



行政院環境保護署

109 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

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 (多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發) (第 1 年) 期末報告(定稿)

主辦單位：  行政院環境保護署

專案執行單位：國立中興大學／環境工程學系

專案主持人：張書奇副教授

專案執行期間：109 年 01 月 30 日起至
109 年 12 月 04 日止

中 華 民 國 109 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 type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
研究主題		<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他			
申請機構系所		國立中興大學環境工程學系			
機構地址		台中市南區興大路 145 號			
專案主持人		張書奇	職等／職稱	副教授／系主任	
協同主持人		蔡利局	職等／職稱	副教授	
專案名稱	中文	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發）（第 1 年）			
	英文	A pilot study on the remediation of Er-Ren River sediment (Technology development and validation of remediation of soils and sediments contaminated by polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons- Year 1)			
	關鍵字	污染整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、多溴二苯醚、多環芳香烴			
執行期程		自民國 109 年 01 月 30 日起至民國 109 年 12 月 04 日止			
專案主持人		姓名：張書奇 E-mail：shuchichang@nchu.edu.tw		專線：04-22840441#513 手機：0963439170	
專任助理		姓名：羅宜萱 E-mail：elaine4567elaine4567@gmail.com		專線：04-22840441#507 手機：0952984966	
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估經費		第一年金額	第二年金額	編列說明
	1.	人事費用	380,000	660,000	(1~5 項相加之 50% 為限)
	2.	貴重儀器使用含維護費	0	0	(與計畫實驗相關)
	3.	消耗性器材與主要費用	874,000	1,600,000	(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	58,000	120,800	(含差旅與租賃費用)
	5.	雜支費用	69,818	82,836	(1~6 項相加之 5% 為限)
	6.	行政管理費	138,182	246,364	(1~5 項相加之 10% 為限)
	7.	自籌款	0	0	(自行籌備款項)
	申請補助金額(1~6 項)		1,520,000	2,710,000	總金額：4,230,000
計畫總金額(1~7 項)		1,520,000	2,710,000	總金額：4,230,000	

專案主持人（簽名及蓋章）：_____ 日期：109 年 12 月 12 日





(空白頁)



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

109 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：109 年 12 月 12 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 type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" 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	國立中興大學環境工程學系	專案主持人	張書奇
專案名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發）（第 1 年）		
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	0	0	0		
		(2)研討會論文	4	0	4		第 1 年原本國內研討會論文 4 篇，但環境保護與奈米科技學術研討會因疫情停辦，故改為 2 篇發表於環工年會，2 篇發表於土壤及地下水污染整治期刊(台灣土壤及地下水環境保護協會出版)。
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	0	0		依環保署計畫徵求書規定應於計畫結案半年內完成投稿，目前撰寫中，將依規定完成。
		(2)研討會論文	0	0	0		
	3.報告	(1)技術報告	0	0	0		



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)
B 人才 培育	(篇數)	(2)研究報告	0	0	0		
	4.專著 (本數)		0	0	0		
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會	0	0	0		
		(2)成果發表會	0	0	0		
		(3)論壇	0	0	0		
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術	1	0	1		
		(2)技術平台	1	0	1		
	B 人才 培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2	
(2)博士			0	1	1		博士生 1 位。
8.研究團隊 (個數)		(1)跨領域團隊	1	1	2		與本校電機系蘇武昌教授已組成跨領域團隊。另與本校土木系林樹根老師合作多孔材之相關材料測試。
		(2)跨機構團隊	1	1	1		與屏科大謝季吟教授及嘉南藥理大學蔡利局教授組成研究團隊。
		(3)形成研究中心	0	0	0		
		(4)形成實驗室	1	1	1		建立 ISPIE/BiRD 全套實驗室所需設備及 SOP。
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

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)
項目								
A 智慧財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0		
			合計	0	0	0		
		申請中	發明	0	0	0		
			新型/設計	0	0	0		
			合計	0	0	0		
B 研發技術轉移	2.先期技術 成果移轉	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0		
	3.技術移轉 (專利)	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0		
	4.技術移轉 (應用技術)	件數		0	0	0		
		授權金(仟元)		0	0	0		
		衍生利益金(仟元)		0	0	0		
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)		1	0	1		完成 BDE-209 有效整治技術 1 項。
(2)品種/系(件數)		0	0	0				
C 產學研合作	6.促成合作 研究	件數		1	0	1		
		金額(仟元)		200	0	375		申請衍生性科技部產學合作計畫,合作企業出資 375,000 元。
	7.促成投資	件數		0	0	0		
		投資金額(仟元)		0	0	0		
	8.促成取得 業界科專	件數		0	0	0		
		業界投資金額(仟元)		0	0	0		
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	2	1	2		
		收入(仟元)	100	30	200		
	2.諮詢服務	次數	5	2	5		
		收入(仟元)	0	0	0		此種諮詢為義務性質，無法收費
B 支 援 合 作	3.協助政府制定 (件數)	(1)政策	0	0	3		持續參與土基會底泥品質管理、土壤多元化處理、國際合作相關審查會議。
		(2)法規	0	0	0		
		(3)規範	0	0	1		擔任土壤及地下水污染整治綠色創新技術推動與技術驗證示範計畫之審查委員。
		(4)標準	0	0	0		
D 社 會 效 益	4.獲得認證(件數)		0	0	0		
	5.獲得獎項(件數)		0	0	1		108 年度成果已獲 2019 年環工年會最佳論文獎。109 年成果獲得 2020 環工年會環保主題簡報比賽大學組全國第一名。
	6.提升能源效率(%)		0	0	0		
	7.節能減碳效率(%)		0	0	0		
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)



台灣河川底泥及土壤中存在相對風險高之疏水性有機污染物，亟應發展本土化整治技術。本計畫是國際間第一個以台灣本土熱篩菌進行多溴聯苯醚及多環芳香烴之實驗室實驗及現地模場試驗。國際間，除本團隊外，尚無以現地相反轉法去除底泥及土壤中疏水性有機污染物之先例，故具有學術報導價值；除應用高溫乳化液進行現地相反轉外，也結合微生物熱篩後具有分層優勢菌之特性進行後續之主動式生物降解，在國際間是唯一進行此新技術研發的實驗室，文獻中尚無其他研究報導，技術實屬創新；以往單純加入乳化液之方法效果有限，本計畫是以熱乳化液直接注入方式進行，故有相當高經濟效益。此計畫延續過去計畫之研究所發現新菌種及菌群，可進一步提高本土菌應用之經濟效益；而本計畫所研發之技術將尋求廠商進行技術授權移轉，可有效提升我國環保業界之底泥及土壤整治技術水準，有利於本土企業拓展海外事業版圖並有助國內青年就業。針對我國土壤及底泥保護政策而言，若能發展多種本土之先進整治技術，對未來政策制訂與規範執行，將有更多餘裕空間，也可降低因整治勢在必行而必須引進國外技術，導致國內經濟受益有限之情況。本計畫之完成可有效升級技術水平及促進土水整治產業長期發展。



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 審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" 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：張書奇 NO：A9	
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>一、蔡俊鴻委員</p> <p>1. 二仁溪流域相關整治工程是否對底泥特徵/負荷有所影響，宜請留意。</p> <p>2. 二仁溪底泥菌群對 BaP 分解效果較佳，建議再評析對其之成分之效果。</p>		<p>一、蔡俊鴻委員</p> <p>1. 感謝委員指教，這次計畫前之預先採樣已經有注意到三爺溪上游與二仁溪沿岸均有工程進行，可能有進行客土作業，此作業可能影響表層底泥之成分與菌種。</p> <p>2. 感謝委員指教，由於第一年經費實在有限，若要對底泥菌群進行內容組成比較，實有困難，此部分本研究團隊將於第2年計畫再進行乙次實驗並比較菌群差異。</p>	
<p>二、陳玲慧委員</p> <p>1. 本計畫已進行相關實驗室規模實驗，惟相關之成果即去除率於土壤、底泥或管柱實驗，是否符合預期，另降解時間非常冗長，約需 70 天，於實地模場試驗是否會更加長，增加處理時間，宜予以考量。</p> <p>2. 本計畫實驗所得到的分析結果，如何應用於模場實驗的參數選定，宜再考量。</p> <p>3. 本計畫所列之 KPI，大致皆有達到，惟投稿國外期刊之部分尚未完成，宜於備註欄說明。</p> <p>4. 本計畫所列之甘特圖為預定，惟未見執行後之執行有否符合甘特圖所列，宜明確說明執行率，及經費使用情形。</p> <p>5. 報告書有提取得專利之部分，請補附並說明與本計畫之關聯性</p>		<p>二、陳玲慧委員</p> <p>1. 感謝委員指教，70 天之實驗對於生物降解已經是屬於相當快之反應時間，一般底泥生物整治大多以月數或年數為十間單位計算；目前所獲得之去除率的確不如預期，部分原因來自於 ISPIE 之效果不夠穩定，而欲進行多次實驗比較，然因底泥樣品之萃取、淨化及濃縮等步驟曠日廢時，無法於 10 個月內全部完成，目前已經想出克服之方法，應可在 1-2 個月內確定 ISPIE 效果不穩定之原因。另一原因則是菌相與前 2 年相差甚大，無法有效降解污染物(可能與三爺溪上游之生態工程進行客土及邊坡修整有關)，此部分將以採取較深層之底泥來補救，將繼續進行實驗，應可在 3 個月內達到預期效果，不致耽誤 110</p>	



	<p>年之現地模場試驗。</p> <ol style="list-style-type: none"> 感謝委員指教，此部分有再加以考量。 感謝委員指教，已經加註於備註欄。 感謝委員指教，已經於甘特圖之說明部分加強說明。 專利說明已經加強說明於表 5-7，並增加一說明欄。
<p>三、吳一民委員</p> <ol style="list-style-type: none"> 報告書內文 P.52-P.53 章節編排長達五個層次 4.1.2.8.1、4.1.2.9.1 等，建議與目次要有一致性(三個層次)，餘可修正為內文(一)、(二)、(三)…等。 P.74 敘述試驗之菌相圖差異及變化，惟 P.75 圖 5-21 批次實驗之 KRONA 圖，因文字過小、顏色又相近，實難以審閱。 本計畫規劃論文發表篇數、專利申請等研究成果眾多，顯示研究團隊執行本研究計畫成果豐碩，值得肯定。 4.4 P.54 說明「目前已完改第一年計畫第 5 個月之進度」，是否誤植，建請釐清。 請問第一年計畫是否已鑑別出對目標污染物具有有效分解能力之菌種 or 菌群？是否已馴養完成？適合的操作條件為何？宜於結論中具體說明。(定稿中加入？) 請說明一系列處理方法中，各種不同處理方法對污染降解之貢獻。 	<p>三、吳一民委員</p> <ol style="list-style-type: none"> 感謝委員指教，遵照辦理。 感謝委員指教，已經將 KRONA 圖以每頁 2 圖方式放大。 感謝委員肯定。 感謝委員指教，遵照辦理。 感謝委員指教，已經加強說明於結論中。 感謝委員指教，此部分已經加強說明於 5.5.2、5.5.3 及 5.6.1 節
<p>四、陳志恆委員</p> <ol style="list-style-type: none"> 本案促成研究案 200 千元，值得肯定。 乳化劑的環境友善性，應補充說明。 底泥中有許多具有介面活性的雜質，是否會對實驗時的乳化行為造成影響。 多溴二苯醚與多環芳香烴在水中的溶解度頗低，是否會影響整治的效果。 一般而言，使用乳化劑增溶(solubilization)有機物需要有攪拌的過 	<p>四、陳志恆委員</p> <ol style="list-style-type: none"> 感謝委員肯定。 感謝委員指教，乳化劑的環境友善性已補充說明 5.6.2 節。 感謝委員指教，底泥中有許多具有界面活性雜質對乳化行為影響已加強說明於 5.6.2 節。 感謝委員指教，多溴二苯醚與多環芳香烴在水中的溶解度頗低，的確會影響整治的效果，已加強說明於 5.6.1 節。



<p>程，建議實場驗證時，應考量此因素。</p> <ol style="list-style-type: none"> 建議進一步考量乳化效果的時效性。 相反轉溫度約為 90°C，建議實場驗證時，應考量此因素。 建議未來評估本整治方法的成本分析。 建議針對高效的定義更明確說明。 CMC 的值宜補充。 	<ol style="list-style-type: none"> 感謝委員指教，實場試驗時會考量此因素。 感謝委員指教，此部分已加強說明於 5.6.2 節。 感謝委員指教，目前選用之乳化液系統之相反轉溫度約為 40°C，實場驗證時，會考量此溫度因素，請參考 5.5.1 節之實驗結果與說明。 感謝委員指教，由於尚未進行模場試驗，各項藥劑與水電等用量之計算恐未能有效估計大量使用之費用，本整治方法的成本分析將於第 2 年計畫成果中報告。 感謝委員指教，已加強說明於 5.6.2 節。 感謝委員指教，有關本乳化液之 CMC 值宜補充於 5.6.1 節。
<p>五、張章堂委員</p> <ol style="list-style-type: none"> ISPIE/BIRD 屬於創新技術，且應用現地底泥，所需操作費用低，且已有發明專利證書，值得後續推廣。 期中報告審查意見 1(敘明物理、化學與生物分解)、意見 2(微生物適用場合)、意見 4(現地預試驗結果與預期目標差異性)、意見 5(降解衍生二次污染物)尚未列明，宜予以補充。 BDE-209、BaP 經 70 天降解效能僅約 52% 與 57%，並已達到穩定無法進一步降解，宜瞭解 Shock-loading 影響。 最佳條件(1.0%有機質含量、1.0%高乳化液含量、低 pH 5.5 與中等溫度 20°C)的 BaP 效率僅約 40%，宜再探討其他參數影響。 第 2, 5, 7 組結果差異頗大，宜再分析第 5 組較佳之原因。 固化與添加之 BDE-209 去除率低，甚至負值，宜分析原因，尤其穩定度分析。 	<p>五、張章堂委員</p> <ol style="list-style-type: none"> 感謝委員肯定，將嘗試參加產業媒合等相關會議。 感謝委員指教，宜列明可於短時間達到高去除率措施，尤其物理、化學程度與生物分解各別貢獻比例，已經補強說明於 5.6.1 節；所馴養微生物適用場合，已經補強說明於 5.6.1 節。現地試驗設施規格與預期目標，請參閱 5.7 節；管柱測試實驗結果，請參閱 5.5 節；降解可能衍生二次污染物，請參考 5.5.3 及 5.6.1 節。 感謝委員指教，初稿部分為 14 天之結果，經 70 天降解，風化 BDE-209 之總去除率已經可達 79%，此部分在實場試驗前將以不同菌群再進行 BiRD 實驗乙次並且加入 Shock-loading 試驗，加以釐清。 感謝委員指教，在此計畫中，BaP 之降解效率原本預期即不會太高，因為 BaP 與大豆油均為電子供給者，極可能無法與大豆油競爭，且微生物有 Diauxic growth 之特性，即通常必須在



使用完最佳電子供給者後，才會利用次佳之電子供給者，此計畫同時研究 BaP 是想要了解乳化液之方式是否會造成 BaP 降解之高度負面效應，以目前結果看來，期效應尚可接受，不致早成完全不降解之情況。

5. 感謝委員指教，第 5 組較佳之原因已將強分析說明於 5.5 節。
6. 感謝委員指教，添加之 BDE-209 去除率低已經加強說明於 5.5.3 及 5.6.1 節。



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 審查意見回復對照表

計畫年度	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" 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：張書奇 NO：A9	
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 績效自評宜展現期中達成量化績效。 2. 計畫為「模場試驗」屬性，應有現場照片、設施、實作日期等說明。 		<p>委員一</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員指教，可量化部分已經填入，尚未完成者先填入「0」。 2. 感謝委員指教，將於期末報告加入現場照片、設施、實作日期等說明。 	
<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究計畫第 1 年之工作項目很多，均能克服各項困難，按部去做，實屬不易。 2. 報告對於目前工作之進度非常詳實記載，包括土壤及底泥之檢測，菌種馴養及測試以及批次試驗之結果(初步)。 3. 本研究計畫之執行給予高度之肯定。 		<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定。 	
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. P.7 宜列明可於短時間達到高去除率措施，尤其物理、化學程度與生物分解各別貢獻比例。 2. P.38 宜列明所馴養微生物適用場合。 3. P.49 宜列明現地試驗設施規格與預期目標。 4. P.63 宜列明連續管柱測試實驗結果。 5. P.65 宜列明塑化劑降解可能衍生二次污染物。 		<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員指教，有關 P.7 物理、化學程度與生物分解各別貢獻比例，目前之經驗為 Log K_{OW} 值愈高之疏水性有機污染物，其物理化學方法去除程度愈高，且生物降解改善程度也愈顯著，將在期末報告中加強說明。 2. 感謝委員指教，將在期末報告中加強說明各種馴養微生物之適用場合。 3. 感謝委員指教，將在期末報告中詳細說明現地試驗設施規格與預期目標。 4. 感謝委員指教，管柱測試是本計畫下半年之重點，會在期末報告中進行說明。 5. 感謝委員指教，塑化劑降解可能衍生之二次污染物將在期末報告時加強說 	



	明。
<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 報告書內文針對研究標的十溴二苯醚有三種不同寫法，包括「BDE209」、「BDE 209」、「BDE-209」，建議修正之。 2. 依 P.55 計畫執行進度，規劃本次期中報告僅先完成底泥採樣及菌群馴養，其餘各項目在期末報告方才完成，提醒需掌握報告期程。 3. P.54 本計畫規劃論文發表篇數、專利申請完成後，研究成果將十分豐碩，期許研究團隊掌握時效、積極進行。 	<p>委員四</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員指教，已經統一為 BDE-209。 2. 感謝委員提醒，謹依計畫進度執行。 3. 感謝委員指教，研究團隊會掌握時間積極執行。
<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本專案計畫將針對多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術進行研發。 2. 以相反轉技術結合微生物生物篩選及降解技術（ISPIE/BiRD）進行底泥整治之現地模場試驗及土壤污染整治。 3. 建議藉由奈米乳化液之粒徑量測結果，進一步分析奈米乳化液系統的穩定性。 4. 實驗方式採用田口式實驗設計法，建議探討田口實驗所得到的分析結果，如何應用到模場試驗的參數選定。 	<p>委員五</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員指教，經由之前兩計畫之經驗，目前已經確認效果一致性較高之乳化液是以原本使用之奈米乳化液配方較佳；並且已經確認粒徑愈小，其穩定性愈佳，本實驗室曾經製備粒徑 9.98 nm 單峰粒徑分布之乳化液，經常溫下保存 2 年後之粒徑為 11.35±0.08 nm，此部分實驗結果已經完成發表(Chang et al., 2012a)。 4. 感謝委員指教，實驗方式採用田口式實驗設計法，如何應用所得到的分析結果到模場試驗的參數選定部分，會在期末報告中加強討論與說明。
<p>專案主持人：_____ (簽名及蓋章)</p>	

參考文獻

Chang S-C, Lin S-J, Chen T-W, Lin Y-T (2012) A biocide-free mineral oil nanoemulsion exhibiting strong bactericidal activity against *Mycobacterium immunogenum* and *Pseudomonas aeruginosa* International Biodeterioration & Biodegradation 70:66-73
doi:10.1016/j.ibiod.2012.02.001



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	109 年度	計畫類型	<input type="checkbox"/> 研究型 <input checked="" type="checkbox"/> 模場型
計畫類別	<input type="checkbox"/> 調查 <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 其他		主持人：張書奇
計畫名稱	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發) (第 1 年)		
委員審查意見		計畫單位回覆	
<p>委員一</p> <p>1. 主持人與計畫執行團隊</p> <p>(1) 主持人的學術研究能力與技術發展能力均佳，其專業能力足以勝任本專案計畫。</p> <p>(2) 主持人近五年的研究成效與(或)土水污染技術發展績效佳。</p> <p>(3) 主持人與計畫執行團隊的學術研究能力與(或)土水污染技術發展能力佳，其專業能力足以勝任本計畫。</p> <p>2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性</p> <p>(1) 本專案對未來土壤及地下水污染調查及整治等相關工作之推動具有貢獻。</p> <p>(2) 由計畫申請書內的成果績效自評表可推知，本專案所預估的成果與績效對土水污染整治具有貢獻，但確切的成果仍有待於未來的執行成果中加以詳細說明。</p> <p>(3) 本專案計畫書撰寫具體，所研擬的研究方法(流程)可行。研究成果於未來實場的實際可能應用性則未具體說明(確切的應用性有待執行成果中加以明確說明)。</p> <p>(4) 本專案計畫書中對相關文獻蒐集與整理尚完整。主持人對國內外本研究領域的發展現況了解。</p> <p>(5) 本專案計畫的執行期限合理，計畫書中對執行的預期成果也已說明。</p> <p>(6) 本專案計畫屬延續性計畫第一年度。</p>		<p>委員一</p> <p>1. 主持人與計畫執行團隊</p> <p>(1) 感謝委員肯定。</p> <p>(2) 感謝委員肯定。</p> <p>(3) 感謝委員肯定。</p> <p>2. 送審的專案計畫價值、意義與專案計畫的可行性</p> <p>(1) 感謝委員肯定。</p> <p>(2) 感謝委員肯定與指教，確切成果將於期中及期末報告中加以詳細說明。</p> <p>(3) 感謝委員肯定與指教，未來實場的實際可能應用性將於期中及期末報告中加以詳細說明。</p> <p>(4) 感謝委員肯定。</p> <p>(5) 感謝委員肯定。</p> <p>(6) 感謝委員肯定。</p>	



<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 本研究案計畫書內容詳實，已針對二年期實驗室為河川底泥模場試驗各項作業提出完整、可行方案說明，研究團隊已完成整備，若獲補助可立即展開研發工作。 2. 本案於構想書審查階段，相關審查意見已於計畫書中提出補充資料與說明。 3. 本案研究團隊將應用自行言發之相反轉技術合併生物篩選及降解技術進行多溴二苯醚與多環芳香烴污染底泥整治，並選定二仁溪流域進行實場測試，計畫工作項目繁重，且將面臨現場氣候、流場、河川條件等變數影響，建議研發經費盡力給予較充裕之支持、補助。 	<p>委員二</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定與支持。
<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 計畫目標研究流程，模場試驗組別設計說明完整，可行性高。 2. 參與人力分工明確。 3. 經費編列人事部分尚屬合理，消耗性器材皆概性(第一年)未有樣品數量對稱說明待釐清。第二年經費(270 萬)未有對稱需求說明，耗材費用倍增。 	<p>委員三</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 感謝委員肯定。 2. 感謝委員肯定。 3. 感謝委員肯定與指教。消耗性器材之樣品數量已加強說明(第 64-88 頁)，第 2 年經費說明已補列(第 76-88 頁)。由於實驗尚未進行，實際數量較難明確寫出，僅能預估。過往執行計畫時曾出現臨時需要某種耗材卻未列在耗材說明欄中無法購買之情形，必須自掏腰包，所以盡量羅列可能使用之所有耗材但實際執行時可能未必購買。第二年經費因為有模場試驗及土壤砂箱試驗，增加模場現地工作平台結構加強、模場試驗大型管柱設施製作、模場注入乳化劑前加熱推送及回收等較複雜作業及土壤之砂箱試驗相關耗材以及 2 次模場試驗及 2 次砂箱試驗等工作項目所需耗材，故耗材費用將近為第 1 年之 2 倍，尚請委員惠予支



	持(108年計畫經費曾經因配合進行戴奧辛相關研究導致經費透支情形)。計畫經費編列詳見經費說明(第76-88頁)。
委員四 計畫書完備。	委員四 感謝委員肯定。
委員五 已就委員意見回復說明，無進一步意見。	委員五 感謝委員肯定。
委員六 1. 缺少場址基本資料確核表，請於修正稿補充。 2. 未分別第一、二年經費資料。 3. 基本資料表與經費資料細項，資料不一致(如人事費、消耗性器材)，請確認。 4. (一)人事費-計畫主持人月支酬金建議編列以15,000元為限。	委員六 1. 感謝委員指教。確核表已增列於附件二。 2. 3. 感謝委員指教。第一、二年經費資料已經分列，第二年經費資料已增列於第73-84頁。 4. 感謝委員指教。基本資料表與經費資料細項，資料不一致處已修正。 5. (一)人事費-計畫主持人月支酬金依委員建議修正編列15,000元。



(空白頁)



研究成果中文摘要

工業發達國家之底泥及土壤污染情況相當普遍，不論是在河川中下游之底泥、河口附近海水底泥及農地與工業用地土壤均已遭受污染，其中尤以疏水性有機物及重金屬污染嚴重，而台灣之土壤及農地污染物檢測濃度在全世界相關文獻報導中均名列前茅。如台南安順場址海水池底泥中戴奧辛與汞之污染、二仁溪底泥中之多氯聯苯、多溴聯苯醚、多環芳香烴類、聯苯二甲酸酯類塑化劑污染。這些污染也可藉由食物鏈破壞生態系及影響人體健康，急需經濟有效之整治技術。東南亞地區農地土壤也遭受相當高濃度之重金屬與有機物污染，農地污染直接衝擊食品安全及人體健康，而目前污染整治技術效果卻相對有限。由於本研究團隊於107-108 年度計畫以相反轉技術結合微生物生物篩選及降解技術（ISPIE/BiRD）進行底泥整治之現地模場試驗及土壤污染整治之砂箱試驗，不僅對於已經風化之多氯聯苯污染物 Aroclor 1254 與六氯苯有極佳去除率，且對土壤中 DDT 可達到99.9%以上之 DDT 及 92.2%以上之 Lindane。為進一步優化此技術，本專案計畫將針對多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術進行研發之2年期計畫，目前已完成預先土壤及底泥採樣，由分析結果發現二仁溪底泥中 BDE-209 濃度最高超過21,000 $\mu\text{g/kg}$ ，名列世界前茅。PBDEs 污染場址土壤濃度為 685 $\mu\text{g/kg}$ ，多年來並未降低。土壤批次實驗顯示在70天內可降解 BDE-209 達52%，BaP 達57%；底泥批次實驗70天內可去除93%，BaP 達24%，兩目標污染物在不同環境介質中可降解程度有相反之趨勢。底泥之 ISPIE 操作可去除 BDE-209 約40%，BiRD 部分截至第70天，已經可去除約65%，總去除率可達79%，優於先前 Aroclor 1254 之實驗。本計畫為2年期專案計畫，預計第1年可完成實驗室批次實驗、管柱實驗及模場之預先採樣，第2年則為現地模場與砂箱試驗，全程計畫預計將至少發表1篇中文期刊論文、3篇研討會論文及2篇SCI期刊論文（1年1篇），目前第1年成果發表已經按進度完成。

關鍵詞：污染整治、二仁溪、模場試驗、相反轉法、多溴二苯醚、多環芳香烴



研究成果英文摘要

Sediment and soil contamination in the developing and developed countries is a prevailing environmental problem. No matter in the sediments of the middle and lower sections of rivers, estuarine sediments, agricultural soils, and soils near the industrial activities, they are often contaminated by hydrophobic organic compounds (HOCs) and heavy metals. In the soils and sediments in Taiwan, multiple contaminants concentrations were ranked at the top of the world. Typical examples are the dioxins and mercury in a sea water lagoon at An-Sun site in Tainan, the HOCs in the sediments of Er-Ren River, the heavy metals in the agricultural lands in Chang-Hua County. Similarly, this situation is also quite common in the southeastern Asia. This research team in the past two years has developed a new technology for soil and sediment remediation, i.e., *in situ* phase inversion emulsification and biological reductive dichlorination (ISPIE/BiRD). This method is not only very effective in remediation of weathered polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in river sediments but also of DDT and lindane in soils. To further optimizing this technology and broaden its applicability to different contaminants in different environmental matrices, this two-year long project will focus on the polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons. The preliminary sampling and analysis showed that the BDE-209 in EER sediment was higher than 21,000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ that is among the top three in literatures. BDE-209 in the soils in a TYS contaminated site was 685 $\mu\text{g}/\text{kg}$ maintaining at the same levels in the past five years. A soil batch study showed that the removal rate in 70 days for BDE-209 and BaP were 52% and 57%, respectively, while a sediment batch study showed the 70-day removal rates were 93% and 24% for BDE-209 and BaP, respectively. A sediment column study showed the 70-day removal rate for BDE-209 was 65 % and the ISPIE removal rates for both BDE-209 and BaP were about 40%. It is expected that at least 1 Chinese journal paper, 3 conference papers, and 2 SCI journal papers will be published in two years.

Keywords: Remediation; Er-Ren River; Pilot study; Phase inversion emulsification; Polybromodiphenyl ethers; Polycyclic aromatic hydrocarbons.



目 次

報告大綱.....	1
第 1 章. 前言	3
第 2 章. 研究目的	7
第 3 章. 文獻探討	9
3.1. 文獻回顧與探討	9
3.2. 模場試驗背景說明	17
3.2.1. 底泥場址背景說明	17
3.2.2. 專案之可行性、新穎性、進步性及未來性	21
第 4 章. 研究方法與過程	35
4.1. 研究方法及其原因	35
4.1.1. 第 1 年計畫	35
4.1.2. 第 2 年計畫	45
4.2. 預計可能遭遇之困難及解決途徑	53
4.2.1. 可能遭遇之困難一	53
4.2.2. 可能遭遇之困難二	53
4.3. 貴重儀器使用情形	54
4.4. 工作進度與甘特圖	54
第 5 章. 結果與討論	57
5.1. 土壤及底泥檢測	57
5.2. 菌種馴養及測試	62
5.3. 批次試驗	63
5.3.1. BaP 之土壤批次試驗	63
5.3.2. BDE-209 之土壤批次試驗	65
5.3.3. BaP 之底泥批次試驗	66
5.3.4. BDE-209 之底泥批次試驗	68
5.4. 批次試驗之 NGS 資料分析	69
5.4.1. 土壤中 BDE-209 批次田口試驗之 NGS 資料分析	70
5.4.2. 底泥中 BDE-209 批次田口試驗之 NGS 資料分析	75
5.5. 底泥之管柱實驗結果討論	84
5.5.1. 底泥之管柱實驗 ISPIE 結果討論	84
5.5.2. 底泥之管柱實驗 BiRD 結果討論	87
5.5.3. 底泥之管柱實驗 ISPIE/BiRD 結果討論	89
5.5.4. 管柱實驗之 PCR-DGGE 分析結果與討論	91
5.6. 降解效果之分析與討論	92



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

5.6.1.	不同階段之處理效果與乳化液系統之討論	92
5.6.2.	乳化液之環境友善與維持乳化之時效性	94
5.7.	底泥之模場試驗準備工作	95
5.7.1.	模場試驗之設施修復	95
5.7.2.	模場試驗之先行測試	96
5.8.	本技術與以往技術之差異說明	96
5.9.	本專案衍生技術專利延續辦理情形	97
5.10.	結論	99
5.11.	主要建議意見及未來或後續執行建議	100



圖 次

圖 1-1 ISPIE/BRD 技術示意圖(Chang et al., 2019a).....	4
圖 1-2 河川底泥之組成(Mulligan et al., 2010)	4
圖 3-1 多溴二苯醚 (PBDEs) 結構式之通式 ($x+y=1\sim10$)	10
圖 3-2 年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉, 2008).....	15
圖 3-3 本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果 (張書奇實驗室提供)	16
圖 3-4 溴化鈉追蹤劑.....	16
圖 3-5 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖 (Google Map)	19
圖 3-6 二仁溪支流三爺宮溪永寧橋於豐水期 (左) 與枯水期 (右) 河面情況	19
圖 3-7 近 32 個月之二仁溪水之 pH 值(a)、導電度(b)、DO(c)、BOD(d)	20
圖 3-8 二仁溪底泥顆粒之粒徑分布圖 (張書奇實驗室)	20
圖 3-9 2014-2018 年中國大陸之土壤整治市場規模	21
圖 3-10 (a)北美洲、歐洲及日本歷年總 PBDEs 檢測結果(Hites, 2004)	27
圖 3-11 PBDEs 在厭氧條件下生物降解之路徑	31
圖 3-12 PBDEs 在好氧條件下以 <i>Sphingomonas sp.</i> PH-07 生物降解之路徑 (a)	32
及 BDE (二苯醚) 在好氧條件下以 <i>Sphingomonas sp.</i> PH-07 生物降解之路	32
徑 (b) (Kim et al., 2007)	32
圖 3-13 BaP 之生物分解路徑	32
圖 3-14 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, et al., 2006)	33
圖 4-1 河道中測量之斷面位置(資料來源：Google Map).....	36
圖 4-2 計算近似斷面之斷面圖.....	36
圖 4-3 模場試驗流程圖.....	38
圖 4-4 現地試驗設施操作示意圖.....	48
圖 4-5 現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖.....	49
圖 4-6 現地模場試驗之設施(以單一組為例).....	50
圖 5-1 污染底泥採樣位置 (資料來源：Google Map)	57
圖 5-2 污染底泥之 BDE-209 分析結果	58
圖 5-3 2003~2007 年台灣 DecaBDE 運作量統計	59
圖 5-4 施養信教授所發表文獻中採樣位置(Chou et al., 2019)	60
圖 5-5 本計畫之土壤採樣位置(張書奇實驗室).....	60
圖 5-6 本計畫之土壤採樣之樣品分析結果.....	61
圖 5-7 桃園場址主要污染區域之 BDE-209 濃度變化圖 (本實驗室彙整)	62
圖 5-8 BDE-209 生物降解菌種馴養測試結果	63
圖 5-9 BaP 生物降解菌種馴養測試結果.....	63
圖 5-10 土壤批次 BaP 實驗結果.....	64



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

圖 5-11 土壤中 BaP 批次田口試驗因子反應圖	64
圖 5-12 土壤中 BDE-209 批次田口試驗結果	65
圖 5-13 土壤中 BDE-209 批次田口試驗因子反應圖	66
圖 5-14 底泥中 BaP 批次田口試驗結果	68
圖 5-15 底泥中 BaP 批次田口試驗因子反應圖	68
圖 5-16 底泥中 BDE-209 批次田口試驗結果	69
圖 5-17 底泥 BDE-209 批次田口試驗之因子反應圖	69
圖 5-18 土壤中 BDE-209 批次實驗之菌群 KRONA 圖	70
圖 5-19 土壤中 BDE-209 批次實驗之較優勢之屬	73
圖 5-20 土壤中 BDE-209 批次實驗之主成份分析	75
圖 5-21 底泥中 BDE-209 批次實驗之 KRONA 圖	76
圖 5-22 底泥中 BDE-209 批次實驗之較優勢之菌屬	81
圖 5-23 底泥中 BDE-209 批次實驗之主成份分析	84
圖 5-24 底泥中添加之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異	85
圖 5-25 底泥中風化之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異	85
圖 5-26 底泥中添加之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異	86
圖 5-27 底泥中添加之 BaP 經 ISPIE 操作前後差異	86
圖 5-28 底泥中添加之 BaP 經 ISPIE 操作前後差異	86
圖 5-29 底泥 BaP 管柱實驗結果	87
圖 5-30 底泥 BaP 管柱實驗結果之風化與添加組比較	87
圖 5-31 底泥 BDE-209 管柱實驗結果	88
圖 5-32 底泥 BDE-209 管柱實驗結果之風化與添加組比較	89
圖 5-33 底泥 BDE-209 管柱實驗結果之風化與添加組比較	91
圖 5-34 模場試驗之現地管柱示意圖	95
圖 5-35 不同粒徑玻璃砂之出流質量圖	99



表 次

表 2-1 本計畫擬進行之研究範圍.....	7
表 3-1 市售之多溴二苯醚 (PBDEs) 成分(Darnerud et al., 2001)	10
表 3-2 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性(Mackay and Hickie, 2000)	12
表 3-3 底泥中總 PBDEs 與 BDE-209 濃度分布 (單位: $\mu\text{g/kg}$)	13
表 3-4 依據逸度模式 Fugacity modeling Level III 之模擬結果(CEPA, 2006)...	14
表 3-5 特定氯化有機物之物理化學特性(Kwon et al., 2006)	15
表 3-6 台灣西海岸 PBDEs 之環境宿命推估結果.....	24
表 3-7 世界各地之底泥中 PBDEs 同源物分布情形.....	27
表 3-8 世界各地底泥中 BaP 與總 PAHs 濃度(Juhasz and Naidu, 2000).....	28
表 3-9 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價.....	33
表 4-1 二仁溪斷面量測水深當時斷面面積.....	37
表 4-2 模場試驗之不同組別.....	37
表 4-3 暗發酵產氫菌馴養所使用之基質.....	40
表 4-4 田口方法中 4 因子 3 水準之直交表實驗設計.....	41
表 4-5 變性梯度膠體之配置.....	44
表 4-6 本試驗使用之引子對序列.....	45
表 4-7 模場試驗組別及其試驗條件.....	51
表 4-8 重要儀器及配合使用情形.....	54
表 5-1 全球底泥中 PBDEs 與 BDE-209 之檢測值 (單位: $\mu\text{g/kg}$)	59
表 5-2 桃園污染場址之歷史性測值(Chou et al., 2019)	61
表 5-3 土壤批次試驗之 $L_9(3^4)$ 型直交表.....	64
表 5-4 底泥批次試驗之 $L_9(3^4)$ 型直交表.....	66
表 5-5 土壤 BDE-209 批次試驗之豐富度與龐雜度	74
表 5-6 底泥中 BDE-209 批次試驗之豐富度與龐雜度	82
表 5-7 經 PCA 分析後獲得 Loading factor 排序在前之可能關鍵菌種	83
表 5-8 本乳化液系統中界面活性劑之 CMC 濃度.....	93
表 5-9 本研究團隊執行本專案衍生之專利辦理情形.....	98
表 5-10 立即可行建議意見及未來或後續執行建議.....	100
表 5-11 中長程建議意見及未來或後續執行建議.....	101



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄次

附錄一 檢測原始資料

附錄二 本計畫獲得用地許可公文

附錄三 本研究團隊歷年研發之技術差異說明

附錄四 本計畫復舊作業程序

附錄五 本計畫之品保品管作業程序

附錄六 本計畫之模場試驗工作紀錄



報告大綱

本報告為執行行政院環境保護署「109 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」項下「二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發)(第 1 年)」之期中報告，本報告以下分為計畫成果摘要與計畫報告本文兩大部分。計畫報告本文下分五章說明，即前言、研究目的、文獻探討、研究方法與過程、結果與討論；於第五章之後為參考文獻與附錄；專案成果績效自評表置於專案基本資料表之後。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

(空白頁)



第1章. 前言

章節摘要：本章主要針對計畫之背景進行說明，共分為河川底泥重要性、研發技術原因、計畫主要方法與計畫經費期程進行簡要說明。

本研究團隊於 104 至 108 年度陸續完成磁性活性碳、污染底泥玻璃化（已獲得專利）、改良式凝膠分離法（已獲得專利）、現地相反轉結合生物分解法（已獲得專利）、土壤玻璃化（已申請專利）等共 10 項主要技術，其中現地相反轉結合生物分解法已經完成現地模場試驗，且證實對風化之污染物去除效果極佳。

有鑑於台灣土水整治市場漸趨飽和、地下水整治相關技術日趨成熟、國際土水市場可能以土壤整治技術需求較為迫切以及底泥整治技術具有相當高之跨環境介質應用潛力，結合本實驗室致力於土壤及底泥之複合型整治技術研發之能力，目前已經完成底泥中整合現地相反轉及生物還原脫氯（*in situ* phase inversion emulsification and biological reductive dechlorination, ISPIE/BiRD）整治技術之初步研發，並完成此技術。實驗室研究成果之SCI 期刊發表(Chang et al., 2019a)、現地模場試驗成果之SCI 期刊發表(Chang et al., 2019b)並獲得 1 項中華民國發明專利(張書奇 et al., 2019)，詳見附件一。雖然此技術在整治污染底泥中風化之多氯聯苯與六氯苯之效果已經是目前文獻中最佳成果（即在 70 天內可有效去除 98% 風化之多氯聯苯與六氯苯）仍需要進一步優化。此技術主要是經由以下數項程序整合而成（見圖 1-1）：(1) 注入高溫之水在油中（oil-in-water）乳化液以加強疏水性污染物自土壤有機質脫附及重新分布進入油相中(Cornelissen et al., 1997a; Cornelissen et al., 1997b)；(2) 保溫 30 分鐘持續脫附並且可以有效篩選高效降解菌群(Chang and Lin, 2004; Mu et al., 2007)；(3) 注入冷水降溫可在現地完成相反轉成為較小顆粒之油在水中乳化液而利於其在底泥中向上傳輸，此富含污染物之油顆粒可被注入之冷水置換而向上傳輸(Chang et al., 2012; Förster et al., 1992)；(4) 藉由殘餘之乳化液做為電子供給者，而氯化有機污染物做為電子接受者進行有效之生物降解(Alvarez and Illman, 2006)。雖然經過證實，ISPIE/BiRD 可有效移除底泥中風化之多氯聯苯與六氯苯，但是此技術仍須不斷優化。目前至少有以下 6 方面應繼續進行研究：(1) 應用於不同污染物，除了多氯聯苯與六氯苯，其他鹵化之有機污染物均應嘗試，如多溴二苯醚；(2) 應用於不同環境介質，如土壤；(3) 應用於不同場址之現地菌群以確認是否熱篩可用於絕大部分之場址；(4) 不同環境因子對於風化污染物之影響，目前在實驗室中之實驗僅測試添加之污染物，尚未測試風化之污染物，而現地模場試驗雖已嘗試 1 組環境因子之現地整治但並未測試多種環境因子之組合；(5) 不同熱篩溫度下之效果，目前僅嘗試 90°C 與 50°C



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

之熱乳化液，尚未嘗試其他不同溫度與不同保溫時間下之回收效果及不同菌群生物降解效果；(6) 不同之乳化液配方也應進行嘗試，目前僅使用了單一種乳化液配方，尚未嘗試不同之乳化液配方(Chang et al., 2019b)。因此，本計畫提出應至少就不同乳化液配方(三種乳化液配方)、不同污染物(鹵化物與非鹵化物)與不同環境介質(土壤及底泥)測試ISPIE/BiRD 技術之有效性且進一步優化此技術並且持續領先國際研究。

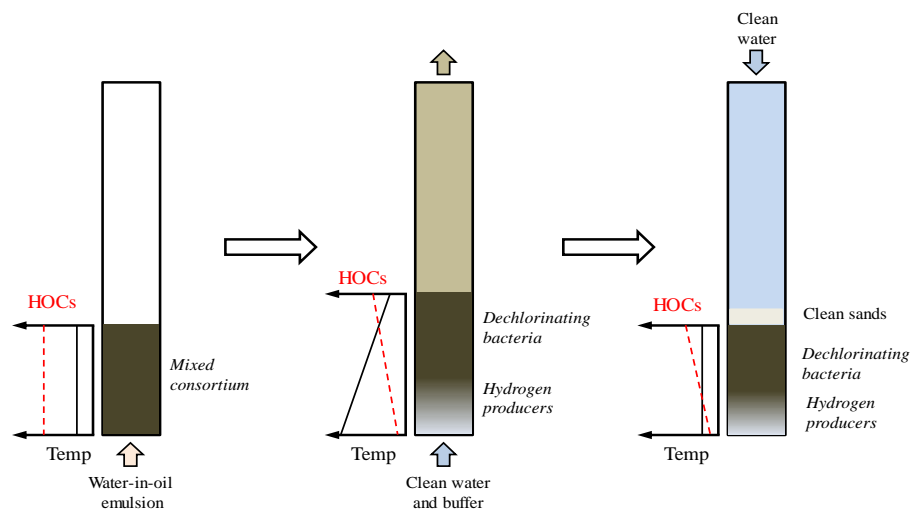


圖 1-1 ISPIE/BRD 技術示意圖(Chang et al., 2019a)

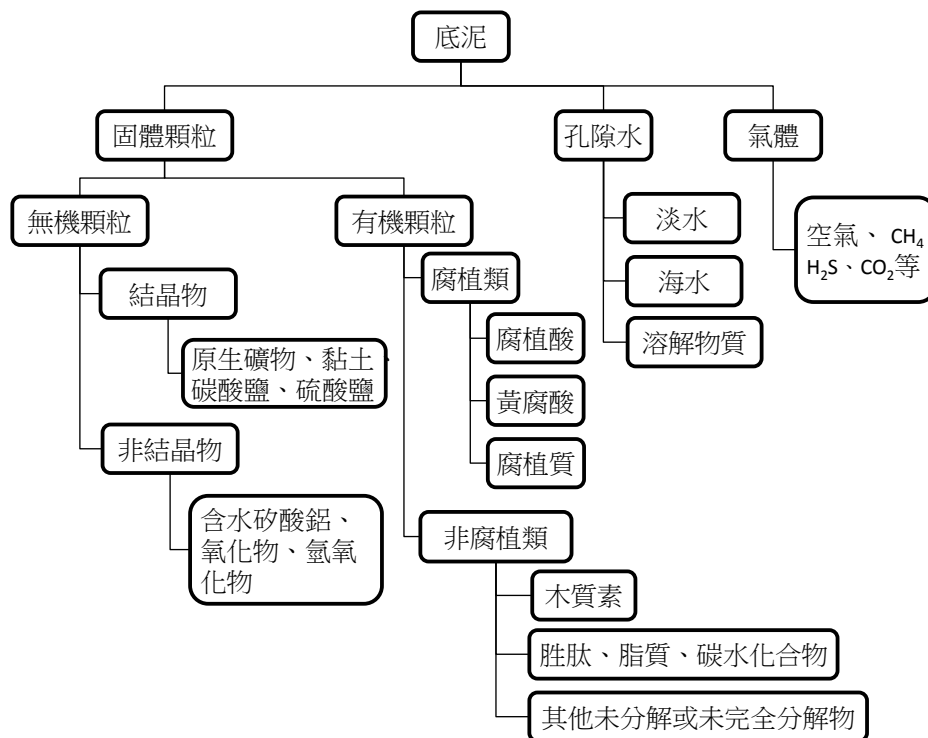


圖 1-2 河川底泥之組成(Mulligan et al., 2010)



前言

河川底泥在河川生態系中扮極為重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲（benthic）或是淺水棲（epibenthic）生物之棲地與洄游魚類覓食與繁衍地等。河川底泥既可成為河川污染之去處（sinks）也可成為污染源頭（sources）（CCME, 2001）。底泥不僅與地表水水質緊密互動，息息相關，也與地下水污染有互動關係。當地下水遭受污染時，枯水期地下水涵養河川時，污染物也可進入底泥孔隙中，在超越底泥涵容能力時可進而污染河川水質；同理，當河川水涵養地下水時，河川污染物也有機會進入地下水含水層中。而底泥之組成如圖 1-2 所示（Mulligan et al., 2010）。而按照我國現行土壤與地下水污染整治法（99 年 2 月 3 日施行）之定義，底泥係指因重力而沉積於地面水體底層之物質，其定義偏向固體顆粒，因孔隙水與氣體應不至有明顯沉降行為。美國環保署定義底泥係指起源於岩石或未固結沉積物之碎裂物質經過水體傳輸、懸浮或是沉降之物質（Unknown, 2015），此定義似乎更局限於無機顆粒，本計畫之底泥定義以我國法規定義為準。

底泥遭受 POPs 之污染後，污染物將可循食物鏈進入動植物及人體，造成生態系損害及人體健康危害。POPs 大多為疏水性之有機污染物，亦即水溶性較低而脂溶性高之有機污染物，通常具有較高之 $\log K_{ow}$ 值，容易蓄積於底泥有機質中，一旦進入生物體內，容易累積於脂肪組織。一般以為，此類污染物質既存在於底泥中，則相對不易移動，對生態系與人體健康而言風險應不如存在土壤或地下水中者，但是以荷蘭所制定之環境嚴重風險濃度（serious risk concentration, SRC）而言，疏水性有機污染物則是以底泥中者之風險較處於土壤中者為高（Lijzen et al., 2001）。

本計畫之申請計畫期程為 2 年，目前核定執行之計畫為第 1 年計畫，執行期間自民國 109 年 01 月 30 日至 109 年 12 月 04 日止，經費來源為行政院環境保護署，計畫總經費為新台幣 152 萬元整。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

(空白頁)



第2章. 研究目的

章節摘要：本章主要針對計畫之研究目的進行說明。

本計畫提出以 ISPIE/BiRD 進行跨介質及跨不同污染物之整治平台技術研發及模場試驗驗證。土壤污染整治部分將針對遭受苯 a 駢芘(benzo(a)pyrene, BaP) 及多溴二苯醚 (polybrominated diphenylethers, PBDEs) 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室中批次及小型砂箱試驗；底泥污染整治部分則是針對 BaP 及 PBDEs 有機物污染進行 ISPIE/BiRD 之實驗室及現地模場試驗。故本計畫將針對兩種污染物執行實驗室之多項批次實驗、1 項小型砂箱實驗與 1 項底泥整治之模場試驗，承襲 107-108 年度計畫成果繼續研究，分為 2 年執行。將於第 1 年完成實驗室中 ISPIE/BiRD 技術，以不同乳化液配方應用於不同污染物(鹵化物與非鹵化物)與不同環境介質 (土壤及底泥)，並於第 1 年中即開始進行實場之底泥整治模場試驗與小型砂箱實驗，預計為期 2 年。

本計畫將進行跨土壤及底泥兩不同介質之平台技術之開發及驗證，目前本實驗室在相關技術之發展進程及本計畫擬進行之研究範圍如表 2-1 所示。其中，選取 BaP 之理由為 PAHs 是目前中國大陸及東南亞土壤有機污染物之前三名且為與鹵化物完全不同之污染物(未具名, 2014);而選取 PBDEs 則是因我國使用相當大，在底泥中累積之濃度名列世界前茅(Cheng and Ko, 2018)且是測試 ISPIE/BiRD 技術於不同鹵化物之整治效果之最佳標的。

表 2-1 本計畫擬進行之研究範圍

介質	<u>實驗室規模試驗</u>		<u>模場或砂箱試驗</u>	
	BaP	PBDEs	BaP	PBDEs
土壤	批次與田口試驗	批次與田口試驗	砂箱實驗	砂箱實驗
底泥	批次與田口試驗	批次與田口試驗	模場試驗	模場試驗

以下針對技術之學術性、創新性與產業應用價值說明計畫之重要性。就學術性而言，ISPIE/BiRD 從未有其他任何研究團體進行嘗試，且乳化液應用於底泥之研究僅有少數報導，本團隊先前以雙層乳化液進行底泥中十溴聯苯醚之去除與降解已經順利發表於 SCI 期刊(Chang et al., 2017)，由於目前尚無技術可在現地以溫和物理化學程序結合生物分解可在數十天內達到高度去除率之報導，此技術應具有繼續研發及在學術界發表之價值(Chang et al., 2019a; Chang et al., 2020; Chang



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

et al., 2019b)。就創新性而言，ISPIE/BIRD 屬於本人全新發想之技術，目前國際間並無任何其他研究團隊有類似之構思或嘗試，應屬完全之創新，此部分應無疑問。就產業應用價值而言，目前台灣之河川底泥整治市場尚未興起，但在歐美地區已經是數十年之既有市場，而中國大陸市場目前已經因政府主導開始進行整治，如深圳地區在 4 年前即有河涌整治計畫進行（按：河涌包括底泥）。此技術目前已經證實可行，應可成功進攻國際市場。但仍應繼續發展擴及不同介質與不同污染物，以持續領先國際。

就綠色整治技術而言，應用現地底泥作為直接加蓋材料在整體環境衝擊上應較以上材料低。本計畫提出之方法整合物理化學與生物篩選及降解，除本實驗室所發表之論文外，文獻中尚未見到任何相關報導，應具有學術探討之價值；且此技術已經獲得一項中國民國專利（中國民國專利證書發明第 I658008 號），故的確具有創新與進步性，預計本計畫研發完成可發表 2 篇 SCI 期刊論文，並且尋求技術授權移轉之可能性亦高。



第3章. 文獻探討

章節摘要：本章主要針對與本計畫相關之文獻進行回顧與探討。

3.1. 文獻回顧與探討

河川底泥在河川生態系中扮演極為重要功能，如河川自淨功能、浮游生物棲地、河川底棲（benthic）或是淺水棲（epibenthic）生物之棲地與洄游魚類覓食與繁衍地等。河川底泥既可成為河川污染之去處（sinks）也可成為污染源頭（sources）（CCME, 2001）。底泥不僅與地表水水質緊密互動，息息相關，也與地下水污染有互動關係。當地下水遭受污染時，枯水期地下水涵養河川時，污染物也可進入底泥孔隙中，在超越底泥涵容能力時可進而污染河川水質；同理，當河川水涵養地下水時，河川污染物也有機會進入地下水含水層中。底泥之組成如圖 1-2 所示（Mulligan et al., 2010），而按照我國現行土壤與地下水污染整治法（99 年 2 月 3 日施行）之定義，底泥係指因重力而沉積於地面水體底層之物質，其定義偏向固體顆粒，因孔隙水與氣體應不至有明顯沉降行為。美國環保署定義底泥係指起源於岩石或未固結沉積物之碎裂物質經過水體傳輸、懸浮或是沉降之物質（Unknown, 2015），此定義似乎更局限於無機顆粒，本計畫之底泥定義以我國法規定義為準。

底泥遭受 POPs 之污染後，污染物將可循食物鏈進入動植物及人體，造成生態系損害及人體健康危害。POPs 大多為疏水性之有機污染物，亦即水溶性較低而脂溶性高之有機污染物，通常具有較高之 $\log K_{OW}$ 值，容易蓄積於底泥有機質中，一旦進入生物體內，容易累積於脂肪組織。一般以為，此類污染物質既存在於底泥中，則相對不易移動，對生態系與人體健康而言風險應不如存在土壤或地下水中者，但是以荷蘭所制定之環境嚴重風險濃度（serious risk concentration, SRC）而言，疏水性有機污染物則是以底泥中者之風險較處於土壤中者為高（按：此值愈低者，對環境或人體健康風險愈大），綜整該報告中所提供之污染物，多環芳香烴類則幾乎完全一致，表示風險程度大致相當，單環芳香族（如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯等）數值也相近，塑化劑部分則是高低互見，以我國目前污染嚴重之二仁溪為例，POPs 中之戴奧辛之檢測濃度未達管制標準；農藥除毒殺芬測值偶爾超過下限值外，其他測值均偏低；多環芳香烴（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）與多氯聯苯（polychlorinated biphenyls, PCBs）已有部分污染物明顯超過指標上限值；近來本團隊進行二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析發現 PAHs 已經不再以萘濃度最高，而是苯(a)駢芘（Benzo(a)pyrene, BaP）等五環類最高且超出指標上限值 10 倍以上；PBDEs 在二仁溪底泥測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，在全世界名列前茅。以上污染物中，PAHs



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

之苯與 PCBs 之 Aroclor 1242 業經本團隊在實驗室及模場試驗證實可有效降解；Aroclor 1254 目前正進行試驗中，初步結果顯示也可有效降解，但相對降解程度不如 Aroclor 1242；但 BaP 與 PBDEs 在底泥中之整治與回收技術付之闕如。國際間 PBDEs 之處理技術主要以水中 PBDEs 為對象，如光分解或是加入還原劑，但底泥透光率低且成分複雜，恐均不適用；BaP 與 PBDEs 厭氧生物降解半衰期在 2 年以上，對高濃度污染恐緩不濟急。

多溴二苯醚 (Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 屬於新興污染物 (Emerging contaminants) 之一種，工業上之生產通常以四溴二苯醚、五溴二苯醚、八溴二苯醚及十溴二苯醚為主要品名，生產方法多為直接觸媒溴化方式，故產生多種同分異構物，依理論計算有 209 種之多。雖然以四溴二苯醚、五溴二苯醚、八溴二苯醚及十溴二苯醚為名，實際上均為混合物 (見表 3-1) (Darnerud et al., 2001; La Guardia et al., 2006)，其結構通式如圖 3-1 所示。

表 3-1 市售之多溴二苯醚 (PBDEs) 成分(Darnerud et al., 2001)

同源物群 (Congeners)	市售產品名稱			
	四溴二苯醚 TetraBDE	五溴二苯醚 PentaBDE	八溴二苯醚 OctaBDE	十溴二苯醚 DecaBDE
未知物	7.6%		—	—
三溴二苯醚 TriBDEs	—	0–1%	—	—
四溴二苯醚 TetraBDEs	41–41.7%	24–38%	—	—
五溴二苯醚 PentaBDEs	44.4–45%	50–62%	—	—
六溴二苯醚 HexaBDEs	6–7%	4–8%	10–12%	—
七溴二苯醚 HeptaBDEs	—	—	43–44%	—
八溴二苯醚 OctaBDEs	—	—	31–35%	—
九溴二苯醚 NonaBDEs	—	—	9–11%	0.3–3%
十溴二苯醚 DecaBDE	—	—	0–1%	97–98%

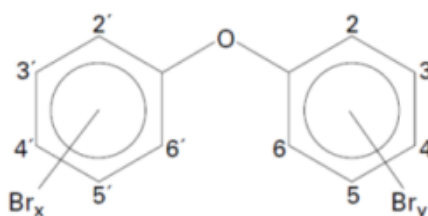


圖 3-1 多溴二苯醚 (PBDEs) 結構式之通式 ($x+y=1\sim10$)

PBDEs 主要用途為阻燃劑，可降低材料易燃性及降低起火後之火勢蔓延速度，經歷史資料統計，PBDEs 確實有效降低火災引起之生命財產損失(Vonderheide,



2009)。在工業製程上，PBDEs 加入方式有兩種，反應性 PBDEs 通常在材料聚合過程中加入(形成共價鍵)，而添加性 PBDEs 是在聚合之後添加(未形成共價鍵)。PBDEs 可存在於塑膠製品、紡織品、電纜、電氣絕緣材料、電子電機連結器及其他日用品中(Ward et al., 2008)，這些物質在使用期間或棄置後，均可釋放至環境中。目前 PBDEs 已被美國環境保護署正式列入新興污染物名單中，其毒性雖然不屬於極高毒性(一般而言，其 $LD_{50} > 1\text{g/kg body weight}$) (Moeller, 2005)，但因具有致畸胎性、內分泌干擾能力(甲狀腺、性腺等)、致癌性、神經發展毒性(McDonald, 2002)及高度之生物累積性，在環境中不易分解，故獲得國際間高度重視。BaP 主要在有機物之不完全燃燒下產生，也在許多工業製程中產生。BaP 循食物鏈進入人體後，可與 DNA 形成 BaP-DNA 加合物，造成 DNA 複製錯誤，據信與多種癌症形成有關。此外，BaP 主要之健康風險在於 BaP 在生物體內之代謝物形成，可持久影響免疫系統發展，在懷孕期間之暴露可影響子代之繁衍能力等。

我國行政院環境保護署業於 1999 年 12 月 24 日將十溴二苯醚公告為第四類毒性化學物質，2005 年 12 月 30 日將較高毒性之五溴二苯醚及八溴二苯醚公告為第一類毒性化學物質。近來研究發現，河川及湖泊底泥中之 PBDEs 具有高度之生物可及性(Bioavailability)，可經由食物鏈傳遞，造成人體中濃度累積(Hites, 2004)。法國學者指出法國吉輪特河口中之鰻魚含有高劑量 PCBs、PBDEs，可影響當地居民健康(Tapie et al., 2011)。大鼠動物實驗中顯示其具有擾亂懷孕中母鼠胚胎之性別發展之特性，導致雌性化或是雌雄同體之情況(Lilienthal et al., 2006)；而在小鼠之試驗中，則發現有 BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether) 累積於肝臟之情形(Pacyniak et al., 2011)；在河川底泥中之 PBDEs 可干擾魚類之內分泌系統，造成雄魚之雌性化(Buxton, 2006; Hotchkiss et al., 2008)。此外，PBDEs 屬於內分泌擾素，在極低濃度即可擾亂內分泌系統(通常內分泌物在血液中濃度均在 0.1-10 pg/L 等級，亦即 0.0001-0.01 ppt 以下)，此點與傳統之較高量之化學污染物直接毒害人體情況大不相同(如 Dioxin 同源物 TCDD 之 LC_{50} 為 $1\text{ }\mu\text{g/kg body weight}$ ，為 ppb 等級)。因此，底泥中之高濃度 PBDEs 對人體健康福祉與生態環境之影響甚鉅，實有進一步探討以工程方法有效去除之必要。BaP 雖尚未被表列為毒性化學物質，但已經規範於現行之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，且在石油化學類廢棄物之 PAHs 中公認為最具毒性及致癌性(Haritash and Kaushik, 2009)。

就其環境宿命而言，PBDEs 具有相當高之辛醇-水分布係數 (Octanol-Water Partition Coefficient, K_{OW} ，見表 3-2)，故具有高度之親油性與疏水性，不易揮發(蒸氣壓甚低)，在水中之溶解度甚低，容易蓄積在生物性顆粒(如廢水生物污泥)或是水域之底泥中。居家用品可能於使用中即釋放 PBDEs 外，另一可能是經由垃圾收集之後，經焚化或掩埋過程中，從煙道氣中釋出或是垃圾滲出水中流出。焚化



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

煙道氣理應是 PBDEs 進入大氣環境中主要途徑(Darnerud et al., 2001)，但經實驗室焚化研究發現，焚化可分解 99.9% 以上之 PBDEs，並通常將高溴數之 PBDEs 破壞殆盡，留下較低溴數之 PBDEs (Sakai et al., 2001)。若是進入廢水處理場中，經研究發現已知整體廢水處理可去除約 93% 之 PBDEs，但是所有單一處理單元幾乎都無法有效降解 PBDEs，而是因其本身之物理化學特性而吸附在沉降之污泥中 (Ikonomou and Rayne, 2005; Rayne and Ikonomou, 2005)。在國外生物性污泥 (Biological sludge) 或是下水污泥 (sewage sludge) 則可作為土壤改良劑，台灣因為污水下水道接管率逐年提升，也倡議將來可將污泥作為土壤改良劑，因此未來將面臨類似問題。此外，台灣有一獨特現象，即河川行水區被作為暫時垃圾堆置場之情況比比皆是，直到今日仍有不肖業者隨意傾倒事業廢棄物於河川中。因此，台灣地區之 PBDEs 有可能直接進入河川中，河水中之 PBDEs 因台灣河川坡度陡流急及 PBDEs 本身之物理化學性質，而多半蓄積於河川中下游坡度較平緩河段或是出海口附近之底泥中。台灣西南沿海之沈積物中，其總 PBDEs (不含 BDE-209) 濃度最高可達 1.82 ng/g (Jiang et al., 2011)。同時可見 BDE-209 濃度均為總 PBDEs 之數倍至數百倍；此種現象在全世界均相當常見，如表 3-3 所示 (Zhao et al., 2011)。

依據我國環境保護署環境檢驗所 (以下簡稱環檢所) 於 2005 檢驗結果顯示，我國各河川魚體中之 PBDEs 濃度以二仁溪中之含量最高，可達 281 ng/g 脂質 (行政院環境保護署環境檢驗所, 2005)。依據田倩蓉教授等 2004-2008 年於 41 條台灣主要河川底泥中 PBDEs 污染濃度調查結果顯示：二仁溪底泥中之總 PBDEs 濃度最高，可達 800 $\mu\text{g/kg}$ (乾重)，淡水河次高 (田倩蓉, 2008)，此檢測值與國際間之檢測值比較，已經屬於名列前茅，且以底泥與食物鏈之緊密關聯以及國土狹小且人口稠密之特性，可知國人之健康正遭受嚴重威脅。若以表 3-2 之水中溶解度觀察，某些 PBDE 同源物在底泥之土壤顆粒中可能以單獨相或吸附相之型態存在。

表 3-2 BaP 與 PBDEs 之物理化學特性 (Mackay and Hickie, 2000) (Kwon et al., 2006)

同源物分組	分子量 (g/mole)	log K_{ow} 值	蒸氣壓 (Pa, 25°C)	水中溶解度 ($\mu\text{g/L}$)
BaP	252.3	6.04	7.0×10^{-7}	3.8
三溴二苯醚	406.9	5.47-5.58	$0.8-3.9 \times 10^{-3}$	380
四溴二苯醚	485.8	5.9-6.2	$2.6-3.3 \times 10^{-4}$ (20°C)	70
五溴二苯醚	564.8	6.5-7.0	4.69×10^{-5}	13.3
八溴二苯醚	801.5	8.4-8.9	6.59×10^{-6}	<1
十溴二苯醚	959.2	10.0	4.63×10^{-6}	<0.1



表 3-3 底泥中總 PBDEs 與 BDE-209 濃度分布（單位：μg/kg）(Jiang et al., 2011)

Location	ΣPBDEs ^a	BDE-209	References
<i>Asia</i>			
Southwestern coast, Taiwan	BDL ^b -1.82	BDL-6.26	This study
Macao coast, China	0.6-41.3	6.7-149	Mai et al. (2005)
South China Sea, China	0.04-4.5	0.4-9.1	Mai et al. (2005)
Coast of Qingdao, China	0.12-5.5		Pan et al. (2007)
Coastal location, South Korea	0.05-0.90	0.22-493	Moon et al. (2007)
Tokyo Bay, Japan	0.05-3.6	0.89-85	Minh et al. (2007)
Osaka Bay, Japan	8-352		Ohta et al. (2002)
<i>America</i>			
Great Lake, USA	0.3-6.3	4-242	Song et al. (2004, 2005a,b)
San Francisco Bay, USA	BDL-212		Oros et al. (2005)
<i>Europe</i>			
Scheldt estuary, Netherlands	14-22	240-1650	Verslycke et al. (2005)
Spain	0.24-3.94	2.46-132	Eljarrat et al. (2005)
Portugal	0.5-20		Lacorte et al. (2003)
Rivers and estuaries, UK	1.3-1270	BDL-3190	Allchin et al. (1999)

^a BDE-209 not included.^b BDL = below detection limit.

另一項與環境宿命相關研究是有關逸度模式運算預測結果(Fugacity modeling and prediction)，所謂逸度(Fugacity)係指一化學物質由某一相逸散進入另一相之趨勢程度，而逸度模式(Fugacity Model)主要利用其化學物質之逸度關係進行多種環境介質間的分佈情形預測。一般之逸度模式均採用加拿大 Trent University 之環境模式與化學中心(Center for Environmental Modeling and Chemistry)之逸度模式進行運算。該模式分為三種不同之層次(Levels)，第三層次與前兩層次較不同處在於納入介質間之質傳速率，且介質間之平衡是非必要的，最接近實際環境情況。依據第三層次逸度模式針對 PBDEs 模擬之結果(Fugacity modeling Level III)之如表 3-4 所示。若將 PBDEs 三等分分別釋放至空氣、水及土壤中則有將近六成 PBDEs 會蓄積在底泥當中。釋放到空氣中則大多蓄積在土壤中；若釋放至水中，則有 98.1% 蓄積在底泥中；若是釋放至空氣中則有 99.9% 蓄積在土壤中(CEPA, 2006)。而 BaP 之環境流布與宿命也曾經有學者進行模擬，其結果為 99% 以上會進入底泥系統中(Mackay and Hickie, 2000)。以台灣之特殊情況(一般廢棄物與事業廢棄物均可能棄置於河床)，直接釋放至水體之比例相當高；而且通常污染土壤之面積與體積均遠大於底泥且較分散之情況，針對蓄積高濃度 PBDEs 且集中之底泥首先進行污染整治應屬事半功倍與當務之急，並且也較為經濟可行。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

表 3-4 依據逸度模式 Fugacity modeling Level III 之模擬結果(CEPA, 2006)

釋放情形	預測分布情況 (%)			
	空氣	水	底泥	土壤
三等分釋放至空氣、水及土壤中	0.2	1.2	59	40
100%釋放至空氣中	1.07	0.4	21	77.5
100%釋放至水中	8×10^{-5}	1.93	98.1	0.006
100%釋放至土壤中	6.1×10^{-7}	0.002	0.11	99.9

整治底泥污染有數種工法，目前國際間最盛行之方法不外乎浚渫法、挖出掩埋、挖出處理後掩埋、水中封閉掩埋、深海棄置、自然回復 (natural recovery)、現址加蓋 (capping) 與生物復育 (bioremediation)。浚渫法與挖出法耗費鉅資且容易造成污染底泥再懸浮而擴大污染面積；復以我國河川之坡陡流急、河道狹小且有疏洪要求以及近海漁場重要性，水中封閉掩埋、深海棄置與加蓋處理均不適合，只有自然回復與生物復育較為可行。生物復育又可分為植物整治 (phytoremediation) 與現址生物整治 (in-situ bioremediation)。因植物整治僅能以河岸及淺灘地為限，無法有效降低河道中底泥之污染，現址生物整治為較全面性之整治工法。其他常應用於土壤與地下水之物理化學方法較未被應用，其可能之原因為一般所使用之藥劑或是吸附材均需在水相中進行，針對固著於固相之污染物不易進行且極容易河水所稀釋而無法達到預期效果，除非有一項技術可以有效地藉由污染物本身之物理化學特性加以應用先大量減少其質量，再將剩餘少數污染濃度由現地微生物進行生物分解而降低。

因此，本計畫提出藉由主要 BaP 與 PBDEs 同源物均具有超高之 K_{ow} 之特性，提供一奈米尺度之油相與超高之比表面積，在單位油質量之高碰撞頻率下，將底泥中之 PBDEs 重新分布於所提供之油相中，再將此油相與水相分離回收之。南韓學者曾嘗試以大顆粒之乳化液處理氯化有機物污染之土壤，其批次實驗之結果顯示：可有效去除 90.7% 之三氯乙烯 (10,000 ppm)、97.3% 之四氯乙烯 (4,000 ppm) 及 99.7% 之 1,2-二氯苯 (7,800 ppm) (Kwon et al., 2006)。由表 3-5 之數據可以看出 $\log K_{ow}$ 值愈高，水中溶解度愈低，乳化液之批次去除率愈高。經比較表 3-3 與表 3-5 之數據可發現：BaP 及 PBDEs 之 $\log K_{ow}$ 值遠較表 6 中之所有有機物高，且蒸氣壓與水中溶解度則遠低於表 3-5 中之有機物。可以推論得知：BaP 及 PBDEs 應該比上述氯化有機物更容易分布於油相中，既不容易逸散至空氣中，更不容易停留在水相之溶液中。因此，將奈米尺度油顆粒之乳化液（簡稱奈米乳化液）加入河川底泥當中，再適度擾動底泥以移除 PBDEs 之工程構想絕對是可行的，而且在本實驗室已經有初步先期回收研究成果。



表 3-5 特定氯化有機物之物理化學特性(Kwon et al., 2006)

有機物名稱	分子量 (g/mole)	log K _{ow} 值	蒸氣壓 (Pa, 25°C)	水中溶解度 (mg/l, 25 °C)	批次去除率
三氯乙烯	131.3	2.29	9200	1099	90.7%
四氯乙烯	165.8	3.40	2467	200	97.3%
1,2-二氯苯	147.0	3.83	200	156	99.7%

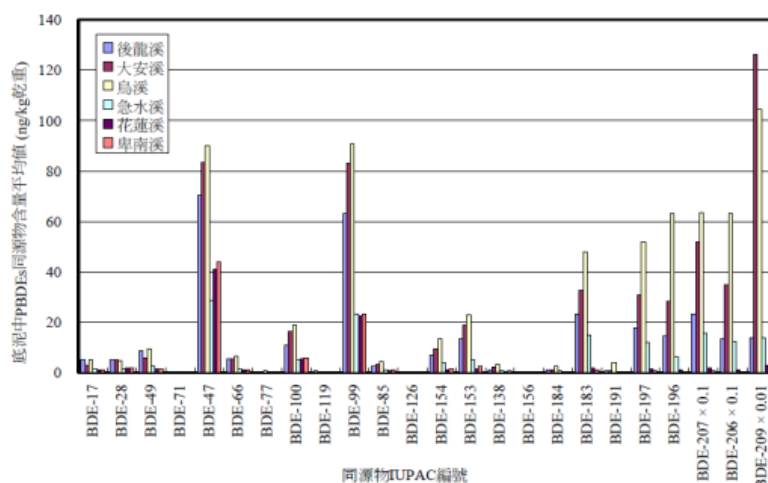


圖 3-2 年度河川底泥 PBDEs 同源物濃度分佈圖(田倩蓉, 2008)

本研究選定PBDEs目標污染物係針對我國底泥中PBDEs同源物之濃度高低以及對環境危害程度進行考量。由圖 3-2 可知，田姓學者等對我國六條河川底泥中之PBDEs同源物之濃度分布進行比較發現BDE-206、BDE-207與BDE-209必須分別乘以0.1、0.1與0.01方能與其他污染物一同比較，可見其質量可能佔總PBDEs之98%以上。參考表 3-1 中各商品化之多溴二苯醚中各種同源物之分布，不難發現此三者應均屬十溴二苯醚之污染。而其他未乘任何因子之同源物中以BDE-47與BDE-99較高，參考其他文獻後也發現BDE-47與BDE-99之環境濃度高也相對毒性大，故本研究之PBDEs污染物以BDE-47、BDE-99與BDE-209為目標污染物。PAHs經本團隊前兩年研究發現在現地底泥中之半衰期甚短，可能在數天之間，此結果經比較張碧芬教授針對3環以上PAHs底泥微生物生物降解結果應屬合理，但BaP之濃度高且毒性與致癌性強，在一般底泥環境中可存留時間非常長，故也列為本研究之目標污染物。

奈米乳化液係指藉由適當之界面活性劑將油乳化為直徑在100奈米以下之油顆粒後均勻分散在水相中之溶液，以食品級之界面活性劑乳化食用油之乳化液已經在市面上銷售，作為地下水含氯有機溶劑污染整治之電子供應者，但其粒徑在500奈米或是1,000奈米以上(Coulibaly et al., 2006; Long and Borden, 2006)。本



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

實驗室已經完成食品級之奈米乳化液，食用油顆粒之粒徑介於 13 至 67 奈米(張書奇 et al., 2009) (見圖 3-3，動態散射光儀器量測結果)，經管柱傳輸研究發現，奈米乳化液在中細砂層中傳輸速度與離子溶液追蹤劑之傳輸速度相當，細砂層幾乎完全無法阻礙其在土壤孔隙中之傳輸速度(見圖 3-4，管柱實驗結果)(張書奇 et al., 2009)。而以碰撞理論而言，顆粒愈小之奈米乳化液在相同質量濃度下有相對較

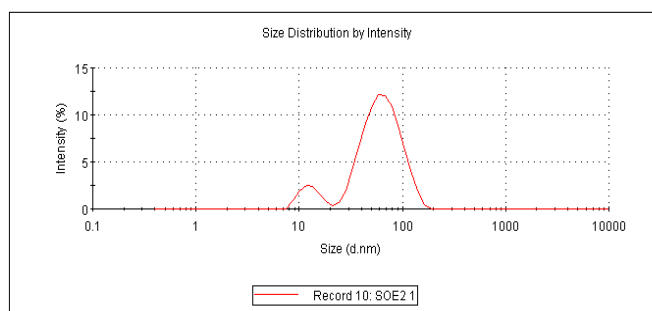


圖 3-3 本實驗室所製備之奈米乳化液之粒徑量測結果 (張書奇實驗室提供)

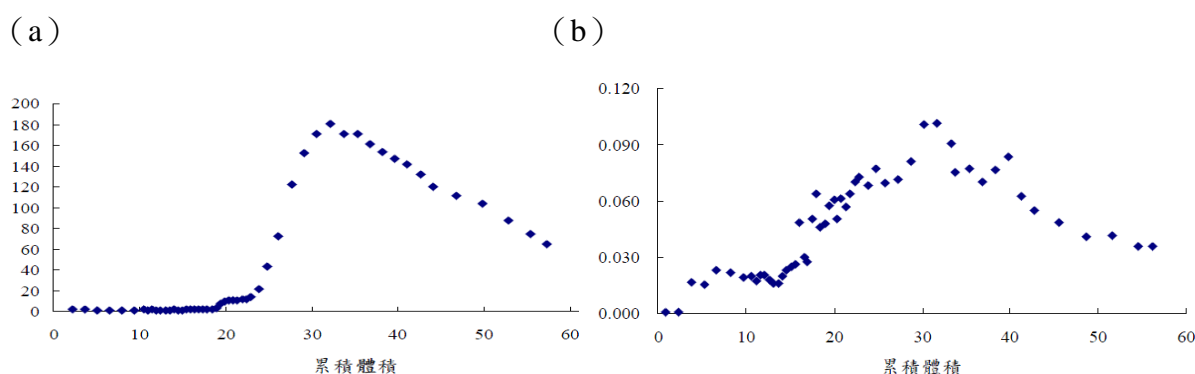


圖 3-4 溴化鈉追蹤劑 (圖 a，縱軸為出流水導電度) 與奈米乳化液 (圖 b，縱軸為出流水總碳量) 在細砂裝填之管柱中傳輸實驗結果(張書奇實驗室提供)(張書奇 et al., 2009)

高之機率與溶液中其他顆粒碰撞(Camp and Stein, 1943)。此外，在相同之質量下，較小顆粒乳化液具有較高之比表面積，可提供較多之表面供 PBDEs 進行油水兩相之間的重新分布 (Repartitioning)。因此，愈小之油顆粒愈能夠提高 PBDEs 進入油相中之速率，亦即同時具有動力學 (Fast kinetics) 與熱力學 (Contaminant fugacity and emulsion metastability) 之優勢。

本研究將藉由乳化液之超高碰撞頻率與較大比表面積，在適度之攪動下，使底泥中之 PBDEs 與乳化油顆粒接觸，因其本身之親油 (疏水) 特性而絕大部份質量溶入油顆粒中，也正因為 PBDEs 溶入油顆粒，可造成乳化液系統之不穩定，再藉著油顆粒與底泥土壤顆粒之碰撞而更加速破壞此乳化液之穩定達到油水分層之目的後，再進行表面油層之回收。如果油水分離速度過慢，則加入碳酸鈣或氯化鈣以提高硬度進行油水分離，將可有效促成油水分層。將表面之油份回收後，可有效濃縮 PBDEs 之濃度，再做後續之回收、焚化、固化或掩埋等相關處理。依 log



K_{ow} 計算，油相中之 BaP 與 PBDEs 濃度應是其在底泥水相中之數十萬倍以至一百億倍，所以可有效去除底泥中之 BaP 與 PBDEs。剩餘未能回收之食用油可供現地微生物進行 PBDEs 還原脫溴作用所需之電子供應者 (Electron donor) 之用或是做為 BaP 共代謝之用 (Kanaly and Bartha, 1999)。

3.2. 模場試驗背景說明

以下將針對進行模場試驗之底泥場址與土壤場址進行說明。

3.2.1. 底泥場址背景說明

如同計畫背景中所述，二仁溪污染源有畜牧廢水、燃燒廢五金、電鍍、酸洗、廢油、皮革、印染等。歷經多年之學者與環保署調查資料顯示，二仁溪底泥中 PAHs 濃度顯然過高，有整治復育之必要 (余光昌 and 凌慧紋, 2004)。PCBs 部份，因已經遠超我國之現行底泥品質指標下限值 (0.09 mg kg^{-1}) 約 5 ~ 50 倍，應以積極方式進行隔離與工程復育 (行政院環境保護署, 2012)。戴奧辛在二仁溪底泥中之含量為 $0.369 \sim 66.9 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ ，平均值為 $17.8 \text{ pg-TEQ g}^{-1}$ (潘復華, 2002)，在沒有顯著健康風險下，宜以監看式自然衰減方式進行。重金屬污染部份，以三爺宮溪 (台南市仁德區境內) 沿岸之工廠廢水與台南灣裡地區之廢五金酸洗最為嚴重。此外，文獻中亦曾經指出二仁溪底泥中含有高量之多溴二苯醚與壬基苯酚等污染物 (田倩蓉, 2008)。事實上，二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效檢測及鑑定。二仁溪支流三爺宮溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺宮溪。其重金屬污染據稱是全台灣最嚴重者，據計畫主持人張書奇於三爺宮溪永寧橋下進行底泥採樣之經驗，此溪之底泥有明顯之偏黃與偏綠之顏色，初步研判是重金屬鉻及銅之污染非常嚴重所致。

水文地質方面，二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量粉粒與砂礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠，此現象也驗證本實驗室於 98 年 11 月與 99 年 4 月兩度至二仁溪採集底泥樣本時發現經八八水災 (民國 99 年莫拉克颱風過境引起) 之後，二仁溪河床之表層底泥之顆粒粒徑分佈、色澤與污染程度與較深層底泥有明顯差別。二仁溪流域之平均雨量約 1850 公釐，多集中於豐水期 (4-9 月)。此降雨集中現象似乎也導致二



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

仁溪水質在豐水期期間之溶氧相對較高（行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網，2010）。二仁溪與三爺宮溪之流域與主要水質測站、底泥採樣點之名稱等如圖 3-15 所示。左上角落之地圖可以顯示二仁溪（較粗之藍色曲線）與三爺宮溪（較細之藍色曲線）中下游，右下角之大圖中，於五空橋下游有一道大排水溝由東向西，最後在三爺宮溪與二仁溪匯流處一同匯入二仁溪。實際選定之模場試驗位置之考量因子為：（1）底泥之粒徑分佈適中，針對全部污染河段而言較具有代表性；（2）底泥與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度較適中，顯示為輕度之感潮河段，對全部污染河段而言較具有代表性（南茆橋下底泥中與河水中之氯離子與硫酸鹽離子濃度過高）；（3）河水與底泥因污染嚴重，幾乎全年均處於厭氧狀態，針對厭氧與好氧狀態調控較為簡易。基於以上考量，選定三爺宮溪永寧橋下游為第一優先場址，二層行橋上下游為第二優先場址。此外，復因三爺宮溪之上游較少泥沙沖蝕淤積之情況，污染分佈接近表層，容易操作；且三爺宮溪之流量與二仁溪主流比較相對較小，設置模場試驗設施之安全性較佳，故以三爺宮附近為較佳之選擇。永寧橋上下游於豐水期及枯水期之照片如圖 3-5 及圖 3-6 所示。

以下就預定場址匯流處之水質及底泥背景資料說明如下，此處以三爺宮溪永寧橋及其上游之五空橋、二仁溪之二層行橋以及匯流處下游之南茆橋共四測站之 2015-2017 年之水質做一簡單比較，如圖 3-7 為所示。由圖中可以看出，水質酸鹼度中性偏鹼，多分布在 pH 值 7.4-8.2 之間；導電度均相當高，顯示離子濃度高，可能是處於感潮河段之影響，似有隨季節變化之情形；溶氧部份，永寧橋與五空橋（平均值 2.0 mg/L）均較二層行橋與南茆橋（平均值 6.1 mg/L）為低，顯示三爺宮溪污染程度較高且偏厭氧；生化需氧量部分，永寧橋與五空橋均較二層行橋與南茆橋為高，顯示有機污染物可能較多，且永寧橋與五空橋 BOD 似乎有季節性規律變化。由各項指標看來，近三年來，無論是二仁溪或是三爺宮溪，污染尚無明顯降低情況。

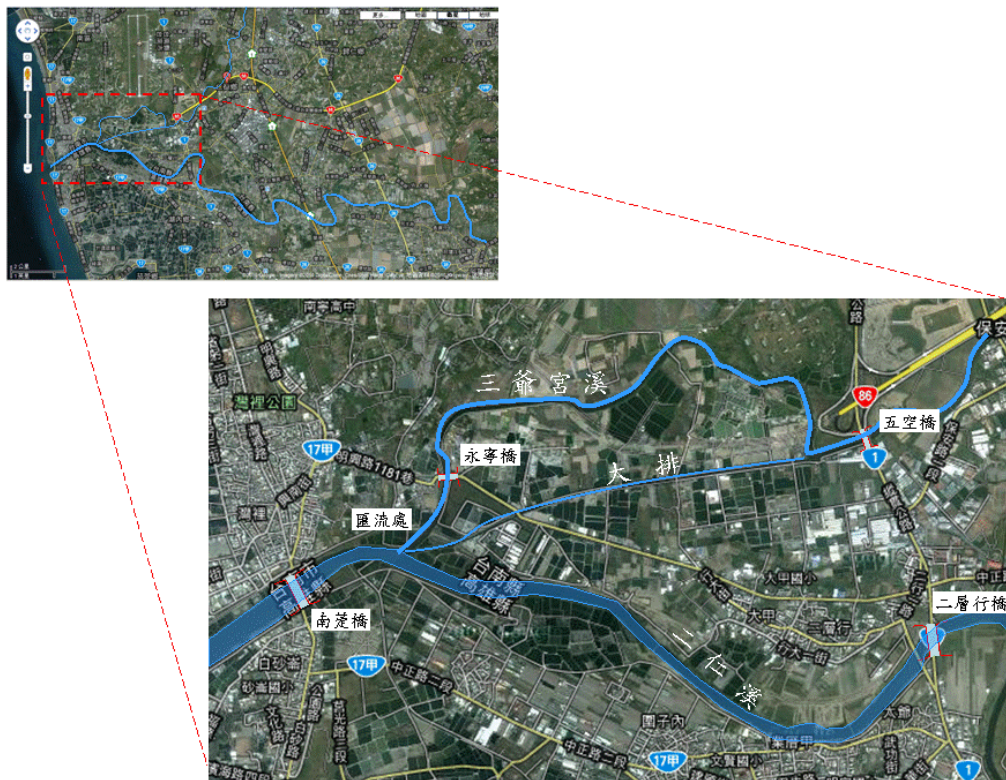


圖 3-5 二仁溪與三爺宮溪主要流域圖（Google Map）

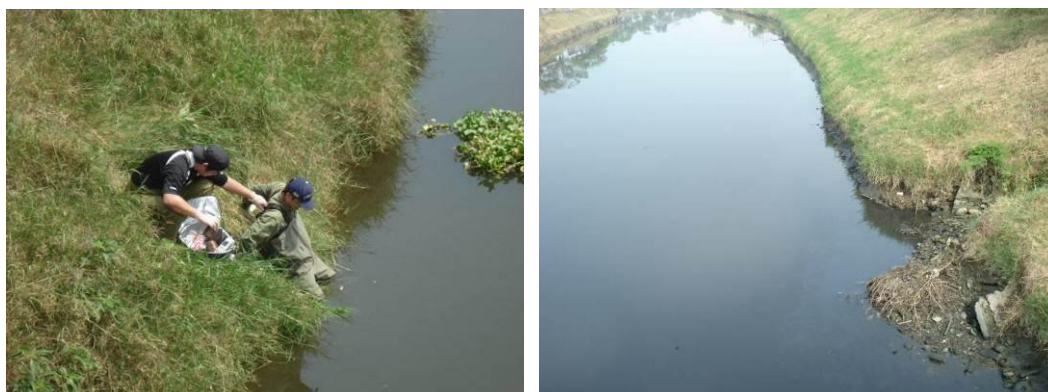


圖 3-6 二仁溪支流三爺宮溪永寧橋於豐水期（左）與枯水期（右）河面情況



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

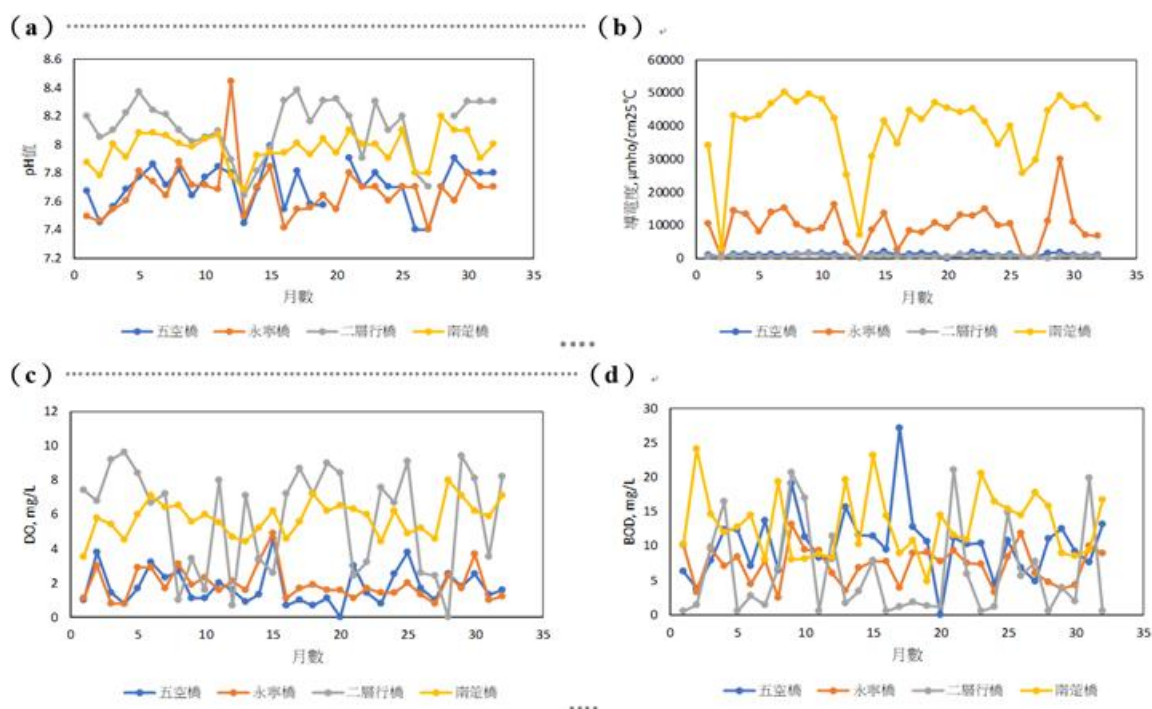


圖 3-7 近 32 個月之二仁溪水之 pH 值(a)、導電度(b)、DO(c)、BOD(d)
(行政院環境保護署, 2019)

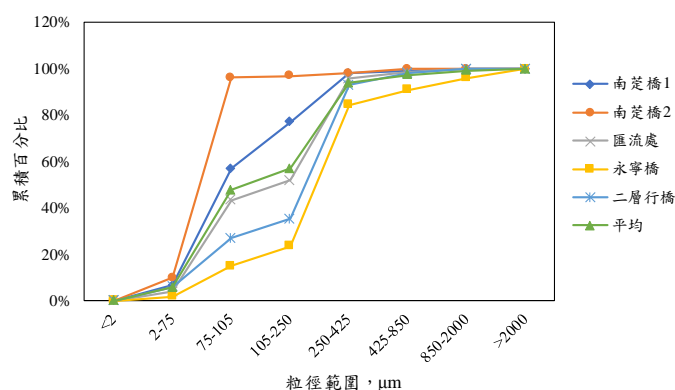


圖 3-8 二仁溪底泥顆粒之粒徑分布圖 (張書奇實驗室)

PBDEs 濃度以淡水河及二仁溪較高，二仁溪通常位於前三名 (田倩蓉 et al., 2009)。二仁溪支流三爺宮溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有數個污染來源，即大灣、太子、乙甲、太乙、新田、保安等工業區以及仁德區與嘉南藥理科技大學附近工廠聚落，其重金屬及有機物污染堪稱是全台灣最嚴重河川之一。以底泥粒徑分布而言，根據本計畫主持人親自採樣之經驗而言，三爺宮溪永寧橋附近之底泥屬於較少砂土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南荳橋一帶，其次為三爺宮溪與二仁溪匯流處 (如圖 3-8 所示)。南荳橋 2 之樣品非常特殊，位於南荳橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之砂土與黏土質之土壤，且似乎有廢油傾倒之情況，表面泛綠且有極重之重油氣味。永寧橋之底泥樣品非常難以採集，因為每次採樣勺撈起之底泥中有太多垃圾，待摒除大顆粒之垃圾之後，剩下之底泥相



當有限，單一採樣瓶之樣品通常需採集 10 次以上方能完成。因此，其粒徑分佈較難呈現現地樣品之實際情況，就現場以手指觸感（簡易之土壤顆粒分級方法）而言，與其他採樣地點較無太明顯差別，故較適合做為模場試驗地點。

3.2.2. 專案之可行性、新穎性、進步性及未來性

本計畫將進行跨土壤及底泥兩環境介質之技術開發及驗證，主題為整合現地相反轉去除疏水污染物與後續生物降解之複合式整治技術。其可行性、新穎性、進步性及未來性簡述如下。

本計畫所需要發展之技術均為延續性計畫之跨平台應用與再改良應用，其可行性因已經有部分成果，幾乎可確定是必定可行。相反轉及後續生物降解係屬前 2 年度底泥計畫之相反轉法之改良，最大差異為利用不同之乳化液系統行相反轉，目前已完成第 2 種乳化液系統之初步測試，對於PCBs之回收率可達到 78-92%（平均約 85%），遠遠超出前一乳化液系統之 55%-62%。但此乳化液尚未嘗試於 BaP與PBDEs之回收及生物降解，雖然 BaP與乳化液中之碳水化合物均為電子供給者，但乳化液仍然可以大幅提高 BaP之生物可及性。

本計畫擬繼續研發之ISPIE/BiRD技術為本實驗室所首創並且首先發表，目前國際間尚無其他文獻記載，故以乳化液相反轉方式進行污染底泥及土壤中 BaP與PBDEs之ISPIE/BiRD，此研究絕對為首創。但目前本實驗室之相反轉技術需要在現場以將近沸騰之熱水與乳化液進行調配後立即灌入之方式操作，工程施作相對複雜且具危險性。此次研發之技術將以相反轉溫度約為 90°C或以下之乳化液進行現地底泥或砂箱土壤之相反轉然後接續生物降解，此技術在土壤及底泥整治領域均為本實驗室首創，新穎性應無庸置疑。

本計畫之進步性可由所申請獲得之專利為一明證。凡無進步性之技術均不可能獲得發明專利，因為獲得發明專利之最重要先決條件即在於必須證明該技術具有進步性。本計畫所使用之發明技術為本實驗室在土基會補助下獨立研發獲得，已經獲得中華民國專利，專利名稱為「適用於整治污染底泥之相反轉型乳化液、及污染底泥之整治方法」，證書字號為發明第I658008 號（如附件）。

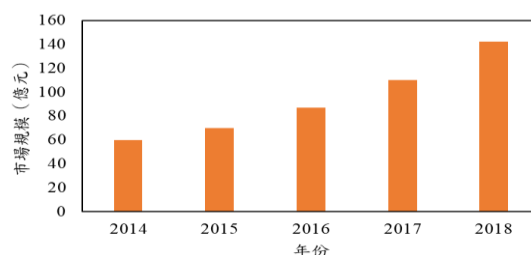


圖 3-9 2014-2018 年中國大陸之土壤整治市場規模
（資料來源：觀研天下數據中心 www.chinabaogao.com）



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

未來性應指此技術是否有後續技術研發、專利申請及商品化之可能性，此計畫所研發技術在計畫完成後仍可繼續研究開發其所需機具及自動控制軟體，並且預計可再完成至少1項可移轉技術。由於中國大陸於2014年發布第一次的「全國土壤污染狀況調查公報」(未具名, 2014)，此報告揭露耕地調查點位之污染比例高達19.4%，主要為重金屬污染、農藥與多環芳香烴(含BaP)污染，據估計整體土壤污染約需7兆人民幣(約32.9兆新台幣)方能完成土壤污染整治，其過去5年之土壤污染整治之市場成長情形如圖3-9所示，其單位為億元人民幣。本計畫目標污染物即為目前土壤及底泥整治之首要目標污染物，若經研發且驗證成功，未來市場應用價值相當高。

3.3. 以下僅就國內及國外有關本計畫之研究情況與重要參考文獻，分節評述。

3.5.1. 國內有關PBDEs之研究大致可分為檢測分析、動物及人體暴露研究與處理方法研究。以下分別敘述之。

- i. 檢測分析方面：國內最早進行PBDEs研究者為彭瑞華先生（其指導教授為鄭建業教授與黃金旺教授），早在2002年即完成環境基質中PBDEs以GC-MS檢測方法之研究(彭瑞華, 2002)。中央大學丁望賢教授與鍾尹如曾對海岸及河川底泥中PBDEs進行檢測，發現二仁溪底泥中之PBDEs濃度明顯高於北港溪及曾文溪，其中尤以BDE-209最高，達到25.8 ng/g（乾重）(Jhong and Ding, 2008)。環檢所彭瑞華先生曾對焚化爐煙道氣中之PBDEs進行檢測，發現BDE-49、BDE-99及BDE-28佔大宗。環檢所也曾於2004年針對進行蘭陽溪、後龍溪、大甲溪、烏溪、八掌溪及鳳山溪六條河川及三條河川出海口，新竹香山河口、鹿港溪河口及二仁溪河口進行魚體樣品之PBDEs檢測，發現最低是蘭陽溪，而最高是二仁溪河口，可達281 ng/g 脂質(Peng et al., 2007)。清華大學凌永健教授與賴萬豪先生曾對工作及居家環境中PBDEs濃度分佈及曝露量進行評估研究，研究結果顯示室內空氣部份，較美國與英國為低，但較西班牙、葡萄牙與比利時為高。室外空氣部份，較中國與英國為低，與日本相當(凌永建 and 賴萬豪, 2008)。中山大學李宗霖教授與江政傑先生於2006年曾對台灣西南海域沉積物中之PBDEs進行採樣檢測，發現在所有檢測之PBDEs中，BDE-209之含量最高，總PBDEs介於ND-1.82 ng/g之間，最高值出現在二仁溪出海口西方海域中(江政傑, 2006)。李俊璋教授與陳重羽先生於2005年研究台灣地區12條河川PBDEs分布情形之結果顯示，底泥中PBDEs濃度介於0.828-80.120 ng/g（乾重）之間，其中以八掌溪濃度最高（二仁溪未在研究範圍內），卑南溪最低，所有檢測之



PBDEs 中，BDE-209 之含量最高，BDE-197、BDE-47、BDE-183、BDE-99 次之；魚體中 PBDEs 濃度介於 1.280-33.724 ng/g(脂質乾重)之間，所有檢測之 PBDEs 中，BDE-209 之含量最高，BDE-47、BDE-100、BDE-154 次之(陳重羽, 2005)；李俊璋教授與林翊嘉於 2006 年研究台灣地區廢棄家電與電腦處理業 39 名勞工進行 PBDEs 暴露評估研究，其結果顯示：行政人員組、廢電子電器組與廢資訊物品組勞工血中 PBDEs 平均濃度分別為 48.11、39.22 與 128.13 ng/g 脂質，明顯高於國外文獻中之研究族群之血中 PBDEs 平均濃度；血液中 22 種不同之 PBDEs 成分中以 BDE-209 最高，BDE-197、BDE-153 及 BDE-47 等 PBDEs 次之(林翊嘉, 2006)。成功大學田倩蓉教授於 2008 年進行環保署 97 年度毒性化學物質環境流布背景調查資料計畫：針對台灣地區 41 條河川進行底泥中 PBDEs 採樣檢測結果顯示二仁溪之底泥中 PBDEs 總量濃度最高，最高濃度超過 800 ng/g (乾重)，平均濃度超過 120 ng g⁻¹ (乾重)(田倩蓉, 2008)。BaP 之檢測方法已經相當成熟，可參考環檢所 NIEA A801.90C 及 NIEA R812.21C 方法，此處不再贅述。

- ii. 動物及人體暴露研究方面：國立屏東科技大學趙浩然教授進行有關新生兒與 PBDEs 暴露之關聯性之研究，發現新生兒之體重減輕與 PBDEs 在母乳中之劑量有相當強之關聯，即體內劑量高者，其新生兒之體重明顯較輕；所檢測之 12 種 PBDEs 中，以四溴二苯醚 (BDE-47)、五溴二苯醚 (BDE-99 及 BDE-100)、六溴二苯醚 (BDE-153 及 BDE-154) 及十溴二苯醚 (BDE-209) 相對較高(Chao et al., 2007)；而針對體內暴露的研究指出，產前或新生兒接觸多溴聯苯醚 (PBDEs) 之暴露將會影響甲狀腺激素和臍血中 IGF-1 之平衡(Shy et al.)。國立高雄第一科技大學許昺奇教授曾針對四溴二苯醚 (BDE-47) 透過胎盤以致小鼠胚胎受到暴露之情況下，研究 BDE-47 對小鼠成長後自發性行為、學習與記憶進行研究，其研究結果顯示：成鼠記憶能力明顯受損，同時對神經發展也有毒性影響，且對雌鼠影響較雄鼠更為顯著(陳立瑋, 2009)。國立東華大學陳德豪教授從針對 BDE-47 對斑馬魚幼魚生長、發育、基因表現與蛋白質表現進行研究，發現 BDE-47 的確對斑馬魚幼魚成長、發育、CYP1A1 基因之表現與蛋白質之表現有影響(Cheng et al., 2008)。中原大學王雅玢教授曾針對母乳中 PBDEs 濃度與飲食習慣及人口統計之關聯，發現孕婦 BMI<22.0 kg/m² 者之 BDE-47 之濃度明顯高於 BMI≥22.0 kg/m² 者 (p=0.041)，食用甲殼類水生動物較頻繁者，其 PBDEs 總量濃度明



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

顯高於較少攝食者 ($p=0.002$) (Wang et al., 2008)。陽明大學翁芸芳教授團隊曾對中藥黃芩抑制 BaP 致癌機轉之相關研究有所著墨；中興大學林伯雄教授團隊曾對 benzo[a]pyrene 於人類乳腺腫瘤細胞株誘發氧化壓力及核酸損壞作用進行研究；東華大學陳德豪教授曾就多環芳香烴 benzo(a)pyrene 對萼柱珊瑚 (*Stylophorapistillata*) 之生理及基因表現之影響進行研究。國內成功大學陳陽益教授團隊曾以逸度模式針對台灣西海岸之 PBDEs 之環境宿命進行研究並提出結論如表 3-6 所示，其中 BDE-209 在土壤及底泥中之佔比各為 42.0% 及 54.5% (O'Driscoll et al., 2016)，也證實本計畫針對土壤及底泥中 BDE-209 進行整治是極有意義的，已經概括 96.5% 之 BDE-209。東華大學柯風溪教授團隊則是針對淡水河河系進行採樣分析發現可達 $10,464 \text{ ng g}^{-1}$ (即 $\mu\text{g kg}^{-1}$)，其中 BDE-209 佔比為 40.5-99.8% (Cheng and Ko, 2018)，此結果已再次證實針對 BDE-209 進行整治技術研發具有相當重要意義。台灣大學施養信教授團隊針對台灣北部某 PBDEs 土壤污染場址進行 4 年調查發現表土中之 BDE-209 佔比為 91.1-97.1% (BDE-209/(BDE-206+BDE-207+BDE-209)) 且 BDE-209 佔比有逐年升高之趨勢，急需有效整治 (Chou et al., 2019)。其他研究較偏重於醫學方面之研究，將不贅述。

表 3-6 台灣西海岸 PBDEs 之環境宿命推估結果

Congener						
Compartment	BDE-47		BDE-99		BDE-209	
	Mass [kg]	Percent	Mass [kg]	Percent	Mass [kg]	Percent
Air	0.286	2.32	0.269	0.786	6.96	1.98
Water	0.528	4.28	1.36	3.97	5.57	1.58
Soil	10.0	81.2	19.3	56.4	148	42.0
Sediment	1.51	12.2	13.3	38.9	192	54.5
Total	12.3	100	34.2	100	352	100

- iii. BaP 及 PBDEs 之處理方面：台灣大學王一雄教授曾以南港溪與二仁溪之底泥中之厭氧微生物進行四溴二苯醚 (BDE-47)、五溴二苯醚 (BDE-99 及 BDE-100) 及六溴二苯醚 (BDE-153 及 BDE-154) 之生物降解實驗，經過 70 天之批次反應顯示，五種 PBDEs 之減量均小於 20%，顯示 PBDEs 在台灣河川底泥之厭氧環境中可能不易快速進行厭氧生物降解 (Yen et al., 2009)；但以 70 天進行厭氧生物分解，可能研究觀察之時間稍有不足。東吳大學張怡塘教授曾針對 BDE-209



以混合菌群進行好氧降解，發現此混合菌群在有紫外線或是無紫外線照射之情況下均能降解十溴二苯醚（BDE-209），其降解之產物分佈於三至七溴二苯醚之間；此研究之結果相當特殊，因為少有好氧菌群能夠有效進行高度溴化之二苯醚（如八至十溴二苯醚）之還原脫溴作用(廖怡芬 et al., 2009)。台灣大學施養信教授曾以奈米零價鐵進行十溴二苯醚（BDE-209）之降解研究，發現在 40 分鐘內可有效降解達 80%，效果相當好；但在實場應用時，恐有其他物種競爭，而不易達到此效果，如二仁溪底泥中之 PCBs 及 PAHs 之濃度均為 PBDEs 之十倍至千倍以上(戴侑宗, 2006)。國內曾針對底泥中 BaP 生物降解進行探討者可能只有張碧芬教授團隊，其嘗試在 12 天之短期分解實驗中為觀察到任何降解作用發生(Yuan et al., 2001)；東吳大學張碧芬教授團隊曾經在實驗室中嘗試以底泥微生物菌群進行 BDE-209 之厭氧生物降解，發現再添加零價鐵之情況下比未添加者為佳並可在約 60 天內完全降解(Yang et al., 2017a)。

綜合以上國內研究結果，我國底泥樣品中，BDE-209（十溴二苯醚）常是所有 PBDEs 中濃度最高者，而二仁溪底泥中 PBDEs 濃度是國內所有河川中最高者；無論在魚體或人體中所累積之 PBDEs 中，BDE-209 通常最高，而 BDE-47（四溴二苯醚）、BDE-99（五溴二苯醚）、BDE-153（六溴二苯醚）及 BDE-154（六溴二苯醚）也相當常見，依據 La Guardia *et al.* 研究顯示市售之兩種廠牌之五溴二苯醚所有成分中以 BDE-99(44.8%及 48.6%)及 BDE-47(38.2%及 42.8%)最高，所以 BDE-99 與 BDE-47 可能並非降解產物，而是生物累積之結果，大部分之分析結果中，BDE-47 均高於 BDE-99，其原因不明，有可能是 BDE-47 之蒸氣壓較低，而有較高之生物可及性(Hites, 2004)。而 BDE-153(5.44%, 5.32%)及 BDE-154(4.54%, 2.68%)也在市售之兩種廠牌之五溴二苯醚所有成分中名列第四至第五高之成份，而 BDE-209（十溴二苯醚）佔市售之十溴二苯醚之絕大部份（96.8%及 91.6%），也佔其中一廠牌之八溴二苯醚之 49.6%，而多組動物實驗均證實十溴二苯醚在環境中並不易分解，也支持此一推論。而這五種 PBDEs 在台灣河川底泥之厭氧環境中可能不易快速分解(Yen et al., 2009)，但 BDE-209 在某些好氧環境下可能可以被分解，在特殊實驗室環境下也可能被奈米零價鐵快速分解。國內在 PBDEs 處理方面目前在起步階段，已有少數幾位教授在進行實驗室中生物降解與物理化學處理之研究。國內目前對於以奈米乳化液快速移除 PBDEs 及促進微生物降解方面之研究仍付之闕如，本研究之結果可補足目前相關研究之知識空缺（Knowledge gap）。

3.4. 國外有關 BaP 與 PBDEs 之研究也大致可分為檢測分析、動物及人體暴露研



究與處理方法研究。以下分別敘述之。

3.5.1. 檢測分析方面，國外之起步甚早，相關之分析方法文獻至少可以回推至 1979 年，DeCarlo 在 40 件人體毛髮樣品中，檢測到兩件具有 PBDEs 之濃度，最高可達 $5\mu\text{g/kg}$ (乾重) (DeCarlo, 1979)。1986 年瑞士之 Buser 博士發現在 PBDEs 之燃燒產物中有多溴戴奧辛與多溴茈萘之存在 (約佔產物之 10%)，於進行產物分析之同時，他以高解析度之氣相層析質譜儀 (HRGC-MS) 分析 PBDEs 中各種同源物 (Buser, 1986)。動物及人體暴露研究方面，過去三十餘年來，北美洲、歐洲及亞洲歷年之檢測分析結果見圖 3-10a。一般而言，人體中濃度為北美洲>歐洲>亞洲；同時體內濃度逐年升高 (似乎有指數性成長之趨勢)，濃度倍增時間約為 4.9 年 (即每 4.9 年即升高一倍)；在過去 30 年之間，人體中 PBDEs 濃度大約增加 100 倍，而且北美洲倍增時間較其他地區更短 (Hites, 2004)。將北美與歐洲人體樣品加以比較之結果發現北美洲之母體血液中之濃度大約是瑞典的 10 倍，在所有樣品中所得之總 PBDEs 濃度數據加以比較如圖 3-10b，以總 PBDEs 濃度為分母之情況下，將各同源物濃度以百分比方式呈現。因 BDE-209 在 2000 年前之分析經常被忽略 (因樣品分析技術困難)，所以無數值並不代表 BDE-209 不存在。其中最為可信者為底泥樣品中 BDE-209 為最大宗 (多為 2000 年之後之分析結果)，此點與台灣地區之底泥採樣分析結果類似。全世界底泥採樣結果摘要彙整如表 3-7 所示 (Allchin and Boer, 2001; Allchin et al., 1999; Dodder et al., 2001; Hites, 2004; K et al., 1992; Lacorte et al., 2003; Sellström et al., 1998; Zegers et al., 2003)。其中，河川底泥採樣結果，BDE-209 百分比可達 55.3-98.8%，其可能原因為 BDE-209 一旦進入河川中即吸附在土壤顆粒中，其生物可及性可能遠較其他 PBDEs 低，故能持續累積，此外依照樣品之年代與濃度作圖，可以發現底泥中之濃度倍增時間約為 3-4 年 (Hites, 2004)，但於 1985 年以後有較為緩慢之趨勢，以瑞典及美國五大湖區樣品之濃度分析，其倍增時間拖長為 8-9 年 (Hites, 2004; Li et al., 2006)。Guan 等於 2009 年針對珠江三角洲八個主要出海口一帶檢測底泥中之 PBDEs，發現在底泥中之固相中之濃度以 BDE-209 最高，BDE-206 及 BDE-207 次之；溶解相中之 PBDEs 以 BDE-209 最高，BDE-207、BDE-47 及 BDE-99 次之 (Guan et al., 2009)。

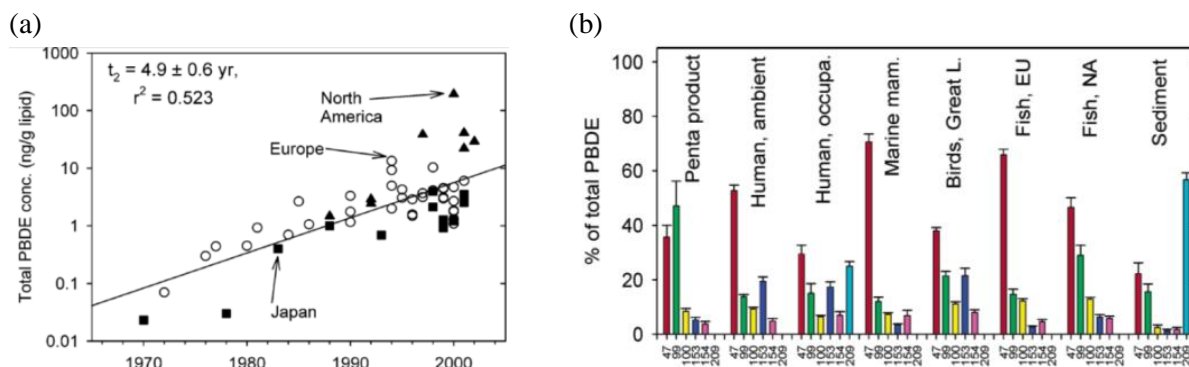


圖 3-10 (a)北美洲、歐洲及日本歷年總 PBDEs 檢測結果(Hites, 2004)，▲為北美洲樣品，○為歐洲樣品，■為日本之樣品（橫軸為公元紀年，縱軸為總 PBDEs 濃度，單位為 ng/g 脂質）；(b) 同源物之成份百分比比較，由左至右依序為市售之五溴二苯醚、一般人體樣品、職業暴露人體樣品、海生哺乳動物、五大湖區鳥類、歐洲之魚類、北美之魚類及底泥樣品(Hites, 2004)

表 3-7 世界各地之底泥中 PBDEs 同源物分布情形

location	type	date	reps	47	99	100	153	154	209	ΣPBDE	% 47	% 99	% 100	% 153	% 154	% 209
Sweden	rivers	1995	7	56.6	14.9	13.7			7100	7190	0.8	0.2	0.2			98.8
U.K.	rivers	1996	27	8.47	14.9					23.3	36.3	63.7				
Netherlands	rivers	2000	22	1.10	0.60				22.0	23.7	4.6	2.5				92.8
U.K.	rivers	2000	7	3.80	7.10				16.0	26.9	14.1	26.4				59.5
U.K.	rivers	2000	15	7.20	9.60				119	136	5.3	7.1				87.6
U.K.	rivers	2000	6	0.24	0.22				0.57	1.03	23.3	21.4				55.3
Portugal	rivers	2001	32	0.39	0.40	0.24				1.02	37.9	38.9	23.2			
averages				2.48	1.82	0.84	0.19	0.23	359	203	32.2	22.6	3.6	1.9	2.5	82.5
standard errors				1.58	0.67	0.76	0.13	0.16	337	189	5.8	4.2	1.3	0.9	1.1	3.6
geometric means				0.18	0.18	0.05	0.03	0.06	5.67	1.02	13.4	12.1	1.9	1.1	1.5	80.1

備註：表頭由左至右分別為地區、樣品形式、時間、樣品數、BDE-47 濃度、BDE-99 濃度、BDE-100 濃度、BDE-153 濃度、BDE-154 濃度及 BDE-209 濃度、總 PBDEs 濃度、BDE-47 濃度百分比、BDE-99 濃度百分比、BDE-100 濃度百分比、BDE-153 濃度百分比、BDE-154 濃度百分比及 BDE-209 濃度百分比

3.5.2. BaP 之檢測自 1970 年代即不斷有成熟之方法將相繼發表，較 PBDEs 之分析技術容易進行，其一部份原因可能是其在環境中所發現之濃度一般比 PBDEs 高出數十倍至數千倍。由表 3-8 之世界各地底泥中 BaP 與總 PAH 濃度可見 BaP 在總 PAHs 中之比例可由小於 1% 至超出 35%，以本團隊近來針對二仁溪沿岸之六個採樣點進行 16 種 PAHs 檢測結果，其比例為 1.85-25.2%，BaP 最高值為永寧橋採樣點之 13.8 mg/kg，總 PAHs 最高是在匯流處之 83.5 mg/kg，與國際間之測值比較，也是相當高之污染濃度。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

表 3-8 世界各地底泥中 BaP 與總 PAHs 濃度(Juhasz and Naidu, 2000)

Site	BaP (mg kg ⁻¹)	Total PAHs (mg kg ⁻¹)
Boston Harbour, USA	0.07–95	0.5–718
Malburger Haven, The Netherlands	39	2353
Rijks Binnenhaven, The Netherlands	78	3335
Giltoyes Inlet, British Columbia, Canada	0.1 ^a	–
Grosser Ploner, See, Germany	1.6	–
Ajaccio Harbour, Corsica	1.6	20
Rhine-Meuse Delta	5.2	60.1
Charles River, Boston, USA	33 ^b	87
Kitimat Arm, BC, Canada	< 0.135–1100	1.31–9890
Kildala Arm, BC, Canada	< 0.02	0.057

^a BaP concentration in the top 10 cm of sediment core.^b Sum of benzofluorenes, benzopyrenes and perylene.

- i. 動物及人體暴露研究方面：Frederiksen 等曾就近年來之人體暴露途徑研究進行文獻回顧，同時對外部路徑（如灰塵、飲食及空氣）與內部路徑（母乳與血液）之暴露進行比較。由於 PBDEs 具有高度親油性而容易累積在脂肪組織，因此食物鏈中較高層消費者之魚類及生物脂肪含量較高之油製品均含有相對較高濃度之 PBDEs，食用或使用這些製品是人體暴露之重要途徑。此外，家中灰塵可能是室內暴露之主要來源，而食入含有高濃度 BDE-209 似乎是最主要之暴露途徑。對學步期之幼兒而言，因其食入較多家中塵土而體內濃度顯然高於成人，尚未斷奶之嬰兒則以母乳為最主要之暴露途徑。北美地區人體之內部暴露之劑量比歐洲與亞洲約高出十倍，此差異無法完全以飲食差異解釋，因為只有少數幾種肉類在北美地區之 PBDEs 濃度較高，但北美之室內空氣與灰塵中之 PBDEs 濃度則為歐洲與亞洲之十倍以上，似乎較能解釋人體劑量之差異。近來發現母體血與臍帶血中 PBDEs 之同源物比例也有隨時間演變之現象，與母體血液相比較，臍帶血中之 BDE-209（特別是胎盤中）之比例愈來愈高(Frederiksen et al., 2009)。家貓因有舔舐毛髮之習慣，也可能因此食入較多家中塵土，經研究發現其血液中平均 PBDEs 濃度約為一般美國成人血液中平均 PBDEs 濃度之20-100倍，因此居家塵土有可能是相當重要之人體暴露來源(Dye et al., 2007)。在一般環境中之其他生物之暴露相關研究方面，斑馬魚 (*Danio rerio*) 之研究也發現幼魚可由母系之血液中承受母體血液中之 PBDEs，所檢驗之八種 PBDEs 在所有樣本中均可發現(Nyholm et al., 2008)。大鼠動物實驗中顯示其具有擾亂懷孕中母鼠胚胎之性別發展，導致雌性化或是雌雄同體之情況(Lilienthal et al., 2006)。在河川底泥中之 PBDEs 可干擾魚類之內分泌系統，造成雄魚之雌性化(Buxton, 2006; Hotchkiss et al., 2008)。
- ii. 在生物分解部份，PBDEs 被證明可進行好氧生物分解及厭氧生物分解。



加拿大之維多利亞大學 Whale 教授團隊曾在2003年針對4,4'-二溴二苯醚進行厭氧微生物降解實驗，發現在固定膜之柱流式生物反應器（Plug flow bioreactor）中，以停留時間3.4及6.8小時之條件下，可將上述之二溴二苯醚生物分解為4-單溴二苯醚及二苯醚，且由實驗觀察得知，4,4'-二溴二苯醚分解為4-單溴二苯醚為速率決定步驟，一旦成為4-單溴二苯醚後，可迅速分解為二苯醚(Rayne et al., 2003)。中國學者研究指出十溴二苯醚的生物降解受有氧生物轉化之影響，在中國廣東省廉江市河之底泥中發現具十溴二苯醚脫溴能力之好氧菌株 DB-1，此 DB-1可以有效利用碳源、乳酸、丙酮酸和醋酸來降解十溴二苯醚(Deng et al., 2011)。瑞士之 Kohler 教授之團隊曾經以生活污水污泥之菌群進行 DecaBDE（十溴二苯醚）之生物降解實驗，發現降解速率非常慢，實驗必需持續超過70天以上才能觀察到較明顯之九溴二苯醚之生成，據其估計十溴二苯醚在該實驗系統中之半衰期（Half-lives）約為700天（有馴養情況下）及1,400天（未馴養情況下）(Gerecke et al., 2006)。加州大學柏克萊分校之 Alvarez-Cohen 教授之研究團隊在2006年以 *Dehalococcoides ethenogenes* 195、*Dehalococcoides* sp. Strain BAV1、*Dehalococcoides ethenogenes* EC195、*Dehalococcoides* spp.（ANAS 菌群）及 *Sulfurospirillum multivorans*（DSM #12446）等菌株及菌群進行 DecaBDE 及 OctaBDE 生物降解實驗，發現所有實驗組均須經過約3個月後，方能見到較明顯之降解結果，經過連續12個月之實驗，*S. multivorans* 與 *D. spp.*（ANAS 菌群）可部份降解 DecaBDE 及 OctaBDE，*S. multivorans* 可將 DecaBDE 降解為 Hepta-及 Octa-BDEs，但是 *S. multivorans* 無法降解釋市售之八溴二苯醚混合物；相對地，*D. spp.*（ANAS 菌群）則可將八溴二苯醚混合物降解為 Hepta-至 Di-BDEs，但無法降解十溴二苯醚(He et al., 2006)。該研究團隊針對微生物在厭氧條件下降解 PBDEs 之路徑歸納如圖3-11所示(Robrock et al., 2008)。PBDEs 好氧生物分解方面，Schmidt 等人曾於1992及1993年以 *Sphingomonas* sp. 對 PBDEs 之好氧生物降解進行實驗，發現 *Sp. sp.* 菌株群可有效降解一溴二苯醚及二溴二苯醚，*Sp. sp.* SS3 可降解4-單溴二苯醚而 *Sphingomonas* sp. SS33 可降解4,4'-二溴二苯醚但無法以其為生長基質。該團隊復於2007年進行 *Sp. sp.* PH-07對 PBDEs 之好氧生物降解進行實驗（結果如圖3-12所示）。發現此菌株可部分降解4-單溴二苯醚、2,4-二溴二苯醚、4,4'-二溴二苯醚及2,4,4'-三溴二苯醚，但無法降解2,4,6-三溴二苯醚。加州大學柏克萊分校之 Alvarez-Cohen 教授之研究團隊在2009年發表了好氧條件下分解四溴、五溴及六溴二苯醚之結果，該團隊



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

所使用之菌種為多氯聯苯分解菌 *Rhodococcus jostii* PHA1 及 *Burkholderia xenovorans* LB400、以及相關菌種 *Rhodococcus* sp. RR1 與乙醚分解菌 *Pseudomonas dioxanivorans* CB1190，結果發現前兩者皆可分解一至五溴二苯醚 *Burkholderia xenovorans* LB400則可分解六溴二苯醚，溴數愈高分解程度愈低；後兩者則只能分解一至二溴二苯醚。比較此結果與國內張怡塘教授團隊之結果相較，張怡塘教授之菌群可分解 BDE-209(廖怡芬 et al., 2009)，此發現較中國大陸學者之發現更早。

- iii. 非生物分解研究部分，加拿大之維多利亞大學 Whale 教授團隊曾在2002年針對4,4'-二溴二苯醚進行光化學降解 (Photochemical degradation) 實驗，發現300nm之紫外線可將4,4'-二溴二苯醚光解脫溴為二苯醚，但不會形成聯苯類物質。Li 等在2007年曾以附著於樹脂上之奈米零價鐵進行 BDE-209之分解研究，發現 BDE-209可在八小時之後完全分解為較低溴數之溴化二苯醚，在五天以內所有七溴以上溴化二苯醚均已消失，其動力學探討結果為 Pseudo first order(Li et al., 2007)，此結果與國內中興大學施養信教授在2006年以奈米零價鐵還原降解十溴聯苯醚之研究所得之結果相較，施養信教授研究團隊之結果似乎更佳(戴侑宗, 2006)。Keum 與 Li 於2005以非奈米尺寸零價鐵進行，但結果不盡理想(Keum and Li, 2005)。北京大學彭劍飛等則針對 BDE-47在五種不同之自然土壤中之脫附進行初步研究(Jian-fei et al., 2009)，中國理工研究院學者以二氧化鈦附著於高嶺土進行降解反應，效果相當好，但要應用於底泥整治仍有障礙(An et al., 2008)，清華大學李等學者則以光降解界面活性劑中之 BDE-47發現在90分鐘以內，可降解約70%總 PBDEs (含 BDE-47及其光降解產物)。因此，國外文獻也尚無任何以奈米乳化液處理 PBDEs 之報導，本研究對國際間對於 PBDEs 污染底泥整治相關領域將具有重大貢獻。
- iv. BaP 之微生物分解可分為三部分，即細菌、真菌與藻類。以底泥環境而言，當以細菌最為貼切，因為 BaP 之水溶性甚低且絕大部分吸附於底泥中。對藻類而言，在無日照之下與非常低之生物可及性情況下，藻類之分解途徑應屬次要；真菌之研究則主要針對土壤污染，在底泥中則因屬厭氧環境較不可能成為主要途徑。圖3-13為近期針對 BaP 之生物降解途徑之回顧。目前相關研究多半只能顧及 BaP 之移除，但因為其代謝產物也具有相當高之毒性，故應對其產物也進行研究較為適宜。紐約州立大學之學者曾以土壤中分離出來之細菌 *Sphingomonas paucimobilis*, strain EPA505進行 BaP 之生物降解實驗，在以 BaP 為唯



文獻探討

一碳源並且添加酵母萃取物之情況下，可在168小時內觀察到約33.3%之去除率(Ye et al., 1995)，但並未針對代謝產物深入研究。澳洲學者曾針對 BaP 生物分解進行文獻回顧，曾被報導具有降解能力之細菌有 *Mycobacterium* sp. Strain RGJII-135、*Beijernicka* strain B-836、混合菌群（含 *Pseudomonas putida*、*P. aeruginosa*、*Flavobacterium* sp.）、未經鑑定海洋菌群、*P. saccharophila* P15、*Burkholderia cepacia*、*Rhodococcus* sp.、*Rhodococcus* sp. UW1、*Stenotrophomonas maltophilia*、*Pseudomonas* sp.、*Agrobacterium* sp.、*Bacillus* sp.、*Sphingomonas* sp. 等(Juhasz and Naidu, 2000)。這些菌種大多屬於好氧菌，可知在厭氧之底泥環境中要觀察到顯著之生物降解是相當困難的。故本計畫除以乳化液進行回收外，也將以添加奈米過氧化鈣方式進行 BaP 之好氧分解。

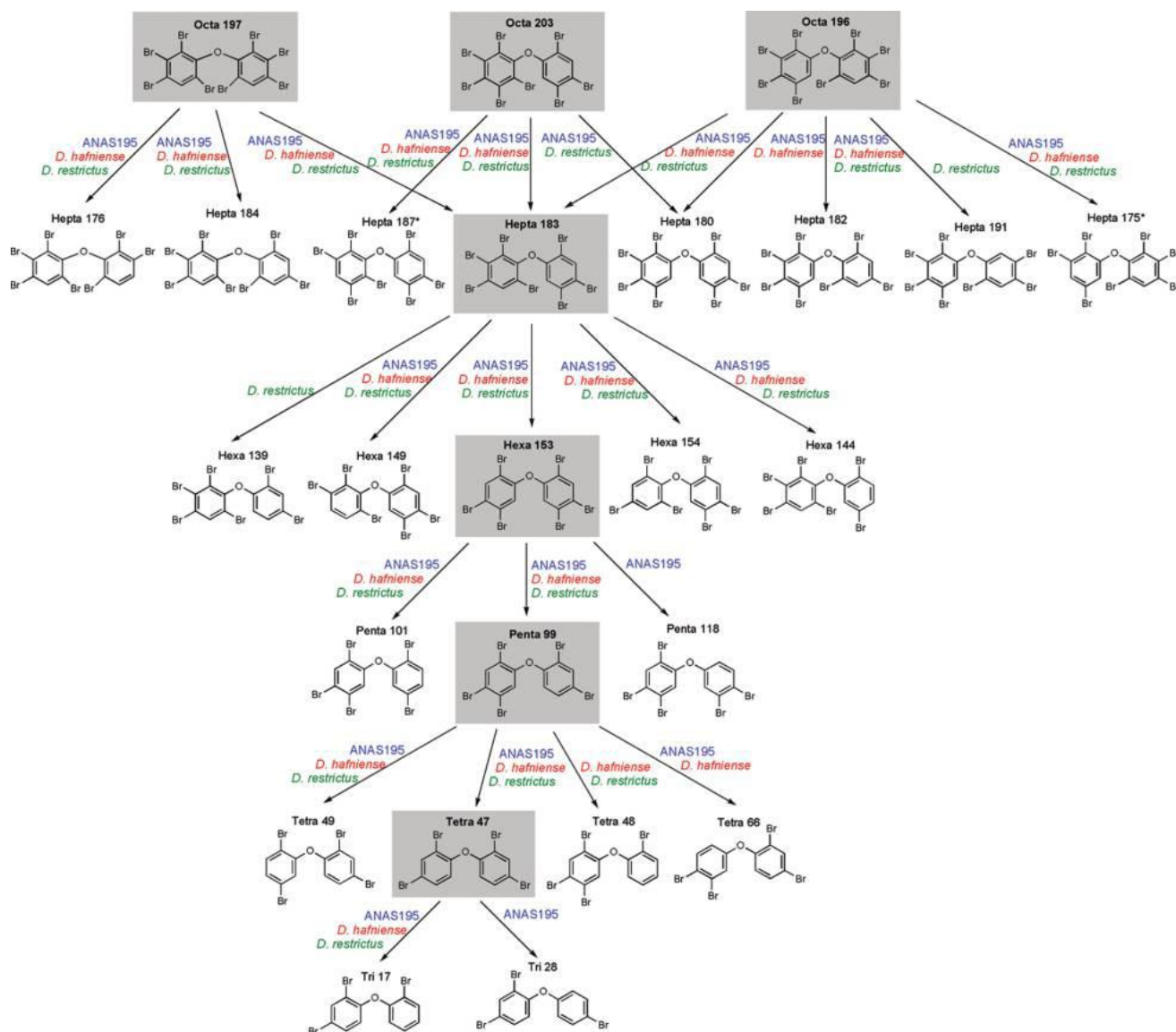


圖 3-11 PBDEs 在厭氧條件下生物降解之路徑，其中灰色網底者為實驗起始基質



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

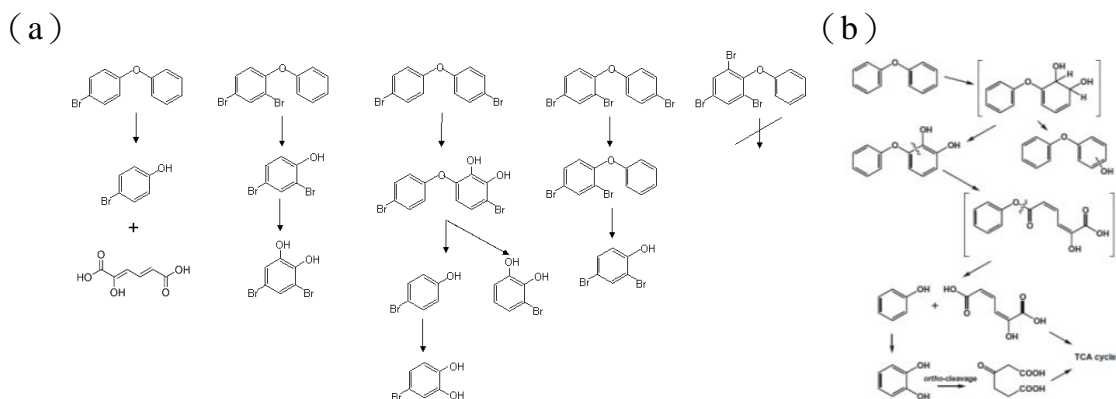


圖 3-12 PBDEs 在好氧條件下以 *Sphingomonas sp.* PH-07 生物降解之路徑 (a) 及 BDE (二苯醚) 在好氧條件下以 *Sphingomonas sp.* PH-07 生物降解之路徑 (b) (Kim et al., 2007)

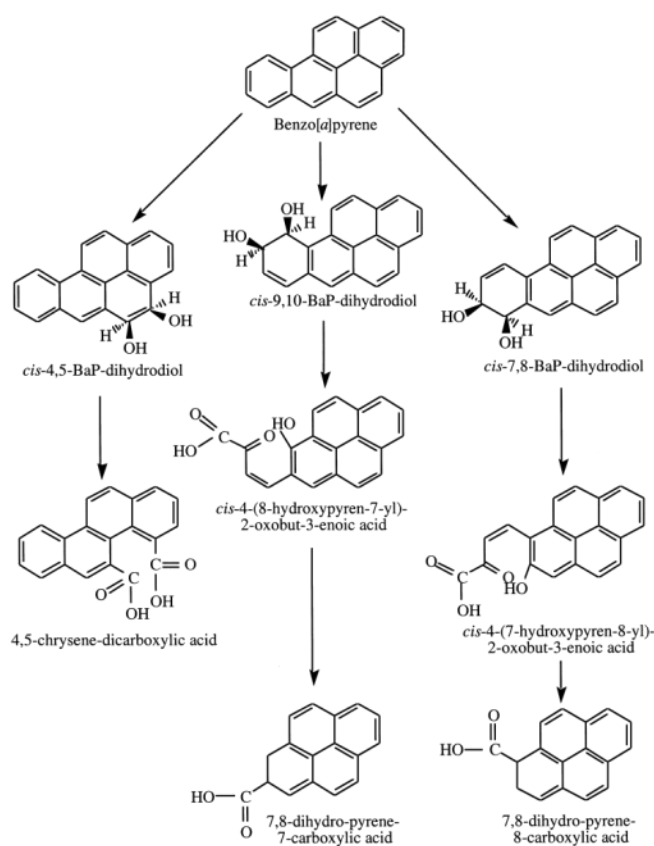


圖 3-13 BaP 之生物分解路徑

目前針對底泥污染整治方面，國內技術發展尚處於嬰兒期，國外則有相當多場址已經進行整治，其中較為常見者有疏濬法 (dredging)、水域掩埋 (confined disposal facility)、自然回復 (natural recovery)、水下掩埋 (confined aquatic disposal)、現址加蓋處理 (in situ capping) 及深海棄置 (deep ocean dumping)，如圖 3-14 所示 (Adriaens et al., 2006)。較早期經常使用者即為疏濬法 (dredging)，此方法是將高污染濃度之底泥挖除，將其運送至合格處理機構處理 (如掩埋場) 或是經過處理後進行深海棄置，但此方法在挖除時容易造成高污染濃度之底泥揚起隨河水向下游及側面擴散遷移，造成污染面積擴大。因疏濬法有上述缺點，



故發展出就地掩埋處置法，亦即在高污染地點附近構築鋼筋混凝土結構，進行掩埋後即封閉之，可分為水域掩埋與水下掩埋，即受污染之底泥不再挖除處理，而是在污染地點附近進行最終處置，並未加以處理。自然回復法則是針對可以進行生物性或非生物性之自然降解者，方可使用。現址加蓋處理為近十年來國外應用最廣之方法，即在污染底泥之上方鋪設加蓋物，希望能夠降低底泥之生物可利用性與遷移擴散程度，通常在河道寬廣且流速較緩之情形下較為適用，因加蓋物容易受到下方厭氧微生物產氣作用之影響而鼓起或是受到洪水侵襲失去錨定而破壞。近年來也有在加蓋物下方加入奈米零價鐵進行主動處理之例子，稱之為主動式加蓋處理（active capping）；此外，也有將飛灰或是活性炭吸附物質加入底泥中以降低其生物可利用性之研究(Burgess et al., 2009; Jonker et al., 2009)。但以台灣之河川多為河面狹窄，坡陡流急，且每年均有數次颱風及較高頻率之暴雨侵襲之氣候條件，以上方法大多無法有效適用，茲列表如表 3-9 所示，故應另謀有效積極之處理方法。

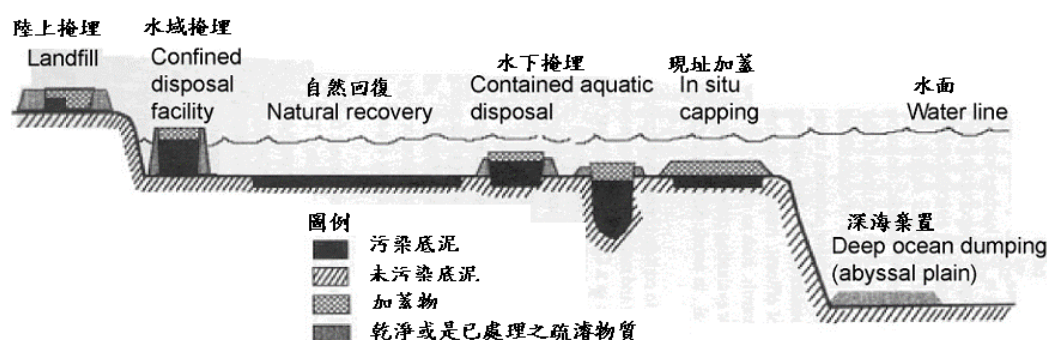


圖 3-14 國外目前所使用之底泥整治工法 (Adriaens, et al., 2006)

表 3-9 目前國際間使用之底泥整治方法在台灣之適用性評價

整治方法	對我國河川底泥之適用性				整體 評價	備註
	河道 狹小	坡陡 流急	暴雨 頻仍	污染 廣泛		
疏濬法	中	低	低	低	低	高濃度大範圍污染，後續處理成本過高且可能擴大污染。
水域掩埋	低	中	中	低	中低	河道狹窄而不適用。
自然回復	中	中	中	中	中	因河川底泥污染物通常為難分解污染物。
水下掩埋	中	低	中	低	中低	河道狹窄且淺故較不適用。
現址加蓋	中	低	低	中	中低	因坡陡流急及暴雨容易損壞。
加入吸附物	中	低	低	中	中	因坡陡流急及暴雨容易冲刷流失，除非如本計畫所使用之奈米氧化鐵具有快速動力學及可進行磁性回收之特性。
深海棄置	中	中	中	低	中	我國政策不鼓勵海洋棄置之最終處置且疏濬時可能擴大污染。
ISPIE/BIRD	高	中	中	高	高	

3.5. 目標及內容



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

本計畫為 2 年期計之第 1 年計畫，目標及內容分年簡述如下。

3.5.1. 第 1 年計畫

- i. 完成底泥及土壤採樣：針對試驗場址必須進行現地採樣，完成 BaP 與 BDE-209 之檢測
- ii. 完成菌種馴養：於污染場址採取底泥及土壤菌種進行馴養。
- iii. 完成批次降解實驗：完成 BDE-209 與 BaP 之批次降解實驗，實驗方式採用田口式實驗設計法。
- iv. 完成管柱內現地相反轉之回收測試：於實驗室內進行管柱內之相反轉測試，確定 2 種污染物個別之回收率。
- v. 完成管柱內回收後加蓋持續監測：於實驗室內進行管柱內之相反轉測試後，繼續監測後續之生物降解後濃度檢測。
- vi. 完成進行模場試驗之設備設計與施工：於第 1 年計畫完成所有模場試驗之所需設備及現場設施之施工及整備。
- vii. 完成第 1 年計畫成果發表：依照所承諾之成果發表數量（國內中文期刊論文 1 篇、國內研討會論文 2 篇、國外期刊論文 1 篇）完成發表，國外英文期刊論文將於 110 年 6 月 4 日前完成。

3.5.2. 第 2 年計畫

- i. 完成模場底泥採樣及分析：完成預先採樣及分析以了解目前模場中底泥之污染情況。
- ii. 完成模場設施測試與施工：測試第 1 年計劃所完成之各項設施與設備，若有效能不完整處將立即完成改善。
- iii. 完成現地相反轉與微生物添加：完成現地底泥之挖取、混合、分裝與 ISPIE 操作，ISPIE 操作前後採樣、實驗管柱安放等。
- iv. 完成加蓋測試與後續監測：完成石英砂裝填加蓋並依照計畫期程按時前往採樣及檢測分析。
- v. 完成第 2 年計畫成果發表：依照所承諾之成果發表數量（國內研討會論文 2 篇及國外期刊論文 1 篇）完成發表，國外英文期刊論文將於 111 年 6 月前完成。



第4章. 研究方法與過程

章節摘要：本章針對本計畫相關研究方法與過程，如底泥樣品分析、菌種馴養、實驗室分析、管柱內相反轉回收實驗、管柱內加蓋處理實驗、加蓋後持續監測實驗、成果發表與報告撰寫以及工作進度與甘特圖進行介紹並分段說明。

4.1. 研究方法原因

本計畫為 2 年期計畫，以下將先敘述第 1 年計畫，然後敘述第 2 年計畫、預計可能遭遇之困難及解決途徑，貴重儀器使用情形將於本章節最後綜合敘述。協同計畫主持人蔡利局老師則是負責模場之先期準備事宜，如協調當地設施之架設、底泥採樣配合、底泥樣品貯存、現場底泥挖取與混合、現場設施維護等；計畫主持人則是負責整體計畫構思、實驗設計、實驗室內所有實驗測試之監督執行、資料彙及成果彙整，並且居間協調整體計畫之順利進行。除每季至少開會一次進行研究協調及進度查核外，也將建立專屬 Line 群組以便隨時聯繫協調。第 1 年部分將依序說明現場採樣方法、菌種馴養、批次實驗、田口實驗設計、管柱實驗、化學分析、生物分析、模場設置與初步採樣等；第 2 年部分將依序說明模場試驗執行方法、模場規模及相關配套措施以及土壤之砂箱試驗。

4.1.1. 第1年計畫

4.1.1.1. 現場採樣方法

本年度計畫為模場試驗，亦即將第 1 年度成果應用於模場試驗，現地情況簡述如下。目前完成申請之位置在圖 4-1 之斷面 1 之西側河岸邊，亦即三爺溪、大排與二仁溪互留處西北側，由於該處已經為二仁溪之堤防線內，故屬於二仁溪水利地。斷面量測係於現地進行實際量測，依據白沙崙漁港潮汐參考表，當時潮汐為中潮漲潮期間，水位應略高於枯水期之平均水位。模場用地許可申請時原始模場試驗設施設計，針對二仁溪流向而言，最大遮斷面長度為之側面長度之半，即 1.20 公尺，且以當時水深最高為 1.90 公尺，故最大通流遮斷面積為 2.28 平方公尺。測量之斷面位置標示如圖 4-1。用以計算近似斷面之斷面圖如圖 4-2 所示。測量水深方式是以聲納偵測，並以衛星定位系統確定測定之位置。測定之位置與水深如表 4-1 所示；圖 4-2 之斷面積逐一計算結果如表所示。以當時枯水期之三爺溪通洪斷面三爺溪通洪斷面為 150.0 平方公尺，試驗設施



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

之最大通洪遮斷面積為 1.56 平方公尺，即此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 1.0%。若以三斷面總合為 410.2 平方公尺，則此試驗設施之通洪遮斷面積百分比為 0.38%。進行模場規模之現地相反轉去除測試，同時測定熱節效果。預期將於現地採取至少 16 根(每組至少 2 重複)大型透明 PVC 管之管柱（預計為 6 英吋透明 PVC 管），插入深度至少為 30 公分，上方應預留至少 25 公分之頂空，16 根管柱分配如表 4-2 之 8 組使用，亦即每組 2 根管柱，安置管柱需先將管柱以滑動手錘將管柱錘入底泥中約 30 公分。管柱取樣設備將使用本實驗室自行開發之玻璃管柱採樣器，可以有效吸持底泥於管柱中，並將管柱提出水面後下方立即加上管帽，此管柱於第 1 年已完成設計與製備，目前構想為在 30 公分中段處預設一類似涼風扇支架之中空支架可供均勻注入高溫乳化液，並且提供後續採樣深度之標定位置。執行工作項目包括模場底泥

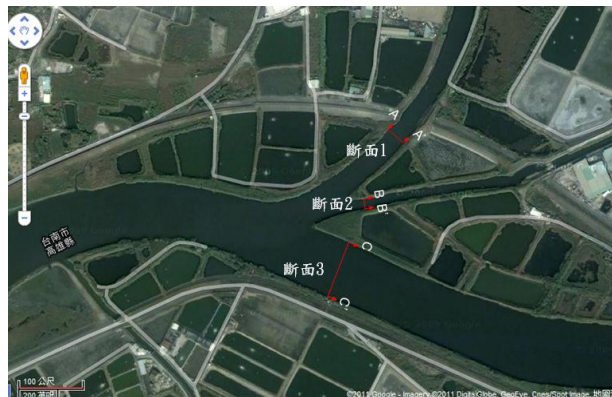


圖 4-1 河道中測量之斷面位置(資料來源：Google Map)

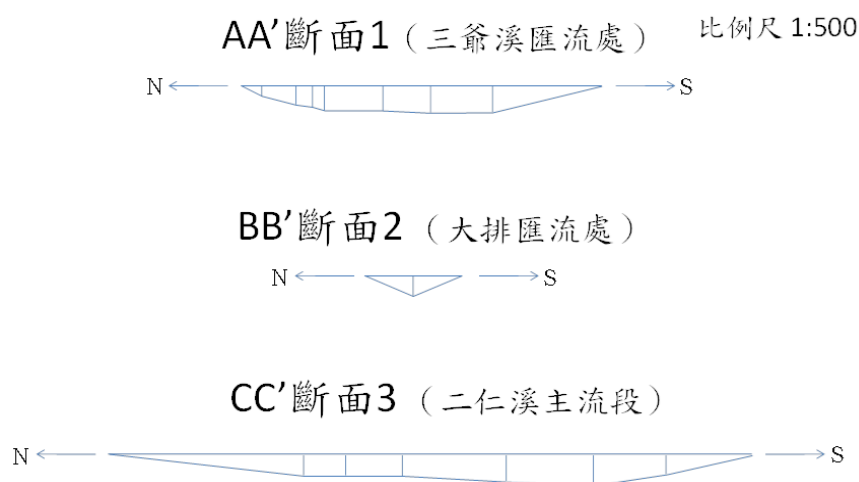


圖 4-2 計算近似断面之断面圖



表 4-1 二仁溪斷面量測水深當時斷面面積

斷面	經度	緯度	水深(m)	面積(m ²)
1	120.1928140	22.9218340	0.0	150.0
	120.1927000	22.9217500	1.5	
	120.1927000	22.9217000	2.7	
	120.1927167	22.9216833	3.1	
	120.1927167	22.9216667	3.6	
	120.1927333	22.9215833	4.0	
	120.1926833	22.9215333	3.9	
	120.1926500	22.9214500	3.8	
	120.1927000	22.9213000	0.0	
	120.1924000	22.9209000	0.0	
2	120.1924500	22.9208500	2.9	20.5
	120.1925000	22.9208000	0.0	
	120.1924000	22.920300	0.0	
3	120.1923833	22.9200167	2.9	239.7
	120.1923500	22.9199667	2.9	
	120.1923500	22.9198833	3.1	
	120.1923333	22.9197333	3.7	
	120.1922833	22.9196167	4.3	
	120.1922500	22.9195167	2.7	
	120.1922000	22.9194000	0.0	
	合計	斷面面積 (m ²)		410.2

表 4-2 模場試驗之不同組別

組別	添加污染物	進行 PIT 回收	生物刺激	生物強化
風化背景	無	無	無	無
風化回收加蓋	無	有	無	無
風化回收加蓋刺激	無	有	有	無
風化回收加蓋刺激加強	無	有	有	有
添加背景	有	無	無	無
添加回收加蓋	有	有	無	無
添加回收加蓋刺激	有	有	有	無
添加回收加蓋刺激加強	有	有	有	有

採樣及分析、場址選定、試驗設施預先施工、預先組裝、現場施工、現地相反轉試驗、現地去除底泥加蓋試驗與持續監測採樣分析、模場試驗後復原工作、成果發表，請參見圖 4-3 之模場試驗流程，依序說明如下。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

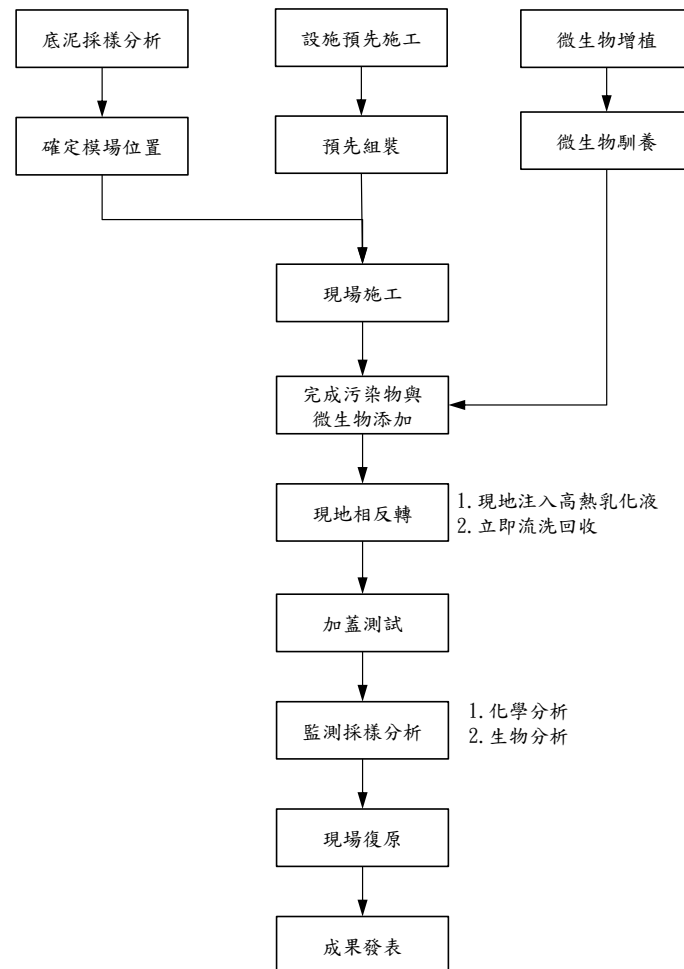


圖 4-3 模場試驗流程圖

4.1.1.2. 菌群之馴養及鑑定：暗發酵產氫菌群、PBDEs 厭氧脫氯菌群、PAHs 降解菌，並以 NGS 進行菌相觀察與菌種定序鑑定步驟說明如下。

4.1.1.2.1. 底泥及土壤採樣：計畫前一個月即先進行預先採樣，以便進行菌種馴養。底泥採樣將依據行政院環境保護署底泥採樣方法（NIEA S104.30C）進行底泥表面下 0-15 公分之採樣；土壤採樣將依據行政院環境保護署土壤採樣方法（NIEA S102.63B）進行表土採樣。抓取採樣將以一般不鏽鋼製勺子進行採樣，土心採樣工具將以計畫主持人實驗室所自行組裝之管柱採樣器進行。此採樣器構造簡述如下，採樣管之管柱材質為透明 PVC 管，上方有加裝一逆止閥，供壓入採樣管之河水流出且採樣管柱仍可順利壓入底泥。管柱直徑為 1.5 英吋，為避免因 PVC 材質對有機物檢測結果之影響，樣品在現場除進行加藥與並立即加蓋保持厭氧外，待運送至計畫主持人實驗室時，當日即於厭氧箱中進行樣品分裝，以 1 英吋不鏽鋼套環套於管柱之一端，並將底泥或土壤推出，於推出過程中，切除外部與 PVC 接觸之底泥或土壤作為重金屬分析之用，內部之未接觸底泥或土壤則作為分析有機物之用。現地量測之項目包括溶氧、pH 值、氧化還原電位與溫度。



4.1.1.3. 菌種馴養:由現地採回樣品，底泥或土壤微生物在厭氧環境下經馴化增殖培養處理後，作為脫氯實驗之微生物來源，目前處理方式如下：於厭氧操作箱內取 400 ml 底泥放入含 400 ml 厭氧培養基的容量 1 L 血清瓶中，培養基成分為 1.0 L 之無菌水 (pH 7.1) 中含 KH_2PO_4 0.35 g、 K_2HPO_4 0.27 g、 NH_4Cl 2.7 g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.10 g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.10 g、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02 g、Yeast Extract 5.0 g 以及 Resazurin sodium 0.005 g (氧化還原指示劑)。此外，為能夠保留特定脫氯菌群，也將使用可液有效培養 *Dehalococcoides* spp. 之培養基，減述如下，10 mL 之 PBS (內含 27.2 g of KH_2PO_4 per liter, 34.8 g of K_2HPO_4 per liter), 10 mL 鹽水溶液 (每公升中含 53.5 g 之 NH_4Cl , 7.0 g of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.0 g of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 2 mL 之微量礦物溶液 [每公升中 0.3 g 之 H_3BO_3 , 0.1 g 之 ZnCl_2 , 0.75 g 之 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.0 g 之 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g 之 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.5 g 之 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02 g 之 Na_2SeO_3 , 0.10 g 之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 1.0 mL 之 H_2SO_4 , 2.0 mL 之 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (62.5 g/liter), 1 mL 之氧化還原指示劑 (1.0 g/L 之 resazurin), 10.0 mL 之飽和碳酸氫鈉溶液 (260 g/L 之 NaHCO_3), 10.0 mL 以過濾滅菌之維他命工作液 (每公升含 0.02 g 之 biotin, 0.02 g 之 folic acid, 0.1 g 之 pyridoxine hydrochloride, 0.05 g 之 riboflavin, 0.05 g 之 thiamine, 0.05 g 之 nicotinic acid, 0.05 g 之 pantothenic acid, 0.05 g 之 p-aminobenzoic acid, 0.05 g 之 cyanocobalamin, 0.05 g 之 thiocetic acid, 1 g 之 mercaptoethanesulfonic acid [coenzyme M]), and 10 mL 之 amorphous 硫酸亞鐵溶液 [每公升含 39.2 g 之 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 24.0 g 之 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (此溶液必須以去離子水清洗三次以充分去除解離之硫離子。維他命、碳酸氫鈉、硫酸亞鐵溶液均是在主要基質經過滅菌釜滅菌冷卻後再加入，且加入時必須同時以 $\text{N}_2\text{-CO}_2$ (80:20 [vol/vol]) 混合氣體曝氣以進行換氣 (Edwards and Grbić-Galić, 1994; Liang et al., 2015)。本研究將維持此 2 種不同培養方式之菌群作為實驗菌群，進行降解實驗時，將以加入不同比例方式進行。另外菌群將以 80°C 熱篩 30 分鐘後加入特定產清基質進行馴養。使用之基質組成如表 4-3 所示 (Hendrickson et al., 2002)。使用時是將 1.8 mL S1、2.2 mL S2、0.67 mL S3 與 2.4 mL S4 混合並加入 12,000 mg/L 葡萄糖 (作為碳源) 與 4000 mg/L 蛋白胨 (作為氮源) 配製成 1.0 L 即為產氫用之基質。實驗步驟首先將收集現地微生物菌體，以冷凍離心機 (Hitachi himac CR22E, Hitachi) 於 4°C、6000 rpm 下離心 15 分鐘收集菌體，倒去上層液後，隨後以無機鹽緩衝液或生理食鹽水以再懸浮與再離心方式清洗菌體兩次，清洗目的在於洗去殘存於菌體外的有機物質以免影響後續實驗結果。隨後以上述測試基質懸浮菌體，並調整 OD 600 值至實驗起始值約 0.2-0.3，將菌液分裝於 125-mL 血清瓶中，



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

每瓶裝填 40 mL，以橡膠墊片與鋁蓋密封血清瓶，再以氮氣置換瓶中之瓶頂空氣以模擬地下水厭氧環境。最後將製備完全之系列血清瓶培養於 26°C，並定期採樣分析瓶頂之氣體組成、pH 值、OD 值、發酵產物組成。瓶頂氣體與發酵產物組成分別以氣相層析儀-電導度偵測器與氣相層析儀-火焰離子偵測器分析，分析條件見化學分析一節，並利用檢量線定量濃度，pH 值與 OD 值則分別以 pH meter 與分光光度計分析之。確認現地菌相內含有目標產氫菌後，即可進行後續乳化劑馴養，並再確認結合乳化劑產氫的表現。PBDEs 及 PAHs 分解菌馴養將在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，分組定期加入

表 4-3 暗發酵產氫菌馴養所使用之基質

溶液編號	成份	儲備液濃度. (g/L)
S1	Resazurin	1.0
	CaCl ₂ ·6H ₂ O	16.7
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	120
	KCl	86.7
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	1.33
S2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	2.0
	HBO ₃	0.38
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.18
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.17
	ZnCl ₂	0.14
S3	FeCl ₂ ·4H ₂ O	18.5
S4	Biotin	0.002
	Folic acid	0.002
	Pyridoxine HCl	0.01
	Riboflavin	0.005
	Thiamin	0.005
	Pantothenic acid	0.005
	Nicotinic acid	0.005
	Vitamin B ₁₂	0.0001
	p-Aminobenzoic acid	0.005
	Thiotic acid	0.005

PBDEs 及 PAHs，使濃度分別達 1.0 ppm。在 30°C 恆溫培養箱靜置培養，每隔 2-4 週再次加入可達相同濃度的污染物。經馴化增殖培養混 1-2 個月之馴化培養後，自各該污染物馴化增殖培養菌液取出 5.0 mL 之懸浮混合液，放入含 45 mL 培養基的血清瓶（容量 120 mL）中，控制組則不加入混合菌液而以 5.0 mL 已滅菌之培養基取代，分別加入先前馴化時所添加的污染物（溶解於丙酮或甲醇中），使其濃度分別為 5.0 mg kg⁻¹（相當於文獻資料中相對較高值）。所有程序皆在厭氧條件下操作，將分為添加與未添加乳化液之組別繼續馴養。添加污染物完成後，密封容器並於 30°C 溫度下靜置培養。



4.1.1.4. 批次降解實驗：預計可能需要 1-3 個月馴養期，BDE-209 與 BaP 依先前經驗馴養應在 1 個月之內，將定義較佳之乳化液濃度，pH 值範圍及溫度等環境條件須先進行批次降解實驗，測試之條件為乳化液範圍、pH 值、溫度與有機質濃度；範圍為 0、1 與 10 重量比，pH 值為 5.5、7.0 與 8.5、溫度為 10°C、20°C 與 30°C，有機質濃度為 0、0.1 與 1.0%。預計以田口方法進行 4 因子 3 水準之直交表進行實驗，如表 4-4 所示(李輝煌, 2011)。可以 9 個實驗代替 81 個 ($3 \times 3 \times 3 \times 3 = 81$) 即可確認最佳之條件亦即在何種濃度(因子 A)、pH (因子 B)、溫度(因子 C)與有機質(因子 D)濃度條件下可達到最高之移除率。兩種污染物將同時進行，預期進行至少 21 週(即 147 天)，加上之前的馴養期，預計將需要約 240 天(含採樣)方能完成試驗，為避免無法及時繳交期中報告完成 SCI 期刊論文投稿，將提前進行採樣及馴養，亦即應於 104 年 12 月完成第 1 次採樣，於 105 年 2 月底前完成馴養。進行批次降解實驗時，預計將每 1-4 週進行採樣檢測 1 次，初期為每週 1 次，後期為每 4 週 1 次。由於是隨著時間採樣，將可針對其還原脫氯反應動力學進行探討。

表 4-4 田口方法中 4 因子 3 水準之直交表實驗設計

實驗	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

4.1.1.5. 管柱內現地相反轉之回收測試：模擬現地底泥進行實驗室內之預先相反轉回收測試，同時測定熱篩效果。將於實驗室內利用透明 2 英吋透明 PVC 管進行實驗，裝填約 25 公分左右之底泥(法規規範之表層底泥深度為 0-15 公分)，將先製作下端可以釋出乳化液之裝置，亦即可將溫度約在 90°C 以上之水在油中乳化液直接自管柱下方注入之裝置，注入前方將有一整流裝置並且注入方式將採脈衝式注入以避免形成優勢流徑導致乳化液僅能夠與固定區域之底泥顆粒接觸，而降低回收效率。為達到較大壓力之脈衝式注入，將設法再注入器前段設置一類似卸壓閥裝置，須達一定壓力下才會開啟，於壓力洩放後重新關閉。需監測調整之參數有下方底泥溫度(深度 20-25 公分處應達 80°C 以上)、底泥上方溫度、停留時間、污染物濃度等，將定



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

義 5-10 mg/kg 濃度之 BDE-209 與 BaP 之回收率。預計底層之底泥加溫時間應在 30 分鐘以上，以達到熱篩之效果，完成熱篩之底泥將進行降溫並添加最容易發酵產氫之葡萄糖為基質進行產氫測試與 NGS 菌相調查與菌種鑑定，此菌相結果將與原馴養前之菌相進行比較，所鑑定之菌種將確認是否屬於已熟知之文獻已經報導之產氫菌或是本土新菌。為與未進行回收之情況比較，也將進行控制組之平行測試，亦即在未加入任何乳化亦情況下之污染物存留情況。

4.1.1.6. 完成管柱內回收後加蓋持續監測：完成清潔後底泥作為加蓋物之後續監測，以確認加蓋效果。上述完成污染物回收之較為蓬鬆底泥將被直接壓實到原本之深度（25 公分），進行簡易加蓋處理比較之試驗，在測定控制組之濃度後將於已處理之底泥管柱底部（24-25 公分處）中重新注入可達濃度 5-10 mg/kg 之 BDE-209 與 BaP（1 cm 厚度與 2.54 公分半徑之體積完計算基礎）；另一控制組管柱則取現地底泥裝填後，也在管柱底部（24-25 公分處）中重新注入可達濃度 2-5 mg/kg 之 BDE-209 與 BaP（1 cm 厚度與 2.54 公分半徑之體積完計算基礎），然後監測 10 週其不同深度底泥與上方水柱中之 BDE-209 與 BaP 濃度，已確認加蓋處理是否有效，並至少進行前中後之上下方底泥中微生物樣品取樣，進行總菌數測定與 PCR-DGGE 之菌相菌種鑑定工作。

4.1.1.7. 完成進行模場試驗之設備設計與施工：先行設計模場所需要之一切設備，自行開發特定設備並且完工。為避免第 2 年現地模場試驗計畫受到不可抗力因素造成期程延宕，故必須於第 1 年計畫先完成所有現場設備之設計與完工，預定進行之場址為三爺溪與二仁溪匯流處，預期將於現地採取至少 32 根透明 PVC 管之管柱取樣，取樣深度為 25 公分，上方應預留至少 25 公分水柱體積與 100 公分頂空（因該河段為感潮河段，須預留較高頂空避免河水淹沒管柱），故每根管柱至少長約 150 公分，且在由底部起算之 0-25 公分處應有管套相接以便進行取樣與注入樣品之便利性。下方封底則是避免注入之污染物影響污染現地環境。32 根管柱之試驗方式詳見第 2 年計畫之敘述。

4.1.1.8. 實驗室分析：實驗室分析分為物理性分析、化學性分析與生物分析，分述如下。

4.1.1.8.1. 物理分析：主要為粒徑分析與含水率分析，簡述如下。底泥粒徑分析已經完成，前期土壤粒徑分析也已經完成。若有是新土壤，本計畫將使用將為普遍之土篩法進行粒徑分析，針對砂粒與黏粒將以較容易進行之吸管



法換算之(林佳燕 et al., 2009)。含水率分析將依據行政院環境保護署公告之「土壤及底泥水分含量測定方法—重量法」(NIEA S280.62C)之方法進行。

4.1.1.8.2. 化學分析：化學分析部分則針對 PBDEs 與 BaP 之分析方法分別說明如下。

4.1.1.8.2.1. 底泥及土壤前處理：取均勻混合之濕基底泥樣品以高壓溶劑快速萃取儀 (Speed Extractor, BÜCHI E-916) 進行萃取，萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑 (50:50 v/v)，萃取溫度為 100°C，萃取前加入內標準品作為回收率測定。PBDEs 樣品萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑 (75:25, v/v)，萃取溫度為 100°C，靜態萃取 13 分鐘，動態萃取 2 分鐘，萃取循環為兩次，萃取前加入內標準品作為回收率測定。針對底泥之處理，應去除硫元素之干擾，因為上述萃取步驟會將硫元素也一同萃取出來，而硫元素會嚴重干擾氣相色層分析儀電子捕捉檢測器 (GC-ECD) 分析。硫元素之去除將以銅粉進行反應，混合 1 分鐘後分離萃取液與銅粉，並將萃取液移至乾淨的樣品瓶。完成去除元素硫之後，必須再進行清理步驟，此步驟在於去除樣品中可能存在之生物性巨分子 (biological macromolecule)、磷脂及色素等，因為這些生物性分子仍可能干擾分析結果，此步驟通常以加入高濃度之硫酸達成，但並不適用於仍具有低反應性之 PAHs，較佳之處理方法為管柱層析法 (column chromatography)，此方法使用鋁化物與矽化物之凝膠進行層析。

4.1.1.8.2.2. BDE-209 檢測方法：經過上述步驟處理之萃取液注入 GC-ECD (PerkinElmer Clarus580) 分析 PBDEs 濃度，主要參考環境檢驗所公告 (NIEA T506.30B) 之方法；使用之分離管柱為 DB-5HT (15 m×0.25 mm 0.1 µm film)，以 99.999% 之高純度氮氣做為載流氣體，注射口溫度為 310°C，偵測器溫度為 340°C，烘箱升溫程序為初始溫度 150°C 維持 0.5 分鐘，接著以每分鐘 25°C 之升溫速率升溫至末溫 320°C 維持 5 分鐘，氣體流速為每分鐘 7.0 mL。

4.1.1.8.2.3. BaP 檢測方法：BaP 之檢測方法則以 GC-FID 分析，使用管柱為 J&W DB-5 (60m×0.25mm, 0.25 µm)，管柱流量為 40 cm/s，注射口與偵測器溫度為 290°C 與 300°C，烘箱升溫程序為初始溫度 65°C 維持 2 分鐘，接著以每分鐘 25°C 升溫至 140°C，再以每分鐘 6°C 升溫至 310°C，終溫維持在 310°C 下 10 分鐘。

4.1.1.8.3. 微生物分析：主要進行總菌數與變性梯度凝膠電泳 (DGGE) 菌相分



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

析，以確認處理方式對於周遭微生物生態系之豐盛度之衝擊，實施步驟說明如下。總菌數分析先取適當之底泥於 15.0 mL 離心管中並加入 5.0 mL 之 PBS 緩衝溶液，以 Vortex 均勻混合後，取 1.0 mL 之混合液，再以離心取上層液 0.5 mL，再加入 0.5 mL 緩衝溶液，再混勻離心取上層液 0.5 mL，再加入螢光染料 PicoGreen® (P11496, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)，並以 30°C 水浴 30 分鐘，使螢光染料與微生物雙股 DNA 結合，最後再以特殊濾紙與抽氣幫浦過濾樣品，完成過濾後，將濾紙存放在玻片與載玻片當中並確實存放，當下操作須避免光線照射，最後再以螢光顯微鏡 (Axiovert 200, Carl Zeiss, Germany) 觀察並逐一將菌數數量統計。DGGE 主要是針對序列相同但鹼基組成不同之 PCR 產物進行分析，經 DGGE 分析後，不同序列之 DNA 片段於膠片上不同位置處呈現亮帶，不同位置之亮帶則表示不同 DNA 片段，藉由膠片上亮帶的位置不同，來鑑定地下水中之微生物族群之多樣性。本實驗使用 Gradient former 進行變性梯度凝膠之配置，如表 4-5 所示。先將稀釋 1 倍之 TAE Buffer 預熱至 65°C，將 TAE Buffer 至入電泳槽內，達到 maximum 即可。取 22.0 µL PCR 產物置入 well 中，並以 80 V、400 mA、60°C 的條件下進行電泳 12 小時。膠片以 0.50 µg/mL Ethidium Bromide 做為染劑，將膠體染色 10 分鐘，並以去離子水退染，取出膠體後以紫外光顯像進行照膠 (ChemiDoc MP, BioRad, USA)。DGGE 膠片上之不同位置亮帶，於紫外

表 4-5 變性梯度膠體之配置

Denaturing solution	0%	100%	30%	70%	40%	60%
Urea	0 g	10.5 g	3.15 g	7.35 g	4.2 g	6.3 g
40% Acrylamide/Bis	3.75 mL	3.75 mL	3.75 mL	3.75 mL	3.75 mL	3.75 mL
50X TEA Buffer	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL	0.5 mL
Formamide	0 mL	10 mL	3 mL	7 mL	4 mL	6 mL



表 4-6 本試驗使用之引子對序列

Description	Primer code	Sequence
Eubacteria	968f	GC clamp- AACGCGAAGAACCTTAC
	1392r	ACGGGCGGTGTGTAC
<i>Dehalococcoides</i> -specific_	Fp DHC 385	GGGTTGTAAACCTCTTTTCAC
C1	Rp DHC 806	GTTAGCTTCGGCACAGAGAG
<i>Dehalococcoides</i> -specific_	582f	CTGTTGGACTAGAGTACAGC
	728r	GTGACAACCTAGAAAACCGCCT T

光膠台上切下放至微量離心管內，並添加 100 μ L 無菌水保存至 4°C，經由 -20°C 與 60°C 反覆進行冷凍解凍之過程，以獲取目標 DNA 片段。再經由 PCE 及 DGGE 確認目標序列是否呈現單一亮帶，方可進行定序。將使用之引子如表 4-6 所示。DNA 定序分析簡述如下：將純化之 DNA 片段委託明欣生物科技股份有限公司（Mission Biotech, Taiwan）進行定序，並利用 NCBI（National Center for Biotechnology Information）所提供之 Nucleotide BLAST 功能，將定序分析結果與其資料庫已知序列進行比對，以了解現地場址中主要菌種。

- 4.1.1.9. 成果發表：含環保署成果發表會應完成之期中與期末報告、海報、簡報與論文各 1 份，SCI 期刊論文 1 份，國內外研討會論文 2 份。此部分將依照環境保護署計畫結案要求按時完成。

4.1.2. 第 2 年計畫

本年度計畫為模場試驗，亦即將第 1 年度成果應用於模場試驗，模場現地情況已經簡述於 4.1.1.1 節，此處不再贅述。執行工作項目包括模場底泥採樣及分析、場址選定、試驗設施預先施工、預先組裝、現場施工、現地相反轉試驗、現地回收底泥加蓋試驗與持續監測採樣分析、模場試驗後復原工作、成果發表，依序說明如下。

- 4.1.2.1. 模場底泥採樣及分析：針對試驗場址必須進行現地採樣，至少完成 BDE-209 及 BaP 之檢測、總菌數定量、NGS 與菌種鑑定。底泥採樣方法、BDE-209 及 BaP 檢測方法均與第 1 年計畫相同，總菌數定量、NGS 與菌種鑑定等也都與第 1 年計畫相同，唯一不同處是此初次採樣是要確定後續之模場試驗確定之底泥來源，BDE-209 及 BaP 背景濃度愈高者愈佳，因為將會有 1 組(8 管之底泥)是必須測試目前方法對已經風化之 BDE-209 及 BaP 的去除效果，為盡量找到高濃度之位置，將在匯流處上游、匯流處、匯流處下游、匯流處至南茆橋北岸（歷史資料顯示相對高濃度之位置）採



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

取至少 3 組樣品，此 3 組樣品至少各自採取 100 公升體積之樣品，將各自樣品置入桶槽中以人力進行緩慢均質化，避免曝氣；再從已均質化之底泥樣品中取出至少 10.0 g 之底泥樣品 3 個，總共至少 9 個樣品，帶回實驗室進行萃取分析，所有樣品將以三爺溪溪水覆蓋以保持厭氧狀態後先送到協同主持人蔡利局教授實驗室靜置暫存，因為三爺溪溪水已經呈厭氧，可當作如同無氧水（deoxygenated water）使用，且因其本為現地背景之水，可當作最佳之隔離水層，無須擔心稀釋底泥中污染物濃度。完成分析並比較結果後，再決定試驗位置。由於測試組別將分 8 組，即(1)風化控制組（不加任何干擾進行持續監測，也可稱為風化背景組）、(2)風化回收加蓋組（近似現地已風化污染物進行回收後加蓋）、(3)風化回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）、(4)風化回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化）、(5)添加背景組（添加後不加任何干擾進行持續監測）、(6)添加回收加蓋組（添加後進行回收及加蓋）、(7)添加回收加蓋刺激組（進行回收後加蓋與生物刺激）與(8)添加回收加蓋刺激加強組（除改變環境條件也加入生物強化），如表 12 所示。如果在現地無法找到適當之地點，將已在實驗室中已經添加高濃度 BDE-209 及 BaP（各 2-5 mg/kg）之二仁溪底泥且已經置放 1 年之底泥取十分之一進行混合後權充現地樣品，十分之一之比例係考量儘量不要衝擊現地底泥樣品之物理化學性質與微生物生長情況。

4.1.2.2. 確定模場位置：目前申請之位置在匯流處，可依目前稍微挪移，只要仍屬同一地號即可。為確保進行模場試驗時是在採樣時之同一地點，將於採樣時以 GPS 進行採樣點定位並佐以釘立木樁方式進行，以確定實際試驗時能夠在相當類似之位置進行。前 4 組必須在現地進行，因為不能外加污染物進入現地底泥環境，故將於第一次採樣所得之 3 個地點之底泥暫存於嘉南藥理科技大學蔡老師實驗室，俟獲知分析結果並且考量出入通路以及架設施便利性等因素再確定模場試驗之地點（若無更高濃度將仍以目前位置為首選）。在地點確定後將先安放工作架，主要支柱鋼管之安放可能需要舢筏進行協助（本實驗室備有 2 艘充氣艇也可協助），惟進行安放時將聘請當地之救生教練從旁協助以維護計畫主持人（本身具有長泳 3000 公尺以上實力與 CMAS 認證潛水員資格）與研究生之安全性。將至少安放四根支柱形成一正方形或菱形並且以角鋼將支柱共同固定，對於河川有洪水氾濫時可具有較佳之抵抗能力，且由於部分鬆軟底泥厚度相當深，可達 2.0 公尺，此橫置之角鋼也可做為繫留固定試驗用管柱容器在固定高度，不致發生持續沉陷之現象。



4.1.2.3. 微生物預備：為確定實驗室結果確實能夠在現場實現，將先進行微生物菌種預備之工作，說明如下。

微生物增殖：自第一年實驗室規模實驗所獲得之適合之微生物將培養至至少 10 公升且達至少 10^5 cells/cm³ 之細胞濃度，因為生物加強 (bioaugmentation) 方式進行者所需使用之 6 個柱狀管中至少含有 25 公升之孔隙水，為確保植種至少可達 10^5 cells/cm³ 之細胞濃度，故須先預備較多之菌種，簡述如下：微生物馴養部分分為兩部分，一是利用乳化液成分進行 4 種 HOCs 降解之菌群，一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群，前者以厭氧培養基成分為 1 公升去離子水中加入 0.35 g 的 KH_2PO_4 、0.27 g 的 K_2HPO_4 、2.7 g 的 NH_4Cl 、0.10 g 的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.10 g、0.02 g 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5 g 的 Yeast Extract 以及 0.005 g 的 Resazurin soium (redox dye)，並加上 3.0 mL of vitamin solution；以及 10 mL 的 trace element 溶液 (Brunner et al., 1980)；後者以下表之基質進行增殖培養，基質組成如表 4-7 所示 (Bai, 1999; Owen et al., 1979; Wang et al., 2011)。使用時是將 1.8 mL S1、2.2 mL S2、0.67 mL S3 與 2.4 mL S4 混合並加入 12,000 mg/L 葡萄糖（作為碳源）與 4,000 mg/L 蛋白胨配製成 1.0 L 產氫用之基質。首先將收集前一年熱篩完成之菌群菌體，以冷凍控溫離心機於 4°C、6,000 rpm 下離心 15 分鐘收集菌體，倒去上層液後，隨後以 PBS buffer 或生理食鹽水以再懸浮與再離心方式清洗菌體兩次，清洗目的在於洗去殘存於菌體外的有機物質以免影響後續實驗結果。隨後以上述測試基質懸浮菌體，並調整 OD 600 值至實驗起始值約 0.2-0.3，將菌液分裝於 125-mL 血清瓶中，每瓶裝填 40 mL，以橡膠墊片與鋁蓋密封血清瓶，再以氮氣置換瓶中之瓶頂空氣以模擬地下水厭氧環境。最後將製備完全之系列血清瓶培養於室溫下，並定期採樣分析瓶頂之氣體組成與發酵產物組成。瓶頂氣體與發酵產物組成分別以 GC (PerkinElmer Clarus 580) 配備 thermal conductivity detector (TCD) 分析，使用之分離管柱為不銹鋼管柱塗佈 carboxen-100 (Supelco, USA)，烘箱、注射埠及偵測器溫度設定分別為 80°C、150°C 及 200°C，載行氣體為高純度氮氣，流量為 15.9 mL/min。光密度量測是以分光光度計進行，波長為 660 nm。poly (β -hydroxybutyrate) 通常視為生物產氫菌之貯能物質，其檢測方式也是以上述之 GC-FID 進行。載行氣體為氮氣，流速為 106 mL/min，注射埠與偵測器溫度為 250°C，GC 烘箱初始溫度為 80°C，維持 4 min，然後以每分鐘增溫 8°C 至 160°C 為止，最終溫度為 160°C，維持 6 分鐘，並利用檢量線定量濃度。確認現地菌相內含有目標產氫菌後，即可進行後續乳化劑馴養，並再確認結合乳化劑產氫的表現。增值培養預計在 1.0-1.5 個月左右可完成。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

4.1.2.4. 微生物馴養：微生物馴養部分分為兩部分，一是利用乳化液成分進行 HOCs 降解之菌群，一是以乳化液進行厭氧暗發酵之菌群。前者係利用上述之另外預備新鮮基質中加入 1.0 mg/kg 之 BDE-209 與 1.0 mg/kg 之 BaP，再植入至少起始濃度在 10^5 cells/mL (另準備 3 組空白組)，之後每 10 天採樣 1 次進行 HOCs 及總菌數測定，以確認污染物確實降解且微生物的確有生長情形。後者馴養則加入乳化液做為產氫基質，且因乳化液雖可供給碳源，但並無氮源，故將 yeast extract 與乳清蛋白加以馴養。並且馴養文獻中曾經提到在使用較複雜基質進行暗發酵時可利用一些陽離子或陰離子進行乙酸生成之抑制以增加氫氣產量，如 pH 小於 6 時以未解離之乙酸具有較強之抑制作用，pH 值較高時則以解離之乙酸根具有抑制效果(Wang and Wang, 1984)。所以在使用如表 4-7 之基質時將加入少許醋酸鈉 (不可加入過多，以免造成微生物利用乙酸做為產氫基質)，此部分也會至少 2 周分析一次產氫情況，以確認達到馴養之目的。預計兩部分之馴養可再 1.0 至 1.5 個月內完成

4.1.2.5. 模場設施設計與測試：考量現場安裝柱狀實驗容器需要直接插入底泥中且安放於現地達 6-8 個月之久，試驗期間將遇到 4 月至 10 月間之梅雨期與颱風季節，為避免任何河水暴漲造成試驗設施破壞，故以較小口徑之 4 吋透明 PVC 管作為內管 (外徑 114 mm，內徑 100 mm，管帽外徑 133 mm)，6 吋透明 PVC 管作為外套管 (外徑 165 mm，內徑 146 mm) 之雙層套管之設計，如圖 4-4 所示。如此一來，管帽外徑與 6 吋透明 PVC 管內徑有約 13

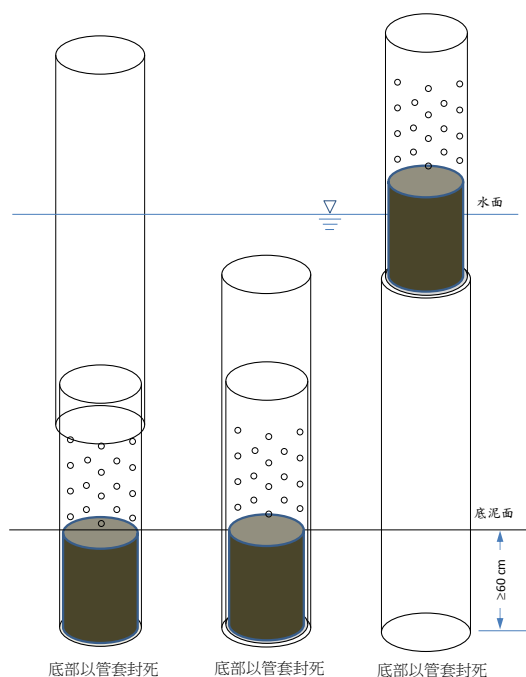


圖 4-4 現地試驗設施操作示意圖



mm 之間隙（即單側有 6.5 mm 之間隙）。此設計可在採樣時將外套管壓入底泥中形成如同鑽井時鑽孔之保護套，如此即可將水面下約 1.0 至 1.5 公尺之試驗內管提出水面進行採樣。由於內套管下方以管帽封死，故外界底泥中之污染物之擴散進入之情況將可阻絕，但內套管上方之鑽孔將容許河水流入與流出。圖 4-5 中由左至右分別為試驗中內套管插入底泥中情況、採樣時將外套管壓入底泥中情況以及最後將內管提出水面進行採樣之情況。由於外套管已經嵌在原來孔洞，故無坍塌之疑慮，而且完成採樣後可輕易將內套管安放至原來之孔洞內。此設施在切管完成管卯接合後將於採樣時攜至現場先試操作，必須順利操作 10 次以上，方能確定適合現地安裝。此階段不排除需要變更設計及再次測試，故預留 1.0 個月時間。

4.1.2.5.1. 預先組裝測試：前 4 組因屬現底風化底泥，後 4 組則屬於添加污染物之試驗，因外加污染物不得在裝置於河道底泥中，故將於同一地號內之高灘地進行試驗，此部分之容器因無需壓入水下底泥面以下，故較為簡易，且因匯流處之高灘地即使在八八水災也並未淹水，故可將 4 吋透明 PVC 管作為內管，此外套管為一般不透明之 6 英吋 PVC 管，以避免不合理之光解情況發生。同樣以管帽將底部封死後，即可進行添加 PBDEs 與 PAHs，將其緩慢攪拌均勻後即可開始進行試驗。為避免底泥上方溪水乾涸造成實驗誤差（高灘地之水窪處積水約為 5-15 cm），將在現地裝設簡易水塔並以重力流方式將溪水導入後在自然溢流之方式進行，惟導入之水管應沒入內套管之水面以下，避免曝氣情況發生。同樣，必須確定現場位置後，將已經均質化之底泥填裝入試驗設施中，並豎立於高灘地之底泥中，如圖 4-6 所示。將針對風化組之設施及添加污染物組之設施在實驗室即先組裝一套進行測試，在測試完成後再完成所有設施之預先組裝，以避免將無法順利施作之設施在運至險場後才發現無法在現場有效解決之問題。

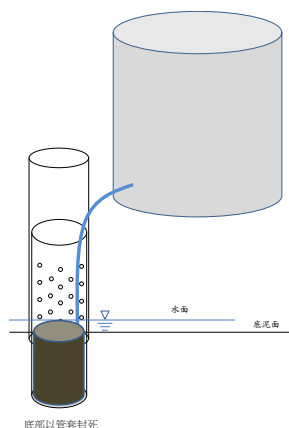


圖 4-5 現地試驗設施之添加污染物試驗組別設施示意圖



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

4.1.2.5.2. 模場設施現場施工：現場施工分兩部分，一為風化實驗部分，一為添加污染物實驗部分。各有 4 個組別，每一組別將安裝 2 個試驗容器，風化實驗部分將安裝在現地已經預備好之工作平台之 4 根錨定之鋼管上，每一鋼管上將固定同一組別之 2 個試驗容器，如圖 4-6a 所示。且以河流上下游方向做為長軸方向以降低洪氾之水流衝擊力道。個別內套管設計如圖 4-6b 所示。必須有上下層分

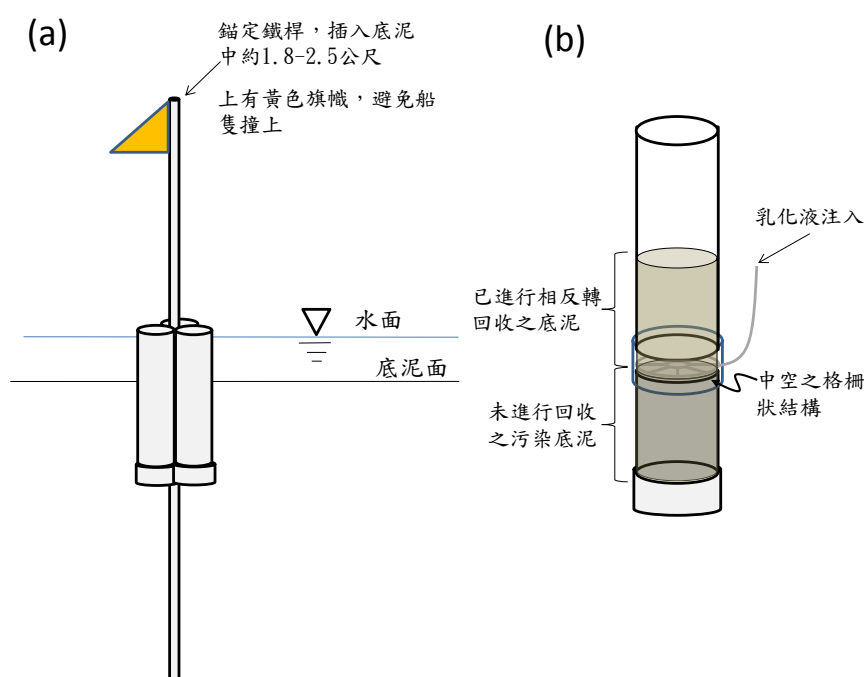


圖 4-6 現地模場試驗之設施(以單一組為例)

層設計，上層供進行相反轉測試用，2 層之間置入固定式之向上之多重噴嘴裝置，並預留乳化劑進流之塑膠接頭，注入時將以隔膜幫浦進行以避免壓力不足無法推送高熱乳化液之情況。現場一旦完成施工後可先暫置於工作架上，先完成所有設施之組裝後再一起進行底泥裝填。

4.1.2.5.3. 污染物添加與底泥裝填：因為底泥已經暫存於蔡利局老師實驗室，故在確定將使用之底泥，將在蔡老師實驗室進行污染物添加作業，先將該批底泥進行均質化攪拌後再分為兩半，取用其中一半加入 BDE-209 及 BaP 達到約 5 mg/kg（乾基，依之前量測含水率進行計算）之濃度，並以人力再次進行均質化攪拌，並於蔡老師實驗室完成各個試驗容器之底泥裝填。

4.1.2.5.4. 實驗組別安排：本研究共分為風化組與添加組，風化組（weathered, W）為現地原有之污染物，添加組（Fresh, F）則是額外添加新鮮污染物之組別，各自分為背景控制組(BK)、自然回復組(NR)、生物刺激組(BS)、



生物擴增組 (BA)，試驗條件如下表所示。

表 4-7 模場試驗組別及其試驗條件

組別	污染物添加	ISPIE	營養鹽溶液添加	額外微生物添加
WBK	No	No	No	No
WNR	No	Yes	No	No
WBS	No	Yes	Yes	No
WBA	No	Yes	Yes	Yes
FBK	Yes	No	No	No
FNR	Yes	Yes	No	No
FBS	Yes	Yes	Yes	No
FBA	Yes	Yes	Yes	Yes

4.1.2.6. 現地相反轉與微生物添加：簡述如下。完成裝填之容器將載運至現場並於現場進行相反轉試驗，乳化液之製備如同地一年所描述，將利用本實驗室所擁有之大型高速攪拌器（30 公升）及大型電熱水機（30 加侖，水溫可控溫達 95°C），將於現場進行高溫乳化液灌注與流洗回收，追加水至少 4.0 PV，預計將有約 120-180 公升之回收水須依照個別組別進行收集，即 12 個試驗容器需要個別回收近 10-15 公升之出流水，這些出流水中之 BDE-209 及 BaP 均須加以定量。完成追加水流洗後，針對 bioaugmentation 之組別將進行微生物添加，微生物添加將在現場進行，所有需要添加之微生物將以冷藏方式載運至現場，並以滅菌之大型針筒及長約 30 公分之不銹鋼針管進行至少 9 點且 3 個不同深度之注射加入，加入後將不再擾動以維持與未加入微生物之組別較接近之情況下進行試驗。

4.1.2.7. 加蓋測試：完成相反轉與微生物添加後之底泥會略為膨脹，故必須將其向下壓實以回復原先之較為緻密之情況，將把上層原先約 30 公分厚之底泥壓實到 27 公分左右再繼續進行試驗，並將視第 1 年計畫最後之相反轉測試優化結果，如果上層底泥仍然是與原先濃度相近則必須在上方覆蓋約 10 公分之經過實驗室洗淨之乾淨石英砂避免上層較高濃度之污染物直接擴散進入水相而造成結果過分樂觀之情況。

4.1.2.8. 監測採樣分析：監測採樣頻率將依照以往模場試驗之方式，採樣時間為 7、14、28、42、70 天（預計自 3 月開始採樣至 10 月止）。採樣時將以本實驗室特製之細玻璃管進行採樣，底泥採樣深度至少 45 公分，上層約 30 公分，下層約 15 公分。採樣後之孔洞將以同樣直徑之玻璃棒插入或是以 bentonite 顆粒塞入避免遺留污染物循著孔洞向上擴散進入水相，導致結果過於樂觀



(高估去除效果)。分析方法將依照本實驗室以往進行模場試驗底泥採樣前處理與分析方法進行。方法與第一年計畫雷同，將不在此贅述。

4.1.2.8.1. 微生物分析：主要進行總菌數與變性梯度凝膠電泳 (DGGE) 菌相分析，以確認處理方式對於周遭微生物生態系之豐盛度之衝擊，實施步驟說明如下。總菌數分析先取適當之底泥於 15.0 mL 離心管中並加入 5.0 mL 之 PBS 緩衝溶液，以 Vortex 均勻混合後，取 1.0 mL 之混合液，再以離心取上層液 0.5 mL，再加入 0.5 mL 緩衝溶液，再混勻離心取上層液 0.5 mL，再加入螢光染料 PicoGreen® (P11496, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)，並以 30°C 水浴 30 分鐘，使螢光染料與微生物雙股 DNA 結合，最後再以特殊濾紙與抽氣幫浦過濾樣品，完成過濾後，將濾紙存放在玻片與載玻片當中並確實存放，當下操作須避免光線照射，最後再以螢光顯微鏡 (Axiovert 200, Carl Zeiss, Germany) 觀察並逐一將菌數數量統計。DGGE 主要是針對序列相同但鹼基組成不同之 PCR 產物進行分析，經 DGGE 分析後，不同序列之 DNA 片段於膠片上不同位置處呈現亮帶，不同位置之亮帶則表示不同 DNA 片段，藉由膠片上亮帶的位置不同，來鑑定地下水中之微生物族群之多樣性。本實驗使用 Gradient former 進行變性梯度凝膠之配置，如表 4-5 所示。先將稀釋 1 倍之 TAE Buffer 預熱至 65°C，將 TAE Buffer 至入電泳槽內，達到 maximum 即可。取 22.0 µL PCR 產物置入 well 中，並以 80 V、400 mA、60°C 的條件下進行電泳 12 小時。膠片以 0.50 µg/mL Ethidium Bromide 做為染劑，將膠體染色 10 分鐘，並以去離子水退染，取出膠體後以紫外光顯像進行照膠 (ChemiDoc MP, BioRad, USA)。DGGE 膠片上之不同位置亮帶，於紫外光膠台上切下放至微量離心管內，並添加 100 µL 無菌水保存至 4°C，經由 -20°C 與 60°C 反覆進行冷凍解凍之過程，以獲取目標 DNA 片段。再經由 PCE 及 DGGE 確認目標序列是否呈現單一亮帶，方可進行定序。將使用之引子如表 4-6 所示。DNA 定序分析簡述如下：將純化之 DNA 片段委託明欣生物科技股份有限公司 (Mission Biotech, Taiwan) 進行定序，並利用 NCBI (National Center for Biotechnology Information) 所提供之 Nucleotide BLAST 功能，將定序分析結果與其資料庫已知序列進行比對，以了解現地場址中主要菌種。

4.1.2.9. 模場規模及相關配套措施：模場試驗之詳細執行方法已經於前一節說明，模場規模及相關配套措施說明如下。

4.1.2.9.1. 模場規模：模場規模為佔地大約 2 公尺長與 3 公尺寬，但實際申請用地將達 35 平方公尺，以避免無法在該固定面積中無法找到濃度較高之



位置，設施相關圖說如附件。

4.1.2.9.2. 相關配套措施：相關配套措施包括應取得土地所有人許可（如附件二）、場址所在地主管機關同意函（如附件二）、復舊計畫及污染防治及場址衛生安全措施與維護管理措施（如附件三）以及行水區應具備之汛期緊急應變計畫（如附件四）現場復原：現場復原作業將依據本實驗室進行模場試驗用地許可申請時向第六河川局切結試驗完成後應完全復原之規定完成復原工作。復舊計畫如附錄三。

4.1.2.10. 成果發表：含環保署成果發表會應完成之期中與期末報告、海報、簡報與論文各1份，SCI 期刊論文1份，國內外研討會論文2份

4.2. 預計可能遭遇之困難及解決途徑

4.2.1. 可能遭遇之困難一：因研發技術工作既多且費時，時程與人力負荷大。

解決途徑：因第一年計畫中有許多是屬於生物性之研究，必須事先完成較長時間之馴養，否則不易於1年時程內全部完成，且現場取樣人員體力負荷壓力較大。為避免執行時程過於緊迫之問題，將於108年12月即先行進行底泥與土壤取樣與馴養工作，預計3個月內（109年2月底前）可完成還原脫氯菌之馴養以及產氫菌之事先確認。避免在獲得計畫核定後才進行第1項步驟而導致計畫延宕之情形。現地採樣部分因體力負荷較大，較需要男性碩士研究生進行，今年本實驗室已經進用2名男性碩士研究生，足可負擔較耗體力之外業工作；而內業部分因處理較大量之現場樣品，恐有人手不足情況，故擬進用其他碩士生協助樣品之前處理、萃取、淨化、濃縮、上機分析與資料處理等工作。

4.2.2. 可能遭遇之困難二：因底泥中BDE-209及BaP之前處理與分析較為費時且費用較高。

解決途徑：實際底泥中分析BDE-209及BaP困難度高，此困難分為兩方面，一為自樣品中萃取清潔之困難，一為分析困難。依計畫主持人張書奇執行前述科技部計畫與環保署計畫之經驗，以人工方式進行實際底泥樣品BDE-209及BaP樣品之萃取、濃縮與清潔步驟，相當耗時且容易有人為誤差發生，且回收率容易偏低。解決方法為本實驗室已經購置SpeedExtractor（SpeedExtractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland）加壓流體萃取設備可有效提高回收率、降低誤差及節省時間。另一方面則是分析之代價較昂貴，以本計畫經費額度而言，實在無法租用所需GC-MS進行分析，因此分析結果將無法完全確定每一波峰所代表之物質成分，但將以雙管柱方式進行週期性定性確認BDE-209及BaP。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

4.2.3. 可能遭遇之困難三：實際底泥樣品差異可能非常大，數據分析比較可能較為困難。

解決途徑：由於計畫期程相當短，不可能將現地模場試驗之底泥做任何調整再進行實驗，可預期在同一試驗組合之底泥中，其 BDE-209 及 BaP 濃度分布不可能均一（即 heterogeneous）。因此，每次採樣分析結果可預期會有較大之差異與波動。背景濃度過低，無法提供有效比對部分可能造成部分檢驗值為 ND（not detectable，低於偵測極限）將對結果分析造成困擾。因此，現地試驗將以添加方式進行，但為避免污染，必須將底部先行封蓋外，再加一層外套，以避免任何污染產生

4.3. 貴重儀器使用情形

表 4-8 重要儀器及配合使用情形

儀器名稱	用途	配合使用單位	備註
GC-ECD	BDE-209 及 BaP 定量	本實驗室	將編列耗材費用支應。
GC-FID	氫氣定量	本實驗室	將編列耗材費用支應
NanoSizer	乳化液顆粒量測	校內貴儀中心	將編列業務費用支應。
加速萃取設備	底泥萃取前處理	本實驗室	將編列耗材費用支應。

4.4. 工作進度與甘特圖

第1年計畫之工作進度與甘特圖如下所示，目前已經完成第1年計畫第11個月之進度，成果發表部分，原定發表3篇研討會論文，計畫執行中因環境保護與奈米科技學術研討會因 COVID-19 疫情延後，故行文環境保護署改為研討會論文2篇，中文期刊論文1篇；目前已完成2篇研討會論文發表，2篇中文期刊論文已經完成投稿（超出原訂目標之1篇），目前均在審查中；SCI 期刊論文目前撰寫中，預計依照徵求書之規定於110年5月底前完成論文投稿。原定全期（2年）完成1件專利申請，4篇研討會論文及2篇SCI期刊論文，目前第一年之查核點均已經達成，進度應屬符合。



研究方法與過程

第 1 年

工作項目	年月												備註
	109/1	109/2	109/3	109/4	109/5	109/6	109/7	109/8	109/9	109/10	109/11		
A. 底泥採樣、分析與馴養				※A									
A1. 底泥及土壤採樣													
A2. 菌群馴養													
B. 批次降解及田口實驗								◆※B					
B1. 底泥降解實驗													
B2. 土壤降解實驗													
C.管柱內相反轉測試									◆※C				
D.回收後加蓋持續監測與分析												◆※D	
E.模場試驗之設備設計與施作												◆※E	
E1. 模場試驗設備設計及施作													
E2. 模場試驗先期採樣分析													
F.成果發表與報告撰寫													
F1.期中報告						※F1							
F2.環工年會論文								※F2					
F3. 期末報告										※F3			
F4.成果發表-研討會											※F4		
F5.期刊論文 預計第2年5月份完成												※F5	
G.第1年計畫完成與結案												◆※G	
工作進度估計百分比 (累 積 數)		10%	25%	35%	45%	50%	60%	65%	75%	80%	90%	100%	

預定查核點	期中	期中之前應注意查核點 A，說明如下： A：按計畫時間前完成底泥採樣及檢測分析。 F1；完成期中報告。
	期末	期末結束之前應注意查核點 B、C、D、E、F1、F2、F3、F4 與 G B: 完成批次降解實驗。 C: 管柱內相反轉測試。 D: 回收後加蓋持續監測。 E: 模場試驗之設備設計施作及先期採樣分析。 F2: 完成環工年會論文 2 篇及中文期刊 1 篇投稿。 F3: 完成本計畫之期末報告撰寫。 F4: 完成本計畫之成果發表論文與海報。 F5: 完成本計畫英文期刊論文草稿。 G: 第 1 年計畫完成。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

第2年

工作項目	年月											備註
	110/1	110/2	110/3	110/4	110/5	110/6	110/7	110/8	110/9	110/10	110/11	
A.底泥採樣、分析與馴養	■	※A										
A1. 底泥及土壤採樣	■											
A2. 菌群馴養鑑定	■	■										
B. 模場設計與設施安裝	■	■	■	◆※B								
B1. 模場設施陸上組裝		■	■									
B2. 模場設施水中組裝			■									
C. 現地相反轉試驗	■	■	■	◆※C								
C1. 模場採樣		■	■									
C2. 相反轉試驗			■									
C3. 採樣化學及生物分析			■									
D. 回收後生物降解持續監測				■	■	■	■	■	■	◆※D		
E. 土壤砂箱試驗	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	◆※E	
F. 成果發表與報告撰寫	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	◆※F
F1. 期中報告						■	■	■	■			
F2. 環工年會論文								■	■	■		
F3. 期末報告										■	■	
F4. 成果發表-研討會											■	
F5. 成果發表-期刊											■	
G. 第2年計畫完成與結案											■	◆※G
工作進度估計百分比 (累積數)	10%	20%	25%	35%	45%	50%	60%	65%	75%	85%	100%	
預定查核點	期中		期中之前應注意查核點 A、B、C 及 F1，說明如下： A: 按計畫時間前完成底泥採樣及檢測分析。 B: 完成模場設施設計與組裝 C: 完成現地相反轉試驗並開始監測。 F1: 完成期中報告與環境奈米研討會論文發表									
	期末		期末結束之前應注意查核點 D、E、F2、F3、F4、F5 與 G，如下： D: 回收後加蓋持續監測。 E: 完成復原工作。 F2: 完成環工年會論文 1 篇。 F3: 完成本計畫之期末報告撰寫。 F4: 完成本計畫之成果發表論文與海報。 F5: 完成本計畫 1 篇英文期刊論文投稿。 G: 結案。									



第5章. 結果與討論

章節摘要：本計畫按預定期程完成工作項目為底泥樣品採樣及分析及各主要工作項目為現地採樣及分析、菌群馴養及測試、土壤中有機物污染物批次試驗、污染底泥機物污染物批次試驗。以下即就各工作項目之主要成果及發現分節敘述之，並於最後兩節敘述本計畫目前之結論與主要建議意見及未來或後續執行建議。

5.1. 土壤及底泥檢測

為使實驗工作能夠順利進行，故於計畫核定通過後，立即進行污染底泥及土壤採樣，污染底泥是以目標模場試驗場址之三爺溪與二仁溪匯流處西北側之位置進行 1.5 m 之管柱採樣，此種深層採樣是希望確認較為深層（>30 cm）底泥中污染物之濃度，採樣位置如圖 5-1 之圓圈所示之處，其 BDE-209 在管柱中不同深度分析結果如圖 5-2 所示。

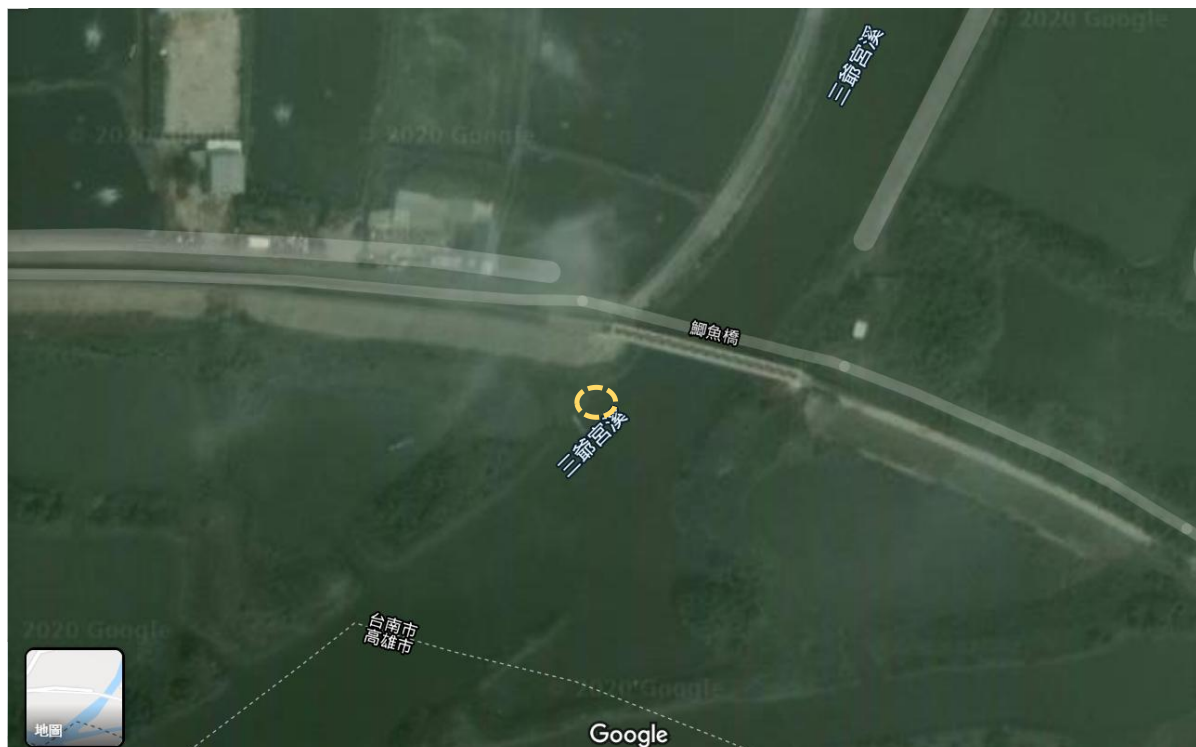


圖 5-1 污染底泥採樣位置（資料來源：Google Map）

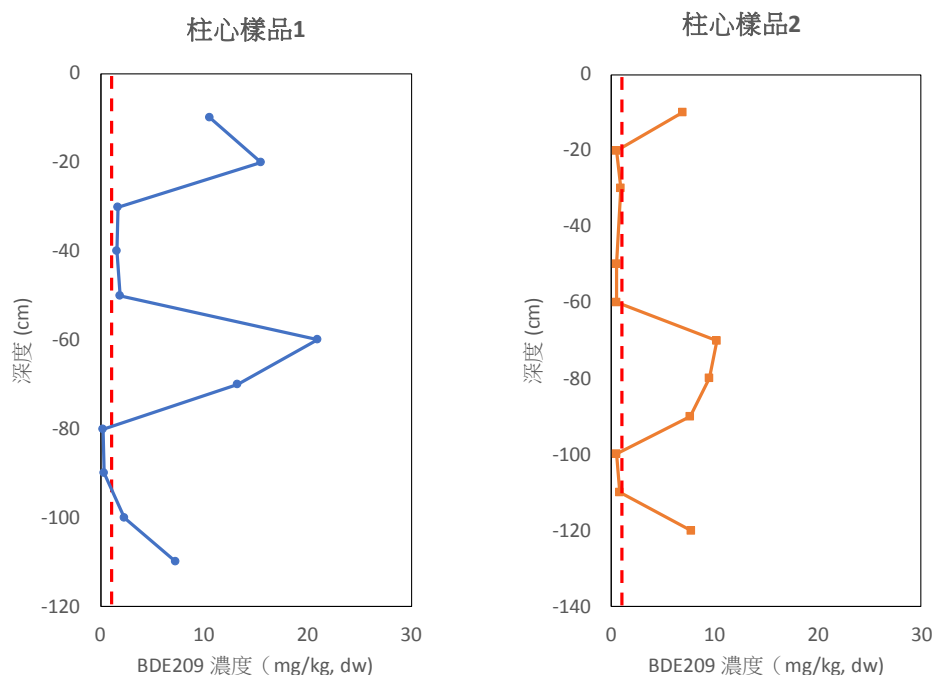


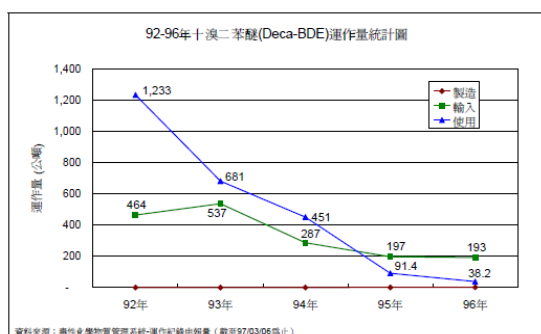
圖 5-2 污染底泥之 BDE-209 分析結果

由圖 5-2 可見，二仁溪底泥中 BDE-209 之濃度相當高且濃度在深度上之分布相當一致，相對較高濃度出現在深度 0-20 cm、50-80 cm 及 110 cm 以下之處。最高濃度可達 **21,006 $\mu\text{g/kg}$** (方法偵測極限為 $2 \mu\text{g/kg}$)，單一管柱之平均值可達 **6,818 $\mu\text{g/kg}$** ，應屬目前台灣本島測得之最高值，此濃度在全世界底泥中 BDE-209 濃度均屬名列前茅，全球主要檢測數值可參考表 5-1。二仁溪中之 BDE-209 濃度超高之原因極可能是因為台灣各縣市所使用 PBDEs 系列阻燃劑之用量統計中，台南市經常位居第一名有關。由國際間 PBDEs 需求與消耗量估計，2001 亞洲之 DecaBDE（市售十溴二苯醚）總消耗量約為 24500 公噸，而我國在 2003 年之使用量則超過 1233 公噸，估計當時我國之使用量超過全亞洲之 5% 以上，且台南市（改制前屬台南縣）使用量超過七成以上（見圖 5-3）（田倩蓉, 2008），可能也是二仁溪底泥中 BDE-209 濃度較高之原因之一。工業生產用之 PBDEs 極易進入水體而蓄積於底泥中，底泥中之 PBDEs 可藉由食物鏈或進入人體，對國人下一代之健康產生長遠且重大之衝擊，更因為台灣地狹人稠，紡織、塑化、電子電機與半導體產業密度極高且沿海養殖漁業發達，導致 PBDEs 在我國環境中之食物鏈循環與美國等大國相較則相對時間周期較短，人體重覆接受暴露之頻率也可能相對較高，個人體內累積劑量與世界其他國家比較，可能相對較高。美國加州已經於 2008 年起禁止使用含有五溴及十溴二苯醚的溴化阻燃劑，我國環保署也自 2014 年 2 月 6 日起，禁止多溴二苯醚類物質使用於製造電子產品之阻燃劑，預期將來底泥中 BDE-209 累積速度可以減緩，但已經沉積於底泥中之 BDE-209，因為其



極度疏水 ($\log K_{OW} = 10$)，生物可及性非常低，如未進行任何工程整治，自然衰減之成功機會極低。

(a)



(b)

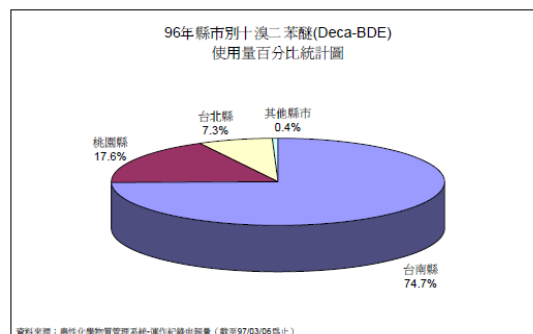


圖 5-3 2003~2007 年台灣 DecaBDE 運作量統計 (a) 及 2007 年台灣 DecaBDE 各縣市使用量統計 (b) (田倩蓉, 2008)

此外，也針對桃園市之 PBDEs 污染土壤進行採樣分析，原本台灣大學施養信教授所發表文獻中採樣位置如圖 5-4 之所示(Chou et al., 2019)，本次土壤採樣即按圖索驥，針對該坵塊中較高濃度之處進行採樣，如圖 5-5 所示，採樣方式為挖取採樣，取表層 0-20 cm 深度之土壤，其 BDE-209 在南北兩不同坵塊之濃度分析結果如圖 5-5 所示。此次採樣也要感謝施養信老師代為居中連絡，否則無法順利進行採樣。

表 5-1 全球底泥中 PBDEs 與 BDE-209 之檢測值 (單位: $\mu\text{g/kg}$)

Location	N ^a	Sampling year	t-PBDEs ^b (mean)	BDE209 (mean)	References
Danshui River, Taiwan	19	2015	1.4–52.7 (8.9)	0.9–1388.1 (452.4)	This study
Keelung River, Taiwan	19	2015	3.9–96.1 (27.4)	18.7–332.9 (106.0)	This study
Shindan Stream, Taiwan	19	2015	0.8–3.2 (2.2)	0.8–195.1 (47.0)	This study
Dahan Stream, Taiwan	19	2015	3.0–10.7 (5.6)	120.7–213.7 (182.0)	This study
Wenzichuan Stream, Taiwan	19	2015	1.4–21.6 (11.5)	814.9–10,464.1 (5639.5)	This study
Pei-Kang River, Taiwan	13	Before 2008	0.78	13.4	Jhong and Ding (2008)
Zen-Wen River, Taiwan	13	Before 2008	0.58	7.6	Jhong and Ding (2008)
Er-Ren River, Taiwan	13	Before 2008	12.15	25.8	Jhong and Ding (2008)
Yellow River basin, Chain	14	2003–2004	0.05–4.03 ^c	–	Wang et al. (2016)
Yangtze River basin, Chain	14	2003–2004	0.09–61500 ^c	–	Wang et al. (2016)
Pearl River basin, Chain	14	2003–2004	0.52–559 ^c	–	Wang et al. (2016)
Dongjiang River, Chain	14	2006	0.7–7.6 ^d	30–5700 ^e	Zhang et al. (2009)
Shanghai River, Chain	52	2013	0.205–119 (7.56)	nd–189 (13.2)	X.T. Wang et al. (2015)
Maozhou River watershed, China	14	2010/urban	10.1–2212 (430)	16.5–2673 (449)	Sun et al. (2013)
		2010/point source	1528–49,000 (25,800)	2515–135,000 (45,900)	
Beijiang River, China	10	2006	0.019–186.3 (0.11)	0.23–1558 (5.22)	Chen et al. (2009)
Nanyang River, China	14	2004	55–445 ^c (22.5)	13.9–53.9 (31.1)	Luo et al. (2007)
Nanyang River bank, China	14	2004	4434–16088 ^c (9357)	16.9–62.2 (35.9)	Luo et al. (2007)
Lianjiang River, China	14	2004	52–365 ^c (156)	15–57 (30)	Luo et al. (2007)
Lo Uk Tsuen, Hong Kong	14	2004	16.1–21.4 ^c (13.9)	8.1–8.8 (6.0)	Luo et al. (2007)
Four major rivers, Korea	27	2005–2008	0.46–1760 (55) ^c	0.34–1320 (41)	Lee et al. (2012)
Basac River, Cambodia	23	2007	2.13 ^c	1.26	Kwan et al. (2013)
Adyar River, India	23	2007	85.4 ^c	13.3	Kwan et al. (2013)
Kuam River, India	23	2007	114 ^c	54.6	Kwan et al. (2013)
Mahim River, India	23	2007	101 ^c	84.3	Kwan et al. (2013)
Pasig River, Philippines	23	2002	70.4–384 ^c (198.07)	61.7–354 (186.12)	Kwan et al. (2013)
Cinca River, Spain	40	Before 2004	2–42 ^c	–	Eljarrat et al. (2004)
Ebro River basins, Spain	7	2010	nd–33.7	nd–28.9	Barón et al. (2014)
Llobregat River, Spain	7	2010	1.5–44.3 ^c	1.47–43.6	Barón et al. (2014)
Indus River Basin, Pakistan	8	2012	0.05–2.38	–	Ali et al. (2015)
Niagara River, Canada	17	2003–2006	nd–18	nd–170	Richman et al. (2013)
Torrens River, Australia	7	2002–2003	nd–1.88 ^c	<0.03–1.72	Toms et al. (2008)
Jukskei River, South Africa	11	2007	0.92–6.76 ^c	–	Olutona et al. (2016)
Vaal River, South Africa	5	2013	14–28 (18)	–	Chokwe et al. (2016)
Saginaw River, USA	10	2002, 2004	0.03–3.57 (0.56)	<0.04–19.22 (2.77)	Yun et al. (2008)
Shiawassee River, USA	10	2004	0.04–2.54 (0.61)	0.08–48.3 (4.76)	Yun et al. (2008)
Niagara River, USA	9	2003	0.72–148	–	Samara et al. (2006)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

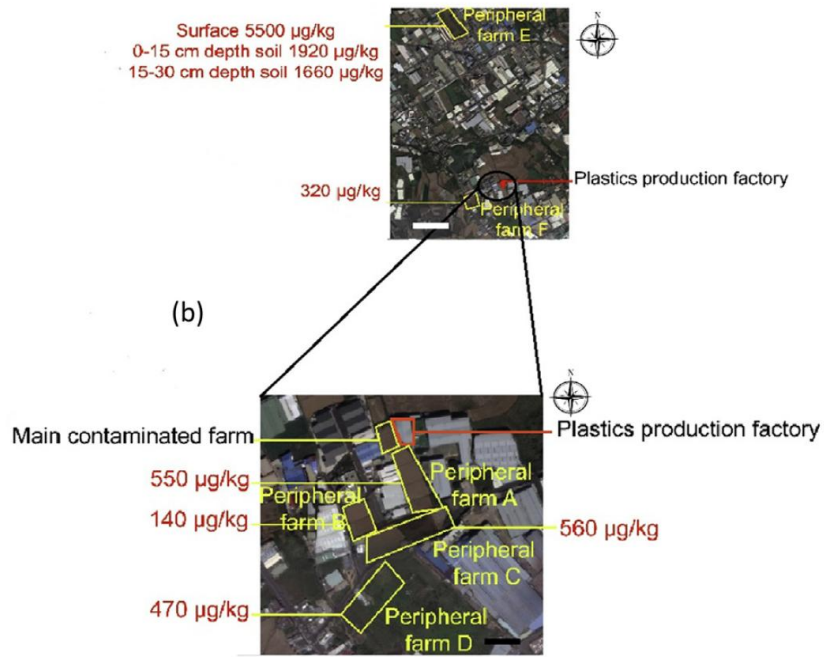


圖 5-4 施養信教授所發表文獻中採樣位置(Chou et al., 2019)



圖 5-5 本計畫之土壤採樣位置(張書奇實驗室)

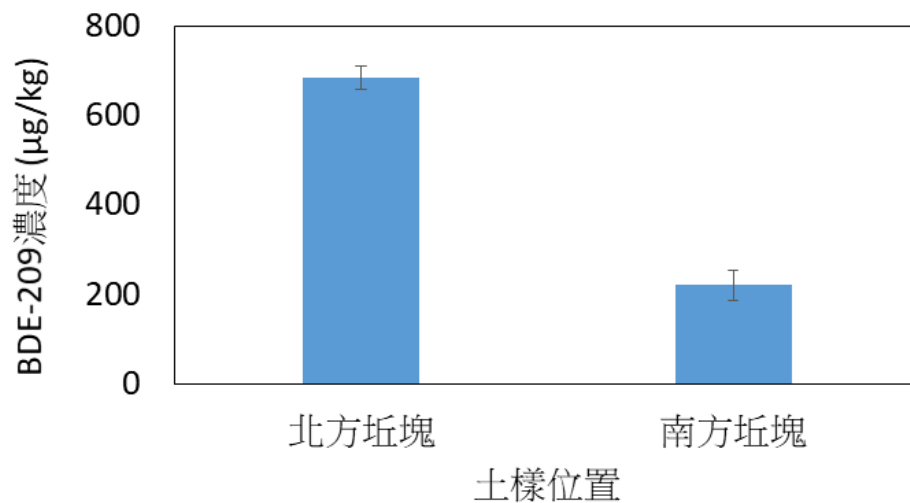


圖 5-6 本計畫之土壤採樣之樣品分析結果

該坵塊之歷史性測值可由施養信老師之文獻獲得，如表 5-2 所示，由圖 5-6 之結果可知，桃園土壤污染場址之 BDE-209 濃度似乎並未因為長期休耕及雨水沖淋與排放而顯著下降，見圖 5-7。且此次採樣本方坵塊之平均值為 685 ± 27 $\mu\text{g/kg}$ ，可見 BDE-209 在一般土壤中因為極度疏水性質且在降雨過程若無外力擾動，也不會輕易移動；且此濃度與目前二仁溪中 BDE-209 濃度比較，約為其濃度之 10 分之 1，相對較低。同理，因濃度甚低，未達 $1,000 \mu\text{g/kg}$ ，以化學方法整治將所費不貲，故除了挖除之外（挖方體積仍相當可觀），就只剩下現地生物整治。

表 5-2 桃園污染場址之歷史性測值(Chou et al., 2019)

Locations	GPS coordinates	BDE-209 average concentrations	Sampling dates
Main contaminated farmland	25.097885, 121.266201	615 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2015/01/04
			2016/03/09
		604 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/08/18
			2016/12/15
		844 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2017/01/05
		670 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2017/06/07
			2018/01/03
			2018/09/02
Site A	25.097496, 121.266246	530 \pm 320 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/03/09
Site B	25.096699, 121.265668	140 \pm 20 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/03/09
		130 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/12/15
Site C	25.096472, 121.266333	530 \pm 180 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/03/09
Site D	25.095504, 121.265523	450 \pm 130 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2016/03/09
Site E	25.108472, 121.262944	5430 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm)	2016/08/18
		1920 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (2–15 cm)	
		1660 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (15–30 cm)	
Site E	25.108488, 121.263002	5000 \pm 2300 $\mu\text{g/kg}$ d. w. (0–2 cm surface soil)	2017/01/05
Site F	25.096574, 121.263760	320 $\mu\text{g/kg}$ d. w.	2016/12/15
Bottom sludge	25.097746, 121.266438	240 \pm 170 $\mu\text{g/kg}$ d. w.	2017/01/05

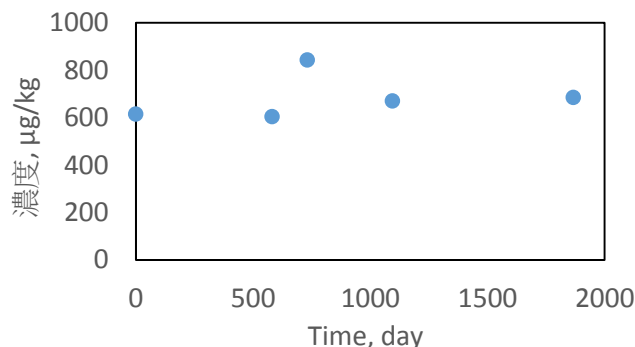


圖 5-7 桃園場址主要污染區域之 BDE-209 濃度變化圖（本實驗室彙整）

5.2. 菌種馴養及測試

菌種馴養及測試部分是因為之前進行農地土壤中 Lindane 與 DDT 之生物降解實驗，發現已經風乾之未污染農地土壤中之菌群菌相竟比底泥中經過馴養後之菌群豐富與龐雜度均高出甚多，且此未經馴養之農地菌群降解 DDT 之能力猶勝已馴養之底泥微生物。因此本計畫為避免重蹈覆轍，必須先進行 1 次現地土壤、其他農地土壤與底泥微生物之馴養測試，以確定何處所取得之微生物較適合進行生物整治實驗。其結果如圖 5-8 所示，ERR 為二仁溪底泥菌群，HSS 為其他農地土壤菌群，TYS 為桃園 PBDEs 污染場址菌群。至第 35 天之結果，可明顯看出二仁溪菌群表現最佳，可初步去除約 $70.7 \pm 1.2\%$ 之 BDE-209（見圖 5-8），故後續實驗繼續使用二仁溪菌群。二仁溪菌群表現較其他菌群為佳之可能原因為前一節中之先期採樣之底泥樣品中 BDE-209 濃度甚高有關，其平均值超過 $6,818 \mu\text{g/kg}$ 且已經暴露在 BDE-209 中達 15 年以上；而桃園農地土壤中平均濃度僅為 $685 \mu\text{g/kg}$ 且發現為近 5 年之事，暴露時間可能相對較短，故相較之下，二仁溪底泥菌群似乎早已適應高 BDE-209 濃度之環境。HSS 之菌群則是有機農場之土壤，應尚未暴露過 PBDEs，故分解能力較差。DDT 部分則是因 DDT 在底泥中也已經相當罕見，故未必能擁有較土壤菌群有較佳之降解能力，所以相較之下 ERR 菌群在 DDT 之生物降解會不如 HSS 菌群(Chang et al., 2020)。

BaP 之生物降解菌種馴養測試結果顯示（見圖 5-9）：仍以 ERR 之二仁溪菌群較佳，其次為 TYS，再其次為 HSS；與前一段之 BDE-209 之降解能力排序相同，由此可見，二仁溪菌群分解 BaP。ERR 在 21 天內可分解約 43%，TYS 可分解約 4%，HSS 則完全未能分解。本實驗室在 2013 年曾於二仁溪匯流處之底泥中檢測出 BaP 濃度為 16.38 mg/kg ，為現行底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法（101 年 01 月 04 日）之上限值之 6.3 倍與下限值之 52.9 倍；故在如此高濃度 BaP 污染環境下長時間生存，具備較佳分解能力應屬必然。HSS 有機農場土壤應無 BaP 污染，而 TYS 未曾有任何多環芳香烴污染之報導，故此兩種由土壤而來之菌群



似乎分解能力較差。由此兩種污染物之馴養測試結果可知，ERR 底泥中菌群可用來進行下一步土壤及底泥之批次降解實驗。

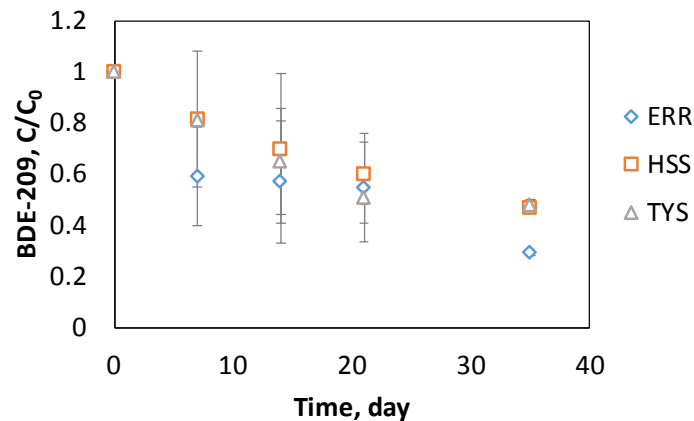


圖 5-8 BDE-209 生物降解菌種馴養測試結果

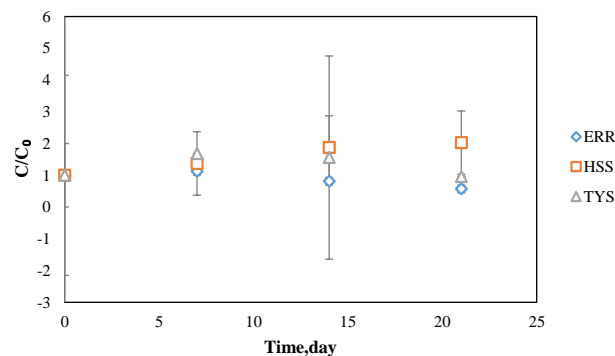


圖 5-9 BaP 生物降解菌種馴養測試結果

5.3. 批次試驗

5.3.1. BaP 之土壤批次試驗

此次進行土壤及底泥批次試驗均採用田口方法之 $L_9(3^4)$ 型直交表進行，如表 5-3 所示。土壤 BaP 田口批次試驗之結果如圖 5-10 所示，目前僅有第 0 天及第 70 天之結果，由目前結果可知，第 9 組條件之結果最佳，70 天之內已經去除 57%；次佳者為第 6 組，70 天之內已經去除 35%。此與之前 lindane 及 DDT 之批次試驗結果並不一致。第 9 組條件 25°C、有機質 1.0%、乳化液 1.0%，pH 值為 5.5。由圖 5-11 可知，最佳條件應為高含水率（25%）、高有機質（1.0%）、低 pH 值（5.5）與中等乳化液濃度（1.0%）。顯著控制因子為有機質與 pH 值，但此兩者之影響程度與含水率非常接近，此顯著控制因子與之前土壤中 DDT 批次降解實驗之情形大不相同，4 者之中，僅有高含水率與中乳化液濃度是相同的，此部份可能是因 BaP 在生物分解過程中是屬於電子供給者，需要有電子接受者，如溶氧、硝酸鹽、三價鐵或是硫酸鹽等，高乳化液濃度恐與 BaP 競爭電子供給者之角色而造成降解困難，但是部分乳化液之存在可提高其生物可及性，故仍是



不無助益。高含水率代表 BaP 降解微生物可在微氧或是無氧狀態下進行 BaP 之降解。

表 5-3 土壤批次試驗之 $L_9(3^4)$ 型直交表

組別	含水率(%)	有機質(%)	乳化液(%)	pH
1	5	0	0	5.5
2	5	0.1	1	7
3	5	1	10	8.5
4	15	0	1	8.5
5	15	0.1	10	5.5
6	15	1	0	7
7	25	0	10	7
8	25	0.1	0	8.5
9	25	1	1	5.5

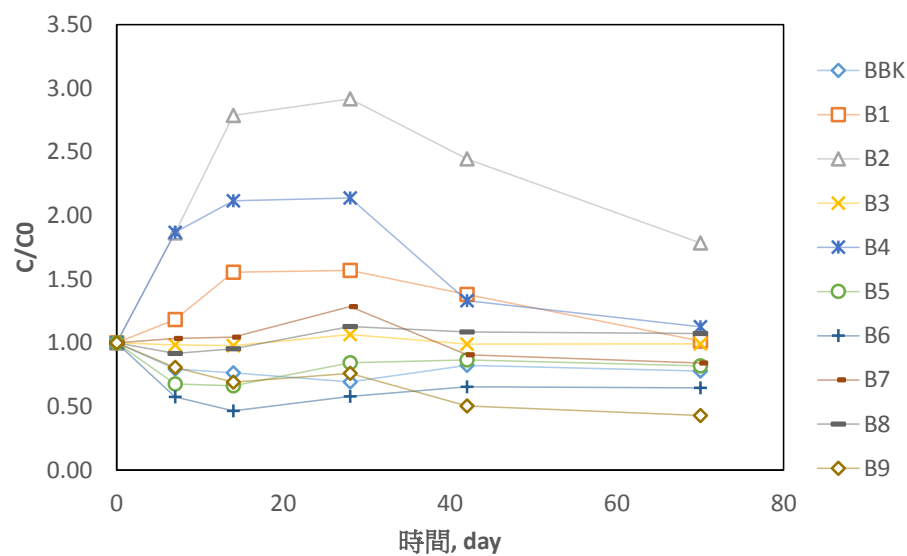


圖 5-10 土壤批次 BaP 實驗結果

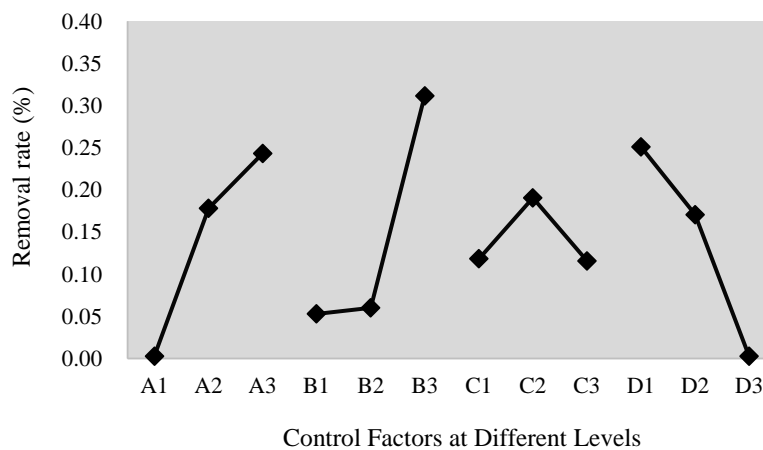


圖 5-11 土壤中 BaP 批次田口試驗因子反應圖



5.3.2. BDE-209 之土壤批次試驗

此次進行土壤及底泥批次試驗均採用田口方法之 $L_9(3^4)$ 型直交表進行，如表 5-3 所示。土壤 BDE-209 田口批次試驗之結果如圖 5-12 所示，目前已完成第 0 天至第 70 天之結果，由結果可知，第 7 組條件之結果最佳，70 天內去除 52%，其條件為高含水率、無有機質含量、高乳化液濃度及中性 pH 值；由因子反應圖可之最佳條件為高含水率、中有機質含量、高乳化液濃度及中性 pH 值，此條件與第 7 組高度相似，僅有機質含量不同（參見圖 5-13）。高含水率與預期相符，因為高含水率較有機會達到厭氧狀態，有利於還原脫氯反應；有機質有可能作為電子接受者或電子供給者，故中等有機質含量應屬合理，因為過高有機質含量可能導致 BDE-209 吸附於有機質而降低其生物可及性；高乳化液含量可有效提供電子供 BDE-209 進行還原脫氯；而中性 pH 值適合微生物生長。觀察圖 5-13，有機質與溫度為顯著之控制因子，乳化液與 pH 則影響較弱，可見應嚴格掌握有機質含量與土壤溫度，必要時可能需要摻配有機質或是稀釋有機質以達到目的。

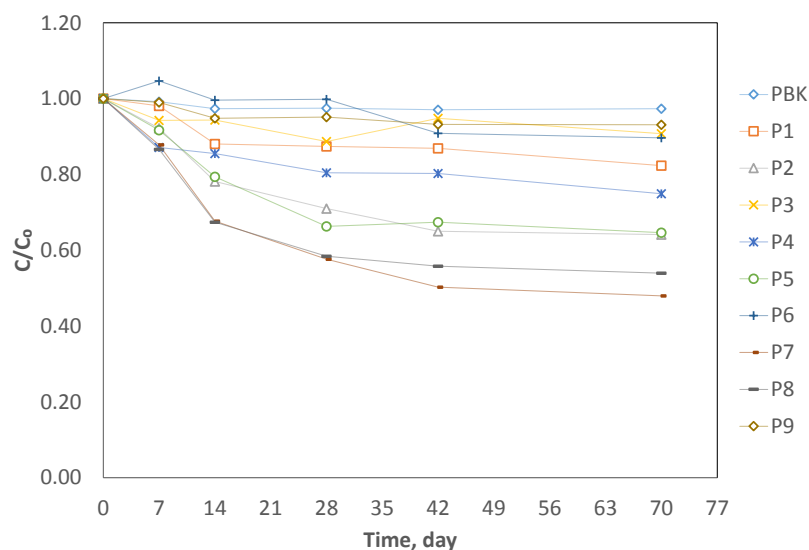


圖 5-12 土壤中 BDE-209 批次田口試驗結果

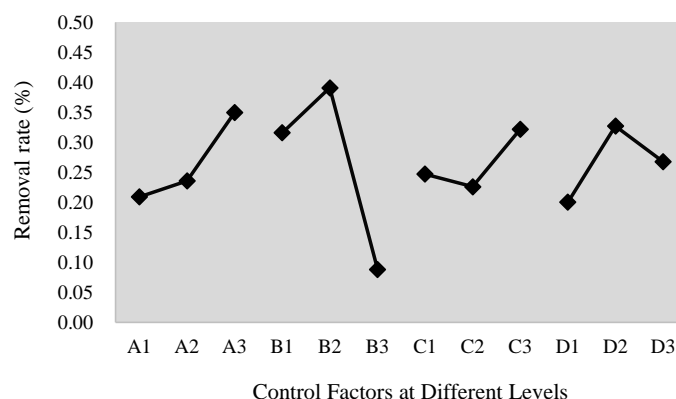


圖 5-13 土壤中 BDE-209 批次田口試驗因子反應圖

將此條件與 BaP 生物分解之最佳條件比較，若是有土壤同時遭受兩種污染物污染，似乎以高含水率、中有機質含量、中到高乳化液濃度及中性 pH 值是最為可行之條件，並且仍是以有機質含量之控制最為關鍵。

5.3.3. BaP 之底泥批次試驗

此次進行底泥批次試驗也是採用田口方法之 $L_9(3^4)$ 型直交表進行，但條件略有不同，如表 5-4 所示。BaP 之底泥批次試驗結果如圖 5-14 所示，目前已完成 70 天之全程測試，但是因為定量 BaP 之氣相層析儀之問題排除導致分析時間拉長，但是仍預計可於期末結案前全部完成。由目前結果可知，第 7 組條件之結果最佳，70 天之內已經去除 32%，似乎略微不如土壤中之去除率。由於底泥批次試驗是以現場底泥再添加新鮮污染物方式進行，且現場底泥中高濃度之 BaP 不易調勻，故數據跳動變化較大。第 7 組之條件為高量有機質含量、無乳化液、高 pH 值與溫度 20℃；最佳條件為高有機質含量（1.0%）、低乳化液含量（0 %）、低 pH 值（5.5）與較高溫度（30℃），並且顯著之控制因子為有機質與溫度。其中，有機質含量愈低愈佳，pH 值也是以偏酸之 5.5 最佳（圖 5-15），將這些條件與土壤 BaP 田口試驗結果之最佳條件比較：高含水率（25%）、高有機質含量（1.0 %）、低 pH 值（5.5）與中等乳化液濃度（1.0 %），頗為相似。

表 5-4 底泥批次試驗之 $L_9(3^4)$ 型直交表

組別	有機質(%)	乳化液(%)	pH	溫度(℃)
1	1.0	0	5.5	10
2	1.0	1.0	7.0	20
3	1.0	10.0	8.5	30
4	3.0	0	7.0	30
5	3.0	1.0	8.5	10
6	3.0	10.0	5.5	20
7	10.0	0	8.5	20



8	10.0	1.0	5.5	30
9	10.0	10.0	7.0	10

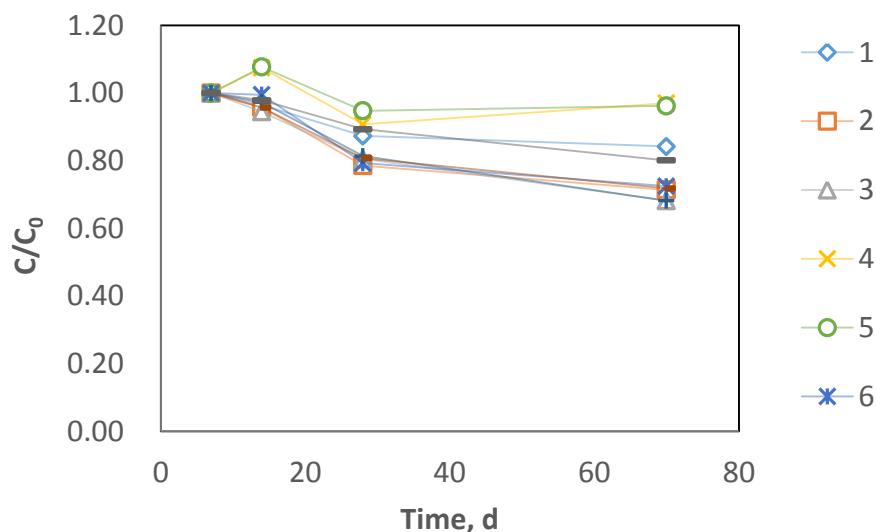


圖 5-14 底泥中 BaP 批次田口試驗結果

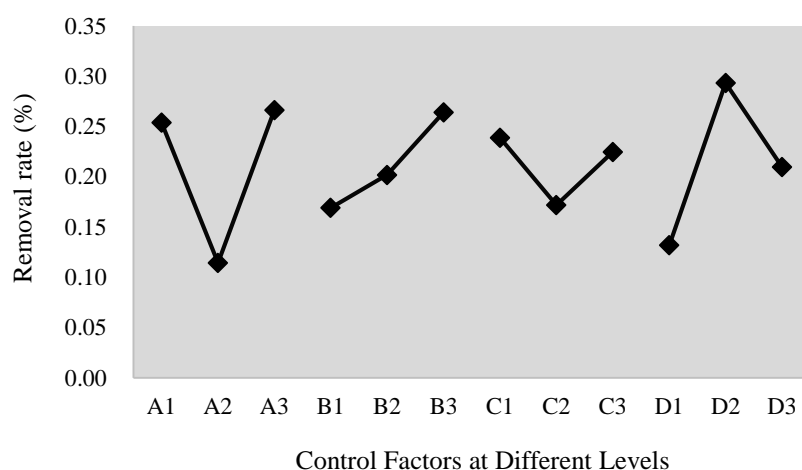


圖 5-15 底泥中 BaP 批次田口試驗因子反應圖

5.3.4. BDE-209 之底泥批次試驗

由底泥之田口批次試驗之結果可見（圖 5-16），最佳者為第 5 組，70 天內可去除約 93% 之 BDE-209，其次為第 2 組與第 7 組。因子反應圖（圖 5-17）之結果可以看出，控制因子 B（乳化液含量）與 C（pH 值）為顯著控制因子，控制因子 A（有機質含量）與 D（溫度）為非顯著控制因子。其中，乳化液含量以中等（1.0%）最佳，過量對降解效果有負面之效應，其可能之原因為較高量之乳化液在降解過程中可能造成油水分離之情況（此乳化液並未經過 ISPIE 操作，其油顆粒之粒徑較大，較容易破乳化而油水分離），若是油水分離，則部分 BDE-209 分布於油相中，其溶解度依據拉伍爾定律為其莫爾分率與水溶解度之乘積，可能較原本之水溶解度下降至 1/10 或 1/100 以下，成為質量傳輸之瓶頸而嚴重影響其降解速率。



pH 值較高則較佳之部分則是一般脫鹵菌多以中性偏鹼之環境下降解效率較佳，此部分與文獻中之報導相符合(Chang et al., 2020)且與二仁溪歷年河水水質監測資料之 pH 值多分布在 7.4-8.2 之間，可見針對二仁溪底泥中 BDE-209 生物整治之 pH 值無須再做調整，溫度部分以 20℃ 最佳，此部分與以往多氯聯苯及六氯苯之田口試驗結果不同，以往均是 30℃ 下降解速率較 20℃ 下為佳，且是最顯著之控制因子，但在 BDE-209 之生物降解卻不然，較可能之原因為 BDE-209 在生物分解熱力學之接受電子釋放自由能之傾向是極高的（10 個位置均鍵結溴原子且 C-Br 之鍵結較 C-Cl 弱）；有機質含量愈低愈佳，此部分在二仁溪底泥中較難以控制，但本實驗室之採樣紀錄顯示二仁溪底泥中有機質含量介於 650 至 6500 mg/kg（約 0.065-0.65%）之間(Chang et al., 2017)，在此試驗中是屬於最低之有機物含量水準，已屬於最佳條件，故在二仁溪中進行 BDE-209 之生物整治，無須調整有機質含量。

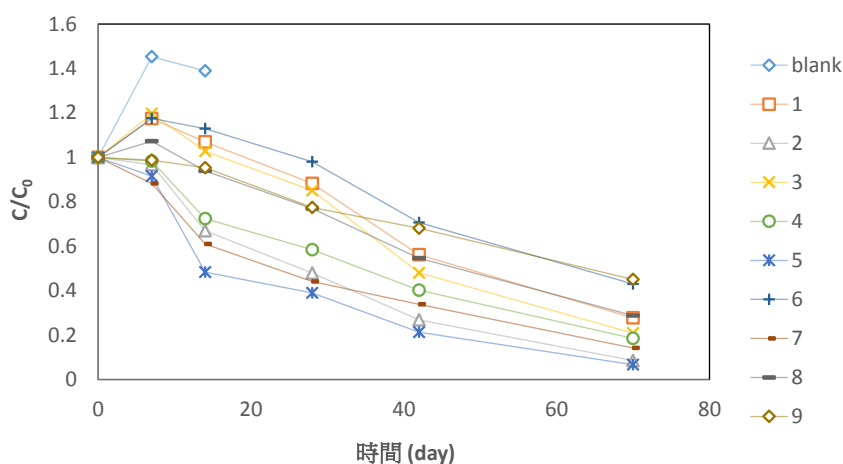


圖 5-16 底泥中 BDE-209 批次田口試驗結果

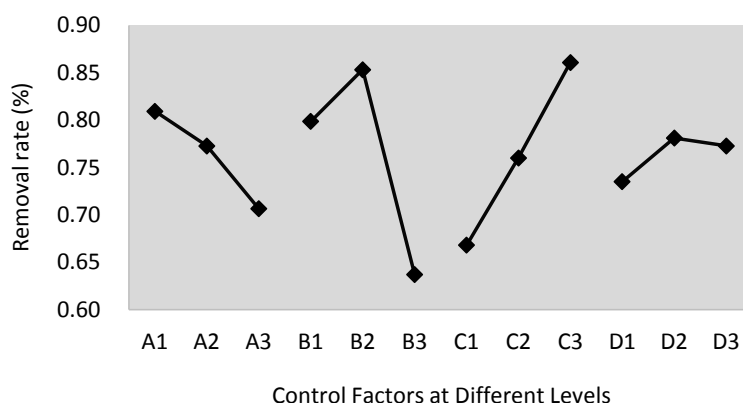


圖 5-17 底泥 BDE-209 批次田口試驗之因子反應圖

5.4. 批次試驗之 NGS 資料分析

由於 PCR-DGGE 之解析度有限，故批次實驗之菌相分析均以次世代定序技術



(next generation sequencing, NGS) 進行，且因為 BaP 部分目前尚未完成所有定量資料，無從決定送出較佳之組別，故此處以 BDE-209 之結果進行說明，俟 BaP 定量完成後，在時間限制下，將依原計畫內容進行 PCR-DGGE。以下僅就土壤及底泥中 NGS 資料進行分析說明。

5.4.1. 土壤中 BDE-209 批次田口試驗之 NGS 資料分析

土壤中 BDE-209 批次試驗中，表現最佳的是第 7 組，其次為第 8 組，所以部份送出時間 0 之原始菌群（視為實驗前菌相），此外也送出第 28 天（視為實驗中菌相）及第 70 天（視為實驗後菌相）之樣品，共 5 個樣品，其 KRONA 圖如圖 5-18 所示，5-18a 為原始菌群，5-18b 為第 7 組第 28 天菌群，5-18c 為第 7 組第 70 天菌群，5-18d 為第 8 組第 28 天菌群，5-18e 為第 8 組第 70 天菌群。比較這 5 個圖，可發現原菌群菌相較之下非常單一，絕大部分為不動桿菌屬(*Acinetobacter*)，占全部 COPY 數之 77%，其他是 *Firmicutes* 門下之 *Bacilli* (約 14%) 及 *Clostridia* (約 4%)，這些已經佔了約 95% 之 COPY 數；古細菌占比非常少，與以往經過熱處理情況相差甚遠。由此可知，這次現地採集之菌相與以往二仁溪底泥之菌相似乎相去甚遠，可能與二仁溪自匯流處上游有大量之生態及美化工程有關。第 7 組第 28 天及第 8 組第 28 天之樣品均顯示不動桿菌屬 (*Acinetobacter*) 與所屬之 *Proteobacteria* 門之占比均迅速降低。至第 70 天時，第 7 組是以 *Petrimonas* (23%) 與 *Achromobacter* (27%) 占比最高；而第 8 組則是 *Petrimonas* (16%) 與 *Bacillus* (8%) 占比最高。

(a)

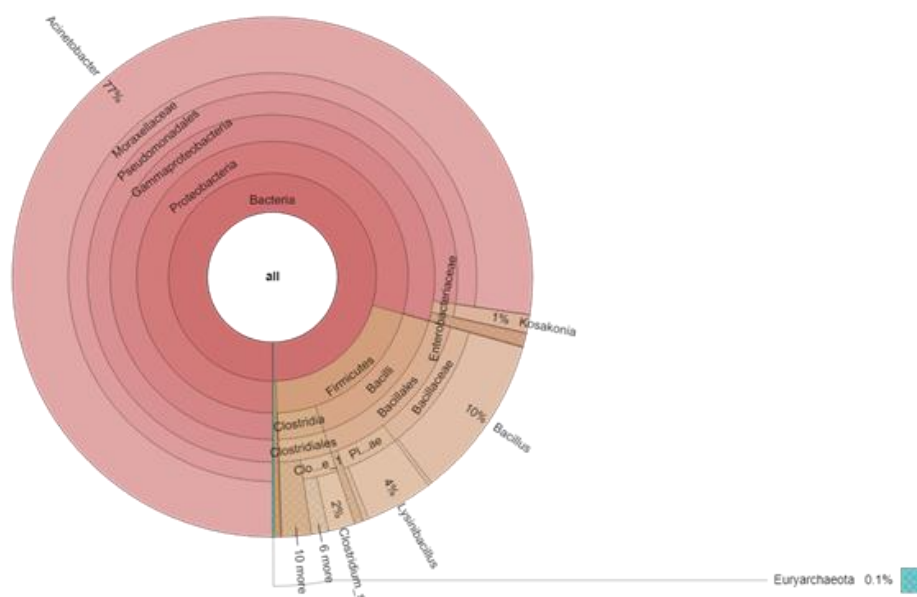


圖 5-18 土壤中 BDE-209 批次實驗之菌群 KRONA 圖

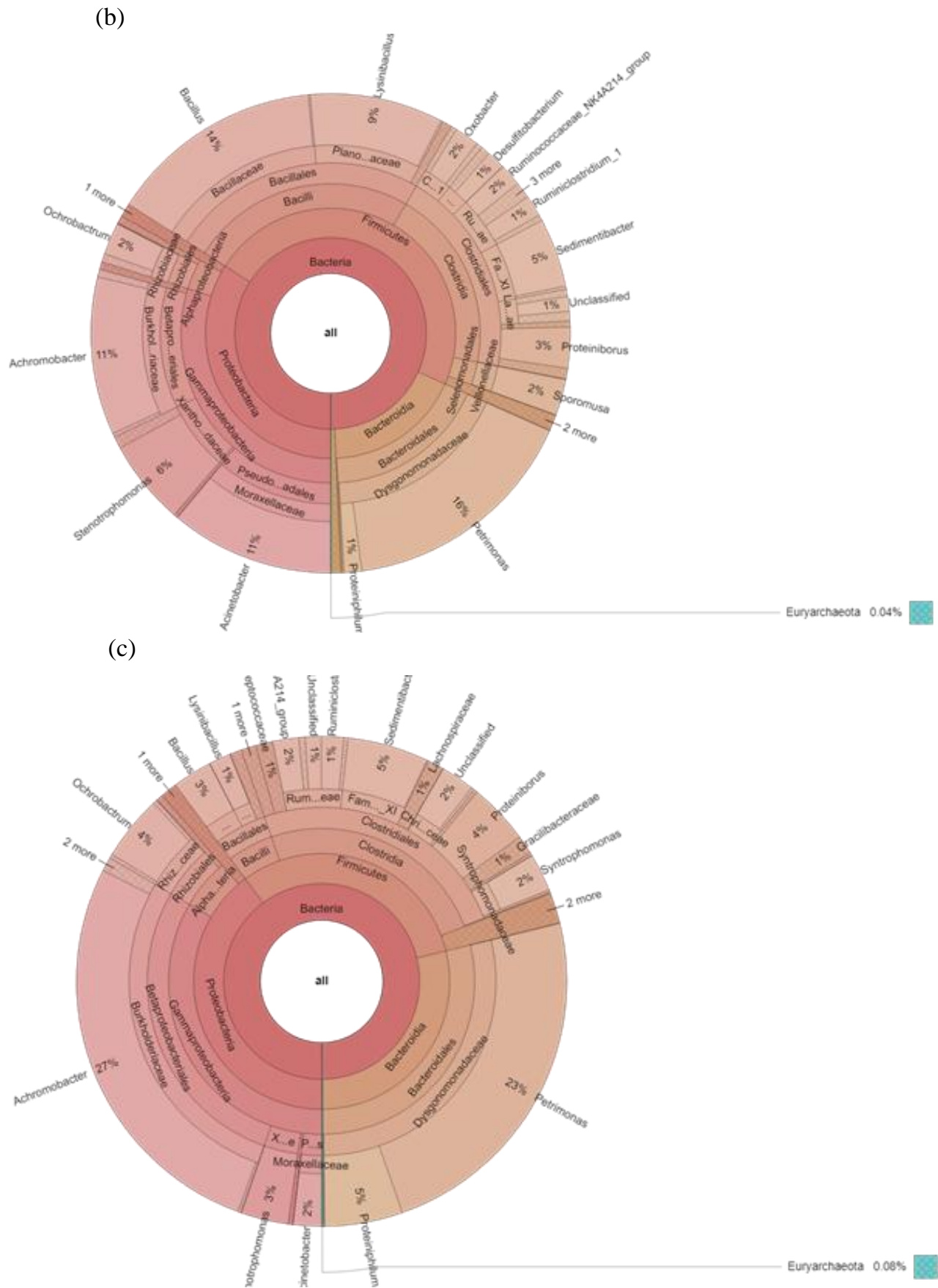
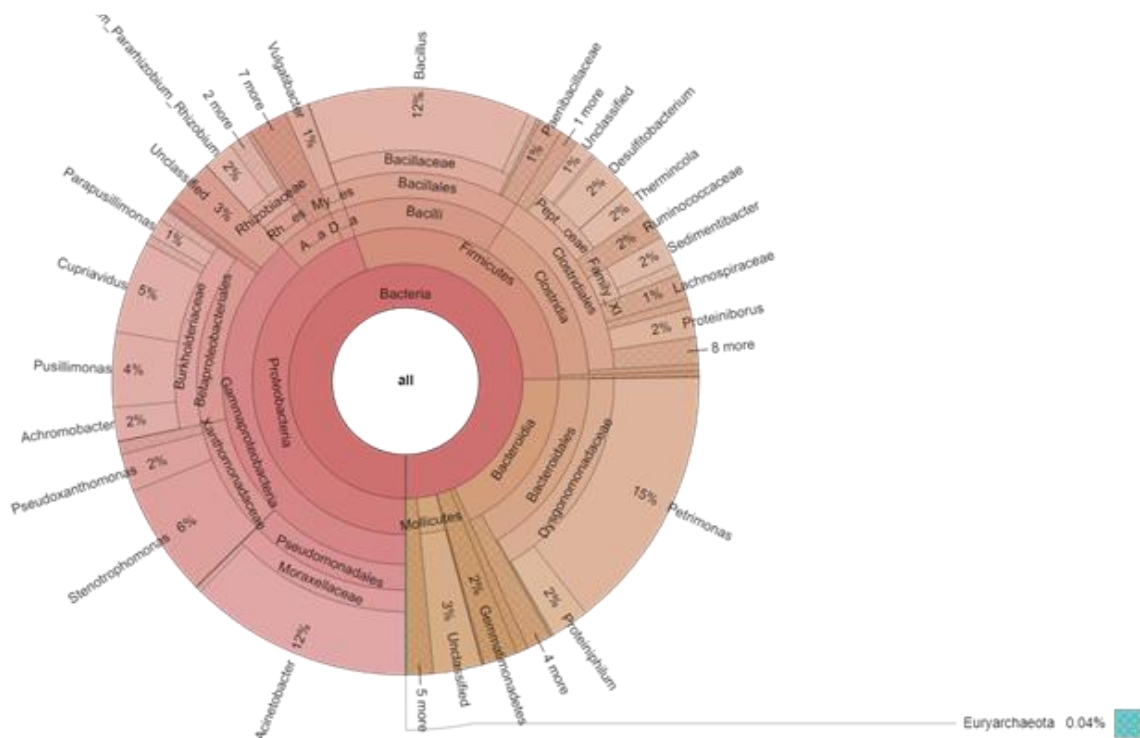


圖 5-18 土壤中 BDE-209 批次實驗之菌群 KRONA 圖(續)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

(d)



(e)

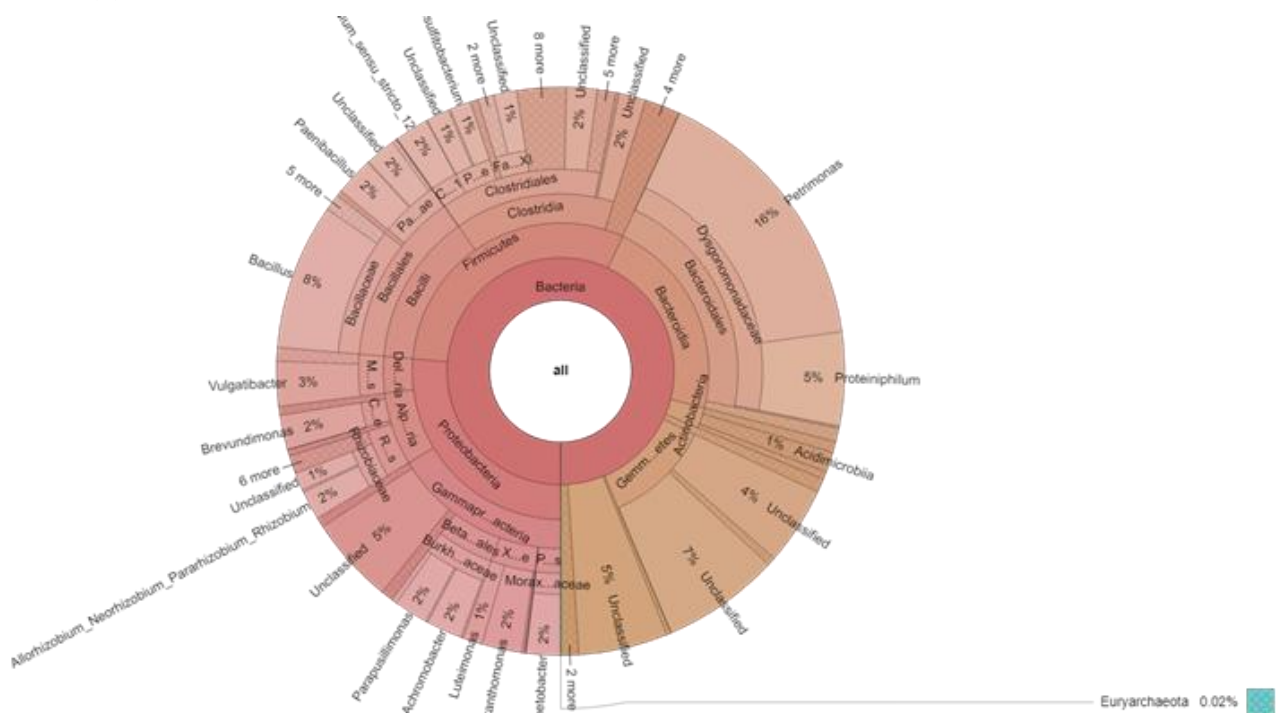


圖 5-18 土壤中 BDE-209 批次實驗之菌群 KRONA 圖(續)

再針對 5 組樣品中最優勢之屬的分布進行比較如圖 5-19 所示，此圖可先以概觀方式觀察，至少有 2 個特點，一是各樣品之優勢屬之分布均大不相同，一是第 7 組與第 8 組在第 28 天及第 70 天成為優勢之菌屬均為第 0 天原始菌相中相當少



之菌屬。另由群集分析可見，各組第 28 天與第 70 天仍數較為相近之菌相演變型態（pattern）較為相近，也較是說，在垂直向之跨屬分布之形態上，各自組別之樣品型態還是較相近的。橫向群集分析，則是有助於了解是否有均群相依之關係，也就是說某一群菌在不同樣品中有類似之演變型態，即使分類學上並不相近，但在此實驗之不同樣品中，卻是有類似之消長型態，如第 7 組 28 天樣品中之 *Sporomusa*、*Anaerocolumna*、*Lysinibacillus* 與 *Oxobacter* 屬，又如第 7 組 28 天樣品中 *Bordetella*、*Achromobacter*、*Ochrobacterum*、*Syntrophomonas* 及 *Lutispora* 屬等。

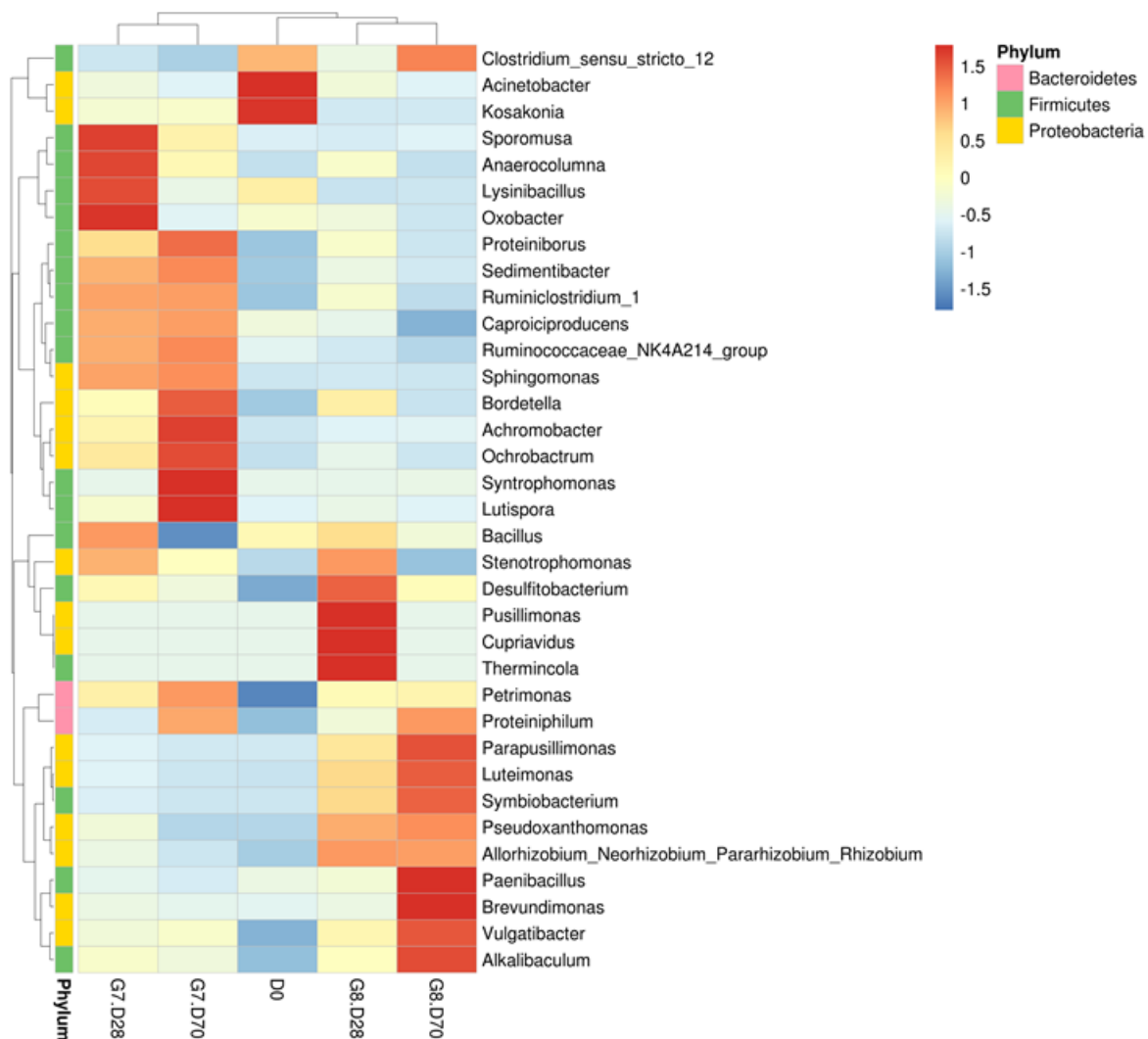


圖 5-19 土壤中 BDE-209 批次實驗之較優勢之屬

依據公式計算，可得到各樣品中之豐富度與龐雜度之資訊，如表 5-5 所示。其中，各樣品中所測得之微生物之物種的數量有相當大差別，其中以時間第 0 天



之原有菌群中菌種數目最低，其所有龐雜度相關指數也是最低的，其次是第7組，在其次為第8組。由表5-3可知，第7組與第8組實驗條件最大差異在於有機質含量與乳化液濃度，第7組有機質含量為0與乳化液濃度10%而第8組有機質含量0.1%與乳化液濃度為0。第7組與第8組均在初期有菌種種類數量增多之趨勢，此增多之趨勢應是菌種原本就有這些菌但因族群過小而未被有效偵測到。具有高量乳化液之第7組可能因環境中電子供給者濃度高，菌種分布演變似乎較有一致性；第8組則因無充足之電子供給者，必須演變出各種可利用不同電子供給者之菌群，且可能在某一種電子供給者用罄之情況下並須轉換為其他菌種繼續分解BDE-209，故必須維持較多不同之菌群種類。

表 5-5 土壤 BDE-209 批次試驗之豐富度與龐雜度

Sample	Species_ richness	Shannon	Simpson	Pielou	Chao1	ACE
D0	129	2.5641	0.6963	0.3657	141.6667	142.5806
G7.D28	253	5.1044	0.9502	0.6394	267.625	267.5829
G7.D70	167	4.2871	0.8796	0.5806	184.1	179.8636
G8.D28	336	5.6852	0.956	0.6774	344.2609	346.3271
G8.D70	299	5.9902	0.9646	0.7284	318.25	310.3803

依據菌種及其 copy 數作為各樣品所在之維度及座標，進行座標轉換運算，以減少最多變異為目標而決定第1主成份（principal component 1, PC1），做為 X 軸，與此 X 軸垂直且可減少剩下最多變異之座標軸為第2主成分（principal component 2, PC2），即 Y 軸，繪製各組樣品在此二維圖形之位置，如圖5-20所示。其中，PC1 可解釋42.3%之變異，PC2 可解釋29.0%之變異，由此圖可知，第7組之菌相與第0天之原始菌相（D0）相當接近，其第28天與第70天之菌相差異也不大；但是第8組之變化很大，第28天時已經離D0約有30單位之距離，第70天時已經離D0約有30單位之距離時則已經達到約50單位之距離。可見，第8組在其實驗條件下，菌相演變確實愈來愈遠離原菌相，且第70天也已經遠離第28天之菌相（距離約為31單位）。

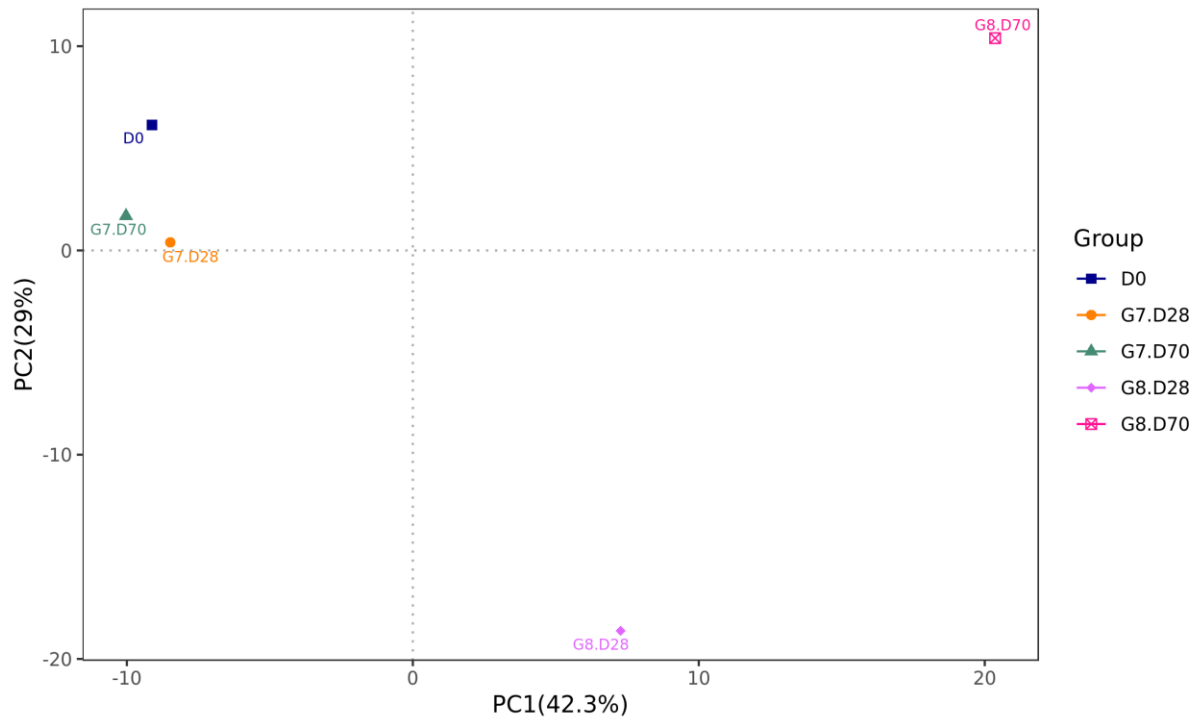
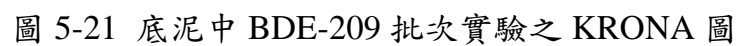


圖 5-20 土壤中 BDE-209 批次實驗之主成份分析

5.4.2. 底泥中 BDE-209 批次田口試驗之 NGS 資料分析

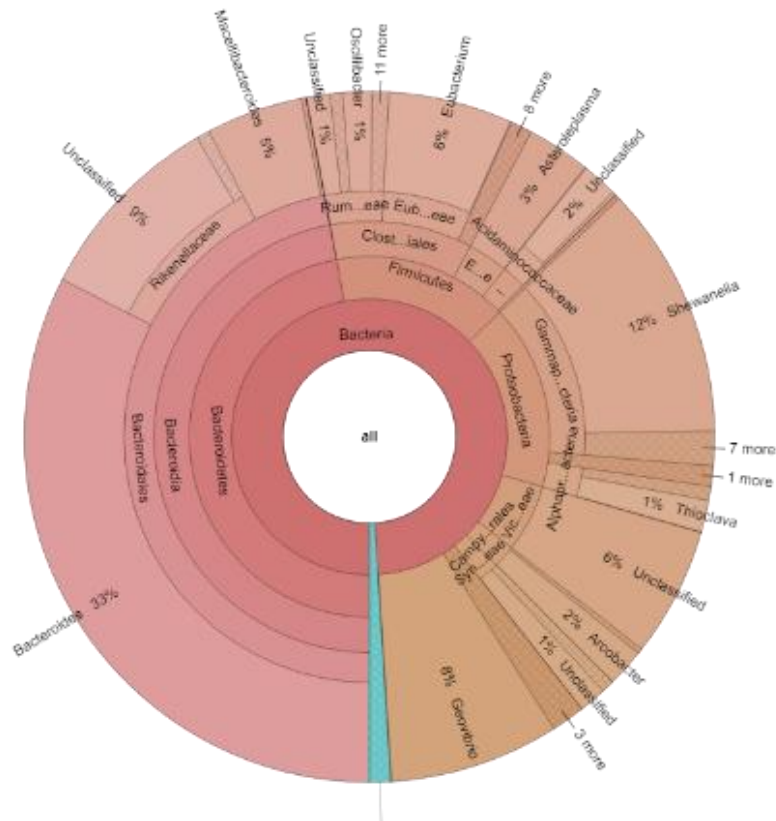
底泥中 BDE-209 批次試驗中，表現最佳的是第 5 組，其次為第 2 組，再其次為第 7 組，所以將此三組之時間第 0、35 及 70 天之 16S rRNA gene 送 NGS 定序，其結果如圖 5-21 所示。其中，a、b、c 分別為第 2、5、7 組之時間第 0 天之菌相圖；d、e、f 分別為第 2、5、7 組之時間第 35 天之菌相圖；g、h、i 分別為第 2、5、7 組之時間第 70 天之菌相圖。比較圖 5-21a、5-21b、5-21c，可發現在第 0 天時，三組之菌相似乎相當類似，僅第 5 組之 *Shewanella* 佔比為 18%，其他則分別為 10 與 12%，再比較第 70 天之菌相圖，第 5 組之 *Shewanella* 佔比也是最高。觀察圖 5-21d、5-21e、5-21f 之第 35 天各組之菌相，似乎是第 5 組較為不同，其中 *Desulfovibrio*、*Geovibrio* 與 *Thioclava* 分布比率變化較明顯；觀察第圖 5-21g、5-21h、5-21i 之第 70 天各組之菌相，*Geovibrio* 與 *Thioclava* 分布比率仍高，但是 *Desulfovibrio* 變得較少，第 2、5、7 組分別為 3%、3% 與 10%；而一般以為 *Desulfovibrio* 菌屬具有脫鹵能力(Mao et al., 2017; Sun et al., 2000)，但在這裡似乎與 BDE-209 之去除程度並未呈現正相關。

(a)





(c)



(d)

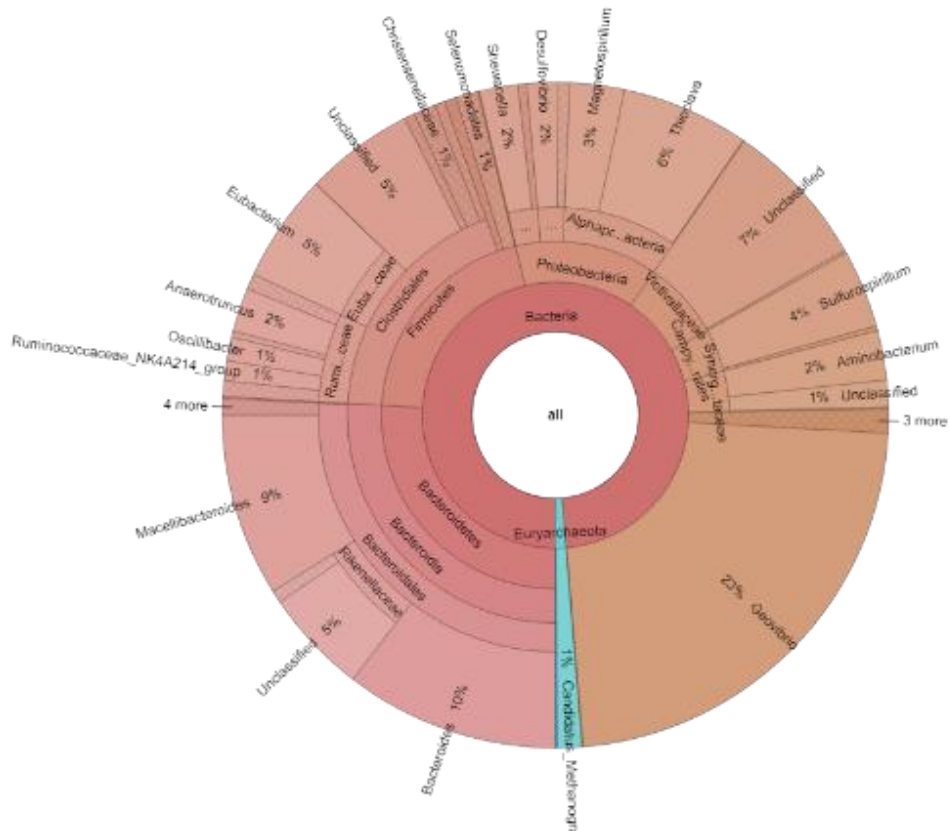
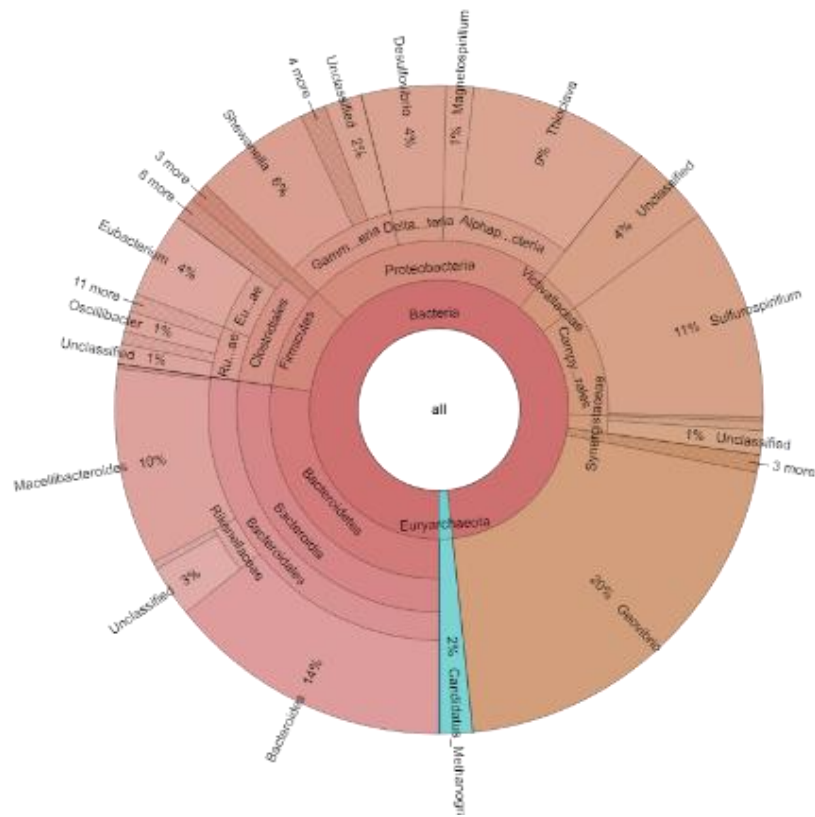


圖 5 21 底泥中 BDE-209 批次實驗之 KRONA 圖 (續)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳烴污染整治技術研發(第 1 年)

(e)



(f)

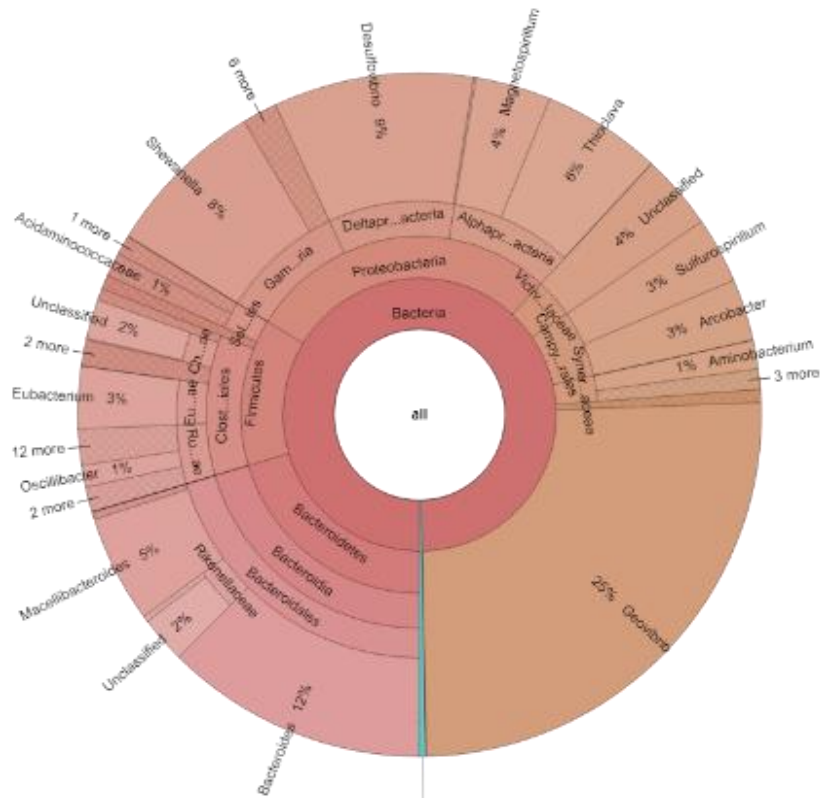


圖 5 21 底泥中 BDE-209 批次實驗之 KRONA 圖 (續)

(g)



圖 5 21 底泥中 BDE-209 批次實驗之 KRONA 圖 (續)

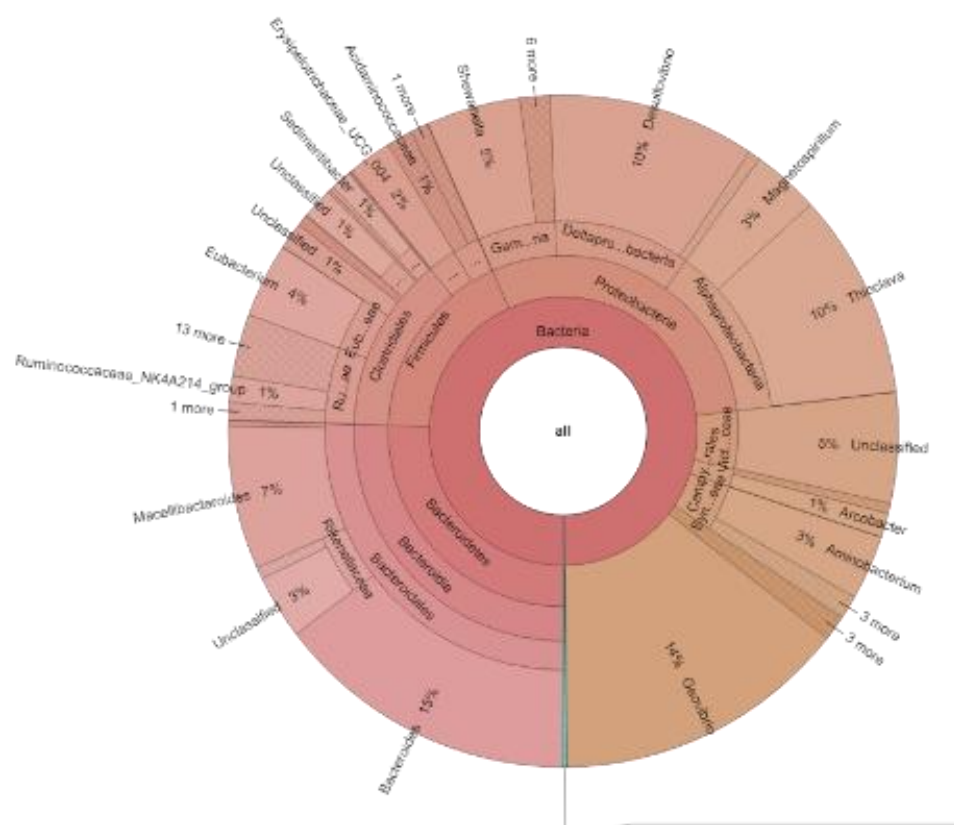


圖 5 21 底泥中 BDE-209 批次實驗之 KRONA 圖 (續)

再針對 9 組樣品中最優勢之屬的分布進行比較如圖 5-22 所示，此圖可先以概觀方式觀察，至少有 3 個特點，一是各樣品之優勢菌屬之分布並非大不相同，一是第 2、5、7 組在第 35 天及第 70 天優勢菌屬仍高度相似；一是三者之發展均與原菌相愈差愈遠。這些特點均與前述之土壤中 BDE-209 降解菌相非常不一樣。另由群集分析可見，各組第 35 天與第 70 天仍屬較為相近之菌相演變型態（pattern）較為相近，也較是說，在垂直向之跨屬分布之形態上，各自組別之樣品型態還是較相近的。橫向群集分析，則是有助於了解是否有菌群相互依存之關係，也就是說某一群菌在不同樣品中有類似之演變型態或是反應行為，即使分類學上菌種之間可能並不相近，但在此實驗之不同樣品中，卻是有類似之消長型態，如第 7 組中之 *Magnetospirillum*、*Sporomusa*、*Desulfovibrio* 及 *Cloacibacillus* 屬；又如第 2 組 *Ruminococcaceae_NK4A214_group*、*Aminobacterium*、*Anaerotruncus* 與 *Desulfurmonas* 屬等；又如 *Oxalobacter*、*Tyzzereella*、*Macellibacteriodes*、*Sulfurospirillum*、*Geovibrio*、*Thioclava* 及 *Candidatus_Mathanogranum*。其中，*Sulfurospirillum* spp. 已經證實具有脫鹵能力 (van der Zaan et al., 2009; Ye et al., 2010)；*Magnetospirillum* sp. 之 MS-1 菌株在好氧情況下具有還原脫氯之能力 (Sharma and McCarty, 1996)。*Desulfuromonas* spp. 曾在文獻中報導具有降解四氯乙烯與三氯乙烯之功能 (Krumholz, 1997)。

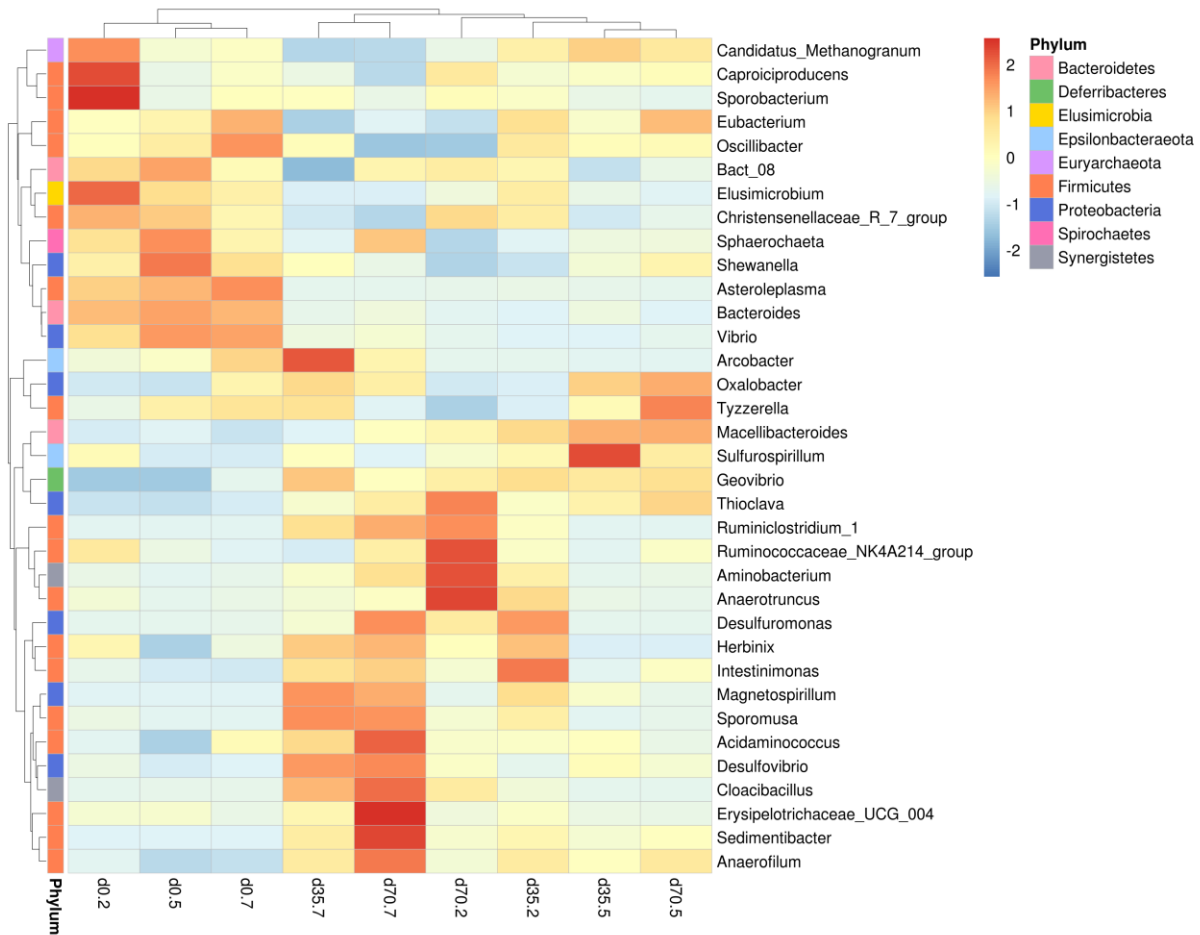


圖 5-22 底泥中 BDE-209 批次實驗之較優勢之菌屬

依據公式計算，可得到各樣品中之豐富度與龐雜度之資訊，如表 5-6 所示。此數據與土壤中情況大不相同，亦即各樣品中所測得之微生物之物種的數量差別甚小，只要略作計算，即可知其豐富度顯著差異，各項龐雜度計算結果也相仿。但其中有有趣之現象，即表現最佳之第 5 組在 70 天實驗期間，其菌種數目是唯一逐漸下降之組別，可能是因為菌群在第 35 天就已經較為穩定，發展出最適合降解之菌群組合後，即可減少菌群種類之數目；此部分與 BDE-209 在土壤批次實驗中之 NGS 結果表現最佳之第 7 組有類似之趨勢，且該第 7 組之下降趨勢更加明顯。若比較第 70 天各組之龐雜度指數，底泥實驗中第 5 組之數值也大多是最底的，真正有效之菌群組合似乎並不需要過多之菌種。



表 5-6 底泥中 BDE-209 批次試驗之豐富度與龐雜度

Sample	Species richness	Shannon	Simpson	Pielou	Chao1	ACE
d0.2	159	4.6022	0.8979	0.6293	178.4286	170.4892
d0.5	152	4.264	0.8841	0.5883	164.3529	168.1959
d0.7	152	4.4533	0.9029	0.6144	169.5	159.1289
d35.2	162	4.649	0.9162	0.6334	171.2308	173.2579
d35.5	149	4.3991	0.9137	0.6094	159.9091	158.1417
d35.7	164	4.5369	0.9063	0.6166	167.3913	171.066
d70.2	165	4.417	0.9076	0.5996	167.6471	169.3978
d70.5	146	4.3969	0.909	0.6115	150.4	152.9995
d70.7	162	4.8219	0.9376	0.6569	167.6875	171.2381

依據菌種及其 copy 數作為各樣品所在之維度及座標，進行座標轉換運算，以減少最多變異為目標而決定第 1 主成份 (principal component 1, PC1)，做為 X 軸，與此 X 軸垂直且可減少剩下最多變異之座標軸為第 2 主成分 (principal component 2, PC2)，即 Y 軸，繪製各組樣品在此二維圖形之位置，如圖 5-23 所示。在第 0 天時，三者在 PC1 相距不遠；但在 PC-2，第 5 組與第 7 組相距不遠，但第 2 組卻離這兩者相當遠，顯示即使菌種數目相近，但菌種不同或是各菌種之個別數目不同，仍可導致相當大之差異。經過 35 天後，第 5 組與第 7 組仍相當接近，第 2 組仍相當不同，但是移動之軌跡高度相似，應該是座標上之平行移動，也就是某些菌種在這段時間有同時增減之情形(因為菌種是維度且各菌種之 Copy 數目是座標值)，此部分可將原始 OTU 檔案重新分析即可得知。此增減可能就是第 2、5、7 組能夠表現較佳之最主要因素。第 70 天之演變則是大為不同，第 5 組與第 7 組幾乎是垂直方向；而第 5 組與第 2 組之演變方向幾乎是完全相反，將原始 OTU 檔案中找出第 5 組與第 7 組兩向量內積為 0 之菌群組合，可能就可找出為何第 5 組表現較佳之原因。經利用 IBM® SPSS® v.20 進行 PCA 分析後獲得 Loading factor 排序在前之可能關鍵菌種如下表所示。其中有 2 個菌種是屬於 *Arcobacter* 屬，*Arcobacter* 不是好氧菌，但可存活於少量空氣環境中，目前尚未有文獻顯示此菌種可降解 BDE-209，但曾經被報導存在於底泥之生物電化學系統中 (Sediment Bioelectrochemical Systems, SEBS)，且與 *Geobacter* 與 *Shewanella* 並存。*Shewanella* 屬中有 2 菌種也在此可能關鍵菌種中，與本節前面圖 5-21 及 5-22 比較，*Shewanella* 可能的確是關鍵菌種之一。*Shewanella oneidensis* MR-1 菌株曾經被用來與鈇複合作為生物電子提供者幫助鈇進行脫硝與脫氯還原作用(Kong et al., 2017)，也曾經被報導可能有助於 BDE-209 之生物厭氧脫溴作用(Yang et al., 2017b)。*Shewanella algae* 則從未被報導與 BDE-209 降解有關，較多有關其致病性之報導。

表 5-7 經 PCA 分析後獲得 Loading factor 排序在前之可能關鍵菌種

OUT ID	Kingdom Phylum	Class	Order	Family	Genus	Species
OTU_14	<i>Bacteria Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Bacteroidaceae</i>	<i>Bacteroides</i>	
OTU_21	<i>Bacteria Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Shewanellaceae</i>	<i>Shewanella</i>	
OTU_22	<i>Bacteria Epsilonbacteraeota</i>	<i>Campylobacteria</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Arcobacteraceae</i>	<i>Arcobacter</i>	
OTU_26	<i>Bacteria Firmicutes</i>	<i>Erysipelotrichia</i>	<i>Erysipelotrichales</i>	<i>Erysipelotrichaceae</i>	<i>Asteroleplasma</i>	
OTU_66	<i>Bacteria Epsilonbacteraeota</i>	<i>Campylobacteria</i>	<i>Campylobacterales</i>	<i>Arcobacteraceae</i>	<i>Arcobacter</i>	
OTU_71	<i>Bacteria Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	[<i>Eubacterium</i>] <i>coprostanoligenes_group</i>	
OTU_80	<i>Bacteria Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Family_XIII</i>	[<i>Eubacterium</i>] <i>brachy_group</i>	
OTU_96	<i>Bacteria Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Sphingobacteriales</i>	<i>Lentimicrobiaceae</i>	<i>Lentimicrobium</i>	
OTU_111	<i>Bacteria Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>		
OTU_118	<i>Bacteria Spirochaetes</i>	<i>Spirochaetia</i>	<i>Spirochaetales</i>	<i>Spirochaetaceae</i>	<i>Sphaerochaeta</i>	
OTU_121	<i>Bacteria Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Bacteroidales</i>	<i>Bacteroidaceae</i>	<i>Bacteroides</i>	
OTU_123	<i>Bacteria Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>				
OTU_135	<i>Bacteria Bacteroidetes</i>	<i>Bacteroidia</i>	<i>Sphingobacteriales</i>	<i>Lentimicrobiaceae</i>	<i>Lentimicrobium</i>	
OTU_142	<i>Bacteria Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Alteromonadales</i>	<i>Shewanellaceae</i>	<i>Shewanella</i>	<i>Shewanella_algae</i>
OTU_150	<i>Bacteria Firmicutes</i>	<i>Clostridia</i>	<i>Clostridiales</i>	<i>Ruminococcaceae</i>	<i>Caproiciproducens</i>	
OTU_188	<i>Bacteria Proteobacteria</i>	<i>Gammaproteobacteria</i>	<i>Oceanospirillales</i>	<i>Marinomonadaceae</i>	<i>Marinomonas</i>	



Lentimicrobium sp. 曾被認為是四氯乙烯生物降解菌群中重要的發酵菌(Lu et al., 2020)，也在現址整治中被指出可能在協助脫鹵球菌進行脫氯反應之重要菌種(Matturro et al., 2018)，*Lentimicrobium* sp. 為絕對厭氧菌，生長緩慢，但可將相當多種物質進行發酵產出乙酸、蘋果酸、丙酸、甲酸與氫氣(Sun et al., 2016)。*Sphaerochaeta* 曾被報導可以有效進行 tetrabromobisphenol A (TBBPA) 之脫溴反應(Iasur-Kruh et al., 2010)，故也有可能可以有效降解 BDE-209(Zhu et al., 2019)。*Asteroleplasma*、*Caproiciproducens* 與 *Marinomonas* 到目前為止尚無有關 PBDEs 生物降解之報導。但是 *Caproiciproducens* sp. 曾被報導可行厭氧發酵並產生氫氣、二氧化碳、乙醇、丁酸與己酸 (Caproic acid) (Kim et al., 2015)。文獻中曾經報導 *Marinomonas* 為少數具有 Bmp5 之菌種，可將 4-hydroxybenzoate 溴化為 3-bromo-4-hydroxybenzoate(Agarwal et al., 2017)。*Bacteroides* 是已知之可進行醚鍵之斷鍵，如可有效分解有許多醚鍵之 polyethylene glycols (PEGs)(White et al., 1996)。

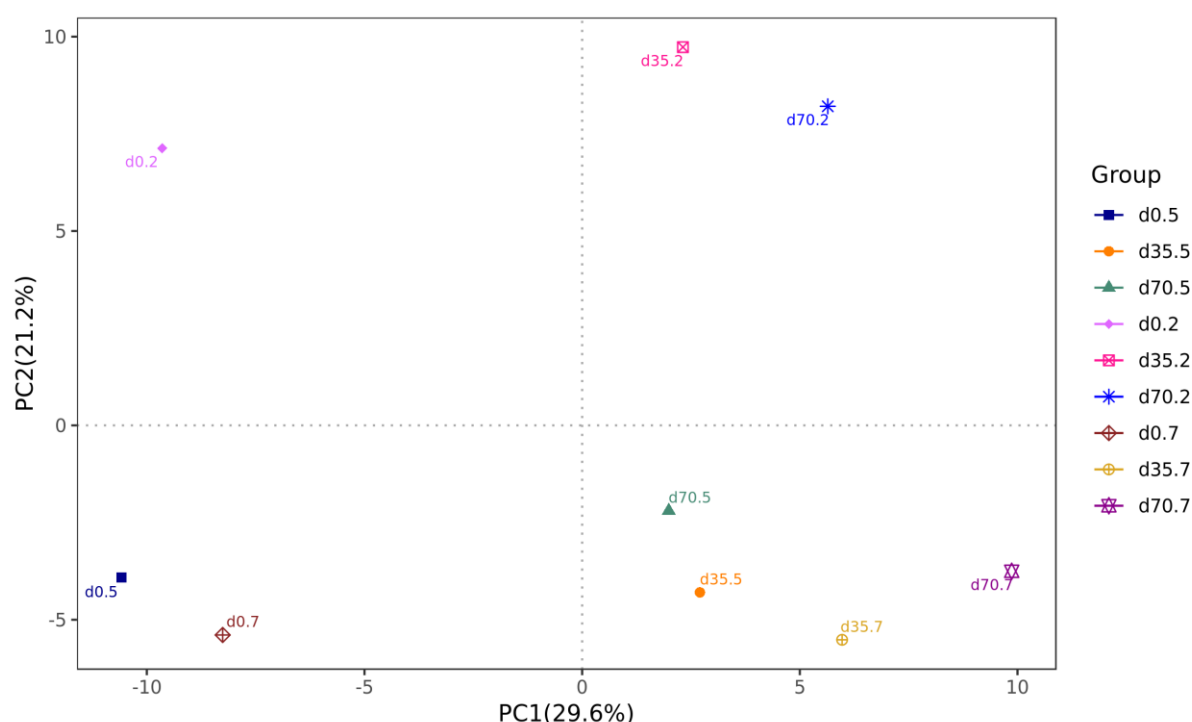


圖 5-23 底泥中 BDE-209 批次實驗之主成份分析

5.5. 底泥之管柱實驗結果討論

底泥之管柱實驗分為 ISPIE 與後續 BiRD 兩部分，分別討論如下。

5.5.1. 底泥之管柱實驗 ISPIE 結果討論

底泥管柱實驗之前先進行 ISPIE 操作，目前已經測定 3 種乳化液配方(如圖



5-24)，第 1 種是使用 PIT 約為 80°C 之乳化液，其效果相當有限；第 2 種是 PIT 約為 80°C 之乳化液，其效果仍然相當有限，第 3 種乳化液為 PIT 約為 40°C 之乳化液，其效果顯著較佳。依照以往經驗，也是幾乎可以確定 PIT 溫度最低之乳化液，其效果最佳。經過 ISPIE 操作後之風化與添加之 BDE-209 濃度差如圖 5-25 及 5-26 所示；經過 ISPIE 操作後之風化與添加 BaP 濃度差如圖 5-27 及 5-28 所示。風化與添加之 BDE-209 之去除率均大約為 40%，且兩者之間並無顯著差異，表示風化與添加之 BDE-209 回收效果大致相近。但是這與之前多氯聯苯與六氯苯之回收結果比較並無更佳，且悖離以往經驗，即回收去除率隨著 $\log K_{ow}$ 值上升而增加之情形。經審視以往實驗數據，主要原因應該是以往使用實驗室製備之底泥而非如此次使用二仁溪現場之底泥所致。風化與添加之 BaP 之去除率均大約為 -20% 與 4%，雖然 ISPIE 可造成 $\log K_{ow}$ 下降 0.5 倍，水中溶解度可上升約 2 倍，故的確可造成去除率負值之可能性(Bahadur et al., 1997)，但仍顯示效果不佳。

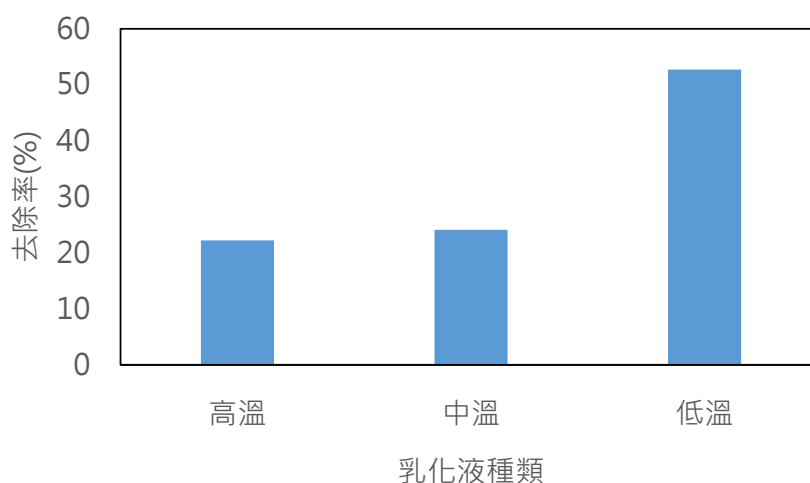


圖 5-24 底泥中添加之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異

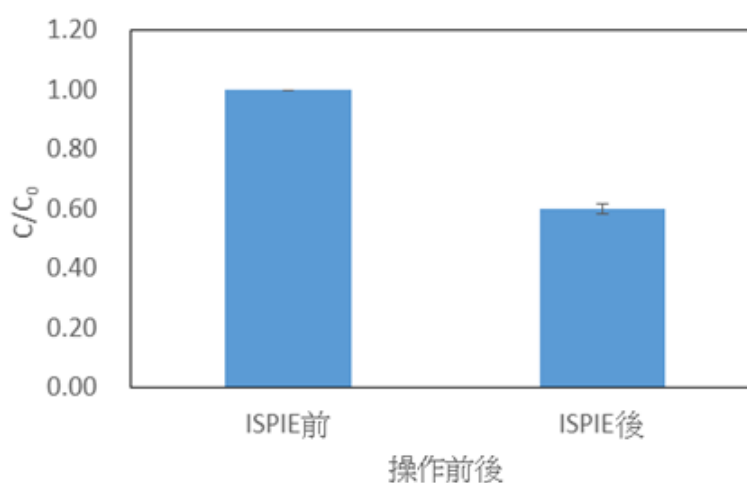


圖 5-25 底泥中風化之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

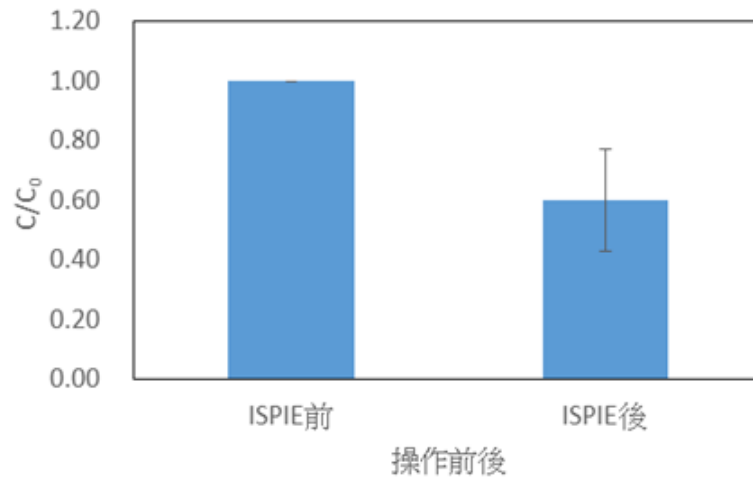


圖 5-26 底泥中添加之 BDE-209 經 ISPIE 操作前後差異

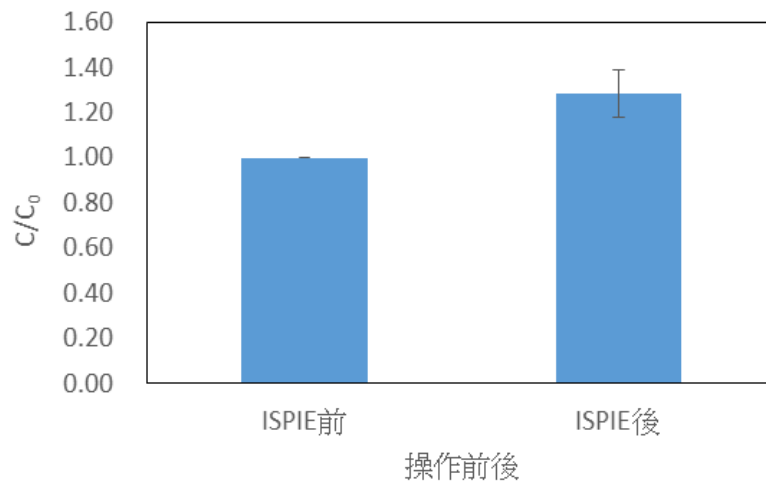


圖 5-27 底泥中添加之 BaP 經 ISPIE 操作前後差異

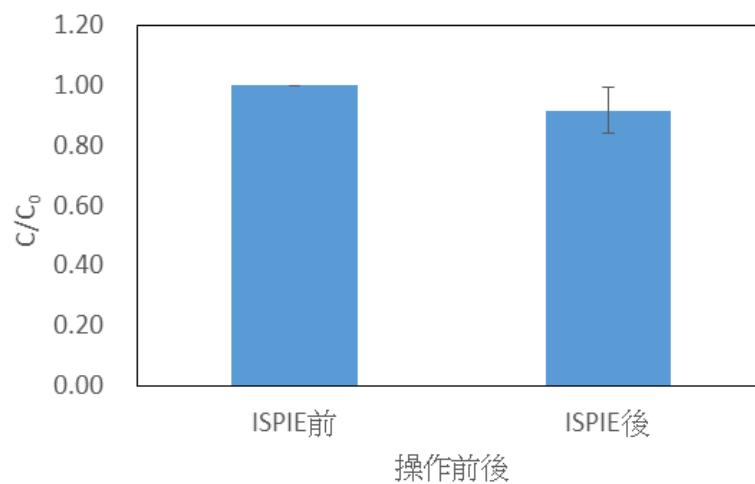


圖 5-28 底泥中添加之 BaP 經 ISPIE 操作前後差異



5.5.2. 底泥之管柱實驗 BiRD 結果討論

底泥之管柱實驗 BiRD 部分，目前已經完成所有 70 天之實驗及採樣，雖因前處理極為費時，目前已經完成所有檢測分析，BaP 與 BDE-209 結果分別如圖 5-29 及 5-31，另將風化與添加 BaP 之 C/C_0 作圖如圖 5-30，風化與添加 BDE-209 之 C/C_0 作圖如圖 5-31 與圖 5-32。由圖 5-29 結果可知：至第 70 天止，表現最佳者為 FBA（即添加組之生物擴增），去除率約為 47%，可見馴養微生物的確有產生效果；風化組中表現最佳者為 WBA，去除率約為 31%。由圖 5-30 結果可知添加組之 BaP 較風化組之 BaP 之生物降解效果為佳，可能之理由為添加之 BaP 雖在 ISPIE 階段回收不佳，但是溶解於水中之 BaP 卻是大幅增加，有助於提高其生物可及性，且溶解於水中之型態可能比乳化液中大豆油是以顆粒狀存在更具有競爭優勢。

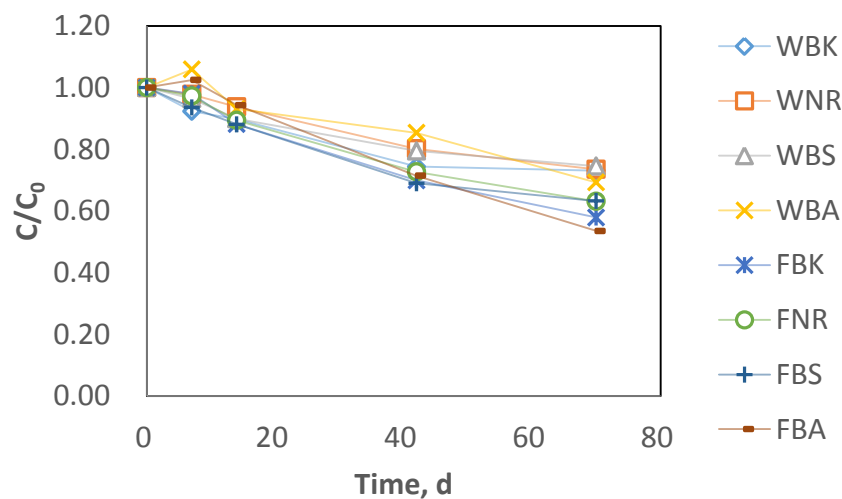


圖 5-29 底泥 BaP 管柱實驗結果

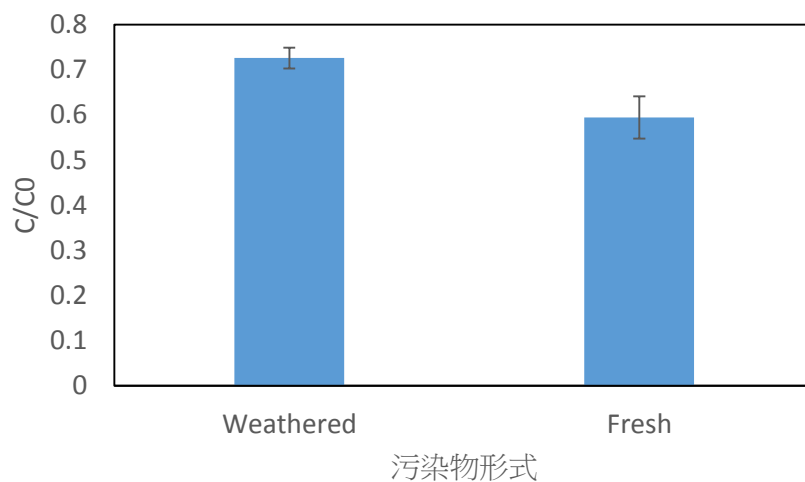


圖 5-30 底泥 BaP 管柱實驗結果之風化與添加組比較



由圖 5-31 結果可知：至第 70 天止，不論是風化或是添加組，BDE-209 之生物降解已經有相當顯著之效果顯現，其中降解最多的是 WBA（添加 BDE-209 之生物擴增組），可去除約 65%，其次為 WBS（去除 53%）、WBK 及 WNR；由圖 5-32 也可確認，風化之 BDE-209 整體降解程度超過添加之 BDE-209，此部分與過去多氯聯苯及六氯苯之結果相似(Chang et al., 2019a)。可是 BDE-209 之降解效果與其可能超過 90% 有一段距離，可能之原因為 ISPIE 操作不確實、低 PIT 溫度之乳化液效果不如高 PIT 溫度之乳化液、表面底泥原始菌群已被大幅改變而非真的是已經在污染環境中存在 20-30 年之菌群。按照以往操作經驗判斷，應屬表面底泥原始菌群已被大幅改變之可能性較大，因此進行重複實驗（管柱或是現場）且第 2 次試驗將以較深層之菌群進行馴養後再進行。

綜合而言，添加之 BaP 最佳去除率為 FBA 組，總去除率為 27%；風化之 BaP 最佳去除率為 WBA 組，總去除率為 35%。添加之 BDE-209 最佳去除率為 FNR 組，總去除率為 59%；風化之 BDE-209 最佳去除率為 WBA 組，總去除率為 79%。所以，雖然此次之二仁溪馴養菌群之降解能力似乎不如往年，但以實驗室階段之實驗結果而言，BDE-209 之去除率高於之前之 Aroclor-1254 與 HCB。

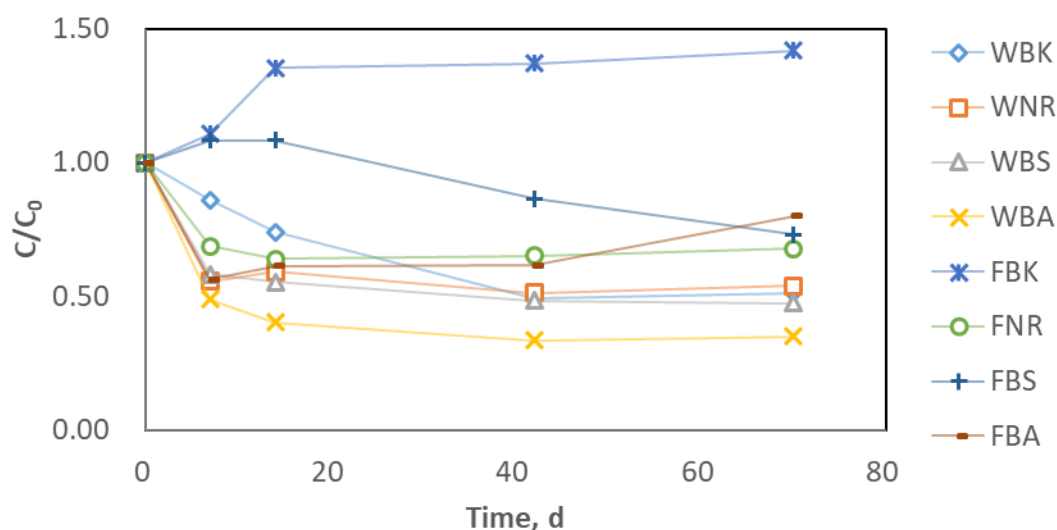


圖 5-31 底泥 BDE-209 管柱實驗結果

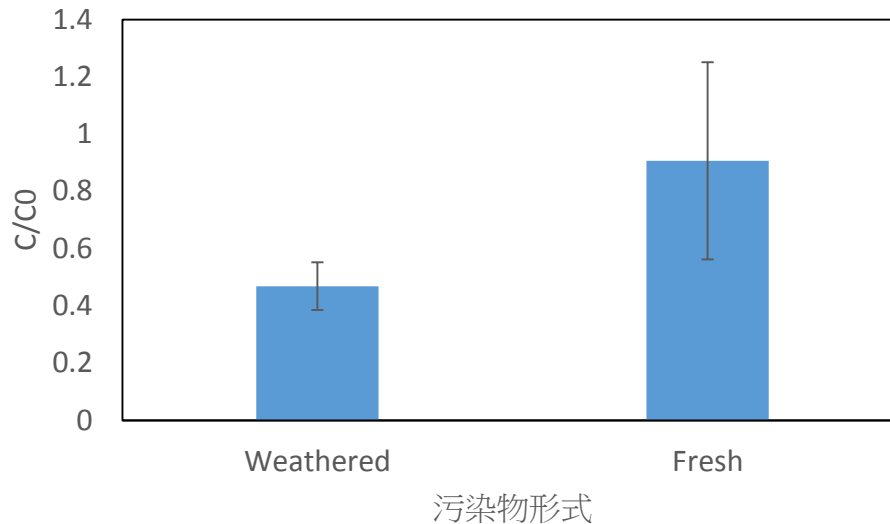


圖 5-32 底泥 BDE-209 管柱實驗結果之風化與添加組比較

5.5.3. 底泥之管柱實驗 ISPIE/BiRD 結果討論

由於底泥之 ISPIE/BiRD 整合了物理化學及生物之作用，目前管柱實驗最後第 70 天之資料尚未取，目前可知 ISPIE 部分去除約為 40%，後續生物還原脫氯最佳者已達 20%，總計已經去除約 60%。依照之前之經驗及文獻報導，此程序至少包含(1)油在水中乳化液與疏水純相污染物之接觸、(2)油在水中乳化液與 NAPL 相中疏水污染物之接觸（亦即目標污染物溶解在其他非水相之液體內）、(3)油在水中乳化液與吸附於土壤顆粒表面有機質上之目標污染物接觸、(4)油在水中乳化液與溶在水相中之目標污染物接觸（此部分因目標污染物水溶解度極低，可忽略）、(5)油在水中乳化液與吸附於土壤顆粒內部有機質之目標污染物直接接觸（此接觸機會甚小，可忽略）、(6)油在水中乳化液接觸土壤顆粒內部經脫附與內部孔隙擴散出來之目標污染物接觸（Desorption + intrapore diffusion + inter pore diffusion + external diffusion + dissolution in oil phase，因接觸時間有限，故機會較小）。綜上所述，應該以第(1)及第(2)脫附、擴散與重新分布影響結果最為顯著，且在升溫到 80°C 之情況下，脫附速率可增快數十倍以上。其脫附依循雙隔間理論（two compartment theory），如下式：

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rap} e^{-k_{rap}t} + F_{slow} e^{-k_{slow}t} \quad \text{-----}(5.1)$$

其中， S_t = 時間 t 時吸附於固體上目標污染物之質量

S_0 = 時間 0 時吸附於固體上目標污染物之質量

F_{rap} = 所有吸附質量中可以快速脫附之部分

F_{slow} = 所有吸附質量中可以緩慢脫附之部分



k_{rap} = 快速脫附之速率常數

k_{slow} = 緩慢脫附之速率常數

由於快速脫附速率相當快，所以主要掌控整體速率就取決於緩慢脫附之速率常數，與重新分布影響結果最為顯著，學者針對多氯聯苯與六氯苯在高溫下之脫附已經有文獻報導，特定 HCB 與 PCBs 在 20°C 上升至 60°C 時，PCBs 與 HCB 緩慢脫附速率常數可增加各 40 及 92 倍(Cornelissen et al., 1997)。但是溫度升高時，也會衝擊到 $\log K_{ow}$ ，依據先前學者研究，HCB 在 25°C 升高至 45°C 時，其變化依據以下斜率 $d(\log K_{ow})/dT = -0.0144$ 呈線性變化(Bahadur et al., 1997)，即 20°C 之差異大約可造成 0.5 倍之降低，也就是會增加分布在水中之濃度，此影響相對有限，BDE-209 之 $\log K_{ow}$ 約為 10，此升高之溫度僅會造成其 $\log K_{ow}$ 約為 9.7；此改變雖無法有效提高 ISPIE 階段之去除率，仍可因水中溶解度提高近 2 倍而有效提升其生物可及性。

以往計畫之污染物之 $\log K_{ow}$ 在 5-7 之間，其 ISPIE 回收約可達 50%，後續之 BiRD 則視菌群而定，有適當菌群之情況下，在 70 天內可去除約 96% 以上剩餘之目標污染物(Chang et al., 2019b)，但這是在有適當污染物降解菌群存在之情況下。

為取得適當污染物降解菌群就必須進行馴養，目前最簡易之馴養方式就是在相似基質中加入想要分解之目標污染物，經過一段時間後檢測污染物質量與微生物菌數變化，如果目標污染物質量減少而微生物數目增加，則可視為初步馴養成功，即可加入實驗中進行生物降解實驗。此研究中，為了降解土壤中 BDE-209 與 BaP，共馴養 6 種不同菌群，分別來自 3 個不同場址，即桃園市 PBDEs 污染場址 (TYS)、新竹縣有機農場 (HSS) 以及二仁溪污染底泥 (ERR)，分別添加 BDE-209 與 BaP 後維持至少 1 個月以上 (見圖 5-8 與 5-9)，再選取較佳者 ERR 進行批次實驗。底泥部分之菌群馴養則因二仁溪中 BDE-209 (高達 21,000 $\mu\text{g/kg}$) 與 BaP (可達 16.4 mg/kg) 背景濃度均偏高，故直接以二仁溪底泥進行 BDE-209 與 BaP 之分別馴養至少 1.0 個月以上才使用，其效果可由底泥批次實驗中 BDE-209 可去除 93% 以及管柱實驗中生物擴增組 WBA 與 FBA (添加馴養菌群) 表現最佳作為佐證，這些菌群也會應用於後續土壤砂箱實驗與底泥整治之模場試驗。

有關 BDE-209 與 BaP 經生物分解是否完全分解為 CO_2 、 H_2O 及其他最終產物，如 CH_4 、 NH_3 、 Br^- 等，或是其他副產物。這部分問題在 ISPIE 操作應較無疑問，因為此部分為物理化學現象，未涉及任何生物分解反應；而 BiRD 部分以厭



氧分解為主，的確可能產生較低溴化二苯醚，而這些溴化二苯醚因 $\log K_{OW}$ 值較低且水溶解度較 BDE-209 高，導致相對移動性較大與生物可及性提高，故有較高之環境風險，相關毒性之文獻回顧可參考第 3 章之第 3.1 節。本研究著眼點在於 BDE-209 通常占總 PBDEs (Σ PBDEs) 之 95% 甚至 99% 以上，且在環境中可成為所有其他較低溴數 PBDEs 之源頭，如果能在 ISPIE 階段就去除源頭污染物 BDE-209 達 50% 以上，或是甚至 80% 以上，即可大幅降低其後續可能衍生之環境風險；而後續之 BiRD 雖可能產生有害副產物，但在現實環境中這些副產物也正緩緩釋出中。

5.5.4. 管柱實驗之 PCR-DGGE 分析結果與討論

管柱實驗之 8 個組別之底泥樣品經過 DNA 萃取、PCR 擴增及電泳後，將正確擴增之樣品置入變性梯度凝膠中再次進行電泳分離。其結果如下圖所示。僅有個輻待可供定序，此結果已經經過重複試驗及偵錯，最可能之原因為原始 DNA 樣品中即有少數幾種微生物之 DNA 在 PCR 之後佔了絕大多數之 copy 數所致。經定序後最可能之菌種為 *Pseudomonas* sp. (98.37%)、Uncultured *Desulforomonas* sp. (95.40%) 及 Uncultured bacterium (94.21%)，其中僅 *Desulforomonas* sp. 曾在文獻中報導具有降解四氯乙烯與三氯乙烯之功能(Krumholz, 1997)。

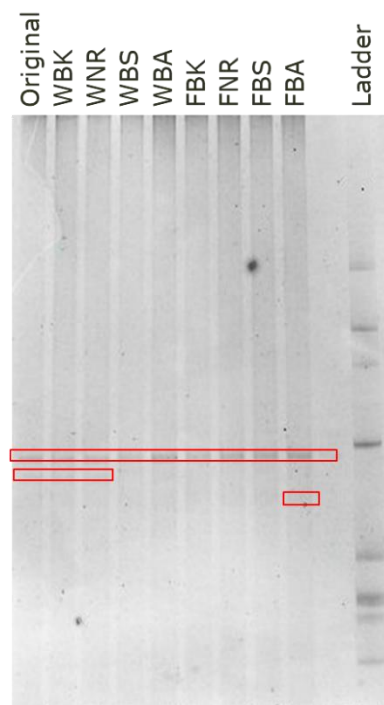


圖 5-33 底泥 BDE-209 管柱實驗結果之風化與添加組比較



5.6. 降解效果之分析與討論

5.6.1. 不同階段之處理效果與乳化液系統之討論

本計畫所發展之技術為 ISPIE 與 BiRD 兩部分，前者為純粹之物化程序，後者則可能物化與生物程序並行。本計畫所使用之乳化液所使用之 Tween 20、Tween 80 及 Span 80，其臨界微胞濃度（critical micelle concentration, CMC）如表 5-8 所示。本計畫所適用之濃度均確定高於這些 CMC 值，可形成乳化液。在 ISPIE 階段，是以(1)水在油中之乳化液形式提高乳化液中油相與高度疏水性之有機污染物接觸（物理程序）、(2)以高溫促進此疏水性有機污染物自固體吸附表面進行較高效率之脫附（物理化學程序）、(3)在污染物大致進入油相之後，加入冷水降溫促成相反轉而形成細小顆粒之油在水中乳化液（物理化學程序）、(4)藉由下方不斷進入之水相將乳化液之細小油顆粒相上傳輸進入上方水柱中（物理程序）及(5)高溫造成疏水性有機物溶解度上升且被下方壓入之水直接項上傳輸進入上方水柱中（物理程序）。預期物理程序部分並非提高去除率之關鍵因素，但是如果操作正確可確保較高之去除率；最關鍵之程序應該是在於(2)及(3)，其中第(2)項應該極為關鍵。本計畫已經確定 ISPIE 可去除添加與風化之 BDE-209 與 BaP 之比率約為 40-50%之間，而 BiRD 對 BDE-209 可再貢獻約 65%去除率，總去除率約為 79%；對 BaP 之總去除率則約為 35%，此去除比率較原先預期為低，最可能之因素即在於以往實驗均使用實驗室中自行配製之模擬底泥，而此次所有 ISPIE 實驗均使用二仁溪原始底泥；底泥中有許多具有界面活性之物質可干擾乳化液之行為，可能造成結果不如預期。底泥中具有界面活性之物質如腐植質、其他疏水性污染物之降解產物因增加醇、醛、酸等親水官能基而成為類似界面活性劑之同時具有極性與非極性部位之分子（同界面活性劑分子）；此外在相反轉後之油在水中乳化液時，極性端朝外接觸水相之界面活性劑有可能因極性而吸附於土壤顆粒之表面形成在乳化或是滯留之現象；此外，所有乳化液之細小油顆粒在接觸到固體顆粒時可能會有油顆粒粒徑增大而逐漸不穩定，最終造成油水分離破乳化之現象，而破乳化現象可因溶液中離子濃度提高而加速。因此，使用具有 30-50%鹽度之二仁溪原始底泥的確足以造成 ISPIE 效果之顯著降低，目前已經確認將再以實驗室模擬底泥進行 ISPIE 測試乙次，在簡化條件下測試，應可獲的較佳結果。

此次馴養之微生物在管柱實驗之 4 個組別（風化之 BaP、添加之 BaP、風化之 BDE-209、添加之 BDE-209）中，有 3 個組別中是表現最佳者（FBA/BaP、WBA/BaP、WBA/BDE-209），尤其是 WBA/BaP 與 WBA/BDE-209 之結果顯示：馴養之微生物應該加入於現場模場試驗中，以加強生物整治之效果。土壤部分也明顯以二仁溪底泥所馴養得到之菌群具有最佳之 BaP 與 BDE-209 之降解效果，



故於砂箱實驗時，也會加入馴養微生物進行後續實驗。

表 5-8 本乳化液系統中界面活性劑之 CMC 濃度

Sample	CMC (mg/L)	參考文獻
Tween 20	98	Kim and Hsieh (2001)
	70	Vidal-Paruta and King (1964)
Tween 80	13-25	Braun et al. (2015)
	17	Vidal-Paruta and King (1964)
Span 80	21.4-214	Owusu Apenten and Zhu (1996)

使用非離子型界面活性劑（例如 Tween 系列和 Span 系列）為主的乳化液在適當濃度範圍內有相反轉的現象，這些界面活性劑具有聚乙氧基（-CCO-, ethoxylate）結構。當溫度升高時它們的疏水性增加且水溶性降低。在以這種界面活性劑形成之乳化液中，當乳化液高於 PIT 時，O/W 乳化液就會進行相反轉而形成 W/O 乳化液，而在乳化液溫度下降至低於 PIT 時將會再次相反轉形成 O/W 乳化液。如果我們將這種熱的 W/O 乳化液從充滿底泥的管柱底部注入，底部的底泥顆粒將經歷一段時間的高溫（高於 PIT）的狀況，而產氫細菌為一種內孢子菌，可通過在高溫下培養來進行篩選(Madigan et al., 2019)。因此，底部底泥將具有主要由產氫細菌和其他可形成內孢子的細菌組成。此設計是基於先前研究富集產氫細菌的方法修改而來。預先熱處理在生物產氫領域已被廣泛地應用於消除不產孢子的甲烷生成菌(Chang and Lin, 2004; Mu et al., 2007; Wang et al., 2003)。由於產氫菌（如 *Clostridium*）可形成內生孢子並在加熱的環境中存活，因此可通過此過程使它們成為優勢菌種。一般預處理的加熱條件為 80 至 121°C，暴露時間為 15 至 120 min (Ren et al., 2008)。也有報導說，脫氯細菌在 28°C 至 37°C 的溫度範圍內生長為最佳 (Hu et al., 2013; Zhang et al., 2000)，有些甚至是嗜熱菌(Matturro et al., 2016; Shimura et al., 1999)，因此，短時間暴露於稍高的溫度下（含水的底泥不是很好的導熱體）不會消除上部底泥的脫氯菌群。注入熱 W/O 乳化液將具有與這些 POPs 相似的傳輸行為，並且將增加油相與疏水性污染物之間的接觸機率(Saleh et al., 2007)。較高的溫度還可以增加這些 POPs 在不同相之間的質傳(Di et al., 2002)。保持 30 min 後，注入室溫之清水以促成乳化液相反轉成為 O/W 乳化液且推動油顆粒向上移動，可以很容易去除底部的大部分 POPs (Chang et al., 2014; Chang et al., 2017)。上方底泥中的 POPs 濃度可能仍然稍高，但是在此部分底泥中脫氯菌可能成為主要細菌。然後，這個經過處理之大約 30 cm 厚的底泥變成具有不同分層優勢菌群之生物活性覆蓋材料。產氫菌將產生溶解於水中之氫，並向上



擴散到上方底泥，脫鹵菌可將其用作為電子供給者，而 POPs 則作為電子接受者。

5.6.2. 乳化液之環境友善與維持乳化之時效性

ISPIE/BiRD 之高效率在於比較此種現地相反轉技術與過去未使用現地相反轉技術時之差別，與之前所使用之一般乳化液（油顆粒粒徑分布尖峰落在 200 nm 至 5,000 nm 之間）、奈米乳化液（油顆粒粒徑分布尖峰 < 100 nm）、高油量乳化液（顆粒大且不穩定）及雙層乳化液（W/O/W 之 double emulsion）之回收效率比較，現地相反轉乳化液之回收效率最高，且後續之生物降解速率約為原先使用奈米乳化液之最佳組別之 6 倍與未添加乳化液之背景控制組之 10 倍；亦即要達到此技術在 70 天之去除效果，後二者分別需要 420 天與 700 天。

本乳化液使用之界面活性劑為 Tween 與 Span 系列，二者均為食品級之非離子型界面活性劑。界面活性劑依溶解性可分為水溶性界面活性劑和油溶性界面活性劑兩種，大部分可溶性界面活性劑之親水基經常為離子型，一般離子對水分子具有靜電吸引力故造成界面活性劑具有強烈的親水作用，且可將甚長的碳氫鏈拉到水中，非離子型的親水基也可能因極性而對水具有高度親和力，結果可使整個高分子鏈對水呈現強烈之親合力。界面活性劑的分類有很多種方法，由於其界面活性基部份所攜帶之電荷，所以最常用和最方便的方法就是按照離子的類型來分類。界面活性劑溶於水時，能夠解離，生成離子者稱為離子型界面活性劑，凡不能解離者則稱為非離子型界面活性劑。而離子型可進一步依其電性分成陽離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑和兩性離子界面活性劑。兩性離子界面活性劑是由陰、陽兩種離子所組成的界面活性劑，在其結構中，同時存在性質相反的離子，根據外在條件不同(如 pH 值改變)可形成陽離子或陰離子(Tadros, 2014)。在所有界面活性劑類型中，非離子型界面活性劑之可生物降解性（biodegradability）是最高的(Balson and Felix, 1995)。由此可知，本計畫所使用之乳化液是所有乳化液之可能配方中，應屬於環境友善性相當高之乳化液。

乳化液之時效性依其乳化穩定性而定，一般 O/W 乳化液之油顆粒粒徑若在 20 nm 以下者，可因其在一定濃度的乳化液中，會使整個乳化系統傾向於表現一個亞穩定(metastable)的狀態，此狀態之系統能夠抵抗些許擾動所致之穩定性破壞，並且阻礙更大的油顆粒的形成，幾乎可以永久穩定(Mason et al., 2006)；計畫主持人實驗室曾經一再製備出粒徑約為 10 nm 之礦物油乳化液與 13 nm 之植物油乳化液，為測試其穩定性，曾經將一瓶原本油顆粒粒徑分布尖峰為 9.98 nm 之乳化液持續量測其粒徑，第 10 天為 9.96 nm，第 20 天為 9.91 nm，2 年之後再次量測，其粒徑僅稍微增大為 11.35 ± 0.08 nm (Chang et al., 2012a)。但更大的粒子一旦進



入系統中，系統為了取得熱力學的穩定，而破壞亞穩定狀態，使乳化顆粒變大，此現象稱為 Ostwald ripening (Tadros et al., 2004)；但是，本計畫所使用之方式是在底泥孔隙水中直接進行相反轉乳化，其形成小顆粒之乳化液後即被推出孔隙進入上方之水柱中，故無需考慮其轉為細小顆粒乳化液後是否穩定之問題，僅需考慮在大量製備後至現場施用前之穩定性。以本實驗室目前之經驗，大量製備時，其粒徑在相反轉操作前大約為 200 nm，乳化穩定性可維持至少 10 天以上；目前均為使用前製備，中間儲存時間均在 1 周以內，故應無穩定性不佳之問題。

5.7. 底泥之模場試驗準備工作

5.7.1. 模場試驗之設施修復

依據行政院環境保護署 109 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計畫徵求書規定：模場試驗計畫必須於計畫核定後半年內（109 年 7 月 30 日前）進場試驗。本計畫於計畫執行第 1 個月（109 年 1 月）即進場進行先期採樣並於第 6 個月（109 年 7 月 15 日）進行模場設施維修及挖取模場試驗所需之底泥（詳見附錄六）。現地模場試驗設施之實際完成規格如圖 5-34 所示，茲簡述如下。

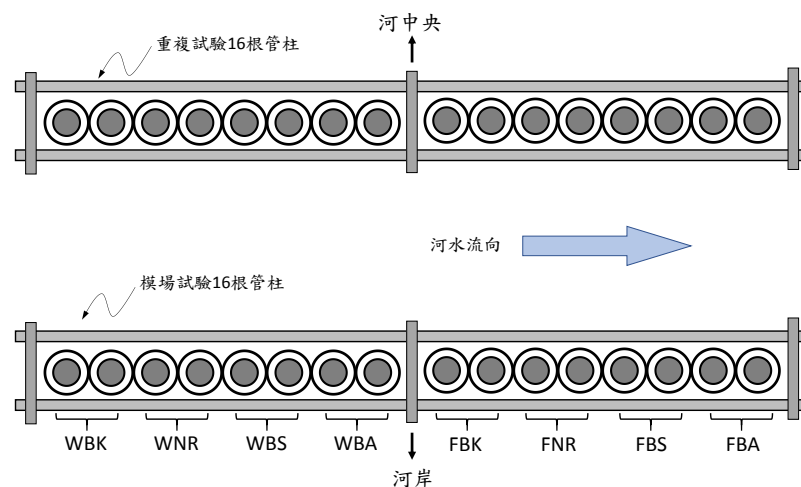


圖 5-34 模場試驗之現地管柱示意圖

靠河岸側與靠河中央側各設置 16 根管柱，靠河岸之 16 根管柱為實際模場試驗的第一套實驗管柱。靠上游側之 8 根管柱為風化組，下游 8 根管柱為添加組，每組中分為背景控制組（BK）、自然回復組（NR）、生物刺激組（BS）、生物擴增組（BA），各組試驗條件如表 4-7 所示。由於風化組之濃度明顯較低，約為添加組之 10% 以下，故放置於上游，以避免交互污染。靠河中央側之 16 根管柱的實驗組別與河岸側枝實驗組別完全一致，是備用之重複試驗，避免自然河水氾濫或是人為破壞導致無法繼續採樣時，仍保有第 2 套同時進行試驗中之管柱可供繼



續採樣分析。

第2年現地模場試驗預期目標為風化組之 BDE-209 總去除率約為 75-85% 而 BaP 之總去除率約為 30-40%，此為最低可達成目標。因為部分操作條件尚待部分重複試驗之結果，預期最終結果有可能超出以上之預測。

5.7.2. 模場試驗之先行測試

本計畫於 109 年 8 月至 9 月初在實驗室內完成模場試驗所需之風化底泥選定、添加底泥配製、乳化液之配製等，並於施放前完成 ISPIE 操作，於 109 年 9 月 11 日至二仁溪完成試驗管柱之施放，目前已經完成前三次之採樣工作（詳見附錄六）。

5.8. 本技術與以往技術之差異說明

本實驗室於 2009 年與瑞昶科技公司合作申請科技部（原行政院國科會）產學合作計畫進行實驗室內之奈米乳化液與奈米氧化鐵之整合式底泥整治技術研發，在實驗室內依據二仁溪之底泥條件自行製作模擬底泥並加入多氯聯苯進行試驗，發現奈米乳化液的確可以有助於 Aroclor 1242 之降解(Chang et al., 2014)，而奈米氧化鐵的確可以相當快速的去除水相中的砷與鉻，其中尤以砷之單位吸附量為文獻中氧化鐵類吸附材中最高者，可達 340 mg/g (Chang et al., 2012b)；本技術於 2011 及 2012 申請土壤及地下水污染整治基金管理會之計畫獲補助後即開始進行現地之污染整治模場試驗，嘗試以奈米乳化液與奈米氧化鐵進行實場整治之模場試驗，結果顯示於試驗期間且最佳條件與開放系統下，140 天內可將重金屬鉛移除約 26%，苯降解 100%，Aroclor 1242 去除率為 91.4%，Aroclor 1254 則是在 189 天之內可降解 75% 以上。

後來針對 BDE-209 等高 $\text{Log}K_{ow}$ 物質進行高油量乳化液之直接回收技術研發，發現單次操作有效回收具有致癌性之 Benzo(a)pyrene (BaP) 達 31.4 至 73.6%，BDE-47 達 53.7 至 76.1%，BDE-99 達 47.5 至 91.4%，BDE-209 達 10.4 至 61.8%；且 BaP 降解最佳者為加入乳化液之組別，其半生期 ($t_{1/2}$) 為 68.6 天，自然回復組則為大於 462 天，以微流體晶片進行 BDE-209 快速檢測以實驗室品進行檢測之偵測極限可達 90 ppb，線性範圍可達 4 個數量級。

其後將此技術應用於塑化劑之回收與降解，第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAEs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較



佳之方案。表面增強拉曼光譜用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之方法偵測極限。

2015 年則是針對底泥中之重金屬與有機污染物進行磁性活性碳吸附與回收、針對局部高污染成分底泥進行現址玻璃化與針對容易懸浮之微小顆粒底泥則以改良式凝膠過濾法進行去除。三項技術研發均已顯現成效，磁性活性碳經證實對砷及汞重金屬具有良好吸附效果且遵循擬二階動力方程式，添加於底泥後之較佳回收時間為 1 至 4 小時之間，Aroclor1254 之最佳去除率可達 81.9%。電磁感應加熱玻璃化之重金屬可固定 97.0-100.0% 之重金屬，1400°C 下直接玻璃化法經測試三處之底泥均能達到標準，進一步改良添加玻璃砂方法可將溫度進一步降至 1000°C，經測試三處底泥樣品，也均能達到標準。改良之凝膠已可初步分離粒徑不同之底泥顆粒，對 25 μm 以下之顆粒去除率可達 85%。

茲將各項技術之適用情況及其優缺點詳列如附錄三所示。由此表可見，本計畫與之前研發技術最大之差異在於利用原理、所需要投入材料、機具與能量相對較低，所需時間較短，且利用非生物整治技術之快速但成本較高與生物技術之分解速率較慢但成本較低之特性，在初期以非生物處理方快速降低其較高濃度，較低濃度則交由微生物進行後續降解處理。本技術兼採兩種技術之長，試圖以其最佳之互補形式進行污染場址整治，同時節省時間及節省經費，並且達成污染整治目標。

5.9. 本專案衍生技術專利延續辦理情形

本專案歷年衍生之專利技術共有 8 件，已獲專利 8 件，申請中 1 件，如表 5-9 所示。前一年度計畫之第一項專利底泥玻璃化方法之申請經過與專利事務所多次討論終於定案，確認將對 800-1600°C 之範圍進行專利權利項請求，業於 105 年 5 月 14 前正式送達經濟部智慧財產局，業於 106 年 2 月獲得發明專利；第二項專利之以改良式凝膠進行底泥顆粒分離之方法也在 105 年初有突破性進展，已經可以在 24 秒內完成至少 85% 以上之粒徑在 25 μm 以下之底泥之截留，小於 25 μm 、25~45 μm 與大於 45 μm 之玻璃砂，各進樣 0.5 g 經過分離後之粒徑分布與時間關係如圖 5-35 所示。假設在 25 μm 以下之底泥顆粒具有 90% 之疏水性有機污染物質量吸附（國內某場址之特殊情況），此方法將可望在單次操作達到 75% 以上之去除率，此專利申請之初稿已經送專利事務所完成修訂，業於 105 年 5 月 30 日前正式送達經濟部智慧財產局並於 106 年 10 月 21 日獲得發明專利。105-106 年執行土基會補助計畫產出之結合現地相反轉與生物還原脫氯整治底泥中疏水性有機污染物之技術，業於 108 年 5 月 1 日獲得專利。107-108 年執行土基會補助

表 5-9 本研究團隊執行本專案衍生之專利辦理情形

專利項次及名稱	證書字號	計畫相關性說明	期 限
1. 乳化液作為土壤、地下水、底泥及其他環境介質之整治用劑	發明第 I511935 號	98 年度開發型產學合作計畫(實驗室) 99 年土基會委託科技計畫(模場)	2015/12/11-203 0/04/29
2. 環境介質整治方法	發明第 I478876 號	102 年土基會委託科技計畫	2015/04/01-203 3/01/09
3. 環境整治用乳化原液、及受污染環境之整治方法	發明第 I558671 號	103 年土基會委託科技計畫	2016/11/21-203 5/1/15
4. 微流體通道型 SERS 檢測用基材之製備方法、探針型 SERS 檢測用基材之製備方法、平面型 SERS 檢測用基材之製備方法、及有機污染物之檢測方法	發明第 I579554 號	103 年土基會委託科技計畫	2017/04/21- 2035/07/05
5. 污染底泥玻璃化方法	發明第 I571444 號	104 年土基會科研模場專案補助計畫	2017/02/21-203 6/5/11
6. 污染底泥之凝膠分離方法	發明第 I602606 號	104 年土基會科研模場專案補助計畫	2017/10/21- 2036/05/29
7. 適用於整治污染底泥之相反轉型乳化液、及污染底泥之整治方法	發明第 I658008 號	105-106 年土基會科研模場專案補助計畫	2019/05/01- 2037/11/16
8. 土壤現地玻璃化轉換裝置、以及玻璃瀝清組合物	已獲專利，領證中	107-108 年土基會科研模場專案補助計畫	-
9. 污染土壤轉化為環保多孔材方法	申請中	107-108 年土基會科研模場專案補助計畫	-



計畫產出之污染土壤現地玻璃化技術已經核定獲得中華民國專利，目前辦理領證中；另有一項將重金屬污染土壤轉化為具價值之環保多孔材方法目前申請專利中，預計明年應可再獲得一項專利。

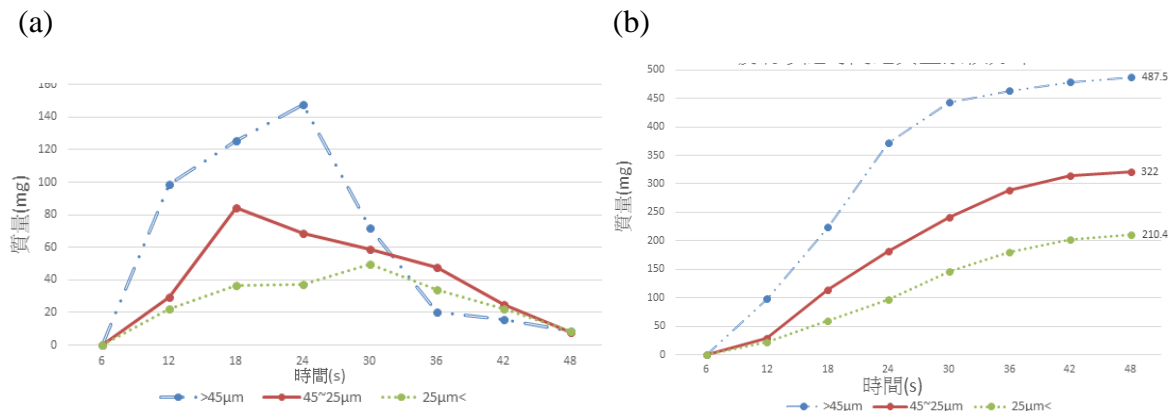


圖 5-35 不同粒徑玻璃砂之出流質量圖

5.10. 結論

本計畫執行至今，初步結論條列如下：

1. 二仁溪底泥之初次取樣分析結果顯示目前二仁溪中 PBDEs 污染仍然嚴重，其中 BDE-209 之濃度最高已經超過 21,000 $\mu\text{g/kg}$ ，單一深層管柱之平均濃度可達 6,818 $\mu\text{g/kg}$ ，在全球檢測濃度均屬名列前茅，實有進一步進行健康風險評估與整治可行性評估之必要。
2. 桃園 PBDEs 污染土壤採樣檢測結果顯示，其 BDE-209 濃度在過去 5 年多來並無下降趨勢，顯示 BDE-209 污染之持久性與相當低之移動性。其單一坵塊之平均濃度為 685 $\mu\text{g/kg}$ ，雖為二仁溪底泥平均濃度之 1/10，但 PBDEs 屬於類雌激素之環境荷爾蒙，其濃度在 ppt (ng/kg) 即有可能影響暴露之生物，仍須謹慎以對；且現場土壤中濃度在過去 5 年中均未顯著下降，但在實驗室中 70 天內即可去除 50% 以上，顯示工程干預之效果非常顯著。
3. 馴養測試結果發現對 BDE-209 而言，二仁溪底泥之菌群較桃園 PBDEs 污染場址菌群及其他農地菌群更能有效解 BDE-209，此可能與底泥中之 BDE-209 濃度較高且已有長期污染有關。對 BaP 而言，也仍以二仁溪底泥之菌群較佳。
4. 70 天土壤批次實驗可降解 BDE-209 達 52%，BaP 達 57%；底泥批次實驗 70 天內可去除 93% 之 BDE-209，BaP 則達 24%，兩目標污染物在不同環境介質中可降解程度有相反之趨勢，此可能與土壤批次實驗室在開放之情形下進行有關。



5. 底泥管柱實驗之 ISPIE 操作可去除添加及風化之 BDE-209 均約 40%，BaP 則分別為 4 及 -20%，負值之產生可能與熱乳化液造成溶解度增加但未能有效回收所致，BirD 部分截至第 70 天，BDE-209 已經可去除約 65%；總去除率可達 79%，此結果已經優於以往 PCBs 在實驗室管柱實驗結果。
6. NGS 資料分析結果顯示：土壤馴養實驗結果最佳之 ERR 菌群相當單一，但經過批次實驗後，較佳組別之菌種數目呈現先增加再減少之趨勢，底泥批次實驗中表現最佳者也有類似情況。
7. PCA 分析可以提供增強效果之關鍵菌群，目前所確認之菌種之屬為 *Bacteroides* spp.、*Shewanella* spp.、*Arcobacter* spp.、*Asteroleplasma* sp.、*Lentimicrobium* spp.、*Sphaerochaeta* sp.、*Caproiciproducens* sp.、*Marinomonas* sp.。其中 *Shewanella* spp.、*Sphaerochaeta* spp.、*Bacteroides* spp. 可能具有直接降解 BDE-209 之能力。其餘可能是輔助之發酵菌群，如 *Arcobacter* spp.、*Lentimicrobium* spp.、及 *Caproiciproducens* sp.；而 *Marinomonas* sp. 之角色並不明確。
8. 本計畫已鑑別出對 BDE-209 具有有效分解能力菌種及菌群，目前菌存在於完成馴養之菌群中，適合的操作條件也已經於田口批次試驗定義完成，部分已經經過管柱實驗驗證。

5.11. 主要建議意見及未來或後續執行建議

針對本計畫之執行所獲得之經驗與國際間發展方向，整理出建議事項說明如表 5-10 及 5-11 所示。

表 5-10 立即可行建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	鑒於我國底泥中 PBDEs 濃度過高卻尚未進行法規管制，恐有害國人身體健康並危及未來世代繁衍，建議將多溴二苯醚納入目前之「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制項目中。
2.	建議建立我國土水環境生物質體庫，以掌握土壤、地下水及底泥中具有高度降解目標污染物之本土菌種及菌群基因資料大型數據庫 (data warehouse)，並利用生物資訊學與生物統計技術進行高效率資料驅動型式 (data-driven) 之研發，可望建立台灣自有之 environmental genomics 專家群，提升國內廠商之生物整治能力。



表 5-11 中長程建議意見及未來或後續執行建議

項次	建議意見
1.	建議針對我國養殖池底泥、近海河口底泥、埤塘底泥進行長期採樣檢測、監測、風險評估、復育與整治技術研發，並建立全國資料庫。
2.	建議政策配合土壤與底泥污染物經加工作為大宗工業產品有用資材之循環經濟建立。
4.	ISPIE/BiRD 技術對大多數持有性有機污染物與地下水中 NAPL 污染整治均顯示效果極佳，可建立通用技術平台。



參考文獻

- Adriaens, P., Li, M.Y., Michalak, A.M., 2006. Scaling methods of sediment bioremediation processes and applications. *Engineering in Life Sciences* 6, 217-227.
- Agarwal, V., Miles, Z.D., Winter, J.M., Eustáquio, A.S., El Gamal, A.A., Moore, B.S., 2017. Enzymatic Halogenation and Dehalogenation Reactions: Pervasive and Mechanistically Diverse. *Chemical Reviews* 117, 5619-5674.
- Allchin, C.R., Boer, J.d., 2001. Results of a comprehensive survey for PBDEs in the River Tees. UK, *Organohal. Compds.* 52, 30-34.
- Allchin, C.R., Law, R.J., Morris, S., 1999. Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environmental Pollution* 105, 197-207.
- An, T., Chen, J., Li, G., Ding, X., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., O'Shea, K.E., 2008. Characterization and the photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts: Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Catalysis Today* 139, 69-76.
- Bahadur, N.P., Shiu, W.-Y., Boocock, D.G.B., Mackay, D., 1997. Temperature dependence of octanol–water partition coefficient for selected chlorobenzenes. *Journal of Chemical & Engineering Data* 42, 685-688.
- Bai, M.D., 1999. Mechanism study and operating strategy of hydrogen production in anaerobic biological process, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.
- Balson, T., Felix, M.S.B., 1995. Biodegradability of nonionic surfactants, In: Karsa, D.R., Porter, M.R. (Eds.), *Biodegradability of surfactants*. Chapman & Hall, London, UK, pp. 204-230.
- Braun, A.C., Ilko, D., Merget, B., Gieseler, H., Germershaus, O., Holzgrabe, U., Meinel, L., 2015. Predicting critical micelle concentration and micelle molecular weight of polysorbate 80 using compendial methods. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 94, 559-568.
- Brunner, W., Staub, D., Leisinger, T., 1980. Bacterial Degradation of Dichloromethane. *Appl. Environ. Microbiol.* 40, 950-958.
- Burgess, R.M., Perron, M.M., Friedman, C.L., Suuberg, E.M., Pennell, K.G., Cantwell, M.G., Pelletier, M.C., Ho, K.T., Serbst, J.R., Ryba, S.A., 2009. Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environmental toxicology and chemistry* 28, 26-35.
- Buser, H.R., 1986. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environmental Science & Technology* 20, 404-408.
- Buxton, H., 2006. Emerging contaminants in our water resources: Research–assessment–monitoring., *Proceedings of the New Jersey Water Monitoring and Assessment Technical Workshop*, New Jersey.
- Camp, T.R., Stein, P.C., 1943. Velocity gradients and internal work in fluid motion. *Journal of the Boston Society of Civil Engineers.* 30, 219-237.
- CCME, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Introduction. Updated., *Canadian environmental quality guidelines*, 1999. Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Canada.
- CEPA, 2006. Ecological screening assessment report on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), In: Agency,



參考文獻

- C.E.P. (Ed.), Canada Environmental Registry™. Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, pp. 4-7.
- Chang, F.-Y., Lin, C.-Y., 2004. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 33-39.
- Chang, S.-C., Chiang, P.-Y., Yu, Y.-H., Chen, T.-W., Luo, Y.-S., Tsai, L.-C., Yu, K.-C., 2014. Soybean oil nanoemulsion and magnetite nanoparticle as remediation enhancers for river sediment: from lab to field. *Journal of Soil and Groundwater Remediation* 1, 141-164.
- Chang, S.-C., Lee, S.-K., Chen, T.-W., 2019a. Effective removal of Aroclor 1254 and hexachlorobenzene in river sediments by coupling in situ phase-inversion emulsification with biological reductive dechlorination. *Journal of Contaminant Hydrology* 221, 108-117.
- Chang, S.-C., Lin, S.-J., Chen, T.-W., Lin, Y.-T., 2012a. A biocide-free mineral oil nanoemulsion exhibiting strong bactericidal activity against *Mycobacterium immunogenum* and *Pseudomonas aeruginosa*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 70, 66-73.
- Chang, S.-C., Wang, W.-T., Chen, Y.-J., Chen, T.-W., Chiang, P.-Y., Lo, Y.-S., 2017. Emulsion-enhanced recovery and biodegradation of decabrominated diphenyl ether in river sediments. *Journal of Soils and Sediments* 17, 1197-1207.
- Chang, S.-C., Wu, M.-H., Chen, T.-W., 2020. Emulsion-enhanced remediation of lindane and DDT in soils. *Journal of Soils and Sediments*.
- Chang, S.-C., Yeh, C.-W., Lee, S.-K., Chen, T.-W., Tsai, L.-C., 2019b. Efficient remediation of river sediments contaminated by polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene by coupling *in situ* phase-inversion emulsification and biological reductive dechlorination. *International Biodeterioration & Biodegradation* 140, 133-143.
- Chang, S.-C., Yu, Y.-H., Li, C.-H., Wu, C.-C., Lei, H.-Y., 2012b. Highly Efficient Arsenic Removal Using a Composite of Ultrafine Magnetite Nanoparticles Interlinked by Silane Coupling Agents. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 9, 3711-3723.
- Chao, H.-R., Wang, S.-L., Lee, W.-J., Wang, Y.-F., Päpke, O., 2007. Levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from central Taiwan and their relation to infant birth outcome and maternal menstruation effects. *Environment International* 33, 239-245.
- Cheng, J.-O., Cheng, Y.-M., Chou, C.-T., Hsiao, Y.-C., Ko, F.-C., Chen, T.-H., 2008. Protein Expression Profile in Juvenile Zebrafish (*Danio rerio*) Exposed to PBDE-47. *Platax* 5, 39-46.
- Cheng, J.-O., Ko, F.-C., 2018. Occurrence of PBDEs in surface sediments of metropolitan rivers: Sources, distribution pattern, and risk assessment. *Science of The Total Environment* 637-638, 1578-1585.
- Chou, T.-H., Ou, M.-H., Wu, T.-Y., Chen, D.-Y., Shih, Y.-h., 2019. Temporal and spatial surveys of polybromodiphenyl ethers (PBDEs) contamination of soil near a factory using PBDEs in northern Taiwan. *Chemosphere* 236, 124117.
- Cornelissen, G., van Noort, P.C.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1997. Temperature Dependence of Slow Adsorption and Desorption Kinetics of Organic Compounds in Sediments. *Environmental Science & Technology* 31, 454-460.
- Coulibaly, K.M., Long, C.M., Borden, R.C., 2006. Transport of Edible Oil Emulsions in Clayey Sands:



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

- One-Dimensional Column Results and Model Development. *Journal of Hydrologic Engineering* 11, 230-237.
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M., 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives* 109, 49-68.
- DeCarlo, V., 1979. Studies on brominated chemicals in the environment. *Ann NY Acad Sci* 320, 678-681.
- Deng, D., Guo, J., Sun, G., Chen, X., Qiu, M., Xu, M., 2011. Aerobic debromination of deca-BDE: Isolation and characterization of an indigenous isolate from a PBDE contaminated sediment. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65, 465-469.
- Di, P., Chang, D.P.Y., Dwyer, H.A., 2002. Modeling of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using steam. *Environmental Science & Technology* 36, 1845-1850.
- Dodder, N.G., Strandberg, B., Hites, R.A., 2001. Concentrations and Spatial Variations of Polybrominated Diphenyl Ethers and Several Organochlorine Compounds in Fishes from the Northeastern United States. *Environmental Science & Technology* 36, 146-151.
- Dye, J.A., Venier, M., Zhu, L., Ward, C.R., Hites, R.A., Birnbaum, L.S., 2007. Elevated PBDE Levels in Pet Cats:??Sentinels for Humans? *Environmental Science & Technology* 41, 6350-6356.
- Edwards, E.A., Grbić-Galić, D., 1994. Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. *Appl Environ Microbiol* 60, 313-322.
- Frederiksen, M., Vorkamp, K., Thomsen, M., Knudsen, L.E., 2009. Human internal and external exposure to PBDEs - A review of levels and sources. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 109-134.
- Gerecke, A.C., Giger, W., Hartmann, P.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Schmid, P., Zennegg, M., Kohler, M., 2006. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 64, 311-317.
- Guan, Y.-F., Wang, J.-Z., Ni, H.-G., Zeng, E.Y., 2009. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate. *Environmental Pollution* 157, 618-624.
- Haritash, A.K., Kaushik, C.P., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1-15.
- He, J.-z., Robrock, K.R., Alvarez-Cohen, L., 2006. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). *Environmental Science & Technology* 40, 4429-4434.
- Hendrickson, E.R., Payne, J.A., Young, R.M., Starr, M.G., Perry, M.P., Fahnestock, S., Ellis, D.E., Ebersole, R.C., 2002. Molecular analysis of *Dehalococcoides* 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North America and Europe. *Appl Environ Microbiol* 68, 485-495.
- Hites, R.A., 2004. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations. *Environmental Science & Technology* 38, 945-956.
- Hotchkiss, A.K., Rider, C.V., Blystone, C.R., Wilson, V.S., Hartig, P.C., Ankley, G.T., Foster, P.M., Gray, C.L., Gray, L.E., 2008. Fifteen Years after "Wingspread"--Environmental Endocrine Disrupters and Human and Wildlife Health: Where We are Today and Where We Need to Go. *Toxicol. Sci.* 105, 235-259.
- Hu, M., Zhang, Y., Liu, Y., Wang, X., Wong, P.-K., 2013. Effect of different nutrients on the anaerobic



參考文獻

- degradation of trichloroethene at optimal temperature. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85, 103-107.
- Iasur-Kruh, L., Ronen, Z., Arbeli, Z., Nejdat, A., 2010. Characterization of an enrichment culture debrominating tetrabromobisphenol A and optimization of its activity under anaerobic conditions. *J Appl Microbiol* 109, 707-715.
- Ikonomou, M.G., Rayne, S., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 2: Potential effects on a unique aquatic system. *Journal of Environmental Engineering & Science* 4, 369-383.
- Jhong, Y.-J., Ding, W.-H., 2008. Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Coastal and River Sediments by Pressurized Liquid Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society* 55, 335-344.
- Jian-fei, P., Jun-wen, R., Yong-mei, S., Jing, H., Wen-xin, L., Shu, T., 2009. Preliminary Study on Desorption Procedures of Typical PBDE from Natural Soils. *Journal of Agro-Environment Science* 28, 1404-1409.
- Jiang, J.-J., Lee, C.-L., Fang, M.-D., Ko, F.-C., Baker, J.E., 2011. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in sediments of southwest Taiwan: Regional characteristics and potential sources. *Marine Pollution Bulletin* 62, 815-823.
- Jonker, M.T.O., Suijkerbuijk, M.P.W., Schmitt, H., Sinnige, T.L., 2009. Ecotoxicological Effects of Activated Carbon Addition to Sediments. *Environmental Science & Technology* 43, 5959-5966.
- Juhasz, A.L., Naidu, R., 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57-88.
- K, N., L, A., B, J., P, J., K, L., U, S., 1992. Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24, 1721-1730.
- Kanaly, R.A., Bartha, R., 1999. Cometabolic mineralization of benzo[a]pyrene caused by hydrocarbon additions to soil. *Environmental toxicology and chemistry* 18, 2186-2190.
- Keum, Y.-S., Li, Q.X., 2005. Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Zerovalent Iron. *Environmental Science & Technology* 39, 2280-2286.
- Kim, B.-C., Seung Jeon, B., Kim, S., Kim, H., Um, Y., Sang, B.-I., 2015. *Caproiciproducens galactitolivorans* gen. nov., sp. nov., a bacterium capable of producing caproic acid from galactitol, isolated from a wastewater treatment plant. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 65, 4902-4908.
- Kim, C., Hsieh, Y.-L., 2001. Wetting and absorbency of nonionic surfactant solutions on cotton fabrics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188, 385-397.
- Kim, Y.-M., Nam, I.-H., Murugesan, K., Schmidt, S., Crowley, D., Chang, Y.-S., 2007. Biodegradation of diphenyl ether and transformation of selected brominated congeners by *Sphingomonas* sp. PH-07. *Applied Microbiology and Biotechnology* 77, 187-194.
- Kong, W.-Q., Lin, J.-Y., He, X., Cheng, Y.-Y., Zhang, X.-S., Deng, G.-Z., Han, R.-S., Wu, C., 2017. Reduction pathway and mechanism of chloronitrobenzenes synergistically catalyzed by bioPd and *Shewanella*



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

- oneidensis MR-1 assisted by calculation. *Chemosphere* 187, 62-69.
- Krumholz, L.R., 1997. *Desulfuromonas chloroethenica* sp. nov. Uses Tetrachloroethylene and Trichloroethylene as Electron Acceptors. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 47, 1262-1263.
- Kwon, T.-S., Yang, J.-S., Baek, K., Lee, J.-Y., Yang, J.-W., 2006. Silicone emulsion-enhanced recovery of chlorinated solvents: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 136, 610-617.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environmental Science & Technology* 40, 6247-6254.
- Lacorte, S., Guillamon, M., Martinez, E., Viana, P., Barcelo, D., 2003. Occurrence and Specific Congener Profile of 40 Polybrominated Diphenyl Ethers in River and Coastal Sediments from Portugal. *Environmental Science & Technology* 37, 892-898.
- Li, A., Rockne, K.J., Sturchio, N., Song, W., Ford, J.C., Buckley, D.R., Mills, W.J., 2006. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 4. Influencing Factors, Trends, and Implications. *Environmental Science & Technology* 40, 7528-7534.
- Li, A., Tai, C., Zhao, Z., Wang, Y., Zhang, Q., Jiang, G., Hu, J., 2007. Debromination of Decabrominated Diphenyl Ether by Resin-Bound Iron Nanoparticles. *Environmental Science & Technology* 41, 6841-6846.
- Liang, X., Molenda, O., Tang, S., Edwards, E.A., 2015. Identity and Substrate Specificity of Reductive Dehalogenases Expressed in Dehalococcoides-Containing Enrichment Cultures Maintained on Different Chlorinated Ethenes. *Appl Environ Microbiol* 81, 4626-4633.
- Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Wezel, A.P.v., 2001. Technical evaluation of the intervention values for soil/sediment and groundwater. human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Netherland.
- Lilienthal, H., Hack, A., Roth-H 辨 rer, A., Grande, S.W., Talsness, C.E., 2006. Effects of developmental exposure to 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (PBDE-99) on sex steroids, sexual development, and sexually dimorphic behavior in rats. *Environmental Health Perspectives* 114, 194-201.
- Long, C.M., Borden, R.C., 2006. Enhanced reductive dechlorination in columns treated with edible oil emulsion. *Journal of Contaminant Hydrology* 87, 54-72.
- Lu, Q., Zou, X., Liu, J., Liang, Z., Shim, H., Qiu, R., Wang, S., 2020. Inhibitory effects of metal ions on reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls and perchloroethene in distinct organohalide-respiring bacteria. *Environment International* 135, 105373.
- Mackay, D., Hickie, B., 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. *Chemosphere* 41, 681-692.
- Madigan, M.T., Bender, K.S., Buckley, D.H., W.M., S., Stahl, D.A., 2019. Brock biology of microorganisms, 15th ed. Pearson Education Limited, London.
- Mao, X., Polasko, A., Alvarez-Cohen, L., 2017. Effects of sulfate reduction on trichloroethene dechlorination by Dehalococcoides-containing microbial communities. *Appl Environ Microbiol* 83, e03384-03316.
- Mason, G., Graves, S.M., Wilking, J.N., Lin, M.Y., 2006. Extreme emulsification: formation and structure of



- nanoemulsions *Condensed Matter Physics* 9, 193-199.
- Matturro, B., Pierro, L., Frascadore, E., Petrangeli Papini, M., Rossetti, S., 2018. Microbial Community Changes in a Chlorinated Solvents Polluted Aquifer Over the Field Scale Treatment With Poly-3-Hydroxybutyrate as Amendment. *Frontiers in Microbiology* 9.
- Matturro, B., Ubaldi, C., Rossetti, S., 2016. Microbiome dynamics of a polychlorobiphenyl (PCB) historically contaminated marine sediment under conditions promoting reductive dechlorination. *Frontiers in Microbiology* 7, 1502.
- McDonald, T.A., 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* 46, 745-755.
- Moeller, D.W., 2005. *Environmental Health*, Third ed. Harvard University Press, London, England.
- Mu, Y., Yu, H.-Q., Wang, G., 2007. Evaluation of three methods for enriching H₂-producing cultures from anaerobic sludge. *Enzyme and Microbial Technology* 40, 947-953.
- Mulligan, C.N., Fukue, M., Sato, Y., 2010. *Sediment contamination and sustainable remediation*. Taylor & Francis Group. LLC, London, UK.
- Nyholm, J.R., Norman, A., Norrgren, L., Haglund, P., Andersson, P.L., 2008. Maternal transfer of brominated flame retardants in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere* 73, 203-208.
- O'Driscoll, K., Robinson, J., Chiang, W.-S., Chen, Y.-Y., Kao, R.-C., Doherty, R., 2016. The environmental fate of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in western Taiwan and coastal waters: evaluation with a fugacity-based model. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 13222-13234.
- Owen, W.F., Stuckey, D.C., Healy Jr, J.B., Young, L.Y., McCarty, P.L., 1979. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research* 13, 485-492.
- Owusu Apenten, R.K., Zhu, Q.-H., 1996. Interfacial parameters for selected Spans and Tweens at the hydrocarbon—water interface. *Food Hydrocolloids* 10, 27-30.
- Pacyniak, E., Hagenbuch, B., Klaassen, C.D., Lehman-McKeeman, L., Guo, G.L., 2011. Organic anion transporting polypeptides in the hepatic uptake of PBDE congeners in mice. *Toxicology and Applied Pharmacology* 257, 23-31.
- Peng, J.-H., Huang, C.-W., Weng, Y.-M., Yak, H.-K., 2007. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. *Chemosphere* 66, 1990-1997.
- Rayne, S., Ikonou, M.G., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in an advanced wastewater treatment plant. Part 1: Concentrations, patterns, and influence of treatment processes. *Journal of Environmental Engineering & Science* 4, 353-367.
- Rayne, S., Ikonou, M.G., Whale, M.D., 2003. Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research* 37, 551-560.
- Ren, N.-Q., Guo, W.-Q., Wang, X.-J., Xiang, W.-S., Liu, B.-F., Wang, X.-Z., Ding, J., Chen, Z.-B., 2008. Effects of different pretreatment methods on fermentation types and dominant bacteria for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 4318-4324.
- Robrock, K.R., Korytár, P., Alvarez-Cohen, L., 2008. Pathways for the anaerobic microbial debromination of polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science & Technology* 42, 2845-2852.
- Sakai, S.-i., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K., 2001. Combustion of



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

- brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, 519-531.
- Saleh, N., Sirk, K., Liu, Y., Phenrat, T., Dufour, B., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2007. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media. *Environmental Engineering Science* 24, 45-57.
- Sellström, U., Kierkegaard, A., Wit, C.d., Jansson, B., 1998. Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. *Environment Toxicology and Chemistry* 17, 1065-1072.
- Sharma, P.K., McCarty, P.L., 1996. Isolation and Characterization of a Facultatively Aerobic Bacterium That Reductively Dehalogenates Tetrachloroethene to cis-1,2-Dichloroethene. *Appl Environ Microbiol* 62, 761-765.
- Shimura, M., Mukerjee- Dhar, G., Kimbara, K., Nagato, H., Kiyohara, H., Hatta, T., 1999. Isolation and characterization of a thermophilic *Bacillus* sp. JF8 capable of degrading polychlorinated biphenyls and naphthalene. *FEMS Microbiology Letters* 178, 87-93.
- Shy, C.-G., Huang, H.-L., Chao, H.-R., Chang-Chien, G.-P., Cord blood levels of thyroid hormones and IGF-1 weakly correlate with breast milk levels of PBDEs in Taiwan. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*.
- Sun, B., Cole, J.R., Sanford, R.A., Tiedje, J.M., 2000. Isolation and characterization of *Desulfovibrio dechloracetivorans* sp. nov., a marine dechlorinating bacterium growing by coupling the oxidation of acetate to the reductive dechlorination of 2-chlorophenol. *Appl Environ Microbiol* 66, 2408-2413.
- Sun, L., Toyonaga, M., Ohashi, A., Turlousse, D.M., Matsuura, N., Meng, X.-Y., Tamaki, H., Hanada, S., Cruz, R., Yamaguchi, T., Sekiguchi, Y., 2016. *Lentimicrobium saccharophilum* gen. nov., sp. nov., a strictly anaerobic bacterium representing a new family in the phylum Bacteroidetes, and proposal of *Lentimicrobiaceae* fam. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 66, 2635-2642.
- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., Solans, C., 2004. Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 108-109, 303-318.
- Tadros, T.F., 2014. An introduction to surfactants. Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany.
- Tapie, N., Menach, K.L., Pasquaud, S., Elie, P., Devier, M.H., Budzinski, H., 2011. PBDE and PCB contamination of eels from the Gironde estuary: From glass eels to silver eels. *Chemosphere* 83, 175-185.
- Unknown, 2015. Sediments. USEPA, Washington D.C.
- van der Zaan, B., de Weert, J., Rijnaarts, H., de Vos, W.M., Smidt, H., Gerritse, J., 2009. Degradation of 1,2-dichloroethane by microbial communities from river sediment at various redox conditions. *Water Research* 43, 3207-3216.
- Vidal-Paruta, M.R., King, L.D., 1964. Critical Micelle Concentration of Nonionic Surfactants in Water and Carbon Tetrachloride. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 53, 1217-1220.
- Vonderheide, A.P., 2009. A review of the challenges in the chemical analysis of the polybrominated diphenyl ethers. *Microchemical Journal* 92, 49-57.
- Wang, B.-N., Yang, C.-F., Lee, C.-M., 2011. The factors influencing direct photohydrogen production and anaerobic fermentation hydrogen production combination bioreactors. *International Journal of Hydrogen*



- Energy 36, 14069-14077.
- Wang, C.C., Chang, C.W., Chu, C.P., Lee, D.J., Chang, B.-V., Liao, C.S., Tay, J.H., 2003. Using filtrate of waste biosolids to effectively produce bio-hydrogen by anaerobic fermentation. *Water Research* 37, 2789-2793.
- Wang, G., Wang, D.I.C., 1984. Elucidation of Growth Inhibition and Acetic Acid Production by *Clostridium thermoaceticum*. *Applied and Environmental Microbiology* 47, 294-298.
- Wang, Y.F., Wang, S.L., Chen, F.A., Chao, H.A., Tsou, T.C., Shy, C.G., P 鄺 ke, O., Kuo, Y.M., Chao, H.R., 2008. Associations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and dietary habits and demographic factors in Taiwan. *Food and Chemical Toxicology* 46, 1925-1932.
- Ward, J., Mohapatra, S.P., Mitchell, A., 2008. An overview of policies for managing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Great Lakes basin. *Environment International* 34, 1148-1156.
- White, G.F., Russell, N.J., Tidswell, E.C., 1996. Bacterial scission of ether bonds. *Microbiol Rev* 60, 216-232.
- Yang, C.-W., Huang, H.-W., Chang, B.-V., 2017a. Microbial communities associated with anaerobic degradation of polybrominated diphenyl ethers in river sediment. *Journal of Microbiology, Immunology and Infection* 50, 32-39.
- Yang, C.-W., Lee, C.-C., Ku, H., Chang, B.-V., 2017b. Bacterial communities associated with anaerobic debromination of decabromodiphenyl ether from mangrove sediment. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 5391-5403.
- Ye, D., Siddiqi, M.A., Maccubbin, A.E., Kumar, S., Sikka, H.C., 1995. Degradation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobilis*. *Environmental Science & Technology* 30, 136-142.
- Ye, L., Schilhabel, A., Bartram, S., Boland, W., Diekert, G., 2010. Reductive dehalogenation of brominated ethenes by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfotobacterium hafniense* PCE-S. *Environ Microbiol* 12, 501-509.
- Yen, J.H., Liao, W.C., Chen, W.C., Wang, Y.S., 2009. Interaction of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) with anaerobic mixed bacterial cultures isolated from river sediment. *Journal of Hazardous Materials* 165, 518-524.
- Yuan, S.Y., Chang, J.S., Yen, J.H., Chang, B.-V., 2001. Biodegradation of phenanthrene in river sediment. *Chemosphere* 43, 273-278.
- Zegers, B.N., Lewis, W.E., Booij, K., Smittenberg, R.H., Boer, W., de Boer, J., Boon, J.P., 2003. Levels of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe. *Environmental Science & Technology* 37, 3803-3807.
- Zhang, H., Hanada, S., Shigematsu, T., Shibuya, K., Kamagata, Y., Kanagawa, T., Kurane, R., 2000. *Burkholderia kururiensis* sp. nov., a trichloroethylene (TCE)-degrading bacterium isolated from an aquifer polluted with TCE. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 50, 743-749.
- Zhao, X., Zhang, H., Ni, Y., Lu, X., Zhang, X., Su, F., Fan, J., Guan, D., Chen, J., 2011. Polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Daliao River Estuary, China: Levels, distribution and their influencing factors. *Chemosphere* 82, 1262-1267.
- Zhu, X., Zhong, Y., Wang, H., Li, D., Deng, Y., Peng, P.a., 2019. New insights into the anaerobic microbial



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

- degradation of decabrominated diphenyl ether (BDE-209) in coastal marine sediments. *Environmental Pollution* 255, 113151.
- 田倩蓉, 2008. The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals. Environmental Protection Agency, Republic of China, Taipei.
- 江政傑, 2006. 台灣西南海域沉積物中持久性有機化合物含量分布之研究, 碩士論文, 國立中山大學, 高雄.
- 行政院環境保護署, 2012. 底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法, In: 行政院環境保護署 (Ed.), 14-0250. 行政院環境保護署, 台灣台北市.
- 行政院環境保護署環境檢驗所, 2005. 臺灣河魚生物濃縮檢測出溴化阻燃劑, 環保署將公告列管. 行政院環境保護署環境檢驗所.
- 余光昌, 凌慧紋, 2004. 生物淋溶處理河川底泥時 PAH 之釋出, 專題研究計畫成果報告 NCEE93-02 子計畫. 嘉南藥理科技大學, 台南, 台灣.
- 李輝煌, 2011. 田口方法：品質設計的原理與實務. 高立圖書有限公司, 台灣台北.
- 林佳燕, 蔡義誌, 林俐玲, 2009. 土壤粒徑分析實驗方法之比較. *水土保持學報* 41, 139-152.
- 林翊嘉, 2006. 廢棄家電與電腦處理業勞辜多溴聯苯醚暴露評估研究, 碩士論文, 國立成功大學, 台南.
- 凌永建, 賴萬豪, 2008. 工作及居家環境中多溴聯苯醚濃度分佈與曝露量評估, In: 嘉南藥理科技大學 (Ed.), 第五屆環境荷爾蒙健康效應國際學術研討會, 台南, 台灣.
- 張書奇, 陳姿文, 游雨涵, 林耀東, 2009. 植物油奈米乳化液在地下水層中傳輸現象探討, 中華民國環境工程學會第 21 屆年會. 中華民國環境工程學會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, p. 490.
- 陳立瑋, 2009. 經胎盤暴露 PBDE-47 影響子代成鼠自發行為、學習與記憶 碩士論文, 國立高雄第一科技大學, 高雄, 台灣.
- 陳重羽, 2005. 台灣地區主要河川多溴聯苯醚污染分布研究, 碩士論文, 國立成功大學, 台南.
- 彭瑞華, 2002. 環境基質中溴化戴奧辛及多溴聯苯醚之高解析度氣相層析質譜分析, 碩士論文, 中原大學, 中壢, 台灣.
- 廖怡芬, 林呈翰, 周希鈺, 張怡瑋, 李俊福, 2009. Aerobic biodegradation of deca-brominated diphenyl ether by novel group bacteria in soil/water systems, 中華民國環境工程學會 2009 土壤與地下水研討會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, p. 454.
- 戴侑宗, 2006. 奈米零價鐵還原降解十溴聯苯醚之研究, 國立中興大學, 台中.



附錄

(空白頁)



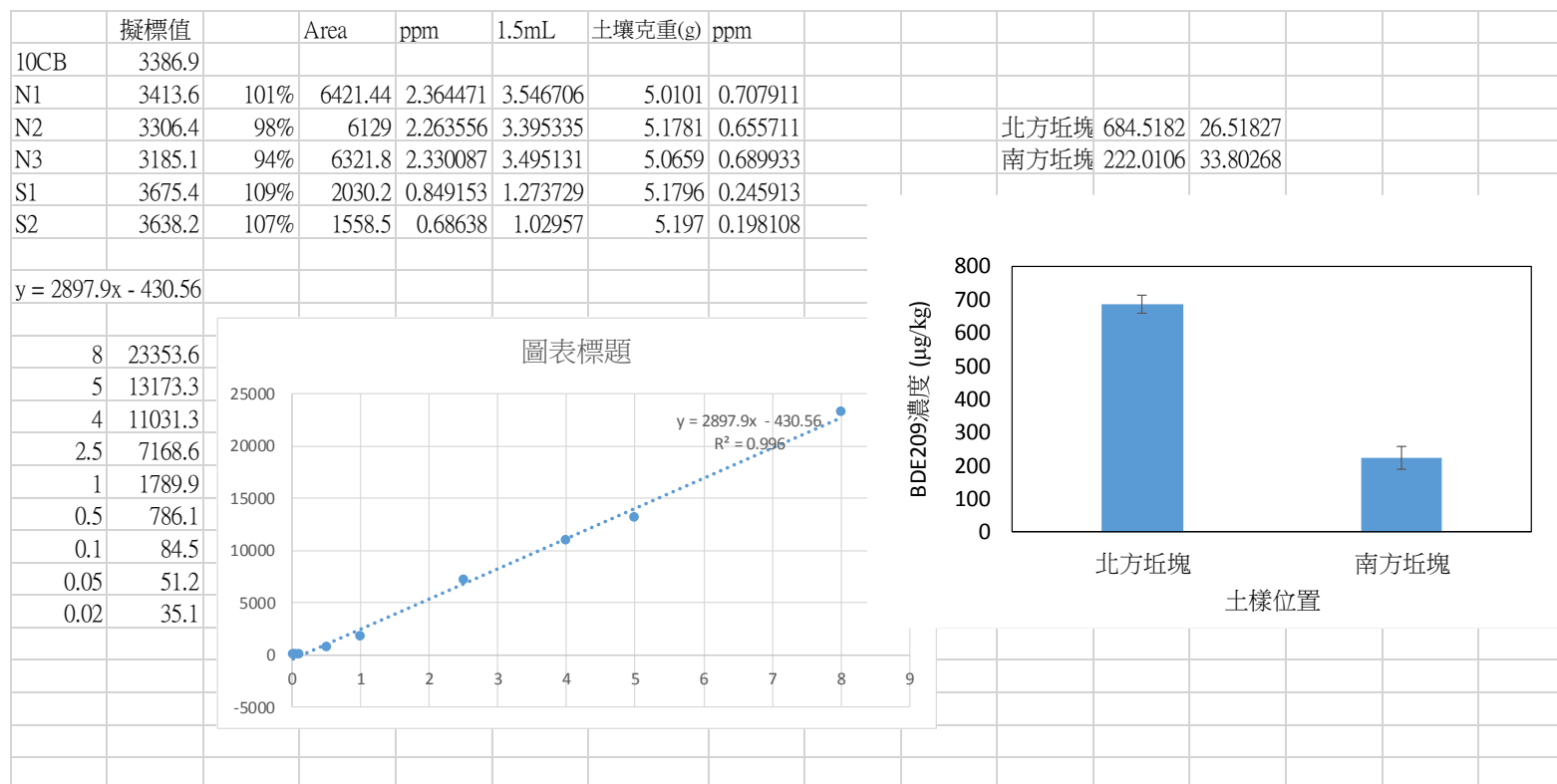
二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附 錄



附錄

(空白頁)



2. 底泥採樣分析資料

	鋁+土	土	鋁+乾土	含水率		L-1	土重	實際土重		area	ppm	real ppm		回收率			濃度(ppm)	深度(cm)		
L10-2	10.822	9.3878	7.9208	0.309039	0.690961		6.0044	4.148804		61714	32.16703	7.753327	超過	125			6.9702608	-10	10	
L20-2	9.5381	8.1103	7.2509	0.282012	0.717988		5.9068	4.241013		6531.4	3.603623	0.849708		107			0.5218321	-20	20	
L30-2	10.0143	8.6004	7.2639	0.319799	0.680201		6.4186	4.365938		3948.2	2.266517	0.519136		106			0.9937028	-30	30	
L40-2	10.1836	8.7573	7.3982	0.318066	0.681934		6.4355	4.388586		64844	33.78717	7.698874	超過	106			0.583111	-50	50	
L50-2	10.5021	9.0743		0.263183	0.736817		6.3126	4.651232		84655.4	44.04187	9.468861	超過	108			0.5737326	-60	60	
L60-2	11.6749	10.2322	9.0249	0.258986	0.741014		6.7286	4.985985		98406	51.15941	10.26064	超過	108			10.260643	-70	70	
L70-2	11.2728	9.8519	8.3014	0.301607	0.698393		6.7844	4.738179		4821.3	2.718448	0.573733		119			9.4688614	-80	80	
L80-2	11.5258	10.0968	6.891	0.459037	0.540963		6.9079	3.736922		3779.2	2.17904	0.583111		111			7.6988742	-90	90	
L90-2	11.3974	9.9649	7.4072	0.400425	0.599575		7.5756	4.542137									0.5191364	-100	100	
L100-2	9.4999	8.074	5.593	0.483887	0.516113		6.517	3.363511		6026.6	3.342331	0.993703		114			0.8497082	-110	110	
L110-2	11.6207	10.1871	7.906	0.364647	0.635353		6.8482	4.351021		3955.9	2.270503	0.521832		107			7.7533266	-120	120	
L120-2	10.0305	8.6085	6.6385	0.394029	0.605971		6.234	3.777622		50439.2	26.33101	6.970261	超過	123						
						M-1											10.548969	-10	10	
M10-2	11.2097	9.8068	8.3376	0.292868	0.707132		6.5395	4.624288		64641.1	33.68215	7.283747	超過				15.464401	-20	20	
M20-2	11.7217	10.2943	8.7203	0.291559	0.708441		6.2895	4.455737		19260.8	10.19257	2.287515		88			1.6587784	-30	30	
M30-2	11.3107	9.882	8.0363	0.33135	0.66865		6.5236	4.362006		2403.2	1.4668	0.336267		90			1.5797588	-40	40	
M40-2	10.7996	9.3727	7.8915	0.310273	0.689727		6.3017	4.34645		1634.7	1.069012	0.245951		104			1.8732103	-50	50	
M50-2	10.8237	9.4005	8.4182	0.255891	0.744109		7.1958	5.354462		135957.4	70.59662	13.18463	超過	109			21.005858	-60	60	
M60-2	10.5566	9.1225	7.9134	0.289745	0.710255		6.8593	4.871851		197278.5	102.3374	21.00586	超過	108			13.184633	-70	70	
M70-2	11.3533	9.925	7.9202	0.345904	0.654096		7.4607	4.880012		17229.8	9.141289	1.87321		115			0.2459506	-80	80	
M80-2	11.2303	9.8098	7.2494	0.405808	0.594192		5.9573	3.539777		10372.8	5.591994	1.579759		104			0.3362674	-90	90	
M90-2	11.254	9.8121	7.7248	0.359678	0.640322		6.36	4.072446		12620.2	6.755285	1.658778		120			2.2875153	-100	100	
M100-2	12.8964	11.4856	9.6235	0.284957	0.715043		6.9658	4.980848		148378.2	77.02583	15.4644	超過	115			7.2837469	-110	110	
M110-2	10.3588	8.9342	7.1732	0.356562	0.643438		6.4186	4.129968		83737.8	43.56691	10.54897	超過	121						

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

3. 菌群馴養資料

10CB		1728.8		3/6		3/13		3/20		10CB		9002.7		12843.6	
3/6	面積値	回収率	3/13	面積値	回収率	3/20	面積値	回収率	3/27	面積値	回収率	4/10	面積値	回収率	
2P1	12225.1	70.5%	2P1	16087.2	92.8%	2P1	13195.6	76.1%	2P1	7142.41	79.3%	2P1	11652.8	91%	
2P2	13704.4	79%	2P2	14281.2	82.4%	2P2	17875.9	103.2%	2P2	5881.7	65.3%	2P2	10637.2	83%	
2P3	11407	65.8%	2P3	13247.7	76.4%	2P3	16826.8	97.1%	2P3	9135.94	101.5%	2P3	13374.1	104%	
HP1	15888.5	92%	HP1	21255	122.7%	HP1	14126.7	81.5%	HP1	11919.8	132.4%	HP1	9274.9	72%	
HP2	15494.5	89.4%	HP2	13872.9	80.1%	HP2	13954.9	80.5%	HP2	6807.5	75.6%	HP2	10998.6	86%	
HP3	16655.6	96%	HP3	14377	83.0%	HP3	13408.9	77.4%	HP3	6709.7	74.5%	HP3	10524.1	82%	
TP1	16711.3	96.4%	TP1	14578.6	84.1%	TP1	12540.3	72.4%	TP1	8952.96	99.4%	TP1	9860.7	77%	
TP2	16723.7	97%	TP2	13804.8	79.7%	TP2	18492.7	106.7%	TP2	7928.84	88.1%	TP2	9923.5	77%	
TP3	15509.7	89.5%	TP3	11779.6	68.0%	TP3	14319	82.6%	TP3	10109.4	112.3%	TP3	10432.7	81%	
3/6	面積値	ppm	3/13	面積値	ppm	3/20	面積値	ppm	3/27	面積値	ppm	4/10	面積値	ppm	
2P1	2140.56	0.88724	2P1	1578.06	0.69313	2P1	473.36	0.31192	2P1	590.65	0.3524	2P1	296.81	0.251	
2P2	1026.65	0.50285	2P2	155.32	0.20217	2P2	720.484	0.3972	2P2	591.9	0.35283	2P2	9.92	0.152	
2P3	2200.21	0.90782	2P3	1320.88	0.60438	2P3	631.58	0.36652	2P3	345.48	0.26779	2P3	369.55	0.2761	
HP1	1551.96	0.68412	HP1	1679.82	0.72824	HP1	1299.7	0.59707	HP1	950.68	0.47663	HP1	518.2	0.3274	
HP2	1752.9	0.75346	HP2	801.88	0.42529	HP2	726.72	0.39935	HP2	687.62	0.38586	HP2	588.3	0.35159	
HP3	1524.67	0.67471	HP3	860.63	0.44556	HP3	131.85	0.19408	HP3	476.84	0.31312	HP3	521.68	0.3286	
TP1	764.9	0.41253	TP1	538.65	0.33445	TP1	571.2	0.34568	TP1	233.08	0.22901	TP1	171.33	0.2077	
TP2	683.07	0.38429	TP2	475.47	0.31265	TP2	87.11	0.17864	TP2	80.91	0.1765	TP2	78.89	0.1758	
TP3	1665.37	0.72326	TP3	1253.96	0.58129	TP3	622.35	0.36334	TP3	948.55	0.4759	TP3	591.44	0.35267	

4. 土壤批次實驗資料

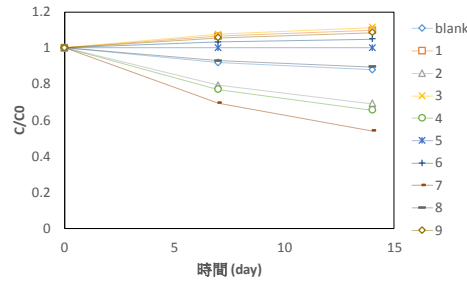
S/5	扣除水之重量			擬標值	回收率	Area	ppm(µg/n*1.5 mL)			ppm/g乾	平均	S/12	扣除水之重量			擬標值	回收率	Area	ppm(µg/n*1.5 mL)			ppm/g乾	平均	S/19	扣除水之重量			擬標值	回收率	Area	ppm(µg/n*1.5 mL)			ppm/g乾重土壤					
10CB	PBK-P3	8192.60	P4-P9	17981.50								10CB	PBK-P5	9688.16	P6-P9	#####								10CB	PBK-P5	9688.16	P6-P9	#####											
PBK1	3.28	4647.40			6.26	9.39	2.87					PBK1	4.89	10529.70	109%	37864.9	13.21	19.82	4.05					PBK1	4.89	10529.70	109%	37864.9	13.21	19.82	4.05					PBK1	4.54		
PBK2	2.35	7525.30	92%	32929.00	11.51	17.27	7.34					PBK2	4.97	9502.65	98%	28941.2	10.14	15.20	3.06	3.43				PBK2	4.97	9502.65	98%	28941.2	10.14	15.20	3.06					PBK2	4.57		
PBK3	3.11											PBK3	3.99	8576.35	89%	24011.5	8.43	12.65	3.17					PBK3	3.99	8576.35	89%	24011.5	8.43	12.65	3.17					PBK3	5.00		
P1-1	3.93	9978.20	122%	40708.90	14.20	21.29	5.41					P1-1	5.07	9786.46	101%	25801.3	9.05	13.58	2.68					P1-1	5.07	9786.46	101%	25801.3	9.05	13.58	2.68					P1-1	4.32		
P1-2	4.11	9918.90	121%	92028.00	31.91	47.86	11.64					P1-2	4.73	11655.00	120%	42886.9	14.95	22.42	4.74	3.20				P1-2	4.73	11655.00	120%	42886.9	14.95	22.42	4.74					P1-2	4.05		
P1-3	4.19	7023.70	86%	44295.40	15.43	23.15	5.52					P1-3	4.86	9545.94	99%	20031.3	7.06	10.59	2.18					P1-3	4.86	9545.94	99%	20031.3	7.06	10.59	2.18					P1-3	4.11		
P2-1	4.36	9750.38	119%	60418.50	21.00	31.50	7.22					P2-1	4.76	11707.90	121%	58841.2	20.45	30.68	6.44					P2-1	4.76	11707.90	121%	58841.2	20.45	30.68	6.44					P2-1	4.32		
P2-2	3.89	9793.49	120%	60370.50	20.98	31.47	8.09					P2-2	4.78	9220.94	95%	37199.3	12.99	19.48	4.08	6.50				P2-2	4.78	9220.94	95%	37199.3	12.99	19.48	4.08					P2-2	4.33		
P2-3	3.97	9809.40	120%	60915.20	21.17	31.75	8.01					P2-3	4.72	13004.80	134%	81519.2	28.28	42.42	8.99					P2-3	4.72	13004.80	134%	81519.2	28.28	42.42	8.99					P2-3	4.91		
P3-1	3.56	9843.50	120%	25462.50	8.94	13.40	3.77					P3-1	4.45	9522.43	98%	21893.7	7.70	11.56	2.60					P3-1	4.45	9522.43	98%	21893.7	7.70	11.56	2.60					P3-1	4.61		
P3-2	3.56	9815.00	120%	27277.90	9.56	14.34	4.03					P3-2	4.47	11451.80	118%	25893.7	9.08	13.63	3.05	3.65				P3-2	4.47	11451.80	118%	25893.7	9.08	13.63	3.05					P3-2	4.56		
P3-3	4.03	7229.00	88%	28715.70	10.06	15.09	3.75					P3-3	4.55	10868.70	112%	46130.8	16.07	24.10	5.29					P3-3	4.55	10868.70	112%	46130.8	16.07	24.10	5.29					P3-3	4.30		
P4-1	5.01	9152.05	51%	39307.70	13.71	20.57	4.11					P4-1	4.60	8592.91	89%	22983.6	8.08	12.12	2.64					P4-1	4.60	8592.91	89%	22983.6	8.08	12.12	2.64					P4-1	5.24		
P4-2	4.59	9737.51	54%	38058.10	13.28	19.92	4.34					P4-2	4.25	13789.80	142%	81084.4	28.13	42.19	9.93	5.24				P4-2	4.25	13789.80	142%	81084.4	28.13	42.19	9.93					P4-2	4.62		
P4-3	4.18	10730.80	60%	56582.50	19.67	29.51	7.05					P4-3	4.63	9650.93	100%	27757	9.73	14.59	3.15					P4-3	4.63	9650.93	100%	27757	9.73	14.59	3.15					P4-3	4.59		
P5-1	4.16	8869.50	49%	36644.20	12.79	19.19	4.62					P5-1	4.25	9998.56	103%	20689	7.29	10.93	2.57					P5-1	4.25	9998.56	103%	20689	7.29	10.93	2.57					P5-1	3.04		
P5-2	4.56	3350.64	19%	13202.70	4.70	7.06	1.55					P5-2	3.71	8132.94	84%	12506.4	4.46	6.70	1.81	2.02				P5-2	3.71	8132.94	84%	12506.4	4.46	6.70	1.81					P5-2	3.17		
P5-3	4.62	6776.50	38%	22428.50	7.89	11.83	2.56					P5-3	4.65	11094.80	115%	14756.8	5.24	7.86	1.69					P5-3	4.65	11094.80	115%	14756.8	5.24	7.86	1.69					P5-3	3.45		
P6-1	4.09	9714.00	54%	35982.60	12.57	18.85	4.60					P6-1	4.83	6750.80	60%	33270.3	11.63	17.44	3.61					P6-1	4.83	6750.80	60%	33270.3	11.63	17.44	3.61					P6-1	4.16		
P6-2	4.35	11162.00	62%	56924.50	19.79	29.69	6.83					P6-2	4.85	7797.69	69%	21923.5	7.71	11.57	2.38	3.38				P6-2	4.85	7797.69	69%	21923.5	7.71	11.57	2.38					P6-2	4.34		
P6-3	4.67	9652.30	54%	21563.80	7.59	11.38	2.44					P6-3	4.43	9770.52	87%	35039.4	12.24	18.36	4.14					P6-3	4.43	9770.52	87%	35039.4	12.24	18.36	4.14					P6-3	4.53		
P7-1	3.05	10614.50	59%	20647.60	7.27	10.91	3.58					P7-1	4.39	10396.30	93%	18939.3	6.68	10.03	2.28					P7-1	4.39	10396.30	93%	18939.3	6.68	10.03	2.28					P7-1	2.97		
P7-2	3.03	11210.10	62%	41172.20	14.36	21.53	7.12					P7-2	1.78	11405.10	102%	20161.5	7.75	11.62	6.54	5.64				P7-2	1.78	11405.10	102%	20161.5	7.75	11.62	6.54					P7-2	3.84		
P7-3	3.06	9249.40	51%	38277.20	13.36	20.04	6.54					P7-3	1.29	11319.30	101%	19653.7	6.93	10.40	8.08					P7-3	1.29	11319.30	101%	19653.7	6.93	10.40	8.08					P7-3	3.51		
P8-1	3.75	10855.30	60%	44085.90	15.36	23.04	6.14					P8-1	3.96	9023.88	80%	19652.7	6.93	10.40	2.62					P8-1	3.96	9023.88	80%	19652.7	6.93	10.40	2.62					P8-1	3.09		
P8-2	3.33	9297.00	52%	36714.90	12.82	19.23	5.77					P8-2	4.18	6307.64	56%	10782.9	3.87	5.80	1.39	2.29				P8-2	4.18	6307.64	56%	10782.9	3.87	5.80	1.39					P8-2	3.45		
P8-3	3.48	11091.00	62%	48848.80	17.01	25.51	7.34					P8-3	3.87	11193.30	100%	20925.8	7.37	11.05	2.85					P8-3	3.87	11193.30	100%	20925.8	7.37	11.05	2.85					P8-3	4.13		
P9-1	3.79	11961.70	67%	28239.50	9.89	14.84	3.92					P9-1	4.55	9761.03	87%	23386	8.22	12.33	2.71					P9-1	4.55	9761.03	87%	23386	8.22	12.33	2.71					P9-1	4.47		
P9-2	4.62	11670.20	65%	42573.20	14.84	22.26	4.81					P9-2	4.48	10724.90	96%	31511.4	11.02	16.53	3.69	3.38				P9-2	4.48	10724.90	96%	31511.4	11.02	16.53	3.69					P9-2	4.41		
P9-3	4.24	10760.40	60%	41390.80	14.43	21.65	5.11					P9-3	3.01	10056.40	90%	21410.6	7.54	11.31	3.75					P9-3	3.01	10056.40	90%	21410.6	7.54	11.31	3.75					P9-3	4.40		
ppm										aera																													
8										23353.6																													
5										13173.3																													
4										11031.3																													
2.5										7168.6																													
1										1789.9																													
0.5										786.1																													
0.1										84.5																													
0.05										51.2																													
0.02										35.1																													



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

5. 底泥批次實驗資料

組別	area	real ppm	IOCB	回收率	mean	group	d0	d7	d14	0	7	14	0	7	14
BK1 D0	2076.7	1.30	9911.9	72.35%		blank	1.28	0.34	1.91	1	0.265625	1.492188	1	0.919271	0.878906
BK2 D0	789	0.63	12577.3	91.81%	1.28	1	3.22	2.62	4.45	1	0.813665	1.381988	1	1.065217	1.097826
BK3 D0	3259.7	1.91	13621	99.43%		2	5.05	3.25	3.73	1	0.643564	0.738614	1	0.794059	0.691089
1-1 D0	6000.5	3.33	10177.6	74.29%		3	4.08	3.25	5.83	1	0.796569	1.428922	1	1.075163	1.112745
1-2 D0	4036.4	2.31	7808.1	57.00%	3.22	4	6.05	3.43	4.5	1	0.566942	0.743802	1	0.770248	0.655372
1-3 D0	7323.4	4.01	8719.44	63.65%		5	5.35	3.82	6.88	1	0.714019	1.285981	1	1	1
2-1 D0	5485.27	3.06	9408	68.67%		6	4.6	3.48	6.17	1	0.756522	1.341304	1	1.032609	1.048913
2-2 D0	9545.52	5.16	10203.4	74.48%	5.05	7	6.71	3.85	3.42	1	0.57377	0.509687	1	0.694486	0.541729
2-3 D0	12949	6.93	13667.6	99.77%		8	4.52	3.32	4.77	1	0.734513	1.05531	1	0.929941	0.894912
3-1 D0	9918.08	5.36	11884.1	86.75%		9	3.75	4.28	3.86	1	1.141333	1.029333	1	1.056889	1.085333
3-2 D0	8377.3	4.56	11430.4	83.44%	4.08										
3-3 D0	4061.5	2.33	11544.2	84.27%											
4-1 D0	9441.6	5.11	12088	88.24%											
4-2 D0	7421.55	4.06	10244.8	74.78%	6.05										
4-3 D0	16931.4	8.99	14289.1	104.30%											
5-1 D0	39929.8	20.89	11125.7	81.21%											
5-2 D0	106157	55.17	11798.3	86.12%	28.17										
5-3 D0	15897.7	8.45	12306	89.83%											
6-1 D0	7792.51	4.26	13616.6	99.39%											
6-2 D0	8829.5	4.79	11380.2	83.07%	4.60										
6-3 D0	8774.6	4.76	11343.3	82.80%											
7-1 D0	13179.2	7.04	10887.7	79.48%											
7-2 D0	11732.6	6.30	9586.9	69.98%	6.71										
7-3 D0	12693.1	6.79	9779	71.38%											
8-1 D0	8716.8	4.73	9582.2	69.95%											
8-2 D0	10606.6	5.71	11050.1	80.66%	4.52										
8-3 D0	5574.8	3.11	9775.8	71.36%											
9-1 D0	6709.21	3.70	10087	73.63%											
9-2 D0	7206.1	3.95	9714.6	70.91%	3.75										
9-3 D0	6537.9	3.61	10098	73.71%											
IOCB	13699.5														
BK1 D7	567.2	0.52	9110.57	66.50%											
BK2 D7	87.3	0.27	8018.8	58.53%	0.34										
BK3 D7	0	0.22	10948.1	79.92%											
1-1 D7	2671.9	1.61	9818.3	71.67%											
1-2 D7	5707.18	3.18	10209.4	74.52%	2.62										
1-3 D7	5538.82	3.09	10040.6	73.29%											
2-1 D7	7249	3.98	9651.3	70.45%											
2-2 D7	6100	3.38	6708.2	48.97%	3.25										
2-3 D7	4203	2.40	5718.95	41.75%											
3-1 D7	7392.73	4.05	9885.6	72.16%											
3-2 D7	5277.73	2.95	7851.19	57.31%	3.25										
3-3 D7	4851.61	2.73	9104.1	66.46%											
4-1 D7	4448.5	2.53	8637.04	63.05%											
4-2 D7	6053.9	3.36	9083.4	66.30%	3.43										
4-3 D7	8094.2	4.41	10592.9	77.32%											
5-1 D7	8590.8	4.67	9128.9	66.64%											
5-2 D7	6825.8	3.76	7074.4	51.64%	3.82										
5-3 D7	5413.1	3.02	7139.1	52.11%											
6-1 D7	4502	2.55	11008.4	80.36%											
6-2 D7	5693.9	3.17	8728.7	63.72%	3.48										
6-3 D7	8697.9	4.73	12808.1	93.49%											
7-1 D7	7314.4	4.01	7662.3	55.93%											
7-2 D7	8208.9	4.47	8447.7	61.66%	3.85										
7-3 D7	5472.36	3.06	8413.59	61.42%											
8-1 D7	7933.3	4.33	8840.7	64.53%											
8-2 D7	5936.4	3.30	9167.8	66.92%	3.32										
8-3 D7	4101.9	2.35	7647.3	55.82%											
9-1 D7	7680.6	4.20	12001.1	87.60%											
9-2 D7	7378.3	4.04	7162.2	52.28%	4.28										
9-3 D7	8483.3	4.61	8075	58.94%											
BK1 D14	4671.6	2.64	9521.5	69.50%											
BK2 D14	3251.55	1.91	7731.1	56.43%	1.91										
BK3 D14	1836.9	1.17	8651.8	63.15%											
1-1 D14	7130.4	3.91	10844.3	79.16%											
1-2 D14	8393.3	4.57	12626.7	92.17%	4.45										
1-3 D14	8976.4	4.87	9752.6	71.19%											
2-1 D14	5296	2.96	8550.5	62.41%											
2-2 D14	8016.9	4.37	8059.6	58.83%	3.73										
2-3 D14	6989.1	3.84	8901	64.97%											
3-1 D14	10100.1	5.45	10836.2	79.10%											
3-2 D14	11613.1	6.23	11125.4	81.21%	5.83										
3-3 D14	10762.9	5.79	13536	98.81%											
4-1 D14	11213.9	6.03	13025	95.08%											
4-2 D14	7296.3	4.00	12099.4	88.32%	4.50										
4-3 D14	6287.5	3.48	10717.4	78.23%											
5-1 D14	15145.6	8.06	10170.7	74.24%											
5-2 D14	9765	5.28	11199.6	81.75%	6.88										
5-3 D14	13676.7	7.30	11598	84.66%											
6-1 D14	9617.2	5.20	11607.7	84.73%											
6-2 D14	7780.8	4.25	11010.2	80.37%	6.17										
6-3 D14	17094.4	9.07	15737.9	114.88%											
7-1 D14	5741.8	3.19	10714.7	78.21%											
7-2 D14	7694.3	4.21	7672.2	56.00%	3.42										
7-3 D14	5090.5	2.86	6014.9	43.91%											
8-1 D14	6353.8	3.51	7940.1	57.96%											
8-2 D14	11325.9	6.09	12067.7	88.09%	4.77										
8-3 D14	8646.3	4.70	10291.9	75.13%											
9-1 D14	4691.5	2.65	8174.4	59.67%											
9-2 D14	9297.7	5.04	10128.7	73.93%	3.86										
9-3 D14	7068.8	3.88	10984.5	80.18%											





附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄二 本計畫獲得用地許可公文



附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

正本

檔 號：1904
保存年限：10年

工 學 院

經濟部水利署 函

機關地址：高雄市岡山區柳橋西路15號
 聯絡人：洪榮中
 聯絡電話：07-6279015
 電子信箱：wra06066@wra06.gov.tw
 傳 真：07-6250982

40227

臺中市南區興大路145號

受文者：國立中興大學 **環境工程學系**

發文日期：中華民國105年1月30日

發文字號：水授六字第10586000800號

速別：普通件

密等及解密條件或保密期限：

附件：如主旨

一、奉函敬悉。
 二、已附件抽存備辦。
 三、文陣閱後存查。

主旨：檢送貴校申請「二仁溪汙染底泥整治模場試驗計畫」河川區域使用許可書乙紙暨會勘紀錄一份，請依許可書及本函各點辦理，並不得違反水利法及河川管理辦法等相關規定，並請善盡申請使用範圍之管理責任，請查照。

說明：

- 一、復貴校104年11月23興工字第1041900611號函暨105年01月11日會勘紀錄辦理。
- 二、經現勘結果，在以不影響原有堤防堤身穩定、結構安全與灘地使用，原則同意辦理。
- 三、本案若需破堤施工應避開汛期施工，如汛期來臨時尚無完成復建，應有加強防護之措施。
- 四、本工程施工期間不得於河川區域內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及海堤管理辦法之行為，並做必要之施工安全告示，嗣後該構造物之安全、維護、巡防、保固、管理工作由貴公司負責；且工程完成後，請報請本署第六河川局派員查驗備查。
- 五、依河川管理辦法第55條規定，於使用期間對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如因設置或管理之欠缺，造成他人損害，應負賠償責任。如另有損及第三者權益、或因情事變更致響河防安全或河川環境，經本署第六河川局通知改善或拆除者，

符合本校『文書處理要點』第18條、
33條規定，以紙本文件辦理。

國立中興大學



1050050425

總收文
105.2.01



興建機關應遵照指示立即辦理，且不得要求任何補償。另本案施設地點，若涉及第三者權益，請妥與協調，俾避免糾紛。

六、餘請依105年1月11日會勘紀錄辦理。

正本：國立中興大學
副本：本署第六河川局

吳王瑞德



中華民國

105年1月11日

3



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

經濟部水利署(第六河川局) 河川區域 公(私)地 使用許可書

中華民國105年01月18日 水授六字第1058600080號

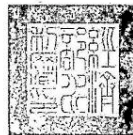
姓 名	國立中興大學	住 址	(402)臺中市南區興大路145號
使用位置	二仁溪臺南市南區同安段917-0地號		
施工面積	公0.0035 私0公頃	使用種類	其他
使用面積	公0.0035 私0公頃		

據申請人 國立中興大學 申請使用上開 河川區域 公(私)地經核符合規定准予使用，茲發給許可書為憑，並將應遵守條款列於後：

- 第一條：使用期限：自中華民國105年01月18日起至110年01月17日為止，施工期限自105年01月18日至105年03月17日。許可期間不得超過5年及土石可採區公告之執行期限。期滿仍欲繼續時，應於期限屆滿前3個月起之30日內（應自109年10月17日至109年11月16日止），檢齊相關書件向本署（經濟部水利署第六河川局）重新申請使用。逾期未申請者，其許可於期限屆滿時失其效力，使用地應整復後交還本署。（視申請施設類別而定，依河川管理辦法第33條第4、5項規定辦理。）
- 第二條：本許可書所指之 河川區域 公(私)地使用標的為 二仁溪汙染底泥整治模場試驗計畫使用，其他非經核准不得變更使用目的。
- 第三條：許可使用人應切實依照核定圖說及位置施工，開（竣）工時應將開（竣）工日期報核。如有改建拆除均應事先報由 經濟部水利署第六河川局 核准。
- 第四條：使用期間，許可使用人對施設之建造物或其使用範圍應負責維護管理；如造成他人之損害，應負責賠償。
- 第五條：許可使用人施設之越堤路、運輸路及便橋係屬公共設施，凡經申請核准有案之其他使用行為，若願意共同維護均得通行，許可使用人不得阻撓或設卡收費。若無法取得協議時，由 經濟部水利署第六河川局 依河川管理辦法第52條規定進行協調。
- 第六條：政府機關或其他有關單位如為水利設施整治、管理、公共使用或其他防救緊急危險之要時，需使用本許可書所列 河川區域 公地時，本署得隨時收回，對許可使用人所設施之建造物及其他損失一概不予補償，許可使用人應於接獲通知後立即無條件交還土地，不得藉任何理由拒絕或拖延。
- 第七條：若涉及開挖河防建造物應在汛期外辦理為原則，應依「申請開挖中央管河川河防建造物審核要點」規定申請，於取得許可始得為之。
- 第八條：施工時不得於 河川區域 內有盜採砂石及設置工寮等違反水利法及 河川 管理辦法之行為，並做好必要之施工安全告示，如因本案工程設施造成之災害，一切損失由申請人負責。
- 第九條：如上游水庫管理機關(構)依規定洩洪，致淹水、流失、或毀損，不得向水庫管理機關(構)及相關單位請求賠償。
- 第十條：除應依上項規定履行外，其他未規定事項，悉依水利法、河川管理辦法、排水管理辦法及海堤管理辦法暨有關法令之規定辦理。

已繳保證金50,000元(聯單編號:160600090)

上給申請人：國立中興大學



署長王瑞德

本案授權經濟部水利署第六河川局執行

中華民國105年01月26日



經濟部水利署第六河川局 申請使用河川區域 公(私)地 一般使用案件 會勘紀錄 (新申請案)

申請人姓名	國立中興大學		地址		(402)臺中市南區興大路145號	
土地標示	河川別	縣市別	鄉鎮別	段別	地(先)號	面積
	二仁溪	臺南市	南區	同安	917-0	使:0.00350 施:0.00350

會勘日期：105/01/11
會勘地點：臺南市南區同安段917-0號(假編號/地先)
會勘單位：經濟部水利署第六河川局
相關單位：

現場勘查審核項目	審查結果			
	是√	否×	免審\	備註
引用水利署水準系統基點檢測現況地形、標高與實測圖內標示相符。	√			
申請範圍四週已樹立臨時界樁。	√			
檢測土石數量與申請數量相符。	√			
申請區域內無堆置砂石及其他違規使用情形。	√			
依照計畫書圖尚不影響河防安全及河相穩定。	√			
申請新設建造物無擅自設置使用。	√			
不妨礙引水、取水及排水設施。	√			
無水利法第78條禁止之使用行為。	√			
	×			

綜合結論：

1. 本案申設位置位於二仁溪與三爺溪匯流口高灘土地。
2. 經現場會勘結果，申設位置目前對堤防河防安全尚無影響，不妨礙引水、取水及排水設施。
3. 請申設單位需自行考量建造物處附近堤防結構之安全及其穩定性，採取適當保護措施；若因申設構造物施設造成鄰近堤防及其附屬設施損壞，需負責修復。
4. 本案施工期間材料機具放置不得妨礙堤防安全，本工程如打除之混凝土不得放置於河川區域內。
5. 本案不得有違反水利法、河川管理辦法及妨礙堤防安全之行為，並請作必要工程安全警告標示及救生設施，如申設範圍造成第三人損傷或涉及他人權益，概由申設單位負責。
6. 嗣後申請範圍內該構造物(含堤防及其附屬構造物)之安全、維護管理、巡防及保固工作由申設單位負責辦理，如造成他人損傷或傷害，亦概由申設單位負責。
7. 檢附現場照片 1 份。

申請人：張嘉奇 (簽章認證)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄三 本研究團隊歷年研發之技術差異說明



附錄

(空白頁)

附表4 本計畫團隊以往所研發之底泥整治技術差異分析

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
奈米乳化液促進微生物降解泥中萘、苯(a)駢芘與PCBs(已獲專利)	1. 適用於有高度PAHs 與PCBs 污染之底泥 2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用	1. 施工容易即使底泥中有障礙物也可進行。 2. 不僅有效加強 PCBs 降解，同時提高 PAHs 之可及性，也可提高其降解程度	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。
以奈米氧化鐵進行重金屬回收	1. 僅適用於水相中重金屬去除 2. 對砷、鉛、銅與鉻效果較佳	1. 方法簡易。 2. 器具製作簡易。	1. 僅適用於水相。 2. 重金屬去除率過低 (<30%) 尚未具實場應用價值
整合奈米氧化鐵與奈米乳化液進行萘、苯(a)駢芘與PCBs 整治	1. 適用於有高度PAHs 與PCBs 污染之底泥 2. 底泥之通透性不可太差，黏粒為主底泥恐不適用	1. 兩種同時添加有助於 PCBs 降解，可能是亞鐵離子與 H ₂ S 形成 FeS ₂ 而降低硫化物對細菌之毒害 2. 施工容易即使底泥中有障礙物也可進行。 3. 不僅有效加強 PCBs 降解，同時提高PAHs 之可及性，也可提高其降解程度	1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 降解物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐有生態風險。

附表4 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
整合奈米氧化鐵與奈米 乳化液進行重金屬回收	<ol style="list-style-type: none"> 1. 較適用於水相。 2. 適用於在酸性條件下容易解離之重金屬。 3. 乳化液分解酸化有助於重金屬之釋出，但在感潮河段受海水影響 具有高離子強度(共同離子效應) 與酸鹼中和能力，較不適用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 僅添加乳化液者有助於重金屬離子之釋出。 2. 添加最高量乳化液與加入較高量奈米氧化鐵者為重金屬回收效率最佳者。 3. 可能因微生物分解乳化液造成微酸性環境有助於重金屬自底泥中釋出。 4. 操作應屬簡易器具製作也簡易。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 僅適用於水相。 2. 重金屬去除率過低尚未具 實場應用價值。 3. 感潮河段恐較不適用。
以高油量乳化直接回收 PBDEs,並以殘餘乳化液促 進微生物降解 PBDEs(已獲專利)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 適用於Log K_{ow} 在3.0 以上之污染物較佳。 2. 因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟,工程程序較複雜,若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行 3. 黏粒為主之底泥恐不適用。 4. 50%鹽度仍可適用。 5. 中度有機質仍可適用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分離迅速，針對高Log K_{ow} 值之污染物，特別適用，且這些污染物多為持久性有機污染物。 2. 可有效提高生物分解效率。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷,可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 污染物降解產物之水溶性提高若未能及時完成清除,恐提高生態風險。

附表4 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
以高油量乳化直接回收 phthalates，並以殘餘乳化液促進微生物降解 phthalates(已獲專利)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 適用於 DEHP 與 DBP 污染濃度高於 BBP 與 DEP 之底泥。因 Phthalates 非屬氯化有機物，乳化液僅有助於提高其生物可及性，一般而言應以好氧反應較佳，但其中 BBP 與 DEP 則以厭氧或序列表式厭氧好氧較佳。因必須進行攪拌、靜置、分離等步驟，工程程序較複雜，若底泥中混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物將難以進行。 2. 50% 鹽度仍可適用。 3. 中度有機質仍可適用。 4. 黏粒為主之底泥恐不適用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 分離迅速，針對高 Log Kow 值之污染物，特別適用，且這些污染物多為持久性有機污染物。 2. 可有效提高生物分解效率。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 因在底泥中增加有機 BOD 負荷，可能在短時間內造成河道厭氧情況加重。 2. 污染物降解產物之水溶性提高，若未能及時完成清除，恐提高生態風險。
底泥玻璃化(已獲專利)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般砂質之表層底泥。 2. 50% 鹽度仍可適用。 3. 底泥中應避免混有磚塊、石頭、鋼筋等雜物，否則將難以進行。 4. 現址進行尚須模場試驗確認。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 一般表層底泥砂質顆粒較多，適用性高。 2. 確認可應用於海水鹽度 50% 之底泥中。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 矽酸鹽成分過低(非砂質)，如黏土土質之底泥恐不適合。 2. 基本設施較為複雜，如必須有工業及電磁感應裝置與至少備有或是租用 50KW 之發電機。

附表4 本計畫團隊所研發之底泥整治技術差異說明(續)

研發技術/描述	適用情形	優點	缺點
磁性活性碳去除底泥中重金屬與Aroclor 1254	<ol style="list-style-type: none"> 1. 確認在 2.0 小時之單次操作可去除超過80%之PCBs。 2. 可去除部分重金屬。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 確認在2.0 小時之單次操作可去除超過80%之PCB。 2. 快速有效。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 需製作磁性活性碳較為費時。 2. 雖然可以再利用但成本仍一... 1. 尚須模場試驗進行驗證。
污染底泥之凝膠過濾法(已獲專利)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 已經完成浚渫法之址上底泥。 2. 絕大部分污染物為有機污染物且多吸附於細顆粒上。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 確認可在30 秒內完成有效分離。 2. 操作簡單且機具容易製作。 	<ol style="list-style-type: none"> 2. 製作凝膠費時且成本可能較高。 3. 對重金屬可能無效。
現地相反轉法與再加蓋處理(審查中)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 應可適用於大部分之表層底泥，有少許障礙物仍可施作。 2. 水力傳導係數不宜太低，黏土質底泥不適用。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 工程手段簡易。 2. 操作簡單且機具容易製作。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 成本相對低廉。 2. 模場整治試驗尚未完成。

註：以表面增強拉曼散射進行PBDEs 與Phthalates 污染物快速檢測技術(已獲專利)因非屬整治技術，故未列入比較。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄四 本計畫之復舊作業程序



附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 復舊計畫

中華民國九十九年十一月二十六日制定
中華民國一〇四年八月二十七日修訂
中華民國一〇四年十一月十三日修訂

版別C003-03

- 一、二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫（以下簡稱本計畫）之復舊計畫依據經濟部水利署（99.07.22）第六河川局水六管字第09902009610 號函制定。
- 二、本復舊計畫所涉及之範圍為本計畫位於台南縣二仁溪支流三爺宮溪中之現地模場設施之所在場址。
- 三、本計畫於現地施工之前應進行所在場址之攝影及測量，以完成場址施工前現況地表、地貌及邊坡之實景圖，匯集成冊後留存乙份備查；待計畫完成後應就現地地表、地貌及邊坡進行攝影留存以供主管機關查驗。
- 四、計畫完成時之最後一次底泥檢測應確認試驗作為並未造成二次污染，若有二次污染之虞者，應立即清除。
- 五、本計畫於現地試驗期間若有因汛期、颱風、豪雨、洪水、地震等天然不可抗力因素或是其他人為工程或不明之人為破壞導致現場之地表地貌及邊坡等顯著改變時，應立即攝影（並要時應進行測量工作）匯集成冊後，由計畫主持人張書奇簽章後留存，作為未來復舊工作之基礎依據。
- 六、本計畫於試驗工作完成後，應以最後攝影及圖面為準，進行復舊工作。
- 七、復舊工作以恢復上述依據之地表地貌及邊坡為原則，除必須移除現地所有之試驗設施外，若造成邊坡植被不全，應恢復綠化情況，若有刮除邊坡之情況應以與現地土壤性質近似之乾淨砂土或砂壤土先行填回復原後，再進行綠化。
- 八、本復舊計畫經計畫參與人員共同商議制定，經計畫主持人張書奇函請經濟部水利署第六河川局核備後實施，修訂時亦同。



附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄五 本計畫之品保品管作業程序



附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

本計畫之品保品管作業程序

本研究依據環境檢驗品質管制指引通則(NIEA-PA101)進行底泥採樣作業品保品管及污染物內部分析品保品管，且確保樣品取樣、分析流程之精密度及準確度。

一、採樣作業品保品管

本試驗之採集樣品保存作業，以環境樣品採集及保存作業指引(NIEA-PA102)為基礎進行建立，於採集底泥樣品同時，進行製作現場空白樣品、運送空白樣品、設備空白樣品之採集動作，詳細說明如下：

- (1) 現場空白樣品(Field blank sample)以酸洗過後之石英砂作為無待測物之空白底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，在現場開封並模擬採樣過程，但未實際進行採樣，並加以密封；與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (2) 運送空白樣品(Trip blank sample)以酸洗過後之石英砂作為空白之底泥樣品，裝於採樣用之棕色玻璃瓶中並蓋緊密封，攜至採樣現場，但在現場並不開封，直接與待測樣品一同攜回實驗室進行分析。
- (3) 設備空白樣品(Equipment blank sample)將現場使用過後之採樣設備及器皿，先行去除殘留於設備上之底泥，並以不含待測物之溶劑(丙酮與甲醇)個別進行淋洗取樣設備，清洗後以去離子水淋洗設備三次，並收集最終淋洗之去離子水溶液做為設備空白樣品。

而底泥取樣方式乃參照底泥採樣方法(NIEAS104.31B)其採樣器具於使用前以丙酮及甲醇進行潤洗，最後以去離子水洗淨並自然風乾；依據建議最少樣品量進行採集，以玻璃材質器皿盛裝底泥，於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處下，進行保存、運送樣品；並於污染物指定保存期限內(採樣後14天內進行萃取、40天內完成萃取至分析部分)完成污染物分析。

二、內部分析品保品管 攜回實驗室之樣品，本試驗以丙酮與正己烷進行高壓溶

劑萃取-快速萃取儀



(Speed Extractor E-916, BUCHI)萃取，經由濃縮後依據多NIEA 方法進行干擾物之淨化流程（濃硫酸、銅粉及酸性矽膠管柱）進行淨化。此外，依據環境檢驗檢量線製備及查核指引（NIEA-PA103）進行污染物之檢量線建立；並以標準樣品做為標準品，依環境檢驗品管分析執行指引（NIEA-PA104）進行分析方法之方法空白樣品分析、重複樣品分析、查核樣品分析及添加樣品分析，詳如下述說明：

- (1) 檢量線建立：本研究針對污染物進行檢測，其檢量線以直線模式通過原點校正，線性關係之檢量線。
- (2) 方法空白樣品分析 (Method blank sample)：現地底泥樣品，執行一個空白分析；用以監測分析流程有無遭受污染，與分析樣品一同進行萃取、分析；於本實驗中僅添加回收標準品，測試樣品是否有遭受污染。
- (3) 重複樣品分析 (Duplicate analysis)：現地底泥樣品每20 個樣品，進行一次重複分析；選取一個樣品進行重複樣品萃取、分析，測定相對差異百分比。
- (4) 查核樣品分析 (Quality check sample)：現地底泥樣品每10 個樣品，執行一個查核分析，僅添加已知濃度之污染物及回收標準品，測定於萃取及分析中查核濃度是否與待測物濃度相當。
- (5) 添加樣品分析 (Spike sample)：現地底泥樣品每10 個樣品，執行一個添加樣品分析，為添加原樣品中待測濃度之1-5 倍，由於為未知樣品，因此以背景值之1-5 倍作為添加濃度，一同進行萃取。



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

附錄六 二仁溪污染底泥整治模場試驗 現地施作紀錄



附錄

(空白頁)



二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第1年)

二仁溪污染底泥整治模場試驗

現地施作紀錄

1. 2020/1/14 至二仁溪挖取底泥及岩心樣品



2. 2020/7/15 至二仁溪更新模場之角鋼





附錄

3. 2020/9/11 模場試驗第 0 天施放作業



4. 2020/9/18 模場實驗第 7 天採樣工作及現場量測





二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫-多溴二苯醚與多環芳香烴污染整治技術研發(第 1 年)

5. 2020/9/25 模場實驗第 14 天



6. 2020/10/9 模場實驗第 28 天

