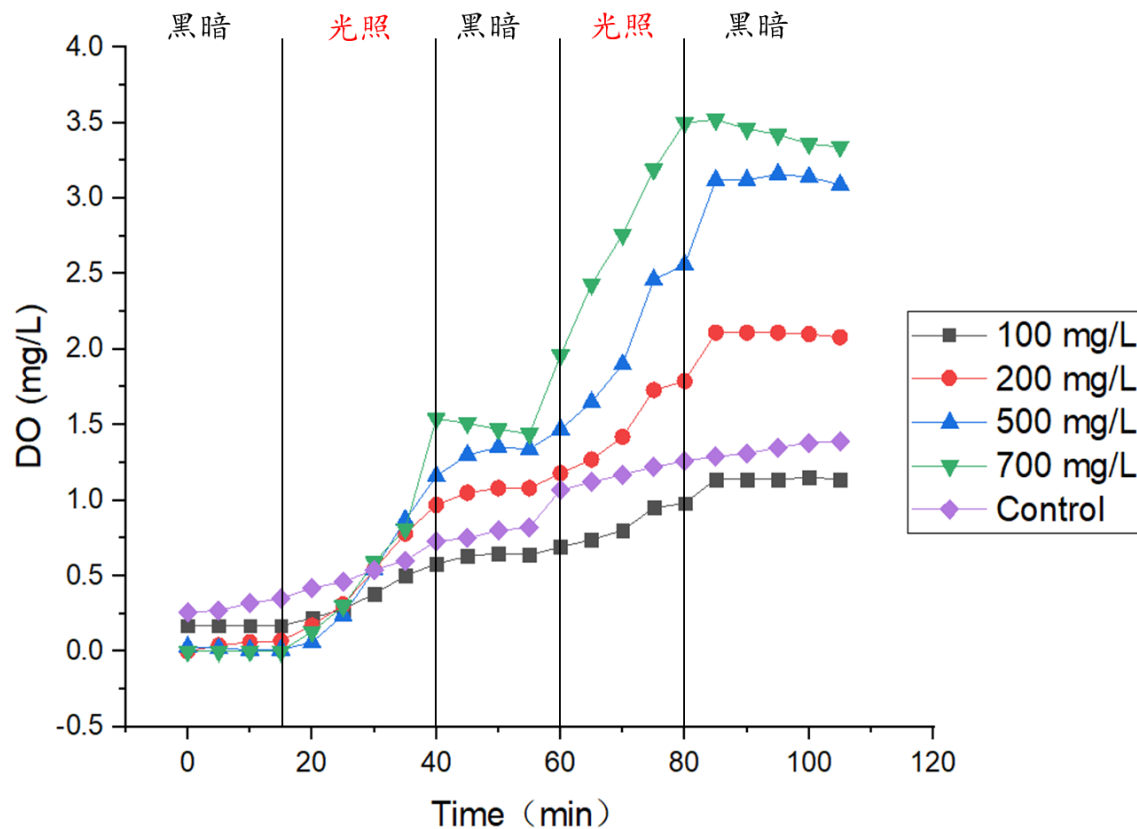


圖 45 帕緹塔加爾迪耶里藻於銅重金屬吸附後之活性測試

隨後先以帕緹塔加爾迪耶里藻(*G. partita*)於 pH 6-7 及銅初始濃度為 2.5 mg/L，以 600 mg MLSS/L 藻濃度進行 6 小時等溫試驗，結果如圖 46，顯示在中性條件下，紅藻可進行良好的銅重金屬吸附試驗，其銅重金屬去除率可達 86%，單位重金屬吸附量為 3.19 mg/g，其較相同小球藻濃度及條件，銅單位重金屬吸附量 4.07 mg/g 低，此應與兩種藻特性、大小(圖 35)及所能提供的吸附面積與官能基等有關。

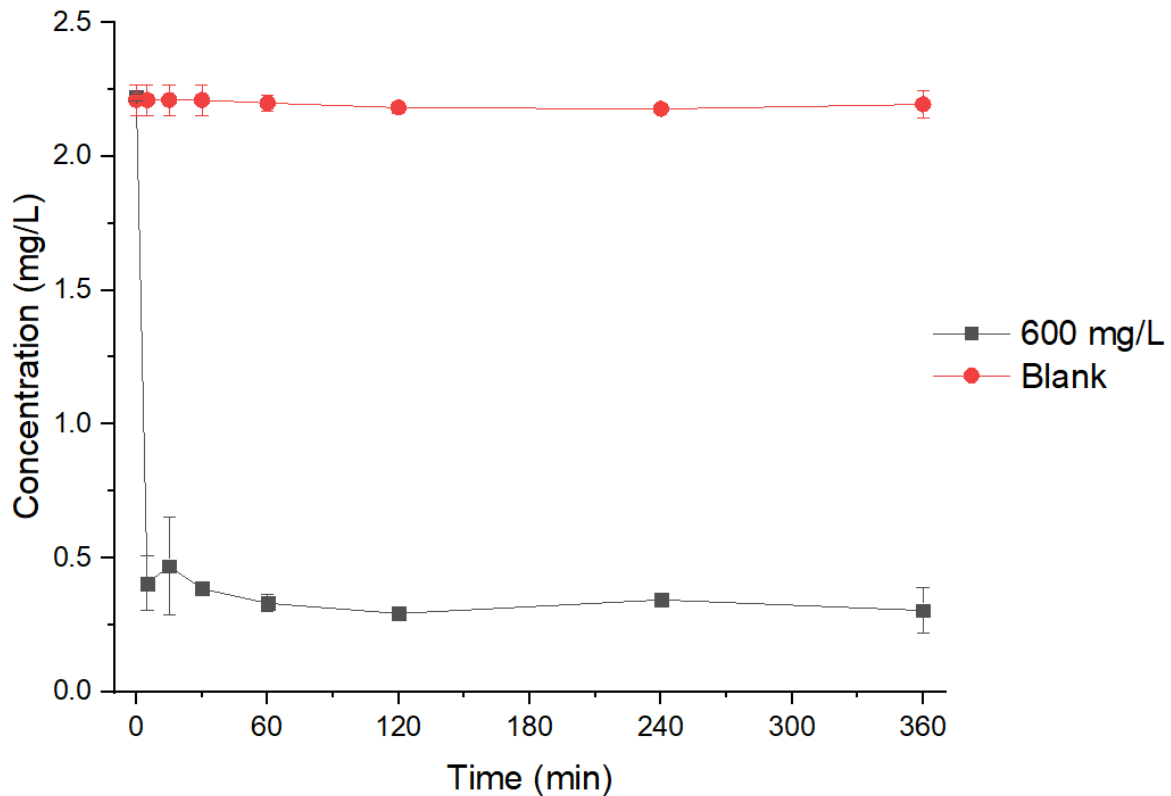


圖 46 帕緹塔加爾迪耶里藻銅重金屬吸附表現

為進一步了解嗜熱嗜酸紅藻於不同藻類濃度之銅重金屬初始濃度 2.5 mg/L 吸附表現，以帕緹塔加爾迪耶里及最大加爾迪耶里混藻 (*G. partita* & *maxima*) 300、600 及 900 mg MLSS/L 進行 6 小時吸附試驗，結果如圖 47、48，其 300、600 及 900 mg MLSS/L 之去除率及銅重金屬單位吸附量分別為 87%、97%、98% 及 6.73、3.83、2.55 mg/g，顯示銅金屬去除率隨 MLSS 濃度增加而增加，其平衡濃度隨 MLSS 增加而下降，單位吸附量則隨 MLSS 濃度增加而下降，其 600 mg MLSS/L 相較於單一帕緹塔加爾迪耶里 (*G. partita*) 有較佳之吸附表現。將其以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附式進行擬合，結果如表 14，其擬合結果 R^2 值皆可達 0.95 以上，其吸附行為可能為單層或多層吸附，預測最大單位吸附量為 6.32 mg/g，惟其平衡濃度仍較低，將以 300 mg MLSS/L 之紅藻濃度再進行不同重金屬初始濃度試驗，以取得更進一步的吸附動力訊息。



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

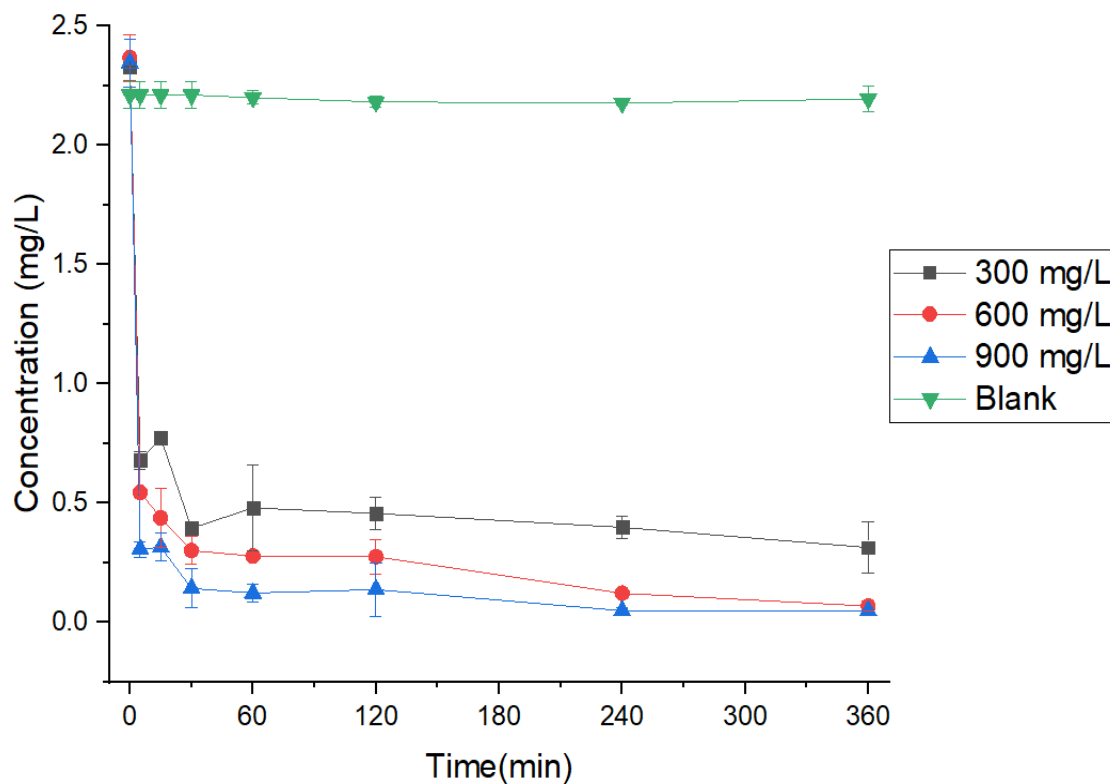


圖 47 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬吸附表現

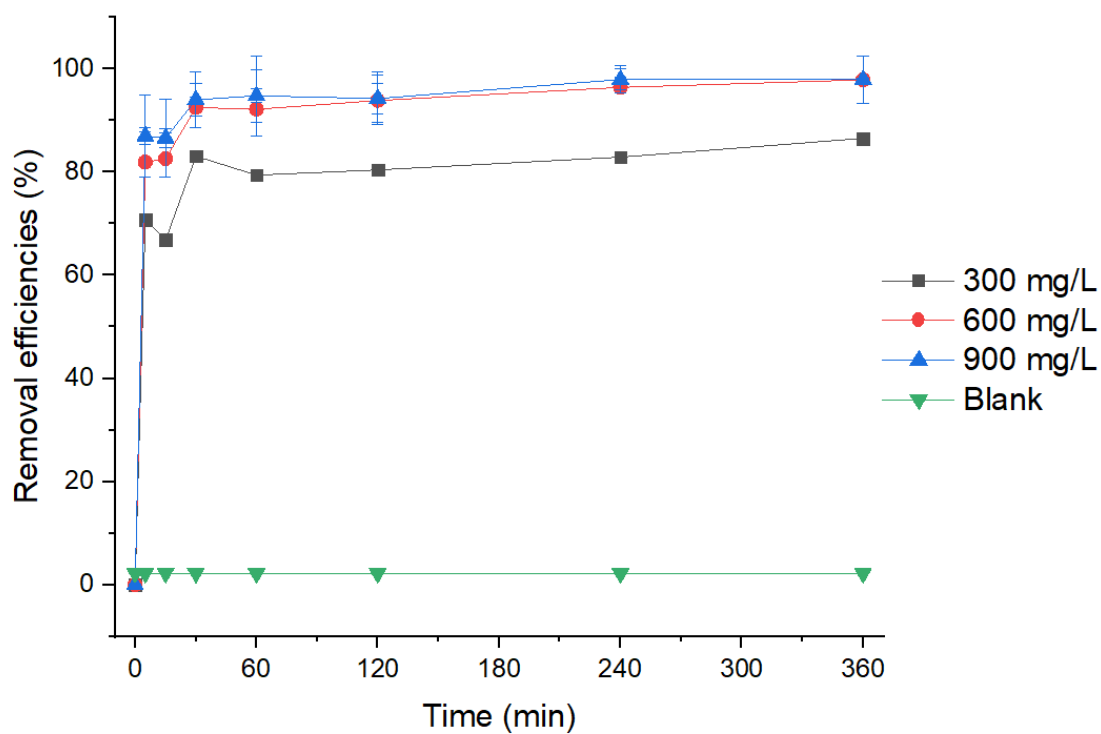


圖 48 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬去除率



表 14 不同嗜熱嗜酸紅藻濃度銅重金屬等溫吸附參數

| Metal | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|-------|-------------------|----------|----------------|---------------------|------|----------------|
| | a (mg/g) | K (L/mg) | R ² | K | n | R ² |
| 銅 Cu | 6.32 | 6.9386 | 0.9663 | 7.3455 | 2.06 | 0.9527 |

以帕緹塔加爾迪耶里及最大加爾迪耶里混藻 (*G. partita* & *maxima*) 300 mg MLSS/L 進行 6 小時不同銅重金屬初始濃度 0.5、5、8、10 mg/L 吸附試驗，結果如圖 49，其 0.5、5、8 及 10 mg/L 之去除率及銅重金屬單位吸附量分別為 73%、40%、28%、17% 及 1.14、8.17、8.11、7.63 mg/g，隨著銅重金屬濃度提高，平衡時銅濃度越高，並以 Langmuir 及 Freundlich 等溫吸附式進行擬合，而 Langmuir 等溫吸附式常用於單層的吸附現象，結果如表 15，以 Langmuir 擬合的結果 R² 可達 0.9996 較 Freundlich 等溫吸附式佳，預測最大單位吸附量為 8.58 mg/g。

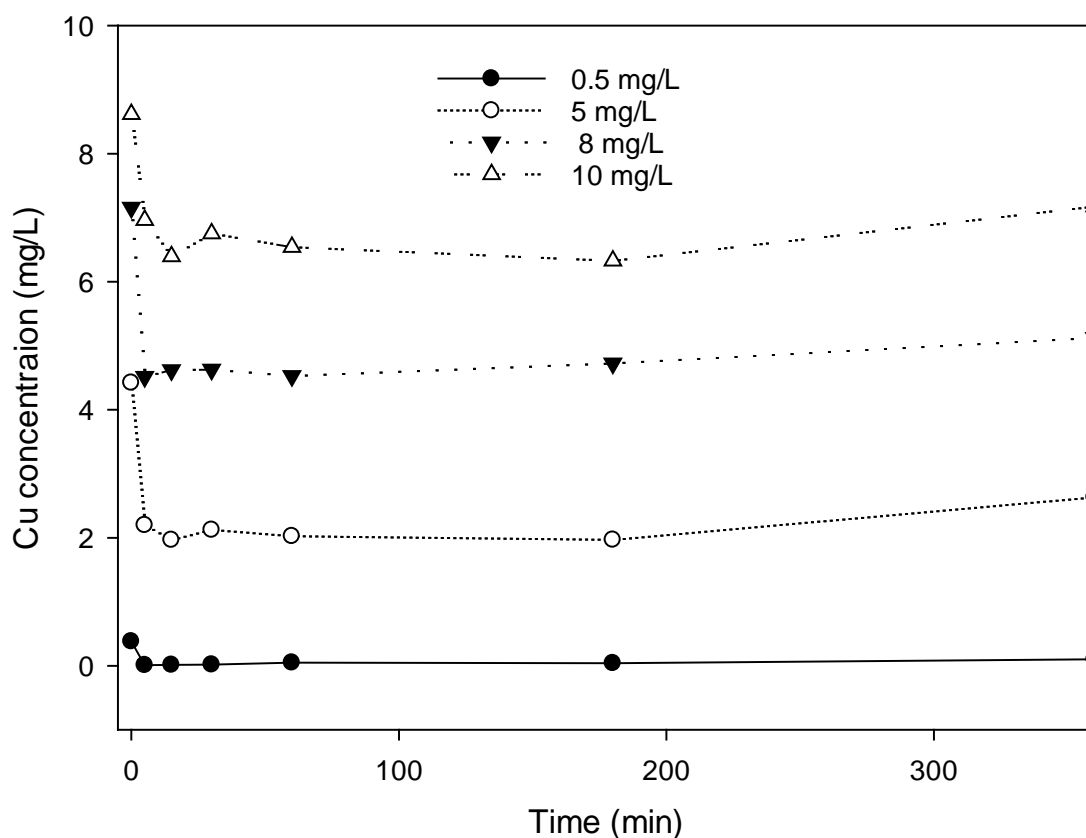


圖 49 嗜熱嗜酸紅藻不同銅重金屬濃度吸附表現

表 15 嗜熱嗜酸紅藻不同銅重金屬等溫吸附參數

| Metal | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|-------|-------------------|----------|----------------|---------------------|------|----------------|
| | a (mg/g) | K (L/mg) | R ² | K | n | R ² |
| 銅 Cu | 8.58 | 3.7857 | 0.9996 | 4.4854 | 2.47 | 0.9442 |



5.2 微藻固定化等溫吸附試驗

考量到以 CA 法固定化後之藻球經特定時間操作，是否會有脆化、瓦解等，造成藻類釋出之情況，故在進行吸附試驗前先取四種固定化藻種之澄清液，做定量片計數，觀察藻類經過 9 天操作時間後，藻類從藻球中釋出之情況與數量，圖 50 為固定化藻類於溶液中釋出之數量百分比，從左到右依序為羊角月牙藻、兩生紅球藻、四尾柵藻、小球藻，數量百分比依序為 $0.4 \pm 0.6\%$ 、 $0.04 \pm 0.01\%$ 、 $0.3 \pm 0.2\%$ 、 $1.3 \pm 0.3\%$ ，釋出最多者小球藻，但整體而言只有 1.3%，並不是太大量釋出，固定化後之藻球經操作 9 天後，仍能將大部分藻類維持在藻球內，對於固定化後藻類再釋出情形可有限度的避免，亦可作為後續四尾柵藻進行固定化微藻重金屬等溫吸附實驗的參考。

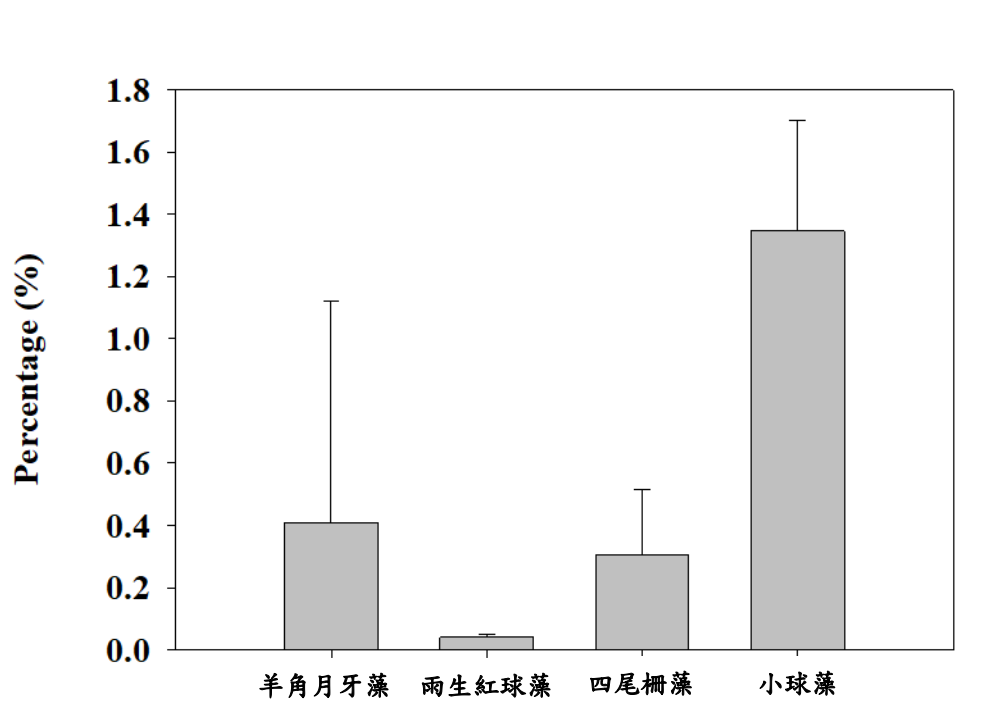


圖 50 CA 法固定化藻類於溶液中釋出之數量百分比

因實驗室先期試驗以固定化的四尾柵藻有較佳的氮磷去除能力，故外掛式固定微藻膜生物反應槽，將先以固定化四尾柵藻進行重金屬吸附實驗，於試驗前，因固定化需利用海藻酸鈉將藻類進行包覆，為了解固定化材料對於重金屬吸附影響，以海藻酸鈉球(無藻)及海藻酸鈉藻球(含藻)進行 6 小時等溫吸附試驗，其混合金屬初始值設定為 2.5 mg/L，海藻酸鈉球(無藻)及海藻酸鈉藻球(含藻)分別為 100% 海藻酸鈉及 50% 海藻酸鈉與 50% 四尾柵藻，製作總量皆為 100 mL，其固定化四尾柵藻濃度為 1300-3500 mg/L，結果如圖 51，對鉛、銅、鎳，海藻酸鈉球與四尾柵藻球的平衡吸附濃度相當，顯示海藻酸鈉對重金屬有顯著



第五章 結果與討論

吸附效果，有無四尾柵藻相較起來吸附效果較不明顯，而重金屬鉻之吸附表現，固定化四尾柵藻球較海藻酸鈉球可達到更低之平衡濃度，約可提升2倍以上之吸附效果，對於鉻($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)帶負電之金屬離子團，藻球可能因其表面官能基或主動吸附行為等，而有助於鉻之吸附。

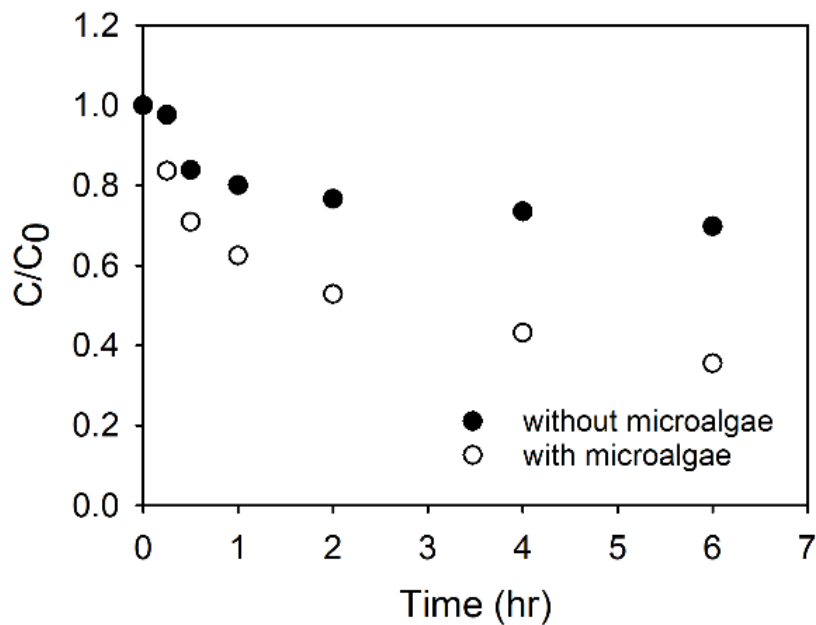


圖 51 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鉻之吸附

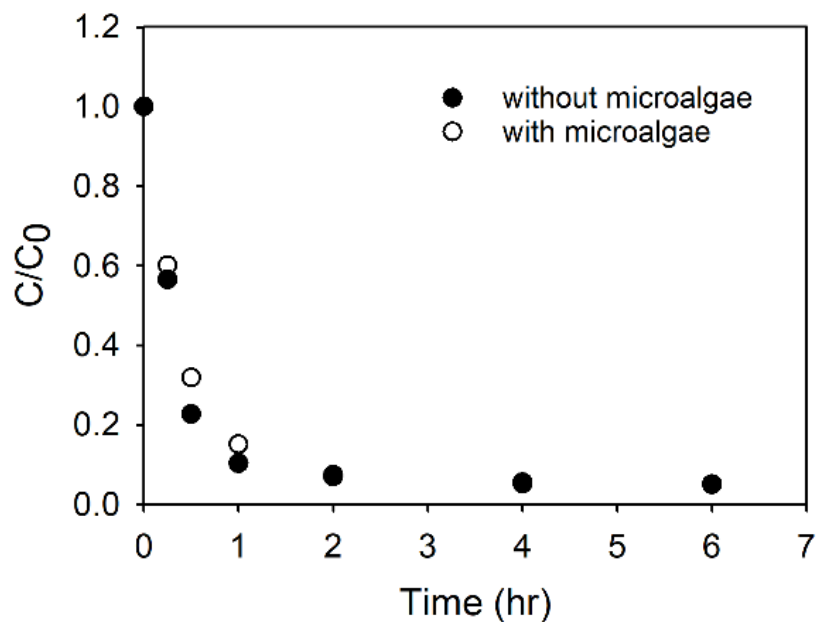


圖 52 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬銅之吸附



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

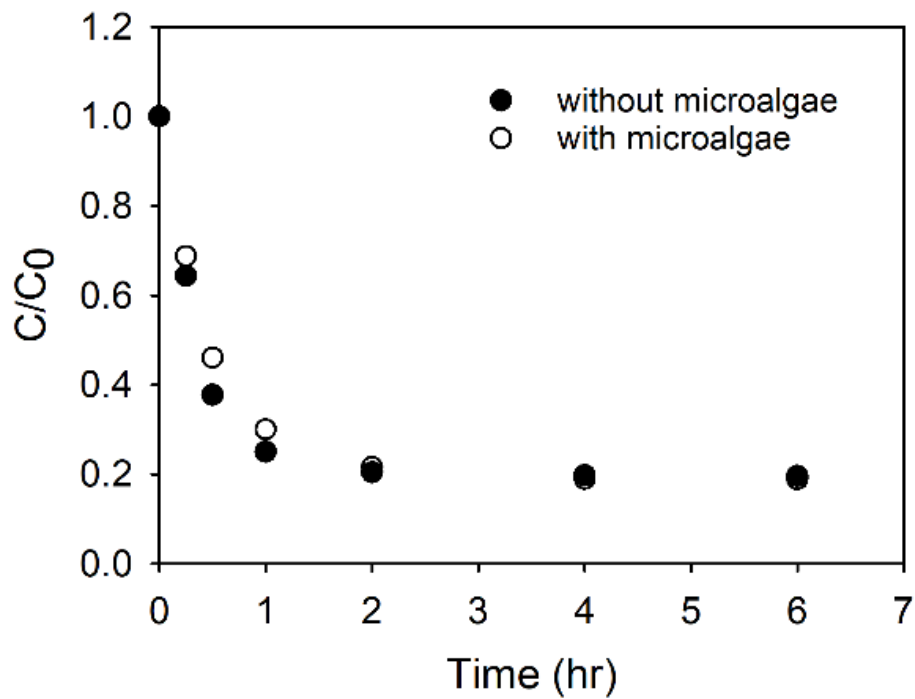


圖 53 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鎳之吸附

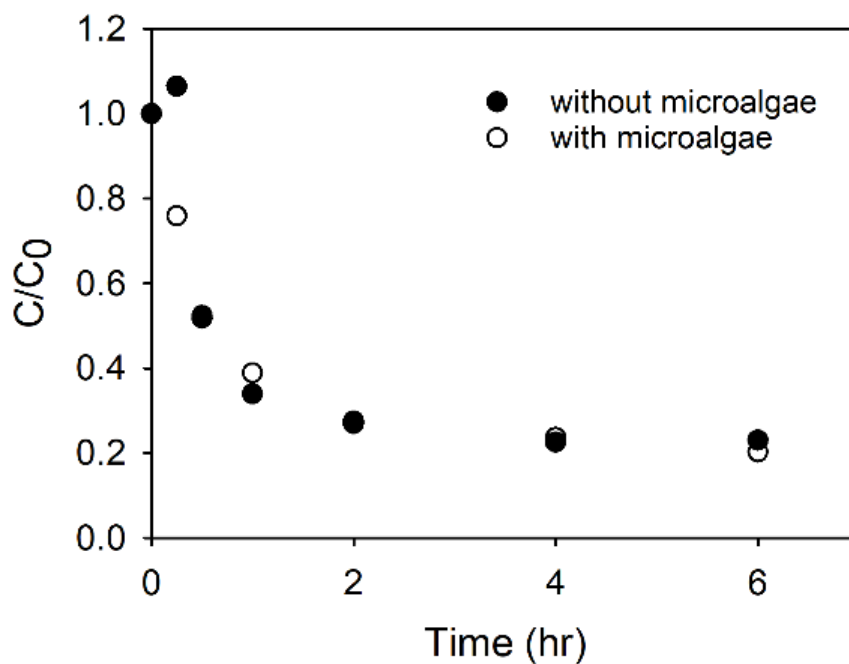


圖 54 海藻酸鈉球與固定化藻球重金屬鉛之吸附

5.3 微藻膜生物反應槽重金屬吸附試驗

5.3.1 外掛式微藻膜生物反應槽

本計畫延續先期運行之外掛式固定微藻膜生物反應槽，並進行各項參數調



整，期能使薄膜系統更趨穩定及延緩薄膜積垢，目前所使用的系統參數分別如表 16，其外掛式微藻膜生物反應槽各項單元如圖 55-59 所示。先前在陶瓷膜清洗方面，採用非線上清洗，其清洗藥劑配方為先浸泡 1% 氫氧化鈉(NaOH)加上 0.1% 次氯酸鈉(NaClO)溶液及置於超音波震盪器中震盪 30 分鐘，再浸泡於 0.1 M 鹽酸(HCl)及置於超音波震盪器中震盪 30 分鐘，最後再以 DI 水清洗完成。近期將次氯酸鈉藥劑濃度提升至 1%，並加入加熱程序，薄膜清洗程序修正為浸泡於 65°C 之 1% NaOH 與 1% NaClO 的鹼液中 30 分鐘，將薄膜以 DI 水沖洗後再浸泡於 65°C 之 0.1 M HCl 中 30 分鐘，取出薄膜以 DI 水再次沖洗，以加強清洗效果，而在薄膜積垢部分，以螢光激發與發射陣列光譜儀(Fluorescence excitation–emission matrix spectrofluorometer, EEM)進行水中有機物及薄膜表面有機物檢測，可發現造成薄膜積垢的原因主要為藻類分泌之胞外聚合物，因此未來可考慮採用加入水解蛋白酶作為清洗薄膜用，以期達到更佳的清洗效果。

表 16 外掛式微藻膜生物反應槽操作參數

| Mode | Continuous filtration | Intermittent filtration (4 mins on/1 min off) |
|--------------------------|---------------------------|--|
| Type | Free or Immobilized algae | Free or Immobilized algae |
| Constant TMP (bar) | 0.21/0.76 | 0.3 |
| Crossflow velocity (m/s) | 3 | 3 |
| Initial MLSS (mg/L) | 1200 | - |
| HRT (h) | 24/12 | 24 |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

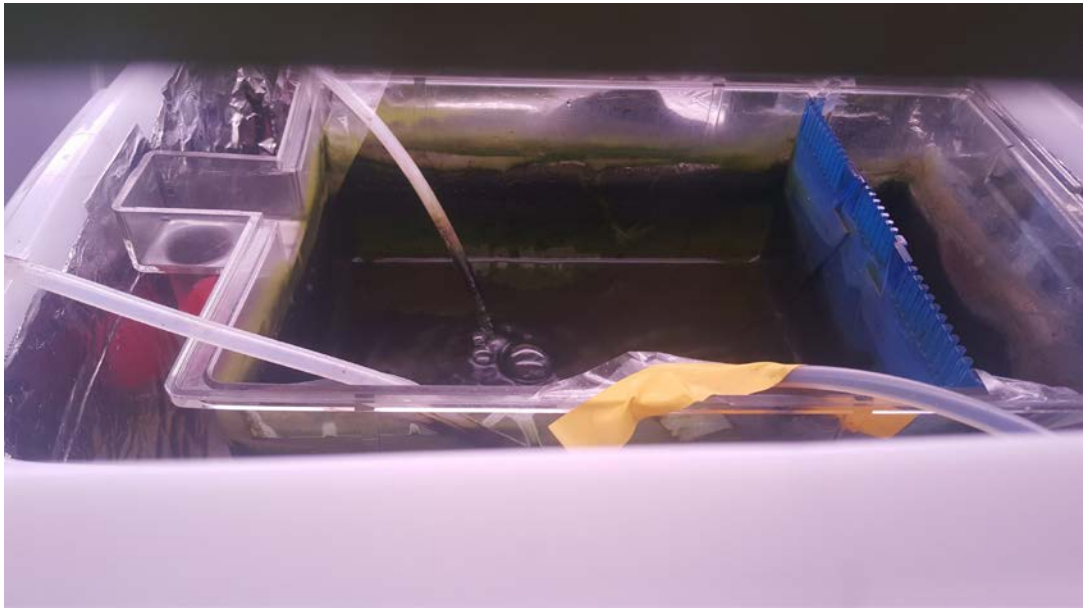


圖 55 微藻生物反應槽

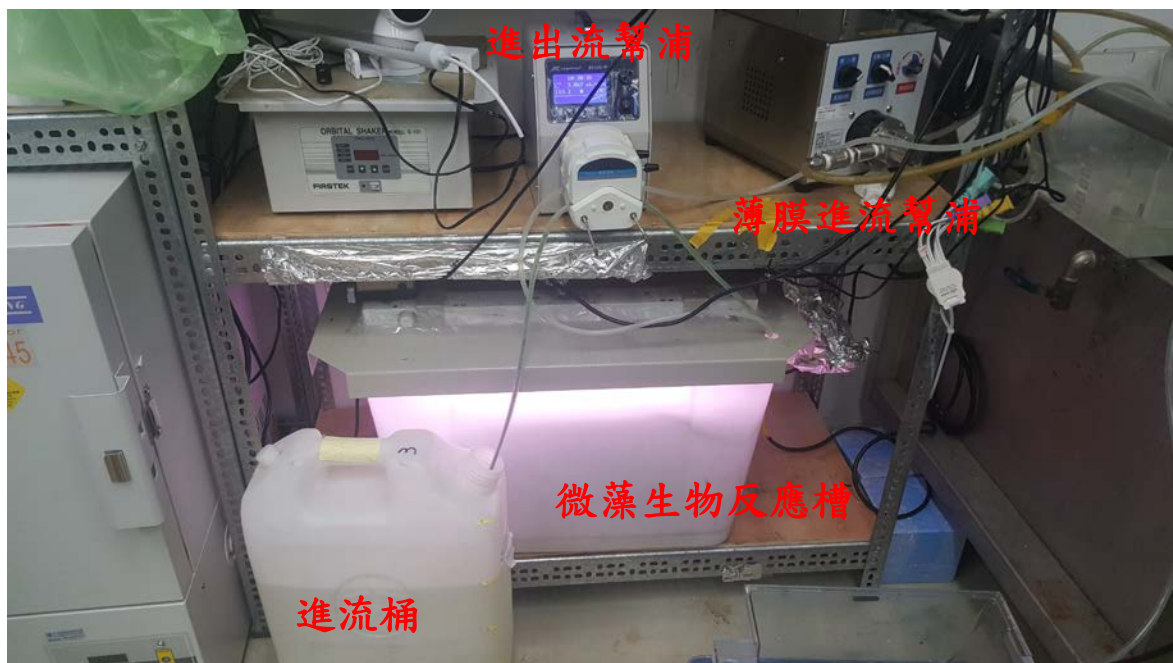


圖 56 微藻生物反應槽進出流設備

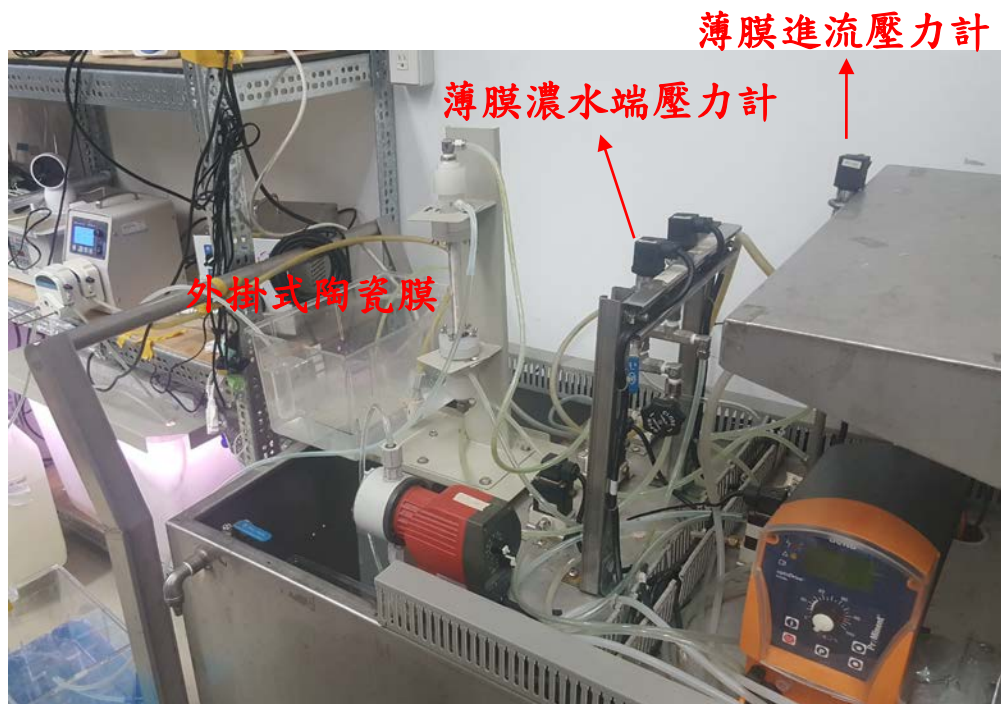


圖 57 高壓陶瓷膜過濾系統



圖 58 高壓薄膜過濾液收集系統



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究



圖 59 高壓膜儀控裝置

依據批次等溫吸附試驗結果，以銅及鎳去除較佳，故以外掛式微藻膜生物反應槽進行連續流合成地下水重金屬鎳的去除，合成地下水成分(Ito et al., 2012)如表 17，進流水力停留時間(HRT)為 12 小時，共運行 72 小時，薄膜系統以 0.76 bar 的跨膜壓力連續過濾方式運作，每 12 小時清洗一次薄膜，期間進行兩次薄膜出流流量記錄，結果如圖 60，顯示薄膜清洗後可有相似之薄膜出流通量下降趨勢。

表 17 合成地下水成分

| Compound | Concentration (mg/L) | Compound | Concentration (mM) |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| MgSO ₄ ·7H ₂ O | 20 | NH ₄ Cl | 2.0 |
| Na ₂ SO ₄ | 10 | K ₂ HPO ₄ | 0.23 |
| CaCl ₂ ·2H ₂ O | 0.67 | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.040 |
| NaHCO ₃ | 8.0 | | |

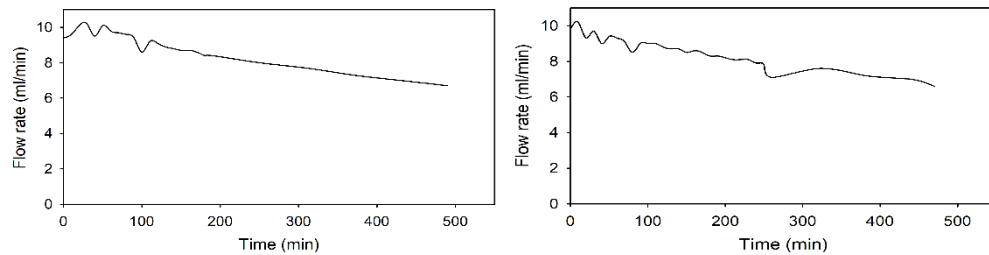


圖 60 外掛式微藻膜生物反應槽薄膜出流水通量

在外掛式微藻膜生物反應槽進行合成地下水重金屬鎳吸附實驗中，進流重金屬鎳濃度為 1.70 mg/L，實驗藻種為固定化四尾柵藻，藻類濃度約 2020 mg/L。圖 61 為進流、反應槽內與薄膜出流水重金屬鎳濃度，結果顯示，前 30 小時重金屬鎳在反應槽與出流水濃度皆低於偵測極限，在第 42 小時反應槽內偵測到鎳濃度約 0.027 mg/L，在 72 小時達到 0.06 mg/L (去除率 96%)，在薄膜出流水最高出流濃度為 0.02 mg/L，去除效率約有 99%，反應槽內與薄膜出流水中鎳濃度雖有持續增加現象，但仍維持相當低的濃度(<0.02-0.06)，可見薄膜仍具有鎳之去除能力並可維持良好出水水質，在 HRT 12 小時下，於試驗終了固定化四尾柵藻約可達到 24.36 mg/g 重金屬鎳之吸附量。

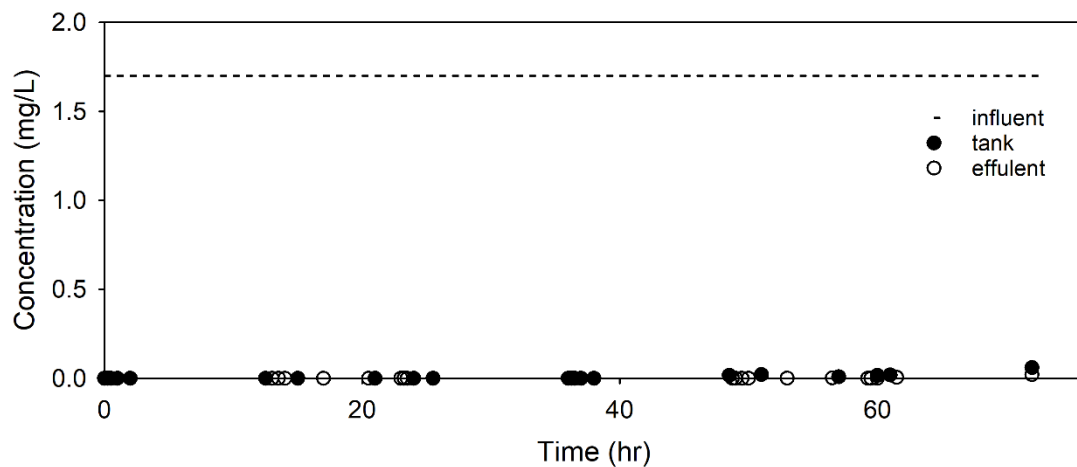


圖 61 外掛式微藻膜生物反應槽進流、槽內與薄膜出流水鎳去除表現

5.3.2 沉浸式微藻膜生物反應槽

本研究團隊，為利於外掛式及沉浸式陶瓷膜之微藻膜生物反應槽對比，除原有之外掛式陶瓷膜系統業已完成沉浸式陶瓷膜系統的架設，沉浸式微藻薄膜生物反應槽選用 0.1 μm 孔徑及 0.03 m^2 膜面積的陶瓷膜，利用曝氣盤於系統中曝氣，以減緩薄膜積垢產生，配合系統低薄膜過濾通量操作，目前無需進行薄膜系統積垢清理即可使薄膜系統的壓力控制在 < 2 kPa，其沉浸式微藻膜生物反應槽系統如圖 62 及 63，相關操作參數如表 18。



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

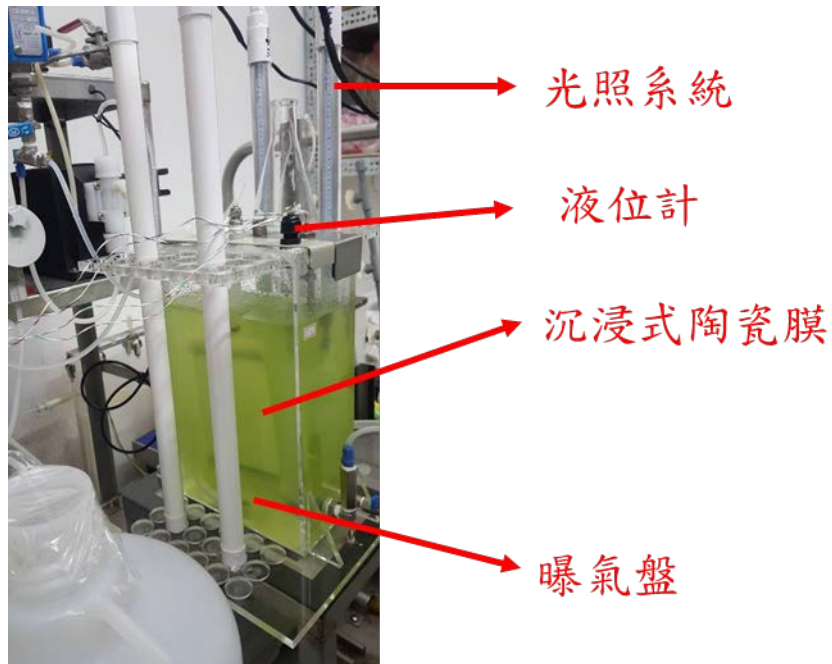


圖 62 沉浸式微藻膜生物反應槽(關燈)

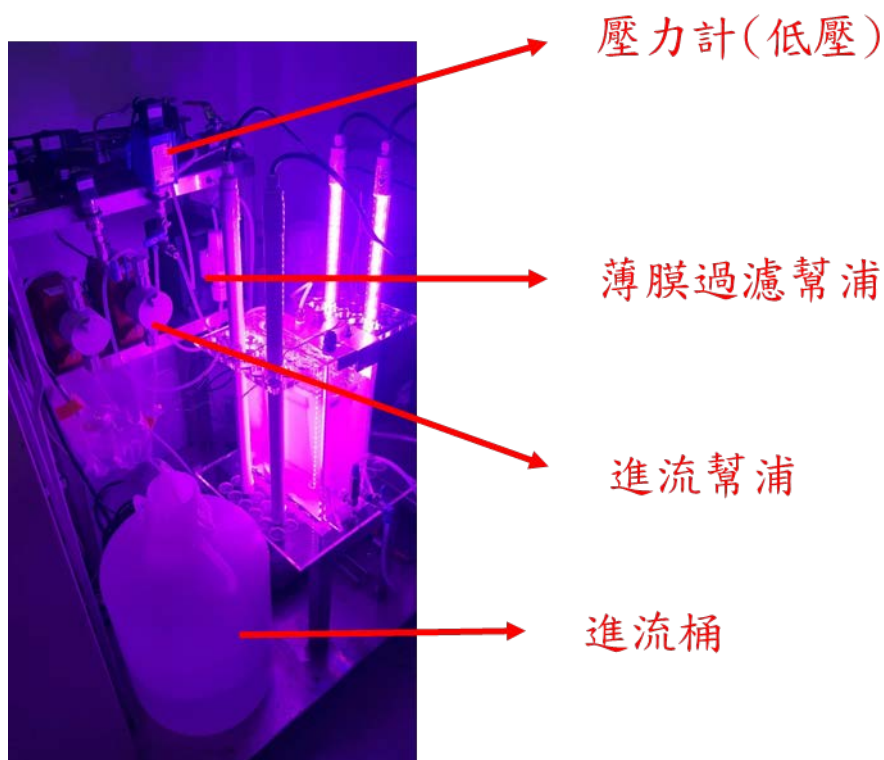


圖 63 沉浸式微藻膜生物反應槽(開燈)



表 18 沉浸式微藻膜生物反應槽操作參數

| Mode | Intermittent filtration (3 mins on/1 min off) |
|---|--|
| Type | Free algae |
| Constant Flux (L/m ² -h, LMH) | 6.31 |
| Light intensity (PPFD, $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) | 200 |
| Reactor volume (L) | 5 |
| Membrane pore size (μm) | 0.1 |
| Membrane surface area (m ²) | 0.03 |
| Day-dark cycle | 12 h: 12 h |
| Aeration (L/min) | 0.5-1 |
| TMP (kPa) | < 2 |
| HRT (h) | 24 |

以沉浸式微藻膜生物反應槽進行間歇合成地下水混合重金屬吸附試驗，進流水力停留時間(HRT)為 24 小時，共運行 72 小時，依批次試驗結果，以小球藻表現較佳，故以小球藻為實驗藻種，藻類濃度約為 700 mg/L，其混合重金屬吸附試驗結果如圖 64-67，鉻金屬進流濃度為 2.17 mg/L，隨時間增加槽內鉻濃度越接近進流濃度，槽內去除率由 46%降至負值，單位吸附量也由 7.39 mg/g 降至負值，而薄膜出流水鉻濃度較反應槽內低，也隨時間增加濃度至約 1.5 mg/L，鉻金屬可由薄膜貢獻約 20-30%去除率，於 72 小時操作後仍可維持約 32%的整體去除效率；銅金屬進流濃度為 0.61 mg/L，隨時間增加槽內銅濃度逐漸趨近 0.5 mg/L，槽內去除率由 58%降至 30% (單位吸附量由 2.63 mg/g 提升至 3.73 mg/g)，薄膜出流水之銅濃度最終濃度約為 0.006 mg/L (系統單位吸附量由 4.26 mg/g 提升至 11.56 mg/g)，銅金屬仍由薄膜系統維持在 90%去除率；鎳金屬進流濃度為 1.25 mg/L，隨時間增加槽內鎳濃度增加仍維持小於 0.4 mg/L，槽內去除率由 89%降至 72% (單位吸附量由 8.32 mg/g 提升至 18.66 mg/g)，薄膜出流水之鎳濃度最終濃度約為 0.08 mg/L (系統單位吸附量由 8.96 mg/g 提升至 24.11 mg/g)，銅金屬仍由薄膜系統維持在 93%以上去除率；鉛金屬進流濃度為 0.44 mg/L，隨時間增加槽內鎳濃度增加仍維持小於 0.2 mg/L，槽內去除率由 70%降至 64% (單位吸附量由 2.15 mg/g 提升至 5.85 mg/g)，薄膜出流水之鎳



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

濃度最終濃度約為 0.06 mg/L (系統單位吸附量由 2.83 mg/g 提升至 7.86 mg/g)，鎳金屬仍由薄膜系統維持在 85% 以上去除率。整體而言，合成地下水混合金屬試驗，以小球藻作為試驗藻種，可提供系統良好的重金屬吸附效果，槽內單位總吸附量約為 30 mg/g，系統單位吸附量約為 58 mg/g，其吸附行為大致與批次實驗相符，惟因銅濃度較鎳低，在銅鎳競爭吸附與批次實驗略有不同，此應與 3.3.2.2 提及的競爭吸附有關，鎳的濃度提高產生的遮蔽效應而降低銅被吸附的量，導致鎳的槽內吸附效果較銅佳，而薄膜系統亦可提供整體銅、鎳、鉛 86% 以上去除率及鉻 32% 以上去除率。

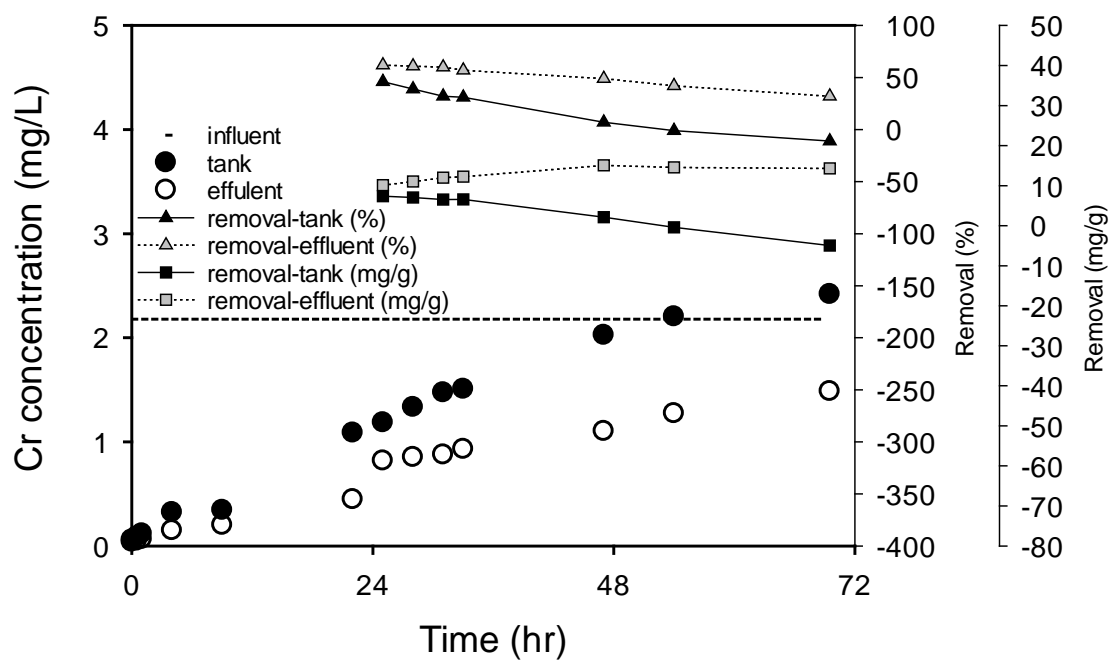


圖 64 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鉻金屬吸附表現



第五章 結果與討論

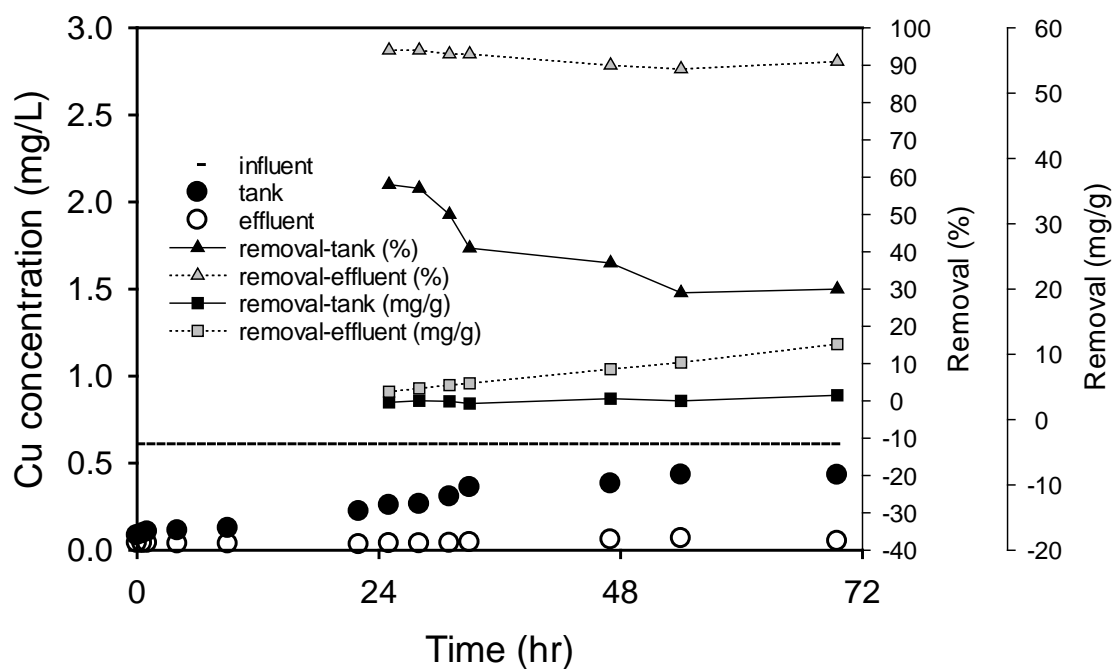


圖 65 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水銅金屬吸附表現

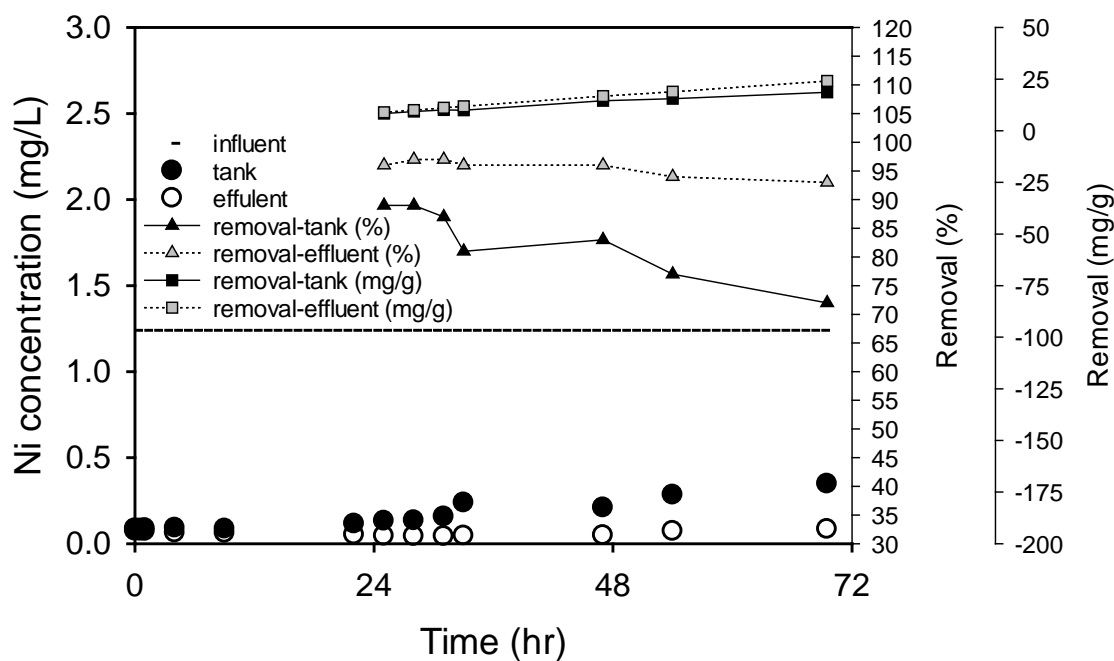


圖 66 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鎳金屬吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

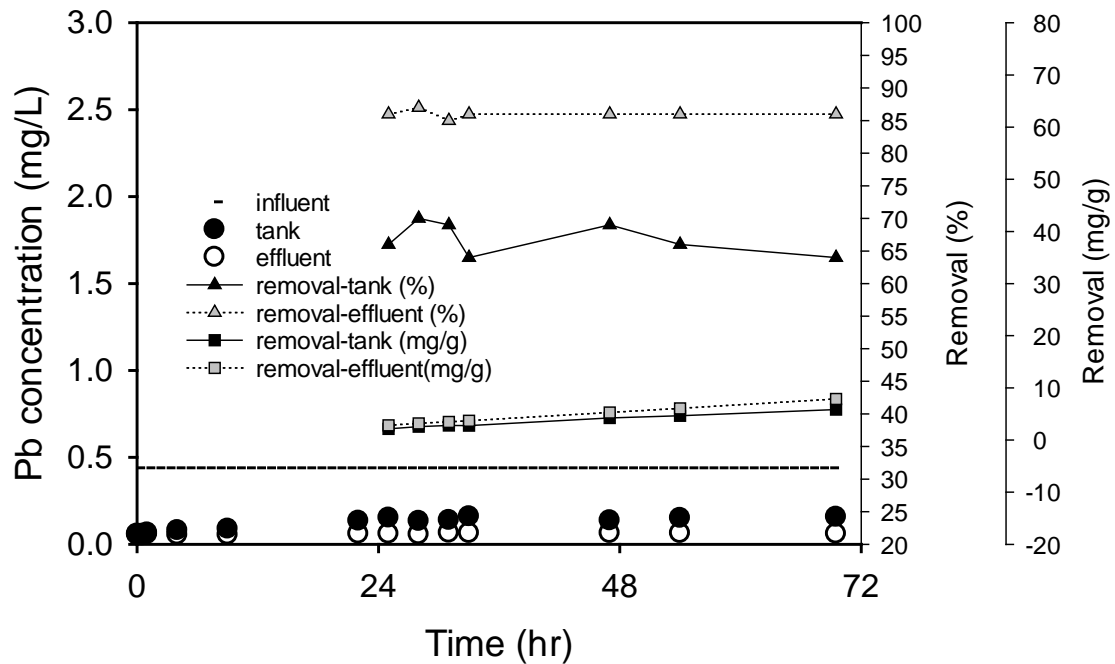


圖 67 沉浸式微藻膜生物反應槽合成地下水鉛金屬吸附表現

5.4 實際地下水重金屬吸附試驗

5.4.1 實際地下水採樣

依據批次試驗結果，系統對於鎳、銅有較好之吸附及去除能力，檢視土壤及地下水污染整治網列管場址，選定台中某地下水污染場址，其於 101 年由台中市環保局執行「臺中市大里區光正路土壤及地下水污染調查及查證計畫」，由環保監測井採樣分析，發現其土壤及地下水重金屬鎳及鉻濃度皆超過土壤及地下水重金屬污染管制標準，並開始執行土壤及地下水污染控制迄今，該場址已於 108 年 7 月停工並移除廠內所有設備及污染來源，並以現地地下水抽出處理法，以水處理設備(圖 68)進行地下水污染整治。



圖 68 受污染地下水現址之水處理設備



第五章 結果與討論

受污染現地地下水以監測井地下水採樣方法 (NIEA W103.55B)進行地下水採樣，並進行相關水質項目分析，為確保樣品具有代表性，在採樣前以井柱水體積置換法並使用貝勒管進行洗井，現場採樣照片如圖 69 所示。



圖 69 受污染地下水現場採樣照片



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

在洗井時，pH 值、導電度測值須符合連續三次 pH 值 ± 0.1 及導電度 $\pm 3\%$ 之穩定範圍或以 5 倍井體積洗井後方完成洗井動作，洗井詳細資料與測值如表 19 所示，而洗井結束時水位面至井口深度為 21.0 m 接著在洗井後兩小時內以貝勒管進行採樣，並以樣品瓶接取水樣，採樣過程貝勒管以緩慢之速度上升或下降，以避免造成井水之擾動而導致氣提或曝氣作用，並以現場樣品空白以及運送空白樣品進行水樣之品質管制，惟貝勒管為一次性使用，故無設備空白。

表 19 監測井資料及洗井與採樣測值

| 監測井資料 | | | 數值 | | |
|----------------|--------------|------|-------------------------------------|--------------|------------------------------|
| 井管內徑 (吋) | | | 2 | | |
| 井址座標 | | | E(X)：221131.751 N(Y)：2665379.337 | | |
| 設置日期 | | | 民國 101 年 3 月 18 日 | | |
| 井頂至井篩深度 (m) | | | 19.174-25.174 | | |
| 水位面至井口深度 (m) | | | 22.3 | | |
| 井底至井口深度 (m) | | | 25.174 | | |
| 井水深度 (m) | | | 3 | | |
| 井水體積 (L) | | | 6 | | |
| 洗井開始時間 (時/分) | | | 09:45 | | |
| 時間 | 汲出水體積 (L) | pH 值 | 導電度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 溶氧 (mg/L) | 溫度 ($^{\circ}\text{C}$) |
| 10:06 (時/分) | 12 | 7.10 | 324 | 4.89 | 25.7 |
| 10:08 (時/分) | 15 | 6.94 | 325 | 4.70 | 25.6 |
| 10:13 (時/分) | 18 | 6.81 | 328 | 4.14 | 25.7 |

於井採集約 50 L 地下水水樣，現場檢測水樣之 pH 值、導電度、溫度，分析水樣於現場以 $0.45\ \mu\text{m}$ 之濾紙過濾水樣，重金屬樣本亦於現場進行酸化，將水樣保存於冰桶帶回實驗室，檢測過濾前後之 pH 值、導電度、溫度、COD 以及過濾後之陰離子濃度與溶解性有機碳 (DOC)，並將未過濾水樣經微波消化及過濾且酸化後之水樣進行重金屬檢測，詳細結果如表 20 所示，依據環保署第二類地下水污染管制表標準，該監測井所採集的溶解性鎳及鉻均未達監測及管制標準，然而消化後的總鎳及鉻可分別達 1.24 mg/L 及 1.075 mg/L，推測可能



為現址污染整治時進行地下水現地化學還原法時投加藥劑所產生的還原沉澱物所致，其餘測值無異常，採集之實際地下水主要含有氯、硝酸鹽及硫酸鹽等陰離子。

表 20 實際地下水採樣相關水質參數

| 樣品 | 實際地下水 水樣 (未過濾) | 實際地下水 水樣 (過濾) | 現場空白 | 運送空白 | 管制標準 |
|--------------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| pH 值 | 7.39 | 7.34 | 6.01 | 6.03 | — |
| 導電度($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 323 | 306 | 0.97 | 2.40 | — |
| DOC (mg/L) | 1.789 | 1.537 | 2.114 | 1.79 | — |
| 溫度 ($^{\circ}\text{C}$) | 24.6 | 24.5 | 25.5 | 25 | — |
| SCOD (mg/L) | 16 | 7 | 3 | 13 | — |
| TCOD (mg/L) | 21 | 21 | — | — | — |
| Cr (mg/L) | 1.24 | 0.106 | ND | ND | 0.50 |
| Cu (mg/L) | — | ND | ND | ND | 10 |
| Ni (mg/L) | 1.075 | 0.471 | ND | ND | 1.0 |
| Pb (mg/L) | — | ND | ND | ND | 0.10 |
| F ⁻ (mg/L) | — | 0.172 | 0.071 | 0.065 | 8.0 |
| Cl ⁻ (mg/L) | — | 11.995 | 0.311 | 0.195 | — |
| NO ₂ ⁻ (mg/L) | — | 0.094 (0.007 as N) | — | — | 10 as N |
| NO ₃ ⁻ (mg/L) | — | 25.193 (1.800 as N) | 0.132 (0.009 as N) | 0.133 (0.010 as N) | 100 as N |
| SO ₄ ²⁻ (mg/L) | — | 37.390 | 0.223 | 0.258 | — |
| PO ₄ ³⁻ (mg/L) | — | 0.109 | 0.067 | — | — |

5.4.2 實際地下水微藻膜生物反應槽吸附試驗

由於沉浸式微藻膜生物反應槽較外掛式易操作，雖海藻酸鈉包覆四尾柵藻之固定化四尾柵藻有相當良好的重金屬吸附能力，惟欲先釐清微藻本身所能吸附重金屬能力，故以沉浸式微藻膜生物反應槽，小球藻為實驗藻種進行實際地下水微藻膜生物反應槽吸附試驗，進流水力停留時間(HRT)為 24 小時，採間接過濾操作，共運行 72 小時(3 個水力停留時間)，小球藻濃度為 1100 mg/L，進流實際地下水經微波消化後，總鉻、鎳濃度分別為 0.38 mg/L 及 0.78 mg/L，溶解性鉻、鎳濃度分別為 0.106 mg/L 及 0.471 mg/L，總鉻、鎳濃度推測主要因水



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

樣中還原沉澱物多寡所影響。其實際地下水微藻膜生物反應槽吸附試驗結果如圖 70 及 71 所示，初始反應槽內為合成地下水溶液，隨時間增加重金屬鉻濃度累積，在 24 小時(第一個 HRT)後反應槽內重金屬鉻濃度約與溶解性鉻濃度相當(0.109 mg/L)，槽內溶解性鉻濃度有略增之勢，推測重金屬鉻可能由還原沉澱物溶出或藻對於鉻吸附速率較慢等累積所致，惟薄膜出流水仍維持溶解性鉻小於 0.12 mg/L，與合成地下水有相同重金屬吸附及去除趨勢，薄膜可貢獻約 20-37% 去除率，整體溶解性鉻去除率隨時間由 37% 降至負值；溶解性鎳金屬於初始反應槽內濃度上升不明顯，於 72 小時其槽內溶解性鎳仍在 0.02 mg/L 以下，槽內溶解性鎳去除率可達 95% 以上，其單位溶解性鎳吸附量由 2 mg/g 提升至 5.82 mg/g，薄膜出流水溶解性鎳去除率亦在 96-98%，系統之單位溶解性鎳吸附量由 2 mg/g 提升至 5.95 mg/g。由於實際地下水含有眾多之離子可能干擾小球藻對於重金屬的吸附行為，且實際地下水中可能含有還原沉澱物溶出問題，尤以鉻吸附行為較複雜，整體而言，微藻膜生物反應槽對實際地下水中鎳有良好的吸附及去除效果，並可提升其出水水質，可見圖 72 所示，其系統過濾前後水質有明顯之差異，而受污染地下水場址，由於現地化學還原法添加藥劑仍無法完全治理受污染地下水，目前亦以地下水抽取經水處理設備方式進行污染控制及整治，其主要為添加藥劑、還原、混凝、沉澱、砂濾、吸附等水處理程序，故以微藻膜生物反應槽處理取代現地抽取受污染地下之水處理程序，可減少藥劑花費，後續亦可評估微藻資源化可行性，應有其實際應用之潛勢及優勢。

而於實際地下水吸附試驗後，將吸附後之小球藻及吸附前之小球藻藻液離心後，去除上層液，並以 DI 水清洗，重複 2-3 次後，進行冷凍乾燥處理，並將微藻進行微波消化，測得吸附前後小球藻重金屬總量如圖 73 所示，試驗後小球藻之鉻、鎳、銅、鉛重金屬吸附量分別為：0.22 mg Cr/g；1.33 mg Ni/g；0.41 mg Cu/g；0.0058 mg Pb/L，由結果可推估小球藻攝取(主要以主動吸附為主)之重金屬含量，小球藻所測得之鎳含量最多，此與實際地下水吸附試驗以鎳吸附效果最好結果相符，其約為 23% 的實際單位吸附量，故推測小球藻對鎳金屬吸附仍以可逆性吸附行為為主，而鉻之含量較吸附前提升 12 至 15 倍，且培養基中應無鉻含量，推測鉻之吸附來自於實際地下水中之鉻吸附，由於實際地下水鉻吸附量偏低，可能與其鉻金屬離子型態有關，尚難推估其鎳重金屬吸附行為為主動或以可逆性吸附為主，然可知其吸附行為較慢，與為其他重金屬有較大差異。

由於以微藻(活藻)進行重金屬吸附，於短時間內的吸附推測主要以仍物理性可逆性吸附為主，故吸附重金屬後之微藻，可考慮其資源化的潛勢，可行的



方式可針對較易分離脫附的重金屬先進行脫附評估其重金屬回收資源再利用之效益，可減少處理後微藻資源化重金屬溶出問題，增加其附加價值及促進未來循環經濟的處理模式。

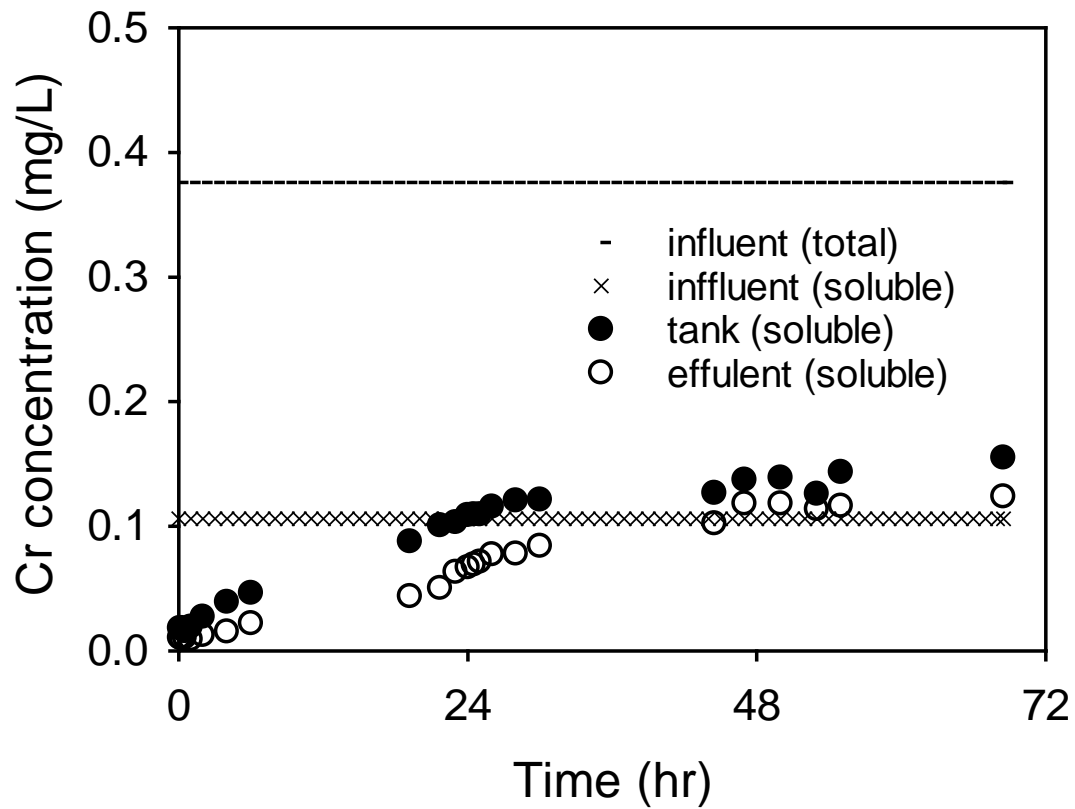


圖 70 微藻膜生物反應槽實際地下水鉻金屬吸附表現



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

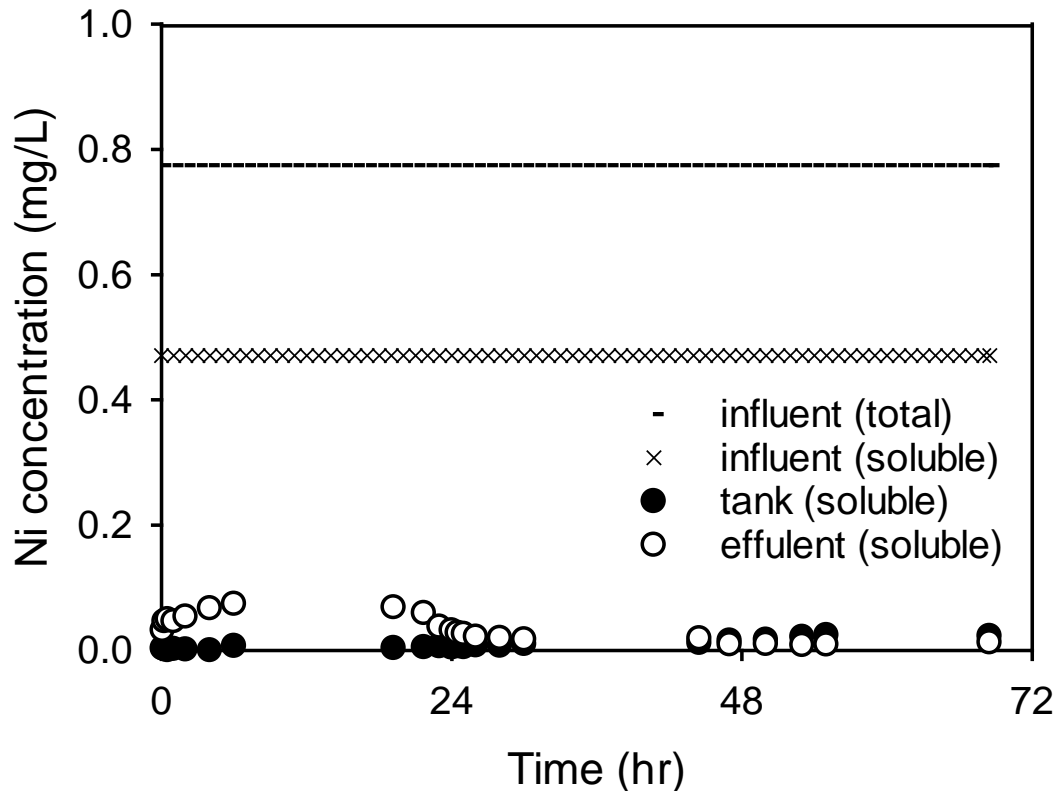


圖 71 微藻膜生物反應槽實際地下水鎳金屬吸附表現



圖 72 實際地下水進流水(左)及系統出流水(右)

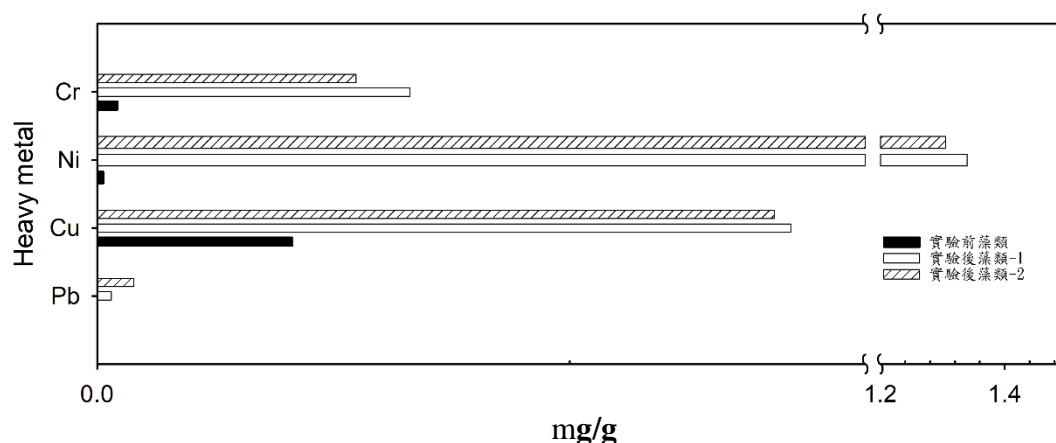


圖 73 實際地下水吸附試驗前後小球藻之重金屬含量

5.5 結論與建議

5.5.1 結論

本計畫研究目的為以微藻膜生物反應槽技術處理重金屬污染地下水，執行內容可分為重金屬等溫批次實驗分析、微藻膜生物反應槽實驗與實際地下水試驗三個部份。

在重金屬等溫批次試驗，三種常見的小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻在 2.5 mg/L 的鎳、銅、鉛重金屬濃度可在 1 小時內即有重金屬吸附效果，惟於 96 小時吸附實驗發現，長時間的吸附重金屬有再溶出現象，以鎳金屬情況較為明顯，推測銅、鎳、鉛主要為可逆性之吸附行為，而鉻($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)由於帶負電位，其吸附行為較鎳、銅、鉛所需時間較長，通常隨時間增加可提高其吸附量，混合金屬可發現與文獻相似之重金屬競爭行為，以銅鎳競爭較為顯著；而固定重金屬濃度，隨著小球藻濃度(600、1100、1600 mg MLSS/L)增加可增加其總吸附量，其平衡濃度亦越低，惟其會造成重金屬單位吸附量的下降；嗜熱嗜酸紅藻之吸附試驗，雖其可於 pH 2-4 生存，然於 pH 2.5 時對銅吸附效果不好，亦可知 pH 可影響紅藻對銅重金屬吸附行為，而其暴露於 25 mg/L 銅金屬濃度，尚對其活性影響不大，其不同紅藻濃度與三種常見微藻不同濃度等溫吸附試驗相似，濃度增加可增加總吸附量，單位銅金屬吸附量下降，而固定藻量隨著銅重金屬濃度的增加，其銅去除率下降，以 Langmuir 擬合的結果 R^2 可達 0.9996 較 Freundlich 等溫吸附式佳，預測最大單位吸附量為 8.58 mg/g；固定化藻球亦可提供相當良好重金屬吸附，惟除鉻金屬外，海藻酸鈉球本身即可提供良好的吸附效果，與含藻與否助益不大。整體而言，小球藻、四尾柵藻、羊角月牙藻、嗜熱嗜酸紅藻、固定化材料及固定化藻球皆具有不同程度之重金屬吸附能力，以相似條件下(銅初始濃度 2.5 mg/L；600 mg MLSS/L；中性條件)，小球藻吸



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

附表現較佳(銅單位吸附量約 4 mg/g)，嗜熱嗜酸紅藻次之(約 3 mg/g)。

以外掛式及沉浸式微藻膜生物反應槽進行重金屬吸附試驗，皆可提供良好的重金屬吸附效果，薄膜亦具有維持穩定的出水水質之附加效能，而以沉浸式微藻膜生物反應槽操作較為簡單，薄膜可利用曝氣盤減緩薄膜積垢，以維持長時間的操作通量。

實際地下水經微波消化後，總鉻、鎳濃度分別為 0.38 mg/L 及 0.78 mg/L，溶解性鉻、鎳濃度分別為 0.106 mg/L 及 0.471 mg/L，其微藻膜生物反應槽之重金屬吸附試驗，槽內可達到 95% 以上之溶解性鎳的去除，系統可達 96-98%，系統之單位溶解性鎳吸附量由 2 mg/g 提升至 5.95 mg/g，然溶解性鉻去除率隨時間由 37% 降至負值，推測重金屬鉻可能由還原沉澱物溶出或藻對於鉻吸附速率較慢等累積所致，其系統過濾前後水質有明顯之差異，驗證微藻膜生物反應槽去除實際受重金屬污染地下水體效果，整體而言，其對實際地下水有其應用潛勢，對於取代現地抽取受污染地下之水處理程序，可減少藥劑花費，後續亦可評估微藻資源化可行性，故其當有實際應用之潛勢及優勢。

根據行政院環保署全國環境水質監測資訊網之地下水監測資料，其有監測的項目中，地下水體以氯鹽、硫酸鹽濃度較高，氨氮、總有機碳濃度次之，而硝酸鹽氮及磷酸鹽亦為常見的離子，採集實際受污染地下水之離子項目亦與之相符，在文獻回顧中，已了解離子間的相互作用可減少或增加金屬離子對於生物的毒性影響，此可有利於或減少藻類於重金屬去除效率及耐受性，且微藻細胞表面的官能基如 OH^- 、 SH^- 、 COO^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 RNH_2^- 、 RS^- 、 RO^- 等扮演重要的腳色，故依據文獻回顧及實驗結果，可作為後續微藻膜生物反應槽操作及實際地下水試驗上的參考及試驗依據。

本計畫完成之工作項目如下：

- (a) 解析不同微藻對重金屬的去除機制吸附動力學；
- (b) 完成不同種類及濃度重金屬在微藻膜生物反應槽去除效率；
- (c) 研究地下水體中濃度較高之離子對微藻重金屬吸附影響；
- (d) 歸納出微藻膜生物反應槽去除重金屬之最適操作條件；
- (e) 驗證微藻膜生物反應槽去除實際受重金屬污染地下水體效果；
- (f) 評估微藻膜生物反應槽技術的適用條件與限制因素暨微藻膜生物反應槽處理重金屬污染地下水之可行性。

本計畫已完成計畫之預定工作項目，達到預期目的及進度，由於影響重金



屬吸附行為的因素相當多，本計畫又以活藻為試驗對象，活藻的吸附行為相較於非活藻更為複雜，需較多的試驗以釐清其重金屬去除機制吸附動力及各因子對其影響，並找出反應槽的適當操作條件，故其需更多的微藻量進行試驗操作，然而微藻的數量需經時間培養取得，此為以其它吸附材進行吸附不同及不需考量之處，必須妥善控制及安排培養藻類時間及數量，必要時要再擴大培養設備以完成所需計畫項目，惟利用藻類這類生物吸附材進行重金屬去除，其相較於其他多孔吸附材價格低廉，且進行吸附處理後之微藻生物質亦具有資源化的潛力，可提供未來循環經濟型的地下水重金屬污染處理的選擇技術。

使用微藻去除地下水重金屬與其他使用吸附或離子交換污染整治技術之比較如表 21，顯示微藻較其他吸附材或樹脂成本低，限制較離子交換樹脂低，且具有重金屬回收或微藻資源化的附加價值，可能應用與操作方式為抽取處理 pump-and-treat (P&T)，而既有之地下水抽取處理重金屬污染，其主要為添加藥劑、還原、混凝、沉澱、砂濾、吸附等使放流水達到放流水標準，若以微藻膜生物反應槽取代傳統既有之地下水抽取處理重金屬污染，微藻可作為吸附劑，此技術除可減少混凝沉澱所產生的污泥處理問題，微藻吸附材其價格亦較低廉，又具有較高經濟效益，薄膜系統又可維持良好及提升出水水質，若符合再生水標準，其亦具有澆灌補注地下水或提供高階用水的可能，惟使用活藻有其適應條件及需照光等限制，藻類吸附材亦須有培養系統或由足夠充足的來源以提供技術所需之吸附藻量，而 pump-and-treat 仍需抽水幫浦的能耗，相較於原位修復技術(如可滲透性反應牆, permeable reactive barriers, PRBs、化學氧化或還原技術、電動修復技術、生物修復技術等)成本較高，但對於處理突發性的地下水污染，也較能夠在較短時間內迅速降低其污染濃度。

表 21 本技術與其他地下水污染整治技術之比較

| | 微藻吸附 | 活性炭等吸附劑 | 離子交換 |
|------|--------|---------|------|
| 成本 | * | *** | *** |
| 限制 | **(活藻) | * | *** |
| 附加價值 | *** | * | * |

*越多越高

5.5.2 建議

由於實際受污染地下水離子型態較實驗室模擬試驗複雜，在未來實廠應用



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

可以實際地下水進行等溫批次試驗，以吸附動力或等溫吸附式進行擬合，了解不同重金屬濃度、藻量、pH 值等操作參數對於實際地下水重金屬吸附行為，開發分離更多具有重金屬吸附效果之藻種，並解析實際地下水重金屬型態，以預估其可能之重金屬吸附行為，以歸納出微藻膜生物反應槽去除重金屬之最適操作條件，並可進一步針對不同微藻細胞表面所帶的官能基，建立其與重金屬吸附行為之關係，更深入了解微藻在吸附以及脫附行為與其去除機制間關聯，評估微藻膜生物反應槽技術的適用條件與限制因素暨微藻膜生物反應槽處理重金屬污染地下水之可行性，得知實驗系統的最佳化參數，及其應用在處理實場地下水的情況和效果。

而微藻若以活藻進行吸附試驗，除了物理性吸附分離去除重金屬(短時間內可達成)外，還具有主動吸附的去除效果，惟需時較長，相較於非活藻的吸附行為較為複雜，而不同的藻類對於不同的重金屬吸附可能有不同的吸附效果，此為技術應用的優點亦為缺點，可能需就各藻類試驗其去除重金屬之能力，以評估最適條件，然而藻類的分佈相當廣泛舉凡海水至淡水皆有，種類多元，故其應用潛能亦高，惟微藻培養可能需要時間及搭配光源，此為使用一般多孔性吸附材無需考量之處，未來應可再進行處理後微藻重金屬脫附再吸附或資源化試驗，以降低微藻重金屬應用的限制，增加微藻系統應用潛勢及促進循環經濟的效益實現。

未來建議技術應用評估流程可為：(1)了解受污染地下水水質特性、重金屬負荷、出流水水質標準以及是否需輔以其它程序達適用適應性或需選用其它地下水污染物去除技術；(2)參數設計：藻種(選用吸附目標重金屬佳的藻類)、藻量、HRT、更換微藻頻率(達吸附飽和量或以系統出流水濃度判斷)等主要設計決策參數；(3)計算槽體體積及所需微藻培養設備或供應來源；(4)微藻與薄膜系統的結合穩定測試；(5)微藻膜生物反應槽去除地下水重金屬最佳化操作。



第六章 參考文獻

1. 104 年度彰化縣土壤及地下水污染調查及查證計畫，彰化縣環境保護局。
2. 105 年度彰化縣土壤及地下水污染調查及查證計畫，彰化縣環境保護局。
3. 土壤及地下水污染整治網列管場址查詢，行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會。
<https://sgw.epa.gov.tw/ContaminatedSitesMap/Default.aspx>
4. 行政院環境保護署土基會(2005 年)環保署公告台南縣煜林企業公司廠址及附近土地為地下水污染整治場址。行政院環境保護署，環保新聞專區。
https://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0940912164149
5. 行政院環境保護署北區督察大隊 (2002 年) O 二 O 五 三峽河專案計畫。行政院環境保護署，環保新聞專區。
http://enews.epa.gov.tw/enews/fact_Newsdetail.asp?InputTime=0910205182251
6. 陳鴻堂，土壤重金屬鉛污染概況，臺中區農業改良場特刊，116 號，253 – 255。
7. 運作中高污染潛勢工廠土壤及地下水污染潛勢調查計畫 (第二期)，2017 年，行政院環境保護署。
8. 謝宗旻，2018，以陶瓷膜應用於微藻膜生物反應槽去除廢水中之氮磷營養鹽，國立臺灣大學工學院環境工程學研究所碩士論文。
9. Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J. and Bolan, N.S. (2004) Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122(2), 121-142.
10. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ASTDR), U.S. Department of Health & Human Services, (2004) Toxicological profile for copper (6. POTENTIAL FOR HUMAN EXPOSURE).
11. Ajjabi, L.C. and Chouba, L. (2009) Biosorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *Journal of Environmental Management* 90(11), 3485-3489.
12. Arun, K. S., Carlos, C., Herminia, L. T., Avudainayagam, S. (2005) Chromium toxicity in plants. *Environment International*. 31, 739-753.
13. Astrup, T., Rosenblad, C., Trapp, S., Christensen, T. H. (2005) Chromium release from waste incineration air-pollution-control residues. *Environmental Science & Technology*. 39(9), 3321-3329.
14. Baker, A. and Brooks, R. 1989. Terrestrial higher plants which



- hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1(2): 81-126.
15. Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D., Reeves R.D. (1994) The possibility of in-situ heavy-metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. *Resources Conservation and Recycling*, 11(1-4), 41-49.
 16. Baldrian, P., Gabriel, J. (2003) Absorption of heavy metals to microbial biomass. In: Šašek, V., Glaser, J.A., Baveye, P. (Eds.), *The Utilization of Bioremediation to Reduce Soil Contamination: Problems and Solutions*. NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Sciences), Springer, Dordrecht, pp. 115–126
 17. Bencharaka, C. (2014) The role of algae in heavy metals removal from mining wastewater. Bachelor's Thesis. Tampere University of Applied Sciences, Finland.
 18. Bhave, R. (1997). *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*: A.J. Burggraaf (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1996, 708pp, ISBN 0-444-81877-4.
 19. Bonanno, G. and Lo Giudice, R. (2010) Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. *Ecological Indicators*, 10(3), 639-645.
 20. Boonchai, R., & Seo, G. (2015). Microalgae membrane photobioreactor for further removal of nitrogen and phosphorus from secondary sewage effluent. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(10), 1-6.
 21. Cempel, M. and Nikel, G. (2006) Nickel: a review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 375-382.
 22. Chan, A., Salsali, H. and McBean, E. (2014) Heavy Metal Removal (Copper and Zinc) in Secondary Effluent from Wastewater Treatment Plants by Microalgae. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2(2), 130-137.
 23. Charerntanyarak, L. (1999) Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology* 39(10), 135-138.
 24. Chary, N. S., Kamala, C. T., Raj, D. S. S. (2008) Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 69 (3), 513-524.
 25. Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H. (2005) Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺



- and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere* 59, 75–84.
26. Coogan, T. P., D. M. Latta, E. T. Snow, and M. Costa. (1989) Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 19, 341-384.
 27. Das, N. and Chandran, P. (2011) Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnol Res Int* 2011, 941810.
 28. Dong, Y., Chen, S., Zhang, X., Yang, J., Liu, X., & Meng, G. (2006). Fabrication and characterization of low cost tubular mineral-based ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite. *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 592-599.
 29. Figoli, A., Cassano, A., Criscuoli, A., Mozumder, M.S., Uddin, M.T., Islam, M.A. and Drioli, E. (2010) Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water Research* 44(1), 97-104.
 30. Flouty, R., Estephane, G. (2012) Bioaccumulation and biosorption of copper and lead by a unicellular algae *Chlamydomonas reinhardtii* in single and binary metal systems: a comparative study. *Journal of Environmental Management* 111, 106–114.
 31. Freeman, S., & Shorney-Darby, H. (2011). What's the buzz about ceramic membranes?. *Journal American Water Works Association*, 103(12), 12-13.
 32. Gadd, G.M. and Griffiths, A.J. (1977) Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microbial Ecology* 4(4), 303-317.
 33. Gao, F., Li, C., Yang, Z. H., Zeng, G. M., Feng, L. J., & Liu, J. Z., et al. (2016). Continuous microalgae cultivation in aquaculture wastewater by a membrane photobioreactor for biomass production and nutrients removal. *Ecological Engineering*, 92, 55-61.
 34. Gao, F., Li, C., Yang, Z., Zeng, G., Mu, J., & Liu, M., et al. (2016). Removal of nutrients, organic matter, and metal from domestic secondary effluent through microalgae cultivation in a membrane photobioreactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(10), 2713-2719.
 35. Gao, F., Yang, Z. H., Li, C., Wang, Y. J., Jin, W. H., & Deng, Y. B. (2014). Concentrated microalgae cultivation in treated sewage by membrane photobioreactor operated in batch flow mode. *Bioresource Technology*, 167(3), 441-446.
 36. Gao, J.Z., Wang, Y.D., Yang, W., Li, Y. (2010) Synthesis and characterization



- of adsorbent for Pb(II)-capture by using glow discharge electrolysis plasma. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 31 (2), 406–414
37. Gardea-Torresdey, J.L., Becker-Hapak, M.K., Hosea, J.M., Darnall, D.W. (1990) Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. *Environmental Science and Technology* 24 (9), 1372–1378
 38. Gentry, T.J., Rensing, C., Pepper, I.L. (2004). New approaches for bioaugmentation as a remediation technology. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 34(5), 447-494.
 39. González, F., Romera, E., Ballester, A., Blázquez, L., Muñoz, J.Á, García-Balboa, C. (2011) Algal Biosorption and Biosorbents. In: Kotrba, P., Mackova, M., Macek, T. (Eds.), *Microbial Biosorption of Metals*. Springer Dordrecht, Heidelberg/London/New York, pp. 159–178.
 40. Harasim, P. and Filipek, T. (2015) Nickel in the environment. *Journal of Elementology*, 20, 525-534.
 41. Ipek, U. (2005) Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination* 174(2), 161-169.
 42. Ito, A., Miura, J., Ishikawa, N., Umita, T. (2012) Biological oxidation of arsenite in synthetic groundwater using immobilised bacteria. *Water Research* 46 (15), 4825-4831.
 43. Järup, L. (2003) Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 68 (1), 167-182.
 44. Jen, A.C., Wake, M.C., Mikos, A.G. (1996) Review: hydrogels for cell immobilization. *Biotechnology and Bioengineering*, 50, 357–364.
 45. Kandah, M.I. and Meunier, J.-L. (2007) Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 146(1), 283-288.
 46. Kok, F.N., Hasirci, V. (2000) in: Wise, D.L., Trantolo, D.J., Cichon, E.J., Inyang, H.I., Stottmeier U. (Eds.), *Bioremediation of Contaminated Soils*, Marcel Dekker, New York, 465–535.
 47. Kratochvil, D., Volesky, B. (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16, 291–300.
 48. Lahiere R J, Goodboy K P. (1993). Ceramic membrane treatment of petrochemical wastewater. *Environmental Progress*, 12(2), 86.
 49. Lau, P.S., Lee, H.Y., Tsang, C.C.K., Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. (1999) Effect of metal interference, pH and temperature on Cu and Ni biosorption by *Chlorella*



- vulgaris and *Chlorella miniata*. *Environmental Technology* 20, 953–961.
50. Lin, H. T., Wong, S. S., Li, G. C. (2004) Heavy metal content of rice and shellfish in Taiwan. *Journal of Food and Drug Analysis*. 12 (2), 167-174.
 51. Lu, H., Ma, S., Zhang, Y., Liu, Z., & Duan, N. (2017). Progress in microalgae cultivation photobioreactors and applications in wastewater treatment; a review. *International Journal of Agricultural & Biological Engineering*, 10(1), 1-29.
 52. Luo, Y., Le-Clech, P. and Henderson, R.K. (2017) Simultaneous microalgae cultivation and wastewater treatment in submerged membrane photobioreactors: A review. *Algal Research* 24, 425-437.
 53. Lv, M., Lo, C., Hsu, C.-C., Wang, Y., Chiang, Y.-R., Sun, Q., Wu, Y., Li, Y., Chen, L. and Yu, C.-P. (2018) Identification of Enantiomeric Byproducts During Microalgae-Mediated Transformation of Metoprolol by MS/MS Spectrum Based Networking. *Frontiers in microbiology* 9, 2115-2115.
 54. McLoughlin, A. J. (1994). Controlled release of immobilized cells as a strategy to regulate ecological competence of inocula. *Biotechnics/Wastewater*. Springer Berlin Heidelberg.
 55. Mehta, S. K., and Gaur, J. P. (2001) Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*. *European Journal of Protistology* 37: 261–271.
 56. Monteiro, C.M., Castro, P.M. and Malcata, F.X. (2012) Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications. *Biotechnol Prog* 28(2), 299-311.
 57. Mohammadi, T., Razmi, A. and Sadrzadeh, M. (2004) Effect of operating parameters on Pb²⁺ separation from wastewater using electrodialysis. *Desalination* 167, 379-385.
 58. Monteiro, C.M., Castro, P.M. and Malcata, F.X. (2012) Metal uptake by microalgae: underlying mechanisms and practical applications. *Biotechnol Prog* 28(2), 299-311.
 59. Monteiro, C.M., Castro, P.M.L., Malcata, F.X. (2011) Microalga-mediated bioremediation of heavy metal–contaminated surface waters. In: Khan., M.S., Zaidi, A., Goel, R., Musarrat, J. (Eds.), *Bio management of Metal-Contaminated Soils: Environmental Pollution*. Springer, Netherlands, pp. 365–385.
 60. Napan, K., Kumarasamy, K., Quinn, J.C. and Wood, B. (2016) Contamination levels in biomass and spent media from algal cultivation system contaminated



- with heavy metals. *Algal Research* 19, 39-47.
61. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1999), The effects of workplace hazards on female reproductive health.
 62. Nurchi, V.M., Villaescusa, I. (2011) The chemistry behind the use of agricultural biomass as sorbent for toxic metal ions: pH influence, binding groups, and complexation equilibria. In: Matovic, D. (Ed.), *Biomass-Detection, Production and Usage*. InTech Publishers, pp. 409–424.
 63. Nyman, J. L., Caccavo, F., Cunningham, A. B., Gerlach, R. (2002) Biogeochemical elimination of chromium (VI) from contaminated water. *Bioremediation Journal*, 6(1), 39-55.
 64. Ouyang, H.L., Kong, X.Z., He, W., Qin, N., He, Q.S., Yan, W., Rong, W., Liu, X.F. (2012) Effects of five heavy metals at sub-lethal concentrations on the growth and photosynthesis of *Chlorella vulgaris*. *Chinese Science Bulletin* 57, 3363–3370.
 65. Özverdi, A. and Erdem, M. (2006) Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal of Hazardous Materials* 137(1), 626-632.
 66. Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., Haralambous, K.J. and Loizidou, M. (2004) Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology* 39(3), 181-188.
 67. Park, J.K. Chang, H.N. (2000) Microencapsulation of microbial cells. *Biotechnology Advances*, 18, 303–319.
 68. Pepper, I. L., Gentry, T. J., Newby, D. T., Roane, T. M., & Josephson, K. L. (2002). The role of cell bioaugmentation and gene bioaugmentation in the remediation of co-contaminated soils. *Environmental Health Perspectives*, 110(Suppl 6), 943-946.
 69. Praveen, P., & Loh, K. C. (2016). Nitrogen and phosphorus removal from tertiary wastewater in an osmotic membrane photobioreactor. *Bioresour Technol*, 206, 180-187.
 70. Ranieri, E., Fratino, U., Petrella, A., Torretta, V., Rada, E. C. (2016) *Ailanthus Altissima* and *Phragmites Australis* for chromium removal from a contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 15983–15989.
 71. Siripattanakul, S., & Khan, E. (2010). Fundamentals and Applications of Entrapped Cell Bioaugmentation for Contaminant Removal. *Emerging*



- Environmental Technologies, Volume II. Springer Netherlands.
72. Siripattanakul, S., Wirojanagud, W., Mcevoy, J. M., Casey, F. X., & Khan, E. (2009). Atrazine removal in agricultural infiltrate by bioaugmented polyvinyl alcohol immobilized and free agrobacterium radiobacter j14a: a sand column study. *Chemosphere*, 74(2), 308-13.
 73. Solomon, F. (2009) Impacts of copper on aquatic ecosystems and human health. *Environment and Communities*, 25(8), 25-28.
 74. Sukačová, K., Trtílek, M., & Rataj, T. (2015). Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment. *Water Research*, 71, 55-63.
 75. Suresh Kumar, K., Dahms, H.-U., Won, E.-J., Lee, J.-S. and Shin, K.-H. (2015) Microalgae – A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113, 329-352.
 76. Tang, T., Fadaei, H. and Hu, Z. (2014) Rapid evaluation of algal and cyanobacterial activities through specific oxygen production rate measurement. *Ecological Engineering* 73, 439-445.
 77. Tiantian, Z., Lihua, C., Xinhua, X., Lin, Z., Huanlin, C., 2011. Advances on heavy metal removal from aqueous solution by algae. *Progress in Chemistry* 23 (8), 1782–1794.
 78. Uchimiya, M., Bannon, D.I., Wartelle, L.H. (2012) Retention of Heavy Metals by Carboxyl Functional Groups of Biochars in Small Arms Range Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60, 1798–1809.
 79. United States Environmental Protection Agency (USEPA)
 80. van Veen, J. A., van Overbeek, L. S., & van Elsas, J. D. (1997). Fate and activity of microorganisms introduced into soil. *Microbiol.mol.biol.rev*, 61(2), 121.
 81. Wang, H. and Jia, Y. 2009. Bioaccumulation of heavy metals by *Phragmites australis* cultivated in synthesized substrates. *Journal of Environmental Sciences-China*, 21(10), 1409-1414.
 82. Wang, Y. H., Wu, C. M., Wu, W. L., Chu, C. P., Chung, Y. J., & Liao, C. S. (2013). Survey on nitrogen removal and membrane filtration characteristics of *chlorella vulgaris* bejj. on treating domestic type wastewaters. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 68(3), 695-704.
 83. Wuana, R. A., Okieimen, F. E. (2011) Heavy metals in contaminated soils: A



- review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. ISRN Ecology. 402647.
84. Xiong, J.-Q., Kurade, M.B., Kim, J.R., Roh, H.-S. and Jeon, B.-H. (2017) Ciprofloxacin toxicity and its co-metabolic removal by a freshwater microalga *Chlamydomonas mexicana*. *Journal of Hazardous Materials* 323, 212-219.
85. Xu, C., Chen, X., Duan, D., Peng, C., Le, T., Shi, J. (2014a) Effect of heavy-metal-resistant bacteria on enhanced metal uptake and translocation of the Cu-tolerant plant, *Elsholtzia splendens*. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 1-12.
86. Xu, M., Bernards, M., & Hu, Z. (2014b). Algae-facilitated chemical phosphorus removal during high-density *Chlorella emersonii* cultivation in a membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 153(2), 383-387.
87. Zeraatkar, A.K., Ahmadzadeh, H., Talebi, A.F., Moheimani, N.R. and McHenry, M.P. (2016) Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. *Journal of Environmental Management* 181, 817-831
88. Zhang, X. H., Liu, J., Wang, D. Q., Zhu, Y., Hu, C., Sun, J. 2009. Bioaccumulation and Chemical Form of Chromium in *Leersia hexandra* Swartz. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(3), 358-362.



附件

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

☐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"/> 其他 | 主持人：于昌平 | |
| 計畫名稱 | 開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一： 1. 建議進行微藻膜生物反應槽之長效評估。 2. 建議評估商業膜組化的可行性。 | | 委員一： 1. 謝謝委員意見，謹遵辦理。 2. 謝謝委員意見，本計畫所使用的薄膜模組皆為商業化模組，亦可依本計畫微藻與薄膜結合處理地下水中金屬污染成果，提供作為商業模組化的評估。 | |
| 委員二： 1. 建議補充探討固定化後之微藻的存活性。 2. 建議補充探討不同重金屬對微藻生長的影響。 3. 本研究擬完成不同種類及濃度重金屬在微藻膜生物反應槽去除效率，建議以對微藻生長有危害性的重金屬，做更完整的探討。 4. 建議探討水體中的其他物質對於微藻吸附重金屬的影響。 | | 委員二： 1. 謝謝委員意見，將以氮磷的去除作為固定化微藻存活性評估。 2. 謝謝委員意見，計畫中有不同重金屬條件下的微藻數目檢測，可了解不同重金屬對微藻生長的影響。 3. 謝謝委員意見，本計畫可藉由不同種類及濃度重金屬對於微藻生長、微藻數目以及重金屬去除效率等參數的影響，了解不同重金屬對於微藻生長受限程度，進而做更完整的探討。 4. 謝謝委員意見，本計畫有針對競爭吸附進行探討，可藉由重金屬吸附動力學分析、吸附機制分析等，了解水體中物質對於微藻吸附重金屬的影響，詳如計畫書。 | |
| 委員三： 1. 建議宜考量低 pH、高 EC 之重金屬地下水污染情境。 2. 建議對未來實際模場操作限制條件，宜加以評估。 | | 委員三： 1. 謝謝委員意見，本計畫有針對競爭吸附作探討，可了解不同重金屬或離子間的競爭吸附狀況，惟具活性的微藻有其適應之 pH 值範圍，進樣之地下水仍需調 | |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

整 pH 值以適用於各微藻生長條件，若以批次試驗可針對不同 pH 及離子強度進行探討，惟本計畫工作項目較多且主要以具活性之微藻作重金屬吸附探討，故暫不考量不同 pH 值之影響。

2. 謝謝委員意見，將於試驗結果研討未來於地下水污染整治及工程實務應用的可行性。

委員四：

1. 主持人的學術研究能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。
2. 本計畫執行團隊的學術研究能力佳，其研發能力足以勝任本研究計畫。
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。本計畫屬於初期研究，本專案屬於「模場試驗專案」，因此，建議討論研究成果於地下水污染整治的可能應用性。
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潛在貢獻。
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。
6. 本計畫書中對相關文獻蒐集尚完整。計

委員四：

1. 謝謝委員肯定。
2. 謝謝委員肯定。
3. 謝謝委員意見，本計畫屬於研究與模場試驗專案中研究型計畫，將於試驗結果研討未來於地下水污染整治及工程實務應用的可行性。
4. 謝謝委員肯定。
5. 謝謝委員肯定。
6. 謝謝委員肯定。
7. 謝謝委員肯定。
8. 謝謝委員肯定。



附件

| <p>畫主持人對國內外本研究領域現況了解。</p> <p>7. 本計畫書所規畫之執行期限合理，本計畫書對預期成果已有適當的說明。</p> <p>8. 本計畫書已將原初審意見加以說明(或修正)。</p> | |
|--|--------|
| 本署審查意見 | 計畫單位回覆 |
| 無 | |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

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： 于昌平 NO：B1 |
| 計畫名稱 | 開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一 1. 研究計畫的執行現況、流程及方法已具體說明(Chap. 4)。 2. 計畫後續執行工作項目及內容已說明(P.54)。 3. 計畫執行進度與預定進度符合，執行進度並無延遲。 4. 依期中報告所說明的成果，研究內容與計畫目的相符。建議說明本計畫成果的可能應用與操作方式。(例如：是否屬 P&T？吸附重金屬後的後續處置方式(廢棄物?)...等等) 5. 多種 HM 共存時，是否有競爭的現象？ 6. 圖 21 Cr 未能完全去除的限制因子，建議討論。 7. 本次報告屬於期中報告，完整的研究成果尚待於期末報告中說明。建議期末報告能根據研究內容提出具體的討論與建議，並建議說明研究成果與工程實務應用的關係。 8. 依期中報告的成果所示，本計畫目前的研究成果符合預期。 9. 有助理(或學生)參與本計畫的執行，符合土水污染人才培育的預期。 10. 土水污染為國內目前所面臨的議題，本計畫的執行對污染整治技術發展，環境整治政策與社會經濟發展有所助益。 | | 委員一 1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員意見，本計畫成果可能應用與操作方式為 pump-and-treat (P&T)，後續微藻吸附重金屬後之處置可能仍需視其重金屬含量加以評估，可能朝向化學品的製作，將在期末報告成果說明可能的應用與操作方式。 5. 謝謝委員意見，期中報告 3.3.2 節在微藻與金屬離子吸附關係有討論到多種重金屬離子共存時的競爭吸附現象，此亦與期中報告混合金屬離子的等溫批次吸附實驗有相似的競爭現象，例如在微藻對四種個別重金屬在混合試驗較單一試驗的吸附量較低。已於期中報告 pg. 46 討論。 6. 謝謝委員意見，依據相關文獻及本計畫所使用的六價鉻之金屬型態為 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，此與微藻表面可能參與吸附反應的官能基(主要為帶負電)電位相同，故推測為其於藻種單一重金屬吸附實驗單位吸附量較低及需較長吸附時間的原因，已於期中報告 pg. 46 討論，並將作更進一步試驗以深入探討其機制原理。 7. 謝謝委員意見，相信微藻具有處理地下水重金屬污染的潛勢，在期末報告能有更完整及具體的結果，可提供未來工程實務應用的參考。 | |



| | |
|--|--|
| | <p>8. 謝謝委員肯定。</p> <p>9. 謝謝委員肯定。</p> <p>10. 謝謝委員肯定。</p> |
| <p>委員二</p> <p>1. 報告撰寫內容優良。</p> <p>2. 規劃之工作項目確切執行，且對下階段欲執行之目標亦已詳述。</p> | <p>委員二</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員肯定。</p> |
| <p>委員三</p> <p>1. 本計畫中對於不同微藻之重金屬吸附效果之討論與說明，建議宜有進一步學理或機制之探討。</p> <p>2. 混合重金屬試驗之結果顯示，於不同微藻系統中，其吸附濃度之曲線變化，各重金屬均不盡相同，其原因為何？應有完整之討論。</p> <p>3. 未來吸附試驗是否將探討不同微藻之飽和吸附試驗結果？請列入評估說明。</p> <p>4. 微藻系統應用於地下水重金屬污染，其應用之限制或條件，請予以評估與說明。</p> | <p>委員三</p> <p>1. 謝謝委員意見，不同微藻重金屬吸附效果以及其學理或機制為本計畫討論的重點之一，於期中重金屬等溫批次吸附實驗及相關文獻回顧已有初步學理或機制探討，後續將會進行更進一步試驗，以更深入探討其重金屬吸附學理與機制。</p> <p>2. 謝謝委員意見，依據相關文獻回顧及期中重金屬等溫批次吸附初步結果推測可能為重金屬共存的吸附競爭、微藻表面所帶官能基不同、重金屬分子特性等所致，後續將持續針對可能的原因及機制原理做更進一步的實驗及探討。</p> <p>3. 謝謝委員意見，微藻的飽和吸附試驗對於連續連操作有其重要性，後續將持續進行相關試驗，以作評估說明。</p> <p>4. 謝謝委員意見，待微藻批次實驗、連續流試驗以及實際地下水試驗完成，將予以評估說明，相信可提供微藻系統於的水下重金屬污染治理之應用條件或限制參考。</p> |
| <p>委員四</p> <p>1. 本計畫擬結合微藻吸附重金屬及超過濾分離藻類。目前完成三種本土藻類生長曲線，鉻、銅、鎳、鉛等金屬及混合金屬吸附實驗、微藻固定化實驗、架設反應槽等工作。</p> <p>2. 常見重金屬污染除鉻及砷之外，以土壤為主，本計畫以水相處理為主，建議應鎖定在水相較易出現之重金屬，或</p> | <p>委員四</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員意見，謹遵辦理，依據台灣地下水污染情況，本研究所選四種重金屬亦為歷年來土壤地下水污染常見的重金屬。</p> <p>3. 謝謝委員意見，謹遵辦理，將依據台灣地下水污染情況之濃度範圍作為研究濃度，以與實務結合。</p> |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

| | |
|--|---|
| <p>是結合土壤淋洗廢水的處理。</p> <p>3. 研究濃度，建議考慮地下水或淋洗廢水出現之範圍，以與實務結合。</p> <p>4. 建議考量藻類污泥處理方式及成本。</p> | <p>4. 謝謝委員意見，研究團隊在藻類污泥處理已有相關產製化學品的試驗及評估，惟其非本計畫研究範疇，且由於微藻吸附重金屬後可能影響其再利用方式，可能方式為先就其重金屬含量進行微藻處理方式評估。</p> |
| <p>委員五</p> <p>1. 整體而言，期中報告進度符合預期且報告內容成果豐碩。</p> <p>2. 建議本計畫應針對所開發技術未來實際應用於重金屬污染地下水整治的策略進行整體概念說明，是否採用 pump-and-treat 方式？如果是，本計畫所開發技術和現行使用技術的優劣比較為何？</p> <p>3. 有關部分重金屬吸附實驗中，重金屬濃度先下降再上升之原因為何？</p> <p>4. 請說明藻類固化的原因為何？</p> | <p>委員五</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員意見，本計畫是評估採用 pump-and-treat 方式應用於重金屬污染地下水整治，以微藻及薄膜系統的結合，除可去除地下水污染物質，搭配薄膜處理後之水質亦可符合再生水標準，使其具有澆灌補注地下水或提供高階用水的可能，且微藻相較於其他吸附材料，價格及成本低，具有其優勢，惟 pump-and-treat 仍需抽水幫浦的能耗，相較於原位修復技術(如可滲透性反應牆， permeable reactive barriers, PRBs、化學氧化或還原技術、電動修復技術、生物修復技術等)成本較高，但對於處理突發性的地下水污染，也較能夠在較短時間內迅速降低其污染濃度，此將在期末報告中補充說明。</p> <p>3. 由於微藻吸附重金屬，可能經由被動吸附及主動吸附方式去除，被動吸附主要發生在細胞表面，為可逆的非代謝性機制，活藻或非活藻都有此功能，可因藻類細胞表面官能基的不同而有不同親和力選擇，此種吸附通常速率快、可逆且與生物去除動力限制因子無關；而主動吸附，為代謝性反應，僅限於活藻，為較慢的反應機制，故重金屬濃度先下降再上升，可能因可逆的非代謝性機制，而在吸附後有稍微被釋放或溶出至水中的現象，此亦將再進行相關試驗以更進一步釐清。</p> <p>4. 謝謝委員意見，因先期試驗顯示固定化</p> |



| | |
|--|---|
| | 可減緩薄膜積垢，且藻類亦可能因固定化而有不同的生長特性，故期能藉由懸浮與固定微藻試驗，以對比其系統的優劣。 |
| <p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本計畫主要針對重金屬鉻、鎳、銅、鉛進行研究，建議可將重金屬砷一併納入評估。 2. P.18 圖示標題請移至同頁。 3. 重金屬等溫吸附實驗，重金屬濃度皆為 2.5 ppm，藻類數量是否與吸附效果有關，請補充說明藻類數量。 4. 重金屬等溫吸附實驗後期有重金屬溶出現象，所謂後期係指吸附後多久時間，請補充說明。 5. 重金屬鉻需較長時間達到吸附平衡是否表示藻類吸附重金屬鉻效果較差？ 6. 5.1.2 重金屬吸附章節內文大多敘述「長時間」或「短時間」等字眼，是否有明確定義或補充說明正確時間。 7. 倘高濃度重金屬是否會影響藻類生長或吸附，是否可一併研究這三種藻類最高可吸附污染物之濃度。 8. 建議可增加比較外掛式及沉浸式微藻生物反應槽之反沖洗時間，請增加此兩項設備使用優劣分析表。 9. 計畫實際地下水試驗是否已找到合適場址或地下水水源。 10. 建議將吸附重金屬後之藻類評估回收可行性。 | <p>委員六</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 謝謝委員意見，由於砷金屬本身在自然界常以 -3, 0, +3, +5 氧化態存在，其中 +3(AsO_3^{3-})與 +5(AsO_4^{3-})價砷是水中最常見的，然 +3(AsO_3^{3-})砷在水中常以中性非離子型態存在，+5(AsO_4^{3-})砷常以帶負電離子型態存在，其離子型態較為複雜且可能影響吸附行為，亦需要建立方法以分析不同價態的砷，而本計畫主要先針對鎳、銅、鉛帶二價正電金屬離子進行研究，並利用鉻在環境中常以帶負電離子形式($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)存在，以進行微藻系統對於帶正電及帶負電金屬離子的吸附行為及效果的試驗探討，其結果可作為後續砷金屬的吸附行為參考，且本計畫除針對四種重金屬進行研究外，亦選擇不同重金屬濃度、藻種、藻量等進行試驗，實驗項目較多，且批次試驗、連續流、固定化及實際受污染地下水試驗，皆須一定數量之微藻進行試驗，然藻類培養需要時間，故暫不納入重金屬砷的試驗。 2. 謝謝委員提醒，已修正。 3. 謝謝委員意見，藻類數量可能與吸附效果有關，後續藻類持續培養，將補充說明藻類數量與吸附之間的關係。 4. 謝謝委員意見，由於不同藻種、金屬離子、單一或混合金屬試驗有些差異，以非代謝性的可逆性吸附，除鉻金屬外其餘金屬離子吸附時間較短約 6 小時內可以達成，於約 24 小時後可能有重金屬再溶出現象，將補充說明並待更進一步試驗驗證。 5. 謝謝委員意見，由於藻類吸附重金屬可 |





藉由被動吸附及主動吸附機制，被動吸附主要發生在細胞表面，為可逆的非代謝性機制，活藻或非活藻都有此功能，可因藻類細胞表面官能基的不同而有不同親和力選擇，此種吸附通常速率快、可逆且與生物去除動力限制因子無關；而主動吸附，為代謝性反應，僅限於活藻，為較慢的反應機制，再加以重金屬鉻以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 離子型態進行吸附試驗，此與微藻表面可能參與吸附反應的官能基(主要為帶負電)電位相同，推測其可能偏向主動吸附機制，故可能為其藻類重金屬吸附實驗單位吸附量較低及需較長吸附時間的原因，然在混合重金屬競爭吸附下， Ni^{2+} 金屬離子因再溶出現象而影響其 96 小時單位吸附量，鉻金屬反而有較穩定的吸附表現(無再溶出)，因此其吸附效果仍應視其吸附情況而論。

6. 謝謝委員意見，後續將以去除機制作為「長時間」或「短時間」之界定，依初步結果可以 6-24 小時以內作為短時間(非代謝可逆性為主)的吸附效果，48 小時以上為長時間(代謝性為主)的吸附效果，惟仍待更進一步的試驗驗證。
7. 謝謝委員意見，由於活藻與非活藻皆有表面重金屬被動吸附能力，其速率通常較快、可逆且與生物去除動力限制因子較無關，而以活藻作最高可吸附濃度的試驗，在以被動吸附金屬離子時，較難單以藻類數量變化或重金屬吸附量等明確判斷，可能尚需輔以活藻與非活藻的鑑定技術，以明確界定重金屬濃度對於活藻的影響，惟地下水重金屬仍有其濃度範圍，故藻類最高可吸附污染物濃度相關工作仍需評估其必要性。
8. 謝謝委員意見，目前沉浸式系統操作透膜壓差仍 $< 3 \text{ kPa}$ ，尚無需進行薄膜清洗，而外掛式薄膜清洗以離線清洗為



附件

| | |
|---|--|
| | <p>主，依不同系統運行方式有不同的清洗頻率，目前仍在調整參數中，將補充增加設備使用優劣表。</p> <p>9. 謝謝委員意見，依據先前調查的台灣土壤地下水污染情況，目前正積極與相關環保單位進行聯繫，以協助順利取得合適試驗的受污染地下水水源。</p> <p>10. 謝謝委員意見，研究團隊在藻類污泥處理已有相關產製化學品的試驗及評估，亦有文獻針對微藻所吸附的重金屬進行回收，惟其非本計畫研究範疇，且由於微藻吸附重金屬後可能影響其再利用方式，可能方式為先就其重金屬含量進行微藻處理方式及回收可行性評估。</p> |
| <p style="text-align: right;">   </p> <p>專案主持人：_____ (簽名及蓋章)</p> | |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

行政院環境保護署「土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」

☐申請計畫書 ☐期中報告☐修正計畫書 ☒期末報告

審查意見回覆對照表

| | | | |
|---|--|--|--|
| 計畫年度 | 108 年度 | 計畫類型 | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 計畫類別 | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其它 | | 主持人： 于昌平 NO：B1 |
| 計畫名稱 | 開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究 | | |
| 委員審查意見 | | 計畫單位回覆 | |
| 委員一 1. 本期末報告對計畫執行現況、流程及方法說明具體。 2. 計畫後續執行工作項目及內容已 p.84 說明。 3. 計畫執行進度與預定進度查核表大致相符。 4. 本期末報告並未說明執行進度是否落後，也未說明計畫執行期間的困難點。 5. 本期末報告所提出的研究內容與計畫目的相符，但後續對吸附材的處理與處置宜有建議，以供參考。 6. 根據研究內容所提出之討論與建議的可行性與應用性的說明，建議應更具體，以期具參考意義。即本報告未具體說明如何應用本研究成果(例如：是採 P&T，反應槽的設計建議…等)。 7. 本計畫執行有研究人員(學生或助理)參與。 8. 本計畫的學術產出為：本期末報告。 9. 本計畫執行期間有研究人員(學生或助理)參與，人才培育符合預期。 10. 本期末報告並未對研究成果提出專利申請的說明，也未說明技術轉移的情況。 11. 本計畫的執行與研究成果對土水污染整治的政策，以及對社會經濟發展的效益，不易由本報告中評估。 | | 委員一 1. 謝謝委員肯定。 2. 謝謝委員肯定。 3. 謝謝委員肯定。 4. 謝謝委員意見，本計畫已完成計畫之預定工作項目，達到預期進度，執行進度及困難點已於期末報告修正稿結論中說明。 5. 謝謝委員意見，吸附材的處理與處置建議可做資源化應用，已於期末報告修正稿建議中說明供參。 6. 謝謝委員意見，已於期末報告修正稿結論與建議較具體說明可能的反應槽應用及設計建議，惟本計畫執行時間及經費有限，技術仍處於開發階段及實驗室規模，其實際應用仍需待後續再做實際模廠進行驗證。 7. 謝謝委員肯定。 8. 謝謝委員肯定。 9. 謝謝委員肯定。 10. 謝謝委員意見，由試驗結果，微藻膜生物反應槽具有處理受污染地下水之可行性，目前尚無專利申請及技術轉移，未來待技術成熟可評估專利申請或尋找合適產業技術轉移，已於期末報告修正稿補充說明。 11. 謝謝委員意見，因實驗結果尚屬初步研發結果，以技術可行性面向及提供土水污染產業整治更多技術選擇為主，已於期末報告修正稿補充說明。 | |



委員二

1. 計畫報告書撰寫內容豐富品質優良。
2. 對於預訂之工作進度皆有達成，建議針對既有之地下水抽取處理之方式與此計畫所發展之技術進行比較，於結論中進行比較討論(或列表對比)，強化此計畫之成果，或此計畫之弱點，非僅針對此計畫之成果加以陳述。
3. 微藻吸附為物理性分離移除重金屬，質量平衡之角度請於結論中亦加入重金屬去除及微藻之宿命其最終去處，論述重金屬污染地下水之問題經此計畫主題研究技術處理之可能性。
4. 請說明此微藻系統應用之限制條件。

委員二

1. 謝謝委員肯定。
2. 謝謝委員肯定及意見，已於結論中補充比較說明。
3. 謝謝委員意見，以微藻(活藻)進行重金屬吸附，於短時間內的吸附推測主要以物理性可逆性吸附為主，故吸附重金屬後之微藻，可考慮其資源化的潛勢，可行的方式可針對較易分離脫附的重金屬先進行脫附評估其重金屬回收資源再利用之效益，可減少處理後微藻資源化重金屬溶出問題，增加其附加價值及促進未來循環經濟的處理模式，已於結果與討論 5.4.2 節中補充說明。
4. 謝謝委員意見，微藻若以活藻進行吸附試驗，除了物理性吸附分離去除重金屬(短時間內可達成)外，還具有主動吸附的去除效果，惟需時較長，相較於非活藻的吸附行為較為複雜，而本計畫主要先以活藻進行重金屬吸附技術的可行性評估，故其應用條件如 pH 值、溫度等仍需配合微藻種類及重金屬特性等以達到重金屬吸附去除的效果，不同的藻類對於不同的重金屬吸附可能有不同的吸附效果，此為技術應用的優點亦為缺點，可能需就各藻類試驗其去除重金屬之能力，以評估最適條件，然而藻類的分佈相當廣泛舉凡海水至淡水皆有，種類多元，故其應用潛能亦高，然而微藻培養可能需要時間及搭配光源，此為使用一般多孔性吸附材無需考量之處，未來應可再進行處理後微藻重金屬脫附再吸附或資源化試驗，以降低微藻重金屬應用的限制，增加微藻系統應用潛勢及促進循環經濟的效益實現。



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

委員三

1. 有關混合重金屬試驗中，不同微藻系統對於重金屬吸附濃度，並非隨吸附時間而降低，其中尤以鉛之吸附效果比較差原因為何？建議可歸納何種微藻之效果最佳？重金屬吸附效果？以及技術可能之應用限制為何？
2. 微藻吸附重金屬後，部分重金屬經長期試驗後，濃度變化無一致之現象，且有吸附較多重金屬後，再出現溶出之現象，建議宜有進一步評估與說明。
3. 微藻吸附重金屬之濃度限值為何？當吸附超過濃度重金屬後，微藻之生長曲線變化，是否會影響其吸附效率？
4. 吸附重金屬後之微藻是否有處理處置或再利用之可能？建議可一併研擬可行之方案。

委員三

1. 謝謝委員意見，經由實驗及參考文獻，推測不同微藻可能因不同的表面官能基或生物特性等，對於不同重金屬的吸附有不同的親和力，且在混合重金屬試驗，不同重金屬間尚有競爭吸附的現象，使得鉛於 96 小時的常見微藻批次試驗中吸附表現較差，在常見的藻種重金屬吸附試驗，以小球藻較佳，而較特殊的嗜熱嗜酸紅藻亦有吸附重金屬的能力，相關吸附效果及應用限制已於期末修正稿結果與討論中說明。
2. 謝謝委員意見，由於本計畫使用的微藻主要以活藻作為試驗對象，其吸附行為相較於非活藻可受其表面官能基、微藻特性、胞外有機物等影響其重金屬吸附，藉由相關重金屬試驗結果，可發現除 Cr 金屬(帶負電形式)外，銅、鎳、鉛帶正電金屬應主要以可逆性吸附為主且多可於 6 小時內達到動態吸附平衡，故經長時間(96 小時)的試驗後，部分重金屬因微藻本身特性或表面功能基親和力等及多種金屬的競爭吸附影響，可能產生吸附不穩定現象而再溶出，已於結果與討論中評估與說明。
3. 謝謝委員意見，本研究主要以活藻為試驗對象，但由於活藻與非活藻皆具有重金屬吸附效果，而以活藻吸附重金屬行為較非活藻複雜，當本計畫以 25 mg/L 之銅離子濃度於 pH 2.5 進行活藻重金屬試驗，雖無吸附效果，但以氧氣生成速率(OPR)進行活性測試，顯示試驗後之嗜酸嗜熱紅藻仍具有產氧能力，可見此銅金屬濃度對其活性應無顯著影響或抑制，而該紅藻於 pH 7 及銅重金屬濃度為 0.5-10 mg/L 時皆有吸附效果，推測其吸附效果可能受 pH 值等吸附條件影響較劇，而銅重金屬單



附件

| | |
|--|---|
| | <p>位吸附量在 10 mg/L 較 5-8 mg/L 濃度時低，去除率亦隨重金屬濃度增加而降低，顯示重金屬濃度會影響其吸附速率，文獻亦顯示過高濃度的金屬離子濃度會使藻類失去活性，故活藻確有可能因重金屬濃度影響其吸附效率，並不一定需超過濃度重金屬後才有影響，而在該吸附條件下，當銅重金屬濃度為 5-8 mg/L 可有最大的吸附量，此可作為該條件下吸附濃度限值參考，惟不同藻種及吸附條件會影響其不同重金屬種類之吸附重金屬濃度限值及生長曲線變化，在本計畫有限時間內難以全盤討論，待未來進行相關實驗以更深入了解。</p> <p>4. 謝謝委員意見，吸附後之微藻應具有重金屬脫附或資源化應用潛勢，已於期末報告修正稿建議中研擬說明。</p> |
| <p>委員四</p> <p>1. 本計畫擬利用微藻薄膜生物反應器，處理受重金屬污染地下水，內容包括重金屬去除批次實驗、薄膜生物反應器實驗及實際地下水處理實驗三部分，整體實驗內容豐富，實驗結果說明清楚整體成果豐富。</p> <p>2. 有關在藻類吸附重金屬部分，使用常用的吸附式(Langmuir 及 Freundlich)擬合吸附量，尚屬合適，但建議不要擴大解釋。由於微生物去除重金屬與一般多孔性物質吸附有機物原理複雜許多，是否可以直接推估最大吸附量，如無實驗證明，建議採較保守說明。</p> <p>3. 如果後續擬進行延伸研究時，建議考慮藻類污泥中金屬含量、其後續處理方式，以及本技術與傳統技術比較之優缺點及成本。</p> | <p>委員四</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員意見，以吸附式(Langmuir 及 Freundlich)擬合吸附量，其中以嗜熱嗜酸紅藻在條件下擬合之最大吸附量與條件下之試驗結果其兩者最大吸附量接近，故以該條件下，其推估應尚屬合宜，惟誠如委員所說，微生物去除重金屬與一般多孔性物質吸附有機物原理複雜許多，可能受其他條件及藻種影響，是否可直接推估最大吸附量仍需更多實驗證明，則採保守說明，已補充及修正相關說明用詞。</p> <p>3. 謝謝委員意見，提供相當良好之後續延伸研究建議，未來將持續進行相關延伸研究，並將相關建議補充於結論與建議中。</p> |
| <p>委員五</p> <p>1. 整體而言，期末報告進度符合預期且報告內容成果豐碩。</p> | <p>委員五</p> <p>1. 謝謝委員肯定。</p> <p>2. 謝謝委員意見，已於結論與建議中補充</p> |



開發微藻膜生物反應槽進行重金屬污染地下水治理研究

- | | |
|--|--|
| <p>2. 建議本計畫應針對所開發技術未來實際應用於重金屬污染地下水整治的策略進行整體概念說明，建議應以一概念流程圖說明未來實際應用於重金屬污染地下水整治的做法為何？藻類若單純只是吸附重金屬功能，是否需要常常置換反應器中之藻類？實際上如何執行？多久需要換反應器中藻類？</p> <p>3. 本研究計畫若採 pump-and-treat 方式，本計畫所開發技術和現行使用技術如離子交換的優劣比較為何？</p> <p>4. 有關 5.3.2 與 5.4 以沉浸式微藻膜生物反應槽吸附合成與實際地下水重金屬實驗，建議應加強結果討論內容。圖 65-66 若操作時間超過 72 小時出流水重金屬濃度是否可以繼續維持？</p> <p>5. 批次實驗中藻類的重金屬吸附量(表 9-10)大多低於 2 mg/g，但在反應槽實驗中重金屬吸附量(圖 65-66)卻可以大於 2 mg/g？</p> | <p>說明。</p> <p>3. 謝謝委員意見，已於結論與建議中補充說明。</p> <p>4. 謝謝委員意見，已於 5.3.2 與 5.4 加強結果討論內容。由於合成地下水除鉻外，72 小時時出流水重金屬濃度仍維持在比進流水濃度還低的濃度範圍，故銅、鎳、鉛重金屬尚可維持及提升系統之重金屬單位吸附量，惟實際可繼續運行多久時間，因計畫須在有限時間內完成所有工作項目，則待未來再進行相關延伸項目驗證。</p> <p>5. 謝謝委員意見，表 9-10 為單金屬(2.5 mg/L)及混合金屬(各單金屬濃度 2.5 mg/L)在不同藻種之重金屬吸附量(微藻濃度固定為 1.3 g MLSS/L)，由於其為批次試驗，故重金屬總量有限，即使完全吸附其單位各重金屬吸附總量也僅為 1.92 mg/g (< 2 mg/g))，而反應槽試驗為連續流，故在持續進流的條件下(重金屬濃度約在 0.5-2.5 mg/L；HRT 24 hr；藻量約 0.7 g/L)其完全吸附之單位各種金屬吸附總量會高於 2 mg/g，且由小球藻不同藻量濃度批次試驗結果，其平衡濃度除鉻外，已相當接近偵測極限，故顯示其應可再吸附更多重金屬，此皆可合理解釋其連續流反應槽重金屬吸附量可以大於 2 mg/g 之結果。</p> |
|--|--|