

行政院環境保護署
土壤及地下水污染整治基金補助
研究及模場試驗專案

102 年度研究計畫成果發表會論文集

102 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗 成果發表會議程表

上午場次		
時 間	議 程	主持人/演講人
08:40-09:00	報到及領取資料	—
09:00-09:10	環保署長官致詞	沈署長世宏
09:10-09:20	土污基管會長官致詞	蔡執行秘書鴻德
09:20-11:55	【整治類】成果報告	簡 報 單 位
09:20-09:35	有機堆肥分解受十溴二苯醚污染底泥及其生物多樣性	東吳大學 微生物系 張怡塘教授
09:35-09:50	利用表面改質奈米零價鐵還原降解高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 污染場址整治工程技术評估及測試	元智大學 化學工程與材料科學系 林錕松教授
09:50-10:05	開發生物復育技術整治受三硝基甲苯污染之土壤-實驗室模場研究	元智大學 生物科技與工程研究所 簡志青教授
10:05-10:20	同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發	中央大學 環境工程研究所 張木彬教授
10:20-10:40	中場休息/茶點/意見交流/成果導覽	-
10:40-10:55	建構自動化及專利化之實場規模現地電動力系統-應用於整治鉛污染農地	朝陽科技大學 環境工程與管理系 章日行教授
10:55-11:10	以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究（第二期）	朝陽科技大學 環境工程與管理系 程淑芬教授
11:10-11:25	整合型植生復育提升能源作物向日葵整治重金屬之研究	國立高雄大學 土木與環境工程系 葉琮裕教授
11:25-11:40	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	國立高雄大學 土木與環境工程學系 袁菁教授
11:40-11:55	屏東縣九如鄉九清段 1340 地號生物整治現地試驗（第二年）	大仁科技大學 環安系 李芳胤教授
11:55-13:00	午餐	-
13:00-13:30	成果導覽/解說	-

下午場次		
時 間	議 程	主持人/演講人
13:30-15:30	【調查、評估類】成果報告	簡 報 單 位
13:30-13:45	新興污染物於臺灣地下水體之流佈研究	國立台灣大學 嚴慶齡工業發展基金會合設工業研究中心 林郁真 教授
13:45-14:00	以多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA) 研究中壠工業區地下水污染	國立台灣大學 地質科學系 李紅春教授
14:00-14:15	熱脈衝流速儀應用於地下水污染場址調查之 可行性研究	國立台灣大學 地質科學系 賈儀平教授
14:15-14:30	調查焚化爐周圍水稻田地土壤及作物受現地 地質化學與微生物影響之總汞與甲基汞含量 變化	國立中央大學 環境工程研究所 林居慶教授
14:30-14:45	發展環境法醫技術於油品污染場址 污染源鑑定	國立高雄師範大學 生物科技系所 陳士賢教授
14:45-15:00	運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址 進行漏源追溯與組成特徵辨識	崑山科技大學 環境工程系所 吳庭年教授
15:00-15:15	應用多重電極排列與感應極化法調查砂礫質 地層污染之研究	財團法人健行科技大學 空間資訊與防災中心 鄭世楠教授
15:15-15:30	土壤及地下水污染責任保險之規劃	財團法人健行科技大學 財務金融系所 曾真真教授
15:30-16:00	下午茶/意見交流/成果展示	-
16:00-17:00	【底泥類】成果報告	簡 報 單 位
16:00-16:15	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫 (第三年—苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治 與驗證技術開發)	國立中興大學 環境工程學系 張書奇教授
16:15-16:30	後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查 及其利用新穎組合技術現地整治之 可行性研究	國立中山大學 新興污染物研究中心 楊金鐘教授
16:30-16:45	重金屬污染底泥整合性生物復育技術之效能 提昇及系統改善	國立高雄第一科技大學 環境與安全衛生工程系 陳勝一教授
16:45-17:00	實場底泥污染物生物有效性評估及其在健康 風險評估之應用	弘光科技大學 環境與安全衛生工程系 胡慶祥教授
17:00-	賦 歸	-

目 錄

整治類—

有機堆肥分解受十溴二苯醚污染底泥及其生物多樣性	張怡塘	1
Anaerobic biodegradation and bacterial community of DBDE-contaminated sediment by commercial organic composts		
利用表面改質奈米零價鐵還原降解高能火炸藥TNT、RDX及HMX污染場址整治工程技術評估及測試	林錕松	7
開發生物復育技術整治受三硝基甲苯污染之土壤-實驗室模場研究	簡志青	17
Process development on bioremediation of trinitrotoluene contaminated soils by indigenous microorganisms by lab pilot-scale study		
同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發	張木彬	23
Integrated Approach for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury in Contaminated Soil		
建構自動化及專利化之實場規模現地電動力系統-應用於整治鉛污染農地	章日行	28
To develop an automatical and patentable in-situ electrokinetics system in real-scale application for remediating Pb contaminated agricultural land		
以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究(第二期)	程淑芬	33
The Feasibility for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation by Green Energy Crops (II)		
整合型植生復育提升能源作物向日葵整治重金屬之研究	葉琮裕	39
Calcium peroxide and plant growth regulator to enhance phytoremediation		
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	袁菁	45
The pilot plant study of heavy metal contaminated soil by Electrokinetic (EK) process – designing the 2nd generation in-situ pilot plant and establishing local EK technology in Taiwan.		
屏東縣九如鄉九清段1340地號生物整治現地試驗(第二年)	李芳胤	49
Bioremediation of petroleum-hydrocarbon and metal contaminated site in Pingtung County (2nd year)		

調查、評估類—

新興污染物於臺灣地下水體之流佈研究	林郁真	53
Occurrence of Emerging Contaminants in Taiwanese Groundwaters		
以多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA)研究中壢工業區地下水污染	李紅春	59
UES OF MULTIPLE-EVIDENCE OF ISOTOPIC AND GEOCHEMICAL APPROACH (MEIGA) TO ASSESS GROUNDWATER IN CHUNGLI INDUSTRIAL AREA, TAIWAN		

熱脈衝流速儀應用於地下水污染場址調查之可行性研究	賈儀平	65
Feasibility Study of the Application of Heat-pulse Flowmeter to Site Characterization of Groundwater Pollution		
調查焚化爐周圍水稻田地土壤及作物受現地地質化學與微生物影響之總汞及甲基汞含量變化	林居慶	71
Geochemical and microbial controls on the level of total and methyl mercury in soil and rice in the paddy field proximal to a local municipal solid waste incinerator		
發展環境法醫技術於油品污染場址污染源鑑定	陳士賢	77
Development of environmental forensic technique in source identification of fuel contaminated sites		
運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址進行漏源追溯與組成特徵辨識	吳庭年	82
Source tracking and characteristic recognition of field leakage using ultra-violet optical laser induced fluorescence system at the petrochemical industrial site		
應用多重電極排列與感應極化法調查砂礫質地層污染之研究	鄭世楠	88
The application of multiple array and induced polarization method to investigate the contaminated site		
土壤及地下水污染責任保險之規劃	曾真真	94
An Environmental Liability Insurance Program for Soil and Groundwater Pollution		

底泥類—

底泥中苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發	張書奇	100
Remediation and validation technology development for benzo(a)pyrene and polybrominated diphenylether contaminated sediments		
後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術現地整治之可行性研究	楊金鐘	106
Investigation of phthalate residues in the sediment of Houjing River and its remediation feasibility study by a novel combined in situ technology		
重金屬污染底泥整合性生物復育技術之效能提昇及系統改善	陳勝一	111
Performance enhancement and system improvement of the bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals		
實場底泥污染物生物有效性評估及其在健康風險評估之應用	胡慶祥	119
Bioavailability of Contaminants in Sediments and its Implementation in Health Risk Assessment		
Bioremediation of petroleum-hydrocarbon and metal contaminated site in Pingtung County (2nd year)		

整 治 類

有機堆肥分解受十溴二苯醚污染底泥及其生物多樣性

Anaerobic biodegradation and bacterial community of DBDE-contaminated sediment by commercial organic composts

張怡瑋 Yi-Tang Chang^{1*} 崔碩 Tsui Lo² 周希瓚 Hsi-Ling Chou¹

¹ 東吳大學微生物學系

Department of Microbiology, Soochow University,

² 明志科技大學環境與安全衛生工程系

Department of Safety Health and Environmental Engineering, Ming Chi University of Technology

E-mail: ytchang@scu.edu.tw

一、中文摘要

十溴聯苯醚(deca-bromodiphenyl ether, DBDE) 為工業上常用之溴系火焰阻燃劑來源, DBDE 因結構穩定、水中溶解度低, 故在環境中傾向蓄積底泥, 且很難經由生物直接降解, 故易造成生態毒性, 威脅生物體健康, 是近年來受到重視的新興污染物。堆肥由於有高含量的可溶性有機碳, 具有很好的還原能力, 可當作良好電子提供者, 將不同種類的环境污染物還原, 可作為新興污染物之整治技術。本計畫是利用血清瓶建立厭氧微系統(anaerobic microcosms), 利用台灣地區不同有機堆肥進行厭氧生物處理受 DBDE (20 mg/sediment-kg) 污染底泥, 並於實驗過程中觀察隨時間變化所生成之脫溴產物之同源異構物, 同時以分子生物技術分析微生物族群結構及其生物多樣性。

實驗結果發現實驗所選用三種有機堆肥樣本(分別標示為 C2, C6, B2) 均具有高有機質成分, 對 DBDE 具強烈吸持特性。添加有機堆肥進行厭氧生物降解 DBDE 結果可發現, 其擬一階降解速率(k)為 C6 (0.0458 day^{-1}) > C2 (0.0352 day^{-1}) > B2 (0.0286 day^{-1}), 其過程共測得 23 種 PBDEs 同源異構物。微生物族群結構方面, 細菌域(Domain Bacteria)三種堆肥之微生物族群結構有很大不同。分子選殖結果除鑑定厭氧堆肥中常見之微生物之外, 並發現許多具降解 DBDE 能力之微生物族群, 如 *Pseudomonas* spp. 及 *Dehalococcoides*

spp.。功能性基因實驗結果證實三種堆肥菌群中均具脫鹵基因, 因此在實驗中發生生物性還原脫溴反應。本研究結果說明有機堆肥的確可有效移除受污染 DBDE 底泥, 就工程實務而言, 建議將河川底泥進行疏濬後, 利用離場整治技術與底泥混合後進行厭氧生物處理, 同時達到底泥資源化之目標。

關鍵詞：十溴二苯醚、有機堆肥、生物多樣性

Abstract

Decabromodiphenyl ether (DBDE) is a flame retardant commonly used in the industry, and it has become an emerging contaminant in recent years. Due to its structural stability and low solubility in water, DBDE has a tendency of accumulating in the sediment, increasing the difficulty of being biodegraded. Thus, DBDE can lead to ecotoxicity and threaten the health of various organisms. The study applies the high biological activity, richness in carbons and electron donors of three different organic composts, to evaluate the initial DBDE concentration (20 mg/sediment-kg) on the biological debromination efficiency in contaminated sediment. The anaerobic microcosms will be conducted in the serum bottles with DBDE-polluted sediments and compost sample. The DBDE concentration is

measured by GC/PDECD during anaerobic biodegradation. PBDE congeners are measured by GC-MS. The change of bacterial community is measured by PCR-DGGE-Cloning during DBDE biodegradation. Functional genes of bacterial species such as reductive debromination genes and dioxigenases are measured by selective specific primers.

As a result, three sampling composts (C2, C6 and B2) with high organic compounds demonstrate the significant ability of DBDE adsorption. The *pseudo* rate constant (k) of the first order equation for anaerobic biodegradation of DBDE is compared as $C6 (0.0458 \text{ day}^{-1}) > C2 (0.0352 \text{ day}^{-1}) > B2 (0.0286 \text{ day}^{-1})$. Metabolites including 23 PBDE congeners are measured by GC-MS. The DGGE profiles are different during anaerobic DBDE biodegradation. *Pseudomonas* spp. (ID= 97-99%) and *Dehalococcoides* spp. (ID=97%) related to DBDE biodegradation are identified in anaerobic microcosms. Amplification of PCR-products for biological debromination are positive. An *off-site* approach is mentioned to combine DBDE-contaminated sediment with commercial organic compost is suggested in the practical engineering technology of remediation.

Keywords: DBDE, organic composts, bacterial community

二、緣由與目的

十溴聯苯醚(deca-bromodiphenyl ether, DBDE)為工業上常用之溴系火焰阻燃劑來源, DBDE 因結構穩定、水中溶解度低, 故在環境中傾向蓄積底泥, 且很難經由生物直接降解, 故易造成生態毒性, 威脅生物體健康, 是近年來受到重視的新興污染物。

本研究首次利用有機堆肥對底泥中受污染之 DBDE 進行厭氧生物降解, 其主要去除機制是發生還原性脫溴作用(reductive debromination), 並藉電子傳遞作用將化合物上的鹵素原子移去並以氫

原子取代。本研究利用血清瓶建立厭氧微系統(anaerobic microcosms), 添加有機堆肥進行生物處理高濃度 DBDE (20 mg/sediment-kg)污染底泥。實驗過程以 GC 分析 DBDE 濃度並以 GC-MS 觀察隨時間變化所生成脫溴產物之同源異構物(PBDE congeners)。利用分子生物技術(PCR-DGGE-Cloning)同時分析降解過程微生物族群結構與菌種鑑定, 並偵測其功能性基因(脫鹵基因及雙氧化酵素基因等), 評估其堆肥微生物分解 DBDE 之關鍵酵素。本研究結果可評估商用有機堆肥處理受 DBDE 污染底泥之可行性, 建立綠色整治技術, 並因此瞭解其代謝產物及其微生物族群之多樣性。處理完之污染底泥亦可作為土壤改良劑, 達成資源再利用。

三、材料與方法

3.1 目標污染物:十溴二苯醚 (Deca-brominated diphenyl ethers, 簡稱 DBDE) 分子式為 $C_{12}Br_{10}O$, 化學結構如圖 1 所示。

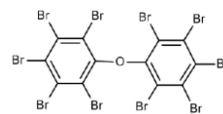


圖 1 DBDE 的化學結構

3.2 PBDEs 分析方法:樣品經過前處理去除多餘的雜質, 再利用 GC/PDECD 進行分析。

3.3 底泥樣本與堆肥樣本採集:底泥採集台灣地區中部之大安溪流域中游及下游之大安溪橋與義里大橋處底泥, 大安溪底泥採樣地點為大安溪流域下游之大安溪橋(北緯 24 度 22 分 20.7 秒, 東經 120 度 38 分 27.7 秒)與義里大橋(北緯 24 度 20 分 27.4 秒, 東經 120 度 44 分 20.9 秒)沿岸。

本研究採用兩種不同腐熟度的台糖雲林堆肥廠蔗渣堆肥(分別為 C2 與 C6), 及南投旭惠公司所製備的兩個月厭氧堆肥 (B1)。

3.4 微生物族群探討及其菌相分析:

(1)DNA 萃取:利用 DNA 萃取試劑組進行底泥樣本 DNA 萃取, 進行 PCR。

(2)DGGE 微生物族群探討:細菌域(Domain Bacteria)使用引子為 E968F 及 1392R (Fang et al., 2002); 古細菌域(Domain Archaea)利用 nested PCR 方法(Øvreås et al., 1997), 使用之第一段 Primer 為

PRA46f 與 PREA1100r 所得到的產物大小約為 1,072 bp，第二段 Primer 為 PARCH340f 與 PARCH519r 所得到的產物大小約為 179 bp。

(3)分子選殖(cloning):使用引子為 E8F 及 U1510R (Reysenbach, and Pace, 1995)。得到之 PCR 產物淨化後進行 Cloning。轉殖成功後進行定序，比對 NCBI 資料庫可得菌種鑑定結果。

3.5 微生物功能性基因分析

本研究選用來自 Phylum Chloroflxi 厭氧性微生物之還原性脫鹵酵素(reductive dehalogenase, RDase)基因進行分析，引子為 RRF2 與 B1R (Krajmalnik-Brown et al., 2004)，目標序列大小 1,500-1,700 bp。另也利用雙氧化酵素基因進行分析，引子為 C23OF 與 C23OR 目標序列大小為 450bp (Alfreider et al., 2003)。

四、結果與討論

4.1 DBDE 分析方法

表 1 為本研究對於 DBDE 應用於底泥分析方法之檢量線線性水準(R^2)、再現性、偵測極限 (limit of detection, LOD)，其偵測極限為 $0.032 \mu g/g$ ，相關係數值 $R^2=0.9991$ ，相對標準偏差結果顯示出再現性很高 ($10 mg kg^{-1}$, $8\pm0.1 mg kg^{-1}$; $20 mg kg^{-1}$, $24\pm4 mg kg^{-1}$)。

4.1.2 土壤樣品特性分析及其 PBDEs 濃度分析

底泥樣品採集後進行基本特性分析，如表 2 顯示，結果發現義里大橋及大安溪橋兩種底泥之質地分別為砂土及粉質壤土，在土壤有機質部分，位於上游之大安溪橋底泥有機質含量 0.749 % 高於下游義里大橋底泥 0.474 %。進一步以 GC/PDECD 分析土壤底泥中 PBDEs 濃度(表 3)，針對三到十溴二苯醚進行分析，結果發現兩處底泥 DBDE 濃度高達 32-35 ng/kg，為最主要的 PBDEs 污染物，此外也偵測到二到九溴不等之溴化物，九溴二苯醚(BDE-207 及 BDE-206)為次主要的 PBDEs 污染物(BDE-207 1.28-3.12 ng/kg、BDE-206 1.5-1.8 ng/kg)。環保署於民國 93 年至 99 年調查台灣地區 33 條河川底泥中 PBDEs 含量，發現在 24 種環境中常見的溴化物同源物中，以 DBDE 濃度為所有最高，DBDE 普遍存在於河川底泥中。

表 1、DBDE 分析方法應用於底泥之檢量線線性水準(r^2)、再現性、偵測極限及回收率表現情形

Compound	Linearity (<i>r</i> ²)	Repeatability %		LOD s/n=3 (mg kg ⁻¹)	Recoveries(%) 20 mg kg ⁻¹
		RSD (n=3)			
		10 mg kg ⁻¹	20 mg kg ⁻¹		
DBDE	0.9991	8±0.1	24±4	0.032	97.56±4

表 2 底泥基本特性分析

底泥名稱	含水量(%)	有機質(%)	質地	砂粒(%)	粉粒(%)	粘粒(%)
義理大橋	30	0.474	砂土	89.2	3.9	6.9
大安溪橋	30	0.749	粉質壤土	28.4	50.8	20.8

表 3 底泥 PBDE 濃度分析(ng/kg)

PBDEs	Congers	義里	大安	PBDEs	Congers	義里	大安
di-BDE	BDE-17	0.004	0.065	Hexa-BDE	BDE-154	0.016	0.022
Tri-BDE	BDE-28	0.011	0.018		BDE-153	0.038	0.041
Tetra-BDE	BDE-49	0.002	ND		BDE-138	0.013	0.005
	BDE-71	0.001	ND		BDE-156	0.011	ND
	BDE-47	0.046	0.215	Hepta-BDE	BDE-184	0.004	0.004
	BDE-66	0.026	ND		BDE-183	0.026	0.187
Penta-BDE	BDE-77	ND	ND		BDE-191	0.011	0.006
	BDE-100	0.008	0.008	Octa-BDE	BDE-197	0.043	0.164
	BDE-119	0.033	0.007		BDE-196	0.059	0.185
	BDE-99	0.109	0.075	Nona-BDE	BDE-207	1.285	3.125
	BDE-85	ND	0.004		BDE-206	1.556	1.871
	BDE-126	0.008	ND	DBDE	BDE-209	35.858	32.632

ND = 低於偵測極限

4.1.3 堆肥樣品特性分析

本研究選用之三種堆肥，其化學組成整理於表 4。灰份結果顯示，C2 及 C6 之灰份 (33.09 及 46.23 %) 明顯高於 B2 之灰份(3.62 %)，其原因為雲林糖廠蔗渣堆肥在製備的過程中，有加入適當的豬糞當作氮源，而豬糞中含有較多的無機雜質，且又由於蔗渣原料中含有高含量的砂，因此雲林糖廠兩種蔗渣堆肥的無機成分均明顯高於南投竹子粉堆肥。

另外比較兩種蔗渣堆肥之有機質組成，有機質組成會隨著堆肥的腐熟度而逐漸礦化，C6 的灰份(46%)較 C2 的灰份(33%)為高，相對來說 C6 的腐熟程度(6 個月)的有機質含量較 C2 的腐熟程度(2 個月)的有機質含量為高。雖然三種堆肥的有機質組成比例相差不大，但如果考慮到 B2 堆肥的灰份只有 3.6 %，而 C2 與 C6 的灰份含量卻高於 33 %-46 %，所以堆肥中有機質含量以單位重量來看，B2 的碳含量則是高出 C2 與 C6 許多的。

表 4 採集三種堆肥之化學組成

堆肥樣本	灰份(%)	C (%)	N (%)	H (%)	S (%)	O (%)
C2	33.09	56.55	2.57	5.11	0.70	35.06
C6	46.23	63.16	2.90	7.74	1.73	24.47
B2	3.62	67.87	4.39	3.50	0.64	23.60

4.4 堆肥吸附及生物降解行為

在吸附實驗中添加了疊氮化鈉(NaN_3)(做為控制組 control)以抑制微生物的活性,所以 DBDE 的移除主要是以吸附為主 120 天。而在未加疊氮化鈉的系統中(做為實驗組),DBDE 的移除同時包含吸附作用(sorption)與生物降解作用(biodegradation)兩種機制,其實驗組扣除吸附作用所移除的量即為由微生物降解 DBDE 的量。三種有機堆肥(B2, C2, C6) 對 DBDE 吸附及生物降解結果圖 2 所示,分析如下:三組(B2, C2, C6)堆肥之吸附(控制組)結果分別減少至 14.8、13.7 及 12.2 mg/kg。而 DBDE 生物降解實驗(實驗組)分別減少至 13.9、6.3 及 7.3 mg/kg (設計之 DBDE 初始濃度為 20.0 mg/kg)。

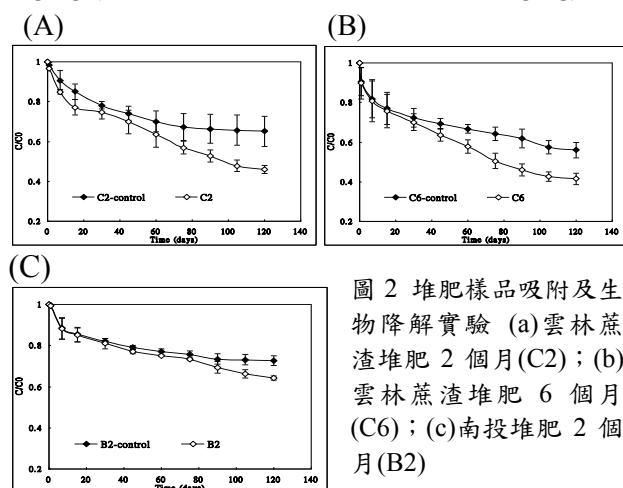


圖 2 堆肥樣品吸附及生物降解實驗 (a)雲林蔗渣堆肥 2 個月(C2); (b)雲林蔗渣堆肥 6 個月(C6); (c)南投堆肥 2 個月(B2)

進一步以 DBDE 濃度分析結果估算三組(B2, C2, C6)堆肥生物吸附部分之貢獻,計算方式以初始濃度減掉吸附後的濃度在除以初始濃度,即可得到吸附貢獻量百分比,其吸附貢獻量 B2, C2, C6 分別為 25.65、31.45 及 38.95%(表 5),C6 有最好的吸附效果,最差為 B2。總合以上結果可得知,添加抑菌劑之控制組 DBDE 濃度亦有隨降解時間減少的現象,是因為堆肥樣本中含有較高有機質含量(表 4),對於 DBDE 具有吸持行為。

另外計算堆肥生物降解之貢獻,計算方式以生物降解濃度減掉吸附後的濃度在除以初始濃度,即可得到生物降解貢獻量百分比,B2, C2, C6 分別為

4.7、44.9 及 23.4%(表 5),C2 有最好的生物降解效果,B2 最差。

表 5 三種堆肥之吸附及降解之貢獻量(120 天)

	吸附效率	生物分解效率	總去除率
C2	31.45 %	34.9 %	66.35 %
C6	38.95 %	23.4 %	62.35 %
B2	25.65 %	4.7 %	30.5 %

由實驗結果可知三種堆肥均發生生物降解作用,堆肥生物降解 DBDE 過程中,以擬一階反應方程式表示: $C=C_0e^{-kt}$

表 6 結果得知,其降解速率 $C6 (0.0458 \text{ day}^{-1}) > C2 (0.0352 \text{ day}^{-1}) > B2 (0.0286 \text{ day}^{-1})$,與圖 4.2 結果比較,雲林蔗渣堆肥 C6 有較快的降解速率,雲林蔗渣堆肥 C2 有較好的降解效果,而南投 2 個月堆肥 B2 則有較慢的降解速率以及降解效果。

表 6. 生物降解過程之反應速率常數 k

樣本	K (day^{-1})
C2	0.0352
C2-Control	0.0318
C6	0.0458
C6- Control	0.0338
B2	0.0286
B2- Control	0.0393

4.1.5 堆肥水質參數分析

B2 的碳含量高於 C2 與 C6,也在血清瓶的實驗中的可溶性有機碳含量(DOC)數據中顯示(圖 3A)。B2 堆肥的 DOC,明顯的高於 C2 與 C6 的值,因為 B2 樣本中含有較低的灰份含量外,在製備 B2 堆肥中所加入的菌液中,亦含有相當量的糖蜜。而由於在製備 B2 堆肥所製備的菌液中,由於含有乳酸菌、酵母菌等產酸菌,所以 B2 在培育的過程中,血清瓶中的 pH 值平均小於 4.5, pH 值範圍介於 4.15-5.11 (圖 3B),其他兩種蔗渣堆肥 C2 與 C6,則能維持系統 pH 值均在 6 以上, pH 值範圍分別介於 6.26-6.91 及 6.53-7.06,顯示蔗渣堆肥樣本含有不錯的緩衝能力 (Tsui et al., 2011)。一般情況下,微生物適合生長溫度介於 5-9 之間,為中性 pH 值,如果 pH 值低於 5 或高於 9 時,微生物基礎代謝會受到阻礙,若系統中的 pH 值改變過大亦會使微生物代謝機制改變甚至造成不可回復的影響(陳紅彤, 2011),由此結果可推測 DBDE 降解過程中 C6 及 C2 的降解效率高於 B2。

觀察 ORP(圖 3C)，在生物降解初期 7 天，其 ORP 為正的，12 天過後其 ORP 降至負值，均降至 -130mV 以下，C2 與 C6 的 ORP 值下降的較快，整個生物降解過程後期，ORP 平均均在 -150mV 以下，由 ORP 結果可得知此生物降解系統是在厭氧情況下發生，有助於微生物對於 PBDEs 的生物性還原脫溴。此外實驗過程也發現後期 ORP 有上升情況，推估可能是電子供給者不足(林煦芳，2010)。本研究同時偵測溶液中其他離子 NO_3^- 、 NO_2^- 及 SO_4^{2-} 濃度(圖 4)，發現三種堆肥也都存在這些離子，其中 C2, C6 堆肥液之 NO_2^- 以及 C2, C6, B2 之 SO_4^{2-} 濃度都有累積的現象，可知許多研究顯示在厭氧環境下兼氧性微生物可能可以利用硝酸鹽及硫酸鹽做為電子接受者， SO_4^{2-} 電子接受者後期濃度(第 90 天)均高於初期濃度(第 0 天)。

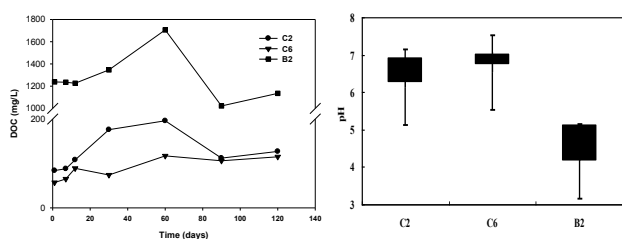


圖 3、三種堆肥之水質參數
隨時間變化之情形
(A)DOC; (B)pH; (C)ORP

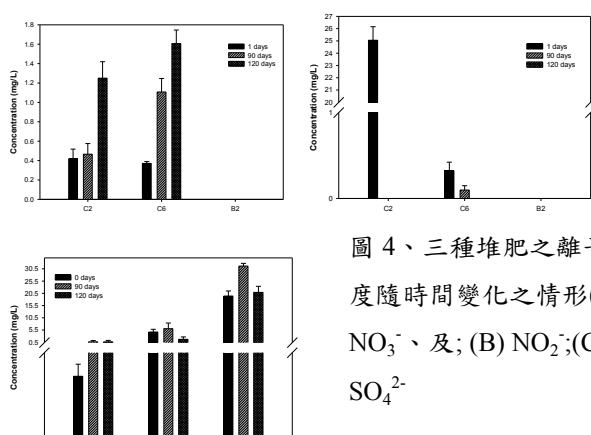


圖 4、三種堆肥之離子濃
度隨時間變化之情形(A)
 NO_3^- 、及; (B) NO_2^- ; (C)
 SO_4^{2-}

4.1.6 堆肥生物降解產物分析

圖 5 顯示三種堆肥微生物降解 DBDE 之脫溴代謝產物。分析中間代謝產物可測得 23 種 PBDEs 產物。由產物結果可推估此 DBDE 降解過程式進行

還原脫溴反應，是由高溴數(十溴)逐一脫溴至低溴數(三溴)。

有研究證實了厭氧微生物降解多溴二苯醚之代謝途徑主要為脫溴反應(Robrock et al., 2008)。Lee and He (2010)利用土壤與底泥中的微生物進行 PBDEs 厭氧生物降解，發現在厭氧過程中是以還原脫溴為主要的降解行為，上述結果可得知，本研究在厭氧環境下是以脫溴為主要的降解機制。進一步將分析所得之 PBDEs 的產物結果推估出堆肥微生物對於 DBDE 的主要脫溴途徑，結果顯示為圖 5，由此降解途徑發現，DBDE 是逐一脫溴，可降解至九溴到三溴。

本研究結果推估溴化物的產物濃度與原始所添加的 DBDE 的量，並沒有達到質量平衡關係，可能原因為微生物經過一系列連續脫溴反應，形成更低溴數的化合物或未知的含溴代謝產物(Elkarmi et al., 2008)，因此 PBDEs 增加量並未與 DBDE 減少量達成平衡，此外亦有可能有其他 PBDEs 產物低於儀器偵測極限，亦有可能有些兼氧菌亦可能於厭氧環境中進行非脫溴反應行為。

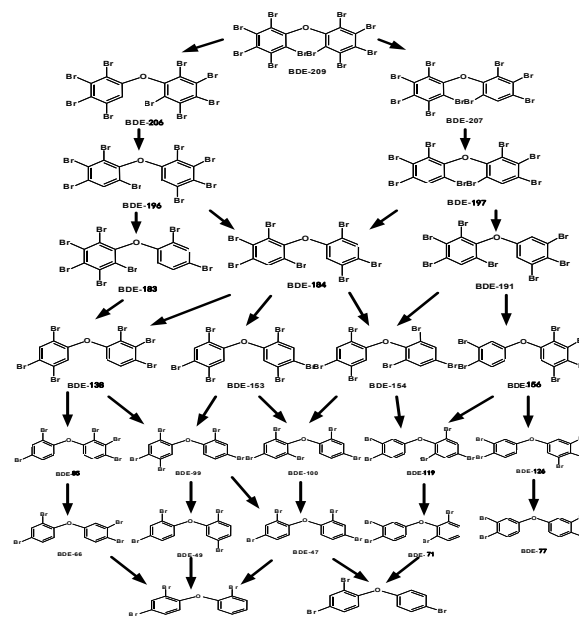


圖 5、本研究預測堆肥生物降解 DBDE 之脫溴途徑

4.1.7 堆肥生物降解之族群多樣性分析

將所得到之細菌域(Domain Bacteria)的 PCR 產物進行 DGGE，分析族群多樣性，實驗結果顯示於圖 6，三種堆肥微生物的族群多樣性結果，分別針對第 0、1 及 3 個月實驗結果發現三種堆肥的細菌域的族群結果有很大不同，然而在相同堆肥的細菌

菌降解 DBDE 過程中發現，C2 微生物族群變化並不明顯(條帶變化為 18-21-19)；C6 的微生物族群改變較大(條帶變化為 11-12-21)，條帶有逐漸增長趨勢；B2 的微生物菌群有些許的改變(條帶變化為 14-13-11)，分解過程條帶數有減少的趨勢。

另外將所得之古細菌域的 PCR 產物進行 DGGE，結果顯示於圖 7，發現三種堆肥的族群結構不同，其條帶數差異並不明顯，但三種堆肥之間之微生物族群仍有些許不同，可證實三種堆肥均存在著古細菌。

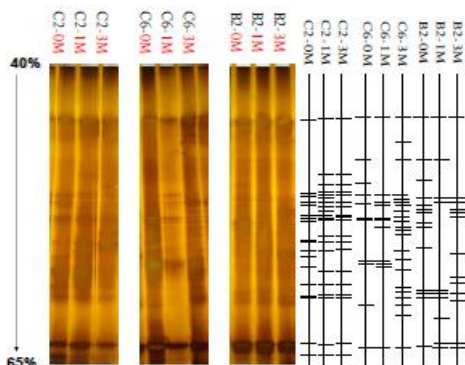


圖 6、細菌域微生物族群 DGGE 分析之族群多樣性

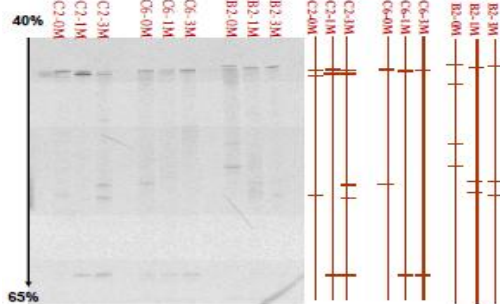


圖 7、古細菌域微生物族群 DGGE 分析之族群多樣性分子選殖 Cloning 結果分析，DBDE 生物降解過程中微生物族群結構，發現經由 NCBI 比對後鑑定出幾種細菌的存在於三種堆肥環境中。根據這些微生物的 16S rRNA 基因序列，菌相結構解析出具降解 DBDE 能力之菌群，如 *Pseudomonas* spp. 及 *Dehalococcoides* sp.，並發現普遍存在堆肥系統中之微生物，如 *Lactobacillus* spp.，*Clostridium* spp. 及 *Bacillus* spp.。將其菌種結果與 clone 菌株進行親緣樹繪製，顯示於圖 8。

4.1.9 堆肥生物降解之功能性基因分析

本研究利用 PCR 方法鑑定生物降解 DBDE 之功能性基因表現，分別選用兩種功能性基因，為還原性脫鹵酵素(圖 9A)及雙氧化酵素(圖 9B)。圖 9A 顯示結果三種堆肥實驗初期(0 個月)至末期(4 個月)均可偵測出還原性脫鹵基因，由圖 8 結果鑑定出

Dehalococcoides sp.，此菌可以進行生物性還原脫鹵(Rosa et al., 2007; Holmes et al., 2006)，由上述原因可以確定此研究所使用的堆肥微生物菌群可進行生物性還原脫鹵反應。圖 9B 結果可發現，雙氧化酵素均有正反應的表現，推估此厭氧堆肥降解過程中，存在某些兼性厭氧菌(圖 8)具有雙氧化酵素，例如 *Pseudomonas* spp. 無論在好氧厭氧下，均可分解含鹵素類化合物(Kiyohara et al., 1992; Kimbara et al., 1988; Zhang et al., 2012)，因此在降解過程中有可能進行氧化分解，以至於無法達到溴離子的質量平衡。

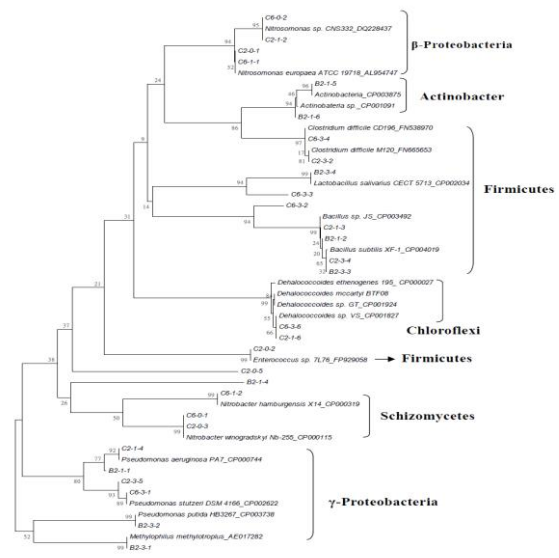


圖 8. 三種堆肥微生物之親緣樹分析

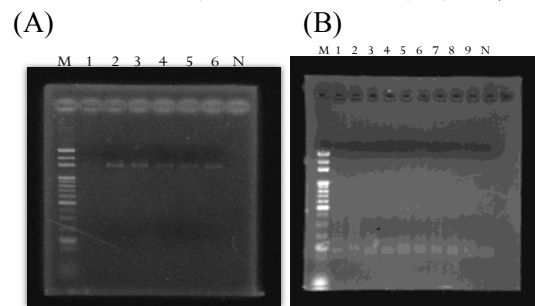


圖 9、三種堆肥降解 DBDE 之功能性基因。
(A)脫鹵基因(B)雙氧化酵素

五、代表參考文獻

- [1]. 行政院環境保護署，2011。毒性化學物質環境流佈調查成果手冊，p24-26。
- [2]. Robrock, K.R., Mohn, W.W., Eltis, L.D., Alvarez-Cohe, L. 2011. Biphenyl and Ethylbenzene Dioxygenases of *Rhodococcus jostii* RHA1 Transform PBDEs. *Biotechnology and Bioengineering*. 108 : 313-321
- [3]. Tsui, L., Fan, C.H., Chung, Y.T., Lin, S.F. 2011. Reductive dechlorination of tetrachloroethene to ethene by compost samples with different maturity. *Bioresource Technology*. 102: 10498-10504.

利用表面改質奈米零價鐵還原降解高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 污染場址整治工程技術評估及測試

郭驊(Hua Kuo) 曾逸洲(Yi-Chou Tseng) 林錕松(Kuen-Song Lin)

Department of Chemical Engineering and Materials Science, Environmental Technology Research Center, Yuan Ze University, Chung-Li City 320, Taiwan, R.O.C.

*Email: kslin@saturn.yzu.edu.tw

一、中文摘要

本研究中合成之 nano-Fe(0)實驗乃於氫氣下經燈罩法烘乾並惰化後 XRD 圖譜文獻資料相符。由 FE-SEM 分析其粒徑為 50-80 nm, BET 量測其比表面積為 $42.557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。降解研究中,以 0.1 g 之 nano-Fe(0)降解 3 種高能火炸藥水溶液,實驗結果顯示在室溫下($25 \pm 1^\circ\text{C}$)於 1 h 內可完全降解 90 ppm 之 TNT、35 ppm 之 RDX 及 5 ppm 之 HMX。在動力學研究中,將 nano-Fe(0)降解三種不同濃度高能火炸藥實驗結果代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式 $\ln(C_0/C_a) = kt$ 計算得到 R Square > 0.995, 其降解反應為一階反應。在熱力學模式研究中,則是以三種不同的高能火炸藥於 25 及 35°C 的溫度下進行實驗,並以 Arrhenius equation 計算其活化能,得到 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.743、10.079 及 $12.460 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

在反應途徑研究中,由 LC/MS/MS 及 GC/MS 分析結果顯示高能火炸藥反應反應途徑是第一步為 NO_2 官能基團被還原取代成 NO 官能基團,第二步為 NO 官能基團被還原取代成 NH_2 官能基團後,導致結構不穩定而水解開環。分析 nano-Fe(0)與高能火炸藥反應前中後之產物,由 FE-SEM 及 TEM 分析發現有 nano-Fe(0)顆粒數量減少及片狀產物的增加的趨勢,再以 ESCA 分析顯示其表面具有 Fe、FeO、 Fe_3O_4 、及 Fe_2O_3 等四種不同的氧化物,且其反應趨勢為 $\text{Fe}(0) \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。nano-Fe(0)與高能火炸藥反應後最終產物,以 X 光吸收近邊緣結構(XANES)分析結果顯示,其反曲點最接近 Fe_3O_4 ,且藉由延伸 X 光吸收細微結構(EXAFS)分析其中心 Fe 原子配位數接近 4,表示結構可能是八面體中平面四邊形結構;Fe-O 的鍵距約為 $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$,再以 XRPD 分析晶形結構,其圖譜結果發現相似 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 。

關鍵詞：奈米零價鐵、TNT、RDX、HMX、還原降解

Abstract

Zero-valent iron nanoparticles (ZVINS) with a diameter of 50-80 nm and specific surface area of $42.56 \text{ m}^2/\text{g}$ were measured by FE-SEM and BET. Zero-valent iron nanoparticles had a strong characteristic peak at $2\theta = 44.6^\circ$ were investigated using XRD patterns. In the degrading experiments, 90 ppm TNT, 35 ppm RDX, and 5 ppm HMX at room temperature ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) were degraded completely with 0.1 g ZVINS in 1 h. The experimental results were simulated using a simple Langmuir-Hinshelwood equation ($\ln(C_0/C_a) = kt$) and the R-squares were all upon 0.995. However, the degradation statistics corresponded to the pseudo first order kinetics. The thermodynamics study was carried on three different high-explosives under $25\text{-}35^\circ\text{C}$ and the activation energies of TNT, RDX, and HMX were calculated to 9.743, 10.079, and 12.460 kcal/mol by Arrhenius equation, respectively.

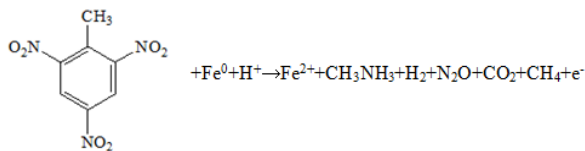
In the investigation of degradation pathways, the intermediates were identified by LC/MS/MS and GC/MS. The substitution of high-explosives was reduced by different quantities of nitroso group into hydroxylamine. The ring structures of the explosives were destabilized when nitroso group was further reduced to a hydroxylamine group resulting into ring cleavage by a hydrolysis route eventually. In reductive degradation processing, the ZVINS were reduced and the sheet-type materials were also found. Meanwhile, the surface containing Fe, FeO, Fe_3O_4 , and Fe_2O_3 were measured by ESCA and the crystalline structures were similar with Fe_3O_4 and Fe_2O_3 identified by XRD patterns. In addition, the valence of ZVINS after degradation was 8/3 as shown by XANES technique. The coordination numbers of Fe atom were close to 4 and the bond distance of Fe-O was about $1.94 \pm 0.01 \text{ \AA}$ as determined by EXAFS spectra.

Keywords: Zero-valent iron nanoparticle, TNT, RDX, HMX, Reductive degradation

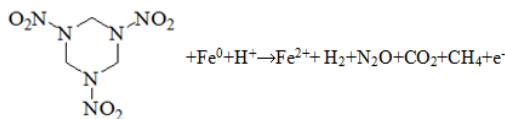
二、緣由與目的

由於高能火炸藥(TNT、RDX 及 HMX)製程中任意排放於環境中廢水，常常造成土壤及地下水的污染，此污染物對人體具高毒性且難以從環境中移除，因此，環保且有效的處理受高能火炸藥污染的水體的技術，即成為現今研究之重要課題。本研究之主要目的為利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒(nano-Fe(0))，處理受高能火炸藥污染的水體。因為還原過程是由零價鐵失去電子以還原含火炸藥廢水或地下水污染物的過程，研究指出其主要的反應途徑，是 TNT 其結構中的 nitro 官能基團可以被連續取代成氨基後，再開環裂解成其他可被生物降解的產物。 Fe^0 與 H_2O 反應得到 Fe^{2+} 與 H_2 ， Fe^{2+} 與 TNT 氧化成 Fe^{3+} ，而 TNT 與 H^+ 反應，TNT 上的 NO_2^+ 被 H 取代得到 RH 與取代出的 $\text{NO}_2^+[1]$ 。

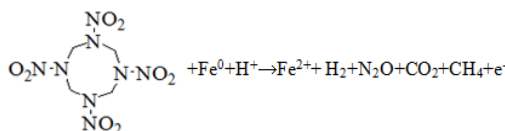
高能火炸藥TNT降解



高能火炸藥RDX降解



高能火炸藥HMX降解



零價鐵的比表面積及粒徑大小，將會決定其活性大小。一般而言，零價鐵的粒徑愈小，比表面積越大，其活性越大，將會提高對污染物的去除效果。奈米零價鐵的比表面積遠比其他商用微米級零價鐵來的大、粒徑來的小，因此其表面活性基也就較大，對於去除火炸藥的能力，將會大為提升[2]圖 1 為奈米零價鐵處理污染物之示意簡圖，當有機或無機污染物，與奈米零價鐵氧化還原反應後，其奈米零價鐵氧化後，內層保有零價鐵性質，而在外層生成一層 FeOOH 氧化層，其外層之 FeOOH 在液相時能廣泛及有效率的吸附能力，而在水中依溶液之化學性質不同，其氧化層可吸附類金屬物質或是同等配位基物質，例如在不同 pH 值時，能吸附不同的物質，其在低 pH 值時，外層之氧化鐵生成正電荷，而會吸引負電荷

配物體(如：磷酸鹽類 HPO_4^{2-})，其在高 pH 值時，外層之氧化鐵生成負電荷，而會吸引陽離子配物基還原生成化合物吸附於氧化層表面(如： Cu(II))。當充足之奈米零價鐵粒子($>0.1 \text{ g/L}$)加入水中，則水相 pH 值範圍為 8~10 [3,4]。本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥 TNT, HMX, RDX 之反應機制示意圖，如圖 1 所示。

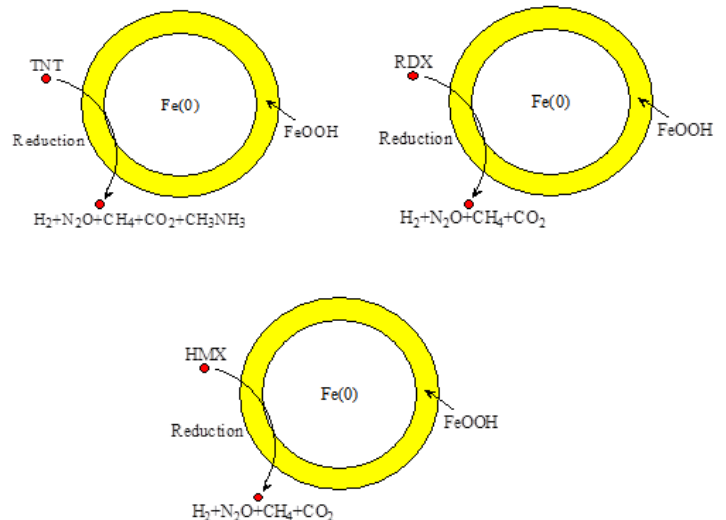


圖 1 本計畫所使用之奈米零價鐵處理火炸藥 (a) TNT、(b) RDX、(c) HMX 之反應機制示意圖

三、材料與方法

A. 土壤污染場址的現勘及採樣



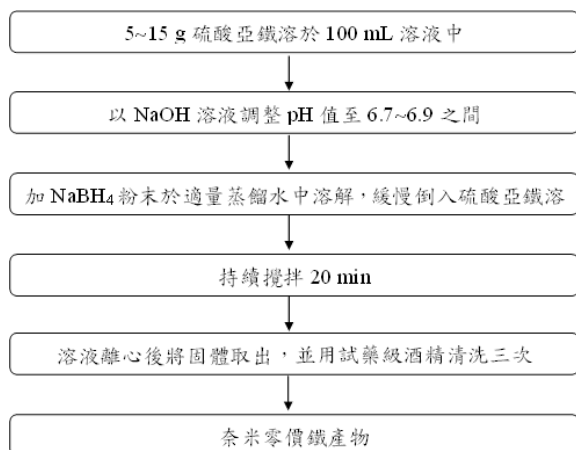
B. 土壤標籤及風乾



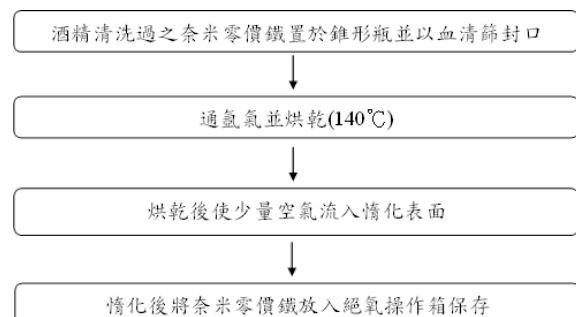
C. 過篩及樣品萃取



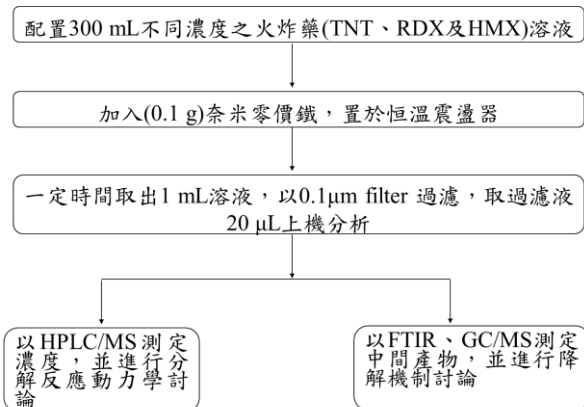
(a) 奈米零價鐵之合成方法



(b) 奈米零價鐵烘乾與惰化保存



(c) 奈米零價鐵降解火炸藥實驗



四、結果與討論

4.1 奈米零價鐵的合成

奈米零價鐵粒子以 FE-SEM 分析觀察(如圖 2)，TEM 分析觀察(如圖 3)，奈米零價鐵粒子以鍊狀排列，其顆粒大小在 50-80 nm 間，而粒子間相互聚集非常明顯，原因可能為奈米零價鐵為磁性物質，本身粒子間聚集力相較其他非磁性奈米顆粒來的大。以 XRD 圖譜分析(如圖 4)，在 $2\theta = 44.59$ 及 64.62 出現訊號，經與資料庫鐵標準品圖譜比對後，其訊號符合鐵標準品之圖譜，顯示出自行合成之奈米顆粒確實為奈米零價鐵粒子。

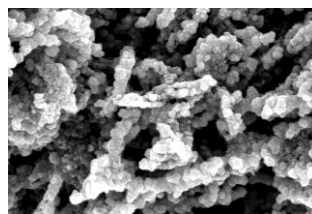


圖 2 ZVINS 粒子 FE-SEM 分析

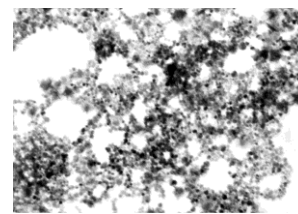


圖 3 ZVINS 粒子 TEM 分析

4.2 高能火炸藥降解實驗

在奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗中，是在室溫($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 下取 0.1 g 比表面積為 $42.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的奈米零價鐵粉下加入 300 mL，濃度分別為(1) 90、80 及 70 ppm 的 TNT、(2) 35、25 及 15 ppm 的 RDX 及(3) 5、4 及 3 ppm 的 HMX 進行降解反應，並於 1~180 min 中間隔取出 1 mL 水樣後，以 $0.1 \mu\text{m}$ 的 filter 過濾後，以 HPLC 分析。實驗顯示(1)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 90、80 及 70 ppm 的三種不同濃度的 TNT 溶液皆於 40 min 內完全降解完畢如圖 5 所示、(2)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 35、25 及 15 ppm 的三種不同濃度的 RDX 溶液皆於 1 h 內完全降解完畢如圖 6 所示及(3)以 0.1 g 奈米零價鐵粉降解 5、4 及 3 ppm 的三種不同濃度的 HMX 溶液皆於 1 h 內完全降解，相關數據如圖 7 所示。

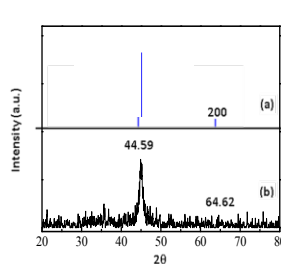


圖 4 (a) 資料庫 Fe 及 (b) nZVI 之 XRD 分析

Fe(0)之 XRD 分析

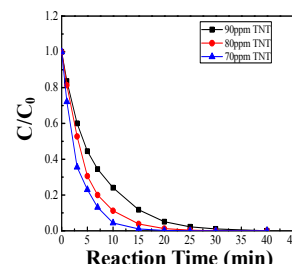


圖 5 ZVINS 降解不同濃度 TNT 曲線

TNT 曲線

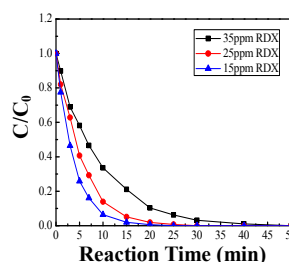


圖 6 ZVINS 降解不同濃度 RDX 曲線

RDX 曲線

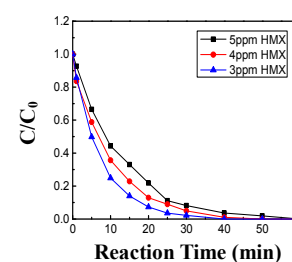


圖 7 ZVINS 降解不同濃度 HMX 曲線

HMX 曲線

4.3 降解動力學

在奈米零價鐵降解高能火炸藥的實驗中，是在室溫($25 \pm 1^\circ\text{C}$) 下取 0.1 g 比表面積為 $42.28 \text{ m}^2/\text{g}$ 的奈米零價鐵粉下加入 300 mL，濃度分別為(1) 90、80 及 70 ppm 的 TNT、(2) 35、25 及 15 ppm 的 RDX 及(3) 5、4 及 3 ppm 的 HMX 進行降解反應：(1)在奈米零價鐵粉降解 90、80 及 70 ppm 的

TNT，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.9982、0.9989 及 0.9986， K_{SA} 值為 0.0106、0.0158 及 0.0158 $\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$ 如表 1 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

(2)在奈米零價鐵粉降解 35、25 及 15 ppm RDX，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.9987、0.9987 及 0.9987， K_{SA} 值為 0.0079、0.0138 及 0.0184 $\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$ 如表 2 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

(3)在奈米零價鐵粉降解 5、4 及 3 ppm HMX，代入動力學一階方程式可以得到其 R-squared 值為 0.9954、0.9891 及 0.9984，一階方程式之， K_{SA} 值為 0.0057、0.0074 及 0.0092 $\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$ 如表 3 所示，由以上的結果在三種較高的火炸藥濃度對低濃度的 Fe(0)，其動力方程式為一階方程式。

表 1 ZVInS 還原 90、80 及 70 ppm 之 TNT R^2 及 K_{SA} 值

TNT 濃度(ppm)		90	80	70
一次反應 $-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$	R-squared (R^2)	0.9982	0.9989	0.9986
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.0106	0.0158	0.0158

表 2 ZVInS 還原 35、25 及 15 ppm 之 RDX R^2 及 K_{SA} 值

RDX 濃度(ppm)		35	25	15
一次反應 $-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$	R-squared (R^2)	0.9987	0.9987	0.9987
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.0079	0.0138	0.0184

表 3 ZVInS 還原 5、4 及 3 ppm 之 HMX R^2 及 K_{SA} 值

HMX 濃度(ppm)		5	4	3
一次反應 $-\ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{SA}\rho_a t$	R-squared (R^2)	0.9954	0.9891	0.9984
	反應數率常數 ($\text{min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	0.0557	0.0746	0.0925

4.4 降解高能火炸藥熱力學分析

(1)在奈米零價鐵降解 TNT 的熱力學研究中，以較高濃度的 90ppm 的 TNT 於 25°C (T_1)及 35°C (T_2)下進行(圖 6.20)，分得求其反應速率並計算如下： $T_1=25^\circ\text{C}=298.15\text{K}$ ， $T_2=35^\circ\text{C}=308.15\text{K}$ ， $k_1=0.01067 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ， $k_2=0.01820 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，理想氣體常數 $R=1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，分別代入：

$$\ln \frac{0.01067 \cdot \text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}}{0.01820 \cdot \text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}} = \frac{E_a}{1.987 \cdot \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{308.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.987 \cdot \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \frac{298.15\text{K} \times 308.15\text{K}}{298.15\text{K} - 308.15\text{K}} \cdot \ln \frac{0.01067 \cdot \text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}}{0.01820 \cdot \text{min}^{-1} \text{ m}^{-2}}$$

$$= 9.743 \cdot \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

以上的活化能比較標準的 TNT 活化能 34 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降近 4 倍。

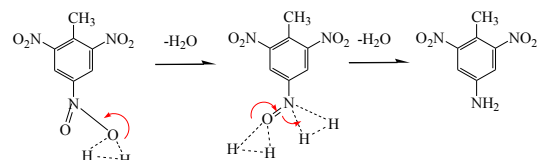
(2)在奈米零價鐵降解 RDX 的熱力學研究中，以較高濃度的 35ppm 的 RDX 於 25°C (T_1)及 35°C (T_2)下進行，可得知以奈米零價鐵降解 RDX 之活化能為 10.079，比較標準的 RDX 活化能 47.1 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降近 5 倍。

(3)在奈米零價鐵降解 TMX 的熱力學研究中，以較高濃度的 5ppm 的 RDX 於 25°C (T_1)及 35°C (T_2)下進行，可得知以奈米零價鐵降解 RDX 之活化能為 12.46，比較標準的 RDX 活化能 52 kcal/mol，以 nano-Fe(0)使得活化能下降約 4 倍。由上述三種火炸藥污染物之活化能大小可以預測其反應速率及降解效率之差異，活化能越大其反應所需之能量越大，固可從理論判斷出其反應速率與降解速率應為 TNT > RDX > TMX，實驗所得結果與與理論相符合，而三種火炸藥經由零價鐵降解之活化能接遠小於自然降解之活化能，固可得知使用奈米零價鐵降解火炸藥效率遠高於自然降解。

4.5 高能火炸藥 TNT 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解 TNT 反應過程中，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其 TNT 結構中硝基會被取代成羥胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 TNT 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能會有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由 2、4 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是 2 及 4 號位置(6 及 4 號位置)或是 2 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是 2、4 及 6 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能會有 10 種不同可能的中間產物會產生。

(a)



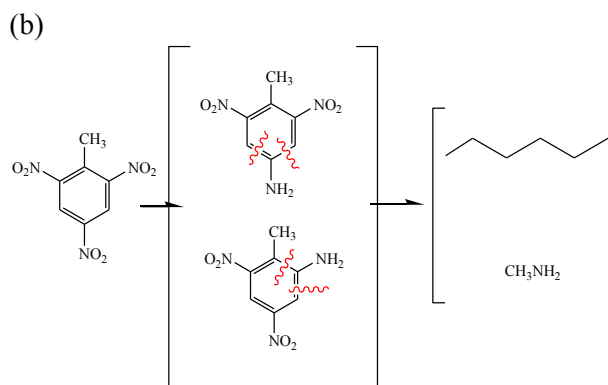


圖 8 奈米零價鐵降解 TNT 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

4.6 高能火炸藥 RDX 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解 RDX 反應過程中，過往的研究中，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其 RDX 結構中硝基會被取代成經胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 RDX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能會有單取代、雙取代及三取代還原，單取代還原反應可能會由 1、3 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是 1 及 3 號位置或是 1 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是 1、3 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能會有 6 種不同可能的中間中間產物會產生。

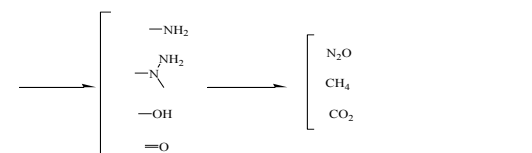
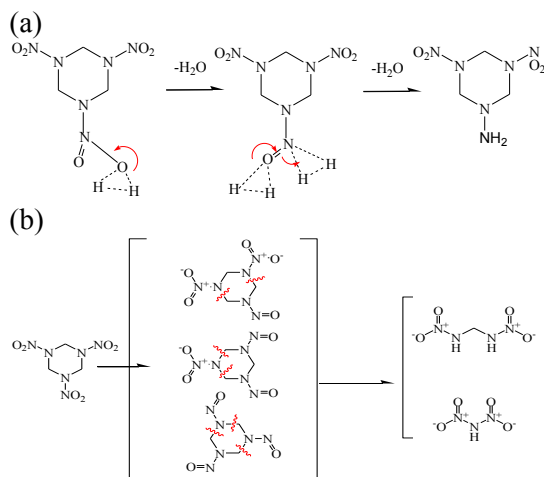


圖 9 奈米零價鐵降解 RDX 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

4.7 高能火炸藥 HMX 降解途徑探討

在奈米零價鐵降解 HMX 反應過程中，過往的研究中，當零價鐵加入水中會形成 H_2 而使其

HMX 結構中硝基會被取代成經胺類或是硝基會被還原為亞硝基，分別為 HMX 的 NO_2 被取代不同數量的為 NH_2 或是 NO ，其反應產物可能會有單取代、雙取代、三原為 NH_2 或是 NO ，三取代反應可能是 1、3 及 5 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，四取代還原及四取代還原，單取代還原反應可能會由 1、3、5 及 7 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，雙取代反應可能是 1 及 3 號位置或是 1 及 5 號位置 NO_2 取代還原反應可能是 1、3、5 及 7 號位置 NO_2 取代還原為 NH_2 或是 NO ，其取代還原反應可能會有 10 種不同可能的中間中間產物會產生。

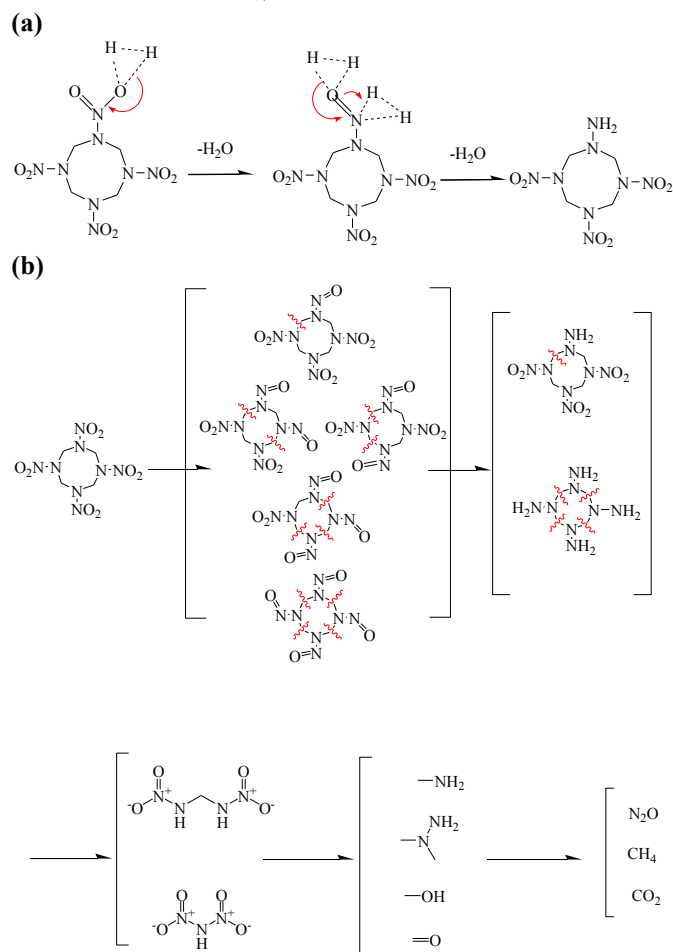


圖 10 奈米零價鐵降解 HMX 脫硝(a)可能機制及(b)可能反應路徑

4.8 奈米零價鐵降解高能火炸藥 XPS/ESCA 分析

藉由 XPS/ESCA 表面元素分析奈米零價鐵降解高能火炸藥後產物表面元素含量，分析的結果可了解降解高能火炸藥後奈米零價鐵粉表面可能含多種化合物，在降解三種不同高能火炸藥 TNT、RDX 及 HMX 其奈米零價鐵表面具有 Fe、O 及少量 C 的訊號產生(如圖 11-13 所示)，；在此利用 XPS 的微區圖並利用分析軟體分析 binding energy 700-800 eV 間的 Fe 的微區表面可能的化合物，在經分析後表面的在降解三種不同的火炸藥

後，其奈米零價鐵表面轉變為以 Fe、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 等四種不同的氧化物。

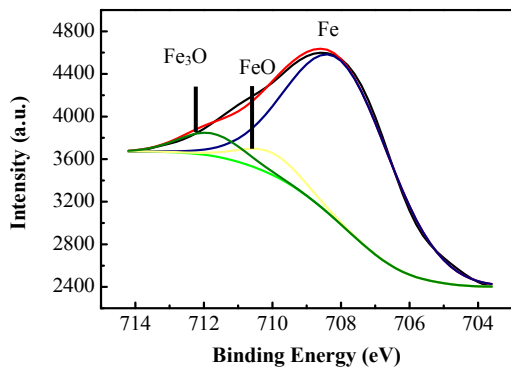


圖 11 奈米零價鐵降解高能火炸藥 5 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

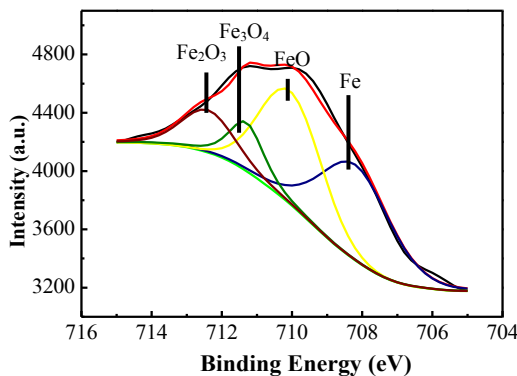


圖 12 奈米零價鐵降解高能火炸藥 10 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

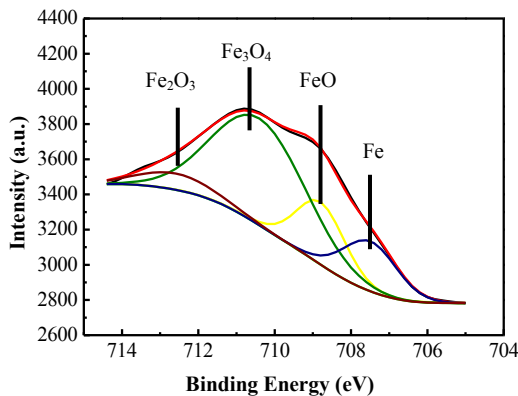


圖 13 奈米零價鐵降解高能火炸藥 60 min 後 XPS/ESCA Fe 微區分析

4.9 奈米零價鐵粉降解高能火炸藥後 XANES 分析

同步輻射 X 光吸收近邊緣結構(x-ray absorption near edge structure, 簡稱 XANES)分析顯示吸附高能火炸藥之奈米零價鐵粉中，鐵原子的實際吸收邊緣能量(k edge 為 7,112 eV)與鐵原子的氧化價數有關，一般是鐵的氧化數會使吸收邊緣位置(通常是取吸收係數曲線躍升區段的第一個反曲點)向較高能量偏移，且氧化數愈高，化學偏移量愈大在圖 14 中可以得知由左至右依次

為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃，不同的氧化態會造成 pre-edge 峰的躍升，其由上而下為 Fe-foil、FeO、Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃(如圖 14 所示)。

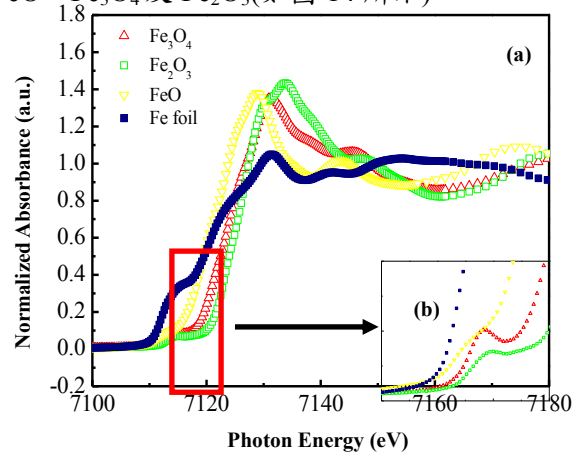


圖 14(a)標準 Fe(0)、FeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 之 Fe XANES 及(b)pre-edge 分析

4.10 奈米零價鐵粉降解高能火炸藥後 EXAFS 分析

將降解污染後的之奈米零價鐵粉透過 XANES，可以得知其降解污染物後的產物接近於 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃，為求分析其正確的污染物，進一步以 EXAFS 來進行分析，以求樣品透過 Fe 元素分析後之最佳擬合曲線。奈米零價鐵降解 TNT 後 60 min 的產物，以 EXAFS 來針對 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 分析(如圖 15 及 16 所示)，在以 EXAFS 針對 Fe₂O₃ 最佳擬合曲線，可以發現其 r-factor 為 0.003039，配位數為 4.3，長為 1.94 Å，在以 EXAFS 針對 Fe₃O₄ 最佳擬合曲線，可以發現其 rfactor 為 0.002037，配位數為 3.8，鍵長為 1.94 Å；其降解後的產物再以 EXAFS 分析，發現對於 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 的 r-factor 皆低於 0.01，符合度高，對比 XRPD 及 ESCA/XPS 的分析結果，可以得知，其降解後的產物為 Fe₃O₄ 及 Fe₂O₃ 的混合物。

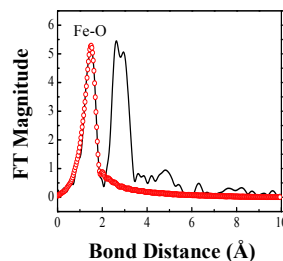


圖 15 奈米零價鐵粉降解 TNT 後 Fe 之傅立葉轉換光譜

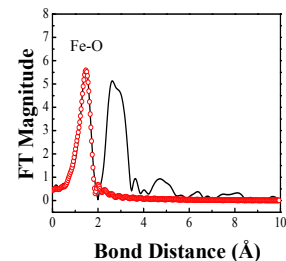
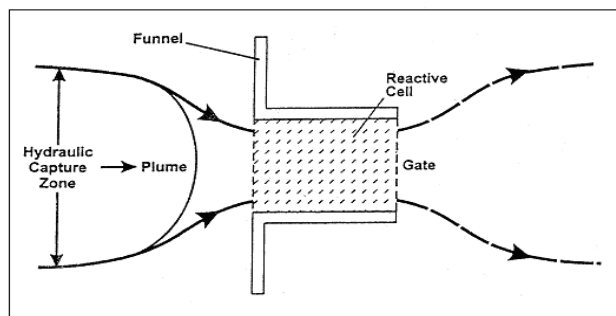


圖 16 奈米零價鐵粉降解 RDX 後 Fe 之傅立葉轉換光譜

4.11 模擬受 TNT/RDX/HMX 污染土壤之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗



目前已初步完成受火炸藥污染土壤 (TNT/RDX/HMX) 之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗，由實驗數據(圖 18)可知其還原降解速率大小依序如下：TNT > RDX > HMX，表示連續式管柱試驗之結果與批式反應結果相似，主要原因可能是 HMX 與 RDX 之結構強固，不易受 ZVINS 還原降解所致。

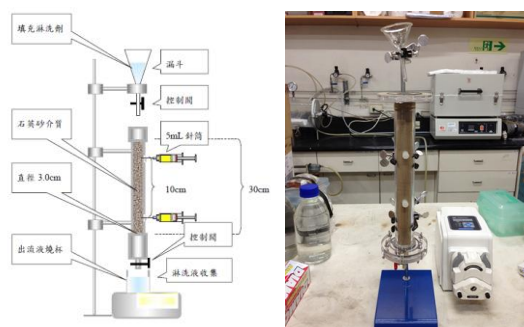


圖 17 受火炸藥污染土壤之奈米零價鐵化學還原連續式管柱試驗裝置

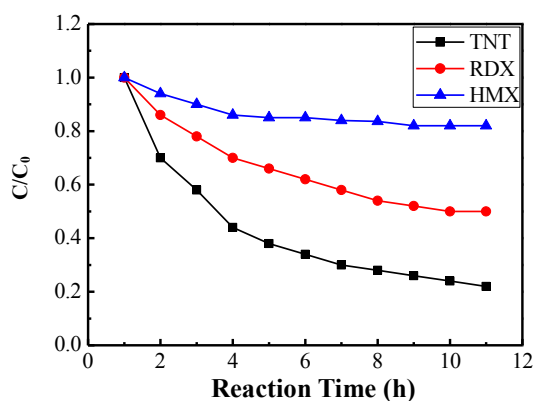


圖 18 模擬奈米零價鐵活性反應管柱降解受火炸藥污染土壤中 TNT、RDX 和 HMX 濃度與反應時間之關係

4.13 土壤及地下水受火炸藥污染之管柱試驗

(A) 奈米零價鐵混合土壤處理受火炸藥污染之地下水

實驗結果顯示受 TNT 污染之地下水，如圖 19 所示，流經混有零價鐵之土壤時降解能力最好的

是濃度為 60 ppm 的處理，經由 4 次的循環後其濃度已經低於 10%，而濃度為 80 ppm 與 100 ppm 之處理，在經過 4 次循環後雖然濃度已經降到 40% 與 60%，但在之後的 5 次處理，其濃度都沒有在顯著的下降，推測原因之一可能為一定比例之零價鐵有其反應能力之限制，至多能降解 50 到 60 ppm 左右之 TNT，故在 80 ppm 與 100 ppm 之處理無法完全降解完成，若要提高降解能力，則需要提高零價鐵與土壤之比例，推測原因之二可能為土壤中之零價鐵並未完全分散於土壤中，使得受污染之地下水與零價鐵接觸面積降低，導致降解能力受到限制。

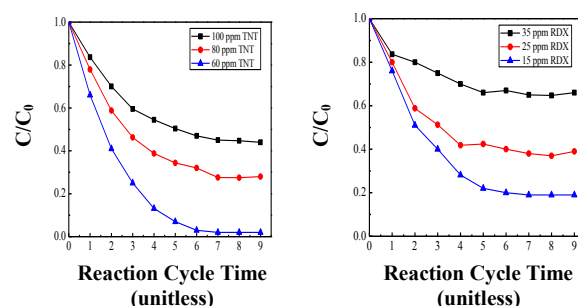


圖 19 Conversion efficiency of different concentration TNT and RDX degradation onto ZIVNs.

(B) 奈米零價鐵處理受火炸藥污染之土壤

在零價鐵處理受 TNT 污染之土壤情況，如圖 20 所示，上層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 80%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 55% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，中層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 90%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 65% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，而下層之污染濃度在處理 1 h 後下降到 90%，處理 4 h 後下降至 60% 左右，處理 9 h 後下降至 70% 左右，明顯在處理 4 h 後下降程度有限，與階段一之結果相對照，2 g 之零價鐵本應在 6 h 內降解土壤中之污染物，而階段三卻只將污染濃度將低至 50% 左右，推估原因可能為階段三為管柱試驗，缺少了燒杯中的攪拌，未能完全與零價鐵反應，單單依賴水流之淋洗難以將土壤中污染物與零價鐵接觸，亦是火炸藥容易被土壤吸附，地下水滲漏時不易攜帶，故處理能力有限，上中下三層處理後濃度差只有 10% 不到也說明了這點，可見在火炸藥污染土壤中是不容易藉由水之入滲來將火炸藥帶入地下水中的，建議還是直接診治土壤與土壤接觸能得到較大的反應效率。

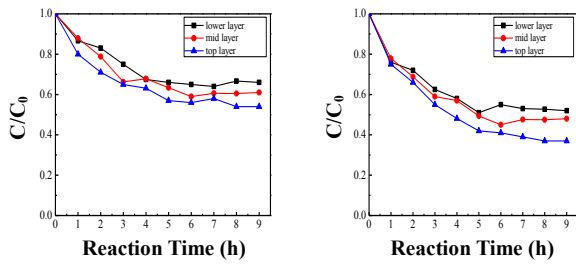


圖 20 Conversion efficiency of different concentration TNT and RDX degradation onto ZIVNs.

4.12 利用奈米零價鐵降解去除火炸藥污染地下水體之基本工程設計及參數

A. 奈米零價鐵活性反應穿透牆系統設計

本研究計畫參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗，乃採用較實用之斗閘系統(funnel-and-gate system)形式奈米零價鐵穿透式活性反應牆(permeable reactive wall)，此形式反應牆具有結構簡易、抽換容易、匯集污染源效果佳等之優點(如圖 21 至圖 22 所示)，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

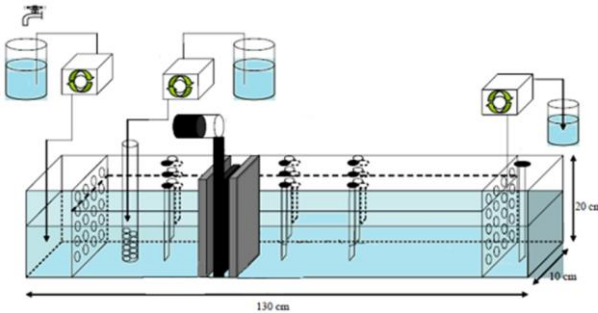


圖 21 模擬奈米零價鐵去除地下水中污染物之砂箱系統設計示意圖

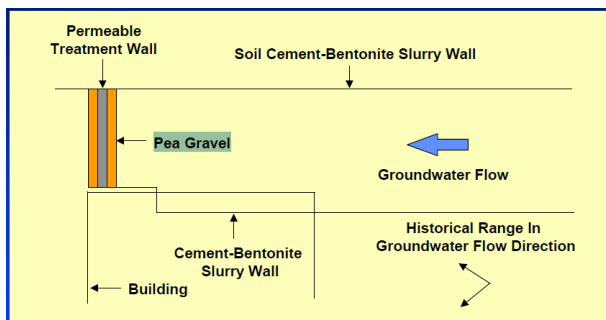


圖 22 斗閘系統之透水處理壁之示意圖

利用砂箱試驗來分析受火炸藥污染之土壤與地下水其濃度變化與整治能力，利用砂箱中的活性奈米零價鐵反應牆(reactive ZIVNs barrier)，與模擬地下水流動的情形，來判斷對於受污染之土壤利用活性奈米零價鐵反應牆是否具有整治的效果，觀察被土壤吸附之火炸藥是否可以經由地下

水的流動將火炸藥往奈米零價鐵牆的方向淋洗，再經由土壤中剩餘的濃度與水中濃度差得知奈米零價鐵反應牆之反應能力。圖 23 是受 TNT 及 RDX 污染之土壤整治情形，由圖可得知土壤中 TNT 及 RDX 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降，而水中的濃度並沒有明顯上升，推斷是因為土壤中一部分的 TNT 及 RDX 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應，才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升，而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力，而進行到第 4 次循環之後，土壤中的濃度已經停止下降，推測與土壤吸附有關。

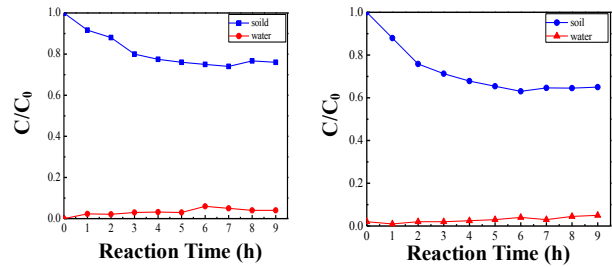


圖 23 Conversion efficiency of sand box test for TNT and RDX degradation onto ZIVNs.

表 5 台灣某中部某軍事單位之污染土壤火炸藥分析總覽

樣品編號	檢測污染項目(單位: mg/kg)							
	HMX	RDX	1,3,5-TNB	1,3-DNB	NB	2,4,6-TNT	2,4-DNT	2,6-DNT
1	ND	ND	ND	ND	ND	7.46	ND	ND
2	ND	ND	ND	ND	ND	3.93	ND	ND
3	ND	ND	ND	ND	ND	3.82	ND	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND	87.3	1.26	ND
5	ND	ND	ND	ND	ND	130	2.08	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	2.41	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	6.95	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND	1.65	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	2.56	ND	ND
10	ND	1.17	ND	ND	ND	25.5	ND	ND
11	ND	ND	ND	ND	ND	1.16	ND	ND
12	ND	ND	ND	ND	ND	15.1	ND	ND
13	ND	ND	ND	ND	ND	2.01	ND	ND
14	ND	ND	ND	ND	ND	2.12	ND	ND
15	ND	ND	4.61	ND	ND	22.2	ND	ND

由表 5 及圖 23 可知，利用奈米零價鐵反應牆處理受火炸藥污染地下水污染現址模擬研究中，可知預估目前一般火炸藥污染地下水之濃度範圍平均值經驗、反應牆設計流程及採樣處理細節，並參照台中某軍事單位附近地下土層及地下水層之情況，在確認地下污染源之流向後，由下游之

pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低 TNT/RDX/HMX 污染地下水之污染程度。

表 6 奈米零價鐵反應牆處理受火炸藥污染地下水相關參數

地點	台中市某軍事單位附近地下水樣品
規模;試驗類型	污染現址模擬研究
COCs	TNT 在地下水中濃度為 50 ppm；RDX 在地下水中濃度為 20 ppm；RDX 在地下水中濃度為 5 ppm
實驗參數設定	大約 0.9 至 2.6 公尺厚的含水沙礫層 8.0-10.5 m 深的深土層 $K_{sat} \sim 7.9$ to >90 m/d
技術運用	此形式反應牆具有結構簡易、抽換容易、匯集污染源效果佳等之優點，在確認地下污染源之流向後，由下游之 pumping 就能有效將污染源牽動至奈米零價鐵穿透式活性反應牆，便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

(B) 奈米零價鐵使用直接注入法處理

本研究計畫參考目前世界各國已經在實際場址(in-situ)測試之經驗(請參見表 6-8、圖 24)，乃採用另一高效率直接注入法系統(direct injection method)，此形式具有方便到達污染源、操作容易、去除效果佳等之優點，在使用地電阻影像剖面法(resistivity image profiling, RIP)來偵測地下水或土層各定點的電阻率變化，並評估此技術用於監測奈米零價鐵的傳輸行為，並確認地下污染源及流向後，由污染源上游之式當位置點，直接注入已事先處理攪拌均勻之奈米零價鐵泥漿(slurry)，順著地下水流向便能有效去除及降低火炸藥污染地下水體之污染程度。

由於 ZVINS 粉體具強磁性，分散不易，尤其在水相中，更是技術瓶頸。本研究計畫已完整建立 ZVINS 粉體之合成/表面改質/量產之技術，實驗結果所合成之 ZVINS 粉體，粒徑大小為 20-50 nm，經表面改質披覆 PEG 膜後，能有效懸浮並完全分散在水相中，以利後續直接注入法應用於現址受污染場址。經由兩條二維地電阻影像剖面法探測成果，可研判表面改質後 ZVINS 懸浮液投入含水層中確實造成地層物性的改變，顯示表面改質後 ZVINS 懸浮溶液已擴散進入含水層中。

表 7 奈米零價鐵使用直接注入法處理受火炸藥污染地下水相關參數

地點	台中市某軍事單位附近地下水樣品
規模;試驗類型	污染現址模擬研究
COCs	TNT 在地下水中濃度為 50 ppm；RDX 在地下水中濃度為 20 ppm；RDX 在地下水中濃

	度為 5 ppm
實驗參數設定	大約 0.9 至 2.6 公尺厚的含水沙礫層 8.0-10.5 m 深的深土層 $K_{sat} \sim 7.9$ to >90 m/d
技術運用	垂直井再循環系統其中有 1 個主要注射孔，周圍有 4 個半徑 13.6m 用來抽取水樣的孔洞；所合成之奈米零價鐵粉體，粒徑大小為 20-50 nm，經表面改質披覆 PEG 膜後，能有效懸浮並完全分散在水相中，以利後續直接注入法應用於現址受污染場址。

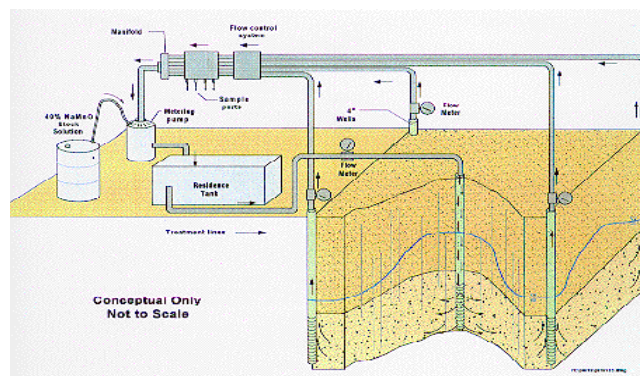


圖 24 奈米零價鐵使用直接注入法處理受火炸藥污染地下水示意圖

表 8 台中市某軍事單位附近地下水樣品火炸藥物質分析結果總覽

序 號	檢 驗 項 目	單 位	定 量 極 限	GW01	
				採樣深 度:5.6	採樣深 度:21m
				水位/井深: 5.6/21 m	
				E:213295.36 N:2694386.17	
				PG4028801	PG4028802
1	環四亞甲基 四硝基胺 (HMX)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
2	環三亞甲基 三硝基胺 (RDX)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
3	1,3,5-三硝 基苯 (1,3,5-TNB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
4	1,3-二硝基 苯 (1,3-DNB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
5	硝基苯 (NB)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
6	硝化甘油 (NG)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
7	2,4,6-三硝 基甲苯 (2,4,6-TNT)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005
8	2,4-二硝基 甲苯 (2,4-DNT)	mg/L	0.005	<0.005	<0.005

表 9 台中市某軍事營區土壤樣品火炸藥物質篩測結果

採樣點 編號	深度 (cm)	TNT test kit		RDX/HMX test kit	
		濃度 (ppm)	呈色	濃度 (ppm)	呈色
S01	0-30	0.13	淡黃色	0.00	無色透明
S02	0-30	0.00	淡黃色	0.15	無色透明
S03	0-30	0.00	淡黃色	0.00	無色透明
S04	0-30	0.00	淡黃色	0.83	無色透明
S05	0-30	0.00	淡橘色	>36.00 (37.73)	橘色
S06	0-30	0.00	琥珀黃	>36.00 (128.81)	橘紅色
S07	0-30	0.00	淡淡黃 色	0.44	無色透明
S08	0-30	0.00	淡黃+淡 粉	1.70	無色透明
S09	0-30	0.00	淡黃+淡 粉	7.01	粉紅色
S10	0-30	0.00	無色透 明	3.16	無色透明
S11	0-30	0.00	淡淡粉 色	3.47	無色透明

五、結論

1. 由 FE-SEM 分析其粒徑為 50-80 nm, BET 量測其比表面積為 $42.557 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。降解研究中, 以 0.1 g 之 nano-Fe(0)降解 3 種高能火炸藥水溶液, 實驗結果顯示在室溫下($25 \pm 1^\circ\text{C}$)於 1 h 內可完全降解 90 ppm 之 TNT、35 ppm 之 RDX 及 5 ppm 之 HMX。在動力學研究中, 將 nano-Fe(0)降解三種不同濃度高能火炸藥實驗結果代入簡化的 Langmuir-Hinshelwood 動力學模式 $\ln(C_0/C_a) = kt$ 計算得到 R Square > 0.995, 其降解反應為一階反應。在熱力學模式研究中, 得到 TNT、RDX 及 HMX 的活化能分別為 9.743、10.079 及 12.460 kcal mol⁻¹。
2. 在奈米零價鐵降解高能火炸藥的反應性研究中, 發現由高能火炸藥的結構中接 NO₂ 官能基團元素推、拉電子能力、立體結構障礙及官能基數目, 在立體結構障礙中, TNT 因具苯環結構, 其立體結構是平面的, 在 RDX 的立體結構上是為三氮六環, 其立體結構最穩定為椅型結構, HMX 的立體結構是為四氮八環, 其立體結構最穩定為皇冠型結構, 其立體障礙為 HMX > RDX > TNT, 在硝基鍵結的拉電子能力與官能基的數目與反應速率研究中, 拉電子的能力越強與官能基的數目越多就越不容易進行還原取代, 在 TNT 中結構中硝基團接的元

素為 C, RDX 及 HMX 硝基團接的元素為 N, 又 N 的陰電性(3.0) > C (2.5), N 拉電子的能力 > C, 可以得知反應速率應為 TNT > RDX、HMX, 在官能基的數目部份 HMX 比 RDX 多出一組 NO₂, 故其反應速率應為 TNT > RDX > HMX, 與實驗結果相符。

3. 奈米零價鐵降解高能火炸藥的反應途徑研究實驗中, 發現(1)TNT 反應中間產物是趨向於 NO₂ 官能基團被取代 NH₂ 的單取代反應、(2)RDX 反應中間產物是趨向於 NO₂ 官能基團被取代不同數量的 NO, 其取代的趨勢為單取代 > 雙取代 > 三取代及(3)HMX 反應中間產物是趨向於 NO₂ 官能基團被取代不同數量的 NO 後再進一步被還原為 NH₂。在以上數種不同中間產物會因 NO₂ 官能基團被還原為 NO 或 NH₂, 將導致結構不穩定而開環水解作用形成長鏈烷類、methylenedinitramine 以及 bisnitroamine, 之後會再降解到 formaldehyde、methanol、hydrazine 和 dimethyl hydrazine, 這些中間產物最後分解成 N₂O、CH₄ 和 CO₂。
4. 管柱實驗顯示, 在奈米零價鐵需要量的試驗, 若要得到比較快速的成果, 可選擇 2 g/kg 的使用量, 若使用 1 g/kg 的濃度其去除污染物的能力還是能夠達到 80%以上, 但相對時間較長。使用管柱來處理受火炸藥污染土壤的實驗中, 奈米零價鐵處理受 TNT 污染的土壤去除率約為 40%, 而奈米零價鐵處理受 RDX 污染的土壤去除率約為 50%。
5. 砂箱試驗顯示, 土壤中 TNT 的濃度在前 3 次循環有明顯的下降, 而水中的濃度並沒有明顯上升, 推斷是因為土壤中一部分的 TNT 被水淋洗並與奈米零價鐵牆反應, 才會造成土壤中的濃度降低而水中的濃度無明顯提升, 而差距部分為奈米零價鐵反應牆之反應能力, 而進行到第 4 次循環之後, 土壤中的濃度已經停止下降。

六、參考文獻

- [1]. Rittmann B. E., Natural attenuation for groundwater remediation, *A report of the National research Council*, 48(5), 5-8 (2000).
- [2]. Alnaizy R., Akgerman A., Oxidative treatment of high explosives contaminated wastewater, *Water Res.*, 33(9), 2021-2030 (1999).
- [3]. Mishra D. and Farrell J., Understanding nitrate reactions with zerovalent iron using tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 39(2), 645-650 (2005).
- [4]. Li L., Fan M. H., Brown R. C., Van-Leeuwen J. H., Wang J. J., Wang W. H., Song Y. H., and Zhang P. Y., Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-Based materials: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36(5), 305-431 (2006).

開發生物復育技術整治受三硝基甲苯污染之土壤-實驗室模場研究

Process development on bioremediation of trinitrotoluene contaminated soils by indigenous microorganisms by lab pilot-scale study

簡志青(Chih-Ching Chien)¹，陳師慶(Ssu Ching Chen)²，陳建成(Chien-Cheng Chen)³

¹ 元智大學 生物科技與工程研究所
(Graduate School of Biotechnology and Bioengineering, Yuan Ze University)

² 中央大學 生命科學系
(Department of Life Sciences, National Central University)

³ 高雄師範大學 生物科技系
(Department of Biotechnology, National Kaohsiung Normal University)

*Email: (ccchien@saturn.yzu.edu.tw)

一、中文摘要

土壤及地下水(以下簡稱土水)被火炸藥類物質所污染是一個長久以來被嚴重忽視的問題。由於部分火炸藥類物質[例如三硝基甲苯(trinitrotoluene (TNT)，環三亞甲基三硝胺(hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX)，環四亞甲基四硝胺(octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) (HMX)]已確定或可能具致癌性，因此許多歐美國家均已訂出此類火炸藥類物質在土水之管制標準，並積極進行火炸藥類物質污染場址之整治。環保署目前亦已著手研訂土水之火炸藥類物質管制標準，並將於近期公告施行。屆時火炸藥類物質之土水污染場址均需提出污染改善或整治策略。目前國內針對火炸藥水體與土壤污染的處理技術主要還是使用傳統的直接焚燒法，在高溫下燃燒，達到氧化分解有毒物質的目的。但是其價格昂貴且其燃燒後的二次污染物將對生態及人體健康產生影響。因此，發展經濟有效且環境友善之火炸藥類物質污染土水整治技術有其必要性。在綠色整治(green remediation)之原則下，污染場址之調查與整治規劃必須有著和傳統不同之思維。在整治技術方面，應優先採用生物處理為主之整治系統，即儘可能減少採用物化處理為主之整治系統。本計畫之主要目的即是針對火炸藥類物質污染場址中最具代表性之 TNT 為目標污染物，探討本土分離之微生物，應用於 TNT 之生物復育之可行性評估，以達到綠色整治之目的。

本研究延續上一期的成果，對篩選分離之本土 TNT 分解微生物進行完整之分析探討，主要將著重於前一期所篩選之本土菌株對 TNT 降解效率的評估，同時也將前期所建立之 DGGE 監測環境微生物多樣性之平台應用於實驗室模場規模 TNT 污染土壤生物復育研究過程中，微生物族群狀態

之觀測。研究執行內容與成果包括(1)本土分離菌株對 TNT 分解之探討；(2)環境樣本之 TNT 標準方法檢測平台技術之建立：利用 USEPA method 8330A 與環保署公佈之「火炸藥物質檢測方法—高效液相層析儀/紫外光偵測器法」(NIEA M804.00B)之檢測方法，建立 TNT 污染土壤中殘餘之 TNT 濃度檢測之標準流程；(3)使用高效液相層析儀建立檢測一些 TNT 代謝的可能中間產物的方法，包括苯、甲苯與二甲苯的檢測；(4)使用醱酵技術大量培養本土 TNT 分解菌株；(5)使用實驗室批次規模進行本土菌株對三硝基甲苯污染之生物復育評估以及(6)使用變性梯度凝膠電泳(DGGE)直接分析土壤樣本中細菌種類，探討 TNT 污染土壤在降解過程中微生物相之變化。這些研究初步成果將有助於我們未來規劃可應用於三硝基甲苯污染場址的原址生物復育之條件與使用之菌株。

關鍵詞：三硝基甲苯、生物復育、本土微生物

Abstract

Soil and groundwater contaminated by munitions compounds has been a crucial issue in environmental protection. These compounds including trinitrotoluene (TNT), hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) are reported as highly toxic and carcinogenic. Therefore, control and remediation of contamination of nitroaromatic compounds including TNT are very critical issues in environmental protection in Europe and United States. Control and regulation standard of these munitions compounds have also been reviewed by Taiwan Environmental Protection Administration and will be announced recently. Proposal for the remediation of the contaminated sites will then be required. Compared to physical or chemical

processes, biological remediation (microbial bioremediation and phytoremediation) are more economy and environmental friendly approaches and also more acceptable by general publics. In this study, we aim to develop bioremediation approaches for TNT by microbial degradation with indigenous microorganisms isolated from TNT contaminated soil and evaluate the feasibility of bioremediation for TNT pollution using these microorganisms.

In the present study, we continued to characterize the indigenous microbial isolates and evaluated their ability in TNT biodegradation. Microbial diversity (microbial population) of TNT contaminated soil was also examined by Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE). The main goals and the results obtained from this project included (1) Evaluation of TNT biodegradation and biotransformation by indigenous isolates; (2) Establish the method for detection of TNT residues in the soil using High performance Liquid Chromatography (HPLC) according to USEPA method 8330A and NIEA M804.00B by EPA, Taiwan; (3) Development and evaluation of the methods for detection of intermediates produced by microbial metabolism of TNT as well as benzene, toluene and xylene by HPLC; (4) Cultivation of TNT-degrading bacterium using batch culture technique by Lab scale fermenter; (5) Development and evaluation of bioremediation of trinitrotoluene contaminated soils by indigenous microorganisms with lab-scale model; (6) Examination of microbial diversity during bioremediation of TNT contaminated soil in lab by DGGE. The preliminary results obtained from this study will help us to evaluate and propose schemes for in situ bioremediation of TNT contaminated site in the future.

Keywords: Trinitrotoluene; bioremediation; Indigenous microorganisms

二、緣由與目的

微生物由於其具有豐富之多樣性，各種具不同代謝能力的微生物，常可在環境中共同代謝一複雜之化合物，並將其完全分解，因此近年來應用多種混合菌群的分解，也越來越受到重視 [1-4]。微生物可以在常溫常壓和中性的 pH 條件下進行 TNT 的轉化和降解，因此 TNT 的微生物催化降解應用在污染整治上倍受關注 [5]。雖然有許多文獻探討利用微生物來分解 TNT [5-9]，然而在實際應用微生物生物整治時，由於各地的環境因素的差異，包括土壤性質與其他生物相的變異，甚至微環境(microcosm)的不同都會影響微生物的代謝 [10-12]。

在台灣遭受 TNT 污染的土壤與地下水環境中，如果要進行生物復育的話，直接引用菌種收藏庫或其他地區分離培養之菌株，可能無法達到分解 TNT 的目的。本研究團隊在第一期的技術開發計畫執行時，已從南部某一遭受 TNT 污染之廠址的土壤樣本篩選並培養數株微生物菌種。本計劃的目的則是實際使用此一污染場址之土壤樣本，在實驗室以實驗室規模的模場來進行生物復育可行性的評估。本期計畫同時也持續分離培養並收藏具 TNT 降解能力的本土菌株。在進行以實驗室規模的模場來進行 TNT 生物復育的研究過程中，也將應用實驗室所建立之 DGGE 環境微生物監測平台技術，針對不同條件的復育過程中，探討 TNT 降解之效率與微生物相變化之可能關聯，以作為評估未來規劃可應用於三硝基甲苯污染場址的原址生物復育之條件與使用之菌株。

三、材料與方法

萃取土壤樣品中的 TNT

萃取土壤樣品 TNT 的方法是參照中華民國行政院環境保護署所公告的火炸藥物質檢測方法—高效液相層析儀/紫外光偵測器法 (NIEA M804.00B)。

生物復育法土壤批次實驗之設置

實驗之目的為在 TNT 污染土壤中以不同條件，觀測其 TNT 降解情形以及使用 DGGE 觀測微生物群落變化，實驗共兩批土壤，條件設定如下：

批次一：將 TNT 污染土壤平均分為 4 等份，每份約 1500 g，分別放入容量 4000 mL 的樣品瓶中，其中四罐土壤樣品的條件分別為(一)滅菌後做為控制組 (Exp 1A)，(二)只在土壤中加入適量 ddH₂O (Exp 1B)，(三)加入從 TNT 污染土壤中篩選出來的菌株 (Strain BC9)，此菌株已知具有對 TNT 有很好的降解能力 (Exp 1C)，(四)在土壤中添加 0.25% 的蔗糖 (Exp 1D)。

批次二：將 TNT 污染土壤平均分為 5 等份，每份 600 g，分別放入容量 1000 mL 的樣品瓶中，其中五罐土壤樣品的條件前四種與第一批土壤實驗相同，另外新增一種條件是在土壤中添加菌株 BC9 及 YC4 (*Citrobacter* sp.)。在批次土壤降解實驗過程中，我們所添加的菌株為由 TNT 污染土壤中分離出來之本土菌株 *Achromobacter* sp. strain BC09 與 *Citrobacter* sp. strain YC4。其中 *Achromobacter* sp. BC09 為可利用 TNT 為碳與氮源，亦可使用 TNT 為唯一氮源，但生長速率相對較為緩慢，而 *Citrobacter* sp. YC4 則無法利用 TNT 為碳源生長，但是可使用 TNT 為唯一氮源且相對降解 TNT 速率較快。

在實驗期間，每隔 10 天補充其土壤各條件中的水份、菌株、蔗糖。補充的 ddH₂O 在加入土壤前利用高壓滅菌釜進行滅菌。在批次一的土壤實驗中，所添加的菌株是以 LB medium 100 mL 培養一天後，以緩衝液清洗細胞兩次，並將菌塊回溶於的滅菌後的 ddH₂O 中，添加的 0.25% 蔗糖則是將蔗糖溶於 ddH₂O 滅菌後加入土壤中。在批次二的土壤實驗中，補充水份及蔗糖的方法與第一次實驗相同，養菌的方法則改變為菌株 BC09 以 TNT medium 培養 14 天、菌株 YC4 則以含有 1% glucose 的 TNT medium 培養 7 天，在清洗細胞兩次後，將菌塊回溶於的滅菌後的 ddH₂O 中加入，會做這樣的調整是希望在加入土壤前，讓菌株在 TNT medium 中就生產出較多降解 TNT 的酵素，進而增加菌株降解土壤 TNT 的速率。從實驗進行 60 天開始，條件 BC09 與 BC09+YC4 開始加入 0.25% 蔗糖，蔗糖加入土壤時間為每 10 天與加入的菌株一起加入土壤中。

土壤樣品 TNT 殘留量分析

土壤樣品 TNT 的萃取方法是參照中華民國行政院環境保護署所公告的火炸藥物質檢測方法—高效液相層析儀/紫外光偵測器法 (NIEA M804.00B)。詳細步驟請參見本報告書 2.1.1。TNT 殘留量的分析，則是以 HPLC 檢測。管柱使用 Thermo Scientific Acclaim™ Explosives E2，使用的分析方法是參考美國環保署所公告專門以 HPLC 分析火藥炸物質的方法 EPA Method 8330。

土壤 DNA 的萃取與 16S rRNA 基因擴增

萃取土壤 DNA 是使用 Favorprep™ Soil DNA Isolation Mini Kit 進行，萃取後的 DNA 將作為後續變性梯度凝膠電泳 (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis, DGGE) 的實驗樣品。為了確認萃取 DNA 實驗是否成功，我們先以 bacterial universal primers 使用 PCR 技術放大細菌 DNA 片段中的 16S rRNA 基因，所使用之 primers 為 F24 (forward) 與 F25 (reverse) (表 1) [13]。

表 1 引子 F24 與 F25 的序列

F24	5'AGT TTG ATY MTG GCT CAG3'
F25	5'AAG GAG GTG WTC CAR CC3'

利用 DGGE 觀測微生物的群落變化

在 16S rRNA 的 PCR 確認萃取 DNA 成功後，即可將土壤 DNA 做 V3 region 及 V6/V9 region 的 touchdown PCR，V3 region 的引子為 V3F、V3R，V6/V9 region 的引子為 PRBA968F、PRBA1406R (表 2)。在 V3 region 的正向引子 V3F 及 V6/V9 region 的正向引子 PRBA968F 加上一段富含 G-C

rich 的 GC clamp，引子的選擇 (V3 region 及 V6/V9 region) 乃是根據 DGGE 只能將 500bp 以下的序列分開，所以必須選擇 16S rRNA 中差異性較高的片段來進行 DGGE，進而觀察微生物的菌相變化。變性梯度凝膠電泳則是使用濃度 30%-70% 的 Denaturing solution 製成而來的膠體 [14, 15]。

表 2 引子 V3F、V3R、PRBA968F、PRBA1406R 之序列

V3F	5'CCT ACG GGA GGC AGC AG3'
V3R	5'ATT ACC GCG GCT GCT GG3'
PRBA968F	5'AA CGC GAA GAA CCT TAC3'
PRBA1406R	5'ACG GGC GGT GTG TAC3'

四、結果與討論

TNT 污染之土壤中 TNT 含量之測量

利用中華民國行政院環境保護署所公告的火炸藥物質檢測方法—高效液相層析儀/紫外光偵測器法 (NIEA M804.00B)，將從南部某污染場址拿到的 TNT 污染土壤及污泥 (兩份土壤樣本與兩份污泥樣本) 進行 HPLC 分析。在土壤樣本部份，樣本一之 TNT 的含量約為 1030 ppm -1700 ppm，樣本三之 TNT 的含量則約為 150-300 ppm。兩份污泥樣本 (樣本二與樣本四) 則均未測到 TNT 的含量。檢測之 HPLC 圖譜 (僅列出樣本一與樣本三) 如下。

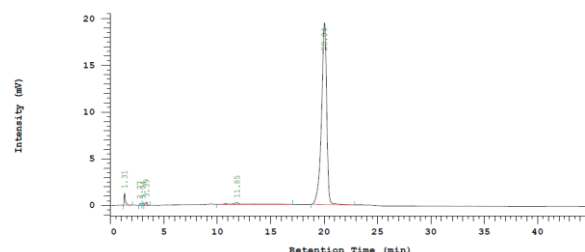


圖 1 土壤樣本 (樣本一) TNT 含量之 HPLC 分析圖 (根據檢量線估算，測得結果約為 1030 ppm) (樣本經 100 倍稀釋)

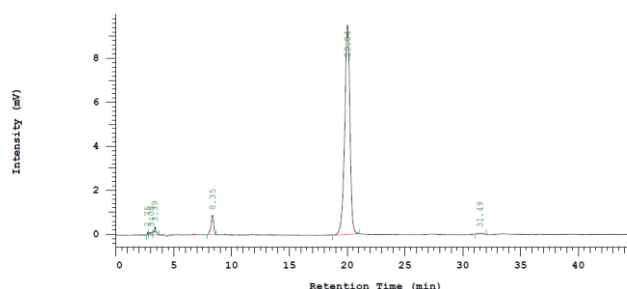


圖 2 土壤樣本 (樣本三) TNT 含量之 HPLC 分析圖 (根據檢量線估算，測得結果約為 311 ppm) (樣本經 100 倍稀釋)

生物復育法評估土壤 TNT 降解之批次實驗

在實驗期間利用上述萃取土壤 TNT 含量之方法，以 HPLC 進行分析每種實驗條件土壤 TNT 含量。

圖 3 為第一批土壤實驗使用 HPLC 分析之 TNT 殘留量分析圖，實驗天數為 72 天。滅菌後做為控制組的土壤樣品其 TNT 殘留量並沒有太大改變，其餘 3 種樣品不論降解 TNT 多寡，均有降解的情況發生，因此可以確定微生物在降解 TNT 中有很大的作用。加入菌株 *Achromobacter* BC9 其 TNT 降解結果與只加入 ddH₂O 的樣品非常接近，並沒有特別顯著的不同。添加額外碳源(0.25%蔗糖)的土壤樣品則有很好的降解效果，TNT 殘留量在第 7 天就開始迅速下降，可得知在土壤中添加碳源有助於微生物降解 TNT。

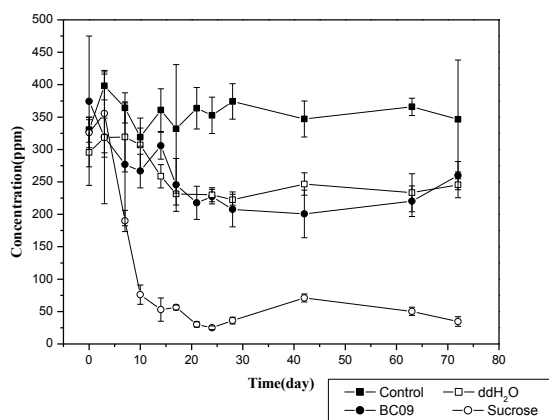


圖 3 批次一實驗土壤樣品在不同環境條件下經生物復育後之 TNT 殘餘量分析圖

圖 4 則為使用 HPLC 分析批次二之土壤實驗之 TNT 殘留量分析圖，實驗天數為 119 天。此批土壤的 TNT 含量比第一次土壤實驗的 TNT 高，因此需要較長的實驗時間來使土壤中的微生物有足夠時間降解 TNT。從圖中可以看到加入 0.25% 蔗糖的土壤，其 TNT 從實驗開始至結束都有很好的降解效果，control 與 ddH₂O 則沒有明顯的降解產生，與第一次土壤實驗的結果相符合。加入菌株 BC9 及 BC9+YC4 之實驗組因在 60 天時仍無明顯的 TNT 降解產生，因此參考第一次實驗後，決定在這兩組實驗中另外加入 0.25% 的蔗糖，其蔗糖加入時間從 60 天開始，每 10 天補充一次。加入蔗糖作為額外碳源後，可以看到這兩組實驗開始出現明顯的 TNT 降解。因此從此實驗可以得知，土壤中本身存在的微生物在沒有添加額外的營養源(碳源)至土壤中作為輔助的話，其 TNT 的降解效率有限。添加額外碳源後，如添加 0.25% 蔗糖，可以發現在污染土壤中本身存在的微生物也可以具有很好的降解效果。而在我們添加菌株的實驗組中也可以發現，有額外碳源作為輔助的

話，其降解效率也出現明顯的上升，降解速率與 0.25% 蔗糖相比也比土壤本土微生物來的快。

另外為了確定不是因為添加蔗糖使得萃取 TNT 的步驟受到影響，造成 TNT 的量在 HPLC 中減少，而是微生物活動所造成。我們做了一組滅菌土壤添加 0.25% 蔗糖與葡萄糖的實驗。土壤在實驗前已事先滅菌，因此實驗中添加額外碳源，如果沒有微生物的存在，應不會造成 TNT 的降解產生，如果 TNT 有減少的話，則可以推測添加的額外碳源會影響 TNT 的萃取，造成實驗的不準確性。

從圖 5 可以看到，實驗進行 25 天，在滅菌土壤中添加兩種額外碳源都沒有明顯的 TNT 降解產生，證明添加額外碳源並不會影響 TNT 的萃取，在我們的實驗組中，TNT 的減少確實是微生物降解的結果。

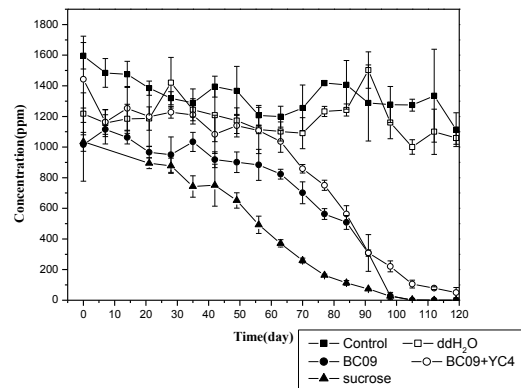


圖 4 批次二實驗土壤樣品在不同環境條件下經生物復育後之 TNT 殘餘量分析圖

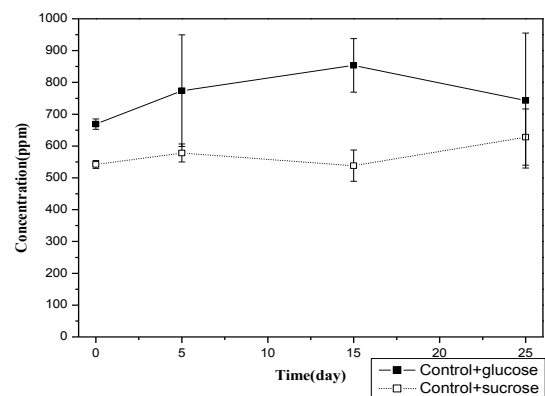


圖 5 滅菌土壤加入額外碳源之 TNT 殘餘量分析圖

以變性梯度凝膠電泳(DGGE)分析實驗土壤在降解實驗期間菌相之變化

以批次一的土壤實驗過程之菌相變化為例，添加本土分離菌株 BC09 的實驗組在降解實驗過程中，可看出其土壤微生物的組成並沒有太大改變，實驗添加的菌株 *Achromobacter* 為主要微生物之一 (菌株 BC09)，其他微生物的偵測則非常不明

顯。推測土壤中的微生物在只有三硝基甲苯的土壤中，因為沒有足夠的營養源，即使仍有其多樣性，因為數量的稀少，仍不容易在實驗中偵測到。另外在此組實驗中，在實驗初期及後期，微生物的組成是差不多的，且 TNT 含量亦無明顯的下降，因此推測如沒有添加額外營養源，微生物的降解效率會受到影響 (圖 6)。

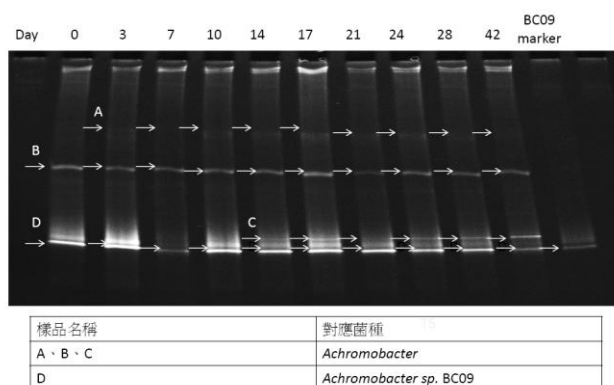


圖 6 批次一的土壤實驗過程中，添加本土分離菌株 BC09 的實驗組，土壤微生物總 DNA 之 V6/V9 region 經 PCR 放大後由 DGGE 電泳分析之結果

除了利用 DGGE 分析添加本土分離菌株 BC09 的實驗組的菌相外，在批次一的土壤實驗過程中，我們也同時分析實驗條件加入 sucrose 的實驗組土壤微生物總 DNA，經 PCR 放大之 V6/V9 region 後由 DGGE 電泳分析之結果(圖 7)。

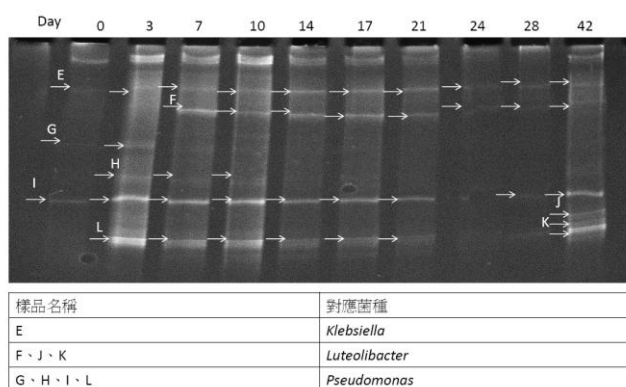


圖 7 批次一的土壤實驗過程中，添加蔗糖的實驗組，土壤微生物總 DNA 之 V6/V9 region 經 PCR 放大後由 DGGE 電泳分析之結果

添加蔗糖的實驗組的三硝基甲苯污染土壤在降解過程中，可以看到較豐富的微生物相，這些菌株在添加菌株 BC09 的實驗組中的 DGGE 電泳結果，都沒有發現其 Band 的存在。在 TNT 降解的殘餘量實驗中，添加蔗糖的實驗組的 HPLC 分析也發現較明顯的 TNT 降解，因此推斷添加額外營養源(在此實驗以蔗糖作為碳源)至土壤中，可以有效幫助微生物的生長及降解 TNT。實驗中第 24 天及 28 天的 band 較為不清楚，可能是因為每十

天添加 0.25% sucrose 至三硝基甲苯污染土壤中，導致實驗後期其 sucrose 濃度較高，使得土壤較黏稠，影響抽土壤 DNA Kit 的效果，使得抽取土壤微生物總 DNA 的效果不佳。

五、結論與建議

根據本計畫研究的初步成果分析，將來如果要進行應用於 TNT 污染土壤之原址復育(in situ remediation)，生物復育法所需之條件與使用菌株，建議仍可使用該場址之本土原生菌株即可。然而如果能從污染土壤中分離出具分解或轉換 (biodegradation or biotransformation) TNT 能力之菌株，則可配合添加這些菌株進行生物復育，但是除了生物強化法外，最主要的還是一定要搭配生物刺激法 (Biostimulation)，才可能有效率的進行 TNT 的生物復育。在進行原址復育時，使用生物刺激法便需將成本考量納入評估的條件，因此蔗糖未必是符合需求的，糖蜜或許會是另一個選擇的可能性。

六、參考文獻

- [1]. Popescu, J.T., Singh, A., Zhao, J.S., Hawari, J., Ward, O.P. (2003) High TNT-transforming activity by a mixed culture acclimated and maintained on crude-oil-containing media. *Canadian journal of microbiology* 49(5), 362-366.
- [2]. Popescu, J.T., Singh, A., Zhao, J.-S., Hawari, J., Ward, O.P. (2004) Metabolite production during transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a mixed culture acclimated and maintained on crude oil-containing media. *Applied Microbiology and Biotechnology* 65(6), 739-746.
- [3]. Robertson, B.K., Jjemba, P.K. (2005) Enhanced bioavailability of sorbed 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a bacterial consortium. *Chemosphere* 58(3), 263-270.
- [4]. Tront, J.M., Hughes, J.B. (2005) Oxidative microbial degradation of 2,4,6-trinitrotoluene via 3-methyl-4,6-dinitrocatechol. *Environmental Science and Technology* 39(12), 4540-4549.
- [5]. Spain, J.C. (1995) Biodegradation of nitroaromatic compounds. *Annual Review of Microbiology* 49, 523-555.
- [6]. Soojhawon, I., Lokhande, P.D., Kodam, K.M., Gawai, K.R. (2005) Biotransformation of nitroaromatics and their effects on mixed function oxidase system. *Enzyme and Microbial Technology* 37(5), 527-533.
- [7]. Symons, Z.C., Bruce, N.C. (2006) Bacterial pathways for degradation of nitroaromatics. *Natural Product Reports* 23(6), 845-850.

- [8].Stenuit, B.A., Agathos, S.N. (2010) Microbial 2,4,6-trinitrotoluene degradation: Could we learn from (bio)chemistry for bioremediation and vice versa? *Applied Microbiology and Biotechnology* 88(5), 1043-1064.
- [9].Rahal, A.G., Moussa, L.A. (2011) Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by soil bacteria isolated from TNT contaminated soil. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 5(2), 8-17.
- [10].Bradley, P.M., Chapelle, F.H. (1995) Factors affecting microbial 2,4,6-trinitrotoluene mineralization in contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 29(3), 802-806.
- [11].Widrig, D.L., Boopathy, R., Manning Jr., J.F. (1997) Bioremediation of TNT-contaminated soil: A laboratory study. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(6), 1141-1148.
- [12].Singh, N., Hennecke, D., Hoerner, J., Koerdel, W., Schaeffer, A. (2008) Degradation of trinitrotoluene in contaminated soils as affected by its initial concentrations and its binding to soil organic matter fractions. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 43(4), 348-356.
- [13].Dewhirst, F.E., Chien, C-C., Paster, B.J., Ericson, R.L., Schauer, D.B., Orcutt, R.P., Fox, J.G.. (1999) Phylogeny of a Group of Murine Defined Microbiota (Altered Schaedler Flora). *Applied and Environmental Microbiology* 65, 3287-3292.
- [14].Muyzer, G., De Waal, E.C., Uitterlinden, A.G. (1993) Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes encoding for 16S rRNA. *Applied Environmental Microbiology* 59(3), 695-700.
- [15].Muyzer, G., Smalla, K. (1998) Application of denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) and temperature gradient gel electrophoresis (TGGE) in microbial ecology. *Antonie Van Leeuwenhoek* 73(1), 127-141.

同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發 Integrated Approach for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury in Contaminated Soil

張木彬(Moo-Been, Chang) 張書豪(Shu-Hao, Chang) 洪保鎮(Pao-Chen, Hung) 歐陽嘉謙(Chia-Chien, Ou-Yang)

國立中央大學環境工程研究所
Graduate Institute of Environmental Engineering, National Central University

*Email: mbchang@ncuen.ncu.edu.tw

一、中文摘要

本研究透過自主研發之連續熱裂解模組暨空氣污染物防制設備，處理同時受高濃度戴奧辛、五氯酚及汞污染之土壤。連續熱裂解模組研究結果指出當處理量為 2 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘）時，經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度始可確保符合法規標準（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。含高濃度污染物之氣流透過袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附系統去除排氣中之各種污染物，有效控制粒狀物及其它氣相污染物排放。此外，自主開發之驟冷塔有效捕集氣流中之汞及其化合物，效率介於 80~90%，冷凝液中更可發現元素汞及部份硫化汞聚集。

關鍵詞：裂解、戴奧辛、五氯酚、汞、整治

Abstract

For better remediation of contaminated soil in An-shun site, a continuous pyrolysis system is applied in this study. Operating temperatures of 500~750°C are applied in continuous pyrolysis system set in this study are tested for remediation of contaminated soil. However, higher than 600°C operating temperature in continuous pyrolysis system is still needed to effectively remove PCDD/Fs and mercury from contaminated soil as input rate of contaminated soil are controlled at 2 kg/hr and 2.5 kg/hr (retention times are 33 and 26 min, respectively.). In addition, high pollutant concentrations are found in flue gas of pyrolysis system outlet and baghouse, quench tower and multi-layer AC-adsorption bed as air pollution control devices are applied for effective emission control. Regarding particulate matter, lower than 3 mg/Nm³ of particulate matter concentration is obtained by baghouse. Quench tower operating at 0~3°C can effectively removal mercury from flue gas. The removal efficiencies of mercury achieved with quench tower are higher than 80%. As for the multi-layer AC-adsorption bed, 3 layers are designed

in this study. Finally, the emissions of contaminants including PCDD/Fs, PCP and mercury are stably controlled to meet the emission limits of three contaminants (PCDD/Fs: 0.1 ng-TEQ/Nm³; PCP: 500 µg/Nm³; Hg: 50 µg/Nm³).

Keywords: Pyrolysis, PCDD/Fs, PCP, Mercury, Remediation

二、緣由與目的

中石化安順場址在污染物形態、污染物種類與污染物濃度等各方面均為國內外罕見，受污染土壤之戴奧辛(PCDD/Fs)、五氯酚(PCP)與汞含量均遠超過管制標準。為有效整治污染土壤，開發一全面且有效的整治技術有其必要性。

本研究以中石化安順場受污染土壤為整治對象，使用自主研發的連續熱裂解模組進行試驗（國科會三年研究成果，專利申請中），評估在不同操作參數條件下對污染土壤中戴奧辛及五氯酚及汞之去除效率進行測試與討論。

此外，為避免高濃度粉塵及污染物排放至大氣中，本研究亦嘗試建立適用之空氣污染控制設備，並於本研究中併同討論之。

三、材料與方法

（一）連續熱裂解模組及空氣污染防制設備

本研究群於 2009~2012 執行國科會「以連續熱裂解程序降解飛灰戴奧辛之系統建立與評析」期間已建立連續式熱裂解處理系統，於本研究中將該設備予以改良，以適用於本研究之處理標的。在空氣污染防制設備方面，規劃使用袋式集塵器捕集高濃度粉塵、自主研發的驟冷塔進行汞回收，最後藉由流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統（國科會三年研究成果，專利申請中）針對氣流中戴奧辛等有機污染物進行吸附，達到戴奧辛減量之目的。圖 1 繪出本研究為整治同時受戴奧辛、五氯酚及汞污染之壤所建立之模組流程圖。

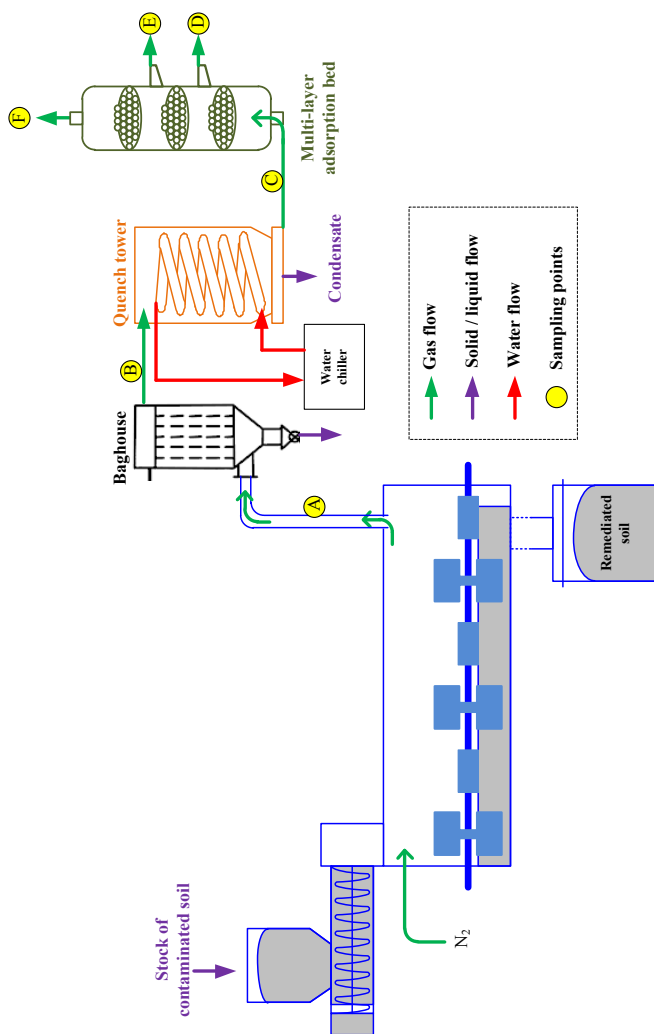


圖 1 模組流程示意圖

(二) 檢測分析

本研究針對之污染物包含戴奧辛 (PCDD/Fs)、五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP) 及汞 (Mercury, Hg)，為準確分析各項污染物，本研究採用環保署環境檢驗所之標準檢測方法，且各項儀器及設備皆經校正確保其準確性。採用之方法如下：

1. NIEA A807.75C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法
2. NIEA A808.74C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法
3. NIEA A302.73C 排放管道中重金屬檢測方法
4. NIEA M803.00B 戴奧辛類多氯聯苯檢測方法—氣相層析／高解析質譜法
5. NIEA M317.03B 土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法

四、結果與討論

本研究之成果豐碩，在有限之計畫經費內，詳細探討連續熱裂解模組於不同操作參數下對土

壤中 PCDD/Fs、PCP 及 Hg 去除效率之影響。與此同時，亦針對各空氣防制設備入、出口進行採樣檢測，了解各防制設備對污染物之去除能力。

(一) 土壤基本性質分析

本計畫藉由機械混合方式將安順廠高濃度污染土壤及背景土壤進行混合調配，使混合後之土壤污染物濃度接近上述目標濃度。此外，由於實驗室熱裂解試驗每批次使用的土壤量約為 5 克，為提高實驗數據代表性及再現性，調配後的土壤再篩取 50~100 mesh 之粒徑土壤供實驗室批次熱裂解試驗之用。實驗室原始土壤及連續熱裂解模組之土壤樣品含砂量皆超過 75%，屬砂質土壤，pH 值介於 7.8~8.3，屬中鹼性土壤（中鹼性：pH 7.9~8.1）。而氯離子為影響汞溶解度的一大主因，氯離子濃度越高，則形成氯化汞的驅動力越強，且氯離子含量越高，當土壤進行熱處理時，容易有戴奧辛生成之疑慮。土壤陽離子交換容量介於 2.02~2.86 cmol/kg，即每公斤土壤可吸附 2.02~2.86 cmol 陽離子，相對少於黏質土壤。土壤中之有機質是陽離子交換容量和土壤 pH 緩衝能力的來源之一。相較於一般土壤，由於污染土壤屬砂質土壤，有機質含量並不高，介於 3~4%，有機質表面易帶負電而吸附帶正電荷之污染物或金屬離子，故離子態汞亦可能吸附於土壤顆粒表面，而有機污染物通常不帶電或是帶正電荷，故有機碳含量高之土壤，雖有利於吸附土壤中之重金屬，卻不利於土壤有機質吸附帶負電之有機污染物。此外，過高的有機質含量，在熱處理過程中容易有焦油的形成。

實驗室批次實驗及模組實驗所使用之污染土壤中戴奧辛濃度分別為 160,049 及 114,262 ng I-TEQ/kg；總汞濃度分別為 532.7 及 435.3 mg/kg；五氯酚濃度分別為 12.421 mg/kg 及 9.353 mg/kg。

污染土壤中戴奧辛之毒性來源均以 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、OCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 及 OCDF 為主，且 PCDDs 佔總 I-TEQ 毒性當量濃度的 55% 以上。在質量濃度分佈方面，兩種試驗土壤中戴奧辛的質量組成均以 OCDF 與 OCDD 為主要化合物，PCDDs 佔總質量濃度的 65% 以上。

(二) 實驗室批次熱裂解試驗成果

本計畫在執行連續熱裂解模組試驗之前，先於實驗室進行批次熱裂解效能試驗，藉此初步掌握適當之熱裂解操作溫度，並了解氣體組成條件對土壤中各種污染物的脫除效率及破壞效率之影響。圖 2 為實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖，實驗參數包含氣體組成、操作溫度及添加劑等影響。

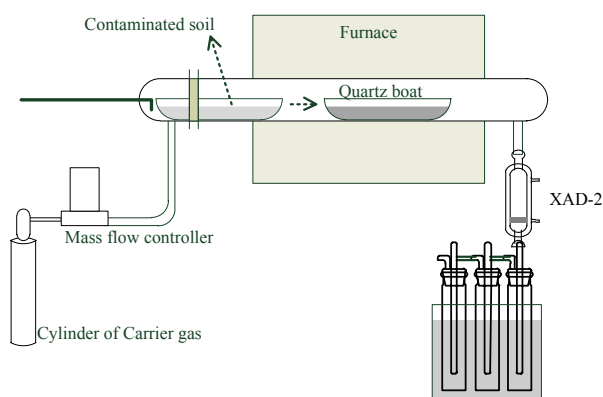


圖 2 實驗室批次熱裂解實驗設備配置圖

試驗結果指出當操作溫度增加，污染物去除效率亦隨之提昇，但在 30 分鐘之測試時間內，操作溫度需達 600°C 以上，始可確保處理後之土壤中各污染物濃度符合法規標準。

在添加劑的影響方面，添加 NaOH 可顯著提昇有機污染物（戴奧辛及五氯酚）的去除效率；但 NaPH_2O_2 則會造成去除效率下降，推測可能原因在於 NaPH_2O_2 的添加造成顯著的土壤結塊，進而造成結塊後的土壤內部污染物不易被脫附或均勻受熱，進而導致去除效率下降。

(三) 連續熱裂解模組處理效能試驗

探討在不同操作溫度及處理量下，對污染土壤中之戴奧辛、五氯酚及汞之去除效率。基於實驗室試驗結果，在溫度方面選擇 $500\sim 750^{\circ}\text{C}$ 之間進行測試，進料量控制在 $2.0\sim 3.0\text{ kg/hr}$ ，隨著進料量的增加，土壤的停留時間隨之減少（ $33\text{ min} \rightarrow 22\text{ min}$ ）。然而溫度仍是主要的影響參數。當進料量為 2.0 或 2.5 kg/hr 時，操作溫度需達到 600°C 以上，始可確保整治後土壤中戴奧辛及汞濃度符合法規標準；若進料量提昇至 3.0 kg/hr ，則操作溫度需進一步增加到 700°C 以上，土壤中之污染物才得以去除。

若比較污染土壤、處理後土壤及排氣中 17 種急毒性戴奧辛化合物之濃度分佈百分比，相較於污染土壤中之物種分佈，處理後土壤及排氣中的 7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔之毒性分佈比率明顯降低；反之，4~6 氯之戴奧辛物種分佈比率則有上升之趨勢，顯示熱裂解過程中戴奧辛有明顯的脫氯現象。此外，在 $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ 條件下，對戴奧辛的破壞效率雖可達 90% 以上，但部份因高溫氯化而未破壞的戴奧辛仍造成排氣中高達 4000 ng-TEQ/Nm^3 以上的戴奧辛濃度，故在連續熱裂解實場應用中仍需要完善的空氣污染防制設備才能進一步去除戴奧辛等污染物質。

(四) 空氣污染防制設備效能測試

於本研究中採用袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性炭吸附系統作為空氣污染控制流程。袋式集塵器主司粒狀物去除，驟冷塔主司汞去除，而活性炭吸附則吸附氣流中之殘餘污染物質。

袋式集塵器在 150°C 之操作條件下，可有效捕集來自連續熱裂解系統之粒狀污染物質，使其排氣粒狀物濃度穩定維持在 3 mg/Nm^3 以下。

驟冷塔效能試驗方面，由圖 3 之結果顯示廢氣在驟冷塔的停留時間愈長對戴奧辛、五氯酚的去除效率隨之增加，驟冷塔對各項污染物的捕集以總汞的去除效果最為明顯，次之為五氯酚及戴奧辛物種。由於戴奧辛及五氯酚均為脂溶性有機污染物質，故易附著於焦油上，而五氯酚相較於戴奧辛而言具有較高的極性及水溶性，導致戴奧辛與焦油的去除效率具有較高的相關性。總汞方面，由於元素汞（俗稱水銀）在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重高，在相對較長的停留時間下，氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞粒，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，本計畫進行連續熱裂解模組試驗期間，均在冷凝液中發現汞珠的存在。

在流動床式活性炭吸附塔效能試驗方面，本研究採用 3 層活性炭床設計，使用球狀活性炭作為吸附材料。試驗結果顯示在室溫（ $28\sim 32^{\circ}\text{C}$ ）、空間流速 $3918\sim 8489\text{ hr}^{-1}$ 下，經過 27.5 小時之操作後，熱裂解模組出口尾氣中戴奧辛濃度仍控制在 0.1 ng-TEQ/Nm^3 以下，總汞濃度亦降至 $50\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$ 以下，均符合法規管制標準。但第 2 層在經過 14 小時的操作後，戴奧辛濃度已超過 0.1 ng-TEQ/Nm^3 ；23 小時的操作後，總汞濃度也超過 $50\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$ 。由此推論活性炭床更新率以每天更新一層活性炭吸附床是最為可靠的操作條件，即表示流動床的質床更新率為 2.5 cm/day 。此外，由於原土污染物質濃度高且變動性大，因此床高需加上約 20% 安全係數，以避免貫穿發生。

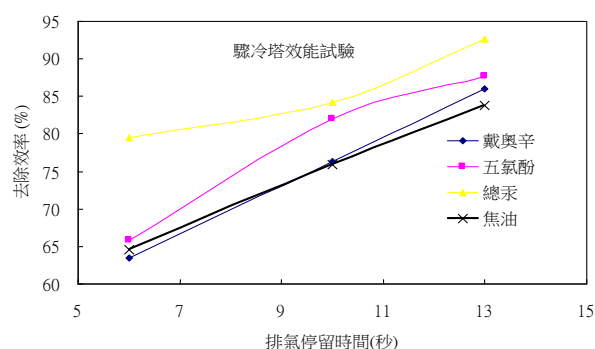


圖 3 驟冷塔在不同排氣停留時間對各項污染去除效能

(五) 活性碳再生系統

本研究建立活性碳再生系統，採流動床式理念設計，活性碳吸附床中的球狀活性碳因重力往下移動至再生系統中，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再將活性碳返送吸附塔循環使用。再生前之活性碳汞濃度高達 4065 mg/kg，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99% 以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

(六) 冷凝液中污染物濃度

冷凝液必須藉由水力離心器將液態汞分離出來，驟冷塔的總汞的回收率介於 84~92% 左右，元素汞佔總汞的 95% 以上，其他則以硫化汞型式存在。在冷凝液分析方面，在戴奧辛濃度介於 36~44 ng-TEQ/L；五氯酚濃度介於 35.3~42.4 μ g/L 及總汞濃度介於 2.3~3.6 mg/L 之間。

(七) 污染物流佈及質量平衡

本文以 750°C 為例，在污染土壤整治速率 2 kg/hr 之條件下，計算污染物於本研究之模組「連續熱裂解系統暨空氣污染防制設備」各進、出口之 PCDD/Fs 毒性流率、PCP 及汞之質量流率。圖 6 繪出各污染物之毒性或質量流率分佈圖。入口 PCDD/Fs、PCP 及汞之輸入流率分別為 2.29×10^5 ng-TEQ/hr、 1.87×10^6 ng/hr 及 8.71×10^5 μ g/hr。污染土壤中有機物經過連續熱裂解的高溫處理後，PCDD/Fs 及 PCP 被有效破壞分解，故整治後土壤之 PCDD/Fs 及 PCP 出流比率僅佔總輸入量的 0.11% 及 0.055%。但污染土壤中之重金屬汞僅能透過高溫脫附，進而產生含高濃度汞蒸氣之氣流，於本研究中採用自主研發之冷凝器經證實可有效捕集/冷凝氣流中之氣相汞，且因高溫無氧裂解之環境下，汞化合物會行還原途徑形成大量元素汞蒸氣，經冷凝器收集後，與凝結水共同被收集，但因元素汞不易溶於水且內聚力強，隨著收集時間的增加，冷凝液中的元素汞逐漸聚成汞滴，其存在可透過肉眼即可清楚觀察，不僅顯示污染土壤中汞污染之嚴重性，亦突顯本團隊自行研發之冷凝系統的高效汞回收能力。再者，因元素汞會自行聚集並沉於水中，故極易與凝結水進行分離，最後的出流水中汞質量流率百分比已趨近於 0，而大部份的汞皆以元素態 (Elemental mercury) 被分離與收集，由圖中可知汞回收率可達到 80% 以上。在排氣方面，在空氣污染控制設備的有效去除後，經排氣釋放至大氣中之污染比率皆趨近於 0。

在質量平衡方面，可將整治後土壤、袋式集塵灰、冷凝液及排氣之各污染物流率加總後得

到。在有機物方面，因受高溫破壞分解，故質量平衡皆低於 0.2% 以下。而汞因無法破壞，故經冷凝器的有效收集後，整體之汞質量平衡達 81.1%。

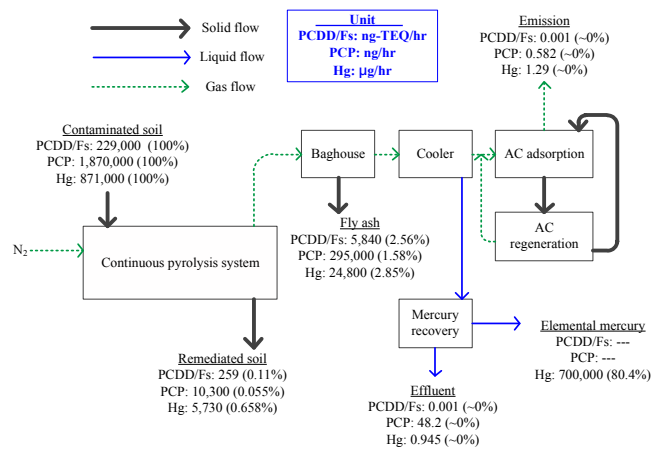


圖 6 污染物之毒性或質量流率分佈圖

(八) 能耗及成本分析

為進一步了解模組對土壤整治之效能，本研究分別探討土壤整治之耗能及操作成本，以供未來模組操作或實廠化設備操作之參考。以下列出能耗及成本分析計算所需之參數及假設：

1. 系統啟爐功率：9.24 kW
2. 系統穩定操作功率：3.41 kW
3. 最大土壤處理量：2 kg/hr
4. 電價：NT 4.5 元/kWh
5. 碳排放係數：0.536 kg-CO₂/kWh
6. 每週啟爐乙次 (30 min)、操作 120 hr (5 天)
7. 每年操作 50 週
8. 系統初設成本：NT 400,000 元
9. 系統使用年限：7 年

經上列之參數及假設條件逐步計算後，在能源效益方面，考量到其它低功率設備 (攪拌馬達、質流控制器及抽氣馬達等)，假設佔總能耗的 30%。透過各設定條件計算得到本研究使用之連續熱裂解模組暨空氣污染防制設備之每週能耗 (完整起停爐程序) 為 538 kWh，處理每公噸土壤需約電力 2241.5 kWh。若進一步考慮電力消耗所造成之碳排放量，則處理每公噸土壤約產生 1201.5 kg-CO₂ 之碳排放。

在成本效益方面，分別考慮設備折舊率、設備維護、保養與維修等項目後，計算得到本研究連續熱裂解模組暨空氣污染防制設備之年處理量約 12 ton/year，年操作成本約 NT 222,731 元/year。將兩者相除後可得土壤單位整治成本為 NT 18,561 元/ton (~USD 619 元/ton)。相較於實廠規模之熱脫附技術及玻璃化技術 [1]，本研究之小型模組整治成本較高，其原因在於表中所列皆為大型實廠，單位處理量大，故可有效降低單位成本；

再者，一般土壤污染場址多是單一化合物或型態相似之污染物污染所造成，但在本研究之污染土壤同時被物化性質穩定的 PCDD/Fs 及揮發性高之重金屬汞所污染，為求將 PCDD/Fs 與汞於短時間內有效地分別予以破壞與脫附，本研究使用之熱裂解操作溫度亦較一般文獻為高，進而顯著提高耗能之成本。若能將本研究所使用之模組放大至實廠規模，並維持其穩定操作，應可進一步降低污染土壤之單位處理成本。本節之計算結果僅供參考。

五、結論

1. 實驗室批次熱裂解試驗結果顯示污染土壤中戴奧辛及五氯酚的去除效率隨著熱裂解模組操作溫度的提升而上升。在高於 600°C 之操作溫度下，土壤中各污染物之殘餘濃度皆符合法規標準。
2. 連續熱裂解模組試驗結果指出當處理量為 2 及 2.5 kg/hr（停留時間分別為 33 及 26 分鐘）時，經 600°C 處理後之土壤中戴奧辛及總汞濃度皆低於法規標準（戴奧辛 <1000 ng-TEQ/kg；汞 <20 mg/kg）。
3. 當污染土壤輸入率為 3 kg/hr 時（停留時間 22 分鐘），則熱裂解操作溫度則需達 700°C，始可有效去除污染土壤中之各項污染物。
4. 空氣污染控制設備經測試後證實可有效過濾粒狀污染物、吸附戴奧辛及五氯酚並冷凝回收汞及其化合物。
5. 經計算得到本模組處理每公噸土壤約消耗電力 2241.5 kWh，整治成本為 NT 18,561 元/ton（~USD 619 元/ton）。
6. 研究成果證明連續熱裂解系統暨空氣污染防治設備之開發有助於整治該類污染土壤，並提昇我國整治技術層級。

六、參考文獻

- [1]. USEPA (1995), EPA-542-R-95-001.

建構自動化及專利化之實場規模現地電動力系統

-應用於整治鉛污染農地

To develop an automatical and patentable in-situ electrokinetics system in real-scale application for remediating Pb contaminated agricultural land

章日行¹ 賴詠章² 黃晨漢¹

¹朝陽科技大學環境工程與管理系

²高群環保工程有限公司

*Email:changjh@cyut.edu.tw

中文摘要

本計畫依據去年的成果進行 CEEK 系統改進，企盼藉由本計畫建構更具市場性的現地電動力法技術。本試驗經過 100 天的鉛污染土壤整治，結果與計畫目標對應後可以歸納以下若干結論：1.本計畫確實建構一組 CEEK 專用的密閉式不透水渠道，克服操作液的循環量受天候影響的問題，同時避免長久操作渠道變形問題。2.本計畫確實建構 CEEK 可重複使用的密閉式不透水渠道。此渠道可於整治後重複再使用，以利未來實際工程上節省初設成本 3.本電動力系統 CEEK 在近實場規模操作下，土壤的 pH 值及導電度維持在中性及穩定的狀態，呈現本系統對土壤衝擊低。4.本電動力系統 CEEK 在近實場規模操作下，系統電流及電壓維持在穩定的狀態。同時，系統溫度接近大氣氣溫，呈現本系統的穩定性佳。5.本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復肥力。

關鍵詞：鉛污染土壤、電動力法、實場整治

Abstract

This project was proposed to improve the CEEK system based on the results from last year. We hope to establish the CEEK technique to meet the market requirements. After 100-day remediation for lead contaminated soils by the CEEK, several conclusions can be drawn: 1.A closing and uninfiltreated channel for the CEEK was constructed successfully, which avoids the weather effect and deformation problem during the long-term operation. 2. A reusable channel for the CEEK was constructed, which can be reused and save the initial cost. 3. The pH and electrical conductivity of soils could

maintain neutral and stable situation, which indicated the little impact on soils under such CEEK process. 4. The electrical current and voltage could maintain stable situation, which presented the great stability of the CEEK process. In addition, the temperature of operational solution was close to atmospheric temperature. 5. The fertilizerbility of the treated soils was slightly less than that of the untreated soils. This means the addition of fertilizer is necessary

Keywords: Pb contaminated soils; Electrokinetics; Real-scale remediation

一、緣由與目的

本計畫研究團隊於 100 年及 101 年分別獲得環保署補助「以模場規模之電動力法及植生技術復育現地鉛污染土壤之研究」計畫及「以近實場規模之現地電動力技術整治鉛污染農地之研究」計畫，分別針對台中縣及南投縣某鉛污染農地進行電動力法整治試驗，在 100 年的計畫中，本團隊採用的現地規模電動力法(CEEK)處理 1.0mL x 1.0mW x 0.2mD 鉛污染農地土壤，經過 2 個月處理，平均土壤鉛濃度可從 7,190 mg/kg 降至約 2,050 mg/kg，平均去除鉛污染效率約高達 72%。在 101 年的計畫中，試驗規模放大至 5.0mL x 1.0mW x 0.2mD 鉛污染農地土壤，經過 2 個月處理，平均土壤鉛濃度可從 7,246 mg/kg 降至約 2,612 mg/kg，平均去除鉛污染效率約約達 64%。結果顯示循環加強式電動力法(CEEK)處理鉛污染農地土壤具有相當的整治效率，同時具有實際的可行性。但電動力法 CEEK 在推廣上仍有強化的必要，例如：操作液的穩定性及污染鉛電鍍於極板的改良。有鑑於前述理由，本計畫擬建構自動化之實場規模現地電動力系統，並將其應用於整治

鉛污染農地，進一步探討相關 CEEK 實際運用的問題及成本。

國內外對於電動力法去除土壤中重金屬污染物的研究已有多數成果，在國外方面如：Li et al. 研究團隊証實電動力法針對 Pb, Cd 和 Cr 在砂質土壤中的移除效率十分良好[1]；Hansen et al. 則針對多種重金屬污染的土壤進行研究[2]；Sah and Chen 的研究中則針對人工植入 Cd 和 Pb 污染的土壤進行整治復育二組皆獲得不錯之結果[3]。國內亦有許多有價值的電動力法研究，例如：楊金鐘教授等利用不同酸及萃取劑針對鉛污染土壤進行處理[4]；袁菁教授等運用電動力法去除土壤中的砷污染[5]；翁志煌教授等研究電動力法去除土壤中的六價鉻污染[6]，上述研究針對電動力法對不同重金屬污染土壤的去除效率及去除機制各有其豐碩研究成果，但其試驗樣品皆為人工配置污染土壤且僅有實驗室規模，在實際應用上，仍有許多待了解與克服的問題存在。即使國際上已有公司進行實地試驗，如 Geokinetics (The Netherlands) 及 Electrokinetics, Inc., (Baton Rouge, LA) [7]，但由於重金屬成分與土壤性質各地差異極大，技術直接輸入常導致失敗，仍無法直接運用於台灣的污染場址。因此，電動力復育技術的在地化更顯得重要。

本計畫為「以近實場規模之現地電動力技術整治鉛污染農地之研究」的成果延伸，本次以克服工程上操作問題及申請國際專利為主，同時再次驗證本技術對於鉛污染農地的效益。雖然本技術目前對於台中及南投兩處鉛污染農地具有顯著的去除效率，操作成本也相當低廉。但仍有需要強化的空間，其包括：

1. 操作液的循環量受天候影響甚鉅：日照蒸散 CEEK 的操作液，使得每天須派人補充之，造成實際應用的不便。而雨天會稀釋操作液的濃度，即使加蓋塑膠帆布仍受大雨或颱風影響。
2. 循環渠道日久變形：近實場規模計畫中，以木板及防水漆製作的循環渠道，受土壓及試驗期間的踐踏，逐漸變形而發生操作液的滲漏。
3. 回收鉛於陰極板的電鍍條件：由於鉛與 EDTA 的錯化物須經較高的電壓及較長時間電鍍，才能將土壤中的鉛電鍍於陰極板的表面，相關條件仍須釐清。
4. 極板排列方式：近實場規模計畫中，為節省電極板材料用量，其極板排列方式有別於模場試驗的排列方式，結果顯示不同極板排列方式會造成影響。

有鑑於前述論點，本計畫的研究目標涵括：

1. 建構 CEEK 專用的密閉式不透水渠道，克服操作液的循環量受天候影響的問題，同時避免長久操作渠道變形問題。
2. 建構 CEEK 可重複使用的密閉式不透水渠道。此渠道可於整治後重複再使用，以利未來實際工程上節省初設成本。
3. 建構 CEEK 操作液自動添加系統，其可自動保持操作液的循環量，進而降低人力操作，有效降低操作成本，使本技術更具市場競爭力。

二、材料與方法

圖 1 為電動力法(CEEK)整治鉛污染農地現場安裝示意圖，其包含俯視圖。圖中顯示於污染現地挖掘 5 座環繞區域(每一座皆為 1 公尺 x 1 公尺之正方形)，由於鉛污染的深度約為 20 公分以內，因此，現地處理深度以 25 公分為原則(如側視圖所示)。每一區塊外圍挖掘一環繞區域的渠道寬為 20 公分(以 PVC 材料進行黏合成一密閉管道，使得操作液不致洩漏，也不受天氣影響)，其作為操作液儲存區(含螯合劑之緩衝溶液注入儲區，即電解質的濃度為 0.01M 碳酸鈉與 0.01M EDTA- 2 鈉鹽)，以其中兩對邊分別為陽極(石墨)與陰極(不銹鋼)區交互安置，將電極懸置於儲區並連接電源供應器，並以泵浦將陽極區操作液抽送至陰極區，形成一 pH 中和之循環系統。

本團隊設計一不透水夾層同前計畫。本設計採用一 PP 材料製成的板框，以棉布包覆透水性低的土壤(陶土+農地土壤)，一方面可降低透水性以維持電動力系統長時間操作，另一方面促使電滲透順利穿過土樣區，同時讓土樣區的電場分佈均勻。試驗條件以過去本團隊模場實驗數據分析後之最佳操作參數為初始實驗值(例如：電壓梯度為 1.0 volt/cm)，進而隨時調整之，試驗期間除紀錄天候情況外，監測資料包括：量測土壤中鉛污染物濃度、土壤溫度、操作液中鉛污染物濃度、操作液中螯合劑濃度、操作液 pH 值、土壤 pH 值、土壤含水率及電流等，進而依上列數據分析電動力法(CEEK)之鉛去除污染效益並進行鉛質量平衡的評估。

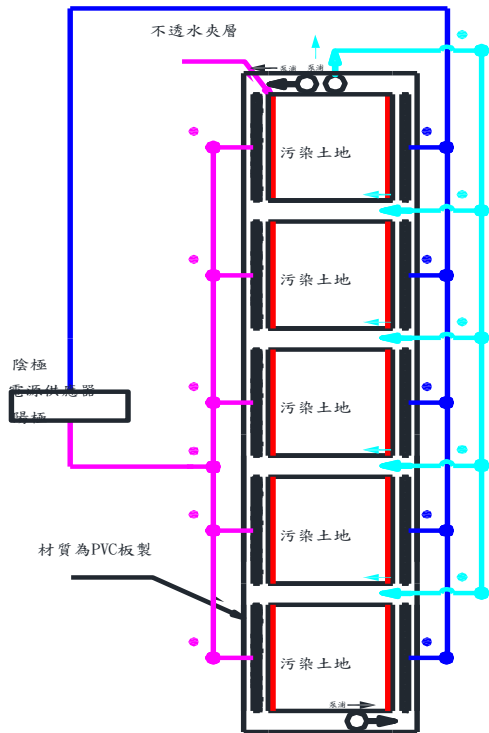


圖 1 CEEK 整治鉛污染農地現場安裝示意圖

圖 2.為電動力法(CEEK)系統裝配完成的完工情形。特別注意的是，電動力系統以穿孔方式連通操作液區及處理樣區，進而促進電滲透流移除土壤中鉛。



圖 2 CEEK 整治鉛污染農地現場系統圖

三、結果與討論

電動力法試驗前先進行採樣位置土壤的物化特性及鉛污染濃度全量，土壤 pH 值趨近於中性（介於 6.9-7.1 之間）、土壤有機質約為 6-7%，而鉛污染濃度分佈為 6,488-8,378 mg kg⁻¹，陽離子交換能力約介於 3.0-3.08 cmol kg⁻¹。後續施作電動力法後，每隔一段時間即進行土壤採樣以進行分析比較。

3.1 電動力法(CEEK) 現地整治設施組裝與操作問題

圖 3 為電動力法(CEEK) 現地整治鉛重金屬污染場址圖，本試驗開始先進行滲漏測試，測試期間發現，試驗單元中的操作液迅速流失，操作液經過 1 天的置放，於隔天即流失約 3/5 的操作液。多次測試皆發生同樣情形。圖 3.3 為電動力法(CEEK) 現地操作單元操作液流失狀況圖，由圖可知，CEEK 不透水夾層必然出現滲漏現象。經過原因探討與簡易黏土之透水性試驗，操作液的流失應該是包覆不透水黏土的棉布所導致。由於棉布吸收操作液，經過土壤毛細作用傳送至試驗區土壤，因此而流失。有鑑於此，本團隊重新組裝不透水夾層，經過改善後已大幅改善操作液流失情形至每天約 100 公升。



圖 3 電動力法(CEEK) 現地操作單元操作液流失狀況圖

圖 4 為電動力法(CEEK) 整合離子交換樹脂法整治圖，土壤中移除的鉛雖然部分能夠電鍍於陰極板。但是依據去年度試驗結果發現，主要移除的鉛仍留存於操作液之中，其可能於循環系統中再次進入土壤區，進而降低土壤鉛濃度的去除效率。在去年度試驗中，於處理時間至第七天時，確實土壤中的污染物有下降的趨勢，但隨著操作時間至第 14 天，第 3 區土壤中的污染物有稍為上升的趨勢，其可能是操作液不斷循環，將部分移出土壤的鉛重新迴流進入污染土壤中所導致。有鑑於此，本年度計畫將 CEEK 結合離子交換樹脂法以提升鉛的去除效率，同時有利計算鉛的質量平衡，進而確定本系統的去效率。

以上 CEEK 系統經過約 4 個月的試驗，試驗期間仍需不斷添加操作液，其顯示本系統雖然達到若干目標，但仍有改進空間。這些目標包括：1.建構 CEEK 專用的密閉式不透水渠道，克服操作液的循環量受天候影響的問題，同時避免長久操作渠道變形問題。2.建構 CEEK 可重複使用的密閉式不透水渠道。此渠道可於整治後重複再使用，以利未來實際工程上節省初設成本。檢視本

CEEK 系統與計畫目標可得知，本系統雖然達到"密閉式不透水渠道"的目標，但仍有操作液滲漏到土壤中，同時循環蒸發水量可能相當可觀，其造成每天仍需添加約 100 公升的操作液。但是，與去年的系統比較(每天添加約 300 公升)，本 CEEK 系統已大幅改善。此外，本 CEEK 系統經試驗後，整體外觀皆無破損狀況，應可重複使用。



圖 4 電動力法(CEEK) 整合離子交換樹脂法整治圖

3.2 電動力法(CEEK)整治鉛重金屬模場試驗 100 天成果

圖 5 為污染土壤 pH 隨操作時間變化圖，本試驗隨著時間進行 100 天，分別於每周採取靠近陽極與陰極區域的污染土壤進行分析。由圖可知，運用電動力法 CEEK 可保持處理土壤之 pH 約於中性範圍(pH 8-9)，並沒有一般電動力整治法土壤酸化的情況。其穩定的原因可歸因於操作液的高 pH 緩衝能力及循環系統。由於操作液主要為 0.01M 碳酸鈉所調製，因此少量的酸鹼量加入對 pH 的影響不大。此外，電動力法的陽極端通常因電解水產生大量的酸(H^+)，陰極端通常因電解水產生大量的鹼(OH^-)，本系統 CEEK 藉由連通陽極與陰極儲槽，並採用循環輸送泵將其酸鹼中和。因此，即使試驗規模由實驗室放大到模場規模，本系統的 pH 仍可穩定於中性範圍。如此的操作情況與前兩年的土壤 pH 變化一致。

圖 6 為污染土壤導電度隨操作時間變化圖，對於土壤的導電度一開始尚稱穩定，無論靠近陽極或陰極土壤皆逐步上升的趨勢(約達 $3,000 \mu S/cm$)。此現象與過去兩年的情況不同(過去的數據顯示：隨著操作時間增加而維持穩定，約在 $300-600 \mu S/cm$)。在 pH 穩定的情況下，土壤導電度增加應歸因於土壤中含水率的增加。試驗期間顯示污染土壤含水率一開始約控制在 10% 左右，但是由於污染鉛濃度並未逐步降低，我們懷疑電滲透流不足所導致，故持續增加土壤含水率(在污染土壤表面直接澆上操作液)，透過增加土壤含水率可增加電滲透流，進而增加鉛去除率。因此，污染土壤含水率持續增加至 50%，也因為

土壤中含水率增加，其土壤孔隙水實際上為高濃度操作液(0.01M 的碳酸鈉)，因而導致污染土壤的導電度逐步上升。

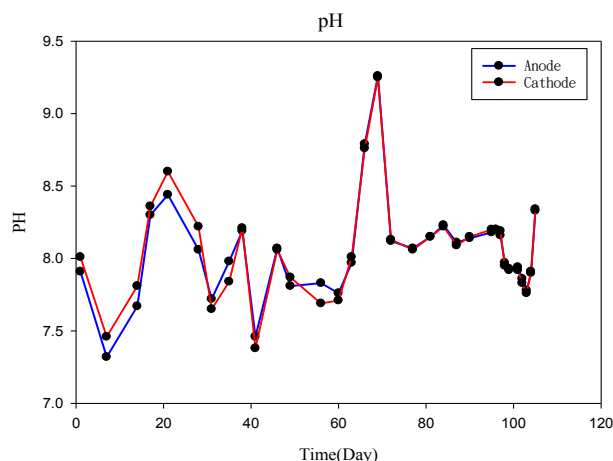


圖 5 污染土壤 pH 隨操作時間變化圖

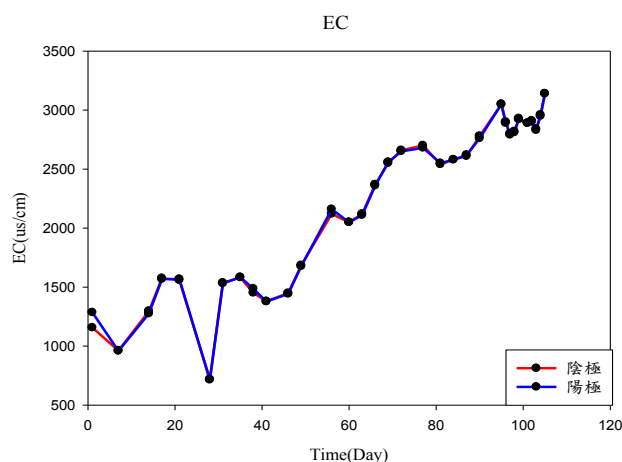


圖 6 污染土壤導電度隨操作時間變化圖

圖 7 為電動力法整治鉛污染土壤 100 天的濃度變化圖，由圖可見，土壤中鉛濃度並未隨著處理時間增加而降低，經過 100 天處理，5 個區的土壤鉛濃度平均去除效率皆無變化。以去年計劃結果比較，去年 63 天的整治約可達 64% (由 $7,246 mg kg^{-1}$ 降至約 $2,612 mg kg^{-1}$)，土壤中的污染物呈現持續下降的趨勢，該鉛濃度已接近管制標準 $2,000 mg kg^{-1}$ 。但是今年的鉛整治試驗，就去除率而言是失敗的。本系統與去年不同之處在於新增 1 座陽離子交換樹脂桶，計畫預期從土壤移除的鉛能夠交換留存於樹脂中，進而探討鉛於系統中質量平衡的狀況。實際上，在初期操作發現鉛去除不佳時，團隊先是增加土壤含水率，效果仍不明顯，繼而增加電壓梯度，甚至調整不透水層，最後仍無功而返。目前，傾向離子交換樹脂可能吸收 EDTA 導致操作液失去螯合土壤鉛的機會，造成無去除效果。基於上述原因，目前將離子交換樹脂移除，以去年操作模式進行整治，其結果可在期末報告修正稿中呈現。

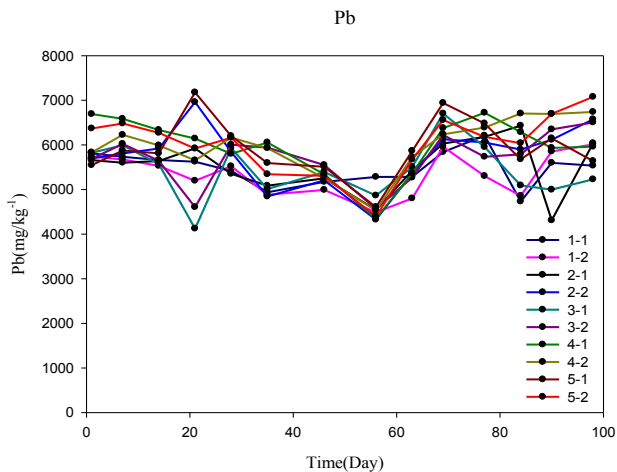


圖 7 電動力法整治鉛污染土壤濃度變化圖

3.3 土壤肥力試驗分析

由於本試驗土壤屬於農地，保持土壤肥力亦為本試驗重點之一。雖然本電動力法已盡量降低對土壤肥力的衝擊，但土壤經整治後必然導致土壤肥力改變，因此本試驗針對處理後土壤進行肥力試驗分析，藉以瞭解本系統對土壤肥力之影響。其分析的項目包括：交換性陽離子(K, Ca, Mg, Na)、微量元素 (Fe, Mn, Zn, Cu)、有效磷。對照土壤養分分級表(表 1)，土壤處理前的肥力分級為：過量 (Ca、Mg、K、Fe、OM)，適量 (Mn)，缺乏 (P、CEC)。經過 100 天的處理：過量 (Mg、K、Fe、Mn、OM)，缺乏 (Ca、P、CEC)。由以上數據可見，本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復原有肥力。

四、結論

本試驗經過 100 天污染土壤整治，結果與計畫目標對應後可以歸納以下若干結論：

1. 本計畫確實建構一組 CEEK 專用的密閉式不透水渠道，克服操作液的循環量受天候影響的問題，同時避免長久操作渠道變形問題。
2. 本計畫確實建構 CEEK 可重複使用的密閉式不透水渠道。此渠道可於整治後重複再使用，以利未來實際工程上節省初設成本
3. 本電動力系統 CEEK 在近實場規模操作下，土壤的 pH 值及導電度維持在中性及穩定的狀態，呈現本系統對土壤衝擊低。
4. 本電動力系統 CEEK 在近實場規模操作下，系統電流及電壓維持在穩定的狀態。同時，系統溫度接近大氣氣溫，呈現本系統的穩定性佳。
5. 本電動力整治方法處理後的土壤肥力略降，需要添加適當肥料方能回復肥力。

本計畫執行後立即可行建議如下：

1. CEEK 移除鉛後的含鉛操作液需要另外的重金屬廢水處理系統處理之，才能有效去除土壤中污染鉛。
2. 不透水層為 CEEK 另一關鍵，其攸關滲漏速度及整治效率，建議尋找最適土壤(最適當的透水係數)作為 CEEK 的不透水層。

本計畫執行後中長期建議如下：

1. CEEK 與土木相關的施工法應請求營建工程專業協助，進而建構更適當的 CEEK 整治系統。
2. 應將本 CEEK 系統運用於其他種類的污染土壤(包括不同重金屬種類，不同場址)，以擴大整治應用面。

五、參考文獻

- [1]. Li Z, Yu JW and Neretnieks I, (1997) *J Hazard. Mater.*, 55: 295-304.
- [2]. Hansen HK, Ottosen LM, Laursen S and Villumsen A., (1997) *J Chem. Technol. Biotech.*, 77: 67-73.
- [3]. Sah JG, and Chen JY, (1998) *J Hazard. Mater.*, 58: 301-315.
- [4]. Yang CCG and Lin SL, (1998) *J Hazard. Mater.*, 58: 285-299.
- [5]. Yuan C and Chiang TS, (2007) *Chemosphere*, 67: 1533-1542.
- [6]. Weng CH, Lin YT and Kao, CM, (2007) *J Hazard. Mater.*, 149: 292-302.
- [7]. Wang J, Tian B, Olsen C, and Yarnitzky K, (1999) *Analytical Chim. Acta*, 358: 429-436.

以綠能作物復育重金屬污染土壤之可行性研究 (第二期) The Feasibility for Heavy Metal Contaminated Soil Remediation by Green Energy Crops (II)

¹程淑芬(Shu-Fen Cheng) 、²陳國霖(Guo-Lin Chen) 、³林聖杰(Sheng-Jie Lin) 、⁴賴琦穎(Chi-Ying Lai) 、
⁵陳家榮(Jia-Rong Chen)

¹ 朝陽科技大學環境工程與管理學系 Department of Environmental Engineering and management,
Chaoyang University of Technology
*Email:shufen@cyut.edu.tw

一、中文摘要

國內有相當多的污染農地地處偏遠，土地利用率高，污染對週遭環境之影響風險亦不大，投入經費積極整治，其必要性實屬不高。隨著化石原料的日漸耗竭，綠能作物所提供之生質能源是一種綠色、環境友善的再生能源。針對重金屬污染農地若能結合綠能作物推動植生復育技術，不僅可達到褐地再利用，提供更多生質能源產量，也可以經濟有效率的方法達到污染土壤整治的目的。本計畫以七種能源作物，於鉛污染場址進行現地栽種試驗，研究目的包括：一.了解植生復育過程植體、土壤鉛含量及土壤中鉛鍵結型態之時間序列變化。二.評估各種作物在鉛污染土壤中之產量及鉛吸收能力。三.菌根菌對作物生長、鉛吸收能力之促進作用。

關鍵詞：土壤污染、能源作物、植生復育、鉛

Abstract

In recent years, remediating farm land contaminated by heavy metals has been actively undergoing in Taiwan; however, it is not practical and cost-effective for remediating the contaminated farm land in remote regions because most remotely located farm land has low application rate, and its contamination poses low adverse impacts on the surrounding environment. The increasing depleted fossil fuel energy source makes it imperative to develop substituted green energy from biomass; green crop may provide environmental friendly and sustainable energy. If heavy metal contaminated farm land can be remediated by growing green crop to be used as green energy, the objectives of remediating the contaminated soil and providing green energy can be simultaneously achieved. In this research, crops that are rich in bio-energy including corn, potato, sugar cane, peanuts, rape, sunflower and Miscanthus floridulus were selected for conducting the growth tests on-site in a lead-contaminated plot located in Nantou

City, Taiwan. The purposes of research include: 1) to know the time series variation of lead content in plants and soil in vegetation process. 2) to evaluate the energy yield of various crops in the lead contaminated soil. 3) The promotion and optimal conditions of mycorrhiza fungi for plant growth and lead absorptibility.

Keywords: Soil contamination; energy crop; phytoremediation; lead

二、緣由與目的

近年來國內積極推動土壤污染的預防與整治工作，目前國內對於農地重金屬污染整治多以翻轉稀釋法為主，有些高濃度污染土壤則佐以酸洗法或固化法。雖然整治成效卓越，但從整治經驗中也逐漸感受到發展綠色整治技術的重要性。雖然目前翻轉稀釋法所需經費相對較低，但國內有相當多的污染農地地處偏遠，原本土地利用率高就不高，且其污染對週遭環境之影響風險亦不大，投入經費積極整治，其必要性實屬不高。此外，目前國內對於食用作物農地土壤重金屬管制標準，在鎘方面為 5 mg/kg；鉛為 500 mg/kg。但近年台灣有相當多的案例發現，土壤中重金屬含量符合管制標準，但其所生產之作物如稻米、花生，其重金屬含量卻有無法符合蔬果植物重金屬限量標準的情形。

隨著化石原料的日漸耗竭，新能源的開發是全世界共同努力的目標，隨著日本福島核災事故的慘痛教訓，世界各國之能源政策不再以發展核能為目標。開發安全、綠色及環境友善的再生能源將是未來的發展重點。台灣能源短缺，大多仰賴進口，面對全球性的石化能源枯竭問題，必須更積極開拓新的替代能源。綠能作物所提供之生質能源是一種綠色、環境友善的再生能源，目前世界已有相當多的國家積極投入開發。台灣早期以農立國，近年在行政院農委會的推動下也開始著手進行能源作物的栽種試驗(賴，2007)。台灣可耕地資源有限，綠能作物的推動發展未來勢

必將會對糧食作物的生產、需求及價格帶來相當大的衝擊。因此針對不適合栽種食用作物之高重金屬含量農地若能結合綠能作物推動植生復育技術不僅可達褐地再利用，提供更多綠能作物產量，也可以以更經濟有效率的綠色整治方法達到污染土壤整治的目的。

本研究以南投市牛運堀段 28-15 地號受重金屬鉛污染的農地進行綠能作物植生復育模場試驗研究，選擇七種富含生質能源之作物，包括：玉米、甘藷、甘蔗、花生、向日葵、油菜及芒草進行現地栽種。研究目的包括：一. 了解植生復育過程植體、土壤鉛含量及土壤中鉛鍵結型態之時間序列變化。二. 評估各種作物在鉛污染土壤中之產量及鉛吸收能力。三. 菌根菌對作物生長、鉛吸收能力之促進作用。

三、材料與方法

本現地試驗計畫場址位於南投市牛運堀段 28-15 地號，依地籍謄本記載 28-15 地號土地面積 675 平方公尺，實際可栽種面積約 300 平方公尺。場址主要污染源自鄰近的陶瓷工廠，過去因廢棄之含鉛釉料處理不當造成土壤鉛污染。於民國 91 年 7 月 31 日本場址已被環保署公告為土壤污染控制場址。

完成整地與栽種區塊分隔後，進行土壤物理、化學特性量測，土壤物理特性主要分析土壤粒徑分布，藉以了解土壤質地；化學特性包括土壤 pH、CEC、有機質含量分析。粒徑分析方法採用濕式篩分搭配重力沉降方法；土壤 pH 量測依照 NIEA S410.62C 方法取 20 克土壤樣品加入 20 mL 試劑水攪拌混合後，測定水相層之 pH 值。土壤 CEC 測定參照 NIEA S202.60A 醋酸鈉方法，取 4 克土壤樣品先與 1M 醋酸鈉混合，使鈉離子和土壤中可交換的陽離子產生交換後，再以銨離子取代已被吸附的鈉離子。最後以原子吸收光譜儀測定被取代的鈉離子濃度計算出土壤中陽離子交換容量。土壤有機質含量分析採用重鉻酸鉀氧化法(李芳胤，陳士賢，2007)，取 0.5~1.0 克土壤樣品加入過量之重鉻酸鉀與土壤有機質反應，盛餘之重鉻酸鉀再以硫酸亞鐵銨溶液定量，以計算重鉻酸鉀消耗量，並推算土壤有機質含量。

土壤鉛含量測定，先以 XRF 進行篩測，每一種作物栽種區塊採取 6 個樣品，採樣深度以表土 0~15 公分為主。另外每一區塊再採取兩個樣品，依照 NIEA S321.63B 王水消化法進行萃取，搭配原子吸收光譜儀進行鉛含量分析。另外，也進行鉛之鍵結型態分析，分析方法參考 Tessier *et al.* (1979) 及歐盟 BCR (Communities Bureau of Reference) 萃取方法，將土壤中的鉛分為五種型態，分別為可交換態(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 $NH_2OH \cdot HCl$ 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。各萃取液同樣以原子吸收光譜儀進行定量分析。

本研究選擇甘蔗、玉米、花生、地瓜、向日葵、油菜及芒草進行植生栽種試驗。每種作物於栽種前先於栽種區域採取土壤樣品進行重金屬鉛全量及鉛之鍵結型態分析。各種作物於開花期或每隔 2~3 個月進行植體的採樣，每次以亂數隨機方式採取樣品數 3 個以上，分析植體各部位之重金屬鉛含量情形。每種作物每一輪次栽種結束前，以亂數隨機方式採取樣品 3 組以上，將植體區分為根、莖、葉、種子等各部位，乾燥後量測其水分及重金屬鉛含量。另外也採取根圈土壤，分析重金屬鉛含量以及鉛之鍵結型態。透過統計分析，了解各種作物根圈土壤與植體各部位間重金屬之含量關係，並比較重金屬鉛鍵結型態的變化。每一輪植物採收後經翻拌整地，於第二輪植物栽種前，再次進行重金屬鉛全量及鉛之鍵結型態測定，比較鉛全量及各種型態濃度變化情形。

四、結果與討論

向日葵於 102 年 1 月 18 日進行栽種，分為二個品種，一個品種植株較矮小，購自農友公司；另一植株較高大，取自霧峰農試所。向日葵開花時植株高度矮莖之平均高度為 61.5 公分；高莖為 176.5 公分。向日葵開花時植株生質量如表 1 所示，高莖平均每株為 760 克、矮莖為 510 克。向日葵各部位乾基鉛吸收濃度如圖 1 所示。高莖向日葵具有較高的生質量，但其植體中各部位對鉛的吸收濃度有低於矮莖的情形。此外高莖向日葵植株高度達將近 180 公分，容易受風吹而傾倒，需要給予固定。向日葵不適合生長於潮濕的環境，本場址 7~9 月間高溫又經常有大雨，向日葵很容易就腐爛枯萎，建議在此期間可以改種其他較適合的作物。

表 1 向日葵植株生質量

單位：克/株		濕基重	乾基重
矮莖	植株重	510 g	80.0 g
	標準偏差	13.0 g	10.0 g
	樣品數	4	
高莖	植株重	760 g	110 g
	標準偏差	490 g	70.0 g
	樣品數	4	

102 年 1 月 18 日栽種，矮莖 4 月 13 日(86 天)，高莖 4 月 30 日採樣(103 天)

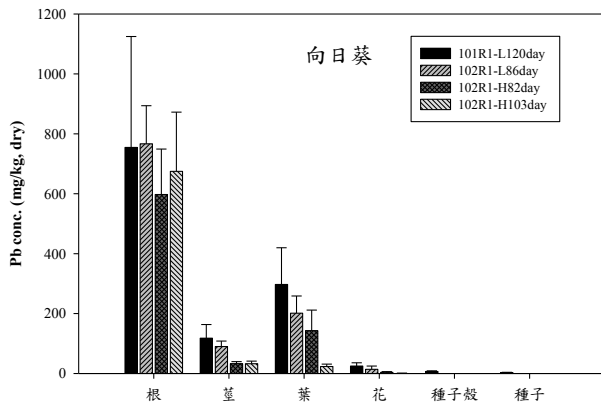


圖 1. 向日葵各部位乾基鉛吸收濃度。第一期(101)第一輪(R1)栽種時間為 100 年 12 月 23 日，於 101 年 4 月 24 日(120 天)採樣檢測。第二期(102) 第一輪(R1)栽種時間為 102 年 1 月 18 日，矮莖於 102 年 4 月 13 日(82 天)；高莖於 102 年 4 月 30 日(103 天)採樣檢測。

本計畫選擇華珍 7 號及長青 1 號兩個品系進行試驗。另外並以華珍 7 號進行菌根菌施用對玉米生長及吸收重金屬鉛之影響進行研究，菌根菌施用濃度分為三組，每組施用量分別為每株添加 3 克、6 克及 9 克。第一輪玉米於 102 年 2 月 26 日栽種，第二輪於 102 年 7 月 16 日栽種。玉米植體各部位生質量及含水率如表 2 所示。各種不同栽種條件下玉米之植株高度與生質量如表 3、表 4 所示。

表 2. 玉米植體各部位生質量及含水率

	鮮重(克/株)	SD	乾重(克/株)	SD	含水率%
根	159.4	14.5	21.8	2.0	86.3
莖	433.5	2.8	83.6	0.5	80.7
葉	175.6	38.6	45.9	10.1	73.8
玉米皮	131.8	21.1	40.3	6.4	69.4
玉米軸	83.5	39.2	29.6	13.9	64.6
玉米粒	306.7	133.9	81.1	35.4	73.6
總量	1290.4	221.0	302.3	64.4	76.6

101 年 6 月 9 日栽種，8 月 31 日採樣，栽種時間 84 天

表 3. 第一輪(R1)玉米植株高度與生質量

	第二期(102)第一輪(R1)				
	長青	華珍	華菌(3g)	華菌(6g)	華菌(9g)
採樣植株數(株)	25	24	15	15	15
平均高度(cm)	205.6	218.7	214.1	209.9	184.2
STDV (cm)	19.1	27.9	19.9	19.7	30.0
平均生質量(克/株)	993	1008	1025	1080	1200
STDV (g)	195	211	250	72	251

102 年 2 月 26 日栽種，102 年 6 月 8 日採樣，栽種時間 103 天

表 4. 第二輪(R2)玉米植株高度與生質量

	第二期(102)第二輪(R2)				
	長青	華珍	華菌(3g)	華菌(6g)	華菌(9g)
採樣植株數(株)	21	22	12	11	10
平均高度(cm)	146.4	179.1	178.2	176.5	176.7
STDV (cm)	30.3	34.9	293.5	28.5	28.4
平均生質量(克/株)	430	582	485	347	414
STDV (g)	140	175	189	137	170

102 年 7 月 16 日栽種，102 年 10 月 7 日採樣，栽種時間 84 天

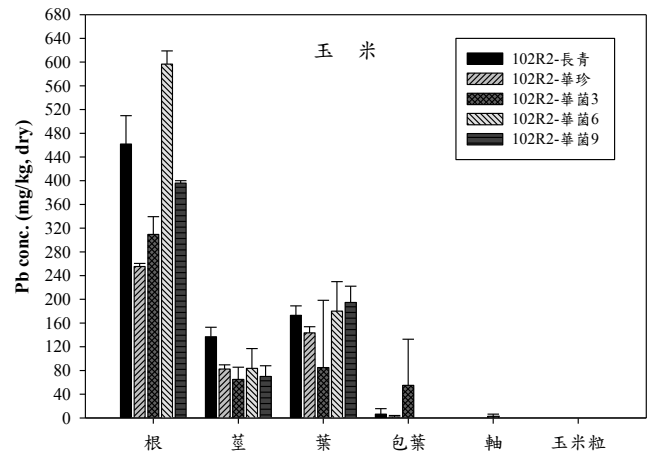


圖 2. 第二輪(R2)玉米植體各部位鉛含量濃度(乾基)。第二輪(R2)栽種時間為 102 年 7 月 16 日，於 102 年 10 月 7 日(84 天)採樣檢測。

植體各部位鉛含量分析結果如圖 2 所示，長青 1 號玉米植株對鉛的吸收含量有較華珍 7 號佳的現象，值得後續再試驗確認。添加菌根菌從第一輪的試驗結果顯示有促進玉米生質量增加的情形；在第二輪發現每株玉米添加 6 克菌根菌對鉛的吸收有最佳的效果。經實際測試玉米的燃燒熱值結果如表 5 所示，每株玉米約可產生 5000 千焦的燃燒熱值；每株玉米約可吸收 40 mg 左右的鉛。

表 5. 玉米燃燒熱值量測結果

	乾重(克/株)	燃燒熱(kJ/g)	燃燒熱(kJ/株)	燃燒熱(kcal/株)
根	21.8	15.76	343.6	82.1
莖	83.6	15.94	1332.6	318.5
葉	45.9	14.87	682.5	163.1
玉米皮	40.3	15.85	638.8	152.7
玉米軸	29.6	16.04	474.8	113.5
玉米粒	81.1	18.87	1530.4	365.8
總量	302.3	-	5002.6	1195.6

花生各部位之生質量如表 6 所示，每株平均乾基生質量約 120 克。植體分析結果如圖 3 所示，根部所含的鉛濃度平均將近 2600 mg/kg；莖部分約為 420 mg/kg；葉部分約為 100 mg/kg；花生殼約為 650 mg/kg；花生仁約為 2.5 mg/kg。經計算結果，每株花生約可吸收 57.6 mg 的鉛。

表 6. 花生植株生質量

	鮮重(克/株)	SD	乾重(克/株)	SD	含水率%
根	15.5	14.7	4.1	3.9	73.5
地上部	392.1	212.6	96	52.1	75.5
花生殼	50	27.6	12.9	7.1	74.2
花生仁	55.4	19.8	22.7	8.1	59.0
總重	513	234	122.4	57.6	76.1

102 年 2 月 26 日栽種，7 月 30 日(155 天)採收檢測

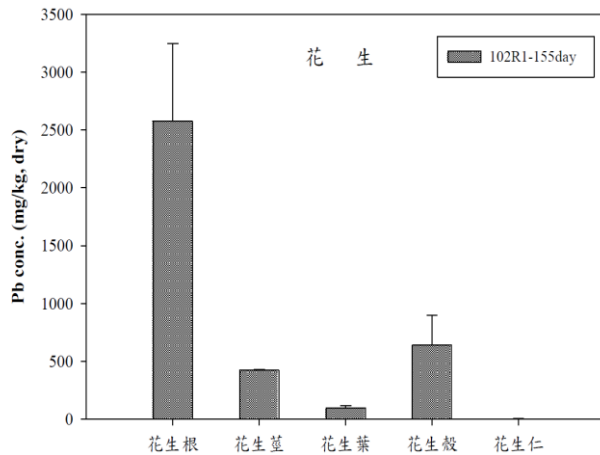


圖 3. 花生乾基各部位鉛含量濃度。於 102 年 2 月 26 日栽種，7 月 30 日(155 天)採收檢測。

油菜於 102 年 1 月 18 日播種，1 月 21 日已見其發芽，但在 2 月初即發現有蟲害問題，在 2 月 25 日進行噴藥除蟲。於 102 年 4 月 19 日採收，植體各部位重金屬鉛含量濃度分析結果如圖 4 所示。

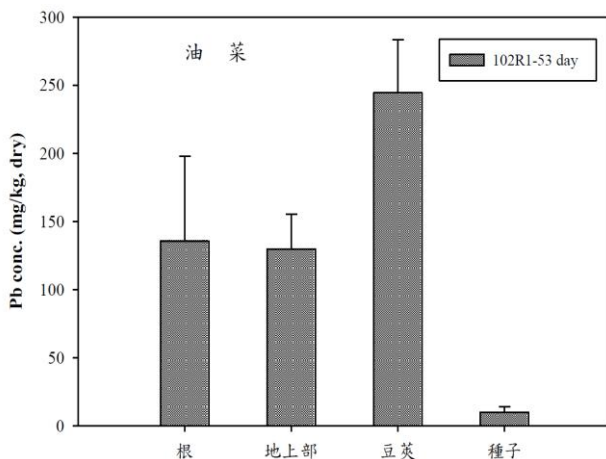


圖 4. 油菜乾基各部位鉛含量濃度。於 102 年 2 月 26 日栽種，4 月 19 日(53 天)採收檢測。

芒草於 101 年 7 月種植，經過 3 個多月後於 101 年 10 月 25 日採樣分析結果，地上部之鉛含量平均約為 80.3 ± 12.0 mg/kg。經過 8 個多月後於 102 年 3 月 12 日採樣分析結果，地上部之鉛含量平均約為 41.8 ± 12.4 mg/kg，每叢芒草之生質量濕基約為 1.5 公斤左右，乾基約為 0.5 公斤，計算結果平均每叢所吸收之鉛量約為 20.9 mg。

表 7. 芒草植株高、生質量及鉛含量

	植株高	鮮植重	乾植重	地上部鉛含量	
單位	cm	(kg/叢)	(kg/叢)	(mg/kg, dry base)	
採樣日期	102.3.12			101.10.25	102.3.12
平均	191	1.40	0.50	80.3	41.8
標準偏差	9.50	0.53	0.39	12.0	12.4
樣品數(株)	5	3	3	3	3

註：植株重為收割 1 叢地上部生質量，種植密度為 1 叢/平方公尺。

五、結論

向日葵開花時矮莖植株之平均高度為 61.5 公分；高莖為 176.5 公分。向日葵開花時植株乾基生質量高莖平均每株為 110 克、矮莖為 80 克。高莖向日葵具有較高的生質量，但其植體中各部位對鉛的吸收濃度有低於矮莖的情形。高莖向日葵植株高度達將近 180 公分，容易受風吹而傾倒較難維護管理。向日葵不適合生長於潮濕的環境，本場址 7~9 月間高溫又經常有大雨，向日葵很容易就腐爛枯萎，建議在此期間可以改種其他較適合的作物。

長青 1 號玉米植株對鉛的吸收含量有較華珍 7 號佳的現象，值得後續再試驗確認。添加菌根菌從第一輪的試驗結果顯示有促進玉米生質量增加的情形；在第二輪發現每株玉米添加 6 克菌根菌對鉛的吸收有最佳的效果。每株玉米約可吸收 40 mg 左右的鉛，經實際測試玉米的燃燒熱值，每株玉米約可產生 5000 千焦的燃燒熱值。

花生各部位鉛含量有較其他作物高的情形，根部所含的鉛濃度平均將近 2600 mg/kg；莖部分約為 420 mg/kg；葉部分約為 100 mg/kg；花生殼約為 650 mg/kg；花生仁約為 2.5 mg/kg。花生每株平均乾基生質量約 120 克，每株花生約可吸收 57.6 mg 的鉛。

芒草栽種經過 3 個多月後採樣分析結果，地上部之鉛含量平均約為 80.3 ± 12.0 mg/kg。經過 8 個多月後採樣分析結果，地上部之鉛含量平均約為 41.8 ± 12.4 mg/kg。每叢芒草之生質量濕基約為 1.5 公斤左右，乾基約為 0.5 公斤，計算結果平均每叢所吸收之鉛量約為 21 mg。油菜很容易遭受蟲害，需要較多的除蟲與管理，建議選擇在較冷季節栽種。

六、參考文獻

- [1]. 賴清意, 2007, 台灣地區生質柴油潛在供給量之研究-以台南縣學甲鎮種植能源作物為例, 中興大學應用經濟學系所碩士論文。
- [2]. Alkorta, I., Hernandez-Allica, J., Becerril, J.M., Amezcaga, I., Albizu, I., Onaindia, M., Garbisu, C., Chelate-enhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals. *Rev. Environ. Sci. Biot.* 3, 55–70, 2004.
- [3]. Barocsi, A., Csintalan, Z., Kacsanyi, L., Dushenkov, S., Kuperberg, J.M., Kucharski, R., Richter, P.I., Optimizing phytoremediation of heavy metal-contaminated soil by exploring plants' stress adaptation. *Int. J. Phytoremed.* 5, 13–23, 2003.
- [4]. Chen, Y.X., Lin, Q., Luo, Y.M., He, Y.F., Zhen, S.J., Yu, Y.L., Tian, G.M., Wong, M.H., The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere* 50, 807-811, 2003.
- [5]. Chen, Y., Li, X., Shen, Z., Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere* 57, 187–196, 2004.
- [6]. Duarte, B., Delgado, M. and Cacador, I., The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*, *Chemosphere*, 69, 836-840, 2007.
- [7]. Hashimoto, Y., Matsufuru, H., Sato, T., Attenuation of lead leachability in shooting range soils using poultry waste amendments in combination with indigenous plant species, *Chemosphere* 73, 643–649, 2008.
- [8]. Israr, M., Sahi, S.V., Promising role of plant hormones in translocation of lead in *Sesbania drummondii* shoots, *Environmental Pollution* 153, 29-36, 2008.
- [9]. Kos, B., Leštan, D., Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and nondegradable (EDTA) chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching. *Plant Soil* 253, 403–411, 2003.
- [10]. Li, H., Wang, Q., Cui, Y., Dong, Y., Christie, P., Slow release chelate enhancement of lead phytoextraction by corn (*Zea mays* L.) from contaminated soil-a preliminary study. *Sci. Total Environ.* 339, 179–187, 2005.
- [11]. Madrid, F., Liphadzi, M.S., Kirkham, M.B., Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation. *J. Hydrol.* 272, 107–119, 2003.
- [12]. Meers, E., Hopgood, M., Lesage, E., Vervaeke, P., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Enhanced phytoextraction: in search of EDTA alternatives. *Int. J. Phytoremediat.* 6, 95–109, 2004.
- [13]. Meers, E., Lesage, E., Lamsal, S., Hopgood, M., Vervaeke, P., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., Enhanced phytoextraction: I. Effect of EDTA and citric acid on heavy metal mobility in a calcareous soil. *Int. J. Phytoremediat.* 7, 129–142, 2005.
- [14]. Mun, H.W., Hoe, A.L., Koo, L.D., Assessment of Pb uptake, translocation and immobilization in kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) for phytoremediation of sand tailings, *Journal of Environmental Sciences* 20, 1341–1347, 2008.
- [15]. Nascimento, C.W.A., Amarasiwardena, D., Xing, B., Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environ. Pollut.* 140, 114–123, 2006.
- [16]. Niu, Z.X., Sun, L.N., Sun, T.H., Li, Y.S., Wong, H., Evaluation of phytoextracting cadmium and lead by sunflower, ricinus, alfalfa and mustard in hydroponic culture. *J Environ Sci*, 19(8): 961–967, 2007.

- [17]. Pulford, I.D., Watson, C., Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review, *Environment International* 29, 529– 540, 2003.
- [18]. Romkens, P., Bouwman, L., Japenga, J., Draaisma, C., Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environ. Pollut.* 116, 109–121, 2002.
- [19]. Rosselli, W., Keller, C., Boschi, K., Phytoextraction capacity of trees growing on metal contaminated soil. *Plant Soil* 256, 265–272, 2003.
- [20]. Saifullah, E. Meers, M. Qadir, P. de Caritat, F.M.G. Tack, G. Du Laing, M.H. Zia, EDTA-assisted Pb phytoextraction, *Chemosphere* 74, 1279–1291, 2009.
- [21]. Santos, F.S., Hernandez-Allica, J., Becerril, J.M., Amaral-Sobrinho, N., Mazur, N., Garbisu, C., Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with *Brachiaria decumbens*. *Chemosphere* 65, 43–50, 2006.
- [22]. Sharma, P., Dubey, R.S., Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17, 35-52, 2005.
- [23]. Shen, Z.G., Li, X.D., Wang, C.C., Chen, H.M., Chua, H., Lead phytoextraction from contaminated soil with high biomass plant species. *J. Environ. Qual.* 31, 1893–1900, 2002.
- [24]. Shibata, M., Konno, T., Akaike, R., Xu, Y., Shen, R., Ma, J.F., Phytoremediation of Pb contaminated soil with polymer-coated EDTA. *Plant Soil* 290, 201–208, 2007.
- [25]. Taiz L. and Zeiger E., *Plant Physiology*. Sinauer Associates, Massachusetts, pp. 68-86, 2002.
- [26]. Wang, H.Q., Lu, S.J., Li, H., Yao, Z.H., EDTA-enhanced phytoremediation of lead contaminated soil by *Bidens maximowicziana*, *Journal of Environmental Sciences* 19, 1496–1499, 2007.
- [27]. Wenzel, W.W., Unterbrunner, R., Sommer, P., Sacco, P., Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. *Plant Soil* 249, 83–96, 2003.
- [28]. Yang, X., Feng, Y., He, Z. and Stoffella, P.J., Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *J. of Trace Elements in Medicine and Biology*, 339-353, 2005.
- [29]. Yoon J, Cao, X.D, Zhou, Q.X, Ma, L.Q. Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci Total Environ*, 368: 456–464, 2006.

整合型植生復育提升能源作物向日葵整治重金屬之研究 Calcium peroxide and plant growth regulator to enhance phytoremediation

葉琮裕(T.Y.Yeh)^{1*} 吳佳峻(J.J.Wu)²

¹ 國立高雄大學土木與環境工程系 Department of Civil and Environmental Engineering, National Kaohsiung University

² 國立高雄大學土木與環境工程系 Department of Civil and Environmental Engineering, National Kaohsiung University

*Email: tyeh@nuk.edu.tw

一、中文摘要

近來高雄市區大坪頂特定區(10 公頃)、屏東縣萬丹鄉大鼎飼料 (0.58 公頃)及新園鄉赤山巖(4.77 公頃)等土壤污染場址，因面積廣闊、污染深度及污染濃度等問題，若以國內常用之翻轉稀釋、土壤酸洗及排土客土等技術估算所需經費將為龐大數字。針對此些場址以風險為考量之綠色整治技術(Green remediation)，為未來可行之策略。其包括太陽能板、風力發電等設置及生物能源，如向日葵等植生控制(phytoattenuation)，在有效之必要風險評估後之阻絕及監測規劃，應可取代目前常用之土壤整治技術。本計畫將對能源作物向日葵進行土壤重金屬之改善研析。探討整合過氧化鈣、植物生長激素與螯合劑植生復育受重金屬污染土壤，並進一步評估能源作物向日葵復育受重金屬污染土壤操作方式暨相關環境因子擬定。並藉由實驗探討過氧化鈣、植物生長激素與重金屬對植體生長情形(植體形態分析)暨重金屬累積傳輸效益之影響。另以生物可分解性螯合劑添加改變土壤重金屬生物有效性，配合植物生長激素提昇植體生長，探討植體植體重金屬累積傳輸情形。此外，亦以分子生物技術鑑定植體根系與土壤微生物之菌相，試圖尋找可以促進植物生長亦可以抵抗毒害之植物促生菌。以過氧化鈣結合生物激素與螯合劑提昇植生復育處理受重金屬污染土壤，期能以整合型植生復育法做為後續研究之綠色整治技術。

關鍵詞：植生復育、向日葵、螯合劑、植物生長激素、過氧化鈣

Abstract

Phytoremediation, a green technology developed to extract heavy metals from polluted soils, has drawn a great attention due to cost-effectiveness and

aesthetically pleasing nature. The aim of this research intends to assess the potential of bioenergy plant sunflower to remediation soil polluted with a mixture of heavy metals. Several pretreatments to enhance phytoremediation efficiency including adding calcium peroxide, plant growth regulators, and evaluating plant growth promoting rhizobacteria will be employed. In this study two commercially available plant growth regulators will be used to boost the assisted phytoextraction of Pb, Cu, and Zn. The effects of calcium peroxide and chelant treatment in soil will be investigated in terms of dry weight biomass, and heavy metal accumulation in the plants. In addition, the transformation mechanisms via these treatments through the pilot-scale and field-scale systems will be studied to evaluate the phytoextraction efficiency and transpiration rate. Heavy metals removed through the vegetation uptake and heavy metal soil mobility will be researched by employing sequential extraction to characterize the components that heavy metal is associated with. By virtue of understanding the mobility of heavy metals, the phytoremediation efficiency and potential environmental impact from the removed heavy metals can be addressed. The third year of this research will evaluate the potential of recycling the sunflower seeds as bioenergy and reusing the harvesting plants as biosorbents. Several related parameters, namely pH, redox

potential, dissolved oxygen, microbial condition, to optimal operate laboratory-scale modules and field operation enhancing the pollutant removal will also be studied. The findings of this research might also provide the preliminary solution for combating the upcoming challenge to innovatively remediate soil pollution through phytoremediation via employing calcium peroxide, plant growth regulators, and chelants.

Keywords: Phytoremediation; Heavy metal ; Chelating agents ; plant growth regulators ; calcium peroxide

二、緣由與目的

近來高雄市區大坪頂特定區(10 公頃)、屏東縣萬丹鄉大鼎飼料(0.58 公頃)及新園鄉赤山巖(4.77 公頃)等土壤污染場址，因面積廣闊、污染深度及污染濃度等問題，若以國內常用之翻轉稀釋、土壤酸洗及排土客土等技術估算所需經費將為龐大數字。針對此些場址以風險為考量之綠色整治技術(Green remediation)，為未來可行之策略。其包括太陽能板、風力發電等設置及生物能源，如向日葵等植生控制(phytoattenuation)，在有效之必要風險評估後之阻絕及監測規劃，應可取代目前常用之土壤整治技術。

屬生態工程之植物復育法較傳統物化處理整治技術經濟且可達到資源永續利用。此外，植生復育法亦適用於同時受有機及無機污染之複雜物化組成暨地質狀態之底泥沈澱物或土壤，且較不易破壞土壤結構及質地，整治復育區域民眾接受度較高，植生綠地改善景觀並對環境友善。

本研究概念如圖 1，主要方向為針對螯合劑(EDTA 與 EDDS)和過氧化鈣(CaO_2)與生物激素(IAA 與 GA_3)對提升向日葵植生復育受重金屬污染土壤之研究、根系與土壤微生物鑑定暨找尋植物促生菌、評估澆灌與暴雨對重金屬再釋出至地下環境之衝擊以及整合過氧化鈣與植物生長激素應用於植生整治復育之研析。

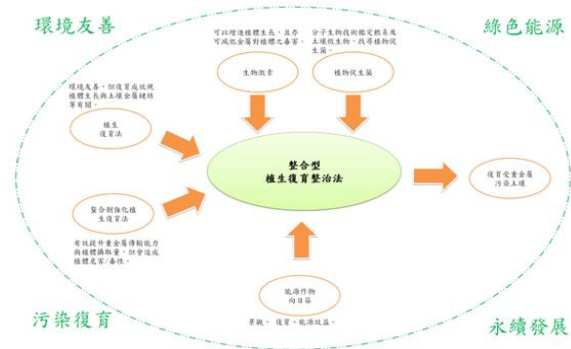


圖 1 整合型植生復育

三、材料與方法

材料：

向日葵植株、重金屬(銅、鋅、鉛)、螯合劑(EDTA, EDDS)、植物生長激素(IAA, GA_3)、過氧化鈣、儀器(微波消化、原子吸收光譜儀)。

方法：

水耕實驗：

- (1)實驗前配製 Hoagland 溶液且將 pH 值控制為 7。
- (2)配置 Hoagland 溶液之後再配置特定濃度螯合劑(EDTA, EDDS)、植物生長激素(IAA, GA_3)。
- (3)最後在配置特定濃度之過氧化鈣。
- (4)每個禮拜一次固定時間量測植物生長情形與拍照。

盆栽實驗：

- (1)實驗前每盆配置特定濃度重金屬(Cu, Zn, Pb)。
- (2)配置重金屬之後再配置特定濃度螯合劑(EDTA, EDDS)。
- (3)最後在配置特定濃度之過氧化鈣。
- (4)每天早晚固定時間澆水(500ml)。
- (5)每天早晚噴灑一次植物生長激素(IAA, GA_3)。
- (6)每個禮拜一次固定時間量測植物生長長度與拍照。

管柱型盆栽實驗：

實驗前每盆配置特定濃度重金屬(Cu, Zn, Pb)。配置重金屬之後再配置特定濃度螯合劑(EDTA, EDDS)。

最後在配置特定濃度之過氧化鈣。

每天早晚固定時間澆水(500ml)或降雨強度：20、40 mm/hr、80 mm/hr。

每天早晚噴灑一次植物生長激素(IAA, GA_3)。

四、結果與討論

首先水耕實驗，六組之植株前後差異如圖 2 和圖 3 所示，並且從圖 4 看到實驗整體總生長高度，控制組增加約 1.17 公分，EDTA 組增加約 1.34 公分， GA_3 組則為增加最明顯之組別，增加約 5.2

公分，IAA 組、IAA+EDTA 組及 GA_3 +EDTA 組則分別增加約為 4.5 公分、2.37 公分及 3.76 公分，由植株長度增加量可知植物生長激素之添加確實幫助植體本身成長，雖然添加螯合劑之組別於第二十日無存活跡象，其成長量仍大於控制組。

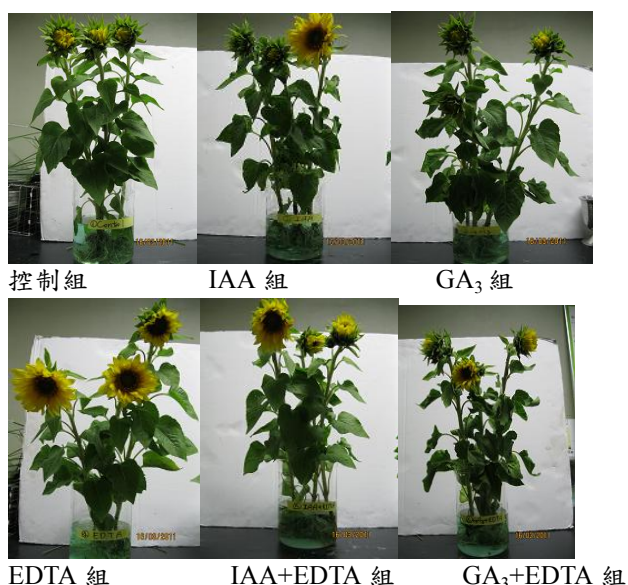


圖 2 水耕實驗 各組生長情形(第 1 天)

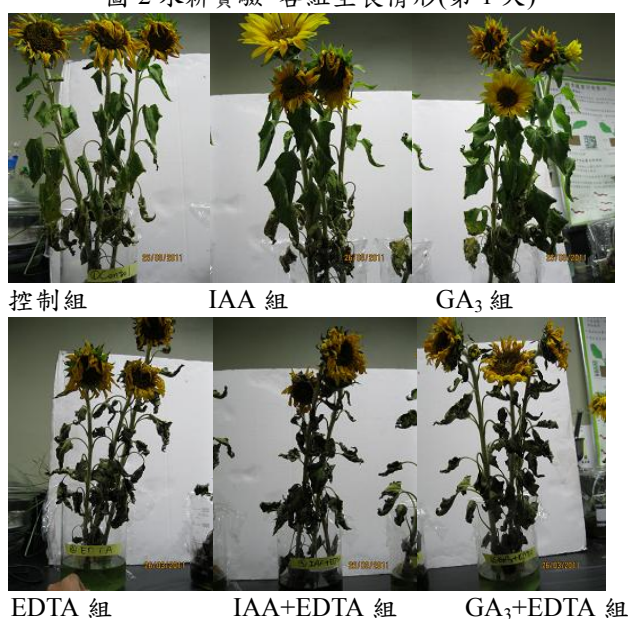


圖 3 水耕實驗 各組生長情形(第 20 天)

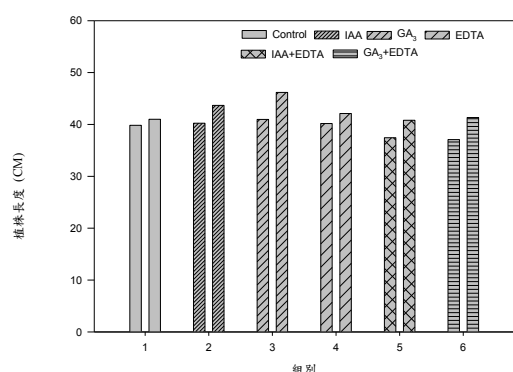


圖 4 水耕實驗 II 各組前後植株長度差異圖

第二則是，盆栽實驗，每組實驗時間為一個月，為不同濃度下之植物生長激素對向日葵整體生長情形之比較，圖 5~圖 9 分別為不同濃度之植物生長激素(IAA、 GA_3)組別，由照片初步觀察可知有添加植物生長激素之組別生長情形皆優於控制組。接下來則是實驗一個月其前後植株成長量差異如圖 10 所示，由左至右分別為控制組、IAA $10^{-8}M$ 組、IAA $10^{-12}M$ 組、 GA_3 $10^{-8}M$ 組和 GA_3 $10^{-12}M$ 組，控制組整體向日葵增加約 6.102 公分，IAA $10^{-8}M$ 組增加約 7.808 公分，IAA $10^{-12}M$ 組增加約 6.07 公分， GA_3 $10^{-8}M$ 組增加約 11.40 公分， GA_3 $10^{-12}M$ 組增加約 7.358 公分，由噴灑同種植物生長激素之組別先互相比較，其結果可得知不管是 IAA 或 GA_3 使用濃度 $10^{-8}M$ 下對象日葵之成長量明顯優於濃度 $10^{-12}M$ 。



圖 5 盆栽實驗 控制組 1 個月前後生長情形圖



圖 6 盆栽實驗 IAA $10^{-8}M$ 組 1 個月前後生長情形圖



圖 7 盆栽實驗 IAA $10^{-12}M$ 組 1 個月前後生長情形圖



圖 8 盆栽實驗 GA_3 $10^{-8}M$ 組 1 個月前後生長情形圖



圖 9 盆栽實驗 GA_3 $10^{-12}M$ 組 1 個月前後生長情形圖

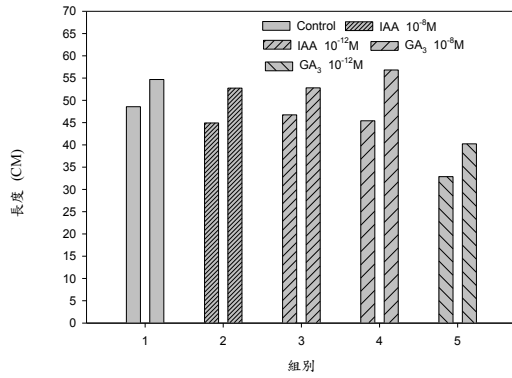


圖 10 盆栽實驗 各組 1 個月前後植株長度差異比較圖

由圖 11~圖 14 分別為向日葵植株三組別之各部位(根、莖、葉及花朵部分)之重金屬累積濃度，從結果可得到，當使用植物生長激素 GA₃ 與控制組相比，雖然在根的重金屬累積含量上低於控制組，但從莖開始到花朵重金屬的累積量明顯是高過於控制組許多。且由圖 13 可看出 GA₃ 於葉片部分累積重金屬濃度遠高於其他兩組，更能說明植物生長激素 GA₃ 作用範圍為促進植株葉片生長，將植株大部分養分皆輸送往至植物地上部份(莖、葉、花)進行累積，且因土壤中重金屬會被植株將其當作養分經由木質部輸送至葉片，使得植株於地上部份(莖、葉、花)之重金屬含量會高過控制組。最後從圖 15 整理得到三組向日葵植株總重金屬累積濃度，可得到 GA₃ 組別不僅於植物地上部份(莖、葉、花)之重金屬累積量大於控制組，於整體植株比較之下其總重金屬累積濃度也是大於控制組許多，由這結果可得知添加植物生長激素 GA₃ 有助於提升植物對於重金屬之吸收效率和植株內的傳輸效果。

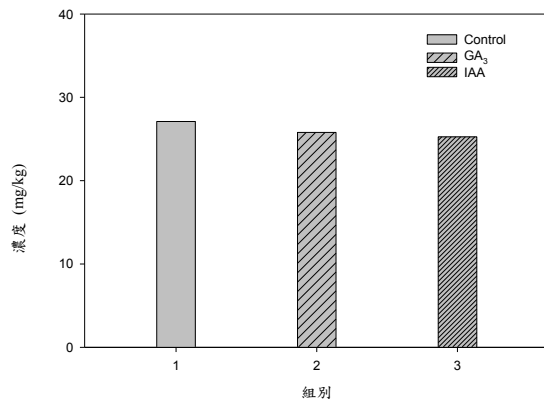


圖 11 盆栽實驗 各組根部重金屬銅累積量

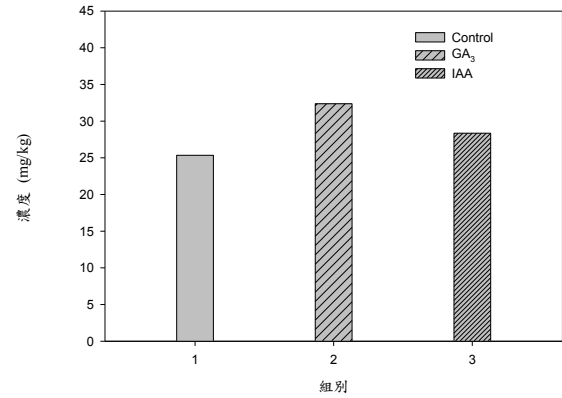


圖 12 盆栽實驗 各組莖部重金屬銅累積量

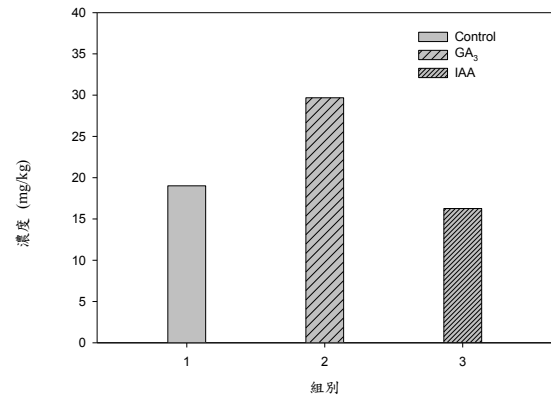


圖 13 盆栽實驗 各組葉部重金屬銅累積量

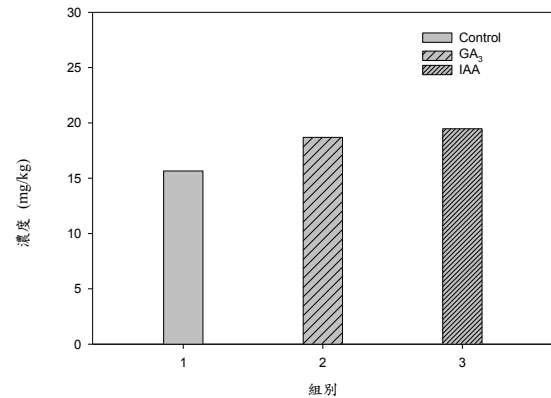


圖 14 盆栽實驗 各組花部重金屬銅累積量

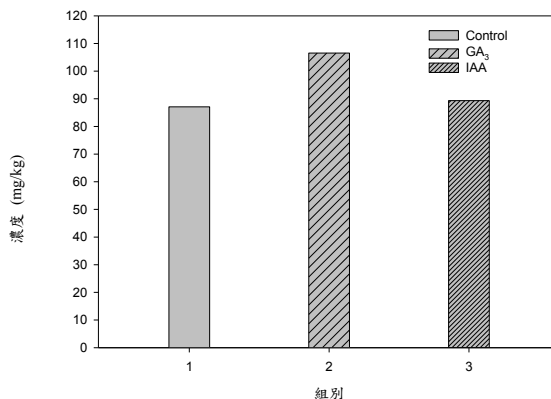


圖 15 盆栽實驗 各組植株重金屬銅累積量

為評估植生復育技術應用於受重金屬污染土壤之整治效益，利用植物生物濃縮係數(Bioconcentration factor, BCF)、植物傳輸係數(Translocation factor, TF) 及植生復育有效係數(phytoremediation efficiency factor, PEF) 評估。所以向日葵對於重金屬之傳輸能力及累積能力可由 TF 及 BCF 表示，如表 1 所示。控制組之向日葵對於重金屬銅之 TF 值為 1.845，而添加植物生長激素 IAA 組別之 TF 值為 1.829，與控制組無較大差異，相較之下 GA₃ 組別則優於控制組與 IAA 組，其組別之向日葵 TF 值為 2.329。而向日葵根部重金屬累積係數可由 BCF 值表示，控制組之向日葵對於重金屬銅之 BCF 值為 0.833，其餘兩組添加植物生長激素組別皆低於控制組，分別為 0.744 及 0.721，推斷為植物生長激素組別將大量養分與重金屬隨著木質部往地上部(莖、葉、花)輸送，進而導致根部重金屬累積濃度下降。

表 1 三組植體之 BCF、TF 及 PEF 值

Factors	Treatment	Value
BCF	Control	0.833
	GA ₃	0.744
	IAA	0.721
TF	Control	1.845
	GA ₃	2.329
	IAA	1.829
PEF	Control	1.537
	GA ₃	1.733
	IAA	1.319

最後則是管柱實驗，在一般澆灌情況下於重金屬銅、鋅、鉛土壤進行實驗，如下圖 16~圖 18 為第一天與第 30 天植株生長情形，但是在實驗過程中，由於在一般澆灌情況下是固定水量，並不會像暴雨情形下會大量累積雨水至土壤中，所以灌溉至土壤中的水，須於土壤內孔隙裝滿水後，多的水才會繼續往下流填滿下層土壤的孔隙，如果水沒有多到會把上層土壤孔隙填滿，就是靠毛細作用使水保留在上層的土壤中，故在一般澆灌情況下重金屬並不會水流失太多至底層，所以一般澆灌情況下管柱的開孔並不會流出任何水分。且植物本身會吸收水分與重金屬，太陽和風會加速水分蒸散，當天早上澆完花後，於下午要在一次澆花時，可以發現土壤已經略趨於乾燥，所以在

一般澆灌情況下，土壤上層重金屬一樣會被水往下帶走，所流至底層之重金屬則是較少的，故對地下水影響較小。



圖 16 管柱型盆栽實驗 銅 1 個月前後生長差異圖



圖 17 管柱型盆栽實驗 鋅 1 個月前後生長差異圖



圖 18 管柱型盆栽實驗 鉛 1 個月前後生長差異圖

在模擬降雨狀況下，於降雨強度 40 mm/hr 下進行實驗，由下表 2 來看，顯示管柱實驗中 10 公分孔至 30 公分孔重金屬濃度是由低至高，隨著時間過去，會改變的只有流出的重金屬量，而 10 公分孔至 30 公分孔的重金屬濃度一樣是由低至高，可以看到第一個孔在降雨第 12 個小時後，所流出的重金屬量略趨於平穩，24 小時過後，第一個孔流出的重金屬所測的濃度則趨近於 0，故可判斷此時重金屬以附著於土壤上和流至下層累積，只會有極少量在隨著水流出。而第二孔和第三孔也是於 24 小時後流出的重金屬濃度趨於平穩，為了更確定重金屬是不是 24 小時後還會不會在大量流失，且在台灣梅雨季節或是颱風季節往往下雨天數不止一天，則分別在 48 小時和 72 小時各測三個孔的濃度，結果顯示濃度沒有太大的變化。

表 2 重金屬銅於降雨強度 40 mm/hr 下各孔濃度

降雨延時	10 公分孔	20 公分孔	30 公分孔
10min	0.093 mg/l	2.414 mg/l	6.294 mg/l
20min	0.079 mg/l	2.007mg/l	5.923 mg/l
40min	0.050 mg/l	1.599 mg/l	5.139 mg/l
1hr	0.031 mg/l	1.138 mg/l	4.584 mg/l
2hr	0.024 mg/l	0.495 mg/l	3.998 mg/l
4hr	0.012 mg/l	0.262 mg/l	2.927 mg/l
8hr	0.007 mg/l	0.089 mg/l	1.023 mg/l
12hr	0.001 mg/l	0.051 mg/l	0.477 mg/l
16hr	0.001 mg/l	0.018 mg/l	0.202 mg/l
24hr	0.001 mg/l	0.009 mg/l	0.036 mg/l
48hr	0 mg/l	0.006 mg/l	0.012 mg/l
72hr	0 mg/l	0.005 mg/l	0.009 mg/l

五、結論

水耕實驗中添加 GA_3 之組別增加約 5.2 公分，明顯優於控制組之 1.17 公分，而將生長激素與螯合劑混合添加入之兩組別生長效果並不好，分別為 2.37 公分及 3.76 公分，由試驗結果知其生長激素之添加有效增加植體成長量。

5.2 盆栽實驗成果

盆栽實驗中於添加 $10^{-8}M$ 之生長激素下探討植體不同部分之累積重金屬濃度，實驗結果中顯示 GA_3 組別於葉片中所累積之 29.69 mg/kg 遠高於控制組之 19.05 mg/kg 及 IAA 組之 16.26 mg/kg，可知 GA_3 由於作用部位為葉片部位，當其將養分輸送至植體葉片時伴隨著便是土壤中重金屬大量累積於葉片中，雖然大量累積於葉片部位，但以整試驗之生長情形觀察， GA_3 仍有效提升植體本身成長情形，且以整株植體總累積量來看， GA_3 組別也優於控制組許多，得出結論為 GA_3 於 $10^{-8}M$ 濃度之下，可有效提升向日葵植體之生長情形且於累積重金屬銅之能力也較控制組優。

盆栽實驗中由於 GA_3 對於葉片之作用造成其向日葵植體重金屬銅傳輸係數(TF)具顯著提升，添加 GA_3 之組別銅之 TF 值為 2.329，優於控制組之 1.845 及 IAA 組之 1.829，而向日葵根部重金屬累積係數可由 BCF 表示，控制組之向日葵對於銅 BCF 值為 0.833，其餘兩組添加生長激素組別皆

低於控制組，分別為 0.744 及 0.721，推斷應為其將大量養分往地上部分輸送，進而導致根部重金屬累積濃度下降。

所以從盆栽實驗結果得到最佳的植生復育操作參數，植物生長激素濃度為 10^{-8} 時效果最好，而 GA_3 整體效率是高過於 IAA，故應用於植生復育選擇濃度 $10^{-8}GA_3$ 是最佳的。接下螯合劑的選擇上，對於重金屬銅和鋅污染之土壤，使用螯合劑(EDDS)效果最佳，且 EDDS 為可生物降解之螯合劑，故不會像 EDTA 一樣殘留在環境中造成土壤酸化或是二次的污染。不過對於重金屬鉛污染的土壤，還是需使用螯合劑(EDTA)，因為使用 EDDS 於重金屬鉛土壤下進行復育，效果沒有顯著增加，整體植生復育效率與使用 EDTA 之差別更是顯著，故對於重金屬鉛的污染，需在使用其他可生物降解的螯合劑用以取代 EDTA。

管柱型盆栽實驗，在一般澆灌情形下，其灌溉水量不足以將重金屬隨著水流帶至底層，所以應用於實場上對於地下水污染影響較小。但是，在暴雨情形下，降雨強度與降雨時間則對於地下水污染成正比，降雨強度越大時間越長，重金屬汙染地下水的情況就更為嚴重，而台灣有著梅雨季與颱風季，所以容易發生連續下三天以上的雨，如利用向日葵進行植生復育則需整治廠址的安裝排水設施與擋雨棚架，才能有效避免重金屬對於地下水造成二次污染和向日葵植體的死亡。

六、參考文獻

- [1]. Bruno-Fernando, F.P., Cleide-Aparecida, A., Solange, R., Ana-Maria, M.A.L., Antonio, P.G. (2007) Pb-phytoextraction by maize in a Pb-EDTA treated soil. Scientia Agricola 64(1), 52-60.
- [2]. Evangelou, M.W.H., Bauer, U., Ebel, M., and Schaeffer, A. (2007) The influence of EDDS and EDTA on the uptake of heavy metals of Cd and Cu from soil with tobacco Nicotiana tabacum. Chemosphere 68(2), 345-353.
- [3]. Fässler, E., Evangelou, M.W., Robinson, B.H., Schulin, R. (2010) Effect of indole-3-acetic acid (IAA) on sunflower growth and heavy metal uptake in combination with ethylene diamine disuccinic acid (EDDS). Chemosphere 80(8), 901-907

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

The pilot plant study of heavy metal contaminated soil by Electrokinetic (EK) process – designing the 2nd generation in-situ pilot plant and establishing local EK technology in Taiwan.

袁菁¹ (Ching Yuan) 蔡嘉仁² (Jia Ren Tsai)

¹ 國立高雄大學土木與環境工程學系
(Natuibak University of Kaohsiung Department of Civil and Enviromental Engineering)

² 國立高雄大學土木與環境工程學系
(Natuibak University of Kaohsiung Department of Civil and Enviromental Engineering)
*Email:Caroline@nuk.edu.tw)

一、中文摘要

電動力技術係一現地(in-situ)整治技術，可藉由調整電動力操作參數及處理時間，使得地面活動及原有建物不受影響，且因具備外在驅動力及污染物擴散方向可控制之特點，特別適合應用於大多技術不適合處理之黏土層污染。其主要優勢為：(1)可產生均勻之電滲透流於異質且低滲透性之土壤介質中移動，(2)可有效控制電滲透之流向，(3)高降解率與移除率且具安全性，(4)為一種高經濟效益之現地永續處理技術。落實實場整治，建立本土現地操作參數，將可有效解決現有污染場址之技術瓶頸。

本計畫以 100 年度補助計劃成果為基礎，進行持續性研究。今年度(102)計劃重點為改良 100 年度設計之第一代三維現地模場，就其模場出水口位置、組裝方式及電極棒(板)規格進行改良，完成第二代三維現地模場之規劃設計，並進行電動力實驗參數之完整測試，以建立電動力技術之本土化操作參數，同時進行實場整治之相關規劃作業，俾於後續儘速進入實場進行整治。

今(102)年度計畫主要內容包含：

1. 第二代三維現地模場之設計改良及組裝 — 第二代模場尺寸將改良規劃為約 1 m (L) × 0.5 m (W) × 0.7 m (H)，並進行組裝方式修正，使之更具操作持久性，日後並可作為現地移動式處理設備。
2. 電動力模場測試 — 以鈦版為電極，於電位坡降 0.3 V/cm，操作流質為 0.05 M 乳酸，經 20 天整治後各金屬污染物去除率皆在 75 % 以上；而電位坡降較低時則因移動速率較緩及電滲透流較小之故去除率未如提昇電位坡降佳；而流質濃度提升至 0.5 M 後因呈現稠狀，導致電滲透流流速趨緩，而於較短時間整治下無法將污染物一出土體，以致去除率較低；而整治時間延長至 40 天后系可有效增加去除

率，但鈦板電極經 100 天使用後發現腐蝕情形，使底層及中間層有污染物沉積，而影響去除率提升。

3. 與 100 年度計畫之結果比較後發現，電極耗損佔總成本 90 % 以上，而第二代模場使用之鈦板電極耐腐蝕性較佳之故，整治實驗後係可繼續沿用，總成本可較第一代模場以不鏽鋼棒電極為時降低 14 % 左右。
4. 計畫執行期間因為能尋覓適當場址，而未能執行實場整治計畫，但目前已完成實場整治規劃作業，待後續計畫若尋覓適當之場址，即可立刻進行現地整治實驗。

關鍵詞：電動力技術、電滲透流、三維現地模場

Abstract

Electrokinetic (EK) process is classified as an in-situ remediation technology. It will be conducted in site without disturbing present resident activities with proper operation and reasonable treatment time. EK process is much fit in contaminated site with clay soil because pollutant will be forced to migrate by the electrical driving force. The advantages EK process includes: (1) production of uniform electro-osmotic flow in heterogenous medium, especially in low permeable soil; (2) easy control of flow direction; (3) high removal and degradation efficiency; (4) high economy. To establish pilot-scale operation parameters will be beneficial to promote in application.

The aim of this project is to design a 3-D pilot-scale EK modul and conduct a series of soil remediation experiments investigate the effect of electrode area and potential gradient on remediation efficiency. The cooperated consulting firm will provide funding to establish the EK modul. Three meetings were held in NUK to discuss the design criteria. The conclusions of critical designing

requirement includes,

- The size of 3-D model is about 1 m x 1m x 1m, with mobility;
- There are enough space in reservoir to put more electrodes and the electrode position can be adjusted;
- The input of processing fluid is under automatically control;
- The reservoir pH, ORP, electro current/voltage should be monitored.
- Sampling process should be convenient.

The 3-D pilot-scale EK modul has been established. Considering reducing cost, hollow stainless electrodes are selected for test. The soil loading can be flexible adjusted. Twenty-five sampling ports are set for every 25 cm depth in modul. The pH meter, ORP meter, electrovoltage meter are set in the modul with continuously monitoring. After pass the preliminary test-run, a series of EK experiment will be conducted.

Keywords: Soil and Groundwater; Manuscript Writing

二、研究緣起與目的

近年來，國際上多起重大土壤及地下水污染案例皆對環境造成難以回復的傷害，土壤與地下水污染已逐漸成為先進國家所關注的環保議題。台灣地區在水、空氣、廢棄物與毒化物管制法令已建制完備，但伴隨經濟發展所產生之大量污染，於處理技術不足、設備缺乏及操作管理不周之情況下任意棄置、排放，而導致地下儲槽及管線滲漏之情形發生，進而污染土壤與地下水污染問題亦日漸嚴重。

一般土壤及地下水源的污染物主要包括：蟲藥、硝酸鹽類、石油化學物質、氯化有機溶劑、氟化物、重金屬及鹽類，其中重金屬亦是一種毒性污染物。而於民國七十六年的二仁溪綠牡蠣事件，牡蠣銅含量最高達 4400 ppm，以體重 60 公斤之成年人為例，每日可攝取銅 3~30 mg，若吃下或飲入比一般正常銅濃度高的水，會造成嘔吐、頭痛等現象，若攝取大量的銅則會造成肝、腎的損害甚至死亡；而汞即是俗稱的水銀，亦是一種有毒的金屬，會透過飲食或吸入而進入人體，且一旦進入就很難被排出，而容易因為累積引起中毒，一般生產含汞廢水、廢氣等透過污染大氣、水源和氣候進入人體，會造成人體急性或慢性中毒，引起噁心、嘔吐等症狀，長期甚至會造成肝、腎之傷害，其在日本於 1956 年水俣縣郊外發現有原因不明的腦部症狀疾病，稱之為水俣症，其病因物質為有機汞，來源是當地化學工廠排放含汞化合物的廢水，污染了水灣的魚貝類，

而當地居民長期食用受污染的魚類所引起的。

台灣近年來工商業之發達，其相關產業產生之廢棄物或廢水，或石化業及廢五金燃燒產生之排煙及落塵等問題，均可能造成土壤不同程度的重金屬污染，其可能污染土壤的重金屬主要有砷、鎘、鉻、汞、鎳、鉛、鋅及銅等八種。

電動力方法(Electrokinetic Remediation)處理污染土壤為一現地整治技術，其優點包括：(1)可產生一均勻電滲透流於異質且低滲透性土壤介質中移動；(2)可有效控制電滲透流流向；(3)高移除率且具安全性；(4)為一種具經濟效益之現地永續處理技術。然而以往之研究皆為實驗室小型模組試驗，與現地應用尚存較大之差異性，尚不足以作為進入現地整治之參考依據，故本研究內容為將設計一大型三維現地模場，是為一移動式土壤污染處理系統，並進行模場試驗，試模擬大型模場以至現地整治之情形，並建立最佳操作參數，作為現地整治規劃設計之參考依據，以利後續進行之實場整治試驗。

本計畫研究之主要研究目的如下：

1. 藉第一代三維現地模場之經驗設計第二代三維現地模場(尺寸 1m x 1m x 0.7m)。
2. 探討電位坡降、電極種類、操作流質濃度及整治時間之影響，進行現地模場實驗，實驗結果將作為後續現地實驗之依據。
3. 藉實驗結果探討影響處理效率之因子及處理機制分析。

三、研究方法

本研究將延續 100 年度計畫之研究結果，設計第二代三維現地模場，針對第一代三維現地模場之缺點進行改進設計，如：模場尺寸、模場外觀、隔板型式及溢流孔高度。模場架構如圖 1 所示。

第二代模場建立後則改變電極材質，由第一代模場之不鏽鋼棒電極變更為鈦板電極，因鈦板電極具較佳之耐腐蝕效果，期可有效降低電極成本耗損，並探討電位坡降、電滲透流濃度及整治時間改變，對重金屬污染物去除率之影響。實驗規劃如表 1 所示。

四、研究成果

本研究係延續 100 年計畫之結果探討電極種類、電位坡降、操作流質濃度及整治時間延長，對重金屬污染物去除率之影響，第二代模場電極選定為鈦板電極，電位坡降為 0.2 V/cm 及 0.35 V/cm，操作流質濃度為 0.05 M 及 0.5 M，整治時間則係 20 天及 40 天，實驗結果彙整如表 2 所示。

I 電位坡降大小對污染物去除率影響

i) 0.2 V/cm

如表 2, Test 1 為電位坡降 0.2 V/cm 之模場實驗, 以鈦版為電極, 0.05 M 乳酸為操作流質, 經 20 天整治後 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 金屬去除率分別為 81.4 %、67.2 %、47.5 %、74.4 % 及 28.8 %, 除 Zn、Cu 及 Cr 金屬可達 50 % 以上, Pb 及 Ni 金屬皆在 50 % 以下, 而 Ni 金屬去除率甚至僅 28.8 %, 其因係電位坡降較低, 電滲透流及電子遷移速率較緩之故, 土壤中重金屬於 20 天整治後未能有效移出所致。

ii) 0.35 V/cm

如表 2, Test 2 為電位坡降 0.35 V/cm 之模場試驗, 其參數為延續使用 Test 1 之鈦板電極, 0.05 M 乳酸, 經 20 天整治後 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 金屬去除率分別為 88.6 %、84.4 %、99.5 %、89.0 % 及 77.0 %, 與 Test 1 比較可明顯得知, 電位坡降提升電滲透流及電滲透係數皆有顯著上升, 因而污染物去除率亦有顯著提升, 於 Test 2 參數下, 經 20 天整治後各金屬去除率皆在 75 % 以上。

II 操作流質濃度提升對污染物去除率影響

iii) 0.5 M 乳酸

如表 2, Test 3 為提升操作流質濃度由 0.05 M 乳酸提升至 0.5 M, 係因乳酸可增加重金屬溶解 (Zhou et al., 2006); 於電位坡降 0.35 V/cm, 並延續使用鈦板電極, 經 20 天整治後發現, 各金屬去除率為 15.1 %、50.8 %、35.1 %、57.4 % 及 44.3 %, 與 Test 2 比較去除率明顯降低許多, 其因係流質濃度提升(10 倍)後呈現稠狀, 導致電滲透流流速趨緩, 而影響各金屬去除率。

III 整治時間延長對污染物去除率影響

iv) 延長整治時間至 40 天

如表 2, Test 4 為延長整治時間, 由 20 天延長至 40 天, 參數為 0.35 V/cm 電位坡降, 0.05 M 乳酸, 沿用鈦板電極; 經 40 天整治後, 各金屬去除率為 74.1 %、82.9 %、87.1 %、84.0 % 及 72.6 %, 與 Test 2 比較去除率差異不大, 無顯著提升, 其因係經 40 天整治後發現, 陽極槽鈦板電極經四組實驗(100 天)使用後, 有腐蝕損壞情形發生, 導致 Test 4 底層及中間層有重金屬污染物沉積現象, 影響期末去除率上升。

結論

本研究主要成果彙整如下：

1. 在第二代三維現地模場尺寸之設計, 根據第一代模場之設計及操作經驗後, 確立模場尺寸為

(1.0 m × 1.0 m × 1.1 m, L × W × H), 在第二代三維現地模場設計上, 為避免如第一代模場發生變形之現象, 將第一代設計之透明玻璃部分移除, 減少模場因開孔而造成其承受強度降低之情形。

2. 於本研究之 pH 控制系統中可發現, 主要影響之因素為電位坡降, 電位坡降增加導致電化學反應加劇造成 pH 值變動幅度較劇烈, 但於本研究室 pH 控制系統中, 已可有效控制 pH 值, 防止金屬陽離子與氫氧根離子生成金屬氧化物沉澱, 而導致土壤阻塞影響去除率。
3. 於第二代模場 Test 1-4 組實驗中發現, 電位坡降為 0.35 V/cm, 操作流質為 0.05 M 乳酸, 電極面積為 3.768 m² 時, 經 20 天整治後, 各金屬去除率皆可達 75 % 以上; Test 2 實驗中 Zn、Cu、Pb、Cr 及 Ni 金屬去除率分別為 88.6 %、84.4 %、99.5 %、89.0 % 及 77.0 %。
4. 100 年度計畫之第一代模場不鏽鋼棒電極佔總成本 95 % (電極使用一次即需更新), 操作流質佔總成本 4 %, 電費佔總成本 < 1 % ; 第二代模場鈦板電極佔總成本 67-95 % (電極可沿用), 操作流質佔總成本 5-32 %, 監測儀器佔總成本 30-37 %, 電費佔總成本 2 % ; 結果顯示, 第二代模場實驗中, 電極成本已可有效降低, 且於較穩定電流供應下, 各金屬去除率亦明顯較佳, 而經四組實驗後僅陽極其中一片電極有腐蝕情形, 其他仍可繼續沿用, 因此若於較長整治時間下, 成本應可更低。

五、參考文獻

- [1]. Burchfield RW (1996) *The New Fowler's Modern English Usage*, 3rd edition, Oxford: Clarendon Press.
- [2]. Weinans H, Huiskes R and. Grootenboer HJ (1992) *J Biomech*, 25:1425-1411.
- [3]. Piekarski K (1978) in *Orthopaedic Mechanics: Procedures and Devices* (eds DN Ghista and R Roaf), New York: Academic Press, 1420-1450

圖表

表 1、實驗規劃表

Test No ^o	Type of electrode ^o	Pollutants ^o	Duration (d) ^o	Operation parameters ^o			
				Processing fluid ^o	Electrode contact area (m ²) ^o	Electrode distance (cm) ^o	Potential gradient (V/cm) ^o
1 ^o	Titanium plate ^o	Heavy metals ^o	20 ^o	0.05 M ^o Lactic acid ^o	3.768 ^o	70 ^o	0.2 ^o
2 ^o				0.05 M ^o Lactic acid ^o			0.35 ^o
3 ^o				0.5 M ^o Lactic acid ^o			0.35 ^o
4 ^o				0.05 M ^o Lactic acid ^o			0.35 ^o

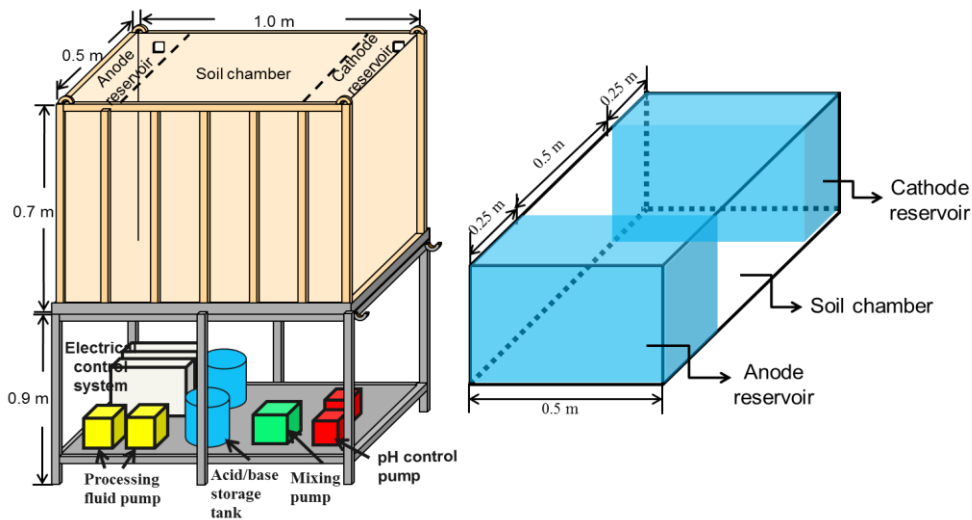


圖 1、第二代模場(a)完整架構圖；(b)土體槽側面圖

表 2、實驗結果彙整表

Test ^o	Electrode ^o	Potential gradient (V/cm) ^o	Conc. of processing fluid (M) ^o	Processing time (d) ^o	Q _e (cm ³ /s) ^o	K _e (cm ² /V-s) ^o	Power consumption (kwh/m ³) ^o	Residual in soil (%) ^o		Remove efficiency (%) ^o
								Metals ^o	% ^o	
1 ^o	Titanium ^o	0.2 ^o	0.05 ^o	20 ^o	202.5×10 ⁻⁴ ^o	28.9×10 ⁻⁶ ^o	10.0 ^o	Zn ^o	18.6 ^o	81.4 ^o
								Cu ^o	32.8 ^o	67.2 ^o
								Pb ^o	52.5 ^o	47.5 ^o
								Cr ^o	25.6 ^o	74.4 ^o
2 ^o	Titanium ^o	0.35 ^o	0.05 ^o	20 ^o	868.1×10 ⁻⁴ ^o	70.9×10 ⁻⁶ ^o	42.7 ^o	Ni ^o	71.2 ^o	28.8 ^o
								Zn ^o	11.4 ^o	88.6 ^o
								Cu ^o	15.6 ^o	84.4 ^o
								Pb ^o	0.5 ^o	99.5 ^o
3 ^o	Titanium ^o	0.35 ^o	0.5 ^o	20 ^o	370.4×10 ⁻⁴ ^o	30.2×10 ⁻⁶ ^o	27.2 ^o	Cr ^o	11.0 ^o	89.0 ^o
								Ni ^o	33.0 ^o	77.0 ^o
								Zn ^o	84.9 ^o	15.1 ^o
								Cu ^o	50.2 ^o	50.8 ^o
4 ^o	Titanium ^o	0.35 ^o	0.05 ^o	40 ^o	983.8×10 ⁻⁴ ^o	80.3×10 ⁻⁶ ^o	138.0 ^o	Pb ^o	64.9 ^o	35.1 ^o
								Cr ^o	42.6 ^o	57.4 ^o
								Ni ^o	55.7 ^o	44.3 ^o
								Zn ^o	25.9 ^o	74.1 ^o
5 ^o	Titanium ^o	0.35 ^o	0.05 ^o	40 ^o	983.8×10 ⁻⁴ ^o	80.3×10 ⁻⁶ ^o	138.0 ^o	Cu ^o	17.1 ^o	82.9 ^o
								Pb ^o	12.9 ^o	87.1 ^o
								Cr ^o	16.0 ^o	84.0 ^o
								Ni ^o	27.4 ^o	72.6 ^o

Ps：：Electrode area：.3.768 m²

屏東縣九如鄉九清段 1340 地號生物整治現地試驗(第二年) Bioremediation of petroleum-hydrocarbon and metal contaminated site in Pingtung County (2nd year)

^{1*}李芳胤 Lee, Fang-Yin ¹賴文亮 Lai, Wen-Liang ²許正一 Hseu, Zeng-Yei ³郭耀綸 Kuo, Yau-Lun

¹ 大仁科技大學環境與職業安全衛生系 Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Hygiene, Tajen University

² 屏東科技大學環境工程與科學系 Department of Environmental Science and Engineering, National Pingtung University of Science and Technology

³ 屏東科技大學環森林系 Department of Forestry, National Pingtung University of Science and Technology
*Email: ky32829@gmail.com

一、摘要

本計畫場址位於屏東縣九如鄉，範圍為 1,800 平方公尺，主要污染物為鋅、鉻、銅、鎳及總石油碳氫化合物 (TPH)。計畫之主要目的在於以生物復育法(蚯蚓與石化分解菌)與植生復育法(白楊樹與太陽麻)改善污染。在場址內共設置六個試驗區，除對照區(CK)外，其餘有三個生物復育區(BP1、BP2、BP3)，二個為植生復育區(PR1、PR2)。在兩年的試驗後發現，三個生物復育區土壤中之 TPH 濃度減量百分比介於 39%~100%，植生復育區則為 59%~100%，且部分土層之濃度已低於土壤污染管制標準。而重金屬之測值指出，主要污染重金屬在各試驗區同一土層之濃度呈現不規則之變化，且大多數仍高於土壤污染管制標準。其次，生育調查與生理試驗之結果皆顯示，兩種復育植物在試驗區中生長良好，有益於後續之污染物改善試驗。此外，兩種植體重金屬之測值都顯示，其吸收累積量以鋅最大，其餘略呈 Cu>Ni>Cr 之現象。最後以剪除植體之生質量與重金屬濃度計算其吸收移除量，結果發現，太陽麻與白楊樹對重金屬之總移除量，亦即本年度對重金屬之植生復育效益，分別為 Zn(84 g)>Cu(1.93 g)>Ni(1.45 g)>Cr(0.38 g)。此移除量若與五個試驗區推估之重金屬總含量相較，其移除比例仍低，亦即復育重金屬污染所需之期程甚長。

關鍵詞：土壤污染、重金屬、總石油碳氫化合物、生物復育、植生復育

Abstract

The contaminated site proposed in this study is located in Pingtung County with an area of 1,800 m². According to previous investigations, the major contaminants in soils were found to be zinc, chromium, copper, nickel and total petroleum hydrocarbon (TPH). The objective of this research

project is to conduct remediation in the contaminated site. Five treatment plots were designated in the highly contaminated area, in which three were designed for bio-phytoremediation (BP1, BP2, and BP3) and two for phytoremediation practice (PR1 and PR2). One control plot was used to compare the results with different remediation treatments. Earthworm (*E. fetida*) and petroleum-degrading bacteria (*Pseudomonas sp.* NKNU01) were applied for bioremediation, while Poplars (*Populus bonatii* Levl.) and Sun Hemp (*Crotalaria juncea* L.) were utilized in the phytoremediation practice. Soil analysis results showed that the removal rate of TPH in the three bio-phytoremediation plots ranged from 39% to 99% and from 59% to 99% in the two phytoremediation plots. The analysis data also revealed that TPH was below regulation criteria in some soil horizons. However, heavy metal concentrations were not reduced obviously and thus most soils were still highly contaminated. Plant growth and physiological investigations indicated that the two plants were healthy and suitable to be used in this remediation study. The concentrations of heavy metals in the plant tissues were used to evaluate the removal efficiency of the contaminants. The results of tissue analysis indicated that the four metals were absorbed and accumulated in the order of Zn>Cu>Ni>Cr. To explore in more detail, the biomass and the heavy-metal contents of the studied plants were used to evaluate the removal amounts and the results were as follows: Zn(84 g)>Cu(1.93 g)>Ni(1.45 g)>Cr(0.38 g). Comparing the heavy-metal removal amounts by plants to the total heavy-metal contents in soils, we found that the phytoremediation effect is low and hence it takes long-term practice to reach the recovery goal.

Keywords: Soil contamination, Heavy metal, TPH, bioremediation, phytoremediation

二、緣由與目的

本計畫場址位於屏東縣九如鄉大坵村，受污染行為人非法從事廢機油提煉與回收處理作業而污染土壤，公告整治場址範圍為 1,800 平方公尺，主要污染物為鋅、鉻、銅、鎳及總石油碳氫化合物。計畫之主要目的在於以生物復育法（蚯蚓與石化分解菌）與植生復育法（白楊樹與太陽麻）改善污染，達到復育污染場址之目標（An, 2005; Carman et al., 1998; Collins, 2007; Eijsackers et al., 2001; Rentz et al., 2003）。同時，亦可降低或避免污染物之傳輸而進一步污染九如地區之地下水，做為政府整治污染場址(公有地)之表率。此外，將生物復育（Bioremediation）與植生復育（Phytoremediation）試驗應用於污染現場，其結果亦可做為此等工法現地應用之參考，使我國之土壤與地下水污染整治技術增加另一選項。

三、材料與方法

本計畫以公告污染場址為範圍，且依據歷次調查結果及本計畫執行期間整地時所發現之廢油桶堆置及掩埋區，規劃六個試驗區，其中 CK 代表無污染之對照區(Control)，其餘五區為處理區，其中 BP1、BP2 及 BP3 代表同時進行生物與植生復育之試驗區(Bio-phytoremediation)，而 PR1 與 PR2 則為進行植生復育之試驗區。本年度計畫之試驗項目包括試驗區管理、生物復育試驗施作、植生復育試驗施作、土樣採集與分析、植物生理調查與採樣分析、復育效益評析等。各項目之內容為：(1) 試驗區管理：包括定期進行澆水、除草、施肥與病蟲害防治，以提供植物與分解生物妥適之生存環境，使發揮污染物降解效果。(2) 生物復育試驗施作：施放蚯蚓與石化分解菌並提供妥適之活動環境，以達降解 TPH 之目的。(3) 植生復育試驗施作：管理第一年栽植之白楊樹並栽種太陽麻，以達改善 TPH 與重金屬污染之目的。(4) 土樣採集與分析：採集土壤進行 TPH 與重金屬含量分析，藉以評析改善效益。其分析係採環保署公告之標準方法為之，TPH 之檢測(NIEA S703.61B)係經溶劑萃取後以氣相層析質譜儀分析 TPH 之濃度；重金屬分析則依循 NIEA S361.63B 進行，亦即以王水消化經前處理（風乾、研磨與過篩）之土樣，再以原子吸收光譜儀（AA）測定消化液中之重金屬含量。(5) 植物生理調查與採樣分析：進行白楊樹與太陽麻之生育與生理調查，且採集植體進行重金屬含量分析，藉以評析改善效益。其分析方法為行政院農業委員會公告之肥料檢驗項目及檢驗方法，將植體烘乾與粉碎後以二酸分解液（65%之 HNO₃ 及 70-72%之濃過氯酸）消化之，

再以原子吸收光譜儀測定消化液中之重金屬含量。(6) 復育效益評析：依土壤分析、植體分析與植物生理調查結果評析復育效益。

四、結果與討論

本計畫對試驗區之管理包括每天以自動噴灑設施搭配人工進行灑水，每月清除雜草，並定期施用有機與化學肥料，且噴灑農藥防治病蟲害，以維持植物與分解生物之適合生存環境，提升復育效益。此外，分別於生物復育區定期施放蚯蚓與分解菌，於生物與植生復育區栽植太陽麻並管理白楊樹，定期進行白楊樹生理試驗，採集土壤與植體樣品加以分析。藉以評析其復育效益。茲將復育成果依生物復育成果、植生復育成果與重金屬移除效益評析等三項分述如下：

（一）生物復育成果

生物復育之主要功能在於以蚯蚓及石化分解菌降解 TPH，而其成效可以試驗前後土壤中之濃度變化評析之。表 1 為本計畫執行兩年間之土壤 TPH 分析結果，其中生物復育區(BP1、BP2、BP3)之第一次採樣時間為生物處理後七天（101 年 5 月 22 日），而植生復育區（PR1、PR2）則為生物處理後三個月（101 年 8 月 13 日）。初期之採樣深度為 0~100 公分，後來自 102 年四月起增採 120 公分土樣加以檢測。由表中資料發現，經兩年度之復育後，各試驗區之 TPH 多有不同程度之降低，以各區之最高濃度而言，BP1 由 87,501 mg/kg 減至 43,185 mg/kg，BP2 由 14,878 mg/kg 降至土壤污染管制標準以下，PR1 由 51,721 mg/kg 減至 7,296 mg/kg，PR2 由 73,661 mg/kg 減至 56,757 mg/kg，僅 BP3 為例外，由 76,524 mg/kg 不減反增至 81,769 mg/kg。再就各試驗區之同一土層深度觀之，三個生物復育區之 TPH 濃度隨著時間雖仍有高低不規則之變化，但似乎呈現降低趨勢，除部分濃度不減反增之土層外，其餘土層之減量百分比介於 39%~100%，尤其濃度相對較低之 BP1 及 BP2 兩區，除 100 與 120 公分土層外，其他土層之改善效果較明顯，減量百分比可達 93%~100%，且部分土層之濃度已低於土壤污染管制標準。至於污染較高之 BP3 區則相對成效較差，且有半數土層之濃度仍高於土壤污染管制標準。其中 BP3-1-30、BP3-2-30、BP3-2-60 之濃度仍分別高達 81,769、51,805 及 37,645 mg/kg，其原因可能是高污染環境較不利於蚯蚓、分解菌與植物根系之活動，以致影響其降解效果。此外，多數淺層土壤(0~60 公分)之改善效果較深層土壤佳，可能是上述復育生物多在此範圍活動之故。至於植生復育區（PR1 及 PR2）TPH 之濃度變化趨勢亦與生物復育區類似，呈現逐漸降低之趨

勢，有半數土層之濃度已降至土壤污染管制標準以下，但仍有半數土層高於土壤污染管制標準。

表 1 土壤 TPH 分析值

採樣時間 (生物處理後)	7 日	7 個月	9 個月	11 個月	13 個月	15 個月	17 個月	減量 百分比
分析時間	5/22/101	12/12/102	2/4/102	4/2/102	6/4/102	8/1/102	10/2/102	
分析方法	NIEA S703.61B							
濃度單位	mg/kg							
BP1-1-30	69074	1510	974	324	4923	18361	426	99
BP1-1-60	60939	2618	3171	925	2320	19936	822	98
BP1-1-100	42009	30280	730	60002	27099	11493	43185	+2
BP1-1-120	---	---	26539	48952	37328	23685	35421	+33
BP1-2-30	46026	212	210	95	2526	458	1713	96
BP1-2-60	23952	26	859	36	1009	5868	834	96
BP1-2-100	51159	18680	129571	1327	3191	322	3443	93
BP1-2-120	---	---	87501	95635	98	567	1419	98
BP2-1-30	10673	480	60	ND	ND	4178	46	99
BP2-1-60	3512	46	101	ND	ND	674	ND	100
BP2-1-100	<15	78	19488	39	173	ND	ND	100
BP2-1-120	---	---	20568	1726	153	ND	ND	100
BP2-2-30	10380	315.94	351.49	ND	713	442	83	99
BP2-2-60	764	ND	543	728	1078	384	ND	100
BP2-2-100	14878	3579	1658	3312	ND	101	583	96
BP2-2-120	---	---	25992	3956	ND	180	ND	100
BP3-1-30	76524	82542	69831	13620	30949	73560	81769	+6
BP3-1-60	15102	118805	33683	42425	21802	7109	692	99
BP3-1-100	16937	88566	31083	33696	25622	2337	ND	100
BP3-1-120	---	---	11819	16693	10553	274	ND	100
BP3-2-30	16779	1535	3638	8825	10942	2861	51805	+208
BP3-2-60	11193	6584	4487	4731	7353	15644	37645	+236
BP3-2-100	7421	2302	4702	3579	10622	15458	4504	39
BP3-2-120	---	316	352	ND	713	442	83	99
PR1-1-30	28260	7183	20712	12890	21125	7192	ND	100
PR1-1-60	9756	11904	---	3723	65334	161739	ND	100
PR1-2-30	17291	4628	3746	4383	1879	3231	6970	59
PR1-2-60	51721	525	2154	1773	3114	37578	7296	85
PR2-1-30	42520	1178	1289	2318	2365	963	2536	94
PR2-1-60	73661	9600	142922	3262	1435	265395	ND	100
PR2-1-100	34555	442	37	1964	ND	12043	ND	100
PR2-1-120	-	-	2110	2279	584	3218	ND	100
PR2-2-30	65827	45699	24809	30648	2581	6816	280	99
PR2-2-60	23476	11602	73247	63331	10389	8482	56757	+141
PR2-2-100	73661	3921	14	224	11606	205	4261	94
PR2-2-120	---	---	3500	1119	4712	656	3212	8
*偵測極限	15							

註: 1.測值為粗黑字體且下標線者係超過土壤污染管制標準
2.一表未採樣而無分析值
3.減量百分比(%)=[(最後一次測值-第一次測值)/第一次測值]*100
4.※表無污染或改善期程太短而未計算減量百分比；正值表濃度不減反增

(二) 植生復育成果

植生復育之主要功能在於以白楊樹與太陽麻吸收並移除重金屬，其成效可以比較對照區與處理區植體中之重金屬含量評析之。亦可以太陽麻植體與白楊樹枝葉之生質量與重金屬濃度計算其吸收移除量，藉以評析其對重金屬之植生復育效益。表 2 與表 3 分別為白楊樹與太陽麻之重金屬分析結果。表中數據指出，多數處理區之白楊樹與太陽麻對土壤中重金屬之吸收累積量較對照區高，且對污染量最高之 Zn 亦有較高之吸收累積量，Ni 次之，再其次為 Cu 與 Cr。由此可知兩種植物確實有益於重金屬之移除。

表 2 白楊樹植體重金屬分析值

編號	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	(mg/kg)					
BP1	9.50	1850	0.25	9.75	1.00	ND
BP2	9.00	975	0.25	6.75	2.00	ND
BP3	9.00	1725	0.25	13.5	0.25	ND
RP1	10.8	2750	0.25	14.8	2.00	ND
RP2	8.25	2050	0.25	7.25	1.50	ND
CK	9.25	548	0.75	5.75	1.00	ND
MDL						0.24

表 3 太陽麻植體重金屬分析值

項目 編號	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	(mg/kg)					
地上部						
MDL	1.25	0.250	0.100	2.25	1.25	2.88
CK	9.99	44	0.397	7.49	ND	ND
BP1	17.4	461	ND	15.0	6.23	ND
BP2	10.0	200	ND	7.50	1.25	ND
BP3	12.5	293	ND	12.5	1.25	ND
PR1	21.1	659	ND	27.7	19.8	ND
PR2	17.5	487	0.160	22.5	12.5	3.75
根						
CK	13.7	76	0.159	26.2	61.0	ND
BP1	30.6	885	0.206	25.7	38.6	ND
BP2	56.8	515	ND	23.1	30.2	28.4
BP3	30.3	440	ND	23.8	32.5	6.50
PR1	54.1	1083	ND	32.0	19.7	ND
PR2	42.5	1836	ND	53.7	48.7	ND

此外，植物之生長狀況對植生復育之效果有密切之關係，為了解白楊樹在污染場址之生長情形，研究期間亦對其進行兩項生理試驗，其中淨光合作用率之測定結果列於表 4。表中之測值指出，各區之淨光合作用率測值並無顯著差異，由對照區與處理區植物相似之測值觀之，白楊樹確實具有污染耐受能力。表 5 則為試驗區白楊樹葉綠素螢光暗適應後的最大光化學效益 (F_v/F_m) 之測定結果。在植物生理學上， F_v/F_m 代表光合系統 II 之最大光化學潛能，可做為植物是否遭受逆境之指標，供評估其健康狀態之用。對健康的植株而言，此 F_v/F_m 數值幾乎是個常數且高於 0.75，但遭到傷害的植物，此數值會降低，若低於 0.725 則屬顯著受害之情況 (Critchley, 1998)。由表中數據可看出，所有植株之 F_v/F_m 值皆高於 0.75，各區之測值亦皆無顯著差異，且 F_v/F_m 平均值皆在 0.762 以上，兩次生理調查結果皆顯示白楊樹在試驗地生長良好，亦即均屬健康範圍。足證其對試驗場址之污染物確有良好之耐受力與適應力，為本場址合適之植生復育樹種。

表 4 白楊樹淨光合作用率測定結果

編號	淨光合作用率($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)					
	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	PR2
1	27.9	23.3	24.8	23.1	21.5	18.7
2	20.2	22.5	24.2	27.5	24.0	24.0
3	23.5	23.8	24.8	21.6	24.5	22.8
4	26.5	24.1	25.0	22.4	22.5	22.0
mean±SE	24.5±1.7 ^{a*}	23.4±0.3 ^a	24.7±0.2 ^a	23.6±1.3 ^a	23.1±0.7 ^a	21.8±1.1 ^a

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)。

表 5 白楊樹葉綠素螢光暗適應後的最大光化學效益

編號	葉綠素螢光 Fv/Fm 值					
	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	BR2
1	0.824	0.771	0.795	0.811	0.774	0.790
2	0.787	0.762	0.754	0.821	0.777	0.783
3	0.802	0.764	0.792	0.788	0.765	0.773
4	0.777	0.813	0.807	0.779	0.790	0.771
mean±SE	0.797±0.010 ^{a*}	0.777±0.012 ^a	0.787±0.012 ^a	0.799±0.010 ^a	0.776±0.005 ^a	0.779±0.004 ^a

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)。

(三) 重金屬移除效益評析

綜上所述，兩種植體重量金屬含量之測值都顯示，Zn、Cu、Ni、Cr 在污染區植體中皆有吸收累積現象，加以白楊樹生長快速，而太陽麻生長期短，故可藉由植體之修剪與移除而逐漸達到改善污染之目的。本計畫將收成之太陽麻或修剪後之白楊樹植體經烘乾後秤重，且取部分進行植體重量金屬含量分析，再由其生質量（以乾重計）與植體重量金屬濃度計算其吸收移除量。結果發現（表 6～表 8），太陽麻對重金屬之吸收移除量依序為 Zn（50.8 g）>Cu（1.735 g）>Ni（1.186 g）>Cr（0.331 g）；白楊樹對重金屬之吸收移除量依序為 Zn（33.2 g）>Ni（0.260 g）>Cu（0.188 g）>Cr（0.048 g）。將太陽麻與白楊樹之重金屬移除量加總後即得全年總移除量，亦即本年度對重金屬之植生復育效益，分別為 Zn（84 g）>Cu（1.93 g）>Ni（1.45 g）>Cr（0.38 g）。此移除量若與五個試驗區推估之重金屬總含量 Zn 1084 kg、Cu 27.5 kg、Ni 21.0 kg、Cr 47.0 kg 相較，其移除比例仍低，未來雖可藉由增加太陽麻之播植次數與白楊樹之成長，大幅增加復育植物之生質量與重金屬移除量，惟整體而言，復育重金屬污染所需之期程甚長。

表 6 太陽麻之重金屬移除量

期別	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	g					
第一期	0.753	22.07	----	0.514	0.143	----
第二期	0.479	14.04	----	0.327	0.091	----
第三期	0.503	14.69	----	0.345	0.097	----
總量	1.735	50.80	----	1.186	0.331	----

----表該重金屬測值為 ND，故無移除量

表 7 白楊樹之重金屬移除量

次別	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	g					
第一次	0.056	7.09	0.002	0.076	0.027	----
第二次	0.132	26.1	0.004	0.184	0.021	----
總量	0.188	33.2	0.006	0.260	0.048	----

----表該重金屬測值為 ND，故無移除量

表 8 復育植物之重金屬總移除量

植物種類	Cu	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb
	g					
太陽麻	1.74	50.8	----	1.19	0.33	----
白楊樹	0.188	33.2	0.006	0.26	0.05	----
總移除量	1.93	84.0	0.006	1.45	0.38	----

----表該重金屬測值為 ND，故無移除量

五、結論

綜合本計畫兩年度之執行結果發現，白楊樹及太陽麻皆為本場址合適之復育植物；生物與植生復育對土壤 TPH 污染之改善效果較佳，所需期程較短；植生復育對土壤重金屬之移除量甚低，復育期甚長，雖然未來可藉由增加太陽麻之播植次數與白楊樹之成長，大幅增加復育植物之生質量與重金屬移除量，惟整體而言，復育重金屬污染所需之期程甚長；此外，由於白楊樹屬外來樹種且有五個月之落葉期，對污染物之移除效率可能降低或停止，未來擬同時栽植本土綠化樹種並與白楊樹及太陽麻之適應與復育結果比對，藉以優選本土植物做為植生復育之參考。

六、參考文獻

- [1]. An YJ (2005) *Environmental Pollution*, 134: 181-186.
- [2]. Carman EP, Crossman TL, and Gatliff EG (1998) *Journal of Soil Contamination*, 7(4): 455-466.
- [3]. Collins CD (2007) *Methods in Biotechnology*, 23(1): 99-108.
- [4]. Critchley C (1998) In *Photosynthesis* (ed AS Raghavendra), Cambridge: Cambridge University Press, 264-272.
- [5]. Eijsackers H, CA Van Gestel, S De Jonge, B Muijs, and D Slijkerman (2001) *Ecotoxicology*, 10(1): 35-50.
- [6]. Rentz J A, B. Chapman, PJJ Alvarez, and JL Schnoor (2003) *International Journal of Phytoremediation*, 5(1):57-72.

調查、評估類

新興污染物於臺灣地下水體之流佈研究

Occurrence of Emerging Contaminants in Taiwanese Groundwaters

賴威博 Wei-Po Lai¹, 李婉寧 Wan-Ning Lee², 王筱歡 Xiao-Huan Wang³, 林郁真 Angela Yu-Chen Lin^{4*}

^{1, 2, 3, 4} 國立臺灣大學環境工程學研究所

Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University

*Email: yuchenlin@ntu.edu.tw

一、中文摘要

文獻指出新興污染物(emerging contaminants)無法以現有污水處理系統完全去除掉並已在環境水體中出現，其中以藥品和個人保健用品(pharmaceuticals and personal care products, PPCPs)、賀爾蒙和工業用化合物如全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)最常被檢測出來，這些污染物可能因為各種途徑而由表面水體進入地下水體中，而台灣地下水多用為民生用水、農業及工業用水，若新興污染物進入地下水體將可能進一步造成人體及環境上的危害。於今年度，本研究團隊根據國外相關分析方法文獻及過去建立之新興污染物於表面水體與廢水中之分析方法資料，成功建立台灣地下水中 50 種新興污染物之固相萃取結合液相層析串聯式質譜儀(LC-MS/MS)之微量分析方法，其偵測極限範圍為 0.05-5 ng/L。而回收率測試顯示介於 67%~118%之間，除了 PFDoA 與 Gemfibrozil 之外。基於台灣地區過去尚未有研究調查地下水中新興污染物的濃度分佈，因此本研究團隊建立了第一筆台灣地下水體中之新興污染物流佈數據，初步調查大台北地區(14 個監測井、2 個場置性監測井)及新竹地區(6 個監測井)之地下水，於今年度的枯水期(3 月)及豐水期間(6 月)各採樣一次化驗分析。檢測結果發現，絕大多數(40 種)目標物之濃度皆為 ng/L 濃度等級，其中有 3 種污染物濃度達到 $\mu\text{g/L}$ 濃度等級，分別為 Acetaminophen ($1.0\ \mu\text{g/L}$)、Sulfamethoxazole ($1.8\ \mu\text{g/L}$) 和 17α -ethynylestradiol ($1.8\ \mu\text{g/L}$)。另就檢出頻率來看，檢出頻率最高之前十名化合物中，前八名皆為全氟化物，推測與全氟化物在環境中持久及不易分解的特性有關。此外，O2 監測井(新竹市東門國小)之檢出目標污染物種類為最多(35 種)且濃度最高($1.8\ \mu\text{g/L}$)，明顯高於其他採樣點且兩次數據具有重複性。建議未來可持續針對特定監測井與常見之新興污染物進行相關調查。

由於各監測井位置皆鄰近診所、藥局、醫院、藥廠、污水處理廠及電子科技廠，加上國外文獻與本研究團隊發表之期刊論文證實以上場址皆為新興污染物之環境污染來源，因此初步研判這些

場址為地下水中新興污染物之可能污染源頭。建議未來能持續進行相關調查，以釐清污染來源與後續防治策略。

關鍵詞：新興污染物、固相萃取法、液相層析串聯式質譜儀、地下水、流佈

Abstract

Previous studies have shown that emerging contaminants cannot be removed completely during wastewater treatment processes and have been detected in our aquatic environment. Among all emerging contaminants, most frequently detected compounds are pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), hormones and industrial pollutants such as perfluorinated compounds (PFCs). These contaminants may enter into groundwater system from surface water through various pathways. In Taiwan, groundwaters are often used for domestic consumption, agricultural irrigation and industrial use. Consequently, the occurrence of emerging contaminants in groundwater can be a potential risk to human health. The analytical methods (solid-phase extraction combining with liquid chromatography-tandem mass spectrometry) of 50 emerging compounds in groundwater have been developed this year. The method detection limits of all target compounds range from 0.05-5 ng/L. Recoveries at this concentration level range from 67%-118% except for PFDoA and gemfibrozil. This is the first work to investigate occurrences of emerging contaminants in groundwater in Taiwan. Groundwater monitoring wells in Taipei and Hsinchu area were monitored in March and June this year and the temporal and spatial distribution of emerging contaminants were investigated. Results showed that 40 target compounds were found to occur at the ng/L concentration level and 3 compounds reached $\mu\text{g/L}$ concentration level, including Acetaminophen ($1.0\ \mu\text{g/L}$), Sulfamethoxazole ($1.8\ \mu\text{g/L}$) and 17α -ethynylestradiol ($1.8\ \mu\text{g/L}$). In terms of detection frequency, the most frequently detected eight compounds were all perfluorinated compounds; this is likely due to its persistent nature in the environment. On the other hand, O2 monitoring well

has the most number of target compounds found (35 PPCPs and PFCs). The result is significantly higher than the other monitoring wells and is consistent in the two times sampling. All the monitoring wells are close to clinics, pharmacies, wastewater treatment plants and electronic technology factories. Studies from other countries and the results of our previous works have identified that these sites are the sources of emerging contaminant pollution. For future investigation, it is important to continuously monitor the most frequently detected compounds as well as the specific monitoring wells which have found to have higher occurrence of emerging contaminants.

Keywords: Emerging contaminant; Solid-phase extraction; LC-MS/MS; Groundwater; Occurrence

二、緣由與目的

新興污染物包含許多種類化合物，這些化合物具有以下特徵「過去分析技術未發現其存在環境，現今新科技才檢測出微量濃度」、「法規尚未規範或規範不全」、「傳統都市污水處理廠無法完全去除」以及「對人體健康與生態之潛在危害性既深且遠」等含義。

文獻指出新興污染物無法以現有污水處理系統完全去除掉並已在環境水體中出現，其中以藥品和個人保健用品、賀爾蒙和工業用化合物如全氟化合物最常被檢測出來，這些污染物可能因為各種途徑而由表面水體進入地下水體中，以台灣地區水文循環而言，台灣年雨量為 905 億噸，年平均蒸發量共 197 億噸佔 21%，年平均逕流量 668 億噸佔 74%，而年平均地下水入滲量為 40 億噸佔 5%。由此可知，河川、土壤及其周遭環境都為地下水之可能污染來源，且因地下水流動緩慢，污染物易停留於地下水層中，此外，台灣地下水多用於民生用水、農業及工業用水，因此本計畫認為實有必要針對台灣之地下水之新興污染物調查其時空數據並研究其可能之污染來源。

基於台灣地區尚未有任何研究調查地下水中新興污染物的濃度分佈，於本研究計畫中，根據國外相關分析方法文獻及過去本研究團隊建立之新興污染物於表面水體與廢水中之分析方法資料，建立 50 種新興污染物於臺灣地下水體之同步檢測分析技術並進行台灣地下水體之採樣，建立了第一筆台灣地區地下水中新興污染物之流佈資料。

三、材料與方法

新興污染物的可能污染來源主要是要人為和畜牧活動之排放污水或是高科技產業的廢水排放，

本計畫以初步調查的觀點選擇人口密集度最高之大台北地區(包括台北市及新北市)，以大台北地區鄰近河川與各大藥廠、醫院及掩埋場等之環保署設立的地下水監測井為主；加上高科技產業重鎮新竹地區(包括新竹縣市)，挑選鄰近高科技廠、藥廠及醫院等環保署設立的地下水監測井作為採樣點。採樣點附近相關產業標示在圖 1 與圖 2 中，大台北地區針對較大之醫院(+)、藥廠及藥局(🏠)、掩埋場及焚化廠(🗑️)周遭之監測井，以瞭解人為活動與醫院、藥廠之放流水以及掩埋場對於地下水之影響程度。新竹地區除針對較大之醫院(+)和藥廠及藥局(🏠)之外，也另外針對新竹科學園區以及各個電子科技廠(💻)周圍之監測井作為採樣點，除了瞭解人為活動與醫院、藥廠及電子科技廠之放流水對於地下水的影響程度。



圖 1 大台北地區之 14 個採樣點及鄰近可能污染源



圖 2 新竹地區之 6 個採樣點及鄰近可能污染源

採樣頻率考慮到不同季節時程可能會造成新興污染物濃度分佈的差異性，本計畫於枯水期間(12月~4月)及豐水期間(5月~10月)各採樣一次化驗分析。採樣日期分別為 2013 年 3 月 6 日~3 月 10 日(第一次採樣)及 6 月 20 日~6 月 22 日(第二次採樣)，本計畫之採樣點於上半年度枯水期間共採樣 20 點，包括大台北地區 14 點、新竹地區 6 點。接著本研究於下半年度豐水期間，挑選上半年度有檢出較高濃度之目標新興污染物的 12 個監測井(表 1)繼續追蹤調查，並也針對大台北地區一場置性監測井之上游及下游井進行調查。

表 1 兩次採樣之資訊

代號	採樣批次		位置
A1	第一次	第二次	台北市
A2	第一次	第二次	
A4	第一次	第二次	
A8	第一次	—	
A9	第一次	—	
A11	第一次	第二次	
A12	第一次	第二次	
A14	第一次	—	
A17	第一次	第二次	
F10	第一次	—	新北市
F17	第一次	第二次	
F24	第一次	第二次	
F29	第一次	第二次	
F162	第一次	第二次	
Z1	—	第二次	
Z2	—	第二次	
O2	第一次	第二次	新竹市
O5	第一次	—	
O12	第一次	—	
O14	第一次	第二次	
O15	第一次	—	新竹縣
J2	第一次	—	

本計畫之採樣步驟遵循環保署環境檢驗所公告之監測井地下水採樣標準程序進行水樣採集(NIEA W103.54B)。以貝勒管進行採樣，將貝勒管放置於井篩中間附近取得水樣，採樣應在洗井後兩小時內進行，並以小流量抽水之方式避免造成井水擾動。於洗井期間量測 pH 值、導電度、溶氧等水質參數並記錄採樣開始之時間，待各項參數連續三次達到穩定標準後，則可結束洗井開始採樣，將採集後之樣品於現場分裝，部分水樣立即加入 4 mL 0.25 M EDTA-2Na 於每公升樣品中，放置於有冰塊的保冰箱中，維持溫度在 18°C 以下，並在各樣品上貼上樣品標籤，紀錄採樣者、採樣時間與地點，盡速運回實驗室。全部水樣最終過濾至 0.2 μ m 濾膜，玻璃過濾器先以甲醇潤洗，以超音波振盪器洗淨後再以去離子水沖洗。部分過濾後之水樣須加酸調整至 pH 4.0，全部水樣冷藏於 4°C 冰箱中，於 5 天之內分析完畢。

四、結果與討論

(一) 目標新興污染物於臺灣地下水體之檢測方法建立

本研究團隊已根據國外相關分析方法文獻及過去建立之新興污染物於表面水體與廢水中之分析方法資料，成功建立地下水中 50 種新興污染物之液相層析串聯式質譜儀(LC-MS/MS)分析方法，其偵測極限範圍為 0.05-5 ng/L，而回收率測

試顯示介於 67%~118%之間，除了 PFDoA 與 Gemfibrozil 之外，此為微量檢測技術可接受之範圍，並將此方法應用於今年度台灣地下水體之採樣分析。

(二) 現場採樣分析結果

a. 上半年度(枯水期)

本工作團隊於上半年度(2013 年 3 月 6 日~3 月 10 日)枯水期間共採樣 20 點，包括大台北地區 14 點、新竹地區 6 點。於檢測結果可知 50 種目標新興污染物中，絕大多數污染物之濃度均為 ng/L 濃度等級。其中 3 種污染物之最高濃度達到 μ g/L 濃度等級，分別為 17 α -ethynylestradiol (1.8 μ g/L) 於 O14 採樣點被檢測到；次高之檢出濃度為 Sulfamethoxazole (1.8 μ g/L) 於 O5 採樣點之檢出濃度，再者為 Acetaminophen (0.9-1036 ng/L)、Caffeine (1.2-931 ng/L)、Ibuprofen (17.4-837 ng/L)、PFHxA (6.1-358 ng/L)、Bezafibrate (0.1-257 ng/L)、Gemfibrozil (0.1-172 ng/L)、Naproxen (128 ng/L)；其餘之目標化合物皆低於 100 ng/L 或接近方法偵測極限。

另於檢出頻率方面，以全氟化物類之檢出頻率為最高，其中 PFBS、PFHxS、PFOS、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA 之檢出頻率皆大於 80%；其次為 Acetaminophen 及 Gemfibrozil (70%)；PFDA (65%)；Sulfamethoxazole (60%)；Sulfadiazine 及 Sulfamethazine (55%)；再者為 Caffeine、Carbamazepine 及 Estrone (50%)；其餘之目標化合物之檢出頻率皆低於 50%。而在此 20 個採樣點中，Erythromycin-H₂O、Clarithromycin、Pipemidic acid、Norfloxacin、Dimetridazole、Metronidazole、Atenolol、Acebutolol、Naproxen 及 Trimethoprim 只有於 O2 採樣點被檢測到。

依採樣點來看，在 20 個採樣點中，O2 採樣點之檢出目標污染物種類為最多(34 種)，其次為 A12、A14 與 O14 採樣點(20 種)、F29 採樣點(19 種)、F10 採樣點(18 種)，剩下的採樣點檢出的目標新興污染物數量皆在 9-15 個。根據檢出之目標新興污染物的多寡選擇下半年度的採樣點，以目標新興污染物之檢出頻率與濃度較高為基準，選定出 12 個具有代表性的採樣點，分別為 A1、A2、A4、A11、A12、A17、F17、F24、F29、F162、O2、O14 進行下半年度再次檢測實驗。

b. 下半年度(豐水期)與總結

本工作團隊於下半年度(2013 年 6 月 20 日~6 月 22 日)豐水期間，進行上半年度選定之具代表性之 12 個監測井繼續追蹤調查(表 1)，包括大台北地區 10 點、新竹地區 2 點，另採取一大台北地區之場置性監測井之上游及下游井進行調查。每一採樣點進行三重複樣品分析。現場調查數據以方法偵測極限值為基準呈現，且符合本計畫檢測

方法確效之定性與定量準則。

於兩次的採樣分析結果可知，50 種目標新興污染物中，共有 43 種目標物被檢測出，其中絕大多數(40 種)目標物之濃度皆為 ng/L 濃度等級，有 10 種化合物濃度大於 100 ng/L (表 2)，分別為 Naproxen (128 ng/L)、Gemfibrozil (172 ng/L)、Bezafibrate (257 ng/L)、Flumequine (317 ng/L)、PFHxA (358 ng/L)、Ibuprofen (837 ng/L)、Caffeine (931 ng/L) 及達到 $\mu\text{g/L}$ 濃度等級的 Acetaminophen ($1\ \mu\text{g/L}$)、Sulfamethoxazole ($1.8\ \mu\text{g/L}$) 和 17 α -ethynylestradiol ($1.8\ \mu\text{g/L}$)，而其餘目標化合物之濃度皆低於 100 ng/L，另外，Roxithromycin、Tylosin、Sotalol、Ketoprofen、 β -Estradiol、Estrilol、PFDoA 於兩次採樣中皆未被檢測出(低於方法偵測極限)。而在所有化合物中，17 α -ethynylestradiol 雖具有最高檢出濃度，但僅於 O14 點之第一次採樣被檢測出。將兩次採樣之結果進行比較後發現，整體上，兩次採樣之整體數據(檢出濃度、檢出頻率)無明顯差異。另就採樣點之角度來看，在不同時間採集兩次之 12 個監測井中，O2 採樣點檢出目標污染物數量皆為最高(第一次採樣：34 種；第二次採樣：26 種)，且其污染物檢出濃度(最高濃度為 1820 ng/L)亦明顯高於其他採樣點。檢出數量次高的為 A1 的 25 種(最高濃度為 298 ng/L)，再者為 A12、F29 以及 O14 的 20 種(最高濃度為 1822 ng/L)，A4 的 18 種(最高濃度為 9.3 ng/L)，其他監測井之檢出數量皆小於或等於 15 種。另外，根據本研究團隊採取大台北地區之一場置性監測井之上游井及下游井的分析結果指出，其所存在之新興污染物濃度與其他一般監測井來比，並未有顯著差異。

表 3 將各種目標污染物之檢出頻率由高至低依序排列。檢出頻率最高之前十名化合物中，前八名皆為全氟化物，分別為 PFHpA (100%)、PFNA (100%)、PFHxS (97%)、PFHxA (94%)、PFOS (94%)、PFBS (91%)、PFOA (85%) 及 PFDA (74%)，第九名及第十名為 Caffeine (71%) 及 Sulfamethazine (68%)。另外還有 4 種污染物之檢出頻率大於或等於 50%，分別為 Sulfamethoxazole (62%)、Sulfadiazine (53%)、Gemfibrozil (50%) 及 Carbamazepine (50%)；其餘 36 種污染物之檢出頻率皆小於 50%，而其中有 23 種目標污染物之檢出頻率小於 10%。

另以區域性來比較大台北及新竹地區之目標新興污染物檢出情形，發現並無明顯差異。並將今年度兩次地下水採樣分析結果，與本研究團隊於 2008-2010 年之大台北、新竹地區之新興污染物於地表水之流佈結果相比較，整體上地下水中新興污染物與其環境地表水之濃度差異度不大。

表 2 檢出最高濃度大於 100 ng/L 之目標污染物

污 染 物	檢 出 頻 率 (%)	檢 出 濃 度 範 圍 (ng/L)
17 α -ethynylestradiol	3%	1822
Sulfamethoxazole	62%	0.1-1820
Acetaminophen	44%	0.9-1036
Caffeine	71%	1.2-931
Ibuprofen	32%	7.0-837
PFHxA	94%	2.7-358
Flumequine	15%	1.0-317
Bezafibrate	29%	0.1-257
Gemfibrozil	50%	0.1-172
Naproxen	3%	128

表 3 檢出頻率前十名之目標污染物

污 染 物	檢 出 頻 率 (%)	檢 出 濃 度 範 圍 (ng/L)
PFHpA	100%	0.2-46.3
PFNA	100%	0.2-9.7
PFHxS	97%	0.2-9.3
PFHxA	94%	2.7-358
PFOS	94%	0.6-76.8
PFBS	91%	0.6-5.2
PFOA	85%	0.1-40.3
PFDA	74%	0.1-5.6
Caffeine	71%	1.2-931
Sulfamethazine	68%	0.3-28.9

五、結論與建議

1. 本工作團隊已建立 50 種新興污染物之同步分析方法及分析方法草案，其偵測極限範圍為 0.05-5 ng/L，符合各項目標污染物濃度之偵測極限須達到 ppt (ng/L) 等級之規定。
2. 於枯水期(2013 年 3 月 6 日~3 月 10 日)及豐水期(2013 年 6 月 20 日~6 月 22 日)進行大台北(14 個監測井與 2 個場置性監測井)及新竹地區(6 個監測井)地下水之採樣分析，完成 50 種目標新興污染物的流佈數據。結果可知，絕大多數(40 種)目標物之濃度皆為 ng/L 濃度等級，其中有 10 種化合物濃度大於 100 ng/L，分別為 Naproxen (128 ng/L)、Gemfibrozil (172 ng/L)、Bezafibrate (257 ng/L)、Flumequine (317 ng/L)、PFHxA (358 ng/L)、Ibuprofen (837 ng/L)、Caffeine (931 ng/L) 及達到 $\mu\text{g/L}$ 濃度等級的 Acetaminophen ($1.0\ \mu\text{g/L}$)、Sulfamethoxazole ($1.8\ \mu\text{g/L}$) 和 17 α -ethynylestradiol ($1.8\ \mu\text{g/L}$)。
3. 檢出頻率最高之前十名化合物中，前八名皆為全氟化物，其中 PFHpA 及 PFNA 之檢出頻率甚至高達 100%。原因可能與全氟化物在環境中持久及不易分解的特性有關。此外，濃度大於 10 ng/L 且頻率大於等於 50% 之污染物有十種，分別為 PFHpA、PFHxA、PFOS、PFOA、Caffeine、Sulfamethazine、Sulfamethoxazole、

Sulfadiazine、Gemfibrozil 及 Carbamazepine，若未來相關單位需要持續進行監測，可密切關注此十種常見之新興污染物。

4. 枯水期(2013 年 3 月 6 日~3 月 10 日)及豐水期(2013 年 6 月 20 日~6 月 22 日)之目標新興污染物流佈於並無顯著差異。推測其原因為地下水的流動速度及循環速度非常緩慢，因此以今年的兩次採樣的時間間隔來看，並無法觀察出明顯的流佈差異。再者，由兩次採樣數據可發現目標新興污染物之分析濃度具有再現性，亦可表示本研究團隊建立之新興污染物分析方法適用於地下水體分析。經由兩次採樣統計 12 個監測井中，O2 採樣點之檢出目標污染物種類為最多(35 種)且檢出較高濃度(1820 ng/L)，明顯高於其他採樣點且兩次數據具有重複性。其次為 A1、A12、F29、O14 以及 A4 之檢出污染物最多為 18-25 種且檢出最高濃度為 9.3-1820 ng/L 範圍。建議未來可持續針對這六個監測井進行新興污染物之相關調查。
 5. 大台北與新竹地區之目標新興污染物於地下水檢出情形並無明顯地域差異，與本研究團隊於 2008-2010 年之大台北、新竹地區之新興污染物於地表水之流佈比較發現，整體上地下水中新興污染物與其環境地表水之濃度差異度不大。但這些新興污染物從地表水進入地下水之過程中，經歷土壤吸附、氧化及生物降解等自然淨化機制，由於新興污染物之物化特性不同其降解程度也會有所不同，可能會導致部分新興污染物容易流入地下水中，建議未來應該要持續進行流佈調查，建立新興污染物於台灣地下水體之完整流佈資料庫，以追蹤地下水中常見之新興污染物。
 6. 由於各監測井位置皆鄰近診所、藥局、醫院、藥廠、污水處理廠及電子科技廠，加上國外文獻與本研究團隊發表之期刊論文證實以上場址皆為新興污染物之環境污染來源，因此初步研判這些場址為地下水中新興污染物之可能污染源頭。建議未來能持續進行相關調查，以釐清污染來源與後續防治策略。
- [3]. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K.L. (1999) Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 225(1-2), 109-118.
 - [4]. Lindsey, M.E., Meyer, M. and Thurman, E.M. (2001) Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials, in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 73(19), 4640-4646.
 - [5]. Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M. and Gawlik, B.M. (2010) Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res* 44(14), 4115-4126.
 - [6]. Bartelt-Hunt, S., Snow, D.D., Damon-Powell, T. and Miesbach, D. (2011) Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *Journal of Contaminant Hydrology* 123(3-4), 94-103.
 - [7]. Vulliet, E. and Cren-Olive, C. (2011) Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution* 159(10), 2929-2934.
 - [8]. Heberer, T. (2002) Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266(3-4), 175-189.
 - [9]. Carrara, C., Ptacek, C.J., Robertson, W.D., Blowes, D.W., Moncur, M.C., Sverko, E. and Backus, S. (2008) Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. *Environmental Science & Technology* 42(8), 2805-2811.
 - [10]. Swartz, C.H., Reddy, S., Benotti, M.J., Yin, H.F., Barber, L.B., Brownawell, B.J. and Rudel, R.A. (2006) Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA. *Environmental Science & Technology* 40(16), 4894-4902.
 - [11]. Musolff, A., Leschik, S., Moder, M., Strauch, G., Reinstorf, F. and Schirmer, M. (2009) Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environmental Pollution* 157(11), 3069-3077.
 - [12]. Maeng, S.K., Sharma, S.K., Lekkerkerker-Teunissen, K. and Amy, G.L. (2011) Occurrence and fate of bulk organic matter and pharmaceutically active compounds in managed aquifer recharge: A review. *Water Res* 45(10), 3015-3033.
 - [13]. Vulliet, E., Wiest, L., Baudot, R. and Grenier-Loustalot, M.F. (2008) Multi-residue

六、參考文獻

- [1]. NAQUA (2009) Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Bundesamt für Umwelt BAFU, 144.
- [2]. Sacher, F., Lang, F.T., Brauch, H.J. and Blankenhorn, I. (2001) Pharmaceuticals in groundwaters - Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A* 938(1-2), 199-210.

- analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1210(1), 84-91.
- [14]. Kolodziej, E.P., Harter, T. and Sedlak, D.L. (2004) Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 38(23), 6377-6384.
- [15]. Moody, C.A., Hebert, G.N., Strauss, S.H. and Field, J.A. (2003) Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring* 5(2), 341-345.
- [16]. Carlsson, C., Johansson, A.K., Alvan, G., Bergman, K. and Kuhler, T. (2006) Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. *Science of the Total Environment* 364(1-3), 67-87.
- [17]. Lin, A.Y., Yu, T.H. and Lin, C.F. (2008) Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. *Chemosphere* 74(1), 131-141.
- [18]. Lin, A.Y., Yu, T.H. and Lateef, S.K. (2009a) Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J Hazard Mater* 167(1-3), 1163-1169.
- [19]. Lin, A.Y. and Tsai, Y.T. (2009) Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. *Sci Total Environ* 407(12), 3793-3802.
- [20]. 林郁真 (2008) 水中醫藥類及其代謝之殘留化學物質之檢測技術建立研究(2/4)期末報告 (EPA-97-E3S4-02-01). 行政院環境保護署環境檢驗所.
- [21]. Lin, A.Y., Panchangam, S.C. and Ciou, P.S. (2010b) High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems. *Chemosphere* 80(10), 1167-1174.
- [22]. Lin, A.Y., Panchangam, S.C. and Lo, C.C. (2009b) The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution* 157(4), 1365-1372.
- [23]. Lin, A.Y., Wang, X.H. and Lin, C.F. (2010c) Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters. *Chemosphere* 81(5), 562-570.
- [24]. Vieno, N.M., Tuhkanen, T. and Kronberg, L. (2006) Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 1134(1-2), 101-111.
- [25]. Gros, M., Petrovic, M. and Barcelo, D. (2006) Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta* 70(4), 678-690.
- [26]. Bendz, D., Paxeus, N.A., Ginn, T.R. and Loge, F.J. (2005) Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden. *J Hazard Mater* 122(3), 195-204.
- [27]. Quintana, J.B., Rodil, R. and Reemtsma, T. (2004) Suitability of hollow fibre liquid-phase microextraction for the determination of acidic pharmaceuticals in wastewater by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry without matrix effects. *Journal of Chromatography A* 1061(1), 19-26.
- [28]. Roberts, P.H. and Thomas, K.V. (2006) The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment* 356(1-3), 143-153.
- [29]. Loos, R., Hanke, G. and Eisenreich, S.J. (2003) Multi-component analysis of polar water pollutants using sequential solid-phase extraction followed by LC-ESI-MS. *Journal of Environmental Monitoring* 5(3), 384-394.

以多種同位素與地球化學分析技術(MEIGA)研究中壠工業區地下水污染

UES OF MULTIPLE-EVIDENCE OF ISOTOPIC AND GEOCHEMICAL APPROACH (MEIGA) TO ASSESS GROUNDWATER IN CHUNGLI INDUSTRIAL AREA, TAIWAN

陳岳民 (Yueh-Min Chen)¹、李紅春 (Hong-Chun Li)^{1*}、陳昱璇 (Yu-shiuan Chen)¹

¹ 國立台灣大學地質科學研究所 (Department of Geosciences, National Taiwan University)

*Email: hcli1960@ntu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫用多種同位素和地球化學方法 (MEIGA) 研究中壠工業區的地下水污染，同時還延續了對頭份工業區的污染調查，進一步查明臺氣頭份廠內“大坑”西南角處的污染來源。在今年的計劃執行中，我們在旱季、雨季和颱風過後分別採集地表水和地下水共 81 個樣品，對樣品進行野外物理化學參數測量，並進行 δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{13}C_{DIC}$ 、常量/微量元素和三氯乙烯的分析。

從這些樣品的地球化學數據來看，中壠工業區的地下水來源主要是地表水，常量及微量元素的濃度都很低，遠遠低於頭份工業區的地下水元素濃度，與當地地表水元素濃度相當。說明地表水在下滲過程中，沒有礦物的溶解，工業污水的滲透不明顯，污染狀況並不嚴重：1. 沒有重金屬污染；2. 氮氣的濃度還不如河水中的高，某些區段河水由於生活排放廢水導致氮氣濃度偏高 (11ppm)；3. 三氯乙烯的超標只在個別井位發現。

2013 年 5 月 15 號，我們在大雨中對臺氣頭份廠內“大坑”西南角處進行採樣，發現該處的水樣的 pH、電導度和氮氣同位素都偏高，這些水是工業排放水。雖然三氯乙烯的分析結果未顯示出有機物的污染情況，但從 pH、導電度、Na 含量的指標來看，這些排放水是不合格的。中石化廠的排水和“大坑”污染處理的水可能是該處的污染來源。研究顯示，MEIGA 法是一個有效的追蹤地下水污染的方法。

三氯乙烯分析結果顯示，大部分的樣品超標情況並不嚴重。但是，氮氣同位素的結果表明地表水下滲到地下水有一個時間過程，在下滲過程中，有機碳的分解和降解使得水中 DIC 碳同位素值偏輕。假如含氮有機物在地下水中分解，就不易用單次抽樣測量監測。另外，工業局 CL02 監測井旱季時三氯乙烯超標，而在雨季採樣時濃度更是大大提升。這一現象是否表明有污染廢水在

大雨時進行排放？根據目前結果，建議針對這個監測井附近進行一個完整周邊調查和密集監測，以了解地下水的污染來源。

關鍵詞：地下水、穩定同位素、元素濃度、物理化學參數

Abstract

In this project, we use Multiple-Evidence of Isotopic and Geochemical Approach (MEIGA) to assess groundwater in Chungli Industrial Area as well as the pollution source in “Dakeng” site of Toufen Industrial Technology Area. we have collected a total of 81 samples including surface water and groundwater samples in both wet and dry seasons and measured samples for pH, DO, conductivity, NH_3-N , δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{13}C_{DIC}$ and elemental contents of Na, K, Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Mn, Al, Zn, Cu, Ni, Ga, and concentrations of Trichloroethene.

Based on the results, we have found that the groundwater in Chungli Industrial Technology Area comes from surface water (meteoric water), with very few influence from industrial waste water. All measured elemental concentrations are very low and no heavy metal contamination in the groundwater. The elemental concentrations in the groundwater of Chungli Industrial Technology Area are much less than these of groundwater in Toufen Industrial Technology Area. High concentrations (~11 ppm) of NH_3-N appeared in the river water near some residential area, but generally low in the groundwater samples. Only one sample shows slightly high Trichloroethene concentration. In summary, groundwater in the Chungli Industrial Technology Area has minor contamination problem. Influences of industrial waste water discharge, mineral dissolution and seawater intrusion are not significant. However, trichloroethylene was exceeded in the water samples from well CL02 in both dry and wet seasons. We suggest that a full investigation for this monitoring well should be

carried out, to understand the pollution source of groundwater.

On May 15, 2013, we have sampled the surface water at the southwest corner of “Dakeng” in Toufen Industrial Technology Area during a heavy rain. We found that surface water contained high pH and conductivity. Analyses of δD , $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C_{DIC}$ also indicate that the waters at this site do not come from meteoric source, but industrial waste water discharge which may be from a manufactory of CPDC and/or the treatment water of “Dakeng” pollution.

This study demonstrated that the MEIGA method that we proposed is a good approach to investigate groundwater contamination.

Keywords: Groundwater; Stable Isotopes; Elemental concentration; Physic-Chemical Parameters

二、緣由與目的

頭份工業區在 2004 年被發現地下水遭受含氯有機物污染，直至今日仍有不少井位測出含氯有機物超標[1-2]；中壢工業區從民國 95 年起就連續檢測出地下水 TEC 污染和含氯有機物超標[3]。因此，儘管環保部門可以控管企業的排放標準，但已經被污染的場址要清除污染是一項非常艱鉅的任務，不少污染物一旦進入環境中，會長時間地滯留，這並不是只要遏制住現在的污染排放就可以達到目標的。執法單位除了監測和發現各種污染現象和問題之外，還要判別污染來源和責任的歸屬。在許多情況中，發現污染問題並不難，難的是如何追蹤與釐清污染的來源。不少污染場址是在過去環保法規尚不健全、執行尚不嚴格的年代已經存在的，原來的廠家早已撤離；有些污染場址存在多個產生污染的源頭；還有一些污染場址的污染源可能來自遠處。所以，不少污染場址被發現之後，卻無法在短期內找出責任歸屬，有些情況甚至需要消費鉅資來尋找污染來源。更重要的是，對於已經遭受污染的場址，被污染的地下水將如何遷移？污染源如何擴散？解決這些問題是治理污染的必要途徑。一方面要遏制住污染排放，另一方面要有效地治理被污染環境，只有這樣雙管齊下，才能真正地達到“土清水淨”的目標。

目前對地球化學方法在環境污染場址的地下水調查研究中的使用還相當薄弱，所量測的指標相對比較普通，如：水溫、電導度、總硬度、pH、氨氮、總有機碳、氯鹽、鈣、鎂、鈉、鉀、鐵、錳、鎘、銅、鉻、鋅、碳酸氫鹽及碳酸鹽等，很少利用同位素分析技術。因此，本計畫主要是針對地下水體系，利用多種同位素和地球化學分析方法，瞭解地下水來源、遷移狀況、以及污染物

在地下水中變化，從而判斷污染來源與擴散歷史和規律，幫助確定處理污染的方法和措施。

在執行行政院環境保護署「101 年度土壤及地下水污染研究與技術提昇計畫」時，我們利用多種同位素和地球化學方法（MEIGA），綜合性地研究了頭份工業園區污染場址的地下水體系，探索污染物在地下水中的變化與遷移，基本確定了污染源的來源，建立了一套行之有效的研究地下水污染的綜合地球化學方法。我們將這個研究方法運用在中壢工業區的研究，這樣可以進一步驗證這一 MEIGA 模式，為環保機構提供完善的技術方法。

我們對中壢工業區的地表水和地下水樣，進行同位素和地球化學檢測分析，瞭解大氣降水和地表水的同位素和地球化學特性，研判地下水的來源、補給狀況與地表水的關係。結合污染物濃度的水準，研判可能的污染項目和污染源，建議後續污染調查方向。將研究區地下水同位素和地球化學分析資料建檔於環保署建置之地下水監測資料管理系統，撰寫研究報告，發表學術論文，培養大學生和研究生在環境研究中的能力。配合和參與由環保署主辦之地下水污染相關工作會議，宣導與解釋 MEIGA 的理論與應用，將地學研究方法和大學的先進儀器設備應用於環境研究中。

三、材料與方法

3.1 試驗地點和採樣過程

針對研究區的地表水和地下水，分為二月(旱季)、五月(雨季)和九月(颱風過後)共三次採樣。地下水井位的選擇是將中壢市所有的地下水監測井位都考慮在內，包括：水利署(2口)、工業局(10口)以及桃園縣環保局(14口)的井位。地表水則是取研究區內鄰近地下水井位的河流(圖一)。地下水的採樣使用貝拉管的方式，水樣除了在野外當場測量 pH、溫度、導電度、溶氧、氨氮之外，分別把原樣、過濾後加酸以及原樣加酸三種水樣，裝入事先清洗過的樣品瓶中，帶回實驗室分析。

3.2 分析方法

野外參數的測量，包括 pH、水溫、溶氧、導電度(Conductivity)、氨氮(NH_3-N)。

測量的地表水和地下水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C_{DIC}$ ，可以判別地下水的來源、補給、混合和遷移，這樣可以幫助瞭解污染物在地下水中的遷移狀況。

利用 ICP-OES 電漿耦合等離子光譜儀進行測量 Na、K、Li、Ca、Mg、Sr、Ba、Fe、Mn、Al、Cu、Zn、Ni、Ga。

委託環保署認可的澳新科技股份有限公司，檢測三氯乙烯的污染情況。

四、結果與討論

4.1 本區地下水的來源以及遷移（氫氧同位素）

從旱季水樣的氫氧同位素線性關係來看（圖二），所有的點都落在大氣降水線上，相關係數達 0.99 以上，指示所有水樣都是來自大氣降水，所採集的地下水樣品的來源並沒有封閉的地下水源，也沒有顯示工業廢水的排放異常。如果在工業排放的廢水中，有經過化學處理流程的，其氫氧同位素值應該不會落在這條大氣降水線上。另外，沿著工業區西側南北向的河流（20130225-7 和 20130226-13）， δD 和 $\delta^{18}O$ 值較重，河水較骯髒，有大量的生活污水排放，河水流速緩慢，蒸發作用較強（圖一和圖二）。而穿過工業區中部東西向的河流，流速快，河水乾淨， δD 和 $\delta^{18}O$ 值較輕（20130225-2，20130225-9 和 20130226-14）。從鄰近位置採集的樣品，具有相近的氫氧同位素比值，顯示分析結果的可靠性。

五月（雨季）和九月（颱風過後）的氫氧同位素分析結果也相似於旱季。我們將今年計劃中所有水樣的氫氧同位素值畫在圖三中。圖三顯示，（1）夏季（9 月份）地表水氫氧同位素值較輕，符合季風地區夏季雨水氫氧同位素值偏輕的規律。（2）地表水氫氧同位素值較地下水的偏輕，而且 2 月份的地下水比 5 月和 9 月的氫氧同位素值偏輕。這說明地表水下滲到地下水有個時間過程。地下水不一定反映當季地表水的特徵。（3）頭份的水樣比中壢的水樣氫氧同位素偏重很多，其中兩個點不在大氣降水線上。說明臺氣頭份廠內“大坑”西南角處的不是天然水，而是工業廢水。

4.2 碳同位素的意涵

水中溶解無機碳（DIC）包括 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ，碳酸鹽的溶解會使得 DIC 的碳同位素變重，而有機碳的溶解（分解後形成的 CO_2 ）會使得 DIC 的碳同位素偏輕。由於不少水樣的 DIC 濃度太低，測不到它的碳同位素值。在中壢工業區，多數地下水樣品的 DIC 都很低，這表明地表水在下滲過程中，碳酸鹽物質溶解和有機碳分解進入到水中 DIC 的情況不明顯。但圖四顯示，碳同位素值與碳含量存在一定的反相關，這說明 DIC 的來源應該不是以碳酸鹽溶解為主的，有機物的降解或分解是造成這種反相關的主要原因。四個碳含量較高的樣品，只有 20130226-10 的三氯乙烯超標，說明本區的地下水受含氯有機物的影響很小。

沿著工業區西側南北向的河流（20130225-7 和 20130226-13），有機物含量較高，碳同位素值較輕；而穿過工業區中部東西向的河流，有機物

含量低，碳同位素較重，證實上述現象。

圖五顯示，水樣中 Ca 的濃度與 DIC 的濃度存在一定的正相關。這是因為 DIC 主要是碳酸氫根，在天然水體中，鈣離子主要與碳酸氫根平衡。這表明，在中壢工業區區內的地下水和地表水不存在大量的鹽類溶解與排放，鈣離子的來源基本是天然水中攜帶的。

由於水樣的 DIC 濃度太低，很難看出有機物分解或者降解的影響，但是從 DIC 的碳同位素可以反映出有機物分解或者降解的情況。圖六將所有樣品的 DIC 的碳同位素值按照地表水（sw）和地下水（gw）分別列出，顯示地表水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值較重，在 $-13\sim -7\text{‰}$ （PDB）之間變化，而地下水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值較輕。理論上來說，大氣 CO_2 的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值為 $-7\sim -8\text{‰}$ （PDB），在不受有機碳分解影響下的天然水體中溶解的碳酸氫根的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值為 0‰ （PDB）左右。碳酸鹽的溶解會使得水中的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值變重，而有機碳分解加入 DIC 之後，會使得 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值變輕。儘管這種有機物分解或降解帶來的 CO_2 濃度不多，但碳同位素卻可以影響很大，尤其是當水樣本身的 DIC 濃度很低時。所以，在中壢工業區的地表水中 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值已經有土壤和地表有機碳的影響。然而，地下水的 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值進一步變輕，只能說明是有機碳的分解加入到 DIC 中，因為加入大氣 CO_2 、碳酸鹽溶解以及有機物揮發，都只能讓 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值變重。臺氣頭份廠“大坑”西南角的排水溝中的水樣 $\delta^{13}C_{DIC}$ 值特別輕（負），說明這些水樣中有有機碳分解的影響。

4.3 元素含量的指示

水樣在國立台灣大學地質科學系本實驗室以 Perkin-Elmer Optima 8000 DV ICP-OES 進行分析，中壢工業區的地下水樣品，常量/微量元素的濃度都很低，遠遠低於頭份工業區的地下水元素濃度，與地表水的元素濃度相當。說明地表水在下滲過程中，沒有礦物的溶解，也沒有工業廢水排放的影響。

在所測元素中，含量最高的是 Na、Ca 和 Mg，但濃度一般都不超過 50 mg/L。重金屬元素的濃度基本上低於環保署規定的地下水標準，沒有顯示污染現象。將旱季 Na、Ca 和 Mg 三種元素的濃度相加，然後與導電度作圖（圖七），可以發現地下水樣品的常量元素含量基本與導電度呈強烈的正相關，相關係數達到 0.99。

沿著工業區西側南北向的河流（20130225-7 和 20130226-13），導電度與常量元素濃度相關的點落在線的左上方，而穿過工業區中部東西向的河流的水樣落在線的右下方，說明這兩條河有不同的水化學，與地下水也存在區別。這與氫氧同位素的結果也可以相互印證。

如果將 Na, Ca, Mg 和 K 離子之和與導電度作圖，它們呈現很好的相關性（圖八），說明中壢工業區水樣的導電度是受這四種離子控制的。從這些水樣的離子濃度來看，地表水和地下水中的元素濃度都很低，可溶性礦物的溶解很少，也沒有顯示工業廢水排放的影響。

對臺氣頭份廠內“大坑”西南角處的樣品來說，將 Na+Ca+Mg+K 濃度之和與導電度作圖，就會發現 20130515-5 和 20130515-10 完全不在線性關係上，說明這些水不是天然水（圖九）。在採樣時我們就已經發現該處的地表水有異常，排水溝中（圖十），樣品 20130515-5 的 pH 和導電度異常高，完全不是天然水的條件。圖九指示導致導電度增高的原因是由於所測陽離子，推測可能是 Cl 離子。如果是 Cl 離子的話，那麼這些 Cl 離子並非來自無機鹽類（像 NaCl、CaCl₂），因為我們並沒有測到相應的 Na 和 Ca 等陽離子。以此推測，這些 Cl 離子有可能來自含氯有機物的分解。

4.4 臺氣頭份廠內大坑西南角處污染來源

從表一的數據可見，圍牆外側的農地不是污染來源。而從中石化方向來的排放水中，pH、導電度、Na 含量都很高，而且是沿排水溝水流方向逐漸減小。這說明，從中石化方向出來的水有問題！雖然三氯乙烯的分析結果顯示出未有有機物的污染情況。但從 pH、導電度、Na 含量的指標來看，這些排放水是不合格的。另外，20130515-10 是中普氣體材料廠大門對面的一個水管，從這個水管出來的水不是天然水，證據有：1. 氫氧同位素不落在大氣降水線上；2. 導電度與主要陽離子濃度之和的關係不在正常線性關係上；3. 鈣離子濃度遠高於其它樣品（18.72 mg/L）。由於這個水管是埋在地下的，目前我們還沒有通過相關部門去追蹤它的歸屬和水的來源。推測有可能是處理“大坑”污染的水。所以，根據我們的數據判斷，頭份工業區臺氣頭份廠內“大坑”西南角處污染來源可能有兩個：中石化廠的排放水和處理“大坑”污染的水。

五、結論

中壢工業區的地下水來源主要是地表水下滲，這個下滲過程可能需要幾個月的時間。在下滲過程中基本沒有礦物和鹽類溶解，也沒有工業排放廢水的影響。目前只有一個井位的三氯乙烯濃度超標。不過，從地下水的碳同位素比地表水偏輕的現象來看，地層中有明顯的有機碳分解。

無論是在旱季或者是在雨季和颱風過後地下水水質基本良好，沒有重金屬污染，無論是常量元素還是微量元素，濃度都很低，遠遠低於頭份工業區的地下水元素濃度，陽離子的濃度與導電度呈現很好的線性相關，與地表水的性質相當。

這與沒有海水入侵以及工業廢水中的元素含量較低有關。

沿著工業區西側南北向的河流以及橫穿工業區中部東西向的河流，這兩條河流的水化學性質不同，南北向河流受生活廢水排放影響較大，氮有超標，有機碳降解明顯。但未顯示三氯乙烯污染。東西向河流水質良好，無污染。

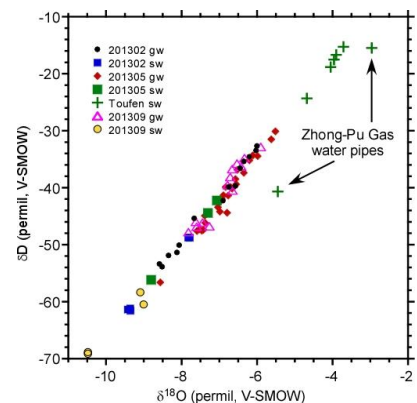
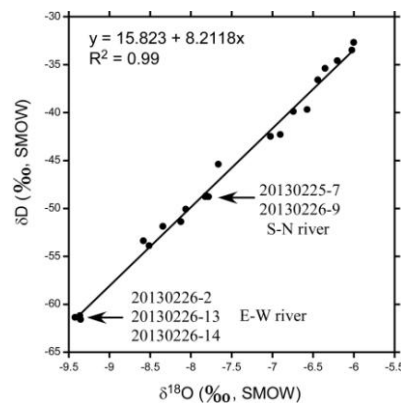
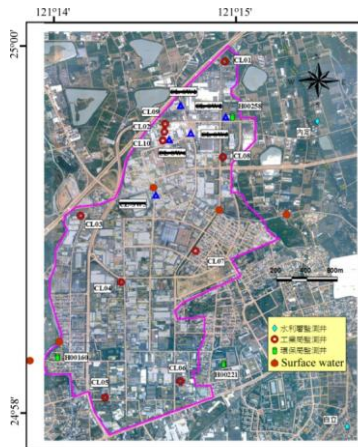
在工業局 CL02 此監測井全年採樣下持續觀測到有超標情況，建議針對此口監測井附近做更進一步詳細的調查，才能給出地下水遷移與混合，以及污染來源和行為的全面分析。

在臺氣頭份廠“大坑”西南角污染來源的調查中，發現從中石化流出的排水溝中的水，指標非常異常，可能是污染來源。中普氣體材料廠對面的排水管出水也顯示異常，可能是污染來源。這些排水處都在暴雨時出水量大增，是否“配合”暴雨在做人為地排放？值得深究。為此，我們建議環保部門應該注意雨季，尤其是暴雨時，人為的排放事件。在監測方法和過程中，不能用完全常規的方式採樣監測，否則無法完全抓住污染事件。

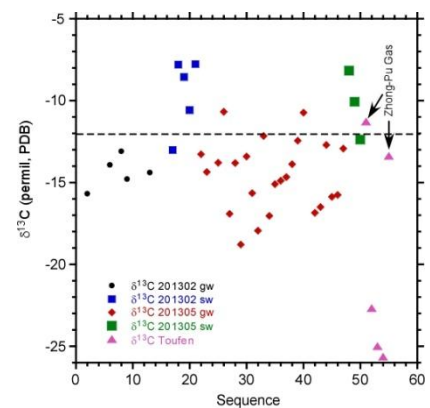
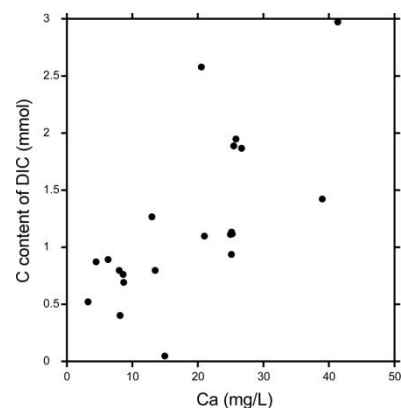
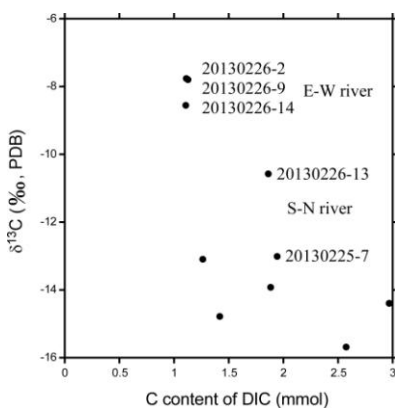
本計劃的執行結果體現，MEIGA 法是一個行之有效的研究地下水污染的方法，值得環保署採納。

六、參考文獻

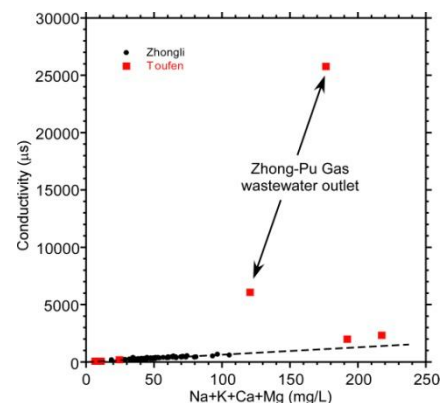
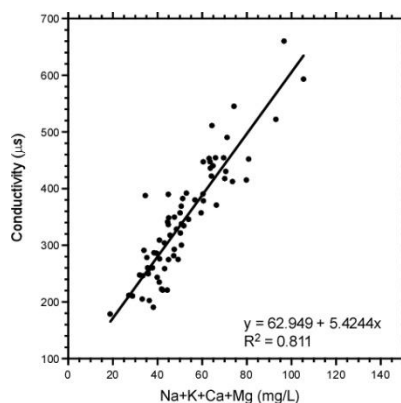
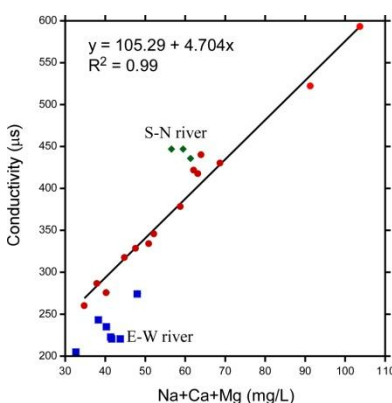
- [1]. 苗栗縣環境保護局，2004，苗栗縣頭份竹南地區污染查證工作計畫書，苗栗。
- [2]. 苗栗縣環境保護局，2008，97 年度苗栗縣頭份及竹南地區地下水污染調查及查證計畫，期末報告，2008 年 8 月。
- [3]. 行政院環境保護署，2009，96-97 年度土壤及地下水污染事件應變調查、查證及技術支援工作計畫—苗栗縣竹南鎮台灣氣乙烯頭份廠第二含水層地下水污染查證報告（9708），台北。



從左至右：圖一 中壢工業區採樣位置圖。圖二 中壢工業區地表及地下水在 2013 年 2 月 26 號採樣的氫氧同位素關係圖。圖三 102 年計劃執行中所有水樣的氫氧同位素關係圖。圖中，sw = surface water (地表水)；gw = groundwater (地下水)；Tufen = 臺氣頭份廠內大坑西南角地表水。除了中普氣體材料廠附近的排水管的之外，所有點均落在大氣降水線附近。



從左至右：圖四 中壢工業區旱季水樣 DIC 與碳同位素值之關係。圖五中壢工業區旱季水樣 DIC 與鈣離子濃度之關係。圖六 102 年度計劃執行中所有水樣的 DIC 碳同位素值。



從左至右：圖七 中壢工業區旱季水樣的常量元素含量與導電度的關係。圖八 中壢工業區所有水樣主要元素濃度之和與導電度的關係。圖九 102 年度計劃執行中所有水樣的主要元素濃度之和與導電度的關係。



圖十 2013 年 5 月 15 號臺氣頭份廠內採樣情況

表一 苗栗頭份工業區臺氣頭份廠內“大坑”西南角處樣品測量數據結果

Sample No.	地點	pH	T (°C)	DO (mg L ⁻¹)	Conductivity (μs)	NH ₄ ⁺ -N (mg L ⁻¹)	三氯乙烯 (mg L ⁻¹)	1,2-二氯乙烷 (mg L ⁻¹)	δ ¹³ C (‰, PDB)	δ ² H (‰, V-SMOW)	δ ¹⁸ O (‰, V-SMOW)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
20130515-4	中普氣體材料排水管水 (未降雨時)	5.58	26.40	5.04	182.60	3.67	ND	ND	-11.28	-15.48	-2.96	6.60	2.49	14.24	1.17	0.10
20130515-5	中普氣體材料旁水溝水	13.13	26.00	5.09	25760.00	3.31	ND	ND	-22.68	-24.32	-4.68	143.75	20.99	11.59	0.19	0.22
20130515-6	中普氣體材料排水管水 (降雨時)	8.23	25.20	7.64	54.30	3.44	ND	ND	ND	-15.26	-3.71	4.03	0.35	2.18	0.11	0.10
20130515-7	農田排水(泥+河水)	9.15	26.00	6.11	59.70	1.38	ND	ND	ND	-18.82	-4.05	5.83	2.33	2.31	0.54	0.42
20130515-8	水溝水頂端 近中石化(大坑東南角)	12.08	26.10	5.37	2324.00	2.55	ND	ND	-25.00	-17.53	-3.96	203.35	4.67	9.54	0.08	0.16
20130515-9	水溝中段 (大坑正南)	11.97	25.70	5.55	1987.00	3.65	ND	ND	-25.65	-16.69	-3.90	177.58	4.39	10.07	0.17	0.23
20130515-10	中普氣體對面地表管水 (開地上的水管)	6.49	25.60	4.73	6070.00	7.50	ND	ND	-13.38	-40.68	-5.45	24.30	18.21	66.70	11.50	18.72

熱脈衝流速儀應用於地下水污染場址調查之可行性研究

Feasibility Study of the Application of Heat-pulse Flowmeter to Site Characterization of Groundwater Pollution

賈儀平¹ 林銘軒¹ 李在平² 黃胤中¹ 莊伯禹¹ 劉慶怡¹ 李佳慧¹ 詹宛真¹ 饒以馨¹

¹國立台灣大學地質科學系

²行政院原子能委員會核能研究所

*Email: ypc@ntu.edu.tw

一、中文摘要

地下水流及污染傳輸會隨著不同的水文地質特性而改變，地下水流通常集中於少數透水性較高的區段，因此瞭解地下水流在空間上的分布及水文地質特性是地下水污染場址之調查目標。本計畫採用熱脈衝流速儀量測水力傳導係數在井孔中垂向分布，研發流速校正方法，改進現地量測技術，並在地下水污染場址進行模場試驗。本研究先進行室內試驗，繼而在台大農場和南投和社水文地質試驗井場進行現地測試，經由不同地質條件及不同試驗方式之經驗與成果，瞭解熱脈衝流速儀現地量測的過程與效能。台大農場試驗井建置在未固結沉積物之含水層，同時採用抽水式及注水式流速儀試驗，試驗結果顯示該試驗井的透水性質雖然隨地層深度而改變，兩種不同試驗方式可獲得類似的結果，然而因為抽、注水速率的差異，造成兩者間存在誤差。南投和社水文地質試驗井場為裂隙岩體之含水層，試驗結果顯示熱脈衝流速儀可偵測透水的裂隙，協助瞭解優勢水流路徑。熱脈衝流速儀量測技術的模場試驗選定在中油高雄煉油廠進行，本研究在二輕附近場地建置兩口 12 公尺深之地下水試驗井，在探測當地的地質特性後，進行抽水式及注水式流速儀量測試驗，結果顯示當地多為中粗砂質土層，但垂向的透水性分布相當不均，深度 8.0 至 8.25 公尺間為兩口井試驗區段中最為透水的範圍，分層水力傳導係數達 1.306m/min，約為水力試驗所得平均水力傳導係數的 7.6 倍。兩口井的抽水式量測結果呈現相當類似的分布，然而目前注水速率穩度欠佳，解析度不如預期，未來仍需持續研究改進注水技術。模場試驗結果指出熱脈衝流速儀試驗可以量測出分層水力傳導係數，具有潛力應用於地下水污染場址調查，協助評估地下水污染監測、污染傳輸速率、規劃污染整治、及數值模擬分析工作。

關鍵詞：地下水污染、流速儀、先導試驗、場址特性

Abstract

Groundwater flow and contaminants transportation are affected by different hydrogeological conditions, therefore, it is essential to investigate the distribution of flow paths and aquifer characteristics. This project adopted heat-pulse flowmeter measurement to delineate the vertical distribution of hydraulic conductivity in the borehole. A pilot test was conducted in a groundwater contamination site. The field tests were conducted in the NTU and Heshe Hydrogeological Experimental Well Station, and the aquifers are composed of unconsolidated deposits and fractured rocks respectively. Both pumping-type and injection-type flowmeter tests were implemented in the NTU site. The test results indicate that the hydraulic conductivity varies with depth, but similar results were obtained by two methods. The results in Heshe indicated that flowmeter measurement results can locate the permeable fractures and preferential flow paths. The pilot test was conducted in the Kaohsiung Refinery of CPC. We established two wells with a depth of 12 meters. The soil samples indicate that the strata are composed primarily of sand, but the distribution of hydraulic conductivity changes significantly with depth. The most permeable zone for both wells is between the depth of 8.0 and 8.25m. The highest horizontal hydraulic conductivity is about 1.306m/min, which is 7.6 times of the equivalent hydraulic conductivity of the whole aquifer. Besides, the injection-type test results of two wells show similar distribution of groundwater flow, indicating the feasibility of the developed technique. However, the resolution of test results from injection-type method is fair, requiring further research to improve. Heat-pulse flowmeter is a potential technique to apply in characterization and remediation of groundwater pollution, particularly in the groundwater monitoring, contamination transport, remediation design and groundwater modeling.

Keywords: groundwater pollution, flowmeter, politest, site characterization

二、緣由與目的

地下水污染物傳輸與地下水流之流速與流向息息相關，針對地下水污染之調查工作，得瞭解地下水流動在空間上的分布，而含水層之水力傳導係數和水力梯度為地下水流動的主要控制因素，首重調查分析水文地質特性，地層水力特性之調查則為最重要的前期工作。有鑑於此，有效地掌握含水層中的優勢水流及高透水性區段的深度及分布情況，可提供調查及污染物傳輸之模擬的進行，使後續整治工作達到事半功倍之效。目前的污染場址調查多採用現地水力試驗，以估算含水層的水文地質參數。過去污染場址之水文地質調查方法通常為微水試驗等水力試驗，然而常用試驗方法雖可大致估算整個含水層之平均水力特性，但含水層通常由許多厚薄不一的未固結沉積層組成，由於各分層的沉積時間與環境、沉積物性質、地質材料組構不同，其透水性及儲水性在空間上往往出現明顯的變化。含水層之透水性是地下水質監測、污染物傳輸速率與污染範圍評估之主要依據，對地下水污染控制或整治的成效具有相當的影響。

地下水污染場址之水文地質調查技術為污染調查及整治的基礎，本計畫採用熱脈衝流速儀發展精準的水文地質調查技術，以定量方式量測地層之分層透水性，並嘗試進一步改進其量測技術，可運用於污染整治快速有效的調查方法。本計畫重點為熱脈衝試驗現地模場試驗與其現地應用之可行性分析，輔之以室內試驗及現地測試，預期完成工作項目如下：

(一) 室內試驗

過去研究顯示(Lee *et al.*, 2012)，熱脈衝流速儀所量測之井管內水流流速與藉由井體構造和抽水量所計算而得之理論平均流速間具有相當的差異，此差異造成實驗數據與真實情況存在誤差，因此本研究於實驗室內建置井管水流模擬系統，分析兩者之間的關係，建立實驗式校正所得之數據。

(二) 現地測試

模場試驗前，在一般地下水觀測井中進行熱脈衝流速儀現地測試，採用不同試驗環境與方法。本研究選定試驗地點為台北市台大農場及南投縣和社水文地質試驗井場，並採用抽水式及注水式流速儀試驗方式，分析試驗成果，透過現地測試經驗，規劃及設計模場試驗。

(三) 地下水污染場址模場試驗

流速儀技術發展已久，然而尚未嘗試及明瞭這項技術在地下水污染方面的適用性。本於調查技術之創新與開發，本研究以熱脈衝流速儀運用於地下水污染場址之調查，並選擇台灣中油公司之高雄煉油廠的二輕場址為模場試驗地點，設計

適宜之試驗流程，運用兩種不同方式在污染場址進行調查工作。

(四) 地層分層透水性分布調查

本研究以熱脈衝流速量測技術為重心，在二輕場址建置兩口地下水監測井，以熱脈衝流速儀現地量測結果將用以分析優勢地下水流分布，搭配現有水力試驗方法之平均水文地質參數，將計算分段地層之水力傳導係數，佐證及解釋流速儀量測結果，最終以標準化試驗程序建立地下水污染場址水文地質調查方法。

(五) 評估應用於污染場址調查之可行性

量測地層分層透水性於地下水污染場址尤其重要，然而過去從無在污染場址使用熱脈衝流速儀量測技術之先例，因此在本年度計畫研究過程中，將配合地球物理井孔測勘，進行熱脈衝流速儀量測之模場試驗，以評估此項技術之可行性、限制條件及其對地下水污染調查與整治之應用價值。

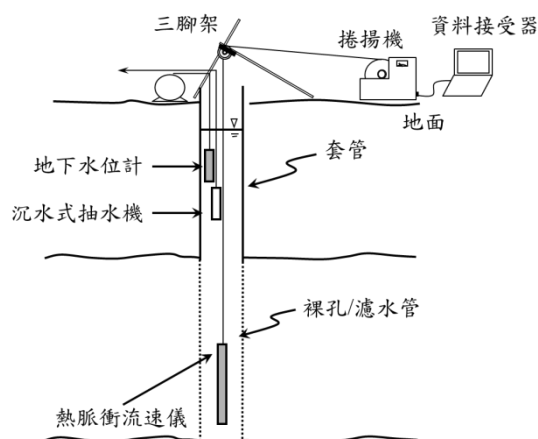
三、材料與方法

本研究以開發及改良熱脈衝流速儀量測技術為宗旨，在實驗室設計模擬井管水流系統及井孔模型，對比熱脈衝流速儀量測之流速與理論平均流速，並以統計方法推導相關校正實驗式。室內試驗完成後，進行熱脈衝流速儀現地測試，隨後選定地下水污染場址，並建置兩口地下水試驗井進行模場調查試驗。本研究方法分述如下：

(一) 熱脈衝流速儀量測方法

熱脈衝流速儀(Heat-pulse Flowmeter)為美國地質調查所(USGS)發展之調查技術(Hess, 1982, 1986; Morin *et al.*, 1988; Paillet *et al.*, 1987)，改良了旋葉式流速儀和電磁式流速儀於低流速環境的不足，藉由抽水或注水的方式驅動井管中水體垂直方向運動，當水流通過加熱線圈，由上方或下方的熱感應器偵測，記錄到的尖峰溫度感應時間與開始加熱時間的差值，可測得受熱水流到達感應器之時間，即可計算井管中水流流速，搭配地層的平均水力傳導資料，可進一步求得地層中各區段的水力傳導係數(Molz *et al.*, 1989; Kabala, 1994)。Lee 等人於 2012 年提出熱脈衝流速儀流速校正經驗公式及量測誤差受熱自然對流效應和地下水流摩擦損失產生的物理機制，以校正量測誤差並提升儀器量測精確度。本研究選用熱脈衝流速儀進行試測、評估及驗證，同時利用多次室內試驗，校正流速儀於井管內所得之量測流速與實際流速間的關係，訂定校正公式，選定適宜公式校正模場試驗所得之數據，使調查結果更為精準。現地進行熱脈衝流速儀量測相關配置如圖 1 示之。將小型抽水幫浦置入井中定量抽水或

配合地面設施進行注水，當井內流場達到近乎穩定狀況時，即開始量測流速。完成量測資料記錄後，再將流速儀下降一段距離，進行下一次的量測，持續操作直到流速儀通過井篩的下緣或裸孔底部或無法量測處。若現地量測環境若抽、柱水量較低而無法量測時，則可裝設導流器，增加通



過流速儀的流速，並維持穩定的量測環境。

圖 1 現地流速試驗儀器配置圖
(修改自 Molz et al., 1989)

(二) 熱脈衝流速儀現地試驗

本研究於台大試驗農場與南投和社水文地質試驗井場進行熱脈衝流速儀測試與驗證，對比相關水文地質背景資訊，利用熱脈衝流速儀現地量測水流速率及校正，分析井孔內垂向透水性變化分布，並藉由現地測試所得之結果與試驗經驗，規劃及設計地下水污染場址模場試驗。試驗前於試驗場址建置兩口地下水試驗井，過程中採取該井土壤樣本及進行地球物理井測，與熱脈衝流速儀試驗結果相互對比和印證，兩口井間之流速儀試驗所量測得地層透水性分布亦可對比水文地質特性。本研究現地試驗同時採用抽水式與注水式流速儀量測技術，嘗試開發地下水污染場址水文地質調查技術。

四、結果與討論

本研究主要分為「熱脈衝流速儀現地測試」及「地下水污染場址模場試驗」兩大部分，以下則詳述其研究成果：

(一) 熱脈衝流速儀現地測試

本研究為熱脈衝流速儀量測技術開發，進行地下水污染場址模場試驗前，在台北市台大農場與南投縣水文地質試驗井場進行熱脈衝流速儀現地測試，藉由不同地質環境及試驗方法，嘗試開發與改良流速儀量測技術，並以此測試經驗運用於模場試驗。

1. 台北市台大農場井

第一個現地測試井位於國立台灣大學校園舟山路旁的農業試驗場內，深度 24 公尺，井管採用 4 英吋井管，設置範圍由地表至深度 23.6 公尺，濾水管裝設位置則為地表下 5 公尺至 17 公尺。根據台大農場觀測井的岩芯資料，若將深度 2.5 到 10m 的礫質砂層和深度 10 到 16m 的細砂層視為含水層，則此含水層厚度為 13.5m，利用抽水試驗所測得之導水係數 $0.84 \text{ m}^2/\text{min}$ 。

本研究在台大農場進行三次熱脈衝流速儀現地試驗，包括兩次「抽水式流速儀試驗」及一次「注水式流速儀試驗」(圖 2)，試驗過程中，主要以 50 公分為量測距離。對比二次抽水式流速儀試驗，單就趨勢而言，兩者高透水點近乎相同，呈現相同趨勢，僅有透水性指標數值的差異，唯有第一點透水點相距 50 公分。兩者最大的差異為抽水量的大小，造成量測流速與透水性指標之幅度不同，試驗中採大抽水量的之結果解析度顯著較高，高抽水量的情況下，使量測流速明顯較高，向下進行試驗時擁有較大的空間及幅度表現流速變化，所得之透水性指數大小及解析度有相當好的表現。藉由兩個不同抽水量的抽水式流速儀試驗，證明抽水量的大小可有效提升熱脈衝流速儀對試驗井地層的水文地質調查，搭配現地水力試驗更可量化分層水力傳導係數。對比「抽水式」與「注水式流速儀試驗」之差異，整體而言，呈現相似的透水性分布，然而透水性指數僅出現兩至三個峰值，推測可能原因為注水式流速儀試驗施作過程中需裝設移動式導流器，為防止水流通過量測元件時速度過快，使注水量受到許多限制，無法造成大量水源進入地層中，以地下水於地層中的流動特性而言，水流傾向從高透水性的地層中流動，使水力傳導係數稍低的地層易受周邊高水力傳導係數的地層影響，造成地層透水性分布之解析度下降，多個透水性指數高峰已合而為一，雖與「抽水式流速儀試驗」獲得相似的結果，然而細節容易被合併。分析三次熱脈衝流速儀試驗之結果，證實兩種熱脈衝流速具有足夠力量量測井孔內垂向透水性分布，然而發現皆有前幾個流速量測變化趨勢出現異常，重複進行試驗也得到相同之結果，推測原因可能為儀器設置及井體狀態造成水流不穩所致，由於濾水管開設位置與地下水面深度相近，考慮調查完整度，使得抽水機與熱脈衝流速儀設置位置重疊，且抽水量甚大，造成井管水流較為混亂，量測數據之誤差明顯增加，尤其在高流速之狀態下，水流紊亂造成的影響更為顯著。雖出現此誤差，綜觀而言，本次試驗以可表現出熱脈衝流速儀於未固結沉積物之含水層之透水性隨深度變化之水文地質調查。

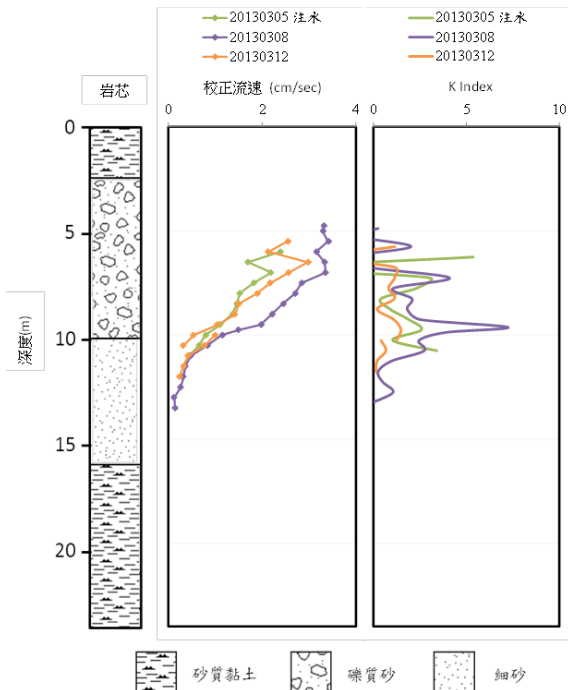


圖 2 台大農場井之流速儀試驗結果與岩芯對比

2. 南投縣和社水文地質試驗井場

第二個現地試驗之井場位於南投縣信義鄉同富村台大實驗林和社營林區內，此試驗井場專為水文地質試驗所設置，試驗井井孔口徑為 4 吋，井管深度依據鑽井過程所取得之岩芯判斷，以套管封閉地表下所有崩積層，新鮮岩盤部分則保持裸孔，為本研究進行試驗的主要區段，試驗井為本井場之三號井，深度為 25 公尺。試驗結果可發現，熱脈衝流速儀對於裂隙岩體之透水性調查起了相當大的作用，可有效定位透水裂隙之位置，即可解析裸孔段之優勢水流路徑的位置。熱脈衝流速儀於三號試驗井內各深度的量測結果，並對比聲波造影所示的井體裸孔段的裂隙分布。試驗過程中，主要以 1 公尺為量測距離，若試驗過程發現有較大的流速變化時，則以 50 公分或 25 公分詳細解析流速的變化趨勢，求得更詳細的分層透水性分布(圖 3)。透過裂隙岩體系統中進行熱脈衝流速儀試驗，對比井體裸孔段之聲波造影影像，可見岩體存在許多組不連續面，然而並非所有岩體裂隙皆具有透水能力，若僅以岩芯或聲波造影所得之裂隙位置定為透水段，可能會低估實際透水位置及能力。

由此二處的熱脈衝流速儀現地測試的結果可得知，濾水管開篩段雖為高透水之礫石或砂層，但依然出現量測流速的變化，表示相同地質材料的地層中仍會因各層微小的差異而造成地層透水性產生差異。另外配合裂隙岩體系統之水文地質調查，定位透水裂隙位置，證明熱脈衝流速儀具有解析此微小地質條件變化之能力。

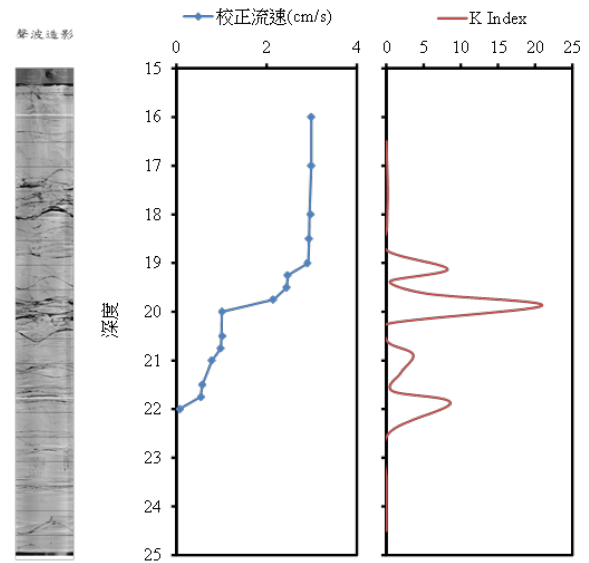


圖 3 和社三號試驗井校正流速與垂向透水性分布圖

(二) 地下水污染場址模場試驗

本年度研究計畫核心項目為地下水污染場址的模場試驗，目的為探討熱脈衝流速儀應用於污染場址調查之可行性。試驗場址選擇台灣中油股份有限公司煉製事業部高雄廠(以下稱高廠)為模場試驗地點。廠區內含水層厚度約從 40 公尺漸減為 12 公尺，含水層厚度變化具有相當大的差異，顯示廠區內含水層空間分布相當不均勻。分析高廠各方向之地層剖面，可發現現代沉積層中存在多個厚薄不一的粉砂質透鏡體，使得各井地質組成出現區域差異。本研究並新建兩口 12 公尺地下水觀測井，並採取土壤樣本，顯示地表上層兩公尺為非現地回填土，其顏色與其他土壤樣本有明顯差異；深度 2 公尺至 12 公尺的沉積物以灰黑色為主，並可發現主要沉積物顆粒為頁岩岩屑和白色石英顆粒，以粗砂及中砂為主，較深部分之地層粉砂質沉積物增加。

本計畫建置兩口地下水試驗井，分別為 N22M08-04(西井)與 N22M08-03(北井)。N22M08-04(西井)試驗起始深度為地表下 4.5 公尺，抽水機設置深度為地表下 3 公尺，抽水量為 9080mL/min，水位計則為 2.5 公尺。試驗過程以 25 公分為量測間距，量測得流速後以室內試驗所得之校正公式修正量測流速，求得每區段之流速變化後，搭配抽水量和水力試驗結果(平均水力傳導係數為 0.172m/min)即可換算得分層水力傳導係數(Ki)。試驗結果如圖 4 所示，在深度 4.5-5.75 公尺之間，為主要透水段，分層水力傳導係數在深度 5.625 公尺處可達 0.541m/min；深度 5.75-7.0 公尺之間，流速變緩，顯示透水性降低；在深度 7.0-8.5 公尺之間，水流流速快速下降，除了深度 7.875 公尺處略為不透水外，該區段為本井最為

透水之範圍，尤以深度 8.125 公尺處最大，分層水力傳導係數達 0.949m/min，約為平均水力傳導係數的 5.5 倍；深度 8.75-9.5 公尺之間，流速變化下降，雖有透水性相對高點，但仍低於平均水力傳導係數；深度 9.5-10.0 公尺之間，流速顯著下降，亦為該井高透水性區段，分層水力傳導係數為 0.538m/min；深度 10.0-11.0 公尺之間，近乎為不透水狀態，深度 11.0-11.5 公尺之間再次下降，透水性略高於平均水力傳導係數；深度 11.5 公尺以下，已接近井底，儀器量測不到流速，試驗至此結束。自然伽瑪射線井測(NGAM)可表現地層含泥量多寡，結果顯示地層含泥量雖有變化，但其偵測值甚低，顯示地層仍以砂質沉積物為主，透水性相對較高，而且透水性變化與含泥量之關聯性不大。現地試驗的過程中發現，無論抽水式或注水式流速儀試驗，抽、注水幾乎不對地下水位造成太多影響，顯示井內透水性相當高。

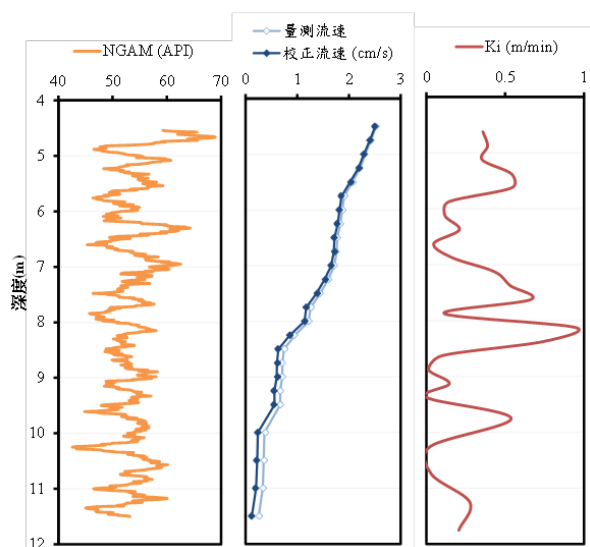


圖 4 西井之抽水式熱脈衝流速儀試驗結果

N22M08-03(北井)試驗起始深度為地表下 4.5 公尺，抽水機設置深度為地表下 3 公尺，抽水量為 9200mL/min，水位計則為 2.5 公尺。試驗過程以 25 公分及 50 公分為量測間距。試驗結果如圖 5 所示，深度 4.5-6.5 公尺之間，僅有深度 5.375 公尺處略為透水；深度 6.5-8.5 公尺之間，流速快速下降，顯示地層主要出水段位於此，為本井孔最為透水之區段，分層水力傳導係數為 1.306m/min，約為平均水力傳導係數的 7.6 倍；深度 8.5-10.0 公尺之間，流速下降速率減緩，分層水力傳導係數僅有平均的 0.46 倍；深度 10.0-11.0 公尺之間，為本井略為透水區段；深度 11.0 公尺以下，儀器已無法量測流速，試驗至此結束。完成兩口井之抽水式熱脈衝流速儀試驗後，對比兩井之試驗結果，分析其垂向透水性分布狀況(圖 6)。對比結果顯示主要透水段的深度相當接

近，兩口井最高透水區段皆位於深度 6.5-8.75 公尺之間，然而仍有部分差異，推測造成透水性差異的原因為現地地層分層較為複雜且變異性高，使得透水區段產生落差，然而兩者間可能具有連通關係。試驗結果顯示兩井之垂向透水性分布，兩者分布趨勢類似，然而其分層水力傳導係數(Ki)數值存在差異，其原因推測有二，其一為量測數據點之數量差異，造成較低透水性之地層並未被量測而出，造成數值出現差異；其二為北井在深度 6.25 公尺以上地層透水性甚低，由於熱脈衝流速儀之數學理論模式，分層水力傳導係數因其厚度及出水量和平均水力傳導係數成比例關係，當地層存在小透水區段時，使得最透水之區段擁有較高水力傳導係數。兩井抽水式熱脈衝流速儀模場試驗結果雖存在部分差異，然而其試驗成果指出本項技術對於單井垂向透水性分布調查有所助益，可有效量測井內水力傳導性質隨深度變化關係，而多井間透水性分布之對比良好，進一步驗證本項技術在現地應用具備其可行性。同時顯示地層材料組成雖相似，但透水性質卻仍存在差異，透過熱脈衝流速儀量測技術，可瞭解井孔內真實分層水力傳導係數，有利於規劃後續地下水污染處理工作。本研究成果顯示熱脈衝流速儀可提供為地下水污染場址之水文地質調查的有利量測技術。

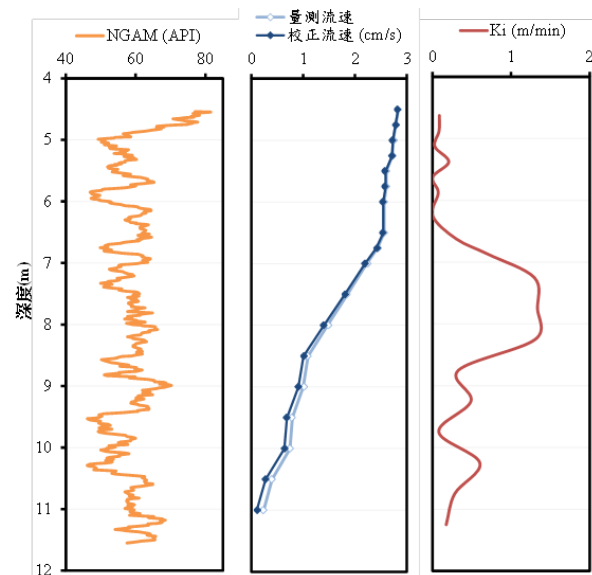


圖 5 北井之抽水式熱脈衝流速儀試驗結果

本研究的模場試驗以抽水式熱脈衝流速儀試驗為主，同時也藉此嘗試開發注水式熱脈衝流速儀量測技術。由於熱脈衝流速儀之儀器構造，注水式流速儀試驗須加裝移動式導流器才能進行試驗，然而兩種流速儀試驗由於儀器構造及驅動井管水流運動之方式不同造成誤差出現。本研究認為抽、注水量大小及其穩定性可能影響試驗結果，因此當水量較小時，試驗誤差增加，許多

細節無法顯現。試驗結果顯示注水式流速儀雖然也可量測井管內透水性隨深度之分布，然而精確度及解析度仍不足，有待日後持續開發和改進。

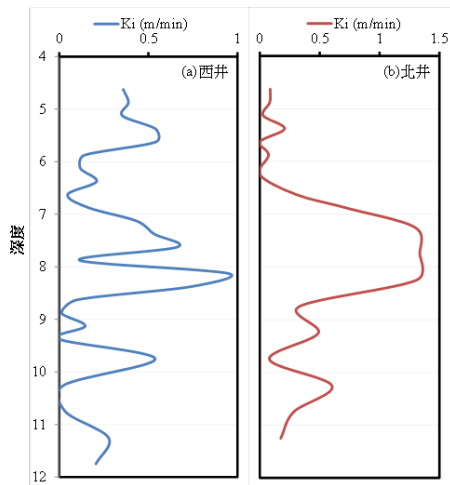


圖 6 抽水式流速儀試驗結果對比 (a)西井，(b)北井

五、結論

本研究以地下水污染場址調查的模場試驗為主，試驗初期在台北市台大農場與南投縣和社水文地質試驗井場進行現地測試，採用不同試驗環境與方法。地下水污染模場試驗選擇中油高雄煉油廠二輕場址，經由多項試驗求得現地透水性隨深度之分布與分層水力傳導係數。藉由現地模場試驗成果分析，探討熱脈衝流速儀在地下水污染場址調查之可行性，主要結論如下：

1. 台大農場觀測井之現地試驗結果顯示，熱脈衝流速儀可在非均質之未固結沉積物含水層獲得高解析度之分層透水性分布，最高水力傳導係數約為水力試驗求得之平均數值高 7.25 倍。
2. 南投和社水文地質試驗井場為裂隙岩體系統之環境，地下水流路徑以裂隙為主，透過加裝了移動式導流器之抽水式流速儀試驗，獲得該井中地下水流之優勢水流路徑，與聲波造影影像所得之裂隙位置大致相符。
3. 熱脈衝流速儀模場試驗主要採用抽水式流速儀試驗，而以注水式流速儀試驗為輔。試驗結果顯示，土壤的透水性分布相當不均，深度 8.0 至 8.25 公尺處為試驗段中最為透水的範圍。
4. 抽水式脈衝流速儀試驗結果具有更高的分層透水性解析度，然而在地下水污染場址進行試驗時須蒐集廢水並處理，且抽水設備設置及造成地下水面下降之特性，使可施作範圍減少；注水式流速儀試驗所需設備較簡單，注水量小，適用於地下水污染場址，且不造成地下水面下降，可進行試驗之範圍較完整，然而僅可獲得透水特性隨深度之變化趨勢。

5. 熱脈衝流速儀試驗可有效量測分層水力傳導係數，配合現地環境條件，可運用其優勢來評估地下水流範圍及污染物傳播速率，調查結果可應用於地下水污染監測、整治及數值模擬分析，可有效規劃及設計整治工作。

六、參考文獻

- [1]. Hess, A. E. (1982) *A heat-pulse flowmeter for measuring low velocities in boreholes*, U.S. Geological Survey Open-File Report 82-699, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- [2]. Hess AE (1986) *Identifying hydraulically conductive fractures with a slow-velocity borehole flowmeter*, Canadian Geotechnical Journal, 23:69-78.
- [3]. Kabala, Z.J. (1994) *Measuring distributions of hydraulic conductivity and storativity by the double flowmeter test*, Water Resour. Res. 30 (3), 685-690.
- [4]. Lee, T.P., Chia, Y., Chen, J.S., Chen, H., Liu, C.W., 2012. *Effects of free convection and friction on heat-pulse flowmeter measurement*. Journal of Hydrology, 428, 182-190.
- [5]. Molz FJ, Morin RH, Hess AE, Melville JG, and Güven O (1989) *The impeller meter for measuring aquifer permeability variations: Evaluations and comparison with other tests*, Water Resources Research, 25:1677-1683.
- [6]. Morin RH, Hess AE, and Paillet FL (1988) *Determining the distribution of hydraulic conductivity in fractured limestone aquifers by simultaneous injection and geophysical logging*, Ground Water, 26:587-595.
- [7]. Paillet FL, Hess AE, Cheng CH, and Hardin E L (1987) *Characterization of fracture permeability with high-resolution vertical flow measurements during borehole pumping*, Ground Water, 25:28-40.

調查焚化爐周圍水稻田地土壤及作物受現地地質化學與微生物影響之 總汞及甲基汞含量變化

Geochemical and microbial controls on the level of total and methyl mercury in soil and rice in the paddy field proximal to a local municipal solid waste incinerator

張惟峻 Wei-Chun Chang¹ 宿彥彬 Yen-Pin Su¹ 林居慶 Chu-Ching Lin¹

許又文 You-Wen Hsu² 席行正 Hsing-Cheng Hsi^{2,3}

¹ 國立中央大學環境工程研究所 Graduate Institute of Environmental Engineering, NCU

² 國立台北科技大學環境工程與管理研究所 Institute of Environ. Engineering and Management, NTUT

³ 國立臺灣大學環境工程學研究所 Graduate Institute of Environmental Engineering, NTU

*Email: chuching@ncu.edu.tw

一、中文摘要

環境中汞的人為排放源，主要來自焚化廠及燃煤發電廠。近期文獻顯示，高濃度的甲基汞可從生長在離汞排放源相近的稻米中被檢測出來，暗示著陸地生態系統中的食物也可能成為甲基汞的攝食途徑之一。由於稻米是台灣也是許多亞洲地區人民的主食，因此對於水稻田如何易成為甲基汞的生成環境，環境生地化循環如何涉入其過程，以及排放源造成甲基汞在稻米的累積效應為何，實有深入調查的必要。本研究即針對北投焚化廠周圍水稻田地的表水、表土(0-2 公分)和根系土的總汞與甲基汞，以及可能會影響無機汞的現地生物可得性的地質化學參數進行採樣分析。分析結果指出，水稻田的土壤及孔隙水，以及栽種在此區的稻米，其內的總汞與甲基汞含量皆無超過法規所定的環境與食米標準，且與一般的環境背景值相近，顯示焚化爐內的空污防治措施可有效管控汞的排放，未造成此區農地顯著的汞累積。根據現地地質化學與微生物族群的分析可知：(1)孔隙水中的甲基汞與無機汞濃度呈現顯著正相關；(2)硫與鐵循環所造成的孔隙水化學使得此根系環境中無機汞的生物有效性偏高；(3)硫酸鹽還原菌可能是此區最主要的汞甲基化菌群。這些因素加總起來某種程度暗示著，若此區的總汞濃度增加，其根系土環境將具有促進甲基汞生成與累積的潛力。此外，藉由添加不同形式的配位基而改變孔隙水的甲基汞化學組成後發現，配位化學可造成稻作不同程度的甲基汞的攝取及累積，然此部分的機制原理仍需進一步的探究。

關鍵字：汞循環，環境生地化，甲基汞生物累積，焚化爐，水稻田

Abstract

Current inventories of mercury (Hg) emissions show that coal combustion and waste incineration are the leading contributors of Hg release to the environment. Recent studies report high levels of methyl mercury (MeHg) in rice grown in the vicinity of anthropogenic Hg emission sources, suggesting that ingestion of rice may be another critical route of human exposure to MeHg. Hence, it is important to conduct a thorough investigation of this exposure pathway by examining why rice paddies are conducive for Hg methylation and how additional Hg inputs from the combustion of municipal solid waste (MSW) may lead to potential uptake and accumulation of MeHg in rice. In this study, four paddy sites within the agricultural area of the Beitou MSW incinerator were chosen to sample surface water, topsoil and root soil. Total Hg, MeHg, as well as ancillary geochemical/microbiological parameters were analyzed. Results show that levels of total Hg and MeHg in root soil, pore water and rice grains were below the regulations for soil and edible rice, suggesting that this agricultural land is not polluted by Hg and the air control device employed in the incinerator has been efficient for control Hg emission. Microbiological analysis indicated that sulfate-reducing bacteria are the principal anaerobes responsible for *in situ* MeHg-production in the rhizosphere. Geochemical analysis showed a great potential for enhanced Hg-methylation if elevated Hg inputs occurred. In addition data from MeHg chemical speciation experiments showed that complexation chemistry of pore water can influence uptake and accumulation of MeHg in rice.

Keywords: Hg, biogeochemistry, rice paddies, MSW incinerators, MeHg bioaccumulation

二、緣由與目的

汞(Hg)是毒性最強的微量元素之一，已被國際公認為全球性的污染物。當其存在於環境和食品中時，對人類和野生動物將構成莫大威脅。由目前汞的排放源統計資料可知，釋放至環境中的汞主要是因人為活動所引起，且大多來自一些燃燒設備的運轉，包括都市固體廢棄物、污泥、醫院危害性廢棄物焚燒爐、工業製造工廠以及化石燃料的燃燒利用等^[1]。值得注意的是，這當中煤的燃燒使用和固體廢棄物的焚燒佔全部總排放量的一半以上^[2]。

汞自污染源排出後主要是以無機物的形式存在，其型態可分為(1)化性較為遲鈍的氣態元素汞(GEM或Hg⁰)；(2)由二價汞所構成反應性相對為高的活性氣態汞(RGM)化合物；以及(3)與大氣中懸浮顆粒吸附或鍵結的汞(Hg_p)，此種型態的汞包含元素汞及二價汞物種。汞被釋出後，GEM由於在大氣的平均停留時間約莫一年，故可漂流至離污染源極遠的地方，甚至遍及全球，因此可能影響一般被視為偏僻且原始的地區。相較之下，RGM和Hg_p在大氣中的滯留時間偏短(約莫幾分、幾時到幾天)，排放後於短時間內可藉由乾式或濕式沉降的方式被帶回地表環境中^[3]。由此可知，當土壤表面特別是農業用土的植被位在燃燒設備的周圍時，除了其他潛在的汞來源外，極有可能額外獲得來自燃燒設備所排放出來的汞。

汞沉降至地表後，此時毒性相對較低的無機汞可能會因現地厭氧微生物的作用將之轉換成毒性較高的單甲基汞(MeHg)。甲基汞為一種強烈神經毒素，且在水相生態系統的食物網內極易產生生物累積與生物放大的效應，因此是所有汞化合物中最被關注的汞物種。然而，真正決定甲基汞在食物鏈中累積的因素並非此水相生態系統中的總汞濃度，而是當系統中的所有物理、化學、生物參數構成某種有利於當中的厭氧微生物進行甲基化作用時的環境條件最為關鍵^[4]。在不同的生態系統中，濕地由於具有來自腐敗植物所供給的豐富有機質和長期被水淹蓋而呈現厭氧環境的特性，已被視為是汞甲基化的高潛勢場址^[5]。而稻米在生長季節期間，因多數時間其環境皆被水淹蓋著，故從生態的角度來看，水稻田其實就屬於溼地場址^[6]。也因為如此，水稻田(尤其是低勢地區的稻田)已被認為是汞甲基化的「熱點」(hotspots)場址^[7]。事實上，除了攝食魚肉(特別是大型肉食性魚類)和海鮮已被認為是人類和野生動物接觸甲基汞的主要途徑外，近期的研究調查指出在人為汞排放源附近的稻米其植物體內也具有高甲基汞含量^[7-12]，暗示著攝食稻米很可能成為另一種重要的甲基汞暴露途徑^[13-15]。由於稻米是台灣也是

許多亞洲地區人民的主食，雖然藏於米粒內的汞濃度或許不高，但若以長期攝取的總量觀點來看，對消費者及其後代健康所帶來的影響為何值得關注^[16]。基於此，對於鄰近焚化爐的水稻田土壤及作物中的汞含量變化，此農業生態系統為何易成為甲基汞生成與累積的環境，以及當中的生物地質化學的運種機制為何，實有需要進一步的調查與研究。

本研究旨在深入探究調控可能為汞排放源周圍的稻田土壤與作物內，甲基汞生成與累積的生化機制。計畫選擇鄰近北投焚化爐的稻田做為研究場址，除藉由現場採樣與實驗室的量測，了解場址內土壤與稻作中總汞與甲基汞的含量變化外，並搭配縮模試驗釐清水稻田裡主要促成甲基汞生成與累積的地質化學與微生物因素為何。具體的目標包括：(1)調查場址內汞與甲基汞濃度的空間與時間分布變化，以及會影響現地稻田土壤與孔隙水中汞甲基化的相關微生物和地質參數因子；(2)分析甲基汞的化學組成對稻作攝取與累積甲基汞的影響。

三、材料與方法

場址與採樣。北投垃圾焚化爐位於北投區洲美街，接近基隆河和淡水河之交匯地區(即基隆河下游區段)，周圍被農業用地所圍繞，其灌溉水源可分別從五分港溪(焚化爐東邊；主要來源)、磺港溪(焚化爐北邊)以及雙溪(焚化爐南邊)所引來。本研究四個農地選在位於焚化爐煙囪的下風處，希望可探討因順風帶來的焚化廢氣對稻田的影響，但同時也希望與外圍道路保有一定的距離，以盡量減少道路廢氣所帶來的影響(如圖1紅線部分)。四農地彼此間的距離相當接近(距離約為1~2公里)，其site-1, site-2, site-3, site-4的經緯度分別為121°30'9"/25°6'20";121°30'48"/25°6'1";121°30'20"/25°6'30";121°30'16"/25°6'43"(如圖1所示)。

為了可量測到濃度在ppt範圍的汞背景值，以及為了避免對樣品引進外來污染，採樣時嚴格遵守「超淨」(ultra-clean)採樣技術^[17,18]，且所用的器皿若無特別說明，皆事先做三段式清洗：先隔夜鹼洗(浸於1 N NaOH且70°C下)-以18.2 MΩ超純水潤洗-隔夜酸洗(1 N HCl)-以超純水潤洗-內壁隔夜浸於超純水-以超純水潤洗且自然風乾後，置於兩層夾鏈袋保存直到使用。此外，所用的藥劑最起碼為ACS等級，且所有的酸液皆為trace-metal等級。

採樣時間涵蓋稻穗長出前與長出後，同個農地每次採樣的區域範圍約在1x1 m²內。根系土壤樣品以酸洗過的PVC塑膠管(約莫30公分)鑽芯收集，並用橡皮塞封住管柱頭尾端且保持直立以使

內部土壤的氧化還原狀態得以維持。表面水樣及土樣則使用清洗過的棕色瓶收集。採樣完的樣品立即置於雙層夾鏈袋內避免外界污染，再置於內裝冰袋的保溫箱裡於3小時內送回實驗室做進一步處理。

樣品處理。樣品帶回實驗室後必須依照分析項目做不同的前處理與分裝，過程全在厭氧操作箱內進行，步驟如下：將根系土壤樣品從鑽芯管內緩緩擠出，利用已酸洗過的塑膠刀將上部約莫5公分處與下部1公分處切除(橡膠塞子並未經過酸洗，因此靠近橡膠塞處必須切除)，並將土壤分裝給各不同參數分析所需用量，而剩餘土壤則利用離心機(10,000 rpm, 25 min, 20°C)將孔隙水分離出來，再利用0.22 μ m針筒濾紙將水樣過濾後分裝給不同地質參數分析所需要量。液態樣品的部分(包括表面水和孔隙水)，分析汞與甲基汞的樣品經上述方法過濾後分裝到已酸洗的棕色瓶中，並加入0.5%(體積比)的濃鹽酸，之後於4°C下冷藏保存^[19,20]；分析鐵的樣品則分裝至已酸洗的血清瓶後厭氧冷藏保存；分析硫的樣品則在當天於厭氧操作箱內分析完畢以防止樣品氧化。固態樣品則分裝至酸洗過的離心管後，以-80°C冷凍保存。以上水樣及土樣保存時皆需兩層夾鏈袋保護以防外界污染。

樣品分析。土樣與稻米的總汞分析參照EPA Method 1631 Appendix，以CVAFS量測：土樣以濃鹽酸與硝酸常溫消化，但稻米則以濃硫酸與硝酸高溫消化以防止氣泡生成。水樣則以EPA Method 1631進行分析^[20]。而甲基汞的分析，固態樣品使用硫酸銅溶液與溴化鉀/硫酸混合液先將甲基汞自土壤或稻米介質溶出，再溶入二氯甲烷，最後透過反萃取程序將溶於二氯甲烷中的甲基汞移至水溶液後進行分析；水樣則參考EPA Method 1630並利用CVAFS偵測濃度^[19]。土壤有機質分析參考標準方法中的Method 2540-E，溶解性有機碳則參考Method 5310B (APHA-ANWA-WPCF, 1998)^[21]。水樣硫化物的分析同樣參考標準方法(Method 4500-S2-D)，而土樣的酸揮發性硫化物(AVS)濃度則主要參照Allen et al (1993)方法^[22]，兩者最後都以波長662 nm的吸光值定量。鐵的分析方法則參考Lovley et al. (1987)的ferrozine比色法，以562 nm吸光值分析濃度。水樣的硫酸鹽濃度則以離子層析儀分析^[23]。

微生物縮模試驗。由於目前已知硫酸鹽還原菌^[24]、鐵還原菌^[25]以及甲烷生成菌^[26]為自然環境中主要的汞甲基化菌群，因此為探究計畫所選擇的農地其根系土壤不僅有這幾類菌群的存在，且其是否具有將汞甲基化的能力，將所採得的土壤當做植種源，針對不同菌群添加特定的電子接受者於已知成份的培養液中進行厭氧培養^[27]，待確

定這些菌群的存在後，再根換培養液並於其中加入無機汞以進行甲基化試驗。此試驗以滅菌土作為控制(對照)組，並分析過濾後的培養液以決定甲基汞生成量。

稻作植栽試驗。文獻雖已指出甲基汞一旦進入植物體後，將隨著植物的生長，透過營養傳輸使甲基汞最終累積於種子^[15]，但究竟是何種形態的甲基汞最容易進入植體且最後累積於米粒中，目前為止仍缺乏記載與探討。為此，本計畫亦同時以水耕的方式，藉由操作水中甲基汞的化學組成予以探究。育種前先進行消毒，之後再置於含有棉花片的培養液栽種^[28]。待稻種發芽後開始添加甲基汞以及不同型態不同濃度的配為基(ligands)，分別有NaCl: 1 g/L、10 g/L；cysteine: 10 nM、100 nM；leucine: 10 nM、100 nM；methionine: 10 nM、100 nM；glutathione: 10 nM、100 nM；humic acid: 10 ppm、100 ppm。稻作栽種兩週半後，乾燥並進行甲基汞含量分析。

四、結果與討論

土壤與孔隙水中總汞與甲基汞含量。本計畫的四個農地經五次採樣(3/22、4/25、5/31、7/16、9/3)分析所得之表土、根系土以及孔隙水中的總汞(Hg_T)與甲基汞(MeHg)的濃度整理如表1所示。由表可得知汞的含量皆不超過600 ng g⁻¹(即0.6 ppm)，低於法規標準(一般土壤20 ppm，農地5 ppm)，也與文獻所記載的未受污染的土壤汞濃度10-500 ng g⁻¹相近，顯示焚化廠的空污防治設備對汞的捕捉效率近年已顯著進步。此外，汞在土壤的分佈不隨距離焚化爐的遠近而有明顯的趨勢差異。土壤與孔隙水中的甲基汞濃度與文獻的背景濃度0.7-3.6 ng g⁻¹相比^[15,29]，計畫所測得的土壤甲基汞值偏高。甲基汞佔總汞的比例值也比文獻略高(本計畫之2.26-3.60% vs.文獻之0.19-2.1%)。環境介質中的甲基汞與總汞的比值可約略說明此系統內的微生物對於汞的利用性或將汞甲基化的能力與程度為何，表1中的此數值從同一農地場址(即site-1或site-2)於表土時的最低值、根系土時的中間值到孔隙水的最大值的分佈趨勢可知，孔隙水是微生物最易生成甲基汞的環境介質，此也證明如要深入探究一生態系統的甲基汞生成與累積的問題時，分析孔隙水中相關生地化參數的重要性。各農地根系土壤與孔隙水中的總汞、甲基汞濃度隨採樣時間的改變分別示於圖2、圖3。

稻米總汞與甲基汞含量。計畫採樣之農地所收成的米粒經分析後所得之總汞與甲基汞數據如表2所示，可知其稻米汞含量皆低於衛生署所定的0.05 ppm(即50 ng g⁻¹)食米汞含量。由表2之數據也可知總汞的測值與一般未受污染的農地所得之稻米總汞含量相近，然而甲基汞的含量卻偏高，甚

至高於總汞含量。文獻已知分析甲基汞時，如果樣品的有機質含量偏高，將造成「人工」(artificial)的甲基汞產生。目前對於植作內的甲基汞測定尚無一標準方法，米粒略高的甲基汞含量推測可能是因此種「人工合成」作用所造成。每日因進食稻米而攝入的甲基汞數量($\mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)可利用以下公式計算求得^[29]：甲基汞每日進食率 = 稻米內甲基汞含量 $\times$ 每日稻米攝取量 $\times$ 體重⁻¹。式中稻米甲基汞的濃度單位為 $\mu\text{g g}^{-1}$ 。若以一體重60 kg且每日進食400 g d^{-1} 稻米量的消費者來看，當採用數值最保守的美國環保署建議之每日攝食量 $0.1 \mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ 來計算時^[16]，所得的米粒甲基汞允許濃度將為 $0.015 \mu\text{g g}^{-1}$ ，亦即 15 ng g^{-1} 。若將稻米甲基汞濃度和土壤甲基汞濃度、孔隙水甲基汞濃度、以及稻米總汞濃度的關係統計分析後可知，此區的稻米甲基汞含量與這三者的相關性不顯著($p>0.01$)，表示無法單獨以土壤甲基汞濃度、孔隙水甲基汞濃度或稻米總汞濃度來預測稻米甲基汞濃度。

根系土壤相關地質化學參數。根據上述土壤與稻米的總汞及甲基汞分析結果可知，本計畫位於北投焚化爐周圍的採樣農地其汞含量屬於一般常見的背景濃度，此資訊可做為未來環境變化時的基礎參考值。除了調查總汞與甲基汞的分佈外，為了解水稻田生態系統在汞的生地化循環轉換上所扮演的角色，以進一步探討此類農地的土壤與孔隙水環境是否具有促進甲基汞生成的潛力，計畫亦同時進行相關的根系環境中的地質化學參數的量測與分析，尤以硫酸鹽/硫化物、三價鐵/亞鐵、土壤有機質/DOC，以及pH等分析最為重要^[4]。採樣分析結果顯示此根系區域之(1)孔隙水硫酸鹽/孔隙水硫化物/AVS濃度皆低，但其(2)土壤不論二價或三價鐵的濃度都略高。若比較孔隙水中的甲基汞濃度與此些地化參數的相關性，發現孔隙水中的甲基汞含量與亞鐵或硫酸鹽含量無相關性，反而與孔隙水中的無機汞含量有顯著相關($p<0.01$)，某種程度上呼應根系土內目前無機汞仍屬低量狀態。

現地汞甲基化之主要厭氧菌群。採樣所得之根系土壤以含有不同最終電子接受者(如硫酸鹽、晶相未定型之水鐵礦、或高濃度之二氧化碳)之培養液培養數週後，發現不論從土壤顆粒型態的改變或相關的代謝產物分析結果(圖4)均顯示各實驗瓶內相對應的微生物的存在。當將無機汞添加至此些血清瓶進行甲基化實驗後，所得的結果明確顯示焚化爐周圍稻田根系土壤中主要進行汞甲基化作用的微生物族群為硫酸鹽還原菌，其次為甲烷生成菌，而鐵還原菌可能因添加鐵礦作為電子接受者而使之後加入的無機汞吸附於鐵礦使其生物可利用性降低而造成甲基汞的生成不明顯(表3)。由於汞在此四農地根系環境中的 K_d 值相近

(site-1至site-4分別為4.37、4.52、4.77以及4.64，與一般文獻中所記載的總汞 K_d 值相似)，如考慮其他地化條件，可知四農地根系土中汞甲基化作用的程度最終取決於可被微生物利用的汞量(目前的狀態顯示為低汞濃度)，以及可將汞甲基化的族群數量與活性(目前可看出主要為硫酸鹽還原菌)。

孔隙水化學組成對稻作攝取甲基汞之影響。

雖然文獻上尚缺植物體對於甲基汞吸收機制的探討，但目前已知與無機汞相比，稻作根部較缺乏對於甲基汞的防範機制，故甲基汞主要是由根部進入稻作植物體中，而非地上植物體部位^[11]，因此根系土壤的孔隙水化學在稻作吸收甲基汞的作用上是相對關鍵的因素之一。事實上，Ndu等人(2012)利用基因工程所建構出可定量進入細胞內的甲基汞「微生物探針」(a mer-lux bioreporter)的研究結果指出，與無機汞進入微生物細胞的機制一樣，甲基汞在細胞外的化學組成將主導其被細胞攝入的難易度^[30]。為此，本計畫的稻作植栽試驗即根據Ndu等人的結果進行實驗設計，因土壤栽種不易操作孔隙水中的甲基汞化學組成，且因土壤屬不均質系統較難完全控制，故採水耕方式進行。初步試驗結果顯示在不考慮稻作生長期間對於營養液是否會有不同吸收速率的情況下，氯離子濃度越高，植體甲基汞的數量也越高；高濃度的腐質酸將抑制稻作的甲基汞吸收；cysteine的添加對於稻作吸收甲基汞無任何助益；leucine、methionine以及低濃度的glutathione添加則有助於稻作吸收甲基汞(圖5)。此結果說明甲基汞的水化學效應值得深入研究。

五、結論

本研究選擇北投焚化廠周圍的水稻田進行採樣分析，分析的項目除總汞與甲基汞外，也涵蓋可能影響無機汞現地生物可得性的地化參數。分析結果指出焚化爐周圍的水稻田土壤與孔隙水，及栽種於此區的稻米，其內的總汞與甲基汞含量皆無超過環境與食米標準，顯示此區除未受汞污染外，也顯示焚化爐的空污防治可有效管控汞排放。現地地質化學與微生物族群的分析則暗示若此區的總汞濃度增加，其根系土壤可能具有生成與累積甲基汞的潛力，且主要的汞甲基化菌群為硫酸鹽還原菌。最後，植栽試驗顯示改變孔隙水的甲基汞化學組成，將造成稻作不同程度的甲基汞攝取與累積。

參考文獻

- [1]. UNEP "The global atmospheric mercury assessment: sources, emissionis and transport", 2008.

- [2]. Wang Q, Kim D, Dionysiou DD, Sorial GA and Timberlake D (2004) *Environ Pollut*, 131: 323-336.
- [3]. Carpi A (1997) *Water Air Soil Pollut*, 98: 241-254.
- [4]. Benoit JM, Gilmour CC, Heyes A, Mason RP and Miller CL (2003) In *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Metals*; ACS Symposium Series 835 (Cai Y, Braids OC, Eds.), Washington, DC: American Chemical Society, 262-297.
- [5]. St. Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Beaty KG, Bloom NS, and Flett RJ (1994) *Can J Fish Aquat Sci*, 51.
- [6]. Molles Jr MC (2010) *Ecology Concepts and Applications*. 5th Edition. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [7]. Qiu G, Feng X, Li P, Wang S, Li G, Shang L and Fu X (2008) *J Agric Food Chem* 56: 2465-2468.
- [8]. Feng X, Li P, Qiu G, Wang S, Li G, Shang L, Meng B, Jiang H, Bai W, Li Z and Fu X (2008) *Environ Sci Technol*, 42: 326-332.
- [9]. Li P, Feng X, Qiu G, Shang L and Wang S (2008) *Sci Total Environ*, 395: 72-79.
- [10]. Li L, Wang F, Meng B, Lemes M, Feng X and Jiang G (2010) *Environ Pollut*, 158: 3103-3107.
- [11]. Meng B, Feng X, Qiu G, Liang P, Li P, Chen C and Shang L (2011) *Environ Sci Technol*, 45: 2711-2717.
- [12]. Søvik M-L, Larssen T, Vogt RD, Wibetoe G and Feng X (2011) *App Geochem*, 26: 167-173.
- [13]. Barrett JR (2010) *Environ Heath Persp*, 118: A398.
- [14]. Zhang H, Feng X, Larssen T, Qiu G and Vogt RD (2010a) *Environ Heath Persp*, 118: 1183-1188.
- [15]. Zhang H, Feng X, Larssen T, Shang L and Li P (2010b) *Environ Sci Technol*, 44: 4499-4504.
- [16]. Rothenberg SE, Feng X and Li P (2011) *Environ Pollut*, 159: 1017-1022.
- [17]. USEPA. Method 1669. "Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels." 1996, Washington, D.C.
- [18]. Gill GA and Fitzgerald WF (1985) *Deep-Sea Res*, 32: 287-297.
- [19]. USEPA. Method 1630. "Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Spectrometry." 2001, Washington, D.C.
- [20]. USEPA. Method 1631. "Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry." 2002, Washington, DC.
- [21]. APHA-ANWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Twentieth edition. 1998. Washington, D.C.
- [22]. Allen HE, Fu G and Deng B (1993) *Environ Toxicol Chem*, 12: 1441-1453.
- [23]. Lovley D and Phillips E (1987) *Appl Environ Microbiol*, 53: 1536-1540.
- [24]. Compeau GC and Bartha R (1985) *Appl Environ Microbiol*, 50: 448-502.
- [25]. Kerin EJ, Gilmour CC, Roden E, Suzuki MT, Coates JD and Mason RP (2006) *Appl Environ Microbiol*, 72: 7919-7921.
- [26]. Hamelin S, Amyot M, Barkay T, Wang Y and Planas D (2011) *Environ Sci Technol*, 45: 7693-7700.
- [27]. Fleming EJ, Mack EE, Green PG and Nelson DC (2006) *Appl Environ Microbiol*, 72: 457-464.
- [28]. Yoshida S, Forno DA, Cock JH and Gomez KA (1976) *Laboratory manual for physiological studies of rice*, 3rd edition. The International Rice Research Institute.
- [29]. Rothenberg SE, Feng X, Zhou W, Tu M, Jin B and You J (2012) *Sci Total Environ*, 426: 272-280.
- [30]. Ndu U, Mason RP, Zhang H, Lin SJ and Visscher PT (2012) *Appl Environ Microbiol*, 78: 7276-7282.

表1 北投焚化爐周圍水稻田表土(約地表下0-2公分處)、根部土(約地表下5-15公分處)以及孔隙水中的總汞與甲基汞的平均濃度整理

Matrix	Units	Site-1	Site-2	Site-3	Site-4
Surface-soil					
Hg _T	ng/g	155.92	191.52		
MeHg	ng/g	1.10	0.70		
%MeHg (of Hg _T)	%	0.71	0.37		
Root-soil					
Hg _T	ng/g	365.70	426.20	412.37	594.53
MeHg	ng/g	13.17	14.63	13.10	13.41
%MeHg (of Hg _T)	%	3.60	3.43	3.18	2.26
Pore water					
Hg _T	ng/L	39.26	22.05	15.90	18.01
MeHg	ng/L	25.93	17.77	14.55	3.70
%MeHg (of Hg _T)	%	66.05	80.59	91.51	20.54

表2 計畫採樣稻田內之栽種的稻米收成後米粒中所含總汞與甲基汞的平均濃度

Sampling site	Hg _T in rice (ng/g)	MeHg in rice (ng/g)
Site-1	3.73	6.78
Site-2	3.96	12.61
Site-3	4.41	17.11

表3 四農地根系土壤分別添加不同最中電子接受者與無機汞後，培養一週所分析得到的甲基汞生成濃度(ng l⁻¹)。控制組為滅菌土。

Soil source	Methanogenic Group	Iron-reducing Group	Sulfate-reducing Group
Site-1	4890.04	126.17	10352.20
Site-2	147.15	128.36	5699.46
Site-3	1591.83	119.40	9074.03
Site-4	986.36	99.89	4944.47
Control	146.9	157.71	123.07



圖1 四個採樣農地的相對位置。

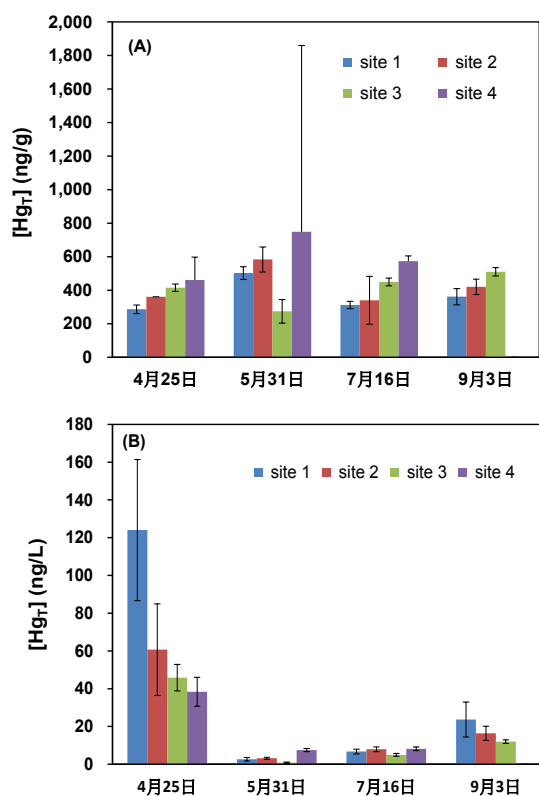


圖2 各農地之(A)根系土壤與(B)孔隙水的總汞變化。

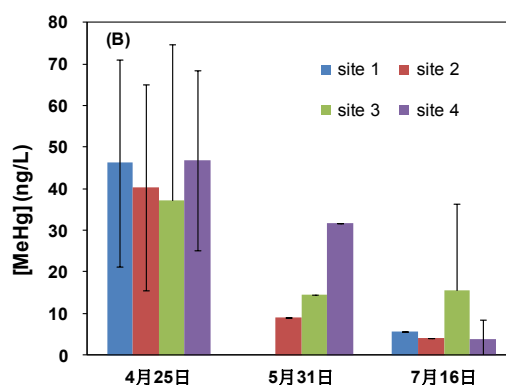
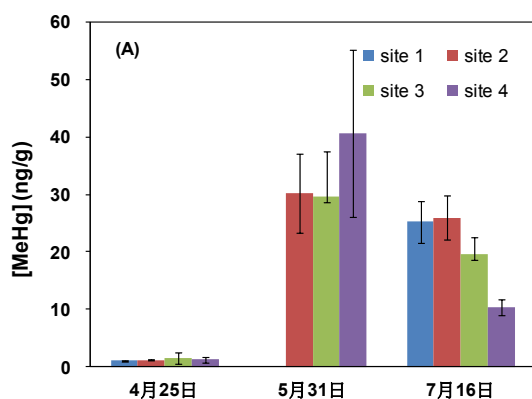


圖3 各農地之(A)根系土壤與(B)孔隙水中的甲基汞濃度隨採樣日期之變化。

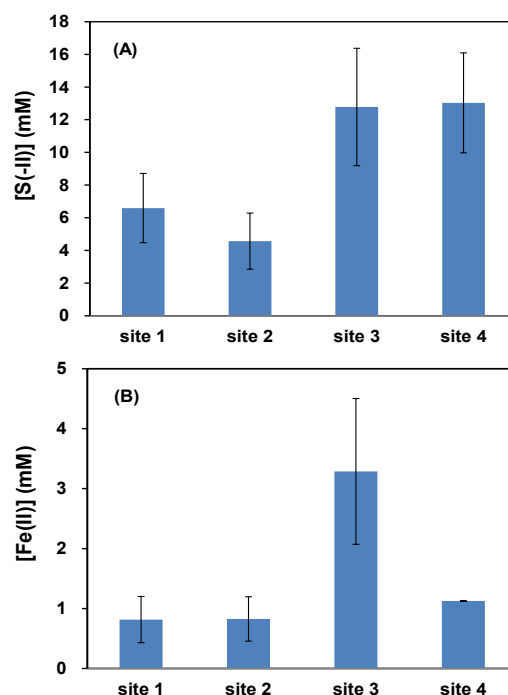


圖4 採樣區各地農地根系土壤經培養數週後(A)硫酸鹽還原菌組瓶內液體之硫化物濃度及(B)鐵還原菌組瓶內液體之亞鐵濃度。

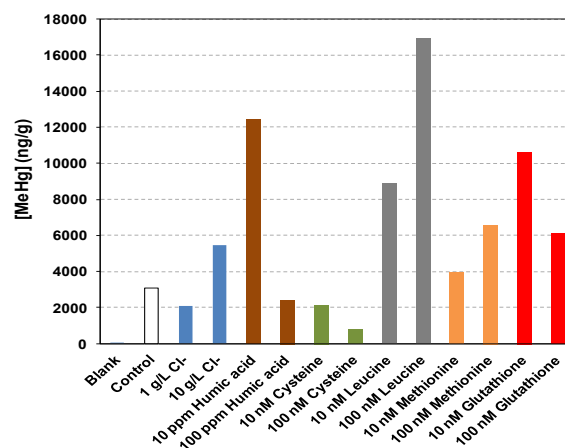


圖5 添加不同濃度不同配位基(ligands)下的稻作植栽試驗(2週半)累積於植物體內的甲基汞濃度。

發展環境法醫技術於油品污染場址污染源鑑定

Development of environmental forensic technique in source identification of fuel contaminated sites

陳士賢^{1*} Colin S. Chen 邱士容¹ Shih-Rong Ciou 郭淑清² Carry Kuo 劉文堯³ Adam W. Liu

¹ 國立高雄師範大學生物科技系

² 台灣檢驗科技股份有限公司

³ 美商傑明工程顧問(股)台灣分公司

*Email: cschen@ncknu.edu.tw

一、中文摘要

本計畫目的為發展環境法醫技術，應用於國內常見之柴油污染場址之污染源判釋，評估油品污染場址之相關環境法醫鑑識分析技術，並探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。在建立柴油及航空燃油油品基本資料庫工作上，除了彙整過去油品相關資料外，並進行柴油(中油及台塑)及航空燃油(Jet A-1 及 JP-8)基本特性分析，進一步利用分布試驗導出 Jet A-1 及 JP-8 目標污染物之分布係數與溶解度的理想關係式： $\log K_{fw} = -\log S + 0.689$ 與 $\log K_{fw} = -\log S + 0.724$ ，此航空燃油理想關係式可提供調查及整治規畫者在短時間內估算出碳氫化合物從有機相分布到水體的行為，將有助於在航空燃油污染時作出適當且及時的評估，以提供適切的整治方法之參考依據。

針對評估風化過程對柴油化學指紋及鑑識之影響，探討土壤受市售柴油污染後(新近及老舊污染)，風化作用對碳氫化合物濃度及組成成分間的影響，配合油品來源意義之特徵因子比值分析，從而建立柴油污染源鑑識技術。在老舊柴油及柴油污染土壤的分析分別為 2000 年、2002 年、2003 年所購置柴油所製備的柴油污染土壤以及 2005 年柴油與柴油污染土壤，以及在實驗室所置備新鮮柴油污染土壤，結果發現柴油中直鏈烷損失較為明顯，而類異戊二烯(isoprenoids)尚未受到劇烈影響，因此風化條件主要為蒸發作用所主導，而風化程度僅屬於輕度風化。

利用多種雙環類倍半萜烷(bicyclic sesquiterpanes)比值，鑑識其原油來源的差異，分析 naphthalenes 系列化合物以及 phenanthrenes 系列指紋圖譜，將特徵因子進行一致性評估，並將老舊柴油及柴油污染土壤之特徵因子比值繪製出雙比值散佈圖，結果顯示中油柴油特徵因子比值與 2005 柴油及柴油污染土壤較相似，結果與柴油油品來源資訊相符。最後將本計畫累積之風化鑑識技術應用於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，由結果得知雙環類倍半萜烷抗風化能力佳，污染

場址受風化之樣品所含雙環類倍半萜烷尚未受到劇烈影響而消失，與中油、台塑柴油污染土壤比對結果分為二群，此部分結果與實場樣品來源資訊相符，顯示本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，所建立的柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，以及所建立之指紋資料庫及鑑識分析技術，可作為國內柴油污染場址的鑑識參考。

關鍵詞：環境法醫、污染源鑑定、油品污染場址

Abstract

Soil and groundwater contamination by petroleum products released from underground or aboveground storage tanks is a serious and widespread environmental problem. Diesel and aviation fuels are among the most frequently spilled petroleum products and are the focus of this study. The objective of this project is to develop proper chemical analysis methodologies which are feasible to characterize and identify fuel-contaminated sites from environmental forensics prospect.

By use of a two-phase liquid-liquid equilibrium model, fuel-water partition coefficients (K_{fw}) of major components were measured for civil and military aviation fuels (i.e., Jet A-1 and JP-8). Target compounds and physical and chemical properties of aviation fuels were determined. The ideal-behavior model was as following: $\log K_{fw} = -\log S + 0.689$ (Jet A-1) and $\log K_{fw} = -\log S + 0.724$ (JP-8). The models derived using Raoult's law convention for activity coefficients and liquid solubility is presented.

Soils contaminated by diesel fuel produced in 2000, 2002, 2003, and 2005 were used for our weathering effect study. The slightly degraded fuel is usually indicated by partial depletion of n-alkanes; a moderately degraded one is often indicated by heavy loss of n-alkanes and partial loss of lighter polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs); for highly degraded oil, the n-alkanes and branched alkanes could be completely lost, and PAHs and

their alkyl homologues could be highly degraded. After the long term weathering processes of 8 and 10 years, compounds with molecular weight smaller than C_9 alkanes were disappeared in soils contaminated by diesel fuel in 2003 and 2005, respectively. Also it was found that fuel constituents with molecular weight smaller than C_{10} alkanes were disappeared in aging contaminated soil of 2002. For soil sample through 13 years of weathering processes, compounds with molecular weight smaller than C_{11} alkanes were degraded, furthermore, after the long term weathering processes of 365 days, compounds with molecular weight smaller than C_{12} alkanes were disappeared in soils contaminated by diesel fuels of Chinese Petroleum Company (CPC) and Formosa (FOR).

It was illustrated that Isoprenoids, bicyclic sesquiterpanes and alkylated PAHs are less susceptible to the effects of biological indicators of biodegradation. The ratios of characteristic factors such as pristane/phytane, C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-drimane (BS3/BS5), C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-drimane (BS4/BS5), C_{15} sesquiterpane/ C_{15} sesquiterpane (BS4/BS6), C_{15} sesquiterpane/ 8β (H)-homodrimane (BS3/BS10) and 8β (H)-drimane/ 8β (H)-homodrimane (BS5/BS10), methylphenanthrene Indices (MPI), methylphenanthrene ratio (MNR), methylphenanthrene ratio (MPR) can be adopted as forensic indicators in diesel contaminated sites. The results indicated that the characteristic ratio of diesel fuel produced in 2005 with soils contaminated by diesel fuel of 2005 were similar. Apparently characteristic ratio match the information sources.

Finally, source identification was attempted for samples collected from different fuel contaminated sites by using the unique pattern of sesquiterpanes. Furthermore, we demonstrated that diagnostic ratios of sesquiterpanes are largely unaffected by evaporation. It is anticipated that the information generated from this study will be adopted by decision makers to evaluate the liability of cleanup in diesel contaminated sites in Taiwan. The database, forensic criterion, and parameters established in this study should be coupled with other information such as hydrogeological condition, environmental condition of contaminated sites for better results of environmental forensics.

Keywords: Environmental forensics; Source identification; Fuel contaminated sites

二、緣由與目的

油品污染 (contamination of fuel products) 之主要來源包括地下儲油槽 (underground storage tanks, USTs) 及地上儲槽 (aboveground storage tanks, ASTs) 洩漏、油管破裂、及地面油品意外洩

漏等，土壤與地下水被汽油、柴油、航空燃油及其他油品所污染為台灣日趨嚴重且普遍的問題。其中造成石化污染事件的污染來源多以加油站之地下儲槽及地面上之大型儲槽為多，而油槽之洩漏對環境之衝擊以地面上之大型儲槽最直接及嚴重，因其造成之空氣、土壤甚至地下水之污染是直接快速的，故需立即反應並處理，否則後果及處理費用難以估計。另外在地下儲槽方面，例如加油站必須在地面下構築密閉油槽，然而台灣地區地震頻繁和地下管線鏽蝕等潛在問題，均可能在加油站油品儲存和輸送過程中污染土壤及地下水。

面對國內眾多之石化污染土壤及地下水污染場址，如何有效運用環境分析化學之指紋鑑定技術，提供符合環境正義及科學性的環境法醫技術，是值得研究發展之方向，為彌補此資訊缺口，本計畫優先針對國內常見之土壤及地下水污染之柴油油品污染，建立油品污染場址相關的环境法醫鑑識分析技術。本計畫目的為發展環境法醫技術，應用於國內常見之柴油污染場址的污染源判釋，評估油品污染場址之相關環境法醫鑑識分析技術，並探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。各分項目的包括油品組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫之建立，並評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，進一步建立柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，最後分析風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響。評估柴油污染場址指紋及資料鑑識分析技術之適切性。

三、材料與方法

針對國內常見之土壤及地下水污染之油品污染，本計畫建立油品污染場址相關的环境法醫鑑識分析技術。本計畫工作包括下列各項：(1)彙整柴油及航空燃油組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫之建立，利用分布試驗，推估油品目標污染物在有機相及水相的分布係數 (partition coefficients, K_{fw})，並比較目標污染物在航空燃油與其他油品分布行為的異同。(2)評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，(3)建立柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，(4)分析風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響，探討土壤受市售柴油污染後(新近污染及老舊污染)，風化作用對碳氫化合物濃度及組成成份間的影響，配合具油品來源意義之特徵因子比值分析，從而建立柴油污染源鑑識技術以及(5)評估柴油污染場址指紋及資料鑑識分析技術之適切性。

四、結果與討論

針對國內常見油品產生之土壤及地下水污染，本計畫建立柴油及航空燃油等油品基本資料庫(包含成分、物化特性、圖譜)，整合各式油品污染場址的相關環境法醫鑑識分析技術，並且建立柴油污染鑑識指標化合物及參數，評估風化過程對柴油油品化學指紋及鑑識影響，從而建立柴油污染場址環境法醫鑑識流程。

在建立柴油及航空燃油油品基本資料庫工作上，除了彙整過去油品相關資料外，並進行柴油(中油及台塑)及航空燃油(Jet A-1 及 JP-8)基本特性分析，進一步利用分布試驗，推估油品目標污染物在有機相及水相的分布係數，並比較目標污染物在航空燃油與其他油品分布行為的異同。由分布試驗結果顯示，依據拉午耳定律(Raoult's law)分別導出 Jet A-1 及 JP-8 目標污染物之分布係數與溶解度的理想關係式： $\log K_{fw} = -\log S + 0.689$ 與 $\log K_{fw} = -\log S + 0.724$ ，此航空燃油理想關係式可在短時間內估算出碳氫化合物從有機相分布到水體的行為，將有助於在航空燃油污染時作出適當且及時的評估，以提供適切的整治方法之參考依據。

針對評估風化過程對柴油化學指紋及鑑識之影響，探討土壤受市售柴油污染後(新近污染及老舊污染)，風化作用對碳氫化合物濃度及組成成份間的影響，配合具油品來源意義之特徵因子比值分析，從而建立柴油污染源鑑識技術。在模擬柴油風化及模擬柴油污染土壤風化試驗中，使用老舊柴油污染土壤及老舊柴油、及市售中油及台塑柴油進行模擬風化後，分析柴油中目標污染物包括多環芳香族碳氫化合物(polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs)、烷基化多環芳香烴(alkylated PAHs)、及總石油碳氫化合物(total petroleum hydrocarbon, TPH)。老舊柴油污染土壤及老舊柴油試驗使用 2000 年、2002 年、2003 年及 2005 年於本實驗室所製備及保存的柴油污染土壤及 2005 年保存至今的柴油，從老舊柴油污染土壤的圖譜顯示，經過自然風化 8 至 10 年的柴油及柴油污染土壤其柴油成分中， C_9 以下之輕質烴類均已消失。自然風化 11 年的柴油污染土壤其柴油成分中， C_{10} 以下之輕質烴類均已消失。而在自然風化 13 年的柴油污染土壤，柴油成分中 C_{11} 以下之輕質烴類均已消失。

在老舊柴油及柴油污染土壤的分析結果中顯示以 2000 年、2002 年、2003 年該年份購置柴油所製備的柴油污染土壤，其 pristane/phytane 比值均小於 1，於 2005 年購買的柴油以及實驗室製備的柴油污染土壤其 pristane/phytane 比值大於 1，此差異可作為來源指標判斷之依據之一。而在實

驗室所置備新鮮柴油污染土壤，經過 365 天自然風化後，密閉系統之中油柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.09-1.18，開放系統之中油柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 1.08-1.18。台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，密閉系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.80-0.8，開放系統之柴油成分中 pristane/phytane 比值範圍介於 0.77-0.81，本實驗發現柴油中直鏈烴損失較為明顯，而類異戊二烯尚未受到劇烈影響，因此風化條件主要為蒸發作用所主導，而風化程度僅屬於輕度風化。

以市售柴油進行模擬風化作用，結果顯示中油柴油經過 365 天自然風化後， C_9 以下之輕質烴類均已消失，而台塑柴油經過 365 天自然風化後，柴油成分中直鏈烴 C_{10} 以下之輕質烴類均已消失。柴油污染土壤分別以開放及密閉保存進行模擬風化，開放系統之中油柴油污染土壤其成分中 C_{12} 以下之輕質烴類均已消失；而台塑柴油污染土壤經過 365 天自然風化後，開放系統之柴油成分中 C_{12} 以下之輕質烴類均已消失。在密閉系統之兩種柴油污染土壤經過 365 天自然風化後 C_{10} 以下之輕質烴類均已消失，相較於純柴油的風化情形，當柴油存在於土壤系統中，其風化作用影響相對較大，可能因土壤孔隙導致通氣量提高，有利於蒸發作用的進行。

此外利用多種雙環類倍半萜烴比值，鑑識其原油來源的差異，實驗結果發現 2000、2002、及 2003 年風化樣品未有明顯的來源特性差異，可推估三個時間點污染土壤之油品有相似的原油沉積環境，另外 2005 年柴油以及柴油污染土壤，由特徵因子比值比對顯示差異性極小，因此可推論為同一油源。比對中油柴油、台塑柴油、以及其柴油污染土壤之特徵因子比值顯示，中油及台塑有明顯的來源特性差異，且經過 365 天風化環境下，多種雙環類倍半萜烴比值幾乎不受影響。

最後分析 naphthalenes 系列化合物以及 phenanthrenes 系列指紋圖譜，將特徵因子進行一致性評估，並將老舊柴油及柴油污染土壤之特徵因子比值繪製出雙比值散佈圖(圖 1)，結果顯示中油柴油特徵因子比值與 2005 柴油及柴油污染土壤較相似，此部分結果與柴油油品來源資訊相符，並證明選用之特徵因子可做為鑑識工具。整體而言，實驗樣品主要受蒸發作用所影響之輕度風化，其特徵因子比值不易隨風化時間而改變。

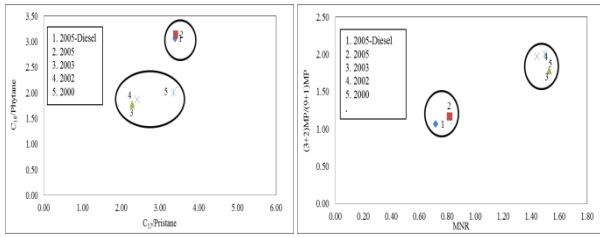


圖 1 雙比值散佈圖

將本計畫累積之風化鑑識技術應用於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，將實場樣品所含類異戊二烯與中油、台塑柴油污染樣品進行比對可作為初步判定，並以 BS3/BS5 與 BS4/BS5 繪製雙比值散佈圖(圖 2)，探討實場樣品與中油、台塑柴油之群聚關係。由結果得知雙環類倍半萜烷抗風化能力佳，污染場址受風化之樣品所含雙環類倍半萜烷尚未受到劇烈影響而消失，與中油、台塑柴油污染土壤比對結果分為二群，此部分結果與實場樣品來源資訊相符，顯示本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程。

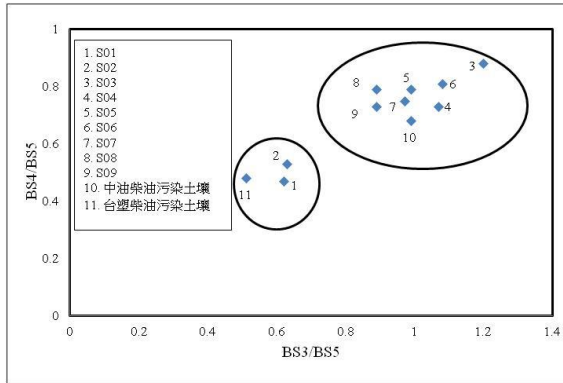


圖 2 雙比值散佈圖

五、結論

由航空燃油目標污染物在有機相與水分布行為了解航空燃油洩漏時，目標污染物在地下水可能出現之濃度範圍，進而能有利於未來發生航空燃油洩漏時，有效推估污染濃度範圍及污染潛勢，同時根據本計畫研究所得航空燃油中目標污染物的分布係數 $\log K_{fw}$ 值、水溶解度 $\log S$ 值和辛醇-水中的分布係數 $\log K_{ow}$ ，分別歸納出 Jet A-1 及 JP-8 分布係數與溶解度之經驗方程式。老舊柴油以及柴油污染土壤風化作用研究結果顯示，雖受風化作用的影響卻皆屬於輕度風化，對鑑識度影響較低。選定柴油中 pristane/phytane、類倍半萜烷以及烷基化多環芳香烴等做為特徵因子比值，結果顯示 2005 年柴油以及 2005 年柴油污染土壤比值關係極為近似，與 2000、2002、2003 年柴油污染土壤之兩群聚差異性大，因此可判定兩群聚不同油源可能性極大，此結果與油品來源之底線資料相符，並確認樣品受到 8 年風化過程

之揮發作用後，此特徵因子比值仍可做為鑑識工具。

鑑識技術應用於實場污染土壤結果顯示，本計畫評析柴油油品污染場址的可行性環境法醫鑑識流程，所建立的柴油油品污染鑑識指標化合物及參數，以及所建立之指紋資料庫及鑑識分析技術，可作為國內柴油污染場址的鑑識參考。整體而言，對於柴油等中等溫度之蒸餾產品所形成污染源的鑑定工作，宜搭配環境歷史背景調查、指紋圖譜、多環芳香烴異構物分析等資料綜合研判。對於樣品已經有嚴重生物分解，無法由指紋圖譜區別之污染源鑑定，必須再深入分析特徵化合物比值、多環芳香烴異構物指紋特性、生物指標化合物等，方能得到正確的結果。未來在應用上如結合污染場址環境調查、水文地質、歷史背景等資料綜合研判，將能得到較正確的環境法醫鑑識結果。

六、參考文獻

- [1]. 吳素慧、高振山，2008，海域油污染生物指標檢測技術建立(1/2)，97 年度行政院環保署環境檢驗所委辦專案研究計畫報告，桃園。
- [2]. 吳素慧、高振山、吳姿燕，2009，海域油污染生物指標檢測技術建立(2/2)，98 年度行政院環保署環境檢驗所委辦專案研究計畫報告，桃園。
- [3]. Bieger, T., Hello, J., Abrajano Jr., T.A., 1996. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination, *Marine Pollution Bulletin*, 32, 270-274.
- [4]. Chen, C.S., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1994. Partitioning of organic and inorganic components from motor oil into water, *Chemosphere*, 28, 1385-1400.
- [5]. Chen, C.S., Lai, Y.-W., Tien, C.-J., 2008a. Partitioning of aromatic and oxygenated constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines, *Environmental Pollution*, 156, 988-996.
- [6]. Chen, C.S., Lai, Y.-W., Tien, C.-J., 2008b. Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons into water from biodiesel fuel mixtures, *Environmental Chemistry*, 5, 435-444.
- [7]. Cheng, K., Jin, W., He, Z., Chen, J., 1991. Application of sesquiterpanes to the study of oil-gas source: the gas-rock correlation in the Qingdongnan Basin, *J. Southeast Asian Earth Science*, 5: 189-195.
- [8]. Christensen, L.B., Larsen, T.H., 1993. Method for determining the age of diesel oil spills in the soil, *Ground Water Monitoring Remediation*, Fall, 142-149.

- [9]. Cline, P.V., Delfino, J.J., Rao, P.S.C., 1991. Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixture, *Environmental Science & Technology*, 25, 914-920.
- [10]. Daling, P.S., Faksness, L.G., Hansen, A.B., Stout, S.A., 2002. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. In: Proceedings of the 25th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar, Environment Canada, Ottawa, 429-454.
- [11]. Fingas, M., 1995. A literature review of the physics and predictive modeling of oil spill evaporation, *Journal of Hazardous Materials*, 42, 157-175.
- [12]. Gough, M.A., Rowland, S.J., 1990. Characterization of unresolved complex mixture of hydrocarbons in petroleum, *Nature*, 344, 648-650.
- [13]. Jordan, R.E., Payne, J.R., 1980. *Fate and Weathering of Petroleum Spills in the Marine Environment: A Literature Review and Synopsis*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, USA.
- [14]. Leahy, J.G., Colwell, R.R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiological Reviews*, 54, 305-315.
- [15]. Leal-Granadillo, I.A., Alonso, J.I.G., Sanz-Medel, A., 2000. Determination of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate and vapour phases in Oviedo, Spain, by GC/MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 218-222.
- [16]. Michel J., Hayes, M.O., 1999. Weathering Patterns of Oil Residues Eight Years after the Exxon Valdez Oil Spill, *Marine Pollution Bulletin*, 38, 855-863.
- [17]. Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., 1995. Identification of hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the Exxon Valdez spill, In: P.G. Wells, J.N. Butler, and J.S. Hughes (eds.), *Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaska Waters*, ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, 41-83.
- [18]. Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D. (1982) Aromatic components of coal : relation of distribution pattern to rank, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1831-1848.
- [19]. Radke, M. (1987) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils, *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224-236.
- [20]. Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S., 2002. Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: Murphy, B.L., Morrison, R.D. (Eds.), Chapter 6, *Introduction to Environmental Forensics*. Academic Press, London, 137-260.
- [21]. Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., 2007. Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes, *Environmental Forensics*, 6, 241-251.
- [22]. Wang, Z.D., Fingas, M., Li, K., 1994a. Fractionation of ASMB oil, identification and quantitation of aliphatic aromatic and biomarker compounds by GC/FID and GC/MSD, *Journal of Chromatography Science*, 32, 361-366 (Part I) and 367-382 (Part II).
- [23]. Wang, Z.D., Fingas, M., Sergy, G., 1994b. Study of 22-year-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS, *Environmental Science & Technology*, 28, 1733-1746.
- [24]. Wang, Z.D., Fingas, M., Landriault, M., Sigouin, L., Feng, Y., Mullin, J., 1997. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of unknown oil on contaminated birds, *Journal of Chromatography*, 775, 251-265.
- [25]. Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Lambert, P., 1998. Study of the 25-year-old Nipisi oil spill: Persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments, *Environmental Science & Technology*, 32, 2222-2232.
- [26]. Wang, Z., Fingas, M., Page, D., 1999. Oil spill identification, *Journal of Chromatography*, 843, 369-411.
- [27]. Wang, Z.D., Fingas, M., Owens, E.H., Sigouin, L., Brown, C.E., 2001. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment: degradation of petroleum biomarkers, *Journal of Chromatography*, 926, 190-275.
- [28]. Wang, Z., Fingas, M., 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques, *Marine Pollution Bulletin*, 47, 423-452.
- [29]. Yim, U.H., Ha, S.Y., An, J.G., Shim, W.J., 2011. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill, *Journal of Hazardous Materials*, 197, 60-69.
- [30]. Young, D.W., Stacey, M.J. (1978) Petroleum fuel additives: A case for recognition, *Applied Energy*, 4(1) :51- 73.

運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址進行漏源追溯與組成特徵辨識

Source tracking and characteristic recognition of field leakage using ultra-violet optical laser induced fluorescence system at the petrochemical industrial site

吳庭年, Ting-Nien Wu

崑山科技大學環境工程學系 *Department of Environmental Engineering, Kun Shan University*

*Email: wutn@mail.ksu.edu.tw

一、中文摘要

紫外光學雷射誘發螢光系統(Ultra-Violet Optical laser induced fluorescence system)為一種光學檢測技術，紫外光學雷射誘發螢光技術的應用對象係針對「自由相態」(free phase)的石化污染物，有別於針對「溶解相態」有機污染物的薄膜介面探測系統(MIP)調查技術。本研究規劃於已發生洩漏狀況之場址進行地表下連續性雷射螢光檢測，以瞭解地下環境中自由相態污染物的分布情形，並配合地質水文調查期能找出優勢路徑，回推可能之洩漏來源。由紫外光學雷射誘發螢光系統現地檢測結果得知，測得污染物螢光特徵屬性經彙整歸類後大致可分為 5 個污染分布特徵群，進一步由環境場址評估作業(Environmental Site Assessment, ESA)歸納出 3 個可能污染來源區（廠區內 Sulfolane 洩漏之事件、試驗場址內油水分離設施、第二分離工場不明洩漏來源）與其餘 2 個污染混合區。從本研究調查案例經驗得知，藉由洩漏污染物質之雷射誘發螢光特徵屬性與污染團空間傳輸分布狀況，來推估場址的污染來源是可行方式。尤其在多重洩漏源情形下，運用 UVOST-LIF 調查可以快速釐清場址污染分布特徵。

關鍵詞：雷射誘發螢光、石油化學、漏源追溯

Abstract

Ultra-violet optical laser induced fluorescence (UVOST-LIF) system belongs to optical measurement technology. The LIF detection is aimed at finding free-phase petroleum pollutants that are quite different from the membrane interface probe (MIP) detection. This study selected one soil and groundwater remediation site with potential leakage sources for the testing of in-situ continuous LIF detection. The distribution of free-phase petroleum contaminants obtained from the LIF detection was integrated with the results of hydrogeological survey to trace the possible transport pathway of leakage sources. The results of

in-situ UVOST-LIF detection illustrated that site contamination can be classified into 5 types of plume distributions based on their fluorescence characteristics. Integrating with the Environmental Site Assessment (Environmental Site Assessment, ESA) work, plume distributions were roughly recognized as 3 possible source leakages (at the previous sulfolane spill site, the oil-water separation facilities, and the second separation plant) and the other 2 mixing zones of contamination. This study has demonstrated the feasibility of applying the LIF fluorescence characteristics of the leakages associated with spatial transport distribution of contaminant plumes to anatomize the possible contaminant sources in the field. The application of in-situ UVOST-LIF detection can rapidly outline the characteristics of contaminant distribution

Keywords: laser-induced fluorescence; petrochemical; source tracking

二、緣由與目的

石油化學工廠類場址因為製程特性，廠區內建物特性往往比一般工業要來的複雜，且部分地下設施眾多亦造成地下環境變的較不單純，當場址疑似或確實發生洩漏狀況時，常常因地下環境變數較大而造成調查結果呈現高度的不確定性，某些案例指出以以往傳統的採樣分析作業調查，在有限的資訊下進行場址洩漏推估，時常產生無法找到洩漏源的情況，甚至於往後的整治改善作業，在花費相當多的經費後才發現改善成效不彰或者污染狀況變的更加嚴重，但是若要以一般傳統採樣分析作業進行詳細的場址調查作業又必須花費相當龐大經費，通常在實際狀況中只能以有限的經費下進行調查作業，因此以傳統採樣分析方式做調查就只能取得有限的數據進行結果判斷與推估。

本研究計畫主要是針對三要素組合法中現場測量技術之擴展與應用，發展有助於調查石化工業污染場址地下環境中非屬溶解相態的「自由相態」偵測技術—『雷射激發螢光(Laser Induced

Fluorescence, LIF)系統』，並結合目前廣泛應用於國內調查作業的薄膜介面探測 (Membrane Interface Probe, MIP)系統調查技術其屬於現地探測「溶解相態」的有機污染物與配合使用不同精密程度的分析方法取得大量樣品數據，以建立更詳細的場址污染概念模型(site conceptual model, SCM)與不同空間污染物質分部組成特徵，並藉由污染空間分布與組成特徵結合水文地質去推估洩漏發生處(如圖 1 所示)。

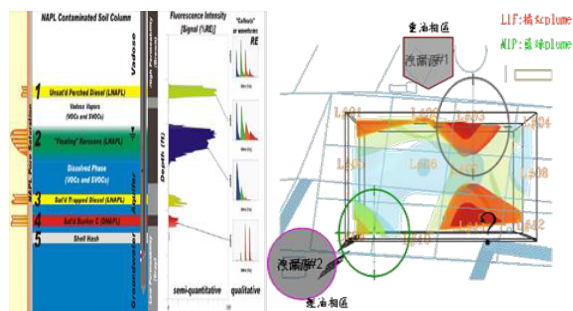


圖 1 運用空間分布、場址背景與不同調查資料結果比對追溯可能之汙染洩漏源

三、材料與方法

本研究模場試驗於現地執行之前將先參考行政院環境保護署「以環境場址潛在土壤污染評估辦理事業用地土壤污染檢測參考指引」及美國材料及試驗協會 (American Society for Test and material, ASTM)ESA Phase I 準則 (E1527-05 Phase I Environmental Site Assessment Process) 進行場址歷史與廠區相關運作資料蒐集以協助後續實場調查作業與結果研判之參考，後續實場調查(ESA Phase II)分成 3 大部分，主要為(1)場址地質條件(2)場址水文條件(3)場址污染狀況等。

研究計畫的主要重點即場址污染狀況調查，以紫外光學雷射誘發螢光系統(UVO-LIF)進行場址探測孔的連續偵測，測定模場中非屬溶解相(NAPL)空間分布情形，並藉由系統所產出的特徵圖譜初步研判可能的污染物成分組成，結合後續依據雷射誘發螢光系統調查出之 NAPL 空間分布情形進行地下環境介質(土壤&地下水)少量特定深度取樣分析比對，另外搭配薄膜界面探測器系統(MIP)進行溶解相與揮發相的偵測，以了解污染團的擴散分布情形，綜合上述調查資料進行相關解析，如地質水文相關性比對、水溶相、揮發相與非水溶相空間分布比對、快速檢測成分組成與儀器分析成分組成結果比對、快速檢測濃度分布與儀器分析濃度差異比對、快速檢測污染濃度空間分布差異分析、濃度空間分布與地質分布特性&水文條件空間變化分析比對，藉由多重分析結果期能推估並追溯到洩漏發生源頭，並加以證實

此一複合式調查工法的實用性，另外更進一步了解紫外光學雷射誘發螢光系統(Ultra-Violet Optical laser induced fluorescence system)在石油化學污染場址使用效益與可行性。模場試驗內容規劃流程如圖 2 所示。

雷射誘發螢光 (Laser Induced Fluorescence, LIF)系統係利用特定波長 308 nm 之氯化氙(Xenon Chloride, XeCl)準分子雷射(如表 1 與圖 3)，為惰性氣體原子和鹵素氣體原子結合成的準分子，運用紫外波段的短波長脈衝雷射，將待測物內部電子激發，造成瞬間的離子化，將放出特定的螢光能量，透過分析螢光之強度，可得到待測物質之相對濃度。藉由捕捉四個主要獨特的光譜特徵波段(350±20 nm、400±20 nm、450±20 nm、500±20 nm)，來描述螢光激發的完整性，並以 wavelength-time matrix (WTM)作為其紀錄形式。

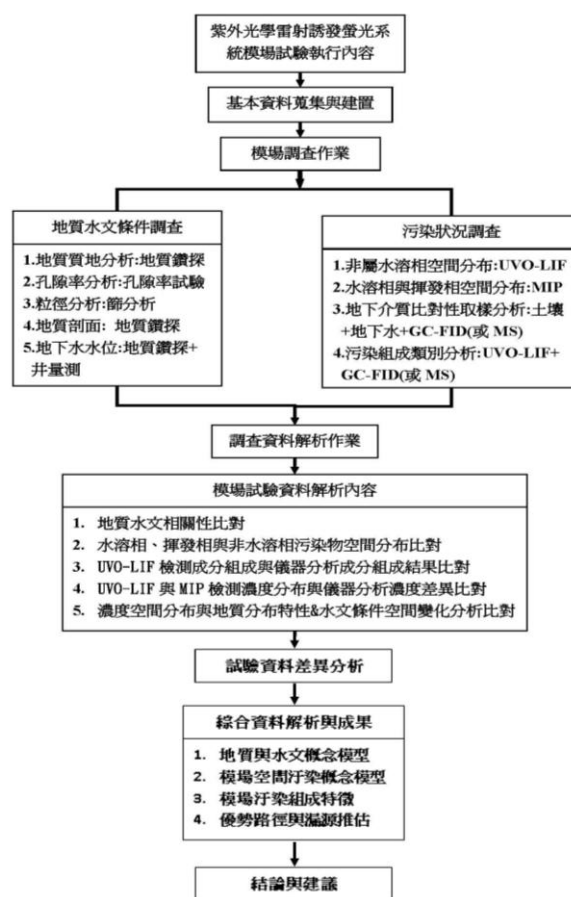


圖 2 研究模場試驗內容執行方法流程

表 1. UVOST 雷射激發螢光系統裝置單元

1. Control computer 控制電腦	7. Fiber I/O 光纖進出口
2. Oscilloscope 示波器	8. Launch Assembly 發射組合
3. Laser 雷射	9. Fiber-based Trigger 光纖基礎觸發器
4. Remote Display 移動式顯示器	10. E-Deck 電子傳輸機構
5. Emission/detection module 放射物偵測模組	11. Probe 探測桿

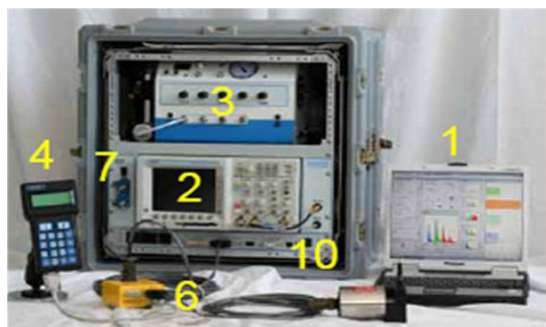


圖 3 本研究所使用之 UVOST 雷射激發螢光系統

四、結果與討論

(1) 試驗模場雙現地快速檢測系統成果差異比較:

本次試驗使用兩種不同可針對石油化學類污染成分進行偵測之現地即時偵測系統，一為薄膜介面探測器系統(Membrane Interface Probe, MIP)另一為紫外光學雷射誘發螢光系統(Ultra Violet Optical Screen Tool-Laser Induced Fluorescence, UVOST-LIF)，兩種系統各有其不同的偵測特性，薄膜介面探測器系統(MIP)主要應用熱揮發(Thermal evaporation)原理讓污染物成為氣狀成分透過半透膜傳遞在應用傳輸管路進行污染物偵測，所以當污染物揮發性較低時就會造成較難脫附污染成分與高濃度管路殘留檢測誤差現象，紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)則運用紫外波段雷射光源進行油品類污染物內特定成分進行激發螢光測定，唯對於輕質油品中某些特定成分其感度較低所以也會產生檢測誤差現象。此次模場現地偵測結果呈現兩系統對於污染物的分布位置，部分測點有相同趨勢部分測點則出現不同污染分不情形(如表 2)。如測點 LF2 與 LF11 兩個檢測系統皆未檢測出明顯之污染物，測點 LF3 與 LF15 污染分布有較相同的趨勢外其餘測點則呈現為污染範圍與位置不同之差異情形，進一步藉由三維資料解析場址污染團(Plume)分布情形，(如圖 4)，不同現地檢測系統呈現出不太相同的污染物流布狀態。

(2) 污染物質螢光特徵與污染分布比較:

在本模場試驗將應用紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)調查結果所提供之污染成分反映出的螢光特徵圖譜進行相關資料比對，在 18 個測試點中除原先所區分出 3 個明顯污染區螢光圖譜特徵外，另外的測點又可區分成 2 個混合狀態的特徵分區(如圖 5)，將 5 個特徵群與場址地理相關位置分布做進一步歸納(如圖 6)，亦呈現出與先前三維資料解析出之污染團分布之趨勢相同，唯藉由螢光特徵圖譜的特性解析下可更清晰比對出場址內不同污染來源區分(如測點群 LE1、LF5、LF6、LF9、LF10；測點群 LF12、LF16、LF17；測點群 LF3、LF7)與污染物混合型態區分(如測點

群 LF13、LF18、LF14、LF15；測點群 LF4、LF8)在場址內分布位置的情形。

表 2 試驗場址各測點雙現地偵測系統 LIF vs MIP 調查結果污染分布表較

LF1 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF2 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF3 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF4 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF5 Signal (LIF) MIP (MIP v1)
測點 LF1	測點 LF2	測點 LF3	測點 LF4	測點 LF5
LF6 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF7 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF8 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF9 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF10 Signal (LIF) MIP (MIP v1)
測點 LF6	測點 LF7	測點 LF8	測點 LF9	測點 LF10
LF11 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF12 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF13 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF14 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF15 Signal (LIF) MIP (MIP v1)
測點 LF11	測點 LF12	測點 LF13	測點 LF14	測點 LF15
LF16 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF17 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	LF18 Signal (LIF) MIP (MIP v1)	以下空白	
測點 LF16	測點 LF17	測點 LF18		

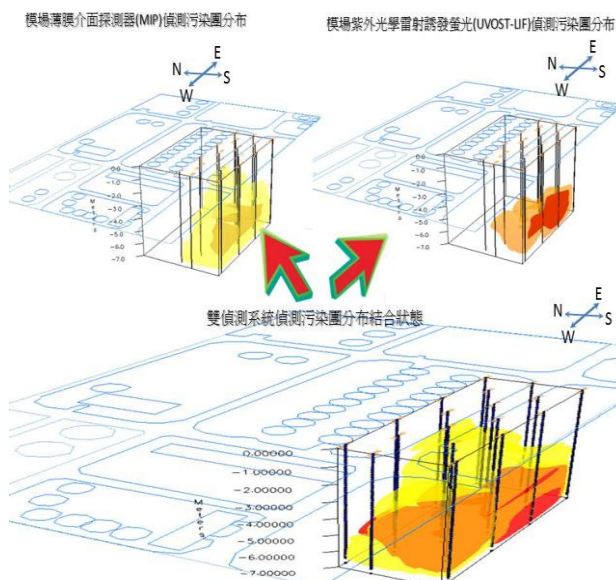


圖 4 試驗模場雙系統(MIP&LIF)檢測結果場址污染團分布差異情形

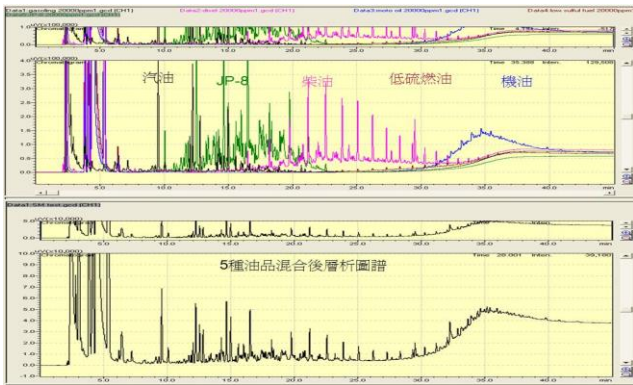


圖 7 測試配製不同類型油品混合與個別測試對比之 GC-FID 圖譜範例

(4)試驗模場漏源追溯：

藉由試驗場址運用紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)與薄膜介面探測器系統(Membrane Interface Probe, MIP)雙系統現地檢測結果，再與一階環境場址評估作業結果進行相關資料交叉比對與查核，從計畫初始由紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)場址現地調查所得之結果由污染團高濃度分布情形與高濃度區呈現之螢光特徵圖譜類型，在計畫之模場調查場址內污染來源初步推測應有三個來源，從試驗場址所在地理位置地緣關係來看可能來源推估有試驗場址旁油槽區、場址內的油水分離池(CPI-05)、試驗場址北方整治中場址與第二分離工場等四個可能來源，後續經薄膜介面探測器系統(MIP)調查結果其污染團的分布狀態呈現出試驗模場內油水分離池有洩漏擴散之情形；在蒐集試驗模場旁相關之背景物料進行雷射誘發螢光測試方面，測試結果與各背景原物料雷射誘發螢光特徵圖譜，進一步比對結果呈現其中之 Sulfolane(tetramethylene sulfone 環丁砜又名四氫噻吩-1, 1-二氧化物)物料螢光圖譜特徵與模場現地部分區域測得之污染物螢光圖譜特徵近似，另一現地污染螢光圖譜特徵(測點 LF12、LF16、LF17)則無法在試驗場址周遭所蒐集到的背景物料中發現相關的關聯性。

後續由一階環境場址評估作業結果進行歷史資料與擴大試驗場址附近廠區內曾發生相關洩漏事件的資料彙整比對(如圖 8 所示)，在試驗模場北方的第三芳香煙工場區曾有發生輸送 Sulfolane 溶劑管線與三輕組 CPI 洩漏的事件，第四芳香煙工場管線也發生管線線漏事件而洩漏物質為苯、甲苯、二甲苯，第四芳香煙工場旁的油槽區的 SV 102、SV108、SV104 與 SV106 也有發生疑似苯與甲苯物質洩漏，距場址較遠的東方位置則有 LY-101、LY109 等油槽的洩漏事件洩漏物質為重石油腦與製汽油，場址東南方位也發生過油水分離設施 CPI-T09 與 CPI-T03 的洩漏事件。由廠區歷史地下水流向(ESA Phase I)調查與此次試驗模場場址地下水流向調查結果推斷與此次模場試驗

場址較有相關影響性的洩漏事件，主要有第三芳香煙工場區、第四芳香煙工場區、第四芳香煙工場旁的油槽區、三輕組 CPI 等發生歷史洩漏之事件與現行調查結果所得的試驗模場中測得污染分布情形有著極高度的關聯性。

進一步配合由蒐集試驗場址周遭生產工場、輸儲設施、地下設施等存放之原物料，所進行紫外光學雷射誘發螢光系統特徵圖譜背景資料與試驗模場現地紫外光學雷射誘發螢光系統即時偵測所得洩漏污染物螢光特徵圖譜進行交叉比對(如圖 9 所示)，試驗場址之西北方向污染來源其特徵屬性接近第三芳香煙工場區曾發生洩漏之 Sulfolane 溶劑特徵，在試驗場址東北方向偵測之污染物特徵雖接近 Sulfolane 溶劑特徵但又呈現參雜了 2A 進料與 CPI-05 之物料特徵屬性，再加上 MIP 結果之汙染流布情形，推斷該位置之洩漏特徵為 Sulfolane 溶劑特徵與 CPI-05 存放物質混合後所形成之污染物特徵，而在試驗場址中間部分由圖譜不同波段的變化比例來看雖保有 Sulfolane 溶劑部分特徵，但似乎參雜了其他物質成分而造成新的混合區污染特徵，另外在試驗場址南方方位靠近廠區第二分離工場邊界所偵測到的污染物質，直接與試驗場址周遭蒐集到的相關原物料建置的螢光特徵圖譜比對，發現該位置所測得之污染特徵呈現與試驗場址旁可能之潛在污染源及廠區之歷史洩漏事件無直接之相關關聯性，需進一步補充追查才可能釐清為何會存在此一污染特徵物質。

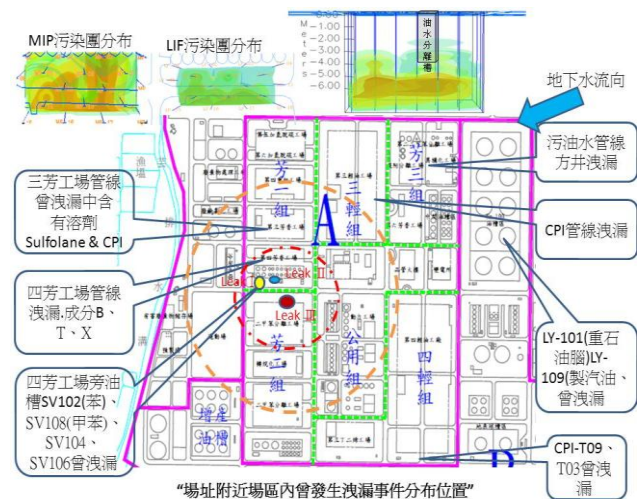


圖 8 試驗場址所在廠區附近曾發生洩漏污染事件位置示意圖

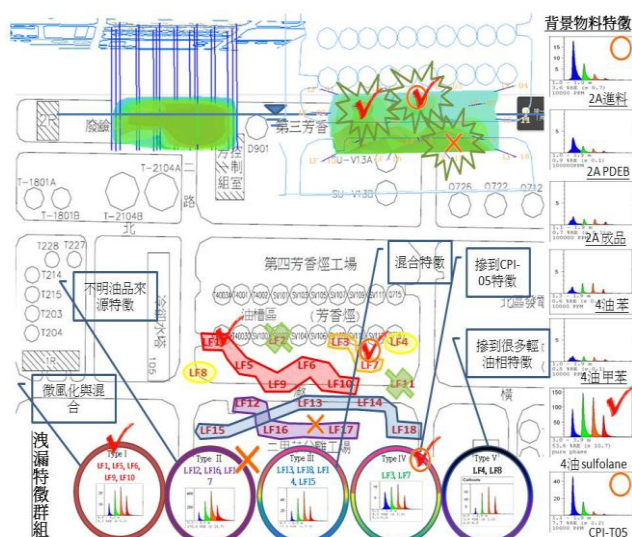


圖 9 試驗場址雷射誘發螢光特徵污染分區與背景物料螢光特徵綜合比對圖

綜合了整個模場試驗結果資料交叉比對與查核後，在此次試驗模場中所測得的污染物質其來源大致可分為3個，主要包含廠區內洩漏之Sulfolane 污染物隨地下水流的傳輸擴散、試驗場址內地下水水分離設施(CPI-05)與第二分離工場附近的不明洩漏源(待進一步確認)，另油槽區發現之苯、甲苯、二甲苯洩漏事件，其洩漏徵照由於屬輕質油品特性加上現地AS/SVE的改善設施干擾下在本次調查以紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)的結果並不明確(疑似)，但在薄膜介面探測器系統(Membrane Interface Probe, MIP)中與結合少量土壤及地下水介質取樣分析結果則能補足針對此一試驗模場受污染特性調查結果缺失之處，建構出更完整之場址空間污染概念模型。

五、結論

1. 針對石油化學洩漏污染之場址污染特徵調查與場址空間污染概念模型建構，就本試驗模場經驗而言，不同方法的組合運用相對重要，尤其在執行一階環境場址評估調查(ESA Phase I)時資訊完整度更顯重要，可提供於二階環境場址評估(ESA Phase II)時選擇調查方法的參考依循，適時採用適當方法組合以減少場址調查資料缺口(data gap)，並強化空間污染概念模型(CSM)結果的可靠性，對於後續漏源追溯與改善作業將有非常大的助益。
2. 此次運用紫外光學雷射誘發螢光系統於石化場址進行漏源追溯與組成特徵辨識方面，模場試驗在紫外光學雷射誘發螢光系統檢測成果，由測得之污染物螢光特徵屬性彙整歸類，大致分為5個污染分布特徵群，並藉由環境場址評估作業(Environmental Site Assessment, ESA)歸納出3個可能污染來源區，包含廠區內Sulfolane

洩漏之事件、試驗場址內油水分離設施、第二分離工場不明洩漏來源，其餘2個污染特徵屬性為相關污染事件(含油槽區洩漏事件)造成之污染物混合區。

3. 從運用紫外光學雷射誘發螢光系統進行石化油品污染場址調查來看，藉由洩漏污染物質雷射誘發螢光特徵屬性與污染團空間傳輸分布狀況，推估場址可能污染來源是可行的方式，尤其在多重洩漏源情形下可以快速釐清場址污染分布特徵。但在現場相關不明條件干擾下，必須結合其他調查方法與系統優點，才能減少調查資料缺口(data gap)與所得結果的不確定性，以得到快速又準確的場址污染調查作業成果。

六、參考文獻

- [1]. 行政院環境保護署，油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊，95年9月
- [2]. 台灣中油股份有限公司，三輕更新計畫環境影響說明書林園石化廠地下水專題報告，97年10月
- [3]. NIEA W106.50C，土壤及地下水直接貫入採樣及篩選測試方法，97年5月
- [4]. T.G.M. Freearge and G. Hancock, *A Guide to Laser-Induced Fluorescence Diagnostics in Plasmas*, (1997)
- [5]. Alan G. Ryder, Thomas J. Glynn, and Martin Feely, *Influence of chemical composition on the fluorescence lifetimes of crude petroleum oils*.
- [6]. P. D. Meyer, G. W. Gee, *Information on Hydrologic Conceptual Models, Parameters, Uncertainty Analysis, and Data Sources for Dose Assessments at Decommissioning Sites*. (1999)
- [7]. Dr. Hans-Wilhelm Trissl, University of Osnabrück, *Theory of Fluorescence Induction*
- [8]. National Groundwater & Contaminated Land Centre report NC/99/38/2, *Guide to Good Practice for the Development of Conceptual Models and the Selection and Application of Mathematical Models of Contaminant Transport Processes in the Subsurface*.
- [9]. R.H. Schultze, M. Lemke and H.-G. Löhmansröben, *Laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy for the in situ analysis of petroleum product-contaminated soils*.
- [10]. Grace Bujewski Brian Rutherford, Sandia National Laboratories, *The Rapid Optical Screening Tool (ROST) Laser-Induced Fluorescence (LIF) System for Screening of Petroleum Hydrocarbons in Subsurface Soils*

應用多重電極排列與感應極化法調查砂礫質地層污染之研究 The application of multiple array and induced polarization method to investigate the contaminated site

鄭世楠 Shi-Nan Cheng¹ 劉興昌 Hsin-Chang Liu^{2*} 林志平 Chih-Ping Lin³

¹ 健行科技大學空間資訊與防災中心

¹ Geoinformatics and Disaster Reduction Technology Research Center, Chien Hsin Univ.

² 交通大學防災與水環境研究中心

² Disaster Prevention and Water Environment Research Center, National Chiao Tung Univ.

³ 交通大學土木工程學系

³ Department of Civil Engineering, National Chiao Tung Univ.

*Email: brianliu@nctu.edu.tw

一、中文摘要

近年來國內外工業活動造成之土地污染案例，對國土資源與生活環境形成莫大威脅。在各類型污染一旦洩漏其移動分佈深受複雜的水文地質變化所影響，其污染流佈與調查是我們所重視的。近年來，非破壞性地球物理探勘技術已逐漸運用在污染場址之地下環境調查，搭配較少量的鑽孔資料可獲得“面與空間”資訊。目前地球物理最廣泛運用之污染調查技術為直流電阻法。

直流電阻法是一種受歡迎的地球物理探勘技術，因為其物理原理簡單且資料收集快速有效率，傳統上電阻率量測是在地球表面上施行，以配置特定電極的排列以獲得視電阻率探測曲線、視電阻率剖面或視電阻率擬似剖面，這些結果可以反應出地層電阻率水準或垂直向的變化，這種技術已廣泛應用在地下水、土木工程和環境調查上。本研究目的利用數值模擬與研究場址中常用之電極排列的二維電阻率影像之解析度與效能。電極排列包括了溫奈-施蘭卜吉、梯度法、雙極排列法、偶極偶極法等五種以上方法，並搭配感應極化法材料選用，藉此檢驗野外調查的效能(異常物效應值、訊號雜訊比)與這些排列法排繪影像的能力。並由實場調查進行檢驗，選出Dipole(偶極)系列為最佳施測電極排列法。

感應極化法發展出雙電極施測方法，利用最佳不銹鋼棒作為電流極，而最佳電位極材料為硫酸銅電極，再搭配最佳偶極偶極電極排列法為砂礫質地層中調查高電阻率污染物最佳搭配。成功利用Dipole系列方法搭配感應極化法在油品污染場址及含氯物污染場址，將污染物描繪出來，再利用採水及採土樣成功驗證本研究成果。

關鍵詞：地電阻影像剖面法、感應極化法、多種電極排列

Abstract

DC electrical resistivity surveying is a popular geophysical exploration technique because of its simple physical principle and efficient data acquisition. Traditional resistivity measurements are carried out on the earth's surface with a specified array in order to obtain apparent-resistivity sounding curves, apparent-resistivity profiling data or apparent resistivity pseudosections, all of which qualitatively reflect the vertical or horizontal variations in subsurface resistivity. This technique is widely used in groundwater, civil engineering and environmental investigations.

Numerical simulations are used to compare the resolution and efficiency of 2D resistivity imaging surveys for 5 electrode arrays. The arrays analysed include polepole (PP), pole-dipole (PD), half-Wenner (HW), Schlumberger (SC), dipole-dipole (DD), γ -array (GM), multiple and moving gradient array (GD). Some synthetic geological models were used to examine the surveying efficiency (anomaly effects, signal-to-noise ratios) and the imaging capabilities of these arrays. The responses to variations in the data density and noise sensitivities of these electrode configurations were also investigated using robust (L1-norm) inversion and smoothness-constrained least-squares (L2-norm) inversion for the these synthetic models.

The results show the following. (i) GM and WN are less contaminated by noise than the other electrode arrays. (ii) The relative anomaly effects for the different arrays vary with the geological models. However, the relatively high anomaly effects of PP, GM and WB surveys do not always give a high-resolution image. PD, DD and GD can yield better resolution images than GM, PP, WN and WB, although they are more susceptible to noise contamination. SC is also a strong candidate but is expected to give more edge effects. Accordingly, the GD, PD, DD and SC arrays are strongly

recommended for 2D resistivity imaging, where the final choice will be determined by the expected geology, the purpose of the survey and logistical considerations.

Keywords: Electrical Resistivity Tomography (ERT); Induced polarization (IP); Multi-Array

二、緣由與目的

近年來國內外工業活動造成之土地污染案例，對國土資源與生活環境形成莫大威脅。在各類型污染物中，含氯有機溶劑屬比水重非水相液體（Dense Non-Aqueous Phase Liquid，簡稱DNAPL）所造成之問題最為棘手，如原 RCA 桃園廠、飛利浦竹北廠及台灣氯乙烯公司頭份廠等，其污染整治經耗費鉅額資源與時間後仍未能達成。國內使用含氯有機溶劑工廠遍及各類業別（如金屬製品、塑膠製品、化學製品、化學材料、電子及光學製品、機械設備…），致癌風險性高，污染一旦洩漏其移動分佈深受複雜的水文地質變化所影響，其污染流佈與調查及整治迥異於重金屬或油品類污染，且往往發現污染時均已造成相當程度的環境危害（如污染範圍廣闊）。

傳統侵入性調查，如鑽探或其他直接灌入機具調查均屬“點”之調查，雖具有直接指示地下環境特徵之證據，但其執行費時、花錢，取樣未必完整（礫石層不易採樣），且難以具體客觀描繪不同鑽孔間之連續狀態。抽水試驗可掌握較大範圍之水文地質特徵，但欲取得代表性數據，需有較多的水位觀測井，不易於運作中工廠或人口稠密區施作；而抽出之地下水須經處理避免二次污染問題，且抽水恐有破壞污染團分佈之虞。至於非侵入性方法一般則是以地球物理方法來探勘可能侷限 DNAPL 的地質條件與 DNAPL 污染範圍。地球物理探勘屬非破壞性檢測技術，對探勘環境幾無任何影響，其最大優點在於探勘範圍大（含水層與深度範圍）、速度快、準確性高，同時探勘費用相較於傳統鑽探或設井採樣可節省大幅經費與時間。地球物理除了在經費與時間上可大幅降低，並可進行更為密集之探勘。特別是針對漏源區與污染源區分佈的細密調查，當要清楚描繪三維分佈或洩漏區位置，土壤採樣點若無更加密集，採樣漏失的機會便相對提高。

以台中工業園區為例，總面積為 26.12 公頃，可能具污染潛勢工廠分佈寬廣，工廠設置年代久遠早期製程運作特性不易掌握，地下水位約在地表下約 60~67 公尺，據前期計畫調查結果，場址地表下約 2 公尺以下，多屬砂礫石質地層，且礫石含量自地下 55~60 公尺以下逐漸增大並增多，故選擇經濟可行環境地球物理調查方式，探勘地下環境特徵，以釐清污染潛勢區周遭

之地質與污染分佈，因為礫石層其電性反應為高電阻率圖譜區，與含氯溶劑電性圖譜區部分相重疊，皆屬於相對高電阻率。另描繪地下環境特徵需要有相關水文地質調查，以中區工業區為例：地下水深度皆超過 60 公尺以上，工業區可施作腹地較小，佈線長度不夠，無法達到目標深度；另外地電阻影像法掃描法施測過程中地電阻施測過程電流強度會隨深度逐漸遞減，無法解析深部地層細部水文地質特徵。

故本研究利用地電阻影像掃描法(Electrical Resistivity Tomography, ERT)與感應極化法(Induced Polarization, IP)，相互搭配利用在砂礫質地層中，描繪地層之地下環境特徵。

三、研究方法

地電阻影像剖面法屬直流電阻法，其方法原理係利用直流電經電極棒通入地下量測地層電阻率，並以電性區分地層。舉凡地層岩性、組成礦物、顆粒大小、地層含水狀況、水中之含鹽度，皆為影響地層電阻率之因素。故直流電阻法所測得之電阻率資料，配合地質狀況及鑽探的分析結果，可正確地研判水位、含水層、阻水層（或滯水層）分佈、地層岩性構造及地層中之異常區（如污染訊號）。目前國內外已有許多實場調查結合地球物理探勘技術輔助建立特徵概念模型（董倫道等，1995；Zeng and Gorelick, 2003; Bowling et al., 2005, 2006）。特別是近年來 MADE（Macrodispersion Experiment）場址大量研究以 ERT 探勘剖面逆推大範圍含水層之水力傳導係數（K）值分佈。Niwas and Lima（2003）指出電阻率變化深受孔隙水質影響，例如土壤孔隙中水較乾淨，則電流之傳導主要受土壤-水介面導電性之影響；若孔隙水含高鹽度（或其他污染物質），則電流之傳導主要與孔隙水之導電性有關。由於相同地質條件會因水質化性不同而有迥異結果，因此亦可運用於污染場址調查。圖 1 為比較飽和土壤中各種地質材料及 DNAPL 之電阻率分佈，可發現愈細粒之材質其電阻率愈低（亦即導電性佳），因此較容易導電的黏土、粉土之電阻率均甚低，如黏土之電阻率一般應小於 10 或 30 Ohm-Meters，砂質約 10~100 Ohm-Meters，礫石則較高，約在 70~300 Ohm-Meters，DNAPL 之電阻率一般多超過 1,000 Ohm-Meters，比礫石、砂質或粉土含水層之地質電阻率高出許多，由於 DNAPL 具有高電阻率的異常特徵，因此容易與地層區別開來。加以 ERT 探勘深度將隨測線展距增加而加深，可同時評估各深度之地質變化與污染分佈。ERT 法於特定探勘位置需於地表配置四根電極，在其中兩電極（電流極：A 與 B）以交替直流電（Alternative Direct Current）通入地下，

並用電流計量測電流強度；此時在另兩根電極（電位極：M 與 N）量度因電流分佈所造成的電位差，ERT 法施測原理與現地探勘示意如圖 1 所示。

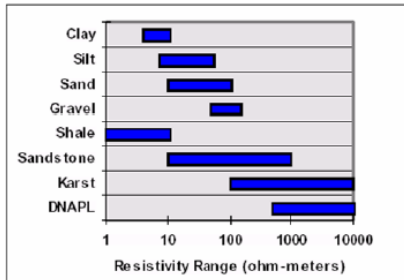


圖 1 地下環境不同介質之電阻率分佈（資料來源：修改自 Keller, G.V.; Frischknecht, F.C., Electrical methods in geophysical prospecting, Oxford, 184p, 1966.）

電極排列方式施測時的電極排列方式有多樣，下列五種方式較常使用：許倫貝格(或稱施蘭柏吉)排列(Schlumberger array)；溫奈排列(Wenner array)；雙偶極排列(double-dipole, dipole-dipole array)；三極排列(Pole-Dipole array)；二極排列(pole-pole array)

不同的電極排列法皆可搭配感應極化法資料，但所得結果差異甚大，所以本研究主題是，不同電極排列法中，哪些適合砂礫質地層調查，以解決砂礫質地層中如出現有機物污染時，以釐清兩種電性反應。

感應極化法 (Induced Polarization, IP) 又稱複數電阻法 (Complex Resistivity) 是地電方法之一，一般分為時間域與頻率域兩種。電阻率與岩層中之含水量及岩性有關，相位則和岩層之極化 (Polarization) 效應關係密切。一般之直流電阻法從測獲之電阻率資料中分析地下之電阻構造，而複數電阻法則除了分析岩層之電阻率外，尚利用岩層之頻譜相位資料進一步解析地層之極化現象，而極化現象與岩層中之極化物質，如黏土、金屬礦等之含量有關，有助於地電資料進一步之解釋。岩層之複數電阻譜可以柯爾 (Cole-cole) 頻散方程來描述。

四、結果與討論

台灣地區常使用的電極排列法為 Wenner-Schlumberger array、Dipole-Dipole array、Pole-Dipole array、Pole-Pole array 與 Edge-Gradient array 電極排列法，本研究便利用此五種電極排列法進行砂礫石層研究，探討各種排列法的成像能力探討最有效率的探測方式。

表 1、五種電極排列法之資料密度及施測時間等參數

電極排列法	電極間距	放電時間	電阻率量測時間	感應極化法量測時間	資料點數
Wenner-Schlumberger	2 公尺	3.6sec	55 mins	1hr. 29 mins	233
Dipole-Dipole	2 公尺	3.6sec	25 mins	30 mins	474
Pole-Dipole	2 公尺	3.6sec	15 mins	25 mins	350
Pole-Pole	2 公尺	3.6sec	12 mins	21 mins	350
Edge-Gradient	2 公尺	3.6sec	23 mins	38 mins	625

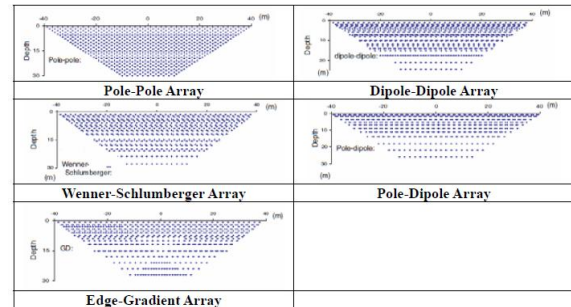


圖 2 五種電極排列二維電阻率探測之測點分佈的概要圖

Geological Models(地質模型)

根據研究區域前人研究資料紅土層電阻率為 350-500 歐姆-公尺，厚度 5 公尺，礫石層約 300-1000 歐姆-公尺，因為飽和含水而產生不同電阻率，深度在 5-15 公尺。15 公尺以下為砂夾黏土地層，電阻率設定為 20-80 歐姆-公尺，深度在 15-25 公尺。為了研究這些排列法的成像特性，我們設計上述的地質模型以描繪施測結果。地質模型模擬紅土礫石層，此模型上層是一層厚度為 1 公尺電阻率為 80 歐姆-公尺，此層以下是一層電阻率為 300 歐姆-公尺的紅土層，紅土層下為一較為乾燥粗顆粒礫石層，電阻率為 800 歐姆-公尺，最大深度為 8 公尺，8 公尺以下為濕潤顆粒較細之礫石層，電阻率為 500 歐姆-公尺。並期盼藉由所模擬推演得到的地質模型剖面可以比較這五種排列法的成像能力。

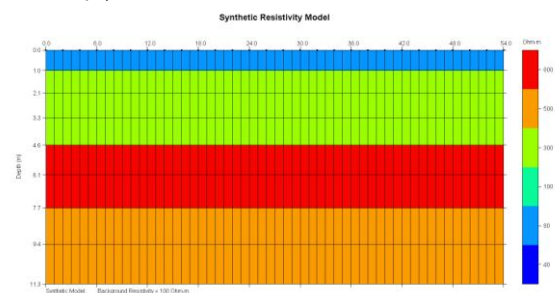


圖 3 本研究地區順演電性地層之地質模型

本次模型使用本研究之施測結果使用美國 Advanced Geosciences, Inc. 所研發 EarthImager 2D 進行反演運算。該方法先根據野外觀測值自動設一初始模型以進行順推模擬，計算理論視電阻率，使用有限元素法 (Finite element method)，並和測量視電阻率做比較；計算剩餘值後，若收斂則將此逆推地電阻影像存檔，否則必須修正模型參數，採用平滑最小平方法 Smoothness-constrained least-squares method (deGroot-hedlin

and Constable, 1990; Sasaki, 1992) 及 Robust (L1-norm) 法來作修正。修正模型參數後再順推模擬，重複上述步驟，直至收斂為止而得到地電阻剖面圖，而施測時之地形影響時，程式會將地形起伏之資料一併納入元素區塊，以消除地形效應。

根據順演模型結果 Pole-Dipole 排列法、Wenner-Schlumberger 排列法、Edge-Gradient 排列法與 Dipole-Dipole 排列法對於形狀有較佳的解析能力，由於地層為層狀地層 Pole-Pole 排列法可製造出一個合理的影像，雖然比不上其他排列法，但是其解析度仍可以跟地質模型一樣可以電性地層分為四層，其中淺層的成像是較差。

顯示這研究設計雖然資料密度不同，影像品質卻只有些微變化的相似結果，這表示使用相同的電極配置與相同的最大偶極間距，影像品質對資料密度的變化不會有極大差異，但是一些案例上最低的資料密度到中等的資料密度確實有使得局部解析度更加細緻，因此花很多時間或使用單波道系統收集到高密度的資料（像是 Wenner-Schlumberger）未必能增進影像的品質，唯一的例外是 Pole-Pole 法，一些實驗顯示越高的資料密度有越佳的結果，而其他排列法的解析度限制可能部分與逆推使用的網格有關，若使用更佳的網格與高密度的資料結合或許可以得到比本實驗更好的結果。

根據實驗室模擬結果，考量施測時間、考量地質與調查目的等環境因素，Edge-Gradient 排列法其模擬結果解析度是可媲美 Dipole-Dipole 排列法與 Pole-Dipole 排列法，推薦使用 Edge-Gradient 排列法，如果時間允許與現地雜訊很大建議增加 Pole-Pole 電極排列法與 Wenner-Schlumberger 電極排列法。

根據正算結果，預進行實地野外工作，現場工作如下圖 4 所示：



圖 4 現場試驗各種電極排列施測照片

研究區域實地施測採用五種電極排列，由於現地地形與客觀因素，受到遠方幹擾影響，無法使用 Pole-Pole 電極排列法，因為遠電極無法展開。另增加一新型電極排列法為加強型梯度法，

優點是資料點數少施測時間快。

綜合現場施測結果與鑽探資料比對相當吻合，淺層五公尺內為紅土層，由於淺層乾燥且含有一些小卵石所以電阻率在 150-200 歐姆-公尺之間，超過五公尺出現材料漸變，然後便是電性地層中最高之電阻率層為 800 歐姆-公尺以上，及為本研究區域具有顆粒大且相對乾燥之礫石層，超過 8.5-10 公尺地層又出現一漸變區，推測此漸變區不是材料出現較大變化而影響電阻率的變化，而是地下水讓地層材料出現濕潤與飽和之現象，所以此深度以下之電性地層電阻率降至 500 歐姆-公尺以下。所以地電阻影像剖面法為地層調查之利器，利用不同電極排列法，可得到最佳之地層材料分佈。

感應極化法 (Induced Polarization, IP)

傳統地電阻影像剖面主要是利用不鏽鋼電極棒收集兩電極間之電位差，經由計算而得到視電阻率值，並不考慮電極極化現象，而產生的誤差。為了瞭解地下複雜構造與得到更多地下地層物理參數，在環境與污染調查中除了傳統的直流電阻法外，更發展出感應極化法，目的是在複雜的地下環境中，能夠精準的調查出污染位置與範圍。

感應極化法 (Induced Polarization, IP) 在施測時，使用的非極化材料是非常重要的，本研究使用三種電極棒材料，作為施測時所使用的量測電位差的材料，依序為碳棒、普通不鏽鋼與硫酸銅電極棒等三種材料。並發展出雙電極 (muti-electrode) 收集法，目的為了得到感應極化法最佳品質的資料。國內早期使用感應極化法主要是使用單電極 (signal-electrode) 收集法，且使用不同電極材料作為電極，資料品質參差不齊。本研究希望藉由簡易標準場址的施測結果，未來提供給現場收集資料者，最佳的電極排列與最佳感應極化法施測材料與方法。



傳統單電極施測法

圖 5 傳統單電極施測方式

圖 5 中表示傳統感應極化法中的單電極施測法，所謂單電極施測法顧名思義為此電極材料在施測中有時候為電流極，也有時候為電位極，電極材料若非極化電極，很有可能產生極化現象，會造成施測結果品質較差，帶來大量雜訊，出現假資料，增加誤判機會。

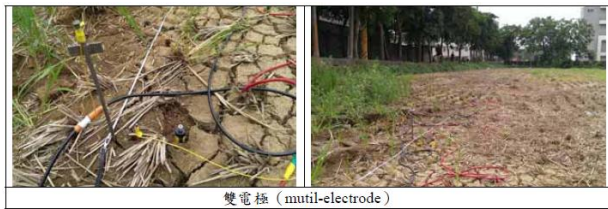


圖 6 本研究發展雙電極施測方式

圖 6 中表示本研究新發展的雙電極施測法，利用雙電極施測法進行感應極化法的量測。所謂雙電極施測法顧名思義為電位極材料與電流極材料不同，利用兩種不同電極材料的優勢進行感應極化法的量測。本研究利用不鏽鋼鐵棒作為電流極，利用其導電度佳與接地電阻低的特性，提供穩定電流，而電位極則選用三種材料依序為碳棒、不鏽鋼棒與硫酸銅電極棒。如圖 7 所示。

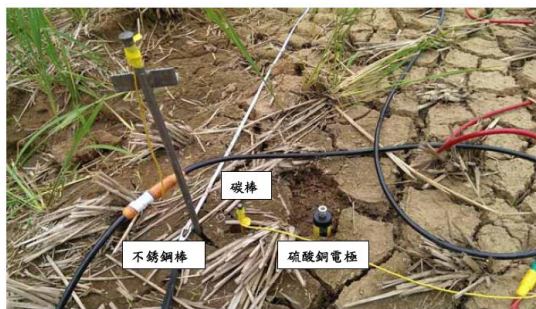


圖 7 不同的電位極材料示意圖

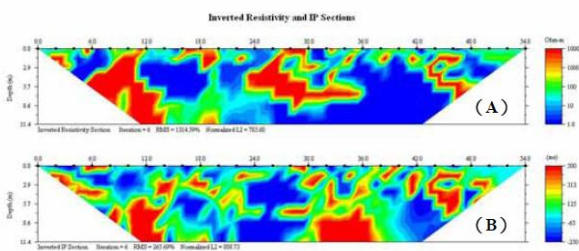


圖 8 偶極偶極法搭配碳棒施測感應極化法結果

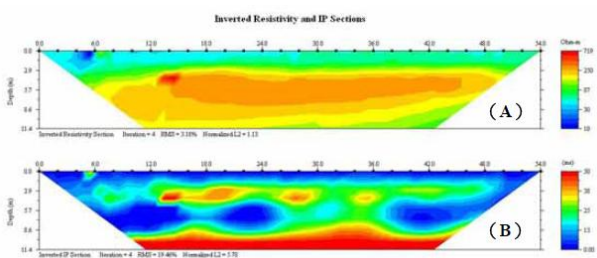


圖 9 偶極偶極法搭配不鏽鋼棒施測感應極化法

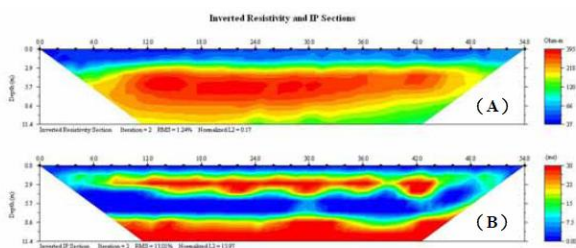


圖 10 偶極偶極法搭配硫酸銅電極施測感應極化法

總合感應極化法結果與教科書 Applied Geophysics (2004) 的感應極化法 (Induced Polarization, IP) 結果吻合。礫石 chargeability(ms) 大約在 10(ms) 以下，可極化物質如黏土則超過 10 以上。不過此表主要是依據延遲時間 (delay time) 3 秒與脈波 (integration time) 1 秒所得到的結果，如果施測時間不同其所得到的 chargeability 值亦不相同，所以建議現場施測人員最好使用最佳放電延遲時間，以得到最佳值。

試驗場址調查選擇最佳施測間距與最佳電極排列

(1) 量測時間

由於直流電阻法發射人工電場，是以方塊波形式出現。所以放電時間會影響現場資料品質。綜合現地施測結果，在良好環境，例如電極接地電阻皆小於 100 ohm 以下，在 1 公尺電極間距下施測，放電時間的大小如 0.8 秒、1.2 秒與 3.6 秒，七種電極排列法溫奈-施蘭卜吉法 (Wenner-Shlumberger array)、梯度法 (Edge-Gradient array)、雙極法 (Pole-Pole array)、偶極偶極法 (Dipole-Dipole array)、三極法 (Pole-Dipole array)、快速梯度法 (Strong-Gradient array) 與偶極梯度法 (Dipole-Gradient array) 等常見的電極排列法，對於異常物的解析並無明顯的差異。增加電極間距，明顯可以看出各電極排列法解析度有明顯下降趨勢，尤其是解析最小的異常物。接地電阻在大於 100 ohm 以上，不建議使用 1.2 秒以下之放電時間，以維持資料品質與可信度。

(2) 電極間距

1 公尺的電極間距下，1.2 秒以上放電時間，七種電極排列皆有良好的地層與異常物的解析；2 公尺的電極間距與 1.2 秒以上的放電時間，部分電極排列法對於地層與異常物具有兩好的解析度；4 公尺的電極間距與 1.2 秒以上的放電時間，僅有特定的電極排列法具有異常物的解析度，而僅對於地層地質的解析，七種電極排列法皆可將砂礫質地層解析出低高低的地質材料。

(3) 電極排列法

在不調整色階情況下，偶極系列排列法表現佳，然後是溫奈-施蘭卜吉法 (Wenner-Shlumberger array)，最後是二極排列法。在大間距施測時建議施測時間不要低於 1.2 秒，因為隨著放電時間增加，可以降低雜訊的干擾，以得到更加的資料品質。施測時間由長至短依序是偶極梯度法 (Dipole-Gradient array)、溫奈-施蘭卜吉法 (Wenner-Shlumberger array)、偶極偶極法 (Dipole-Dipole array)、梯度法 (Edge-Gradient array)、三極法 (Pole-Dipole array)、雙極法 (Pole-Pole array) 與時間最快的快速梯度法 (Strong-Gradient array)。在大間距排列法就必須慎

選電極排列法以得到最佳資料與解析度將異常物描繪出來。根據上述成果在時間金錢上選擇最佳野外工作的電極排列法為梯度法（Edge-Gradient array）/偶極偶極法（Dipole-Dipole array）、溫奈-施蘭卜吉法（Wenner-Shlumberger array）與三極排列法（Pole-Dipole array）。不過仍須依照待測物的不同使用不同的電極排列法，例如量測地層地質結構，雙極法（Pole-Pole array）就是必須要的，因為雙極法（Pole-Pole array）的優點是在最短的電極排列可以達到最大的量測深度。在必須要快速時間就得到地下異常物的特性時快速梯度法（Strong-Gradient array）再搭配短電極間距即可達到效果。

五、參考文獻

- [1]. 董倫道、梁敬豪、楊潔豪、陳平護、陳洲生，1995，台灣地下水觀測網第一期計畫水文地質調查研究及建檔83年度報告—地球物理探測及應用，中央地質調查所，共91頁。
- [2]. Aristodemou, E. and A. Thomas-Betts. 2000. DC resistivity and induced polarization investigations at a waste disposal site and its environs. *Journal of Applied Geophysics* 44 (2000) p 275-302.
- [3]. Chambers J., Ogilvy R., Meldrum P. and Nissen J. 1999. 3D resistivity imaging of buried oil- and tar-contaminated waste deposits. *European Journal of Environmental and Engineering Geophysics* 4, 3-15.
- [4]. Dahlin T. 1993. On the automation of 2D resistivity surveying for engineering and environmental applications. PhD thesis, Lund University.
- [5]. Dahlin T. and Loke M.H., 1998, "Resolution of 2D Wenner resistivity imaging as assessed by numerical modelling", *Journal of applied geophysics*, Vol. 38, pp. 237-249.
- [6]. Dahlin T. and Zhou B., 2004, "A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays", *Geophysical prospecting*, Vol. 52, pp.379-398.
- [7]. Dahlin T., 2000, "Short note on electrode charge-up effects in DC resistivity acquisition using multi-electrode arrays", *Geophysical prospecting*, Vol. 48, pp.181-187.
- [8]. Dahlin T., Palm M. and Grain H., 2004, "Combined resistivity imaging and RCPT for geotechnical pre-investigation" *Procs. NGM 2004*, Ystad, Sweden, pp.18-20.
- [9]. Keller, G.V.; Frischknecht, F.C., 1966, *Electrical methods in geophysical prospecting*, Oxford, 184pp.
- [10]. Niwas, S., and Lima, O. A. L., 2003, Aquifer parameter estimation from surface resistivity data, *Ground Water*, 41(1), 94-99.
- [11]. Newmark, R., W. Daly, K. Kyle, and A. Ramirez. 1998. Monitoring DNAPL pumping using integrated geophysical techniques. *JEEG*, Vol. 3, Issue 1, March 1998, p 7-13.
- [12]. Nasser, M., Lee, S., Francisco, A., and Esben, A., 2006, High-resolution geophysical characterization of shallow-water wetlands, *Geophysics*, V.71, No.4, B101-109.
- [13]. Zheng, C., and S. M. Gorelick, 2003, Analysis of solute transport in flow fields Influenced by Preferential flowpaths at the decimeter scale, *Ground Water*, 41(2), 142-155.
- [14]. Zhou B. and Dahlin T., 2003, "Properties and effects of measurement errors on 2D resistivity imaging surveying", *Near surface geophysics*, Vol.1, pp.105-117.
- [15]. Zhadnov M.S. and Keller G.V., 1994, "The geoelectrical methods in geophysical exploration", Elsevier Science.

土壤及地下水污染責任保險之規劃

An Environmental Liability Insurance Program for Soil and Groundwater Pollution

曾真真 Jen-Jen Tseng 曾曉萍 Hsiao-Ping Tsen

健行科技大學財務金融系

Department of Finance, Chien Hsin University of Science and Technology

*Email:jenjen@uch.edu.tw

一、中文摘要

本專案旨在規劃一個土污專責的污染保險，將污染所致的整治費用納入承保範圍，以便在污染情事發生時，能確保環境污染復育工作之推動。本研究參照國外之污染保險保單規劃土污專責之污染保險，並擇台灣上市櫃之油電燃氣業、化學工業、鋼鐵工業、半導體業及光電業為研究對象進行調查，實證結果發現各項風險認知並未呈現產業別差異。其次，突發及漸進式污染事故均會影響潛在污染人的風險知覺，然潛在污染人對突發污染事故造成損害的擔憂程度甚於漸進式污染。此外，受訪者較擔心員工疏失及廢棄物污染造成的損失，但普遍輕忽自身產業的污染特質及運輸過程可能產生的污染損害。

關鍵字：土壤及地下水污染、污染責任保險、財產保險、整治費用

Abstract

This project aims to enlarge the coverage to any necessary removal expenses and remediation costs induced by pollution will be covered by insurance to ensure the implementation of restoration for environmental pollution. Referring to the soil pollution insurance covered by foreign insurance policies, this study chooses Taiwan's listed companies in gas and electricity industry, chemical industry, steel industry, semiconductor industry and optoelectronics industry, to perform an investigation by questionnaire. The empirical results indicate that each risk perception does not demonstrate a difference among industries. Next, both sudden and accidental pollution and gradual pollution will affect the risk perception of potential polluters. However, potential polluters worry about the damage caused by sudden and accidental pollution events more than the damage caused by gradual pollution events. In addition, interviewees worry more about the damage caused by employee carelessness and waste pollution, but generally neglect the pollution characteristics of its own

industry and the possible polluted damage occurred during the transportation procedure.

Keywords : Soil and Groundwater Pollution, Pollution Liability Insurance, Property Insurance, Remediation Costs

二、緣由與目的

企業及工廠長期營運促使工業及經濟的蓬勃發展，然而礙於科學技術的侷限性，有時正常的生產程序也可能對環境造成污染，甚至危害群眾身體健康。為了社會永續發展並維護群眾權益，各國法令對造成環境污染的企業多有損害賠償之要求，然而污染責任通常具有廣泛性與不確定性，有時需要巨額資金進行整治，惟巨額賠償費用經常導致企業周轉不靈甚至關閉或破產，致受害者求償無門，隨著環境污染事故的頻繁發生和公眾環境權利意識的提升，環境侵權的問題，遂成為眾所關注的焦點。為了使污染受害人能夠得到補償，也為確保企業及工廠能夠繼續經營，環境污染責任保險存在的重要性與日俱增。

保險制度為管理環境風險的重要措施。風險管理措施可概分為「控制型的措施」及「財務型的措施」二類（鄭鎮樑，2003）。前者係透過改變風險的特性，降低危險事故發生之機率，或在事故發生時抑制損失的擴大，以減輕風險對組織的負面影響；財務型的風險管理則是在事故發生前進行財務規劃，俾利於事故發生後提供損害填補，以確保經濟生活的安定。即控制型風險管理措施著重在事前的預防與損失的抑制，但人們對風險的預防技術並非全然精準，且損失控制措施只能降低危險事故發生的機率，但無法完全杜絕，致使污染事故仍有發生的可能性，因而仍須借重財務型風險管理措施的安排，而保險則是最重要的財務型風險管理工具。

利用保險制度管理環境風險，有利於分散企業經營所面臨的污染風險，讓企業在發生污染事件時能夠快速的恢復正常營運，且透過費率之損失預防誘導機制，亦可誘使企業加強環境風險管

理，提升環境管理的水準，發揮保險機制的社會管理功能；此外，保險制度的建立亦有助於受害者及時獲得經濟上的補償，穩定社會經濟秩序，因此環境污染責任保險具有經濟補償及社會管理的雙重功能，引進污染保險處理環境污染事故的損害與賠償問題為先進國家的重要議題。特別是一些先進工業國家的環境保護法對污染企業施以嚴格的管制與高額的罰金，威脅污染企業之財務安全，企業基於自身持續發展的需要，急需轉嫁這些污染風險，助長環境保險的迅速發展(谷明淑，2010)。

我國推動環境保護工作二十餘年，發展歷程與歐美先進國家相仿，在水、空氣、廢棄物、與毒化物均設置相關的管制辦法，惟民國70年起，陸續發現工業發展廢水、廢棄物、空氣等未妥善處理所帶來的土壤及地下水污染問題，惟土壤與地下水污染影響民生至鉅，為解決土壤及地下水污染問題，立法機構乃著手研訂土壤及地下水相關環保法規，並於89年2月2日經總統公布「土壤及地下水污染整治法」(以下簡稱土污法)。隨著污染調查工作的進行，污染場址類型與數量逐年增多，污染整治業務漸趨複雜，為因應國內污染情況的改變，民國99年2月3日乃公布修正之「土污法」，特別納入土地及地下水污染責任之歸屬及賠償責任，對土地及地下水污染之賠償採無過失責任，責令污染行為人須擔負整治責任，並規範污染土地關係人，與污染行為人、潛在污染責任人等負連帶清償責任，確認環境風險的責任歸屬，營造了推動污染保險的環境。

環境風險係指環境災害對人類或環境可能產生的負面影響、傷害，在污染者付費的趨勢下，環境污染者、破壞者應對其所造成之環境危害或環境風險負責，包括損害發生時的緊急應變及損害發生後的整治與賠償等(劉超，2011)。透過保險形式，除了可讓被保險人共同分擔因特定環境事故所致之經濟損失。此外，透過保險制度可以利用市場機制加強環境保護與管理，在解決污染賠償方面優於政府的行政調控，故環境污染保險不同於傳統的商業保險制度，不只作為一種經濟補償制度存在，還具有環境風險之評價、污染監控等功能，以彌補行政規制之不足，在保障經濟社會穩定和調節國民經濟轉變發揮著中要的作用(向弟海，2008)。然國內保險業者對土壤及地下水污染責任之危險、整治措施及整治成本瞭解未深，缺乏損失經驗，成為推廣土壤及地下水污染保險的障礙。因而，有必要爰用先進國家之經驗，建立適合本國的專責保險制度。

三、研究方法

土污責任保險的規劃係希望廠商藉由購買土污專責保險，將土壤及地下水污染所應負的清除責任及整治費用，移轉給承保污染責任保險的保險公司。惟目前國內尚未開發土污整治責任之相關責任保險，因而，本計畫除分析環境污染責任保險之相關文獻，並參考國外相關保單之承保範圍，初擬一套土污責任保險條款及承保範圍。

其次，針對潛在污染人發放土壤及地下水污染責任保險之需求問卷，藉以瞭解潛在污染人之風險認知及對污染保險之需求，亦可作為推動污染保險之參考。透過問卷分析結果，瞭解潛在污染產業對於污染責任保險之需求，作為調整保單之參考。

依土壤及地下水污染整治費收費辦法之規定係以土壤及地下水污染整治費物質之製造者及輸入者為潛在污染責任人，然依100年度土壤及地下水污染整治年報指出年度徵收比率最大宗的來源為石油系有機化合物占57%，其次為重金屬化合物，占21%，而其對應產業為石油及化工、重金屬產業。此外，資訊電子業一直是政府重點培育的產業，為因應全球化挑戰，行政院經濟建設委員會於2002年勾勒出核心與新興產業政策方向，即以半導體產業及影像顯示產業為發展重點，而依台灣證券交易所之產業分類標準，石油、化工、重金屬產業、半導體製造業、光電材料及元件製造業五產業分屬油電燃氣業(代碼23)、化學工業(代碼10)、鋼鐵工業(代碼21)、半導體業(代碼24)及光電業(代碼26)，故本研究以台灣上市櫃之油電燃氣業、化學工業、鋼鐵工業、半導體業及光電業為施測對象。

四、結果與討論

土壤及地下水污染的特性與污染保險的設計存在相當大的關係，特別是土壤及地下水污染物具有累積特性，企業可能符合排放標準並無違法情事，卻逐漸累積而形成毒害，使污染事件爆發時間點與污染行為時間點存在落差，再再挑戰保險經營的技術。本研究參酌歐美國家污染保險承保條件之趨勢作為規劃之依據，彙整條列如下：

1. 承保責任由過失演變為無過失責任。
2. 以索賠基礎取代事故發生基礎。
3. 承保範圍由突發事件造成的污染擴大到漸進式污染。
4. 承保對象由第三人擴大到第一人。

其次，本研究依污染保險承保範圍之發展趨勢製成風險認知問卷，擇台灣上市櫃之油電燃氣業、化學工業、鋼鐵工業、半導體業及光電業為問卷施測對象。以台灣經濟新報資料庫之上市(櫃)

公司之上述行業為母體，問卷回收 164 份，含鋼鐵工業回卷 27 份 (佔總樣本之 16.5%)，化學工業 18 份 (11%)，油電燃氣業 5 份 (3%)，半導體業 53 份 (32.3%)及光電業 61 份 (37.2%)

其中，油電燃氣業僅回收 5 份，樣本數過少宜併組處理。由於石油化學工業 (petrochemical Industry)，乃指以石油 (petroleum) 或天然氣 (natural gas) 為主要原料，製造成各種化學品的工業與化學工業。依聯合國工業發展組織的定義：「由基本原料至最終產品之階段，屬於石油化學工業之範疇。」，故本研究將化學工業及油電燃氣業併為一組，俾利後續分析 (蔡偉銑，1997)。

表 1 樣本產業別分布

行業別	母體	樣本數	百分比	累積百分比
鋼鐵工業	44	27	16.5	16.5
石化工業	62	23	14	30.5
半導體業	171	53	32.3	62.8
光電業	175	61	37.2	100
合計	452	164	100	

本研究經併組後，係以石化工業、鋼鐵工業、半導體業及光電業四種產業為研究對象，由於跨及傳統產業及高科技產業，不同產業將存在不同的危險因素，因而本研究將透過變異數分析檢視不同產業風險認知是否存在顯著差異，分析結果顯示四類產業除了對自身污染特性的認知存在差異外，其餘危險因素、危險事故，甚至對污染所攻之損失的認知上，四大產業並無顯著差異。

對污染損失的風險認知是購買環境污染保險的驅力，惟損失認知問項之相關性過高，因而本研究擬透過因素分析確立變數的歸類，並取相關變數之主成份作為統計量，以進行後續分析。因素分析乃針對一群相互間具關係的變數，萃取出少數幾個獨立的因素，以解釋原變數間之相關情形，並將原始變數經線性組合得到獨立且具意義的新變數，透過因素分析除了可以保有原變數的資訊，並可將重要變數賦予較高的權重，分析結果可以對原變數的結構有更多的瞭解與解釋，故本研究採因素分析萃取研究變數之主成份，並取其因素得分 (factor score) 作為後續分析。

表 2 因素分析及信度檢定表

變項	特徵值	變異量	解釋變異量	因素負荷量	α
風險認知	營運中斷	6.315	90.213	.934	.982
	土地貶值			.958	
	賠償責任			.955	
	訴訟問題			.960	
	營收減少			.958	
	損及信譽			.947	
	清除費用			.938	
間接損失	營運中斷	4.571	91.419	.949	.976
	賠償責任			.949	
	訴訟問題			.958	
	營收減少			.969	
	損及信譽			.955	
直接損失	土地貶值	1.930	96.499	.982	.964
	清除費用			.982	
第一人損失	營運中斷	4.523	90.453	.947	.973
	土地貶值			.950	
	營收減少			.962	
	損及信譽			.955	
	清除費用			.942	
第三人損失	賠償責任	1.931	96.528	.982	.964
	訴訟問題			.982	

首先，我們針對風險認知進行跨產業的比較，惟實證結果發現各項風險認知並未呈現產業別差異。其次，本研究以危險骨牌理論為基礎，檢驗危險因素、危險事故對污染損失認知的影響，實證結果發現突發及漸進式污染事故均會影響潛在污染人的風險知覺，然潛在污染人對突發污染事故造成損害的擔憂程度甚於漸進式污染。最後，本研究亦檢驗危險因素對損失知覺的影響，受訪者較擔心員工疏失及廢棄物污染造成的損失，而普遍輕忽自身產業的污染特質及運輸過程可能產生的污染損害。

表 3 危險因素與危險事故對風險知覺的影響

變數	風險 認知	直接 損失	間接 損失	第一人 損失	第三人 損失
突發事故	.575 ***	.757 ***	.488 ***	.561 ***	.584 ***
漸進污染	.184 ***	.151 **	.194 ***	.209 ***	.118
產業特性	.050	.037	.055	.050	.049
運輸污染	-.022	-.044	-.013	-.016	-.037
員工疏失	.126 **	-.043	.193 ***	.116 *	.147 **
廢棄物	.122 *	.130 **	.116 *	.110 *	.147 **
產業控制	yes	yes	yes	yes	yes
過去績效	.010	-.025	.025	.002	.031
流動比率	.001	-.020	.009	.000	-.004
負債比率	-.026	-.037	-.021	-.021	-.037
規模	-.008	-.024	-.001	-.017	.014
業齡	-.028	.014	-.044	-.026	-.031
F 值	69.885 ***	70.034 ***	57.391 ***	66.624 ***	49.199 ***
R ²	.869	.869	.844	.863	.823
Adj. R ²	.856	.856	.830	.850	.806
N	164	164	164	164	164

***: $p \leq 0.01$, **: $p \leq 0.05$, *: $p \leq 0.1$

表 4 風險知覺對環保投入的影響

	模型 1 環保投入	模型 2 環保投入
知覺損失	.149 *	
直接損失		.535 ***
間接損失		-.398 *
鋼鐵工業	.046	.050
半導體業	-.280 **	-.243 **
光電業	-.232 *	-.223 *
流動比率	-.105	-.104
負債比率	-.144	-.135
規模	.177 **	.160 **
業齡	.026	.048
過去績效	-.036	-.054
F 值	3.588 ***	3.776 ***
R ²	.174	.199
Adj. R ²	.126	.146

***: $p \leq 0.01$, **: $p \leq 0.05$, *: $p \leq 0.1$

最後，本研究額外分析風險知覺與環保投入之關係，表 2 分析結果發現在放寬顯著水準的標準後，則知覺風險與環保投入呈正向關係，即知覺風險愈高，對環保投入金額愈高，其中亦包含

環境相關保險的保險費支出；此外，若將風險知覺區分為對直接損失及間接損失的憂慮，則分析結果發現對直接損失的風險認知與環保投入呈顯著的正向關係，惟間接損失的憂慮則與環保投入關係不顯著。意涵樣本公司確實因擔憂污染導致財產本身價值之減少或須支付整治費用，而提高對環境保護的投資及購置污染保險，表示潛在污染業者確實存在污染保險之需求。

五、保險業經營污染保險之考量(代結論)

企業經營活動中，可能因本身或其受僱人之過失或疏漏行為，導致意外事故發生，造成第三人的身體傷害、財物毀損，而須面對受害民眾之訴訟或求償，每每增加企業之財務負擔，甚有出現賠償能力不足的現象，為免受害者求償無門，或企業失卻清償能力而破產，我國保險業者遂針對企業所面臨的責任風險設計各類責任保險，以減輕企業因意外事故所帶來之經營損失與社會問題，發揮保險維護社會安定之功能。

環境侵害具有範圍廣、受害人數多和複雜性等特點，一旦發生污染事故，企業所面臨的賠償金額往往是巨大的，無疑成為企業的負擔，甚至中小型企業還有可能會面臨破產的危機(李松，2004)，投保環境責任保險則是風險移轉的最佳方法，先進國家無不積極推動污染保險。本研究針對潛在污染業者進行污染保險需求調查，調查結果顯示業者普遍具備污染損害之風險認知，市場確實存在污染保險之需求。

然污染風險與天然巨大災害類同，屬低發生性但高危險性之災害，且具備不可預測性(Monti, 2002)。況1980年代保險業污染事故造成美國產險市場嚴重虧損，多數保險業仍望之卻步。故先進國家多採取政府與民間保險公司共同承作。相關保險開辦初期，政府機構可透過法令規定、設置基金、提供保險費補助，俾利污染保險之推動。再者，污染保險之經營顛覆保險業經營之技術，保險業在經營污染保險時宜納入下列考量，俾利其運作：

1. 建立污染保險費率規章，俾利建立合理對價

不同企業之污染機率及造成污染的損失額存在極大的差異，因此在擬定保險費率時，須對風險進行評估，按照不同情況制定不同的保險費率。而保險費率除了在大數法則的基礎上，依據環境污染事故發生機率估算外，還應根據企業投保之責任限額、企業的設施、產品對環境的潛在危險性，地形地貌的影響，及污染責任事故對企業自身和周圍環境可能造成危害程度進行調整。

2. 公告污染潛試調查，有助杜絕道德危險

核保的任務有二，一為依保險標的物的危險程度決定是否承保，其次，核保人員依據所彙集相關的要保資訊，判定標的物所屬的風險類別賦予不同的費率。保險公司須綜合考慮投保企業的環境風險、歷史發生的污染事故及其造成的損失等方面的總體情況，兼顧投保企業的經濟承受能力，科學合理設定環境污染責任保險的基本費率，再依據企業環境風險評估結果，綜合考慮投保企業的環境守法狀況(包括環境影響評價文件審批、建設項目竣工環保驗收、排污許可證核發、環保設施運行、清潔生產審核、事故應急管理等環境法律制度執行情況)，結合投保企業的行業特點、技術、規模、所處區域環境敏感性等方面情況，在基本費率的基礎上，以估算適用企業的具體費率。

此外，土壤及地下水之污染具備累積性，理賠基礎多探索賠基礎。索賠基礎下易增加潛在污染人投保時之道德危險，除了對保險人不公平外，更可能危及保險業的經營，惟我國環保署於89年2月2日公布土污法後，為有效管理污染問題，遂將土壤及地下水污染調查工作列為施政重點，針對工業區、加油站及大型儲槽之土壤及地下水污染進行調查，逐年掌握污染潛勢，此資料將有助於降低保險業經營污染保險之道德危險。

3. 透過再保險及共同保險機制進行風險分散

通常污染損害的潛伏期極長，且可能因受害層面廣而導致巨額損失，加上開辦初期投保家數有限，難以符合大數法則之要求，保險業者經營時，須特別注意危險分散，以免超過其承保能量。特別是，我國尚未建置污染損害之相關統計數值，無法有效精算污染保險費率，且欠缺污染保險之經營技術，更須借助再保險公司之輔佐，因而覓得再保險公司之支持，為順利推動污染保險之要件，本計畫執行期間邀約瑞士再保險公司到台灣進行溝通，協助其瞭解台灣污染保險市場之概況及評估經營之可行性，該公司對台灣污染保險的再保險業務初步表達承接意願。

4. 結合環工專長發展環境污染損害推估模型，俾利理賠

保險理賠應本適當原則，迅速及公正處理受益人所提出之理賠申請，並依損害填補原則確認保險金，讓受益人獲得合理而公正之賠償。考量污染事件之潛伏期很長，故理賠基礎多探索賠基礎，即在保險期間內提出請求賠償並經判定為承保事故所致之事件，即可獲得理賠，以取代一般責任保險採用之事故基礎，惟理賠申請期限則宜設落日條款，一般約定在保險期間內發現污染事故並於保險期間結束後二年內提出賠償請求始可獲得理賠。

由於第三人體傷及死亡採定額賠償，且多設賠償上限，保險業者已具備經營相關責任保險的經驗，足以因應。然污染保險納入整治費用的賠償，污染整治費用包括制定修復方案和監測、監管產生的費用，保險業者須估計修復技術之成本，方能提撥適當的賠款準備金，確保保險經營之安全性，惟修復技術非保險業者得有效評估，建議環保主管機構可參照大陸環境保護部編列環境污染損害數額計算推薦方法，協助理賠作業。

五、參考文獻

- [1]. 向弟海，2008，环境污责任保险的发展趋势，环境保护，第402期，页22-24。
- [2]. 李松，2004，環境損害責任保險介紹，保險研究與實務，第6期，頁37-40。
- [3]. 谷明淑，2010，我國環境污染責任保險存在的問題及對策，遼寧大學學報，第38卷第4期，頁118-120。
- [4]. 刘超，2011，环境风险评价与管理综述，保险与风险管理研究动态，第2期，页32-50。
- [5]. 鄭鎮樑，2003，保險學原理，台北：五南圖書出版有限公司。
- [6]. 蔡偉銑，1998，台灣石化工業發展過程的政治經濟分析。東吳政治學報，第8卷，頁157-224。
- [7]. Delmas, M. A. and M. W. Toffel, 2004. Stakeholder and Environmental Management Practices: An Institutional Framework, *Business Strategy and the Environment*, 13, 209-222.
- [8]. Donnellon, T. and G. Rusk, 2005. Natural Resource Damages: The Evolving Risk of Environmental Impairment Liability, *RISK MANAGEMENT MAGAZINE*, 52(1), 11-15.
- [9]. Elijidoten, E., 2004. Determinants of Environmental Disclosures in a Developing Country: An Application of the Stakeholder Theory. Fourth Asia Pacific Interdisciplinary Research in Accounting Conference (APIRA), Singapore, 1-28.
- [10]. Faure, M., 2001. *Environmental Damage Insurance in Theory and Practice*, The law and economics of environmental policy: a symposium UCL Centre for law and the environment and CSERGE <http://www.cserge.ucl.ac.uk/Faure.pdf>
- [11]. Faure, M., 2002. Environmental Damage Insurance in Theory and Practice, in T. Swanson (ed.), *An introduction to the law and economics of environmental policy: issues in institutional design*, Amsterdam, JAI, 2002, 283-328.
- [12]. Faure, M., 2004. Alternative Compensation Mechanisms as Remedies for Uninsurability of

- Liability, *The Geneva Papers on Risk and Insurance*, 29(3), 455–489.
- [13]. Frederick, W. C., J. E. Post, and K. Davis, 1992. *Business and Society: Corporate Strategy, Public Policy, Ethics*(7th ed.), New York: McGraw-Hill.
- [14]. Freeman, R. E. 1984. *Strategic Management: A Stakeholder Approach*. Boston: Pitman Publishing.
- [15]. GOPA, 2012. *Environmental Governance Programme*(2nd), EGP Training Course °
- [16]. Lindgreen, A., V. Swaen, and W. J. Johnston (2009), Corporate Social Responsibility: An Empirical Investigation of US Organizations, *Journal of business ethics*, 85(supl 2), 303-323.
- [17]. Magness, V., 2006. Strategic Posture, Financial Performance and Environmental Disclosure-An Empirical Test of Legitimacy Theory. *Accounting, Auditing & Accountability Journal*, 19(4), 540-563.
- [18]. Monti, A., 2001. Environmental Risk: A Comparative Law and Economics Approach to Liability and Insurance, *European Review of Private Law*, 9(1), 51-79.
- [19]. Olivero, J., 2011. From Industrialo-Environmental Risk Perception to its Representation within Firms. *A Study of the Mining Basin of Provence and the Basin of Fos-Berre*. 20th EDAMBA Summer Academy.
- [20]. Patten, D., 1991. Exposure, Legitimacy, and Social Disclosure, *Journal of Accounting and Public Policy*, 10(4), 297-308.
- [21]. Rosenthal, I., and D. F. Theiler, 2009. Use of an ISO 14000 Option in Implementing EPA's Rule on Risk Management Programs for Chemical Accidental Release Prevention. *Risk Analysis: An International Journal*, 18 (2), 199-203.

底 泥 類

底泥中苯(a)駢芘與多溴二苯醚污染整治與驗證技術開發

Remediation and validation technology development for benzo(a)pyrene and polybrominated diphenylether contaminated sediments

張書奇 Shu-Chi Chang^{1*} 余光昌 Kuang-Chung Yu² 蔡利局 Li-Jyur Tsai² 張譽鐘 Yu Chiang³
羅雲松 Peng-Yu Chiang¹ 宋景樺 Jing-Hua Sung¹ 江蓬鈺 Peng-Yu Chiang¹ 陳姿文 Tzu-Wen Chen¹
王維鼎 Wei-Ding Wang¹ 陳威捷 Wei-Chieh Chen¹ 蕭冠文 Guan Wen Hsiao¹

¹¹ 國立中興大學環境工程學系 Department of Environmental Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan

² 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系 Department of Environmental Engineering and Science, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan 71710, Taiwan

³ 國立彰化師範大學電機工程學系 Department of Electrical Engineering, National Changhua University of Education, Changhua 50007, Taiwan

*Email: shuchichang@nchu.edu.tw

一、中文摘要

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受持久性有機污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。以二仁溪與三爺溪沿岸底泥為例，採樣分析發現 PAHs 以苯(a)駢芘 (benzo(a)pyrene, BaP) 等五環類最高且超出指標上限值 10 倍；PBDEs 測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一，此二者實有整治之必要。本計畫以 BaP 與 PBDEs 中相對濃度較高之 BDE47、BDE99 與 BDE209 為目標污染物，將食品級乳化液加入混合之後，進行油水分離回收，並以殘留之乳化液或是外加奈米過氧化鈣加速目標污染物之生物分解。初步之底泥採樣與分析確認底泥中之 16 種主要 PAHs 之濃度分布以五環 PAHs 為主，其中 BaP 濃度介於 0.09-13.84 mg/kg，大部分已經超出我國現行管制辦法之上限值 1.34 mg/kg 與下限值 0.16 mg/kg；而 BDE47、BDE99 與 BDE209 之濃度為 20.87±11.71 µg/kg、27.63±10.89 µg/kg 與 64.36±29.29 µg/kg (mean±SD, n=5)，與國際文獻測值比較，顯然偏高。二仁溪底泥中 BaP 單次可回收達 31.4%至 73.6%，BDE47、BDE99 與 BDE209P 單次可回收分別可達 53.7%至 76.1%、47.5 至 91.4% 與 10.4 至 61.8%。另外以現場底泥在未添加外來污染物情況下回收 PBDEs 發現可回收達 BDE209 達 92.7%。BaP 之生物降解最佳之組別為有加入乳化液之第 4 組 ($t_{1/2}$ 為 68.6 天)，最差者為自然回復組 ($t_{1/2}$ >462 天)。BDE47、BDE99 與 BDE209 之生物降解情況仍以 BDE209 最難降解，但有添加乳化液者之生物分解速率有明顯提升，自然回

復組之在同時添加兩種污染物情況下之 BDE209 分解速率最高之情況有待進一步確認。表面增強拉曼光譜檢測 BDE209 部分以氧化鐵奈米顆粒進行快速檢測部分目前仍在進行中；但微流體晶片部分已經完成至少可有效檢測 90 ppb 之技術，且有效線性範圍可至少達 4 個數量級。

關鍵詞：二仁溪、底泥、模場試驗、苯(a)駢芘、多溴二苯醚

Abstract

River sediments play an imperative role in ecosystems. According to our recent sampling and analysis, the distribution of PAHs in Er-Ren River sediments has shifted from lower ring numbers to higher ring numbers and 5-ring PAHs seemed to be the most predominant ones. Further, the difficulty on confirming the remediation performance usually results from the heterogeneous distribution of high k_{ow} compounds in sediments. Thus, this research project is aimed to development removal technology of PBDEs removal with target compounds BDE47, BDE99, and BDE209 and also a new technology for reliable quantification of BDE209 using surface-enhanced Raman scattering. Our data showed that most of the analyzed sediment has benzo(a)pyrene higher than the regulated values, upper limit 1.34 mg/kg and lower limit 0.16 mg/kg. The concentrations of BDE47, BDE99, and BDE209 in the sediment samples were 20.87±11.71 µg/kg、27.63±10.89 µg/kg, and 64.36±29.29 µg/kg (mean±SD, n=5), respectively. Single recovery operation can remove 31.4% to 73.6% of BaP, 53.7% to 76.1% of BDE47, 47.5 to 91.4% of BDE99, and 10.4 to 61.8% of BDE209. Without addition of

any BaP or PBDEs, the emulsion recovery technology can remove aged BDE209 in the real sediment up to 92.7%. It seems that fresh BDE209 is harder to remove than aged BDE209 in the sediments. For the biodegradation of BaP, it is found that the 4th tank with emulsion addition achieved the highest removal with a half-life at 68.6 days and the natural recovery group exhibited a half-lives longer than 462 days. In the bioremediation of PBDEs, BDE209 is the most difficult one to remove. The natural recovery group showed the best removal in BDE209 but need to be identified by a repeat test. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) test for magnetic nanoparticle has not reached a final conclusion yet but microfluidic SERS has yielded very good advancement. Now, the microfluidic SERS can rapidly detect BDE209 down to 90 ppb or lower and the linear relationship is good for over 4 orders of magnitude.

Keywords: Er-Ren River; sediment; pilot study; benzo(a)pyrene; polybrominated diphenylether

二、緣由與目的

河川底泥在生態系中扮演重要功能，如河川自淨功能、浮游生物與底棲生物棲地、魚類覓食與繁衍場所、涉水禽類覓食地等，一旦遭受持久性有機污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 污染，污染物將可循食物鏈進入人體及動植物體內，造成人體健康危害與生態系損害。我國行政院環境保護署業於今 (2012) 年初發布施行「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」，將 POPs 名單中之含氯有機農藥、多環芳香烴 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、多氯聯苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 與戴奧辛 (polychlorinated dibenzo-p-dioxins) 等 POPs 納入管制，但同為 POPs 之多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 尚未納入。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；PBDEs 測值屢屢高居全國前三名，魚體脂質濃度更高居全國第一 (田倩蓉, 2008)，污染程度在全世界名列前茅，此二者實有整治之必要。然而，BaP 與 PBDEs 在底泥中之回收與整治技術卻是付之闕如。國際間 PBDEs 之處理技術主要以水相 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 在厭氧環境下 (如底泥) 生物降解半生期估計在 2 年以上，對高濃度污染恐緩不濟急。本計畫提出以 BaP 與 PBDEs 中相對濃度較高之 BDE 47、BDE 99 與 BDE 209 為目標污染物，

將食品級乳化液加入混合之後，進行油水分離回收，並以殘留之乳化液或是外加奈米過氧化鈣加速目標污染物之生物分解。鑒於底泥中親油性污染物之分析誤差甚大，本計畫將引進國際間正極力發展之表面增強拉曼光譜 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) 檢測技術，發展適合台灣底泥之基質並結合本實驗室微流體晶片製造能力與奈米氧化鐵改質能力，開發即時高靈敏度之目標 PBDEs 檢測技術。

本計畫之目的在於以食品級之配方製作植物油奈米乳化液，以超小顆粒與大比表面積，在適度攪動下，使底泥中 BaP 及 PBDEs 與油顆粒接觸，因 BaP 及 PBDEs 本身之親油特性而自動將大部份質量轉移溶入油相中，再破壞此乳化液之穩定達到油水分層後，進行表面富含 BaP 及 PBDEs 油層之回收，以有效去除底泥中之 BaP 及 PBDEs，並針對未能有效回收之奈米乳化液進行生物分解 BaP 及 PBDEs 之可行性進行探討，生物分解之條件區分為自然回復、單純厭氧、單純好氧 (添加奈米過氧化鈣)、厭氧與好氧輪流序列 (反復添加乳化液與奈米過氧化鈣) 之四種方式；並且同步發展以微流體微水珠為載具，奈米氧化鐵複合奈米銀為基質之微量 PBDEs 之 SERS 檢測技術。

三、材料與方法

3.1 現地採樣分析：本計畫針對污染較為嚴重之二層行橋、永寧橋、匯流處、匯流處下游、南楚橋上游與南楚橋下游進行較密集之採樣，採集 6 樣品進行分析。模場所使用之底泥為會流處之底泥因為該處較容易取樣且各項污染物之濃度相對較高。

3.2 復育材料製備

3.2.1 奈米乳化液配製：所有奈米乳化液之原液都是以去離子水、植物油及界面活性劑配製而成。界面活性劑為食品級之 Tween 20, Tween 80 與 Span 80，油相為植物油，水相為中興大學環工系自行製造之去離子水。所有原液都以相反轉法 (phase-inversion method) 在不同加熱與降溫條件下製備而得 (張書奇 et al., 2009)。油顆粒之尺寸是以 Zetasizer® Nano ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK) 量測而得，水與植物油之折射指數分別設定為 1.330 及 1.460。

3.2.2 奈米氧化鐵製備：製備奈米氧化鐵的方法為共沉澱法 (張書奇 et al., 2011)。本研究製備之 Fe_3O_4 奈米粉體經過穿透式電子顯微鏡 (TEM) 的觀測後，其粒徑約為 1 至 3 nm。經適用後無法直接銀奈米顆粒，故向 Sigma-Aldrich 購賣 25 nm 之氧化鐵，表面改值方法詳見本實驗室之文獻 (Chang and Adriaens, 2007)。

3.2.3 奈米過氧化鈣製備：本研究修改文獻中奈米過氧化鈣之製備方法(Khodaveisi et al., 2011; 張書奇 et al., 2012)，將 CaCl_2 加入去離子水、氨水溶液 (1 M) 與 polyethylene glycol 200 (PEG 200) 中，混合均勻後加入 H_2O_2 (30%) 以控溫 40°C 混合 2 小時，溶液顏色會從無色漸漸轉變成黃色 ($\text{pH} \approx 9$)，接著利用濃度 1 N 之 NaOH 使溶液之 pH 值上升至 11.5 產生 CaO_2 沉澱，沉澱後的 CaO_2 以過濾的方式用 1 N 之 NaOH 清洗三次後，再以去離子水清洗三次。本實驗室可確保所配製之過氧化鈣為食品級。

3.3. 現地模場試驗：模場試驗部分主要分為模場試驗設施設計施工、現場操作維護與復原兩大項，分別說明如下。

3.3.1 模場試驗設施設計施工：模場試驗設施之設計已經在模場試驗規模中說明並於第一年已經完成絕大部分，本計畫將針對必須擴建與增建設施部分進行補強。

3.3.2. 現場操作維護與復原：本計畫現場操作分為四組不同操作條件，即自然回復、單純厭氧、單純好氧以及厭氧好氧循環方式進行。自然回復為本試驗之空白組，將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染濃度；其他三組屬於生物刺激試驗組則是加入奈米乳化液或奈米過氧化鈣及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行生物分解反應。BaP 與 PBDEs 各有分開處理與混合處理之組合以確認是否因為混合處理而有所不同。厭氧分解組與厭氧-好氧組均先進行乳化液直接回收後才進入正式分解試驗。好氧分解組則不進行乳化液回收，僅加入奈米過氧化鈣。乳化液之添加量為與底泥乾基量 1:1 之比例加入進行回收，此比例是基於實驗室試驗所得之較佳比例。奈米過氧化鈣之加量以計算底泥中 TOC 與所添加污染物之耗氧量乘上至少 5.0 之安全因子（考量其他 PAHs 及還原性物質之存在情況下）做為添加量參考。添加方式為以注射針筒在底泥水平面上選定 6 等分之後，在中央點位置再選定三個不同深度進行等量注入。

3.4. 採樣與檢測分析：將於試驗剛開始前與開始後每 4-6 週進行一次採樣，進行 BaP、BDE47、BDE99 與 BDE209 檢測分析。平日固定量測試驗設施底泥上方及底泥中之水溫、溶氧、 pH 值、氧化還原電位並詳實紀錄之，。

3.4.1 採樣分析報告：底泥採樣分析：以下將針對底泥採樣頻率與方法、BaP 與 PBDEs 之濃度監測分析分別說明之。

3.4.2 底泥採樣與分析方法：如前所述，除於試驗初開始及結束前進行底泥採樣之外，定期針對四種不同實驗組合進行採樣，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

面以下 0-15 公分之採樣。因模場試驗之面積有限，每次將於每個試驗組合中至少取樣 3 個管柱樣品進行分析。

3.4.3 分析方法：因本研究將檢驗樣品中 PAHs 之濃度，須先進行萃取步驟後再經適當淨化、濃縮等處理，再以氣相層析儀分析其濃度，步驟簡述如下。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。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 $\times$ 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。BaP 之檢測方法則以 GC-FID 分析，使用管柱為 J&W DB-5 (60 m $\times$ 0.25 mm, 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。

3.5. SERS 技術建立：此部分之實驗將分為三部分，一為奈米氧化鐵製備、一為微流體晶片製造、一為 SERS 訊號擷取。將在微水珠中進行偵測或是以氧化鐵富集濃縮後於玻片上進行。奈米氧化鐵製備部分同前，不再贅述。奈米銀顆粒將由本校薛富盛教授提供。

3.5.1 微流體晶片製造：分光微影製程及軟微影製程，以下分別敘述。

3.5.1.1 光微影製程：首先將設計好的圖形製作成光罩 (Photo mask)，應用光學成像將圖形投影至晶圓上。晶圓表面事先需經清潔處理，再塗抹上類似底片功能的感光化學物質光阻劑 (Photo-

resist)。通過光罩及透鏡的光線會與光阻劑產生反應進行曝光，曝光後的晶圓需再經顯影(Development)步驟，以化學方式移除未曝光的光阻劑，即可將光罩上的圖形完整地轉移到晶片上。

3.5.1.2 軟微影製程：疏水性矽膠類的聚二甲矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)作為製作品片之材料，PDMS 為一聚矽氧烷類高分子聚合物，其為透明無色之軟性材料，由於表面沒有任何親水基，因此其表面性質為疏水性，與水之接觸角為 94° ，當進行完氧氣電漿表面改質後水與表面之接觸角降低至 45° 之下。結合氧氣電漿將 PDMS 表面改質為親水性，再與玻片接合，完成微流體生物晶片之製作(Whitesides, 2006)。

2.6.2 SERS 訊號擷取：高速感光耦合元件攝影機與倒立式螢光顯微鏡。本研究以高速感光耦合元件(Charge Coupled Device, CCD)攝影機進行光學偵測。倒立式螢光顯微鏡之物鏡在觀測物的下方，方便進行微流道中流況之觀察。為有效擷取 SERS 訊號，本研究也將使用本實驗室之具有寬廣光譜功能之雪崩式光學感應器，可將微小光源訊號放大並傳輸到訊號盒並可接收紅外光訊號，本實驗將使用光電訊號擷取設備，含高速界面卡以及 LabVIEW 專業軟體(National Instruments, Texas, USA)。

四、結果與討論

初期現地底泥採樣分析結果：本計畫針對二層行橋北岸、永寧橋西岸、匯流處西岸、匯流處下游北岸、南楚橋上游北岸以及南楚橋下游北岸進行底泥採樣並分析，底泥中之多環芳香烴已經由歷史文獻中之萘(naphthalene)與螢蒽(fluoranthene 或稱苯駢蒽)為主之情況轉變為以五環及六環為主之情況。其中應當注意的是三環之蒽(Acephthene)與芴(Fluorene)，兩者屬於三環之芳香烴但其濃度普遍仍高，可能是三爺溪沿岸仍有新排放之源頭存在。法規規範之 16 種多環芳香烴均已經超過指標之下限值，而超過指標上限值者有蒽(Acephthene)、芴(Fluorene)、屈(Chrysene)、苯(b)苯駢蒽(Benzo(b)fluoranthene)、苯(k)苯駢蒽(Benzo(k)fluoranthene)、苯(a)駢蒽(Benzo(a)pyrene)、芘(1,2,3-cd)芘(Indeno(1,2,3-cd)pyrene)、二苯(a,h)駢蒽(Dibenzo(a,h)anthracene)與苯(g,h,i)芘(Benzo(g,h,i)perylene)共 9 種。匯流處是總多環芳香烴濃度(total PAHs)最高者，永寧橋次之。

實驗室中以雙層乳化液回收 BDE-209 測試結果：為了解乳化液在底泥中進行回收 BDE-209 之效率，遂先進行在無離子強度下不同腐植酸濃度對回收率之影響之實驗，結果顯示中低濃度之

腐植酸實際有助於 BDE-209 之回收。在 50% 海水鹽度下，更有助於回收 BDE-209，單次操作下即可回收 90 至 95% 以上，耗時約 0.45 小時。與文獻中相關研究比較可知本技術之效率已經可在國際間名列前茅(王維鼎, 2012)。

實驗室中以雙層乳化液進行生物降解測試結果：為了解上述乳化液在回收作業完成後殘存於底泥中之乳化液對於 BDE-209 之厭氧生物分解之效果，故繼續進行實驗室中以已經馴養完成之二仁溪菌群植入裝有固定濃度 BDE-209、殘餘乳化液與底泥樣品之血清瓶中，在不同之腐植酸添加量下進行試驗。比較添加乳化液之實驗組之平均一階反應常數與未添加乳化液之對照組之平均一階反應常數，前者為後者之 2.39 倍；若是比較各別腐植酸添加量下有乳化液與無乳化液反應常數可得 0、65、650 與 6500ppm 之腐植酸濃度下，兩組差異分別為 3.44、2.05、2.58 與 1.85 倍之差異。

表面增強拉曼光譜 SERS 試驗部分：本計畫已經成功地製備出包覆 APTES 的奈米氧化鐵，其厚度約為 2.8 nm；並且成功地植接銀奈米顆粒於複合材表面，並可利用不同反應時間控制銀奈米顆粒生長大小以及密度，本研究之奈米複合材料同時具有磁性與 SERS 特性，且分析單一樣品僅需 30 秒，與傳統分析方法比較，具有快速分析之優勢。微流體 SERS 研究之初步結論為銀鏡反應可以微流體晶片方式進行，且可控制其形成之分布密度；流入微流體晶片中之 BDE209 可有效吸附於微通道表面；銀奈米顆粒可以有效增強拉曼光譜訊號；目前偵測極限已經可達到 90 ppb 且其線性關係可達 4 個數量級(4 orders of magnitude)。

現場量測結果：顯示溫度變化範圍較第二年計畫稍大，但仍以底泥中之溫度較底泥上方之溫度穩定；底泥上方之 pH 值較底泥中 pH 值便化範圍較大，顯示底泥中緩衝酸鹼變化能力較佳；加入過氧化鈣之前底泥上方之 DO 為好氧及厭氧交替變化之情形且變動較為劇烈，底泥中 DO 則幾乎全屬厭氧狀態；加入過氧化鈣之後，底泥上方與底泥中 DO 均可接近飽和狀態，但底泥中之 DO 較容易轉變為厭氧狀態，應係耗用氧氣之為生物相當活躍所致；底泥中之 ORP 顯然較底泥上方為低，兩者相差約為 150 mV。加藥之後，底泥下方仍能快速回復至原先之狀態。

乳化液回收：原預計使用之奈米乳化液過於穩定無法有效破乳化，固另行開發極為不穩定之乳化液配方，此乳化液主要粒徑有兩個波峰，平均粒徑為 379.6 nm。Bap 之乳化液回收部分以僅添加 PBDEs 者之去除率明顯較佳(平均達 73.6%)，兩者均添加者(平均 31.4%)與僅添加 BaP(平均 40.2%)較差(見圖 1)。推論其可能原

因為乳化液較難回收新添加之 BDE209 而相對地有益於 BaP 之回收所致。PBDEs 之乳化液回收部分：僅添加 BaP 有助於原本即存在於底泥中之 BDE47 與 BDE99 之回收，但對 BDE209 回收似乎有明顯負面效果；因原始底泥中已經含有 PBDEs，外加之 PBDEs 對乳化液有不同之接觸機會與再分布能力，似乎溶於水相之 BDE47 與 BDE99 在這方面較 BDE209 佔優勢；僅添加 PBDEs 時，乳化液所回收的似乎是外加之 BDE47 與 BDE99 以及原本即存在於底泥中之 BDE209；兩者均添加時，大幅提高 BDE209 之回收率，但仍不如原本即存在於底泥中之 BDE209 容易回收；兩者均添加時，也可提高 BDE47 之回收率，但對 BDE99 之影響不明確（見圖 2）。

生物降解部份：上年度計畫中苯之自然回復生物降解常數平均值為 0.0111 day^{-1} 而 $t_{1/2}$ 為 62.4 day；本計畫之 BaP 之自然回復降解常數平均值為 $<0.0015 \text{ day}^{-1}$ （三槽中僅有一槽中有數據）而 $t_{1/2}$ 為 $>462.1 \text{ day}$ ，BaP 之數據與文獻相吻合且明顯較苯更難降解（見圖 3）。若依此降解常數推估 BaP 起始濃度為 16.38 mg/kg （永寧橋旁之底泥中濃度值），在自然回復情況下，至少需要 1,669 年與 3,086 年方能達到目前底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法之上限值與下限值；若以單純加入乳化液後之降解促進效果約可縮短復育時間達 6.7 倍，若加上先以乳化液回收方式進行可去除約 51.4%，則可進一步縮短時間達 9.5 倍；若是純粹以 4 小時進行回收作業乙次，則可於 0.6 及 1.11 年達成上限值與下限值。PBDEs 之生物降解部分：自然回復在有外來同時添加 PBDEs 與 BaP 之情況下，方能進行生物降解；BDE209 在即使已經添加乳化液知況下仍較 BDE47 及 BDE99 難以降解；有添加乳化之組別的確有生物降解增強知情況，顯示添加乳化益仍有助於 PBDEs 之降解；由於加入過氧化鈣之資料尚未完成檢測分析，其效果尚待觀察（見圖 4）。

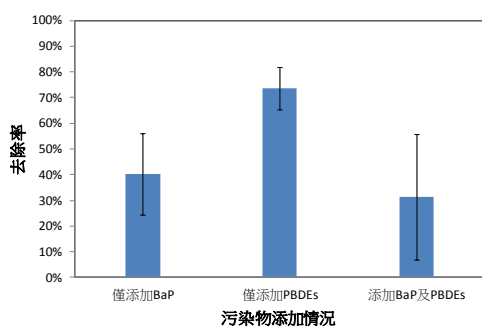


圖 1 BaP 之乳化液回收情況

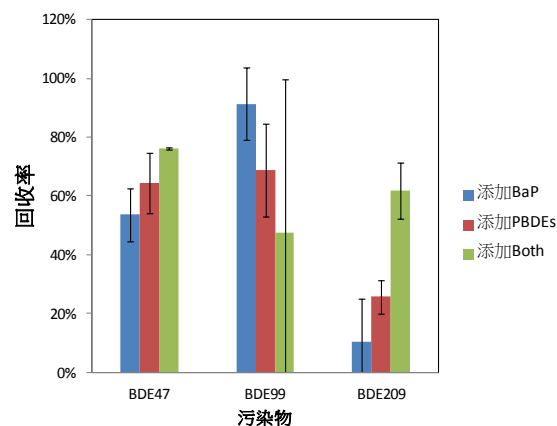


圖 2 PBDEs 之乳化液回收情況

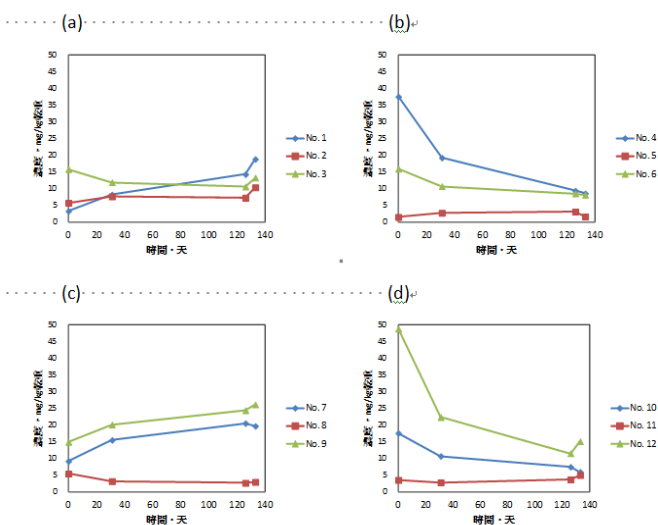


圖 3 BaP 生物降解趨勢圖

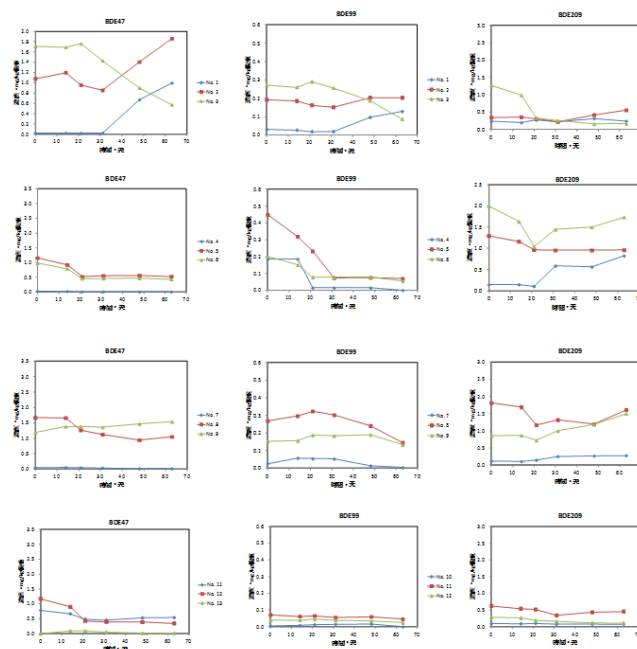


圖 4 PBDEs 生物降解趨勢圖

五、結論

本計畫執行至今，確認目前底泥中之 16 種主要 PAHs 之濃度分布以五環 PAHs 為主，其中 BaP 濃度介於 0.09-13.84 mg/kg 將作為模場試驗用底泥中 BaP 濃度高達 1.45 ± 0.60 mg/kg，已經超出我國現行管制辦法之上限值 1.34 mg/kg 與下限值 0.16 mg/kg。而 BDE-47、BDE-99 與 BDE-209 之濃度為 20.87 ± 11.71 μ g/kg、 27.63 ± 10.89 μ g/kg 與 64.36 ± 29.29 μ g/kg (mean $\pm$ SD, n=5)，與國際文獻測值比較，顯然偏高。二仁溪底泥中 BaP 與 PBDEs 之乳化液回收效果均相當良好，BaP 單次可回收達 31.4%至 73.6%，BDE47、BDE-99 與 BDE-209P 單次可回收分別可達 53.7%至 76.1%、47.5 至 91.4%與 10.4 至 61.8%。另外以現場底泥在未添加外來污染物情況下回收 PBDEs 發現乳化液可回收達 BDE209 達 92.7%。BaP 之生物降解最佳之組別為有加入乳化液之第 4 組 ($t_{1/2}=68.6$ 天)，最差者為自然回復組 ($t_{1/2}>462$ 天)。BDE47、BDE99 與 BDE209 之生物降解情況仍以 BDE209 最難降解，但有添加乳化液者之生物分解速率有明顯提升，自然回復組之在同時添加兩種污染物情況下之 BDE209 分解速率最高之情況有待進一步確認。表面增強拉曼光譜檢測 BDE209 部分以氧化鐵奈米顆粒進行快速檢測部分目前仍在進行中；但微流體晶片部分已經完成至少可有效檢測 90 ppb 之技術，且有效線性範圍可至少達 4 個數量級。

誌謝

感謝行政院環境保護署補助此計畫，才得以進行各項試驗；感謝審查委員詳細審查本計畫相關計畫書與報告，使計畫進行更臻完善；感謝模場試驗所在地主管機關台南市政府核准本計畫之進行；感謝模場試驗土地所有人經濟部水利署第六河川局核准本計畫在公有河川地上進行試驗。

六、參考文獻

- [1]. Chang, S.C., Adriaens, P., 2007. Nano-immunodetection and quantification of mycobacteria in metalworking fluids. *Environmental Engineering Science* 24, 58-72.
- [2]. Khodaveisi, J., Banejad, H., Afkhami, A., Olyaie, E., Lashgari, S., Dashti, R., 2011. Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 192, 1437-1440.

- [3]. Whitesides, G.M., 2006. The origins and the future of microfluidics. *Nature* 442, 368-373.
- [4]. 王維鼎, 2012. 以乳化液進行底泥中十溴聯苯醚移除之可行性研究, 國立中興大學, 台中市.
- [5]. 田倩蓉, 2008. The Establishment of Survey on the Environmental Distribution of Toxic Chemicals. Environmental Protection Agency, Republic of China, Taipei.
- [6]. 張書奇, 江蓬鈺, 陳姿文, 游雨涵, 吳錦景, 2011. 奈米氧化鐵與奈米乳化液對河川底泥中多氯聯苯生物降解之影響, 中華民國環境工程學會 2011 土壤與地下水研討會. 中華民國環境工程學會, 台灣 台南市 國立成功大學.
- [7]. 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.
- [8]. 張書奇, 楊書豪, 李承濤, 連珮妤, 2012. 環境復育用奈米過氧化鈣製備方法研究, 第二十四屆環境工程學會年會土壤與地下水研討會. 中華民國環境工程學會, 台灣桃園縣中壢市中原大學, pp. SOI-16.

後勁溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及其利用新穎組合技術 現地整治之可行性研究

Investigation of phthalate residues in the sediment of Houjing River and its remediation feasibility study by a novel combined in situ technology

楊金鐘 (G. C. C. Yang)^{1,2*}、王智龍 (C. L. Wang)²、黃聖智 (S. C. Huang)²
、邱鈺涵 (Y. H. Chiu)²、李玄安 (H. A. Li)²

¹ 國立中山大學新興污染物研究中心
(Center for Emerging Contaminants Research, National Sun Yat-Sen University)

² 國立中山大學環境工程研究所
(Institute of Environmental Engineering, National Sun Yat-Sen University)

*Email: gordon@mail.nsysu.edu.tw

摘要

本研究計畫旨在調查後勁溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類及其 11 種代謝物之殘留濃度，並嘗試利用奈米級 Fe_3O_4 活化過硫酸鹽氧化程序結合電動力法整治鄰苯二甲酸酯類污染底泥，期盼未來建立一本土化可行的現地整治技術，以作為後續實場應用。在後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及其代謝物之殘留濃度調查工作方面，已針對選定之 7 個採樣點位進行 5 梯次採集底泥樣品，綜合調查結果發現，於底泥中可檢出 4 種鄰苯二甲酸酯類及 6 種鄰苯二甲酸代謝物類之化合物，於楠梓溪支流的三奶壇橋處檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP 殘留量，其平均濃度 ($2,886 \mu\text{g/kg}$) 及最大濃度 ($5,477 \mu\text{g/kg}$) 分別為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制下限值 1.46 倍及 3.69 倍。於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治工作方面，底泥反應器所充填之底泥係採集自後勁溪德惠橋處，並分別於陰、陽極槽添加過硫酸鈉或奈米級四氧化三鐵，施加定電壓 (1 V/cm 或 2 V/cm) 進行為期 14 日及 28 日期程之 6 組電動力試驗。試驗結果顯示：(1) 於陽極槽液中注入過硫酸鈉及奈米級四氧化三鐵，並由電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 及 H_2SO_5 等強氧化劑，可將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以降解；(2) 經由電動力第 1-2 組試驗 (空白試驗) 組別發現，單純提高施加之電場強度 ($1 \text{ V/cm} \rightarrow 2 \text{ V/cm}$)，亦有助於鄰苯二甲酸酯類之去除，其詳細的去除機制有待進一步確認；及 (3) 本整治工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程，其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)。據此可知，本新穎整治工法確實可有效整治底泥中之鄰苯二

甲酸酯類。另外，本整治工法之操作成本粗估約在 $12,000$ 元/噸以下，具經濟可行性。由於本整治工法之最大優勢為可直接進行現地應用 (節省龐大的開挖工程費用) 及針對黏土質地亦能有整治功效，因此，對於大規模現地整治鄰苯二甲酸酯類污染底泥應具有很強的應用潛勢。

關鍵詞：底泥、鄰苯二甲酸酯類、奈米級 Fe_3O_4 、過硫酸鹽、電動力法

Abstract

The objectives of this study are two-fold: (1) to investigate the residual concentrations of eight phthalate esters (PAEs) and their 11 metabolites in sediment samples collected from the Houjing River; and (2) to develop and establish a localized, feasible in situ remediation technology coupling nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process and electrokinetic process for the removal of PAEs in sediments of the Houjing River. To meet the first objective, five batches of sediment sampling were conducted at seven sampling sites along the Houjing River and four PAEs and six phthalate metabolites were detected. The order of parts per million (ppm) of residual di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was detected at Sannaitan Bridge. The relevant average concentration ($2,886 \mu\text{g/kg}$) and highest concentration ($5,477 \mu\text{g/kg}$) are 1.46 and 3.69 times greater than the "Regulations for Systematic Management of Quality Indices of Sediments and Their Use Restrictions" promulgated by Taiwan EPA. To meet the second objective, six tests with a remediation time of 14 days or 28 days were carried out using the electrokinetic-assisted nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process under an electric field of 1 V/cm or 2 V/cm . Test results for the removal of

PAEs in the sediment samples collected at Dehuei Bridge of the Houjing River are given as follows: (1) injection of sodium persulfate and nanoscale magnetite into the anode reservoir would yield $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{OH}^{\cdot}$, and H_2SO_5 that would be transported by the electroosmotic flow from the anode end toward the cathode to degrade PAEs and their metabolites if any; (2) an increase of the electric potential gradient from 1 V/cm to 2 V/cm would enhance the removal of PAEs in control tests with no addition of sodium persulfate and nanoscale magnetite to the remediation system; and (3) the residual PAEs would not be detected in the electrode reservoirs implying an effective degradation of PAEs in the sediment compartment of this novel remediation system. Accordingly, the novel remediation process employed in this study could be considered as a viable remediation technology for the removal of PAEs from sediments. An operating cost analysis has also assured the economic competitiveness of the present remediation technology. In summary, due to its inherent nature, the electrokinetic-related processes could be applied for full-scale in situ remediation of any porous media including clayey sediments. The coupling of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process and electrokinetic process would be a very competitive process for the treatment of PAEs-contaminated sediment in terms of remediation time and cost.

Keywords: Sediment, Phthalate Esters, Nanoscale Fe_3O_4 , Persulfate, Electrokinetic Remediation

一、前言

近十餘年來，國內外陸續於河川底泥檢出各種鄰苯二甲酸酯類，其濃度等級分布為 $\mu\text{g}/\text{kg}$ - mg/kg (ppb-ppm)，其中，鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate, DEHP) 檢出濃度更是高達數百 ppm 濃度等級，其環境持久性、生物累積性及內分泌干擾性等相關潛在危險性是絕對不容受到忽視，因此，歐美等國家都已針對此類物質進行大規模的調查，甚至開始針對部份新興污染物加以立法管制。

我國於 2010 年 2 月 3 日修正「土壤及地下水污染整治法」[12]，將地面水體之底泥納入此法規範，並於 2012 年 1 月 4 日訂定發布「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」[12]，期能藉由污染整治手段，解決底泥長年污染問題。然而，國內雖然已有學者關切到鄰苯二甲酸酯類殘留於河川底泥、環境水體及民生用水，並投入此領域之調查，但研究成果至今仍然有限且缺乏有效整治技術，因此，實有必要開發本土化的底泥污染現地整治技術，以便未來整治國內河川底泥中之鄰

苯二甲酸酯類污染場址之用。

電動力整治 (Electrokinetic Remediation) 技術係利用電化學和電動力作用來分離且移除離子污染物，其適用於各種質地的土壤及底泥，可移除重金屬、放射性物種及含氯碳氫化合物等污染物質，其於歐美國家皆有實場整治之成功案例 [1-7]。Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化程序則屬於一種新穎的高級氧化程序，其係利用奈米級 Fe_3O_4 活化過硫酸鹽，使產生硫酸根自由基，因所產生的硫酸根自由基與傳統的氫氧根自由基具有相近之氧化還原電位，故已有許多實際總石油碳氫化合物、含氯有機化合物及多環芳香烴整治案例 [8-11] 已成功證實過硫酸鹽現地化學氧化法為一可行之方法。

反觀國內，利用電動力法整治鄰苯二甲酸酯類污染底泥之相關研究成果，至今仍然有限，因此，本研究依據後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類初步調查結果，選定適當底泥採樣點位採集底泥樣品，研究開發一個組合上述二種技術之新穎現地整治技術，作為後續實場應用之參考。

二、材料與方法

本研究於 2013 年 2 月 1 日、3 月 26 日、4 月 16 日、9 月 3 日及 9 月 27 日根據行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤採樣方法 (S102.62B)」採集自後勁溪流域一楠梓支流的三奶壇橋及經建橋、獅龍溪支流之獅龍橋、仁武橋及德民橋，以及後勁溪主流 (匯流後) 之德惠橋及右昌大橋等 7 個採樣點位之底泥樣品。採集時係利用艾克曼採泥器 (Ekman Dredge) 進行表層底泥樣品採集，且使用 120 mL 直筒型螺旋蓋 (附鐵氟龍墊片) 玻璃樣品瓶裝盛，並保存於 4°C 且暗處條件下，樣品於 14 天內進行分析。

電動力試驗用之底泥樣品係源自後勁溪德惠橋處 (其基本性質如表 1 所示)，並使用該處採集之河川水作為陰、陽極槽液之基質，添加自行製備之奈米級 Fe_3O_4 懸浮液及試藥級過硫酸鈉。實驗室規模之電動力反應系統 (如圖 1)，其底泥反應器以 Pyrex 玻璃材質為主體，其構造將區分為陽極槽、陰極槽及底泥反應室 ($\text{O} \times \text{L} = 6.5 \times 21 \text{ cm}$) 三部分，陰、陽極槽之電極則皆選用鈦金屬之電極。其研究期間，分別以施加定電壓 (1 V/cm 及 2 V/cm) 進行 14 日及 28 日期程之 6 組電動力試驗。

另外，底泥樣品前處理主要參照行政院環境保護署環境檢驗所公告之「土壤水分含量測定方法—重量法 (NIEA S280.61C)」、「超音波萃取法 (NIEA M167.01C)」及「矽膠淨化法 (NIEA M183.01C)」進行樣品前處理後，再經由吹氮濃縮 (Eyela, MG-2200)、回溶及定量，最後，委託國立中山大學貴重儀器中心共用實驗室以液相層析

三重串聯四極桿質譜儀 (Agilent 1290 HPLC/6430 Triple Quadrupole Mass Spectrometry-ESI) 進行底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類及 11 種鄰苯二甲酸酯代謝物類含量分析。

表 1 後勁溪底泥基本性質分析結果

項目	檢測值
pH 值	7.70
水分含量	46.1%
比重	1.26
孔隙率	12.0%
粒徑分布	
<0.002 mm	9.5%
0.002-0.05 mm	16.2%
0.05-2 mm	74.3%
質地	砂質壤土 (Sandy Loam)
有機物含量	2.78%
DnBP 含量	1157 µg/kg
DEHP 含量	2314 µg/kg
DiNP 含量	2355 µg/kg

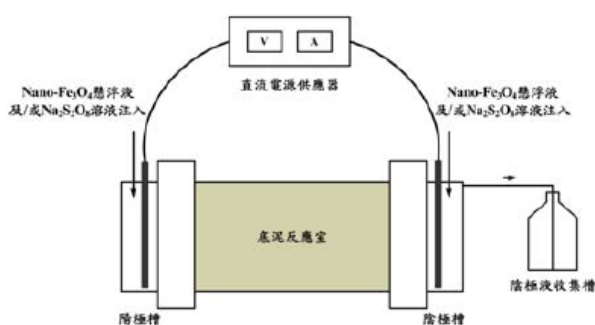


圖 1 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖

三、結果與討論

(一) 後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類污染調查

經 5 批次底泥採集及分析結果顯示 (見表 2)，後勁溪底泥中可檢出 4 種鄰苯二甲酸酯類及 6 種鄰苯二甲酸酯代謝物類之化合物，其中，於楠梓溪支流的三奶壇橋處可檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP (平均濃度為 2,886 µg/kg) 及 DiNP (平均濃度為 2,999 µg/kg)，該 DEHP 殘留平均濃度為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值 1.46 倍。幾年前，高雄市政府曾大力整治後勁溪，在後勁溪整治前，Lin et al. [13] 曾於三奶壇橋處檢出 DEHP 濃度高達 20.22 mg/kg，為本研究計畫第二次底泥調查檢出值 (DEHP 濃度為 5.48 mg/kg) 之 3.69 倍，因三奶壇橋位處大社石化工業專業區上游，且其上游大多以住家區域型態為主，為何會檢出較高殘留濃度之 DEHP，值得後續調查及關切。其餘 6 個採樣點位檢出之鄰苯二甲酸酯類殘餘濃度皆符合上述底泥品質指標管理之下限值，且鄰苯二甲酸酯代謝物類之殘留濃度為數十個 µg/kg 濃度以下。於枯水期及豐水期之比較結果顯示 (見表 3)，枯水期之後勁溪底泥中 DnBP、DEHP 及 DiNP 殘留濃度有顯著高於豐水期檢出濃度，其值約為

2.01-2.75 倍。其主要原因為豐水期間颱風帶來之充沛雨量，造成後勁溪表層底泥遭受大量冲刷之結果，尤其以三奶壇橋 (高雄市政府整治工程於河道鋪設鋼筋混凝土) 最為顯著。

表 2 後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及其代謝物殘留濃度之調查結果

檢驗項目	方法定量極限 (µg/kg)	底泥平均濃度 (µg/kg)					
		三奶潭橋 (n=2)	經建橋 (n=5)	新龍橋 (n=5)	仁武橋 (n=5)	德民橋 (n=5)	右昌大橋 (n=5)
鄰苯二甲酸酯類							
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	112 (50)	116 (80)	80 (100)	108 (100)	77 (100)	59 (100)
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	ND (0)	7 (20)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)
Di-iso-decyl phthalate (DIDP)	1	2886 (100)	749 (100)	148 (100)	338 (100)	758 (100)	387 (100)
Di-iso-nonyl phthalate (DINP)	1	2999 (100)	279 (100)	150 (100)	488 (100)	1060 (100)	555 (100)
鄰苯二甲酸酯代謝物類							
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	1 (20)
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	4 (50)	ND (0)	ND (0)	2 (20)	10 (20)	24 (20)
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	0 (20)	ND (0)
Monoethyl phthalate (MEP)	1	1 (50)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)	ND (0)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	9 (50)	1 (40)	2 (20)	1 (20)	7 (40)	5 (60)
Mono-iso-nonyl phthalate (MINP)	1	ND (0)	ND (0)	ND (0)	1 (20)	2 (20)	2 (20)

註：(1) 底泥採集日期為 2013 年 2 月 1 日至 9 月 27 日，"n" 為採集之樣品數。

(2) 括號內數值表示為「檢出率 (%)」。

(3) ND 為 "Not Detected"，表示檢出濃度小於方法定量極限，即 "未檢出"。

表 3 後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類及其代謝物殘留濃度於枯水期及豐水期之比較

檢驗項目	底泥平均濃度 (µg/kg)		
	方法定量極限 (µg/kg)	枯水期 (n = 20)	豐水期 (n = 12)
鄰苯二甲酸酯類			
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	110 (95)	54 (100)
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	ND (0)	2 (7)
Di- (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	874 (100)	318 (100)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	902 (100)	448 (100)
鄰苯二甲酸酯代謝物類			
Mono(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) phthalate (MEHHP)	1	0 (10)	0 (7)
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	11 (25)	1 (7)
Mono(2-ethyl-5-oxohexyl) phthalate (MEOHP)	1	0 (10)	ND (0)
Monomethyl phthalate (MEP)	1	0 (5)	ND (0)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	2 (30)	5 (47)
Mono-iso-nonyl phthalate (MINP)	1	1 (15)	ND (0)

註：(1) 底泥採集日期為 2013 年 2 月 1 日至 9 月 27 日，"n" 為採集之樣品數。

(2) 枯水期為 11 月份至隔年 4 月份，而豐水期則為隔年 5-10 月份。

(3) 括號內數值表示為「檢出率 (%)」。

(4) ND 為 "Not Detected"，表示檢出濃度小於方法定量極限，即 "未檢出"。

(二) 電動力試驗

綜合 6 組電動力試驗結果 (見表 4) 顯示: (1) 由第 1 及第 2 組試驗結果發現, 提高施加之電場強度, 將有助於鄰苯二甲酸酯類之去除; (2) 由第 3 及第 4 組試驗結果發現, 過硫酸鈉及奈米級四氧化三鐵於酸性環境的陽極槽液中, 反應產生之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 及 H_2SO_5 等強氧化劑有助於標的污染物之去除, 尤其以 DnBP 最為顯著; (3) 由第 4 及第 5 組試驗結果發現, 當延長反應時間且每日持續注入過硫酸鈉時, 其反應產生之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 及 H_2SO_5 等強氧化劑會因相互競爭而降低標的污染物之去除效率; (4) 由第 6 組試驗結果發現, 於陽極槽液中注入奈米級四氧化三鐵懸浮液且陰極槽液中注入過硫酸鈉時, 其 DEHP 殘留濃度之平均去除率 (74.39%) 為本研究中 6 組電動力試驗組別之最大值, 且 DnBP 殘留濃度之平均去除率 (91.94%) 則為第三大值, 但奈米級四氧化三鐵產生大量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 及 e^- , 會加速鈦電極的電化學腐蝕, 故本研究之 6 組電動力試驗組別中, 以第 4 組電動力試驗組別之去除效率 (DnBP: 94.04%; DEHP: 65.47%; 及 DiNP: 99.58%) 及未來應用之可行性為最佳。另外, 本研究採用之工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程, 其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低 (ppt 濃度等級)。

表 4 利用電動力法輔助奈米級 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除鄰苯二甲酸酯類污染底泥之 6 組試驗結果之比較

試驗組別	電場強度 (V/cm)	電極面積 (cm ²)	槽液	底泥殘留平均 pH 值	底泥槽液中殘留平均濃度 (μg/L)	底泥中殘留平均濃度 (μg/L)	底泥中殘留率 (%)
1	1	14	後動清水	7.74	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DiNP: <0.01	DnBP: 1157 DEHP: 2314 DiNP: 2355	DnBP: 0 DEHP: 0 DiNP: 0
2	2	14	後動清水	7.30	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DiNP: <0.01	DnBP: 1020 DEHP: 1900 DiNP: 1958	DnBP: 11.80 DEHP: 98.82 DiNP: 99.58
3	2	14	(1) 後動清水 (2) 每日添加 0.03 g 奈米級四氧化三鐵	6.96	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DiNP: <0.01	DnBP: 1084 DEHP: 746 DiNP: 799	DnBP: 6.31 DEHP: 67.75 DiNP: 99.58
4	2	14	(1) 後動清水 (2) 每日添加 3.14 g 過硫酸鈉	7.57	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DiNP: <0.01	DnBP: 69 DEHP: 799 DiNP: 647	DnBP: 94.04 DEHP: 65.47 DiNP: 99.58
5	2	28	(1) 後動清水 (2) 每日添加 3.14 g 過硫酸鈉	6.80	DnBP: 0.32 DEHP: 0.12 DiNP: <0.01	DnBP: 71 DEHP: 944 DiNP: 940	DnBP: 93.84 DEHP: 99.21 DiNP: 99.58
6	2	14	(1) 後動清水 (2) 每日添加 0.03 g 奈米級四氧化三鐵	4.38	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DiNP: <0.01	DnBP: 93 DEHP: 993 DiNP: 940	DnBP: 91.94 DEHP: 74.39 DiNP: 99.58

註: (1) 電場形式採用電場型。

(2) 槽液及底泥材料皆為自製。

(3) 底泥中殘留率計算公式為: $\text{底泥中殘留率} = \frac{\text{底泥中殘留濃度} - \text{底泥中殘留濃度}}{\text{底泥中殘留濃度}} \times 100\%$ 。

(4) 底泥中殘留率計算公式為: $\text{底泥中殘留率} = \frac{\text{底泥中殘留濃度} - \text{底泥中殘留濃度}}{\text{底泥中殘留濃度}} \times 100\%$ 。

(5) 底泥中殘留率計算公式為: $\text{底泥中殘留率} = \frac{\text{底泥中殘留濃度} - \text{底泥中殘留濃度}}{\text{底泥中殘留濃度}} \times 100\%$ 。

(三) 操作成本估算

本研究選定底泥中鄰苯二甲酸酯類去除效率較為優異之第 4 組電動力試驗組別進行操作成本之估算。以裝設之瓦時計 (Kaga electric, KEC-1) 測得電動力試驗過程所消耗之電力為 2.53 kWh, 依臺灣電力公司之電價表 [14] (2013 年 10 月 1 日實施) 中“非時間”電價之營業用 (330 度以下計算) 的夏月及非夏月平均電費 3.39 元/kWh 計算, 其第 4 組試驗組別電費約為 9 元; 試驗過程添加過硫酸鈉 (試藥級且純度 98% 以上) 劑量為 44 g, 以 1,532 元/kg 計算, 其投入過硫酸鈉費用約為 67 元, 自行合成之奈米級四氧化三鐵劑量為 8.8 g, 合成過程所需之材料氫氧化鈉、氯化鐵、硫酸亞鐵以及可溶性澱粉 (以上皆為試藥級藥劑), 分別以 390 元/kg、252 元/kg、960 元/kg 及 5,300 元/kg 計算, 其投入奈米級四氧化三鐵費用約為 36 元, 其費用合計為 112 元。若以底泥反應器中填充之底泥重量 0.88 kg 計算, 平均處理費用約為 124,444 元/ton, 其中, 試藥級藥劑費用佔合計費用約 92%, 若改用工業級藥劑 (純度皆 95% 以上), 其過硫酸鈉、氫氧化鈉、氯化鐵、硫酸亞鐵及可溶性澱粉費用分別為 6 元/kg、2 元/kg、15 元/kg、1.8 元/kg 及 70 元/kg, 合計每公噸底泥之整治費用可降低至 11,846 元, 其費用相較於其他現地整治技術費用為中等。電動力技術有別於其他整治技術之最大優勢為可直接進行現地應用 (節省龐大的開挖工程費用) 及針對黏土質地亦能有整治功效, 若未來放大規模至現地進行大量鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治時, 成本勢必不會高於其他整治工法費用。

四、結論

本研究進行後勁溪底泥中鄰苯二甲酸酯類殘留量調查及利用電動力法輔助奈米級 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化去除鄰苯二甲酸酯類污染底泥, 綜合本研究之試驗結果可得到下列結論: (1) 污染調查方面一底泥中可檢出 4 種鄰苯二甲酸酯類及 6 種鄰苯二甲酸酯代謝物類之化合物; 於楠梓溪支流的三奶壇橋處檢出 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級之 DEHP 殘留量, 其平均濃度 (2886 μg/kg) 及最大濃度 (5477 μg/kg) 分別為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值 1.46 倍及 3.69 倍, 應加以留意, 必要時, 可加以追蹤監測; 高雄市政府前幾年於後勁溪部份河道鋪設混凝土, 似乎可減少底泥之沉積, 同時可降低底泥中關切的新興污染物殘留濃度; (2) 處理機制方面一於陽極槽液中注入過硫酸鈉及奈米級四氧化三鐵, 並由電滲透流移向陰極端, 同時藉由反應產生之 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{OH}^{\cdot}$ 及 H_2SO_5 等強氧化劑, 將底泥中鄰苯二甲酸酯類予以降解; 除了上述之電動力處理機制外,

經由電動力第1及第2組試驗(空白試驗)組別發現,單純提高施加之電場強度(1 V/cm → 2 V/cm),亦有助於鄰苯二甲酸酯類之去除,其詳細的去除機制有待進一步探討;及(3)現地整治應用方面—本研究採用之工法對於鄰苯二甲酸酯類污染底泥整治過程,其鄰苯二甲酸酯類化合物在電極槽液之殘留濃度極低(ppt濃度等級);本研究採用之工法具技術可行性,且其每噸底泥的處理費用與其他工法相當,具經濟可行性,因此,實具有現地整治底泥污染之潛能。

誌謝

本研究承蒙行政院環境保護署「102年土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案工作」經費補助,特此致上謝忱。

五、參考文獻

- [1]. Suèr P, Gitye K and Allard B (2003) *Environ Sci Technol*, 37:177-181.
- [2]. García-Rubio A, Rodríguez-Maroto JM, García-Herruzo F, Vereda-Alonso C, Gómez-Lahoz C, Esbrí JM and Higuera P (2007) in *The 6th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM)*, Vigo, Spain, 12-15 June.
- [3]. Genc A, Chase G and Foos A (2009) *Water, Air, Soil Pollut*, 197:131-141.
- [4]. Colacicco A, Gioannis GD, Muntonic A, Pettinao E, Polettini A and Pomi R (2010) *Chemosphere*, 81:45-56.
- [5]. Haroun M, Chilingar GV and Pamukcu S (2010) *J Appl Electrochem*, 40:1131-1138.
- [6]. Li T, Yuan S, Wan J and Lu X (2010) *J Hazard Mater*, 176:306-312.
- [7]. Rajic LM, Dalmacija BD, Trickovic JS, Dalmacija MB and Krcmar DM (2010) *J Environ Sci Health, Part A*, 45:1134-1143.
- [8]. Do SH, Kwon YJ and Kong SH (2010) *J Hazard Mater*, 182:933-936.
- [9]. Yang GCC and Yeh CF (2011) *Sep Purification Technol*, 79:264-271.
- [10]. Usman M, Faure P, Ruby C and Hanna K (2012) *Chemosphere*, 87: 234-230.
- [11]. Usman M, Faure P, Hanna K, Abdelmoula M and Ruby C (2012) *Fuel*, 96:270-276.
- [12]. 行政院環境保護署網站 (2013)
<http://ivy5.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>.
- [13]. Lin C, Lee CJ, Mao WM and Nadim F (2009) *J Hazard Mater*, 161:270-275.
- [14]. 台灣電力公司網站 (2013)
http://www.taipower.com.tw/content/q_service/images/main_3_6_3.pdf.

重金屬污染底泥整合性生物復育技術之效能提昇及系統改善

Performance enhancement and system improvement of the bioremediation technology for sediments contaminated by heavy metals

陳勝一* 吳紀賢 劉偉良

國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程系

*Email:syichen@nkust.edu.tw

一、中文摘要

由於目前國內針對受污染底泥處理技術之研究較少，未來極需要此方面之技術，以處理疏浚後之大量底泥。但是，污染底泥量增加、處理費用升高，加上更嚴格之法規管制要求，以致於未來底泥之處理與處置技術將必須脫離傳統方法並且重新調整，始能因應實際之需要。本研究之主目的為建立連續式重金屬污染底泥生物處理程序，並且同時以零價鐵流體化床處理生物溶出技術中所產生之金屬廢液，並探討主要操作參數對於零價鐵流體化床技術處理金屬廢液之影響，最後希望能生物溶出技術及零價鐵流體化床技術結合發展為一套經濟且實用之整合性生物復育技術用以有效處理重金屬污染底泥，並且以真正達到污染防治之目的。經研究發現，水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。當水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中銅、鋅及鎳之溶出效率最高可以達到 52%~60%、60%~70% 與 62%~70%，而鉻並無明顯之溶出效率。在連續式生物溶出程序中，增加植種量可能造成反應槽中微生物之活性降低，進而導致底泥中重金屬之溶出效率並無有效提昇之情形。另一方面，本研究之零價鐵處理金屬混合廢液實驗中，零價鐵添加量之最佳操作值應設定為 10~20 g/L，而重金屬初始濃度分別設定於銅 3 mg/L~10 mg/L；鋅 7 mg/L~20 mg/L；鎳 2 mg/L~4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L~1 mg/L 之間時，混合廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 98%、20%、25% 及 90% 以上之去除效率。

關鍵詞：底泥、重金屬、生物溶出、零價鐵

Abstract

In the restoration strategies of river and lake, besides controlling pollution sources and building sewer system, dredging of contaminated sediments

from the rivers or lakes should be one of the important issues. Most of contaminated sediments often contain high content of heavy metals and thus can not be disposed of on the land without proper treatment. The purpose of this study is to develop a continuous bioleaching process for sediments contaminated by heavy metals based on the research results and findings obtained from the previous year's project. The optimal parameters and performance enhancement of the above bioleaching process were investigated in this study. Meanwhile, the fluidized bed reactor with zero-valent iron (ZVI) was applied for treatment of the metal-containing solution produced from the bioleaching process. The results showed that the pH, sulfate concentration and metal solubilization can reach the steady state after 3 hydraulic retention times (HRT) of continuous operation. At the HRT of 10 days, the maximum efficiency of heavy metals solubilized from the sediment was 52%-60%, 60%-70%, and 62%-70% for Cu, Zn and Ni, respectively. Meanwhile the efficiency of Cr solubilization was below 6%. The efficiency of heavy metals leached from sediments in this continuous bioleaching process was not enhanced by increasing the inoculum. On the other hand, the results of response surface methodology indicated that the maximum efficiency of metal removal from the bio-leachate solution was achieved at 10-20 g/l of zero-valent iron (ZVI) dosage with 3-10 mg/l of Cu, 7-20 mg/l of Zn, 2-4 mg/l of Ni and 0.3-1 mg/l of Cr, respectively, where up to 98%, 20%, 25% and 90% of Cu, Zn, Ni and Cr were removed from the bio-leachate solution.

Keywords: Sediment; Heavy Metal; Bioleaching; Zero-Valent Iron

二、緣由與目的

根據行政院環境保護署歷年之調查顯示，台灣地區廿七條河川超過三分之一底泥已受到重金屬嚴重污染。另外，水體中底泥可能因為水質或環境狀況之改變，如 pH 值與氧化還原電位之變

化或有機錯合劑之存在時，導致底泥中重金屬可能再度釋出至水中，進而被水中之生物所吸收累積，並對於人類健康與生態環境構成潛在之危害。由於重金屬於底泥中具有移動現象，因此底泥除扮演著水體中重金屬之儲存槽外，亦可能同時被認為是水中重金屬污染源之一 [1]。近來底泥更已被認定是環境中之非點源污染，此種內部之非點源污染將是水體中重金屬的主要來源之一 [2]。所以，未來在河川及湖泊方面將會面臨污染底泥數量大增及含有毒物質過高等二大環境問題 [3]，尤其是大河川下游與沿海地區，這些問題中外皆是。自從土污法於民國 99 年修正後已將一直未有明確管制法源之底泥納入管制，明確指出污染底泥之整治責任及義務，由此可知，未來國內將陸續面臨污染底泥之管理、管制及整治等問題。

評估底泥之處理及處置技術，其成本將是一個重要的考慮因素之一。一般來說，底泥之性質介於土壤與污泥之間，受污染底泥通常只需前處理，或是甚至不需前處理，將可適用於有害性污泥及土壤之處理技術。對於土壤及底泥之重金屬污染，傳統之整治復育或處理，係將污染物藉由物化處理等工程技術加以去除，此類技術在使用上之主要缺點，為處理效果不佳及處理成本過高。而對於含重金屬之污泥處理，傳統處理方式為固化處理，雖具有包括反應時間短、效率佳、空間需求少等優點，但其處理成本高同時不具環境友善性等因素，仍為其應用上之最大限制 [4]。經固化處理後之固化物仍需掩埋處置，而且固化物長期穩定性不佳，可能會造成重金屬滲漏之二次公害問題。現今之環境技術已將焦點從傳統之管末處理轉移到污染預防與資源循環利用，此亦為前瞻性環境技術所強調之觀念。

過去在採礦工業中，已採用多年之生物濕式冶金法主要是利用硫氧化菌之氧化及產酸能力，將礦石或礦渣中之金屬萃取出來，以回收金屬 [5]，由於其效率極佳，甚至已有商業規模之運轉。但此類生物技術於環境工程方面並未受到廣泛之應用，雖近年來有研究亦利用類似之生物溶出法 (bioleaching) 回收或移除工業廢棄物、污泥或底泥中之重金屬 [6-8]，但仍然處於小規模之實驗研究階段。

雖然，生物溶出技術近年來已逐漸受到重視，但是有關於生物溶出技術之商業化應用則非常少見，而其主要原因之一為，在生物溶出技術中，當硫氧化菌有效地將重金屬自固態物質中去除後，由於重金屬無法像有機物般為微生物所分解或破壞，因此皆會於處理後產生含高濃度硫酸根離子及重金屬之酸性廢液，而此部分之廢液通常必須再以其他方法或技術加以處理，此亦成為生物溶出技術中必須克服之缺點。零價鐵處理污

染物之技術為近幾年新興的技術之一，已被證實能處理多種污染物，如重金屬、硝酸鹽等 [9-10]，通常零價鐵處理重金屬污染物之相關機制包括：氧化還原反應、表面吸附、沉澱作用及共沉澱作用 [11-12]。本計畫之主要目標為進行重金屬生物溶出技術之效能提昇及系統改善，開發連續式重金屬污染底泥生物處理程序，並且結合零價鐵處理金屬廢液之技術發展一套經濟且可行之整合性生物復育技術用以整治受重金屬污染之底泥，以達真正污染防治之目的。此對於處理日益嚴重之底泥重金屬污染問題及土地資源之永續發展而言，實為最具研究價值之方向。

三、材料與方法

(一) 底泥基本特性分析

本計畫中所使用底泥樣品之基本特性分別如下：底泥 pH 值屬於中性，且含水率為 2%，有機質偏低；在重金屬含量方面，鎘、鉻、銅、鎳及鋅之含量分別為 27 (mg/kg)、231 (mg/kg)、213 (mg/kg)、173 (mg/kg)、及 610 (mg/kg)。而底泥之質地主要為 66% 黏土、30% 砂土及 4% 粉土，主要以細顆粒含量居多。

(二) 硫氧化菌馴養實驗

本研究中於重金屬生物溶出反應上菌種之選用，捨棄過去研究常使用之額外純種菌添加法 (*At. ferrooxidans*、*At. thiooxidans* 或 *T. thioparus* 等硫氧化菌)，而是以馴養活化底泥中含有之原生菌為植種來源。首先配製 10 L 總固體物含量為 2.0% (w/v) 之底泥，再加入 1 kg 之硫片 (1 cm (直徑) x 0.5 cm (厚))，於 30°C 下，利用攪拌器使底泥均勻混合，並加以曝氣。待 pH 降至 2.0 以下時，再將已酸化之馴養溶液，以 10% (v/v) 之比例加入另一裝有硫片及新鮮底泥溶液之馴養槽中，繼續馴養。在相同之操作條件下，經重複上述步驟數次後，即可得到活性較大之硫氧化菌，以作為重金屬生物溶出實驗之植種。

(三) 連續式生物溶出反應系統之設計與操作

首先藉由連續式反應系統之設計 (請參見圖 1)，此項裝置可分為二部份，一為底泥重金屬生物溶出反應發生部份 (working volume: 20 L)，另一為固液分離部份。底泥重金屬生物溶出反應發生部份：此反應槽主體係利用曝氣時同時達到攪拌之功效，以減少機械性攪拌設備之使用，降低設備成本。同時，前述反應槽之型式亦可減少土地面積之需求。在連續式生物溶出程序中，首先將底泥樣品送入反應槽，再加入硫片與已馴化之植種，於溫度 30°C 之操作條件下，利用硫氧化菌之氧化與酸化能力，進行底泥重金屬之溶出反應，使底泥無害化及資源化之目的。在實驗過程

中，將分別檢測反應槽中 pH 值，以及液相中硫酸鹽與重金屬濃度之變化。藉由上述反應系統之設計與操作以模擬未來應用連續式生物溶出程序進行污染底泥生物復育之可行性。本研究利用前一年度計畫中所決定之最佳化操作參數（底泥固體物含量：5% (w/v) 及硫片添加量：3% (w/v)）進行主要操作參數之影響探討以有效提昇連續式生物溶出程序之處理效能，其中預計探討之主要影響參數有：水力停留時間 (5-15 天) 及植種量 (5%-20% (v/v)) 等參數。

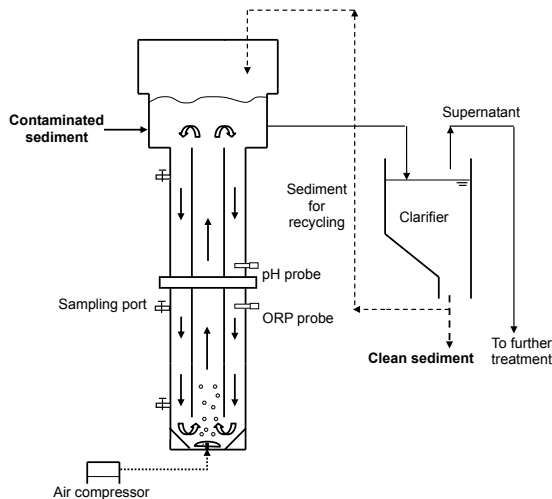


圖 1. 連續式生物溶出反應系統之實驗裝置

(四) 零價鐵流體化床處理金屬廢液實驗

本實驗中將採用之零價鐵為市售微米級零價鐵粉，主要是利用改變不同零價鐵添加量及重金屬濃度之條件下，進行零價鐵流體化床處理生物溶出程序處理後所產生之重金屬混合廢液的實驗，藉以評估不同影響因數對零價鐵流體化床處理金屬廢液中重金屬去除效率與速率之影響，求得最佳之操作條件。本實驗中主要操作參數（零價鐵添加量及重金屬濃度）之設定主要是參考中央合成設計 (Central Composite Design) 之二因子水準實驗設計法，其詳細之實驗設計內容如表 1 所示。而圖 2 為流體化床處理實驗之裝置圖。在零價鐵流體化床處理實驗中主要先將生物溶出程序所產生之混合金屬廢液的 pH 值調整至 2，然後利用幫浦將進流金屬廢液由下而上之流動方式注入管柱中，於管柱出流處設置一迴流管路，將未處理完成之出流水迴流至進水槽中，設定一定之進流水量使零價鐵流體化，管柱兩端並設有微細濾網避免零價鐵之流失。實驗過程中溫度控制在室溫，並將固定採集進流水槽中之水樣，以 0.2 μm 濾紙過濾後，分析水樣之 pH、ORP 值、重金屬濃度、總鐵離子及亞鐵離子濃度 (Phenanthroline Method)。

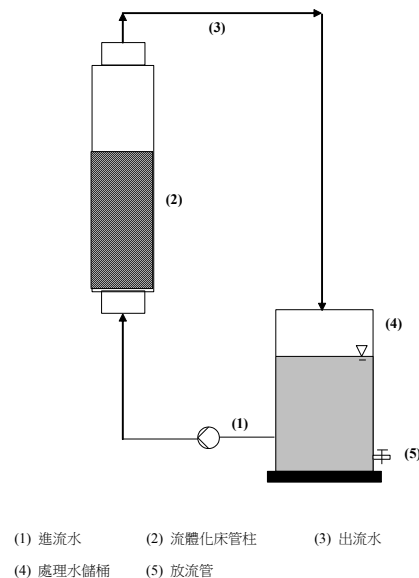


圖 2. 零價鐵流體化床處理金屬廢液之實驗裝置

表 1. 零價鐵處理金屬廢液實驗中之中央合成設計

Run	零價鐵添加量 (g/L)	銅 (mg/L)	鋅 (mg/L)	鎳 (mg/L)	鉻 (mg/L)
1	4.64	3.36	10.78	2.85	0.41
2	17.36	3.36	10.78	2.85	0.41
3	4.64	9.36	30.02	7.95	1.13
4	17.36	9.36	30.02	7.95	1.13
5	2	6.36	20.4	5.4	0.77
6	20	6.36	20.4	5.4	0.77
7	11	2.18	6.8	1.8	0.26
8	11	10.6	34	9	1.28
9	11	6.36	20.4	5.4	0.77
10	11	6.36	20.4	5.4	0.77
11	11	6.36	20.04	5.4	0.77

四、結果與討論

(一) 水力停留時間對生物溶出程序之影響

圖 3 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中銅溶出效率之變化。由圖中可知，在生物溶出實驗中，在第 5 天 (1 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則下降至 8%。在連續式操作之 10 天 (2 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則維持在 8% 左右；一直到反應終止時 (3 x HRT)，底泥中銅之溶出效率亦維持不變。由此可知，在水力停留時間為 5 天之連續式生物溶出程序中，銅溶出效率偏低。另外，由圖中亦發現，在經過 15 天之連續操作後 (3 x HRT)，底泥中銅之溶出效率可以呈現穩定狀態。圖 4 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在連續式生物溶出程序中，在第 1 天時，鋅之溶出效率可以達到 23%，而在 5 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率則下降至 15%。而在經 10 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則為 14% 左右；同時在 15 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率亦保持在 15% 左

右。相同地，在經過 3 倍水力停留時間 (15 天) 之連續操作後，底泥中鋅之溶出效率亦達到穩定狀態。圖 5 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中鎳溶出效率之變化。從圖中亦可得知，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢與銅、鋅相類似。在經 5 天之操作時間 (1 x HRT) 後，底泥鎳之溶出效率為 12%。而在經過 10 天 (2 x HRT) 後，鎳之溶出效率保持在 12%；而反應結束時 (3 x HRT)，底泥中鎳之溶出效率則固定在 12%。由以上可知，在經過 15 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鎳之溶出效率則也可以達到穩定狀態。

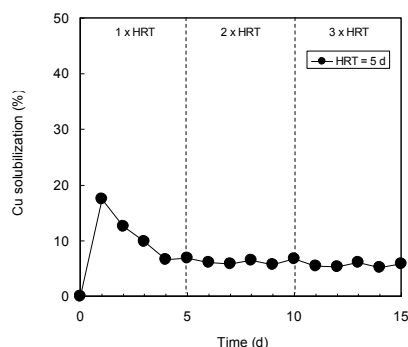


圖 3. 水力停留時間 5 天時生物溶出程序中銅溶出效率之變化

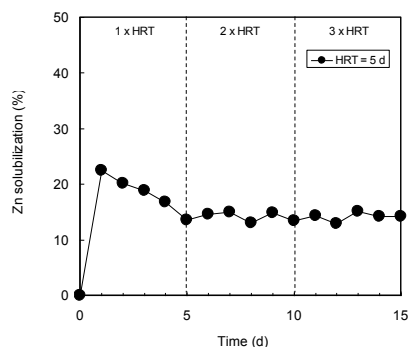


圖 4. 水力停留時間 5 天時生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

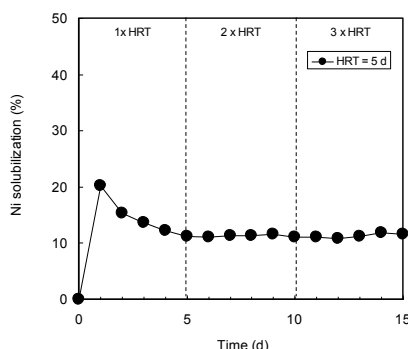


圖 5. 水力停留時間 5 天時生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

圖 6 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 5 天之實驗中鉻溶出效率之變化。由圖中亦可知，由於本次連續式生物溶出實驗中，pH 皆微持在 3.6~3.9 之間，因此在經 15 天之連續操

作 (3 x HRT) 後，底泥中鉻並無溶出效率。另外，由於在水力停留時間設定為 5 天時，對此連續式生物溶出程序而言可能太低，無法足夠讓反應槽中硫氧菌具有較大之活性，並且造成洗出 (wash-out) 現象，而導致反應槽中微生物濃度下降，因此使得底泥中重金屬之溶出效率偏低。

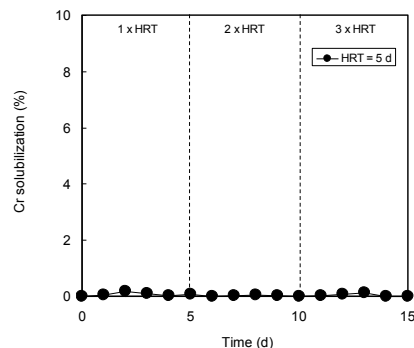


圖 6. 水力停留時間 5 天時生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

圖 7 為水力停留時間 7 天，在連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化情形。由圖中可以發現，經過 7 天 (1 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率則下降至 33%。隨後在經過 14 天 (2 x HRT) 之操作後，底泥中銅之溶出效率略增加為 42%；最後在經過 3 倍水力停留時間 (21 天) 之後，銅之溶出效率降低為 30%。大致而言，在經過 3 個水力停留時間之連續操作後，底泥中銅之溶出效率呈現略為下降之趨勢。若將在水力停留時間增加為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，銅之溶出效率可以明顯地提昇。由於當水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，因此可以進行較佳之氧化及酸化反應，進而使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。圖 8 為在水力停留時間設定為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，鋅溶出效率之變化情形。由圖中可知，在連續式生物溶出程序中，在 7 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率可以達到 24%。而經 14 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則略增加為 32%；最後在 21 天之操作時間 (3 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則維持約在 25% 左右。圖 9 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 7 天之實驗中鎳溶出效率之變化。由圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化與銅、鋅具有類似之趨勢。在經過一個水力停留時間之操作 (7 天) 後，底泥中鎳之溶出效率為 28%；而在經過二個水力停留時間之反應 (14 天) 後，鎳之溶出效率略增加為 32%；最後當反應結束時 (3 x HRT)，底泥中鎳之溶出效率則維持在約 27%。從以上可以得知，在經過三個水力停留時間之連續操作 (21 天) 後，底泥中鎳之溶出效率呈現穩定之狀態。圖 10 為在水力停留時間設定為 7 天時，在連續式生物溶出程序中，

鉻溶出效率之變化情形。從圖中可以發現，在經 21 天之連續操作 (3 x HRT) 後，底泥中鉻之溶出效率約維在 5% 左右，處理效果並不明顯。

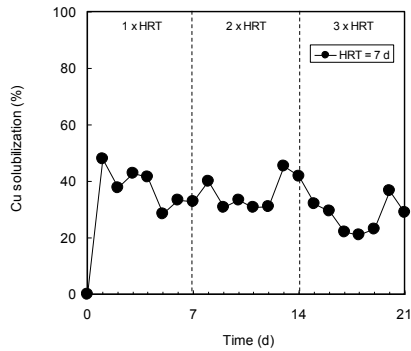


圖 7. 水力停留時間 7 天時生物溶出程序中銅溶出效率之變化

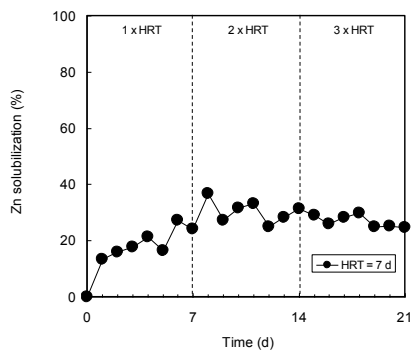


圖 8. 水力停留時間 7 天時生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

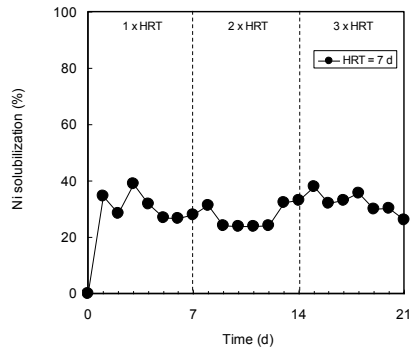


圖 9. 水力停留時間 7 天時生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

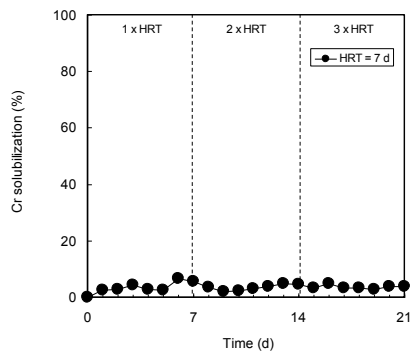


圖 10. 水力停留時間 7 天時生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

圖 11 為水力停留時間增加至 10 天時，在連續式生物溶出程序中，銅溶出效率之變化情形。從圖中可知，在第一個水力停留時間之操作過程

(前 10 天) 中，底泥中銅之溶出效率呈現上升之趨勢，在第 10 天 (1 x HRT) 後，底泥中銅之溶出效率約為 52%。而在第二個水力停留時間之操作過程中，銅之溶出效率持續增加為 62%；最後在經過 3 倍水力停留時間 (30 天) 之後，底泥中銅之溶出效率保持在 57% 左右。在經過 3 個水力停留時間之連續操作後，底泥中銅之溶出效率具有上升之趨勢。同時可以發現，將水力停留時間增加為 10 天時，在連續式生物溶出程序中，銅之溶出效率亦可以持續地且有效地提昇。圖 12 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間為 10 天時，底泥中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在 10 天之反應時間 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率可以上升到 60%；而在經 20 天之操作 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率則繼續增加至 70%；最後在 30 天之連續操作 (3 x HRT) 後，鋅之溶出率約維持在 60% 左右。

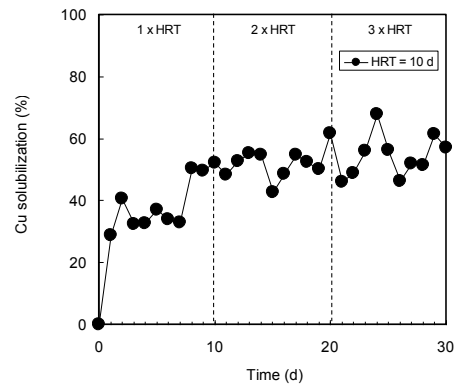


圖 11. 水力停留時間 10 天時生物溶出程序中銅溶出效率之變化

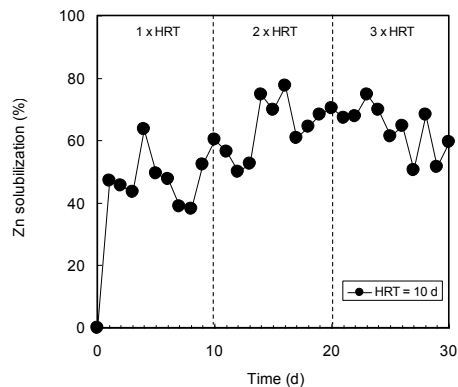


圖 12. 水力停留時間 10 天時生物溶出程序中鋅溶出效率之變化

圖 13 為連續式生物溶出程序中，在水力停留時間設定在 10 天時，底泥中鎳溶出效率之變化。由圖中可以看出，底泥中鎳溶出效率之變化仍然與銅、鋅具有相似之趨勢。在經過第一個水力停留時間之反應(10 天) 後，底泥中鎳之溶出效率上升至 63%；而在經過二個水力停留時間之操作 (20 天) 後，底泥中鎳之溶出效率維持在 64%；最後經過三個水力停留時間之反應 (30 天)

後，鎳之溶出效率則略增加為 70%。大致而言，在經過三個水力停留時間之連續操作 (30 天) 後，底泥中鎳之溶出效率呈現持續增加之趨勢。圖 14 為在水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中，鎳溶出效率之變化情形。由圖中可知，在經 30 天之反應時間 (3 x HRT) 後，底泥中鎳之溶出效率仍低於 6%。當水力停留時間增加為 10 天時，亦無法明顯增加底泥中鎳之溶出效率。

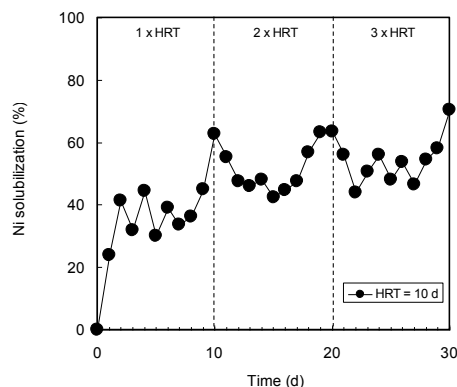


圖 13. 水力停留時間 10 天時生物溶出程序中鎳溶出效率之變化

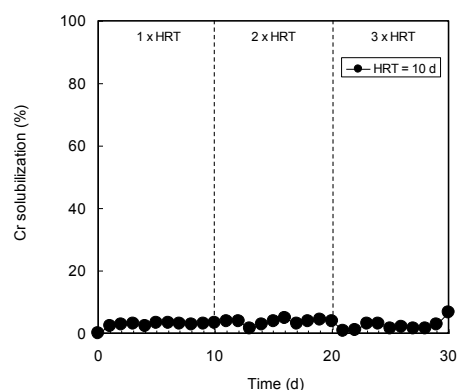


圖 14. 水力停留時間 10 天時生物溶出程序中鉻溶出效率之變化

(二) 植種量對連續式生物溶出程序之影響

圖 15 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中銅溶出效率之變化。由圖中可知，在植種量 10% 之實驗中，在第 10 天 (1 x HRT) 時，底泥中銅之溶出效率達到 52%。而在 20 天 (2 x HRT) 之反應時間後，銅之溶出效率上升為 62%；最後在經過 30 天 (3 x HRT) 之後，底泥中銅之溶出效率維持約在 57% 左右。當植種量為 20% 時，在經 10、20 及 30 天之連續操作後，底泥中銅之溶出率分別可達 40%、37% 與 38% 左右。因此可知，連續式生物溶出程序中銅之溶出效率因為植種量之增加反而受到不利之影響。其主要原因如同之前所述，因為增加植種量可能造成連續式反應槽中微生物之活性降低。圖 16 為在不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中鋅溶出效率之變化。由圖中可以發現，在植種

量 10% 之實驗中，經 10 天之連續操作 (1 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出效率即可達到 60%；而在經 20 天之反應時間 (2 x HRT) 後，底泥中鋅之溶出率增加為 70%；最後在 30 天之連續操作 (3 x HRT) 後，鋅之溶出率保持約在 60% 左右。當植種量為 20% 時，在經 10、20 及 30 天之反應時間後，底泥中鋅之溶出率分別約為 40%、39% 及 33%。由此可知，連續式生物溶出程序中鋅之溶出效率同樣地因為植種量之增加反而呈現些微降低之情形。

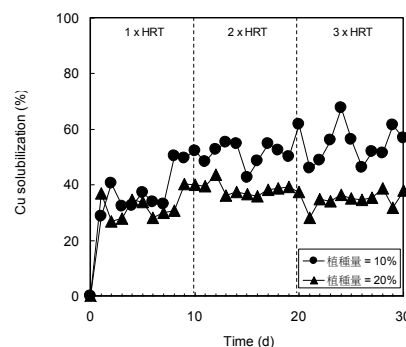


圖 15. 植種量對生物溶出程序中銅溶出效率之影響

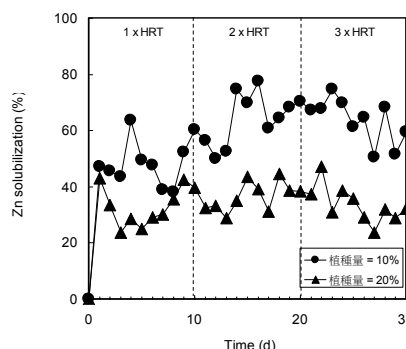


圖 16. 植種量對生物溶出程序中鋅溶出效率之影響

圖 17 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中鎳溶出效率之變化。從圖中亦可得知，底泥中鎳溶出效率之變化趨勢與銅、鋅相似。在植種量為 10% 之實驗中，在第 10 天時 (1 x HRT)，鎳之溶出率已達 63%；在經 20 天之操作時間 (2 x HRT) 後，鎳之溶出效率約為 64%；最後在 3 個水力停留時間 (30 天) 之反應時間後，鎳之溶出效率則略上升為 70%。而在植種量為 20% 之實驗中發現，在經過 10、20 及 30 天之連續操作後，底泥中鎳之溶出效率分別為 38%、37% 及 37%。由以上可知，底泥中鎳之溶出效率受到植種量之影響情形亦相同於銅與鋅。圖 18 為不同植種量之條件下，連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之變化。由圖中可以發現，在經 30 天之反應時間 (3 x HRT) 後，底泥中鉻之溶出效率仍低於 6%。另外，當植種量增加至 20% 時，底泥中鉻之溶出效率亦沒有明顯之增加情形。

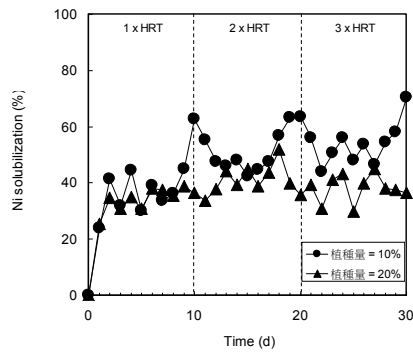


圖 17. 植種量對生物溶出程序中鎳溶出效率之影響

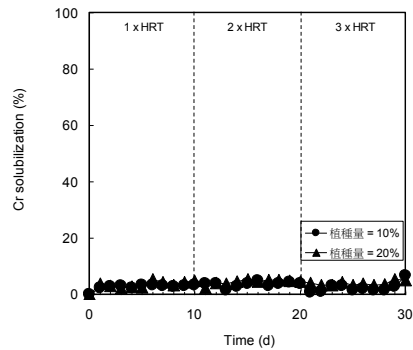


圖 18. 植種量對連續式生物溶出程序中鉻溶出效率之影響

(三) 零價鐵處理金屬廢液操作參數之最佳化

在零價鐵處理混合金屬廢液之實驗中，主要設定零價鐵添加量與初始濃度為主要之操作參數，並以實驗設計之中央合成設計法 (CCD) 搭配反應曲面法 (RSM)，來評估此二項參數，對零價鐵處理混合金屬廢液實驗中重金屬去除效率之影響。若將中央合成設計法中各組實驗結果利用統計軟體 MINITAB 分析後，則可以得到各重金屬去除效率之反應曲面或等高線圖。圖 19 為零價鐵處理混合金屬廢液實驗中銅去除效率之等高線圖，從圖中可在試驗範圍內推算出任一試驗點中銅之去除效率。而從等高線變化之幅度可歸納出零價鐵添加量對於混合廢液中銅去除效率之影響程度較初始濃度來得顯著，也就是隨著反應系統中零價鐵添加量之增加，廢液中銅之去除效率會明顯受到影響；初始濃度之改變對銅去除效率之影響程度則較小。由圖中可以發現，由混合廢液中銅去除效率之較佳值範圍，可找出最適之操作範圍，只要將零價鐵添加量控制在 10~20 g/L 且初始濃度設定在 3 mg/L~10 mg/L 之間時，銅之去除率即可約可達到 98% 以上。而當零價鐵添加量設定為 14.5 g/L 且初始濃度設定為 8 mg/L 時，混合廢液中銅之去除效率即可以達最大值 100%。圖 20 至圖 22 為零價鐵處理混合金屬廢液實驗中鋅、鎳及鉻去除效率之等高線圖。從等高線變化之幅度亦可看出零價鐵添加量對鉻去除率之影響程度較初始濃度來得明顯 (圖 22)，其結果與銅之情形相類似。意即混合廢液中鉻之去除

效率隨著反應系統中零價鐵添加量增加，而呈現明顯幅度之增加；而當改變初始濃度時對廢液中鉻去除率之影響程度則較不明顯。另一方面，混合廢液中鋅與鎳之去除效率受到零價鐵添加量之影響程度則與初始濃度相類似 (圖 20 及圖 21)。從圖 20 至圖 22 中尋找鋅、鎳及鉻去除效率較合適之操作範圍時可發現，將零價鐵添加量同樣控制在 10~20 g/L 而且重金屬初始濃度設定在：鋅 7 mg/L~20 mg/L、鎳 2 mg/L~4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L~1 mg/L 之區間時，鋅、鎳及鉻分別可達到 20%、25% 及 90% 以上之去除效率。另外，在零價鐵添加量設定為 18 g/L 且初始濃度設定為 6 mg/L 時，廢液中鋅之去除效率即可以達最高值 60%；零價鐵添加量為 13.5 g/L 且初始濃度設定為 1.8 mg/L 時，廢液中鎳之最高去除效率為 30%；零價鐵添加量為 12 g/L 及初始濃度設定為 0.8 mg/L 時，廢液中鉻之最大去除效率為 100%。

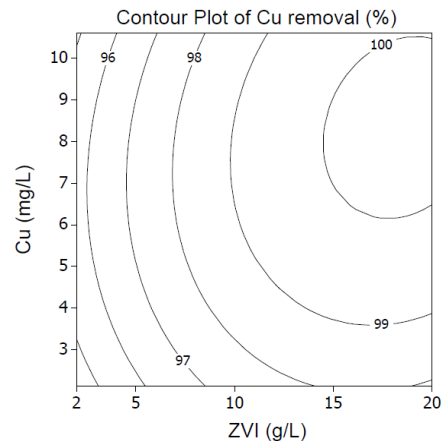


圖 19. 零價鐵處理金屬廢液中銅去除效率之等高線圖

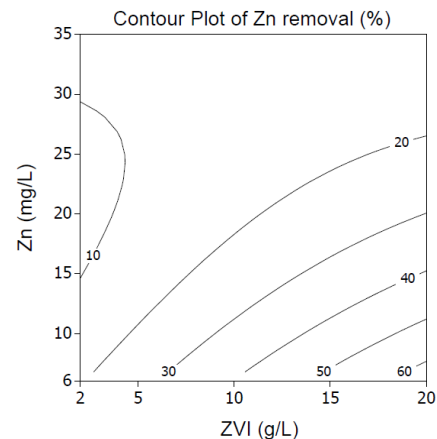


圖 20. 零價鐵處理金屬廢液中鋅去除效率之等高線圖

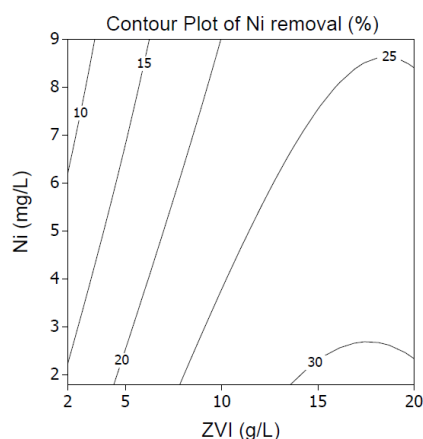


圖 21 零價鐵處理金屬廢液中鎳去除效率之等高線圖

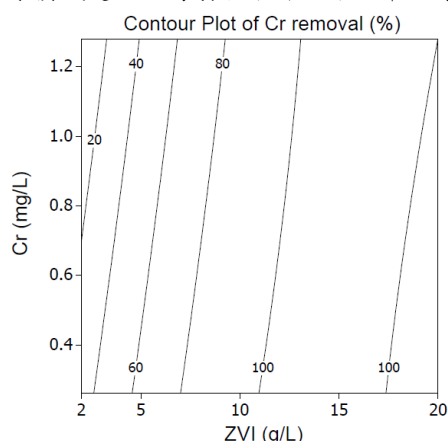


圖 22 零價鐵處理金屬廢液中鉻去除效率之等高線圖

五、結論

在連續式生物溶出程序之操作過程中，當水力停留時間增加時，反應槽中之處理負荷降低，硫氧化菌之活性較佳，使得底泥中有較高之重金屬溶出效率。當水力停留時間設定為 10 天時，在連續式生物溶出程序中銅、鋅及鎳之溶出效率最高可以達到 52%~60%、60%~70% 與 62%~70%，而鉻並無明顯之溶出效率。同時，底泥中重金屬溶出效率大小次序為鋅>鎳>銅>鉻。在連續式生物溶出程序中，增加植種量可能造成反應槽中微生物之活性降低，進而導致底泥中重金屬之溶出效率並無有效提昇之情形。零價鐵能快速地與生物溶出程序之混合廢液中的重金屬進行反應，於短時間內即可達到不錯之去除效果，對於生物溶出程序產生之混合金屬廢液能提供另一個處理技術。由實驗設計之結果可知，本研究之零價鐵處理金屬混合廢液實驗中，零價鐵添加量之最佳操作值應設定為 10~20 g/L，而重金屬初始濃度分別設定於銅 3 mg/L~10 mg/L；鋅 7 mg/L~20 mg/L；鎳 2 mg/L~4 mg/L 及鉻 0.3 mg/L~1 mg/L 之間時，混合廢液中銅、鋅、鎳及鉻分別有 98%、20%、25% 及 90% 以上之去除效率。

六、參考文獻

- [1]. Morillo J, Usero J and Gracia I (2004) *Chemosphere* 55:431-442.
- [2]. Beck AJ and Sanudo-Wilhelmy SA (2007) *Environ Sci Technol* 41:6103-6108.
- [3]. Owens PN, Batalla RJ, Collins AJ, Gomez B, Hicks DM, Horowitz AJ, Kondolf GM, Marden M, Page MJ, Peacock DH, Petticrew EL, Salomons W and Trustrum NA (2005) *River Res Appl* 21: 693-717.
- [4]. Kim IS, Lee JU and Jang A (2005) *J Chem Technol Biotechnol* 80:1339-1348.
- [5]. Liu YG, Zhou M, Zeng GM, Wang X, Li X, Fan T and Xu WH (2008) *Bioresour Technol* 9:4124-4129.
- [6]. Xiang L, Chan LC and Wong JWC (2000) *Chemosphere* 41:283-287.
- [7]. Chen SY and Lin JG (2001) *Chemosphere* 44:1093-1102.
- [8]. Chen SY and Lin PL (2010) *Sep Purif Technol* 71:178-185.
- [9]. Choe S, Chang YY, Hwang KY and Khim J (2000) *Chemosphere* 41:1307-1311.
- [10]. Wilkin RT and McNeil MS (2003) *Chemosphere* 53:715-725.
- [11]. Rangsviek R and Jekel MR (2005) *Water Res* 39:4153-4163.
- [12]. Bartzas C, Komnitsas K and Paspaliaris I (2006) *Miner Eng* 19:505-514.

實場底泥污染物生物有效性評估及其在健康風險評估之應用

Bioavailability of Contaminants in Sediments and its Implementation in Health Risk Assessment

胡慶祥* (C.-S. Hwu) 黃霆晏 (T.-Y. Huang)

弘光科技大學環境與安全衛生工程系

(Department of Safety, Health and Environmental Engineering, Hungkuang University)

*Email: cshwu@sunrise.hk.edu.tw

一、摘要

民國 99 年「土壤及地下水污染整治法」修正，將底泥納入法規管制，但在健康風險評估方面，底泥尚未如同土壤及地下水污染場址有「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引（95 年公告）」可資遵行^(註)，惟依 99 年環保署規定，有關底泥之健康風險評估準用前述「評析方法及撰寫指引」辦理，而其所述之層次性健康風險評估中，暴露劑量大多採用污染物最大濃度(全量萃取)計算，如此雖較具保守性但可能高估風險，因為在污染場址實際環境介質中，污染物對生物受體的真實暴露劑量(actual exposure)低於污染物在環境介質中的全量。生物有效性(bioavailability)為化學物質可被生物有效接觸利用的特性，本研究證實可加以量化並推定為環境污染物對生物受體的真實暴露劑量，進而合理化風險評估，落實「土污法」中關於健康風險評估的立法意旨並達成底泥管理的政策目標。(註:「底泥環境影響與健康風險、技術及經濟效益評估方法及撰寫指引」於 102 年 7 月 15 日公告)

關鍵詞：生物有效性、底泥、污染物、真實暴露量、風險評估

Abstract

Amendments of Soil and Groundwater Pollution Remediation Act were promulgated on February 3, 2010, in which sediment pollution is regulated. In this Act the Evaluation Methods and Writing Guidelines on Health Risk Assessment of Soil and Groundwater Pollution Sites (April 26, 2006) do not directly apply to sediment. However, the Evaluation Methods can be implemented to sediment, according to Transitional Enforcement Directions Governing the Soil and Groundwater Pollution Remediation Act after Amendment and Promulgation (May 5, 2010). Therefore, health risk assessment of sediment can be performed accordingly. The Evaluation Methods adopt a tiered health risk assessment and the highest pollutant concentrations are counted in exposure assessment,

leading to conservative yet overestimated risks. In other words, the overestimated exposure during health risk assessment will result in a remediation goal too low to be accomplished. Bioavailability is characterized as the availability of chemicals to microbial degradation. Bioavailability of a chemical can be measured and regarded as actual exposure concentration. Presence in the matrix of a contaminated site, pollutants are with the actual exposure concentrations lower than their total concentrations extracted by the exhaustive extraction method indicated in regulations. The exhaustive extraction method poses a concern of overestimation on exposure. Also this study found that optimal bioavailability measurement for the sediment pollutants could be established, through which actual exposure concentrations of contaminants in sediment has been obtained.

Keywords: Bioavailability; Sediment; Contaminant; Actual Exposure; Risk Assessment

二、緣由與目的

底泥常是污染物質在水體中的最終歸宿，當污染物濃度過高或污染物透過食物鏈的生物累積效應，對於生態環境與人類健康將具有一定程度的風險(Cuyper, 2001; Benedetti et al., 2012)。相較於土壤及地下水而言，底泥之地理分佈與影響範圍甚廣、污染來源甚多、污染物種類甚雜，以致於在管制與管理上皆面臨鉅大的考驗。民國 89 年 2 月 2 日「土污法」公佈施行，針對「土污法」執行 10 年所面臨之問題及需要，參考國外相關法規最新發展，做適當檢討及因應，於 99 年 2 月 3 日修正通過全文共計八章 57 條，此次修正明文將底泥納入管制，使得場址污染管理更趨完備。

雖然 99 年新修訂「土污法」列有底泥健康風險評估的相關條文，但是迄 102 年 7 月 15 日，底泥並未如同土壤及地下水污染場址有「土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引（95 年 4 月 26 日）」可資遵循適用，惟依環保署「土壤及地下水污染整治法修正公布施行後過渡時期執行要點（99 年 5 月 5 日）」第 5 點之規定：

「本法第十二條第五項有關底泥之環境影響與健康風險評估方法、技術及經濟效益評估方法公告前，環境影響與健康風險評估作業可依據現行『土壤及地下水污染場址健康風險評估評析方法及撰寫指引』、『美國材料試驗協會』(ASTM)之健康與生態風險評估相關準則、美國環保署之人體健康與生態風險評估相關指引或中央主管機關核可之方法進行。」

根據「估評析方法及撰寫指引」，健康風險評估評析方法有四個步驟與三個層次(tier)。第三個步驟即暴露評估，為依照場址概念模式中的暴露途徑與場址之地質水文特性，選擇適宜的宿命傳輸模式，以估計污染物於環境介質中流佈的情形，及污染物最後與受體接觸時的濃度，再以此濃度來計算受體吸收污染物的劑量，稱為暴露劑量。對於暴露劑量的估計，一般採「合理的最大暴露」(reasonable maximum exposure, RME)的原則，不過實務上為了避免低估風險而採取較為保守的作法，常常過於偏向「最大暴露」而忽略「合理」。造成此一偏頗的一個主要可能原因是，目前環境檢驗對於場址污染物的法規標準檢測方法，是採用分析化學上所謂竭盡全量萃取(exhaustive extraction)的方法，如索式萃取法與超音波萃取法，如此一來，量測到的量(檢出量)通常十分接近進入土壤、底泥、地下水中污染物的總量(圖1)，此檢出量又被用來作為最大暴露量的計算基礎(也就是層次性健康風險評估暴露評估中所採行的「現場測得最大濃度」)。

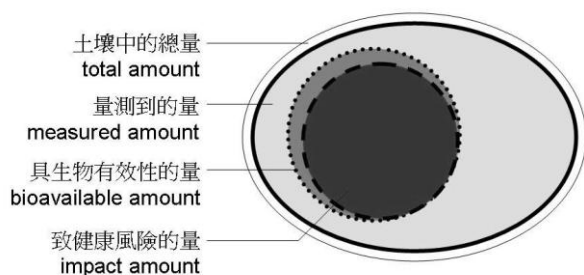


圖1 污染物在土壤中存在量與分布關係示意。圖形所佔比例非為固定。

然而，任何污染物一旦進入地表下環境，不論其途徑為何，必定會受到不同環境因子(例如溫度)、微生物作用(例如分解、吸附、吸收)與環境介質成分及質地(例如分配進入土壤有機質與吸附於土壤顆粒微孔隙表面)的影響，而在濃度甚至結構上有了改變，成為生物可利用之生物有效量(圖1之bioavailable amount)與生物無法利用之量(圖1非屬bioavailable amount者)兩大部分，因此，污染物是否仍以原濃度及狀態進入生物受體而對生態造成風險或導致人類健康風險，頗值商

權。近年研究發現，土壤中的有機化合物或被吸附於奈米尺度的超微孔隙(nanopores)表面，或強烈分配於土壤天然有機膠質成分(soot)中，非但無法被微米尺度的土壤微生物所利用，對於大型生物受體如人類而言，除非大量吞食土壤，否則可暴露量並非等同於污染物總量，如果自然環境沒有劇烈轉變，中短期(三十年)內的暴露風險都是極微的(Reid et al., 2000; NRC, 2003)。易言之，在實際進行健康風險評估的作業中，前述之層次性健康風險評估，暴露劑量大多採用污染物最大濃度計算，如此雖較具保守性但可能高估風險。

生物有效性(bioavailability)即為描述污染物在環境中對生物受體的真實暴露量，美國國家研究委員會(National Research Council, NRC)羅列了23個bioavailability的不同定義，並將生物有效性過程(bioavailability processes)定義為：「一種物理、化學及生物的個別交互反應過程，此過程決定了動、植物對於土壤及底泥有關化學物質的暴露程度」。NRC指出，生物有效性之考量實為風險評估之一部分，不但可增加評估之準確度，也可使整治目標更為合理可行，因此在風險溝通的過程中，並不會造成特別的困難(NRC, 2003)。對於微生物降解土壤、底泥及地下水中污染物的觀念而言，目前普遍認為污染物須為自由溶解態(freely dissolved)，微生物才能藉由酵素活性與生理作用而分解溶解於水相的污染物(Miller and Alexander, 1991)。因此相較於上述的定義，本研究參照Hendriks (2003)，將生物有效性定義為「污染物在有限時間內能進入水相且能為微生物分解的部分(the fraction of pollutants that can enter the water phase within a limited timeframe to degradation by a microbe)」。

國外有許多研究團隊進行生物有效性定量評估方法之開發，較居前瞻地位的有荷蘭、英國和美國。其中美國Alexander教授之研究團隊針對此領域的研究已超過20年，但由於其發展之方法皆利用有機溶劑(主要有丁醇等)進行萃取，兩者之相關性雖然頗佳，但所需耗費有機溶劑的經費以及未來殘留有機廢液的處理費用與衍生的二次污染問題都並非環保領域所樂見之事。有鑑於此，目前許多兼具便利、環保的定量方法紛紛被開發應用，例如hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)(Reid et al., 2000a; Cuypers et al., 2002; Khan et al., 2012)、solid-phase microextraction (SPME)(Hendriks, 2003; van der Wal et al., 2004a & 2004b; Mehler et al., 2011)、C18 empore disks (Krauss and Wilcke, 2001)以及XAD-resin (Lei et al., 2004)等等，本實驗室過去曾對土壤生物有效性定量方法做了初步比較，認為SPME方法較具有底泥/土壤風險評估上的可應用性(Hwu and Grotenhuis, 2003; 胡等, 2008)。

如同前述，目前已有許多研究將 SPME 拓展至各領域，而在生物有效性定量評估方法方面，相對之下僅有少數國外如荷蘭學者進行，且研究方向大多連結生態毒理試驗進行生態風險評估，例如運用於預測土壤中環節動物如蚯蚓的生物累積量 (van der Wal et al., 2004a & 2004b)，而實際運用於評估實場受污染底泥的生物有效性評估方法相對較少。

三、結果與討論

生物有效性為化學物質可被生物有效接觸利用的特性，可藉生物有效性方法加以量化並推定為環境污染物對生物受體的真實暴露劑量，納入健康風險評估作業中。本研究證實，在污染場址實際環境介質內，污染物對生物受體的真實暴露劑量低於污染物的全量，亦即目前法規規定的全量萃取方法有高估暴露劑量之虞；易言之，依據土污法第 24 條以健康風險評估結果提出整治目標時，將可能因暴露評估後之風險評定過高，導致整治目標值設定過低而難以實踐。

本研究首先分析國外將生物有效性與健康風險評估連結應用的相關文獻，將具有重要代表性的美國及荷蘭文獻彙整如表 1。1995 年美國 Alexander 教授發表的 “How toxic are toxic chemicals in soils?” 堪稱為此連結應用的濫觴，有振聳發聵之效。政府研究機構中，美國國家環境政策研究所 (NEPI)、國家研究委員會 (NRC) 和荷蘭國家公共衛生暨環境研究所 (RIVM) 也相繼投入研究並陸續發表重要進展，凸顯了此概念的重要性。

表 2. 關於將生物有效性概念落實於風險評估中的重要立論進程

論 述 重 點	代表文獻
以全量萃取所得到的污染物濃度來估算該污染物在環境中的毒性，此作法並非恰當。在水相環境研究所得的半致死濃度不等於在土壤環境中的半致死濃度，不宜直接採用。	Alexander, 1995
污染場址的整治目標可達成性備受質疑。生物有效性的概念被導入場址整治的論辯議題中。	NEPI, 2000
當下土壤環境所測得的毒性不會和未來所測得的相當。許多物化因子影響生物有效性，且污染愈齡久，生物有效性愈低。以法規規定全量耗竭萃取(exhaustive extraction)方法所得之污染總量來量化風險，易導致風險高估。	Alexander, 2000
NRC 專家委員會歷經兩年審慎討論，建議在土壤和底泥管理之中納入生物有效性之應用。加強生物有效性相關研究，建立精確而快速的生物有效性評估方法，凝聚共識修訂土壤污染整治相關管理管制法規。	NRC, 2003
風險評估與場址復育之精進有賴對生物有效性的進一步更佳理解。	Ehlers & Luthy, 2003

層次性風險評估中，第一層次使用預設值，但應於第二和第三層次的風險評估中將生物有效性方法納入參採。相較於生物有效之量，總量概念在場址專一性的風險評估中顯得不切實際。

全面評估驗證各種生物有效性量化方法之法規適用性。應將生物有效性方法在管制法規架構中予以落實。

若干生物有效性方法成為荷蘭土壤污染風險評估政策架構中，並且作為第二及第三層次風險評估的工具。例如以 0.01 M CaCl₂ 所萃取得到之量代表重金屬污染物之真實暴露量。又如以 solid-phase microextraction (SPME) 所萃取得到之量代表有機污染物之真實暴露量

由於國外如荷蘭潛在整治場址高達 258,000 個 (Versluijs et al., 2007)，調查、整治費用與時程不可計數，對於土地永續開發利用造成窒礙。於是針對如何將生物有效性觀念落實於健康風險評估中，荷蘭 RIVM 與學術界歷經 2 年時間共同研究，並經生物有效性及法制兩方面的專家會議討論，於 2009 年提出 Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory frame work 報告，建議篩選較成熟的生物有效性定量方法作為暴露評估之用 (RIVM, 2009)。2012 年 6 月，RIVM 的 Swartjes 等研究人員在 Science of the Total Environmemnt 期刊上確認了前述 2009 年 RIVM 報告中所提出有關生物有效性定量方法的標準步驟 (standard procedures)，並接襲了以 SPME 作為第二層次與第三層次暴露評估定量真實暴露濃度的生物有效性量化工具之一，落實以健康風險評估作為污染場址管理的政策工具 (Swartjes et al., 2012)

四、結論

相較於土壤及地下水，底泥清除、處理或整治工程技術可行但經費恐無法負荷，管制與管理上有相當的複雜度與困難度。與國外先進國家相較，我國底泥污染管制與相關整治技術仍屬初始階段，因此亟需借鏡國內外先進技術及方法，以因應底泥納入土污法管制後所衍生之調查、評估及整治技術需求。雖然人類並不至於直接攝食受污染之底泥，但底泥中的污染物卻可能會藉由不同的暴露途徑而間接的進入、危害人體，因此污染底泥的風險評估及整治更加顯得刻不容緩。

作為生物有效性定量方法之一，SPME 能用於預測生物復育的成效，快速準確預知生物分解的最大限度，進而計算污染物在土壤地下水中的殘存量。研究顯示，污染物對生物有效的量 (bioavailable amount) 低於全量萃取方法所得的污染物總量 (total amount)，故可藉由 SPME 方法量化環境污染物對生物受體的真實暴露劑量，進而合理化風險評估，落實「土污法」中關於健康風險評估的立法意旨並達成底泥管理的政策目標。

五、參考文獻

- [1]. 胡慶祥、方柏翔、張高榕 (2008) 受 BTEX 污染土壤生物復育成效之快速評估, 2008 環工年會土壤與地下水研討會, 國立台灣大學環工所, 台北市。
 - [2]. Alexander, M. (1995) How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 29, 2713-2717
 - [3]. Alexander, M. (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4259-4265
 - [4]. Benedetti, M., F. Ciapri, F. Piva, F. Onorati, D. Fattorini, A. Notti, A. Ausili and F. Regoli (2012) A multidisciplinary weight of evidence approach for classifying polluted sediments: Integrating sediment chemistry, bioavailability, biomarkers responses and bioassays. *Environ. Intl.* 38, 17-28
 - [5]. Cuypers, C. (2001) Bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Sediments. PhD Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands
 - [6]. Cuypers, C., T. Pancras, T. Grotenhuis, and W. Rulkens (2002) The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere.* 46, 1235-1245
 - [7]. Ehlers, L.J. and Luthy, R.G. (2003) Contaminant bioavailability in soil and sediment: Improving risk assessment and remediation rests on better understanding bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 37, 295-302
 - [8]. Hendriks, J. (2003) Possible Application of Solid Phase Micro Extraction for Determination of Pesticide Availability in Sediment. PhD Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands
 - [9]. Hwu, C.-S. and Grotenhuis, T. (2003) Assessing bioavailability of petroleum hydrocarbons in contaminated soils and sediments. 2003 環工年會土壤與地下水研討會, 國立中興大學, 台中市
 - [10]. Khan, M.I., S.A. Cheema, C. Shen, C. Zhang, X. Tang, J. Shi, X. Chen, J. Park and Y. Chen (2012) Assessment of phenanthrene bioavailability in aged and unaged soils by mild extraction. *Environ. Monit. Assess.* 184, 549-559
 - [11]. Krauss, M. and W. Wilcke (2001) Biomimetic extraction of PAHs and PCBs from soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3931-3935
 - [12]. Lei, L., M. T. Suidan, A. P. Khodadoust, and H. H. Tabak (2004) Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1786-1793
 - [13]. Mehler, W.T., H. Li, J. Pang, B. Sun, M.J. Lydy and J. You (2011) Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in sediment with different particle-size distributions. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 74-82
 - [14]. Miller, M. E. and M. Alexander (1991) Kinetics of bacterial degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension. *Environ. Sci. Technol.* 25, 240-245
 - [15]. NEPI (2000) Assessing the Bioavailability of Organic Chemicals in Soil for Use in Human Health Risk Assessments. National Environmental Policy Institute, Bioavailability Policy Project Phase II, Organics Task Force Report, Fall 2000, Washington, DC
 - [16]. NRC (2003) Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications, National Academic Press: Washington, DC
 - [17]. Reid, B.J., J.D. Stokes, K.C. Jones, and K.T. Semple (2000a) Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3174-3179
 - [18]. Reid, B. J., K. C. Jones, and K. T. Semple (2000b) Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution.* 108, 103-112
 - [19]. RIVM (2006) Ecological Risk Assessment of Contaminated Land: Decision support for site specific investigations. Report 711701047, Bilthoven, the Netherlands
 - [20]. RIVM (2009) Towards Implementation of Bioavailability Measurements in the Dutch Regulatory Framework. Report 711701084, Bilthoven, the Netherlands
 - [21]. Swartjes, F.A., Rutgers, M., Lijzen, J.P.A., Janssen, P.J.C.M., Otte, P.F., Wintersen, A., Brand, E. and Postuma, L. (2012) State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. *Science of the Total Environment* 427-428, 1-10
 - [22]. van der Wal, L., C. A. M. V. Gestel, and J. L. M. Hermens (2004a) Solid phase microextraction as a tool to predict internal concentrations of soil contaminants in terrestrial organisms after exposure to a laboratory standard soil. *Chemosphere.* 54, 561-568
 - [23]. van der Wal, L., T. Jager, R. H. L. J. Fleuren, A. Barendregt, T. L. Sinnige, and C. A. M. Hermens (2004b) Solid-phase micro extraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4842-4848
 - [24]. Versluijs, C.W., Mulder, H.F.M.M., Van Wijnen, H.J. and Van den Broek, H.H. (2007) Soil Remediation in Areas with Political Priorities. RIVM Report 607700001, Bilthoven, the Netherlands
- [本計畫部分研究成果已獲環保署同意申請專利(民國 102 年 10 月 4 日環署土字第 1020086095 號函), 相關內容未於本文揭露]

備忘録

備忘録

[illegible]

備忘録