



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"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input 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		明志科技大學環境與安全衛生工程系					
機構地址		24301 新北市泰山區工專路 84 號					
專案主持人		崔 碩		職等／職稱		副教授	
協同主持人				職等／職稱			
專案 名稱	中文	添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估					
	英文	Evaluation of adding calcium chloride to effective microorganisms solution on the soil heavy metals removal efficiency by using vertical electrokinetic remediation					
	關鍵字	氯化鈣，有效微生物，重金屬，土壤淋洗，垂直電動力法					
執行期程		自 民 國 1 1 1 年 9 月 1 日 起 至 民 國 1 1 2 年 8 月 3 1 日 止					
專案主持人		Email : 專線：02-29089899#6212 姓名：崔 碩 lotsui@mail.mcut.edu.tw 手機：0909985820					
專兼任人員		Email : 專線： 姓名：彭冠宇 8y3aul@gmail.com 手機：0978058311					
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	291,000		(1~6 項相加之 50%為限)		
	2.	設備使用含維護費	0		(與計畫實驗相關)		
	3.	耗材與主要費用	370,600		(與計畫主體相關)		
	4.	其它研究相關費用	2,900		(含差旅與租賃費用)		
	5.	雜支費用	8,500		(1~6 項相加之 5%為限)		
	6.	行政管理費	67,000		(1~6 項相加之 10%為限)		
	7.	自籌款	0		(自行籌備款項)		
	申請補助金額(1~6 項)		740, 000		總金額：740, 000		
計畫總金額(1~7 項)		740, 000		總金額：740, 000			

專案主持人 (簽名及蓋章)：_____ 日期：_____



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

111 年度專案成果績效自評表

填表日期：112 年 7 月 15 日

一、專案基本資料

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"/> 先導型 <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
執行機構	明志科技大學	專案主持人	崔碩
專案名稱	添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估		
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	1	1	0		
	2.國外投稿 (篇數)	(1)期刊論文	1	1	0		
		(2)國際研討會 論文發表	1	1	1		
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告	0	0	0		
		(2)研究報告	1	1	1		
	4.專著(本數)		1	1	1		
	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	0	0	0			
	(2)技術平台	0	0	0			
B 人才培育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	0	0	0		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊	0	0	0		
		(2)跨機構團隊	0	0	0		
		(3)形成研究中 心	0	0	0		
		(4)形成實驗室	0	0	0		
9.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					



(二) 產業面

項目 \ 目標達成程度				申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因 或學術產出發 表名稱)
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	1		
			新型/設計	1	1	1		
			合計	1	1	2		
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)		0	0	0		
		(2)品種/系 (件數)		0	0	0		
C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數		0	0	0		
		金額(仟元)		0	0	0		
	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

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)
項目							
A 服務 便民	1.技術服務	次數	0	0	0		
		收入(仟元)	0	0	0		
	2.諮詢服務	次數	0	0	0		
		收入(仟元)	0	0	0		
B 政策 推動	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策	0	0	0		
		(2)法規	0	0	0		
C 技術 效益	4.整治技術提升(%)		20	0	20		
	5.整治成本降低(%)		10	0	10		
	6.提升能源效率(%)		0	0	0		
7.其他指標 (請自行命名)		(請自填)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明) 本研究已發表一篇研討會論文在國外研討會，並預計發表一篇研討會在年底環工年會。 此外，本研究以培育兩位碩士班生。
產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明) 本研究目前已在申請一件新型專利，並有可能申請一件發明專利。
政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、污染場址管理等政策及法規研訂之參考) 由於垂直電動力法或可縮短整治所需時間，節省整治時所需耗費的能量，因此可提升整治效率且因此降低整治成本。



四、主要研究人力

請依照「專案主持人」、「協同主持人」、「專任人員」、「兼任人員」及「臨時工」等類別之順序分別填寫

姓名	服務機構/系所	職稱	在本研究專案內擔任之具體工作性質、項目及範圍	執行期間
崔碩	明志科技大學/環境與安全衛生工程系	副教授	研究設計規劃、工作執行之監督、有益微生物之培養管理、研究數據之分析、報告撰寫	111/9/1~112/8/31
彭冠宇	明志科技大學/環境與安全衛生工程系	碩士班學生	測試不同電解質液對垂直電動力法移除效率之影響	111/9/1~112/8/31
王泳旭	明志科技大學/環境與安全衛生工程系	碩士班學生	試不同電解質液對水平電動力法移除效率之影響	111/9/1~112/8/31

五、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	元	
2.人力	人月	
3.設備		
4.其他資源 (請自行增列)	(請自填)	



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

中文摘要

本研究利用垂直電動力法，進行兩階段電動力法實驗，第一階段測試不同電解液對彰化大村土壤中不同重金屬的移除效率，第二階段則評估在 EM 菌中添加不同濃度氯化鈣，觀察對彰化鹿港土壤中兩種重金屬移除效率的影響，並與水平電動力法結果進行比較。第一階段實驗顯示，EM 菌作為電動力法電解液，對於彰化大村土壤的銅、鎳、鉻三種不同重金屬移除，普遍優於 0.01 M 檸檬酸或 0.01 M 硝酸，而 EM+0.02 M 氯化鈣組則優於 EM 菌組，但是利用 EM+0.1 M 氯化鈣組作為電解液，在外加 60V 電壓情形下，會由於系統發熱造成反應槽膨脹變形，而使實驗無法繼續進行。第二階段實驗顯示，EM+0.01M 氯化鈣組相對於 EM 組，能明顯提升對彰化鹿港土壤中銅的移除效率，但是 EM+0.05M 氯化鈣可能由於在陰極產生過多的沉澱，對於銅的移除效率則不如 EM 組。與水平電動力法數據做比較，垂直電動力法 EM+0.01M 氯化鈣組對於鹿港土壤中銅的移除效率優於水平電動力法，但是經過 21 天處理後，對於鋅的移除效率則是與水平電動力法相差不大。整體而言，雖然垂直電動力法能在短時間提升對土壤中重金屬的移除效率，但是垂直電動力法反應槽的設計較為複雜，且大規模處理污染土壤可能造成反應槽過熱而膨脹變形，因此是否適合實場應用，仍需要後續的研究加以測試。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

Abstract

The study utilized vertical reactor to conduct a two-stage electrokinetic experiment. In the first stage, different electrolytes were tested for their efficiency in different heavy metals from the Changhua Dacun soil. In the second stage, the effects of adding different concentrations of calcium chloride to EM on the heavy metals removal efficiency from Changhua Lugang soil were studied, and the results were compared with those obtained from the horizontal electrokinetic study. The results of the first-stage experiment showed that using EM as electrolyte generally exhibiting better copper, nickel and chromium removal efficiency from Changhua Dacun soil when compared with 0.01 M nitric acid or 0.01 M citric acid. Additionally, EM+0.02 M CaCl_2 treatment had better performance than the EM treatment. However, when using EM+0.1 M CaCl_2 as electrolyte under an applied voltage of 60 V, the experiment has to be discontinued due to the expansion and deformation of the reaction chamber caused by the heat generation during the electrokinetic performance. The results of the second-stage experiment showed that EM+0.01 M CaCl_2 treatment generally had better copper removal efficiency from Changhua Lugang soil when compared with EM treatment. However, EM+0.01 M CaCl_2 treatment showed much worse copper removal efficiency than EM treatment, resulting from the excessive precipitation generated near the cathode. When compared the data with the horizontal electrokinetic experiment, the vertical electrokinetic experiment with EM+0.01 M CaCl_2 exhibited better copper removal efficiency in Changhua Lugang soil. However, after 21 days of operation, there was little removal difference in the removal efficiency of zinc between the vertical electrokinetic treatment and horizontal electrokinetic treatment. Overall, although the vertical electrokinetic treatment showed the ability to enhance the heavy metals removal efficiency from soil in a short time, its reactor manufacture is more complex. Additionally, large-scale treatment of contaminated soil using vertical electrokinetic treatment might lead to issue such as overheating and expansion deformation of the reactor chamber. Therefore, whether it is suitable for practical field applications still requires further research and testing in the future.



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂
直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

目錄

壹、	前言	1
貳、	研究目的	2
參、	文獻探討	3
肆、	研究方法與過程	21
伍、	結果與討論	33
陸、	結論	66
柒、	參考文獻	68



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

表目錄

表 3.1、重金屬在土壤及植物中之臨界毒性濃度種堆肥樣本之成分分析....	4
表 3.2、台灣土壤重金屬污染管制與監測標準.....	6
表 3.3、重金屬移動之有效 pH 值.....	7
表 3.4、重金屬污染土壤整治技術整理表.....	11
表 3.5、過去研究所測試電動力法操作流質之基本性質.....	17
表 4.1、研究進度表.....	32
表 5.1、彰化大村土壤之性質分析.....	33
表 5.2、彰化大村土壤之重金屬全量分析.....	33
表 5.3、彰化大村原土重金屬銅、鎳、鉻於序列萃取中所占百分比.....	34
表 5.4、彰化鹿港土壤之性質分析.....	34
表 5.5、彰化鹿港土壤之重金屬全量分析.....	34
表 5.6、不同電解液之特性.....	35
表 5.7、第一階段實驗不同電解液之特性.....	35
表 5.8、第二階段實驗不同陽極電解液之特性.....	46
表 5.9、垂直電動力法實驗前後重金屬銅質量平衡.....	51
表 5.10、垂直電動力法實驗前後重金屬鋅質量平衡.....	52
表 5.11、水平電動力法實驗前後重金屬銅質量平衡.....	59
表 5.12、垂直電動力法實驗前後重金屬鋅質量平衡.....	62



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

圖目錄

圖 3.1、重金屬污染土壤之現地、離地常用整治技術.....	9
圖 3.2、不同操作流質在水平電動力法中，桃園土壤 pH 值隨時間變化之情形..	18
圖 3.3、不同流質在水平電動力法中，桃園土壤中鎘濃度隨時間變化之情形...	18
圖 4.1、第一階段實驗所使用的垂直電動力法反應槽.....	22
圖 4.2、第一階段實驗垂直電動力法反應槽因高溫而變形.....	23
圖 4.3、土壤採樣器.....	29
圖 4.4、第二階段實驗所使用的垂直電動力法反應槽.....	30
圖 4.5、第二階段實驗水平電動力法反應槽.....	31
圖 5.1、陽極槽 pH 隨時間變化之情形.....	36
圖 5.2、陰極槽 pH 隨時間變化之情形.....	36
圖 5.3、陽極槽電導度隨時間變化之情形.....	36
圖 5.4、不同電解液結合垂直電動力法處理土壤銅濃度隨時間變化之情形..	38
圖 5.5、不同電解液對上層土壤重金屬銅之移除效率.....	38
圖 5.6、不同電解液對下層土壤重金屬銅之移除效率.....	39
圖 5.7、不同電解液對彰化大村土壤中重金屬銅之平均移除效率.....	39
圖 5.8、不同電解液結合垂直電動力法處理土壤鎳濃度隨時間變化之情形..	41
圖 5.9、不同電解液對上層土壤重金屬鎳之移除效率.....	41
圖 5.10、不同電解液對下層土壤重金屬鎳之移除效率.....	42
圖 5.11、不同電解液對彰化大村土壤中重金屬鎳之平均移除效率.....	42
圖 5.12、不同電解液結合垂直電動力法處理土壤鉻濃度隨時間變化之情形..	44



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

圖目錄

圖 5.13、不同電解液對上層土壤重金屬鉻之移除效率.....	44
圖 5.14、不同電解液對下層土壤重金屬鉻之移除效率.....	45
圖 5.15、不同電解液對彰化大村土壤中重金屬鉻之平均移除效率.....	45
圖 5.16、第二階段實驗陽極槽 pH 隨時間變化之情形.....	47
圖 5.17、第二階段實驗陰極槽 pH 隨時間變化之情形.....	47
圖 5.18、第二階段實驗陽極電導度隨時間變化之情形.....	48
圖 5.19、第二階段實驗銅移除效率隨時間變化之情.....	49
圖 5.20、第二階段實驗土壤槽中銅總移除效率之比較.....	50
圖 5.21、第二階段實驗鋅移除效率隨時間變化之情形.....	53
圖 5.22、第二階段實驗土壤槽中鋅總移除效率之比較.....	54
圖 5.23、水平電動力法陽極槽 pH 隨時間變化之情形.....	55
圖 5.24、水平電動力法陰極槽 pH 隨時間變化之情形.....	55
圖 5.25、水平電動力法陽極槽電導度隨時間變化之情形.....	56
圖 5.26、水平電動力法陰極槽電導度隨時間變化之情形.....	57
圖 5.27、水平電動力法實驗銅移除效率隨時間變化之情形.....	58
圖 5.28、水平電動力法實驗土壤槽中銅總移除效率之比較.....	59
圖 5.29、水平電動力法實驗鋅移除效率隨時間變化之情形.....	61
圖 5.30、水平電動力法實驗土壤槽中鋅總移除效率之比較.....	62
圖 5.31、垂直電動力法與水平電動力法對土壤槽中銅總移除效率之比較....	63
圖 5.32、垂直電動力法與水平電動力法對土壤槽中鋅總移除效率之比較....	65



壹、前言

農地重金屬污染可能會經由食物鏈造成人體健康的負面影響，因此土壤重金屬整治技術受到世界各先進國家的日益重視。然而台灣過去土壤重金屬整治方法多以翻轉稀釋法為主，只能稀釋土壤中的重金屬以達到法規標準，卻不能將污染物實際的從污染場址中移除(林等, 2013)。此外，如果土壤中重金屬濃度過高，也不適合只以翻轉稀釋方法處理，而需要採用更積極的整治技術以移除土壤中的重金屬。常見的土壤重金屬移除技術包含有土壤清洗法、植生復育法、與電動力法，而這些技術通常多需要選用適合的清洗劑以提高土壤重金屬的移除效率。不過常用的化學清洗劑不僅價格昂貴，某些化學藥劑如 EDTA 也有可能造成環境毒害現象，因此許多的研究積極地測試不同天然清洗劑以評估取代化學清洗劑的可行性(Borggarrd et al., 2013; Kulikowska et al., 2015; Bahemmat et al., 2016; Tang et al., 2018; Tsui et al., 2022)。

土壤電動力法為一種有效而相對低成本較低的土壤整治技術，特別是用來處理微細顆粒土壤中的污染物，除了重金屬外，電動力也能用來處理有機污染物，以及不同的營養源等(Tang et al., 2018)。本實驗室過去根據有效微生物(Effective Microorganism, EM)理論所開發的本土有益混合菌液，結合電動力法進行不同土壤中重金屬移除效率的測試。研究結果顯示，有效微生物菌液的初始 pH 值為 3.6，高於檸檬酸的 2.1，然而由於有效微生物菌液相較於檸檬酸有較高的電導度，因此有效微生物菌液能更快速的降低陽極的 pH 值，對於桃園酸性土壤中的鎘有最佳的移除效率。然而對於彰化的中性土壤，經過七天電動力法的處理後，有效微生物菌液對於土壤中銅的移除效率優於檸檬酸，但是對於鎳、鋅的移除效率則是不如檸檬酸，其中一個可能的原因為有效微生物菌液高的電導度會導致陰極的 pH 值上升，而不利於重金屬的移除。

為了提高土壤中有害金屬的移除效率，Kim et al. (2009)建議可採用向下的垂直電動力法操作模式。Wang et al.(2006) 利用非均允的垂直電場，設計由下往上流動的電動力法處理裝置，發現當電壓梯度從 0.1 提升到 0.2 mA/cm²，對土壤中重金屬的移除效率較佳，但是當電壓梯度提升到 0.4 mA/cm²，則會由於陰極產生大量的氫氧根離子，造成重金屬沉澱而不利平均移除效率。因此藉由垂直向下的電動力法操作，加上控制陰極的 pH 值上升以減少重金屬的沉澱，或許能提升土壤重金屬的移除效率。此外，Yuan et al. (2016)的研究指出額外添加氯化鈣於檸檬酸中可提升對土壤重金屬的移除效率，因此添加氯化鈣於有效微生物菌液中或許也能見到類似的效果。因此值得嘗試結合垂直電動力法與有效微生物菌液，以及額外增加氯化鈣溶液，觀察是否能提升對重金屬的移除效率。



貳、研究目的

過去的研究結果顯示對於彰化和美鎮一處污染場址所採集的土壤，有效微生物菌液結合電動力法對於銅的移除效率優於檸檬酸，但是對於鎳與鋅的移除效率則是劣於檸檬酸，可能是由於銅在土壤中主要以有機態存在，而鎳與鋅主要是以鐵錳氧態為主(黃，2020)。由於一些文獻指出土壤中銅的移除一般較鎳與鋅困難(Wang et al., 2015; Ma et al. (2019)，且台灣管制土壤農地面積最大的重金屬污染為銅(台灣資訊協會，2016)，因此本計畫除了測試先前的彰化和美鎮污染土壤外，另外選取了彰化鹿港鎮的一處污染土壤進行電動力法測試，觀察有效微生物菌液對土壤中不同重金屬的移除效率。選擇彰化鹿港污染土壤的原因，主要是因為合作的環保顧問公司表示目前台灣農地污染已差不多整治完成，而根據環保公司手邊的資訊，只有彰化鹿港比較容易取得到含銅的污染土壤。

土壤重金屬污染往往需要花費大量的時間與經費來進行整治，雖然水平電動力法在操作上較為方便，但是其機制是僅依靠外加電場，藉由電遷移與電滲流的機制推動土壤中陽離子的移動。如果土壤管柱的長度比較長，則有可能需要耗費較長的時間，藉由電場作用力先移除土壤中巨量的陽離子(如鐵、鈣、鎂、鉀、鈉)，待消耗掉大部分土壤中的緩衝能力後，才能有效的移除土壤中的重金屬陽離子。Kim et al. (2009)設計出垂直的電動力法反應槽，用來處理土壤中放射性污染物鈷與銫，除了藉由電動力法的電遷移與電滲流機制外，更加上了土壤淋洗的機制，而可加速土壤污染物的移除效率。

除了觀察垂直電動力法是否能加速土壤中重金屬的移除效率外，過去有研究指出在電解質液中添加氯化鈣溶液有助於電動力法對土壤中重金屬的移除效率(Zhou et al., 2005; Yuan et al., 2017)，因此本計畫之另一目的，為在有效微生物菌液中額外添加不同濃度的氯化鈣溶液，以評估是否有助於土壤中重金屬的移除。本計畫主要探討的問題有以下幾點：

- (1) 相較於土壤中其它的土壤重金屬，有效微生物菌液是否對於銅有較佳的移除效果。
- (2) 垂直電動力法是否較水平電動力法有較佳的土壤重金屬移除效率。
- (3) 在有效微生物菌液中額外添加不同濃度的氯化鈣溶液，是否有助於提升電動力法對土壤重金屬的移除效率。



參、文獻探討

土壤經由岩石長期自然風化而成，因此土壤中重金屬含量及種類因母岩而異，一般土壤含有微量重金屬且大部分屬於自然生成，但因人類活動導致農地污染也常有所聞。土壤是生物之母也是污染物最終受體之一，雖然土壤能藉由本身的物理性質(包含過濾、吸附、溶解、沉澱及氧化還原等不同作用)或化學特性以降低人為污染對於土壤環境危害，但若超過土壤承容極限後，外來污染物便逐漸在土壤中累積而降低土壤品質，土壤中重金屬部分可溶於土壤溶液中而被植物根系吸收及累積於植物體組織中，雖然植物吸收及累積重金屬的能力因金屬種類或植物種而異，但也常見食用作物中累積重金屬情形，如稻米中含鎘或砷等，農作物遭受重金屬污染後經由食物鏈進入人體，間接影響人體健康，因此農地中重金屬含量必須被嚴格規範、管制及監測。台灣農地資源有限，農業為臺灣重要產業之一，也是立國之基礎，雖然農業生產的經濟效益不高，但是農地活動及糧食生產，卻是維繫社會穩定及人民健康的重要安定力量，鑒於土壤為環境中的主要受體，當空氣、水、廢棄物及毒化物等各項污染透過不同傳輸途徑進入土壤，由於重金屬於土壤中具累積性、不易移除及整治困難等特性，一旦土壤遭受重金屬污染後復育不易，土壤污染整治費時且耗費龐大經費，農地土壤重金屬污染衝擊農業生產環境及攝食安全，當農地遭受污染後，仍應積極尋求有效整治方法以恢復地力，因此學界應持續關注於土壤污染復育基礎研究以尋找最為適切且極具效率的整治方法。

3.1 土壤重金屬之特性及危害

重金屬通常被定義為密度大於 5 g/cm^3 的金屬元素，重金屬在土壤中具有高穩定性、高累積性及高毒性等特性，而根據土壤與重金屬之間的結合強度不同，對土壤和植物的危害程度亦不相同。人們可透過兩個方面檢視土壤是否受到重金屬污染，其一為當土壤中存在較高濃度的重金屬時，將會對土壤中動、植物與微生物生長產生抑制現象，使作物因受到毒害而減量或死亡；另一方面為土壤中重金屬含量過高時，可能不會影響栽種作物之生長，但重金屬透過作物的吸收與累積於作物體內，再藉由食物鏈的傳遞進入人體而引發中毒或病變(翁，2005)。由 Alloway (1995)指出農作物對各種重金屬的毒害承受的濃度不同，表 3.1 為重金屬在土壤及植物中之毒性濃度範圍。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

表 3.1、重金屬在土壤及植物中之臨界毒性濃度 (Alloway, 1995)

污染物種類	土壤		植體		
	一般濃度範圍 (mg/kg)	毒性臨界濃度範圍 (mg/kg)	一般濃度範圍 (mg/kg)	臨界濃度範圍	
				毒害 (mg/kg)	減產 10%
砷 (As)	0.1-40	20-50	0.02-7	5-20	1-20
鎘 (Cd)	0.01-2.0	3-8	0.1-2.4	5-30	4-200
鉻 (Cr)	5-1500	75-100	0.03-14	5-30	2-18
銅 (Cu)	2-250	60-125	5-20	20-100	5-64
汞 (Hg)	0.01-0.5	0.3-5	0.005-0.017	1-3	1-8
鎳 (Ni)	2-750	100	0.02-5	10-100	8-22
鉛 (Pb)	2-300	100-400	0.2-20	30-300	-
鋅 (Zn)	1-900	70-400	1-400	100-400	100-900

土壤中管制的重金屬為鎘、鉻、鉛、銅、鋅、鎳、砷及汞等八大重金屬，目前台灣行政院環保署公告土壤污染主要調查的重金屬種類之「土壤污染管制標準」及「土壤污染監測標準」則整理於表，而各種重金屬之危害粗略整理如下 (Paul, 2019):

(1) 鎘

鎘是在地球表面中自然存在的一種元素，純鎘是一種軟的銀白色金屬。其熔點 321°C，沸點 767°C，比重為 8.648，抗腐蝕。鎘在環境通常不是以一種金屬態存中。通常會與其他元素結合，例如：氧（氧化鎘），氯（氯化鎘），或者硫（硫酸鎘，硫化鎘）。工業上由於作業環境中吸入大量鎘煙塵或蒸氣，會導致急性鎘中毒及腎功能不良。除鎘的急毒性之外，若長期攝取微量鎘，經由人體吸收後累



積於各器官組織，會形成所謂的痛痛病(Itai-Itai disease)(盧哲宇，2018)。

(2) 銅

銅是自然界中存在的金屬元素，也是人體和植物所需的微量元素之一，但兩者需求量極低，過量的銅容易對植物產生毒害現象，可能使植物呈現黃化、生長延遲等負面效應及毒害，不過作物對土壤中銅具有選擇性吸收以及累積效果不顯著，因此人類及牲畜較不需擔心食用作物時會有銅的危害。

(3) 鎳

鎳是人體不可缺少的微量金屬之一，正常人體內鎳含量約 6-10 mg，而適量的鎳可預防老年癡呆以及糖尿病，但暴露在過量的鎳金屬環境也可能使人體產生過敏反應、肝、腎功能障礙甚至有致癌疑慮；而鎳非植物生長必需的元素，因此土壤中微量的鎳可促進植物生長，但過量的鎳可能使植物產生毒害而死亡。

(4) 鉻

鉻通常以六價鉻和三價鉻存在於土壤中，其中六價鉻的毒性及移動性較三價鉻高，過量的鉻對植物可能產生毒害，但土壤中的鉻僅少部分為可溶性，且植物從土壤吸收重金屬的程度從大到小分別為：鎘>鋅>汞>銅>鉛>鎳>砷>鉻(林浩潭等，1992)，因此，鉻是最不易被植物吸收的金屬元素，在植體的移動性也相當低。而適量的鉻對人體可預防及抑制糖尿病，過量則可能有致癌之風險。

(4) 鋅

鋅在許多生化反應扮演重要腳色，為一種生物生長、繁殖所必需的微量元素。雖然被報導可能造成土壤、水、與實務的污染，但是相對而言對人類較無害。但是如果劑量過高，有可能造成發燒、嘔吐、胃抽筋、或是腹瀉等症狀。

(5) 鉛

鉛是自然存在的金屬元素，但是即使在低劑量，也可能造成孩童智力上的嚴重損害。鉛可以透過懷孕婦女的胎盤傳給位初生之嬰兒，鉛也可能造成男性或女性的不孕或流產。鉛能夠保存在土壤中超過 2000 年之久，也可能會造成植物的毒害，包含抑制發芽、抑制根與植物的生長、干擾植物的呼吸以及葉綠素的生成，也會造成蛋白質的損害。

(6) 汞

汞在自然界可發現在空氣、水中、或是土壤。汞的型態可以四種不同的形態



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

存在，包含元素汞、二價汞(無機汞)、甲基汞與二甲基汞(有機汞)。高濃度的汞能很快地造成肺部的損害，而長時間暴露在低濃度的汞蒸氣中，則可能會造成神經損傷、皮膚出疹、以及腎臟異常等症狀。暴露在甲基汞與二甲基汞環境中幾周即可造成嚴重的神經傷害，而懷孕婦女若暴露在甲基汞環境下，產下的嬰孩有可能出現智力發展遲緩和腦性麻痺等症狀。

(7) 砷

砷為一種類金屬，具有毒性且可能致癌。在冶煉銅、鋅、和鉛等金屬時，砷能隨之揮發而進到空氣中，砷也有可能經由飲用地下水而進到人體。砷對於多種生物具有生物累積性，但是不容易在食物鏈中大量累積。砷在土壤中的無機化合物可分為三價砷或是五價砷，其中三價砷的三氧化二砷(砒霜)具有強毒性，但是砷進入生物體後可經由甲基化過程代謝成為毒性較低的砷。

表 3.2、台灣土壤重金屬污染管制與監測標準(行政院環保署，2011)

管制項目	管制標準值(mg/Kg)		監測標準值(mg/Kg)	
	一般用地	食用作物農地	一般用地	食用作物農地
砷(As)	60	-	30	-
鎘(Cd)	20	5	10	2.5
鉻(Cr)	250	-	175	-
銅(Cu)	400	200	220	120
汞(Hg)	20	5	10	2
鎳(Ni)	200	-	130	-
鉛(Pb)	2000	500	1000	300
鋅(Zn)	2000	600	1000	260



3.2 影響土壤中重金屬吸附之因素

3.2.1 土壤 pH 值

土壤 pH 值指土壤溶液中的氫離子的濃度，其主要影響污染物的溶解度及吸附能力，而重金屬在土壤的溶解度受到 pH 的影響，多數重金屬在低 pH 值條件下會呈解離狀態，因此流動性較佳；而高 pH 環境容易使重金屬吸附及沉澱於土壤中而無法移動(Draszawka-Bolzan, 2017; 賴俊成, 2002)。Peng et al.(2009)曾提出沉積物的 pH 值是控制沉積物中重金屬移動能力的關鍵因素，並且部分重金屬只能在特定的 pH 值條件下才能有效地被釋放，重金屬移動之有效 pH 值如表所示。

表 3.3、重金屬移動之有效 pH 值(Peng et al., 2009)

重金屬種類	pH 值
Zn	6.0–6.5
Cd	6.0
Ni	5.0–6.0
As	5.5–6.0
Cu	4.5
Pb	4.0
Al	2.5
Fe	2.5

3.2.2 土壤質地

土壤質地為組成土壤的顆粒大小，依照顆粒大小可分成砂粒、粉粒及黏粒三大類，再依其顆粒所佔比例可區分為 12 個種類(United States. Division of Soil Survey, 1993)。土壤質地影響土壤的排水性和保肥能力，砂質土壤因土粒間的空隙較大，而通氣、排水性良好但保肥及蓄水能力較差；黏質土壤則與砂質土相反，黏粒表面容易與重金屬發生吸附反應，且因土壤遇水呈泥濘，乾時則呈龜裂故不易耕種；壤質土壤為三種顆粒比例平衡，農業價值較高。當土壤黏粒的含量越高，陽離子交換能力及表面積也越大，因此，和重金屬離子產生吸附的能力也越強，使重金屬在土壤溶液中的溶解度和移動性降低(李春樹, 2003)。

3.2.3 土壤有機質含量

土壤有機質是由動、植物殘骸經過微生物轉化作用形成之穩定物質，理想



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

土壤中的有機質含量約為 5%，李孫榮等(1998)在探討台灣十五種土壤對重金屬吸附實驗時，發現 pH 和有機質是重要的影響因子，林志高等(1998)之研究提出土壤有機質的含量與吸附重金屬的能力有高度正相關。

3.2.4 陽離子交換容量

陽離子交換容量(Cation exchange capacity, CEC)所指土壤水溶液中以解離狀態釋出之可交換性陽離子總量，而土壤中有機質含量多則 CEC 數值亦越高，對重金屬污染物的吸附能力也越好(Lin et al., 1998; 黃瑞農, 1988)。

3.2.5 重金屬與土壤介質之結合型態

重金屬與土壤的鍵結型態會影響土壤重金屬移除的難易程度，而會影響重金屬之移除效率。Tessier et al. (1979)將土壤與重金屬的鍵結分為五種型態，分別是可交換態(exchangeable)、碳酸鹽鍵結態(bound to carbonates)、鐵錳氧化物鍵結態(bound to iron and manganese oxides)、有機物鍵結態(bound to organic matter)、及殘留態(residual)。可交換態以 $MgCl_2$ 萃取；碳酸鹽鍵結態以 NaOAc 萃取；鐵錳氧化物鍵結態以 NH_2OH 、HCl 萃取、有機物鍵結態以 HNO_3 、 H_2O_2 及 NH_4OAc 萃取；殘留態則以王水消化萃取。歐盟 BCR (Communities Bureau of Reference)於 1992 年提出三階段的萃取方法，將土壤與重金屬的鍵結分為可交換態(包含與碳酸鹽鍵結態)、鐵錳氧化物鍵結態、有機物鍵結態、及殘留態(Quevauviller et al., 1997)，由於 BCR 萃取方法所得的數據具有重複性與實驗室間結果相互比較性，所以成為評估重金屬與土壤鍵結最常使用的方法之一(Quevauviller et al., 1997; Ko et al., 2005)。

3.3 土壤重金屬污染之整治技術

土壤與重金屬污染物間的物理、化學及生物的作用非常複雜，因此對於土壤復育整治領域與專業技術的結合十分重要，故而發展出多元的土壤整治方法。針對污染處理型態和場址可分為現地(in-situ)和離地(ex-situ)兩種處理方法，現地處理方法主要為不經開挖或移動受污染土壤的狀況下，直接進行污染整治工作；離地處理方法則須配合開挖程序後，以適當方法於場址或運離場址進行整治，再將淨化後的土壤回填再利用或掩埋(黃智等, 2011)。Liu et al.(2018)曾整理目前重金屬污染土壤的整治技術較常使用於現地和離場的重金屬處理方法，如圖所示：

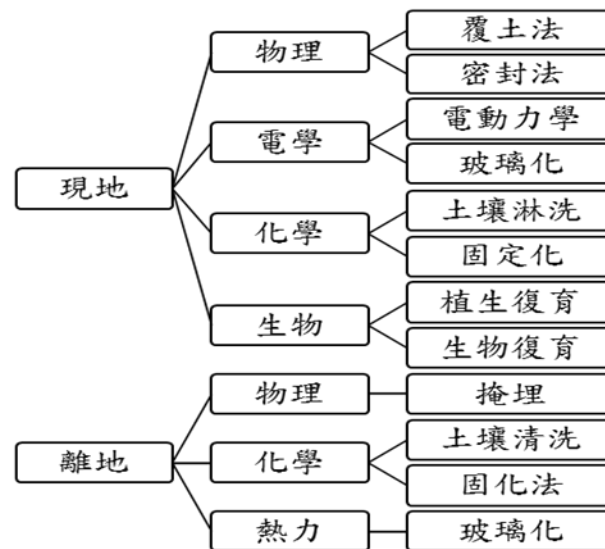


圖 3.1 重金屬污染土壤之現地、離地常用整治技術(Liu et al., 2018)

而現今國內外已發展多種對污染土壤整治的技術，而國內重金屬污染土壤之復育技術大致可分為三類，包含(1) 工程技術法，(2) 生物處理法，(3) 化學處理法(林雨璇，2019)，分別說明如下：

3.3.1 工程技術法

(1) 翻轉混合稀釋法

翻轉稀釋法指將場址上層的高濃度重金屬污染土壤與下層乾淨或低濃度重金屬污染的土壤進行混合，使均勻混合後污染物濃度能降至重金屬管制標準值以下。由於此法重金屬全量並未改變，因此整體重金屬含量仍偏高，故仍不適用於栽種水稻當污染土量不大、濃度不高及深度較淺時，翻轉混合稀釋法為國內最常用的污染整治方法。

(2) 排土客土法

排土客土法為將污染廠址之污染土壤開挖、移除，再回填無污染土壤，應為最快速且最節省費用的處理方法，但將污染土壤移除後雖可復耕，卻必須考慮污染土壤的最終處置以避免產生二次污染的問題。

(3) 現地覆土法

覆土法為將乾淨無污染之土壤直接覆蓋於受污染土壤上，再將作物直接種植於乾淨土壤上，此技術適用於重金屬污染濃度較低的地區，但此法在台灣不



被一般民眾所接受，故在台灣可行度不高，而上述翻轉混合稀釋法、排土客土法、覆土法三項方法接並未將土壤中重金屬真正移除。

(4) 現地土壤淋洗法

通常利用清洗劑注入現地土壤中，使污染物從土壤中淋洗至溶液，再進行淋洗液抽離程序，以達到去除土壤中重金屬之目的。土壤淋洗技術通常可分為四步驟：金屬溶解、金屬濃縮純化、金屬回收及清洗液再生。清洗劑種類可包含水、酸、表面活性劑及螯合劑等。

(5) 電動力法

該技術於受污染土壤兩側裝置正、負極並提供適當之直流電壓，藉由正、負電極產生電場作用。當土壤介質通電後，帶正電荷之金屬離子會被負極(陰極)吸引，而帶負電荷之金屬離子則朝正極(陽極)移動。此外，土壤中溶解性非離子物質也可透過電滲透流之傳輸，以達到土壤中污染物降低濃度或移除(楊金鐘，2004)。電動整治法具可於現地將污染物去除、不受污染物種類限制、可控制電滲透流之流向、高移除效率、對於低滲透性之土壤處理效果顯著並具有與其他整治技術搭配可能性等優點。有關電動力法之原理與應用，會在之後章節再詳細說明。

3.3.2 化學處理法

(1) 土壤清洗法

此法與土壤淋洗相似，不同之處為將污染土壤挖離現地後，利用清洗劑與污染土壤進行混合攪拌，污染物與清洗劑反應形成溶解態等，而移動至清洗劑中，再將土壤與清洗劑兩者分離，以達到清洗土壤中污染物之目的。土壤清洗劑包括水、酸性溶液、鹼性溶液及螯合劑等種類。

(2) 現地固化/安定化處理法

此技術以物理及化學的方法達到降低污染物含量或穩定污染物在環境中的移動性。固化處理為將固化劑注入現地土壤，使污染物被緊密地包圍；安定化處理則為添加無害物質於土壤中與污染物混合後產生化學作用，降低土壤中重金屬的溶解度，減少作物吸收重金屬後而產生毒害，此技術僅為局限污染物之處理方法(陳尊賢，2003)。但固化/安定化技術固定重金屬污染物不再被視為永久性環境解決方法(Dermont et al., 2008)。

(3) 化學氧化/還原法

此法利用化學藥劑注入其中並與污染物接觸，進而產生氧化、還原反應。化學氧化為使金屬失去電子轉化成氧化態(如三價砷氧化成五價砷)，使其毒性、溶解性與移動性降低，商業常用之氧化劑包括過錳酸鉀、過氧化氫及臭氧等；化



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

學還原是提供金屬電子使其轉化為還原態(最常用於六價鉻還原成三價鉻)，以降低污染物毒性及容易沉澱，商業常用的還原劑有二氧化硫、亞硫酸鹽、硫酸亞鐵等(陳谷汎、高志明，2002)。

3.3.3 生物處理法

生物處理法主要為藉由生物的代謝活動，而降低環境中對人體有毒害的污染物濃度或轉化為對環境較為無害的物質。

(1) 植物萃取法

此法為栽種具備超高累積重金屬能力、生長快速及良好植體內部傳輸能力之植物，並藉由植物將污染物質從土壤中吸收轉移或濃縮至植物的根、莖、葉中，待植物經過一段時間成長吸收後，再將植物移除處理，通常受重金屬污染植物之最終處置以焚化、掩埋為主要的處理方法。

(2) 植物過濾法

地下水或廢水中的污染物質利用水生、陸生植物吸收、濃縮或沉澱於植物根部，此法與植物萃取法相當類似，但主要適用於地下水之重金屬污染去除。

(3) 植物安定法

植物藉由根系分泌物(root exudate)或根圈的吸收、吸附與沉澱，使土壤中重金屬的流動性降低，生物可利用性下降而減少重金屬對植物的毒害，以及利用植物在污染土壤上的生長來預防土壤的風蝕和水蝕，避免重金屬向四處擴散造成更多污染。

(4) 微生物轉化法

某些重金屬的型態，可經由微生物而轉換成毒性較低的型態，如將無機砷轉化為有機砷。但是有時候也會將某些重金屬毒性較低的型態，轉化為毒性較高的型態，如將元素汞轉化為有機汞。

上述土壤重金屬整治之三大類方法整理於表 3.4，其整治技術之原理為將土壤中污染物轉化成無害之物質、侷限污染物於污染介質中減少污染物釋出與轉移。

表 3.4、重金屬污染土壤整治技術整理表(林永鴻，2013; 陳尊賢，2003)

類別	處理方式	處理技術
程 工	翻轉土壤稀釋法	將現地上層污染土與下層乾淨土混合稀釋



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

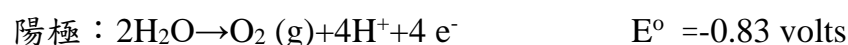
	排土客土法	將污染土壤開挖移除再覆蓋其他地區乾淨土壤於上層
	覆土法	直接於現地污染土壤上覆蓋乾淨土壤
	電動力法	於污染土壤上裝置正、負電極並通電
	土壤淋洗法	於現地以水或化學藥劑淋洗土壤
生物處理法	植物萃取法	栽種高累積性植物以吸收土壤中污染物
	植物過濾法	栽種水陸生植物以吸收地下水中污染物
	植物安定法	栽種植物以降低土壤中污染物的移動性
	微生物轉化法	利用微生物改變重金屬的型態
化學處理法	土壤清洗法	離場清洗法(離子交換、吸附、溶解、沉澱)
	固化/安定化處理法	現地或離場安定法(沉澱、螯合)
	化學氧化/還原法	改變土壤氧化/還原態

3.4 電動力法

電動力法也被稱為電化學去污技術(Electrokinetic Decontamination Technology)，為一種經濟有效的土壤復育技術，特別是對低滲透性的黏質土壤也可具有良好的整治效果。此技術藉由在土壤中插入電極，提供外在直流電場，使得污染物藉由電遷移與電滲透的方式移至相應的電極，以移除土壤中的污染物。電動力法主要藉由電解反應、電子遷移、電滲透、以及電泳等至種機制移除污染物，分別說明如下：

(1) 電解反應

當於兩端施加恆定之電壓後，由於電極兩端會產生水之電解反應，其反應式如下：



從上列反應式表示，當產生電解作用時，陽極端發生氧化反應，形成氫離子及氧氣，而氫離子能夠使陽極端之電解液之 pH 值下降，導致附近物質受到酸化



之影響；陰極端則發生還原反應，會生成氫氧根離子及氫氣，而產生之氫氧根離子則與陽極處相反會導致陰極端之電解液 pH 上升，使陰極端附近物質受到鹼化之影響。另外，氫離子會以氫氧根離子 1.8 倍之移動速度(Virkutyte et al., 2002)，由陽極形成一股酸性之波峰，朝著陰極方向移動，而此現象對於待處理物表面之陽離子，具有助其脫附之效果，並可藉由電滲透之現象提高其處理效果(Reed et al., 1995)。

(2) 電子遷移

透過通電導體內之電子運動，將其動能傳遞於導體之金屬離子，使金屬離子往電場反方向運動而移動之現象。當施加電場於土壤中帶電之離子，會依據其本身所帶之電性與相反電性之正負電極相互吸引，其污染物於土壤孔隙中去除(Fu et al., 2017; Tang et al., 2021)。離子之移動方向由污染物之帶電性所決定，而移動速率則由土壤中實際有效之離子流動性決定(Yeung & Mitchell, 1993)。土壤是具有可滲透性之多孔性介質，其流動途徑較於曲折，因此土壤中有效離子之移動性比溶液中顯得較低，而高濃度之污染物下，離子遷移之現象在系統中傳輸才較為顯著，且土壤之重金屬污染主要透過電遷移運輸(Mitchell & Soga, 1993)。過往的研究歸納出污染物在土壤中之電子遷移速率與電流密度、土壤質地、污染物濃度、以及總離子濃度等因素有關(袁菁，2013)。

(3) 電滲透

電滲透是在多孔介質、微通道及其它流體管道兩端施加電壓時，所造成之流體流動，為電動力法主要之去除污染物機制。由於土壤顆粒通常是帶負電，其外圍電雙層中電解質溶液之陽離子相較於陰離子還多，這些擁有過剩之正離子會與多數的水分子藉由水合作用，形成水合離子，當其受到外加電場之作用下，而朝向陰極處移動，並帶動水分子一起移動，引導待處理物孔隙中之液體流動，此電解質溶液相對於靜止之帶電固體表面，所產生之相互作用，即稱為電滲透(Shapiro & Probstein, 1993; Choi & Lui, 1995; Coelho et al., 1996)。

(4) 電泳

電泳現象係指於外加之電場環境下，帶電膠體粒子在流體中發生移動之現象，由於膠體粒子擁有較大之表面積能夠吸附離子，部分膠體粒子帶正電，部分則帶負電，利用不同物質分子表面所帶電荷，而形成強度不同之偶極矩，使分子對於外加電荷與介質之間吸引力有所差異，造成其在介質中之移動速度不同。但由於土壤孔隙較小，對於顆粒較不易移動，因此對於電動力技術之效果影響較小(Virkutyte et al., 2002)。當界面活性劑作為電解液時，藥劑進入土壤中和其他物質形成微泡或在處理黏土泥漿性質之土壤時，電泳現象才會有意義，否則單純的土壤在電動力處理的系統當中，電泳作用之影響並不明顯。



電動力法對土壤污染物的移除效率受到許多因子的影響，包含重金屬種類、操作流質的配方、電極材料、電壓及電流強度、土壤組成等(袁菁，2012)。使用電動力法移除土壤中的重金屬，雖然在靠近陽極的地方由於低 pH 值有利於帶正電重金屬離子的移除，不過在靠近陰極處，則可能由於高 pH 值造成重金屬沉澱，造成土壤孔隙的阻塞，而使得總移除效率並不如預期理想。

過去曾有文獻指出，在電動力法處理系統中，起始反應時的離子遷移大約是電滲透質流的 10 倍以上，而在後期之反應，該比值可高達 300 倍以上(黃瑞淵，2014)。對於相同帶電之離子來說，其離子移動性比擴散係數大 10 倍以上，總流質中之離子遷移是主要之貢獻者。因此整個電滲透處理過程中，各項土壤指標應被考慮並加以分析，如土壤 pH 值、土壤界達電位、土壤粒徑、土壤中污染物之含量及土壤吸附反應等。此外，電滲透處理效果會因操作程序之條件而改變控制電解液之成分、電壓及電極槽之 pH 值等。

通常低的 pH 值有利於帶正電重金屬的脫附，而高 pH 值則容易造成重金屬的吸附與沉澱，因此利用酸化土壤以提高電動力法對重金屬的移除效率之研究獲得廣大的注意(Zhang et al., 2016)。Yuan and Weng (2006)研究指出，使用檸檬酸作為操作流質時，可中和陰極的氫氧根離子濃度，而提高重金屬的移除效率。不過 Buchiredy et al. (2009)的研究指出，如果將土壤先以硝酸浸泡洗過，則可能造成土壤表面帶電由負轉正，而造成土壤電滲流的方向改變，則不利於重金屬的移除效率。

Zhou et al. (2004)比較醋酸與乳酸作為操作流質，利用電動力法移除土壤中的銅金屬污染，使用醋酸的系統維持約在 2.6~3.6，而使用乳酸的系統則是控制在 3 ± 0.05 左右，兩種處理流質對銅污染的去除效率分別為 65%與 81%，數據顯示電動力法期間若能控制土壤 pH 在於一定值以下，能提升重金屬的移除效率。Zhou et al. (2004)指出乳酸對於重金屬銅具有增溶的效果，加入乳酸後槽液 pH 的下降範圍只在 0.1 至 1.6 個單位，而對銅的移除效率可達 76%。

3.5 垂直電動力法之研究

許多的研究表明，電極配置之排列對於電動修復的運行至關重要，最佳電極配置可以提高去除金屬的效率，這取決於多種因素，例如電極放置的位置、電極之間的距離和電極之間的角度(Wang et al., 2020)。採用水平電場，污染物通過分散和擴散與液體一起向下遷移，儘管它們遷移到電場中，但是需要採取有效之防滲措施，且污染物可能會集中在土壤和地下水的深層。為了消除向下傳輸的影響，通過改變電極之放置方式來去除受污染土壤中的重金屬。其中，垂直電動沖洗法為垂直電場，可調整電遷移之方向，且不受污染物種類限制，對於



低滲透性土壤更是有顯著地處理效果，也擁有搭配其他整治技術可能性之優點。不過只有少數嘗試應用垂直電場來處理受污染土壤之案例。

Wang et al. (2006)提出了一種使用點狀電極產生的垂直非均勻電場之向上電動土壤修復技術，以去除受污染高嶺土中之重金屬銅、鎳、鉻、鋅、鎘、鉛、砷。結果表示當使用 0.01 M 硝酸代替蒸餾水時，移除的重金屬主要溶解在陰極室進水中，並隨陰極室出水一起移走，對不同重金屬之移除效率如下：鎳(68.3%)>鎘(67.2%)>銅(62.5%)>鋅(61.0%)>鉛(52.5%)>鉻(52.3%)>砷(43.1%)。重金屬之移除效率與電流密度和處理時間呈正相關。

Wang et al. (2007)研究使用向上電動土壤修復過程同時去除高嶺土中的有機污染物和重金屬，結果表示當使用 0.01 M 硝酸代替蒸餾水作為陰極電解質時，對於重金屬銅和鉛之去除效率較高，但對有機污染物對二甲苯和菲的去除效率較低。儘管去除重金屬和有機物之機制條件不同，但可以使用向上電動土壤修復過程同時去除。

Kim et al. (2009)使用電滲流向下之垂直電動沖洗設備，從韓國核設施場地去除 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 污染之土壤，通過比較 0.01 M 醋酸和 0.01 M 硝酸的去除效率來確定最佳試劑，結果表示硝酸對 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 的去除效率比醋酸分別提高 3.3% 和 2.0%，而對於土壤起始污染濃度越高、土壤粒徑越大、電流值越高、電流密度越大之去除效率都較佳。使用 0.01 M 醋酸作為電解液進行實驗，在 2 V/cm 的電場強度下進行 20 天。結果顯示最佳修復條件為醋酸濃度為 0.01 M，試劑注入量為 2.4 mL/g，修復時間為 20 天。在這些條件下， Co^{2+} 和 Cs^{+} 的去除效率分別為 98.3% 和 88.8%。

Giannis et al. (2012)使用向上垂直電動沖洗技術同時去除受污染土壤中的重金屬鎘、鉛、鋅以及多環芳烴菲和芘之可行性。以 1.1 mL/min 的速率向陰極室供應 0.01 M 硝酸，提供 1 V/cm 之電場強度，結果表示鎘的去除效率最高，其次是鋅和鉛。由於鉛對土壤的吸附能力強於鎘和鋅，且通常難以修復，因此鉛的去除效率往往較低。與重金屬相比，多環芳烴的去除效率則較差。為了提高垂直電動沖洗同時去除重金屬和有機污染物的效率，需要優化陰極室清洗液如表面活性劑、電極距離和實驗持續時間等參數組合。

3.6 有效微生物作為電動力法電解質

潮濕的土壤條件是電極界面有利物理化學反應的必要導電介質，電遷移和電滲流為在液相中傳輸帶電污染物。將電解質引入電動修復對液相中的金屬去除有顯著貢獻電解質的引入促進了電動修復過程中重金屬離子的遷移，還應避免金屬在土壤和電解質中的沉澱。電動力法所使用的電解質通常為有機或無機酸，而本實驗室過去利用有效微生物菌液當作電動力法電解質，能有效移除酸



性土壤中的鎘污染 (Tsui et al., 2022)。

1985 年日本琉球大學比嘉照夫教授從 2000 多種菌種中篩選出以光合成菌、乳酸菌、酵母菌和放射菌、真菌為主的多種有效微生物群(Effective Microorganisms, EM)技術，此 EM 技術自從問世至今，已被推廣到許多國家應用於農業、畜牧業、養殖業與環境淨化等方面(朱亮、朱雪誕，2001)，並且產生明顯得經濟、生態等效益，故 EM 技術受到更多世界各地的關注。以下為針對菌種特性之介紹(李維炯、倪永珍，1995)。

1. 光合成菌

光合成菌是地球上最早出現的古細菌之一，廣泛存在於土壤、河川等無氧或厭氧環境中，此菌種含有光合酵素，利用太陽即能生長與繁殖。光合成菌可直接利用許多無機物如 CO₂、N₂ 和 H₂S 等，以及利用周圍環境中的有機物合成為糖類、氨基酸等營養元素。因此，光合成菌在自然界中碳、氮、硫的循環扮演著重要角色，並能夠促進土壤中放射菌、固氮菌等微生物生長，提高作物的光合強度和增加土壤肥力，以提高作物的生產量。

2. 乳酸菌

乳酸菌指能讓糖類發酵產生乳酸的細菌，並可攝取光合成菌產生的物質，在常溫狀態下對不易分解的纖維素、木質素進行分解，使有機物發酵轉為對動植物有效的養分。另外，乳酸菌有良好的殺菌能力，故能夠抑制有害微生物的生長與活動。

3. 酵母菌

酵母菌含有大量的蛋白質與維生素，可作為食用、藥用等加工原料，是與人類生活密不可分的一種真菌。自然環境下，酵母菌使土壤中的有機物發酵分解並促進動植物生長。

4. 放射菌

放射菌為自然界中能形成分枝菌絲和分生孢子的菌種，最大的功能是產生抗生素，調節土壤微生物群，並抵抗病原菌，減少病害的發生。在細菌、真菌後，降解土壤中較難分解的物質如纖維素、木質素、甲殼素等，加速養分的轉化。

本實驗室過去執行環保署土污基管會「109 年土壤及地下水污染基金補助研究與模場實驗專案」的研究成果，計畫名稱「結合台灣本土有益菌與電動力法移除土壤多種重金屬之研究」，發現依據有效微生物理論所培養的台灣本土有益混合菌液，具有高電導度與不錯的界面活性劑特性，因此可有效降低陽極 pH 值，可做為良好水平電動力法的電解質液。該研究比較自來水、0.1 M 檸檬酸、0.1 M EDTA，以及未稀釋的有效微生物菌液作為水平電動力法電解質液，發現



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

對於桃園酸性土壤中的重金屬鎘，有效微生物菌液在一週的電動力法時間內，具有高達 90.5 % 的重金屬鎘移除效果，明顯的優於檸檬酸的 74.9%、EDTA 的 72.4%、以及自來水的 28.1%。

109 年的研究所測試不同水平電動力法操作流質之化學性質整理於表 3.5，經七天電動力法操作流程中，pH 值隨時間變化之情形整理於圖二、而土壤中重金屬鎘濃度隨時間變化之情形整理於圖 3.2。數據顯示，有效微生物菌液的起始 pH 值為 3.6，高於檸檬酸的 2.1(表 3.5)，因此在前三天的電動力法操作下，靠近陽極 S1 區域的土壤 pH 值，檸檬酸均是低於有效微生物菌液(圖 3.2)。不過由於有效微生物菌的電導度為 7.0 mS/cm，高於檸檬酸的電導度 3.0 mS/cm，因此經過四天的電動力法操作後，使用有效微生物菌液的 S1 區域土壤 pH 值就出現明顯的下降，甚至在第七天時甚至低於檸檬酸的 pH 值。此外，再加上有效微生物菌液相較於其它電解質液，有明顯的表面張力特性，因此經過七天的電動力法實驗後，有效微生物菌液對土壤中重金屬鎘的移除效率，明顯優於檸檬酸(圖 3.3)。

表 3.5、過去研究所測試電動力法操作流質之基本性質

Electrolytes	pH	Electric conductivity (mS/cm)	Surface tension (dyne /cm)
Tap water	6.9	0.2	73.7
Citric acid (0.1M)	2.1	3.0	72.0
EDTA (0.1M)	4.7	10.1	73.0
EM solution	3.6	7.0	50.3

相較於檸檬酸與有益混合菌液，EDTA 對土壤中重金屬鎘的移除機制有明顯的不同，主要的機制是由於 EDTA 含有四個羧酸官能基，容易和重金屬鎘形成帶負電荷的錯合物朝陽極的方向移動，因此在靠近陰極的土壤 S5 區域有最佳的重金屬鎘移除效率(圖 3.3)。不過在電動力法剛開始時，靠近陽極 S1 區域的土壤中重金屬鎘，也會因為陽極所產生的酸造成電遷移，使得重金屬鎘會以陽離子的狀態向陰極的方向移動，而出現重金屬鎘濃度降低的情形。然而經過四天的電動力法處理後，部分在陰極產生的 EDTA-鎘錯合物移動到 S1 區域，卻由於陽極的 pH 值降低 (圖 3.2)，因此使得 S1 區域的 EDTA-鎘錯合物出現解離，而在第五天後開始後出現鎘濃度累積上升的情形(圖 3.3)。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

文獻探討

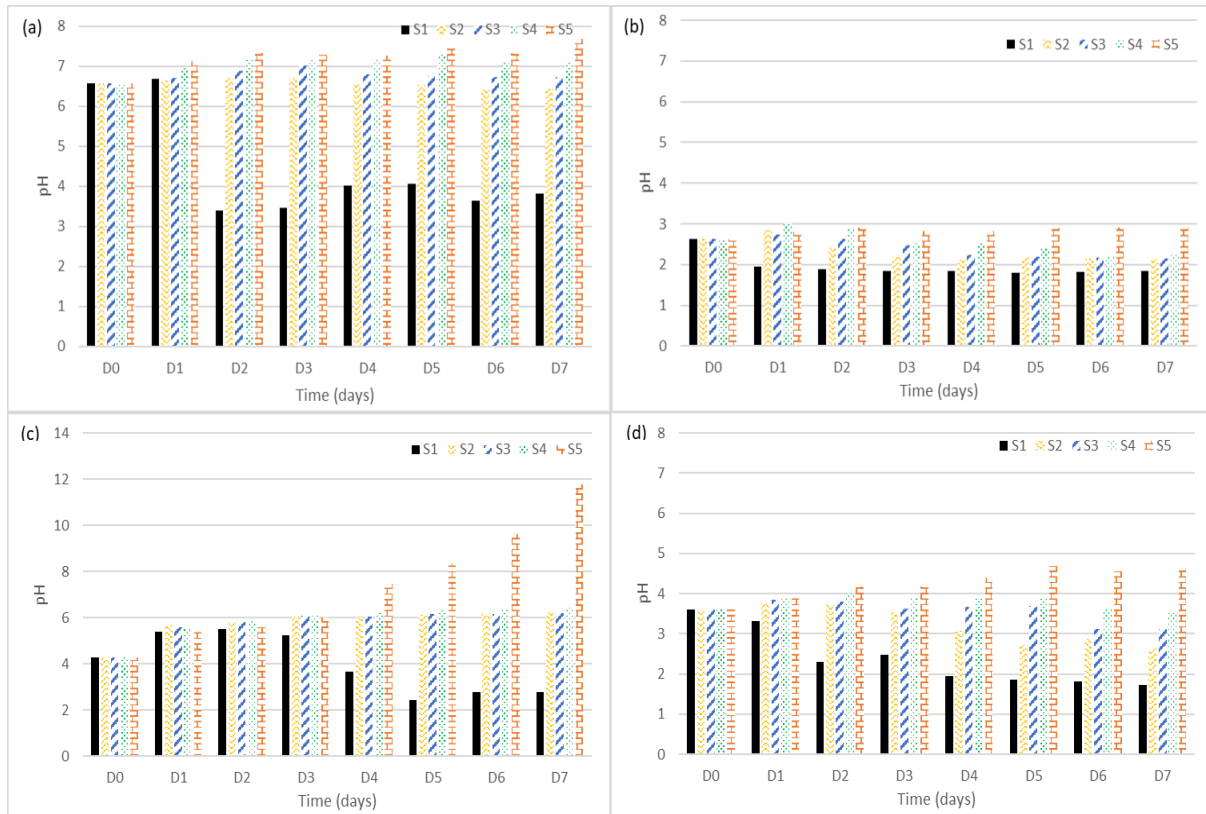


圖 3.2、不同操作流質在水平電動力法中，桃園土壤 pH 值隨時間變化之情形: (a)自來水；(b)檸檬酸；(c)EDTA；(d)有效微生物菌液。

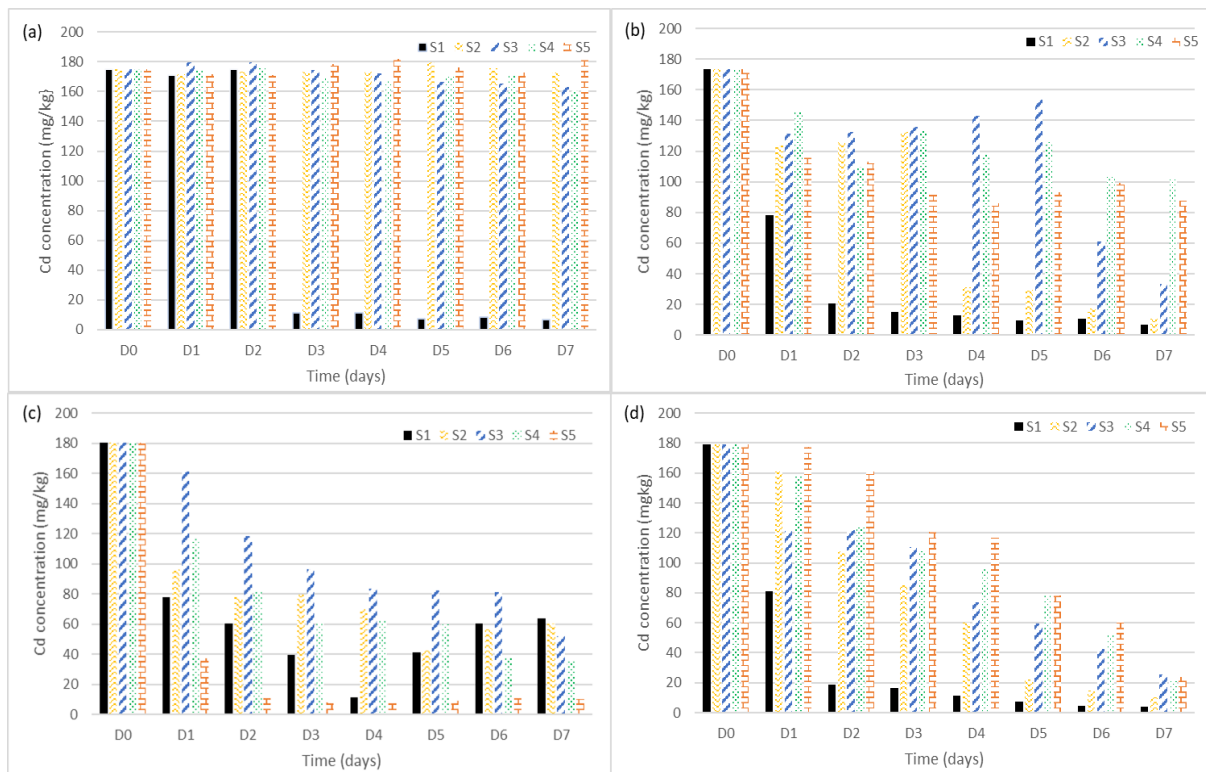


圖 3.3、不同操作流質在水平電動力法中，桃園土壤中鎘濃度隨時間變化之情形: (a)自來水；(b)檸檬酸；(c)EDTA；(d)有效微生物菌液。



雖然有效微生物菌液使用在水平電動力法，對於桃園酸性土壤中的鎘污染有不錯的移除效率，不過測試彰化和美鎮某處農地污染的中性土壤，經過七天電動力法處理後，對於土壤中重金屬的移除效率則不如預期(黃，2021)。有效微生物菌液對於彰化和美土壤中銅、鎳、鉻的移除效率分別為 15.5%、19.4%、與 6.9%，相比於使用檸檬酸對彰化和美土壤的銅、鎳、鉻的移除效率 10.1%、26.8%、與 4.2%，其中有效微生物菌液對於銅的移除效率優於檸檬酸，不過對於鎳、鉻的移除效率則不如檸檬酸。彰化和美土壤相較於桃園酸性土壤有較高的 pH 值與緩衝能力，因此利用有效微生物菌液作為操作流質，在經過七天的電動力法實驗後，雖然靠近陽極的 S1 區域的 pH 值可降低到 1.8，移除土壤重金屬的效率不輸檸檬酸，但是由於靠近陰極的 S5 區域，有效微生物菌液因為較高的電導度而產生較多的氫氧根離子，使得 pH 值上升到 5.9(數據未顯示)，容易造成重金屬沉澱，使得土壤重金屬的平均移除效率不如檸檬酸。

有效微生物菌液對於彰化和美土壤中鎳、鉻的移除效率不如檸檬酸，但是對於銅的移除效率卻是優於檸檬酸。一些研究顯示，相較於鎘、鋅、與鎳，土壤或污泥中的重金屬銅通常較難被移除。Ma et al. (2019)進行土壤淋洗實驗，發現對土壤中鎘、鉛、銅、鋅的移除效率分別為 9.38%、4.80%、0.95%、以及 10.81%，如果額外添加 1%氯化鉀溶液於土壤中，對土壤中鎘、鉛、銅、鋅的移除效率分別為 84.06%、9.95%、4.34%、以及 19.93%，如果搭配 1%氯化鉀溶液與電動力法操作，則對土壤中鎘、鉛、銅、鋅的移除效率分別為 97.79%、17.69%、14.37%、以及 41.96%。Wang et al. (2015)利用檸檬酸與超音波預處理污泥，發現對污泥中鋅、鎳、鉻、與銅的移除效率分別為 53.5%、40.2%、35.4%、與 13.1%。黃(2015)利用碳酸鈉進行電動力法移除下水污泥中重金屬之研究，結果發現鎘、鎳、銅、鉛的移除效率分別為 100%、96.7%、17.9%、以及 52.9%，以上幾個例子均指出銅是相對不易移除的重金屬。而根據台灣環境資訊協會於 2016 年的報導，管制土壤農地面積最大的重金屬污染為銅(70%)，其次是鎳(46%)與鋅(36%)。由於土壤中銅的移除一般較鎳與鋅困難，因此使用有效微生物菌液作為土壤電動力法的清洗液，對於土壤中重金屬銅的移除，仍可能具有一定的優勢。

電解質液的選用對土壤重金屬的移除效率也具有決定性的影響(Wang et al., 2021)。Yuan et al. (2016)的研究指出使用 0.01M 檸檬酸作為電動力法的電解質液，對於高嶺土中鎘與鋅有大於 80%的移除效率，對於銅與鉛的移除效率則低於 20%；如果將檸檬酸的濃度提升為 0.2 M，對於高嶺土中鎘、鋅的移除效率可高於 90%，而對銅、鉛的移除效率則分別是 52%與 47%；然而如果在 0.2 M 檸檬酸額外添加 0.05 M 的氯化鈣溶液當作電解質液，對於鎘與鋅的移除效率可



提升到 96%，而對於銅與鋅的移除效率則分別為 92%與 83%。額外添加氯化鈣能提升重金屬移除效率，可能的機制包含鈣離子可以取代土壤中被吸附的重金屬陽離子，以及氯離子可與多種重金屬形成錯合物。此外，氯化鈣可增加土壤溶液的導電度，而提高電流強度有助於土壤重金屬的移動。Zhou et al. (2005)利用 0.5 M 的乳酸作為電動力法陰極槽電解質液，發現可有效控制測試紅土土壤 pH 值維持在 3.5 以下，而額外添加 10 mM 的氯化鈣於乳酸中有助於提高對紅土中銅的移除效率，但是對於鋅的移除效率提升則無明顯的影響。

Yuan et al. (2017)使用 0.2 M 的檸檬酸混合 0.05 M 的氯化鈣溶液當作電解質，在外加電壓 1 V/cm 的操作條件下進行將近 30 天的電動力法處理實驗，結果發現在連續電壓情形下，土壤中重金屬鎘、銅、鎳、鋅、鉛的移除效率均可達到 80%以上，但是對於土壤中的巨量元素鈣、鎂、鐵、錳、鉀、鈉的移除效率分別為 47.08%、41.19%、27.58%、71.08%、2.37%、以及 0.2%。由於該實驗所測量土壤中的重金屬與巨量元素中，鐵有最高的起始濃度 27968 mg/kg，且其中 91.77%是以殘留態的形態存在，因此作者推論電動力法過程中超過 40%的電力是用來移除土壤中的鐵(所耗費的電力不考慮電解反應、移動電解質液中的氫離子、氫氧根離子、氯離子、以及歐姆加熱所消耗的電能)。如果使用開 12 小時關 12 小時的脈衝電壓移除土壤中的陽離子，對於土壤中重金屬銅的移除效率從原本的 94.84%降低到 89.47%，對其它重金屬(鎘、鎳、鉛、鋅)的移除效率較連續電壓差小於 5%，但是對於土壤中鐵的移除效則從連續電壓的 27.58%，下降到脈衝電壓的 15.38%。由於脈衝式電壓的操作方式相較於連續電壓可以減省將近一半的電費，也可減少陰極產生氫氧根離子的濃度而可減緩重金屬沉澱，因此在長時間的電動力法操作過程中，使用脈衝式電壓操作方式或許較具有經濟效益。

有效微生物菌液可作為良好的電解質液，搭配電動力法可有效移除紅土中的重金屬鎘(Paul et al., 2020)，然而不似檸檬酸，可藉著調整檸檬酸濃度以提升電動力法的處理效率。不過使用有效微生物菌液作為電解質，或許仍是可以藉由額外添加氯化鈣溶液的方式提升對土壤重金屬的移除效率。因此本計畫目的為使用有效微生物菌作為電動力法電解質，除了測試垂直電動力法是否能提升土壤重金屬的移除效率外，也將測試額外添加氯化鈣溶液能否有助於提升土壤重金屬的移除，以做為日後實場整治應用之參考依據。



肆、研究方法與過程

本研究使用有效微生物菌液作為電動力法電解質，進行對彰化兩處污染土壤中重金屬移除效率的評估，希望探討的目標主要有三個方向，一是評估利用混合菌液作為電動力法電解質液，對彰化土壤中不同重金屬的移除效率，並與其它的電解質液做比較，二是評估垂直電動力法相較於水平電動力法，是否能提升土壤重金屬的移除效率，三是觀察額外添加不同濃度的氯化鈣溶液於檸檬酸中，是否會影響土壤重金屬的移除效率。

本研究選擇彰化兩處土壤的原因，其中彰化大村鄉的土壤是前年執行環保署土污計畫剩餘的土壤，原本請合作的顧問公司協助安排採集桃園的紅土污染土壤，不過顧問公司回覆如果要採集含銅污染的土壤，只有彰化的土壤會比較方便，因此另一處的土壤選擇彰化鹿港某一處污染場址的土壤。

採集彰化鹿港某處污染的土壤，在採樣前，先請顧問公司協助配合利用直讀式的 XRF 測量土壤重金屬的濃度，採集的標準為銅污染濃度高於 2000 mg/kg 的土壤，選取表土 0~30 公分的樣本，裝入不同的麻袋中。不過由於即使在相鄰的採樣點，XRF 數據顯示土壤重金屬濃度常出現濃度差異過大的情形，所以採集回實驗室的樣本，先利用電動攪拌機破碎，經過過篩後，再進行土壤混合三次，以減少土壤重金屬濃度的差異性。採集土壤的樣本分析將在第 4.2 節作進一步說明。

4.1 實驗藥劑與設備

本研究所使用的有益混合菌從旭惠生物科技公司購得，該公司根據日本 EM 技術的理論，於南投埔里酒廠的發酵槽中菌種開發出含乳酸菌、酵母菌、放射菌、與光合菌的有益混合菌液。除了有益混合菌液外，其它操作流質包含檸檬酸、硝酸，以及氯化鈣，以上藥品購置友和貿易公司。

本計畫所使用的第一組實驗垂直電動力法反應槽，為參考 Kim et al. (2009) 的文獻內容進行設計，如圖 4.1 所示，土壤槽的尺寸設計為長 25 公分、寬 20 公分、高 45 公分。在土壤槽的上方設有多孔氧化銦銦陽極(商業上稱為 DSA(Dimensionally Stable Anode)電極)、反應槽下方設有不銹鋼陰極，在土壤槽與陰極室之間設置有多孔擋土板，搭配鐵氟龍濾紙將土壤保留在土壤槽中。而為了排除陰極所產生的氫氣，土壤槽底部的多孔擋土板設計的傾斜角度為 15° ，將氫氣導引至氣體收集室排放至大氣。電解質液體注入土壤槽的流速，則是藉由電解質液儲槽與廢液儲槽的水頭高度差來控制，使得廢液儲槽的出水液位與陽極室中的電解試劑液位保持一致高度。

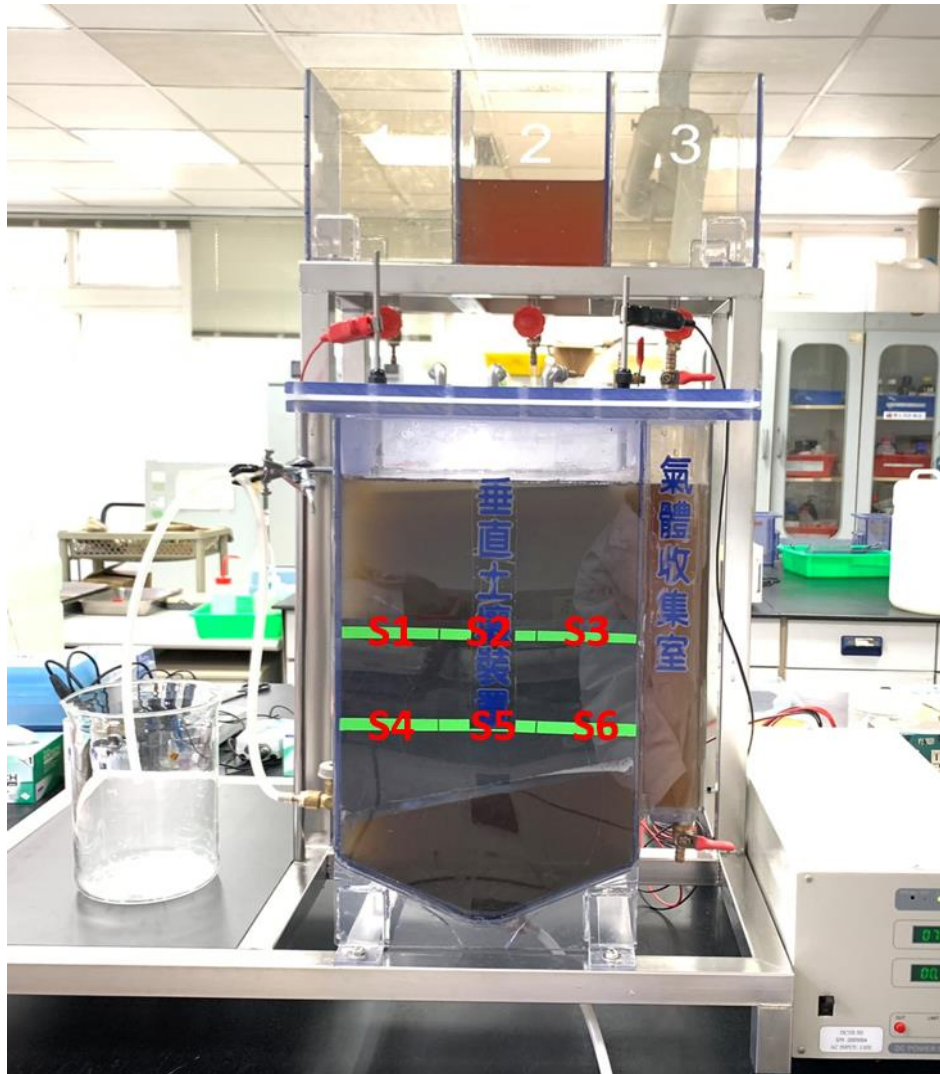


圖 4.1、第一階段實驗所使用的垂直電動力法反應槽

第一階段垂直電動力法實驗所使用的樣本為之前計畫留存的彰化縣大村鄉土壤，在進行實驗後發現由於反應槽的體積容量大，所需的樣品土量高於預期，且由於底部的 PVC 擋土板跟陰極不銹鋼板之間為了保留空間以確保有足夠的硝酸溶液可以調整 pH 值，因此土壤槽中只置放了 20 公分高的土壤。陽極槽會使用不同的電解質液(將在 4.4 節說明)，而其中一組實驗使用有效微生物菌液混合 0.1M 氯化鈣溶液，發現在外加 60V 電壓條件下，會造成電流強度過大而大量放熱，使得反應槽因高溫膨脹而向外變形，下方多孔擋土板也因為高溫而彎曲(圖 4.2)，觀察到不少土壤因為反應槽膨脹的空隙而持續掉落到擋土板之下，因此該組垂直電動力法反應槽無法繼續被使用。此外，為了能與水平電動力法實驗數據互相對照比較，因此本計劃另外製備了新的垂直電動力法反應槽供第二階段實驗使用，第二階段反應器的設計與第一階段類似，只是規格有所不同，將在 4.5 節進行說明。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

研究方法與過程

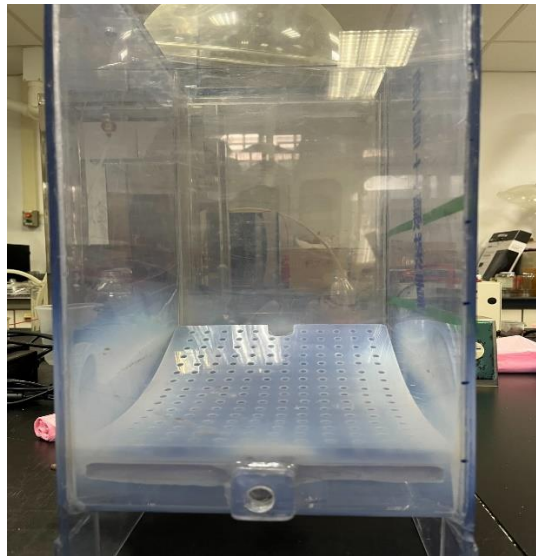


圖 4.2 第一階段實驗垂直電動力法反應槽因高溫而變形

4.2 土壤基本性質分析

所採集的農地土壤，經風乾後、挑除其中的石塊與植物殘體，經由電動攪拌機破碎後，土壤以 10 mesh(粒徑 $< 2\text{ mm}$)篩網研磨後再進行相互混合三次，以容器盛裝並放置陰涼處保存。經前處理後之土壤進行基本的性質分析，分析項目包括土壤 pH 值、質地分析、導電度測定、有機碳含量、陽離子交換容量，重金屬含量及型態分析等。

4.2.1 土壤 pH 值

土壤酸鹼值之測定方法係採用行政院環保署公告之土壤酸鹼值(pH 值)測定方法-電極法進行(行政院環保署，2008)。

(一)、方法概要：

土壤樣品與去離子水或 0.01M 氯化鈣溶液混合，利用酸鹼值測定儀(pH meter)測定樣品溶液之酸鹼值。

(二)、實驗步驟：

- (1) pH 測定儀使用前先依其型號手冊規定進行校正。
- (2) 秤取 $20 \pm 0.2\text{g}$ 通過 2mm 篩網之風乾土壤，置於 50 mL 燒杯中。
- (3) 加入 20 mL 去離子水(樣品:水 1:1)，並以玻棒充分攪拌混合液 5 分鐘。
- (4) 將混合液靜置約 1 小時，使混合液之固體沉澱。
- (5) 使用 pH 測定儀量測其上澄液之 pH 值。



4.2.2 質地分析

土壤樣品之質地分析選用鮑氏土壤機械分析法(比重計法)進行(王, 2011)。

一、方法介紹

為了使土壤粒徑完全分散，讓土壤顆粒單獨懸浮於水中，懸浮液於沉降筒中自然降落，再利用鮑氏比重計於一定的設定時間下，測定經前處理及分散程序的土壤懸浮液之比重，由其讀數求得砂粒、粉粒與粘粒之百分比後，再對照土壤質地三角圖，即可得此土壤之質地。

二、實驗步驟

- (1) 秤取 50 g 經風乾過篩(粒徑小於 2 mm)之土壤(W)。
- (2) 將秤取之土壤放置於攪拌杯中，加入 300 mL 蒸餾水與 10 mL 之偏磷酸鈉溶液，靜置 10 分鐘使水分可充分滲入土壤內使其分散。
- (3) 懸浮液以電動攪拌器均勻混合 10 分鐘。
- (4) 將懸浮液全部倒入沉降筒中並添加水至 1000 mL 標線。
- (5) 以攪拌棒充分攪拌均勻後快速取出並記錄時間，於 30 秒後輕輕放入比重計，不使其上下晃動，至 40 秒後記取比重計之讀數(Ps)，然後取出比重計。
- (6) 再以攪拌棒均勻攪拌後，取出攪拌棒並使懸浮液靜置 2 小時，測其比重計讀數(Pc)。

三、比重計讀數校正

- (1) 加入分散劑於懸浮液中會影響懸浮液之密度，因此應另行測定 1000 mL 水中，含有 10 mL 飽和偏磷酸鈉溶液之比重計讀數(P1)，並將測得之各懸浮液讀數 Ps 及 Pc 扣除 P1 讀數。
- (2) 測定比重時，應同時測定懸濁液溫度，如高於 19.4°C，每增高 1°C 比重計之讀數應加 0.3，如低於 19.4°C，每低 1°C 須減 0.3，校正各讀數 Ps 及 Pc 為溫度 19.4°C 時之校正讀數為 Ps1 及 Pc1。

四、結果計算

$$\text{砂粒 sand (2~0.05 mm)} = 100 - (\text{Ps1}/W) \times 100$$

$$\text{粉粒 clay (0.05 mm~0.002 mm)} = 100 - (\text{Sand}\% + \text{Clay}\%)$$

$$\text{粘粒 silt (<0.002 mm)} = (\text{Pc1}/W) \times 100$$

4.2.3 導電度測定

土壤導電度之測定方法採用行政院農業委員會農業試驗所公告之土壤導電度測定方法進行(行政院農業委員會，2013)。



一、 方法介紹

以土水比 1:5 之比例將土壤樣品加入去離子水，再以往覆式震盪機 140 rpm 震盪 1 小時後，用 Whatman 5 號濾紙過濾後，將濾液以導電度計測量其電導度。

二、 實驗步驟

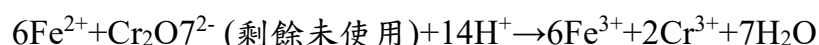
- (1) 秤取 10 g 通過 2 mm 孔目篩網之風乾土壤樣品，置於三角錐瓶中，並加入 50 mL 去離子水後，以 140 rpm 往覆震盪 1 小時。
- (2) 將震盪後之土壤溶液以 Whatman No.5 濾紙過濾至燒杯中。
- (3) 以電導度計直接測量濾液之電導度。注意需使電極偵測極片或極孔完全沒入濾液中，每個樣品測定完必須將電極以去離子水清洗乾淨，方可進行下一樣品測試。
- (4) 若樣品測值超過 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，則以 12.8 mS/cm 標準校正溶液對電極進行查核，之後重新測量濾液之電導度值；並以 12.8 mS/cm 標準校正溶液查核電極之讀值紀錄於電導度計高導度查核紀錄表中。

4.2.4 土壤有機質含量測定

土壤中有機碳含量之測定採用較簡單的濕式氧化法。

一、 方法介紹

為利用重鉻酸鉀($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)與濃硫酸來氧化土壤中有機物，其化學反應式如下：



二、 實驗步驟

- (1) 秤取 0.5-1.0 g 土壤後，放入 500 mL 錐形瓶中。
- (2) 加入 10 mL 1.0 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，均勻搖晃後，加入 20 mL 濃硫酸，使其混合均勻後，並靜置 30 分鐘。
- (3) 待冷卻後加入 3-4 滴菲羅琳指示劑，以 0.5 N $\text{Fe}(\text{II})$ 溶液滴定。其顏色變化為：綠色→深綠色→藍色→棕色(終點)

計算公式如下：

$$\text{Organic C}(\%) = 10 * [1 - (\text{S}/\text{B})] * 1.0 * (12/4000) / 0.77 * 100 / \text{土重}(\text{g})$$

10： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之用量(mL)

S：土壤樣品之亞鐵溶液滴定量(mL)

B：空白樣品之亞鐵溶液滴定量(mL)



1.0：K₂Cr₂O₇ 之當量濃度(mL)

0.77：回收率

4.2.5 陽離子交換容量測定

陽離子交換容量(Cation Exchange Capacity, CEC)係指土壤水溶液中已解離狀態釋出之可交換性陽離子總量，而土壤中有機質含量越高，CEC 數值亦越高，對於重金屬污染物之吸附能力越好(黃瑞農，1988)。本研究採用環境檢驗所公告之土壤中陽離子交換容量－醋酸鈉法(NIEA S202.60A)進行分析(行政院環保署，1994)。

一、方法介紹

將土壤樣品與 1 M 醋酸鈉溶液混合，使加入之鈉離子與土壤中有在可交換的陽離子產生交換後，以異丙醇或乙醇清洗，再加入中性醋酸銨溶液，用銨離子取代已被吸附的鈉離子，最後再以感應耦合電漿原子發射光譜儀測定被取代之鈉離子濃度，並利用鈉離子濃度計算出土壤中陽離子交換容量。

二、分析步驟

- (1) 秤取風乾土壤 4.00 g (精秤至 0.01 g)，放置於 50 mL 的離心管中。
- (2) 加入 33 mL 1 M 醋酸鈉溶液，將試管加蓋且使用振盪器振盪 5 分鐘後，待離心至溶液澄清為止，並丟棄上澄液，重複此步驟三次。
- (3) 加入 33 mL 95%乙醇，將試管加蓋且使用振盪器振盪 5 分鐘後，待離心至溶液澄清為止，並丟棄上澄液，重複此步驟三次。
- (4) 加入 33 mL 1M 醋酸銨溶液(pH 調整至 7.0)，將試管加蓋且使用振盪器振盪 5 分鐘後，待離心直至溶液澄清，將洗滌液倒入 100 mL A 級之量瓶中，重複此步驟二次。
- (5) 以 1 M 醋酸銨溶液(pH 7.0)定量至 100 mL 後，使用感應耦合電漿原子發射光譜儀測定鈉離子濃度。

三、結果計算

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

C：鈉離子濃度(M)

V：結合洗滌液以中性 1M 醋酸銨溶液稀釋後之最終體積(mL)

W：秤取經風乾後之土壤重量(g)

R：風乾土壤之水分含量



4.3 土壤重金屬萃取與鍵結型態分析

土壤的萃取方法是參考 Makino et al. (2008)的方法修正後進行，將 20 克的污染土壤在 30 毫升不同的清洗劑中分散，置入塑膠離心瓶中，於 25°C 恆溫震盪箱中以 200 rpm 的速度震盪 8 小時，再於 3500 rpm 的離心機中離心 10 分鐘。懸浮液經濾紙過濾後，將被保存在 4°C 的環境中以備後續的測量，溶液中的重金屬濃度將利用原子放射光譜加以分析，而土壤的部分則留做後續的萃取實驗再作分析(Li et al., 2015)。本研究所使用的清洗劑包含自來水、0.1M 檸檬酸、與未稀釋的有益菌液。

Tessier et al. (1979)以逐步萃取法進行土壤中重金屬金屬型態之分析，將土壤與重金屬的鍵結分為五種型態，分別是可交換態(exchangeable)、碳酸鹽鍵結態(bound to carbonates)、鐵錳氧化物鍵結態(bound to iron and manganese oxides)、有機物鍵結態(bound to organic matter)、及殘留態(residual)，其中本實驗對於前四種型態的分析與 Tessier 一致，而殘留態部分則是參照微波輔助王水消化法。實驗流程圖如如下所述。

1. 可交換態型態:秤取 1 g 土壤(粒徑小於 0.85 mm)，經秤於 0.01 g，置於 50 mL 離心管。加入 8 mL 之 1M MgCl_2 (以 HCl 調整至 pH 7.0)，在室溫下震盪(轉速 200 rpm) 1 小時，離心(轉速 5000 rpm) 20 分鐘，將上澄液移入定量瓶中加入硝酸溶液使其 pH < 2 並以純水稀釋 50 mL，混合均勻，過濾，以 ICP-OES 分析重金屬含量。
2. 碳酸鹽態型態:由步驟 1 萃取後殘餘物，加入 8 mL 之 1 M NaOAc (以 HOAc 調整至 pH 5.0)於 50 mL 離心瓶，在室溫下震盪(轉速 200 rpm) 5 小時後，離心(轉速 5000 rpm) 20 分鐘，將上澄液移入定量瓶中加入硝酸溶液使其 pH < 2 並以純水稀釋 50 mL，混合均勻，過濾，以 ICP-OES 分析重金屬含量。
3. 鐵錳氧化型態:由步驟 2 萃取後殘餘物，加入 20 mL 之 0.04 M $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (內含 25% HOAc, V/V)於 50 mL 離心瓶，在水浴 $96 \pm 3^\circ\text{C}$ 下震盪(轉速 60 rpm) 6 小時後，離心(轉速 5000 rpm) 20 分鐘，將上澄液移入定量瓶中加入硝酸溶液使其 pH < 2 並以純水稀釋 50 mL，混合均勻，過濾，以 ICP-OES 分析重金屬含量。
4. 有機態型態:由步驟 3 萃取後殘餘物，加入 3 mL 之 0.02 M HNO_3 和 5 mL 之 30 % H_2O_2 (以 HNO_3 調整至 pH 2.0)於 50 mL 離心瓶，在水浴 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 下震



盪(轉速 60 rpm) 2 小時後，再添加 3 mL 之 30 %H₂O₂(以 HNO₃ 調整至 pH 2.0) 在水浴 85 ± 2°C 下震盪(轉速 60 rpm) 3 小時後。冷卻至室溫後，加入 5 mL 之 3.2 M NH₄OAC (內含 20% HNO₃，V/V)，在室溫下震盪 30 分鐘後，離心(轉速 5000 rpm) 20 分鐘，將上澄液移入定量瓶中加入硝酸溶液使其 pH < 2 並以純水稀釋 50 mL，混合均勻，過濾，以 ICP-OES 分析重金屬含量。

5. 殘留態型態:由步驟 4 萃取後殘餘物支離心管固體，利用密閉式微波消化法，其濾液定量至 100 mL，以 ICP-OES 分析重金屬含量。(原殘留型態測定為利用白金坩或鐵氟龍於燒杯中加入 10 mL HF 及 2 mL HClO₄ 試劑，加熱蒸發減少試劑量，再加入 10 mL HF 及 1 mL HClO₄，熱蒸發減少試劑量。將殘留物溶於 12N HCl 中定量至 25 mL，因所使用之試劑危險性極高，因此本研究直接使用封閉式微波消化法進行殘留型態重金屬之分析)。

4.4 第一階段垂直電動力法測試

第一階段垂直電動力法實驗的樣本為彰化大村鄉土壤，將 6 公斤經風乾後之土壤置於垂直電動沖洗土壤槽中，尺寸的設計為長 25 公分、寬 20 公分、高 45 公分，陽極板與陰極板距離為 35 cm，所有實驗均在室溫下進行。第一階段實驗陽極使用的電解質液包含 0.01M 的硝酸(硝酸組)、0.01M 檸檬酸(檸檬酸組)、有效微生物菌液(EM 組)、有效微生物菌液混合等體積 0.02M 氯化鈣溶液(EM+0.02M 氯化鈣組)、以及有效微生物菌液混合等體積 0.1M 氯化鈣(EM+0.1M 氯化鈣組)溶液等五組。原本的設計是利用蠕動泵持續將 0.01M 的硝酸輸送到陰極室中，以保持陰極 pH 值不會大幅的上升，然而在實驗過程中，發現陰極的 pH 值仍然常會出現超過 12 的情形，因此每天會有一小段時間暫停電動力法操作，將陰極槽液體完全排空後，再更換新鮮的硝酸溶液，以減少因陰極槽 pH 值上升而造成重金屬沉澱嚴重的情形。

將 6 公斤彰化大村鄉土壤加入土壤槽後，土壤上層到擋土板的距離最短的距離只有 20 公分，因此採樣位置只分為兩個區域，每個區域設置三個採樣點，以評估電動力法過程，同一格高度的移除效率是否相似。距離土壤表層下方 3 公分的採樣點稱為上層採樣點，分配標記 S1 至 S3；距離土壤表層下方 13 公分的採樣點稱為下層採樣點，則標記為 S4 至 S6，如圖 4.1。當陽極電解質液流進土壤槽，使得電解質液高度超過土壤表層 10 公分的位置。原本的實驗規劃是，透過電源供應器提供固定 60V 電壓進行垂直電動力法實驗，但是在執行 EM+0.1M 氯化鈣組實驗時，發生電流強度過高造成反應槽膨脹變形的情形，因此後續的 EM+0.02M 氯化鈣組實驗將電壓改為 30V。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

研究方法與過程

在剛開始進行垂直電動力法實驗時，觀察到在土壤槽中連接底部陰極的不銹鋼棒由於作為導體而會產生氣泡，不過在發現此問題後，即設計在不銹鋼棒外層套上絕緣的塑膠套筒，即可避免連接棒周遭產生電化學的問題，而只有在底部的陰極板會在通電時產生氣泡。

垂直電動力法實驗過程中，每隔 3 天使用特殊設計的土壤採樣器(圖 4.3)分別於 S1 至 S6 位置各採集取約 0.5 克之土壤樣本，將採樣土壤樣本經烘乾後，精測 0.1 克後使用微波消化器消化土壤，使土壤重金屬先溶於液體中，取澄清消化液後再使用感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)分析樣品重金屬含量，此步驟維持 15 天。在經過 15 天垂直電動力法操作後，分別將殘存的 S1 至 S6 土壤進行 Tessier 序列萃取，分析土壤中重金屬鍵結型態，並觀察土壤中殘留之重金屬型態與原土之間的差異。



圖 4.3 土壤採樣器

4.5 第二階段電動力法測試

本實驗室使用的水平電動力法反應槽最大規格為長 30 公分、寬 10 公分、高 10 公分，因此第二階段垂直電動力法反應槽的規格設計為長 15 公分、寬 15 公分、高 45 公分(圖 4.4)。第二階段垂直電動力法實驗使用的土壤樣本，為彰化縣鹿港鎮一處污染場址所採集的土壤，土壤中主要的污染物為銅與鋅。採集的土壤經由電動攪拌機破碎後，先以 60 mesh(粒徑小於 0.25 mm)篩網研磨後再進行相互混合三次，把約 4.5 公斤經風乾後之污染土壤置於垂直電動沖洗土壤槽中，使得



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

研究方法與過程

土壤槽中土壤上層到最低點的高度為 30 公分，並將其分為五等分，從陽極到陰極分別標記為 S1 至 S5。

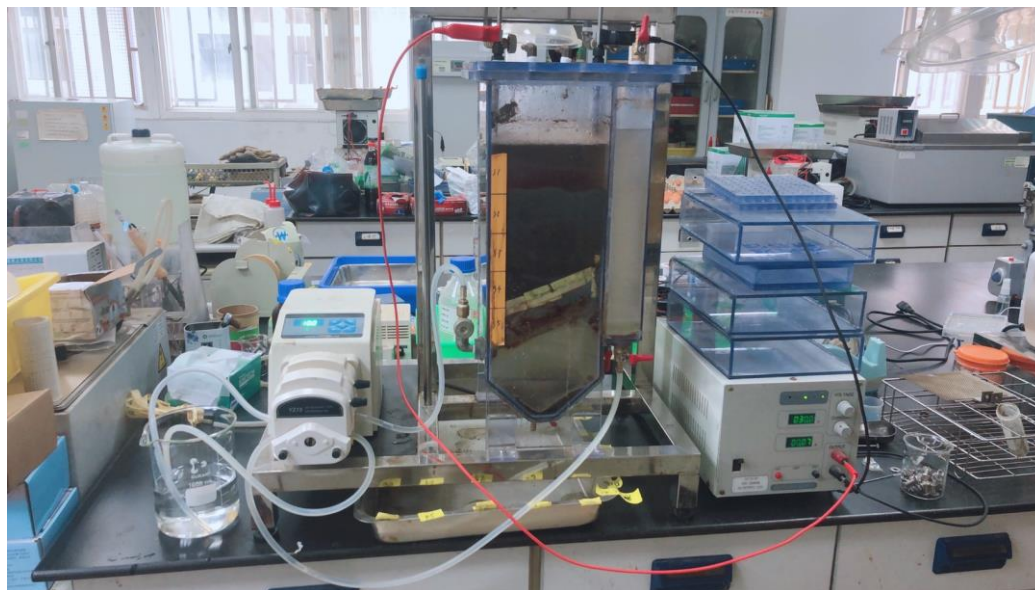


圖 4.4、第二階段實驗垂直電動力法反應槽

在第二階段電動力法實驗過程中，陽極電解液為有效微生物菌液，或是有效微生物菌液混合等體積 0.01 M 或 0.05 M 的氯化鈣溶液。在垂直電動力法的底部作為陰極槽的區域，先加入約 4 公升的 0.05 M 硝酸，以蠕動泵持續以 2 mL/min 的速率將 0.05 M 硝酸溶液輸入陰極槽，也以同樣的速率將陰極槽中的電解液抽出，使得液體在電動力法陰極槽與槽外的緩衝槽間不斷的回流，而外接緩衝槽的體積為 1 公升，之後則從陽極端加入約 1 公升的陽極電解液，使得電解液高度高過陽極板約 5 公分。雖然經過一段時間電動力法操作後，陰極槽的 pH 值仍然如同第一階段實驗般，出現明顯上升的情形，但是為了跟之後水平電動力法的實驗數據相互比較，且為了避免耗費過多的化學藥劑，因此在第二階段的電動力法實驗在過程中，並未進行更換陰極電解液的動作。此外，為了避免如同第一階段實驗，會由於電壓過高造成大量發熱之情形，第二階段電源供應器所施加的電壓降低為 30V。在第二階段電動力法操作時間，每個處理組進行 21 天，每隔 3 天使用土壤採樣器分別自 S1 至 S5 區域取 0.5 克土壤，經烘乾後，精測 0.1 克進行土壤重金屬含量分析，而從 S1 與 S5 區域取樣的剩餘土壤，則加入 10 倍重量的去離子水，用來測量此兩區域土壤的 pH 值與導電度。

為了比較水平電動力法與垂直電動力法對同一種土壤中不同重金屬的移除效率，第二階段的實驗也進行水平電動力法的測試。水平電動力法由陽極槽、土



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

研究方法與過程

體槽及陰極槽等三部分所組成，土體槽為長度 30 公分，寬 10 公分、高 10 公分之壓克力槽，電極槽與土體之間放置 PVC 材質的多孔檔土坂搭配不織布濾網將土壤固定在土體槽中，並利用多孔之氧化銦電極與不銹鋼電極分別作為陽極與陰極(圖 4.5)。本研究所測試電動力法所測試的操作流質，主要為有效微生物菌液，或是有效微生物菌液混合等體積 0.01 M 或 0.05 M 的氯化鈣溶液。陰極槽以蠕動泵持續以 2 mL/min 的速率將 0.01M 硝酸溶液輸入陰極槽，也以同樣的速率將陰極槽的電解液抽出，外接緩衝槽的體積為 1 公升。



圖 4.5、第二階段實驗水平電動力法反應槽

如同垂直電動力法的設定，將土體槽中區分為五個區域，從陽極到陰極分別標為 S1、S2、S3、S4 和 S5，每天在各區域測量土壤 pH 值和導電度，且每隔 3 天從各區域中取約 0.5 克土壤，進行土壤重金屬分析。採集之土壤樣本先精秤至 0.1 克後使用微波消化器消化土壤，使土壤重金屬先溶於液體中，取澄清消化液後再使用感應耦合電漿原子發射光譜儀分析樣品重金屬含量。經 21 天電動力法操作實驗後，將每區域之土壤進行 Tessier 序列萃取分析，以了解土壤重金屬鍵結之情形變化。進行 ICP-OES 分析，計算土壤中不同重金屬含量。

本計畫的主要目的，為利用有效微生物菌當作垂直電動力法電解質，觀察對土壤中不同重金屬之移除效率，並與其它電解質進行比較。本計畫也將比較垂直與水平電動力法的優劣之處，並觀察額外添加氯化鈣溶液，是否有助於土壤重金屬移除效率之提升。本計畫的研究進度及預期完成之工作項目整理於表 4.1。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

研究方法與過程

表 4.1 研究進度表

工作項目	年 月												備 註
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
計畫書撰寫	<div></div>												
土壤採樣與性質分析		<div></div>											
電動力法反應槽製備		<div></div>											
評估不同清洗劑對垂直 電動力法移除效率之影 響			<div></div>	<div></div>	<div></div>								
評估額外添加氯化鈣溶 液對土壤重金屬污染物 的移除效率測試				<div></div>	<div></div>	※							
進行水平電動力法的效 率評估							<div></div>	<div></div>	<div></div>	<div></div>	※		
期末報告撰寫												<div></div>	
工作進度估計百分比 (累 積 數)	5%	15%	25 %	35 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	95 %	100 %	
預定查核點	期中		評估使用有效微生物菌液當作電動力法電解質液，評估垂直電 動力法與水平電動力法對重金屬移除效率之影響										
	期末		測試不同電解質液，包含檸檬酸以及額外添加氯化鈣溶液，對 電動力法移除效率之影響										
說明：													
1、工作項目請視專案性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。													
2、「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。													
3、「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。													
4、以 12 個月作規劃，其中期中報告書提送要件需達計畫執行進度 50%以上，期末報告書需於計畫結束前 1.5 個月提送。													



伍、 結果討論

5.1 土壤樣本基本性質分析

本計畫所採集的兩種土壤分別為彰化縣大村鄉與鹿港鎮的土壤。第一階段實驗所使用的彰化大村鄉土壤性質整理於表 5.1，土壤重金屬之全量分析整理於表 4.2。數據顯示彰化大村鄉土壤酸鹼值為 5.2 之微酸性黏質壤土，所測得之有機質含量為 6.6%，而陽離子交換能力為 24.6 meq/100 g，不過陽離子交換能力的大小可能受土壤酸鹼度所影響(Bohn et al., 2002)。所測得重金屬銅含量為 1493.8 ± 124.3 mg/kg，其濃度遠高於政府制定之農地管制標準；重金屬鎳含量為 904.4 ± 35.2 mg/kg，其濃度也高於政府制定之農地管制標準；重金屬之鉻含量為 253.5 ± 10.6 mg/kg，其濃度略高於土壤監測標準及管制標準。

表 5.1 彰化大村土壤之性質分析

土壤	pH	導電度 (μ S/m)	有機質 含量(%)	CEC (meq/100 g)	粒徑分析(%)			土壤 質地
					砂粒	粉粒	黏粒	
彰化 大村	6.2	360.4	6.6	24.6 ± 1.5	37.4	30.4	32.2	黏質 壤土

表 5.2 彰化大村土壤之重金屬全量分析

重金屬濃度(mg/kg)		監測標準值(mg/kg)		管制標準值(mg/kg)	
		一般用地	食用作物農地	一般用地	食用作物農地
銅	1493.8 ± 124.3	220	120	400	200
鎳	904.4 ± 35.2	130	-	200	-
鉻	253.5 ± 10.6	175	-	250	-

利用彰化大村原土進行 Tessier et al. (1979)所提出之逐步萃取，分析土壤中重金屬型態，其百分比結果整理於表 5.3。數據顯示銅主要存在於鐵錳氧化態佔 47.1%，其次為碳酸鹽鍵結型態佔 24.0%與有機鍵結型態佔 19.1%，其結果與文獻指出銅萃取主要以鐵錳氧化態存在相符(莊, 2003; 洪, 2015)；重金屬鎳以鐵錳氧化態的 78.1%佔大部分，而過去文獻曾提及鎳主要的型態為鐵錳氧化態(林, 2013)；重金屬鉻以殘留態的 62.9%最多，其次為有機物鍵結態之 34.1%，因為有機態與殘留態屬於強鍵結，因此重金屬鉻較不容易被移除。原土中之重金屬銅、鎳、鉻存在於可交換態含量非常低，鉻主要存在於有機態及殘留態。相較於鎳，彰化和美土壤中的銅有較多的碳酸鹽態與有機態。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

表 5.3 彰化大村原土重金屬銅、鎳、鉻於序列萃取中所占百分比

重金屬	可交換態 (%)	碳酸鹽態 (%)	鐵錳氧化態 (%)	有機態(%)	殘留態(%)
銅	0.8	24.0	47.1	19.1	9.0
鎳	0.7	4.6	78.1	12.2	4.4
鉻	0	1.3	1.7	34.1	62.9

第二階段實驗所使用的彰化鹿港土壤性質整理於表 5.4，土壤重金屬之全量分析整理於表 5.5。數據顯示彰化鹿港土壤酸鹼值為 6.9 之中性壤土，所測得之有機質含量只有 0.7%，而陽離子交換能力為 9.6 meq/100 g。所測得重金屬銅含量為 2375.6 ± 145.5 mg/kg，重金屬鋅含量為 1198.4 ± 66.3 mg/kg，其中銅的濃度高於法規規定之一般用地管制標準，而鋅的濃度則高於農地管制標準。

表 5.4 彰化鹿港土壤之性質分析

土壤	pH	導電度 (μ S/m)	有機質 含量(%)	CEC (meq/100 g)	粒徑分析(%)			土壤 質地
					砂粒	粉粒	黏粒	
彰化 鹿港	6.9	136.1	0.7	9.6 ± 1.7	41.9	30.1	27.5	壤土

表 5.5 彰化鹿港土壤之重金屬全量分析

重金屬濃度(mg/kg)	監測標準值(mg/kg)		管制標準值(mg/kg)	
	一般用地	食用作物農地	一般用地	食用作物農地
銅	2375.6 ± 145.5	220	120	400
鋅	1198.4 ± 66.3	1000	260	600

利用彰化鹿港原土進行 Tessier et al. (1979) 所提出之逐步萃取，分析土壤中重金屬型態，其百分比結果整理於表 5.6。數據顯示銅主要存在於碳酸鹽態佔 51.2%，其次為鐵錳氧化態佔 41.0%；重金屬鋅以鐵錳氧化態的 54.1% 佔大部分。彰化鹿港原土中之重金屬銅、鋅存在於可交換態與殘留態的含量相對較低，可能是與鹿港土所含的有機質含量只有 0.7% 有關(表 5.4)。相較於彰化大村土，彰化鹿港土壤中的銅有較多的比例是以碳酸鹽態的形式存在(表 5.6)。



表 5.6 彰化鹿港原土重金屬銅、鋅於序列萃取中所占百分比

重金屬	可交換態 (%)	碳酸鹽態 (%)	鐵錳氧化態 (%)	有機態(%)	殘留態(%)
銅	1.3	51.2	41.0	3.2	2.3
鋅	4.6	39.2	54.1	0.8	1.3

5.2 第一階段土壤垂直電動力法實驗

第一階段電動力法實驗採集彰化大村土壤，比較 0.01M 的硝酸(硝酸組)、0.01M 檸檬酸(檸檬酸組)、有效微生物菌液(EM 組)、有效微生物菌液混合等體積 0.02M 氯化鈣溶液(EM+0.02M 氯化鈣組)、以及有效微生物菌液混合等體積 0.1M 氯化鈣(EM+0.1M 氯化鈣組) 等五種配方作為陽極電解液，測試對於土壤不同重金屬之移除效果。五種電解液之 pH、導電度、表面張力及密度等特性，整理於表 5.7 錯誤！找不到參照來源。其中 0.01M 硝酸具有最低的 pH 起始值 2.3，EM 菌 +0.1M 氯化鈣組則是有最高 pH 值 4.1，EM 菌本身具有較硝酸與檸檬酸高之導電度 6.1 mS/m，EM 菌+0.1M 氯化鈣，導電度則是增加至 17.6 mS/m。EM 菌具有表面張力值 53.0 dyne/cm，顯示 EM 菌具備類似界面活性劑之特性，因為表面活性劑可以降低表面張力和增加吸附作用，可改變基材的表面性質，從而提高污染物之去除率，與化學表面活性劑相比，生物表面活性劑具有可降解、耐高溫、耐酸鹼、低毒等優點(Gidudu & Chirwa, 2020; Tsui et al., 2022)。

表 5.7 第一階段實驗不同電解液之特性

特性	0.01M 硝酸	0.01M 檸檬酸	EM 菌	EM 菌 +0.02M 氯化鈣	EM 菌 +0.1M 氯化鈣
pH 值	2.3	2.6	3.7	3.8	4.1
導電度(mS/m)	3.5	0.87	6.1	6.7	17.6
表面張力(dyne/cm)	72.0	73.0	53.0	53.2	53.6
比重	0.998	1.000	1.002	1.002	1.003

利用不同電解液進行垂直電動力法操作，發現在外加電壓 60V 的情形下，EM+0.1M 氯化鈣組的反應槽可能因為電流強度過高，造成反應槽出現發熱膨脹的現象，多孔擋土板也出現彎曲變形，使得反應槽中土壤持續掉落到擋土板之下，



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

而停止該組的電動力法實驗操作。在發現過高電壓會造成反應槽膨脹後，EM+0.02 M 組的實驗調整為 30 V 電壓的環境下進行。完整進行的四組垂直電動實驗，陽極與陰極 pH 依時間變化情形整理於圖 5.1 與 5.2，結果發現經過電動力法操作後，EM 菌+0.02M 氯化鈣組即使外加電壓只有 30 V(圖 5.1)，於陽極的 pH 下降仍是最為明顯，可能是因為其有較高的導電度所致(表 5.7)。使用四種電解液於電動力法操作時，陽極槽都保持 pH 3 以下。而在陰極槽中由於電解過程產生的氫氧根離子，導致陰極室溶液 pH 值上升，雖然電動力法過程會使用蠕動泵持續將硝酸溶液傳輸的陰極槽，但是陰極槽中的 pH 值仍會上升至 12。過去有文獻指出土壤 pH 值若超過 8，土壤中多種金屬容易產生氫氧化物沉澱，造成孔隙之電解質流速降低(Kim et al., 2009)，而降低土壤重金屬的移除效果。

垂直電動沖洗實驗中陽極電解液之導電度依時間變化情形整理於圖 5.3，文獻指出較高的導電度溶液，屬於較強的電解質，有助於電解反應，並提高電場下電子傳遞的效率，所產生之電流值也愈大，更高的電流可以快速地将重金屬遷移到電極上，此結果與(Shi et al., 2016)的結果一致。

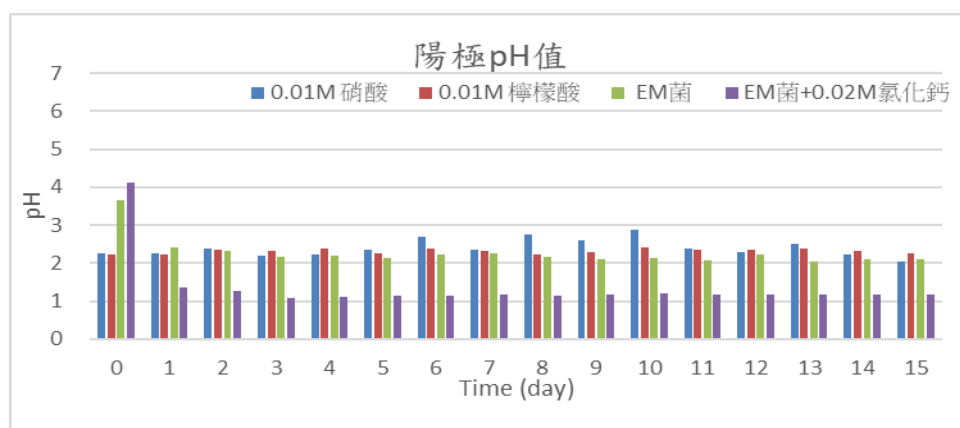


圖 5.1 第一階段實驗陽極槽 pH 隨時間變化之情形

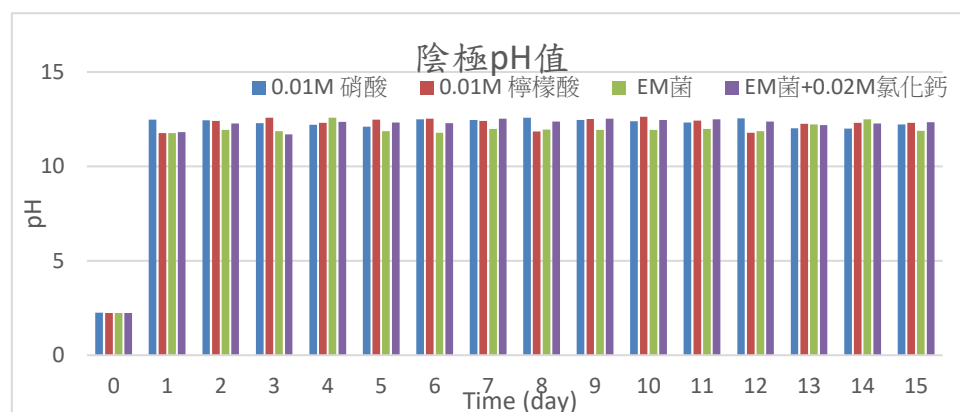


圖 5.2 第一階段實驗陰極槽 pH 隨時間變化之情形

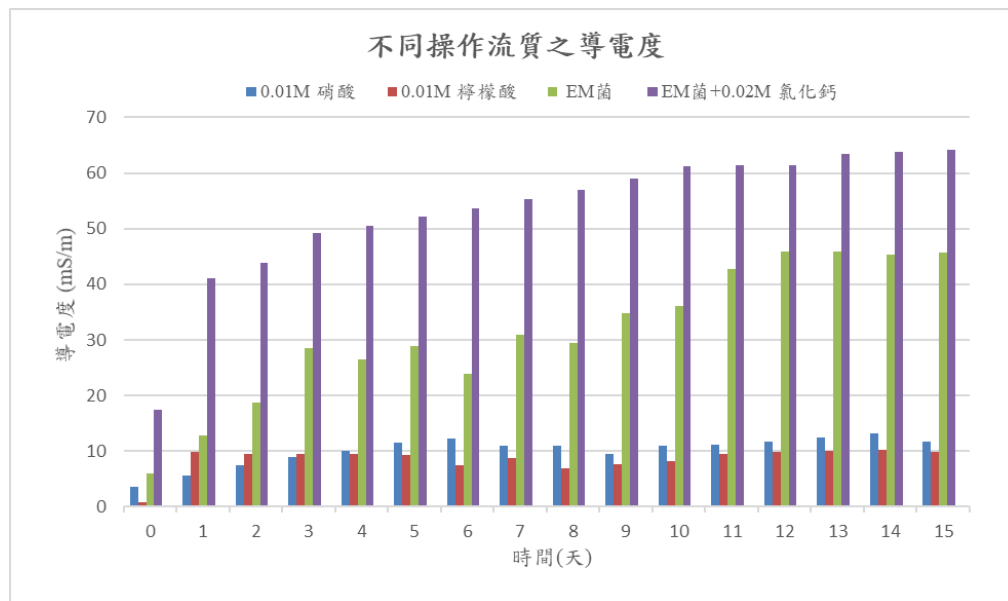


圖 5.3 第一階段實驗陽極槽電導度隨時間變化之情形

5.2.1 第一階段實驗重金屬銅的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化大村土壤中重金屬銅進行移除，銅濃度隨時間變化之情形整理於圖，上層採樣點(S1~S3)對銅移除效率整理於圖 5.5，對於下層採樣點(S4~S6)銅移除效率整理於錯誤！找不到參照來源。，對於銅平均移除效率整理於 5.7。

實驗數據顯示，當使用 0.01M 硝酸作為電解液時，在第 6 天後，上層土壤(S1 至 S3)銅濃度開始明顯降低，上層土壤銅濃度之平均值從 1370.2 mg/kg 降低至 368.1 mg/kg，而對於下層土壤則是無法有效地移除。在第 12 天後，上層平均銅濃度為 189.1 mg/kg，而實驗 15 天後則僅剩 82.4 mg/kg，至於對於下層土壤(S4 至 S6)之移除效果始終無法有效降低。經 15 天電動力法操作，整個反應槽土壤殘存銅的濃度平均值為 645.9 mg/kg。

當使用 0.01M 檸檬酸作為電解液時，對於銅之移除較 0.01M 硝酸為緩慢，在實驗第 9 天後，上層土壤銅濃度才有明顯地下降，上層土壤之平均值從 1531.1 mg/kg 降低至 371.4 mg/kg，經過實驗 15 天後，上層土壤平均濃度為 241.8 mg/kg，對於下層土壤之銅濃度與 0.01M 硝酸同樣無法明顯降低，維持在約 1407.8 mg/kg。經 15 天電動力法操作，整個反應槽土壤殘存銅的濃度平均值為 824.7 mg/kg。

當使用 EM 菌作為電解液時，重金屬銅濃度從第 3 天開始就明顯下降，上層土壤銅濃度之平均值從 1347.3 mg/kg 降低至 651.4 mg/kg，下層土壤銅濃度之平均值從 1377.9 mg/kg 降低至 1109.6 mg/kg，顯示 EM 菌對於上下層土壤都有較顯著的移除效果。於電動實驗 6 天後，上層土壤銅濃度平均值降低為 248.7 mg/kg，



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

而下層土壤銅濃度因銅向下移動累積而增加至 1406.7 mg/kg。當第 9 天後，上層土壤銅濃度平均值為 163.1 mg/kg，下層則降低至 518.0 mg/kg。經過 15 天電動力法操作，整個反應槽土壤殘存銅的濃度平均值為 296.9 mg/kg。

當使用 EM 菌+0.02M 氯化鈣作為電解液時，使用的電壓強度只有 30 V，為前面三組實驗的一半。實驗結果顯示在第 6 天時，上層土壤銅濃度之平均值從 1429.2 mg/kg 降低至 377.6 mg/kg，下層土壤銅濃度之平均值從 1495.6 mg/kg 降低至 1336.2 mg/kg，對於下層銅濃度移除效果不如單單使用 EM 菌。經過 15 天實驗後，上層土壤銅濃度平均值降低為 38.7 mg/kg，下層則降低至 490.9 mg/kg。經過 15 天電動力法操作，整個反應槽土壤殘存銅的濃度平均值為 264.8 mg/kg，低於 EM 組的殘存濃度 296.9 mg/kg，顯示額外添加氯化鈣溶液有助於土壤中銅的移除。

數據顯是使用 0.01 M 硝酸或 0.01 M 檸檬酸作為電解質，對彰化大村土壤中的銅移除效率相對較差，觀察到的原因可能為兩種電解質液雖然對於上層土壤中的銅，在第 6 天或第 9 天即可達到將近 80% 的移除效果(圖 5.6)，不過這些銅流到下層土壤，卻可能會造成重金屬銅在下層土壤的累積。即使 EM 組或 EM+0.02M 組的處理，也需要在第 9 天或 12 天才能對下層土壤中的銅產生高於 40% 的移除效率(圖 5.7)。重金屬銅在土壤下層的移除效率不算高，可能的原因為電動力法過程中，由於陰極的高 pH 值造成土壤中氫氧化物沉澱和土壤鹽分累積，使得電解液無法有效地滲透至下層土壤的孔洞，造成下層土壤重金屬的移除效率不佳。

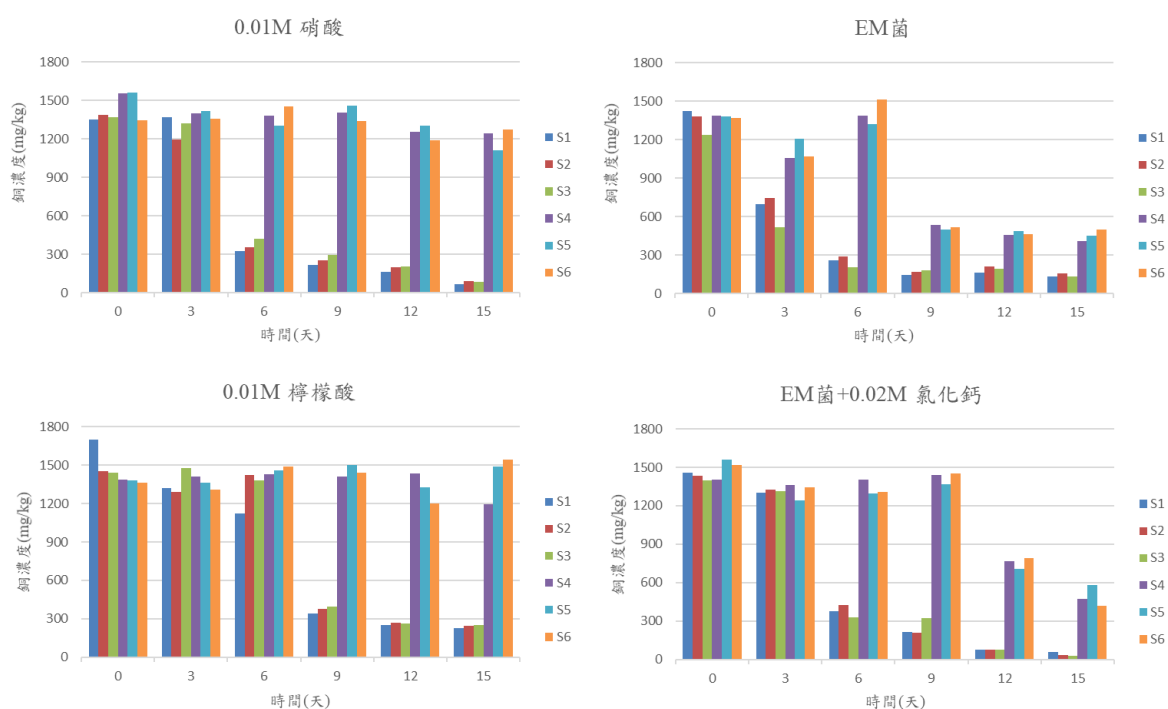


圖 5.4 不同電解液結合垂直電動力法處理土壤銅濃度隨時間變化之情形



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

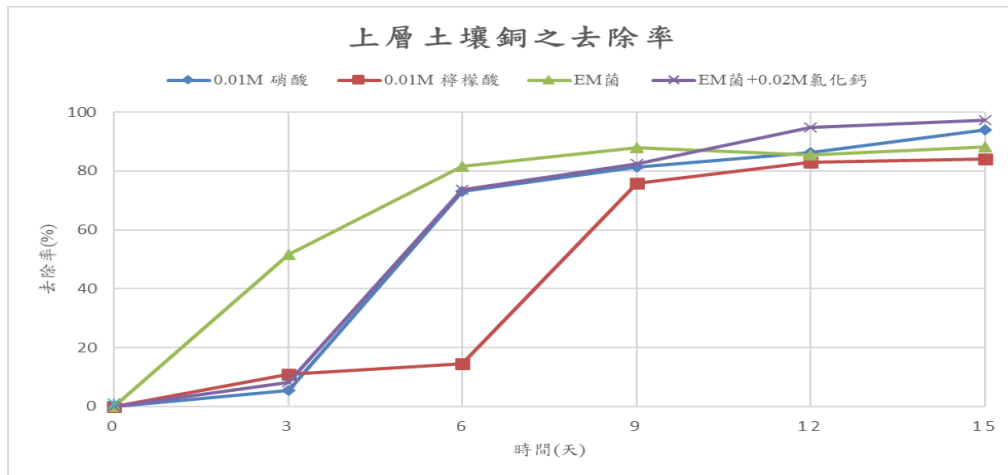


圖 5.5 不同電解液對上層土壤重金屬銅之移除效率

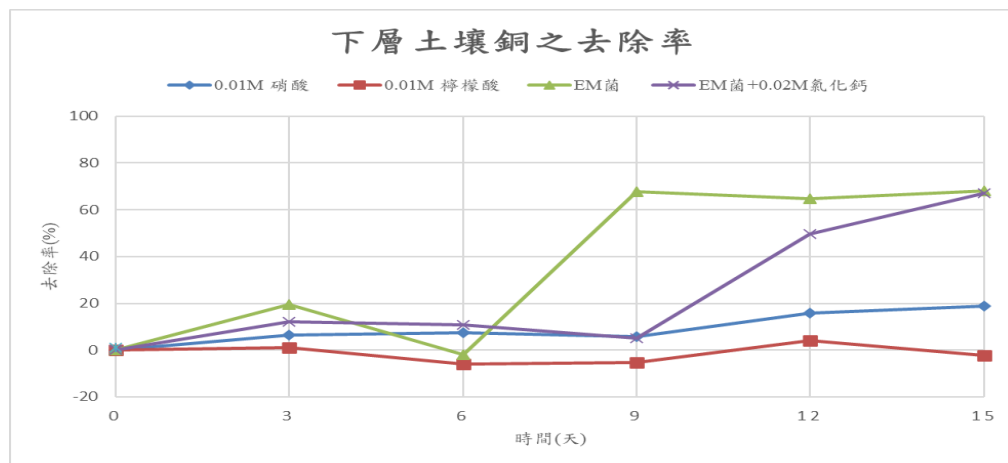


圖 5.6 不同電解液對下層土壤重金屬銅之移除效率

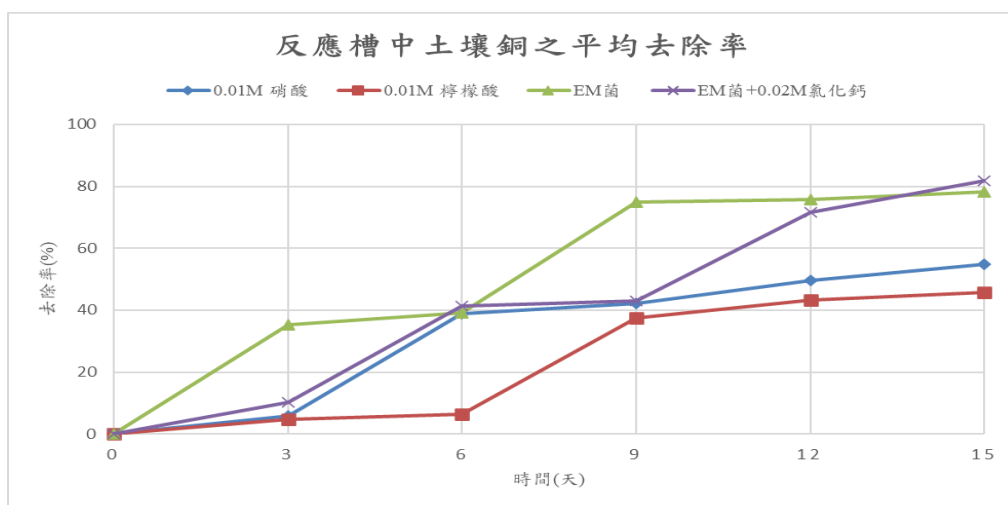


圖 5.7 不同電解液對彰化大村土壤中重金屬銅之平均移除效率



5.2.2 第一階段實驗重金屬鎳的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化大村土壤中重金屬鎳進行移除，鎳濃度隨時間變化之情形整理於圖，上層採樣點(S1~S3)對鎳移除效率整理於圖 5.9，對於下層採樣點(S4~S6) 鎳移除效率整理於圖 5.10，對於鎳平均移除效率整理於圖錯誤！找不到參照來源。

當使用 0.01M 硝酸作為電解液時，在第 6 天時，上層土壤之鎳平均值有明顯地降低，從 841.0 mg/kg 降低至 386.3 mg/kg，下層土壤則是從 914.3 mg/kg 增加至 1105.5 mg/kg。經過實驗 15 天後，上層土壤降低至 53.7 mg/kg，下層則為 592.5 mg/kg。經 15 天電動力法操作，整個反應槽土壤中鎳平均濃度為 323.1 mg/kg。

當使用 0.01M 檸檬酸作為電解液時，在第 6 天時，上層土壤鎳濃度有明顯地下降，從平均值從 932.1 mg/kg 降低至 517.9 mg/kg，下層土壤則從 876.7 mg/kg 降低至 852.7 mg/kg；於第 9 天時，上層平均濃度降為 101.2 mg/kg，而下層則是略為增加至 865.8 mg/kg。經過實驗 15 天實驗後，上層土壤鎳濃度降低至 18.8 mg/kg，下層則為 860.1 mg/kg，土壤槽中鎳的平均濃度為 439.5 mg/kg。

當使用 EM 菌作為電解液時，在第 3 天時，上層土壤鎳濃度之平均值即從 845.3 mg/kg 降低至 388.1 mg/kg，下層土壤則從 845.3 mg/kg 降低至 713.6 mg/kg。在第 9 天時，土壤重金屬鎳平均濃度為 115.3 mg/kg，下層則為 211.1 mg/kg。經過實驗 15 天後，總鎳濃度平均值為 70.4 mg/kg。

當使用 EM 菌+0.02M 氯化鈣作為電解液時，在第 6 天時，上層土壤鎳濃度之平均值從 893.5 mg/kg 降低至 498.8 mg/kg，下層則從 894.7 mg/kg 增加至 1032.6 mg/kg。經過實驗 15 天後，上層土壤鎳濃度降低至 44.6 mg/kg，下層則為 506.4 mg/kg，土壤槽中鎳的平均濃度為 275.5 mg/kg。

使用 0.01M 硝酸與 0.01M 檸檬酸作為垂直電動力法電解質，進行上層土壤中對鎳的去除效率比較，0.01M 的硝酸在前六天的移除效率優於檸檬酸(圖 4.8 與圖 4.9)，但是在第 9 天以後，0.01M 檸檬酸對於上層土壤鎳的效率則優於檸檬酸。然而 0.01M 檸檬酸對於下層土壤的移除效率明顯低於硝酸(圖 5.10)，造成對於土壤中鎳的總移除效率，0.01M 檸檬酸不如 0.01M 的硝酸(圖 5.11)。

使用 EM 菌當作電動力法電解質液，由於相較於 0.01M 硝酸與 0.01M 檸檬酸有較高的導電度(表 5.6)，有助於產生更多之電遷移即電滲流效果，且 EM 菌有較佳之表面張力特性(表 5.6)，能有較高的土壤滲透能力，因此即使對於下層土壤，對於鎳的移除效率，也可高達 80%(圖 5.10)，因此對土壤中總鎳的移除效率高達 91%(圖 5.11)。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

雖然 EM+0.02M 氯化鈣在 15 天垂直電動力法操作後，有助於上層土壤對於銅的移除(圖 5.4)，但是對於鎳的移除效率，則不如 EM 組 (圖 5.8)，EM+0.02M 氯化鈣組對於下層土壤鎳的移除效率，也是明顯不如 EM 組(圖 5.10)。不過需特別提出，EM+0.02M 氯化鈣組的操作電壓為 30V，小於 EM 組的 60 V，因此改變電壓是否會造成土壤中鎳的移除效率改變，或許還需要更多的研究進行探討。

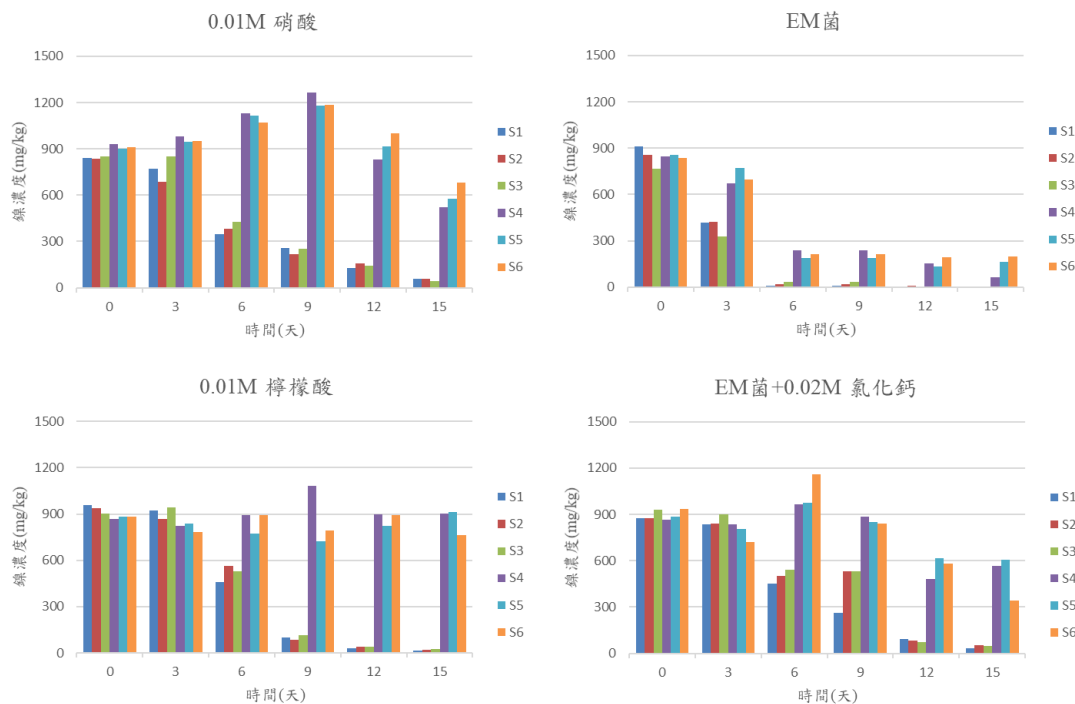


圖 5.8 不同電解液結合垂直電動力法處理土壤鎳濃度隨時間變化之情形

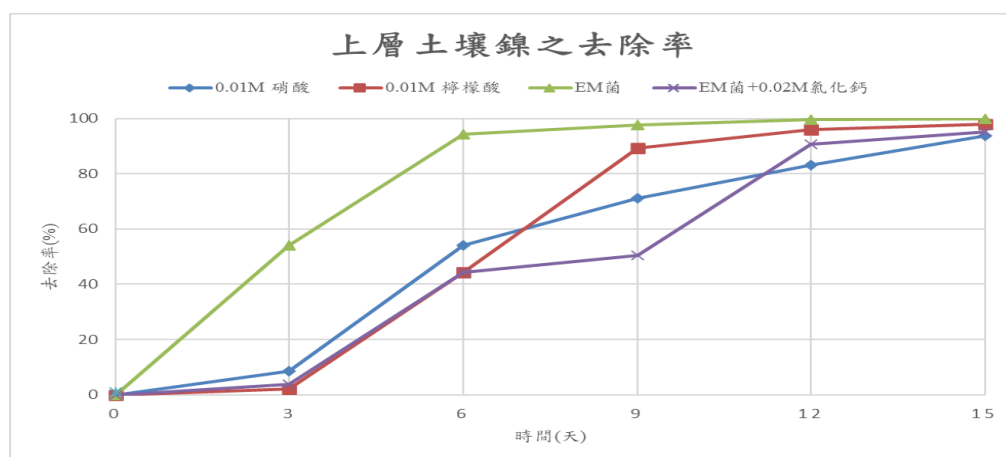


圖 5.9 不同電解液對上層土壤重金屬鎳之移除效率



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

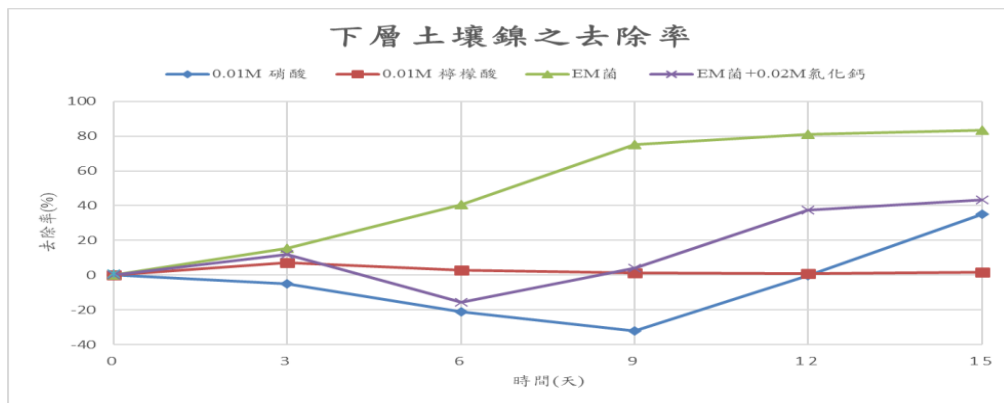


圖 5.10 不同電解液對下層土壤重金屬鎳之移除效率

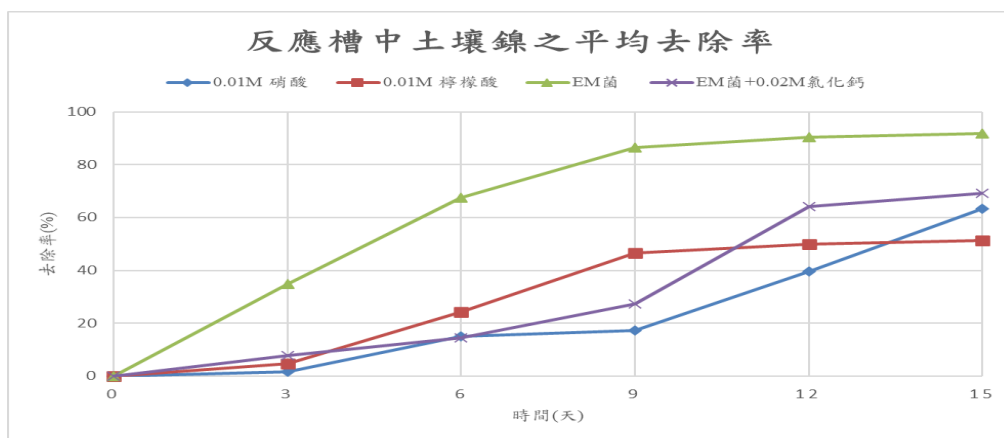


圖 5.11 不同電解液對彰化大村土壤中重金屬鎳之平均移除效率

5.2.3 第一階段實驗重金屬鉻的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化大村土壤中重金屬鉻進行移除，鉻濃度隨時間變化之情形整理於圖，上層採樣點(S1~S3)對鉻移除效率整理於圖 5.13，對於下層採樣點(S4~S6) 鉻移除效率整理於圖 5.14，對於鉻平均移除效率整理於錯誤！找不到參照來源。。

當使用 0.01M 硝酸作為電解液時，土壤中重金屬鉻的濃度下降並不明顯(圖 5.12)，可能是因為鉻主要是以殘留態的形態存在(表 5.3)，不過在第 6 天時土壤平均鉻濃度從 253.5 mg/kg 降到 246.8 mg/kg，已低於一般用地之管制標準值。經過實驗 15 天後，整個反應槽土壤中鉻的平均濃度為 237.5 mg/kg。

當使用 0.01M 檸檬酸作為電解液時，在第 3 天時，上層鉻濃度平均值為 249.2 mg/kg，下層鉻濃度平均值則是 243.0 mg/kg。經過實驗 15 天後，土壤中鉻濃度平均值為 179.2 mg/kg。在所測試的四種電解液中，0.01M 檸檬酸對於鉻有最高的移



除效率 29.4%(圖 5.15)。

當使用 EM 菌作為電解液，在第 3 天時，土壤鉻濃度之平均值從 252.6 mg/kg 降為 242.6 mg/kg，已低於一般用地之管制標準值，可能由於鉻起始濃度沒有超出管制標準值太多，所以在短時間的處理，就能將鉻濃度降至管制標準值之下。經過實驗 15 天後，鉻的平均濃度為 193.8 mg/kg。

當使用 EM 菌+0.02M 氯化鈣作為電解液時，鉻濃度變化出現了與其它三種電解質不同的趨勢，在第 3 天時，上層土壤鉻濃度之平均值從 250.9 mg/kg 增加至 277.4 mg/kg，而下層則從 253.7 mg/kg 下降至 221.7 mg/kg，顯示鉻出現由下層移動到上層的情形發生。經過 15 天電動力法操作後，上層濃度增加至 313.6 mg/kg，下層則為 179.5 mg/kg，鉻的平均濃度為 246.6 mg/kg。儘管額外添加氯化鈣提高了電解質的電導率，但添加氯化鈣對於鉻的去除效果並不顯著，可能是因為鉻無法藉由上方排出而累積在上層土壤中。

土壤中鉻主要是以 Cr(VI)和 Cr(III)的形式存在，在電動力法過程中土壤中的 Cr(VI)因為以氧化陰離子的形式存在，在外加電場環境下，通過電遷移方式由陰極向陽極移動，而 Cr(III)陽離子則由陽極往陰極方向遷移。土壤 pH 值的差異對不同價態 Cr 之間的氧化還原反應有顯著影響。高 pH 會增強鉻的氧化能力，使其從 Cr(III)轉變為 Cr(VI)，而低 pH 會增強鉻從 Cr(VI)轉變為 Cr(III)的還原反應(Sun et al., 2021)。

相比無機酸之強酸性，檸檬酸等有機酸較弱，它們具有氧化還原電解質調節和增強電動修復的能力(Wang et al., 2020)。使用檸檬酸作為電解質，檸檬酸有利於將 Cr(VI)還原為 Cr(III)(Wu et al., 2016)，且檸檬酸對於總 Cr 和 Cr(VI)，相較於聚天冬氨酸具有較佳之去除效率(Fu et al., 2017)。使用 0.01M 檸檬酸對於鉻有最佳之移除效率 29.40 %。

使用 EM 菌對於鉻同樣具有不錯之總移除效率 24.46%，但是在 EM 菌+0.02 M 氯化鈣之後，並降低電壓之情況下，鉻出現往陽極處累積，可能是氯化鈣的存在，使得土壤表面的鈣離子(Ca^{2+})吸附在土壤表面，改變了原本帶負電的土壤表面性質，使得鉻會藉由電滲流機制從陰極往陽極移動(Zhou et al., 2005)。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

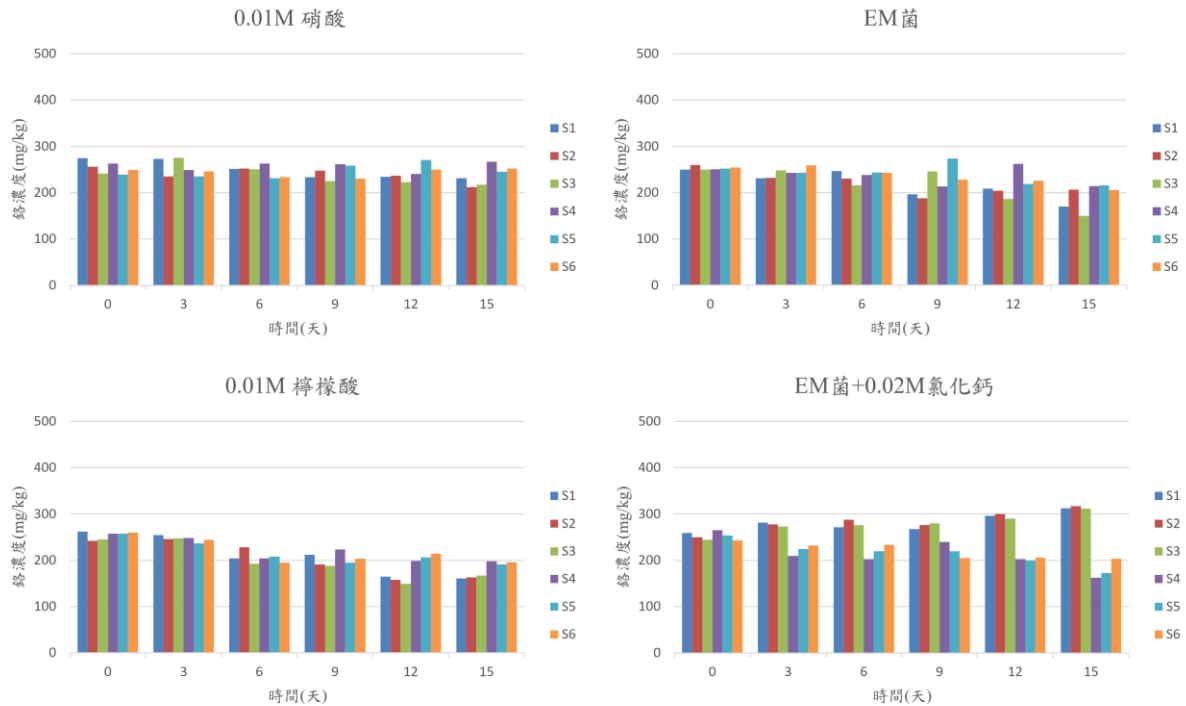


圖 5.12 不同電解液結合垂直電動力法處理土壤鉻濃度隨時間變化之情形

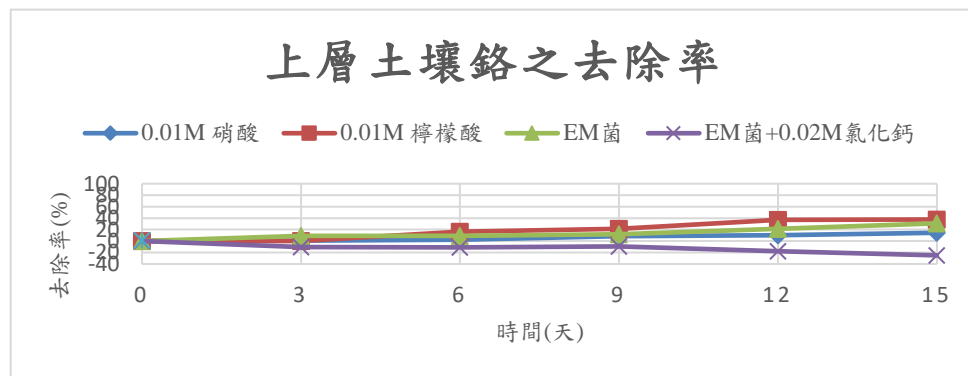


圖 5.13 不同電解液對上層土壤重金屬鉻之移除效率

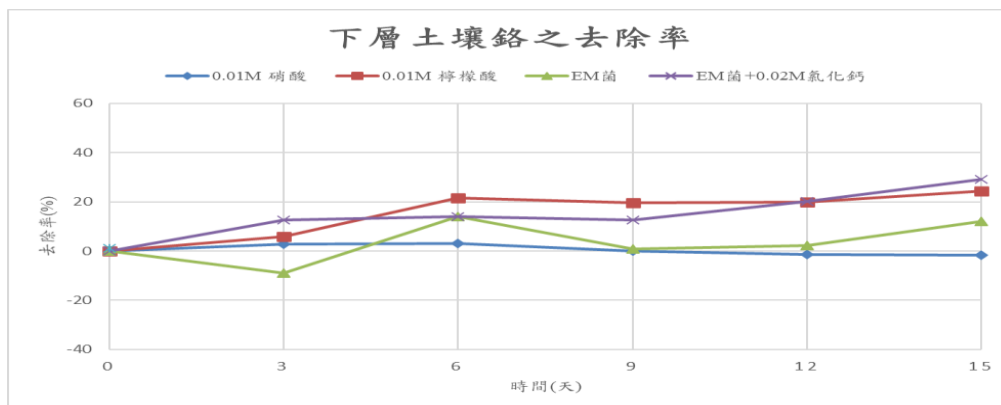


圖 5.14 不同電解液對下層土壤重金屬鉻之移除效率



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

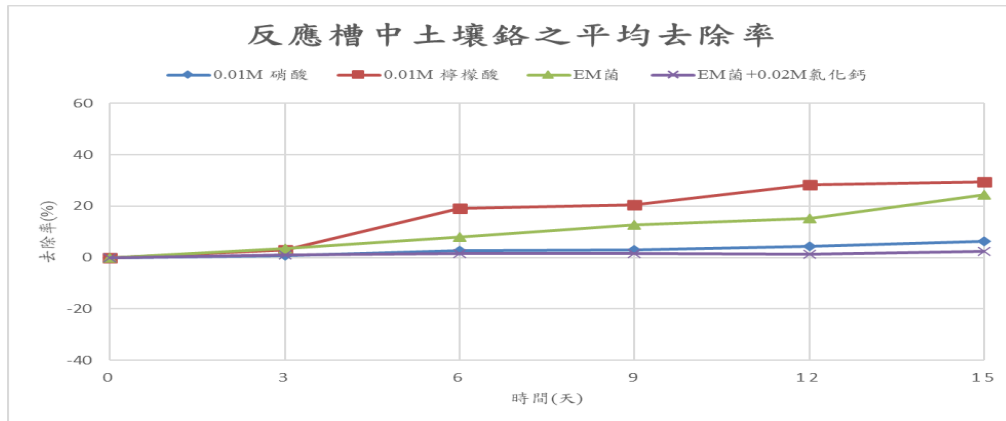


圖 5.15 不同電解液對彰化大村土壤中重金屬鉻之平均移除效率

5.2.4 第一階段實驗不同重金屬移除效率之比較

第一階段實驗成功完成利用四種電解質液進行彰化大村污染土壤中不同重金屬的移除，不過不同電解質液對土壤中三種重金屬的移除趨勢卻有明顯的不同。EM 菌有不錯的電導度 6.03 mS/m(表 5.7)，額外加入氯化鈣溶液可進一步提高電導度，因此即使外加電場只有 30 V，EM 菌+0.02M 組在陽極槽的 pH 值卻是最底(圖 5.1)，雖然其有最高的起始 pH 值 4.1(表 5.7)。再加上 EM 菌+0.02M 組相較於 0.01 M 硝酸與 0.01M 檸檬酸有明顯較佳之表面張力特性，因此對於彰化大村土壤進行 15 天垂直電動力法處理，對於土壤中銅的移除效率卻是最高的 81.9%(圖 5.7)。

EM 菌有不錯的電導度，因此對於上層土壤與下層土壤中的鎳均有超過 80% 的移除效率(圖 5.9 與圖 5.10)。EM+0.02M 菌組由於只使用 30 V 的電壓，低於 EM 菌組使用 60 V 的電壓，因此對於鎳的移除效果不如 EM 菌組(圖 5.11)。實驗數據觀察到 0.01 M 硝酸組在第 9 天之後對鎳的移除似乎有明顯上升的趨勢，延長操作時間或許能持續提高對鎳的移除效率。

彰化大村污染土壤中的鉻主要是以殘留態的形式存在(表 5.3)，因此不同電解質液對於鉻的移除效率都是最低。0.01M 檸檬酸相較於其它三組處理組，對於銅與鎳的移除效率最低，但是對於鉻的移除效率有最高的 29.4%，可能是由於檸檬酸具有還原能力，有助於將六價鉻陰離子還原成三價鉻陽離子，而容易將鉻從陽極移動到陰極。在 EM 菌中額外添加氯化鈣溶液，會使得鉻的移動方向從原本的陽極流向陰極，卻因為氯化鈣中的鈣離子會改變土壤表面的帶電電荷，可能使得電滲流方向改為由陰極到陽極，因此 EM+0.02M 菌對於土壤中鉻有最低的移除效果(圖 5.15)。



5.3 第二階段土壤垂直電動力法實驗

第二階段電動力法實驗採集彰化鹿港土壤，比較有效微生物菌液(EM 組)、有效微生物菌液混合等體積 0.01M 氯化鈣溶液(EM+0.01M 氯化鈣組)、以及有效微生物菌液混合等體積 0.05M 氯化鈣(EM+0.05M 氯化鈣組) 等三種配方作為陽極電解液，測試對於彰化鹿港土壤不同重金屬之移除效果。三種測試電解液之 pH、導電度、表面張力及密度等特性，整理於錯誤! 找不到參照來源。數據顯示，隨著提高添加氯化鈣溶液的濃度，電解質液的 pH 值與電導度均呈現上升的情形。較高的起始 pH 值通常不利於土壤重金屬的移除，但是較高的導電度，不僅有利於提高電流強度，且高的導電度，有助於使得陽極 pH 值的下降，因而可能提升靠近陽極土壤的重金屬移除效率。

表 5.8 第二階段實驗不同陽極電解液之特性

特性	EM 菌	EM 菌+0.01M 氯化鈣	EM 菌+0.05M 氯化鈣
pH 值	3.6	3.7	3.8
導電度(mS/m)	9.1	10.7	15.4
表面張力(dyne/cm)	48.0	48.7	50.1
比重	1.002	1.002	1.003

使用三種電解液於電動力法操作時，陽極 pH 隨時間變化情形整理於圖 5.16。數據顯示，由於 EM 菌具有不錯的導電度 9.1 mS/m(表 5.8)，因此通電後在陽極槽的 pH 值，從第 0 天的 3.6，第一天就下降到 1.6，第二天下降到 1.5 以下，到第 21 天時下降到的 0.9 (圖 5.16)。EM+0.01M 處理組的導電度為 10.7 mS/m，高於 EM 菌導電度 9.1 mS/m，因此雖然測到的陽極起始 pH 為 3.7，高於 EM 菌的 3.6，但是在通電第一天後，陽極槽的 pH 值就較 EM 處理組略低，在第 21 天時 pH 值為 0.9。EM+0.05M 處理組由於有更高的導電度 15.4 mS/m，雖然起始 pH 為 3.8 高於 EM 處理組，但是在通電後第二天，陽極 pH 值甚至就出現低於 EM 處理組的情形，在第 21 天時 pH 值為 0.8。

使用三種電解液於電動力法操作時，陰極 pH 隨時間變化情形整理於圖 5.17，雖然高的導電度的電解液有助於陽極槽 pH 值的下降，但是一開始卻造成陰極槽的 pH 值明顯上升，即使在陰極處有使用 1 公升的 0.05 M 硝酸進行回流，因此在



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

通電第二天時，三種不同處理組在陰極的 pH 值就已經高於 12，其中又以 EM+0.05M 處理組在第三天的 pH 值 13 以為最高，而高的 pH 值容易造成重金屬在靠近陰極的區域產生沉澱，而不利於土壤重金屬的移除。然而三組處理組在陰極的 pH 值於第 7 天時開始出現緩慢降低的趨勢，造成的機制還不確定，可能的原因之一為陽極產生的酸藉由重力而流動到陰極。

使用三種電解液於電動力法操作時，陽極電導度隨時間變化情形整理於圖 5.18。在第 0 天時，EM 處理組、EM+0.01M、與 EM+0.05M 組所測得的起始電導度分別為 9.1 mS/m、10.7 mS/m、與 15.4 mS/m，在前五天時電導度有逐漸上升的情形，可能是由於土壤與陰極槽中的陰離子，由陰極流到陽極所致。然而不像第一階段實驗，陰極槽會每天更換硝酸溶液，造成陽極電導度出現持續上升的現象(圖 5.3)，而在此第二階段實驗中，由於並未更換陰極槽的硝酸，因此電導度在第五天之後，就保持在差不多的電導度，而未出現陽極電導度一直上升的情形(圖 5.18)。

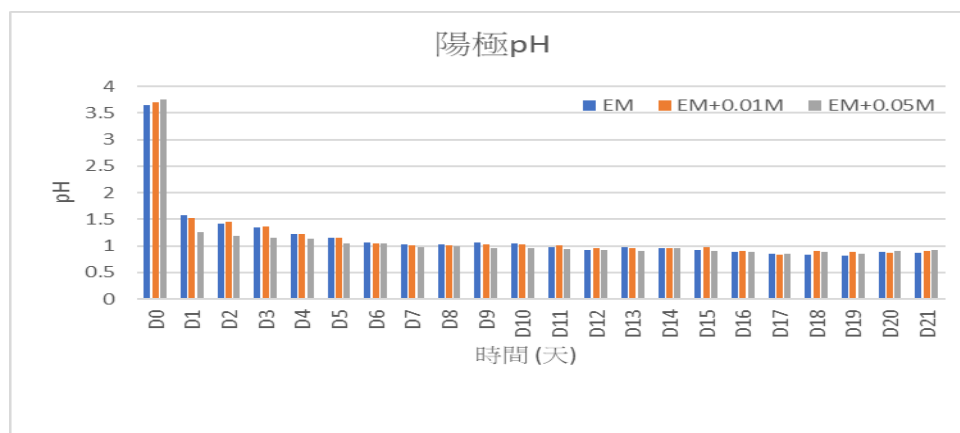


圖 5.16 第二階段實驗陽極槽 pH 隨時間變化之情形

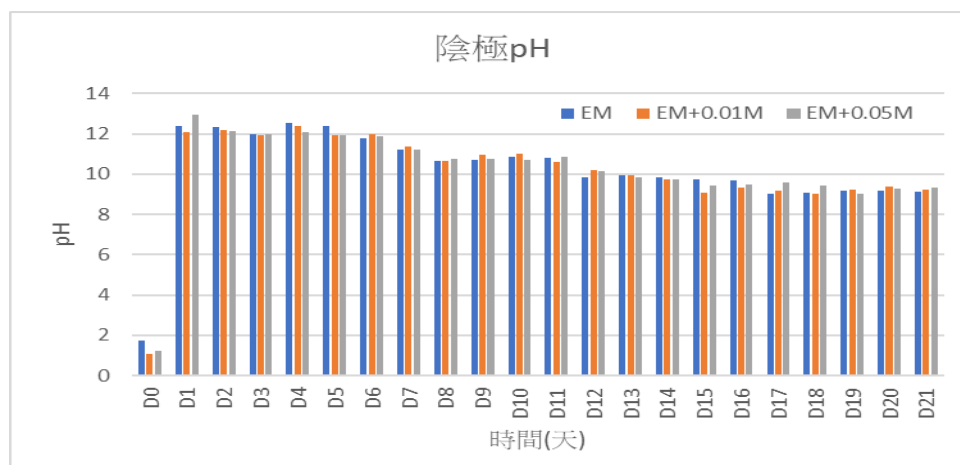


圖 5.17 第二階段實驗陰極槽 pH 隨時間變化之情形

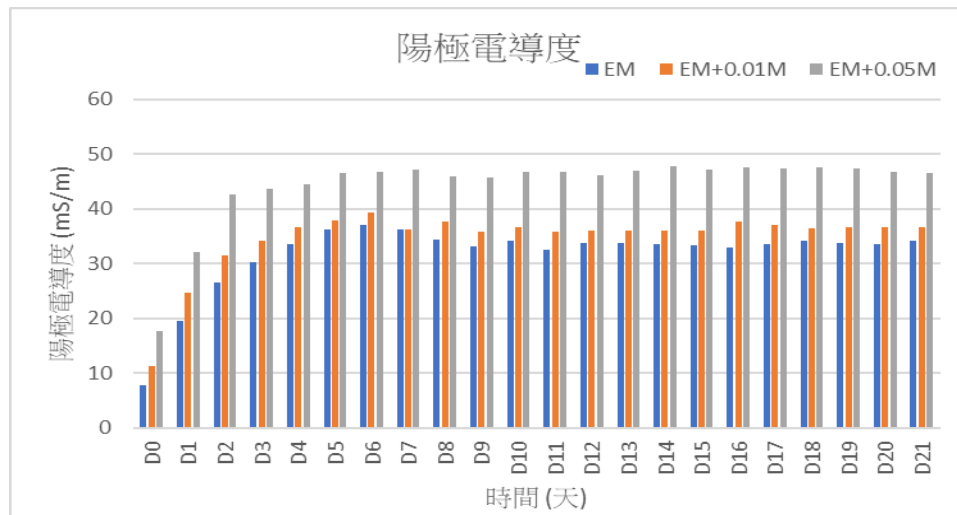


圖 5.18 第二階段實驗陽極電導度隨時間變化之情形

5.3.1 第二階段實驗重金屬銅的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化鹿港土壤中重金屬銅進行移除，土壤中各區域銅濃度隨時間變化之情形整理於圖，而總移除效率的比較整理於圖 5.20。數據顯示，只使用 EM 作為陽極電解液，土壤中銅的濃度慢慢由陽極移動到陰極，但是前六天的總移除效率並不明顯(圖 5.20)，需要直到電動力法第 9 天時，S1 區域銅濃度降到 500 mg/kg 以下，總移除效率才提升到 12.4%。

EM+0.01M 處理組對銅的移除效率，數據顯示在 S1 與 S2 區域銅濃度在第六天均可降到 1000 mg/kg 以下，第 9 天均能降到 500 mg/kg 以下，明顯優於 EM 處理組，顯示額外添加 0.01M 的氯化鈣溶液，有助於加速靠陽極端 S1 與 S2 區域土壤中銅的移除。然而對於 S3 區域的土壤，雖然在實驗初期 EM+0.01M 處理組，對土壤中的銅移除效率優於 EM 組，但是在第 18 天時，EM+0.01M 處理組中 S3 的殘存土壤濃度為 1254.8 mg/kg，高於 EM 處理組的 611.5 mg/kg，第 21 天時，EM+0.01M 處理組中 S3 的殘存土壤濃度為 1254.8 mg/kg，高於 EM 處理組的 611.5 mg/kg，可能是由於額外添加氯化鈣，造成鈣離子由於 pH 的上升而造成沉澱，而出現銅移除效率在 S3 區域不理想的原因。

EM+0.05M 處理組對銅的移除效率，由於額外加入更多的氯化鈣，數據顯示在靠近陽極 S1 與 S2 區域對銅的移除效率，甚至優於 EM+0.01M 處理組，在第 6 天時 S1 區域的銅濃度就降到 500 mg/kg 以下。然而在靠近陰極區域，可能由於 pH 值的上升(圖 5.17)，氯化鈣容易在該區域產生沉澱，所以從電動力法一開始，S4 與 S5 區域的銅濃度就持續累積(圖 5.19)，因此經過 21 天的電動力法實驗，EM+0.05M 處理組對銅的總移除效率只有 19.7%，甚至不如 EM 處理組的 31.3%(圖 5.20)。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

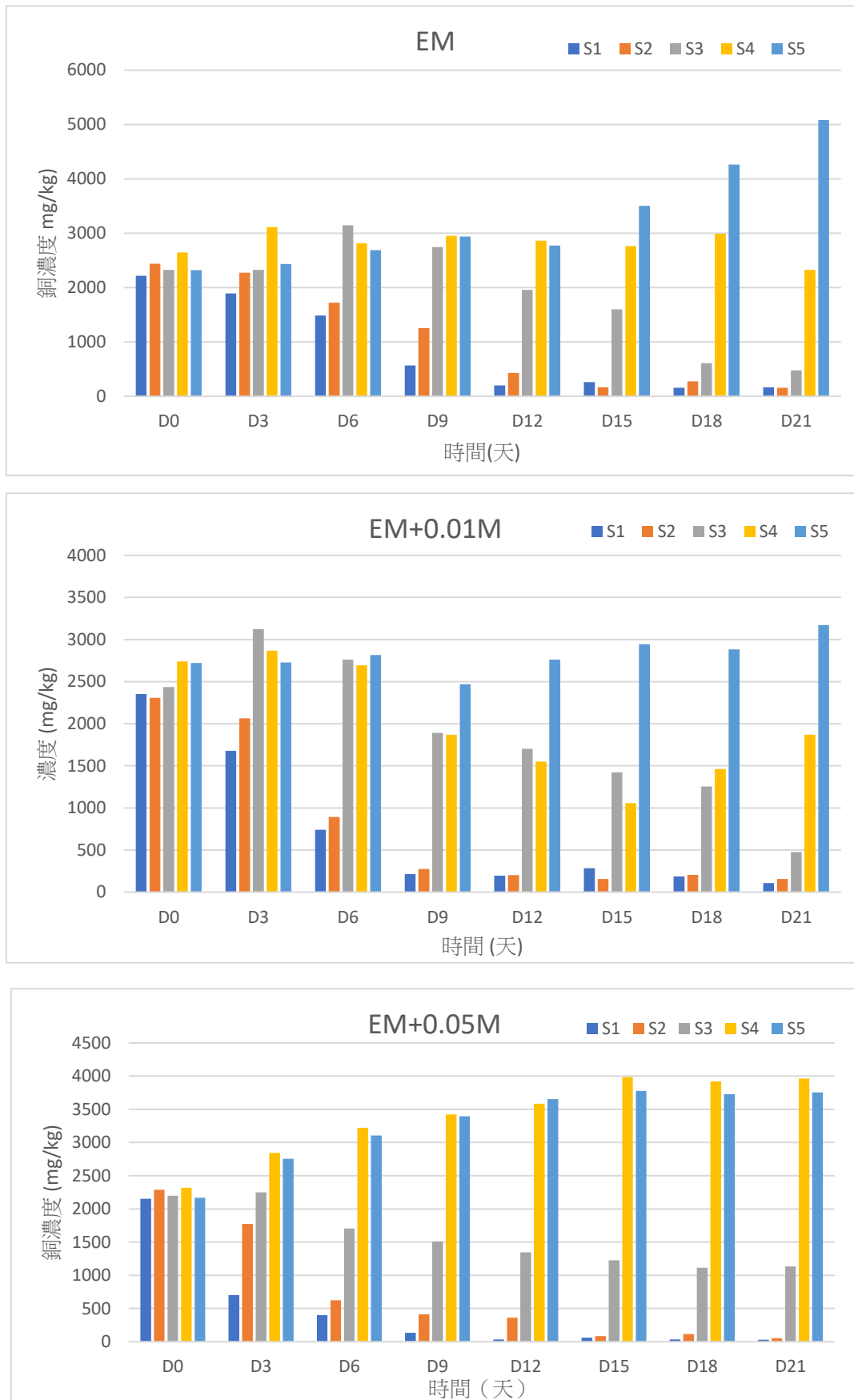


圖 5.19 第二階段實驗銅移除效率隨時間變化之情形

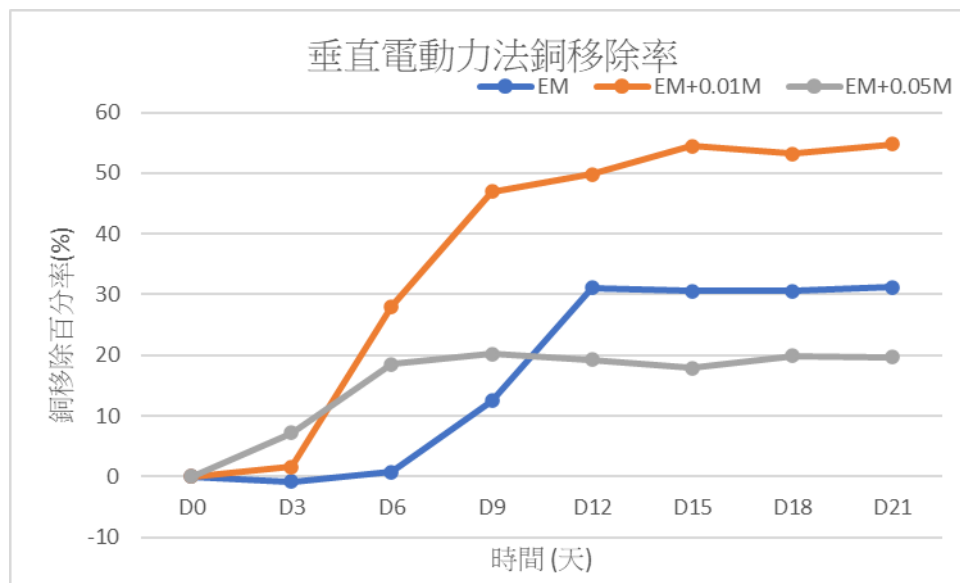


圖 5.20 第二階段實驗土壤槽中銅總移除效率之比較

在 EM 菌液中額外添加不同濃度的氯化鈣溶液，由於可降低陽極的 pH 值(圖 5.16)，以及提高陽極的電導度(圖 5.18)，因此可有效降低土壤槽中 S1 與 S2 區域的銅濃度(圖 5.19)。然而額外添加氯化鈣溶液，卻使得土壤槽中 S3 區域的銅濃度開始累積，雖然 EM+0.01M 處理組的總移除效率仍是優於 EM 處理組，但是 EM+0.05M 處理組，卻是因為銅在 S3~S5 區域持續累積(圖 5.19)，因此銅總移除效率不如 EM 處理組(圖 5.19)。EM+0.05 M 處理組的總移除效率不佳，除了由於陰極的 pH 值較高外(圖 5.17)，另一個可能的機制是 EM 菌與高濃度的氯化鈣在土壤槽中高 pH 的區域產生沉澱，而沉澱物的產生不僅會造成銅的沉澱不易被移除，過多的沉澱物也容易在垂直土壤槽下方的位置造成流體的短流，使得電解液不容易充分的與下層土壤充分接觸，造成銅的總移除效率不佳。數據顯示，EM 與 EM+0.01M 處理組在垂直電動力法在第 12 天之後，銅的總移除效率就沒有明顯增加，而 EM+0.05M 處理組更是在第 6 天之後，銅的總移除效率就沒有明顯增加(圖 5.20)。

垂直電動力法前後土壤槽及電解槽各區域的銅質量平衡整理於表 5.9，計算的方式為土壤槽中 S1~S5 區域的重金屬濃度乘上各區域的起始土壤重量(0.9 公斤)，陽極槽中測量的溶液重金屬濃度乘上陽極槽體積(0.8 公升)，以及陰極槽中測量的溶液重金屬濃度乘上(陰極槽+pH 調整槽體積)(1.8 公升)。數據顯示重金屬土壤銅回收率為 71.3~85.9%，其中又以 EM+0.01M 處理組的回收率 71.3%最低，對應於其有最高的銅總移除率 54.8%(圖 5.20)。回收率不如預期的原因，除了可能的測量誤差外，另外在陰極槽中觀察到不少的沉澱物，沉澱物除了是由於土



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

壤槽中的土壤顆粒沉積外，另一個可能是溶解在陰極槽的陽離子由於高 pH 值而沉澱，其中也包含銅離子的沉澱。雖然實驗過程有嘗試收集部分固體沉澱物分析其中的銅濃度，不過因為所測量的銅濃度低於偵測極限，因此無法確定沉澱物中銅的總質量。

表 5.9 實驗前後垂直電動力法重金屬銅質量平衡

	陽極槽 (mg)	S1 (mg)	S2 (mg)	S3 (mg)	S4 (mg)	S5 (mg)	陰極槽 (mg)	總量 (mg)	回收百 分比 (%)
實驗前 (EM)		1994.6	2194.6	2095.2	2381.5	2087.4		10753.4	
實驗後 (EM)	0	148.6	141.9	431.1	2095.2	4575.8	1116	8508.6	79.1
實驗前 (EM+0.01M)		2118.6	2076.8	21910.8	2467.2	2450.6		11303.3	
實驗後 (EM+0.01M)	0	105.4	65.7	441.6	1682.1	2854.3	2916	8065.4	71.3
實驗前 (EM+0.05M)		1939.2	2057.9	1978.9	2085.5	1905.9		10012.4	
實驗後 (EM+0.05M)	0	28.5	47.4	1019.2	3566.9	3380.6	558	8600.6	85.9

5.3.2 第二階段實驗重金屬鋅的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化鹿港土壤中重金屬鋅進行移除，土壤中各區域鋅濃度隨時間變化之情形整理於圖，而總移除效率的比較整理於圖 5.22。數據顯示，只使用 EM 作為陽極電解液，土壤中鋅的濃度變化遵循著傳統電動力法的移除模式，鋅慢慢由陽極移動到陰極，在第 12 天時 S1 與 S2 的濃度以低至偵測極限以下，在第 21 天時 S3 殘留的鋅濃度也低到 76.5 mg/kg。只是靠近陰極的 S5 區域，由於陰極槽 pH 值在第 2 天即高於 12 以上(圖 5.17)，因此的 21 天鋅的殘留濃度為 1153.7 mg/kg，與第 0 天的濃度 1238.3 mg/kg 相比，只有稍微的下降，不過 S5 區域的殘存鋅濃度，有相當部分可能是由 S1~S4 區域的鋅流動而來的。只使用 EM 當作電動力法電解液，鋅的總移除效率仍持續呈現隨時間上升的情形(圖 5.22)。

EM+0.01M 處理組對鋅的移除效率，數據顯示在第 3 天時，土壤槽中 S1 與 S2 區域，鋅濃度的移除效率並未優於 EM 處理組，但是在第 6 天時，S1 與 S2 區



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

域中鋅的濃度均低於 200mg/kg，明顯優於 EM 處理組。在第 12 天時，S1 與 S2 區域中鋅的濃度低於偵測極限，與 EM 處理組相同。EM+0.01M 處理組 S3 區域的鋅濃度，從第 6 天之後，就只有些許的下降，不確定是否是由於額外添加氯化鈣造成鈣的沉澱，致使鋅的移除效率不佳。EM+0.01M 處理組 S4 與 S5 區域，在第 15 天後就只有少許的下降，而 S4 在第 21 天的殘留濃度為 824.4 mg/kg，略高於 EM 處理組 S4 區域的鋅濃度，但是 S5 在第 21 天的殘留鋅濃度為 754.8 mg/kg，則低於 EM 處理組 S5 區的濃度 1153.6 mg/kg。

EM+0.05M 處理組對鋅的移除效率，雖然額外加入更多的氯化鈣，有較佳的電導度數據(圖 5.18)，所以對鋅的總移除效率，在第 3 天時優於 EM 與 EM+0.01M 處理組(圖 5.22)，但是由於高的鈣濃度可能造成土壤孔隙的堵塞，因此對於鋅的總移除效率，在第 6 天就不如 EM+0.01M 處理組，到第 15 天時甚至不如 EM 處理組。數據顯示，在 EM 菌中添加 0.05M 的氯化鈣溶液，對於鋅的總移除效率似乎並沒有促進的功效。

垂直電動力法前後土壤槽及電解槽各區域的鋅質量平衡整理於表 5.10，數據顯示重金屬土壤鋅回收率為 76.1~82.9%，其中以 EM+0.05M 處理組的回收率 82.4% 最低，對應於其有最低的鋅總移除率 55.5%(圖 5.22)。回收率不如預期的原因，除了可能的測量誤差外，也包含鋅離子在土壤槽與陰極槽中，由於高的 pH 值而沉澱，不過可能由於鋅的沉澱量通常較銅為少，因此回收率較銅高。

表 5.10 實驗前後垂直電動力法重金屬鋅質量平衡

	陽極槽 (mg)	S1 (mg)	S2 (mg)	S3 (mg)	S4 (mg)	S5 (mg)	陰極槽 (mg)	總量 (mg)	回收百 分比 (%)
實驗前 (EM)		1046.2	1040.7	1180.4	1211.3	1114.5		5493.4	
實驗後 (EM)	0	0	0	68.9	628.4	1038.2	2448	4183.5	76.1
實驗前 (EM+0.01M)		992.4	944.6	1020.5	1124.7	1089.1		5171.4	
實驗後 (EM+0.01M)	0	0	0	3352.1	741.9	679.4	2376	4149.4	80.2
實驗前 (EM+0.05M)		1045.4	970.9	1112.8	1123.1	1060.7		5312.9	
實驗後 (EM+0.05M)	0	0	0	475.6	591.4	1294.7	2016	4377.7	82.4



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

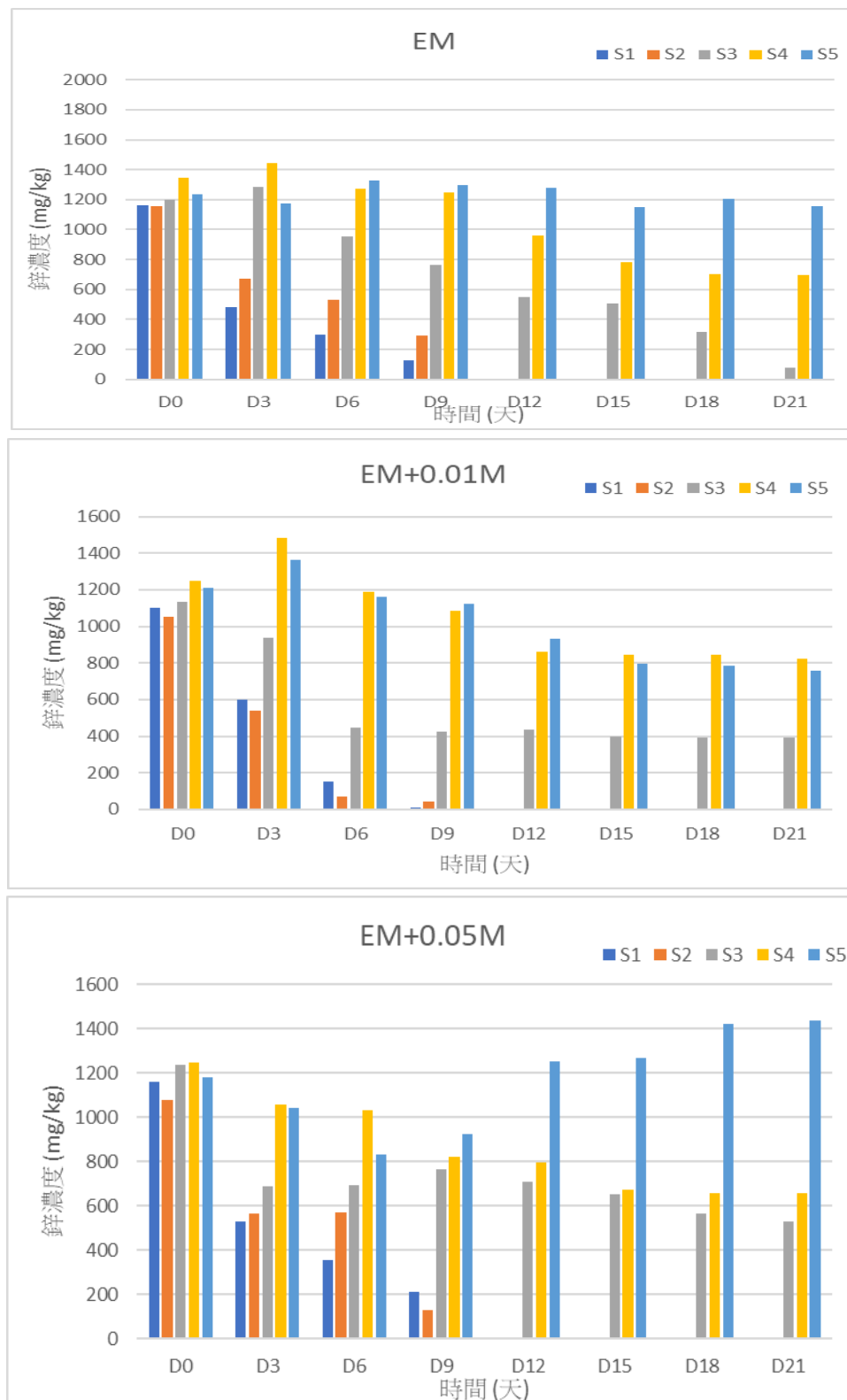


圖 5.21 第二階段實驗鋅移除效率隨時間變化之情形

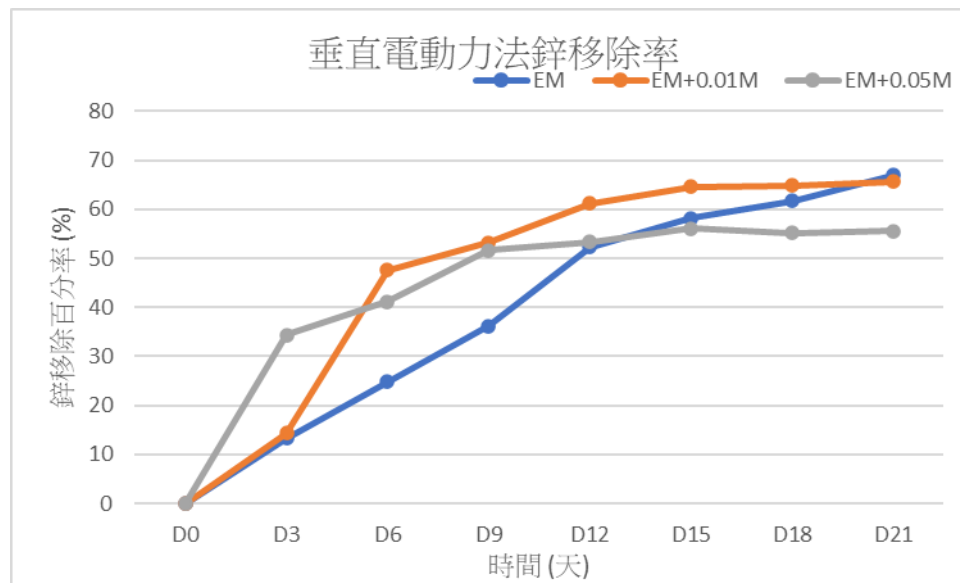


圖 5.22 第二階段實驗土壤槽中鋅總移除效率之比較

5.4 土壤水平電動力法實驗

土壤水平電動力法實驗採集彰化鹿港土壤，比較有效微生物菌液(EM 組)、有效微生物菌液混合等體積 0.01M 氯化鈣溶液(EM+0.01M 氯化鈣組)、以及有效微生物菌液混合等體積 0.05M 氯化鈣(EM+0.05M 氯化鈣組) 等三種配方作為陽極電解液，實驗一開始以 0.05 N 硝酸作為陰極溶液，並以外接的 1 公升燒杯作為陰極循環槽，燒杯中置入 0.05 N 的硝酸溶液，實驗過程中不更換循環槽中的溶液，測試對於彰化鹿港土壤不同重金屬之移除效果。

使用三種電解液於水平電動力法操作時，陽極 pH 隨時間變化情形整理於圖 5.23。數據顯示，由於 EM 菌具有不錯的導電度 9.1 mS/m(表 5.8)，因此通電後在陽極槽的 pH 值，從第 0 天的 3.6，第一天就下降到 1.6，第三天下降到 1.5 以下，到第 21 天時下降到的 1.3 (圖 5.23)。EM+0.01M 處理組的導電度為 10.7 mS/m，高於 EM 菌導電度 9.1 mS/m，因此雖然起始 pH 為 3.7，高於 EM 菌的 3.6，但是在通電第四天後，陽極槽的 pH 值就較 EM 處理組略低，在第 21 天時 pH 值為 1.2。EM+0.05M 處理組由於有更高的導電度 15.4 mS/m，雖然起始 pH 為 3.8 高於 EM 處理組，但是在通電後第二天，陽極 pH 值甚至就出現低於 EM 處理組的情形，在第 21 天時 pH 值為 1.0。

使用三種電解液於水平電動力法操作時，陰極 pH 隨時間變化情形整理於圖 5.24，雖然高的導電度的電解液有助於陽極槽 pH 值的下降，但是卻會使陰極槽



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

的 pH 值上升，所以雖然在陰極處有使用 1 公升的 0.05 M 硝酸進行回流，但是在第三天時，三種不同處理組在陰極的 pH 值就已經高於 12，其中又以 EM+0.05M 處理組的 pH 值在第四天之後即維持在 13 以上為最高，而高的 pH 值可能會造成重金屬在靠近陰極的地方產生沉澱，而不利於土壤重金屬在該區域的移除。

與垂直電動力法數據相比，經過 21 天電動力法後，垂直電動力法在陽極的 pH 值大約為 0.9(圖 5.16)，略低於水平電動力法的 1.1(圖 5.23)。水平電動力法陽極 pH 較高的原因，可能是因為陰極以及土壤中的高 pH 值溶液較容易水平的流動到陽極，因此提高了一些陽極的 pH 值，而垂直電動力法陰極產生的高 pH 值溶液，則較不容易由下往上流到陽極。經過 21 天電動力法後，垂直電動力法在陰極的 pH 值為 9.2 左右(圖 5.17)，而水平電動力法的陰極的 pH 值則維持在 11 以上(圖 5.23)，如之前討論的，垂直電動力法陽極產生的酸較容易藉由重力移動到陰極，但是水平電動力法陽極產生的酸則較不容易流動到陰極。然而不管垂直或水平電動力法，陰極的 pH 值皆在 9 以上，均容易造成重金屬的沉澱，而不利於土壤重金屬在該區域的移除。

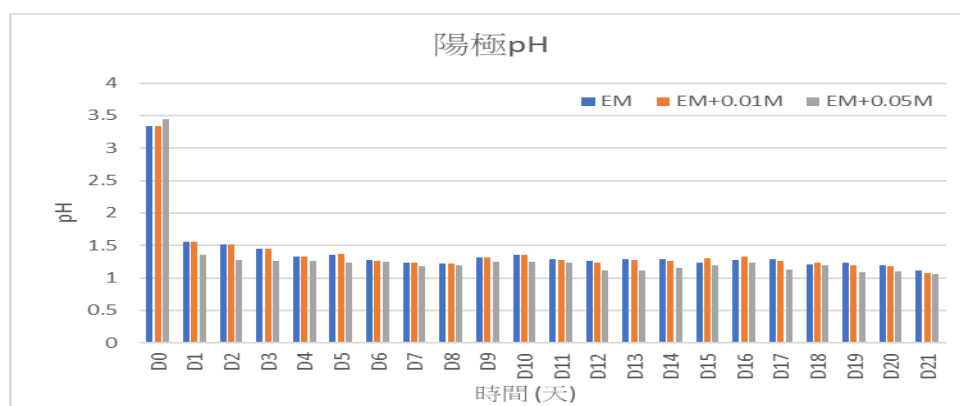


圖 5.23 水平電動力法陽極槽 pH 隨時間變化之情形

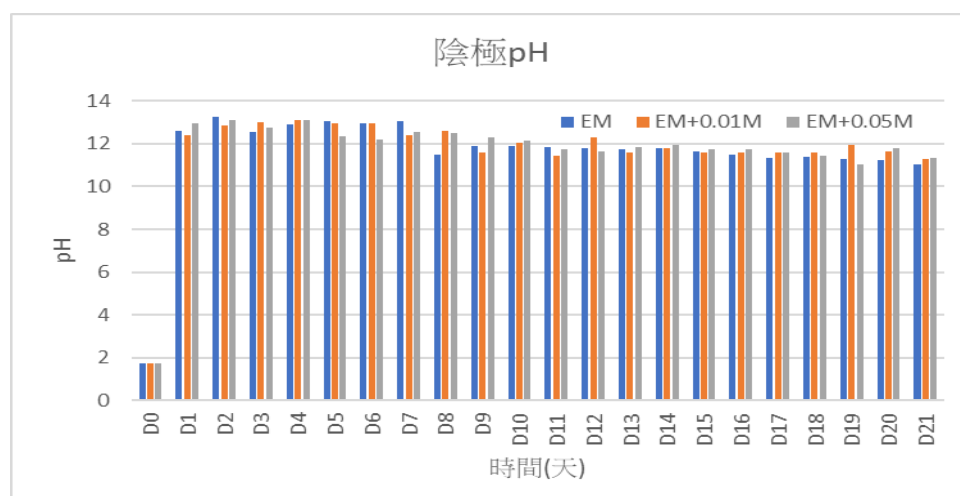


圖 5.24 水平電動力法陰極槽 pH 隨時間變化之情形



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

使用三種電解液於電動力法操作時，陽極電導度隨時間變化情形整理於圖 5.25，數據顯示在第 0 天時，EM 處理組、EM+0.01M、與 EM+0.05M 組所測得的起始電導度分別為 8.9 mS/m、10.1 mS/m、與 14.9 mS/m，到第 21 天時，三組所測得的電導度分別為 36.4 mS/m、53.6 mS/m、與 62.3 mS/m。相較之下，垂直電動力法的起始電導度值在第 0 天時，EM 處理組、EM+0.01M、與 EM+0.05M 組所測得的起始電導度分別為 9.1 mS/m、10.7 mS/m、與 15.4 mS/m，而經過 21 天電動力法實驗後，垂直電動力法的陽極電導度則分別為 34.1 mS/m、36.6 mS/m、與 46.6 mS/m(圖 5.18)。數據顯示，水平電動力法的陽極起始電導度略低於垂直電動力法，但是經過 21 天電動力法實驗後，水平電動力法的陽極電導度則高於垂直電動力法，顯示土壤中的離子有較高的機會從陰極流到陽極槽。

使用三種電解液於水平電動力法，陰極電導度隨時間變化情形整理於圖 5.26。不似陽極電導度隨時間慢慢增加後繼續維持在高值(圖 5.25)，陰極電導度值出現先下降後再慢慢上升的情形(圖 5.26)。EM 處理組的陰極電導度從第 0 天的 16.0 mS/m，下降到第 10 天的 4.9 mS/m，然後上升到第 21 天的 8.7 mS/m；EM+0.01M 組從第 0 天的 16.9 mS/m，下降到第 6 天的 3.8 mS/m，然後上升到第 21 天的 8.3 mS/m；EM+0.05M 組從第 0 天的 16.6 mS/m，下降到第 13 天的 3.8 mS/m，然後上升到第 21 天的 5.4 mS/m。各處理組陰極電導度一開始明顯下降的原因，應該是陰極槽中的離子濃度高於土壤槽中的離子濃度，陰離子於是朝向陽極的方向移動，而三組處理組中，EM+0.05M 處理組下降的速度最慢，則是因為 EM+0.05M 組有較多的鈣離子會從陽極流向陰極。等到陰極槽中的硝酸根離子慢慢的離開陰極槽後，系統沒有再補充酸液維持硝酸鹽濃度，但是陽極槽與土壤中的陽離子仍會慢慢流向陰極，因此出現在電動力法中、後期時間，陰極的電導度有慢慢上升的情形。

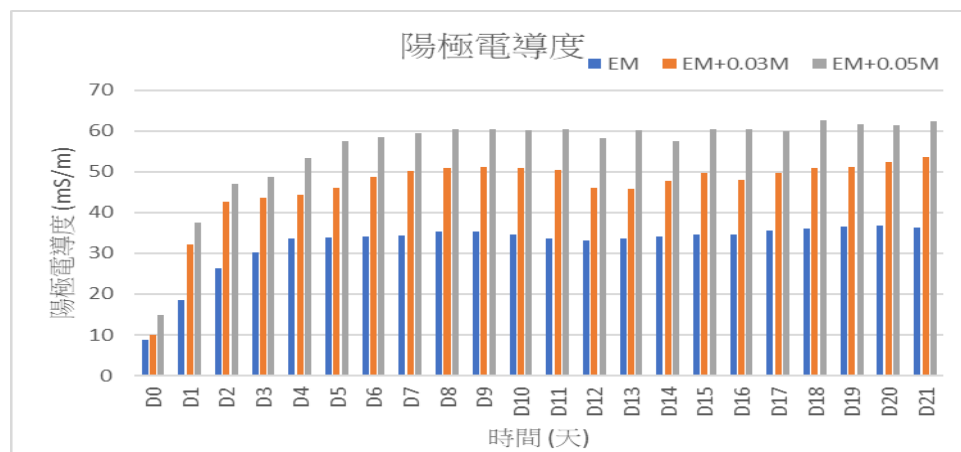


圖 5.25 水平電動力法陽極槽電導度隨時間變化之情形



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

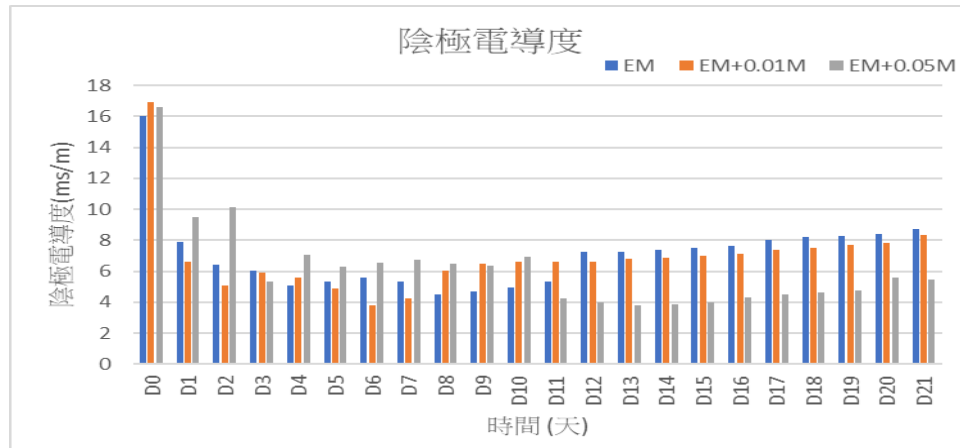


圖 5.26 水平電動力法陰極槽電導度隨時間變化之情形

5.4.1 水平電動力法實驗重金屬銅的移除

使用不同電解液進行水平電動力法操作，對彰化鹿港土壤中重金屬銅進行移除，土壤中各區域銅濃度隨時間變化之情形整理於圖，而總移除效率的比較整理於圖 5.28。數據顯示，土壤槽中銅濃度在 S1 區域隨時間慢慢降低，在第 21 天時為 203.7 mg/kg，而在 S5 區域則有慢慢上升的趨勢，在第 21 天時達到 4197.2 mg/kg(圖 5.27)，符合陽極低 pH 值有利於銅的移除，以及陰極高 pH 值不利於銅移除的現象。銅的總移除效率在前六天時並不明顯，經過 21 天電動力法實驗後，EM 處理組的銅總移除效率為 25.7%(圖 5.28)。

EM+0.01M 處理組對銅的移除效率，數據顯示在 S1 在第六天均可降到 1000 mg/kg 以下，第 9 天能降到 500 mg/kg 以下，明顯優於 EM 處理組，顯示額外添加 0.01M 的氯化鈣溶液，有助於加速靠陽極端 S1 土壤中銅的移除。而對於 S5 區域的土壤，經過 21 天電動力法處理後，在 S5 區域的殘存土壤濃度為 3501.3 mg/kg，也是低於 EM 處理組的 4197.2 mg/kg(圖 5.27)，因此 EM+0.01M 處理組對銅的總移除效率，在 21 天電動力法操作過程中，均是高於 EM 處理組(圖 5.28)。

EM+0.05M 處理組對銅的移除效率，由於額外加入更多的氯化鈣，數據顯示在靠近陽極 S1 與 S2 區域對銅的移除效率，甚至優於 EM+0.01M 處理組，在第 9 天時 S1 區域的銅濃度就降到 500 mg/kg 以下。而在靠近陰極區域 S5 區域，EM+0.05M 處理組經過 21 天的電動力法操作後，殘餘的銅濃度為 3636.7 mg/kg，高於 EM+0.01M 處理組的 3501.3 mg/kg，卻低於 EM 處理組的 4197.2 mg/kg (圖 5.27)。在三種處理組中，EM+0.05M 組對銅的總移除效率是最高，在第 21 天時達到 31.5%(圖 5.28)。此結果與 Yuan et al. (2016)與 Zhou et al.(2005)的結果一致，在檸檬酸或乳酸中額外添加氯化鈣溶液，有助於土壤中銅的移除。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論



圖 5.27 水平電動力法實驗銅移除效率隨時間變化之情形



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

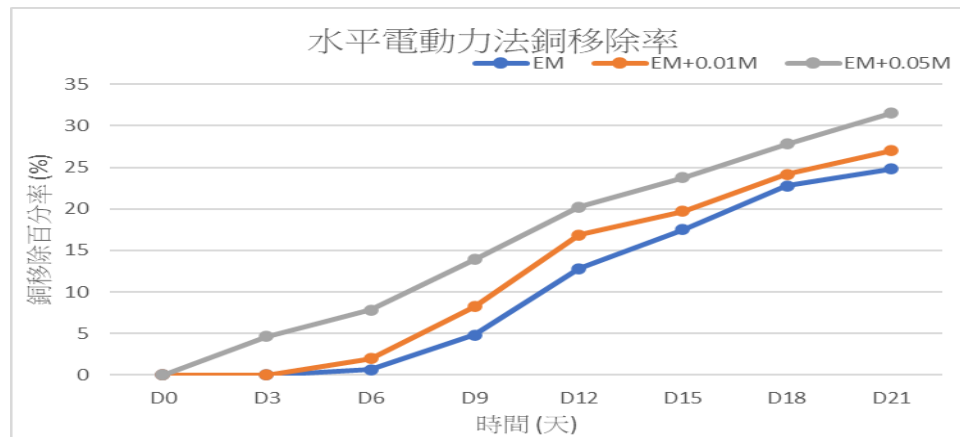


圖 5.28 水平電動力法實驗土壤槽中銅總移除效率之比較

水平電動力法前後土壤槽及電解槽各區域的銅質量平衡整理於表 5.11，數據顯示重金屬土壤銅回收率為 84.5~87.4%，普遍優於垂直電動力法的銅回收率(表 5.9)。水平電動力法在陽極槽中可測量到少量的銅，此點是與水平直電動力法實驗稍許有些不同的地方。水平電動力法在陰極槽中也觀察到不少的沉澱物，除了是由於土壤從土壤槽流到了陰極槽外，也可能是土壤與陽極槽中的陽離子移動到陰極槽，由於陰極槽高的 pH 而造成沉澱。由於無法評估沉澱物中銅的含量，使得回收率仍是低於 90%。

表 5.11 實驗前後水平電動力法重金屬銅質量平衡

	陽極槽 (mg)	S1 (mg)	S2 (mg)	S3 (mg)	S4 (mg)	S5 (mg)	陰極槽 (mg)	總量 (mg)	回收百 分比 (%)
實驗前 (EM)		2070.9	2270.7	2276.1	2085.3	2158.7		10861.7	
實驗後 (EM)	21.6	188.3	248.6	956.9	2999.2	3777.5	995.4	9179.5	84.5
實驗前 (EM+0.01M)		2187.9	2048.4	2124.9	1997.1	2118.6		11476.9	
實驗後 (EM+0.01M)	16.2	158.6	506.1	839.2	2994.5	315.2	1371.6	9037.4	86.2
實驗前 (EM+0.05M)		2118.6	2085.5	2291.5	2087.4	2150.7		10733.6	
實驗後 (EM+0.05M)	9.0	47.3	235.9	813.5	3071.3	3183.0	2021.4	9381.5	87.4



5.4.2 水平電動力法實驗重金屬鋅的移除

使用不同電解液進行垂直電動力法操作，對彰化鹿港土壤中重金屬鋅進行移除，土壤中各區域鋅濃度隨時間變化之情形整理於圖，而鋅的總移除效率的比較整理於圖 5.30。數據顯示，只使用 EM 作為陽極電解液，土壤中鋅的濃度變化遵循著傳統電動力法的移除模式，鋅慢慢由陽極移動到陰極，在第 21 天時 S1 的濃度為 92.9 mg/kg。靠近陰極的 S5 區域，由於 pH 值高於 11 以上(圖 5.24)，因此部分的鋅可能在該區域產生沉澱，第 21 天時鋅的殘留濃度為 936.3 mg/kg，與第 0 天的濃度 1165.5 mg/kg 相比，有些許的下降，不過 S5 區域的殘存鋅濃度，有相當部分可能是由 S1~S4 區域流動而來的。只使用 EM 當作電動力法電解液，鋅的總移除效率呈現持續隨時間上升的情形(圖 5.30)。

EM+0.01M 處理組對鋅的移除效率，數據顯示在第 3 天時，土壤槽中 S1 與 S2 區域，鋅的濃度分別為 985.8 mg/kg 與 1047.7 mg/kg，相較於 EM 組在第 3 天的濃度分別為 950 mg/kg 與 1053.7 mg/kg，鋅濃度的移除效率並未較佳。只是在第 6 天時，S1 與 S2 區域中鋅的濃度分別為 527.8 mg/kg 與 689.7 mg/kg，似乎略優於 EM 處理組的 632.7 mg/kg 與 739.4 mg/kg (圖 5.29)。然而 EM+0.01M 處理組在 S5 區域，鋅的濃度在第 15 天之後幾乎就變動不大，不似 EM 處理組仍有些微的下降，觀察到在第 21 天時 EM+0.01M 組的鋅濃度為 1197.6 mg/kg，略高於 EM 組的 936.3 mg/kg。

EM+0.05M 處理組對鋅的移除效率，雖然額外加入更多的氯化鈣，陽極有較佳的電導度數據(圖 5.25)，所以在陽極槽的 pH 值通常較低(圖 5.24)，因此在 S1 區域的鋅濃度低於 EM 組與 EM+0.01M 處理組(圖 5.29)。不過由於 EM+0.05M 處理組在 S5 區域殘留的鋅濃度高於 EM 處理組，因此觀察鋅的總移除效率，三個處理組差異並不大(圖 5.30)。此結果與 Zhou et al. (2005) 的研究結果相似，發現額外添加 10 mM 的氯化鈣，對於土壤中鋅的總移除效率並無明顯提升的效果。

水平電動力法前後土壤槽及電解槽各區域的鋅質量平衡整理於表 5.12，數據顯示重金屬土壤中鋅回收率為 87.7~88.6%。在陽極槽中仍然可偵測到少量的鋅，但是所測到的鋅重量似乎比測到的銅重量為低(表 5.11)。鋅的回收率低於 90%，除了可能的測量誤差外，也可能因為部分的鋅離子在陰極槽由於高 pH 值而沉澱，不過可能因為鋅的沉澱量較銅為少，因此回收率較銅高。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

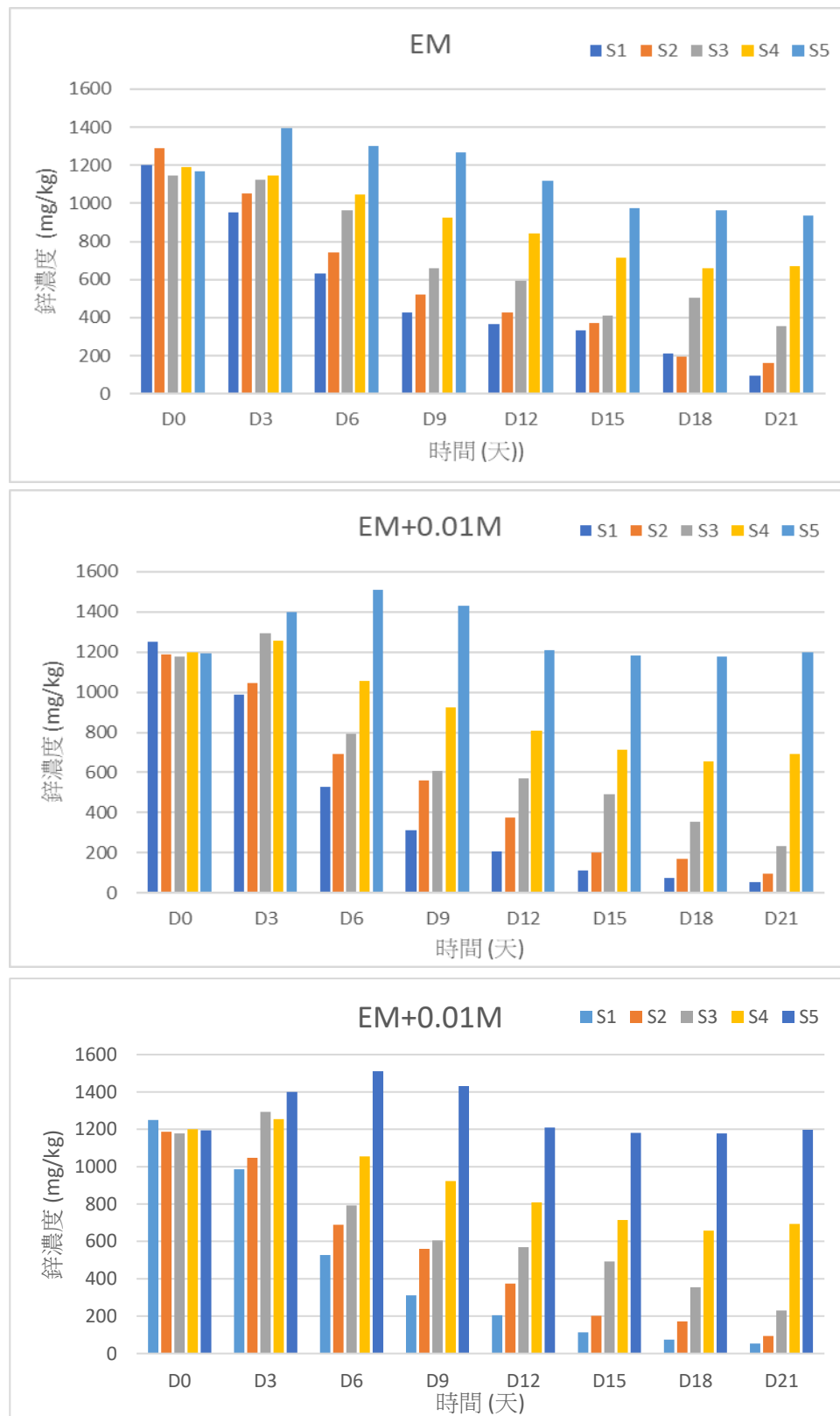


圖 5.29 水平電動力法實驗鋅移除效率隨時間變化之情形



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

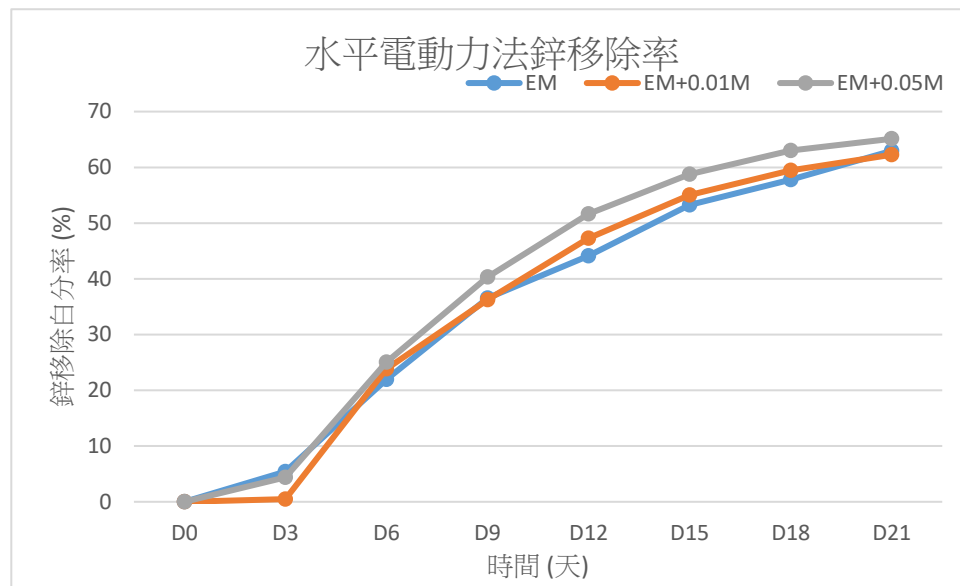


圖 5.30 水平電動力法實驗土壤槽中鋅總移除效率之比較

表 5.12 實驗前後水平電動力法重金屬鋅質量平衡

	陽極槽 (mg)	S1 (mg)	S2 (mg)	S3 (mg)	S4 (mg)	S5 (mg)	陰極槽 (mg)	總量 (mg)	回收百 分比 (%)
實驗前 (EM)		1081.3	1158.7	1032.3	10069.9	1048.9		5391.2	
實驗後 (EM)	12.6	83.6	1446.6	319.6	604.3	8442.6	2721.6	4730.9	87.7
實驗前 (EM+0.01M)		1124.7	1068.2	1060.6	1079.9	1175.66		5409.1	
實驗後 (EM+0.01M)	9.0	47.4	84.3	207.8	622.2	1077.8	2741.4	4791.9	88.6
實驗前 (EM+0.05M)		1145.2	1145.2	1159.3	991.2	1136.3		5577.5	
實驗後 (EM+0.05M)	5.4	37.1	66.2	205.1	549.5	1086.7	2944.8	4894.9	87.8



5.5 垂直電動力法與水平電動力法實驗數據比較

利用彰化鹿港土壤做為測試樣本，垂直電動力法與水平電動力法對銅的移除效率比較整理於圖 5.31。比較數據顯示，不管 EM 組、EM+0.01M 組、以及 EM+0.05M 組，垂直電動力法在前 12 天的銅移除效率皆是高於水平電動力法。即使到了第 21 天，除了 EM+0.05M 處理組外，其它兩組的垂直電動力法銅移除效率也是高於水平電動力法，顯示垂直電動力法操作確實有潛力能加速土壤中的銅移除效率。

垂直電動力法 EM+0.05M 處理組在前三天對銅的移除效率，在所有處理中是最高的。水平電動力法數據也顯示，隨著額外添加的氯化鈣濃度愈高，對於銅的總移除效率也愈好，顯示額外添加氯化鈣將有助於土壤中銅的移除，此結果與 Yuan et al. (2016)與 Zhou et al. (2005)的研究相符。垂直電動力法 EM+0.05M 處理組在第 6 天後對銅的總移除效率幾乎沒有太大的變動，應該是由於額外添加過多的氯化鈣，造成鈣離子在土壤槽下層產生沉澱，也因此造成銅的移除效果並不理想。然而即使如此，垂直電動力法 EM+0.05M 處理組在 S1 與 S2 區域的濃度仍是隨時間有明顯的下降，在第 15 天時銅濃度即低至約 50 mg/kg(圖 5.19)，低於第 21 天水平電動力法 EM+0.05M 處理組 S1 與 S2 區域殘存的銅濃度(圖 5.27)。

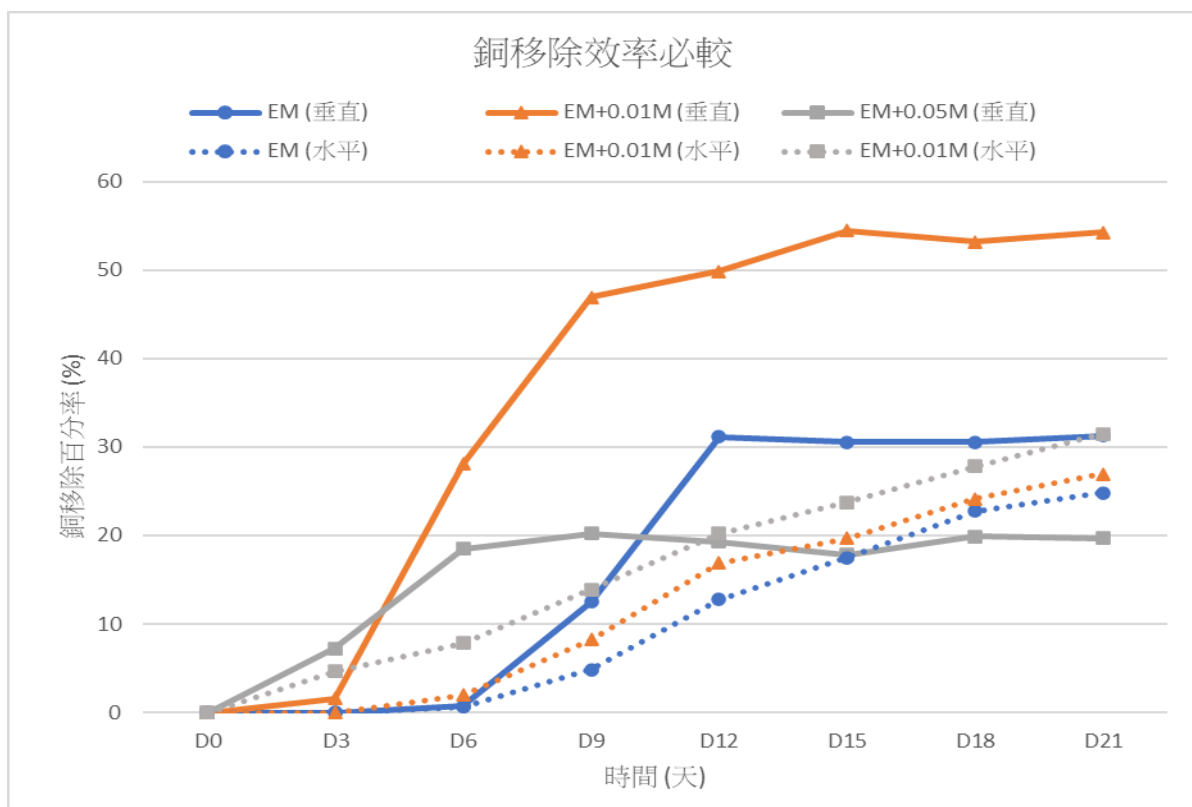


圖 5.31 垂直電動力法與水平電動力法對土壤中銅總移除效率之比較



比較第一階段與第二階段垂直電動力法實驗對銅的總移除效率，第一階段實驗中，EM+0.02M 處理組對銅的移除效率甚至可達到將近 80%(圖 5.7)，優於第二階段處理組的最佳銅移除效率 54.5%(圖 5.31)。第一階段處理組對銅的移除效率較佳，可能有兩個主要原因，第一個原因是額外添加的氯化鈣濃度為 0.02M，高於第二階段實驗有最高銅移除效率的添加 0.01M 氯化鈣處理組，因而有助於上層土壤的銅移除效率。第二個原因則是第一階段實驗中土壤的高度只有 20 公分，而第二階段實驗的土壤高度有 30 公分，愈高的土壤高度愈容易使得鈣與其它土壤陽離子，由於土壤下層的高 pH 值而產生沉澱，而沉澱物又容易造成垂直土壤管柱造成短流，使得電解液不易與下層土壤充分混合，而不利於下層土壤中的重金屬移除效率。

本研究主要的目的，為評估額外添加氯化鈣溶液於有益菌中，是否能提高垂直電動力法對土壤中的重金屬移除效率，特別是對於銅的移除。以上數據顯示，額外添加 0.01M 或 0.02M 的氯化鈣於有益菌中，確實可明顯提升對土壤中銅的移除效率，但是額外添加 0.05M 的氯化鈣，則容易造成鈣離子在下層土壤的沉澱，而不利於銅的移除。此外，土壤槽中的土壤高度將影響土壤中的銅平均移除效率，雖然較低的高度有助於土壤中銅的移除，但是土壤的處理量將變小。如果為了處理較多的土壤量，因而將土壤槽設計成有較大的截面積，但是大的截面積是否會由於高的電流強度，而造成過高的發熱，導致反應器的膨脹變形，則需要更多的研究加以驗證。

利用彰化鹿港土壤做為測試樣本，垂直電動力法與水平電動力法對鋅的移除效率比較整理於圖 5.31。比較數據顯示，不管 EM 組、EM+0.01M 組、以及 EM+0.05M 組，垂直電動力法在前 6 天的鋅移除效率也是高於水平電動力法。然而經過 21 天電動力法處理，垂直電動力法與水平電動力法對於鋅的最高平均移除效率則相差不大。甚至如同銅的移除效率結果一樣，水平電動力法的三個處理組對鋅的平均移除效率似乎仍有隨時間而繼續上升的情形，而垂直電動力法的 EM+0.05M 處理組在第 9 天之後，對鋅的移除效率則沒有明顯的提升。

雖然垂直電動力法與水平電動力法，經過 21 天實驗後，對鋅的平均移除效率似乎差異不大，除了垂直電動力法 EM+0.05M 處理組外，均在 62.2% 到 66.9% 之間(圖 5.31)，然而三組垂直電動力法在第 12 天時，S1 與 S2 區域的鋅濃度已低於偵測極限(圖 5.21)，而水平電動力法在第 21 天時，S1 與 S2 區域的殘存鋅濃度仍高於 41.2mg/kg(圖 5.29)。結果顯示垂直電動力法仍是有利於靠陽極端(S1 與 S2 區域)的重金屬移除。只是垂直電動力法在陰極端(S4 與 S5 區域)因 pH 上升而產生的沉澱，容易形成短流而不利於該區域土壤的重金屬移除。



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結果討論

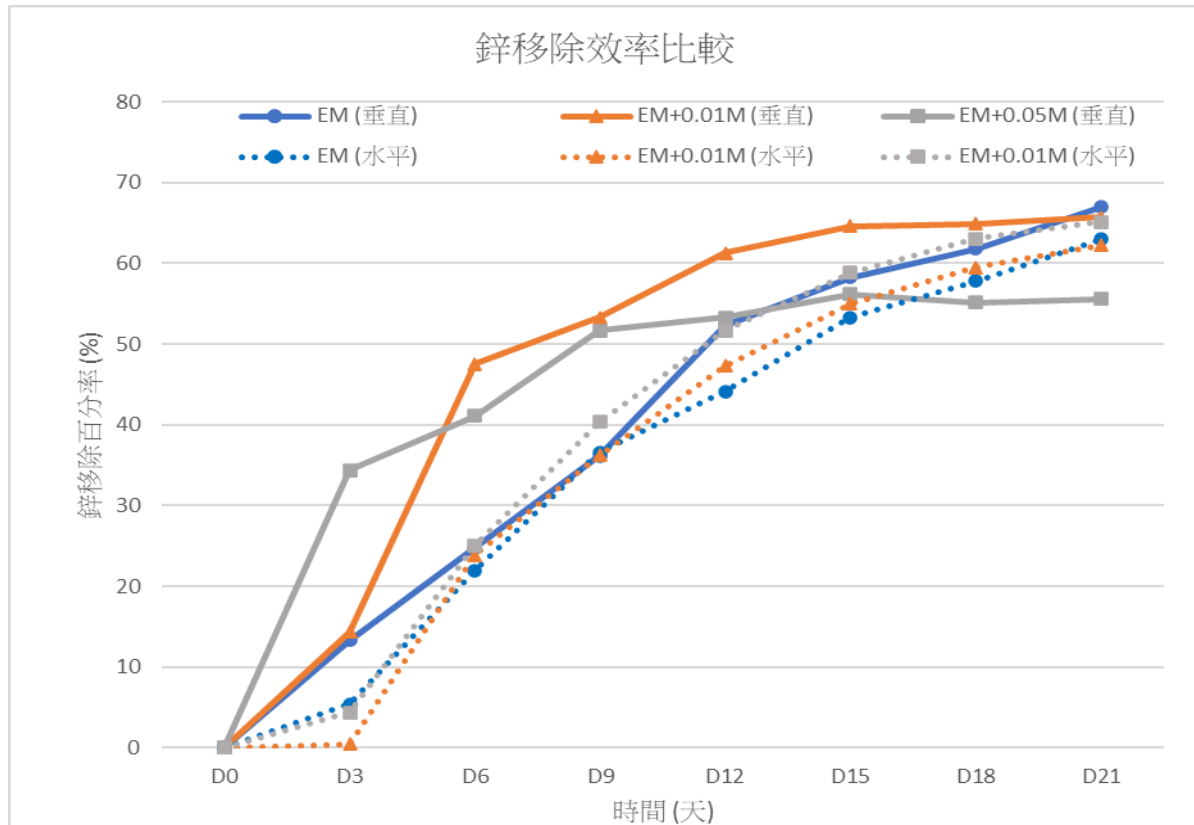


圖 5.32 垂直電動力法與水平電動力法對土壤中鋅總移除效率之比較

比較不同處理組對銅與鋅的移除效率，不論垂直電動力法或是水平電動力法，對銅的移除效率皆是不如鋅，因此為了在較短時間移除土壤中的不同重金屬，特別是較難移除的重金屬銅，使用垂直電動力法應該還是較佳的選擇。數據顯示，經過 21 天的電動力法實驗，第二階段垂直電動力法中 EM+0.01M 組對銅的總平均移除效率大約為 54%，比水平電動力法的實驗中最高銅的總平均移除效率的 30%，增加了大約 24%。又由於垂直電動力法 EM+0.01M 處理組，在第 12 天即可達到 50% 的移除效率，顯示垂直電動力法可縮短電動力法操作時間，可減省電力的耗費，降低操作的成本。

然而，垂直電動力法的反應器設計較為複雜，需要額外設計收集陰極產生氣體的空間裝置，且土壤槽中的土壤高度不適合過高，以減少土壤下層的短流產生，因此是否適合大規模的利用垂直電動力法來加速土壤的重金屬移除，仍是需要更多的研究進行評估。



陸、 結論

本計畫進行兩階段的垂直電動力法實驗，第一階段實驗為測試不同的電解液，對彰化大村土壤三種不同重金屬移除效率的影響。第二階段實驗，則是在 EM 菌中添加不同濃度的氯化鈣溶液，觀察對彰化鹿港土壤中不同重金屬的移除效率，並將其結果與水平電動力法的實驗進行比較。

第一階段垂直電動力法實驗，數據顯示在外加 60 V 電壓情況下，使用 EM 菌對於彰化大村土壤中的三種重金屬移除效率，普遍優於 0.01 M 硝酸與 0.01 M 檸檬酸，不過使用 EM+0.1 M 氯化鈣卻因為造成電流強度過大，致使反應器膨脹變形而使得實驗無法繼續進行。為了測試額外添加氯化鈣對土壤重金屬效率的影響，因此將電壓改為 30 V，結果發現 EM+0.02M 氯化鈣處理組對彰化大村土多種重金屬的移除效率，卻是優於 EM 組。

第二階段垂直電動力法實驗，在外加 30 V 電壓情況下，比較 EM 組、EM+0.01M 氯化鈣組、以及 EM+0.05M 氯化鈣組作為電解液，對彰化鹿港兩種重金屬移除效率的影響。實驗結果顯示，雖然在前 3 天時 EM+0.05M 氯化鈣處理組對銅與鋅的移除效率優於其他兩組，但是在到 21 天時，EM+0.01M 氯化鈣組對銅有明顯最高的移除效率，而 EM 則對鋅的移除效率最佳。數據顯示，額外添加氯化鈣溶液雖然可以提升靠陽極處的重金屬移除效率，但是由於會造成更多的沉澱在陰極產生，而容易形成短流，使得 EM+0.05M 氯化鈣處理組對重金屬的移除效率不如預期。

第二階段垂直電動力法實驗的結果，也與水平電動力法進行比較。實驗數據顯示垂直電動力法中 EM+0.01M 氯化鈣組，在 21 天的實驗過程中，對於銅的總平均移除效率為 54%，明顯高於水平電動力法的總平均移除效率 30%，但是對於鋅的移除效率，在第 15 天之後則與水平電動力法相差不大。垂直電動力法 EM+0.01M 氯化鈣組與 EM+0.05 氯化鈣組分別在實驗第 15 天與第 9 天之後，對土壤中的重金屬鋅移除效率沒有明顯提升的現象，但是水平電動力法在 21 天時，對重金屬移除效率仍然有繼續提升的情形，因此若是為了在短時間移除土壤中重金屬，或許可選擇垂直電動力法，但是若是需要長時間的操作移除土壤中的重金屬，水平電動力法或許是個較好的選擇。

雖然垂直電動力法在短時間可以有較高的重金屬移除效率，但是垂直電動力法的反應槽設計較為複雜。此外，第一階段的實驗結果顯示，大尺寸的垂直電動力法反應槽，在 60V 電壓操作條件下，可能出現系統發熱過大而出現反應器膨脹變形的情形，因此垂直電動力法反應器是否適合用來大規模的處理污染土壤，仍



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

結論

是需要更多的研究加以驗證。此外，在第二階段實驗中，為了能讓垂直電動力法實驗結果與水平電動力法結果相互比較，並未頻繁更換陰極的硝酸溶液，也未讓垂直電動力法土壤槽中的電解質液因重力加速流出反應槽，日後也可進一步設計實驗，觀察如果讓土壤槽中的清洗液藉由重力以不同速度流出，觀察是否能更進一步提升垂直電動力法對土壤重金屬的移除效率。



柒、 參考文獻

- Arao, T., Ishikawa, S., Murakami, M., Abe, K., Maejima, Y., and Makino, T., 2010, "Heavy metal contamination of agricultural soil and countermeasures in Japan," *Paddy Wat. Environ.*, 8:247-257.
- Cameselle, C., Pena, A., 2016, "Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals," *Proce. Safe. Environ. Protect.* 104:209-217.
- Copper, D.G., 1986, "Biosurfactant," *Microbiol. Sci.* 3:145-149.
- Beochini, F., Dell'Anno, A., Propriis, L. D., Ubaldini, S., Cerrone, F., and Danovaro, R., 2009, "Auto- and heterotrophic acidophilic bacteria enhance the bioremediation efficiency of sediments contaminated by heavy metal," *Chemosphere*, 74:1321-1326.
- Chen, Z.S., and Lee, D.Y., 1997, "Evaluation of remediation techniques on two cadmium polluted soils in Taiwan," *In* Iskander, I.K., and Adriano, D.C. (Ed), *Remediation of soils contaminated with Metals*, pp. 209-223
- Fatunbi, A.O., and Ncube, L., 2009, "Activities of effective microorganisms (EM) on the nutrient dynamics of different organic materials applied to soil," *Am-Euras. J. Agron.* 2(1):26-35.
- Gadd, G.M., 2010, "Metals: minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation," *Microbio.*, 156:609-643.
- Giannis, A., Nikolaou, A., Pentari, D., Gidarakos, E., 2009, "Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils," *Environ. Pollut.* 157(12):3379-3386.
- Ho, S.V., Athmer, C.J., Sheridan, P.W., Shapiro, A., 1997, "Scale-up aspects of the Lasagna process for in situ soil decontamination," *J. Hazard. Mater.* 55:39-60.
- Kim, J.H., Han, S.S., Kim, S.S., Yang, J.W., 2006, "Effects of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process," *Chemosphere* 63:1667-1676.
- Kim, S.-O., Kim, K.-W., 2001, "Evaluation of electrokinetic remediation of arsenic-contaminated solids," *Environ. Geochem. Health.* 27:443-453.
- Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A., 2010. Investigation of Cu, Pb, and Zn partitioning by sequential extraction in harbor sediments after electrodialytic remediation," *Chemosphere* 79:997-1002.



- Ko, I., Chang, Y.-Y., Lee, C.-H., and Kim, K.-W., 2005, "Assessment of piolet-scle acid wasing of soil contaminated with As, Zn, and Ni using the BCR three-step sequential extraction," *J. Hazard. Mater.*, A127:1-13.
- Li, G., Guo, S., Li, S., Zhang, L., Wang, S., 2012, "Comparing of approaching and fixed anodes for avoiding the "focusing" effect during electrokinetic remediation of chromiu,-contaminated soil," *Chem. Eng. J.*, 203:231-238.
- Li, Y.J., Hu, P.-J., Dong, C.X., 2015, "Remediation of cadmium- and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22:5563-5571.
- Li, Z.M., Yu, J.W. Neretnieks, L., 1997, "Removal of Pb(II), Cd(II), and Cr(III) from sand by electromigration," *J. Hazard. Mater.* 55(1-3):295-304.
- Liu, L., Ki, W., Guo, M. 2018, "Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and application," *Sci. Total Environ.* 633:206-219.
- Mayer, J., Scheid, S., Widmer, F., FileBach, A., Oberholzer, H.R., 2010, "How effective are "Effective microorganisms (EM)? Results from a field study in temperate climate," *Appl. Soil Eco.* 46:230-239.
- Mukherjee, K., Das, P., Sen, R., 2006, "Towards commercial production of microbial surfactants," *Trends Biotechnol.* 24:509-515.
- Nascimento, C.W., Amarasiriwardena, D., and Xing, B.S., 2006, "Comparision of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil," *Environ. Pollut.*, 140:114-123.
- Olle, M., Williams, I.H. 2013 "Effective microorganisms and their influence on vegetable production-A review," *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 88:4380-4386.
- Reddy, K.R., Parupudi, U.S., 1997, "Removal of chromium, nickel and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation. *J. Soil Contam.* 6:391-407.
- Shen, Z., Chen, X., Jia, J., Qu, L., Wang, W. 2007, "Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes," *Environ. Pollut.* 150(2):193-199.
- Sivasubramanian, S., and Namasivayam, S.K.R., 2013, "Evaluation of phenol degradation by effective microorganism (EM) technology with EM-1," *Afr. J. Microbiol. Res.* 7(32):4117-4122.
- Tang, J., He, J., Liu, T., Xin, X., Hu, H., 2017, "Removal of heavy metal from sludge by the combined application of a biodegradable biosurfactant and complexing



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

參考文獻

- agent in enhanced electrokinetic treatment,” *Chemosphere* 189:599-608.
- Tassi, E., Pouget, J., Petruzzelli, G., Barbafieri, M., 2008, “The effects of exogenous plant growth regulators in the phytoextraction of heavy metals,” *Chemosphere* 71:66-73.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals,” *Analyt. Chem.*, 51:844-851.
- Tsui, L., Paul, A., Chen, Y.-T., E, T.-C., 2022, “Potential mechanisms contributing to the high cadmium removal efficiency from contaminated soil by using effective microorganisms as novel electrolyte in electrokinetic remediation applications. *Environ. Res.* 215:114239.
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M., Latostenmaa, P., 2002, “Electrokinetic soil remediation-critical over view,” *Sci. Total Environ.* 289(1-3):97-121.
- Yang, J.S., Kwon, M.J., Choi, J., Baek, K., OLoughlin, E.J., 2014, “The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning,” *Chemosphere* 117:79-86.
- Yang, L., Nakhla, G., Bassi, A., 2005, “Electro-kinetic dewater of oily sludges,” *J. Hazard. Mater.* B125:130-140.
- Yeung, A.T., 2011, “Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation,” *Sep. Purific. Tech.* 79:124-132.
- Yeung, A.T., Gu, Y.Y., 2011, “A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils,” *J. Hazard. Mater.* 195:11-29.
- Yuan L., Xu, X., Li, H., Wang, N., Guo, N., Yu, H. 2016, “Development of novel assisting agents for the electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated kaolin,” *Electrochimica Acta* 218:140-148.
- Zhang, P., Jin, C., Sun, Z., Huang, G., She, Z. 2016, “Assessment of acid enhancement schemes for electrokinetic remediation of Cd/Pb contaminated soil,” *Water Air Soil Pollut.* 227:217.
- Zhou, D.M., Deng, C.F., Cang, L., 2004, “Electrokinetic remediation of Cu contaminated red soil by conditioning chemical reagents,” *Chemosphere* 56:265-273.
- Zhou, D.M., Deng, C.F., Cang, L., Alshawabkeh, A.N., 2005, “Electrokinetic remediation of Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere* 61:519-527.

行政院環保署，土壤中陽離子交換容量-醋酸鈉法。中華民國83年2月22日環署檢



添加氯化鈣溶液於有效微生物菌液對垂直電動力法移除土壤重金屬效率之評估

參考文獻

- 字第00529號公告(NIEA S202.60A) 2004.
- 行政院環保署，土壤酸鹼值(pH值)測定方法-電極法(NIEA S410.62C). 中華民國97年10月2日環署檢字第0970075579號公告 2008.
- 行政院環保署，土壤重金屬檢測方法-微波輔助王水消化法. 中華民國104年1月13日環署檢字1040003247號公告(NIEA S301.60B) 2015.
- 行政院環保署，2014，全國農地重金屬污染潛勢調查成果報告，土壤地下水污染整治網，<http://sgw.epa.gov.tw/public/0510.aspx>。
- 黃宥燃，2021，結合台灣本土有益菌與電動力法移除土壤多種重金屬之研究，明志科技大學碩士論文。
- 袁菁，2013，電動力技術處理重金屬污染土壤模場試驗設計第二代現地模場及建立本土化技術，行政院環境保護署，103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。