

調 查

調查工具或技術

整 治

污染的整治復育

評 估

政策管理或風險評估

底 泥

管理及調查整治技術



土壤及地下水年度盛會

成果發表會

會 議 手 冊



行政院環境保護署
Environmental Protection Administration
Executive Yuan, R.O.C. (Taiwan)

103.11.24 ▶ 11.25

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

成果發表會 會議注意事項

一、會議期間

1. 手機禮貌：請尊重講座及其他聆聽者，會場內請將您的手機關機或設定為無聲震動模式，如需使用或接聽電話，請至會場外，避免打擾他人。
2. 論文集：可上網（<http://sgw.epa.gov.tw/subsidy/>）或掃描論文集封面 QR Code 下載，引用請依智慧財產相關規定辦理。
3. 成果發表會問卷：您的意見與指導將提供我們改進方向，歡迎將您的寶貴意見回饋給我們，於中場休息、午餐或簽退時將問卷交給服務台工作人員，感謝您的配合。（成果發表會問卷調查及海報論文票選問卷）

二、用餐

1. 上午報到時發給當日午餐便當餐券，敬請當日確實辦理報到。
2. 展場會議室（402 室）內禁止飲食，敬請配合，謝謝。
3. 午餐：請持餐卷領取餐盒，簡報會議室（401 室）內可用餐，請保持清潔。
4. 用餐完畢請將餐盒、廚餘與垃圾，分別置放在分類籃（桶）內。
5. 用餐如需交談，請降低您的音量，避免影響他人。

三、學習時數

1. 需要任一訓練學習時數者，請務必親自全程參與並配合簽到（以天為單位），事後不予以補辦。
2. 全程出席會議可獲「公務人員學習時數」6 小時／天、「環境教育時數」6 小時／天、「土壤污染評估調查人員訓練時數」6 小時／天。
3. 會議上、下午均須簽到簽退，課程開始前 30 分鐘進行簽到及資料領取，課程結束進行簽退，未依規定簽到、退者，恕無法給予學習認證時數。
4. 登陸時數須以簽名單上有簽到、簽退為採計依據。

四、一般事項

1. 個人財物、貴重物品請隨身攜帶保管。
 2. 如有問題可向現場工作人員反映，工作人員將竭誠提供適切協助。
-

五、海報論文(poster papers)票選問卷說明

親愛的與會貴賓，您好，感謝您撥冗參加「103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」，本次海報論文邀集了環保署歷年補助計畫共同參展。為推廣補助計畫之經驗及成果，以票選方式擇定出成果豐碩之海報論文，預期藉由技術交流、經驗分享與成果評比，頒發紀念品予優秀的執行單位以茲鼓勵。海報論文則依補助計畫研究類別區分成四組競賽，每組取得分數最高之前2名頒贈禮品。

在瀏覽了各計畫發表的成果後，您是否覺得對補助研究與模場試驗專案成果有更深入的認識了呢？其中，是否有令您印象深刻的海報論文展品？您手中的票選問卷就是決定競賽結果的關鍵，請把握機會為自己喜愛的展品投下您神聖的一票。本次票選分為四大主題，包括評估類、整治類、調查類以及底泥類，評分方式以總分100分計，分別依專家學者、產業界及一般民眾三種身分類型進行評分，票選及計分排序方式如下：

1. **專家學者問卷**：每位計畫主持人於各主題區可投3票，超過3票者，取編號前3名計算。(本項評分佔50分)
2. **產業界問卷**：每位環保產業相關公司人員於各主題區可投2票，超過2票者，取編號前2名計算。(本項評分佔30分)
3. **一般民眾問卷**：每位與會民眾於各主題區可投2票，超過2票者，取編號前2名計算。(本項評分佔20分)

問卷總分相同時，則依序比較專家學者票數 → 產業界票數 → 一般民眾票數

請於各主題中勾選您認為最具實用性、創新性與技術前瞻性的計畫，並提供您寶貴的意見，以作為我們未來持續精進的目標，再次感謝您的參與！

※ 請於問卷填妥後交給服務處工作人員，感謝您的意見回饋 ※

優選海報頒獎典禮將於103年11月25日下午02:40舉行，請各位貴賓共襄盛舉參與頒獎盛典，為提升國內土水之技術而竭盡心力投入研究與試驗的計畫執行單位喝采與肯定！

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

成果發表會 議程表

103 年 11 月 24 日 第一天		
時 間	議 程	主持人/演講人
08:00-09:00	報到及領取資料	—
09:00-09:30	開幕式	—
09:30-09:40	長官致詞	蔡鴻德 執行秘書
09:40-11:20 【評估類】成果報告		
09:40-10:00	建立台灣褐地評估資料庫暨研擬褐地再開發機制	國立臺灣大學 環境工程學研究所 馬鴻文
10:00-10:20	土壤及地下水污染整治與再開發對周邊不動產價格與租稅收益影響之探討	中國文化大學 土地資源學系 李家儂
10:20-10:40 【中場休息/茶點/意見交流/成果導覽】		
10:40-11:00	維生素 C 還原降解火炸藥污染物-以硝基苯為例之翻土混合工法應用評估	國立中興大學 環境工程學系 梁振儒
11:00-11:20	利用鐵鋁複合金屬反應牆去除地下水污染物之廠型規模管柱測試評估計畫	國立高雄大學 土木與環境工程學系 連興隆
11:20-16:00 【底泥類】成果報告		
11:20-11:40	利用細菌生物感測器快速篩測底泥及地下水現場污染物	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 廖秀娟
11:40-12:00	北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷的分佈型態之研究	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 張尊國
12:00-12:50 【午餐】		
12:50-13:20 【402 展覽館導覽產學交流】		
13:20-13:40	運用地層剖面儀進行河口底泥物理性質之空間變異研究	國立台灣大學 海洋研究所 黃千芬
13:40-14:00	現場底泥電學性質感測貫入器研發	國立交通大學 防災與水環境研究中心 林志平 (鍾志忠 代理)
14:00-14:20	二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(第四年-鄰苯二甲酸酯塑化劑污染底泥之快速檢測與模場試驗)	國立中興大學 環境工程學系 張書奇
14:20-14:40	建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究	崑山科技大學 環境工程系所 高年信
14:40-15:00 【中場休息/茶點/意見交流/成果導覽】		
15:00-15:20	典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發	國立中山大學 新興污染物研究中心 楊金鐘
15:20-15:40	底泥有機污染物生物有效性評估及應用	弘光科技大學 環境與安全衛生工程系 胡慶祥
15:40-16:00	建立生物畜養系統評估水生生物對底泥毒性污染物質之生物累積及濃縮潛能	國立海洋生物博物館 柯風溪 (柯廷華 代理)
16:00-17:00 【調查類】成果報告		
16:00-16:20	應用雙色冷光提升戴奧辛生物快速篩選技術於土壤污染模場試驗先行評估計畫	國立屏東科技大學 環境工程與科學系 趙浩然
16:20-16:40	以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯之先期研究	國立屏東科技大學 環境工程與科學系 陳冠中 (王裕翔 代理)

103 年 11 月 24 日 第一天		
時 間	議 程	主持人/演講人
16:40-17:00	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
17:00	【賦 歸】	

103 年 11 月 25 日 第二天		
時 間	議 程	主持人/演講人
08:30-09:00	報到及領取資料	—
09:00-14:40 【整治類】成果報告		
09:00-09:20	同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發 (第二階段)	國立中央大學 環境工程研究所 張木彬
09:20-09:40	地下水中含氯有機污染物厭氧生物整治	國立中央大學 生命科學系 陳師慶
09:40-10:00	環境污染保險之需求與願付價值	健行科技大學 財務金融系所 曾真真
10:00-10:20	廢機油污染場址之綠色整治與優良本土復育樹種之篩選	大仁科技大學 環境與職業安全衛生系 李芳胤
10:20-10:40 【中場休息／茶點／意見交流／成果導覽】		
10:40-11:00	利用奈米零價鐵微粒去除 DNAPLs 含氯有機污染物之技術研發及地下水污染場址整治工程評估	元智大學 化學工程與材料科學學系 林錕松
11:00-11:20	以長效型氧化劑結合生物復育試驗整治受三氯乙烯之地下水:整治列車成效及對場址影響綜合評估	國立暨南國際大學 土木工程學系 陳谷汎
11:20-11:40	利用微生物呼吸試驗探討生物通氣法對柴油污染土壤復育之成效	朝陽科技大學 環境工程與管理系所 劉敏信
11:40-12:00	封隔型雙負壓浮油回收系統於油品洩漏場址的運用	崑山科技大學 環境工程系所 吳庭年
12:00-12:50 【午餐】		
12:50-13:20 【402 展覽館導覽產學交流】		
13:20-13:40	利用耐鹽嗜油菌與微生物富集技術強化石油碳氫化合物污染土壤之生物復育	嘉南藥理大學 環境工程與科學系 張家源
13:40-14:00	緩釋型類芬頓綠色工程材料之研發與應用	財團法人成大研究發展基金會 環境研究中心 盧幸成
14:00-14:20	汽油污染場址之化學指紋鑑定研究	國立高雄師範大學 生物科技系(所) 陳士賢
14:20-14:40 【中場休息/茶點/意見交流/成果導覽】		
14:40-15:00 【優選之參展海報頒獎】		
15:00-16:00 【國際研討會暨環境展導覽】		
16:00	【賦 歸】	

103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案

成果發表會 會議手冊目錄

調查類一

汽油污染場址之化學指紋鑑定研究	陳士賢	1
Evaluation of Chemical Fingerprinting of Gasoline Contaminated		
應用雙色冷光提升戴奧辛生物快速篩選技術於土壤污染模場試驗先行評估計畫	趙浩然	7
Using dual luciferase to increase the stability and sensitivity for screening dioxin samples in Ad-DR bioassay		

整治類一

封隔型雙負壓浮油回收系統於油品洩漏場址的運用	吳庭年	13
The application of dual-vacuum packer-type free product recovery system at a site contaminated with oil leakage		
廢機油污染場址之綠色整治與優良本土復育樹種之篩選	李芳胤	19
Green remediation of used-motor oil contaminated site and assessment of native remediation plants		
利用奈米零價鐵微粒去除 DNAPLs 含氯有機污染物之技術研發及地下水污染場址 整治工程評估	林錕松	26
Technical Development for Decontamination of DNAPLs Chlorinated-contained Organics by Zero-Valent Iron Nanoparticles and Evaluation for In-situ Remediation on Groundwater Contaminated Sites		
同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發(第二階段).....	張木彬	33
Integrated Approach for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury in Contaminated Soil (the 2nd stage)		
利用耐鹽嗜油菌與微生物富集技術強化石油碳氫化合物污染土壤之生物復育	張家源	40
Application of salt-tolerant oil-degrading bacteria and microorganism enhancement technology on bioremediation of petroleum-hydrocarbon		
維生素 C 還原降解火炸藥污染物-以硝基苯為例之翻土混合工法應用評估	梁振儒	46
Vitamin C reductive degradation of explosive contaminants - Evaluation of soil mixing technique using nitrobenzene as a model compound		
以長效型氧化劑結合生物復育試驗整治受三氯乙烯之地下水:整治列車成效及對場 址影響綜合評估	陳谷汎	52
Remediation of trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater by using a long-acting oxidant coupled with anaerobic bioremediation reagents: a comprehensive evaluation on the effectiveness and impacts of the treatment train		

以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯之先期研究	陳冠中	59
A preliminary study of an innovative photocatalytic technology in the treatment of groundwater containing trichloroethylene		
地下水中含氯有機污染物厭氧生物整治	陳師慶	65
Anaerobic bioremediation in chloroethene and its reductive compounds-contaminated groundwater from Tainan		
利用微生物呼吸試驗探討生物通氣法對柴油污染土壤復育之成效	劉敏信	71
USING SOIL MICROBIAL RESPIRATION TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF BIOVENTING ON DIESEL CONTAMINATED SOIL		
緩釋型類芬頓綠色工程材料之研發與應用	盧幸成	76
The development and application of Fenton-like green materials in sustained releasing form		

評估類一

土壤及地下水污染整治與再開發對周邊不動產價格與租稅收益影響之探討	李家儂	83
A study on soil and groundwater pollution remediation and redevelopment of the surrounding real estate prices and tax revenue impact		
建立台灣褐地評估資料庫暨研擬褐地再開發機制	馬鴻文	90
Establish the assessment database and the re-development mechanism of the brownfields in Taiwan		
利用鐵鋁複合金屬反應牆去除地下水污染物之廠型規模管柱測試評估計畫	連興隆	97
Using Pilot Scale Column Modules to Evaluate the Groundwater Remediation Performance by Bimetallic Aluminum – Iron Based Permeable Reactive Barrier		
環境污染保險之需求與願付價值	曾真真	103
The Demand of Environmental Insurance and Willingness to Pay		

底泥類一

現場底泥電學性質感測貫入器研發	林志平	109
Development of a field penetrometer for measurements of sediment electrical properties		
建立生物畜養系統評估水生生物對底泥毒性污染物質之生物累積及濃縮潛能	柯風溪	117
Assess bioaccumulation and potential of toxic contaminants in sediments to aquatic biota by using mesocosm system		
底泥有機污染物生物有效性評估及應用	胡慶祥	122
Assessment and Application of Bioavailability of Organic Contaminants in Sediments		
建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究	高年信	128
Developing a Biomarker Screening Technology to Identify the Possible Sources of Oily Pollutants in Harbor Sediments		

二仁溪污染底泥整治模場試驗計畫(第四年-鄰苯二甲酸酯塑化劑污染底泥之快速 檢測與模場試驗	張書奇	135
Rapid detection and remediation of phthalate ester-contaminated river sediments		
北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷的分佈型態之研究	張尊國	144
Study the characteristics of As in sediments with different size fraction from hot spring area of Huang Gang Creek, Beitou		
運用地層剖面儀進行河口底泥物理性質之空間變異研究	黃千芬	149
APPLICATION OF SUBBOTTOM PROFILER ON PROBING HORIZONTAL VARIATIONS OF SEDIMENT PHYSICAL PROPERTIES IN RIVER MOUTH AREA		
典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發	楊金鐘	155
Investigation on Occurrence of Emerging Contaminants in Sediment of Dianbao River and Development of a Novel in situ Remediation Technology Thereof		
利用細菌生物感測器快速篩測底泥及地下水現場污染物	廖秀娟	162
Using bacterial biosensors to rapidly detect pollutants in the sediment and groundwater		

調 査 類

汽油污染場址之化學指紋鑑定研究 Evaluation of Chemical Fingerprinting of Gasoline Contaminated Sites

陳士賢¹ Colin S. Chen 郭淑清² Carry Kuo

¹ 國立高雄師範大學

² 台灣檢驗科技股份有限公司

*Email: cschen@nkn.edu.tw

一、中文摘要

本研究探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響持續發展環境鑑識技術在建立汽油油品基本資料庫工作上，除了彙整過去油品相關資料外，並進行來自兩大供應商中油及台亞的汽油及汽油混和柴油基本特性分析，並且建立油品污染鑑識指標化合物及參數。本研究將風化條件分為三種系統，分別進行 180 天之風化實驗，觀察風化作用對 14 項汽油指標化合物之影響，並配合比值參數進行風化作用對參數比值影響之探討。

結果顯示，當風化時間越長，汽油污染土壤其特徵參數 TPH 濃度有逐漸減少的趨勢，原因是汽油中 n-alkanes 較易受風化作用影響，且研究發現由於不同供應商之油品特性不同，中油油品污染土壤較台亞油品污染土壤更容易受風化作用影響。而 GWI 隨著時間皆有遞減的現象，表示低碳數化合物因自然風化作用而有減少的現象，其 CPI 數值亦受影響，因此本研究觀察之 CPI 參數可作為新近污染場址是否為油品污染之參數依據。

針對評估風化過程對汽油化學指紋及鑑識之影響，應用鑑識技術於國內污染場址樣品之洩漏來源鑑別，本計畫結果顯示國內兩間油品供應商汽油中所含化合物比例皆不相同，其中烷基化 naphthalene 之指紋圖譜亦有極大之差異，中油各級汽油中，皆明顯含有 C₀-naphthalene、C₁-naphthalene、C₂-naphthalene 及 C₃-naphthalene，而台亞則僅含有 C₀-naphthalene 及 C₁-naphthalene。各汽油油品其 MNR 比值依據烷基化 naphthalene 進行計算，因此需於烷基化 naphthalene 未受風化作用影響之情況下，方能作為鑑識指標。對於已洩漏很久之汽油污染場址，烷基化 naphthalene 可能已完全降解，因此 MNR 比值無法建立。

將本計畫發展之鑑識技術應用於國內汽油污染場址樣品之洩漏來源鑑別，利用本計畫選用之

各項汽油指標化合物及比值參數進行判識，其結果顯示，樣品 S01 至 S07 為汽油污染土壤，樣品 S08 至 S16 為汽油混合柴油污染土壤，而樣品 S17 則為柴油污染土壤，由烷基化 naphthalenes 比對結果可得知樣品 S02 至 S07 為中油汽油污染，pristane/phytane 比值比對結果顯示，樣品 S08、S09 及 S10 可能為中油汽油混合柴油污染土壤，與樣品 S11、S13、S14、S15、S16、及 S17 為不同煉製過程，而樣品 S01 中成分多數皆已受風化作用影響，導致僅能判別其污染油品種類。比對結果可確認由本計畫及過去計畫所發展及選用特徵因子之應用性，即使油品污染之土壤樣品經過風化作用後，仍可應用此特徵因子比值作為鑑識工具以判定污染油品種類及來源。

關鍵詞：化學指紋、汽油污染場址、污染源辨識

Abstract

The objective of this project is to develop proper chemical analysis methodologies which are feasible to characterize and identify gasoline contaminated sites from environmental forensics prospect. In detail, the following tasks were included: (1) to obtain generic features and chemical composition of gasoline from Chinese Petroleum Company (CPC) and Formosa (FOR), (2) to establish tiered analytical approach, (3) to develop the fingerprinting and data interpretation techniques including protocol of identifying gasoline spill, (4) to evaluate effects of weathering on hydrocarbon fingerprinting, recognition of distribution patterns of petroleum hydrocarbons, fuel type screening and differentiation, and (5) to establish source-specific marker compounds, determination of diagnostic ratios of specific fuel constituents, application of various statistical and numerical analysis tools, and application of other analytical techniques.

Various homologous series of hydrocarbons including volatile and semivolatile range of gasoline hydrocarbons were examined. Each one of these groups of hydrocarbons has a different tolerance to

environmental alternation by evaporation, dissolution, and biodegradation.

For weathering effect studies, change of chemical constituent and biodegradation effect of gasoline contaminated soils are important factors to be considered, especially when there is a prolonged period of weathering processes. Methyl tert butyl ether (MTBE), benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, n-propylbenzene, 1,2,3-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,3-diethylbenzene, 1,2,4,5-tetramethylbenzene and 1,2,3,5-tetramethylbenzene were recognized as indicator compounds in gasoline. Weathering effect onto 14 compounds along with total petroleum hydrocarbon (TPH), carbon preference index (CPI), gasoline weathering index (GWI), benzene+toluene/ethylbenzene+xylenes (B+T/E+X) and methyl naphthalene ratio (MNR) were evaluated.

The study intends to evaluate weathering effects on hydrocarbon fingerprinting and to develop proper chemical analysis methodologies to characterize and identify gasoline contaminated sites from environmental forensics prospect. Composition difference of gasoline products was observed in two major companies. Naphthalene, C₁-naphthalene, C₂-naphthalene, and C₃-naphthalene were detected in all grades of CPC products. However, only C₀-naphthalene and C₁-naphthalene were found in FOR products. With 180 days of weathering effect, such difference was observed. It may be used to discriminate between different samples of gasoline. When CPC gasoline (octane research number 98) exposed to 150 days of weathering effect, it was contributed by partial depletion of C₂-naphthalene. Thus, the impact of weathering effect need to be taken into account for to improve the accuracy of forensic identification.

The potential parameters were evaluated to identify 17 gasoline contaminated soil samples from contaminated sites. Severe weathering effect will make distinguish between two suppliers very difficult. However, for samples contaminated by gasoline and diesel, verification can be performed with parameters generated from diesel fuel contamination. These are the cases observed in this study.

Keywords: Chemical fingerprinting; Gasoline contaminated sites; Source identification

二、緣由與目的

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鑑識技術，是值得研究發展之方向，為彌補此資訊缺口，本計畫研究團隊於去年度優先針對國內常見之柴油油品污染，建立油品污染場址相關的環境鑑識分析技術。

在建立柴油污染指紋資料庫及柴油污染場址鑑識分析技術之後，由於汽油具較高揮發度，同時碳數分布範圍較低(C₄-C₁₄)，其洩漏後在環境中所表現之宿命及傳輸現象與柴油大相逕異，本年度計畫目的為持續發展環境鑑識技術，應用於國內常見之汽油污染場址的污染源判釋，評估汽油污染場址之相關環境鑑識分析技術，並探討風化過程對油品化學指紋特性及鑑識之影響，本計畫首先建立及整合汽油組成成分、物理及化學特性、層析圖譜基本資料庫，並建立汽油油品污染鑑識指標化合物及參數，進一步評析汽油油品污染場址的可行性環境鑑識流程，最後分析風化過程對汽油化學指紋特性及鑑識之影響，以評估汽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

針對國內常見油品產生之土壤及地下水污染，本計畫建立了國內市售汽油之基本資料庫(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鑑識分析技術，並且建立汽油污染鑑識指標化合物及參數，評估風化過程對汽油油品化學指紋及鑑識影響，從而建立汽油污染場址環境鑑識流程。

本研究將風化條件分為三種系統，分別進行180天之風化實驗：一為實驗室製備的汽油污染土壤及汽油混合柴油污染土壤，放置室溫下(25°C)避光且密閉之環境，二為實驗室製備的汽油污染土壤及汽油混合柴油污染土壤，放置室溫下(25°C)避光且開放之環境，三為實驗室製備的汽油污染土壤及汽油混合柴油污染土壤，放置室外平均溫度為24°C且自然光照之環境，同時以不同有機碳含量之污染土壤進行室外實驗，觀察風化作用對methyl tert butyl ether (MTBE)、benzene、toluene、ethylbenzene、m+p-ylene、o-ylene、n-propylbenzene、1,2,3-trimethylbenzene、1,2,4-trimethylbenzene、1,3,5-trimethylbenzene、1,3-diethylbenzene、1,2,4,5-tetramethylbenzene、及1,2,3,5-tetramethylbenzene等14項汽油指標化合物之影響。並配合總石油碳氫化合物濃度(total petroleum hydrocarbon, TPH)、碳優指數(carbon preference index, CPI)、汽油風化指標(gasoline weathering index, GWI)、苯加甲苯對應乙苯加二甲苯比例(benzene+toluene/ethylbenzene+xylenes,

B+T/E+X)、及 methylnaphthalene ratio (MNR) 等參數進行風化作用對參數比值影響之探討。

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，本計畫建立了國內市售汽油之基本資料庫(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鑑識分析技術，並且建立汽油污染污染鑑識指標化合物及參數，評估風化過程對汽油油品質化學指紋及鑑識影響，從而建立汽油污染場址環境鑑識流程。

在建立汽油基本資料庫工作上，除了彙整過去油品相關資料外，並進行汽油(中油及台亞)基本特性分析，進一步利用分布試驗，推估油目標污染物在有機相及水相的分布係數，並比較汽油目標污染物在過去研究與本次研究分布行為的異同。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： $\log K_{fw} = -\log S + 0.764$ ，此汽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，將有助於在汽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汽油化學指紋及鑑識之影響，風化過程主要以蒸發的形式進行，藉由分層式的指紋鑑定，能了解污染源背景以及其洩漏油源。然而為了以指紋辨識方法判別油源，可利用不易被降解之指標性化合物，評估風化狀態則可藉由飽和烴、芳香烴組成以及各種風化指數。本研究分別於製備中油 98、95、92、酒精汽油、及汽柴油混和污染土壤，與台亞 98、95、92 汽油及汽油混和柴油污染土壤，並且進行分析，汽油中目標污染物包括芳香族碳氫化合物及 TPH。

當油品受到風化作用時，分子量或沸點越低的碳氫化合物越容易揮發，導致輕質成分遞減，當時間增加，重質成分也會開始受影響。分別經過於密閉系統 180 天、開放系統 180 天以及放置室外 180 天自然風化後，汽油成分中低分子量的 n-alkanes 有明顯的損失。中油 98、95、92 汽油、及汽油混合柴油於密閉系統自然風化 180 天後，其成分中 C_8 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，酒精汽油成分中則為 C_6 以下之輕質烴類均有明顯損失，結果顯示汽油及酒精汽油有明顯差異，原因推測為輕度風化主要以揮發作用為主導，而酒精汽油中成分揮發性較低。於開放系統自然風化 180 天後，其 98、95、及 92 汽油成分中 C_9 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，酒精汽油成分中則為 C_8

以下之輕質烴類有明顯損失，而汽油混合柴油成分中則為 C_{11} 以下之輕質烴類有明顯損失，原因為汽油混合柴油中輕質烴類含量相對較少，因此於開放系統風化 180 天後，輕質烴類容易有嚴重損失之情形。放置室外 180 天自然風化後，其 98、95、及 92 汽油成分中 C_{11} 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，酒精汽油成分中則為 C_{10} 以下之輕質烴類有明顯損失，而汽油混合柴油成分中則為 C_{13} 以下之輕質烴類有明顯損失，由於放置室外風化實驗之風化因子不僅有揮發作用，亦有光解作用發生，因此風化作用影響更加明顯。

台亞 98、95、92 汽油、及汽油混合柴油於密閉系統自然風化 180 天後，其成分中 C_6 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，於開放系統自然風化 180 天後，其 98、95、及 92 汽油成分中 C_8 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，而汽油混合柴油成分中則為 C_{11} 以下之輕質烴類有明顯損失，因汽油混合柴油中輕質烴類含量相對較少而有此明顯現象，放置室外 180 天自然風化後，其 98、95、及 92 汽油成分中 C_{10} 以下之輕質烴類均已具有明顯損失，而汽油混合柴油成分中則為 C_{13} 以下之輕質烴類有明顯損失，風化過程包括生物分解，此作用發生時微生物將優先分解 n-alkanes，而多支鏈的飽和烴，微生物較難分解，導致重質烴類含量相對提高，因此汽油混和柴油其中輕質烴類相對較少，其圖譜顯示經由風化作用影響其輕質烴類明顯消失，導致重質烴類豐富度提高。整體而言，兩間供應商之油品受風化程度影響差異不大，因為於相同環境所承受之風化作用亦相同，而其中些微差異則為油品特性所導致。

當風化時間越長，n-alkanes 易受風化作用影響，因此汽油污染土壤特徵參數 TPH 濃度有逐漸減少的趨勢，以中油 98 汽油為例，污染土壤經過密閉系統 180 天、開放系統 180 天、放置室外 180 天自然風化以及提高土壤有機質放置室外 180 天自然風化，其降解率分別為 71.49%、91.11%、93.90%、及 90.48%，由 TPH 濃度顯示，因油品特性不同，中油油品污染土壤較台亞油品污染土壤更容易受風化作用影響，汽柴油混合情形下亦會影響污染土壤中 TPH 受風化作用之程度，原因為柴油成分中含有碳數較高的化合物，此部分化合物不易受風化作用影響，因此汽油混合柴油污染土壤之 TPH 濃度變化相對較小，此部分結果可作為後續鑑識之參考依據。

GW 隨著時間皆有遞減的現象，表示低碳數化合物因自然風化作用而有減少的現象，而各污染土壤其碳優指數結果可顯示奇數碳與偶數碳相等的趨勢(CPI $\approx$ 1)，以提供做為判斷此土壤污染是

受油品污染的依據，但結果發現，當風化作用嚴重影響直鏈烷時，其 CPI 數值亦受影響，於本研究之模擬污染的結果顯示，老舊污染場址中之 CPI 數值於 90 天後因受嚴重風化作用影響而有劇烈變化，因此本研究觀察之 CPI 參數可作為新近污染場址是否為油品污染之參數依據。

於風化作用的研究中，化學成分變化以及生物分解作用都是重要的考慮因子，輕度降解 (lightly degraded) 通常是表示直鏈烷 (n-alkanes) 已有部分消失的現象，中度降解 (moderately degraded) 表示直鏈烷以及部分較低沸點的多環芳香族碳氫化合物有急劇減少或消失，重度降解 (highly degraded) 則表示直鏈烷和支鏈烷已完全消失，而多環芳香族碳氫化合物及其烷基同系物也有大量減少的趨勢。因此可推估本研究經過 180 天模擬汽油污染土壤之室外自然風化作用屬於中度降解，已發生直鏈烷以及部分較低沸點的多環芳香族碳氫化合物急劇減少或消失，其原因與風化時間有關。

在一般風化作用下，抗風化能力單環和雙環的芳香烴明顯大於 n-alkanes，因此當汽油中多數之碳氫化合物因受風化作用而有明顯損失，導致 naphthalene 豐富度增加，在密閉及開放系統 180 天風化情形下各油品污染土壤 MNR 比值維持穩定，烷基化 naphthalene 經過密閉及開放系統條件下風化後並無明顯影響，可作為汽油短期洩漏之鑑識指標化合物。而於室外自然風化的條件下之結果，中油 98、95、及 92 汽油之烷基化 naphthalene 經過 135 天風化作用後已嚴重損失，中油酒精汽油及汽油混合柴油之烷基化 naphthalene 經過 150 天風化作用後已嚴重損失，而台亞 98、95、92 汽油以及汽油混合柴油之烷基化 naphthalene 經過 165 天風化作用後才嚴重損失。各汽油油品其 MNR 比值依據烷基化 naphthalene 進行計算，因此需於烷基化 naphthalene 未受風化作用影響之情況下，方能作為鑑識指標。對於已洩漏很久之汽油污染場址，烷基化 naphthalene 可能已完全降解，因此 MNR 比值無法建立，而本計畫結果顯示 MNR 比值可應用於兩油品供應商之汽油洩漏時，室外自然風化後 120 天之短時間洩漏判釋。

本研究結果發現(圖 1)，烷基化 naphthalene 於中油及台亞汽油中之指紋圖譜有極大差異，於中油汽油中，明顯含有 C₀-naphthalene、C₁-naphthalene、C₂-naphthalene、及 C₃-naphthalene，台亞則僅含有 C₀-naphthalene 及 C₁-naphthalene，此差異性經過密閉及開放系統 180 天風化後仍然存在，因此此判釋方法以及本研究所建立之汽油指標化合物可作為一油品辨識之

佐證工具。可應用於加油站轉換油品供應商時，發現土壤及地下水污染時，對於污染來源之判斷，整體而言污染源的鑑定工作，宜搭配環境歷史背景調查、指紋圖譜、芳香烴化合物分析等資料綜合研判將能得到較正確的鑑識結果。但在室外自然風化的條件下，而中油 98、95、及 92 汽油污染土壤經過 165 天風化作用後，其 C₂-naphthalene 已受影響，中油酒精汽油污染土壤則經過 180 天風化作用後，其 C₂-naphthalene 會受影響，因此應用該鑑識工具時，應先確認其風化作用影響程度，以提高判釋之準確性。而台亞汽油僅含有 C₀-naphthalene 及 C₁-naphthalene，上述判釋方法會因汽油混和柴油污染而改變，因台亞柴油中含有 C₂-naphthalene 及 C₃-naphthalene 存在，於汽油混和柴油污染時，分析結果亦會出現 C₂-naphthalene 及 C₃-naphthalene，因此需先釐清特徵化合物為何種油品成分中提供，欲釐清該現象，須於鑑識初始了解其污染油品之碳數範圍並且進行成份分析，確定污染樣品之油品種類，才能正確進行鑑識判斷。

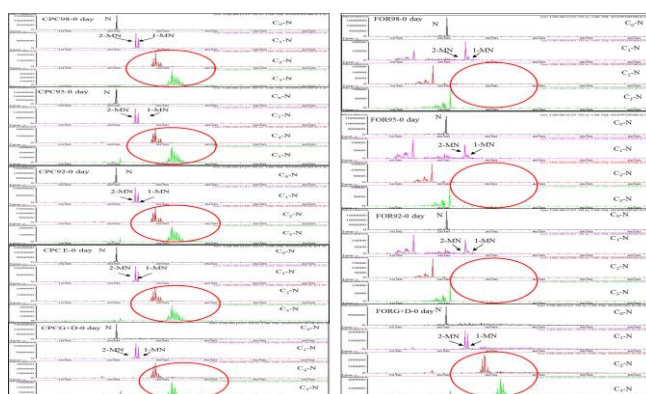


圖 1 中油(左)及台亞(右)汽油污染土壤之烷基化 naphthalenes 指紋圖譜

於實際樣品鑑識結果中推論樣品 S01 至 S07 為汽油油品所污染，且樣品 S02 至 S07 皆有 C₂-naphthalene 及 C₃-naphthalene 存在，因此可較確切推論 S02 至 S07 為中油汽油污染樣品，而樣品 S01 已受嚴重風化作用影響導致烷基化 naphthalenes 皆已消失，因此無法確認其供應商來源為中油或台亞。此判釋顯示烷基化 naphthalenes 為汽油污染之重要判識參數。推論 S08 至 S16 樣品為汽油與柴油混合污染造成，而樣品 S17 推論為柴油污染但在樣品 S08 至 S17 中烷基化 naphthalenes 可能來源包括汽油及柴油。而樣品 S09 至 S17 中含有柴油成分雙環類倍半萜烷存在，因此確定樣品 S09 至 S17 為汽油與柴油混合污染及柴油污染造成，而樣品 S08 可能為雙環類倍半萜烷濃度太低，導致波峰無法測得。

樣品 S08、S09 及 S10 與樣品 S11、S13、S14、

S15、S16、及 S17 其 pristane/phytane 比值有明顯差異性，由於台亞柴油污染土壤 pristane/phytane 比值多為 <1 ，而中油柴油污染土壤 pristane/phytane 比值可能因地區油品煉製方式不同而有不同比值趨勢。樣品 S12 無測得其 pristane/phytane 比值，原因為該樣品受風化作用影響導致 pristane 已消失，僅剩 phytane 存在，但由 MTBE 及 phytane 同時存在的結果推論，此樣品為汽油混合柴油之可能性極高。

五、結論

由汽油目標污染物在有機相與水分布行為了解汽油洩漏時，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汽油洩漏時，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汽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 $\log K_{ow}$ ，歸納出汽油分布係數與溶解度之經驗方程式。

於鑑識結果顯示，各汽油油品其 MNR 比值依據烷基化 naphthalene 進行計算，因此需於烷基化 naphthalene 未受風化作用影響之情況下，方能作為鑑識指標。對於已洩漏很久之汽油污染場址，烷基化 naphthalene 可能已完全降解，因此 MNR 比值無法建立，而本計畫結果顯示 MNR 比值可應用於兩油品供應商之汽油洩漏時，室外自然風化後 120 天之短時間洩漏判釋。於中油汽油中，明顯含有 C_0 -naphthalene、 C_1 -naphthalene、 C_2 -naphthalene、及 C_3 -naphthalene，台亞則僅含有 C_0 -naphthalene 及 C_1 -naphthalene，此差異性經過密閉及開放系統 180 天風化後仍然存在，可應用於加油站轉換油品供應商時，發現土壤及地下水污染時，對於污染來源之判斷。而室外自然風化的條件下，而中油 98、95、及 92 汽油污染土壤經過 165 天風化作用後，其 C_2 -naphthalene 已受影響，中油酒精汽油污染土壤則經過 180 天風化作用後，其 C_2 -naphthalene 會受影響，因此應用該鑑識工具時，應先確認其風化作用影響程度，以提高判釋之準確性。

本計畫之汽油污染場址環境鑑識技術相關的分析技術應用於實場樣品後，其結果顯示本計畫選用之各項鑑識指標化合物及比值參數皆能應用於評估風化過程對市售汽油化學指紋特性及鑑識之影響，以及建立鑑識流程及鑑識指標化合物。整體而言污染源的鑑定工作，宜搭配環境歷史背景調查、指紋圖譜、芳香烴化合物分析等資料綜合研判將能得到較正確的鑑識結果。

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]. 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.
- [4]. 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.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. Fingas, M., 1995. A literature review of the physics and predictive modeling of oil spill evaporation, *Journal of Hazardous Materials*, 42, 157-175.
- [9]. Firth, S., Hildenbrand, B., Morgan, P., 2014. Ethanol effects on the fate and transport of gasoline constituents in the UK, *Science of the Total Environment*, 705-710.
- [10]. Gough, M.A., Rowland, S.J., 1990. Characterization of unresolved complex mixture of hydrocarbons in petroleum, *Nature*, 344, 648-650.
- [11]. 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.
- [12]. Kaplan, I.R., Galperin, Y., Alimi, H., Lee, R.P., Lu, S.T., 1996. Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels, *Groundwater & Hydrogeology*, 113-124.

- [13].Leahy, J.G., Colwell, R.R., 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment, *Microbiological Reviews*, 54, 305-315.
- [14].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.
- [15].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.
- [16].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.
- [17].Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., 1982. Aromatic components of coal : relation of distribution pattern to rank, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1831-1848.
- [18].Radke, M., 1987. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils, *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224-236.
- [19].Sandercock, P.M.L., Pasquier, E.D., 2004. Chemical fingerprinting of gasoline 2. Comparison of unevaporated and evaporated automotive gasoline samples, *Forensic Science International*, 140, 43-59.
- [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 trimane-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.

應用雙色冷光提升戴奧辛生物快速篩選技術於土壤污染模場試驗先行評估計畫

Using dual luciferase to increase the stability and sensitivity for screening dioxin samples in Ad-DR bioassay

蕭凱擇¹ (Kai-Tse Hsiao) 鄒粹軍² (Tsui-Chun Tsou) 林雅芳³ (Susana Lin) 趙浩然^{4*} (How-Ran Chao)

¹ 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)

² 財團法人國家衛生研究院環境衛生與職業醫學研究組

(Division of Environmental Health and Occupational Medicine, National Health Research Institutes)

³ 國立屏東科技大學國際學院

(International College, National Pingtung University)

⁴ 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)

*Email: hrchao@mail.npust.edu.tw

一、中文摘要

本計畫以多方合作的方式進行土壤污染模場試驗前的評估，在本團隊開發之 Ad-(6X)DR bioassay (DRE-H4IIE 細胞) 的基礎上，由國家衛生研究院開發雙色冷光 Ad-(dual)DR bioassay，屏東科技大學負責雙色冷光 Ad-(dual)DR bioassay 之生物快篩檢測戴奧辛標準品與環境樣品，以及後續的修正與改進工作，藉此增進雙色冷光 DRE-(dual)H4IIE 細胞的穩定性與敏感度，以開發快速、有效而低成本的本土戴奧辛生物篩檢技術。目前的研究成果顯示，Ad-(dual)DR bioassay 病毒的 multiplicity of infection (MOI) 為 2 時為本研究最佳實驗條件，2,3,7,8-TCDD 檢量線最佳回推區間為 4 ~ 120 pM (RSD = 4 - 22%)，EC₅₀ 為 54.3 至 55.8 pM。Ad-(dual)DR bioassay 測試 25 件次環境基質標準品 (Certified Reference Materials, CRM)，其測值與 CRM 濃度 (466 pg-WHO1998-TEQ/g d.w.) 值相比時高了 1.25-1.61 倍。19 件次真實土壤與底泥樣本測試與 HRGC/HRMS 平均比值為 2.59 倍，兩者具有良好之關聯性 ($R^2=0.957$, $p<0.001$) 且無偽陽性之問題。40 件次樣本與 XDS-CALUX 比對平均比值為 0.974 倍，參照國際文獻 XDS-CALUX 與 HRGC/HRMS 平均比值約為 1.5-2.6 倍，顯示本研究樣本回推濃度與 HRGC/HRMS 相似。本研究開發之 Ad-(dual)DR bioassay 病毒使用量低，在中、高濃度樣本穩定度與回推能力之表現良好，雖無法完全改善低濃度樣本穩定度表現，但比照

現行規範濃度 1000 ng TEQ/kg d.w. 是非常適合推廣與應用的。

關鍵詞：報導基因法、戴奧辛、雙色冷光

Abstract

This project is a multi-collaborated work to evaluate soil dioxins contamination before the pilot study. According to the basis of previously establishing Ad-(6X)DR bioassay (DRE-H4IIE cells) by our research team, the National Health Research Institutes develops dual luciferase detection system for detecting dioxin like compounds, namely Ad-(dual)DR bioassay, and the team members in National Pingtung University of Science and Technology test the dual system for application in detection of soil dioxins contamination and modify this system for the future dioxins survey studies. We hope our collaboration elevate the stability and sensitivity of dioxins measurements in Ad-(dual)DR bioassay to accesses a fast-screen, efficient, low-cost, and local biotechnique for AhR reporter gene assay. The current result show that the optimum multiplicity of infection (MOI) for Ad-(dual)DR bioassay is 2. The best period of the 2,3,7,8-TCDD standard curve for the Ad-(dual)DR bioassay is between 4 and 120 pM (relative standard deviation (RSD) = 4-22%). The values of EC₅₀ in Ad-(dual)DR bioassay with MOI of 2 are ranged from 54.3 to 55.8 pM. Twenty five Certified Reference Materials (CRM) samples are examined by Ad-(dual)DR bioassay and their measurements have 1.25-1.61 folds higher than those are measured by

HRGC/HRMS (466 pg-WHO1998-TEQ/g d.w.). The mean value measured by Ad-(dual)DR bioassay was 2.59 times higher than that by HRGC/HRMS in soil samples. The good correlation ($R^2 = 0.957$, $p < 0.001$) was found between Ad-(dual)DR bioassay and HRGC/HRMS without false negative results. Our ratio of Ad-(dual)DR bioassay v.s. HRGC/HRMS was similar to those of XDS-CALUX v.s. HRGC/HRMS in the previous studies (Ratio=1.5-2.6). Although the small amounts of the recombinant adenovirus were used in the present study, the performance of the TCDD standard curves was robust and stable in the higher dioxin contaminated soil samples. The stability of low dioxin concentrations in soil samples was varied. It is suitable for application and development of Ad-(dual)DR bioassay in soil surveillance based on the current dioxins standard (1000 ng TEQ/kg d.w.) for the dioxin contaminated soils.

Keywords: Report Gene Assay; Dioxin ; Dual Luciferase

二、緣由與目的

近年國內土壤遭戴奧辛污染的環境議題，影響國人日常生活甚深。彙整歷年戴奧辛污染事件，有逐年擴大的趨勢，且當戴奧辛污染問題發生時，往往產生數量龐大且無法即時由傳統化學分析方法-高解析氣相層析質譜儀(high resolution gas chromatography/ high resolution mass spectrometry, HRGC/HRMS)分析完成；再者 HRGC/HRMS 分析所耗的時間及經濟成本相當巨大，若遭遇污染程度嚴重之樣品，可能對 HRGC/HRMS 造成嚴重的記憶效應。戴奧辛造成的人體生理毒性範圍相當廣泛，大致上可分為皮膚毒性、肝臟毒性、免疫毒性、生殖毒性與致癌性等。當戴奧辛可透過食物鏈由土壤進入人體中，會產生類似荷爾蒙的作用而形成「假性荷爾蒙」效應，由此干擾內分泌系統的調控；一般而言，檢測戴奧辛的方法以 HRGC/HRMS 為主，由於此項化學分析技術所需之成本甚高且耗時過長，在分析樣品日益增加的今日，建立快速、有效且低成本的檢測方法(如生物檢測)有其迫切性與需求性。

本研究團隊積極參與建立國內本土戴奧辛生物快速篩選系統已經超過七年，經過環檢所與土基會大力的支持下已有明確的成果，首先為了規避國外生技公司如 BioDetection System b.v.(BDS)與 Xenobiotic Detection System Inc.(XDS)所建立的採用螢火蟲冷光基因的穩定細胞株偵測系統(Chemically Activated LUCiferase gene eXpress, CALUX)，本團隊國家衛生研究院環境衛生與職

業醫學組鄒粹軍(博士)研究員採用腺病毒螢火蟲冷光基因感染肝腫瘤細胞系統(DRE-H4IIE cells, Ad-DR bioassay)，除了 Ad-DR bioassay 偵測戴奧辛的能力已經接近商化 DR-CALUX® (荷蘭 BDS)或 XDS-CALUX®(美國 XDS)的系統外，同時也在 2011 年 9 月 22 日獲得美國專利(Patent number: US 2011/0229904 A1)。雖然 2011 年時環檢所已經公告「土壤中類戴奧辛化合物篩檢方法—冷光酵素報導基因法 (NIEA S901.60B)」，然而 DR-CALUX®或 XDS-CALUX®專利費用高，在成本考量與經濟效益上皆無法推廣至檢測業使用，本土化生物篩檢技術(如 Ad-DR bioassay)能降低業者的營運成本且能帶動另一波環境綠色檢測技術的發展，創造檢測業者雙贏的契機。

Ad-DR bioassay 經過兩年多的測試，證實可快速篩檢環境樣品。它相對於化學分析方法，具有快速且廉價的優點。然而目前民間的戴奧辛檢測大部是化學背景的專業人士進行，因此在推廣 Ad-DR bioassay 時，生物技術的操作成為必須重新學習的門檻。為了增加 Ad-DR bioassay 的操作便利性，本研究目的將雙色冷光技術融入 Ad-DR bioassay 中(Ad-(dual)DR bioassay)，期望操作者在生澀的實驗操作技術下，Ad-(dual)DR bioassay 仍可表現出快篩應有的穩定性與敏感度。計畫擬以多方合作的方式，以本團隊開發之 Ad-(6X)DR bioassay (DRE-(6X)H4IIE 細胞)為基礎，由國家衛生研究院環境衛生與職業醫學研究組(鄒粹軍博士)開發雙色冷光 Ad-(dual)DR bioassay，屏東科技大學環境工程與科學系(趙浩然博士)負責 Ad-(dual)DR bioassay 之生物快篩檢測戴奧辛標準品與環境樣品，屏東科技大學國際學院(林雅芳博士)負責 Ad-(dual)DR bioassay 的修正與顧問工作，藉此增進 DRE-(dual)H4IIE 細胞的穩定性與敏感度，以開發快速、有效而低成本的本土戴奧辛生物篩檢技術，並推廣至環境檢測機構及學術單位。此研究結果將有效降低執行戴奧辛監測之時間及經濟成本。除了戴奧辛標準品與品保品管測試之外，本計畫亦將使用此系統進行真實土壤污染樣品篩測，針對不同濃度的土壤進行分析，更全面性的評估 Ad-(dual)DR bioassay 於土壤污染模場之適用性。

三、材料與方法

本團隊採用分項合作執行本研究計畫，透過屏東科技大學趙浩然教授與林雅芳助理教授測試由國家衛生研究院鄒粹軍研究員開發的 DRE-(dual)H4IIE cells，並與 HRGC/HRMS 化學分析比較，提出有效的改善策略與建議，並持續觀察 Ad-(dual)DR bioassay 對真實樣本的適用性，藉

此形成改善迴圈。本團隊將採用新型改良技術 Ad-(dual-DR) bioassay 系統檢測 10 件次 CRM 環境基質標準品、10 件次液態標準品與 50 件次土壤樣本。

將採集得之土壤樣品，參考環保署公佈之戴奧辛/呋喃检测方法 NIEA S103.61C，搭配傳統索式萃取搭配酸性矽膠/活性碳管柱(CAPE) (CAPE Technologies)(South Portland, ME, USA). 進行樣本前處理淨化，不添加內標準品利用索氏萃取裝置以甲苯萃取 24 小時，之後經過減壓濃縮、溶劑置換、酸洗、取出有機層後，以 CAPE 管柱進行淨化程序，去除非分析物質，最終萃取液以氮氣吹至近乾後，經過 Dimethyl sulfoxide (DMSO) 溶劑置換，再以 Ad-(dual)DR bioassay 進行戴奧辛類似物總濃度與總毒性反應之量測。

本次實驗使用第四代細胞(DRE-(dual)H4IIE cells)嘗試提高本土化第三代細胞(DRE-(6X)H4IIE cells)敏感度與穩定度。首先將實驗細胞種至 96 孔盤中加入腺病毒感染細胞株 24 小時，接著暴露 2,3,7,8-TCDD (SUPELCO, St. Louis, MO, USA) 標準品與待測樣品，24 小時後使用冷光儀進行檢測，將檢測得到的冷光讀值計算戴奧辛物質之總毒性當量濃度值，以下詳述實驗步驟。

四、結果與討論

4.1 Ad-(dual)DR bioassay 液態標準品測試

Ad-(6X)DR bioassay 檢測敏感度並不遜於國際上商業化之生物快速篩選戴奧辛系統，但該系統於低病毒 MOI 條件時在穩定度上表現不佳，於是提高病毒感染率(MOI=10)得到敏感又準確的結果。提高 MOI 的比例，除了成本增加外，病毒的耗損率也提高，H4IIE 也常呈現虛弱的狀況，同時也增加了操作上的難度；故為了解決上述問題，本年度計畫開發出新型雙色冷光系統(Ad-(dual)DR bioassay)，利用 renilla luciferase 活性強度當作校正因子，期望解決穩定度問題。表 1 為本次研究使用 Ad-(dual)DR bioassay 測試不同病毒 MOI 對液態標準品回推數據。本次實驗共分析兩種不同病毒 MOI 比例(MOI=1 與 MOI=2)，結果顯示 MOI 為 2 時，2,3,7,8-TCDD 標準品濃度在 12、40、120、400 pM 時，經 Ad-(dual)DR bioassay 回推濃度符合真實濃度 $\pm 15\%$ 區間，其三重覆 RSD 值為 4 - 22%，EC50 濃度分別為 54.3 pM 與 55.8 pM；MOI 為 1 時，其 2,3,7,8-TCDD 標準品回推能力較差，僅 case 4 檢量線回推濃度為 12、40、120、400 pM 時符合真實濃度 $\pm 15\%$ 區間。美國 USEPA 4425 與我國 NIEA S901.60B 規範之穩定度標準為 RSD < 20%與 RSD < 15%，本研究部分

RSD 值有過高的現象(13 - 34%)，EC50 濃度分別為 95.9 pM 與 68.8 pM。

新開發之 Ad-(dual)DR bioassay 其敏感度略遜於本團隊開發之第三代系統 Ad-(6X)DR bioassay。導致 Ad-(dual)DR bioassay 在 2,3,7,8-TCDD 標準品濃度為 1、2、4 pM 時，其回推能力並未符合真實濃度 $\pm 15\%$ 區間，檢量線 EC50 也相對偏高。但 Ad/dual-DR(6X) bioassay 經過 renilla luciferase gene 校正後，在 MOI=2 條件下，最佳工作範圍區間內 RSD 值優於 Ad-DR(6X) bioassay。

4.2 Ad-(dual)DR bioassay 環境基質標準品測試

為本次研究使用兩種不同比例之病毒 MOI(MOI=1 與 MOI=2)測試 CRM 環境基質標準品數據。當病毒 MOI 為 2 時，15 件次 CRM 樣本 RSD 值介於 6 - 29%，Ad-(dual)DR bioassay 分析濃度為 481 ~ 727 ng BEQ/kg d.w.，與 CRM 毒性當量濃度(466 ng WHO1998-TEQ/kg d.w.)相比較，其平均比值為 1.25 倍；病毒 MOI 為 1 時，10 件次 CRM 樣本 RSD 值為 5 - 27%，Ad-(dual)DR bioassay 分析濃度為 588 ~ 902 ng BEQ/kg d.w.，與 HRGC/HRMS 平均比值為 1.61 倍。由上述 25 件次研究數據顯示，Ad-(dual)DR bioassay 不論在 MOI=1 或 MOI=2 實驗條件下，其分析數據均與 HRGC/HRMS 比值相近。綜合上述兩實驗參數結果，本次 Ad-(dual)DR bioassay 檢測數據範圍為 481 - 902 ng BEQ/kg d.w.，比對目前土壤中戴奧辛污染管制標準 1000 ng TEQ/kg d.w.均未超過污染管制標準，並無任何偽陽性與偽陰性現象發生。表 2 為比較本團隊歷年所開發之本土化快速篩檢戴奧辛系統分析 CRM 樣本數據。報告中載明之第三代 Ad-(6X)DR bioassay 研究數據所使用之 MOI 為 0.3，非為目前台灣所使用之本土化快速篩檢戴奧辛系統之實驗參數(MOI=10)。Huh7-DRE-Luc bioassay 5 件次 CRM 樣本與 HRGC/HRMS 平均比值為 5.42 倍；Ad-(6X)DR bioassay 13 件次 CRM 樣本平均比值為 5.02 倍，Ad-(dual)DR bioassay 25 件次 CRM 平均比值為 1.41 倍。由結果可知，Ad-(dual)DR bioassay 檢測環境基質標準品(CRM)濃度的表現優於 Huh7-DRE-Luc bioassay 及 Ad-(6X)DR bioassay(MOI=0.3)。

4.3 Ad-(dual)DR bioassay 真實土壤與底泥基質樣本測試

本次研究共分析 59 件次真實土壤與底泥樣本(Soil and sediment, SS)，參照由 2,3,7,8-TCDD 標準品與 CRM 環境基質標準品所找出之最佳實驗參

數(MOI=2)進行數據分析。樣本數據比對方面, 19 件次 SS 樣本與化學分析法(HRGC/HRMS)測值進行比較; 40 件次 SS 樣本與國際商業化生物快篩系統美國的 XDS-CALUX® (Xenobiotic Detection Systems)進行數據對照。表 3 為 19 件次 SS 樣本 Ad-(dual)DR bioassay 數據與 HRGC/HRMS 測值比較表, 19 件次 SS 樣本 Ad-(dual)DR bioassay 數據為 3.56 ~ 259 ng BEQ/kg d.w., 其 RSD 值均小於 30%, 僅有 3 件次樣本 RSD 值高於 20%。樣本 HRGC/HRMS 測值濃度越小與 Ad-(dual)DR bioassay 比值呈負相關之趨勢: 當樣本濃度高於 50 ng TEQ/kg d.w., 其與 Ad-(dual)DR bioassay 平均比值為 1.52 倍; 樣本濃度為 10 ~ 50 ng TEQ/kg d.w., 與 Ad-(dual)DR bioassay 平均比值為 2.01 倍; 樣本濃度為 0 ~ 10 ng TEQ/kg d.w., Ad-(dual)DR bioassay 平均比值為 3.26。造成上述現象之原因為, Ad-(dual)DR bioassay 其敏感度略遜於本團隊開發之第三代系統 Ad-(6X)DR bioassay, 最佳的工作範圍為 12 ~ 120 pM 之間, 當樣本戴奧辛濃度過低時, 其數據無法落於最佳之工作範圍導致回推能力受到干擾。但整體來說 19 件次土壤樣本 Ad-(dual)DR bioassay 與 HRGC/HRMS 平均比值為 2.59 倍(1.00 ~ 6.58), 其比值優於 Ad-DR bioassay6 且將兩數據進行逐步線性迴歸分析, 兩者具有良好之關聯性($R^2=0.957$, $p<0.001$), 如圖 1 所示。目前我國現行法規土壤中戴奧辛規範值為 1000 ng TEQ/kg d.w., 本次研究分析 19 件次樣本均屬低污染程度之樣本並無超標之情形, 三個不同濃度區間之樣本(0 ~ 10 ng TEQ/kg d.w.、10 ~ 50 ng TEQ/kg d.w.、50 ng TEQ/kg d.w.), 均未發現任何「偽陽性」和「偽陰性」之機率問題。表 4 與續表 4 為 40 件次 SS 樣本 Ad-(dual)DR bioassay 數據與 XDS-CALUX 數據對照表, 兩者方法均屬於生物分析方法。40 件次 SS 樣本僅有 2 件次樣本 RSD 值高於 20%, 兩件次樣本均屬於低濃度樣本(28.9 ng BEQ/kg d.w. 與 30.7 ng BEQ/kg d.w.), 其原因推測同上述敏感度不足所致。Du et al., (2011)使用 XDS-CALUX 檢測中國垃圾焚燒發電場周界土壤戴奧辛濃度, 其與 HRGC/HRMS 平均比值為 1.4 倍; Croes et al., (2013)分析 84 件次母乳樣本與 HRGC/HRMS 平均比值為 1.60 倍。本次檢測之 40 件次 SS 樣本其回推濃度與 XDS-CALUX 兩者平均比值為 0.974 倍(0.396 ~ 1.96), 顯示 Ad-(dual)DR bioassay 其戴奧辛毒性當量回推能力相似於 XDS-CALUX。台灣近年來追隨著國際趨勢, 開始利用生物快速篩檢戴奧辛方法來建立各種基質樣本之戴奧辛濃度背景值。Lin et al., (2013)應用本土化 Ad-DR bioassay 檢測台灣竹筏港溪與鹿耳門溪魚體與其內臟組織中戴奧辛濃度, 其濃度為 1.80 ~ 855 pg-BEQ/g

w.w.; 隔年 Lin et al., (2014)使用荷蘭 BDS-CALUX 系統篩檢全台灣地區 800 件次土壤樣本中戴奧辛濃度, 台灣北、中、南、西部地區戴奧辛濃度分別為 61.8、22.2、24.9、7.80 ng-BEQ/kg d.w., 本次研究 SS 樣本檢出之濃度與 Lin et al., (2014)調查結果相似。

本研究所開發之 Ad-(dual)DR bioassay 在整體穩定度與回推能力的表現上, 會隨著樣本自身濃度高低而有所影響, 當樣本戴奧辛濃度為 30 ng TEQ/kg d.w.以下時, 大多數樣本 RSD 值高於 15%, 並未符合我國 NIEA S901.60B「土壤中類戴奧辛化合物篩檢方法—冷光酵素報導基因法」規範。RSD 值計算方式為: 相對標準偏差(RSD) = 標準偏差 ÷ 樣本平均數值, Ad-(dual)DR bioassay 使用低比例之病毒 MOI, 其反應之冷光讀值低於 Ad-(6X)DR bioassay 系統 50-100 倍以上, 導致在數學模式上低濃度樣本 RSD 容易高於 15%, 但該現象並不影響數據回推能力。Ad-(dual)DR bioassay 戴奧辛毒性當量回推能力與 Ad-(6X)DR bioassay 相似, 且 Ad-(dual)DR bioassay 在病毒的消耗量上遠比 Ad-(6X)DR bioassay 系統少, 可大量節省病毒使用量即可達成先篩檢後檢測的效果。Ad-(dual)DR bioassay 在回推能力上符合預期的表現, 雖然無法完全改善低濃度分析穩定度的表現, 但若比照現行法規規範濃度 1000 ng TEQ/kg d.w., Ad-(dual)DR bioassay 仍適合推廣與應用。

4.4 Ad-(dual)DR bioassay 應用與未來發展

本研究開發之第四代 Ad-(dual)DR bioassay 經液態標準品、CRM 環境基質標準品與真實土壤與底泥樣品測試, 其成果符合本團隊預期之效益。Ad-(dual)DR bioassay 僅需低病毒消耗量(MOI=2), 在整體穩定度與回推能力即可相似於 Ad-(6X)DR bioassay。利用簡單的內校正法, 降低操作人員種殖細胞與感染病毒之不穩定性, 意謂著操作人員技術門檻降低, 對於推廣至民間實驗室更為便利與快速。Ad-(dual)DR bioassay 利用 renilla luciferase gene 當作校正因子改善穩定度之想法, 由本研究數據獲得證實, 雖然在低濃度樣本 RSD 值仍未達到我國制訂之 NIEA S901.60B 規範, 但已符合美國 USEPA 4425(RSD < 20%)與日本環保署國家標準法之標準(RSD < 30%)。由於本研究所開發之第四代細胞株轉殖 renilla luciferase gene 其基因序列接近戴奧辛反應單元(dioxin response element, DRE), 造成 renilla luciferase gene 也會受到戴奧辛誘導, 干擾其校正 firefly luciferase gene 之能力。未來, 本團隊也會以本次研究做為基礎, 重新建構第五代更穩定之雙色冷光細胞

株，將 renilla luciferase gene 更接近下游基因 (down-stream)，使戴奧辛誘導產生之干擾降至最低，預期將比第四代 Ad-(dual)DR bioassay 更靈敏與穩定，提升本土化生物快速篩檢戴奧辛技術。

五、結論

1. 本次研究共測試 25 件次 CRM 環境基質標準品，其 Ad-(dual)DR bioassay 數據與 HRGC/HRMS 平均比值分別為 1.25 與 1.61 倍，顯示在低病毒 MOI 條件下 Ad-(dual)DR bioassay 回推能力準確。
2. 本次研究共測試 59 件次真實土壤與底泥樣本，19 件次樣本與 HRGC/HRMS 平均比值為 2.59 倍，40 件次樣本與 XDS-CALUX 比值為 0.974 倍。
3. Ad-(dual)DR bioassay 與 HRGC/HRMS 逐步線性迴歸分析顯示，兩者具有良好之關聯性 ($R^2=0.957$, $p<0.001$)，以本研究自行訂定規範標準 500 ng TEQ/kg d.w.，均未發現任何「偽陽性」和「偽陰性」之機率問題。
4. Ad-(dual)DR bioassay 在病毒的消耗量上遠比 Ad-(6X)DR bioassay 系統少，雖然無法完全改善低濃度分析穩定度的表現，但若比照現行法規規範濃度 1000 ng TEQ/kg d.w.，Ad-(dual)DR bioassay 非常適合推廣與應用。

六、參考文獻

- [1]. NIEA S901.60B，2010。土壤中類戴奧辛化合物篩檢方法-冷光酵素報導基因法，環境檢驗所。
- [2]. Du Y, Chen T, Lu S, Yan J, Li X, Cen K, Nakamura M, Handa H (2011) *Journal of Hazardous Materials* 192(3):1729-38.
- [3]. Croes K, Van Langenhove K, Hond ED, Bruckers L, Colles A, Koppen G, Loots I, Nelen V, Schoeters G, Nawrot T, Van Larebeke N, Denison MS, Vandermarken T, Elskens M, Baeyens W (2011) *Talanta* 85(5):2484-91.
- [4]. Lin DY, Shy CG, Chen FA, Wang YF, Chen KC., Hsieh LT, Tsai FY, Tsou TC, Chao HR (2013) *Environ Sci Process Impacts*. 15(6): 1264-70.
- [5]. Lin DY, Lee YP, Li CP, Chi KH, Liang BWP, Liu WY, Wang CC, Lin S, Chen TC, Yeh KJC, Hsu PC, Hsu YC, Chao HR, Tsou TC (2014) *Int J Environ Res Public Health* 11(5): 4886-904.

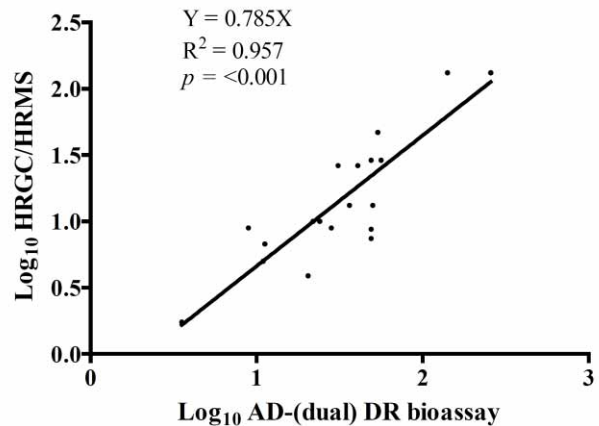


圖 1 Ad-(dual) DR bioassay 與 HRGC/HRMS 線性迴歸

表 1 Ad/dual-DR(6X) bioassay 測試 2,3,7,8-TCDD 液態標準品數據

2,3,7,8-TCDD標準品濃度(pM)(MOI=2)								
	1	2	4	12	40	120	400	EC ₅₀ (pM)
Case1	0*	0.99*	2.96*	13.08	38.2	125	383	54.3
(RSD)	(37%)	(15%)	(20%)	(4%)	(21%)	(22%)	(12%)	
Case2	0.093*	0.54*	2.17*	11.4	45.8	103	470	55.8
(RSD)	(38%)	(35%)	(1%)	(18%)	(8%)	(13%)	(9%)	
2,3,7,8-TCDD標準品濃度(pM)(MOI=1)								
	1	2	4	12	40	120	400	EC ₅₀ (pM)
Case3	0.248*	0.16*	1.16*	14.0*	51.9*	95*	446	95.9
(RSD)	(84%)	(22%)	(16%)	(13%)	(24%)	(22%)	(22%)	
Case4	0.216*	0.30*	2.11*	13.6	42.7	110	426	68.8
(RSD)	(46%)	(26%)	(38%)	(34%)	(28%)	(27%)	(24%)	

*2,3,7,8-TCDD 回推濃度未符合真實濃度±15%區間內

表 2 本團隊歷代本土化細胞株系統測試 CRM 環境基質標準品數據

樣本編號	RSD(%) ^a	Ratio ^b	參考文獻
Huh7-DRE-Luc bioassay(n=5)	8.00	5.42	鄒等人，2009
Ad-(6X)DR bioassay(n=13) ^c	5.46	5.02	趙等人，2011
Ad-(dual)DR bioassay(n=25)	17.4	1.41	本研究

^a 平均相對標準偏差測值

^b 本土化細胞株測試數據與 HRGC/HRMS 數據平均比值

^c Ad-(6X)DR bioassay 使用之病毒 MOI=0.3

表 3 Ad-(dual)DR bioassay 與 HRGC/HRMS 土壤樣本數據比較(n=19)

樣本編號	RSD (%)	Ad-(dual)DR bioassay (ng BEQ/kg d.w.)	HRGC/HRMS測值 (ng TEQ/kg d.w.)	Ratio ^a
SS-1	11	140	132	1.06
SS-2	9	259	132	1.97
SS-3	6	53.3	46.3	1.15
SS-4	11	56.1	29.1	1.93
SS-5	18	48.5	29.1	1.67
SS-6	15	31.1	26.4	1.18
SS-7	22	40.4	26.4	1.53
SS-8	16	36.7	13.1	2.80
SS-9	21	49.9	13.1	3.81
SS-10	1	21.8	9.92	2.19
SS-11	4	24.3	9.92	2.45
SS-12	10	8.86	8.90	1.00
SS-13	14	28.1	8.90	3.16
SS-14	4	49.5	8.68	5.71
SS-15	9	48.9	7.44	6.58
SS-16	10	11.3	6.82	1.65
SS-17	21	11.0	5.01	2.19
SS-18	23	20.4	3.92	5.20
SS-19	8	3.56	1.74	2.05
Range	-	3.56 - 259	1.74 - 132	1.00 - 6.58
95% CI	-	28.9 - 83.0	13.1 - 41.4	1.94 - 3.31
Average	-	49.6	27.3	2.59

^a Ad-(dual)DR bioassay/HRGC/HRMS 比值

續表 4 Ad-(dual)DR bioassay 與 XDS-CALUX 比較(n=40)

樣本編號	RSD (%)	Ad-(dual)DR bioassay (ng BEQ/kg d.w.)	XDS-CALUX測值 (ng BEQ/kg d.w.)	Ratio ^a
SS-40	17	32.6	28.9	1.13
SS-41	26	11.4	28.9	0.396
SS-42	12	33.5	38.1	0.880
SS-43	16	58.5	38.1	1.53
SS-44	7	46.2	66.6	0.693
SS-45	7	52.8	66.6	0.792
SS-46	6	34.2	37.4	0.914
SS-47	2	42.3	37.4	1.13
SS-48	13	43.1	56.3	0.765
SS-49	3	53.7	56.3	0.954
SS-50	13	29.7	40.5	0.734
SS-51	11	45.0	40.5	1.11
SS-52	7	20.5	51.5	0.398
SS-53	6	24.8	51.5	0.481
SS-54	23	23.7	30.7	0.770
SS-55	14	26.0	30.7	0.845
SS-56	17	53.3	34.9	1.53
SS-57	17	54.4	34.9	1.56
SS-58	5	71.2	44.6	1.60
SS-59	9	87.6	44.6	1.96
Range	-	11.4 - 154	28.9 - 135	0.396 - 1.96
95% CI	-	52.7 - 72.7	57.3 - 74.6	0.876 - 1.09
Average	-	62.6	65.9	0.975

^a Ad-(dual)DR bioassay/XDS-CALUX 比值

表 4 Ad-(dual)DR bioassay 與 XDS-CALUX 比較(n=40)

樣本編號	RSD (%)	Ad-(dual)DR bioassay (ng BEQ/kg d.w.)	XDS-CALUX測值 (ng BEQ/kg d.w.)	Ratio ^a
SS-20	5	56.8	67.4	0.842
SS-21	6	97.5	67.4	1.45
SS-22	4	83.1	120	0.692
SS-23	7	151	120	1.26
SS-24	5	104	135	0.773
SS-25	3	154	135	1.14
SS-26	7	78.3	76.8	1.02
SS-27	4	94.4	76.8	1.23
SS-28	6	52.9	79.9	0.663
SS-29	7	56.5	79.9	0.708
SS-30	7	93.7	81.8	1.15
SS-31	8	88.8	81.8	1.09
SS-32	7	73.7	77.6	0.950
SS-33	15	75.0	77.6	0.967
SS-34	5	69.9	69.4	1.01
SS-35	7	72.8	69.4	1.05
SS-36	5	51.4	94.3	0.545
SS-37	11	83.1	94.3	0.881
SS-38	4	52.7	86.5	0.609
SS-39	10	69.4	86.5	0.803

^a Ad-(dual)DR bioassay/XDS-CALUX 比值

整 治 類

封隔型雙負壓浮油回收系統於油品洩漏場址的運用 The application of dual-vacuum packer-type free product recovery system at a site contaminated with oil leakage

吳庭年¹ Ting-Nien Wu 蔡文賢¹ Wen-Hsien Tsai 林千藝¹ Cian-Yi Lin

¹ 崑山科技大學環境工程系 Department of Environmental Engineering,, Kun Shan University
*Email:(wutn@mail.ksu.edu.tw)

一、中文摘要

本研究計畫主要應用於發生油品洩漏的污染場址，在進行整治作業前的緊急應變與前置調查作業，使用雷射激發螢光(LIF)系統於洩漏場址中進行地表下油相(NAPL)污染團分布調查與浮油相(Free product)移動路徑確認，接續於浮油相移動路徑上設置攔截點進行浮油相回收作業，防止浮油相污染團的擴大，最後再以 LIF 系統偵測浮油相污染團的分布驗證執行成效。為瞭解設置之浮油回收系統效能、操作條件限制及整治方法之執行時機，本計畫導入由研究團隊開發之新形式井中浮油回收系統(Free product recovery system)：封隔型雙負壓浮油相回收系統(dual-vacuum packer type recovery system)，主要功能特點係以定置空間(Fixed Space)概念進行抽汲系統設置，使系統作功集中於目標污染物回收，減少不必要的虛功浪費以節省操作成本，另一方面藉由親油性填充管提高油水分離效能，降低伴隨之地下水抽取量，減少因浮油回收作業所產生之廢水處理量，以符合現行推動節能環保與效能提高之目標需求，提供洩漏污染場址進行浮油回收應變作業的另一種選擇。本研究開發之浮油回收系統於場址現地經約 5 個多月的模場試驗測試，在系統作功能能提升、浮油蒐集效能、廢水減量效能與操作成本效能之比較上，相關監測數據呈現本研究新開發的封隔雙真空式浮油回收系統皆優於傳統舊式的其他真空式浮油回收系統。

關鍵詞：石油化學、洩漏、浮油、回收

Abstract

In this study, one site contaminated with petrochemical products was selected for test. Laser induced fluorescence (LIF) system was employed to detect the transport paths of free products and to investigate the distribution of contaminant plume. In order to implement emergency action, the recovery system was established on the transport paths of free products for the control of plume spreading. After

operating the free-product recovery system for several months, LIF system was employed again to delineate the distribution of contaminant plume. The introduced free-product recovery system was developed by the research team, which is called dual-vacuum packer-type recovery (DVPTR) system. This novel DVPTR system is established at fixed space in the well to allow the maximum recovery of free products and minimum suction of water, which contain a lipophilic packer to increase the efficiency of oil and water separation. This novel DVPTR system was operated in such a way that the waste of energy use and the treatment of wastewater were minimalized due to the reduction of groundwater suction. This showcase is expected to fulfill the objectives of energy saving and remediation efficiency improvement, and this novel DVPTR system is definitively an alternative of free-product recovery during implementing emergency action.

The DVPTR system was installed in field to conduct a pilot test of fuel recovery for more than 5 months. The monitoring results showed that the developed novel DVPTR system is superior to other traditional vacuum-type fuel recovery systems on energy efficiency, fuel recovery, wastewater reduction, operation expense.

Keywords: petrochemical, leakage, free product, recovery

二、緣由與目的

土壤及地下水污染問題為近年來環境保護方面的新興議題，由於工業的發展在製造生產過程中原料的不當儲存、製程異常、操作不當、運送意外，以及廢棄物的不當處理處置致使污染地表下土壤層，甚至進入地下含水層而間接或直接影響到環境生物與危害人體健康。石化污染(petrochemical pollution)近來在各種工業化與社會化活動中陸續被發現對於地表下環境造成相當程度的環境污染現象。石油化學產品一般為疏水性(hydrophobic)物質，當這些石油化學產品因洩漏(Leakage)狀況進入到地表下的土壤與地下水環境

中成為污染物質時，一般稱此物質為非水相液體(Non Aqueous Phase Liquid, NAPL)，此污染物質因重力作用而沿著土壤間孔隙向下移動，除會殘留在土壤孔隙形成殘留量(residual)外，若污染物因吸附飽和而持續移動至地下水位面附近，便會浮在水位面附近形成移動自由相(free product)。

在石化工業類發生洩漏場址中通常於選用與進行整治工作之前應先確認發生油品洩漏之來源是否已阻斷，其次就是防止污染範圍的擴大，然後進行場址基本條件、污染狀況與污染分布調查，再來才是選用適合場址特性的整治方法進行污染改善作業並同時規劃整治成效驗證方法，以便適時了解改善情形便於後續的整治規劃方案調整，方能達成最初設定的整治目標。

本研究計畫主要是針對發生油品洩漏的污染場址，在進行整治作業前的緊急應變與前置調查作業，應用專門針對油品物質之偵測系統先行於洩漏場址中進行地表下非水溶性油相(NAPL)污染團分布調查與浮油相(Free product)移動路徑確認，接續於浮油相移動路徑上設置攔截點進行浮油相回收作業防止污染團的擴大(如圖 1)，計畫中主要導入由團隊所開發之新形式井中浮油回收系統(Free product recovery system):封隔型雙負壓浮油相回收系統(Packer type dual-vacuum recovery system)，以定置空間(Fixed Space)概念進行抽汲系統設置，使系統作功集中於目標污染物回收，並減少不必要的虛功浪費以節省操作成本，另一方面藉由親油性填充管提高油水分離效能降低伴隨之地下水抽取量，並減少因浮油回收作業所產生之廢水處理量，以符合現行推行節能環保與效能提高目標需求，提供相關污染場址進行場址改善與應變作業的另一種選擇。

三、材料與方法

本研究模場試驗作業流程如圖 2 所示，初步先找尋已發生油品洩漏污染的場址，且該場址目前正在進行浮油回收作業，或者初步發現油品洩漏狀況但尚未進入相關改善程序為選擇之目標場址。當確認目標場址後於執行現地試驗前，參考美國材料及試驗協會(American Society for Test and material, ASTM)一階環境場址評估作業準則(E1527 Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process, ESA Phase I)與行政院環境保護署「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」，進行場址歷史與廠區相關運作資料蒐集，以協助後續調查作業執行。依據一階環境場址評估結果，參考場址環境二階評估程序

標準指引(E1903 Standard Guide for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process, ESA Phase II)與油品類儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊(環保署)，執行試驗模場現地的調查與查驗作業，進行假設條件證明(Verification of Data)與確認所認知的環境狀況(Confirmation of RECs)及資料評估(Evaluation Data)等。

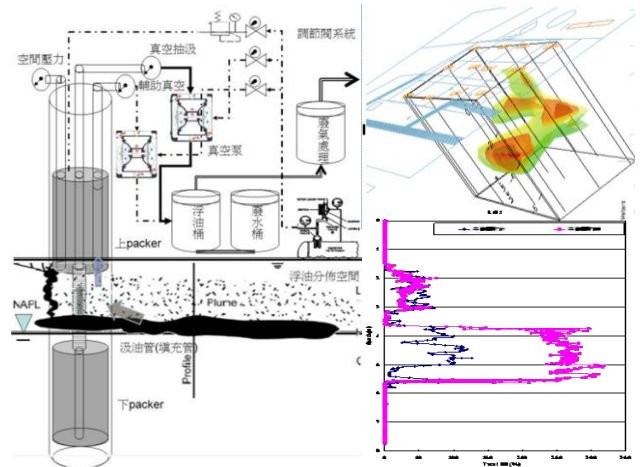


圖 1 封隔式雙真空(輔助真空強化)型浮油回收系統定深空間應用示意圖

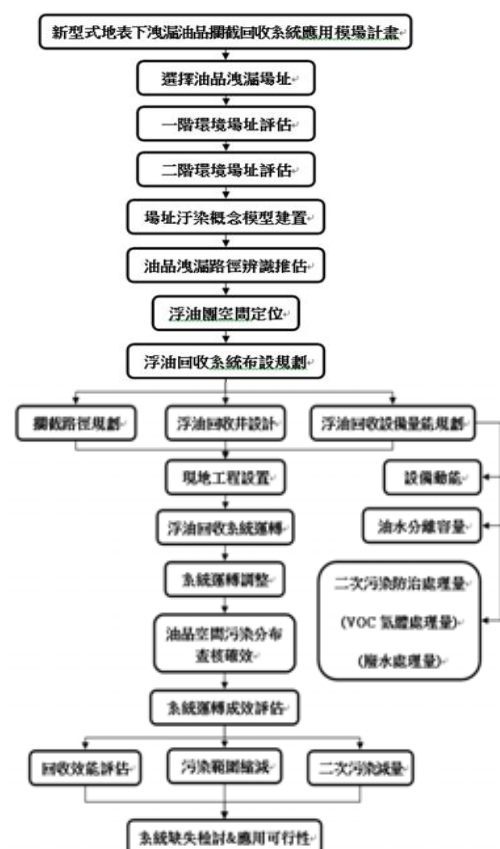


圖 2 計畫研究模場試驗作業流程

待完成場址調查評估作業並建構模場污染概念模型(Conceptual Models)後，接續進行現地污

染浮油團空間定位與規劃浮油回收系統佈設，規劃重點主要為確認洩漏浮油可能之移動路徑，並決定設置攔截點位置，浮油回收井的規劃設計考量新設井或改良現有之井功能、浮油回收設備與搭配系統的操作能量，完成規劃後著手進行模場現地工程設置作業，設置作業完成後即進行試運轉程序，並調整系統與操作參數，確認系統運作正常後開始浮油回收模場試驗，進行定期監控作業直至達預估運轉時程結束，再進行油品空間污染分布查核確認，以瞭解模場污染改善系統操作的成效評估，並檢討可能存在的缺失，作為後續應用的改善建議。

使用的材料設備主要為封隔型雙負壓浮油相回收系統 (dual-vacuum packer type recovery system)，包含吸吸管、隔膜式氣動泵、空氣動力源、壓力控制閥、調壓閥、節流閥、壓力表、真空表、流量開關、管閥接件、管件、流量表、計量器、油水分離器、液體儲槽、廢氣處理槽、封塞器、連接桿等等組合成整個試驗用回收系統。本研究使用之封隔型雙負壓浮油相回收系統與紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)設備，如圖3所示。

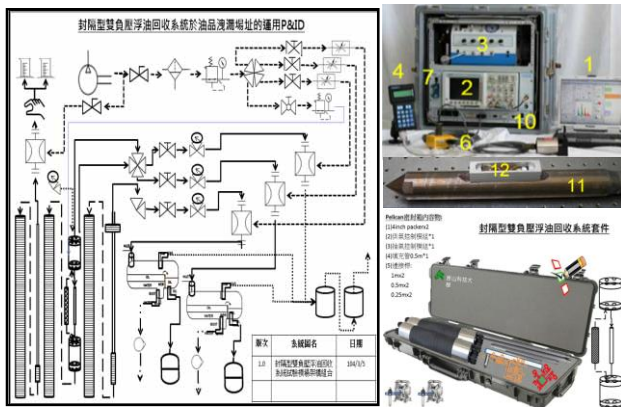


圖3 本研究所使用之材料設備系統

四、結果與討論

本次試驗施作之模場經二階段環境場址評估作業(Phase II Environmental Site Assessment Pro-

cess)，使用對非屬溶解相液體(Non-Aqueous Phase Liquid, NAPLs)感度較高的紫外光學雷射誘發螢光系統(UVOST-LIF)執行現地即時調查，彙整比對調查測點螢光反應數值，可明顯看出最淺約從地表下 1.5m 深度開始有螢光強度反應(RE%)現象，部分測點最深可達地表下 7~8 米深度左右，但主要較顯著的螢光強度反應(RE%)位於地表下 2m 至 5m 的範圍區間，場址污染分布數值圖

形化資料解析結果呈現高污染濃度區分成兩個區域範圍，如圖4所示。

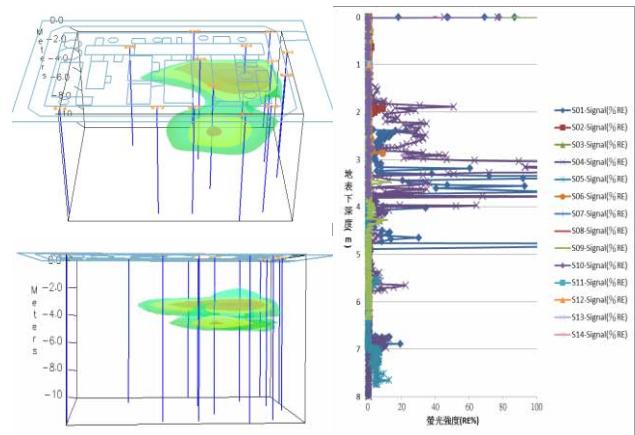


圖4 調查場址非水相液體(NAPLs)物質污染分布

後續將三種不同型態的浮油回收設施分別設置於不同的場址區域中，包含 FR-4 位置使用 SLURP 吸吸管式多相回收設施、FTW-20 位置使用手動式抽汲浮油設施、與 FR-6 位置使用封隔型雙負壓回收設施(如圖5)，約歷時五個多月的浮油回收作業操作期程，在正式操作前一星期時程進行各井井中浮油入滲速率的追蹤調查，以進一步建構比對基準，試驗結果 FTW-20 浮油入滲速率變化約介於 0.7~1.1 cm/hr 之間，平均入滲率為 0.916 cm/hr；FR-04 浮油入滲速率變化約介於 0.5~1.38 cm/hr 之間，平均入滲率為 1.028 cm/hr；FR-06 浮油入滲速率變化約介於 0.2~2.14 cm/hr 之間，平均入滲率為 0.84 cm/hr。由此段監控時程追蹤成果來看，於井場設置初期各井浮油入滲量有些微之差異，但相差不大，惟在浮油入滲速率變動則以 FR-06 變異量較大，其次為 FR-04，而以 FTW-20 較為穩定。

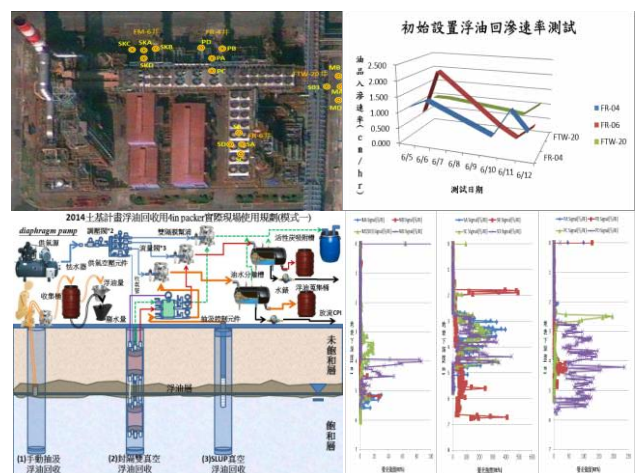


圖5 模場浮油回收井設置型態與基本背景條件

在抽汲力的真空壓方面，各系統所產生之真

空條件就封井吸啜管式浮油回收系統抽取管之內真空度範圍為 7~12 cmHg；而封隔型雙負壓浮油回收系統輔助抽真空約為 14~25 cmHg，抽汲管真空則介於 25~30 cmHg 範圍內變動。相較於其他系統在相同泵作功下，以封隔型雙負壓浮油回收系統呈現較高之管道真空現象(如圖 6)。

浮油回收作業的操作基本上以週為單位進行一個作業循環，每日浮油回收時程約 8 小時操作時間，停止後於次日操作前進行浮油厚度與水位量測，每周操作時程則為星期一至五操作後停休二日，週期性操作與監控程序呈現如圖 7 的井中浮油油位變化。選取程序與數值相對較穩定期的操作數值比對，約試驗期前 3 個月期間，由井的浮油回滲速率比較(如圖 8)與此段期間各系統浮油回收量比較，手動式浮油回收系統於 FTW-20 井之浮油回收量為 56.79(L)；封井吸啜式浮油回收系統於 FR-4 井之浮油回收量為 68.42(L)；封隔雙真空式浮油回收系統於 FR-6 井之浮油回收量為 455.74(L)，由各井浮油回收量結果可看出封隔雙真空式浮油回收系統於 FR-6 之回收效能，明顯高出其他兩套系統的運作成效，系統浮油回收比例 FTW-20:FR-4:FR-6 約為 9.8:11.8:78.4。



圖 6 各浮油回收系統操作時管道所形成之真空條件

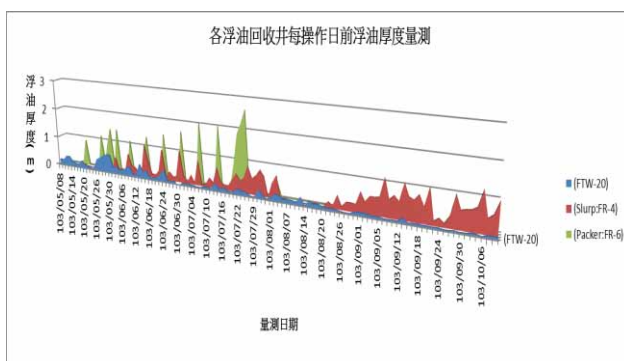


圖 7 試驗期間各回收井每日操作前井內浮油厚度追蹤

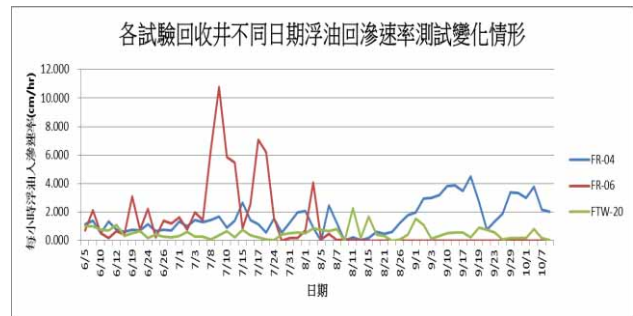


圖 8 試驗期間各回收井定期井內浮油回滲速率追蹤

在不同浮油回收系統執行成效評估方面，此次試驗之新型封隔雙真空式浮油回收系統除有較佳之真空抽汲效能外，亦具備另一輔助真空系統協助井體空間保持一定的真空吸引力，便利地層中的浮油更易進到井體內部空間，由不同的操作期程中進行幾次自然重力回滲與輔助真空回滲試驗，試驗結果呈現以輔助真空操作時確實能有效地增加地層中浮油進入到井體內，狀況好時回滲速率有倍數於自然重力回滲之效能(如圖 9)。

此次模場試驗中各浮油回收系統所回收的浮油量，以 FR-6 封隔雙真空式浮油回收系統相較於其他兩個系統能在較短時程內蒐集到較多的浮油量(如圖 10)，推測可能由於該系統在輔助真空系統協助下，提高了浮油回滲率進而提升了油品回收速度。

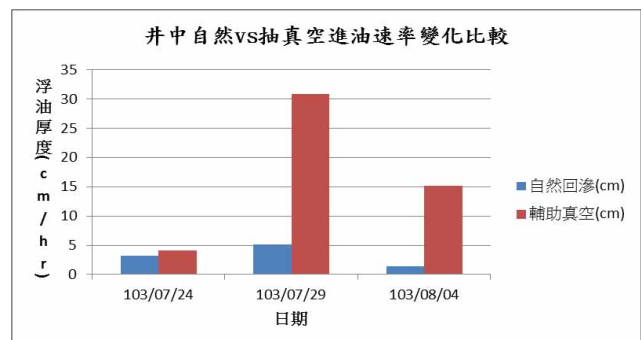


圖 9 輔助真空系統 vs 自然重力入滲浮油回滲率比較

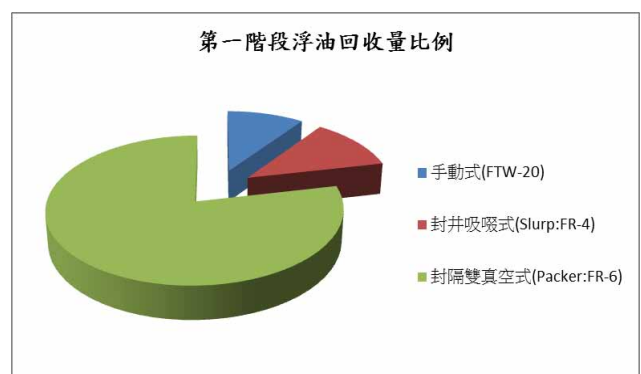


圖 10 各浮油回收系統第一階段回收浮油量比例變化

針對封隔雙真空式浮油回收系統應用，除要強化回收泵的應用效能與提高地層浮油相入滲率外，另一目的就是要將降低浮油回收作業時的地下水抽取量，以降低浮油回收作業時廢水處理負荷與提升成本效益，因此於模場試驗初期與操作一段時間後統計各系統抽出液的油/水回收比。經統計後結果顯示，在試驗執行初期手動式浮油回收系統、封井吸嘜式浮油回收系統、與封隔雙真空式浮油回收系統的油/水回收比為 0.125: 0.028: 0.324；操作期間其比值為 0.124: 0.061: 0.374，兩次的結果皆呈現相同的趨勢(如圖 11)，顯示出封隔雙真空式浮油回收系統的操作確實能夠提高浮油的抽取量，並減少抽出的含水量。

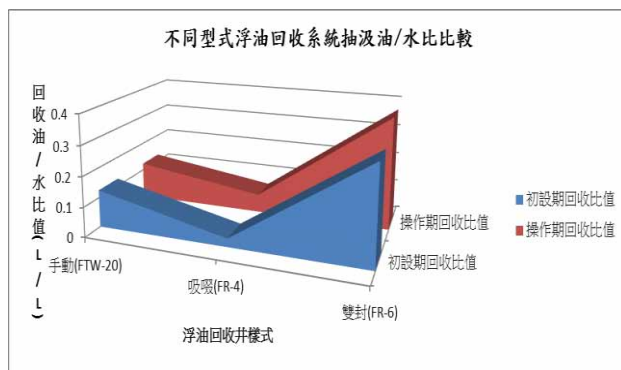


圖 11 各浮油回收系統於初始階段與操作期抽出液之油/水比例變化比較

導入新開發的封隔雙真空式浮油回收系統除要改善一般傳統式浮油回收系統的缺失與相關操作效能外，其另一關鍵課題為操作成本是否能比舊式系統更具經濟效益，藉由各系統於浮油回收操作過程所可能衍生之經費成本項目進行開支數據蒐集，包含耗用空氣量轉換的作功、系統運作需投入的人時、產生的廢水量處理成本與設備設置時的成本花費等，再與回收成果比對評估，進一步推算出各系統單位回收量所需之成本，以瞭解各系統操作運用時的潛在成本花費與其應用效益的良窳。在壓縮系統空氣量成本單價方面，乃參考壓縮空氣製造商所提出之單價成本分析為估算參考；在投入人時成本方面，參考行政院主計處公布之 2013 年國內平均之經常性薪資為單價成本估算參考；在廢水處理方面，則參考石化業者對於廢水處理成本之經驗案例單價作為參考估價；系統設置成本費用則為接近實際設置時各項成本項目進行彙總估算(如表 1)。

表 1 試驗模場各回收系統計畫執行期程相關耗費項目與成本推估表

浮油回收系統	Manual:FTW-20	Slurp:FR-4	Packer:FR-6	成本單價
耗用空氣量(m^3)	8.05	1053.76	1622.78	0.37(NT-./ m^3)
投入人時(hr)	174	16	16	214.3(NT-./hr)
產生廢水量(L)	507.9	7015.3	4982.4	0.015(NT-./L)
設備初設費用	18000-	27000-	64000-	系統(NT-./set)

依據各系統實際操作數據蒐集與浮油回收總量進行估算，分成兩種估算成果，一為不包含設備設置費、另一為包含設備設置費。不包含設備設置費估算的原因是因為系統的使用並非只用幾個月就丟棄不用，而是可以使用一段時間以上，因此其設置成本可能會直接攤提於運作成本中，經計算結果在不含設備設置費之各項浮油回收系統操作成本(如圖 12)，手動式浮油回收系統之操作單價成本為 790.8 NT-./L 浮油回收量、封井嘜式浮油回收系統之操作單價成本為 30.3NT-./L 浮油回收量、封隔雙真空式浮油回收系統之操作單價成本為 8.6 NT-./L 浮油回收量。由此估算結果可看出封隔雙真空式浮油回收系統之操作成本較低，具實際應用潛力。在包含設備設置費之各項浮油回收系統操作成本結果(如圖 13)，手動式浮油回收系統之操作單價成本為 1001.6 NT-./L 浮油回收量、封井嘜式浮油回收系統之操作單價成本為 144.83NT-./L 浮油回收量、封隔雙真空式浮油回收系統之操作單價成本為 142.2 NT-./L 浮油回收量。此估算結果呈現封井嘜式浮油回收系統操作單價與封隔雙真空式浮油回收系統操作單價差異不大，此乃因封隔雙真空式浮油回收系統於操作初期設置成本較高之因素，而在兩種估算結果顯示手動式浮油回收系統操作單價皆高於其他系統，主要原因不外乎人力成本一直是產業運作中的高單價項目，所以使用手動系統進行浮油回收作業其實是一種不具經濟價值的做法。

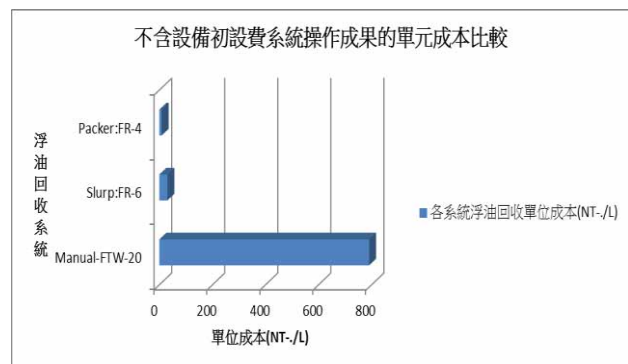


圖 12 此次模場試驗結果各浮油回收系統操作執行實際耗費單位成本比較

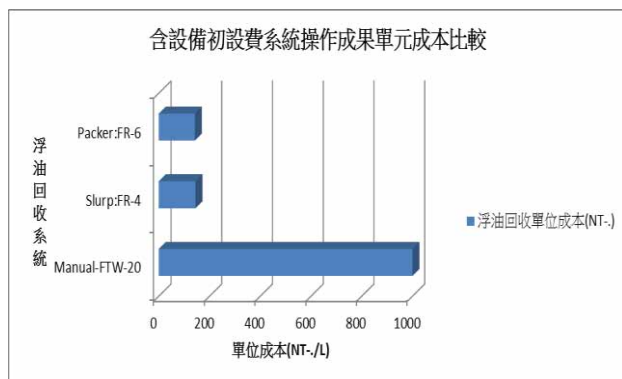


圖 13 含設備初設費用之全期各浮油回收系統操作執行耗費單位成本比較

五、結論

浮油回收試驗模場系統設置完成後，總操作時程約歷經 5 個多月，執行期程中由相關數據蒐集整理比對後，呈現新開發樣式的封隔雙真空式浮油回收系統在系統作功效能提升、浮油蒐集效能、廢水減量效能與操作成本效能等皆優於傳統舊式的其他真空式浮油回收系統。此次模場試驗結果呈現之使用成果效益由於比對基準存在差異性，所以試驗結果仍存在進一步的探討空間，建議後續應增加其他場址使用經驗，可進一步釐清相關疑問點與提高試驗結果的可靠度。

六、參考文獻

- [1]. 行政院環境保護署，油品类儲槽系統快速場址調查及評估技術參考手冊，95 年 9 月
- [2]. 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
- [3]. 葉慶得，運轉中之空壓系統節能改善技術
- [4]. 張士元，煉油廠廢水處理與回用，98 年 12 月
- [5]. ASTM, E1527-05 Standard Practice for Environmental Site Assessments: Phase I Environmental Site Assessment Process
- [6]. ASTM, E1903-97 Standard Guide for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process(2002)
- [7]. ITRC,Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals (2009)
- [8]. UAEPA, How To Effectively Recover Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites.(1996)
- [9]. R.H. Schultze, M. Lemke and H.-G. Löhmannsröben, Laser-induced fluorescence (LIF) spectroscopy for the in situ analysis of petroleum product-contaminated soils.

- [10]. Randall J. Charboneau, Russell T. Johns, Larry W. Lake and Michael J. McAdams III, Free-Product Recovery of Petroleum Hydrocarbon liquids(2000)
- [11]. Ralph S. Baker and John Bierschenk,Vacuum-Enhanced Recovery of Water and NAPL: Concept and Field Test (1995)
- [12]. Calvin D. Miller and Deanna S. Durnford, Considering Hysteresis in LNAPL Lens Geometry, Mobility, and Well Thicknesses
- [13]. Patrick E. Haas, TECHNOLOGY PROFILE: VACUUM-MEDIATED LNAPL FREE PRO-DUCT RECOVERY/BIOREMEDIATION.(1994)
- [14]. USEPA,COST AND PERFORMANCE REPORT FOR CHARACTERIZATION AND REMEDIATION, Multi-Phase Extraction and Dual-Pump Recovery of LNAPL at theBP Former Amoco Refinery, Sugar Creek, MO.(2005)
- [15]. USEPA,Sensor Technologies Used During Site Remediation Activities –Selected Experiences.(2005)
- [16]. Kira P. Lynch, M.S. Evolving Conceptual Site Models (CSMs) in Real-time for Cost Effective Projects.(2004)
- [17]. ITRC,Evaluating Natural Source Zone Depletion at Sites with LNAPL.(2009)

廢機油污染場址之綠色整治與優良本土復育樹種之篩選 Green remediation of used-motor oil contaminated site and assessment of native remediation plants

李芳胤 Fang-Yin Lee^{1*} 賴文亮 Wen-Liang Lai¹ 許正一 Zeng-Yei Hseu²
郭耀綸 Yau-Lun Kuo³ 陳士賢 Colin S. Chen⁴

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 屏東科技大學森林系 Department of Forestry, National Pingtung University of Science and Technology

⁴ 高雄師範大學生物科技系 Department of Biotechnology, National Kaohsiung Normal University

*E-mail : ky32829@gmail.com

一、中文摘要

本計畫場址位於屏東縣九如鄉，主要污染物為鋅、鉻、銅、鎳及總石油碳氫化合物（TPH）。計畫自 101 年起執行迄今，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（白楊與太陽麻）改善污染，本年度並栽植本土植物構樹與血桐，且評析其復育效果。在場址內共設置六個試驗區，除對照區外，另設有三個生物復育區與二個植生復育區。在三年的試驗後發現，各復育區之 TPH 濃度雖仍有高低之不規則變化，但大體上呈現降低趨勢，多數處理區都有不同比例之減量效果，三個生物復育區土壤中之 TPH 濃度減量百分比介於 19%~94%，植生復育區則為 43%~97%。其次，重金屬之測值指出，在各復育區同一土層之濃度呈現不規則變化，且多數仍高於土壤污染管制標準。此外，所有復育植物之生育調查與木本植物之生理試驗結果顯示，各類植物之生長與生理狀況正常，可以忍受並適應污染環境，皆可做為本場址之復育植物。而植體之重金屬測值指出，各類植物皆具吸收累積效果，其累積量依序為 Zn>Cu>Ni>Cr。最後以植體之生質量與重金屬濃度計算其吸收移除量，藉以評析植生復育效益，結果發現，所有復育植物全年之總移除量依序為 Zn(283 g)>Cu(2.03 g)>Ni(1.78 g)>Cr(1.23 g)。至於三種木本植物對重金屬之移除能力依序為白楊>血桐>構樹。

關鍵詞：重金屬、TPH、生物復育、植生復育

Abstract

The contaminated site proposed in this study is located at Jiuru Township, Pingtung County. 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 for comparison purposes. Since the initiation of this study in 2012, earthworm (*E. fetida*) and petroleum-degrading bacteria (*Pseudomonas* sp. NKNU01) have been utilized for bioremediation, while Poplars (*Populus bonatii* Levl.) and Sun Hemp (*Crotalaria juncea* L.) in the phytoremediation practice. This year, selective native plants, Macaranga (*Macaranga tanarius*), Papermulberry (*Broussonetia papyrifera*) and Indian Sesbania (*Sesbania cannabiana*), have also been planted to evaluate their remedial capabilities. Results of soil analysis showed that the removal rate of TPH within the three bio-phytoremediation plots ranged from 19%~94% and from 43%~97% in the two phytoremediation plots. However, heavy metal concentrations were not significantly reduced and thus most soils were still highly contaminated. Plant growth and physiological investigations indicated that all plants were vigorous and adaptable to the pollutants. For the purpose of further explorations, the biomass and heavy-metal contents of the studied plants were analyzed to evaluate the removal efficiency of heavy metals. The results indicated that the four metals were absorbed and removed by all studied plants in the order of Zn(283 g)>Cu(2.03 g)>Ni(1.78 g)>Cr(1.23 g). Finally, the heavy-metal removal ability of three native woody plants was found to be Poplar>Macaranga>Papermulberry.

Keywords: heavy metals; TPH; bioremediation; phytoremediation

二、緣由與目的

本研究場址位於屏東縣九如鄉，面積 1,800 平方公尺，為環保署公告之污染整治場址。由於污染行為人於場址內長期非法從事廢機油提煉與回收處理作業而污染土壤，主要污染物為總石油碳氫化合物 (TPH)、鋅、鉻、銅、鎳。依據土壤與地下水污染整治法之規定必須加以整治，然而由於物理或化學整治法多具有破壞土壤性質、二次污染與高成本等顧慮，為了同時達到改善污染且維持健康與友善之土壤環境，本研究乃嘗試以植生復育法 (Phytoremediation) 與生物復育法 (bioremediation) 復育之。前者係於污染土壤上栽植重金屬富集植物 (hyperaccumulator) 白楊與太陽麻以植生萃取作用 (Phytoextraction) 吸收累積重金屬，並藉由移除植體而改善污染，逐步達到復育污染場址之目標 (Carman et al., 1998; Etim, 2012; Pulford and Watson, 2003; Sebastiani et al., 2004)。同時，亦可利用植生穩定作用 (Phytostabilization) 降低或避免污染物之傳輸而進一步污染地下水。此外，本計畫也栽種構樹與血桐，將其復育效果與白楊比較，以優選本土復育植物。後者則於污染土壤中施以石化分解菌（菌種為 *Pseudomonas* sp. NKNU01）與蚯蚓（紅蚯蚓，*Eisenia fetida*）進行 TPH 之降解（陳士賢等，2009; Parrish et al. 2006）。期能整治污染以做為現地應用之參考。

三、材料與方法

本計畫之試驗項目包括試驗區之設置與管理、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。試驗內容為(1)試驗區之設置與管理：依據歷次污染調查結果在場址範圍內設置六個試驗區，其中三個為同時進行生物與植生試驗之復育區 (BP1~BP3)，二個為進行植生試驗之復育區 (PR1~PR2)，另外於無污染區域設置一個對照區 (CK)。然後定期進行澆水、除草、施肥與病蟲害防治，以提供植物與分解生物合適之生存環境，使發揮污染物降解效果。(2)生物復育試驗施作：於 BP 區施放蚯蚓與石化分解菌以降解 TPH。每一區每次施放蚯蚓的數量約為 5.4 kg (約 20,000 隻)；石化分解菌先在實驗室培養後，再以每區 20 L 的菌量均勻施灑。(3)植生復育試驗施作：每一試驗區皆栽植復育植物，其中白楊係以間距 2.5 公尺栽種之，各試驗區依其面積大小栽植不同數量，分別為 CK 區 25 棵，BP1 及 BP2 各 12 棵，

BP3、PR1 及 PR2 三區分別為 10、9 及 18 棵。構樹與血桐則於白楊間距栽植之，每區分別約 3~5 顆。至於太陽麻則於六個試驗區內均勻撒播種子，平均約為每平方公尺 150 棵。(4)土樣採集與分析：採集土壤進行 TPH 與重金屬含量分析，藉以評析污染改善效益。TPH 之檢測方法為環保署公告之標準方法 (NIEA S703.61B)，經溶劑萃取後以氣相層析質譜儀分析之。至於重金屬分析則依照 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：進行所有復育植物之生育調查與木本植物之生理試驗，且採集植體進行重金屬含量分析，藉以評析改善效益。木本植物之生育調查係丈量地上部之高度，其方式係測量地面至最高枝幹之生長點距離，草本植物則於收成時於每試驗區隨機選取 25 棵量測其株高與重量。生理調查係對白楊、構樹與血桐進行淨光合作用率及葉綠素螢光暗適應後的最大光化學效益 (F_v/F_m) 測定。光合作用率之測定方法為每區隨機選取 3 顆植株，每株測定 1~2 片葉。使用之儀器為可控制環境條件的攜帶式光合作用測定系統 (LI-6400, LI-COR, USA)，每個葉片測定的微環境為光量 $1500 \mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ，葉箱內 CO_2 濃度控制在 $400 \mu\text{l L}^{-1}$ ，相對濕度 60~80%，葉溫控制在 28°C 。至於植株在暗適應後的最大光化學效益係以攜帶式葉綠素螢光儀 (Mini-PAM, Walz, Germany) 測定之。暗適應處理過程係於測定前先使用暗適應葉夾 (dark leaf clip, DLC-8) 將葉片遮蓋，進行暗適應 30 分鐘後，再以 Mini-PAM 測定葉片的最低螢光值 (F_0) 及最大螢光值 (F_m)，由此可計算該葉片暗適應後之 F_v/F_m 值 (其中 $F_v = F_m - F_0$)。(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 TPH 與重金屬之復育效益。

四、結果與討論

依據上述之試驗項目，本計畫之執行成果可概括為復育生物 (植物、蚯蚓與石化分解菌) 之適應性，TPH 之降解與復育效果，以及重金屬之移除與復育效果等三項，茲分述如下：

(一) 復育生物之適應性

1、植物之適應性

本試驗植生復育之主要目的在於利用植物對污染物之吸收、累積與移除機制，降低土壤中污染物之濃度。而在污染區之土壤環境逆境中，植物改善污染之功能與其能否正常生長有密切關係，故而本研究遂對所種植之所有植物進行生育

調查，且對木本植物進行生理試驗，藉此評析兩者在此特殊污染場址之適應與生長狀況。

(1) 生育調查結果

白楊因已栽植二年餘，在本年度計畫執行前，各區平均樹高已達 252~318 公分，且經歷幾次颱風皆造成倒伏損傷狀況，為防範颱風災損，且兼顧復育效益評析對生質量之需求，故本年度之生育調查遂由株高改為各區修剪枝葉後之重量統計(即生質量)。

血桐與構樹之生育調查結果如表 1 與表 2 所示。由表中資料可知，血桐樹苗之地上部高度介於 71~98 公分，構樹樹苗則僅為 11~19 公分。經八個月之栽植後，其成長率分別為血桐之 111~326%與構樹之 600~1841%，且由外觀可知其生長狀況尚屬正常。而就其成長率而言，構樹之對照區顯著高於處理區，血桐則僅在 BP1 與 BP3 有此現象，表示此階段污染物對兩種植物之生長有不同程度之影響，構樹尤甚。惟此現象是否導因於植株幼小之故，成長後是否較能適應，有待後續之試驗與觀察。

二次太陽麻收成後之生育調查數據列於表 3。表中數據指出，無論是株高或乾重多以 CK 區之值最大，顯示污染物對太陽麻之生長有程度不一的影響。而本年度之株高與乾重平均值皆小於第一年(101 年)，此差異可能是第一年之栽種期為 5~8 月，氣溫高且日照長，而本年度之栽種期適逢冬季之低溫與短日照氣候，加上白楊遮陰所致。

表 1 血桐生育調查結果

次數	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	PR2
	cm					
一	86	98	78	85	79	71
二	100	86	83	96	89	85
三	116	96	89	98	105	86
四	137	107	113	128	129	111
五	189	154	222	178	195	171
六	235	168	268	200	228	210
七	282	207	333	230	281	259
成長率%	227 ^{b*}	111 ^d	326 ^a	170 ^c	255 ^b	264 ^b

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)
生長率 = [(第七次測值 - 第一次測值) / 第一次測值] × 100

表 2 構樹生育調查結果

次數	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	PR2
	cm					
一	12	14	17	11	19	12
二	32	16	13	13	23	13
三	54	22	19	13	40	24
四	55	41	52	41	47	46
五	157	93	169	126	94	136
六	178	101	205	139	107	151
七	233	119	227	154	133	185
成長率%	1841 ^{a*}	750 ^d	1235 ^{bc}	1300 ^b	600 ^d	1441 ^b

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)
成長率 = [(第七次測值 - 第一次測值) / 第一次測值] × 100

表 3 太陽麻生育調查結果

試驗區	株高(cm)		乾重(g)	
	I	II	I	II
CK	93 ^{a#}	134 ^{a#}	3.6	3.3
BP1	41 ^d	102 ^{bc}	1.1	2.6
BP2	48 ^c	86 ^c	1.6	1.2
BP3	49 ^{bc}	78 ^c	1.6	1.0
PR1	89 ^a	118 ^{ab}	4.2	3.6
PR2	54 ^b	81 ^c	1.7	1.1
mean±SE	62±23	99±22	2.3±1.3	2.1±1.2
mean±SE*	90±18		3.0±1.0	

註:1.表中各值為 25 顆植株之平均值

2.*表 101 年之太陽麻生育調查結果

3.#不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)

(2) 生理試驗結果

本年度共計對木本植物進行三次生理試驗，第一次係於 103 年 4 月執行，惟當時因白楊仍處於落葉階段而無法進行，僅對構樹與血桐為之。第二與第三次分別於 7 月與 10 月執行，對象為白楊、構樹與血桐。由於結果相似，故僅將最後一次之測定結果分述如下：

(a) 淨光合作用率測定結果

表 4 為血桐、構樹及白楊之淨光合作用率測定結果，此測值代表植物的光合潛力。血桐第一次測值以 CK 區的光合潛力最高，並有三區為顯著較低，第二次與第三次則各只有一區較低，可能是幼苗期污染物之影響較大，其後逐漸適應所致。而三次試驗結果皆顯示，BP 區之平均值呈現 BP2 > BP1 > BP3，PR 區則為 PR2 > PR1，此排序與生育調查之成長率(表 1)相似。此結果亦與兩種污染物之濃度 BP3 > BP1 > BP2 與 PR1 > PR2 之趨勢相反，可能是污染物對兩種植物幼苗之光合潛

力具有負面影響。

由構樹之光合潛力測值發現，第一、二次測值皆以 CK 區顯著較高，表 4 所列之第三次測值則只有 BP1 與 PR1 為顯著較低，可能也是在成長過程中逐漸適應污染土壤所致。至於 BP 區測值之排序呈現 BP3>BP2>BP1，PR 區為 PR2>PR1，亦與其生育調查之成長率(表 2)相似。

再就白楊淨光合潛力測定結果觀之，BP3 及 CK 區為顯著較高，而 BP1 與 PR1 顯著較低之現象，亦與 102 度生育調查之成長率高低趨勢相似。

(b)葉綠素螢光 F_v/F_m 值測定結果

表 5 為三種木本植物最後一次之葉綠素螢光暗適應後的最大光化學效益測定結果。 F_v/F_m 測值代表光合系統 II 的最大光化學潛能，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，此值高於 0.75，若低於 0.725 則屬顯著受害之情況 (Critchley, 1998)。由表中數據可看出，血桐之葉綠素螢光 F_v/F_m 平均值在 6 個試驗區皆無顯著差異，且皆在 0.77 以上，顯示血桐在試驗場址適應尚可，均屬健康範圍，足證其對試驗場址之污染物具有耐受力與適應力。其次，構樹之前二次測值顯示，除 BP1 及 PR1 外，其他各區之平均值皆高於 0.75，顯示構樹在 BP1 及 PR1 遭受逆境，此結果與表 2 之生育調查結果相符；而表 5 中之第三次測值則指出，各區皆無顯著差異，顯示逐漸適應污染土壤環境。至於白楊之測定結果，由表 5 可知，各區測值無顯著差異，且均高於 0.75，顯示白楊已適應污染場址。

由血桐與構樹之淨光合作用率與葉綠素螢光 F_v/F_m 值之試驗結果可知，兩種本土植物在幼苗期的表現較差，而隨著成長，其適應環境之潛力也逐漸顯現，其復育污染能力值得持續觀察。

2、蚯蚓之適應性

為了解蚯蚓之生長與分布情形，本計畫曾於第二年(102 年)進行計量調查，其方法係於三個生物復育區分別挖開兩個長、寬、深分別為 50x35x30 公分之土坑，將土壤置於塑膠盤中計數，其平均數量約為每平方公尺 350 隻，顯示施放之蚯蚓生長狀況良好。本年度於 9 月再次以相同方法進行調查，結果發現蚯蚓平均數量約為每平方公尺 36 隻，明顯較去年低。推測其原因，可能為調查前一個月試驗區連續強降雨，累積雨量達 1005 mm，復因復育區圍以不透水塑膠布，浸水程度較區外嚴重且時間長，導致蚯蚓避離至區外所致。

表 4 木本植物淨光合作用率測定結果

試驗區	淨光合作用率($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)					
	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	PR2
血桐						
1	17.2	13.3	18.5	15.9	9.0	20.5
2	19.0	15.6	12.8	12.0	9.3	21.5
3	16.4	18.7	10.7	15.5	8.8	22.0
4	14.9	13.8	19.7	15.8	9.6	20.8
mean±SE	16.9±0.9 ^{b*}	15.4±1.2 ^b	15.4±2.2 ^b	14.8±0.9 ^b	9.2±0.0 ^c	21.2±0.3 ^a
構樹						
1	21.8	12.3	24.9	24.3	9.6	25.0
2	21.9	16.9	18.3	25.2	10.7	24.8
3	24.2	12.9	20.0	26.7	16.4	24.4
4	24.6	15.7	16.6	23.6	10.6	24.9
mean±SE	23.1±0.7 ^{ab*}	14.5±1.1 ^c	20.0±1.8 ^b	25.0±0.7 ^a	11.8±1.5 ^c	24.8±0.1 ^a
白楊						
1	21.1	16.5	14.6	25.8	14.2	18.4
2	18.8	16.0	15.0	24.6	14.5	19.7
3	20.7	16.9	15.0	19.9	10.3	18.2
4	21.9	18.7	22.4	21.2	11.2	19.4
mean±SE	20.6±0.7 ^{ab*}	17.0±0.6 ^c	16.8±1.9 ^c	22.9±1.4 ^a	12.6±1.1 ^d	18.9±0.4 ^{bc}

* 不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)

表 5 木本植物葉綠素螢光 F_v/F_m 值測定結果

試驗區	葉綠素螢光 F_v/F_m 值					
	CK	BP1	BP2	BP3	PR1	PR2
血桐						
1	0.833	0.819	0.817	0.832	0.814	0.808
2	0.846	0.827	0.836	0.826	0.789	0.829
3	0.799	0.817	0.839	0.827	0.799	0.791
4	0.807	0.833	0.826	0.815	0.821	0.818
mean±SE	0.82±0.01 ^{a*}	0.82±0.00 ^a	0.83±0.00 ^a	0.82±0.00 ^a	0.81±0.01 ^a	0.81±0.01 ^a
構樹						
1	0.812	0.821	0.805	0.758	0.806	0.791
2	0.791	0.799	0.825	0.828	0.784	0.774
3	0.818	0.799	0.820	0.814	0.794	0.824
4	0.823	0.813	0.816	0.823	0.807	0.794
mean±SE	0.81±0.01 ^{a*}	0.81±0.01 ^a	0.82±0.00 ^a	0.81±0.02 ^a	0.80±0.01 ^a	0.80±0.01 ^a
白楊						

1	0.806	0.822	0.813	0.827	0.756	0.831
2	0.823	0.790	0.835	0.823	0.819	0.764
3	0.808	0.823	0.825	0.814	0.794	0.826
4	0.817	0.829	0.824	0.826	0.823	0.823
mean±SE	0.81±0.01 ^{a*}	0.82±0.01 ^a	0.82±0.00 ^a	0.82±0.00 ^a	0.80±0.02 ^a	0.81±0.02 ^a

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異(p < 0.05)

(二)TPH 之降解與復育效果

本計畫執行生物或植生復育試驗目的之一為改善 TPH 之污染，其成效評析方法為定期採集土壤樣品分析 TPH 含量，比較前後期濃度變化且計算減量百分比。本年度與歷次分析結果列於表 6。由分析結果發現，在生物復育區之 TPH 濃度多呈現 BP3 > BP1 > BP2 之趨勢，而植生復育區之濃度則有 PR1 略大於 PR2 之現象，而對照區為無法檢出，顯見此場址之污染為污染行為人不當處理廢機油所致。各樣區之 TPH 不僅累積於表層，其深度可達 120 公分。而經三年之復育後，各復育區之 TPH 多有不同程度之降低，以各區之最高濃度而言，BP1 由 69,074 mg/kg (BP1-1-30)減至 44,551 mg/kg (BP1-1-100)，BP2 由 14,878 mg/kg (BP2-2-100)降至 10,608 mg/kg (BP2-2-30)，BP3 由 169,375 mg/kg (BP3-1-100)降至 44,363 mg/kg (BP3-1-60)，PR1 由 51,721 mg/kg (PR1-2-60)減至 24,083 mg/kg (PR1-1-60)，PR2 由 73,661 mg/kg (PR2-1-60)減至 19,721 mg/kg (PR2-1-100)。

再就各復育區之同一深度土層觀之，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，但多數呈現降低趨勢，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 19%~94%，各區之改善效果相似。至於植生復育區 (PR1 及 PR2) 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，減量百分比為 43%~97%。然而，由於污染量甚高，故大多數土層之 TPH 濃度仍高於土壤污染管制標準。

綜上所述，在二年餘的整治試驗過程中，植生與生物兩種復育方法似乎對 TPH 都有不同程度的改善效果，惟由於試驗時間不長，無論是蚯蚓、分解菌或植物之活動範圍與期程仍屬有限，且未施放蚯蚓與分解菌之 PR 區亦有類似 BP 區之減量現象，故本計畫處理因素外之自然降解因素亦可能為濃度降低之原因。此外，因土壤屬非均質性 (heterogeneous) 物質，雖然每次在同一採樣點進行土樣採集時皆盡量靠近，但非均質性所可能導致之濃度高低變化相當明顯，甚或出現濃度不減反增之現象，尤其 BP3-1-120、PR1-1-60 兩土層之增量百分比分別高達 104% 及 146%，更說明

非均質性對改善效果之評估有其盲點，未來仍待長期且持續之試驗以驗證其改善效果。

表 6 試驗區土壤 TPH 檢測結果

採樣時間	5/22/101	12/12/101	8/1/102	12/27/102	7/16/103	減量百分比
濃度單位	mg/kg					%
BP1-1-30	69074	1510	18361	8473	5847	91
BP1-1-60	60939	2618	19936	3660	10213	83
BP1-1-100	42009	30280	11493	25600	44551	+6
BP1-1-120	---	---	23685	20804	27773	+4
BP1-2-30	46026	212	458	4071	11412	75
BP1-2-60	23952	26	5868	4284	5988	75
BP1-2-100	51159	18680	322	5693	7680	84
BP1-2-120	---	---	567	9098	8874	89
BP2-1-30	10673	480	4178	4896	3012	71
BP2-1-60	3512	46	674	1637	2832	19
BP2-1-100	<15	78	ND	ND	525	※
BP2-1-120	---	---	ND	ND	1139	94
BP2-2-30	10380	315.94	442	8501	10608	+2
BP2-2-60	764	ND	384	9961	5494	+61
BP2-2-100	14878	3579	101	5220	9861	33
BP2-2-120	---	---	180	2846	2458	90
BP3-1-30	76524	82542	73560	8920	15143	80
BP3-1-60	151021	118805	7109	14412	44363	70
BP3-1-100	169375	88566	2337	10958	12187	92
BP3-1-120	---	---	274	11856	24196	+104
BP3-2-30	16779	1535	2861	10447	8173	51
BP3-2-60	11193	6584	15644	10000	6481	42
BP3-2-100	7421	2302	15458	11648	12328	+66
BP3-2-120	---	316	442	342	358	※
PR1-1-30	28260	7183	7192	18073	13310	53
PR1-1-60	9756	11904	161739	4556	24083	+147
PR1-2-30	17291	4628	3231	3849	19651	+14
PR1-2-60	51721	525	37578	5019	16060	69
PR2-1-30	42520	1178	963	38042	10354	76
PR2-1-60	73661	9600	265395	15827	12887	83
PR2-1-100	34555	442	12043	9206	19721	43
PR2-1-120	---	---	3218	2667	2468	23
PR2-2-30	65827	45699	6816	5069	11192	83
PR2-2-60	23476	11602	8482	3052	525	98
PR2-2-100	73661	3921	205	3186	15045	80
PR2-2-120	---	---	656	3637	5010	+664

註：1.檢測值為粗黑字體且下標線者係超過土壤污染管制標準

2. ---表未採樣而無分析值

3.減量百分比(%) = [(第一次測值 - 最後一次測值) / 第一次測值] * 100；正值表濃度不減反增

4.※表檢測值皆低於土壤污染管制標準而未計算減量百分比

(三)重金屬之移除與復育效果

本計畫執行植生復育試驗之目的在於吸收與移除重金屬，其成效評析方法為定期採集植體樣品分析重金屬含量，再由其生質量(以乾重計)與植體重金屬濃度計算其吸收移除量。

太陽麻與木本植物之植體重金屬檢測結果分別列於表 7 與表 8。由各表可知，各種復育植物對污染量最高的 Zn 皆有最大吸收累積量，其餘三個污染元素 Cu、Cr、Ni 之含量則遠低於 Zn。其次，太陽麻根之含量大於地上部，此乃因根部為吸收

器官，其吸收與儲存之重金屬須經運輸機制方能到達地上部，復因地上部生長所引起的稀釋效果，故而根部有較高之含量，此為植物生理常見之現象(Mengel and Kirkby, 1986)。而植物對重金屬之吸收累積量明顯以鋅最大，其餘三個元素略呈 $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr}$ 之現象，此結果與 Kabafa-pendias (2010) 研究所得，微量元素被植物攝取之容易度依序為 $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Ni} > \text{Cr}$ 一致。亦與 Dean(2006)所指，土壤金屬被植物攝取之轉換因子(Transfer factor)由大而小為 $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ 相符。至於各區植體中之含量比較顯示，CK 區之植體含量最低，此與其土壤中之最低含量一致。再就三種木本植物之吸收累積量比較發現，白楊之含量最高，意味有較大之吸收累積力，構樹次之，血桐最低。由於白楊之成長期較長，而血桐與構樹栽植時程仍短，故其吸收累積量仍低，其植生復育效益有待持續試驗與觀察。

表 7 太陽麻植體之重金屬含量

重金屬	Cr	Cu	Ni	Zn
單位	mg/kg			
根				
BP1	35.0	81.0	61.0	2975
BP2	5.00	25.0	21.0	3211
BP3	8.00	35.0	31.0	3268
PR1	3.00	13.0	12.0	2293
PR2	1.00	12.0	10.0	2157
CK	5.00	8.00	21.0	97.0
地上部				
BP1	3.00	8.00	10.0	209
BP2	3.00	6.00	11.0	281
BP3	2.00	7.00	10.0	278
PR1	1.00	9.00	6.00	161
PR2	3.00	10.0	8.00	186
CK	3.00	20.0	7.00	90.0

表 8 木本植物之重金屬含量

重金屬	Cr	Cu	Ni	Zn
單位	mg/kg			
白楊				
BP1	4.23	7.02	7.06	1632
BP2	4.84	7.33	4.97	1170
BP3	7.99	7.66	9.53	1678
PR1	7.39	8.17	5.81	1236
PR2	7.39	7.01	5.39	1054
CK	8.62	7.50	4.56	401
血桐				
BP1	4.29	1.86	3.39	154
BP2	4.14	3.68	2.15	128
BP3	N.D.	N.D.	5.73	390
PR1	2.75	2.37	3.50	134
PR2	2.31	4.17	5.20	274
CK	1.79	2.54	N.D.	205

構樹				
BP1	2.16	7.31	6.82	464
BP2	2.85	0.867	1.03	361
BP3	2.16	1.37	2.61	390
PR1	1.99	4.35	8.33	333
PR2	1.94	5.54	4.63	285
CK	2.70	3.37	N.D.	72.0
偵測極限	1.52	0.264	0.604	0.060

其次，以各類復育植物移除植體之乾重(表 9)與其重金屬分析值計算其移除量。表 10 即為計算所得之草本植物與木本植物重金屬移除量，兩者之和即為全年所有復育植物重金屬移除量，亦即本年度對重金屬之植生復育效益，依序為 $\text{Zn} (283 \text{ g}) > \text{Cu} (2.03 \text{ g}) > \text{Ni} (1.78 \text{ g}) > \text{Cr} (1.23 \text{ g})$ 。表中資料也顯示，本年度所有復育植物對重金屬之吸收移除總量高於 102 年，以污染最嚴重之鋅為例，增加約 3.37 倍，顯示由於木本植物成長而增加植體移除量，進而逐年提升整治效益。

表 9 各類復育植物之乾重

試驗區	太陽麻	白楊	血桐	構樹
kg				
BP1	15.2	22.2	1.27	0.15
BP2	5.54	45.1	3.63	4.32
BP3	4.26	26.1	2.07	0.31
PR1	16.4	42.9	1.89	0.40
PR2	5.68	38.4	4.83	2.98
合計	47.1	175	13.7	8.16

表 10 全年復育植物之重金屬移除量

植物種類	Cr	Cu	Ni	Zn
g				
木本植物	0.95	1.36	1.28	261
草本植物	0.27	0.67	0.50	22.0
103 年移除量	1.22	2.03	1.78	283
102 年移除量	0.38	1.93	1.45	84.0

五、結論

綜合上述之計畫執行成果可知，就所有復育植物所進行之生育調查及木本植物之生理試驗等結果都顯示，各類植物皆可適應場址之逆境，故可做為復育試驗植物。其次，以五種植物對污染場址所進行之植生復育，以蚯蚓及石化分解菌所進行之生物復育，根據歷次之土壤 TPH 分析資料可知，各復育區之 TPH 濃度大致呈現降低趨勢，且多有不同比例之減量效果，顯示復育試驗對 TPH 有程度不一之降解效果。最後，將本年度收成或修剪後之植體進行重金屬含量分析，再由其生質量與植體重金屬濃度計算吸收移除量，結果得知，全年總移除量呈現逐年增加之趨勢，而白

楊之吸收累積能力高於構樹與血桐。

六、參考文獻

- [1]. 陳士賢、陳師慶、梁世雄 (2009) 以微生物及蚯蚓發展石化污染土壤之環境復育技術，期末報告，行政院環境保護署。
- [2]. Carman EP, Crossman, TL, Gatliff, EG (1998) *Journal of Soil Contamination*, 7(4): 455-466.
- [3]. Critchley C (1998) In: *Photosynthesis*, (ed AS Raghavendra), Cambridge : Cambridge University Press,. 264-272.
- [4]. Dean, IM Jr (2006) *Food Additive Contaminants*, 23(1):36-48.
- [5]. Etim, EE (2012) *International Journal of Environment and Bioenergy*, 2(3):120- 136.
- [6]. Kabata-Pendias, A (2010) *Trace elements in soils and plants*, 4th edition, Florida: CRC Press.
- [7]. Mengel, K, Kirby, EA (1986) *Principles of Plant Nutrition*, Taipei: Maw-Chang Book Company.
- [8]. Parrish, ZD, White JC, Isleyen M, Gent MP, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Kelsey JW and Mattina MI (2006) *Chemosphere*, 64(4):609 -618.
- [9]. Sebastiani, L, Scebba, F, Tognetti, R (2004) *Environmental and Experimental Botany*, 52: 79-88.
- [10]. Pulford, ID and Watson, C (2003) *Environ Int*, 29:529-540.

利用奈米零價鐵微粒去除 DNAPLs 含氯有機污染物 之技術研發及地下水污染場址整治工程評估

Technical Development for Decontamination of DNAPLs Chlorinated-contained Organics by Zero-Valent Iron Nanoparticles and Evaluation for *In-situ* Remediation on Groundwater Contaminated Sites

林錕松* (Kuen-Song Lin) 張慈文(Tzu-Wen Chang) 曾逸洲(Yi-Chou Tseng) 于思涵(Ssu-Han Yu)

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

隨著台灣科技工業的發展，在眾多工業製程中，含氯有機化合物因具有特殊物化特性，因此被廣泛使用。而近年來意外排放和使用過程中不當處置，造成含氯有機化合物大量進入土壤和地下水層中，且含氯有機化合物具有毒性，對人體更具有致癌性及致基因突變性，因此對環境的衝擊格外受到重視。本研究之主要目的是探討利用化學還原法製備奈米零價鐵顆粒，經由表面包覆有機分子使零價鐵粉懸浮於水相中並將其應用於受 DNAPL 污染物污染之現地場址整治，其結果藉由場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 光粉末繞射儀(XRD)及穿透式電子顯微鏡(TEM)測試檢測奈米零價鐵懸浮溶液與 DNAPL 污染地下水體反應後之變化與結構分析，以期望進一步了解利用零價鐵懸浮溶液及地電阻顯影儀(RIP)處理現地場址污染地下水體之效能及可行性。

實驗室合成之奈米零價鐵顆粒於氫氣下經燈罩法烘乾並惰化後 XRD 圖譜文獻資料相符，且自行合成之奈米零價鐵顆粒在 FE-SEM 圖中為粒徑為 20~50 nm 之球形顆粒；而經聚乙基亞胺(PEI)改質後之奈米零價鐵顆粒其 XRD 圖譜文獻資料相符，但在 $2\theta = 34.36^\circ$ 處多出一與 PEI 鍵結後之訊號，而由其 FE-SEM 圖可判定經 PEI 改質後之奈米零價鐵顆粒粒徑在 50~80 nm 間，較未改質之前小。將包覆 PEI 之奈米零價鐵懸浮溶液利用直接注入法應用於現地受污染場址試驗中，於注入後場址內各井位之 7 種主要 DNAPL 污染物濃度均呈現降低的趨勢，可見包覆 PEI 之奈米零價鐵懸浮溶液隨著地下水流動至污染物殘留層將 DNAPL 污染物還原成無毒害之產物。此外，於實驗室中利用奈米零價鐵懸浮溶液與各井污染地下水體模擬現地反應後，由其測驗之結果與地下水

管制項目及管制標準比較後，7 種主要有機污染物其濃度經處理 1 天後濃度也大幅降低，甚至低於飲用水管制標準值，其結果與現地場址試驗結果相符。由實驗室中奈米零價鐵粉處理各井位抽取污染水樣試驗之 FE-SEM 及 TEM 分析，可知未改質之 Fe(0)顆粒反應後其粒徑大小在 20~50 nm 之間且聚集嚴重，而表面經 PEI 高分子包覆改質之 Fe(0)顆粒其粒徑大小在 50~80 nm 之間。XRD、ESCA 及同步輻射分析中未改質或改質之 Fe(0)顆粒與污染水樣反應一天後氧化為 Fe_3O_4 。可見在現場水井投入奈米零價鐵懸浮液後，部分污染物濃度已明顯降低。實驗室測出之導電度趨勢與地電儀影樣圖判定結果相符，顯示投入之奈米零價鐵懸浮液，確實已在地底下隨著水流移動，進而和污染物 plume 作用。由施測結果可知，表面改質後奈米零價鐵懸浮溶液與 DNAPL 污染物產生之氧化鐵為低導電率，表示地層中電阻率增加亦有表面改質後奈米零價鐵懸浮液，與 DNAPL 反應而還原降解所造成。實驗已初步建立奈米零價鐵粉體及地電阻顯影儀現地處理地下水污染之完整操作程序及技術，進而提升國內地下水污染之現地處理技術，並可做為日後污染場址的整治復育之參考，落實整治技術之本土化目標。

關鍵詞：DNAPL 污染物、表面改質、奈米零價鐵

Abstract

In Taiwan, remediation of sites contaminated by dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), especially chlorinated organic compounds, is a significantly priority in the environmental field because of their widespread use in many applications. Therefore, the main objectives of the present study were to prepare surface-modified zero-valent iron nanoparticles (ZVIN) by coating polyethyleneimine (PEI) nanofilms and in-situ

DNAPLs-contaminated groundwater remediation. Characterization of ZVIN or PEI/ZVIN reacted with DNAPLs-polluted groundwater were also investigated by field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray powder diffractometer (XRD), transmission electron microscopy (TEM), electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and resistivity image profiling (RIP). In addition, field tests of this study were also carried out to provide information concerning the removal efficiencies and feasibilities in the chemical reductive treatment processes for DNAPLs contaminated sites, and determined if further developments would be warranted.

By FE-SEM and TEM analyses, spherical ZVIN with a diameter of 20-50 nm were measured. ZVIN having a strong characteristic peak of PEI at $2\theta = 34.36$ was investigated by XRD patterns. The specific surface area of ZVIN measured by BET isotherms is $34.7 \text{ m}^2/\text{g}$. From ESCA spectra, the proportion of Fe/O is 1.33 on ZVIN surface including the main species of FeO, Fe_3O_4 , and FeSO_4 . In addition, ZVIN coated with PEI (PEI/ZVIN) in the form of spherical particles with a diameter of 50-80 nm were also measured by FE-SEM and TEM microphotos. PEI/ZVIN has a strong characteristic peak of Fe(0) at $2\theta = 44.83$ identified by XRD patterns and surface area of $53.4 \text{ m}^2/\text{g}$ measured by BET isotherms was also investigated. From ESCA spectra, the proportion of Fe/O is 0.39 on PEI/ZVIN surface including the main species of Fe_3O_4 and FeSO_4 . By using resistivity image profiling (RIP), the conductivity data of modified ZVINs solution and sampling groundwater were similar. It indicated that lower conductivity of FeO species was found. Obviously, the data of in-situ remediation indicated that concentrations of DNAPLs after using well-injection method were notably reduced. In addition, RPI can elucidate complex subsurface DNAPLs structures by dense sampling of resistivity variation at shallow depth. The combinative technology of floating surface-modified ZVINs and RPI technique would be economically and environmentally attractive. Furthermore, the simulation calculation, basic engineering design, and economic estimation of this in-situ remediation technique were also performed to develop a domestic in-situ remediation technology in the near future. This article provides guidance for manuscript writing for conference.

Keywords: DNAPLs, Surface Modification, ZVINs

二、緣由與目的

目前全世界處理 DNAPL 方法很多，都具有一些優缺點，例如以抽取處理法(pump and treat)整治受污染之地下水[1]，由經驗顯示，抽取式處理法整治時間甚長，所需動力經費較高，而結果也有限；移除(removal)整治技術僅是將污染物質轉移至另一介質中或做相的轉移，但未將物質破壞去除，仍需增設後續處理設備；生物處理法[2]一項比較經濟之復育技術，但生物對環境因子較敏感，因此不易維持處理之效果。近幾年處理 DNAPL 方法，則是將零價鐵分散在水相中，再注入地下水層，讓分散之零價鐵接觸 DNAPL 殘留量並將之還原，復育污染場址。零價鐵方法因成本低、效率佳、來源充沛，參考文獻[3]，一般零價鐵粉無法對常見的二氯甲烷(DCM)進行反應。因此，零價鐵常需經過改質作用來擴大其整治功能。經過不斷的技術發展和改良，零價鐵已相當廣泛地用於實場 DNAPL 及重金屬污染整治。美國環保署、能源部、國防部亦組織聯合委員會對此技術作性能評估(federal remediation technologies roundtable, FRTR, www.frtr.gov)，可見其被重視的程度[3-5]。

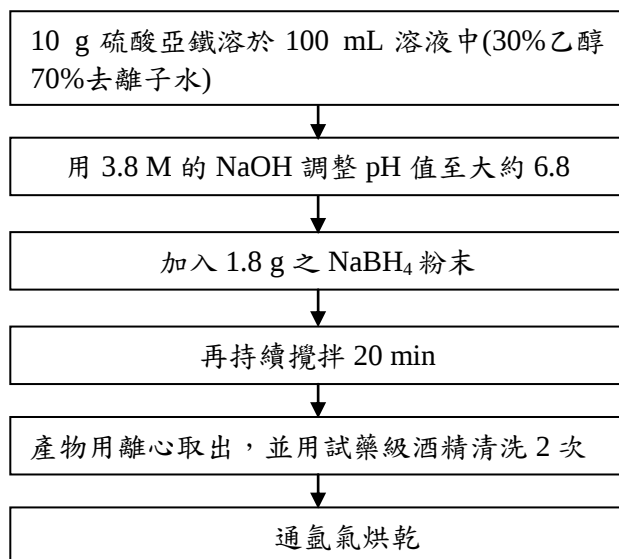
可溶性污染處理法以近年來發展整治技術中，最經濟、簡單的，便是零價鐵反應牆。在現址復育中設置一座反應性透水屏障(permeable reactive barriers, PRB)，其中活性物質以零價鐵粉填充，當地下水污染團(pollutant plume)通過時，不需花費任何動力裝置，便可將污染物經由還原使毒性降低，故零價鐵反應牆為一深具發展力與實用性的地下水整治技術[5]。有鑑於此，本文將自行合成出奈米級零價鐵，且再利用高分子—聚乙基亞胺(polyethyleneimine, PEI)，包覆 Fe(0)，此高分子穩定且無臭，易溶於水，因此也被應用在生化領域上。PEI 的用途多用在化學改質(modification)及加附於其他分子或表面上。以 PEI 包覆 Fe(0)，可使零價鐵於水相中均勻分散。

本計畫之目的為利用自行合成之奈米零價鐵，以 PEI 將奈米零價鐵改質並分散於水相中，討論其還原三氯乙烯(trichloroethylene)、1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane)和四氯乙烯(tetrachloroethylene)污染物的效果，並配合現地廠址整治處理，探討自行合成之奈米零價鐵處理效果，此計畫分為四個部分：第一部分為合成奈米零價鐵，將已合成之奈米零價鐵以聚乙基亞胺(PEI)進行表面改質以分散於水相，討論其表面性質；第二部份為將改質之零價鐵量產，將其投入現地污染場址並討論其效果；第三部分將改質後奈米零價鐵量測不同含氯有機化合物多種濃度之處理效果及其動力學模式，以描述被包覆的零價鐵接觸污染物的反應情形；第四部份配合現地廠

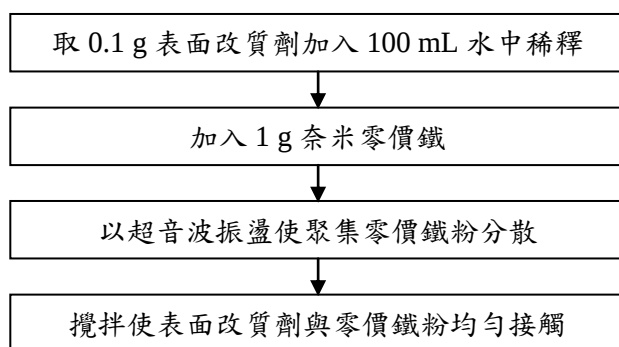
址整治，探討整治效果。各部份分別以精密儀器觀察並討論。

二、材料與方法

1. 奈米零價鐵合成

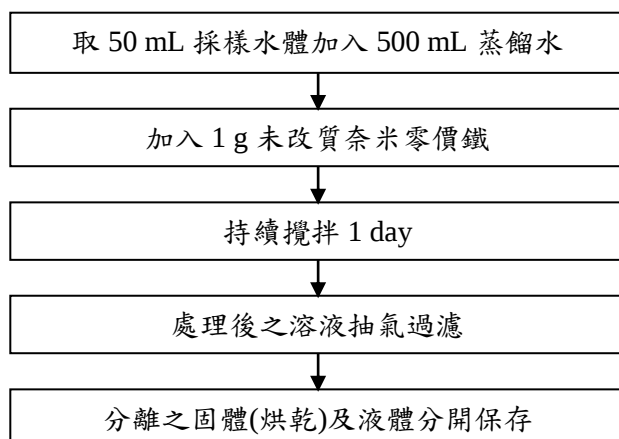


2. 奈米零價鐵表面改質

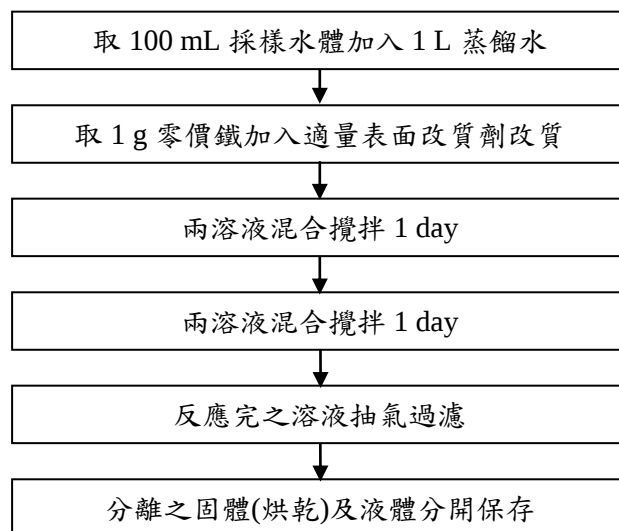


3. 奈米零價鐵處理受有機氯污染採樣水體實驗

A. 未改質 ZVINS 處理受 DNAPLs 污染採樣水體

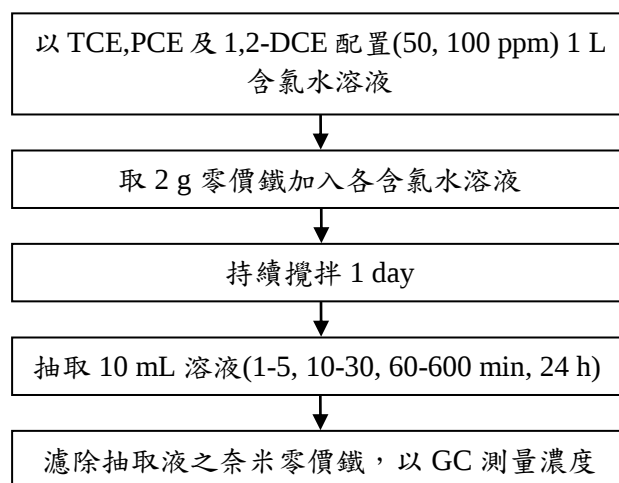


B. 以表面改質劑改質 ZVINS 處理受 DNAPLs 污染採樣水體

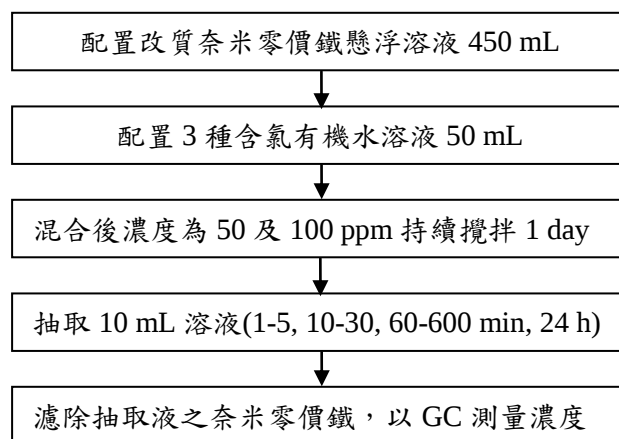


4. 奈米零價鐵處理含氯有機物水溶液批次實驗

A. 未改質 ZVINS 處理 DNAPLs 含氯有機水溶液



B. 改質 ZVINS 處理 DNAPLs 含氯有機水溶液



三、結果與討論

奈米零價鐵顆粒與 PEI 高分子間最有可能產

生鍵結的元素為 H 或 N 如圖 1，由資料庫中 Fe 與 H 鍵結的化合物在 $2\theta=30^\circ\sim40^\circ$ 間並無明顯訊號，而 Fe 與 N 鍵結的化合物在 $2\theta=36^\circ$ 處則有一較強的訊號出現；若是因接觸氧氣而發生氧化情形，從資料庫中發現在 $2\theta=35^\circ$ 處會有 Fe_3O_4 化合物較強的訊號出現，探究其原因可能是奈米零價鐵粒子加入 PEI 水溶液中分散時，與氧氣接觸的機會增加進而發生氧化情形產生些許 Fe_3O_4 化合物，使得 XRD 分析有 Fe_3O_4 化合物的訊號出現。

以 PEI 包覆奈米零價鐵粒子：先將合成出的奈米零價鐵粉加入 PEI 水溶液中，並以超音波震盪分散奈米零價鐵粒子，使其與 PEI 溶液均勻接觸，將分散後之奈米零價鐵分散溶液取出並滴至玻片烘乾，以 FE-SEM 觀察被 PEI 包覆之顆粒，其形狀呈球形，粒徑大小在 20~80 nm 間。

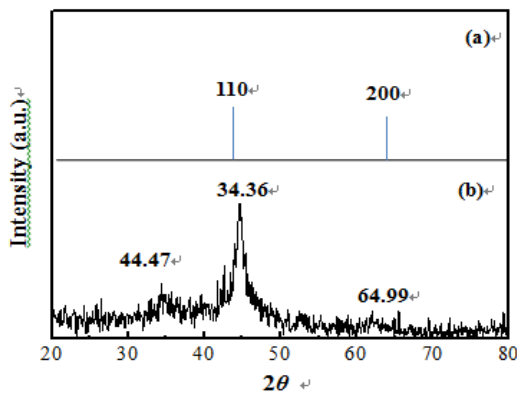


圖 1 (a)資料庫 Fe 及(b)以 PEI 包覆之 Fe(0)經氫氣烘乾之 XRD 分析

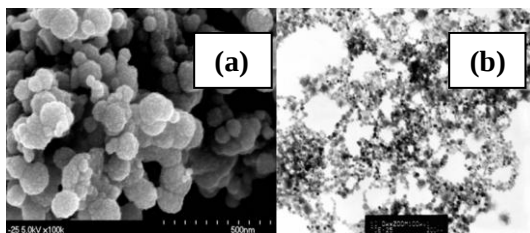


圖 2 (a)奈米零價鐵以聚乙基亞胺包覆之 FE-SEM 分析及(b)聚乙基亞胺包覆之 TEM 分析

奈米零價鐵粒子以 PEI 包覆後烘乾並壓錠後，再利用 XPS 量測其元素分析。由圖 3 所示微區圖量測包覆 PEI 奈米零價鐵粒子表面並以程式分析可能的化合物，以 PEI 包覆後外層氧化物訊號以 Fe_3O_4 與 FeSO_4 為主且 Fe_3O_4 含量居多，與未包覆前相比不同的之處在 FeO 的訊號經分析後不符分析結果，原因可能是包覆 PEI 之奈米零價鐵粒子表面氧化成 Fe_3O_4 ，並未氧化成 FeO，因此於圖 3 中並未見到 FeO 訊號的曲線。

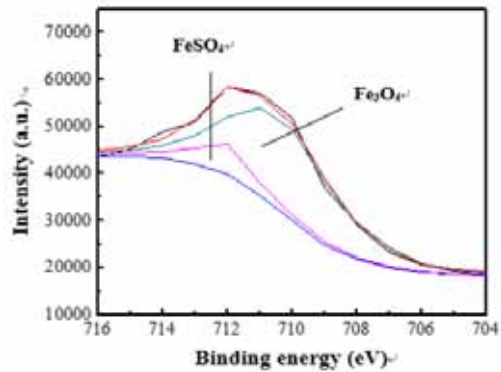


圖 3 奈米零價鐵表面包覆 PEI 後 Fe 分析

圖 4 為未改質與改質後奈米零價鐵表面之 zeta potential 分析，利用此分析了解奈米零價鐵表面經包覆及未包覆 PEI 高分子於水中之穩定性，且利用不同 pH 值情況下了解懸浮效果最差之等位點位置。由圖可知無論改質與外改質之其 zeta potential 值隨著 pH 值升高呈現降低之趨勢，因 zeta potential 值在 ± 50 時可視為完全懸浮狀態，在 ± 20 間開始發生聚集情形，而未改質之奈米零價鐵合成後初始 pH 值為 8.8，此時未改質之奈米零價鐵於水中呈現聚集情形，僅少部分較小之顆粒呈現懸浮情況，且其等位點在 pH=9.8 處；改質之奈米零價鐵合成後初始 pH 值為 7.2，其 zeta potential 值約為 45 mV，此時改質之奈米零價鐵於水中呈現均勻分散情形，懸浮效果佳。綜以上結果顯示出經 PEI 高分子改質後之奈米零價鐵其懸浮效果比未改質奈米零價鐵好，符合應用於現址整治之條件。

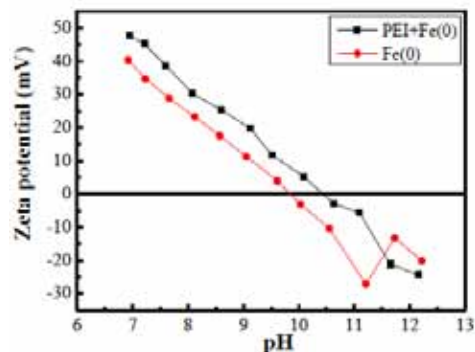


圖 4 未改質與改質 Fe(0)之 zeta potential 分析

圖 5 為 A11 井位歷年採樣趨勢圖，由 103 年 2 月 15 日採樣結果顯示，經長期抽水處理並趨穩定之污染物濃度再度升高，導致 DNAPL 污染物有南移趨勢，使採樣結果呈現濃度上升。但第二次投料當天(5月10日)DNAPL 污染物濃度已明顯下降，表示奈米零價鐵懸浮溶液已逐漸溶解，裸露新鮮高活性奈米零價鐵微粒，提高降解 DNAPL 污染物之能力。圖 6 為 A1 井位歷年採樣趨勢圖，

A1 井位設置於 103 年 2 月間，是污染最嚴重之地點，其位置在開挖大坑區中央，由採樣結果顯示，7 種主要 DNAPL 污染物濃度均非常高，特別是 1,2-二氯乙烷更高達 2,800,000 ppb，主要是因 DNAPL 污染物經長時間之溶出，造成 DNAPL 污染濃度竄升，因此，須經長期連續抽水處理以暫時降低污染濃度。圖 7 和圖 8 為 A16 及 A24 井位歷年採樣趨勢圖，該 2 井位於 103 年 5 月後污染物濃度已受控制，可見長期抽水整治已有些許成效，但仍無法完全去除污染物，而該井位位於投料井位之上游處，零價鐵懸浮溶液無法經由地下水流至該井位附近，以致沒選取 A16 及 A24 井位為投料後之採樣點。圖 9 為 A14 井位歷年採樣趨勢圖，此井設置於 103 年 2 月並於設置完成後即開始 24 h 抽水整治。由圖形趨勢可知 103 年 5 月污染物濃度值迅速竄升乃因抽水整治裝置於 103 年 4 月間故障損壞，在經更換新裝置後 DNAPL 污染物濃度便迅速降低，呈現出長期抽水整治些微效果，但仍無法符合環保法規之要求。

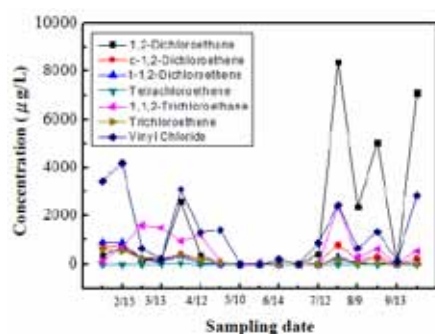


圖 5 103 年氯乙烯頭份廠 A11 井位污染物濃度變化

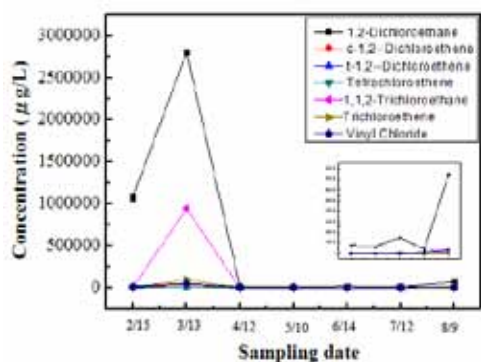


圖 6 103 年氯乙烯頭份廠 A1 井位污染物濃度變化

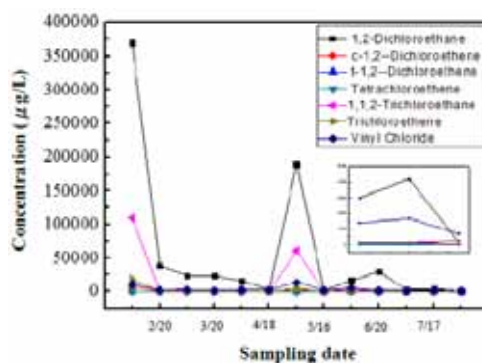


圖 7 103 年氯乙烯頭份廠 A24 井位污染物濃度變化

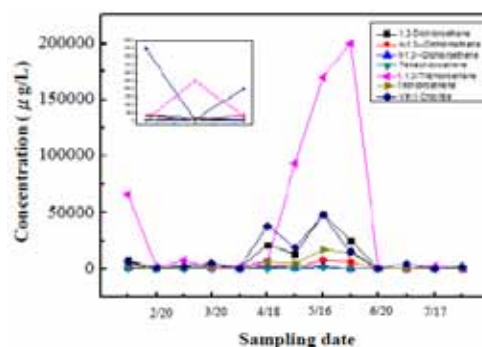


圖 8 103 年氯乙烯頭份廠 A16 井位污染物濃度變化

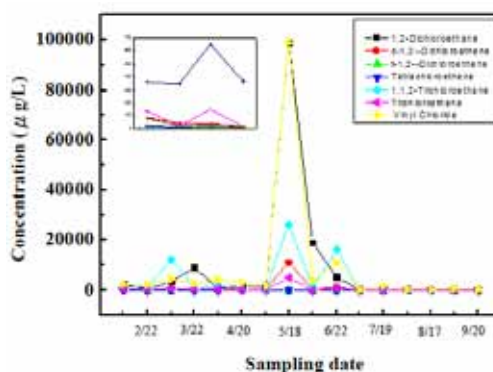


圖 9 103 年氯乙烯頭份廠 A14 井位污染物濃度變化

由圖 10 明顯可發現，奈米零價鐵懸浮溶液投入之後，受南北兩側之抽水井抽水效應影響，奈米零價鐵懸浮溶液確實有向南北兩側移動的情形，並非只停留在投入井附近，而南側之高電阻增加率較大的區域，與先前研判之污染團位置相符，此處造成電阻率增加的原因應為藥劑與污染物反應後之鐵氧化合物所造成。由圖 11 明顯可發現，藥劑投入之後，高電阻率增加較高的位置出現在南側及投入井下方，與測線 1 相同，此現象導因於南北兩側之抽水井所致，而測線 2 於南側之抽水井多於測線 1，故於圖 11 可知，電阻率變化高之區域出現於測線中測及南側，此與現場條件相符合。

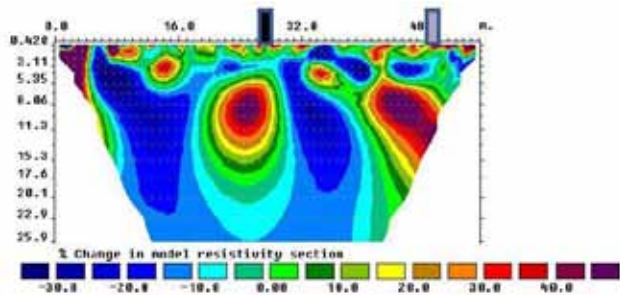


圖 10 地電阻顯影儀測線 1 電阻率變化率圖

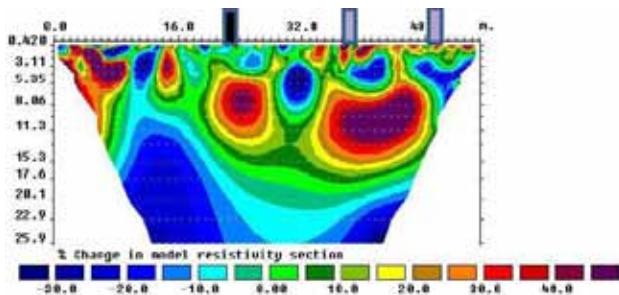


圖 11 地電阻顯影儀測線 2 電阻率變化率圖

本計畫於開挖整治區內，另施以三維地電阻影像剖面法探測如圖 13，並與 2014 年之探測成果如圖 12 相較，由探測結果中發現，開挖整治區內之疑似污染團之高電阻率集中區明顯有擴大及升高的現象，因此研判仍有污染向此開挖整治區內移動的可能，經由本研究不同時間之探測，於二維剖面中已可明顯發現電阻率在投入奈米零價鐵懸浮溶液前、投入後及奈米零價鐵懸浮溶液反應後的改變，並輔以水樣檢驗，更明確顯示本研究之成效。

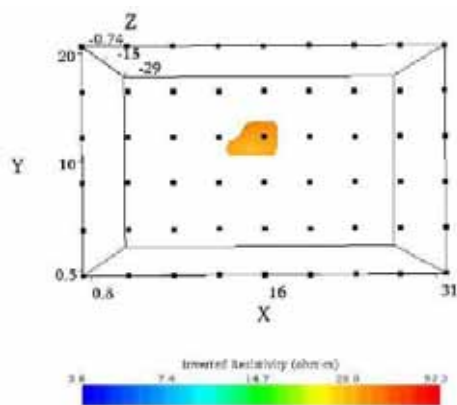


圖 12 地電阻顯影儀三維測線 2014 年 3 月探測結果

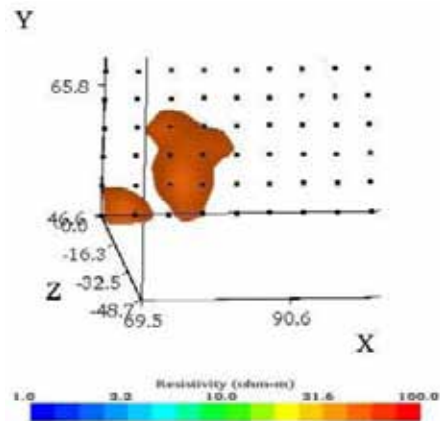


圖 13 地電阻顯影儀三維測線 2014 年 8 月探測結果

四、結論

本計畫目的著重在利用表面包覆有機分子聚乙基亞胺(PEI)改質奈米零價鐵顆粒表面並用以處理現地場址受 DNAPL 污染地下水體。實驗過程先討論奈米零價鐵顆粒之合成，再討論表面包覆有機分子後的變化，最後於現地場址處理受 DNAPL 污染地下水體，並配合實驗室中包覆 PEI 前後奈米零價鐵顆粒處理 DNAPL 污染地下水樣及 3 種含氯有機物並討論其效率變化。茲將本研究的初步結果與建議摘錄於下：

1. 未改質或改質之 Fe(0) 顆粒與 3 種含氯有機物水溶液反應一天後，由 XRD 及 ESCA 分析結果顯示，2 種奈米零價鐵發生氧化反應，產物經與資料庫比對後為 Fe_3O_4 ，此結果與處理各井位抽取污染水樣試驗結果相符合。
2. 經 PEI 改質後之奈米零價鐵顆粒由其 FE-SEM 圖可判定經 PEI 改質後之奈米零價鐵顆粒粒徑在 20~100 nm 間，較未改質之前小，且聚集並不嚴重。
3. 將改質奈米零價鐵放入水中測量包覆粒子表面之 PEI 高分子水中溶解速率實驗，於 90 min 時溶解度便趨於飽和(250 ppm)，其結果顯示 PEI 水中溶解量只達原濃度之 1/3，更有利奈米零價鐵懸浮溶液於地下水中流動。
4. 將包覆 PEI 之奈米零價鐵懸浮溶液利用直接注入法應用於現地受污染場址試驗中，於注入後場址內各井位之 7 種主要 DNAPL 污染物濃度均呈現降低的趨勢，可見包覆 PEI 之奈米零價鐵懸浮溶液隨著地下水流動至污染物殘留層將 DNAPL 污染物還原成無毒害之產物，但經一段時間 DNAPL 污染物濃度再度上升，其原因為污染場址中 DNAPL 污染物濃度非常高，而注入之奈米零價鐵懸浮溶液量有限，無法完全

將汙染物還原完全所致。

5. 利用地電阻顯影儀探測包覆 PEI 之奈米零價鐵懸浮溶液注入後之趨勢變化，測線 1 之水平距離 50 m 附近的抽水井抽水量相當大，使得奈米零價鐵懸浮溶液投入地下水中後有向南移的傾向，再輔以採樣結果及電阻率圖的分析，顯見藥劑已進入含水層使其的電性產生變化，而水平距離 30~50 m 處之高電阻疑似為奈米零價鐵懸浮溶液與汙染物反應而造成。
6. 測線 2 之水平距離 40 及 50 m 分別經過兩口抽水井，可知此測線受到抽水的影響較測線 1 更為明顯，使得投料投入水中後有向南移甚至向東西方擴散的傾向，而測線水平距離 22~42 m 處之高電阻率集中區之電阻率有微幅上升的傾向，造成電阻率微幅上揚的可能是奈米零價鐵懸浮溶液與汙染物反應後所致。

五、參考文獻

- [1]. 蔡政勳，「零價鐵反應牆處理三氯乙烯汙染物之反應行為研究」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所(2000)。
- [2]. Vogel T. M., Criddle C. S., and McCarty P. L., Transformation of halogenated aliphatic compounds, *Environmental Science & Technology*, 21(8), 722-736 (2007).
- [3]. 官之嫻、李季眉、盧至人，「酚分解菌共代謝三氯乙烯」，第二十三屆廢水處理技術研討會論文集，第 710-718 頁(1998)。
- [4]. Reeter C., Gavaskar A., Gupta N., and Saas B., Permeable reactive wall remediation of chlorinated hydrocarbons in groundwater, *Proceedings of the 2nd International Water Resources Engineering Conference* (2001).
- [5]. 蔡政勳，「零價鐵反應牆處理三氯乙烯汙染物之反應行為研究」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所(2000)。

同時處理土壤中戴奧辛、五氯酚及汞之整合性技術開發(第二階段) Integrated Approach for Simultaneous Removal of Dioxin, PCP and Mercury in Contaminated Soil (the 2nd stage)

張木彬(Moo-Been Chang)¹ 張書豪(Shu-Hao Chang)² 洪保鎮(Pao-Chen Hung)³

¹ 國立中央大學環境工程研究所 教授

² 國立中央大學環境工程研究所 專任助理

³ 國立中央大學環境工程研究所 博士

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

一、中文摘要

本計畫針對中石化安順場址超高濃度戴奧辛污染土壤(249,000 ng-TEQ/kg)、超高濃度汞污染土壤(1,860 mg/kg)及含汞污泥(2,220 mg/kg)等三種不同基質進行熱處理試驗。在熱處理效能方面,土壤及汞污泥中戴奧辛及總汞去除效率隨著熱裂解模組操作溫度及停留時間的提升而上升,戴奧辛及五氯酚的破壞效率最高達 98%以上,總汞的脫除效率最高達 99%以上。為期 12 天的長時間系統操作試驗結果顯示操作於 750°C 且停留時間在 60 分鐘以上時,可確保處理後土壤及汞污泥中之戴奧辛/總汞濃度符合我國土壤污染管制標準(戴奧辛:1,000 ng-TEQ/kg;汞:20 mg/kg)。

排氣控制方面,高效袋式集塵器可有效去除粒狀物,集塵器出口粒狀物濃度可穩定維持在 3 mg/Nm³ 以下;驟冷塔對戴奧辛及汞之去除效率皆隨冷凝溫度降低而提昇,90%以上的汞被捕集回收,在冷凝液中可發現汞珠(元素態汞)的聚集。在流動床式活性炭吸附塔方面,本計畫採用 3 層活性炭床,在 1 cm/day 之活性炭質床更新率下即可有效維持排放濃度符合法規標準,但因實際操作上,土壤濃度變動性高,建議以 2 cm/day 為佳。經過高效袋式集塵器、驟冷塔及流動床式活性炭吸附塔處理後,排氣中戴奧辛及汞濃度皆低於我國最嚴格之排放標準(五氯酚 500 μ g/Nm³、戴奧辛 0.1 ng-TEQ/Nm³、汞 50 μ g/Nm³)。由於汞污泥在熱處理過程產生高濃度的 SO₂,而濕式洗滌塔分別採用 NaOH 及 Na₂CO₃ 吸收液對於氣流中 SO₂ 均可達到 96% 以上的去除效率,並符合固定污染源最嚴格之排放標準(SO₂ < 100 ppm)。

本研究建立活性炭再生系統,採流動床式理念設計,活性炭吸附床中的球狀活性炭因重力往下移動至再生系統中,無氧條件下隨著反應時間增加,對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高,對吸

附於活性炭之戴奧辛及五氯酚的破壞效率可達 98% 以上,對於總汞可達 99% 以上的脫除效率,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含汞廢棄物或汞污泥的產生,更能達到污染減量之目標。

關鍵詞: 戴奧辛、汞、五氯酚、污泥、裂解、回收

Abstract

Contaminated soils with extremely high PCDD/F and mercury concentrations, which are 249,000 ng-TEQ/kg and 1,860 mg/kg, respectively, and mercury-containing sludge (2,220 mg/kg) are selected for treatment by CPS. PCDD/Fs and mercury are efficiently removed with increasing operating temperature of CPS and retention time of contaminated soil. At 750°C and 60 minutes retention time, destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCP are higher than 98% and removal efficiency of mercury is higher than 99%. During the long-term test with 12 days, good performance of CPS is effectively maintained and the residual concentrations of PCDD/Fs and mercury in remediated soil are lower than the promulgated limits of Taiwan (PCDD/Fs: 1,000 ng-TEQ/kg; Mercury: 20 mg/kg).

For air pollution control devices, baghouse (BH), quench tower (QT), multi-layer adsorption system (MAS) and wet scrubber (WS) are adopted for controlling air pollutants discharged from CPS. BH can efficiently remove particulate matter and maintain < 3 mg/Nm³ of particle concentration in the exhaust after BH. 90% mercury is recovered by QT and elemental mercury significantly aggregates in the condensate of the QT. Three layers of bead-shaped activated carbons (BACs) are adopted in this study and replacement rate of 2 cm-BAC/day is suggested for effective emission control. BH, QT

and MAS efficiently remove PCDD/Fs and mercury to meet the emission limits ($0.1 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$ for PCDD/Fs and $50 \mu\text{g/Nm}^3$ for mercury). However, SO_2 is significantly found in the exhaust of CPS with the remediation of mercury-containing sediment. WS with NaOH or Na_2CO_3 as absorbent can efficiently remove more than 96% SO_2 in the exhaust of the MAS.

For continuous operation of MAS, a system for BACs' regeneration is designed and constructed with moving bed system. At oxygen-free condition (N_2 as carrier gas), increasing retention time is useful to enhance destruction efficiencies of PCDD/Fs and PCP adsorbed on BACs (>98%) and removal efficiency of mercury adsorbed on BACs (>99%). Although vaporized mercury is discharged from the regeneration stream of BACs, exhaust of regeneration system is introduced into the flue gas before quench tower. Vaporized mercury can be efficiently recovered. Finally, CPS applied in this study can efficiently remove PCDD/Fs, PCP and mercury from contaminated soil and APCDs can also efficiently control the pollutant emission. Furthermore, secondary pollutants including BACs waste and condensate from quench tower are not discharged from CPS+APCDs. Experimental results indicate that the CPS+APCDs developed in this study is a powerful and environment-friendly remediation technology for removing PCDD/Fs and mercury from contaminated soil and sediment.

Keywords: PCDD/Fs, Mercury, PCP, Sludge, Pyrolysis, Recovery.

二、緣由與目的

本計畫工作內容主要以中石化安順場內屬高濃度戴奧辛及汞污染土壤與經水洗及化學洗滌後所產生的高濃度汞污泥為處理對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組的適用範圍並獲取最適化操作參數，透過系統性之規劃及完善的模組試驗，預期研究成果對於國內受污染土壤整治工作將有顯著的貢獻。本計畫目的與範疇包括：

1. 以中石化安順場受高濃度戴奧辛與汞污染土壤及經水洗及化學洗滌後所產生的高濃度汞污泥為處理對象。
 - A. 高濃度戴奧辛污染土壤：以約 250,000 ng-TEQ/kg 之污染土壤為目標。
 - B. 高濃度汞污染土壤：以約 2,000 mg/kg 之受汞污染土壤為目標。
 - C. 高濃度汞污泥：目前中石化安順場址屬低

濃度汞 (<100 mg/kg) 污染土壤採用水洗及化學洗滌處理，提取液及沖洗水再與硫化鈉混合，故污泥中含有高濃度的硫化汞，本計畫規劃以約 2,000 mg/kg 之汞污泥為測試標的。

2. 連續熱裂解模組試驗方面，主要探討操作溫度及停留時間等參數對各項污染物之去除及破壞特性。
3. 驟冷塔模組試驗方面，採用驟冷塔，透過冷凝機制，收集煙氣中的水份及大部的氣相汞。主要探討冷凝溫度對汞的去除特性。
4. 流動床式活性炭吸附/熱解/再生模組試驗方面，探討對煙氣中五氯酚、戴奧辛及汞之捕集效率，並據此評析可行之活性炭置換速率。
5. 排煙脫硫模組方面，以高濃度汞污泥為處理對象時，廢氣中含有高濃度的硫氧化物 (SO_x)，本計畫增設一套排煙脫硫設備，探討不同吸收劑及操作條件下對廢氣中硫化物去除效率之影響因子。
6. 長期測試：依據上述試驗成果，掌握各處理單元的最適化操作條件，進行長時間的系統操作試驗，以作為實廠操作上之參考依據。
7. 系統整合以建立全方位之土壤整治技術、數據解析與最適操作策略之建議。

三、材料與方法

自主研發的連續熱裂解模組包含連續進料系統、旋轉窯、集塵設備、驟冷塔及流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統，如圖 1 所示。本計畫連續熱裂解模組，以間接加熱方式將土壤升溫至汞及其化合物、戴奧辛及五氯酚等污染物的沸點之上，在旋轉窯爐管內停留足夠之時間，並攪拌使污染土壤充分受熱，以達到脫附/破壞污染物的效果，大部分戴奧辛及五氯酚在缺氧的條件下，能進一步進行脫氯及破壞反應，降低後續空氣污染防治設備的負荷，有助於改善熱處理系統的設置及操作成本。

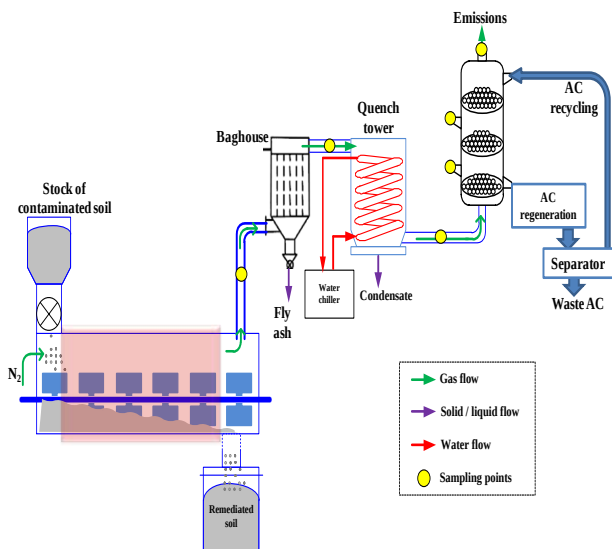


圖 1 連續熱裂解結合驟冷塔及流動床式活性碳吸附/熱解/再生系統流程示意圖

試驗過程中所採用之檢測方法如下所示：

1. NIEA A807.75C 排放管道中戴奧辛類化合物採樣方法
2. NIEA A302.73C 排放管道中重金屬檢測方法
3. 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。本研究群採用德國 Thermo DFS HRMS。
4. 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
5. 汞自動監測設備：本研究群採用 Brooksrand Model III 汞自動監測設備，符合美國 EPA Method 1631 總汞分析的要求，可應用於土壤、地下水及空氣等介質之微量汞分析。

四、結果與討論

1. 高濃度戴奧辛污染土壤效能試驗

本計畫以高濃度戴奧辛污染土壤為探討對象，戴奧辛濃度可達 249,000 ng-TEQ/kg，處理量 2 kg/hr 條件下，熱裂解旋轉窯以 650°C、700°C 及 750°C 的操作溫度，探討不同的土壤停留時間條件下對污染土壤中各污染物的去除及破壞效率之影響。圖 2 顯示處理後土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度隨著操作溫度及停留時間的增加而降低。旋轉窯操作溫度為 700°C 之條件下，停留時間須大於 46 分鐘方能符合國內土壤污染管制標準(1,000 ng-TEQ/kg)。

經熱裂解反應後戴奧辛物種分布趨勢方面，

圖 2 為停留時間在 62 分鐘，在不同溫度條件下原土與熱裂解反應後殘餘戴奧辛（土壤及排氣）之 I-TEQ 毒性濃度分布百分比，顯示熱裂解反應後 7 氯及 8 氯戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之於 4~6 氯戴奧辛物種則有上升之趨勢。Hagenmaier et al. (1987)指出將飛灰置於 120~300°C 且在無外加氯源及氧氣情況下，飛灰中戴奧辛有明顯下降的趨勢，在 5 分鐘之後高氯戴奧辛下降，而低氯戴奧辛卻明顯地增加，而在 2 小時之後戴奧辛的去除率高達 95%以上。Ishida et al. (1998)應用低溫熱解技術去除含戴奧辛之 MSWI 集塵灰，研究結果顯示於 330°C、120 min、O₂<0.01%的條件下，集塵灰中的戴奧辛去除效率可達 90%，且操作溫度愈高，對戴奧辛的分解速率愈快，由此證明熱裂解反應過程中有脫氯反應的進行。

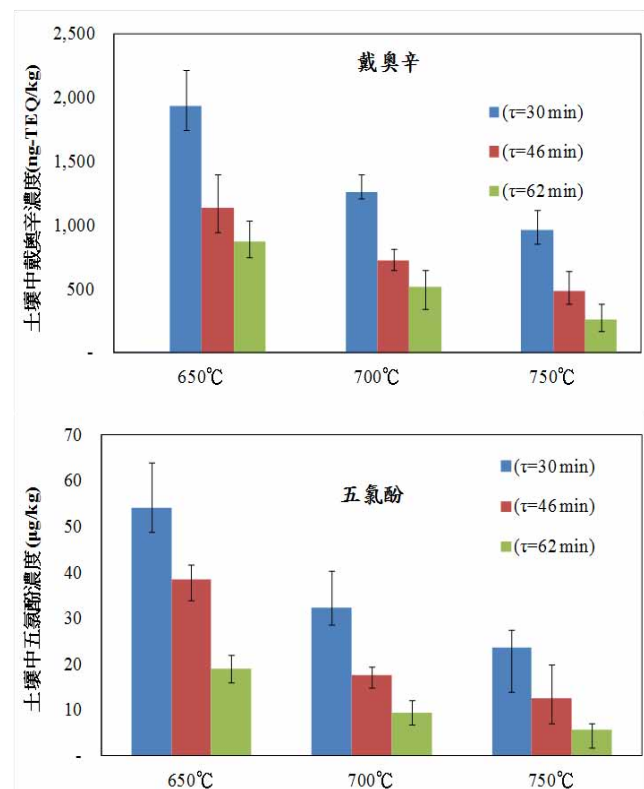
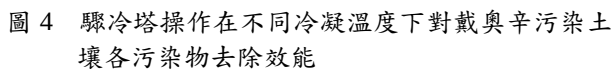
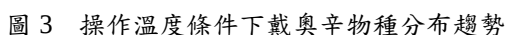


圖 2 高濃度戴奧辛污染土壤經熱裂解處理後之殘餘濃度

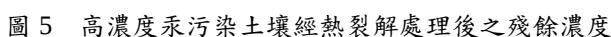
驟冷塔效能試驗方面，前期成果顯示廢氣在驟冷塔的停留時間愈長，戴奧辛、五氯酚及總汞的去除效率隨之增加。圖 4 顯示冷凝水溫度愈低，對戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率隨之增加。戴奧辛為脂溶性有機污染物且蒸汽壓極低，故易附著於焦油上，戴奧辛與焦油的去除效率具有較高的相關性，五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。而元素汞（俗稱水銀）在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重高，在相對較長的停

對 4 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、焦油、五氯酚及總汞。由於吸附質熔點/沸點高低主要表現在蒸氣壓大小，戴奧辛溶點/沸點較高，最易被活性碳吸附。



2. 高濃度汞污染土壤效能試驗

本年度計畫亦將以高濃度汞污染土壤 (1,860 mg/kg) 納入探討對象，圖 5 顯示處理後土壤總汞濃度隨著操作溫度及停留時間的增加而降低。顯示提高操作溫度雖然有助於提高去除效率，但土壤停留時間過短仍不足以處理受高濃度汞污染之土壤，在 750°C 之條件下，停留時間須大於 46 分鐘方能符合國內土壤污染管制標準 (20 mg/kg)。



驟冷塔效能試驗方面，冷凝溫度愈低對總汞的去除效率隨之增加。在冷凝液分析方面，冷凝液中均可發現汞珠的存在，可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83~95%左右，元素汞（汞珠）佔總汞的95%以上，其他則以硫化汞（HgS）型式存在（黑色膠狀物質）。

流動床式活性碳吸附塔效能試驗方面，採用三層流動式活性碳床，每層活性碳床高度 1 cm，空間流速設定為 $3,918 \text{ hr}^{-1}$ ，活性碳質床更新速率分為 1、2 及 3 cm/day 條件下，熱裂解模組出口尾氣中總汞濃度皆低控制在 $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 以下，BAC 更新速率愈快對各項污染物的去除效率愈高。符合國內最嚴格的法規管制標準。此外，由於原土污染物濃度較高且變動性大，實際操作以 2 cm/day 為佳。

3. 高濃度汞污泥效能試驗

本年度計畫並將高濃度汞污泥納為探討對象，總汞濃度達 2,220 mg/kg，且因化學洗滌過程中添加硫化鈉、硫酸鋁及氯化鈉等，導致污泥中的硫酸鹽及氯鹽濃度分別高達 8.9% 及 3.2%。熱處理過程中若採用缺氧條件，容易產生大量的硫化氫，且硫化汞亦不利於以汞珠（元素汞）的形態

進行回收。由於硫化汞在空氣中燃燒時可分解為汞和硫，硫可再氧化成二氧化硫，而元素汞蒸氣可經冷凝程序以汞珠形態進行回收。值得說明的是，硫酸鋁在高溫下（ $>700^{\circ}\text{C}$ ）開始分解為氧化鋁、硫氧化物和水，故在過剩空氣條件下熱處理所衍生的廢氣中將含有高濃度硫氧化物及氯化氫，故本系統額外加裝濕式洗滌塔設備。

圖 6 顯示處理後污泥總汞濃度隨著操作溫度及停留時間的增加而降低。本計畫初步評估旋轉窯操作溫度必須維持在 750°C 以上且停留時間為大於 46 分鐘以上，處理後之土壤中總汞濃度才有可能低於土壤污染管制標準。由於汞污泥土中戴奧辛濃度僅 $1,560\text{ ng-TEQ/kg}$ ，對其破壞效率均可達 94% 以上， 650°C 且停留時間在 30 分鐘條下即可符合國內土壤污染管制標準。

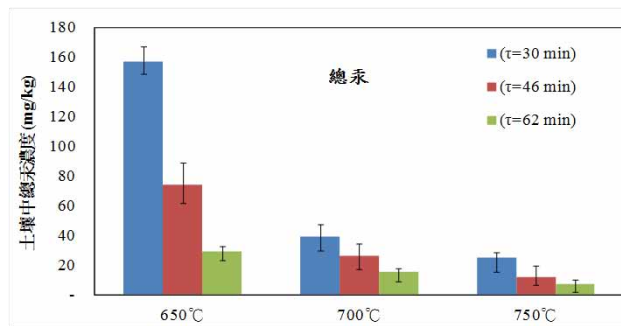


圖 6 高濃度汞污泥經熱裂解處理後之殘餘濃度

圖 7 顯示驟冷塔冷凝溫度愈低對戴奧辛、總汞及焦油的去除效率隨之增加。在冷凝液分析方面，由於汞污泥的含水率較高，冷凝液中均可發現汞珠的存在，驟冷塔的總汞的回收率介於 82~95% 左右，元素汞佔總汞的 80% 以上，其他則以硫化汞 (HgS) 型式存在（黑色膠狀物質），相較於高濃度汞污染土壤而言，由於污泥中汞大多以硫化汞存在，故冷凝液中硫化汞所佔的比率明顯較高。

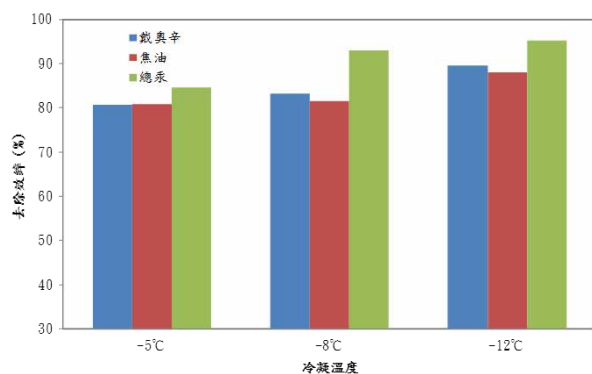


圖 7 驟冷塔在不同冷凝溫度下對汞污泥中各污染物去除效能

濕式洗滌塔效能試驗方面，由於汞污泥中可能含有高濃度的戴奧辛、五氯酚及熱處理所產生的焦油等，洗滌液在循環使用的過程中，各種污染物會持持續累積在洗滌液中，後續必須藉由其他處理單元加以去除。為考量洗滌液中戴奧辛之後續處理，吸附液不適用選擇鈣基吸收劑（如：生石灰及消石灰等）及氫氧化鎂泥漿吸收法。因此，本此系統採用濕式洗滌塔，並利用 NaOH 及 Na_2CO_3 等鈉基吸收劑來吸收煙氣中之 SO_2 。表 1 顯示液氣比愈大對廢氣中 SO_2 的去除效率隨之增加。原則上吸收液之用量與 SO_2 去除量之化學計量比值大於 1 的條件下，兩者吸收液對 SO_2 的去除效率應可維持在同一水平。

表 1 濕式洗滌塔之吸收液對 SO_2 之去除效率

L/G ratio (L/m ³)	SO ₂ 入口濃度 (ppm)	10% NaOH		10% Na ₂ CO ₃	
		出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)	出口濃度 (ppm)	去除效率 (%)
15	4858~	165	97.4	213	96.6
20	7884	78	98.8	102	98.4
25	平均值為 6280	35	99.4	53	99.2

流動床式活性碳吸附塔效能試驗方面，顯示在 BAC 質床更新速率為 1、2 及 3 cm/day 條件下，熱裂解模組出口尾氣中總汞濃度皆低控制在 $50\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。此外，由於原土污染物濃度較高且變動性大，實際操作以 2 cm/day 為佳。活性碳床更新率以 2 cm/day 條件下，進行 12 天的長時間系統操作試驗結果，顯示煙囪出口的戴奧辛濃度均遠低於管制標準；總汞濃度介於 $7.15\sim 10.06\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$ ($n=12$ ，平均值為 $8.62\text{ }\mu\text{g/Nm}^3$)，可作為實廠操作上之參考依據

4. 活性碳再生系統之戴奧辛減量評估試驗

本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，並通入高溫 N_2 氣體進行分解或轉化（脫氯）反應，當吸附活性碳表面之戴奧辛完成分解後，再利用床質分離器（Media/Ash Separator），利用其終端速度不同來分離部份破損之活性碳顆粒，接著再將活性碳返送吸附塔循環使用。圖 8 顯示在無氧條件下隨著反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，且在 450°C 、5 小時條件下，破壞效率明顯高於 400°C 、8 小時的操作條件，顯示操作溫度對於熱裂解反應效率的影響尤為重要。此結果與國外文獻呈現相同趨勢 (Taniguchi et al., 1996; Ishida et al., 1998; Misaka et al., 2006)。再

生前之活性碳汞濃度高達 5160 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含汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

五、結論

1. 就高濃度戴奧辛 (249,000 ng-TEQ/kg) 及汞 (1,860 mg/kg) 污染土壤之處理，連續熱裂解模組均操作在缺氧環境下，排氣 O₂ 濃度均小於 1%。污染土壤進料速率為 2 kg/hr，處理後土壤戴奧辛、五氯酚及總汞濃度隨著操作溫度及停留時間的增加而降低，戴奧辛的破壞效率達 99% 以上。旋轉窯操作溫度為 750°C 之條件下，停留時間須大於 46 分鐘方能符合國內土壤管制標準 (戴奧辛 < 1,000 ng-TEQ/kg；汞 < 20 mg/kg)。
2. 針對汞污泥 (2,220 mg/kg) 而言，熱處理模組操作在過剩空氣條件下，排氣出口的 O₂ 濃度介於 13%~16%，污泥進料速率為 2 kg/hr，旋轉窯操作溫度為 750°C 之條件下，停留時間須大於 46 分鐘方能符合國內土壤管制標準。
3. 戴奧辛物種分布趨勢方面，熱裂解反應後殘餘戴奧辛物種相較於原土而言，7 氯及 8 氯數戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之 4~6 氯數戴奧辛物種則有上升之趨勢，顯示熱裂解反應過程中有明顯之脫氯反應。
4. 驟冷塔溫度操作於 0°C、-5 °C、-8 °C 及 -12 °C 進行試驗，結果顯示冷凝水溫度愈低對戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率愈高。冷凝液中均可發現汞珠的存在，須再藉由水力離心器將液態汞分離，驟冷塔的總汞的回收率介於 88~96%，元素汞佔總汞的 95% 以上，其他則以硫化汞 (HgS) 型式存在 (黑色膠狀物質)。
5. 冷凝液中戴奧辛濃度介於 5.2~12 ng-TEQ/L 之間；五氯酚濃度介於 26.3~32.7 µg/L 之間；而總汞濃度介於 1.4~3.6 mg/L 之間。由於放流水戴奧辛及總汞的排放法規標準分別為 5 pg-TEQ/L 及 0.005 mg/L，故必須藉由其他處理單元進一步去除冷凝液中殘餘的戴奧辛及汞。
6. 在流動床式活性碳吸附塔方面，本計畫採用 3 層活性碳床，在 1 cm/day 之 BAC 活性碳質床更新率下即可有效維持排放濃度符合法規標準，但因實際操作上，土壤濃度變動性高，故建議以 2 cm/day 為佳。

7. 經過袋濾式集塵器、驟冷塔及流動床式活性碳吸附塔處理後，排氣中戴奧辛及汞濃度皆低於我國最嚴格之排放標準。由於汞污泥在熱處理過程中會產生高濃度的 SO₂，而濕式洗滌塔分別採用 NaOH 及 Na₂CO₃ 吸收液對於氣流中 SO₂ 均可達到 96% 以上的去除效率，並符合固定污染源最嚴格之排放標準 (SO₂ < 100 ppm)。
8. 活性碳再生塔試驗方面，各參數條件對吸附於活性碳之戴奧辛及五氯酚的破壞效率最高可達 98% 以上，對總汞最高可達到 99% 以上的去除效率，整個熱裂解系統中並無含汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。
9. 三種污染土壤及污泥分別完成連續 12 天，每日 7~8 小時之操作測試，由於中石化安順廠污染土壤及汞污泥中污染物的濃度變異性很大，且實際操作過程亦無法確保土壤經充分混合後進入熱處理程序，故最適化操作條件應以符合法規限值的 50% 為操作目標。因此，旋轉窯操作溫度必須維持在 750°C 以上，且停留時間大於 60 分鐘以上，可確保處理後土壤及汞污泥中戴奧辛/總汞濃度符合我國土壤污染管制標準。

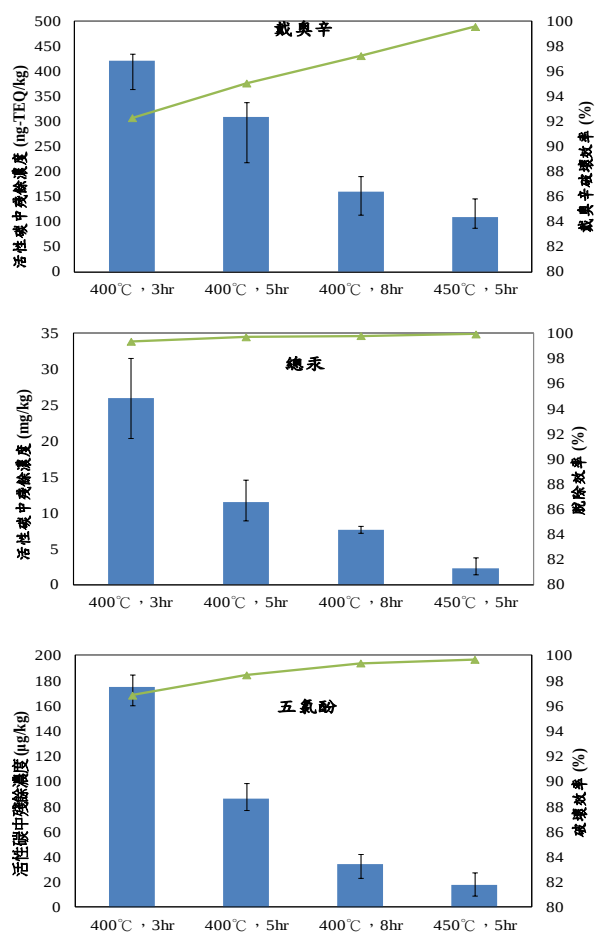


圖 8 活性碳再生系統之操作條件對各污染物之去除效率

六、參考文獻

- [1]. Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. and Haag, R., "Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, Vol. 21, pp. 1080-1084 (1987).
- [2]. Ishida M., Shiji R., Nie P. and Nakamura N. "Full-scale plant study on low temperature thermal dechlorination of PCDDs/PCDFs in fly ash", *Chemosphere*, Vol. 37, pp. 2299-2308 (1998).
- [3]. Everaert, K., Baeyens, J. and Creemers, C., "Adsorption of dioxins and furans from flue gases in an entrained flow or fixed/moving bed reactor", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 78, pp. 213-219 (2003).
- [4]. Yamaguchi, H., Ogaki, Y., Nakamura, S., Okuyama, K., Shibuya, E. and Nomura, T., "Adsorption characteristics of dioxins and hg in MSWI flue gas on activated coke", *Organohalogen Compounds*, Vol. 19, pp. 411-414 (1994).
- [5]. Misaka, Y., Yamanaka, K., Takeuchi, K., Sawabe, K. and Shobatake, K., "Removal of PCDDs/DFs and dl-PCBs in MWI fly ash by heating under vacuum", *Chemosphere*, Vol. 64, pp. 619-627 (2006).
- [6]. Taniguchi, S., Hoaomi, M., Murakami, A., Iimura, S., Usukura, K. and Ozawa, S., "Chemical decomposition of toxic organic chlorine compounds", *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 199-202 (1996).

利用耐鹽嗜油菌與微生物富集技術強化石油碳氫化合物污染土壤之生物復育

Application of salt-tolerant oil-degrading bacteria and microorganism enhancement technology on bioremediation of petroleum-hydrocarbon

張家源¹ (Chia-Yuan Chang) 劉瑞美² (Rey-May Liou) 朱紀實³ (Chishih Chu)

¹ 嘉南藥理大學環境工程與科學系 (Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy and Science)

² 嘉南藥理大學環境工程與科學系 (Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy and Science)

³ 國立嘉義大學微生物免疫與生物藥學系 Department of Microbiology, Immunology and Biopharmaceuticals, National Chiayi University

*Email: mcychang@mail.cnu.edu.tw

一、中文摘要

本研究篩選分離本土柴油與甲苯降解菌，並以聚合酶連鎖反應放大菌種之 16S rDNA，進行菌種之鑑定，進而探討其生理與降解特性、乳化特性、重金屬之吸附競爭或抑制代謝、不同營養源添加之共同代謝等，瞭解此等雙效微生物在土壤中降解碳氫化合物與耐受重金屬銅、鋅的行為、環境影響因子等，並應用利用實驗室集的微生物富集技術強化污染土壤之界面活性劑洗提與生物復育運作，專案執行成果具體，有助於生物復育工法的發展與廣用性。

關鍵詞：耐鹽嗜油菌、微生物富集技術、石油碳氫化合物、重金屬、生物復育

Abstract

This project is to screen and isolate the hydrocarbonoclastic bacteria that might be suitable for bioremediation purposes to remove toluene or diesel oil from soil in presence of zinc and copper. To achieve this goal, batch cultivation of bacteria and 16S rDNA is employed to identify the target bacteria. Several sub-study such as the characteristics of isolated bacteria, degradation performance of petroleum-hydrocarbon, biosorption of heavy metals and its inhibition of bacterial metabolism, the effects of different nutrients on co-metabolism and also a lab scale of microorganism enrichment reactor system is conducted to evaluate and enhance the treatment of surfactant washing liquid containing petroleum-hydrocarbon.

Keywords: Salt-tolerant oil-degrading bacteria; Microorganism enhancement technology; Petroleum-hydrocarbon; Heavy metal; Bioremediation

二、緣由與目的

根據環保署資料與相關文獻之導讀分析，目前國內外均有不少重金屬與有機物複合污染之案例，針對此類污染型態之土壤整治為重要課題之一^[1-15]。TPH 一般概分為 TPHG(總石油碳氫化合物 - 汽油類有機物，C6-C10) 和 TPHD(總石油碳氫化合物 - 柴油類有機物，C10-C28)，本研究各選擇一項 TPHD(柴油) 與 TPHG(甲苯) 污染物進行研究評估；另外，環保署統計資料顯示，國內土壤重金屬污染物種類以砷、鎘、鉻、銅、鉛、鋅、汞、鎳污染最多，本研究選擇重金屬 Cu、Zn 為試驗對象，利用批式反應與連續式系統，選定因子進行評估。

Urum 等人^[16] 研究不同的界面活性劑沖洗污染土壤以去除土壤中原油，該研究使用的界面活性劑為 rhamnolipid, saponin and sodium dodecyl sulfate (SDS) 的水溶液，評估不同的界面活性劑對原油的去除效率，並利用 GC / MS 分析以瞭解殘留在沖洗後的土壤樣品的烴的分佈比；研究結果顯示，SDS 可從土壤除去大部分原油，rhamnolipid 與 saponin 次之。然而，SDS 對脂肪族的去除優於芳香族烴，但 saponin 對兩者的去除則與 SDS 相反，Urum 等人的研究結果提供了利用界面活性劑沖洗污染土壤中原油的可行性與不

同界面活性劑對污染物的選擇性。Mathurasa 等人^[17]針對陰離子表面活性劑，二己基磺化鈉（sodium dihexylsulfosuccinate，SDHS）的加入對污染土壤中三丁基錫（TBT）的生物復育效果進行研究。研究利用好氧批式實驗測定吸附、脫附效果，並評估細菌降解三丁基錫化合物以及它的代謝產物，如二丁基錫（dibutyltin，DBT）和單丁基錫（monobutyltin，MBT）的效果。實驗結果顯示，高濃度的三丁基錫和 SDHS 對細菌會形成的協同毒性作用，但陰離子表面活性劑 SDHS 在 sub-CMCs 的條件下，微生物可利用 SDHS 為碳源，有利於對 TBT 污染場址的生物復育。Urum 等人^[18]利用空氣噴射輔助攪拌反應槽，配合兩種界面活性劑（rhamnolipid 及 sodium dodecyl sulfate, SDS）處理受原油污染土壤。研究根據不同的洗滌模式（即只有攪拌，空氣噴射），評估不同參數的影響（溫度，界面活性劑濃度，洗滌時間，體積/質量比）。研究結果顯示，SDS 能有效除去非風化土壤樣品 80% 以上的原油。Khalladi 等人^[19]利用界面活性劑十二烷基硫酸鈉（sodium dodecyl sulfate，SDS）處理柴油污染土壤，實驗以管柱式反應槽內填柴油污染土壤，利用 SDS 水溶液進行沖提，研究結果顯示 SDS 在濃度 8 mM 以上時對污染土壤中的柴油具有顯著的沖提效果，水本身在沖提作用中具有 24.7% 的效果，用界面活性劑 SDS 溶液處理土壤中柴油，在 3.2mL/min 沖提速度下，可有 97% 的柴油去除效果。Gomes 等人^[20]利用 SBR 反應槽處理儲槽中的廢棄柴油，SBR 反應槽分四段操作，系統水力停留時間 72 小時，研究 pH 值，初始污染負荷，C:N 比和攪拌速度對系統效率之影響。研究結果顯示，在不同操作條件下，系統對柴油的去除可達 53.3，96.0，76.2 和 75.0%，微生物群體的研究顯示系統中俱微生物多樣性，此一現象有助於系統對柴油的去除。McKenzie 等人^[21]利用兩個串連的 immobilized soil/sediment bioreactor（ISBRs）處理含環烷酸（naphthenic acids，NAS）的油砂生產用水（OSPW），該系統共操作達 16 個月，系統水力停留時間 160 小時，在以 OSPW 為唯一碳源條件下，系統對 NAS 的去除達 38%，16S rRNA 的研究結果顯示，生物膜中的微生物族群多達 235（第一槽）和 198（第二槽）種，且主要以 AOB（氨氧化菌）與 NOB（亞硝酸根氧化菌）為主要菌群。Taccari 等人^[22]利用成熟的堆肥、生物界面活性劑（ β -cyclodextrin， β 環糊精）結合一實驗室規模生物反應器處理柴油污染土壤，並利用 16S rDNA 進行菌種鑑定。實驗結果顯示，在最佳操作條件下，系統對總石油烴（THP）的去除率可達 96%。界面活性劑在土壤和地下水污染的多環芳香烴（PAHs）的輔助整治潛力越來越受到重視。

Lee 等人^[23]針對 12 種界面活性劑，研究土壤微生物對其之降解效果。研究結果顯示，降解 PAH 的土壤微生物部分使用的疏水性界面活性劑作為碳源（初始劑量的 26.9-32.7%），此一行為可讓臨界微胞濃度（critical micelle concentration，CMC）值增加了 61.9-88.0%，並使微胞溶解速率降低了 66.5-84.3%，此一現象說明了界面活性劑能夠促進土壤和地下水污染的多環芳香烴（PAHs）的部分原因。

三、材料與方法

本計畫收集可能受到油類洩漏污染或污染場址之油泥作為分離菌種之來源，以篩選具有分解油品能力的細菌，相關工作計有：

- (一) 採樣地點選擇與油泥採樣；
- (二) 耐鹽嗜油菌之馴養與分離；
- (三) 耐鹽嗜油菌之 16SrDNA 鑑定；
- (四) 菌株對石油碳氫化合物之降解與乳化能力；
- (五) 代謝降解研究；
- (六) 模擬土壤復育試驗；
- (七) 界面活性劑洗提模擬柴油污染土壤；
- (八) 微生物富集反應器處理效率。

四、結果與討論

(一) 土壤性質分析結果

本研究中的試驗土壤分別收集自嘉義義竹之砂頁岩沖積土（Cf，將軍系）、嘉義民雄之紅壤（Cc，陳厝寮系）與雲林刺桐之石灰性粘板岩沖積土（Si，秀水系）作為本研究之受測土壤，探討未來應用於現地土壤生物復育之分析與評估。各土壤之性質分析結果如表 1 所示。

(二) 耐鹽嗜油菌之篩選

本研究陸續挑選出之甲苯降解菌 8 株，柴油降解菌 6 株，共有 14 株，甲苯降解菌分別為 T1、T5、T6、T7、T9、T10、T11 與 T12；柴油降解菌分別為 D2、D3、D4、D5、D6 及 D7，其中 D3、D4 與 T9 因於污染物降解測試中並無明顯成效或生長速度緩慢等因素，故不採納。

(三) 菌落型態

將降解菌分離純化後植於 NB 斜面培養基進行菌種保存，待菌株生長後觀察生長型態。7 株甲苯降解菌，其中菌株 T6 呈橘色，其餘菌株之顏色

多為半透明淡黃色，4 株甲苯降解菌，其中菌株 D6 呈橘紅色，其餘菌株之顏色多為半透明淡黃色。

表 1 試驗土壤之理化特性分析

	砂頁岩沖積土 (CF, 將軍系)	紅壤 (CC, 陳厝寮系)	石灰性粘板 岩沖積土 (SI, 秀水系)
質地	粉質土壤	粘質土壤	粘質土壤
砂粒(%)	24.3	25.6	27.8
粉粒(%)	64.5	40.2	41.2
粘粒(%)	11.2	34.2	31.0
pH	7.07	4.41	5.93
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2191	882	1169
Fe (mg kg^{-1})	418 ± 11.6	43 ± 4.1	536 ± 20.3

(四) 菌株對石油碳氫化合物之耐受性

菌株對甲苯之耐受性以菌株 T6、T7 與 T11 具有較佳之降解能力，於培養至 36 小時，甲苯降解率分別為 80、65 及 57%，培養至 48 小時，即可達 100% 的甲苯去除率；菌株 T10 與 T12 分別培養至 96 與 72 小時，亦可達 100% 的甲苯去除率；菌株 T5 培養至 108 小時，僅約有 20% 的甲苯去除率。研究結果顯示本研究所篩選出的部分菌株具有良好的甲苯生物降解效能，經由批次液體培養基之培養可篩選未來應用於受污染土壤進行生物復育時之參考。

菌株對柴油之耐受性以菌株 D5 生長狀況最為良好，且培養後期培養基 pH 值下降較為明顯，菌株 D2、D5 與 D6 培養至 24 小時，即有 97-98% 的柴油去除率；菌株 D7 的降解效率略遜於其他菌株。研究結果顯示本研究所篩選出的菌株具有良好的柴油生物降解效能，經由批次液體培養基之培養特性可作為未來應用於受污染土壤進行生物復育時之參考。

(五) 模擬柴油污染土壤與有機質檢測

本研究利用市售 95 柴油，針對砂頁岩沖積土、紅壤、粘板岩沖積土等三種土壤製備柴油污染土壤。原始土壤與模擬柴油污染土壤均測定期有機碳含量(%Organic Matter)，以為後續處理效率計算之依據。原始土壤有機碳含量如表 2 所示，結果顯示原始土壤有機碳含量介於 0.05–0.15 之間。另外，利用市售 95 柴油製備柴油污染之土壤有機質含量如表 3 所示，結果顯示柴油製備柴油

污染之土壤有機質含量介於 2.14–3.56 之間。一般而言，土壤有機質含量低於 0.5%，屬於極低(very low)之污染，若土壤有機質含量高於 2.61%，屬於高(high)與極高(very high)之污染(如表 5-6 所示)。以此為據，本研究利用市售柴油製備之柴油污染土壤的污染程度均介於高度與極高度之污染。

表 2 三種土壤有機碳含量

Sample	%Organic Carbon
Blank 1	0.00
Std. SI 1	0.15
Std. SI 2	0.15
Std. CC 1	0.05
Std. CC 2	0.05
Std. CF 1	0.15
Std. CF 2	0.14

表 3 三種模擬柴油污染土壤有機碳含量

Sample (before washing)	Sample Wight (g)	Organic Carbon (%)
SI1	0.98	2.86
SI2	0.71	3.56
CC1	0.99	2.48
CC2	0.87	2.47
CF1	0.85	3.25
CF2	0.91	2.14

(六) 界面活性劑洗提與微生物富集反應器系統

本研究先利用批式實驗方式，評估界面活性劑(Ethylene Glycol mono-Butyl Ether)對模擬柴油污染土壤之洗提效果，本階段先選擇 CF2-1 與 CF2-2 柴油污染土壤為實驗目標，因土壤經界面活性劑洗提後，土壤孔隙間仍含有多量的柴油-界面活性劑混合液，故參考相關文獻做法，利用離心機將洗提後土壤予以離心，並比較離心與不離心操作之影響，CF2-1 與 CF2-2 經界面活性劑洗提後之有機物含量如圖 1 所示，實驗結果顯示，在不離心部分，土壤中有機碳之洗提效果(%)隨界面活性劑濃度升高而降低，顯示土壤孔隙間仍含有多量的柴油-界面活性劑混合液，在離心部分，界面活性劑濃度 0.1% 與 0.5% 時，均無法有效移除土壤中之柴油，但當界面活性劑濃度提高至 5% 時，柴油的洗提效率達最高，土壤中有機碳之洗提效果可達 91%。



圖 1 不同濃度比例界面活性劑洗提後土壤 OC(%)含量 (註:縱座標為 OC(%))

為探討不同體積洗劑的效果，本研究針對 0.1%濃度的界面活性劑，以 10、20、30、40、50mL 體積的界面活性劑進行實驗。實驗結果顯示，若要將土壤中有機碳降至 0.87%以下，不同性質土壤有不同的界面活性劑使用量，以 CC 土壤（陳厝寮系，紅壤）為例，30 mL 的界面活性劑使用量可將土壤中有機碳降至 0.87%以下，SI 土壤（秀水系，石灰性粘板岩沖積土）需使用 40 mL，CF 土壤（將軍系，砂頁岩沖積土）需使用 50 mL。不同洗提時間洗提後 CF 與 CC 土壤中有機碳含量，結果顯示，在界面活性劑 30 mL / 0.15% 條件下，CC 土壤（陳厝寮系，紅壤）經提洗 30 分鐘後，土壤中有機碳可降至 0.87%以下，但 CF 土壤（將軍系，砂頁岩沖積土）則需提洗 60 分鐘，土壤中有機碳才降至 0.87%以下。界面活性劑重複使用次數對柴油污染 CF 土壤（將軍系，砂頁岩沖積土）OC(%)含量之影響，CF 最初土壤 OC(%)為 3.25，界面活性劑為 0.1% / 30 mL，實驗結果顯示，第一次提洗有 61.7% 的洗提效果，之後逐次降低為 60.6、57.4、52.9 與 42.2%。界面活性劑重複使用次數對柴油污染 CC 土壤（陳厝寮系，紅壤）OC(%)含量之影響，CC 最初土壤 OC(%)為 2.48，界面活性劑為 0.1% / 30 mL，實驗結果顯示，第一次提洗有 80.7% 的洗提效果，但第二次之洗提效果即大幅下降至 59.7%，前後相差約 20%。

表 4 不同體積界面活性劑洗提後土壤 OC(%)含量

0.1%不同體積洗劑	洗提後 OC(%)含量		
	CF	SI	CC
0.1% 10 mL	3.09	1.85	2.24
0.1% 20 mL	2.63	1.53	1.84
0.1% 30 mL	1.25	1.08	0.80
0.1% 40 mL	0.98	0.86	0.76
0.1% 50 mL	0.81	0.77	0.87

表 5 不同洗提時間洗提後土壤 OC(%)含量

洗提時間	30 mL/0.15%界面活性劑洗提後 OC(%)含量	
	CF	CC
60 min	0.86	0.48
50 min	1.30	0.67
40 min	1.49	0.71
30 min	1.69	0.86
20 min	2.29	1.15
10 min	2.51	1.87

本研究建構實驗室微生物富集反應器系統，用以處理模擬柴油污染土壤經界面活性劑洗提後之混合液。系統先以人工合成廢液（COD 值 200 mg/L）進流，並植入活性污泥進行馴養，俟系統去除效果與污泥濃度達穩定後，於第 60 天開始進流柴油-界面活性劑洗提液，最初以體積比 1%（柴油-界面活性劑洗提液 / 人工合成廢液）進流，之後逐步提高柴油-界面活性劑洗提液比例。

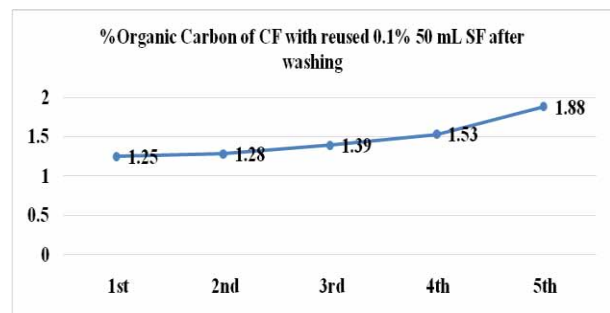


圖 2 面活性劑重複使用次數對柴油污染 CF 土壤 OC(%)含量之影響(註:縱座標為 OC(%))

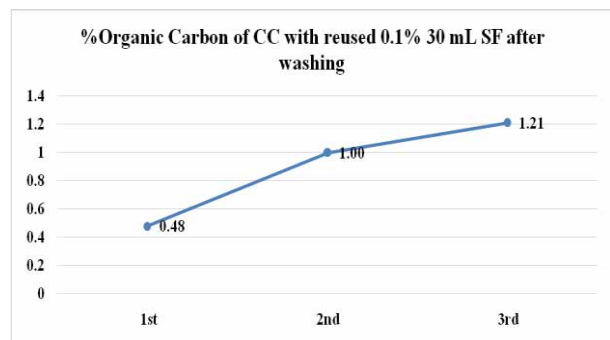


圖 3 面活性劑重複使用次數對柴油污染 CC 土壤 OC(%)含量之影響 (註:縱座標為 OC(%))

由圖 4 得知，當進流體積比提升至 20%時，COD 處理效果急劇下降，污泥膠羽明顯有團聚而產生沉澱現象，實驗遂於第 87 天在反應槽中投入本研究分離純化的 3 種本土柴油降解菌株（D2、D5、D6 各 35m L），菌株投入後，系統 COD 處理效果逐步上升，隨後進流體積比亦由 10%、20%

提升至 30%，系統對 COD 的處理效果穩定維持在 95-97% 之間，微生物富集反應器內 MLSS 濃度為 9000 mg/L，MLVSS 濃度為 8000 mg/L，研究結果顯示，本研究建構之實驗室微生物富集反應器系統能穩定有效處理柴油-界面活性劑洗提液。此微生物富集反應器可提高微生物濃度、增加微生物族群的歧異度並截留生長速率緩慢之菌群，除可處理界面活性劑沖排液外，亦是有效微生物之培養槽，未來可為深入研究與模廠整治之混生菌種來源，強化生物復育。

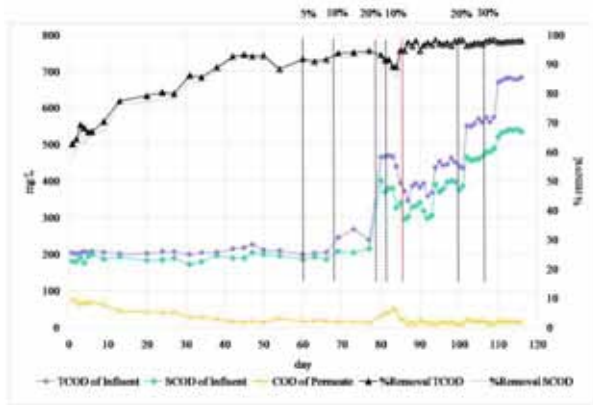


圖 4 生物富集反應器系統對 COD 的處理效果

(七) 菌種之 16S rDNA 鑑定

本研究除了尋找出可降解甲苯或柴油之微生物外，進一步利用 16S rDNA 片段確認分離之菌株，或其相似菌種之親緣關係。在菌種之 16S rDNA 鑑定部分，鑑定結果發現主要的菌種是 *Xanthobacterpolyaromaticivorans* (D6 and T12)，*Achromobacterinsolitus* (D2)，*Ochrobactrumintermedium* (D7)，*Gordoniaaicalis* (T6)，*Candida spp.* (D5)，*Fungus* (T5)。

五、結論

本研究為篩選分離柴油與甲苯降解菌，並以聚合酶連鎖反應放大菌種之 16S rDNA，進行菌種之鑑定，進而探討其生理與降解特性、乳化特性、重金屬之吸附競爭或抑制代謝、不同營養源添加之共同代謝等，瞭解此等雙效微生物在土壤中降解碳氫化合物與耐受重金屬銅、鋅的行為、環境影響因子等，並應用利用實驗室集的微生物富集技術強化污染土壤之界面活性劑洗提與生物復育運作，以提供後續實際污染環境整治的參考。研究獲致具體成果如下：

(一) 篩選分離本土甲苯降解菌 6 株，柴油降解菌 4 株，共有 10 株，甲苯降解菌分別為 T5、T6、T7、T10、T11 與 T12；柴油降解菌分別

為 D2、D5、D6 及 D7。

- (二) 研究結果顯示本研究所篩選出的部分菌株具有良好的甲苯降解效能，菌株 T6、T7 與 T11 具有較佳之甲苯降解能力。
- (三) 研究結果顯示本研究所篩選出的菌株具有良好的柴油降解效能，菌株 D2、D5 與 D6 具有較佳之柴油降解能力，菌株 D5 具有最佳之乳化效果。
- (四) 在菌種之 16S rDNA 鑑定部分，鑑定結果發現主要的菌種是 *Xanthobacterpolyaromaticivorans* (D6 and T12)，*Achromobacterinsolitus* (D2)，*Ochrobactrumintermedium* (D7)，*Gordoniaaicalis* (T6)，*Candida spp.* (D5)，*Fungus* (T5)。
- (五) 本研究利用不同性質土壤，模擬甲苯或柴油污染，利用界面活性劑進行洗提，評估界面活性劑濃度、用量、洗提時間、界面活性劑重複使用對洗提效果之影響，結果顯示本研究選用之界面活性劑對不同性質土壤皆有洗提效果，惟其洗提效果高低與土壤性質有關。
- (六) 本研究建構實驗室微生物富集反應器系統，並於反應槽中投入本研究分離純化的 3 種本土柴油降解菌株 (D2、D5、D6)，用以處理模擬柴油污染土壤經界面活性劑洗提後之混合液。研究結果顯示，實驗室微生物富集反應器系統對 COD 的處理效果達 95-97% 之間，穩定且有效地處理柴油-界面活性劑洗提液。

六、參考文獻

1. 行政院環保署土壤及地下水污染整治基金管理會網頁
<http://sgw.epa.gov.tw/public/Default.aspx>
2. C.J. Camphuysen, M Heubeck, Marine oil pollution and beached bird surveys: the development of a sensitive monitoring instrument, *Environmental Pollution*, Volume 112, Issue 3, May 2001, Pages 443-461.
3. A.I. Zouboulis, P.A. Moussas, Groundwater and soil pollution: bioremediation Reference Module in *Earth Systems and Environmental Sciences*, from *Encyclopedia of Environmental Health*, 2011, Pages 1037-1044.
4. Esperanza Mena, José Villaseñor, Pablo Cañizares, Manuel A. Rodrigo, Effect of a direct electric current on the activity of a hydrocarbon-degrading microorganism culture

- used as the flushing liquid in soil remediation processes, Separation and Purification Technology, Volume 124, 18 March 2014, Pages 217-223.
5. Reginald B. Kogbara, Abir Al-Tabbaa, Yaolin Yi, Julia A. Stegemann, Cement-fly ash solidification/stabilization of contaminated soil: Performance properties and initiation of operating envelopes, Applied Geochemistry, Volume 33, June 2013, Pages 64-75.
 6. Jurate Virkutyte, Mika Sillanpää, Petri Latostenmaa, Electrokinetic soil remediation — critical overview, Science of The Total Environment, Volume 289, Issues 1–3, 22 April 2002, Pages 97-121.
 7. Daniel E. Crean, Francis R. Livens, Mustafa Sajih, Martin C. Stennett, Daniel Grolimund, Camelia N. Borca, Neil C. Hyatt, Remediation of soils contaminated with particulate depleted uranium by multi stage chemical extraction, Journal of Hazardous Materials, Volume 263, Part 2, 15 December 2013, Pages 382-390.
 8. Jiangang Wang, Xinhua Zhan, Lixiang Zhou, Yusuo Lin, Biological indicators capable of assessing thermal treatment efficiency of hydrocarbon mixture-contaminated soil, Chemosphere, Volume 80, Issue 8, August 2010, Pages 837-844.
 9. Javier García Frutos, Olga Escolano, Susana García, Mar Babín, M. Dolores Fernández, Bioventing remediation and ecotoxicity evaluation of phenanthrene-contaminated soil, Journal of Hazardous Materials, Volume 183, Issues 1–3, 15 November 2010, Pages 806-813.
 10. C.M. Kao, C.Y. Chen, S.C. Chen, H.Y. Chien, Y.L. Chen, Application of in situ biosparging to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site: Field and microbial evaluation, Chemosphere, Volume 70, Issue 8, February 2008, Pages 1492-1499.
 11. Gidarakos, M. Aivalioti, Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site, Journal of Hazardous Materials, Volume 149, Issue 3, 19 November 2007, Pages 574-581.
 12. Claudio Cameselle, Reshma A. Chirakkara, Krishna R. Reddy, Electrokinetic-enhanced phytoremediation of soils: Status and opportunities, Chemosphere, Volume 93, Issue 4, October 2013, Pages 626-636.
 13. 莊世超, (2000) 泥漿法處理含油污泥及土壤之生物復育研究, 碩士論文, 國立成功大學環境工程學系研究所。
 14. <http://wzhz.cqvip.com/hzpinglaoshi/qk/98345X/200504/20050738.html>.
 15. István Máthé, Tibor Benedek, András Táncsics, Márton Palatinszky, Szabolcs Lányi, Károly Márialigeti, Diversity, activity, antibiotic and heavy metal resistance of bacteria from petroleum hydrocarbon contaminated soils located in Harghita County (Romania), International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 73, September 2012, Pages 41–49.
 16. Kingsley Urum, Steve Grigson, Turgay Pekdemir, Sean McMenamy, A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils, Chemosphere, Volume 62, Issue 9, March 2006, Pages 1403-1410.
 17. Lada Mathurasa, Chantra Tongcumpou, David A. Sabatini, Ekawan Luepromchai, Lada Mathurasa, Chantra Tongcumpou, David A. Sabatini, Ekawan Luepromchai, International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 75, November 2012, Pages 7-14.
 18. Kingsley Urum, Turgay Pekdemir, David Ross, Steve Grigson, Crude oil contaminated soil washing in air sparging assisted stirred tank reactor using biosurfactants, Chemosphere, Volume 60, Issue 3, July 2005, Pages 334-343.
 19. Razika Khalladi, Ouassila Benhabiles, Fatiha Bentahar, Naji Moulai-Mostefa, Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil, Journal of Hazardous Materials, Volume 164, Issues 2–3, 30 May 2009, Pages 1179-1184.
 20. Edelvio B. Gomes, Ricardo F. Silva, Alexandre S. Rosado, Nei Pereira Jr., Biotreatment of diesel waste by sequencing batch bioreactor operation mode (SBR), International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 64, Issue 5, August 2010, Pages 413-417.
 21. Natalie McKenzie, Siqing Yue, Xudong Liu, Bruce A. Ramsay, Juliana A. Ramsay, Biodegradation of naphthenic acids in oils sands process waters in an immobilized soil/sediment bioreactor, Chemosphere, Volume 109, August 2014, Pages 164-172.
 22. Manuela Taccari, Vesna Milanovic, Francesca Comitini, Cristiano Casucci, Maurizio Ciani, Effects of biostimulation and bioaugmentation on diesel removal and bacterial community, International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 66, Issue 1, January 2012, Pages 39-46.
 23. Seockheon Lee, Ji Hyang Kweon, Han S. Kim, Selective biodegradation of sorbitan ethoxylated surfactants by soil microorganisms, International Biodeterioration & Biodegradation, Volume 85, November 2013, Pages 652-660.

維生素 C 還原降解火炸藥污染物-以硝基苯為例 之翻土混合工法應用評估

Vitamin C reductive degradation of explosive contaminants – Evaluation of soil mixing technique using nitrobenzene as a model compound

梁振儒 Chenju Liang*、林雅婷 Ya-Ting Lin、許家瑋 Jia-Wei Shiu

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

*Email: cliang@nchu.edu.tw

一、中文摘要

軍事營區內土壤及地下水遭受火炸藥類物質污染為一常見之環境問題，此類物質皆屬於硝基芳香族化合物(Nitro aromatic compounds, NACs)，其苯環上之硝基(-NO₂)具+III之N氧化態，因而具有吸收電子之特性，易行還原降解反應，硝基苯(Nitrobenzene, NB)為NACs中結構相對簡單之化合物。維生素C(即抗壞血酸, Ascorbic acid, AA)為可釋放兩電子之還原劑，因此，本研究探討AA還原降解NB之可行性，並評估反應系統中不同pH、NB濃度、AA濃度之影響。更進一步，藉由NB降解副產物推估整體反應系統之降解途徑。

由不同pH條件之實驗結果可知，於鹼性(pH>12)條件下，AA能有效還原降解NB，亦可觀察到亞硝基苯、偶氮苯、氧化偶氮苯及苯胺等副產物之生成及降解，並推估出NB於系統中之反應降解途徑。進一步藉由NB及AA兩者對反應影響之關係推估，AA還原降解NB之反應速率式： $r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^a = 1.35 \pm 0.09 [\text{AA}]^b = 0.89 \pm 0.01$ 。於泥水相系統，以CaO、Ca(OH)₂或1 M NaOH作為調整反應pH之方式，雖然皆能於反應時間120小時內，有效將系統維持在鹼性(pH>11)，但只有添加1 M NaOH於100 mM AA溶液之組別能有效還原降解泥水相NB，並可藉由提高反應水土比(100/100→200/100 ml/g)增加泥水相NB去除率(40→80%)。進一步採用攪拌及超音波震盪之方式模擬翻土混合工法(soil mixing)，皆能有效去除泥水相NB(去除率約80-90%)，因此本研究計畫成果證實鹼性維生素C具有處理火炸藥類物質污染土壤之潛力。

關鍵詞：抗壞血酸、硝基芳香族化合物、現地化學還原技術、土壤及地下水污染

Abstract

The soil and groundwater contaminated with explosives in military bases are common environmental concerns. These explosive compounds are clarified as nitro aromatic compounds (NACs), in which structure nitrite ion (NO₂⁻) owns a +III oxidation state of N atom and tends to gain electrons. Nitrobenzene (NB) is the simplest compound of NACs. Vitamin C (a.k.a. ascorbic acid, AA) is a two-electron reductant. Therefore, AA reductive degradation of NB was evaluated and the effects of pH, NB, AND AA concentrations were examined. Also, degradation products and pathway were assessed.

The degradation of NB by AA is strongly pH dependent. The removal of NB can be effectively degraded at pH >12. Nitrosobenzene, azobenzene, azoxybenzene and aniline were detected as major intermediates and NB degradation pathway was thus proposed. Furthermore, the reaction kinetics were determined and revealed the reaction rate equation: $r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^a = 1.35 \pm 0.09 [\text{AA}]^b = 0.89 \pm 0.01$. In the water-soil slurry system, pH was adjusted to alkaline (pH >11) condition by adding CaO, Ca(OH)₂ or 1 M NaOH. However, even though pH was well maintained at alkaline conditions (pH>11) within 120 h, only the system of 1 M NaOH with 100 mM AA solution exhibited the ability to degrade NB. The removal of NB can be increased from 40% to 80% by adjusting the ratio of solution/soil from 100/100 to 200/100 ml/g. When using mechanical or ultrasonic soil mixing, the removal of NB can reach 80-90%. This innovative alkaline AA reductive reaction exhibits the potential in degrading explosives contaminated soils.

Keywords: Ascorbic acid, Nitroaromatic hydrocarbon, In situ chemical reduction, Soil and groundwater contamination

二、緣由與目的

許多軍事營區內之彈藥存放場、砲彈處理場及軍火工廠之彈藥，常在演習、運送、儲存及除役之過程導致其中火炸藥(explosives)成分殘留於營區內，而造成周遭土壤及地下水污染[1]，加上近年來由於觀光產業蓬勃發展及國軍人力精簡政策，開放了許多離島軍事營區而使火炸藥污染問題逐漸受到重視。火炸藥類物質皆屬於硝基芳香族化合物(Nitro aromatic compounds, NACs)，為苯環上帶有硝基(-NO₂)之結構，且由於硝基上之氮(N)原子具+III氧化態，容易接收電子(e⁻)進行還原降解反應。其中硝基苯(nitrobenzene, NB)為 NACs 中結構相對簡單之化合物，已被國際癌症研究署列為 Group 2B，為疑似人體致癌物質；且具微水溶性及密度比水大之特性，屬於重質非水相溶液(Dense Non-Aqueous Phase Liquids, DNAPLs)，若經由管線洩漏或儲存不當污染土壤，並滲透至深層土壤最後累積於地下水層之不透水層，造成長時間之污染源。

許多土壤及地下水污染場址整治技術中，現地化學還原法(In situ chemical reduction, ISCR)是指不移動污染物質或受污染土壤之情況下，將還原劑導入地表下，使其與污染物質接觸發生還原作用，而使污染物質轉化為無毒或較無害之物質。目前常應用於 ISCR 之反應試劑為零價鐵(Zero-valent iron, ZVI)、硫氫化物(Hydrosulfide)、針鐵礦(Goethite)等[2]。Lin and Liang (2013)[3]證實鹼性條件下利用維生素 C (即抗壞血酸, Ascorbic acid, AA)可有效還原降解四氯化碳(carbon tetrachloride, CT)污染物質。AA 為二質子酸，於不同 pH 環境下解離，以不同離子形式存在，當 pH 大於 pK_{a2} = 11.79，會釋出氫離子形成 AA 二價陰離子(Dianionic acid, C₆H₄O₆²⁻)，而後 C₆H₄O₆²⁻轉換成抗壞血酸自由基(Ascorbyl radical, C₆H₅O₆•)並釋出一個電子，進一步再轉換成脫氫維生素 C(C₆H₄O₆)，且再釋出一個電子；或可由 C₆H₄O₆²⁻直接釋出兩個電子，並氧化成 C₆H₄O₆，因此，AA 具有提供電子之還原能力。NB 苯環上，-NO₂ 的結構具易吸引電子的特性，其化學性質亦類似於高碳(C)氧化態之含氯有機污染物質，例如：四氯化碳(具有最高碳氧化態(+IV))，易接收電子而使其脫氯降解。由於 NB 與含氯有機污染物質皆具有易接收電子被還原的特性，因此，本研究主要探討 AA 於不同操作條件環境下，針對 AA 還原降解 NB 之可行性予以評估。最後亦將此反應系統應用於翻土混合工法，探討其於泥水相狀態下之去除能力與施作可行性，其翻土混合工法示意圖如圖 1 所示。

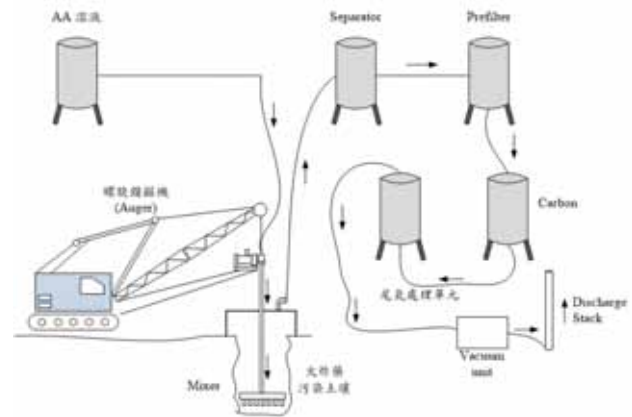


圖 1 翻土混合工法示意圖

三、材料與方法

本研究使用維生素 C 處理水相及泥水相系統中之 NB，過程中探討不同操作條件對 NB 降解之影響，再利用獲得之較佳操作條件進行翻土混合工法應用評估。實驗流程如圖 2 所示，首先以批次方式進行維生素 C 還原降解 NB 實驗，並針對水相進行不同操作條件探討，其操作條件包含有不同 pH 環境、AA 濃度及 NB 濃度，期間亦對其可能降解之副產物以 GC/MS 分析降解途徑以及探討系統反應動力。根據水相試驗所獲得之結果，接著針對泥水相進行不同土水比、反應時間探討，此外試驗更進一步改變調整 pH 方式以及不同土壤粒徑觀察系統處理狀況，並根據實驗結果模擬技術應用於翻土混合工法之可行性，最後根據所使用之項目推估此項技術施作成本。

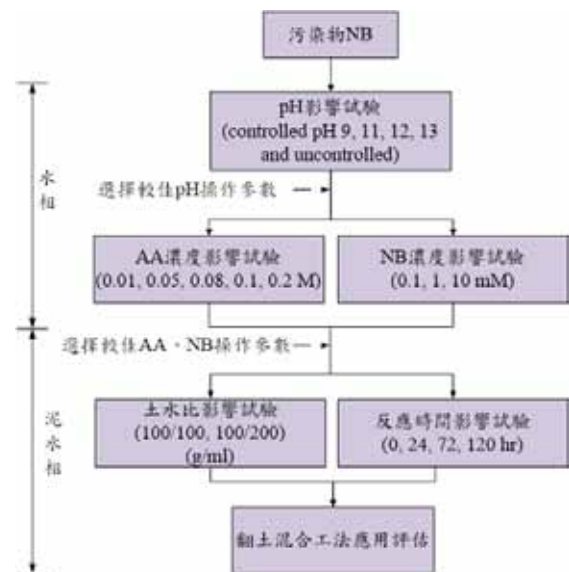


圖 2 維生素 C 還原降解 NB 之實驗流程

四、結果與討論

4-1. 不同 pH 對水相系統之影響

實驗首先探討不同 pH (~6 (unctrl.)、9、11、12 及 13) 及 AA 有無添加下，NB 還原降解之情形。其各組別於反應系統中之 AA 與 NB 初始降解速率常數於表 1 顯示。由實驗結果說明，提高 pH，NB 之降解效果增加，亦可觀察到 AA 會隨 NB 降解而隨之分解。

其原因推測為 pH ~ 6 (unctrl.) 之條件下，AA 無法有效還原降解 NB，可能是因 AA 為二質子酸，當 AA 添加後，其溶液之 pH 降至 2，於低 pH 之條件下，AA 主要以分子形態 $C_6H_8O_6$ 存在，無進一步解離及釋出電子，因此無法還原降解 NB。然而，於 pH 9-13 之條件下，NB 降解程度隨 pH 增加而增加。當溶液 pH 控制在 9 及 11 ($> pK_{a1, AA}$ (4.25))，AA 可解離出一個 H^+ ，形成 $C_6H_7O_6^-$ ，其可能會再進一步釋出電子，而可與 NB 作用，使 NB 還原降解。而當溶液 pH 控制在 12 及 13 ($> pK_{a2, AA}$ (11.79))，AA 會再解離出 H^+ ，形成 $C_6H_6O_6^{2-}$ ，並進一步釋出電子，而可有效還原降解 NB。而 Lin and Liang[3] 曾探討於不同初始 pH (2, 7, 12, 13) 之條件下，AA 對四氯化碳還原降解之影響，其研究結果指出溶液維持鹼性環境，AA 可有效還原降解四氯化碳，由此可知，於鹼性條件下，AA 具有較強之還原能力。

由上述實驗之結果得知，雖然 pH 越高，AA 還原降解 NB 之初始反應速率越快，但高 pH 亦可能導致 AA 過度消耗，而無法有效降解 NB，且由初始速率得知，pH 增加 (12 升至 13) NB 之降解速率僅些微提高，而 pH 13 之 AA 分解速率卻約高於 pH 12 的 3.5 倍，因此，後續實驗選用 pH 12 之條件下，探討改變 NB 及 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響。

表 1 不同 pH 條件下，NB 及 AA 之初始降解速率

pH	NB r_0 (mM/h)	AA
unctrl. ($6_{(initial)} - 2_{(final)}$)	-	-
9 ± 0.2	0.0015	0.02
11 ± 0.2	0.0016	0.25
12 ± 0.2	0.0082	0.54
13 ± 0.2	0.0099	1.85

4-2. 維生素 C 及硝基苯濃度對水相系統之影響

由前節不同 pH 實驗中所得 pH 12 為較佳之 NB 降解條件，因此後續實驗進一步於 pH 12 條件

下進行試驗，探討改變不同 NB 及 AA 濃度對 AA 還原降解 NB 之影響。由實驗之結果推算其初始反應速率，各初始反應速率數值列於表 2 中。結果顯示當 NB 為 1 mM 時，於反應 120 小時內，則不僅可觀察到 NB 幾乎降解，AA 之殘留濃度亦高於高濃度 NB 組別，因此後續實驗則固定 NB 濃度為 1 mM，探討不同濃度之 AA 對 AA 還原降解 NB 之影響。

然而，於不同濃度之 AA 之試驗中，NB 之降解程度隨 AA 濃度增加而增加，而 AA 之消耗程度亦隨 NB 降解程度提高而增加。不同維生素 C 濃度 (50, 100, 200 mM) 對 AA 還原降解 NB 之 NB 初始降解反應速率分別於表 2 中顯示。由數值得知，當 AA 之濃度為 100 及 200 mM 時，反應 120 小時後，NB 之降解效果皆較佳 (相較於 50 mM AA)，且 NB 之初始降解反應速率相似，但組別 200 mM AA 之初始分解反應速率則高於組別 100 mM AA 的 1.8 倍，顯示提高 AA 之初始濃度，雖可加快 NB 之降解速率，但亦可能會過度消耗 AA，因此，AA 還原降解 NB 之 AA 較適濃度為 100 mM，其可有效還原降解 1 mM NB。

表 2 不同濃度之影響，AA 還原降解 NB 之降解速率

Experiment	AA/NB (mM/mM)	NB r_0 (mM/h)	AA
1	100/0.1	0.0025	0.3777
2	100/1	0.0082	0.5436
3	100/10	0.0711	2.0180
4	50/1	0.0033	0.4705
5	100/1	0.0082	0.5436
6	200/1	0.0091	0.9888

最後，由改變 NB 及 AA 初始濃度所獲得之 NB 降解反應動力實驗結果分析，可知 NB 及 AA 之反應速率方程式為：

$$r = (0.89 \pm 0.11) \times 10^{-4} \text{ mM}^{1-(a+b)} \text{ h}^{-1} [\text{NB}]^{a=1.35 \pm 0.09} [\text{AA}]^{b=0.89 \pm 0.01}$$

4-3. 硝基苯降解之反應途徑

本研究於試驗中以 HPLC/UV 分析 NB 及 AA 隨時間變化之濃度趨勢，並於 pH 12 及 13 之條件下，AA 還原降解 NB 之分析過程中，觀察到層析圖譜中除了有 NB 及 AA 之波峰外，亦量測到可能為 NB 副產物之波峰。而由於本研究以還原之方式降解 NB，因此推估 NB 之還原降解副產物可能與 Agrawal 及 Trenyek [4] 探討零價鐵還原降解 NB 之影響，其降解副產物 AN 相同。因此，進一

步以相同方法分析 AN 標準品，並由層析圖譜可知，於分析時間為 4 分鐘時，確認有 AN 之波峰，顯示 AA 還原降解 NB 之過程中有副產物 AN 之生成。然而，於各反應時間點取氮作平衡計算皆未達 100%(如圖 3 所示)，且於反應 120 小時後，總氮僅 60%，其可能原因為 AA 還原降解 NB 之過程中，除了產生副產物 AN 外，於反應系統中亦可能有其他 NB 副產物之生成。因此，後續之實驗進一步以 GC/MS 分析 NB 及其可能產生之副產物，並探討 NB 之降解反應途徑。由 GC/MS 及 MS 之分析模式為掃描模式(Scan mode)條件下，分析樣品為 pH 13 之環境，反應 48 小時後，AA 還原降解 NB 之萃取溶液，其 GC/MS 分析圖譜如圖 4 所示。

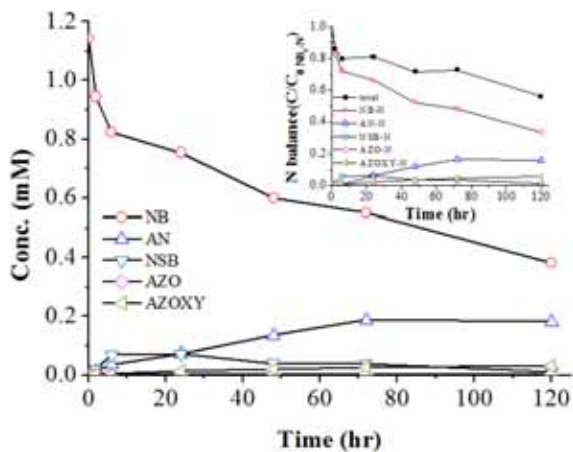


圖 3 AA 還原降解 NB 之過程中(pH 13)，NB 及副產物隨時間之濃度變化

以 GC/MS 及掃描模式下，由總離子層析圖譜(Total ion chromatogram, TIC)得知 AA 還原降解 NB 之可能副產物包含苯胺(AN)、亞硝基苯(NSB)、偶氮苯(AZO)及氧化偶氮苯(AZOXY)，此些物質比對 GC/MS 之質譜資料庫，其相似度皆>90%。因此進一步由分析到之 NB 及副產物進行 NB 可能降解途徑之推估，其降解途徑如圖 5 所示。其分析結果推估 NB 得到兩個電子會先轉變成 NSB，而亞硝基苯可能再進一步得到電子，降解成苯基羥胺(N-phenyl hdroxylamine)，而苯基羥胺則可能再進一步得到電子後，降解成 AN。Agrawal and Tratnyek [4]、Mantha et al. [5]及 Dong et al. [6]曾以零價鐵還原降解 NB，其降解途徑與本研究之降解途徑相似，但其研究中並未偵測到 AZO 及 AZOXY。

此外，NB 得到電子還原轉換成 NSB 後，亦可能經縮合(Condensation)反應產生氧化偶氮苯，而產生之氧化偶氮苯得到電子，可再還原成偶氮苯，偶氮苯再進一步得到電子，可再還原成二苯

基聯胺(Hydrazobenzene)，其可再得到電子還原成 AN。

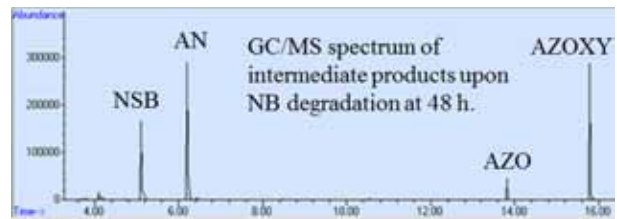


圖 4 鹼性環境中系統反應 48 小時之 GC/MS 分析圖譜

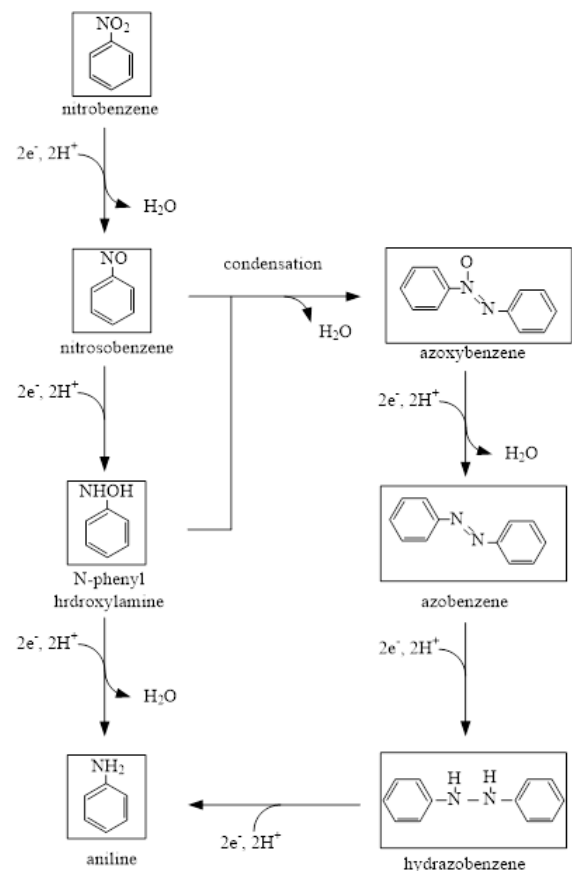


圖 5 鹼性環境，AA 還原降解 NB 之 NB 可能降解途徑

4-4. 維生素 C 還原降解硝基苯污染土之各項參數影響

由 4-1 節之試驗結果可知，反應環境於鹼性條件(pH>12)下，AA 溶液具有較佳還原降解 NB 之能力，因此，此部分實驗先以靜置(static)方式模擬翻土混合工法，並添加石灰(CaO)、熟石灰(Ca(OH)₂)及氫氧化鈉(NaOH)調整反應 pH，探討對 AA 還原降解 NB 污染土之影響。圖 6 即顯示不同維持反應系統 pH 方式、有無添加 AA 溶液及不同水土比，AA 還原降解 NB 污染土之土相濃度隨時間變化情形，實驗結果得知，於 100 mM AA

溶液中(水土比 = 100/100 ml/g)有添加 10 g CaO、Ca(OH)₂ 或 0.21 M NaOH 調整 pH 值之組別，於反應時間 6 小時內，可將土相中 NB 降解約 40-60%，但由於後續反應之降解趨勢趨於穩定，即使反應 120 小時後，NB 去除率也僅提升至 60-70%，因此，實驗進一步提高反應水土比 200/100 ml/g，探討水土比對反應系統之影響。結果顯示，提高水土比(200/100 ml/g)，於反應 6 小時內即可將 NB 去除率些微提升至 60-70%，並隨著反應時間達 120 小時後，更能將 NB 去除率提高至 80-98%，因此，推測 AA 溶液具有還原降解土相 NB 之能力且反應系統之水土比為主要影響因素之一，反應溶液越多造成較佳之反應性。然而，卻觀察到控制組(無添加 AA 之 RO 水、0.21 M NaOH 或 100 mM AA 溶液)之土相 NB 濃度隨反應時間增加而減少，且其降解趨勢及反應 120 小時土相 NB 去除率(約 60%)皆與其他水土比(100/100 ml/g)之組別具有相似結果，因此，推測隨時間減少之 NB 土相濃度可能是與溶液接觸後逐漸轉移至水相中，而非與 AA 反應降解。

雖然提高反應系統水土比有助於去除土相中 NB 之污染，但為證實 AA 確實具有還原降解 NB 污染土之能力，於反應 120 小時後，將反應瓶中之上層液予以過濾，實驗更進一步以 HPLC/UV 分析水相中 NB 及 AA 濃度，並藉由探討 NB 於土相及水相中之質量平衡評估 AA 還原降解泥水相 NB 能力。而由分析之結果證實於圖 6 中隨時間逐漸減少之土相 NB 濃度，並非揮發至氣相中或是與 AA 反應降解，而是與水溶液接觸後逐漸轉移至水相，且未經 pH 調整之 AA 溶液不具有還原降解泥水相 NB 能力。

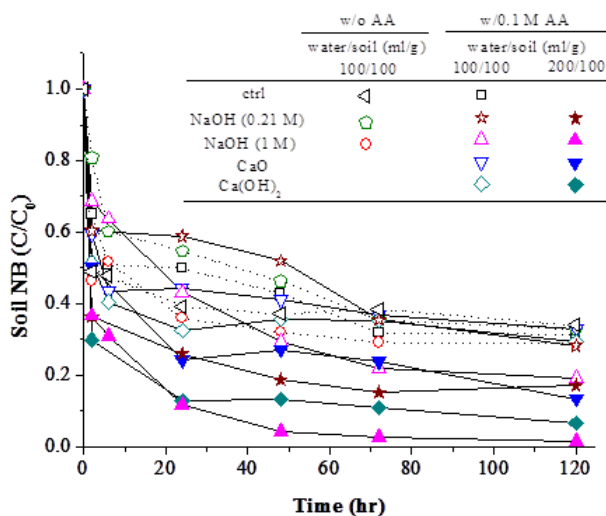


圖 6 於不同 pH 調整方式下，AA 還原降解泥水相 NB 隨時間之土相濃度變化

本實驗嘗試以 CaO、Ca(OH)₂ 及 NaOH 三種方式調整 AA 溶液 pH 值，結果顯示，以 1 M NaOH 調整反應系統 pH 為本實驗中較佳之方式，並藉由提升反應水土比(200/100 ml/g)將土相 NB 轉移至水相中，增加 AA 與 NB 接觸之機會以進行還原降解反應。由此可知，只要將反應系統有效維持於鹼性環境下，AA 具有還原降解泥水相 NB 之能力，更透過適當方式(如：提升水土比)增加 NB 相轉移以提升 NB 去除效率，因此，以 AA 還原降解泥水相 NB 為一可行之方式。

4-5 翻土混合工法應用評估

由 4-4 節可知，於靜置(static)條件下以 NaOH 作為調整反應 pH 方式，AA 具有較佳處理泥水相 NB 之能力，並可透過適當提高反應水土比增加 NB 去除率，因此，挑選其中能有效降解泥水相 NB 之組別(水土比(100/200 ml/g)、AA/NaOH (100 mM/1 M))，進一步以攪拌器攪拌(mechanical)及超音波洗淨器震盪(ultrasonic)兩種方式模擬實場上翻土混合工法之應用。其模擬方式是於反應時間 120 小時內，每隔 12 小時以攪拌器(轉速 500 rpm)攪拌或超音波洗淨器震盪 30 分鐘，增加土壤與反應試劑接觸機會，以達模擬翻土混合工法之目的。結果如圖 7 所示，

圖 7 中控制組(only RO、only 1 M NaOH、only AA)分布於土相及水相中 NB 相加後，可觀察到與污染乾土中所含 NB 相近，因此，單獨添加 RO 水或 1 M NaOH 溶液並不會導致 NB 降解，而單獨添加 100 mM AA 溶液組別可能是因未將其調整至鹼性，才不具有處理泥水相 NB 之能力。此外，由上述三組控制組之結果，推測由於 NB 水溶解度(2100 mg/L @25°C)具微水溶性，因此，污染土壤與水溶液接觸後容易經由相轉移至水相中，但不會對 NB 之總量造成影響。接著比較靜置條件下之 100 mM AA/1 M NaOH 組別，不同水土比(100/100、200/100 ml/g)對 AA 還原降解泥水相 NB 之影響，其 NB 去除率分別為 57%及 20%，可以觀察到隨著反應水土比提高，可能會增加 NB 相轉移至水相中並提高泥水相 NB 去除效率。因此，實驗選擇水土比 200/100 ml/g 作為反應操作條件，再進一步以相同劑量(100 mM AA/1 M NaOH)下，比較靜置、攪拌器攪拌或超音波震盪三種模擬翻土混合工法處理泥水相 NB 之去除效率。結果顯示，三種模擬翻土混合工法之方式皆能有效去除泥水相 NB (去除率>80%)，且以超音波震盪之組別，NB 去除率可略微提升至 90%，推測是由於以超音波震盪的方式會提供額外的能量破壞污染物，而使去除率能略為提升。

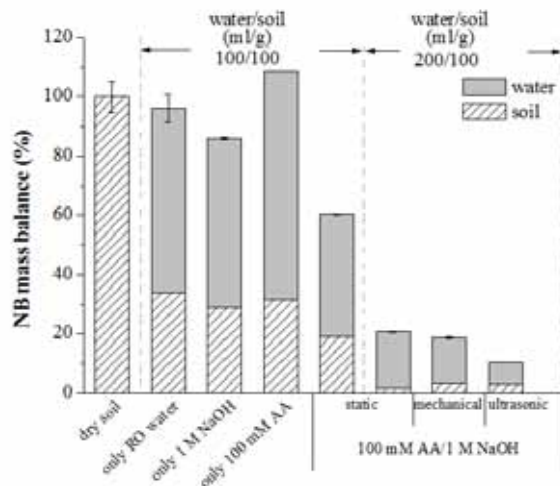


圖 7 不同模擬翻土混合工法方式，AA 還原降解泥水相 NB 於水相及土相之質量變化

五、結論

本研究由實驗結果證實，於鹼性條件下，NB 降解程度隨 pH 增加而升高。當溶液 pH 控制在 $> pK_{a1, AA}$ (4.25)，AA 可解離出一個 H^+ ，形成 $C_6H_7O_6^-$ ，但還原性較低。而當溶液 pH 控制在 $> pK_{a2, AA}$ (11.79)，AA 會再解離出一個 H^+ ，形成 $C_6H_6O_6^{2-}$ ，並進一步釋出一個或二個電子形成脫氫維生素 C ($C_6H_6O_6$)，可有效還原降解 NB。此外，進一步由副產物分析結果推論 AA 還原降解 NB 主要透過電子轉移方式進行，並於鹼性下降解 NB 之可能副產物為亞硝基苯、偶氮苯、氧化偶氮苯及苯胺。另外，最後由泥水相試驗之結果評估翻土混合工法之施作可行性，現地應用上可能會受到土壤類型、污染物濃度或金屬礦物影響，因此需先進行污染場址之特性評估，了解該場址 NB 污染濃度及土壤特性，並利用反應階數推估整治所需花費之時間及消耗劑量，再進行整體應用性的評估。

六、參考文獻

- [1]. 行政院環境保護署. 軍事場址土壤及地下水污染調查評估及整治技術手冊. 2011.
- [2]. Dolfing, J.; M. Van Eekert; A. Seech; J. Vogan; J. Mueller. In situ chemical reduction (ISCR) technologies: Significance of low Eh reactions. *Soil & Sediment Contamination*, 2007, 17, (1), 63-74.
- [3]. Lin, Y.-T.; C. Liang. Carbon Tetrachloride Degradation by Alkaline Ascorbic Acid Solution. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47, (7), 3299-3307.
- [4]. Agrawal, A.; P. G. Tratnyek. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal.

Environmental Science & Technology, 1995, 30, (1), 153-160.

- [5]. Mantha, R.; K. E. Taylor; N. Biswas; J. K. Bewtra. A continuous system for Fe0 reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, (15), 3231-3236.
- [6]. Dong, J.; Y. Zhao; R. Zhao; R. Zhou. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22, (11), 1741-1747.

以長效型氧化劑結合厭氧生物復育試劑整治受三氯乙烯污染 地下水：整治列車成效及對場址影響綜合評估

Remediation of trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater by using a long-acting oxidant coupled with anaerobic bioremediation reagents: a comprehensive evaluation on the effectiveness and impacts of the treatment train

林韋翰(Wei-Han Lin)¹ 張育禎(Yu-Chen Chang)¹ 吳非(Fei Wu)¹ 彭彥彬(Yeng-Ping Peng)² 陳谷汎(Ku-Fan Chen)^{1*}

¹ 國立暨南國際大學 Department of Civil Engineering, National Chi Nan University

² 東海大學 Department of Environmental Science and Engineering, Tunghai University

*Email: kfchen@ncnu.edu.tw

一、中文摘要

本研究以整治列車的概念，結合過硫酸鹽、厭氧生物復育法及釋過硫酸鹽物質處理受三氯乙烯污染之地下水。我們採集一個三氯乙烯污染場址之土壤及地下水進行批次及管柱實驗。批次實驗結果顯示，1-5%過硫酸鹽添加，可於1天內迅速降解高濃度三氯乙烯(50 mg/L)，0.5%之過硫酸鹽亦可於4天內將三氯乙烯完全去除。以二價鐵活化過硫酸鹽去除污染物時，可能因過硫酸鹽迅速消耗，造成污染物之殘留。濃度2%以上之過硫酸鹽，對微生物之抑制極為顯著。微生物批次實驗結果顯示，0.5%商業化厭氧生物復育試劑Eco-Clean之添加，即可加速TCE之厭氧還原脫氯。高濃度硫酸鹽(5%)之存在，並不影響Eco-Clean對TCE之厭氧還原脫氯。分子生物技術分析結果顯示，場址中存在具有完全脫氯能力之菌種。管柱實驗結果顯示，在0.5%過硫酸鈉，1% Eco-Clean條件下，配合釋過硫酸鹽物質使用之整治列車，於每階段處理程序皆可順利銜接，並無氧化還原條件衝突之問題，可有效去除TCE及其降解副產物。研究結果顯示，本研究所提之整治列車，應為一可行之整治方式，惟後續仍需以現地模場試驗進行驗證，以修正相關操作參數。

關鍵詞：三氯乙烯、整治列車、過硫酸鹽、厭氧生物復育試劑、釋氧化劑物質

Abstract

In this study, a treatment train composed of chemical oxidation and anaerobic bioremediation was applied to remediate trichloroethylene (TCE)-contaminated groundwater. Soil and groundwater collected from a TCE-contaminated

site were used for batch and column experiments. The treatment train used in this study consisted of persulfate oxidation, anaerobic bioremediation reagents, and persulfate release materials. Results of batch experiments show high concentrations of TCE (50 mg/L) could be removed rapidly by 1 to 5% persulfate addition during 1 day of reaction. The addition of 0.5% persulfate could also oxidize TCE completely during a 4-day reaction. Ferrous ion-activated persulfate may cause the residual of TCE due to the rapid consumption of persulfate by ferrous ions. Significant inhibition of soil bacteria was observed with the addition of persulfate higher than 2%. Results of microcosm study reveal dechlorinating bacteria were present at the site. The addition of 0.5% the commercial anaerobic bioremediation reagent, Eco-Clean, could enhance the dechlorination of TCE effectively. No significant effects on TCE removal were observed with the presence of high concentrations of sulfate (5%). The results show the proposed treatment train would be feasible for groundwater remediation. However, field pilot study needs to be conducted to further evaluate the effectiveness of the treatment train on field applications.

Keywords: Trichloroethylene (TCE); Treatment Train; Persulfate; Anaerobic Bioremediation Reagent; Oxidant Release Material

二、緣由與目的

根據過去許多學者及工程師投入整治工作而得的經驗顯示，在複雜的現地條件下，結合性的整治方式已成為未來整治技術選擇之主要考量⁽¹⁾。本研究擬以整治列車的概念，結合過硫酸鹽及厭氧生物復育法處理受三氯乙烯污染之地下水。在本研究中，我們選擇一個南部某工業區的

TCE 污染場址為研究對象，利用場址中所採集之土壤及地下水，進行批次實驗及管柱試驗。研究進行時，先以批次實驗取得適當之化學氧化及生物復育條件，再進行管柱實驗，以模擬現地整治之成效及各種可能之影響。整治列車系統將由過硫酸鹽/厭氧生物復育試劑/釋過硫酸鹽物質依序組成。管柱試驗過程中，將先以過硫酸鹽降解高濃度之三氯乙烯，再以長效型厭氧生物復育試劑持續整治低濃度之三氯乙烯。然而，厭氧三氯乙烯整治應用上，往往造成氯乙炔之累積。因此，本團隊所研發之過硫酸鹽釋放物質將接續於厭氧生物整治後應用，於地表下長期釋放過硫酸鹽，持續將殘餘之三氯乙烯、二氯乙烯及累積之氯乙炔去除。如此不但可降低氧化劑使用量，加速整治速率，亦可有效降低氯乙炔累積之風險。TCE 污染場址整治過程中，常因污染物濃度回升(rebound)現象，無法達成整治目標。由於過硫酸鹽、厭氧生物復育試劑及過硫酸鹽釋放物質皆屬長效型之整治技術，此三種技術的結合應用預期可有效去除 TCE，並避免濃度回升的現象發生。本研究主要目的如下：

1. 評估過硫酸鹽氧化法處理 TCE 之成效；
2. 評估商業化厭氧生物復育試劑處理治 TCE 之成效；
3. 評估硫酸鹽對厭氧生物復育試劑濃度及 TCE 脫氯之影響；
4. 評估不同整治技術對場址微生物之影響；及
5. 評估整治列車處理 TCE 成效。

三、材料與方法

3.1 實驗材料

本計畫試驗土壤及地下水取自於南部某受 TCE 污染之場址。生物復育試劑選用商業化 Eco-Clean 之厭氧生物復育試劑。

3.2 分析方法

本實驗之 TCE 及副產物濃度乃以氣相層析儀/火焰離子偵測法(gas chromatograph flame ionization detector, GC/FID) (Agilent 7890A GC)進行分析，重金屬檢測方法參考 NIEA S321.63B 及 NIEA M104.01C，土壤中菌落數檢測方法參考 NIEA E203.55B，土壤中 DNA 萃取則以 PowerSoil® DNA Isolation Kit 進行。

3.4 批次實驗及管柱實驗

本實驗目的為瞭解氧化劑及微生物，在不同條件下對 TCE 污染物降解之情形。批次實驗設計共分為過硫酸鹽氧化組、活化過硫酸鹽氧化組、厭氧自然生物降解組、厭氧生物復育試劑組、厭氧生物復育試劑結合硫酸鈉組、硫酸還原組與控制組等，以 microcosm 模擬現地環境，利用 60 mL 之血清瓶做為反應瓶，並加入自行配之 TCE 污染地下水。後續並藉由批次實驗所得之參數，進行管柱試驗。

四、結果與討論

4.1 實驗土壤基本性質

試驗土壤之 pH 值為 7.54，屬於中性土壤。此外，含水率 16%，總有機碳 TOC 含量為 2.56%，陽離子交換容量(CEC)含量為 8.19 meq/100 g，氧化還原電位 98 mV，土壤總菌數為 1.3×10^5 CFU/g soil。

4.2 不同過硫酸鹽濃度對現地微生物及 TCE 降解之影響

本組實驗 TCE 初始濃度約為 50 mg/L，過硫酸鹽濃度添加劑量為 0.5、1、2 及 5%。圖 1 不同過硫酸鹽濃度對 TCE 之降解結果。在 24 小時反應時間內 TCE 去除效率分別為 84、100、100 及 100%。在過硫酸鹽濃度為 0.5、1、2 及 5%時，k 值分別為 9.05×10^{-2} 、 18.9×10^{-2} 、 33.9×10^{-2} 及 37.3×10^{-2} (hr^{-1})。實驗結果顯示，過硫酸鹽添加量越高對 TCE 降解所需時間越短，各組別 TCE 濃度均符合第二類地下水標準(0.05 mg/L)。研究結果顯示，過硫酸鹽氧化法可於整治列車第一階段迅速降低污染物濃度，以利後續生物復育之進行。在反應第 96 小時之總菌落數分別降低至 2.6×10^4 、 1.3×10^3 、 1.3×10^2 及 6.8×10^1 CFU/g soil，顯示隨過硫酸鹽濃度增高，對微生物數量之抑制愈嚴重，其中 2 及 5%之過硫酸鈉，添加後系統中之 pH 明顯降低，可能為抑制微生物數量之主要原因。

4.3 亞鐵活化過硫酸鹽對 TCE 降解之影響

本組實驗 TCE 初始濃度為 50 mg/L，過硫酸鹽濃度固為 0.5%、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 莫耳比分別為 100/0、100/1、100/10 及 100/20。圖 2 為過硫酸鈉活化組對 TCE 之降解趨勢圖，添加二價鐵活化後，反應初期確實可有效加速 TCE 之移除。然而，在 96 小時之反應時間內，活化組僅 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 莫耳比 100/1 及 100/10 之組別可完全去除 TCE，符合第二類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)，其中僅 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 莫耳比 100/10 之組別對 TCE 之

去除速率有較佳之增進效果。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 莫耳比 100/20 之組別，最終去除效率僅約 80%，低於未活化組，且 TCE 濃度亦超過第二類地下水管制標準。當過硫酸鹽濃度固定為 0.5%， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 莫耳比為 100/0、100/1、100/10 及 100/20 時，k 值分別為 9.05×10^{-2} 、 48.6×10^{-2} 、 190.5×10^{-2} 及 $4.24 \times 10^{-2} (\text{hr}^{-1})$ 。PS 0% 及 PS/Fe(II) 莫耳比 100/0、100/1、100/10 及 100/20 之組別，反應第 96 小時總菌落數分別為 1.39×10^5 、 2.65×10^4 、 2.78×10^4 、 3.59×10^4 及 $2.56 \times 10^4 \text{ CFU/g soil}$ 。無論是未活化或活化過硫酸鹽組，對土壤總菌數皆有影響。

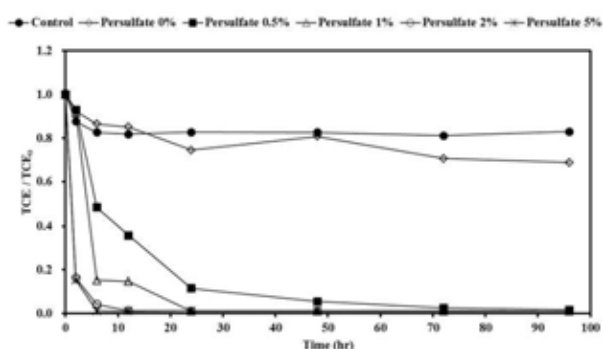


圖 1 不同濃度過硫酸鹽對 TCE 之降解趨勢圖(實驗條件：TCE 50 mg/L + 土壤 20 g；Persulfate 0、0.5、1、2 及 5%；滅菌控制組)

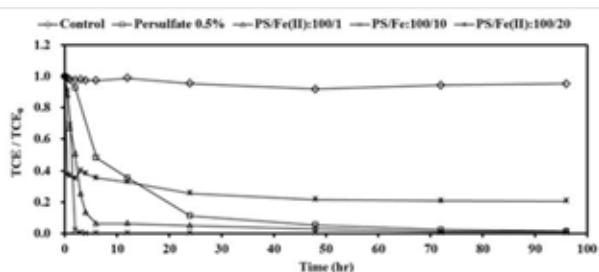


圖 2 過硫酸鈉活化組對 TCE 之降解趨勢圖(實驗條件：TCE 50 mg/L + 土壤 20 g；Persulfate 0.5%、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}=100/1$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}=100/10$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}=100/20$ ；控制組)

4.4 不同硫酸鹽濃度對 TCE 降解及現地微生物之影響

本組實驗 TCE 初始之濃度為 5 mg/L，實驗結果如圖 3 所示，於反應第 100 天時，0、0.5、1、2 及 5% 硫酸鈉添加下，TCE 降解效率分別為 50、55、52、53 及 50%，TCE 濃度並未符合第二類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)。硫酸鈉濃度為 0、0.5、1、2、及 5% 時，現地微生物降解 TCE 之 k 值分別為 0.74×10^{-2} 、 0.84×10^{-2} 、 0.83×10^{-2} 、 0.78×10^{-2} 及 $0.8 \times 10^{-2} (\text{day}^{-1})$ ，故添加硫酸鹽之多寡，並不會影響 TCE 之降解。因此，未來在過硫酸鹽應用後產生之硫酸鹽，應不致影響 TCE 在厭氧下

之自然生物降解。當添加不同濃度硫酸鹽時，cis-DCE、trans-DCE 及 VC 累積較不明顯。本研究結果顯示，硫酸鹽之存在，可有效降低還原脫氯副產物之累積，增進 TCE 之完全脫氯。文獻指出，在鐵還原及更強還原環境下，TCE 可還原脫氯成 cis-DCE；在硫酸還原及甲烷化條件下，有助於 cis-DCE 還原脫氯至 VC；而 VC 還原脫氯至乙烯，則需於甲烷化強還原條件下進行^(2,3)。由於實驗進行時，系統中氧化還原電位多介於 -200~-350 mV 間，因此有利於硫酸還原及甲烷化反應進行⁽⁶⁾，加強 TCE 之完全脫氯。硫酸鹽存在之條件下，1,1-DCE 似有累積之現象，但此累積並未超出法規之標準值。一般而言，TCE 還原脫氯所產生之 DCE，以 cis-DCE 為主，其次為 trans-DCE，而 1,1-DCE 為最不優勢之副產物，因此在自然條件下，1,1-DCE 較無大量累積之虞⁽⁵⁾。總菌落數方面，初始總菌數為 $1.3 \times 10^5 \text{ CFU/g soil}$ ，於反應第 40 天時，0.5、1%、2% 及 5% 硫酸鈉組別之總菌數分別為 4.62×10^4 、 4.69×10^4 、 4.42×10^4 及 $4.32 \times 10^4 \text{ CFU/g soil}$ ，各組總菌數量有些微下降，但不同濃度過硫酸鹽對總菌數量影響之差異並不明顯，後續觀察至 100 天，總菌落數呈現很穩定之狀態。

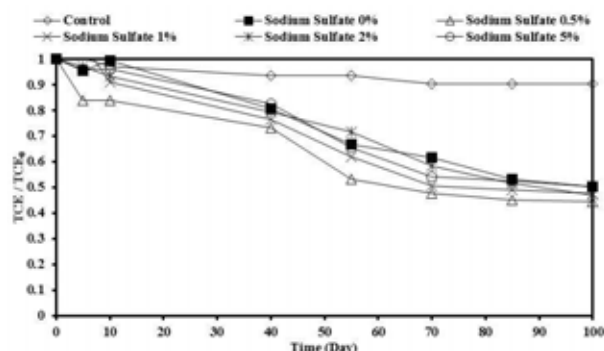


圖 3 不同硫酸鈉濃度對 TCE 之降解趨勢圖

4.5 不同生物復育試劑濃度對 TCE 降解及現地微生物之影響

本組實驗為瞭解商業化 Eco-Clean 是否可促進微生物進行 TCE 厭氧還原脫氯，因此添加 Eco-Clean，以評估厭氧生物復育試劑對 TCE 降解及現地微生物之影響，瞭解厭氧生物復育試劑做為本研究所提整治列車第二階段整治方式之可行性。本實驗 TCE 初始濃度約為 5 mg/L。圖 4 為不同 Eco-Clean 濃度添加下 TCE 之降解結果。實驗結果顯示，添加不同濃度 Eco-Clean 之添加，確可有效增進 TCE 之厭氧生物降解。反應第 100 天時，0、0.5、1、2 及 5% Eco-Clean 添加之 TCE 降解效率分別為 50、97、100、100 及 100%。添加 0.5% Eco-Clean 即可有效提升 TCE 之降解效

率，而 1% 以上 Eco-Clean 添加之組別，皆可符合第二類地下水污染管制標準(0.05 mg/L)。TCE 降解過程中，添加 Eco-Clean 之組別亦偵測到高濃度降解副產物 cis-DCE、trans-DCE、1,1-DCE 及 VC 之產生，其中以 cis-DCE 為最優勢之降解副產物。實驗結果亦顯示，添加 0.5% Eco-Clean 之組別，多數副產物之累積濃度較添加 1、2 及 5% 之組別低。其原因可能為，高濃度外加碳源之添加，將提供過多的碳源並產生大量之氫氣，使得系統中之雜菌增多並與脫氯菌競爭，造成副產物有較高之累積⁽⁹⁾。相關副產物濃度至實驗結束時，已降低至法規標準以下，顯示 Eco-Clean 可有效促進 TCE 之完全脫氯。Eco-Clean 添加濃度為 0、0.5、1、2 及 5% 時，TCE 降解之擬一階反應速率常數分別為 0.74×10^{-2} 、 3.95×10^{-2} 、 6.13×10^{-2} 、 6.46×10^{-2} 及 $10.8 \times 10^{-2} (\text{day}^{-1})$ 。總菌落數方面，初始總菌落數為 $1.3 \times 10^5 \text{ CFU/g soil}$ ，添加 0、0.5、1、2 及 5% Eco-Clean 之組別，反應至第 40 天時總菌落數分別為 1.39×10^5 、 1.69×10^6 、 4.02×10^6 、 6.22×10^6 及 $6.03 \times 10^6 \text{ CFU/g soil}$ ，微生物之生長趨勢呈現上升現象，顯示 Eco-Clean 有助於微生物之生長。現地微生物可利用 Eco-Clean 為生長之碳源，加速 TCE 之厭氧還原脫氯。後續實驗進行期間，總菌落數則維持一穩定之狀態。

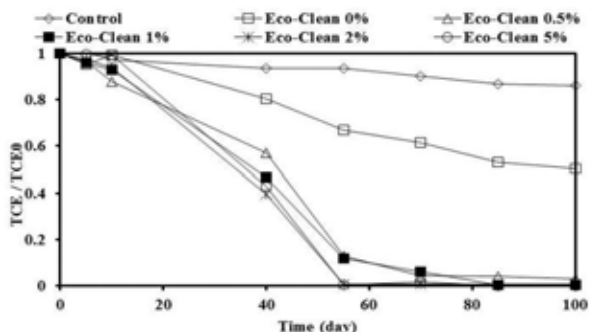


圖 4 不同 Eco-Clean 濃度添加下 TCE 之降解趨勢圖

4.6 硫酸鹽對厭氧生復育試劑降解 TCE 之影響

本組實驗 TCE 初始濃度約為 5 mg/L，固定生物復育試劑濃度為 0.5%，硫酸鈉濃度分別為 0、0.5、1、2 及 5%，評估硫酸鹽對 Eco-Clean 降解 TCE 之影響。圖 5 為硫酸鹽對 Eco-Clean 降解 TCE 之影響。在硫酸鹽添加劑量 0、0.5、1、2 及 5% 下，100 天反應時間內 TCE 去除效率分別為 97、94、94、94 及 96%，故添加硫酸鹽之多寡，對 TCE 之降解並無顯著之影響。在 Eco-Clean 存在之條件下，添加高濃度之硫酸鈉，並不會影響現地微生物降解 TCE。實驗所使用之原始土壤總生菌為 $1.3 \times 10^5 \text{ CFU/g soil}$ ，反應至第 40 天時，硫酸鹽添加劑量為 0、0.5、1、2 及 5% 下，總生菌

數分別為 1.39×10^6 、 6.49×10^6 、 5.37×10^6 、 3.45×10^6 及 $1.43 \times 10^6 \text{ CFU/g}$ ，由實驗結果可知，硫酸鹽存在對微生物生長之影響不顯著。

4.7 生物復育試劑添加對溶解性有機物變化之探討

原始土壤可提供之 DOC 約為 80 mg/L，添加 0.5% Eco-Clean 後，確實可使 microcosm 內總溶解性有機碳濃度增加至約 4,500 mg/L。實驗結果顯示，溶解性有機碳會隨著時間而減少，顯示微生物確實利用 Eco-Clean 所提供之碳源加強 TCE 之厭氧還原脫氯。添加越少之 Eco-Clean 濃度，Eco-Clean 消耗速率較快。添加 0.5% Eco-Clean 之組別在實驗第 70 天時，因 DOC 降低至 2,000 mg/L 以下，導致降解 TCE 之速率趨近平緩。添加 Eco-Clean 0.5% 之組別可能因實驗後期 DOC 濃度降低，導致降解較慢，無法完全去除 TCE。研究顯示，當 DOC 低於 2000 mg/L 時，即可能影響 TCE 之脫氯。

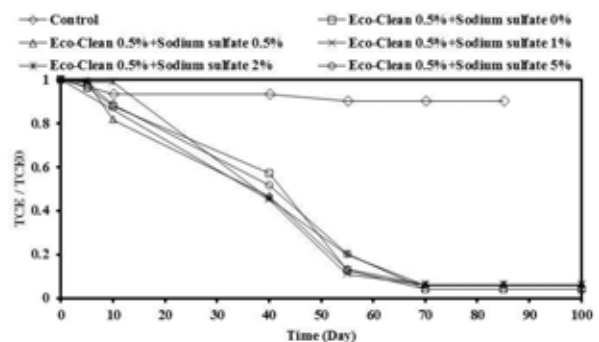


圖 5 固定 Eco-Clean 濃度下添加不同硫酸鈉濃度之 TCE 降解趨勢圖

4.8 不同過硫酸鹽濃度對土壤中重金屬溶出之影響

本實驗以 5% 之過硫酸鈉，去離子水與土壤比例為 1:1 下，分別以震盪(150 rpm)、靜置兩種方式，在 25°C 培養箱內反應五個星期後，測定土壤中金屬之溶出情形。批次實驗進行至 5 週時，無論是靜置或震盪之組別，鉻、鉛及鎳皆已超過管制標準，且震盪組別之重金屬溶出明顯高於靜置之組別。重金屬分析結果顯示，高濃度過硫酸鹽於現地應用時，有土壤重金屬溶出之風險。

4.9 整治列車管柱實驗

本研究依據化學氧化批次實驗、厭氧生物降解批次實驗及釋氧化劑物質批次實驗之結果，選定最佳操作條件，以連續式管柱實驗評估整治列車之成效。每一管柱尺寸為直徑 5 cm、長度 30 cm，體積為 590 mL。設定每根管柱平均流量為

0.24 mL/min，平均之孔隙體積為 178 mL，平均停留時間為 4.056 小時，管柱之總停留時間為 20.28 小時。氧化劑及 Eco-Clean 之濃度參考批次試驗之結果，以氧化劑 0.5% 及 Eco-Clean 之 1% 之濃度進行管柱實驗。第一根管柱過硫酸鹽氧化區，第二、三根管柱為厭氧生物復育區，第四根管柱為釋氧化劑物質釋放區，第五根管柱為下游監測區。先將 TCE 溶液並填充於水袋內，TCE 濃度約為 50 mg/L，管柱 1-3 及管柱 5 內填充現地之土壤模擬現地情況，再將人工配製水樣經蠕動幫浦送至管柱中。當人工配製水樣流經管柱 1 時先將管柱 1 之 TCE 濃度預先填充至約 50 mg/L，才開始灌入氧化劑，可模擬氧化劑氧化污染物之情形。前測試結果顯示，管柱 1 之出流 TCE 濃度為 5 mg/L，故管柱 2 與管柱 3 內之預先填充含 5 mg/L TCE 溶液之現地土壤，模擬現地灌入氧化劑整治污染物之後，再填入 Eco-Clean 進行厭氧生物復育之情形。管柱 4 放置 480 g 釋氧化劑物質，模擬現地投入釋氧化劑物質處理污染物之情況。管柱 5 亦預先灌注 5 mg/L TCE，模擬釋氧化劑物質下游之情形。管柱實驗進行時，定時採樣分析。分析項目包括污染物濃度(TCE 及副產物)、過硫酸鹽濃度、pH 及 ORP。

圖 6 為各管柱中 TCE 濃度變化圖。管柱 1 未注入氧化劑前，其出流水 TCE 濃度平均為 45 mg/L，TCE 於管柱中污染物無降解趨勢，注入 0.5% 之過硫酸鹽後，出流水 TCE 濃度於 5 PV 內迅速降低至約 5 mg/L (圖 6 (a))。管柱 2、3 為厭氧生物復育區，內含 1% Eco-Clean 及 5 mg/L TCE，管柱 1 殘留之 TCE 流經管柱 2 及管柱 3 後，自原先 5 mg/L 之濃度分別降低至 3.5 及 2.8 mg/L (圖 6 (b)、(c))，出流水亦偵測到 0.3 mg/L 之 cis-DCE，顯示管柱中的生物還原脫氯作用貢獻了 TCE 之降解。管柱 4 為釋氧化劑物質反應區(圖(d))，自管柱 3 出流之 TCE 及其降解副產物進入管柱 4 後，因與釋放出之過硫酸鹽接觸而降解，出流水已偵測不到 TCE 及其降解副產物之存在。管柱實驗結果顯示，TCE 於管柱 1 去除率為 90%，至管柱 2、3 累積去除率為 96%、再經由管柱 4、5 累積去除率為 100%，管柱 5 之出流水已無 TCE 及其降解副產物之存在(圖 6(e))，顯示整治列車系統成效極佳。

由於氧化法與厭氧生物復育結合應用時，需考量兩種技術本身所適合之氧化還原電位上之差異。如化學氧化提高系統之氧化還原電位後，可能影響極低氧化還原電位才能進行之厭氧還原脫

氯作用。此外經厭氧生物復育試劑處理後，低氧化還原電位又可能影響釋過硫酸鹽物質之整治成效。因此瞭解各管柱中 ORP 條件及過硫酸鹽濃度，極為重要。管柱 1 之過硫酸鹽出流濃度約為 300 mg/L，管柱 4 之出流水過硫酸鹽濃度為 7,000 mg/L，管柱 5 之出流水過硫酸鹽濃度為 500 mg/L。

管柱 1 因過硫酸鹽之注入，ORP 皆維持在 300 mV 以上，惟出流時因過硫酸鹽濃度已降低至 200 mV，因此進入管柱 2 及管柱 3 後，因現地微生物分解 Eco-Clean，使 ORP 逐漸降低至 -200~ -300 mV，產生有利於 TCE 還原脫氯之氧化還原條件。管柱 4 因過硫酸鹽持續釋放，出流之 ORP 約為 600 mV，管柱 5 則因仍有 Eco-Clean 流至其中，且過硫酸鹽濃度已降低至 500 mg/L，使其 ORP 略微降低，並維持在 100-200 mV 間。管柱實驗結果顯示，在 0.5% 過硫酸鈉，1% Eco-Clean 條件下，配合釋過硫酸鹽物質使用之整治列車，於每階段處理程序皆可順利連接，有效去除 TCE 及其降解副產物。未來現場 ORP 及過硫酸鹽測定，對整治列車串聯之適應性具有相當參考價值，可做為簡易即時監測控現地條件之方法。

管柱 2 與管柱 3 填充 Eco-Clean 後，DOC 約 10,000 mg/L，至實驗結束 30 PV 時，DOC 降低至約 4,000 mg/L。實驗結果顯示，溶解性有機碳會隨著時間而減少，顯示微生物確實利用 Eco-Clean 所提供之溶解性有機碳加強 TCE 之厭氧還原脫氯。

管柱 1 為氧化劑降解污染物之反應區，因高濃度之 TCE 與氧化劑存在導致總菌落數自原先 1.23×10^5 CFU/g soil 逐漸降低，在 32 PV 時菌落數為 6.7×10^4 CFU/g soil。管柱 2、3 之總菌落數結果顯示，管柱 2、3 之處因有添加 Eco-Clean，且受到較少之氧化劑之影響故刺激微生物之增長，管柱 2、3 之菌落數逐漸提升為 2.5×10^5 、 2.6×10^5 CFU/g soil，與管柱 1 之菌落數相比有明顯之生長，顯示 Eco-Clean 有助於現地微生物之生長。過硫酸鈉對土壤中重金屬溶出之情形，實驗結果顯示，重金屬只有微量之溶出，皆遠低於地下水污染管制標準(第二類)，與批次實驗結果相較，重金屬溶出之現象相當輕微。顯示在低濃度過硫酸鹽添加下，較不易有現地重金屬溶出之虞。

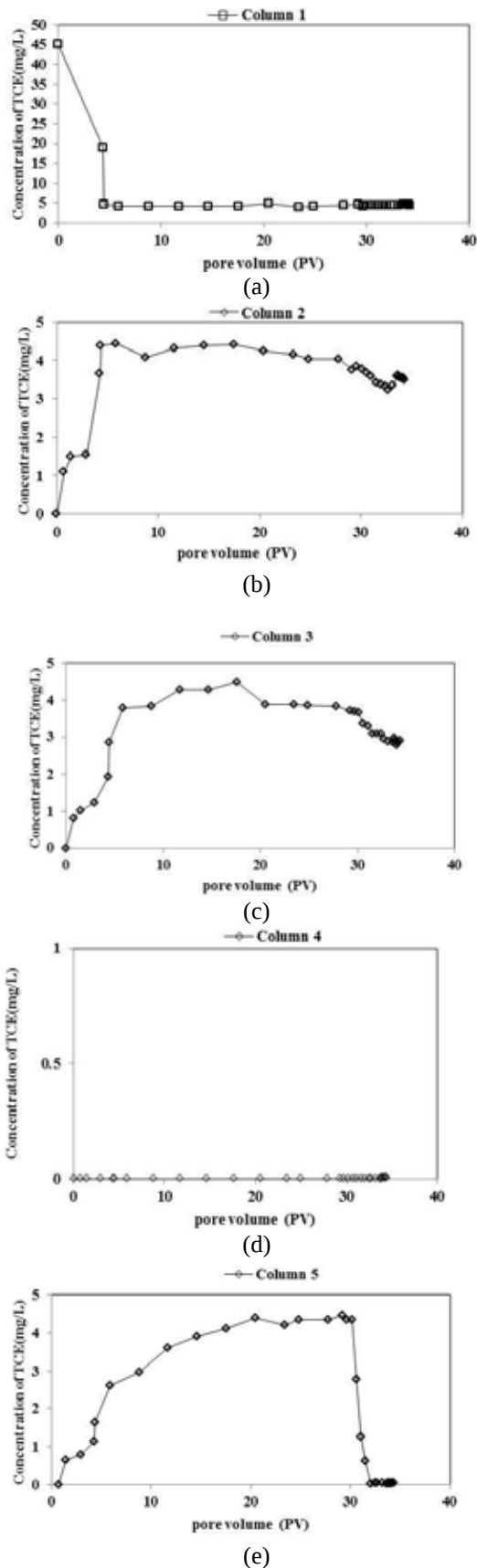


圖 6 管柱實驗 TCE 濃度變化圖(a) Column 1; (b) Column 2; (c) Column 3; (d) Column 4; (e) Column 5

4.9 反轉錄 PCR (reverse transcription - PCR, RT-PCR)

文獻指出，僅 *diholococcoides* 有能力將 TCE 還原脫氯至 VC 及乙烯^{(7) (8)}。從文獻可知⁽⁸⁾，*diholococcoides* 16S RNA 基因片段之菌種主要降解污染物為 VC，*diholococcoides vcrA* 基因片段之菌種主要降解污染物為 VC，*dhla* 基因片段之菌種主要降解污染物為 1,1-DCE。添加 Eco-Clean 0.5%之組別在 40 天之時候，*Dehalococcoides* 菌株數量為 3423 gene copies/g，有明顯之還原脫氯菌之存在，故可將 TCE 完全脫氯。在添加 Eco-Clean 0.5% + Sodium sulfate 0.5%之組別，偵測出之 *vcrA* 之基因量為 1105 gene copies/g，Sodium sulfate 0.5%之組別在 40 天之時，偵測出之 *vcrA* 之基因量為 498 gene copies/g，相較下有添加 Eco-clean 之組別此種菌之數量有明顯增加。某些組別，可能因 TCE 之降解微生物生長狀況之不同，不一定會在各個樣品中測出此三種基因。分子生物分析之結果顯示，現地場址存在脫氯菌與完全脫氯菌，可使 TCE 達到完全脫氯。

4.10 菌相之分析結果

DGGE 電泳圖之結果如圖 7 所示，此圖譜是利用 Quantity One 膠圖分析軟體將各組別之菌相標記，其中綠色 bar 為現地土壤之背景值，黃色之 bar 為為現地土壤所沒有之微生物，而紅色 bar 則是與現地土壤相同之微生物，不同位置出現之亮帶即為一個單一菌種，可由此圖譜呈現微生物族群之多樣性。添加 Eco-Clean 及硫酸鈉之組別，現地微生物菌相與原始土壤相較明顯改變，本研究雖沒有進行菌種之鑑定，但從 RT-PCR 結果顯示，土壤中有脫氯菌大量存在，推測脫氯菌產生對菌相之改變，亦有顯著之影響。

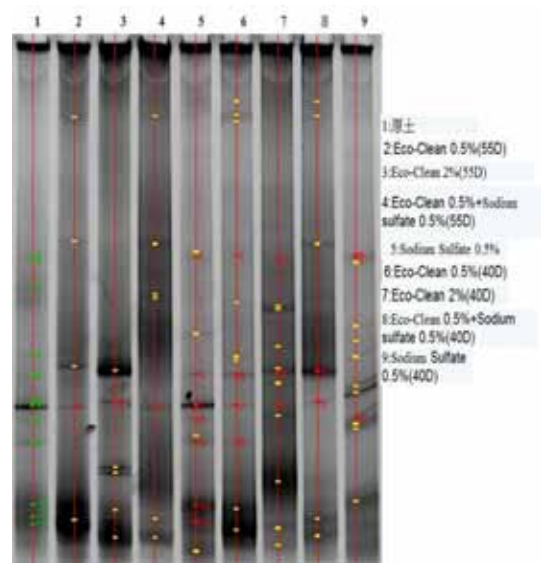


圖 7 批次實驗各組別菌相分析圖

五.結論

5.1 過硫酸鹽氧化法

過硫酸鹽可於 4 天內迅速降解高濃度 TCE，氧化劑添加劑量越高，TCE 之氧化越快速。惟以二價鐵活化過硫酸鹽法去除污染物時，可能易因過硫酸鹽迅速消耗，造成污染物之殘留。無論是未活化或活化過硫酸鹽，對土壤總菌數皆有顯著影響。2%及 5%之過硫酸鈉，對微生物之抑制極為顯著，添加過硫酸鹽後造成系統中 pH 明顯降低，可能為抑制微生物數量之主要原因。土壤重金屬在批次實驗中有溶出之現象，其中鉻、鉛及鎳溶出值高於第二類地下水污染管制標準，其原因應為高濃度過硫酸鹽與土壤長期接觸所致。

5.2 生物復育法

高濃度硫酸鹽之存在對 TCE 之厭氧自然生物降解並無明顯影響。因此，未來在過硫酸鹽應用後產生之硫酸鹽，應不致影響 TCE 在厭氧下之自然生物降解。Eco-Clean 有助於微生物之生長，現地微生物可利用 Eco-Clean 為生長之碳源，加速 TCE 之厭氧還原脫氯，其中以 cis-DCE 為最優勢之降解副產物。硫酸鹽之存在雖可加強硫酸還原作用，但並未對 TCE 之厭氧降解有明顯提升作用。硫酸根之存在，並不影響 Eco-Clean 對 TCE 之厭氧還原脫氯及現地總菌數量。考量 TCE 降解及副產物累積之狀況，0.5-1%應為 Eco-Clean 現地應用較可行之濃度。

5.3 管柱實驗

在 0.5%過硫酸鈉，1% Eco-Clean 條件下，配合釋過硫酸鹽物質使用之整治列車，於每階段處理程序皆可順利銜接，並無氧化還原條件衝突之問題，可有效去除 TCE 及其降解副產物。顯示本研究所提之整治列車技術，確實可行。管柱實驗中大量現地含水層土壤因具較佳之緩衝能力，且過硫酸鹽使用濃度較低(0.5%)，因此當過硫酸鹽注入後，地下水呈現中性狀態，並無重金屬溶出之問題。現場 ORP 及過硫酸鹽測定，對整治列車串聯之適應性具有相當參考價值，可做為簡易即時監測控現地條件之方法。

六、參考文獻

- [1]. Gusmão, A. D., de Campos, T. M. P., Nobre, M. D. M. M., & Vargas Jr, E. D. A. (2004). Laboratory tests for reactive barrier design. *Journal of hazardous materials*, 110(1), 105-112.
- [2].Lenczewski, M., P. Jardine, L. McKay and A. Layton. Natural attenuation of trichloroethylene

- in fractured shale bedrock. *Journal of contaminant hydrology* 64(3): 151-168, 2003.
- [3].Bradley, P. M. (2003) History and ecology of chloroethene biodegradation. *Bioremediation Journal* 7(2): 81-109.
- [4].Byrne, K. R., Panagiotakis, P. H., Hilden, K., Thomas, K. L., Peterson, K. A., & Fang, J. C. (2007). Retrospective analysis of esophageal food impaction: differences in etiology by age and gender. *Digestive diseases and sciences*, 52(3), 717-721.
- [5].Pant, P., & Pant, S. (2010). A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). *Journal of Environmental Sciences*, 22(1), 116-126.
- [6].Maier, R. M., Pepper, I. L., & Gerba, C. P. (Eds.). (2009). *Environmental microbiology* (Vol. 397). Academic press.
- [7].Panagiotakis, I., Mamais, D., Pantazidou, M., Marneri, M., Parapouli, J., Hatziloukas, E., Tandoi, V. (2007). Dechlorinating ability of TCE-fed microcosms with different electron donors. *J. Hazard. Mater.*, 149, 582-589.
- [8].Aulenta, F., M. Beccari, M. Majone, M. P. Papini and V. Tandoi. "Competition for H₂ between sulfate reduction and dechlorination in butyrate-fed anaerobic cultures." *Process Biochemistry* 43(2): 161-168, 2008.
- [9].Xiu, Z.M., Jin, Z.H., Li, T.L., Mahendra, S., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J. (2010). Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. *ioresour. Technol.*, 101, 1141-1146.

以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯之先期研究 A preliminary study of an innovative photocatalytic technology in the treatment of groundwater containing trichloroethylene

陳慶榮 Ching-Rung Chen¹ 黃晨瑄 Chen-Syuan Huang² 王裕翔 Yu-Hsiang Wang³
陳冠中 Kuan-Chung Chen^{4*}

¹²³⁴ 國立屏東科技大學 National Pingtung University of Science and Technology

*Email: kcchen@mail.npust.edu.tw

一、中文摘要

本研究以新穎光催化技術處理地下水中三氯乙烯(TCE)，探討在不同操作條件下對於處理水中 TCE 之影響。研究先於水相條件下測試，實驗結果發現，光纖光觸媒覆鍍次數增加會降低光催化效率。另外，溶液中含有較多 OH⁻時，較容易生成氫氧自由基(·OH)。實驗進一步以對氯苯甲酸(pCBA)作為·OH 之探針(probe)進行氫氧自由基轉換濃度(R_{OH,UV})分析，結果發現，在 pH10 之氫氧自由基轉換效率最佳。系統之光催化反應動力模式則以 Langmuir-Hinshelwood model 進行探討。

土壤管柱實驗則分別使用石英砂和屏科大土壤填充之土壤管柱，進行模擬受 TCE 污染地下水之光纖光催化試驗。實驗結果顯示，含有機物之屏科土壤會降低光催化效率。如果使用較高光照強度之發光二極體(Light-Emitting Diode)作為光源時，可以提高 R_{OH,UV} 效率。土壤管柱進行不同深度地下水取樣分析時發現，以靠近燈源處之光催化效率最佳。實驗最後以氯離子生成濃度與總有機碳去除效率評估光催化效率，結果顯示光催化處理程序可提升 TCE 之去除效率，其中又以使用 TiO₂ 觸媒較 ZnO 觸媒之光催化效率為佳。

關鍵詞：光催化、光纖、三氯乙烯、地下水、二氯化鈦

Abstract

This study used a novel photocatalytic technology to treat trichloroethylene (TCE) in groundwater. The effect of photocatalysis of groundwater containing TCE under different operating conditions and its treatment efficiency were investigated. Plastic optical fibers coated with two commercialized photocatalysts on their surface were used in this study. The treatment of TEC in aqueous phase was conducted as the pre-test of the

treatment of modeling groundwater in a soil column. The experimental results showed that the photocatalytic efficiency decreased as the number of coating of catalyst increased. Higher light intensity and treatment time resulted in higher photocatalytic efficiency. Furthermore, a great amount of hydroxyl radicals (·OH) was generated at alkaline pH conditions due to the higher concentration of OH⁻ existed in water samples. The para-chlorobenzoic acid (pCBA) was used to experimentally determine hydroxyl radical exposure per UV fluence (R_{OH,UV}) from the photocatalytic reaction. The results showed that pH10 is the optimal pH to generate hydroxyl radicals. The energy gap of two catalysts and their specific absorption wavelength were also determined. The L-H photocatalytic reaction kinetic model (Langmuir-Hinshelwood model) was applied and discussed.

Soil columns containing test media (quartz sands and NPUST soil) were used in fiber optic catalysis to simulate the treatment of groundwater contaminated by TCE. Experimental data demonstrated that the NPUST soil containing organic matter decreased the photocatalytic efficiency. The enhancement of light intensity promoted the value of R_{OH,UV}, which indicated that the formation of hydroxyl radicals was stimulated. Three sampling ports of the soli column at different depths were used to evaluate the effective length of optical fibers. The results showed that the efficiency of photocatalysis decreased as the optical fiber far away from the light source. Finally, the concentration of chloride ions generated after photocatalysis and the TOC removal efficiency were investigated. The results showed that photocatalysis through optical fibers can effectively decrease the concentration of TCE, and optical fibers coated with TiO₂ catalysts showed better photocatalytic efficiency than ZnO catalysts.

Key word: photocatalysis; optical fiber; trichloroethylene; groundwater; titanium oxide

二、緣由與目的

(一)研究緣起

近年來地下水污染相關議題備受關注，然而目前現有整治處理技術，僅限於現地與離地處理。現地處理方法係利用加藥方式去除有機污染物，但是最佳的加藥劑量不易控制。而離地處理法，主要是將受污染之地下水抽移至廢水廠處理，利用專業的廢水處理技術去除有機污染物，但是相對的其處理成本昂貴，無法廣泛的應用。因此，我們希望能開發新處理技術，不僅不需添加化學藥劑，且能在現地大規模的使用，並且其處理技術亦具有良好的處理效果與低價的處理成本。

光催化技術係利用光能使觸媒價軌域能帶和傳導能帶間發生電子轉移，進而產生電子-電洞對 (conduction-band electron and valence-band hole)，在水中時，將會使觸媒附近之水分子或游離出的氫氧根離子(OH⁻)產生氫氧自由基(OH radicals, ·OH)，可以有效的礦化或是分解水中的化學物質。此外，將光觸媒覆鍍於固態載體上，亦可免除額外增設處理設備，回收逸散至處理水中的光觸媒。光纖具有高導光特性，能有效的傳遞延伸光能量。若能進一步將光纖應用於光催化反應，利用現有的覆鍍技術，將光觸媒覆鍍於光纖表面上形成覆膜光纖後，埋入受污染之地下水層，搭配節能 LED 光照進行光催化反應，以達到去除污染物之效果。

(二)研究目的

本研究目的，係開發適合現地處理之 LED-覆膜光纖處理技術，能直接應用於污染場址，以現地處理之工法處理遭受三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)污染地下水之可行性先期研究。以下幾點為本實驗之主要目的：

1. 開發新穎光催化處理技術，將光觸媒覆鍍於光纖後，埋入受污染之土壤地下水層中，並以 LED-UVA 為光源，測試光催化反應氧化地下水中 TCE 之效果。
2. 評估在不同操作條件下，光催化反應系統產生·OH 濃度。
3. 探討不同操作因子，對於 TCE 降解效果之影響。
4. 評估最佳化條件之結合 LED 與覆膜光纖反應系統處理地下水 TCE 之可行性。

三、材料與方法

(一)覆膜光纖製備

實驗光觸媒製備採用浸鍍法(dip coating)。光纖結構與操作示意圖如圖 1 所示：

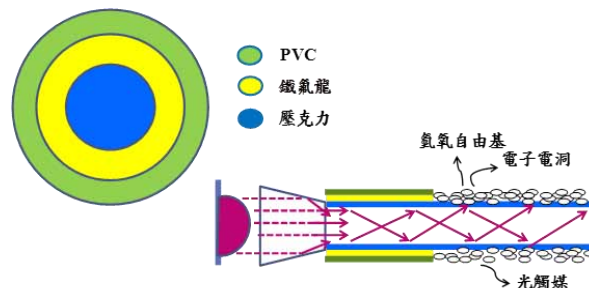


圖 1 實驗光纖結構與操作示意圖

(二)分析方法

實驗處理水分析項目，包括三氯乙烯(TCE)、氯離子(Cl⁻)和總有機碳(TOC)，實驗的分析方法皆遵照我國環檢所公告之標準方法進行。而分析樣品將依照環檢所「PA101-檢測環境檢驗品質管制指引通則」進行數據校驗及品質管制。

(三)實驗設備與操作條件

本研究選用之光纖為塑膠材質(plastic optical fibers, POFs)。研究利用光纖之高導光特性，作為土壤及地下水或是光源取得困難之污染現場，使用光催化處理之光源傳遞工具。實驗方面可分為單純水相試驗以及模擬地下水試驗兩種。實驗流程與操作條件如圖 2 與圖 3 所示。

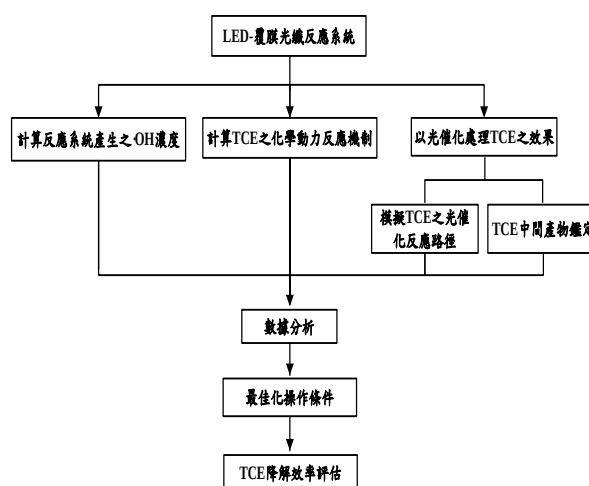


圖 2 實驗流程圖

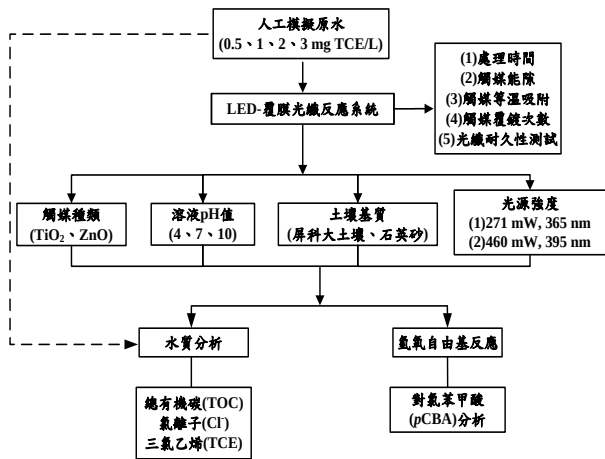


圖 3 實驗操作條件

(四)光催化反應動力學

本實驗光催化反應動力學參照學者 Joo et al. (2013)所發表的研究，研究指出，有機污染物之光催化反應會以 L-H 光催化反應動力模式 (Langmuir-Hinshelwood model)進行。

(五)評估光催化系統氫氧自由基生成效率 ($R_{OH,UV}$)

光催化處理程序之 $\cdot OH$ 濃度計算，參考 Rosenfeldt and Linden (2007)發表之論文，利用對氯苯甲酸(pCBA)對於 $\cdot OH$ 有較快的反應速率之特性($k = 5.2 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$)，適合作為氫氧自由基之探針(probe)，添加入處理水中，實驗以批次式進行，pCBA 濃度為 $0.05 \mu M$ ，觸媒覆鍍次數為 1 次，實驗時間 2 小時，取樣後以 HITACHI D-7000 高效能液相層析儀 (high performance liquid chromatography, HPLC)，搭配 L-7544 型號紫外光偵測器(Ultraviolet detector)進行分析。

四、結果與討論

(一)TCE 於水相之光催化試驗

1、覆鍍次數對於光催化去除 TCE 效率之影響

本實驗以二氧化鈦(TiO_2)與氧化鋅(ZnO)觸媒覆鍍於光纖上，在不同覆鍍次數下，探討其對於光催化與吸附，兩者對於去除 TCE 效率之影響。在處理時間 2 小時後，研究結果如圖 4 所示，覆鍍次數分別為 1、3、5、7、10 次，以 TiO_2 進行光催化處理 TCE 分別可以達到 34、30、29、25、24%之去除率，而吸附效果分別為 15、17、18、19、19%。在 ZnO 方面(圖 5)，光催化效率分別為 36、31、31、29、31%去除率，吸附效率 19、20、22、26、28%。由實驗結果可以發現，覆鍍次數 1 次去除效率最佳，並且隨著覆鍍次數

的增加，會降低光催化去除 TCE 之效率。此現象主要因為觸媒表面被光照所激發形成電子電洞，若觸媒劑量過高會導致電子電洞快速結合，而無法有效的氧化污染物，另一方面，在經過連鎖反應後，產生超氧自由基($O_2\cdot^-$)與氫氧自由基($\cdot OH$) (Chen et al., 2011)，若添加過量之觸媒會導致氫氧自由基互相競爭，進而減少氫氧自由基與污染物反應的機率，也會導致去除率不佳的問題。

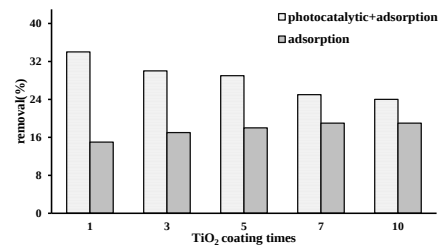


圖 4 TiO_2 覆鍍次數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： $1 mg L^{-1}$ 、覆鍍次數：1、3、5、7、10 次、處理時間：2 小時、溫度： $25^\circ C$ 、 $n=2$)。

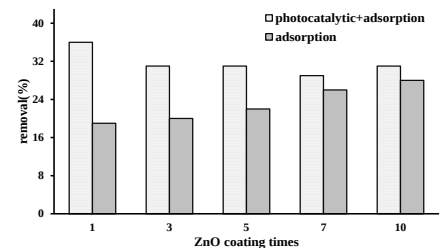


圖 5 ZnO 覆鍍次數對於光催化去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： $1 mg L^{-1}$ 、覆鍍次數：1、3、5、7、10 次、處理時間：2 小時、溫度： $25^\circ C$ 、 $n=2$)。

(二)TCE 於模擬土壤地下水之光催化試驗

1、光照強度對於不同處理程序去除 TCE 效率之影響

本實驗探討光照強度對於不同處理程序去除 TCE 之影響。研究以 2 種 LED 之光照強度進行探討，分別為 3W LED，平均光纖所散發之光照強度為 $0.22 mW/cm^2$ ，另外一種為 20W LED，平均光纖所散發之光照強度為 $1.88 mW/cm^2$ ，2 種光源波長皆為 395 nm。研究以 3 種不同處理程序進行探討，分別為單純光解，以及 2 種觸媒(TiO_2 與 ZnO)之光催化處理程序，實驗時間為 2 小時。實驗結果如圖 6 所示，以石英砂為模擬土壤時，3W LED 在 3 種不同處理程序去除 TCE 之效率分別為 12.69、20.34、25.19%，20W LED 方面則分別為 26.68、44.06、34.16%。由實驗結果

發現，2 種觸媒之光催化處理程序去除 TCE 效率皆高於單獨光解，且去除效率隨著光照強度而增加。另一方面，TiO₂ 觸媒在 3W 時，去除效率為 20.34%，與 ZnO 觸媒(25.19%)相比較低，但 TiO₂ 觸媒之光催化程序隨著光照強度增加而有大幅提升(44.06%)，而 ZnO 只提升至 34.16%，此結果歸因於 2 種觸媒在 395 nm 之 LED 光源吸收效率以 TiO₂ 較佳，因此若增加光照強度，TiO₂ 觸媒所產生之光催化效果也相對提升較多。另一方面，以屏科土壤作為模擬土壤的條件下，3W LED 在 3 種不同處理程序去除 TCE 之效率分別為 12.49、24.15、27.26%，20W LED 方面則分別為 21.11、36.34、31.69% (圖 7)，此結果與石英砂一致，但由 20W LED 之實驗條件可得知，在含有機物之屏科土壤所進行之光催化反應，會使去除效果受到有機物抑制。

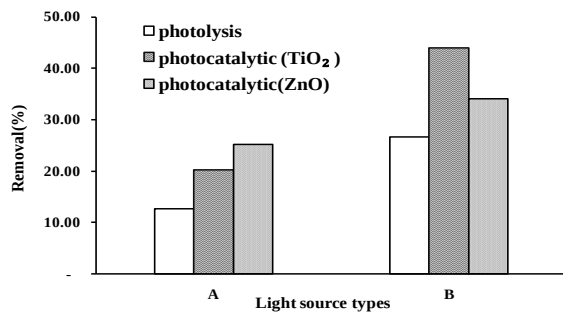


圖 6 光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。燈源 A: 3W, 395 nm 平均光照強度 0.22 mW cm⁻²、燈源 B: 20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm⁻² (操作條件: TCE 濃度: 1 mg L⁻¹、觸媒種類: TiO₂、覆鍍次數: 1 次、土壤種類: 石英砂、取樣口: A、處理時間: 2 小時、溫度: 25 °C)。

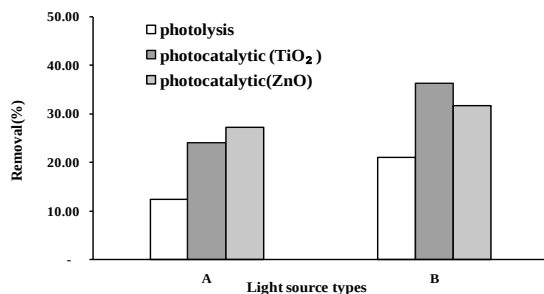


圖 7 光照強度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。燈源 A: 3W, 395 nm 平均光照強度 0.22 mW cm⁻²、燈源 B: 20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm⁻² (操作條件: TCE 濃度: 1 mg L⁻¹、觸媒種類: TiO₂、覆鍍次數: 1 次、土壤種類: 屏科土壤、取樣口: A、處理時間: 2 小時、溫度: 25 °C)。

2、地下水深度對於不同處理程序去除 TCE 效率之影響

本實驗以單純光解與光催化處理程序，探討地下水深度對於不同處理程序去除 TCE 效率之影響。實驗燈源皆以 20W LED 進行，研究以單獨光解與 2 種觸媒(TiO₂ 與 ZnO)之光催化反應進行比較，實驗時間為 2 小時，實驗結束後，在 3 個取樣口(A、B、C)進行取樣。實驗結果如圖 8 所示，以石英砂為模擬土壤時，取樣口 A 在 3 種處理程序之 TCE 去除率分別為 26.68、44.06、34.16%，取樣口 B 之三氯乙烯去除率分別為 15.48、25.46、28.77%，取樣口 C 之三氯乙烯去除率分別為 11.91、31.31、28.37%，實驗結果證明，去除效率以取樣口 A 為最佳，因其靠近 LED 發光處，因此光照強度較取樣口 B，及取樣口 C 高。以屏科土壤作為模擬土壤的條件下(圖 9)，取樣口 A 在 3 種處理程序之去除效率依序為 21.11、36.34、31.69%，取樣口 B 之去除率分別為 19.95、22.17、25.22%，取樣口 C 之去除率分別為 7.50、13.48、20.55%，實驗結果可以發現，去除效率還是以取樣口 A 為最佳，其中又以取樣口 C 去除效率最低，其原因除了光照強度最弱之外，由於 TCE 比重高於水，屬於重質非水相液體，一旦進入到土壤和地下水中，將存在於地下水層的底部，因此在實驗過程中，推估 TCE 會些微移動，這可能是造成底部去除效率較低的原因。另一方面，這也證明 20W LED 所散發出之光照強度，光子在到達取樣口 A 時，即被覆鍍於光纖上之觸媒所吸收，因此才會造成去除效率不佳的問題，若能再提高光照強度，光子在光纖之傳輸距離會更遠，去除距離以及效果將會更大幅提升。

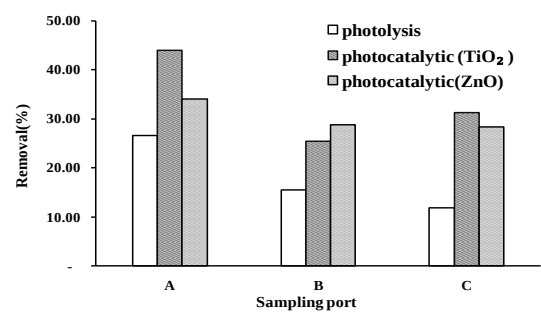


圖 8 地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件: TCE 濃度: 1.0 mg L⁻¹、燈源種類: 20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm⁻²、土壤種類: 石英砂、觸媒種類: TiO₂ 與 ZnO、覆鍍次數: 1 次、處理時間: 2 小時、溫度: 25 °C)。

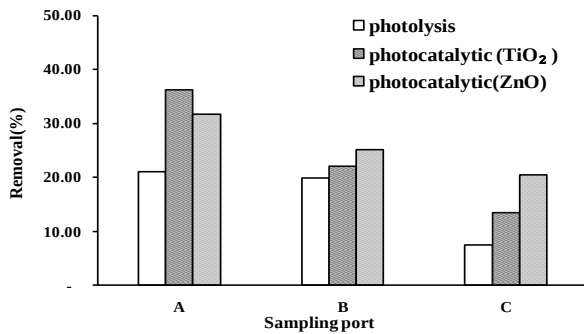


圖 9 地下水深度對於不同處理程序去除三氯乙烯效率之影響。(操作條件：TCE 濃度： 1.0 mg L^{-1} 、燈源種類：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} 、土壤種類：屏科大土壤、觸媒種類： TiO_2 與 ZnO 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

3、光催化處理程序之氫氧自由基生成效率 ($R_{\text{OH,UV}}$)

本實驗探討光催化處理程序在石英砂模擬土壤之 $\cdot\text{OH}$ 生成效率，研究選用光催化效率最佳之 TiO_2 觸媒，實驗光源選用 20W LED，以對氯苯甲酸(pCBA)與 $\cdot\text{OH}$ 反應速率較快($k_{\text{OH}} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)之特性，推估出 $\cdot\text{OH}$ 的轉換效率($R_{\text{OH,UV}}$)。因此本實驗之光纖所散發之光照強度經 UVA meter(CHY 732, 可量測波長 320nm ~ 400nm)，光纖長度共 22 公分，發光部位為 12 公分，實驗以每 2 公分距離量測一次後，取平均值為 1.88 mW cm^{-2} ，再乘以時間(sec)即得光通量(H)，單位是 mJ/cm^2 ，將光通量作為 X 軸，並將光催化所得 pCBA 降解率取自然對數作為 Y 軸，所求得斜率(k 值)，結果如圖 10 所示，再將 k 值除以 $\cdot\text{OH}$ 與 pCBA 之反應速率 $k_{\text{OH,pCBA}} = 5.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，即可求得 $\cdot\text{OH}$ 濃度($R_{\text{OH,UV}}$)。實驗結果顯示， TiO_2 在取樣口 A、B、C 之 k 值依序為 $-8\text{E}-4$ 、 $-2\text{E}-4$ 與 $-4\text{E}-5$ ，再經過計算， $\cdot\text{OH}$ 濃度結果如圖 11 所示，在 3 個取樣口條件下， TiO_2 之 $\cdot\text{OH}$ 依序為 160000、40000、8000 $\text{M s cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ 。實驗結果證明，在 2 小時之 $R_{\text{OH,UV}}$ 大幅提升，尤其在取樣口 A 之 $\cdot\text{OH}$ 轉換效率最佳，這也再次證明去除效率以取樣口 A 為最佳之實驗結果。

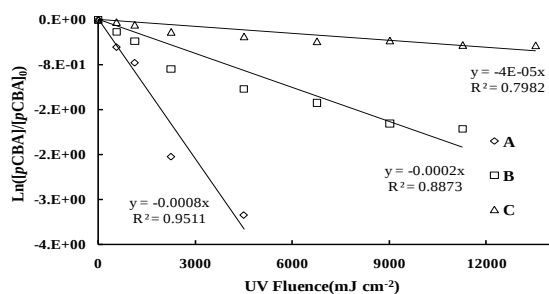


圖 10 光通量對於 TiO_2 光催化處理程序降解 pCBA 效率之影響。(操作條件：pCBA 濃度： $0.20 \text{ }\mu\text{M}$)

μM 、溶液 pH 值=7、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

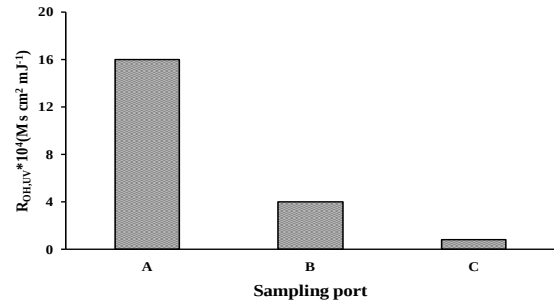


圖 11 地下水深度對於光催化轉換氫氧自由基效率之影響。(操作條件：pCBA 濃度： $0.20 \text{ }\mu\text{M}$ 、觸媒種類： TiO_2 、溶液 pH 值=7、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

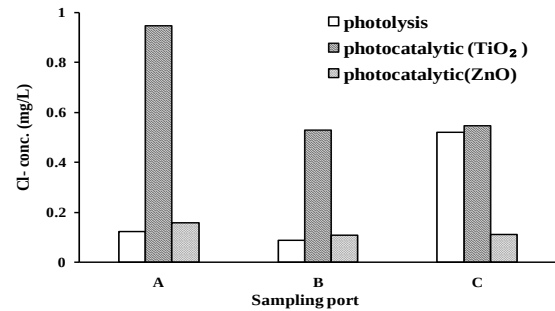


圖 12 不同處理程序之氯離子生成濃度。(操作條件：TCE 濃度： 1.0 mg L^{-1} 、燈源種類：20W, 395 nm 平均光照強度 1.88 mW cm^{-2} 、土壤種類：石英砂、觸媒種類： TiO_2 、覆鍍次數：1 次、處理時間：2 小時、溫度： 25°C)。

5、模擬土壤水中總有機碳(TOC)分析

實驗分析處理水 TOC 濃度，以評估不同處理程序以及操作條件，對於光催化礦化 TCE 之效果。實驗以石英砂作為模擬土壤，TCE 濃度為 1 mg L^{-1} ，實驗處理程序分別為 20W LED 之單獨光解，2 種觸媒之吸附，以及 2 種觸媒以 20W LED 進行之光催化反應，實驗時間為 2 小時。實驗結果如表 1 所示，2 種觸媒之光催化礦化效果，與單獨光解以及吸附相比較佳。在吸附方面，可以發現 ZnO 吸附 TOC 之效率，在 3 個取樣口分別為 32.95、34.58、 0.19 mg L^{-1} ，比 TiO_2 觸媒之吸附效果高(0.970 、 28.43 、 0.960 mg L^{-1})，在光催化方面，雖然 ZnO 之 TOC 去除效率較高，但由數據可以發現，大部分 TOC 去除是被觸媒吸附，而不是產生強氧化力之物質礦化污染物。

表 1、不同處理程序之 TOC 去除率

處理程序	Removal (%)		
	取樣口 A	取樣口 B	取樣口 C
20W 單獨光解	30.03	18.75	14.92
TiO ₂ 吸附	0.970	28.43	0.960
ZnO 吸附	32.95	34.58	0.190
TiO ₂ 20W 光催化	33.17	43.26	32.30
ZnO 20W 光催化	57.21	58.19	22.44

五、結論與建議

本實驗以 LED 搭配覆膜光纖進行光催化反應，去除地下水中三氯乙烯。由實驗結果得知，2 種觸媒之光催化效率會隨著觸媒覆鍍次數增加而降低，然而觸媒覆鍍次數增加會提升吸附 TCE 效率。另外，以本實驗光源 395 nm 波長下之 LED-UVA 照射下，光照強度提升有助於增加光催化效率。實驗用光觸媒 ZnO 在 395 nm 波長下，吸收效率與 TiO₂ 相比，較無法吸收此波段之光源，因此不易受實驗光源所激發，而 ZnO 吸附 TCE 效率比 TiO₂ 佳。然而，在氫氧自由基生成效率試驗($R_{OH,UV}$)方面再次證明，TiO₂ 之氫氧自由基生成效率會隨著溶液 pH 上升而增加，而 ZnO 卻沒有此現象。

本實驗在模擬土壤管柱測試時，再進一步將光照強度增加，由實驗發現，當 LED 功率由 3W 提升至 20W 時， $R_{OH,UV}$ 由原本 6000 M s cm² mJ⁻¹ (水相試驗) 最高增加至 160000 M s cm² mJ⁻¹ (土壤試驗之取樣口 A)，並且光照強度增強，在單獨光解、TiO₂ 觸媒之光催化程序，以及 ZnO 觸媒之光催化程序之三氯乙烯去除效率，皆有獲得明顯的提升，其中又以 TiO₂ 觸媒最為明顯。另外，在地下水深度試驗方面，結果發現，以靠近光源處之取樣口 A 之去除效率最佳，此結果與 $R_{OH,UV}$ 試驗中發現，取樣口 A 之轉換效率最佳相呼應。另一方面，處理水中的氯離子濃度又以 TiO₂ 觸媒之光催化程序生成量最多，這也代表 TCE 經氧化還原之處理效果最佳。而實驗以總有機碳評估不同處理程序以及操作條件，對於光催化礦化 TCE 之效果，結果發現光催化處理程序能更有效將 TCE 礦化去除。

六、參考文獻

- [1]. Bove, F., Shim, Y. and Zeitz, P. (2002) Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review. *Environmental Health Perspectives* 110, 61-74.
- [2]. Chen, K.-C., Y.-H. Wang and Y.-C. Lu, (2011) Treatment of polluted water for reclamation

- using photocatalysis and constructed wetlands. *Catalysis Today*, Vol. 175, No. 1, pp. 276-282.
- [3]. Doherty, R.E. (2000a) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 1 - Historical background; Carbon tetrachloride and tetrachloroethylene. *Environmental Forensics* 1(2), 69-81.
- [4]. Doherty, R.E. (2000b) A history of the production and use of carbon tetrachloride, tetrachloroethylene, trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in the United States: Part 2 - Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Environmental Forensics* 1(2), 83-93.
- [5]. Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L., Gao, W., (2012) Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering journal* 213, 150-162.
- [6]. Ikhlaiq, A., D. R. Brown and B. Kasprzyk-Hordern, (2012) Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals." *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124(0), 94-106.
- [7]. Jinyu, C. and Lei, Z., (2012) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Side-glowing Optical Fiber Delivering Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(5), 895-899.
- [8]. Joo, J.C., Ahn C.H., Jang D.G., Yoon Y.H., Kim J.K., Campos L. and Ahn H., (2013) Photocatalytic degradation of trichloroethylene in aqueous phase using nano-ZnO/Laponite composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2, 569-574.
- [9]. Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziółek and J. Nawrocki, (2003) Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 4, 639-669.
- [10]. Rosenfeldt, E.J. and Linden, K.G. (2007) The $R_{OH,UV}$ Concept to Characterize and the Model UV/H₂O₂ Process in Natural Waters. *Environmental Science & Technology* 41(7), 2548-2553.

地下水中含氯有機污染物厭氧生物整治 Anaerobic bioremediation in chloroethene and its reductive compounds-contaminated groundwater from Tainan

陳師慶¹ (Ssu-Ching Chen) 簡志青² (Chih-Ching Chien) 劉仲康³ (Jong-Kang Liu)
馬念涵(Nian-han Ma)⁴ 王健家¹ (Chien-Chia Wang) 廖弘玉¹ (Hung-Yu Liao)

¹ 國立中央大學 生命科學系
(Department of Life Sciences, National Central University)

² 元智大學 生物科技與工程研究所
(Graduate of Biotechnology and Bioengineering, Yuan Ze University)

³ 國立中山大學生物科學系
(Department of Biological Sciences, National Sun Yat-sen University)

⁴ 國立中央大學 系統生物與生物資訊研究所
(Institute of Systems Biology and Bioinformatics National Central University)

*Email: osycchna@ksts.seed.net.tw

一、中文摘要

氯化有機溶劑常用於工業之清洗溶劑其具有低可燃、易爆、低沸點及高蒸氣壓等特性，如四氯乙烯（perchloroethene, PCE）、三氯乙烯（trichloroethene, TCE）、1,1,2-三氯乙烷（1,1,2-trichloroethane, 1,1,2-TCA）與四氯甲烷（carbon tetrachloride, CT）等。早期台灣區域土壤及地下水污染防治觀念尚未成熟，導致人為的不當傾倒或是意外洩漏使得氯化有機溶劑造成地下水污染。生物整治法被喻為自然、環保及節能的處理技術，也是目前環境污染整治的趨勢。評估現地生物復育技術可行性其中最重要條件之一為場址本身須具有可降解污染物之微生物。當場址中可降解污染物微生物數量較低或場址整治急迫性高時，可額外添加微生物進行生物強化(Bioaugmentation)整治受污染之場址。受污染之場址皆可能含有可降解污染物之微生物存在，若能於污染降解途徑完整之場址確實鑑定出含氯污染物降解途徑中各階段之脫鹵球菌之種類及數量，將可有助於後續場址現地生物整治設計(採用生物刺激(Biostimulation)或生物強化)或作為未來生物強化之菌種純化來源。

本計畫研究執行內容與成果，主要是著重於評估臺南市永康鹽行段設置一模場進行含氯污染物整治試驗，本模場定期採樣偵測結果顯示有監測到含氯污染物降解之趨勢，並產生最終產物乙烯，顯示該模場降解機制完整。模場含氯污染物之降解乃為微生物進行厭氧還原脫氯機制所致。因此本計畫採用 Metagenomics 技術進行菌相分析，欲建立完整環境微生物在含氯污染場址之

完整生化代謝圖譜，期末成果著重在生物營養鹽添加後是否促進氯化有機污染物降解，並建立完整環境菌相及降解機制分析，這些成果將應用在未來不同的多氯有機污染物污染場址的生物復育研究暨菌相分析工作，作為未來場址全場整治之參考依據亦可作為菌種純化場址之參考來源地點。

關鍵詞：生物復育，含氯有機污染物，

Abstract

The chlorinated solvent (PCE, TCE, 1,2,2-TAC, and CT) has ignitable, explosive, low-melting, and high pressure characteristics, and are often used for cleansing solvent in industries. In the past, we did not realize the issue how we can prevent our dwelling environments near soils or groundwater from contamination, thus leading to the accidental leakage of the chlorinated solvent into the groundwater. Bioremediation is a friendly, cost-effective, and safe technique which is commonly used for remediation in contaminated sites. Bioaugmentation is to add exogenous microorganisms with the potential to degrade polluted chemicals. In this study, we hope to detect the presence of one dehalococcus species with the ability for degrading the chlorinated solvent, and then harvest it for application of bioaugmentation.

In the mid-term report, our research field trial is located in 臺南市永康鹽行段 decreased to the undetected level the monitoring well, we indicated that the degradation of the chlorinated solvent occurs. To assure the success of bioremediation in our field trial, we need to confirm the presence of

生物降解，分析項目將分成環境分析項目、關切污染物及微生物相分析。透過厭氧環境參數的採樣分析，可用來確認厭氧還原脫氮的狀態，並能回饋地下環境情況，藉以調整模場控制參數。本研究水質分析將依據行政院環境保護署環境檢驗所(NIEA)公告之地下水採樣及分析方法執行。水質分析將依據行政院環境保護署環境檢驗所(NIEA)公告分析方法執行。

(三)萃取環境樣品中的總 DNA

實驗步驟為將 20 L 之水樣採集後利用氮氣灌入樣品瓶頂空，以 4°C 保存運送至前處理實驗室利用 0.22 µm 孔徑之濾膜過濾，將過濾模暫存於-80°C 保存箱中，之後利用去離子水沖提濾膜上之微生物並利用 PowerWater® DNA Isolation kit 萃取 DNA。

(四)構築 Metagenome 分析所需之 16S rDNA 庫

目前針對土壤或水樣等環境菌相分析的 16S rDNA region 為 V6 或 V5-V9 region，而本計畫擬分析最完整之環境菌相，因此規劃將 V1-V9 分成三個 amplicon 進行 metagenome 的分析希望達到最完整之分析結果。依本計畫本計畫進行 metagenome 分析之 16S rDNA region，其 PCR 之所需引子，我們設計如下表 1

表 1 16S rDNA region 之 PCR 引子設計

Region	Primer		Annealing temp	Amplicon size
V1-V3	27F	AGAGTTTGATCMTGGCTCAG	60°C	508bp
	534R	ATTACCGCGGCTGCTGGC		
V4-V5	519F	CAGCMGCGCGGTAA	45°C	408bp
	926R	CCGTCAATYTTTTRAGTTT		
V6-V9	968F	AACGCGGAAGAACCCTTAC	60°C	524bp
	1492R	CGGTTACCTTGTACGACTT		

(五)定序方式暨分析流程

由於 MiSeq System 進行 2 x 300bp Paired-end Sequencing，經由合併(merge) 雙端序列可獲得較長的 read，可模擬 Roche 454 long read 平台，故所構築之 library 以 Illumina MiSeq System 上機進行 2 x 300bp Paired-end Sequencing 定序。

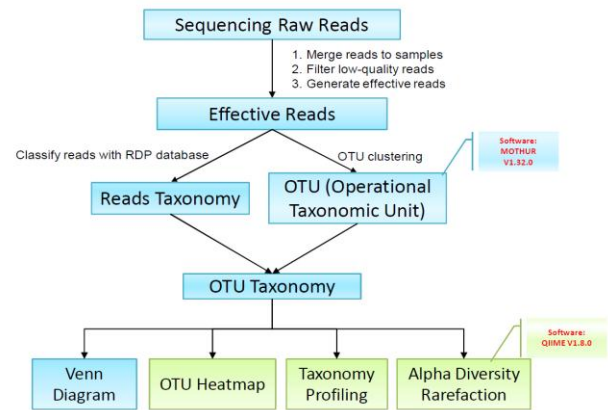


圖 2 定序分析流程

(六)Metagenomics 分析環境中功能性基因並建立環境菌相

定序所獲得之原始數據首先進行品質檢測，以確定其品質可往下進行後端分析，接著設定參數將低於 QV30 的序列去除，亦即將定序錯誤率高於 1/1000 的序列修剪掉，保留高品質的數據，確保後端分析結果的可信度。由於組裝(de novo assembly)時，read 長度較長其組裝效果優於長度短的 read，故使用修剪後的 paired reads，根據兩端序列中間是否有 overlap 的區段先進行 merge，將 F 端與 R 端組裝成單一更長的 read，再將此 merged reads 與 not merge reads 進行後端分析。

備註：Quality Value, $QV = -10\log_{10}(Pe)$, Pe 為定序可能的錯誤率。

(七)分析使用軟體

使用 CLC Genomics Workbench 7.0 及 MEGAN5 軟體進行分析

四、結果與討論

(一)關切污染物及最終產物分析

利用中華民國行政院環境保護署環境檢驗所(NIEA)公告分析方法執行。分析項目包含關切污染物:四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)、氯乙烯(VC)，最終產物:乙烯(C₂H₄)，監測井分別為 BP-02 及 EPB-MW1DA

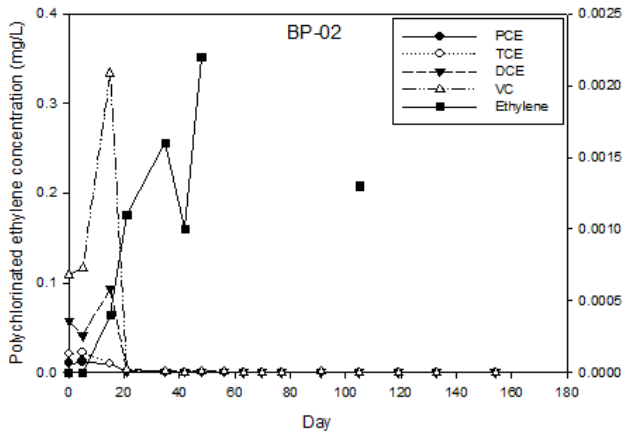


圖 3 主要監測井 BP-02 水樣之關切汙染物及最終產物分析

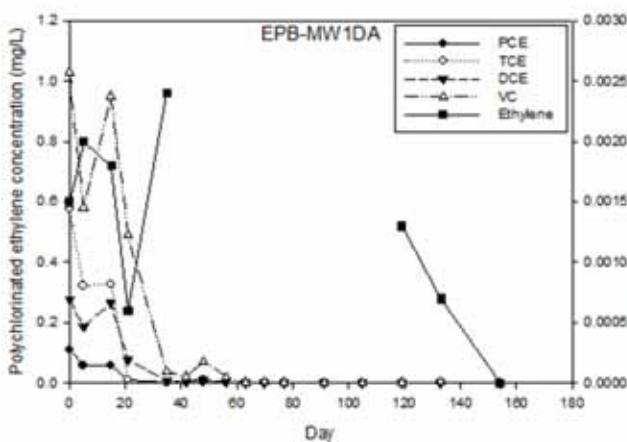


圖 4 主要監測井 EPB-MW1DA 水樣之關切汙染物及最終產物分析

主要監測井 BP-02 及 EPB-MW1DA，都可見到未加生物刺激應養鹽之前，場址可偵測到四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯及氯乙烯存在且高於法規所規定之標準值，若無盡早進行整治，將使污染深度逐年增加，但經過生物整治及添加生物刺激應養鹽之後可見到四氯乙烯、三氯乙烯含量降低並且二氯乙烯及氯乙烯在 20 天左右含量上升，參考歷年監測結果顯示，監測出之高濃度，係由於二氯乙烯主要為代謝副產物且其與分佈地下水流方向一致，推估可能為上游污染源之代謝物累積結果。氯乙烯對人體毒性高，目前該區域清查結果並無使用或飲用地下水情形，後續仍需持續利用管制程序並加強宣導，降低下游民眾的健康風險。本次整治結果觀察到四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯及氯乙烯於整治後含量皆大幅下降且降解後有乙烯產生，足可證明生物復育之成效。

(二)Metagenome 分析所需之 16S rDNA 庫

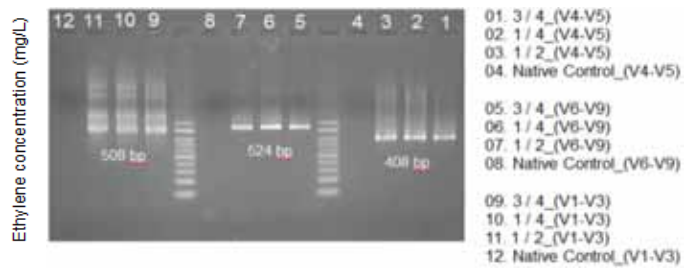


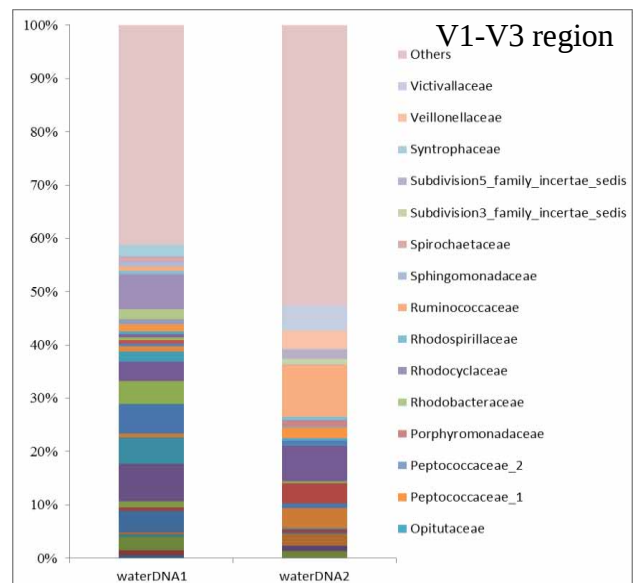
圖 5 2% Agarose Gel 分析 16S rDNA region

我們將總 DNA 利用 PCR 聚合酶鏈鎖反應儀將 16S rDNA region 進行增幅，結果利用 2% Agarose Gel 進行電泳分析，其結果如上圖 5，其樣本之濃度狀態與 ratio 值均符合之後 Metagenome 分析標準，接著利用次世代定序儀進行序列分析。

(三)Metagenome 菌相分析結果

本計畫對場址進行生物復育前後 16S rRNA 區域進行分析，將增幅出的片段以 MiSeq2*300bp 進行測序，所獲得所有原始數據進行資料分析，以期獲得微生物菌相分佈。將所獲得原始數據混和同時先將兩端數據合併(merge)為單一較長的序列(read)，過濾掉測序品質差的序列後，即為有效序列(effective reads)，再將這些有效序列進行叢集(cluster)，將序列相似的歸類為同一個 OTU(Operational Taxonomic Unit，操作分類單元)，最終再將所獲得的 OTU 進行菌種分類。(waterDNA1 為生物復育前之樣本，waterDNA2 為生物復育後之樣本)

其結果如下：



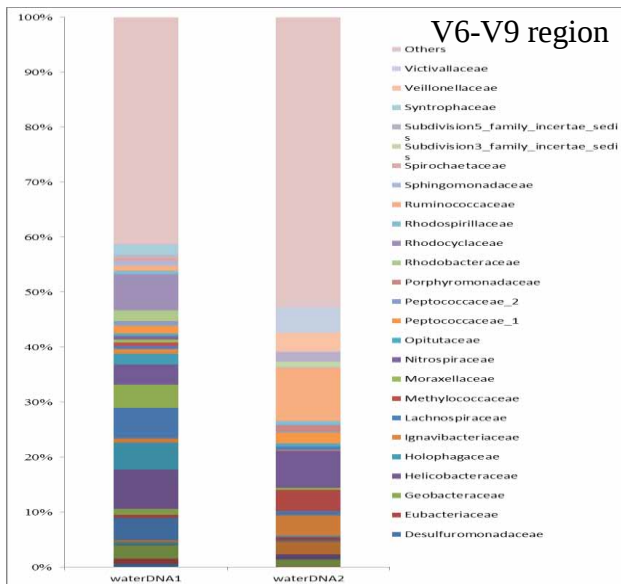
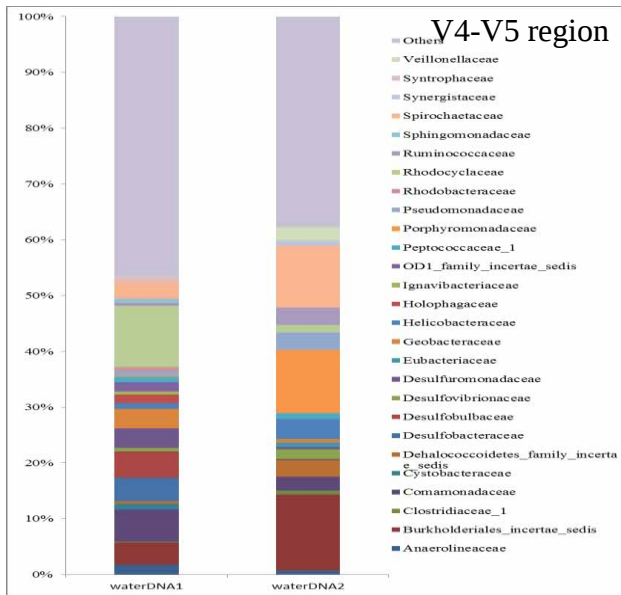


圖 6 生物復育前後不同 16s rRNA region 菌相變化；waterDNA1 為生物復育前之菌相，waterDNA2 為生物復育後之菌相

微生物的菌相分析，由上面的結果顯示我們將復育前菌相(waterDNA1)及生物復育後菌相(waterDNA2)在菌”科”的層級進行比較，前人對環境中之菌相進行分析時皆使用 16S rDNA 中的部分區段，不是使用 16S rDNA 全長，因此本計畫為了完整環境菌相的分析，我們將 16S rDNA 區分為 V1-V3, V4-V5 及 V6-V9 完整掃描環境中微生物之 16S rDNA 全長。而在這些區段中我們分別對 V1-V3, V4-V5 及 V6-V9 區段分析未進行生物復育前與生物復育後所佔比例最高的菌科

V1-V3: OD1 family incertain sedis vs Helicobacteraceae V4-V5: Rhodocyclaceae vs Burkholderiales incertain sedi V6-V9:

Desulfuromonadaceae vs Ruminococcaceae 我們

也在各個區段中分別利用”屬”及”種”作為分類的詳細菌株分類資料，統計在 V1-V3, V4-V5 及 V6-V9 區段中佔比例最高的菌株分別為：V1-V3: *Sulfuricurvum_kujiense* DSM16994 (17%) V4-V5: *Paludibacter_propionigenes* WB4 (9%) V6-V9: *Sulfuricurvum_kujiense* DSM16994 (7%)

(四)MEGAN Analysis 生物資訊分析

Merged reads 共有 357,852 條，進行 BLastX 分析後，經 MEGAN5 進行 LCA 分析，結果顯示 71.4% reads 比對到 cellular organisms，而比對到 Bacteria 的 reads 佔整體總 reads 的 66.4%，Archaea 佔整體的 2.2%。

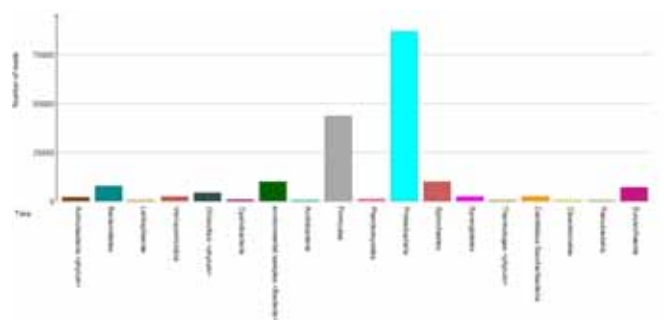


圖 7 Taxonomy profiling bar chart_Phylum level

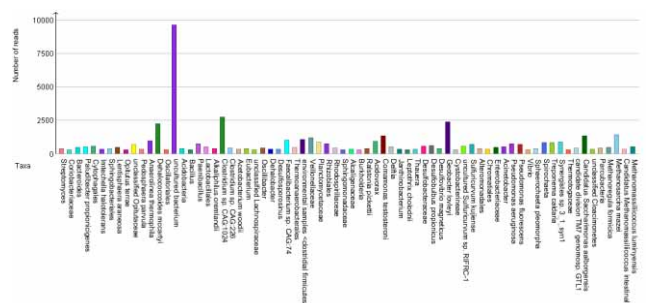


圖 8 Taxonomy profiling bar chart_Species level

由圖 7、圖 8 所示以”門”來分類可見主要菌種屬於 Proteobacteria 這門(24.2%)，次要為 Firmicutes 門(12.1%)。以”種”分類可見前三名主要菌種分別為 Clostridium sp. CAG:1024 (0.8、Geobacter lovleyi 及 Dehalococcoides mccartyi)。

(五)KEGG 生物資訊分析

在 KEGG 的分析中，將有關厭氧生物降解的 pathway 分別列在下表 2。

表 2 KEGG 厭氧代謝途徑統整表

Xenobiotic degradation pathways	numbers of reads
Benzoate degradation	806
Drug metabolism - other enzymes	647
Chloroalkane and chloroalkene degradation	631
Aminobenzoate degradation	520
Nitrotoluene degradation	506
Toluene degradation	342
Naphthalene degradation	315
Bisphenol degradation	248
Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation	239
Xylene degradation	187
Drug metabolism - cytochrome P450	181
Metabolism of xenobiotics by cytochrome P450	171
Dioxin degradation	167
Caprolactam degradation	165
Atrazine degradation	146
Chlorocyclohexane and chlorobenzene degradation	140
Ethylbenzene degradation	124
Styrene degradation	120
Fluorobenzoate degradation	113
Steroid degradation	32
Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT) degradation	9

由此結果可發現在場址厭氧代謝的過程和 21 個 pathways 有關，其中又有 3 個 pathways 和厭氧還原脫氯有關，分別是：Chloroalkane、chloroalkene degradation、Chlorocyclohexane and chlorobenzene degradation 和 Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane(DDT) degradation

設計(採用生物刺激(Biostimulation)或生物強化(Bioaugmentation))或作為未來生物強化之菌種純化來源。又因環境中生物相無時無刻皆在改變，因此於整治期程中定時監控微生物之菌相便可即時調整生物整治工法，以達到整治最佳化之功效。

五、參考文獻

- [1]. 美國環保署 Hazardous Waste Clean-up Information 網站，網址為 <http://clu-in.org/>
- [2]. Amann, R.I., Ludwig, W., and Schleifer, K.H., (1995) *Microbiol Rev*, 59: 143–169.,
- [3]. Ritalahti, K.M., Löffler, F.E. (2007) *Appl Environ Microbiol* 73:2513-2521.
- [4]. Chen, K.F., Kao, C.M., Wang, J.Y., Chen, T.Y., Chien, C.C. (2005) *J Hazard Mater.* 123(1-3):10-16
- [5]. Hsu MJ., Selvaraj K., Agoramoorthy G. (2006) *Environ Pollut.* 143 (2): 327-334
- [6]. Kao, C-M., Chen, CS., Tsa, F-Y., Yang, K-H., Chien, C-C., Liang, S-H., Yang, C-A., Chen, SC. (2010a) *J Hazard Mater.* 178(1-3): 409-416.

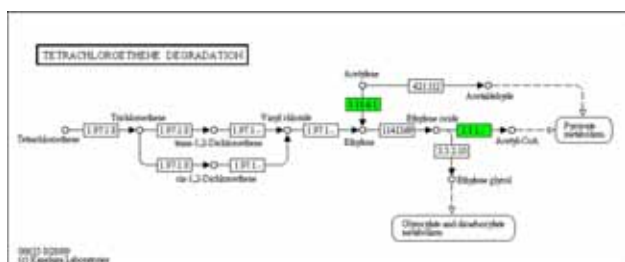


圖 9 Chlorocyclohexane and chlorobenzene degradation

五、結論與建議

評估現地生物復育技術可行性其中最重要的前提為場址本身之微生物菌相，若場址本身即具有可降解汙染物之關鍵菌株，則可設計利用生物刺激法，添加適合該菌株生長之營養物，刺激該菌株活化增生以達到降解汙染物之目的，此外如該汙染場址無可降解汙染物之關鍵菌種，則可額外添加可降解汙染物之菌株，因此若能於汙染場址確實鑑定出汙染物降解過程中各階段之菌株種類及數量，將有助於後續場址現地生物整治

利用微生物呼吸試驗探討生物通氣法對柴油污染土壤復育之成效 USING SOIL MICROBIAL RESPIRATION TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF BIOVENTING ON DIESEL CONTAMINATED SOIL

劉敏信(Min-Hsin Liu)*、陳柏諺(Bo-Yan Chen)、李冠賢(Kuan-Hsien Li)

朝陽科技大學(Chaoyang University of Technology)

*Email: jliu@cyut.edu.tw

一、中文摘要

本計畫於實驗室建立高濃度(約 20,000 mg/kg)柴油污染土壤風力驅動式生物通氣(Wind-driven Bioventing)模場,使用之土壤經質地分析為砂質壤土,適合以生物通氣設備進行污染整治,試驗中同時使用氣泡式呼吸儀(Bubble Respirometer)搭配生物泥漿法進行土壤中微生物活性監測,探討生物通氣法整治柴油污染土壤的成效與微生物活性之關係。經模場添加具柴油降解能力之三種微生物及適量營養鹽後,各通氣組皆呈現降解趨勢。*Bacillus subtilis* 菌及 *Pseudomonas putida* 菌於試驗 3 日後之污染物濃度殘餘率(C/C_0)約為 0.65,而 *Achromobacter xylosoxidans* 菌僅約為 0.80。經過試驗 30 日後,三種微生物混菌組促使污染物濃度大幅降低,污染物濃度殘餘率可達 0.30,相較其餘組別有最佳的降解趨勢。以氣泡式呼吸儀於降解期間對各組別進行呼吸試驗及監測,將每批次試驗開始 24 小時間攝氧率統計作圖可得一活性曲線,藉由曲線變化能協助操作人員評估微生物活性趨勢。由呼吸試驗結果顯示,生物通氣模場自營養鹽添加後,*Bacillus subtilis* 菌組及 *Pseudomonas putida* 菌組的微生物活性可連續提高 2 週、*Achromobacter xylosoxidans* 菌組活性可連續提高 3 週、三種微生物混菌組活性則能連續提高 4 週後才逐漸降低。對照攝氧率活性曲線與柴油濃度變化圖後可發現,兩者在曲線中能呈現相關性,攝氧率越大時柴油濃度降解較快速,也顯示攝氧率活性曲線應能作為微生物降解柴油污染物過程中成效的評估方式。

關鍵詞：被動式生物通氣法、柴油污染土壤、柴油降解微生物、氣泡式呼吸儀、生物泥漿法

Abstract

In this study, a wind-driven bioventing pilot

for the high-concentration (about 20,000 mg/kg) diesel contaminated soil was established in the laboratory. According to the analysis, the soil adopted belongs to the sandy loam, which is suitable for the contamination remediation by using the bioventing equipment. During the experiment, a bubble respirometer complete with the bioslurry method was used to monitor the microbial activity in soil, in order to explore the relationship between the effectiveness of the diesel contaminated soil remediation with the bioventing method and the microbial activity. All venting groups presented the degradation tendency after three kinds of microorganisms having the diesel degradation ability and appropriate amount of nutrient sources were added in the pilot. The remaining ratio of diesel concentration (C/C_0) of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas putida* was about 0.65 after 3 days of experiment and that of *Achromobacter xylosoxidans* was only about 0.80. After 30 days of experiment, the mixed of the three kinds of microorganisms resulted in the significant reduction of the contaminant concentration and the remaining ratio of contaminant concentration able to reach 0.30, which is the optimal degradation tendency compared with the rest of individual microorganism. The monitoring of microorganisms respiration were carried out with a bubble respirometer on each microorganism during the diesel degradation. An activity curve was plotted by summarizing and mapping the oxygen uptake rates during the first 24 hours of each batch of experiments. Using the curve variance, the microbial activity tendency can be assessed. The respiration tests showed that after the addition of the nutrient sources in the bioventing pilot, the microbial activity of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas putida* increased continuously for two weeks; the activity of *Achromobacter xylosoxidans* increased continuously for three weeks; and the activity of the three kinds of microorganisms mixing only decreased gradually after four weeks of continuous increase. Comparison of the oxygen uptake rate activity curve and the diesel degradation tendency

showed that both can present a certain degree of correlation in the curves, and it is shown that the oxygen uptake rate activity curve can be used as the effectiveness assessment method in the process of diesel contaminant degradation by the microorganisms.

Keywords: Passive bioventing, Diesel contaminated soil, Diesel degraded microorganisms, Bubble respirometer, Bioslurry method

二、緣由與目的

在受到油品污染的場址中，多是因為地下儲油槽或埋設的油管線因老舊、破損等原因導致洩油發生。因此藉由生物通氣法（Bioventing）供給氧氣及營養鹽，將原本處於厭氧狀態的污染土層，轉變為通氣環境，刺激以分解油品污染物為主的好氧微生物生長。在整治過程中，必須每隔一段時間使用氣相層析儀/火焰離子化偵測器（GC/FID）分析土壤中油品污染的殘留濃度，從污染物濃度的降解變化評估生物通氣法的整治成效。但就污染物濃度高低來評估土壤中微生物族群生長是否良好、是否盡到降解污染物之成效，對生物通氣法來說恐是不夠恰當的。因此可藉由量測微生物與污染物反應時會消耗氧氣並產生二氧化碳的現象，來評估微生物生長情形。而此微小的氣體變化通常是難以測量的，因此使用氣泡式呼吸儀其計數氣泡的方式來測量，可提供極高的精確度和準確度。

本計畫利用氣泡式呼吸儀搭配生物泥漿法進行批次式的土壤呼吸試驗，探討生物通氣法中微生物面臨柴油污染時，整治期間所提供之貢獻。以通氣強度試驗找出適合微生物生長的通氣量，並給予土壤充足的養分營造微生物降解污染物的最佳環境，再輔以具有柴油降解能力之菌種，提高對柴油的降解效率。土壤呼吸試驗可收集微生物累積攝氧曲線及攝氧率變化，藉由監測試驗過程中微生物的呼吸反應，與生物通氣模場添加營養鹽前、後的柴油濃度變化進行比較，評估微生物在降解期間的活性強度，推估最適合添加營養鹽之時程與評估生物通氣法中微生物的活性趨勢，達到善用資源的整治目的，並建立合適的微生物活性指標。

三、材料與方法

3.1 生物通氣模場建立

本計畫使用 106 L (直徑 53 cm、高度 63 cm)

塑膠桶做為污染土壤模場，中央設置一口 2 英吋管與通氣井篩，通氣井篩外圍裹石英砂可將含氧氣的空氣引導至污染土壤層中，並避免細砂阻塞縫。試驗土壤取自台中土資場無污染土壤，自行配置濃度約 20,000 mg/kg 柴油污染土壤，於土壤模場中裝填高度 50 cm 污染土壤層與 10 cm 表層乾淨覆土，土壤容積密度 (Bulk density) 約為 1.4-1.5 g/cm³。

土壤模場所採用風力驅動式生物通氣設備 (圖 1) 對土壤層進行通氣，設備中包含進氣口、T 字轉接頭、尾管、逆止閥與直立管柱等元件。進氣口設計為喇叭型使其能夠引入大量空氣，尾端設置有空氣調節器可進行進氣量調整，直立管柱上設有空氣逆止閥，逆止閥是利用空氣壓差開啟，使外部空氣能夠進入污染區域並阻止內部污染氣體外洩，直立管尾端裝有 Y 型轉接頭供氣體數據監測使用。

3.2 土壤呼吸試驗方法建立

土壤呼吸試驗由氣泡式呼吸儀進行監測，並以恆溫水浴震盪器作為生物泥漿法攪拌基座，使泥漿均勻混合並保持恆溫，提高監測精準度，設備圖如圖 2 所示。文獻建議土壤應佔泥漿重量百分比 10%~30% 間，故配置土水比為 1:3 之泥漿，使用 250 mL 反應瓶盛裝試驗土樣 15 g，再添加 200 mM 之尿素 (NH₂CONH₂) 溶液作為氮源補充、8.06 mM 小善存溶液作為磷源及其他微量元素補充，使泥漿中碳氮磷比為 100:10:1，並置入內含 6N 之 KOH 溶液的 CO₂ 吸收管，再將附有墊片之瓶蓋蓋上後，固定於恆溫水浴槽基座。啟動氣泡式呼吸儀監測軟體及調整氧氣鋼瓶壓力 2.2~2.5 psi，將輸氧管線之針頭以斜針方式插入瓶蓋，設定適當轉速及溫度 32°C，進行 5 天批次試驗。

3.3 柴油濃度分析方法

模場採集之土壤樣品以環檢所公告的超音波萃取法 (NIEA 167.00C) 進行前處理，使用丙酮/正己烷 (1:1, v/v) 萃取，再由土壤中總石油碳氫化合物檢測方法 (NIEA S706.61B) 以 GC/FID 進行濃度分析，觀察柴油污染物各成分之降解情形。

四、結果與討論

4.1 通氣強度與擴散半徑試驗

本計畫中生物通氣模場共分計 5 組，為 1 組未通氣組及 4 組通氣組，通氣組中又細分出高環

境風速 (3.2 m/s)及低環境風速 (1.6 m/s)各 2 組。土壤模場經通氣後，其 4 組通氣組氧氣濃度約為 20.9%，二氧化碳含量則由於氧氣量的注入已完全被稀釋，數據皆為 0%。利用尾翼前控制閥調整管內之進氣量，根據生物通氣設備之風速採樣口量測環境風速與管內風速進行組別命名，分別為：環境低風速組-管內風速 0.2 m/s、環境低風速組-管內風速 0.6 m/s、環境高風速組-管內風速 0.4 m/s、環境高風速組-管內風速 0.8 m/s

通氣強度試驗共進行 4 週，並於每週次間採集模場內土壤樣品進行土壤呼吸試驗，由氣泡式呼吸儀監測微生物活動情形。經由圖 4 呼吸試驗各週累積攝氧量折線圖得知，未通氣組累積攝氧量變化有降低趨勢，而通氣組則有穩定或提高的情形，顯示供給土壤層充足氧氣，好氧微生物能有較佳的存活環境，但只有提高管內風速對試驗結果較無太大差異。由此可知，高濃度柴油污染環境下，單以風速變化無法成為協助微生物面對污染物時，提高活性的主要原因。

然而風速對土壤模場內氧氣的傳遞仍有一定程度的幫助，注入的風速越高也會使氧氣傳遞的距離越遠。故本階段對模場進行簡易的土壤微生物呼吸測試，試驗共分為高管內風速組 (3.0 m/s)及低管內風速組 (0.6 m/s)兩組，以氣體偵測器分別量測距離中央通氣管 5 cm、15 cm、25 cm 處土壤間氧氣濃度，以評估通氣所涵蓋影響之距離，並選擇一固定風速作為後續試驗之環境條件

由結果發現，經通氣後兩風速皆能對土壤模場中注入 17%以上氧氣濃度，但在 15 cm 處氧氣濃度略低於 25 cm。由 Mann Kendall Test 分析柴油殘餘濃度得知，5、15 cm 處有柴油明顯降解，25 cm 處則無明顯柴油降解，顯示 15 cm 距離內為生物通氣設備有效擴散半徑，而微生物也因降解柴油使攝氧反應較為頻繁，故氧氣濃度略低於 25 cm 處。經由土壤通氣試驗與土壤呼吸測試亦可證明本研究自製生物通氣設備具有風量收集與引導外界氧氣注入土壤層之效用，已足夠為後續試驗提供穩定的風量與氧氣來源。

4.2 反應槽微生物降解柴油試驗

本計畫由文獻得知 *Bacillus cereus* (代稱 BC)、*Achromobacter xylosoxidans* (代稱 F3B)及 *Pseudomonas putida* (代稱 PS)等菌種皆具有柴油降解能力，為初步了解其個別的降解情況，故於實驗室中設立反應槽 (反應槽規模：直徑 14 cm、高度 7 cm)，將三種個別菌 (BC、F3B、PS)與三種菌混合後 (ALL)，分別加入柴油污染濃度約

20,000 mg/kg 的土壤中，以批次翻拌方式提供氧氣，並每日進行反應槽內氧氣濃度與柴油殘餘濃度分析。

降解試驗共進行 28 日，試驗組別為 5 組，Blank 組為未植菌未翻拌空白對照組，BC 組、F3B 組與 PS 組分別加入 10% (W/W)菌液，ALL 組是將三種菌液混合後再加入污染土壤中，菌液添加量與其他植菌組相同，植菌組每日進行批次翻拌提供氧氣，試驗結果如圖 3。經試驗 28 日後，BC 組柴油污染物殘餘率(C/C_0)最低為 0.26。採用 Mann Kendall Test 進行分析得知，使用翻拌曝氣法時，反應槽內微生物以 PS 菌對土壤中柴油污染物之降解趨勢最佳，因柴油濃度於每批次採樣時皆有下降，PS 菌最終污染物殘餘率為 0.39；降解趨勢其次為 BC 菌 (殘餘率為 0.26) 與 F3B 菌 (殘餘率為 0.40)，而 Blank 組判斷為無明顯柴油污染物降解趨勢。

4.3 生物通氣系統植菌微生物試驗

由反應槽微生物降解柴油試驗已證實，各菌種皆能有效降低土壤中高濃度柴油污染物，故在此階段正式添加降解菌於生物通氣模場中。此階段試驗組別分為 Blank 組未植菌且未通氣空白試驗組，與植入菌種的 BC 組、F3B 組、PS 組及三種微生物混合菌 (ALL 組)，土壤模場中初始柴油污染濃度為 21,905 mg/kg，尚未添加營養鹽。

土壤模場於植菌種後，每週皆會採集土壤樣品，使用氣泡式呼吸儀監測呼吸試驗期間的攝氧反應。由呼吸試驗提供足量營養鹽環境下，可發現微生物攝氧率 (Oxygen uptake rate, OUR)在試驗開始後 24 小時內較為頻繁，故將此期間攝氧率進行算術平均後，於每批次呼吸試驗結果進行比較，分析微生物活性變化。

圖 5 呈現出土壤模場於第 1 週添加菌液後，各組微生物攝氧率在此週皆有明顯提昇，判斷應是菌種培養所用之液態培養基，內含基質仍與微生物進行反應所致；第 2 週時基質應被耗盡，故攝氧率降低；第 3 週時可發現 F3B 菌及 ALL 組攝氧率提昇至 4.3 及 3.9 mg-O₂/hr；第 4 週時 BC 菌、PS 菌及 ALL 組攝氧皆提昇至 4.9、4.2 及 4.3 mg-O₂/hr，顯示各組菌種在 3 週後活性開始提高。

圖 6 為土壤模場植菌種後，但未添加營養鹽條件下，各組柴油濃度殘餘率變化圖，對照上圖可發現第 1 週柴油濃度皆有下降，顯示微生物在此週利用液態培養基所含基質大量增長，亦對柴油濃度進行降解，但是當基質消耗完畢後，柴油濃度降解的趨勢也隨之減緩。由於此時土壤中尚

未添加足量的營養鹽供微生物持續降解柴油，因此第 3、4 週時，各組的柴油殘餘率仍高於 80%。

4.4 生物通氣系統植菌微生物及營養鹽添加試驗

本階段將於生物通氣模場添加柴油降解菌與足量營養鹽後再度進行試驗。試驗組別分為未植菌且未通氣空白試驗 (Blank) 組、BC 組、F3B 組、PS 組與三種微生物混合菌 (ALL 組)，模場初始柴油污染濃度為 21,905 mg/kg，土壤中營養鹽比例調整為碳、氮、磷比 100:10:1，採樣點固定為距中央通氣管 15 cm 處，試驗期程共 42 日。

經由圖 7 呼吸試驗連續 6 週次試驗結果得知，BC 組攝氧率在第 1 週達到 4.4 mg-O₂/hr 後逐漸降低，曲線於第 4 週時再次上升至 3.5 mg-O₂/hr；而 F3B 組在第 1 週至第 3 週間，保持攝氧率約 4.7~5 mg-O₂/hr 之後逐漸降低；PS 組在前 2 週攝氧率達到 4.8 mg-O₂/hr 之後逐漸降低；ALL 組在第 1 週攝氧率上升至 2.9 mg-O₂/hr，於第 3 週再次上升至 3.2 mg-O₂/hr 後逐漸下降，攝氧反應時程維持最久。

與前述僅植菌微生物試驗相比得知，在未添加營養鹽環境中，植種微生物 F3B 組約投入 3 週後活性提高，BC 組、PS 組及 ALL 組則在投入 4 週後活性提高，而在施加足量營養鹽的柴油污染土壤中，BC 組初期活性可延長至第 2 週，並於第 4 週時活性再次提高；F3B 組初期活性可維持至第 3 週後降低；PS 組可維持至第 2 週；ALL 組則能維持至第 4 週。

上述已得知微生物活性在添加足量營養鹽後有明顯提昇並維持數據之情形，故以試驗期間柴油濃度變化圖來分析微生物活性提高對柴油降解之影響。由圖 8 可得知模場添加營養鹽後，各植菌組初期的降解期皆能維持至第 2 或第 3 週，且柴油殘餘率也介於 50% 至 70%，明顯較未添加營養鹽前的柴油濃度殘餘率低，第 4 週後，ALL 組殘餘率更可達到 30% 以下，顯示混合菌在高濃度柴油污染下，比起單菌更能有效降解柴油濃度。而對照攝氧率趨勢圖 (圖 7) 與柴油濃度殘餘率圖 (圖 8) 後可發現，試驗開始 4 週內，兩者在曲線中能呈現相關性，攝氧率越大時柴油濃度降解較快速，也顯示此攝氧率曲線應能作為微生物降解過程中，微生物活性與污染物降解率間的參考。

五、結論

於生物通氣模場進行氣體擴散半徑試驗結

果得知，各距離採樣點皆可偵測出 17% 以上氧氣濃度，而經由 Mann Kendall Test 分析柴油降解趨勢後得知，距離中央通氣管 5、15 cm 處有明顯降解，25 cm 處無明顯降解，顯示生物通氣設備有效擴散半徑為 15 cm。而因為 15 cm 內微生物因降解柴油使得攝氧反應較為頻繁，故導致 25 cm 處累積氧氣高於 15 cm。

三種微生物混菌組於生物通氣模場添加營養鹽試驗中，有效促使柴油濃度大幅降低，柴油濃度殘餘率可達 0.30，相較其餘單一植菌種組有最佳的柴油降解趨勢。顯示混菌組中應有微生物於降解過程產生之代謝物，能供其餘菌種運用，使菌種間產生協同作用，幫助降解柴油污染物。

以氣泡式呼吸儀搭配生物泥漿法進行微生物攝氧反應監測，能協助操作人員快速辨識土壤中微生物活性，如微生物攝氧率趨勢圖可得知，生物通氣模場未添加營養鹽時，微生物需適應模場環境 2 週至 3 週後，活性才有提昇；營養鹽添加後，*Bacillus subtilis* 菌組及 *Pseudomonas putida* 菌組的微生物活性可連續提高 2 週、*Achromobacter xylosoxidans* 菌組活性可連續提高 3 週、三種微生物混菌組活性則能連續提高 4 週後才逐漸降低，顯示攝氧率趨勢變化可作為微生物活性指標參考的依據之一。

六、參考文獻

- [1] Dominguez RC, Leu J and Bettahar M (2012) *Wiley Periodicals*, 65-78.
- [2] USEPA (2003) *Aerobic Biodegradation of Oily Wastes A Field Guidance Book for Federal On-scene Coordinators*.
- [3] Colla TS et al. (2014) *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 4: 2592-2602.
- [4] Mariano, AP et al. (2008) *Brazilian Journal of Microbiology*, 39: 133-142.
- [5] Szulc A et al. (2014) *Journal of Environmental Management*, 132: 121-128.
- [6] 劉國良、蘇幼明、顧書敏、宋紅光、閻貴文、于維雨 (2008)，石油污染土壤生物修復研究新進展化學與生物工程。
- [7] 車明道 (1999)，土壤受氯化碳氫化合物污染整治技術與問題評析，第六屆土壤污染防治研討會—受有機污染物污染之整治復育技術論文集，第 61-95 頁。
- [8] 許東鳴 (2010)，淡水河流域水文時空變異分析，中央大學水文與海洋科學研究所。

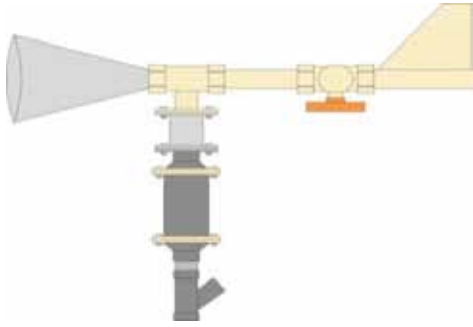


圖 1 生物通氣設備

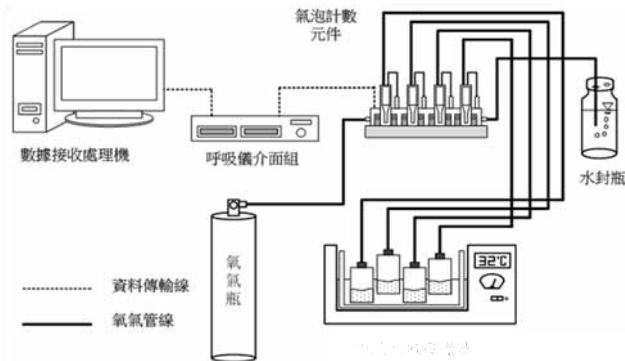


圖 2 氣泡式呼吸儀試驗設備圖

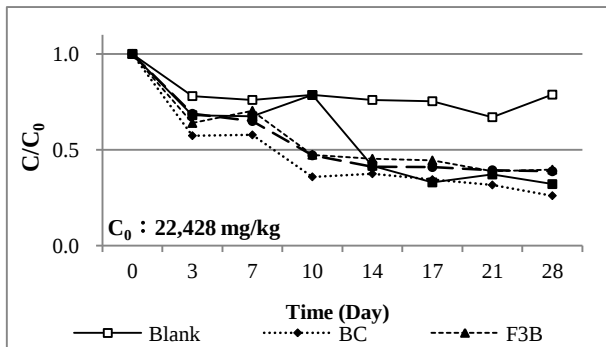


圖 3 反應槽微生物降解柴油濃度實驗結果

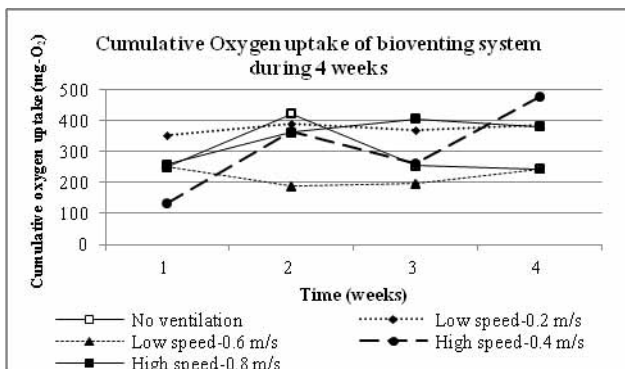


圖 4 生物通氣模場不同風速通氣 4 週之生物呼吸累積攝氧量圖

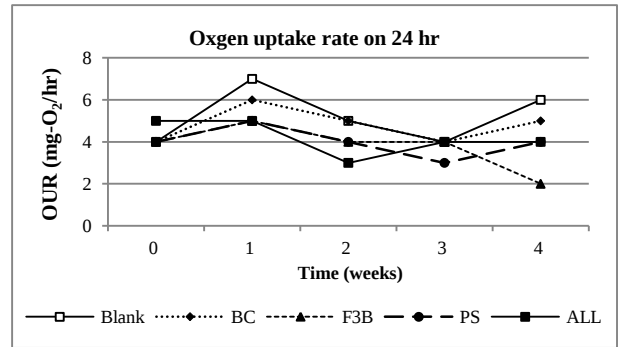


圖 5 各週次採集土壤之呼吸試驗 24 小時內微生物攝氧率趨勢圖

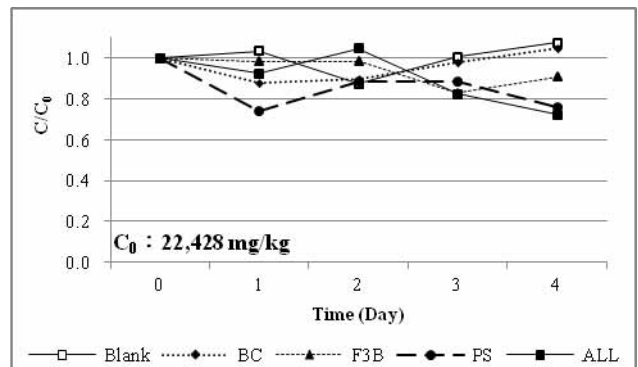


圖 6 生物通氣模場植菌後柴油濃度殘餘率變化圖

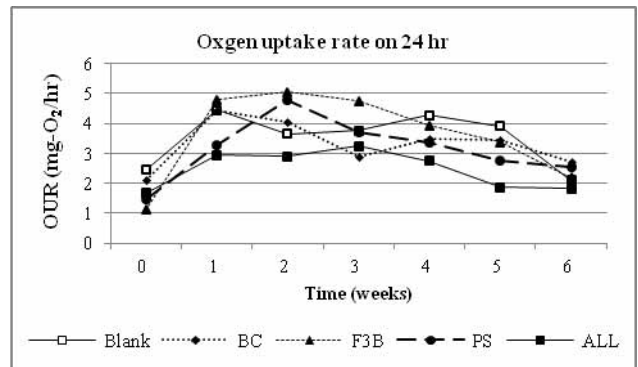


圖 7 植菌及添加營養鹽下各週次採集土壤之呼吸試驗 24 小時內微生物攝氧率趨勢圖

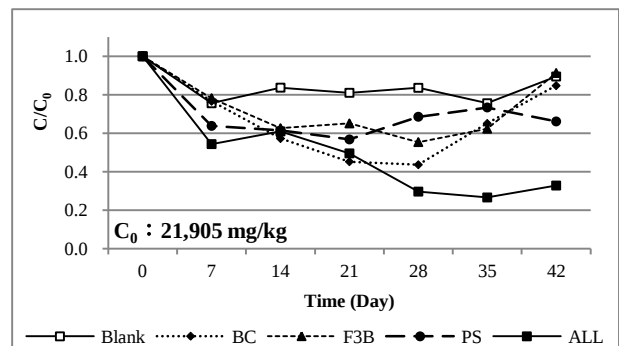


圖 8 生物通氣法不同植菌之柴油濃度殘餘率結果

緩釋型類芬頓綠色工程材料之研發與應用

The development and application of Fenton-like green materials in sustained releasing form

盧幸成 Hsing-Cheng, Lu¹ 侯文哲 Wen-Che Hou², 吳錫翰 Chang-Han Wu², 林俞嫻 Yu-shian lin²¹ 國立成功大學永續環境實驗所 Sustainable Environment Research Laboratories, National Cheng Kung University² 國立成功大學環境工程學系 Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University
*Email: sincheng.lu@gmail.com

一、中文摘要

近年來，台灣工業持續的發展，日積月累衍生的土壤及地下水污染問題，已成為國內外關注的重要議題。加油站及石化工業之大型儲油槽的管線設備皆設置於地下，洩漏機會隨使用年限增加而增加，影響環境土壤及地下水水質並威脅鄰近居民生活安全。Fenton-like 氧化法為 Fenton 法所衍生之土壤與地下水現地化學氧化復育技術，透過鐵氧化合物催化 H_2O_2 產生氫氧自由基以破壞土壤或地下水中有機污染物，藉以降低污染物毒性甚至達到礦化成 H_2O 及 CO_2 之效果。Fenton-like 法因具低成本、易取得且無毒性等優點，因此具有相當大的發展潛力。

研究結果發現，系統氫氧自由基的釋放能力可以由 pCBA 的擬一階反應動力模式進行探討。將 A 型鐵系複合材運用於管柱試驗，模擬以透水性反應牆去除土壤地下水中有機污染物。由粒狀充填管柱與塊狀充填試驗皆可發現，隨著模擬地下水污染物於管柱行進距離越長，污染物降解濃度越高，經過 5 個採樣批次 (sampling run) 效果仍然不變。粒狀充填管柱試驗中，BETX 最高去除率為 94%，MTBE 最高去除率為 53%。塊狀充填管柱試驗中，BETX 最高去除率為 46%，MTBE 最高去除率為 70%。由於管柱長度僅 30 cm，從污染物降解趨勢推論，延長管柱長度應可提高污染物去除率，開發之反應材具有作為 Fenton-like 透水性反應牆之潛力。

關鍵詞：類芬頓、綠色材料、透水性反應牆、緩釋型

Abstract

The continuously development of industries over the decades in Taiwan has brought about many soil and underground water pollutions. The pipeline of the huge oil tank in gas stations and petrochemical factories are installed underground.

The problems of the pipeline such as erosion caused by aging and poor maintenance will cause oil leakage and the chance will increased with the year of usage. It greatly affects the soil and underground water as well as being a threat to the living safety of the residents nearby. Fenton-like reaction is a soil and underground chemical oxidation remediation technology derived from Fenton reaction. This remediation technology is achieved by using iron oxides to catalyze H_2O_2 and produce free hydroxyl radicals to destroy the organic pollutants in the soil or underground water, in order to lower the pollutant toxicity and mineralize them to H_2O and CO_2 . Fenton-like reaction has many great advantages including low-cost, accessible and non-toxic, which give it a great potential to be developed.

The preliminary result showed that the releasing efficiency of system OH free radicals can be discussed with pCBA pseudo-first-order model. Further study applies Type A iron-oxide composite material to column test, to simulate permeable reactive barriers to remove ground water organic pollutant. It is showed from grinding filling column and block filling column tests that, the longer the column length, the higher the pollutant degradation concentration. The effect remains unchanged even with 5 sampling runs. In the test with grinding filling column, the highest removal rate of BETX is 94%, and the highest removal rate of MTBE is 53%. In the test with block filling column, the highest removal rate of BETX is 46%, and the highest removal rate of MTBE is 70%. The column length is 30 cm only, inferring from the tendency of pollutant degradation, lengthen the length of the column should increase the removal rate of the pollutant; and develop the reactive material which has the potential to be used as Fenton-like permeable reactive barriers

Keywords: Fenton-like, green materials, PRB, sustained releasing form

二、緣由與目的

透水性反應牆是一種現地、被動式土壤地下水污染整治技術，符合國際上綠色整治的管理觀念。計畫擬自行開發之複合型鐵氧化物作為 Fenton-like 反應材，結合透水性混凝土製備工法，開發緩釋型類芬頓綠色工程材料。以 BETX、MTBE 為污染物標的，期能利用外加 H_2O_2 氧化劑與透水性反應材產生異相催化反應，發展土壤地下水中有機物之氧化分解綠色整治技術。計畫執行目的項目包括：

(一)複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應材之反應性驗證

以自行合成之複合型鐵氧化物，探討 Fenton-like 反應系統中 H_2O_2 濃度、pH 值對氫氧自由基生成之影響，歸納作為反應性透水材料配比設計之參據。

(二)建立適合之氫氧自由基分析方式

氫氧自由基的劇烈反應性，在天然或工程環境中的濃度非常低 ($<10^{-9}\text{M}$)，因此直接偵測它的濃度是一項挑戰。研究團隊將根據研究系統的特性，研發適用之 chemical probe，利用特定化學物質和氫氧自由基反應，然後量測這個化物的降解或產物產生速率來反推系統中穩定態 (steady state) 氫氧自由基濃度。

(三)反應材與透水混凝土最適摻配比例與製作技術建立

研究團隊擬以自行開發之反應材，取代透水性混凝土材料中骨材級配，探討不同取代量、級配下對塊材透水性、強度等工程特性之影響。

(四)緩釋型類芬頓綠色工程材料之 Fenton-like 反應性驗證

將開發之反應材，透過透水性混凝土製備工法，製成緩釋型類芬頓綠色工程材料。藉由水泥漿體包裹 Fenton-like 反應材料，降低材料反應性，延長透水反應材使用壽命。透過監測系統中不同反應時間下氫氧自由基產生率與 BTEX、MTBE 破壞去除之影響，並進行穩健性測試。

三、材料與方法

(一)複合型鐵氧化物製備

將氧化鐵與其他過渡金屬氧化物調配，並適量添加如高嶺土等矽鋁酸鹽礦物增加熟料結構強度，於高溫下合成鐵氧化物與鐵氧磁體共存之穩

定相化合物。燒製程序結束後顎碎過篩，篩選 4-8mesh 粒徑進行 Fenton-like 反應性測定。

(二)氫氧自由基量測

本研究擬使用專一性較高化學探針對氯苯甲酸 (pCBA)，透過分析濾液中 pCBA 含量反推系統中穩定態 (steady state) 氫氧自由基濃度。將水樣先過濾移除顆粒物後，放置於自動採樣瓶中以 UPLC 進行分析。

(三)複合型鐵氧化物 Fenton-like 反應性分析

本實驗以苯：10 mg/L、MTBE：10 mg/L 作為試驗濃度。分析水樣注入吹氣捕捉系統 (Purge & Trap system, PTS) 的吹氣管中，將其中揮發性有機物導入捕捉管收集。待捕捉完成後，以瞬間加熱脫附並使用氫氣逆向通過捕捉管之方式，將有機物質導入氣相層析儀中，利用氣相層析管柱分離各個成分後，再以質譜儀 (Mass spectrometry) 作為偵測器，進行濾液中苯、MTBE 之檢測。

(四)緩釋型類芬頓綠色工程材料製備

將調整反應材級配、水灰比之漿料，製備透水性緩釋型類芬頓綠色工程材料。

(五)連續型反應系統

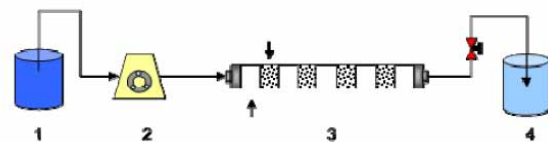


圖 1 連續型反應系統

連續型 Fenton-like 反應系統如圖 1 所示，首先將配置好的溶液置於桶槽 1 中，透過蠕動幫浦加壓並控制流量，將水溶液帶入填充有反應材料的反應管柱中，經過反應後可得處理後的水溶液，期間於不同階段管柱開孔進行採樣。

四、結果與討論

(一)複合型鐵氧化物 XRD 晶相分析

透過 X 光繞射分析儀觀察合成複合型鐵氧化物之晶相組成。結果如圖 2 所示，比對標準圖譜後可發現 A 型複合材主要晶相為矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (wustite, FeO)；而 B 型複合材主要晶相除矽酸鐵 (Fayalite, FeSiO_4)、磁鐵礦 (Magnetite, Fe_3O_4) 與氧化亞鐵 (Wustite, FeO) 之外，另外含有針鐵礦 (Goethite, FeOOH) 及四方硫鐵礦 (Mackinawite, $\text{FeS}_{0.9}$)。

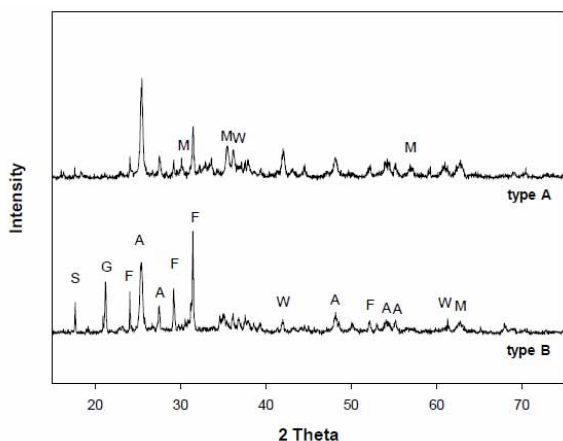
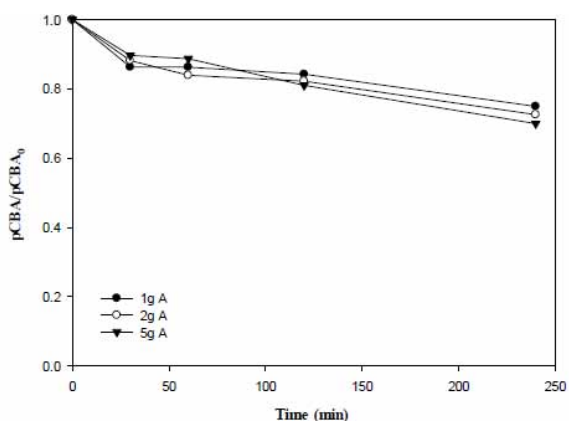


圖 2 複合型鐵氧化物 XRD 圖譜

(二) Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

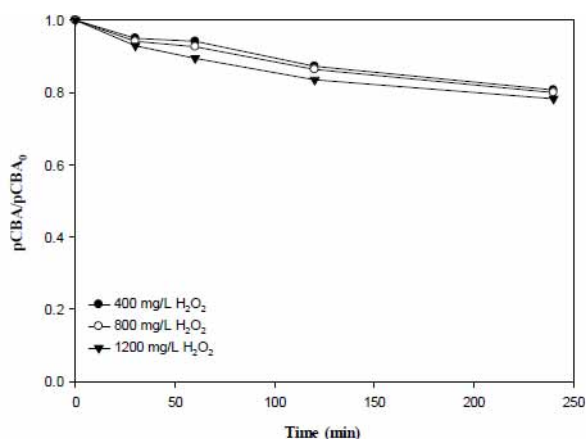
1. A 型複合材 Fenton-like 反應系統氫氧自由基量測

由於本研究發現 A 型複合材反應性較佳，因此後續以 A 型進行管柱試驗，以下相關數據以呈現 A 型複合材特性為主。在不同劑量下，pCBA 殘留濃度比隨時間變化如圖 3 所示。圖中顯示 A 型複合材可以緩慢的催化 H_2O_2 氧化 pCBA，且隨著劑量增加，pCBA 被氧化的速率愈快。將本實驗中數據以擬一階反應動力來模擬，可得到其迴歸直線，擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如表 1 所示，隨著劑量增加，pCBA 催化氧化反應之擬一階反應速率常數亦隨之增加，可知 A 型複合材劑量增加確實可以加快氫氧自由基的生成速率。

圖 3 不同 A 型複合材劑量對 pCBA 之降解曲線 (H_2O_2 : 400 mg/L, pCBA: 2.53 μM)表 1 不同 A 型複合材劑量下擬一階反應速率常數及其 R^2 值

A 型複合材劑量 (g/100mL)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
1	0.054	0.8151
2	0.066	0.8720
5	0.084	0.9654

圖 4 為不同 H_2O_2 濃度時，由 5g/100ml 的 A 型複合材在不同過氧化氫濃度下催化氧化 pCBA 時其殘留濃度隨時間變化情形。將圖中各曲線以擬一階反應來模擬，所得到的擬一階反應速率常數及迴歸直線之 R^2 值，如表 2 所示，過氧化氫濃度由 400 mg/L 增加到 800 mg/L 或 1200 mg/L 時， k_{obs} 值幾乎維持在一定值，顯示出反應材之氫氧自由基的釋放能力，並不會隨著 H_2O_2 濃度的提升而有所提升。結合劑量試驗結果推論，自行合成之反應材劑量是影響整個系統反應性重要因素。後續管柱試驗可大幅提高反應材劑量，應有助於系統降解有機污染物能力。

圖 4 不同過氧化氫濃度下 pCBA 之降解曲線 (A 型複合材: 5g/100ml, pCBA: 2.53 μM)表 2 不同 H_2O_2 濃度下 A 型複合材擬一階反應速率常數及其 R^2 值

H_2O_2 濃度 (mg/L)	$k_{\text{obs}}(\text{h}^{-1})$	R^2
400	0.084	0.9654
800	0.096	0.9617
1000	0.096	0.9244

(三) Fenton-like 反應性混凝土製備

計畫團隊擇定自行合成之 A 型複合材作為透水性反應材骨材，以經破碎過篩 4-8 mesh A 型複合材為主，添加 5~10% 波特蘭一型水泥作為膠結料，製備透水性反應材。圖 5 為外加 10% 水泥試做透水性混凝土反應材之成品，經初步測試，兩

者皆具有良好透水性，以試管於試體上方注水，均能快速穿透。



圖 5 透水性混凝土反應材 (a) 4-8 mesh A 型複合材；
(b) 25% 4-8 mesh、40% 8-16 mesh、35% 小於 16 mesh A 型複合材

1. SEM/EDS 分析

為初步瞭解經水泥包覆後之反應材是否具有反應性，將上述透水性塊材敲碎後以 SEM/EDS 分析其表面元素分布，結果如圖 6 所示。經拌合水泥後製成塊材，表面鐵含量明顯小於原始反應材，A 試體含有較小粒徑顆粒，表面鐵相對含量約為 10%，初步證明此製備工序並沒有完全覆蓋反應材表面，可運用於後續塊材反應性測試。

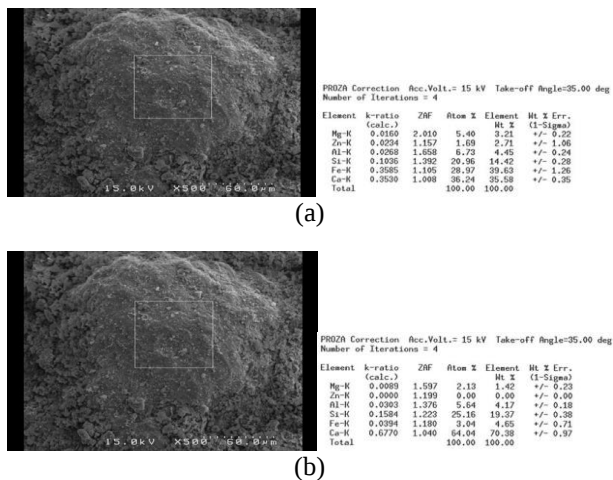


圖 6 反應性混凝土物 SEM/EDS 分析 (a) 未包覆水泥之 A 型複合材；(b) A 試體

2. 透水試驗測試

經透水試驗測試結果，僅以 4-8 mesh 為骨材製作之試體透水係數為 0.095 ± 0.004 cm/s，有級配之試體透水係數為 0.085 ± 0.003 cm/s，兩試體皆符合透水材之規範，透水係數需大於 0.01 cm/s。

(四) Fenton-like 透水性反應牆模擬試驗

1. 粒狀反應材管柱試驗

圖 7 為不同採樣批次 pCBA 吸附試驗濃度變化，不同採樣批次可假設為依時間序列，不同股

溶液流經各個採樣孔濃度變化。從圖中可發現各別採樣口（代表溶液流過管柱距離，5 cm、10 cm、15 cm、20 cm、25 cm、30 cm）濃度變化趨勢顯示，越接近進流溶液之採樣口，pCBA 吸附最先達到飽和，5 cm 長度管柱約 5 個採樣批次後達吸附飽和。另外，當達到第 11 個採樣批次，各個採樣口 pCBA 濃度皆接近溶液進流濃度，代表整段管柱已達吸附飽和。因此後續系統氫氧自由基釋出能力評估，待上述 11 個批次時間後，透過切換閥將進流由單純濃度 5 mg/L pCBA 溶液改成 H_2O_2 濃度 400 mg/L 與 pCBA 濃度 5 mg/L 之進流溶液。

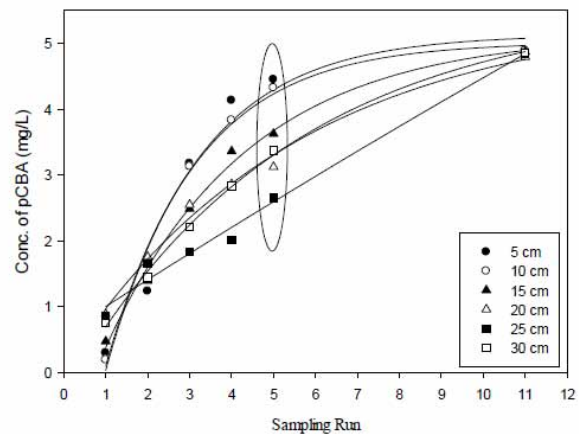


圖 7 不同採樣批次 pCBA 吸附試驗（粒狀管柱）

圖 8 為不同管柱距離系統中 pCBA 濃度變化，可發現隨著每股溶液流經管柱距離越長，pCBA 濃度緩慢下降，推論管柱中氫氧自由基持續產生，與化學探針 pCBA 持續反應導致其濃度下降。外初始採樣批次可能受到上一階段反應材吸附 pCBA 影響，pCBA 殘留濃度較高，但隨著採樣批次增加，管柱中氫氧自由基產生有略微增加之趨勢。

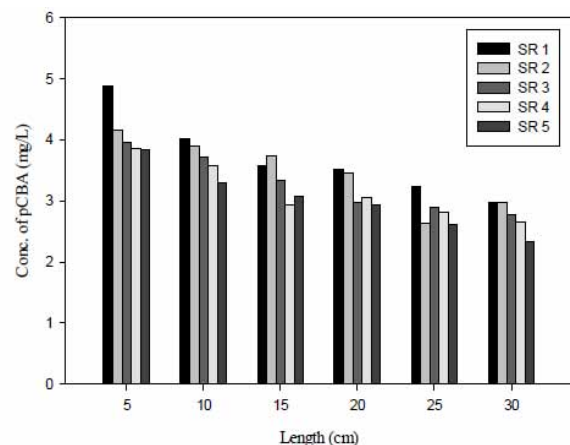


圖 8 不同管柱距離 pCBA 濃度變化（粒狀管柱）

圖 9 為不同管柱距離，粒狀管柱系統苯降解率，從圖中可發現粒狀管柱系統對苯有很好的降解效率，隨著溶液通過管柱距離越長，苯降解效率越高。然而初期採樣批次降解效率低於 40%，推論因為降解試驗進行前，先使管柱吸附苯達飽和，導致系統苯負荷高於設定之進流液濃度，以致於低估初期採樣批次之降解效率。整體而言，隨著採樣批次增加，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，最高去除效率達 94%。

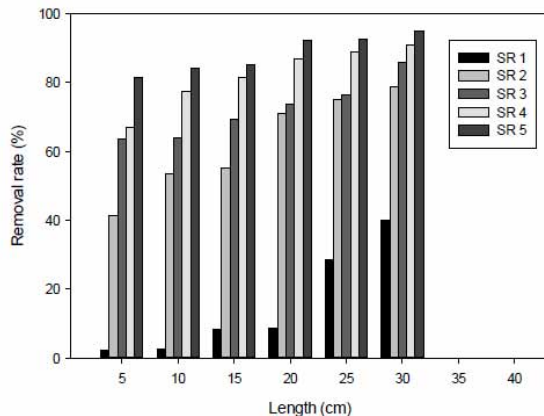


圖 9 不同管柱距離，系統苯降解率（粒狀管柱）

圖 10 為不同採樣批次系統中 MTBE 降解率，可發現隨著溶液通過管柱距離越長，MTBE 降解效率越高，初期採樣批次推論因為反應材已吸附 MTBE 達飽和，導致系統 MTBE 負荷較高，以致於低估降解效率。隨著採樣批次增加，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解 MTBE，最高去除效率達 53%。

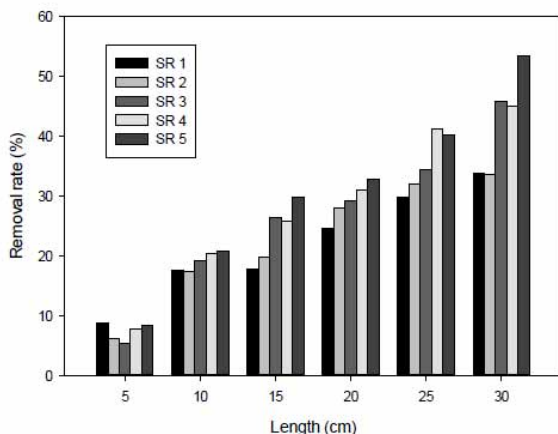


圖 10 不同管柱距離，系統 MTBE 降解率（粒狀管柱）

2. 塊狀反應材管柱試驗

圖 11 為不同採樣批次 pCBA 吸附試驗濃度變化，從圖中同樣可發現各別採樣口濃度變化趨勢顯示，越接近進流溶液之採樣口，pCBA 吸附最先達到飽和，當達第 11 個採樣批次時，各個採樣口濃度皆接近溶液進流濃度，代表整段管柱已

達吸附飽和。因此待上述 11 個採樣批次後，以切換閥將進流由單純濃度 5 mg/L pCBA 溶液改成 H_2O_2 濃度 400mg/L 與 pCBA 濃度 5 mg/L 之進流溶液，觀察系統氫氧自由基之釋放能力。

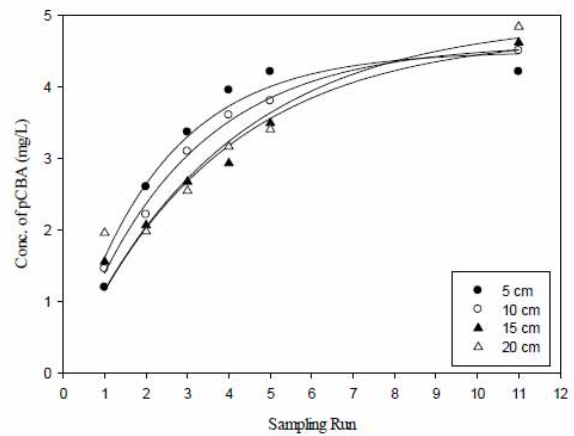


圖 11 不同採樣批次 pCBA 吸附試驗（塊狀管柱）

圖 12 為不同管柱距離系統中 pCBA 濃度變化，可發現經水泥包覆之 A 型複合材仍具有誘發 Fenton-like 反應特性。與粒狀管柱系統相似，隨著每股溶液流經管柱距離越長，pCBA 濃度亦緩慢下降，且濃度下降幅度與粒狀管柱系統相近，每個採樣孔濃度相近，推論系統中氫氧自由基穩定而且緩慢釋出。

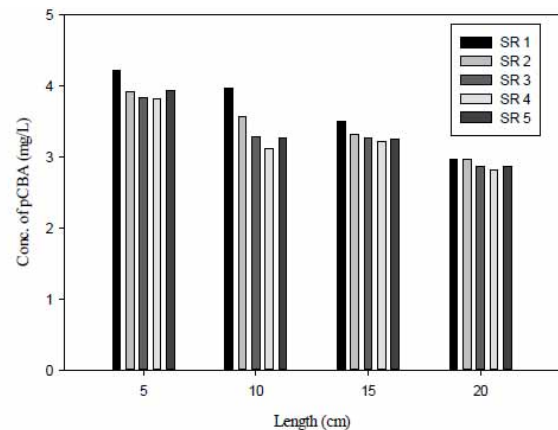


圖 12 不同管柱距離 pCBA 濃度變化（塊狀管柱）

圖 13 為不同管柱距離系統中苯降解率，可發現以包覆水泥之 A 型複合透水性塊材，仍具有誘發 Fenton-like 反應能力，初期採樣批次類似粒狀管柱試驗結果。苯降解效率因為塊材吸附污染物造成系統負荷較高，導致低估苯降解率，隨著採樣批次增加，降解效率漸漸提升，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，最高去除效率達 45%。相較於粒狀管柱系統，塊材管柱由於表面反應材較少，對苯降解效率相對較低。

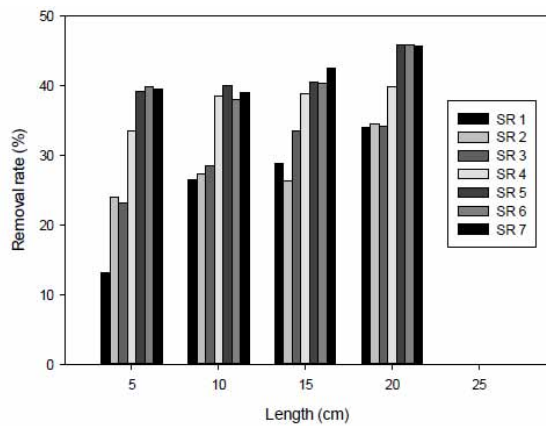


圖 13 不同管柱距離，系統苯降解率（塊狀管柱）

圖 14 為不同管柱距離系統中 MTBE 降解率，可發現隨著採樣批次增加，系統對 MTBE 降解效率漸漸提升，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯，於第 7 個採樣批次 MTBE 降解率達最高 70%。

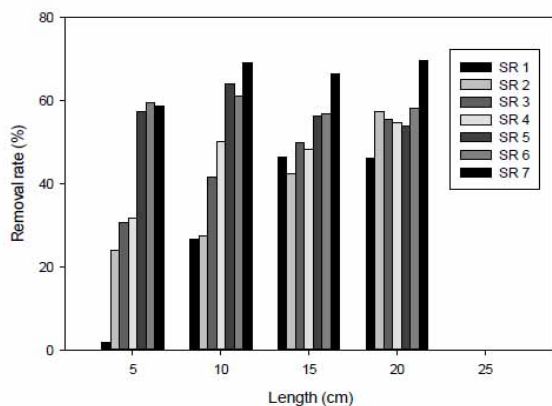


圖 20 不同管柱距離，系統 MTBE 降解率（塊狀管柱）

五、結論

本研究探討自行合成之複合型鐵氧化物及純物質鐵氧化物於反應系統中氫氧自由基釋放能力，建立鐵氧化物之反應特性資料庫。接著以篩選出之 A 型複合型鐵氧化物作為製備透水性混凝土之骨材，檢討其工程特性與 Fenton-like 反應特性，透過粒狀與塊材管柱試驗，監測系統之氫氧自由基釋放能力、污染物降解行為，開發適用於現地污染整治之緩釋型類芬頓綠色工程材料。茲將本計劃結論及建議分述如后。

(一)根據 XRD 分析，自行合成之 A 型複合材磁鐵礦晶相較 B 型複合材顯著。

(二)氫氧自由基的釋放能力可以由 pCBA 的擬一階反應動力模式進行探討，可得到 pCBA 的迴歸直線，藉由擬一階反應速率常數 kobs 進行比較，kobs 值越大表示氫氧自由基的釋放

能力越強。

(三)劑量對 Fenton-like 系統氫氧自由基釋放能力試驗亦可發現，複合型鐵氧化物於系統中劑量越高 kobs 亦越高，應有利於應用在透水性反應牆材。

(四)A 型鐵系複合材製成之透水性混凝土反應材，透水係數為 0.085 cm/s，符合透水材之規範。

(五)以粒狀管柱試驗模擬將 A 型複合材以砂腸袋方式應用於土壤地下水整治，在 H₂O₂ 濃度 400 mg/L，苯或 MTBE 濃度為 10 mg/L 情況下，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 94 %及 53 %。

(六)以塊狀管柱試驗模擬預鑄反應性混凝土塊材（A 型複合材）應用於土壤地下水整治，在 H₂O₂ 濃度 400 mg/L，苯或 MTBE 濃度為 10 mg/L 情況下，各採樣孔皆量測到管柱系統可持續而穩定降解苯與 MTBE，屬緩釋 Fenton-like 反應材，最高去除效率達 46 %及 70 %。

六、參考文獻

- [1]. Pignatello et al (1992). *Environ. Sci. Tech.*, 26(5), 944-951.
- [2]. Chen and Watts. (2000). *J. Chin. Inst. Environ. Eng.*, 10(3), 201-208.
- [3]. Kwon et al. (1999). *Water Research*, Volume 33, Issue 9, 2110-2118.
- [4]. Francisco J. Rivasa et al. (2001). *Water Research*, Volume 35, Issue 2, 387-396.
- [5]. V. Kavitha & K. Palanivelu. (2003). *J. Environ. Sci. Health, Part A, Toxic Hazardous Sub. Environ. Eng.*, 387, 1215-1231.
- [6]. Tanget al (1997). *Water Research*, 31(5), 1117-1125.
- [7]. Hingston et al (1972). *Ad. Colloid Interface Sci.*, 23(2), 177-192.
- [8]. Geoffrey et al (1994). *A Physicochemical and Engineering Aspects*, 89, 1-13.
- [9]. Zheng et al (2006). *GuaIlgzllou Chemisny*, 31(3), 37-44.
- [10]. Takeshita et al (2004). *Free Radica Biol Med*, 36(9), 1134-1143.
- [11]. Rhodes et al (2004). *Spectrochim Acta Part A*, 60(6), 1401-1410.
- [12]. Stolze et al (2004). *Biochem Pharmacol*, 69(2), 297-305.
- [13]. Qian et al (2005). *Free Radica Biol Med*, 38(1), 125-135.

- [14]. Blackburn et al (1998). *Free Radica Biol Med*, 25(3), 305-313.
- [15]. Coudray et al(1995). *Anal Biochem*, 227(1),101-111.
- [16]. Zhao et al (2003). *Food Chemistry*, 80(1), 115-118.
- [17]. Taubert et al (2003). *Free Radica Biol Med*, 35(12), 1599-1607.
- [18]. Smirnoff et al (1988). *Phytochemistry*, 28(4), 1057-1060.
- [19]. Halliwell et al (1987). *Analytical Biochemistry*, 165(1), 215-219.
- [20]. FANG et al (2004). *Journal of Analytical Science*, 20(1), 63-66.
- [21]. Pi et al (2005). *Ozone Science & Engineering*, 24, 431-436.
- [22]. Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., & Jiang, J. (2010). *Journal of Hazardous Materials*, 174(1), 813-817.

評估類

土壤及地下水污染整治與再開發 對周邊不動產價格與租稅收益影響之探討 A study on soil and groundwater pollution remediation and redevelopment of the surrounding real estate prices and tax revenue impact

李家儂¹ (Chia-Nung Li) 蘇偉強² (Wei-Chiang Su) 羅健文³ (Chien-Wen Lo)
賴宗裕⁴ (Tsung-Yu Lai) 楊之遠⁵ (Zhi-Yuan Yang)

¹ 中國文化大學土地資源學系 (Department of Natural Resource, Chinese Culture University)

² 政治大學地政學系 (Department of Land Economics, National Chengchi University)

³ 銘傳大學休閒遊憩管理學系 (Department of Leisure and Recreation Administration, Ming Chuan University)

⁴ 政治大學地政學系 (Department of Land Economics, National Chengchi University)

⁵ 中國文化大學土地資源學系 (Department of Natural Resource, Chinese Culture University)

*Email: ljn@ulive.pccu.edu.tw

一、中文摘要

為瞭解土壤及地下水污染場址整治後，其場址周邊不動產價格是否能回復至隱含污染風險前之水準，甚而如能配合整體再開發計畫，會否促使房價有更加明顯之漲幅，本研究透過特徵價格法、條件評價法等研究方法進行分析。經實證分析結果，顯示特徵價格法將受到污染場址周邊交易案例之限制，繼而建議透過條件評價法，以消費者之觀點進行分析。實證結果顯示污染整治後受訪者平均願付價格為 11.58 萬元，僅略高於現況 (10.5 萬元)，約 10% 之增幅，但如結合相關再開發計畫，如百貨商場、體育場、公園綠地等偏好開發型態，其願付價格將提升至 13.97 萬元，較現況高 33%，而未來將可產生 2.69 億元的地價稅增額估計數，可藉以挹注土污基金，並提高民間參與誘因。

關鍵詞：土壤及地下水、特徵價格法、願付價格、污染整治與再開發

Abstract

Does soil and groundwater pollution remediation and redevelopment will raise the surrounding real estate prices? We analysis this issue through hedonic price method and contingent valuation method. So far, we found the HPM method will be restricted from the trading case which we can get so it is difficult to estimate the impact. Therefore, we will estimate the price that people are willing to pay for soil and groundwater pollution remediation

or redevelopment. We found that the average WTP of remediation is 11.58 ten thousand dollars, and the average WTP of remediation combined with redevelopment is 13.97 ten thousand dollars. It show remediation combined with redevelopment had a more significant impact for prices. Finally, we propose some suggestions of the institutions and laws amendments.

Keywords: Soil and Groundwater; Hedonic Price Method; Willingness to Pay; Pollution Remediation

二、緣由與目的

土壤及地下水污染不但影響該筆土地之正常使用，亦可能有危害國民健康及周邊生活環境之虞。因而污染除對個別污染土地本身造成不動產價值減損外，其亦可能會產生外部效果，影響周邊不動產之價格。

就國內目前案例而言，桃園縣中壢市過嶺加油站，2009 年 8 月間曾發生油氣洩漏事件，經公告為地下水污染控制場址。居民於 2010 年向桃園縣政府申請損害賠償調處，首次啟動不動產估價機制。估價結果指出，該社區沒有交易紀錄可直接證明房地交易價值貶損，但參考鄰近地區房地交易價，即使不計入污染、清理或整治費用，僅「心理因素」導致的房價貶抑率也達 7.5%。因此，最後裁決加油站應賠償周邊土地所有權人房地貶值損害，顯示目前皆認知到污染場址會對周邊房價造成影響。

相對於污染所造成的危害，污染整治所帶來

的效益，即是回復污染前的狀態，包含健康、環境、農作、水質與不動產價值的變化(中華經濟研究院，2012：4-1)。然而，以桃園中壢過嶺加油站判賠案為例，裁決結果認為即使在確定發生污染事件後，縱已完成合乎法令之清理或整治，但並不會因清理或整治完畢，馬上使公眾之心理狀態恢復到原本未發生之情況。亦即此既成事實之存在，仍會潛在性地對申請人等之房地價值產生一定影響。但 Jackson(2002: 93)透過問卷調查認為曾經受過污染但已完成整治後的不動產，其污染對交易價格的影響即消失。因此，究竟污染整治前後，對於周邊不動產價值的影響分別為何，又污染整治後是否有助於回復價值減損，其程度、時間點及相關條件，目前尚缺乏更明確的實證分析，而成為本研究所欲探討的問題面向。

目前政府透過污染場址的指定避免土地的繼續使用，但是整治甚至再使用的速度卻顯的緩慢，尤其污染土地閒置實際上造成土地資源的浪費、地方稅收減少(林子欽、邱建穎，2013：123-124)，以及周邊居民承受心理壓力、房價減損等問題，故積極推動污染土地之整治與再開發利用實具有必要性與即刻性。尤其，就環境正義的觀點，污染行為人或潛在污染責任人應負起整治及賠償的責任，但其整治意願須視整治的本益分析結果而定。因此，為有效推動污染整治工作，勢必需提升整治後所能產生之經濟效益，並降低不確定性，以賦予私部門主動進行整治之經濟誘因。

了解污染場址的整治效益後，將有助於評估整治計畫的可行性、合適規模、時程之參考，以更有效率分配經費資源，另透過污染整治配合再開發計畫的效益分析，則可作為私部門投資誘因，鼓勵其積極投入整治工作，配合地方政府宏觀與長遠視野進行都市再發展，將有助於都市與資源的永續發展。爰此，本研究之目的係透過土壤及地下水污染反映於價值與收益上之相關文獻蒐集，彙整其污染樣態、影響程度、評估方法等，以作為後續情境設定與實證分析之基礎，並彙整國外相關再開發案例，探討其相關經濟效益與相關財務工具。而後透過特徵價格法、案例分析與願付價格法等，實證污染整治與再開發前後對不動產價格及租稅增額之影響。另參酌美國租稅增額融資(tax increment financing, TIF)制度，探討污染整治配合土地再開發所致的不動產增值與租稅增額之經濟效益回收運用，評估作為土壤及地下水污染整治基金收入來源或棕地再開發財源之可行性，提供未來政策參考。

三、文獻回顧

工業、農業、非法棄置等土地使用行為皆可能造成土壤及地下水污染，而對國民健康產生危害，並影響生活環境、生態資源、土地利用、區域發展等面向。尤其，污染土地不僅對本身土地產生影響，亦對周邊土地產生外部性的影響，而成為周邊房價特徵影響因素之一。然而，雖污染土地問題嚴重，但臺灣對於污染土地價值的討論並不多見(林子欽、陳振惟，2009：23)。尤其，污染整治工作有助於回復土地原有利用價值，但各種污染場址整治後的實際回復程度、範圍與時間點，目前相關文獻上較缺乏討論。

(一)污染場址本身之價值減損

污染對不動產價值所構成的影響，可大致分為兩個面向，首先是污染場址對其所在基地本身所造成之價值減損，目前相關文獻多著重於該污染場址基地之估價上，如 Jackson(2003)、林英彥(2004：390)、林子欽、陳振惟(2009)等。另有一部份文獻則是利用個案研究法(Page and Rabinowitz, 1993; Patchin, 1994; Bell, 1998)、情境分析法(李泳龍等人，2002; 李俊錡，2008)等研究方法進行分析。

(二)污染場址對周邊不動產之價值減損

其次，污染場址對周邊不動產價值之減損污染土地周邊不動產往往受污染土地負面外部性影響而產生價值跌損的現象。而此因鄰近污染土地所造成之心理影響，一般將其稱為污名之價值減損影響。Patchin(1991)與 Mundy(1992)都認為污名之價格影響可分為以下幾種因素：1.清理成本、2.隱藏性、3.風險性、4.麻煩程度、5.公眾責任、6.土地利用受限程度、8.不動產類型等。Jackson(2002: 92)即藉由問卷調查指出污染整治前後之不同時點，受訪對象所認知的風險是有所差異的(如圖5)，甚而大部分受訪者認為整治後，將可回復一般土地之風險。然而，此文獻卻未提到什麼樣的情境及時間範圍能達到此效果。因此，本研究將針對污染整治前、後，以及再開發等三個時間點去討論不動產價格之變化，而此為過去文獻較為缺乏之處。此外，目前相關文獻對周邊不動產價值影響之研究方法多採用特徵價格模型分析(如 McClelland et al., 1990; Kohlhasse, 1991; Wise and Pfeifenberger, 1994; Simons et al., 1997; Simons et al., 1999; Dale et al., 1999; Zabel and Guignet, 2012)，而歸納其實證結果，顯示土壤及地下水污染場址會對周邊不動產有 10%以上的價值減損效果，其減損程度並不如污染土地本身高，但亦有

相當程度之跌幅。又污染土地除了因本身地價下跌而導致地價稅基減少外，政府對於污染土地特別的稅賦減免也會使政府面臨稅收損失之情形(邱建穎，2012：20)，在目前政府普遍面臨財政困窘問題下，此亦為相當重要之議題。

(三)污染整治效益及其對周邊不動產價值之影響

污染場址進行整治後的效益主要來自於環境品質的改善，其又可區分為直接效益與間接效益，或市場效益與非市場效益，而進行整治將導致健康、環境、農作、水質與不動產價值的變化效益(中華經濟研究院，2012：4-1)。但目前國內針對土壤及地下水污染議題進行社會成本效益分析之研究報告較著重於污染工法選用時的預評估，尚未將成本效益分析應用於污染管制政策事前預評與事後影響評估(中華經濟研究院，2012：5-3)。聚焦至污染整治後的經濟面效益，污染土地整治完成除有助於使污染土地本身與周邊不動產之價格回升，也連帶提高政府稅收，更會因污染土地重新開發利用而進一步帶動當地的產業活動與就業機會(邱建穎，2012：21-22)。因此，近年來開始有國外文獻探討污染整治後是否有助於提高房價(Gamper-Rabindran and Timmins, 2013: 354)，例如其針對有害廢棄物場址的整治場址，經由實證分析結果，顯示平均會有 14.7% 的增值。芝加哥都會區規劃委員會(Chicago Metropolitan Agency for Planning)曾委託顧問公司(S.B. Friedman & Company, 2009)分析污染土地整治的效益，該報告以六種類型、大小、區位不同的污染土地為例，分別比較污染土地及周邊土地整治前後的價格變化，發現污染土地整治後，地價上漲約 1.3~8.3 倍，周邊土地價格則上漲 1.06~2.52 倍。此外，Kohlhase(1991)、Wise and Pfeifenberger(1994)、Dale et al.(1999)之實證結果皆顯示整治之後，鄰近污染土地之不動產價值有回升現象。

(四)整治再開發效益及其對周邊不動產價值影響

由於污染整治經費龐大，而整治後的土地價值效益不確定性，因而常造成污染土地的閒置。例如部分污染場址位於都市或人口較集中之區域，對於市容及周遭之生活環境造成影響，但由於整治工作需付出龐大的資金與漫長的時間，且受限於整治場址管制及土地禁止處分等相關規定，因而削減土地的價值與市場性，其整治成本過高而收益具不確定，進而可能影響污染行為人進行污染整治的意願(中興工程顧問，2006：1-1)。尤其目前政府並未提供污染土地開發計畫相關之

開發規範及經濟誘因，故國內現階段仍難落實以土地開發效益提升開發行為人自行整治污染土地之意願(魏顯祥，2007：1)。

經林子欽、邱建穎(2013：134)分析結果，高達 90% 污染土地屬於自行整治與邊際可行土地(即位於都市土地與非都市土地的加油站、工廠與儲槽為主)，故就污染整治再開發的觀點，應盡量避免污染場址閒置，而應積極地思考如何促使土地再開發利用，可透過再開發所創造的經濟效益，吸引開發業者投資，而首先即需針對再開發進行效益評估，以瞭解開發之潛力。另外，林子欽、邱建穎(2013：128)透過問卷調查結果，顯示大部分受訪者傾向積極使用該土地。

有鑑於上述都市問題存在，而應積極思考如何解決污染場址閒置之問題。English Partnerships (2003: 23)認為政府可運用規劃的手段，讓污染土地轉為高價值之使用；也可透過興建污染土地周邊的基礎設施，改善整體環境，以提高土地再利用之價值(林子欽、邱建穎，2013：125)。顯然的，對於土壤污染整治的目的，歐美政策的共同答案即是重新創造污染土地之價值的概念(黃智，2009：8)。因此，土地價值提升與否攸關於開發者是否積極進行整治工作。

本研究另以美國亞特蘭大鋼鐵工業區(Atlantic Steel Site Redevelopment Project)、加拿大 Spencer Creek Villeg、Quai des Éclusiers 等案例進行研析，可瞭解透過棕地再開發，將創造可觀的不動產相關收益，其中，最重要的關鍵為地方政府的相關政策與都市規劃，以及民間開發者的配合投資。倘若缺乏民間開發業者的投資開發，則地方政府缺乏足夠資源進行，都市再發展將無法實現。因此，政府提供足夠誘因以吸引開發業者是棕地再開發成功的關鍵要素之一，而其中完善的財務機制是相當重要的，而此也牽涉到不動產價值與租稅增額的運用。

綜合上述，本研究之預期價值變化如下圖 1 所示，當土地遭受污染時，會產生整治成本、利用受限與污名減損等效果，以致土地價值降低，但污染整治後可能可以回復原有價值，但如能配合整體再開發，促成都市經濟再發展，則不動產價值將高於原未受污染狀態，而此將有助於鼓勵民間開發者積極進行整治。而後再進一步透過特徵價格分析與條件評價分析予以實證。

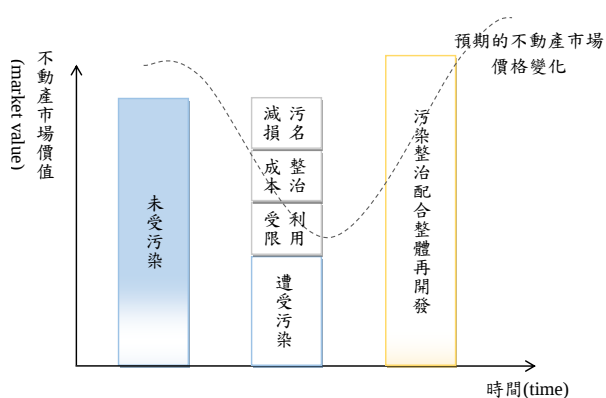


圖 1 污染整治前後之土地市場價值變化示意圖

四、特徵價格分析

為釐清污染事件發生是否對實際買賣價格決定產生影響，本研究分別針對桃園 RCA 廠、宜蘭東寶加油站、台南敬惠工業廠進行周邊不動產買賣交易實例之特徵價格分析。其特徵價格模型建置如下：

$$PRICE = \text{CONTANT} + \beta_1 AGE + \beta_2 \text{BAREA} + \beta_3 \text{BUILDING} + \beta_4 \text{FLOOR} + \beta_5 \text{ZONING} + \beta_6 \text{LAREA} + \beta_7 \text{CONDIST}$$

透過特徵價格模型之迴歸分析，可求得距污染整治土地之距離與房價之關係，而可確認其影響範圍。變數說明如下表 1 所示：

表 1 特徵變數說明表

變數名	變數說明（單位）	預期符號
AGE	屋齡（年）	—
BAREA	建物移轉面積（坪）	+
BUILDING	建材：鋼筋混凝土=1；其他=0	+
FLOOR1	是否位於 1 樓：是=1；否=0	+
AFLOOR	總樓層數（層）	+
ZONING	使用分區：住宅區=1；其他=0	—
LAREA	土地移轉面積（坪）	+
CONDIST	污染場址與買賣實例之直線距離（公尺）	+
PRICE	房地產總價（萬元/戶）	

實際交易案例來源為內政部不動產交易實價查詢服務網，案例搜尋期間為 2011 年 1 月至 2014 年 3 月，以橫斷面方式進行特徵價格迴歸分析，以實證污染場址對周邊不動產價格之距離影響。

以表 2 之桃園 RCA 廠特徵價格分析結果為例，污染場址距離雖符合預期影響符號，但不具顯著性，從敘述統計表觀察，交易案例平均距離 RCA 廠約 1167.5 公尺，而最近者僅 306 公尺，顯

示缺乏周邊足夠之交易案例以進行分析，而東寶加油站與台南敬惠工業廠其案例更少，以致迴歸模型分析結果受限。

實證分析結果顯示，特徵價格法受污染場址周邊案例數量與類型所限，以致評估污染整治對周邊不動產價格之實際影響具困難性。因此，後續將透過條件評價法，從消費者（即周邊居民）的觀點，以問卷調查方式，調查其針對污染整治與再開發之願付價格(willing to pay, WTP)，藉以實證污染整治與再開發對周邊不動產價格與租稅增額收益之影響。

表 2 桃園 RCA 廠污染場址之特徵價格分析結果

	B估計值	標準誤	顯著性
<i>CONSTANT</i>	131.706	87.253	0.134
<i>AGE</i>	-3.735	1.879	0.049**
<i>BAREA</i>	12.118	1.236	0.000***
<i>BUILDING</i>	120.863	24.948	0.000***
<i>FLOOR1</i>	-83.698	38.432	0.031**
<i>ZONING</i>	2.497	2.465	0.313
<i>LAREA</i>	-0.020	0.027	0.476
<i>CONDIST</i>	131.706	87.253	0.134

註：p<0.1 為*、p<0.05 為**、p<0.01 為***

五、願付價格分析

鑑於特徵價格法之應用限制，本研究建議採用條件評價法(Contingent Valuation Method, CVM)就未來污染場址周邊進行評價，係其使用時較不受現有資料限制，亦能直接從民眾需求面導出其願付價格，可更直接地驗證污染整治對不動產價格之影響。另者，本研究欲評估未發生的整治再開發是否能夠再次提升不動產價格，進而增加稅收收益，因而需採用條件評價法進行相關市場情境之假設，以求算願付價格。

由於本研究採問卷方式進行，無法給予受訪者重複出價機會，且希望能瞭解受訪者心目中之最初價格，故採開放式詢價方式，但為避免受訪者對於周邊房價無明確認知以致價格差異甚大，故給予其周邊目前實際交易價格平均單價資訊，以利其出價，藉此獲得消費者心中之願付價格。

問卷抽樣對象將以 RCA 周邊住戶及目前居住於桃園縣地區之居民為主，係因其對於周邊環境較為清楚，而利於出價。抽樣方法係至 RCA 場址附近，中華路、龍安街等街道發放問卷。抽樣時，在不設定受訪者性別、年齡之條件下，盡可能不間斷地詢問過路者，或至住戶、商家進行問卷調查。倘若受訪者有疑問，即予以簡略說明問卷調查目的，但為進一步分析 RCA 污染事件認知

落差之出價差異，故不特別解釋 RCA 污染之情形，避免影響受訪者之願付價格。

本次問卷調查共計發放 500 份問卷，有效問卷份數為 492 份，問卷有效率為 98.40%。分析結果綜合說明如下：

(一)污染整治對周邊房價有正向影響

實際上，污染場址外觀常同一般閒置土地，如未對周邊發生重大污染事件有所瞭解，將可能無法在周邊交易價格反應出來，如同本研究進行之特徵價格分析結果。然而，從消費者之購屋心理層面討論，如其對於污染事件有相當之認知，則勢必會對其願付價格有所影響。問卷調查結果當中，不瞭解 RCA 污染事件的 89 人中僅有 7 人認為對房價沒有影響，顯示受訪者僅就污染事件即認為污染整治會對周邊房價產生影響，符合本研究之預期假設，而整治之後如能解決安全疑慮，則其認為可回復至周邊房價水準，甚而略高於現況價格(10.5 萬元)，平均出價為 11.58 萬元，約 10%之增幅，與過去相關文獻之研究結果相似。

(二)受訪者願付價格與其月所得有關

受訪者月所得 6 萬以上者，於污染整治後其平均願付價格為每坪 13.49 萬元，而污染整治結合再開發後則其願付價格將上升至 15.81 萬元；相較之下受訪者月所得 6 萬以下者，其污染整治後願付價格較低，為 10.3 萬元，略低於目前房價，而整治再開發則升至 12.73 萬元，其調整空間較小。

(三)污染整治缺乏發展誘因及仍有疑慮

從問卷綜合交叉分析結果，於整治完成後有 47 位受訪者不願意支付任何金額購置周邊住宅，顯示污染整治對其並未有誘因，而這當中又有 35 位亦不願意支付 RCA 場址再開發後的周邊住宅，甚而對再開發型態亦不重視，推論其對污染整治與再開發有所疑慮，而不願意在該周邊購置住宅，顯示未來如何確認及宣導該污染整治情形安全無虞是相當重要的，方能有助於提升污染場址基地利用情形，以及促進周邊都市發展。

(四)污染整治再開發偏好百貨商場、公園綠地及體育場

從再開發後願付價格高於 15 萬元者所偏好之開發型態觀察，其以百貨商場、體育場及公園綠地三者類型為多，尤以公園綠地為多。而總的來說，所有受訪者亦多偏好此三種開發型態，而屬

於休閒、購物之生活需求導向型態。值得注意的是，大部分受訪者皆不願意再將污染場址開發為工業園區。

(五)污染整治結合再開發對房價影響更為顯著

根據問卷調查結果，污染整治工作如結合相關再開發計畫，將場址開發為百貨商場、體育場、公園綠地等開發型態，其願付價格將從目前現況房價 10.5 萬提升至 13.97 萬元，上漲 33%。顯示污染整治結合再開發對於房價之影響較為顯著，亦有助於提升該地區整體土地利用程度，以及促進地區發展。

六、租稅增額納入土污基金運用制度之探討

根據前述實證分析結果，顯示土壤及地下水污染對於周邊房價有所影響，而整治後有助於房價回升至周邊現況，如能配合再開發，則其價格又可再提升。而在此分析結果基礎上，結合目前行政院國家發展委員會所積極推動的「跨域加值公共建設財務規劃方案」之外部效益內部化觀念，其房價回漲所伴隨的地價增幅之土地稅收增額似可予以內部化為計畫推動財源，有助於持續推動污染整治工作。

(一)污染整治與再開發後之租稅增額估計數

根據財政部所訂定之「租稅增額財源機制作業流程及分工」，租稅增額財源(tax increment financing, TIF)機制係將公共投資引發特定範圍內、一定期間、特定稅目之稅收成長增額部分，用以挹注計畫經費需求，為外部效益內部化之具體做法。參考美國推動 TIF 之經驗，已有許多污染整治結合周邊土地整體開發之計畫，也就是所謂之棕地再開發計畫(brownfield)，其透過搭配周邊土地開發，將可促使 TIF 實施範圍內之財產增值更為顯著，並將相關稅收增額部分作為計畫財源之一，亦即以未來收益提前運用至現今實現地區之再發展。因此，本研究經由實證分析結果，確實顯示污染整治配合再開發對於周邊不動產價格之增幅顯著高於僅作污染整治工作。估計 30 年所產生之地價稅增額估計數總額為 2.69 億元。

(二)租稅增額納入土污基金運作之制度

有鑑於租稅增額係於污染整治工作與再開發計畫執行後，逐年開始實現，而非一次產生，是故需要透過基金運作方式，逐年予以流入基金當中，再進行分配。因此，建議可透過目前的「土

壤及地下水污染整治基金」作為自償性財源的提撥基金，可於初期先行進行相關土污調查、研究或相關整治作業，而後待地區開始再發展，繼將整治與再開發所產生的租稅增額逐年提撥至土污基金當中，又為利於未來作業，建議修訂土污基金保管及收支運用辦法，將租稅增額之來源及用途規範於基金當中，授與相關制度操作之法源。

七、結論

本研究係為探討土壤及地下水污染整治與再開發後對周邊不動產價格與租稅收益影響，經由特徵價格分析、條件評價法、租稅增額基金運用之探討後，茲獲致以下結論：

(一)以特徵價格法分析污染場址周邊房價有其應用限制

本研究以污染場址周邊實際交易價格資料進行特徵價格模型分析，實證結果顯示特徵價格法受污染場址周邊案例數量與類型所限，以致評估污染整治對周邊不動產價格之實際影響具困難性，尤其交易價格影響因素眾多，以及交易資訊之不透明，再加上污染場址外觀常同一般閒置土地，如未對周邊發生重大污染事件有所瞭解，未必能確實反映污染因子對價格之影響。因此，本研究建議透過條件評價法，從消費者的觀點，以問卷調查方式，調查其針對污染整治與再開發之願付價格，藉以實證污染整治與再開發對周邊不動產價格與租稅增額收益之影響。

(二)污染整治與再開發對不動產價格有正向之顯著影響

根據願付價格分析結果，污染整治後受訪者平均願付單價為 11.58 萬元，略高於周邊現況 10.5 萬元。倘若污染整治能結合相關再開發計畫，其受訪者願付價格將提高至 13.97 萬元，較目前現況房價有 33% 的增幅，顯示污染整治結合再開發促使周邊不動產增值及產生相關稅收，亦有助於提升該地區整體土地利用程度，以及促進地區發展，並能產生私部門投資開發誘因。

(三)污染整治再開發偏好休閒、購物之生活機能

根據願付價格問卷調查結果，受訪者多偏好百貨商場、體育場及公園綠地三者之污染整治結合再開發型態，係屬休閒、購物之生活需求導向型態，顯示污染整治後如能結合相關周遭所需之生活機能，將有助於促進地區發展，並可創造相

關租稅增額與民間主動投入誘因，進而有利於污染整治工作之進行。

(四)污染整治現況缺乏再發展誘因且尚有疑慮

依問卷調查結果，有 7% 的受訪者認為即使配合再開發計畫，仍不願意購置污染場址周邊住宅，推論其對污染整治與再開發有所疑慮，尚不願在場址周邊購置住宅，顯示未來如何確認及宣導該污染整治情形安全無虞是相當重要的，方能有助於提升污染場址基地利用情形，以及促進周邊都市發展。

(五)污染整治與再開發之租稅增額基金運用制度建立

依據外部效益內部化之原則，RCA 污染場址整治並透過再開發後，以其願付價格之房價漲幅估算，約可獲 2.69 億元之租稅增額。而後配合每年提撥至土壤及地下水污染整治基金進行運用，將可作為現況或後續其他污染場址整治與再開發之經費，而有助於實務上持續推動污染整治工作。

八、參考文獻

- [1]. 中華經濟研究院（溫麗琪主持）（2012），土壤及地下水污染整治費徵收制度檢討暨調整、規劃計畫，台北：行政院環境保護署編印。
- [2]. 中興工程顧問股份有限公司（何國華主持）（2006），土壤及地下水污染整治場址土地開發利用執行措施建置計畫，台北：行政院環保署編印。
- [3]. 李泳龍、黃宗誠、陳定國（2002），污染土地估價方法之研究—以台鹼安順廠污染區域為例，2002 年第二屆全國災害危機處理學術研討會論文集：1-267~1-281。
- [4]. 李俊錡（2008），受污染土地估價之研究，長榮大學土地管理與開發研究所碩士論文，台南。
- [5]. 林子欽、邱建穎（2013），污染土地再利用的幾個想法，台灣環境與土地法學雜誌，1(5)：123-138。
- [6]. 林子欽、陳振惟（2009），受污染工業土地之風險、污名與價值：美國經驗的啟示，住宅學報，18（2）：23-44。
- [7]. 林英彥（2006），不動產估價，11 版，台北：文笙。

- [8]. 邱建穎 (2012), 促進污染土地再利用之探討, 國立政治大學地政學系碩士論文: 台北。
- [9]. 陳振惟 (2006), 從國外經驗探討台灣受污染不動產之估價, 國立臺北大學不動產與城鄉環境學系碩士論文: 台北。
- [10]. 黃智 (2009), 污染土地的永續利用, 中興工程季刊, 103: 7-12。
- [11]. Dale, L., J. C. Murdoch, M. A Thayer and P. A. Waddell (1999), Do Property Values Rebound from Environmental Stigmas? Evidence from Dallas, Land Economics, 75(2): 311-5.
- [12]. English Partnership (2003), Towards a National Brownfield Strategy, The National Regeneration Agency.
- [13]. Gamper-Rabindran, S. and C. Timmins (2013), Does Cleanup of Hazardous Waste Sites Raise Housing Values? Evidence of Spatially Localized Benefits, Journal of Environment Economics and Management, 65: 345-360.
- [14]. Jackson, T. O. (2002), The analysis of environmental case studies, The Appraisal Journal, 70(1): 86-95.
- [15]. Jackson, T. O. (2003), Methods and techniques for contaminated property valuation, The Appraisal Journal, 71(4): 311-320.
- [16]. Kohlhase, J. E. (1991), The Impact of Toxic Waste Sites on Housing Values, Journal of Urban Economics, 30: 1-26.
- [17]. McClelland, G. H., W. D. Schulze and B. Hurd (1990), The Effect of Risk Beliefs on Property Values: A Case Study of a Hazardous Waste Site, Risk Analysis, 10(4): 485-497.
- [18]. Mundy, B. (1992), Stigma and Value, The Appraisal Journal, 60(1): 7-13.
- [19]. Page, G. W. and H. Rabinowitz (1993), "Groundwater contamination: Its effects on property values and cities," Journal of the American Planning Association, 59(4): 473-482.
- [20]. Patchin, P. J. (1994), Contaminated Properties and the Sales Comparison Approach, The Appraisal Journal, 62(3): 402-9.
- [21]. Simons, R. A., W. M. Bowen, and A. J. Sementelli (1997), The Effect of Underground Storage Tanks on Residential Property Values in Cuyahoga County, Ohio, Journal of Real Estate Research, 14(1/2): 29-42.
- [22]. Simons, R. A., W. M. Bowen, and A. J. Sementelli (1999), The Price and Liquidity Effects of UST Leaks from Gas Stations on Adjacent Contaminated Property. The Appraisal Journal, 67(2): 186-94.
- [23]. Wise, K. and J. Pfeifenberger (1994), The Enigma of Stigma: The Case of the Industrial Excess Landfill, Toxic Law Reporter: 1435-41.
- [24]. Zabel, J. E. and D. Guignet (2012), A Hedonic Analysis of the Impact of LUST Sites on House Price, Resource and Energy Economics, 34: 549-564.

建立台灣褐地評估資料庫暨研擬再開發機制 Establish the assessment database and the re-development mechanism of the brownfields in Taiwan.

馬鴻文 Hwong-wen Ma¹, 蔡穎杰 Yeng-chieh Tsai¹, 陳怡君 I-chun Chen², 楊博傑 Po-chieh Yang²,
許裴鈞 Pei-chun Hsu², 卓瑜玉 Yu-yu Chuo¹

¹ 國立台灣大學環境工程學研究所 Graduate Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University

² 財團法人工業技術研究院 Industrial Technology Research Institute

*Email: (hwma@ntu.edu.tw)

一、中文摘要

本研究目前已參考國外經驗並結合臺灣污染土地現況，建議適用於臺灣現況的褐地定義，即「列管中之場址與高污染潛勢土地」，並制定褐地再利用的流程架構以及研擬褐地管理平台與財務、保險政策配套工具。本研究將褐地的再利用納入現有都市計畫、區域計畫與現行環評程序的脈絡，來建立褐地評估資料庫供政策決定者在制訂國土永續發展時作為參考。

此外，本研究篩選評估褐地再利用的環境、經濟、社會方面的關鍵因子與並制定其方法學，用以評估從整治到開發及再利用期間25年內三面向的影響情形，並建立褐地資料庫，以廢棄工廠做為案例，評估褐地再利用的土地最適當利用方式，以利政府於規劃國土永續發展時，能更妥善地規劃我國褐地再利用方式。

關鍵詞：褐地、污染土地、管理機制、評估資料庫

Abstract

After reviewing the legal definition of 'brownfield' of other countries and the context of contaminated land in Taiwan, the research team suggested the legal definition of brownfield for Taiwan should be 'High pollution potential sites, pollution control sites, and pollution remediation sites. Also, the research team designed the roadmap (with the assessment database) embedded into the legal framework of the current urban/suburban plans and environmental impact assessment process for the reutilization of brownfield.

In this research, the 25 year period was designed for cleanup, construction, and reutilization. The research team selected several key factors to

evaluate the reutilization of brownfields on environmental, economic, and social aspects.

In the future, with the expanding database, the research team could develop a brownfield map that covers a larger geographical region for the policy makers to plan the reutilization of brownfield.

Keywords: Brownfield; Contaminated land; management; assessment database

二、緣由與目的

自二十世紀以來，隨著工商業發展及人口增長，土壤與地下水污染日益嚴重。為使土地得以永續發展，污染土地的再利用成為各國關注議題，意即褐地再開發。褐地的定義在各國與各組織間皆略有不同，如歐盟將褐地定義為目前被遺棄的土地，被先前的使用而受影響，有潛在或真實的污染，通常位於都市並且需要介入才可重新引進經濟通路(Popescu, 2012)。美國則將之定義為真實的不動產，因存在或可能存在複雜的有毒物質、污染源或污染物，影響其擴張、再發展或再利用(USEPA, 2002)。

綜合上述，褐地應包含過去已開發、受到污染、廢棄及閒置等四要素，同時隱含再利用、再開發之期許。褐地問題影響層面甚廣，包含經濟、社會、環境三面向，而各國皆證實若能使褐地再利用，將會帶來許多益處。如經濟層面可增加稅收及周遭土地價值，使區域經濟成長。環境方面可以減緩都市擴張，保護自然資源並減少溫室氣體的排放。社會方面則可以防治非法活動在廢棄建築中進行，同時增加工作機會等。

台灣目前仍未建立褐地開發之配套法律與規範，但就上述多項正面影響，褐地再利用必為未來發展重點之一。然再利用褐地前，必須檢視土地利用的相關資訊，如土地使用分區圖、都市計畫、未來人口的預測、及近來發展的模式等，並

須求教於地方土地使用計畫的負責人員及當地的民眾（徐世榮與蕭新煌，2006）。是否能合理地利用褐地，有賴健全都市計畫法規與民眾參與機制。

本研究之主旨，在於考量台灣國土利用之背景脈絡，建立適用於台灣之褐地定義與再利用的流程，並提供一兼顧經濟、社會、環境面向的褐地評估資料庫及分級評估系統，提供未來政策決策者在進行牽涉褐地的國土規劃時做為參考的依據，未來若能結合更周全的都市計畫與國土規劃的相關法規，或可避免當前國土資源不當開發的流弊。

綜合以上，本研究之目的為以下：

1. 建立褐地評估系統，研擬適當之褐地定義、分類方式與指標。
2. 篩選國內褐地評估關鍵因子，建立褐地地圖基本資料庫。
3. 將褐地地圖基本資料庫整合於褐地評估系統，提供政策制定者作為褐地再利用之參考。
4. 研究褐地再開發相關保險機制與其搭配其他財政政策工具等組合之推行機制。

三、研究方法

本研究進行台灣現況回顧及評估後，提出褐地管理及再利用原則，並設計兩層次篩選，分別為使用環境衝擊法及成本效益分析法建立之評估系統及以健康風險制訂整治標準，並制定 7 項關鍵因子以建立褐地資料庫。

3.1 褐地管理與再利用原則

臺灣無論是都市計畫區、產業園區及工業區，其現行規劃與開發計畫皆已遠超現有人口/產業所需之土地。央行亦指出工業區出現炒作土地的跡象。以此，無額外釋放大量有健康風險疑慮之污染工業用地供社會、經濟、產業發展之迫切性。因此，對於臺灣褐地之再利用政策，本研究建議台灣褐地管理應考量下列原則：

1. 對於造成較高健康風險影響的整治場址，應依環境基本法第三條之規定以環境保護優先之精神，整治環境使其達到管制標準，甚至恢復自然生態功能為目標，若有技術與資金上的困難，則以自然衰減法進行整治。
2. 對於控制場址，其影響居民之生活方式巨大並且難以於短期整治到達管制標準者，研擬其合理再利用方式，調整其整治目標以提升周遭居民之生活品質或補償其損失。

3. 對於具高污染潛勢之廢棄工廠，本研究建議先對前者敏感用地之高污染潛勢廢工廠進行調查。對於全部高污染潛勢之廢棄工廠，則建議先將其資料建立於褐地資料庫。對於未登記的非法工廠，建議進行初步的調查與篩選以建立於本研究研擬之褐地資料庫。

4. 目前臺灣工業區大量閒置土地之問題根源，在於各類園區設置之法源依據各異，租售及投資優惠措施差異甚大，加以政府對於設置工業區之態度係採市場導向為主，欠缺整體規劃或總量管制，而各主管機關間對於園區開發及管理又欠缺協調整合。因此需由根本的都市計畫法、區域計畫法以及國土計畫草案之修訂與健全化著手，以有效利用大量工業區閒置土地與防制炒作工業區土地。

5. 本研究所擬定之褐地管理平台，僅納入高污染潛勢農地、高污染潛勢廢棄工廠、列管中之場址。建議未來土污法明確定義何謂高污染潛勢土地，以利未來褐地資料庫之建置與擴充。

6. 本研究建議土基會建立褐地管理平台管理台灣褐地之地理環境資訊，並建議土基會以褐地管理平台作為全國褐地管理之統籌單位，另外設計資料庫與褐地評估系統，來提供公部門在審核都市計畫、都市更新、區域計畫與通盤檢討的階段時涉及管制場址時的參考。對於非管制之高污染潛勢事業用地、高污染潛勢農地等，則建立其地理資訊系統，提供政府其他單位作為參考以配合整體國土利用規劃。

3.2 褐地再利用評估機制之方法論

本研究依據上述褐地再利用評估原則，以及彙整國內外對褐地再利用價值與衝擊之探討，分別以成本效益分析(Cost-Benefit analysis, CBA)與都市代謝的概念，構築本研究之褐地再利用完整決策評估機制及方法論。方法論一方面透過貨幣化之成本效益分析方式，探討社會與經濟等層面之益本比(B/C)，分析褐地再利用之市場交易驅動力；另一方面，本研究透過盤查能資源的耗用，評析褐地再利用的不同情境下，能資源消耗所帶來經濟、社會、環境的衝擊/效益。藉由兩種分析方法之評估機制，提供公平與客觀評估結果，作為公有與私有利害相關者之決策考量。

3.2.1 環境衝擊分析的方法論

臺灣地小人稠，土地的利用方式所造成的環境衝擊與能資源需求將不可避免影響周遭地區，以褐地的再利用來看，除了整治所消耗的能資源

以外，常常涉及老舊建築之拆遷，並可能在基地上興建了比舊建築容積更大的量體，加速建築材料之消費量；舊建築拆除後也會產生營建廢棄物。

對於環境衝擊面向的分析，將選擇能資源、水資源消耗與碳排(減碳效益)的分析，避免將其貨幣化，方能提供更完整的資訊供永續國土規劃時來使用。而不同再利用型態的建築物本身營運時造成能資源消耗亦會帶來不同的環境衝擊(Brecheisen and Theis, 2013)。因此，本研究使用過去生命週期分析之文獻所盤查的資料、整治業者所提供的盤查資料，與政府單位資料庫的資訊，來取得褐地再利用由清理污染階段、再開發與再利用階段的能資源與水資源耗用，以及所造成的碳排(再生能源情境則為減碳效益)，做為評估環境衝擊的關鍵因子。

3.2.2 成本效益分析的方法論

成本效益分析方法(cost-benefit analysis, 簡稱 CBA) 是各國政府普遍採行的經濟分析方法，可視為一種客觀的公共決策分析工具，其將環境、生態與健康等非市場型態的財貨與勞務價值同時納入決策之考量。CBA 可以利用量化數據來具體衡量政策或開發計畫執行驅動力，並依據評估結果提出適合推薦方案，一般選擇準則包含淨現值法(net present value, NPV)、益本比(benefit-cost ratio)、內部投資報酬率(IRR)等。然而，報酬率與淨現值法皆須考量方案決定時之折現率，由於褐地再利用從評估調查階段至再利用完成階段，期程不確定因素導致折現值變動而影響決策，因此本研究則以本益比方式作為 CBA 分析結果呈現。

本研究透過 CBA 分析方法，估算褐地再利用之成本(Cost)與效益(Benefit)，並將褐地再利用投資報酬利潤設定至少高過於 10%，並設定褐地再利用成本與效益評估管理模式，如圖 4-3 所示。A 型： $B/C > 110\%$ ，具有褐地再利用市場機制；B 型： $B/C = 100\%$ ，代表收益平衡，可適合公有與私有利害相關者共同開發，但 CBA 關鍵因子估算因具有不確定性，因此則需要更詳細褐地再利用風險調適管理模型，以估算風險機率空間分布，例如導入專一性風險地圖評估工具，進而估算區域開發之成本效益影響；C 型： $B/C < 110\%$ ，代表褐地再利用不具有效益，必須仰賴基金投入或褐地保險等機制。

雖 CBA 一般可用於非市場型態的財貨與勞務價值計算，然綜觀國內公共政策之無市場價值的 CBA 方法探討較少，有鑑於此，本研究則於環境與社會等層面，強化外部成本效益評估內容。

3.2.3 評估系統建置

根據前述，本研究採用環境衝擊分析及成本效益分析兩大方法，以碳排及用水指標評估環境面，以淨效益及益本比指標評估經濟與社會面。為協助決策者依此 4 種指標判斷褐地之適宜開發方式，本研究設計指標分級系統以整合各指標計算結果，針對各指標於各再利用用途互相比較，由表現差至優以 1~4 分進行排序，此外，各指標將設定一基準值，當各再利用用途計算結果超過此基準值才給予分數，而超過基準值之再利用用途將由小至大排序分數，舉例說明，若計算結果為住宅、工業未超過基準值，而公用表現優於商業，則評分方式為，住宅 0 分、工業 0 分、商業 1 分、公用 2 分。各指標代表意義及各基準值制定方式分述如下。

1. 碳排量：碳排量即為直接或間接的溫室氣體排放量，可得知褐地再利用過程中對環境造成的衝擊。其算分方式為各土地情境中總碳排量與原設定之土地使用方式之比較(環境基線)。
2. 用水量：即再利用過程中的總用水量，同排碳量，計算褐地再利用過程中的總用水量可得知對環境造成的衝擊。算分方式為各土地情境中用水量與原設定之土地使用方式用水量比較(環境基線)。總用水量與原設定之土地使用方式用水量比較，即環境基線。
3. 淨效益：除了環境層面的考量外，尚需考量經濟及社會面的影響，而成本效益分析中的淨效益指標，即可協助決策者分析投資該塊褐地的效益。淨效益指標意義為效益與成本間的差值，通常以淨現值(Net Present Value, NPV)表示，為成本效益分析中用以評估方案可行性之重要方法，本研究設定淨效益基準值為 0 元。
4. 益本比：用以比較效益與成本的關係，決策者除了參考淨效益分析結果外，亦可參考益本比提供之投資計畫效益現值與成本現值之比值，作為投資風險之考量，本研究參考國外相關投資報酬率後，設定益本比基準值為 1.1。

3.2.4 健康風險與整治目標

褐地再利用的關鍵問題之一即為整治目標之制定，本研究研擬致癌風險 10^{-6} 及非致癌風險值 1 回推不同土地類型的健康風險值。再開發土地類型參照各國，分成工業、商業、綠地及住宅四類，住宅、工商業使用美國以風險為基礎的初步整治標準(Preliminary Remediation Goals, PRGs)中建議之影響較大暴露途徑及公式計算，綠地則另行設定暴露途徑，而部分參數則參考環保署之建議，

代換成臺灣本土參數，用以推導各類型土地用途之整治標準為估算銅之整治成本，各土地情境風險推估方式如下。

1. 住宅: PRGs 認為污染場址整治開發成住宅，在土壤暴露途徑其風險大部分在於食入土壤，地下水部分則為食入地下水及吸入水蒸汽，而在土壤食入方面是以孩童及成人為受體，調整食入參數，地下水則是成人為受體。
2. 工商業: 兩者主要風險來自於土壤暴露，而並不考慮地下水危害性，其暴露途徑為食入土壤、吸入土壤揚塵及吸入污染物揮發物。
3. 綠地: 美國 PRGs 並無規範綠地之暴露途徑，因此本研究逕行設定綠地之主要暴露途徑為食入土壤、吸入揮發氣體、揚塵以及皮膚直接接觸土壤，而受體則為大人及小孩。

3.3 褐地資料庫之關鍵因子制定

褐地再利用可能產生影響的階段，可概分為清除污染階段，以及開發與再利用階段。本計畫擬於執行都市計畫之前，提供褐地的評估資訊以協助決策者判斷褐地於各再利用型態的開發適宜性。評估範疇定義為從清除污染物的清除污染階段，一直到土地重新建設並重新使用土地的開發與再利用階段，25 年內其對環境、經濟及社會的影響，評估期程選定 25 年是由於依據土壤及地下水污染整治費徵收制度檢討暨調整、規劃計畫彙整常見之整治技術結果，一般而言土壤地下水整治期程介於幾年至 10 幾年不等，以平均整治期程 10 年而言，大多數褐地再利用皆會完成清除污染，並進入到開發數年後，再利用階段可營運 10 年以上的時間，亦即平均而言，投資與收益約有各一半的時間，因此，選擇 25 年作為評估期程範圍應是合理的。褐地資料庫即針對上述三面向分別制定關鍵因子，以評估褐地再利用總體的環境衝擊、效益與成本。關鍵因子共 7 項，分別為再生能源使用、清除污染成本、地價增值、開發成本、營運收益及工作機會，整體關鍵因子與評估範疇如圖 1，以下分別簡略敘述各關鍵因子。

1. 能資源消耗：整治及再開發使用期間所消耗能源及資源，並轉換為用水量及碳排放量。
2. 再生能源使用：若再開發成再生能源用地，則將會有發電量並同時產生減碳效益。
3. 清除污染成本：即為移除污染物所花費成本。
4. 地價增值：為計算褐地土地整治前與再利用後兩者的價值增長，除須考量褐地土地現值之

外，尚需將再利用後之不動產價值，連同土地一起進行價值評估，。

5. 開發成本：褐地上建物建設之成本，包含建築改良物單價、規劃設計費、廣告銷售費及綠建築營建成本
6. 營運收益：褐地再開發後，依照不同使用情境計算其營運收益。
7. 工作機會：即褐地整治及再開發使用期間創造出的直接工作機會增加量。

當所有關鍵因子計算完成後，CBA 方面的結果呈現上尚須考量折現率，投資褐地再利用為一較高風險的投資，採用較低的銀行利率作為折現率較不洽當，因此，本研究以投資的角度，參考商用不動產折現率介於 4.75%~6.5%之間，最後，選取中間整數值 6%作為折現率，以換算為現值作為 CBA 的比較基準，各關鍵因子時間軸考量如圖 2。PW 代表現值， A_j 代表第 j 年之現金流量，本研究擬將各關鍵因子 A_j 透過折現率折算為 PW。

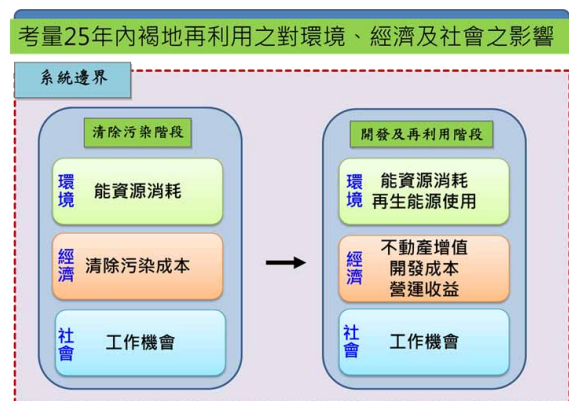


圖 1 本研究關鍵因子之評估範疇

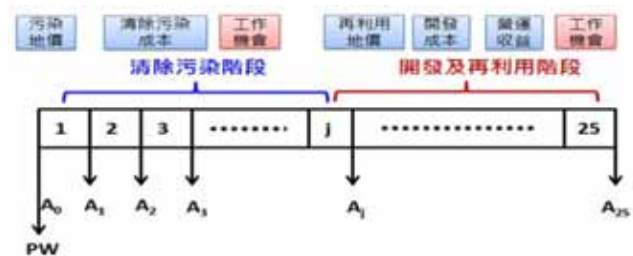


圖 2 本研究關鍵因子各年現金流量之現值轉換

3.4 褐地資料庫的架構與應用

本研究建立的褐地資料庫架構可以分為資料儲存、計算及結果展示功能如圖 3。使用者於褐地模式介面輸入褐地場址資訊後，透過資料庫內建的運算模式，連結儲存關鍵因子參數資料之資料

庫，依據三大面向關鍵因子進行自動化計算，最後將結果展示為碳排、用水、淨效益及益本比四大指標，現階段將以衝擊矩陣替使用者分析結果，並以單一場址地圖的方式作呈現，未來當褐地資料量夠多時，可再擴增為褐地地圖。使用者可依據計算結果以了解在都市計畫或區域計畫的規劃下，土地在各指標上的表現，進而評斷是否有更改再利用用途的空間。

四、結果與討論

4.1 結果

4.1.1 案例分析

本研究選定桃園縣大園鄉的「瀚宇博德股份有限公司大園廠」作為案例分析，行業別為電子零組件製造業，依據地籍圖判識，本場址土地用途已歸類於建地，但未被納入區域計畫，因此本研究認定該場址具有再開發潛在條件，故選擇其為作案例評估。

依據 3.2 節建立兩層次篩選工具進行分析結果與討論，包含第一層次針對不同土地利用情境的環境衝擊與經濟效益指標評估，確認該場址適合未來再利用土地用途。第二層則確認污染狀況是否須依健康風險計算整治目標，提報至褐地管理平台進行後續整治風險溝通與保險制度連結。

(1)不同土地利用情境篩選指標結果分析

本研究共設計四種土地再利用情境假設，分別為住宅、工業、商業及公用，公用為太陽能用地，並於褐地模型中輸入相關參數進行計算

可得出四項指標，用水量、排碳量、淨效益及益本比之值，並利用 3.2 建立之無因次化評等，確認各情境於各項指標不同貢獻，如表 1，總評分結果顯示本場址作為商業用途達 10 分為最佳，其次為住宅及公用，總分以最高 16 分計算，各項土地利用情境亦都超過平均 8 分。由此案例可知，該筆廢棄工廠皆適合開發本研究分析四種土地用途。

(2)依健康風險訂定整治目標結果分析

本案例場址為土壤銅污染，使用 3.2.3 節計算方法計算各土地利用情境下達到非致癌風險值 1 以下之整治值。計算結果如表 5-2 所示，其中以住宅土地用途之整治目標值最嚴格，綠地則最寬鬆，此計算結果發現污染物銅整治目標與臺灣管制目標值 400 mg/kg 相差甚遠，但本研究團隊以美國及香港健康風險制定銅整治目標值相較，並

無相差太多。因此，本研究案例所調查污染最高濃度雖大於臺灣管制目標值，但皆小於四項土地利用情境之整治目標，並不需要進行整治，從而無需額外整治成本，表示該場址已具有再開發利用條件，且開發再利用所造成環境衝擊相對較小，與上述各土地利用情境指標計算結果不謀而合。但由於健康風險仍需進行風險溝通，因此本研究第二層次篩選結果建議亦須一併進入下階段褐地管理運作平台共同討論，作為各利害相關者討論與協商依據。

整體褐地資料庫架構

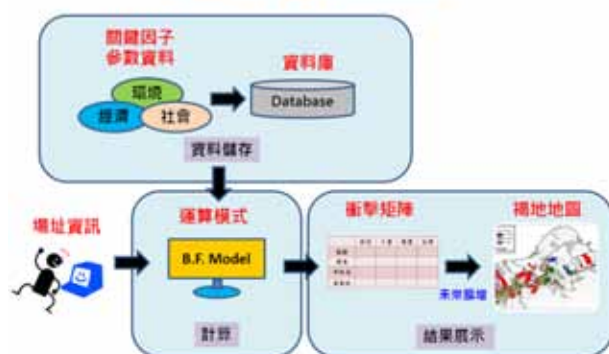


圖 3 褐地資料庫架構

表 1 指標分數與排序

	環境指標		經濟與社會指標		總分	排序
	排碳量	用水量	淨效益	益本比		
住宅	3	2	2	2	9	2
工業	1	1	3	3	8	3
商業	2	0	4	4	10	1
公用	4	3	1	1	9	2

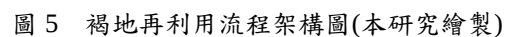
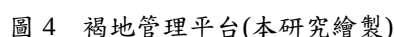
表 2 瀚宇博德四項土地利用情境整治目標值

污染物 (mg/kg)	原污染物濃度	住宅	工業	商業	綠地
銅	7380	11,261	72,025	72,025	84,206

4.1.2 褐地管理平台規劃與運作

本研究設計褐地管理運作平台如圖 4，由監督小組及辦公室成立褐地管理平台，並參考美國德拉瓦州發行綠能債券之模式 (Foundation for renewable energy and environment, 2013)，容許土基會針對特定再利用計畫發行整治公債，使未來的開發者或所有人以其獲利。另外，當土地關係人無整治責任、僅有部分整治責任、找不到污染行為人或污染行為人已破產、倒閉，而欲提出再

對於未列管之高污染潛勢土地，可與國家整體永續計畫建立橋樑，提供其他部會所需之協助與資訊，例如建立褐地再生能源潛力地圖。落實將人力及物力資源予以擴充，更有機會大肆推動此積極創造優質環境之業務。



在資料庫與評估工具面，則包含(1)評估工具需雲端化，以利不同使用者分析 (2)未來可開放更多參數讓土地開發商自行設定，以計算更符合使用者需求的結果。另建議連結環保署管考處開發[碳足跡評估系統]與本會開發[綠色整治評估系

統]，以擴充資訊的完整度；而目前尚未有本土化數據之項目，則應實際進行全面性的盤查、驗證與揭露，以強化數據品質。(3)建議當一都市開發計畫具有多塊褐地時，政府可透過此資料庫選擇某種情境，資料庫即提供所有適合開發為該情境之褐地，亦提供彼此間比較後之分數排序，政府可依此排序作為優先開發褐地順序。

五、結論

本年度之研究成果，除了爬梳我國褐地(列管場址與高污染潛勢土地)概況，配合我國國土利用之現況，提出褐地再利用之方向與需要的各項法規政策配套(修改)建議。並建立了褐地資料庫與評分系統之架構，未來可與環保署已建置之各類污染(潛勢)土地資料庫與評分系統串聯，進一步擴充資料庫，在褐地管理平台的架構下，與其他部會合作，配合總體國土永續發展計畫，評估與進行褐地的再利用。

六、參考文獻

- [1]. Popescu G., Pătrășcoiu R., 2012. Brownfield sites-between abandonment and redevelopment case study: Craiova City, Journal of Studies and Research in Human Geography , 6.1, 91-97.
- [2]. USEPA, 2002. The New Brownfields Law., US Environmental Protection Agency Washington, D.C.
- [3]. Brecheisen1 T., Theis T., 2013. The Chicago Center for Green Technology: life-cycle assessment of a brownfield redevelopment project, Environ. Res. Lett., vol8.
- [4]. Foundation for renewable energy and environment.2013. Sustainable Energy Utility (SEU) Understanding Basics.
- [5]. 徐世榮，蕭新煌. 2006，污染場址再利用政策之研究：美國與臺灣之比較。都市與計劃。33(2)： 143-167.

利用鐵鋁複合金屬反應牆去除地下水污染物 之廠型規模管柱測試評估計畫

Using Pilot Scale Column Modules to Evaluate the Groundwater Remediation Performance by Bimetallic Aluminum –Iron Based Permeable Reactive Barrier

林岱霖 Lin Tai-Lin¹ 連興隆 Lien Hsing-Lung^{1*}

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

*Email:(lien.sam@nuk.edu.tw)

一、中文摘要

本計畫以廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬(Fe/Al)應用於地下水反應牆，內容主要包括連續流管柱實驗以及實驗室模場實驗兩部分分別進行模擬實驗，模擬實際處理之情況，控制因子包括污染物(氧化性污染物和重金屬)、水力因子(孔隙率、土壤組成和流速)和材料因子(配比和重量)。本研究中的兩組實驗因計畫執行時間的限制未達貫穿即終止實驗，在連續流管柱實驗中，客製化PVC管柱長100 cm，內徑5 cm，污染物為甲酸(HCOOH)，操作流速為22 mL/min，Fe/Al填充量為450 g，累計時間為32天，處理水量為506.88 L，實驗結果顯示，移除率維持在50%，其單位處理量為48.9 g/kg。模場實驗之模組以長100 cm、內徑100 cm的客製化模組為反應槽，污染物由模組下方進流，上方出流，Fe/Al填充量為80 kg，流速為145 mL/min，每日處理水量為208.8 L/day，累計時間為32天，累計處理水量為6681.6 L，Cr⁶⁺移除率維持在100%，Cr⁶⁺之處理量總計為334.1 g。因未能貫穿即終止實驗，廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對甲酸和Cr⁶⁺之單位處理量是被低估的。

關鍵詞：鐵鋁複合金屬、廢棄鋁屑、氧化性污染物、重金屬、反應牆

Abstract

This project consists of two parts, namely continuous column experiments and scale-up module experiments. The control factors include pollutants (oxidative contaminants and heavy metals), hydraulic factor (porosity, soil composition and flow rate) and soil types. In the continuous column experiment, customized PVC column was used (length of 100 cm and inside diameter of 5 cm).

In the scale-up module experiment, customized column was used (length of 100 cm and inside diameter of 100 cm). In the oxidative contaminants experiment the formic acid is used as probe pollutant, the amount of aluminum-iron bimetal is 450 g, and flow rate is 22 mL/min, and operating time is up to 32 days. The volume of treatment water accumulated to 506.88 L. The formic acid removal efficiency is 50% until now, and the capacity is 48.9 g/kg. The performance of the material has not been invalidated. In the scale-up module experiment, the chromium (IV) is used as probe pollutant, the amount of aluminum-iron bimetal is 80 kg, flow rate is 145 mL/min, and operating time is up to 32 days. The volume of treatment water accumulated to 6681.6 L. The chromium (IV) removal efficiency is 100% until now. The performance of the material has not been invalidated.

Keywords: Aluminum-iron bimetal, Aluminum, Oxidative contaminant, Heavy metal, Permeable reactive barrier

二、緣由與目的

充填零價鐵(Zero Valent Iron, Fe⁰)金屬之透水性反應牆(Permeable reactive barrier, PRB)為近20年來歐美各國最成功的地下水復育技術之一[1-3]，由於施工容易，且操作成本低廉，已逐漸取代傳統之「抽出再處理技術」(Pump-and-treat)[4, 5]。其原理是將透水性反應牆設置於受污染地下水之前緣，待地下水通過反應牆時，其內部填充之污染清除劑將與污染物反應，達到去除污染之目的[4]。近年來，在污染清除劑材質的研發上已被廣泛的研究，其中又以零價鐵金屬(Zero-valent iron)最受重視[6-19]。由於零價鐵金屬價格低廉且對環境造成之衝擊度低，故現有之透水性反應牆多以零價鐵金屬填充，故又稱鐵牆(iron wall)。透水性反應牆的主要優點有：(1)操作及維護成本

低廉、(2) 可處理多種有機及無機類污染物如三氯乙烯[e.g., 7-10]、重金屬[17-18]與放射性核種等、(3) 反應牆埋設於地下，故無景觀破壞問題且地面空間仍可使用等。雖然透水性反應牆結合零價鐵金屬為地下水復育提供了一個低成本的處理技術，然而由於反應的過程牽涉到鐵的腐蝕作用，因此無可避免的造成表面沉澱物如氫氧化鐵或氧化鐵的生成與水中 pH 的提高[6]。此一結果造成零價鐵牆的處理效果隨著表面沉澱物的增加而不斷下降，致使其長期的處理效能不彰，並導致對人體有毒害之中間產物大量生成[20,21]。零價鐵牆的優缺點如表 1 所示。

表 1 零價鐵牆優缺點比較

優點	缺點
● 成本低廉，容易取得 ● 本身不具毒性，對環境衝擊度低 ● 可降解含氯有機物，還原重金屬	● 無法處理氧化性物質，如石化類有機污染物 ● 長時間處理效果不彰

零價鐵因具有大的表面積以及非常強的氧化還原能力等特性且對環境友善，已成為土壤和地下水污染中有機氯污染物、無機陰離子或金屬污染物的新選擇[22]。文獻指出通常 Fe^0 會釋出電子使 Cr^{6+} 被還原成 Cr^{3+} ，而 Fe^0 則氧化為 Fe^{3+} [23-25]， Cr^{3+} 會繼續與水中 Fe^{3+} 以及 H_2O_2 反應生成 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OOH})_3$ 或 $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{OOH}$ [26]。零價鐵處理技術大多數是還原反應，然而 Fe^0 在水中會轉化成 Fe^{2+} 並釋放出電子與水中的氧氣於 Fe^0 的表面結合產生自由基，而在酸性條件下自由基會結合生成過氧化氫，水中的 Fe^{2+} 再與過氧化氫進行 Fenton 反應產生氫氧自由基[27-30]。

鐵鋁複合金屬已被證實是良好的電子供應者，可以透過還原脫氯反應降解多種之含氯有機污染物[31]。經由電子的傳遞，污染物(例如:四氯化碳)可在零價鐵表面進行還原脫氯的反應，使零價鐵氧化成亞鐵離子，進而造成水樣中的二價鐵濃度增加；同時，鐵鋁複合金屬內部的零價鋁提供電子給亞鐵離子，扮演著還原劑的角色，還原成零價鐵以持續降解四氯化碳。而零價鋁則會被氧化成三價鋁離子，隨後形成氫氧化鋁而沉澱[31]。本研究團隊也對鐵鋁複合金屬的氧化能力進行探討(圖 1)，鐵鋁複合金屬在 2 小時左右，便可開始生成過氧化氫，而 8 小時內，生成量可達到 25 mg/L。但在經過 24 小時後濃度逐漸降低，推估低濃度的過氧化氫在水樣中會自然分解為氧氣

及水。另一原因為過氧化氫可在水溶液中氧化金屬離子，在當作氧化劑時產物為水。酸性條件下的水樣中，過氧化氫可將亞鐵離子氧化為三價鐵離子，造成過氧化氫的減少。相對的，零價鐵金屬及零價鋁金屬的過氧化氫生成量太低，低於分光光度計的偵測極限。由此結果可知，鐵鋁複合金屬在存在溶氧的條件下，具有可以形成過氧化氫的能力[32]。林(2012)利用甲酸以批次實驗的方式，比較不同零價金屬的氧化能力，實驗中甲酸的對照組於 24 小時內無明顯變化，故因揮發所損失等因素忽略不計，結果顯示 Fe/Al 的氧化能力較奈米零價鐵高，甲酸的初始濃度為 60.39 mg/L， Fe/Al 於 2 小時內處理效率可達 60%，24 小時即可達到 95% 以上的去除效果，而奈米零價鐵的去除率僅 30%，如圖 2 所示[32]。

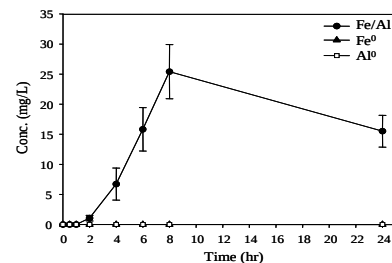


圖 1 不同零價金屬在去離子水生成過氧化氫

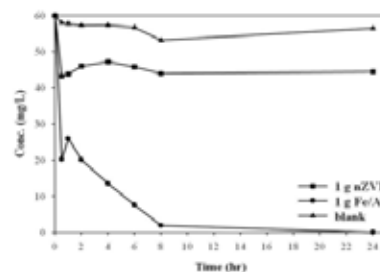


圖 2 不同零價金屬降解甲酸

鐵鋁複合金屬同時具有還原、降解和氧化三種能力，相較於零價鐵其可應用層面廣，且零價鐵所具備之成本低廉、環境衝擊度等優點，鐵鋁複合金屬皆符合上述條件，本計畫以氧化性污染物或重金屬作為研究之模擬污染物 (Model compounds)，以廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬進行處理，分別以管柱和廠型規模模組進行實驗，模擬實際處理地下水污染之情況，評估廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用在地下水復育之可行性，並提供廢棄鋁屑製之鐵鋁複合金屬應用於反應牆處理地下水污染物之最佳操作參數。

三、材料與方法

3.1 實驗材料

廢棄鋁屑，6061 型，純度 95%以上；氯化鐵，化學式： FeCl_3 ，工業級，純度：38%；濃鹽酸，化學式： HCl ，工業級，純度：32%；甲酸，化學式： HCOOH ，試藥級，純度：89.6%，廠牌：J.T. Baker；重鉻酸鉀，化學式： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，試藥級，純度：99%，廠牌：Alfa Aesar。

3.2 材料製備

本研究中所使用之 Fe/Al 複合金屬，是以廢棄鋁屑取代昂貴的試藥級鋁粉，同時也可將廢棄鋁屑進行再利用，詳細的合成步驟如下：廢棄鋁屑置於不銹鋼網狀桶槽中，再將其放入於反應槽中。加入自來水至反應槽中，並定速攪拌使鋁屑和水混和均勻，接著加入 HCl 至反應槽中酸洗鋁屑並持續攪拌直至劇烈反應發生。接著再將氯化鐵(FeCl_3)溶液加入，持續攪拌使合成反應均勻。待反應結束後將不銹鋼網狀桶槽以吊車吊起，分離複合材料及酸液。最後以大量自來水降溫並沖洗複合材料表面殘留之藥品，即完成廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬。

3.3 分析方法

亞鐵離子之分析使用 Hach DR2700 可見光分光光度計，進行檢測分析。使用亞鐵離子試劑(Ferrous Iron Reagent)，廠牌為 HACH。將藥粉加入 25 mL 已稀釋水樣，經過 5 分鐘後在波長 510 nm 下測定。水中金屬之濃度分析，參考環保署『水中金屬及微量元素檢測方法-感應耦合電漿質譜法』，將稀釋水樣經 0.45/0.2 μm 之碟型濾頭過濾後，以 ICP 於特定波長下分析，並以配製之標準品製作檢量線，定量分析物之濃度。有關甲酸之分析使用 861 Advanced Compact IC 離子層析儀之陰離子層析管柱(Metrosep A Supp 5-250)及抑制器(Suppressor)分析，利用層析儀分析水溶液中甲酸之揮發酸濃度，分析條件如下：流洗液 1.0 mM/L Sodium hydrogen carbonate、3.2 mM/L Sodium carbonate、再生液 50 mM Sulfuric acid、 H_2O ，操作溫度為室溫 25°C，流速為 0.7 mL/min。

3.4 連續流管柱實驗

連續流管柱實驗使用之管柱尺寸為長 100 cm，內徑 5 cm 之 PVC 管柱，出口為採樣口，管內填充材料為廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬與石英砂，填充量總重為 2 kg。操作變因主要為流速和土壤組成，操作流速將模擬典型之地下水流速，控制在 5-50 mL/hr。連續流管柱如圖 3(a)所

示，於管柱的上下兩端填充少量脫脂棉，防止填充物流失，接著再依序填入石英砂和廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，管柱以垂直於地面的方式架設，利用定量馬達將污染物由下方送入管柱，上方排出。管柱的實際架設如圖 3(b)所示。

3.5 實驗室模場實驗

為了更接近場型規模的實際處理情況，本研究將以實驗室模場再進一步測試，實際架設情形如圖 4 所示，模場是以客製化大型管柱，以連續流的方式進行實驗，使用之管柱尺寸為長 100 cm，內徑 100 cm 的 HDPE 管柱，出口為採樣口，管內填充材料為廢棄鋁屑製之 Fe/Al 複合金屬與土壤，填充量總共為 200 kg。操作變因主要是流速和土壤組成，操作流速將模擬典型之地下水流速，控制在 5-50 mL/hr。模組最下層以不銹鋼製之分流管進流，使進流水可均勻分布，最下層以石英砂鋪墊，使進流水可更均勻的分布於其中，接著再依序填入土壤和廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬，管柱以垂直於地面的方式架設，利用定量馬達將污染物由下方送入管柱，上方排出。

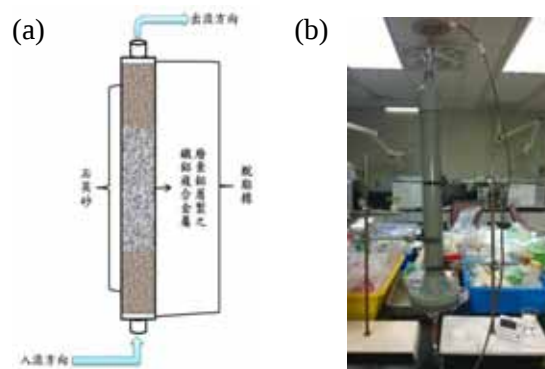


圖 3 連續流管柱架設圖(a)示意圖(b)實際架設圖



圖 4 實驗室廠型模組(a)模組(b) 原液槽(c) 進樣定量馬達(d)反應槽

四、結果與討論

本研究為探討廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬針對重金屬和氧化性污染物在地下水污染整治之應用，實驗主要分成連續流管柱實驗以及實驗室模場實驗兩部分，分別討論其處理效率以及複合材料針對不同污染物之處理量。

連續流管柱實驗中，甲酸的初始濃度為 100 mg/L，pH 值為 5.0~5.5，Fe/Al 填充量為 450 g，Fe/Al 與石英砂的填充比例長度比為 1:1，停留時間為 18 分鐘，模擬水樣以流速 22 mL/min 由下往上流入，每日處理水量為 31.68 L，處理時間共計 13 天，處理水量體積累計為 411.84 L，結果顯示廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對甲酸的處理效果並不顯著，移除率平均為 26.9%。由於效果不顯著，故終止第一支管柱改變參數再次進行實驗，第二支管柱同樣以甲酸做為污染物，將停留時間提升為 32 分鐘，同時持續曝氣，使水樣維持在飽和溶氧以流速 11 mL/min 由下往上流入，每日處理水量為 15.84 L，至第 32 天為止處理水量體積累計為 506.88 L，結果如圖 5 所示，結果顯示一開始管柱的濃度立即貫穿後再逐漸下降最後維持在 50 mg/L 左右，截至第 32 天為止 Fe/Al 對甲酸的移除率維持在 50% 左右，且管柱還未達到貫穿，而其出流水之 pH 值維持在 6~7 之間，水溶液中甲酸的移除量累計為 22.0 g，Fe/Al 對甲酸的單位處理量為 48.9 g/kg。圖 6 為甲酸出流水中總鐵及亞鐵離子的濃度，經換算得知總鐵和亞鐵離子的總溶出量分別為 1.49 g 和 0.16 g。在本實驗中，Fe 理論上有 135 g，由此可知 Fe/Al 附著的鐵流失掉 1.10%。本實驗中，反應過程如下列方程式所示：

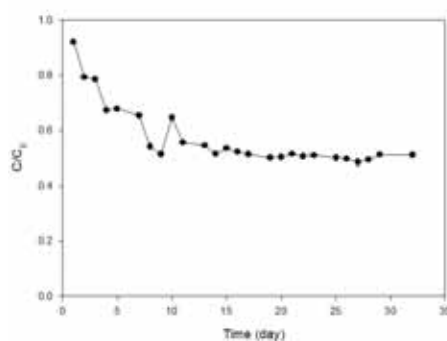
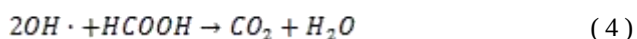
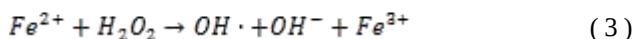
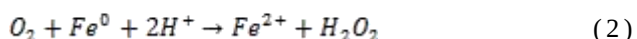


圖 5 廢鋁屑製之 Fe/Al 對甲酸之處理效果(2 號管柱)

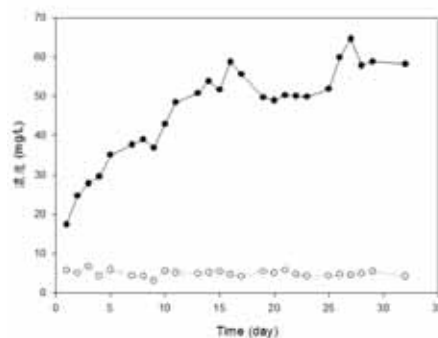


圖 6 HCOOH 反應系統中總鐵和亞鐵離子的產生量(2 號管柱)

實驗室場型模組反應槽內依序填入土壤、鐵鋁複合金屬和土壤，高度分別為 10 cm、10 cm 和 10 cm，Fe/Al 填充量總計為 80 kg。Cr⁶⁺ 初始濃度為 50 mg/L，pH 值調整至 < 5，流速為 145 mL/min，停留時間為 344 min，水樣由反應槽下方進入，每日處理水量為 208.8 L，處理時間累計為 32 天，處理水量累計為 6681.6 L。結果顯示 Fe/Al 對 Cr⁶⁺ 有良好的處理效果，如圖 7 所示，截至終止前其對 Cr⁶⁺ 之移除率一直維持在 100%，且出流水之 pH 值維持在 6~7 之間，Fe/Al 移除的 Cr⁶⁺ 累計為 334.1 g，Fe/Al 對 Cr⁶⁺ 的單位處理量為 4.18 g/kg。圖 8 為 Cr⁶⁺ 出流水中總鐵及亞鐵離子的濃度，Fe 理論上有 24 kg，由此可知截至第 32 天為止 Fe/Al 附著的鐵僅流失掉 0.004%，本實驗中，反應過程如下列方程式所示：

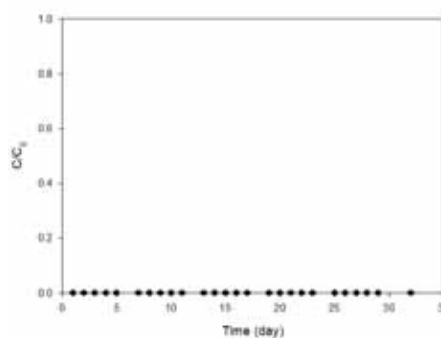
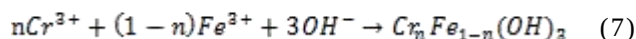
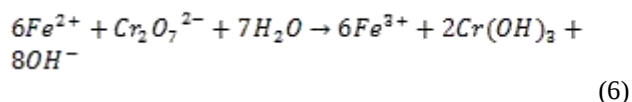
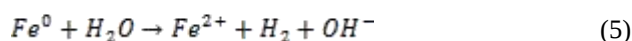


圖 7 廢棄鋁屑製之 Fe/Al 對 Cr⁶⁺ 之處理效果

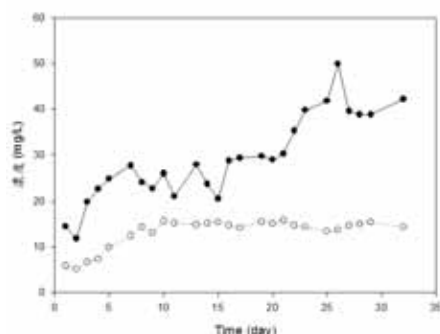


圖 8 Cr^{6+} 反應系統中總鐵和亞鐵離子的產生量

在本研究中 Cr^{6+} 有 334.1 g 被移除，根據方程式 6 可知理論上會生成 2152.9 g Fe^{3+} ，但 Fe^{3+} 的實際生成量僅 0.52 g，因此推論 Fe^{3+} 會被 Al^0 提供之電子還原成 Fe^0 回到反應系統中，使得 Fe^{3+} 的實際值遠低於理論值，使鐵鋁複合金屬可持續還原 Cr^{6+} ，或者與被還原的 Cr^{3+} 以及水中之 OH^- 形成沉澱物留在反應槽中。SEM 的分析結果顯示(圖 9)，Fe/Al 的表面由顆粒狀 Fe^0 組成，粒徑具一致性，與甲酸和 Cr^{6+} 反應後，表面結構分別轉變成破碎以及無一致性粒狀，這是因為其反應分別為持續消耗以及會生成沉澱物，反應後 Fe/Al 的 SEM-EDS 分析顯示組成分別為 Fe、Al、O 和 Fe、Al、Cr、O，證明其反應過程如方程式所示。

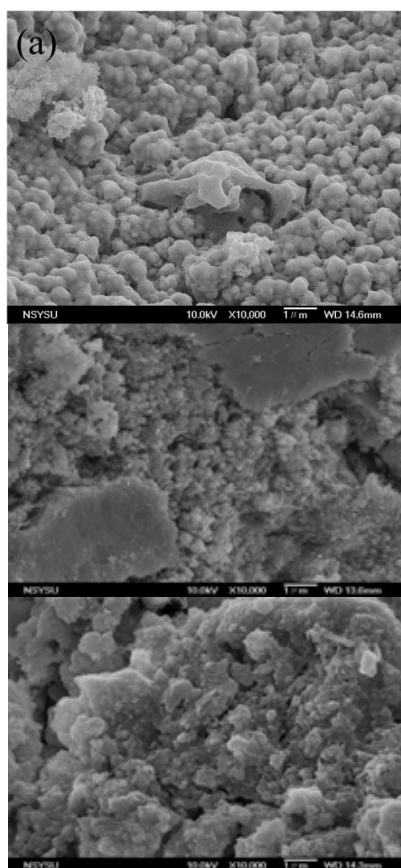


圖 9 廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬 SEM 圖(a)Fe/Al(b)與 HCOOH 反應後(c)與 Cr^{6+} 反應後

五、結論

本計畫由於執行時間之限制以及廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬之處理效能超乎預期，兩組實驗均未能達到貫穿即停止實驗。在甲酸的實驗中，停留時間由 18 min 提升至 32 min 後移除率由 20% 左右提升至 50% 左右，停留時間約為 32 min 時，一開始管柱的濃度立即貫穿後再逐漸下降最後維持在 50 mg/L 左右，甲酸累計處理量為 22.0 g，單位處理量為 48.9 g/kg，在此系統中亞鐵離子會與過氧化氫產生氫氧自由基，氫氧自由基在與甲酸反應形成二氧化碳。實驗室模場實驗的部分以 Cr^{6+} 為污染物進行實驗，反應槽內之廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬填充量為 80 kg，結果顯示 Fe/Al 對水中的 Cr^{6+} 有非常好的處理效果，截至第 32 天為止除理效果皆維持在 100%，總計處理水量為 6681.6 L，單位處理量為 4.18 g/kg，在鐵鋁複合金屬處理 Cr^{6+} 的系統中，鐵鋁複合金屬可持續還原 Cr^{6+} ，或者與被還原的 Cr^{3+} 以及水中之 OH^- 形成沉澱物留在反應槽中。由於執行時間之限制，兩組實驗中所得之單位處理量是被低估的，尤其廢鋁屑製之鐵鋁複合金屬對 Cr^{6+} 的單位處理量應該還要更高，在模場實驗中所得到的數值應遠遠低於實際值。

六、參考文獻

- [1]. Flury B, Frommer J, Eggenberger U, Mader U, Nachtegaal M. and Kretzschmar R (2009) *Environ. Sci. Technol.* 43: 6786–6792.
- [2]. Phillips DH, Nooten TV, Bastiaens L, Russell MI, Dickson K, Plant S, Ahad JME, Newton T, Elliot T and Kalin RM (2010) *Environ. Sci. Technol.* 44: 3861–3869.
- [3]. Zolla V, Freyria FS, Sethi R, Molfetta AD and Torino PD (2009) *J. Environ. Qual.* 38: 897-908.
- [4]. US EPA (1998) Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA/600/R-98/125.
- [5]. Vidic RD, and Pohland FG (1996) In Technology Evaluation Report TE-96-01: Treatment Walls; Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center: Pittsburgh, PA.
- [6]. Matheson L J, and Tratnyek P G (1994). *Environ. Sci. Technol.* 28: 2045-2053.
- [7]. Roberts A L and Totten L A, Arnold W A, Burris D R, and Campbell T J (1996). *Environ. Sci. Technol.* 30: 2654-2659.
- [8]. Gatpagar J, Grulke E, Tsang T, and Bhattacharyya D (1997). *Environ. Prog.* 16: 137-142.
- [9]. Allen-King R M, Halket R M, and Burris D R

- (1997) *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 424-429.
- [10]. Deng B, Burris D R, and Campbell T J (1999) *Environ. Sci. Technol.* 33: 2651-2656.
- [11]. Burris D R, Campbell T J, and Manoranjan VS (1995) *Environ. Sci. Technol.* 29: 2850-2855.
- [12]. Campbell T J, Burris D R, Roberts A L, and Wells J R (1997) *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 625-630.
- [13]. Cantrell KJ, Kaplan DI, and Wietsma TW (1995). *J. Hazardous Materials.* 42: 201-212.
- [14]. Johson TL, Scherer MM, and Tratnyek PG (1996). *Environ. Sci. Technol.* 30: 2634-2640.
- [15]. Orth SW, and Gillham RW (1996) *Environ. Sci. Technol.* 30: 66-71.
- [16]. Su C, and Puls RW, (1999) *Environ. Sci. Technol.* 33: 163-168.
- [17]. Nikolaidis NP, Dobbs GM, and Lackovic JA (2003) *Wat. Res.* 37: 1417-1425.
- [18]. Lien HL, and Wilkin R, (2003) 226nd Nat'l Meeting of Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem., 43 (2): 384-389.
- [19]. Kaplan DI, Cantrell KJ, Wietsma TW, and Potter MA (1996) *J. Environ. Quality.* 25: 1086-1094.
- [20]. O'Hannesin SF, and Gillham RW (1998) *Ground Water* 36: 164-172.
- [21]. Vogan JL, Focht RM, Clark DK, and Graham SL (1999) *J. Haz. Mat.* 68: 97-108.
- [22]. Mueller NC, Braun J, Bruns J, Černík M., Rissing P, Rickerby D, and Nowack B (2012) *Environ Sci Pollut Res.* 19: 550-558.
- [23]. Liu T, Zhao L, Sun D, and Tan X. (2010) *J. Hazard. Mater.* 184: 724-730.
- [24]. Sikder T, Mihara Y, Islam S, Saito T, Tanaka S, and Kurasaki M. (2014) *Chem. Eng. J.* 236: 378-387.
- [25]. Raoa A, Bankara A, Kumara AR, Gosavib S, and Zinjardea S. (2013) *J. Contam. Hydrol.* 146, 63-73.
- [26]. Wua L, Liaoa L, Lva G, Qinb F, Hec Y, and Wanga X. (2013) *J. Hazard. Mater.* 254-255: 277-283.
- [27]. Keenan CR, and Sedlak DL (2008) *Environ. Sci. Technol.* 42: 1262-1267.
- [28]. Zhou T, Li Y, Ji J, Wong F, and Lu X (2008) *Sep. Purif. Technol.* 62: 551-558.
- [29]. Singha P, Raizadaa P, Kumaria S, Kumara A, Pathania D, and Thakura P (2014) *Appl. Catal., A.* 476: 9-18.
- [30]. Zhanga S, Wanga D, Quana X., Zhoua L, and Zhanga X (2013) *Sep. Purif. Technol.* 116: 351-359.
- [31]. Chen LH, Huang CC, and Lien HL (2008) *Chemosphere.* 73: 692-697.
- [32]. 林書丞 (2012) 國立高雄大學，碩士論文。

環境污染保險之需求與願付價值 The Demand of Environmental Insurance and Willingness to Pay

曾真真 Jen-Jen Tseng 葉寶文 Po-Wen Yeh 周炳宏 Ping-Hung Chou

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

價值是交易的核心，消費者購買財貨或服務會主觀認定的價值，而以貨幣形式表示其願意支付的價格，即為願付價值。事實上，保險公司設計環境污染保險係依費率基礎精算出保險費，惟所估算出的保險費是否落於潛在污染者願付價值的區間，將直接影響潛在污染者購買環境污染保險的意願，亦攸關環境污染保險能否順利推動。基於此，本計畫擬探以加油站業者為對象，探討其對環境污染保險之願付價值，以供主管機關及保險業者決策參考。

關鍵字：環境污染保險，願付價值，保險費。

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.

Value is the core of transactions. When purchasing goods and service, consumers will have a subjective value, which is then turned into

the monetary form as the willingness to pay. In fact, insurance companies use the rate base to accurately calculate the insurance premium when designing the environmental pollution insurance program. However, whether the calculated premium is below the willingness to pay of consumers will directly affect their purchase intention, which then determines the success of the environmental pollution insurance. Therefore, this study plans to explore the relationship between the subjective perception of risk for polluters and the willingness to pay. The results will provide valuable inference for the authority and insurance companies.

Keywords : environmental pollution insurance, willingness to pay, premium.

二、緣由與目的

自 76 年經濟部能源委員會訂頒「加油站設置管理規則」，開放民間經營加油站以來，加油站數量逐年隨汽、機車數量之快速成長而增加。依經濟部能源局近年統計資料顯示，國內設置之汽機車加油站雖有增減，約落於 2500 餘家上下。且加油站的經營須設置地下儲油槽，儲油槽或因意外事件或歷久自然侵蝕，均可能發生油品滲漏導致土壤及地下水污染。因此，加油站之土壤及地下水污染問題，早已成為環保主管機關日益關切之問題。行政院環境保護署更自 2002 年陸續針對國內加油站及大型儲槽分階段進行土壤及地下水污染調查工作，各縣市環保局亦針對各轄區內之加油站進行污染查證作業。

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、與毒化物之管制法令建置較為完備，惟土壤與地下水污染影響民生至鉅，猶需積極面對。中央主管機關為整治土壤、地下水污染，依法向製造者及輸入者徵收土壤及地下水污染整治費，並成立土壤及地下水污染整治基金。惟為鼓勵事業單位主動從事土地污染防治措施，抑制環境破壞與污染，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，惟巨額整治及賠償費用經常導致企業周轉不靈甚至關閉或破產，使環境風險成為眾所關注的焦點。環境污染保險主要是在處理被保險人因污染事故發生後，依法對第三人應付之損害賠償責任及其自身場址之清除費用，以保障污染受害人權益。

多數民營加油站業者規模及財務脆弱，若無事先安排相關的環境污染保險，在污染事件發生時經常無力清償，此外，加油站業者地點分散，家數眾多，符合保險業經營之大數法則，相當適合試辦或推動環境污染保險之首要對象，目前主管機關對潛在污染業者購置土壤及地下水污染之環境污染保險雖給予部分退費的誘因，惟交易行為取決於商品是否滿足消費者需求，及商品定價是否滿足消費者願意付出價格，故本計畫擬透過加油站業者，調查其對環境污染保險之需求及願付價值，作為推動環境污染保險之參考。

三、研究方法

(一) 研究對象

截至2014年3月止，我國的汽車加油站數量共計有約2,506站，而加油站上游為中油及台塑二大體，其中，中油體系計1982家，台塑體系524家。直營店的母公司資產雄厚，對各項風險管理及保險的安排較為完備；加盟店財務相對較為脆弱，遭遇災害可能無法因應，因而特別需要協助其規劃妥適的保險機制。且礙於研究經費之限制，本研究以加盟中油的加油站業者為研究對象。

(二) 問卷架構

本計畫以加油站業者代表為填卷人，調查民營加油站業者之環境管理概況、環境風險認知及願付價值的看法等，俾供保險業者及主管機關推動加油站產業之環境污染保險的參考。問卷於4月開始預試，調查項目預計涵蓋五項目，分別為：

- (1) 對環境風險認知。
- (2) 環境管理的執行狀況。
- (3) 對環境污染保險之願付價值。
- (4) 加油站的經營資料：包括營業型態、發油量及營業費用、員工人數、加油設備、營業時間等加油站之基本資料。
- (5) 受訪者基本資料：包括受訪身份、年齡、教育程度等。

(三) 願付價值的估計方法

本計畫利用假設市場評估法估計加油站業者在主觀的環境污染風險認知下，對於加油站環境污染保險所願意支付價格。為此，我們建立一個「假設性市場」，其中所交易的財貨為「加油站環境污染保險」，再反應至加油站業者在市場中的交易行為，以便估計出加油站業者對購買該財貨的保留價格(reservation price)或我們所稱之願付價格。

一般而言，以CVM方法來評估願付價值為衡量消費者福利水準變動的應用，而福利水準的變動則有補償變量(compensating variation)與均等變量(equivalent variation)兩種概念，在過去文獻探討已多見。本計畫的願付價值估計是建立在補償變量的概念，用來表示每一個理性的業者在可供選擇的兩種狀態下的福利變化，即有環境污染保險保障下企業收益的效用變化；假設，事實上各家加油站業者發生污染事件的機率皆相同。

本計畫採用的詢價方式為二分選擇模型，適用在被解釋變數為間斷資料的形式，假設加油站業者在追求其利潤最大的前提下，對業者進行購買加油站環境污染保險的願意支付金額，目的在降低一旦污染事件發生時產生的危害和損失。實證時，本計畫將以單界二分選擇模型及雙界二分選擇模型進行分析。

四、資料分析結果

(一) 樣本分析

本計畫以加盟中油的加油站業者為研究對象，中油掌握的行銷通路包括自營加油站623家，加盟加油站1,359家(其中統一精工100家、台糖72家、山隆64家、北基38家、千越19家、車容坊15家、其他1051家)，合計1,982家，相較於連鎖加盟業者，個別加盟業在遭遇災害更無法因應，因而特別需要協助其規劃妥適的保險機制。基於此，本研究擬以本島的個別加盟加油站業者為施測對象，計1051家，再剔除地區性的重複業者加油者，共發放999份問卷，問卷回收308份，惟願付價值部分未填寫者計6份，有效問卷302份，有效回收率30.25%。

(二) 前因變數的篩選

本計畫第一階段問卷係衡量風險認知、利害關係人壓力及環境保護的投入程度等構面，由於同一構面之間項間的相關性偏高，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。

(三) 願付價值之次數分配

1. 單界二分選擇

表 1 顯示在單界二分選擇之下，加油站業者在評估其自身加油站發生油污滲透或外溢而污染土壤或地下水的可能性之後，對於「環境污染保險」計畫詢問其願意支付的態度；我們事先隨機設定六組願付金額，大致上可看出加油站業者面對的起始願付價格越低時，態度越傾向願意，而當面對的起始願付價格越高時，則態度越傾向不接受。

表 1 次數分配表—單界二分選擇

加油站業者願不願意每年支付 X 元新台幣的保險費來購買「環境污染保險」？

每年支付 金額	人數分配		願意		不願意	
	人數	百分比	人數	百分比	人數	百分比
10000	52	17.22	39	75.00	13	25.00
15000	61	20.20	41	67.21	20	32.79
25000	48	15.89	27	56.25	21	43.75
45000	54	17.88	29	53.70	25	46.30
75000	45	14.90	29	64.44	16	35.56
110000	42	13.91	18	42.86	24	57.14
總計	302	100	183	60.60	119	39.40

2. 雙界二分選擇

雙界二分選擇模型下，我們則是以假設性問題連續詢問加油站業者兩次，為了避免發生油污滲透或外溢造成土壤或地下水污染時，可將清除污染及整治費用移轉給保險公司的願意支付態度。在面對不同願付金額之意願，有(Y, Y)、(Y, N)、(N, Y)及(N, N)四類。根據過去研究(傅祖壇與葉寶文, 2005)發現，受訪者在第一次回答願意者，第二次也回答願意的比例，隨著願付金額越高而下降；而受訪者在第一次回答不願意者，第二次繼續回答不願意的比例，則隨著願付金額越高而上升。而且在分配比例上，受訪者對於兩個問題的詢問，連續回答相同答案的比例會超過該組願付金額下之分配人數之 80%以上，顯示受訪者的第二次回答本質上的確受第一次回答的影響。本計畫預期，在兩次的詢答中，也會有類似的結果產生。除此之外，加油站業者的支付意願，亦受業者本身對污染發生之主觀風險認知、對環境保護相關法令的了解、業者的規模、及經營者本身的個人社會經濟條件影響。

雙界二分選擇模型的問題設計，我們則是以假設性問題連續詢問加油站業者兩次，是否願意

每年支付 X 萬元新台幣的保險費購買「環境污染保險」，在其面對不同願付金額之意願，回答人數及其比例彙整在表 2。我們發現，加油站業者在第一次回答願意者，第二次也回答願意的比例，隨著願付金額越高而下降；而加油站業者在第一次回答不願意者，第二次繼續回答不願意的比例，則隨著願付金額越高而上升。而且我們還發現，在分配比例上，加油站業者對於兩個問題的詢問，連續回答相同答案的比例，幾乎都超過了該組願付金額下之分配人數之 85%以上，可知加油站業者的第二次回答本質上的確受第一次回答的影響。

(四) 估計

根據事前隨機設定的六組願付金額，在單界二分選擇模型之下，詢問加油站業者對於避免發生油污滲透或外溢造成土壤或地下水污染時，可將清除污染及整治費用移轉給保險公司的願意支付態度。

在進行估計時，我們分別採用單界二分選擇模型及雙界二分選擇模型進行願付價值評估函數的估計

1. 單界二分選擇模型之願付價值評估函數估計結果

實證上，本文將效用函數設定收益為邊際固定線性函數，分別以 Probit 與 Logit 模型估計式(21)，表 3 列出環境污染保險之願付價值評估函數的估計結果。表 3 揭示 Probit 與 Logit 模型之估計相去不遠。特性變數中顯示，加油站業者每個月銷售油品總量(SELLQ)、加油站成立的時間(STARTYR)、與加油站業者在過去三年曾被環保署開立勸單或罰單的次數(PENALTY)，對支付意願成正向顯著的影響。然而加油站經營者本身的教育程度(EDUYR)、及加油站是否地處住宅區或商業區或住商混合區(LAND)兩變數，則對於支付意願並不具顯著的影響。

其次，在認知變數的方面，五個認知的分析結果，除了 RISK 與 ACCIDENT 不顯著之外，其他三個認知因子皆呈現顯著的影響。即來自內部利害關係人壓力(INNER)與加油站業者對環境保護的投入與管理(MANAGE)對支付意願為顯著的正向影響，而來自外部利害關係人壓力(OUTER)則呈負向影響。這代表來自內部利害關係人的壓力愈高，加油站業者對於購買「環境污染保險」的支付意願越高。其次，實證結果亦發現對環境管理涉入程度愈高的公司，願意支付購買環境污染保險的意願愈。

表 2 次數分配表—雙界二分選擇

願付金額 (元) 第一次 (第二次) ^a	分配 人數	YY ^b NY ^d	YN ^c NN ^e	YY (%) ^f NY (%) ^h	YN (%) ^g NN (%) ⁱ
10000(5000/20000)	52	23 10	6 13	50.00 21.74	11.54 28.26
15000(7500/30000)	61	29 2	10 20	56.86 3.92	16.39 39.22
25000(1250/50000)	48	16 7	5 20	36.36 15.91	10.42 45.45
45000(22500/90000)	54	16 5	10 23	34.78 10.87	18.52 50.00
75000(37500/150000)	45	14 6	9 16	38.89 16.67	20.00 44.44
110000(55000/220000)	42	8 4	6 24	22.22 11.11	14.29 66.67

說明：a、分別表示第一次與第二次之詢價金額，括號內為第二次之詢價金額，該次是根據第一次回答來決定，如果第一次“不願意”，則第二次金額即減少一半（即斜線前之金額），否則金額將提高兩倍（斜線後之金額）；b、表示二次的回答都是“願意”的人數；c、表示第一次的回答是“願意”，第二次為“不願意”的人數；d、表示第一次的回答是“不願意”，第二次為“願意”的人數；e、表示二次的回答都是“不願意”的人數；f、g、h、i 各別為 b、c、d、e 回答狀況下之人數，佔該隨機設定金額的人數之比例。

表 3 願付價值評估函數估計結果

模式	單界二分選擇模型		雙界二分選擇模型 (Bivariate Probit)			
	Probit	Logit	0<ρ<1		ρ=1	
			第一次詢答 之估計	第二次詢答 之估計	第一次詢答 之估計	第二次詢答 之估計
CONSTANT	0.515*** (3.798)	0.830*** (3.756)	0.412* (1.822)	0.668*** (4.731)	0.161*** (3.117)	0.523*** (4.479)
特性變數						
EDUYR	-0.396 (-0.875)	-0.656 (-0.866)	0.251 (0.451)	-0.565 (-0.884)	0.201 (0.424)	-0.619 (-1.112)
SELLQ	0.207* (1.840)	0.339* (1.845)	0.137** (2.243)	0.905 (0.139)	0.120** (2.256)	0.656 (0.131)
STARTYR	0.491* (1.932)	0.808* (1.953)	0.415* (1.921)	0.127** (1.965)	0.377** (1.970)	0.126** (2.113)
PENALTY	0.380* (1.693)	0.623* (1.852)	0.484* (1.952)	0.202* (1.806)	0.421* (1.712)	0.669* (2.003)
LAND	0.358 (0.223)	0.643 (0.242)	0.496 (0.286)	0.718 (0.383)	0.473 (0.287)	0.409 (0.204)
認知變數						
RISK	-0.623 (-0.085)	-0.200 (-0.154)	-0.122 (-0.288)	0.101 (0.021)	-0.119 (-0.574)	0.340 (0.444)
ACCIDENT	0.604 (0.064)	0.965 (0.063)	0.422*** (4.861)	0.301*** (3.474)	0.400*** (4.820)	0.306*** (3.762)
INNER	0.718* (1.746)	0.121* (1.730)	0.618* (1.664)	0.320* (1.685)	0.555** (1.973)	0.315* (1.674)
OUTER	-0.712* (-1.863)	-0.120* (-1.658)	-0.609** (-1.986)	-0.321* (-1.852)	-0.546* (-1.959)	-0.316* (-1.954)
MANAGE	0.322* (1.737)	0.520* (1.728)	-0.154** (-1.962)	0.402* (1.812)	-0.113* (-1.941)	0.408* (1.852)
起始願付金額變數						
GASWTP1	-0.572*** (-2.620)	-0.929*** (-2.627)	-0.632*** (-2.675)	-	-0.736*** (-3.137)	-
GASWTP2	-	-	-	-0.865* (-1.955)	-	-0.122* (-1.843)
ρ	-	-	0.794*** (4.747)	-	1	-
Log-likelihood	-194.525	-194.501	-332.239	-	-562.213	-
Chi-squared (d.f.)	15.945*** (11)	15.993*** (11)	-	-	-	-
N	302					

說明：a、*、**、***分別表示 10%、5%及 1%之顯著水準； $\chi^2_{11,0.99} = 3.053$ ；括號內為 t 值。b、此部分以套裝軟體 LIMDEP 進行分析。

最後，加油站業者的支付意願與隨機設定的起始願付金額變數(GASWTP1)，則為反向顯著的關係，此一結果與表 3 加油站業者對環境污染保險願付價格之次數分配結果是一致的。

2. 雙界二分選擇模型--雙元 Probit 模型之願付價值評估函數估計

雙元 Probit 模型之願付價值之評估函數分別就 $p=1$ 與 $0<p<1$ 兩種情況進行估計，整體來說， $p=1$ 時變數的解釋能力顯著較 $0<p<1$ 為強。

在特性變數方面，加油站業者每個月銷售油品總量(SELLQ)、加油站成立的時間(STARTYR)、與加油站業者在過去三年曾被環保署開立勸單或罰單的次數(PENALTY)，在兩次詢答都顯示與支付意願成正向顯著的關係，這表示加油站業者每個月銷售油品總量越多、加油站成立的時間越久、與加油站業者在過去三年曾被環保署開立勸單或罰單的次數越多，其購買「環境污染保險」的支付意願越高。

與單界二分模型不同的是，在五個認知變數中，加油站業者對加油站設備老舊或操作管理不當造成危險事故發生，帶來污染的風險認知(ACCIDENT)在兩次詢答中都顯示與加油站業者的支付意願呈現正向顯著的關係，然而加油站業者對環境保護的投入與管理(MANAGE)在兩次詢答中對支付意願卻呈現不同的方向，即第一次詢答的估計呈現負向顯著影響、第二次詢答之估計則為顯著的正向影響，由於雙界二分模型的估計是以第二次詢答之估計參數，代入式(28)始得雙界二分模型下的願付估計金額，故將該變數以正向顯著影響解釋加油站業者對購買「環境污染保險」的支付意願。

是故，加油站業者越擔心加油站設備老舊或操作管理不當造成危險事故發生而帶來對環境土地的污染時，同時隨著加油站業者越能獲得來自油品供應商、業者自身與顧客各方面的認同，以及對環境保護各方面的設備與檢視投入越多及越完備時，加油站業者對於購買「環境污染保險」的支付意願越高。

在起始願付金額變數方面，兩次詢答皆顯示，加油站業者的支付意願與隨機設定的起始願付金額變數(GASWTP1 與 GASWTP2)，不僅皆為反向顯著的關係，表示與表 4 加油站業者對環境污染保險願付價格之次數分配結果是一致的。此外，兩次願付價格的詢問之間具有很高的關連性，相關性(ρ)為 79.40%，且非常顯著，表示本文之資料型態及問卷設計，適合以雙元 Probit 模

型來估計。

(五) 願付價格之估計結果

1. 單界二分選擇模型之願付價值：

採 Probit 估計加油站業者對於環境污染保險之願付價格，以中位數平均值表示為 92466 元，略高於 Logit 的估計的 92159 元。

2. 雙界二分選擇模型之願付價值：

本計劃限制以單界二分選擇模型與雙界二分選擇模型估計的願付價格不可為負值，以衡量願付價值分配的中位數之平均值表示願付金額的估計值，並將分為三種情況分別將其願付價值的估計結果揭示如下。

- (1) $p=0$ ：意指式(26)的兩條評估函數式完全獨立，即兩次詢價之間沒有關係，將第二次詢答所求得之參數，代入式(28)中可求得每個加油站業者對於環境污染保險之願付價格為 93025 元。
- (2) $0<p<1$ ：代表式(26)的兩式有部份的相關性，即第二次詢價受第一次詢價回答的影響。我們將式(26)第二次詢答所求得之參數估計後置入式(28)即可得到每個加油站業者對於環境污染保險之願付價格平均為 94534 元。
- (3) $p=1$ ：代表式(26)的兩式有完全的相關性，第二次詢價完全受第一次詢價回答的影響。同樣地，以式(26)為評估函數，將第二次詢答之參數估計後代入式(28)，即便可得出每個加油站業者對於環境污染保險之願付價格平均為 96761 元。

雙界的優點在於有了第二次的詢問，因此較單界擁有更充份的訊息，表現在願付價格的估計上因此更有效率 (Hanemann et al.,1991)。由本文估計結果觀之，雙界 Probit 模型估計出來的改善環境污染保險的願付價值均較單界為大，且其願付價格之標準差亦較單界為小，符合 Hanemann et al. (1991) 之結論。但當本文估計的 p 值越大並趨近於 (或等於) 1 時，其偏誤程度與願付價格之標準差也越大，Alberini (1995a) 曾提出當 $p=1$ ，只是雙元 probit 模型之特例，且因雙界二分選擇模型所形成的區間資料 (interval data) 型態，應以位置尺度模型 (location scale model) 來估計願付價值較有效率，而當 $0<p<1$ 時，才適合以雙元 probit 模型來進行估計。

五、結論

企業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。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。

價值是交易的核心，消費者購買財貨或服務主觀認定的價值，若以貨幣形式表示其願意支付的價格，即為願付價值（莊慶達、趙聚誠，2000）。由於保險公司設計環境污染保險係依費率基礎精算出保險費，惟所估算出的保險費是否落於潛在污染者願付價值的區間，將直接影響潛在污染者購買環境污染保險的意願，亦攸關環境污染保險能否順利推動。基於此，本計畫擬探討潛在污染業者之主觀污染風險認知與願付價值之關係，可據以作為主管機關訂定鼓勵誘因及保險業者保費調整的參考。

惟環境污染保險開辦時，因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，並協助業者設計加油站之投保條件。

目前針對環境污染保險的基本保單設定為：污染清除及整治費用須將由加油站業者自行負擔 5 萬美金（約 150 萬新台幣）的自負額，超出 5 萬美金的部分，則由保險公司負擔，但保險公司負擔的污染清除及整治費用最高以 60 萬美金（約 1800 萬新台幣）為限。本計畫依投保條件設計願付價值

問卷，即考量自負額及承保上限後，1. 則單界二分選擇模型之願付價值，分別依 Probit 及 Logit 二種模型推估業者的願付價值，二者估出之願付金額分別為 92466 元及 92159 元；2. 雙界二分選擇模型之願付價值，則(1) $p=0$ 時，願付價格為 93025 元。(2) $0 < p < 1$ 願付價格平均為 94534 元。(3) $p=1$ 願付價格平均為 96761 元。即本研究與業者報價的空間配適（業者報價介於 80000-100000 間），即本研究所推估之願付價值與業界精算的價格區間相去不遠，實證結果支持環境污染保險推動的可行性。

由於環境風險評價與保費設定有密切的關係，其評價的準備與否和實際風險的高低都直接關係著保險公司的經濟利益，如果評價比實際風險偏低，則保險費的設定便會降低，反之，環境風險評價過高會導致保費過高，將影響產品的銷售，因此，保險公司必須對環境風險進行適當的評價，且保險契約簽立後，亦應關注環境風險的變動，為保險費率調整或解除契約做準備，此外，亦可為保險公司累積數據和經驗，讓環境風險評價更為精確。

特別是土壤及地下水之污染具備累積性，理賠基礎多採索賠基礎。索賠基礎係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。惟索賠基礎下易增加潛在污染人投保時之道德危險（即潛在污染人已造成污染，再行投保）。道德危險的存在係因訂約當事人間存在資訊不對稱，除了對保險人不公平外，更可能危及保險業的經營，成為保險業經營污染保險的重大挑戰。所幸我國環保署於 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環境污染保險之道德危險。因而，一個完善的環境污染保險需要環保主管機關與保險業者間的相互合作，環保主管機關定期的公告環境調查資料，才能降低資訊不對稱，讓環境污染保險順利推動。

六、參考文獻

詳結案報告。

底 泥 類

現場底泥電學性質感測貫入器研發 Development of a field penetrometer for measurements of sediment electrical properties

林志平(Chih-Ping Lin)¹ 林俊宏(Chun-Hung Lin)^{2*} 宋泊翰(Bo-Han Sung)¹ 鐘志忠(Chih-Chung Chung)²

¹ 國立交通大學土木工程學系(Department of Civil Engineering, National Chiao Tung University)

² 國立交通大學防災與水環境研究中心(Disaster Prevention & Water Environment Research Center, National Chiao Tung University)

*chlin.ce@gmail.com

一、中文摘要

由於國內各主要河川於相關法令公告後，每年應至少於豐水期及枯水期各進行底泥定期檢測及品質狀況調查，建立「底泥品質基線資料檔」，以便適時更新河川水體底泥的基線資料檔。相關底泥調查與量測需求，除現有規定之相關取樣標準作業可能受限於取樣空間代表性以及其作業效率，國內外研究計畫均初步建議配合地球物理調查方法，以可大範圍輔助底泥範圍、厚度，甚至污染潛勢等相關特性之調查，但目前其技術限制因子為探測深度以及實際量化(Quantification)方法。本研究的目的在於發展一現地可直接貫入底泥之感測桿，該量測系統具備容易組裝及操作的特性，有助於探討底泥厚度與對應之電學特性，並配合時域反射技術(Time Domain Reflectometry, TDR)於時域分析的介電度、導電度量測優勢，以及寬頻介電頻譜量測方法研擬，據以作為電學探測結果解讀與量化分析的依據，並延伸至地球物理試驗結合，提供其電學性質參數率定與驗證使用，以可充分達到快速檢測底泥範圍、厚度與對應可能污染潛勢調查。

關鍵詞：導電度，介電度，地物調查

Abstract

According to recent regulations, sediment properties of major rivers should be conducted at least once during wet season and dry season to establish the sediment quality data base and update the baseline for each major river. Current standard practice of sediment sampling may be limited in terms of spatial representativeness and working efficiency. Geophysical methods are often suggested to complement sampling for investigation of sediment coverage, thickness, and even pollution potential in large scale. However, current

geophysical practice has limited investigation depth and lacks quantification approach. The difference in physical and electrical properties of sediment affects electrical current flow and electromagnetic wave propagation in sediment, providing the basis for the application of geophysical methods in sediment investigation. Therefore, there is a need to better understand the electrical properties of sediments to improve interpretation of geophysical methods. The objective of this study is to develop a field measurement penetrometer that is easy to assemble and operate for measuring sediment thickness and profiling electrical properties. The measurement will take advantages of time domain reflectometry (TDR) technique to simultaneously provide apparent dielectric constant and electrical conductivity estimation by time domain analysis. Wide-band dielectric spectroscopy method will also be developed based on TDR measurement. Penetrometer measurements developed in this study will serve the basis for quantitative interpretation of electrical geophysical method and facilitate fast investigation of sediment coverage, thickness, and pollution potential.

Keywords: Electrical Conductivity, Electrical Permittivity, Geophysics survey

二、緣由與目的

環保署於100年9月8日發布『土壤底泥及地下水污染物檢驗測定品質管制準則』，11月起更公告『底泥品質指標、分類管理及用途線制辦法』及『各目的事業主管機關定期檢測底泥品質狀況及申報備查作業辦法』二項草案，未來底泥須實施定期檢測及品質狀況調查，有鑑於現有規定之相關取樣標準作業可能受限於取樣空間代表性以及其作業效率，因此透過更具效率、可快速且大範圍施作之地球物理調查方法[1][2]作為輔助調查底泥範圍、厚度以及相關特性之工作，成為目前調查工作主要發展之趨勢。

然而，雖然地球物理方法可有效作為輔助調查工作，但受限於施測方法本身，在其探測深度以及實際定量上受到一定的侷限。底泥為多相孔隙介質，包括顆粒固相及孔隙液相，其整體電學性質（包括複介電常數與導電度）主要受到液相的含量與電性性質所影響。常見的污染物，如重金屬、非水相液體（Non-Aqueous Phase Liquid）等，會改變土壤孔隙水的特性，進而影響土壤整體的電學性質，因此做為調查應用也以電磁特性為基礎之地球物理方法為主，例如透地雷達、電磁法以及直流電阻法等，欲克服其探深與定量之問題亦由此下手。具有同時量測電磁波速與導電度能力之電磁波時域反射法（Time Domain Reflectometry, TDR）無疑是最佳方式。

TDR 為一重要的電學性質量測技術，以纜線及導波器（探針）進行探測，又稱為纜線雷達（Cable Radar）。一般 TDR 探針僅能量測表層土壤之電磁波速，由分析電磁波在感測器段的視走時（Apparent Travel Time）決定視電磁波速，其有效頻率因系統配置及底泥組成物不同而異，一般而言在數百 MHz 的程度（與底泥調查用之透地雷達頻率接近）。TDR 導波器若採複合式設計，將金屬導體透過絕緣材構成圓柱體，形成可量測不同深度的 TDR 貫入器[3][4]，將可有效提供隨深度變化之電學性質剖面，作為地球物理方法定量上修正之依據。但目前 TDR 在視電磁波速的決定上，受限於時域之分析，其至少需要 10 公分的導波器長度，量測結果是 10 公分的某種權重平均，這將造成量測結果在空間解析度上恐無法達到底泥調查的需求。

此外，底泥受污染後，污染物對其電學特性的影響在複介電度（Complex Dielectric Permittivity）中有更細部的呈現，透過對污染土壤的介電特性之研究，已可針對複介電度與污染成分的關係進行模擬[5]，而可望進一步應用在現場污染物辨識上。但現有的寬頻介電特性實驗室量測技術，量測儀器複雜，試體準備不易，不適合例行性的試驗，且不易延伸拓展為現地量測之技術。TDR 具有量測寬頻複介電度之潛力，但目前現地感測器的訊號分析侷限於時域的視介電度，尚無法提供寬頻的介電特性。

因此，本研究將針對 TDR 貫入器在空間解析度上進行提升，研發高空間解析度之底泥用貫入器，並進行視介電度分析方法之改善；此外，將針對寬頻複介電度之量測研發具現地應用潛力之量測分析方法，為未來進一步應用至污染物辨識提供技術工具。最後，延伸此技術至地球物理方法試驗的結合，提供其電學性質參數率定與驗證

使用，以可達到檢測底泥範圍、厚度與對應可能污染潛勢調查。

三、TDR 電學量測技術

時域反射法為目前進行材料電學行為最為正確、有效率之量測方法。時域反射儀（time domain reflectometer，如圖 1 所示）主要由階躍脈衝產生器（step pulse generator）、取樣器（sampler）與示波器（oscilloscope）組成，其基本原理與雷達相同，由階躍脈衝產生器發射一電磁波進入同軸纜線（coaxial cable）及感測器（sensor）所組成電磁波傳輸系統（transmission line system），由取樣器記錄感測器內阻抗（impedance）不連續所造成反射並顯示於示波器。感測器可為同軸纜線延伸，同時作為訊號傳輸與感測之用，感測器設計主要將感測內材料電學變化轉換成傳輸阻抗變化，如此可藉由反射訊號得知材料電學特性。

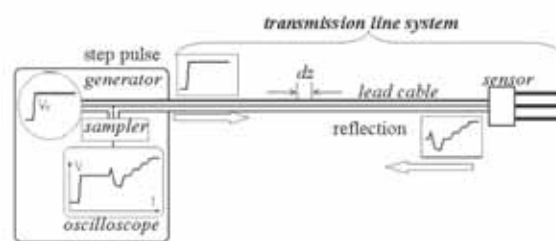


圖 1 TDR 量測系統示意圖

（一）視介電度量測

TDR 所得之典型反射波形如圖 2 所示，在 t_{cable} 處為電磁波自感測器在空氣與土壤的交界面的反射，當經過 t_0 的時間後，可得到電磁波自感測器尾端所反射回之訊號，若已知感測器在土中之長度為 L ， t_0 即為電磁波的來回走時，由此便可得到電磁波在土中之波速，再將其與光速相比，則其視介電常數 K_a 可以下式獲得：

$$K_a = \left(\frac{V_c t_0}{2L} \right)^2 \quad (1)$$

其中， V_c 為光速， L 為感測器與土壤接觸的長度。

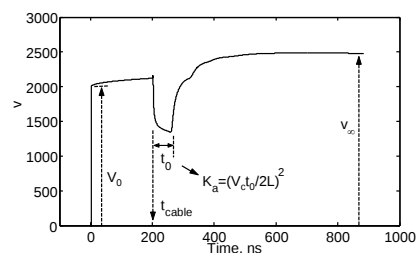


圖 2 典型 TDR 量測波形

(二) 導電度量測

Lin et al. [6]考慮纜線電阻的 DC 串聯電阻電路，重新推導導電度計算方式如：

$$\sigma = \beta \left(\frac{1 - \rho_{\infty}}{1 + \rho_{\infty}} \right) k (R_{cable}, \rho_{\infty}) \quad (2)$$

其中 β 為 TDR 波形末端穩態反射係數， β 為 TDR 感測器探頭形狀因數，而 k 則為纜線阻抗修正因數，可由 TDR 感測器末端為短路時所測得穩態反射係數求得，如下所示：

$$k = \frac{1}{1 - \left(\frac{R_{cable}}{R_s} \frac{1 - \rho_{\infty}}{1 + \rho_{\infty}} \right)} \quad (3)$$

$$R_{cable} = \frac{R_s}{\left(\frac{1 - \rho_{\infty, SC}}{1 + \rho_{\infty, SC}} \right)} \quad (4)$$

Lin et al. [7]亦發現除了纜線電阻的影響之外，TDR 儀器在轉換電壓為反射係數時，無法準確反應電壓源的大小。因此藉由式(5)，TDR 所測得穩態反射係數 ρ_{sample} 應由感測器在空氣中的量測值修正為 $\rho_{corrected}$ ，其中 ρ_{air} 為空氣中該探頭所測得穩態反射係數，再將 $\rho_{corrected}$ 代入式(2)，可求得更接近待測體的真實導電度。

$$\rho_{corrected} = 2 \frac{\rho_{sample} + 1}{\rho_{air} + 1} - 1 \quad (5)$$

四、視介電度分析方法改善

(一) TDR 能量指數法

在對 TDR 應用於底泥之潛在問題評析中提及，進行視介電度量測使採用走時分析，此分析對於在高導電度土壤之量測將造成困難，因此對於在高導電度土壤中的量測技術需進行改良以避免在高導電底泥中無法量測的問題，因此在本節中提出新的分析方法以確保本研究之現場底泥調查用 TDR 貫入器系統在高導電度底泥中的應用。

林俊宏(2013)針對 TDR 應用於高導電度土壤含水量量測的改良分析方法，其不同於以往 TDR 分析主要著重在走時上之介電分析，以 TDR 訊號之反射量大小做為分析的標的，新發展此一能量指數 T_p 之分析方法。對於 T_p 之分析如圖 3 所示，首先由 TDR 量測系統進行量測後可得其典型波形如圖 3a 所示，當訊號開始進入土樣時可見到波形

有一明顯之下降，將此所得之訊號進行微分後可得圖 3b 之結果，由此圖可見到在進入土樣後會有一個明顯的突波存在，而此一突波之最大值便定義為能量指數 T_p 。

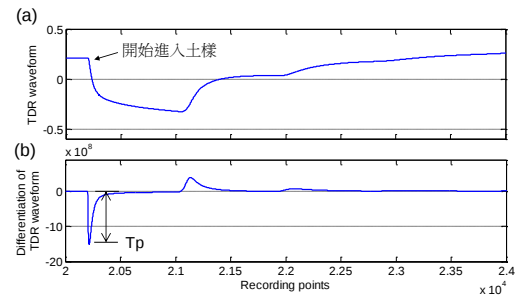


圖 3 TDR 能量指數 T_p 之分析說明

根據林俊宏[8]之分析標的與室內試驗結果來看，此分析方法僅需要完整獲得感測器剛進入材料的下降段訊號，因此感測器不受到走時長度的需求而可盡可能地縮短。採用此種分析方法可協助本研究達到研究目標，然而，在林俊宏[8]中其是針對 T_p 與體積含水量之關係探討而非視介電度本身，當然，由眾多文獻已知體積含水量與視介電度有極良好之關係存在，因此有足夠之信心相信 T_p 可與視介電度進行關聯，但為使其更具可靠度，規劃室內試驗工作進行驗證與檢視。

(二) 室內試驗規劃與成果

在 TDR 能量指數法之室內試驗中，主要是欲確定 TDR 能量指數與視介電度間之關係，在室內試驗規劃上，考量土壤種類、含水量以及水導電度之影響因子，規劃試驗如表 1 所示。本試驗採用 TDR 3000 進行量測工作，而其以 Labview 所撰寫之控制程式透過嵌入式系統作為作業平台進行資料收錄。試驗用感測器如圖 4 所示，試驗用土壤將採用規劃含水量夯實於標準夯實模中後，在其正中灌入 0.8 公分直徑鋼棒，而後置上感測器頭進行量測。

表 1 TDR 能量指數法室內試驗規劃

土壤種類	水導電度(S/m)	含水量
寶二土	0.03 (自來水)	8,10,12,14,16
	0.05 (鹽水)	8,10,12,14,16
80%寶二土 +20%高嶺土	0.03 (自來水)	8,10,12,14,16
50%寶二土 +20%高嶺土	0.03 (自來水)	12,14,16,18,20

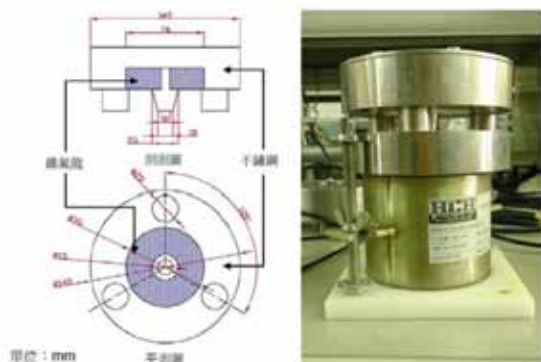


圖 4 TDR 能量指數法室內試驗用感測器設計圖與實體照

圖 5 為土壤種類影響之結果，其中 nTp 為將 Tp 針對正規劃之系統本身進行之正規劃之值，首先由圖中可發現，各種土壤在視介電度 ka 和 nTp 分佈圖上呈現線性正比狀態，亦即視介電度的增加(含水量增加)也會使得 nTp 增加，反之亦然，且由不同種類來看，其相互平行彼此間差異並不大，相同 nTp 對不同土壤種類來說，視介電度誤差僅約 2。水導電度影響如圖 6 所示，當水導電度增加時，並不影響 nTp 與視介電度間的線性關係，而當水導電度增加時，會使 nTp 有所上升，由此圖中來看，增加 0.02S/m 的水導電度使得相同 nTp 下的視介電度下降約 2.5，與土壤種類之影響相當。

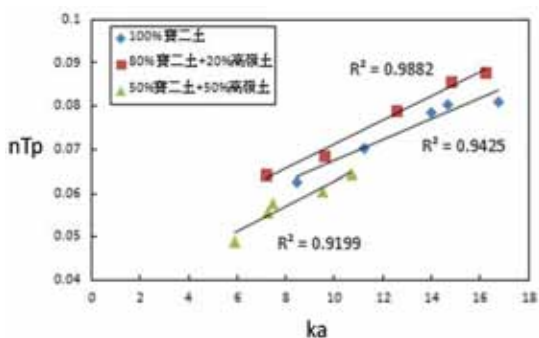


圖 5 TDR 能量指數法與視介電度關係之土壤種類影響

由室內試驗之結果可得知，TDR 能量指數與視介電度有明確的線性關係，且土壤種類與水導電度對視介電度估計的影響約 ± 2 ，透過 nTp 的

測確實可進行視介電度的推估，如此即使在高導電度短感測器長度的環境與設計條件下亦可達到進行視介電度量測的目的，後續將以此分析方法配合高空間解析度感測器進行底泥感測器研發。

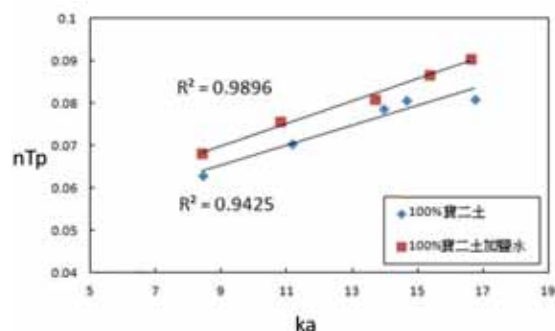


圖 6 TDR 能量指數與視介電度關係之水導電度影響

五、高空間解析度現場底泥電學性質感測器研發

(一) 高解析 TDR 貫入式感測器研發

根據本研究對 TDR 感測器在底泥應用的潛在問題歸納，本研究所欲研發之 TDR 貫入器須具備有 1.可貫入底泥及土中之能力，2. 量測結果具高空間解析度，3. 可適用高導電度環境。檢視不同貫入式感測器之設計，選擇採用雙叉貫入感測器。貫入器之設計主要針對量測之空間解析度，將貫入器感測段之長度降低至 4 公分，如圖 7 所示，測試其波形可符合 TDR 能量指數法分析需要。另外，為使其可作為貫入使用，另設計有相配合之延長桿(如圖 8 所示)，相互間採用螺牙相接，可有效阻水，並可視需求逐段增長。

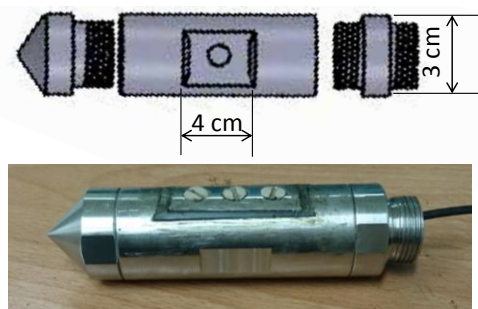


圖 7 高空間解析度貫入感測器



圖 8 高空間解析度貫入感測器延長桿

(二) 室內全尺度驗證工作

現地驗證之場址無法控制其底泥之狀況，且本研究之現地驗證處並無底泥存在以驗證本研發工作之成效，因此規劃室內全尺度之試驗模擬現場環境進行驗證工作，在此室內全尺度試驗中，

使用長寬各 30 公分高約 45 公分之壓克力箱進行試驗，在壓克力箱中分別由下往上鋪設細礫石(直徑約 2 公分)以及細砂(直徑在 3mm 以下)，而後添加自來水至八分滿，靜置一日使其完全飽和後進行 TDR 高空間解析度貫入試驗。試驗採用 TDR3000 進行資料收錄，每 1 公分收錄一筆資料，收錄所得之資料同時進行 nTp 以及導電率分析，所獲得之 nTp 採用前述標定所得之標定式進行 Ka 推估，整體試驗成果如圖 9 所示，由圖中可見，在水中區段，不論視介電度或是導電度都明顯較高，當接近細砂層時，兩者都有一漸變之過度段，而後再隨著深度的增加進入細礫層，視介電度的變化並不明顯，但在導電率的結果上可見到其開始有略微上升的趨勢，由此一室內全尺度驗證可更加瞭解，透過視介電度與導電度的同時量測，將可更有利於進行精確的底泥厚度調查。而在此試驗中可發現，相較於 Ka 的資料，導電率的資料顯得較為平滑，且跳動較輕微，主要原因在於透過 nTp 推估 Ka 值其取樣空間較小，容易受局部狀況的影響，受到貫入造成擾動而產生的可能誤差就會較為明顯，而導電率的量測是使用 TDR 訊號的穩態值，其相對所量測的取樣空間就較大，因而會有較為平滑的結果產生；此外，在細砂與細礫層間的介電度差異不大的原因可能來自於本研究目前感測器的設計，由標定之結果可知，在較低介電度的範圍(視介電度約小於 35 的部分，即為一般砂土的範圍)其量測會有鈍化的現象，亦即同樣一單位的 nTp 量測差異在此範圍內所推估出的 Ka 差異會較小，如此就可能造成目前在同為孔隙較明顯的細砂與細礫層中無法量測到明顯視介電度差異的原因，此部分將須透過感測器設計型式的改良以獲得提升。

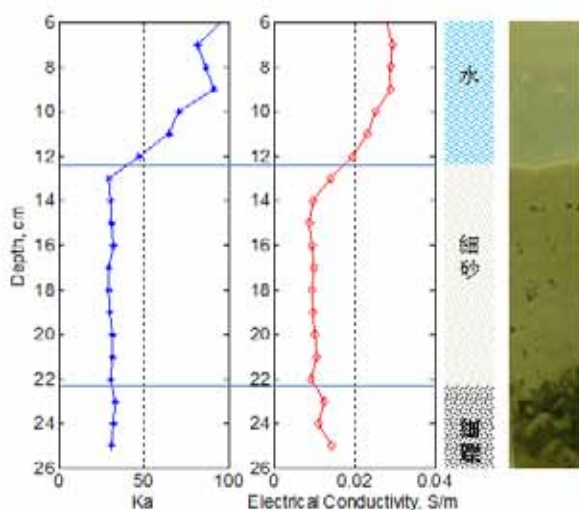


圖 9 TDR 高空間解析度貫入器室內全尺度試驗成果

六、現地寬頻複介電度量測技術研發

(一) 改良式現地寬頻複介電度量測技術構想

本研究之改良式寬頻介電頻譜分析方法將由 ABCD 矩陣法(ABCD matrix)進行提出改良概念。ABCD 矩陣法對多段式傳輸線理論模型定義第 i 個段落之 ABCD 矩陣 Φ_i 為

$$\Phi_i = \begin{bmatrix} A_i & B_i \\ C_i & D_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma_i L_i) & -Z_c \sinh(\gamma_i L_i) \\ -\frac{1}{Z_c} \sinh(\gamma_i L_i) & \cosh(\gamma_i L_i) \end{bmatrix} \quad (11)$$

則整體多段式傳輸線理論模型之 ABCD 矩陣 Φ 為

$$\Phi = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \Phi_n \Phi_{n-1} \cdots \Phi_1 \quad (12)$$

一旦獲得 Φ 矩陣後，TDR 波形在頻率域反應便可由下式獲得

$$V(0) = \frac{Z_L D - B}{(Z_L D - B) - Z_s (Z_L C - A)} V_s \quad (13)$$

然而，由此雖可在已知傳輸線中各個段落之參數時進行 TDR 波形模擬之用，但在應用上，此法並無法獲得在感應段中的土壤介電頻譜，因此為可獲得感應段之土壤介電頻譜，可將錯誤！找不到參照來源。中之多段式傳輸線理論模型，透過 ABCD 矩陣法將其簡化為兩個段落的傳輸線理論模型(如圖所示)，將感測段自其它傳輸線中分離，並將其視為新的阻抗輸入 $Z_L = Z_{in}(z_{n-1})$ ，則(13)式可改寫為

$$V(0) = \frac{Z_{in}(z_{n-1})D - B}{(Z_{in}(z_{n-1})D - B) - Z_s (Z_{in}(z_{n-1})C - A)} V_s \quad (14)$$

採用此一改良自 ABCD 矩陣法之分析方法目的主要是希冀透過事前之標定可將非感測段之其它段落之 ABCD 矩陣求出，而後將現場資料透過反算技巧獲得 $Z_{in}(z_{n-1})$ ，而進一步獲得土壤之介電頻譜資料，然而需注意，若單只僅具有量測所得之 TDR 反射波形是無法解算獲得(3)式中的 A、B、C、D 四個未知參數，如此欲採用(14)式達到量測土壤介電頻譜之目的便無法達成，幸而，若進一步整理(14)式可得

$$V(0) = \frac{Z_{in}(z_{n-1}) - \frac{B}{D}}{(Z_{in}(z_{n-1}) - \frac{B}{D}) - Z_s (\frac{C}{D} - \frac{A}{D})} V_s \quad (15)$$

由此一整理後之式子中可發現，計算 TDR 頻率域反應之獨立參數僅需 $\frac{B}{D}$ 、 $\frac{C}{D}$ 以及 $\frac{A}{D}$ 三個，如此，在標定上便可採用 SOL(short-open-load)標定法(即在感測段初始處進行短路量測-移除感測段量測-採用已知材料量測)，便可將非感測段之量測系統參數標定完成，進而可用於現場進行介電頻譜量測。

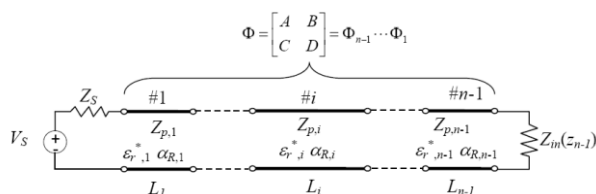


圖 10 TDR 簡化多段式傳輸線電路理論模型

就方法上而言，此一改良式寬頻介電頻譜之量測法利用 ABCD 矩陣法將較複雜之多段式傳輸線電路理論參數簡化，並透過標定過程將非感測段之系統固定參數事先標定完成，不但降低應用時反算分析上的時間需求，且增加反算後所得介電頻譜之可信度，本計畫中先以室內試驗之方式進行構想之初步驗證。

(二) 室內試驗驗證

寬頻介電頻譜行為探討之試驗規劃如表 1 所示。在量測分析上，純水、自來水以及鹽水考量皆為水，因此其相互標定量測之組合暫不納入考量(如表 2 所示)，且已知介電頻譜材料之介電頻譜對於純水、自來水以及鹽水之參數中導電度的部分採用實際以導電度計量測所得之結果代入，此外，同時考量溫度對水參數中 ϵ_{dc} 之影響。

表 1 碾壓土壤寬頻介電頻譜性質室內實驗量測材料參數表

物理性質 (量測法)	材料 種類	導電度 (S/m)	溫度(°C)
寬頻介電性 質 (TDR)	純水	0.0006	26.6
	自來水	0.0195	26.2
	鹽水	0.281	26.1
	乙醇	0	27.2
	空氣	0	26.2

表 2 改良式現地寬頻複介電度量測技術室內試驗規劃表

Known	Known	Deionized water	Tap water	Salty water	Ethynol
Deionized water		--	--	--	○
Salty water		--	--	--	○
Tap water		--	--	--	○
Air		○	○	○	○

本試驗採用 TDR 3000 進行量測工作，而其以 Labview 所撰寫之控制程式透過嵌入式系統作為作業平台進行資料收錄。其次，在室內試驗所使用的感測器上，設計概念圖如圖所示，在一直徑約 10 公分金屬殼中置入外露 20.28 公分之三根鋼棒，此三根鋼棒在金屬殼之外的部分以螺牙與埋入金屬殼的部分(約 1 公分)連接，金屬殼內填充黑色環氧樹脂做為固定用。

室內試驗之分析成果如圖至錯誤! 找不到參照來源。所示，圖為採用純水作為 TDR 系統參數標定，並以其量測空氣(圖 a)以及酒精(圖 b)之介電頻譜結果，圖中最上方為介電頻譜實部，中間為介電頻譜虛部，最下方為理論值與量測值的誤差，淡色點為虛部，深色點為實部，由圖中可見介電頻譜的有效量測頻率約至 150MHz，此頻率之後之誤差突然跳躍式增加，而在量測範圍內在特定頻率下(如 40MHz、80MHz 等位置)亦有輕微的跳動產生，相較數值模擬採用純水標定所得之量測結果，其有效量測頻率僅達 150MHz(數值模擬結果可達 600MHz)，且在乙醇之量測上誤差偏大。

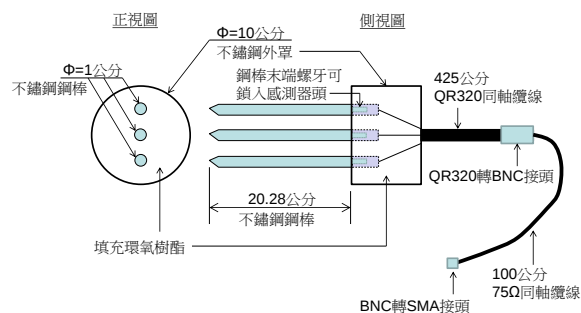


圖 11 改良式現地寬頻複介電度量測技術室內試驗感測器設計圖

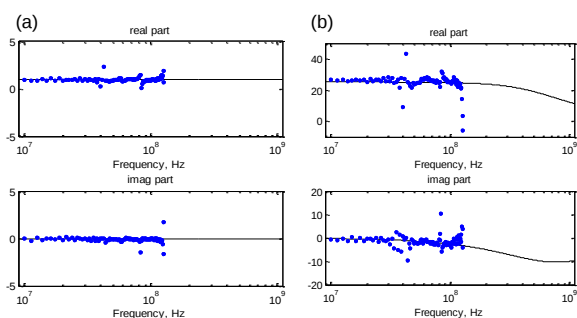


圖 12 室內試驗介電頻譜量測結果：Known 純水，量測材料(a)空氣，(b)乙醇

圖為採用鹽水作為 TDR 系統參數標定，並以其量測空氣(圖 a)以及酒精(圖 b)之介電頻譜結果，由圖中可見介電頻譜的有效量測頻率至少可至 300MHz，此頻率之後之誤差持續明顯增加，而在量測範圍內雖略有跳動，但其頻率之特定性較不明顯，相較採用純水標定之結果，其有效量

測頻率不但可達到較高的頻率，且其整體量測誤差皆較小。圖為採用自來水作為 TDR 系統參數標定，並以其量測空氣(圖 a)以及酒精(圖 14b)之介電頻譜結果，由圖中可見介電頻譜的有效量測頻率僅至 150MHz，此頻率之後實部之誤差突然跳躍增加，與採用純水量測之結果雷同的，在量測範圍內在特定頻率下(如 40MHz、80MHz 等位置)亦有輕微的跳動產生。

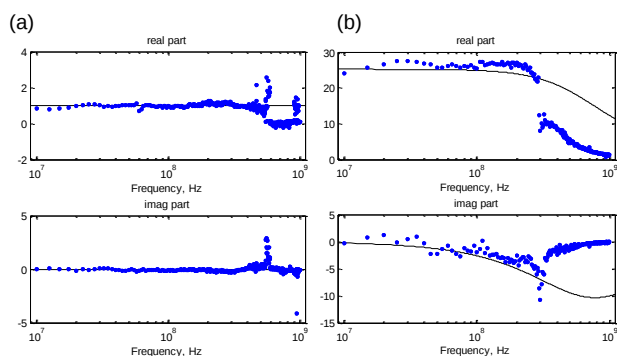


圖 13 室內試驗介電頻譜量測結果：Known 鹽水，量測材料(a)空氣，(b)乙醇

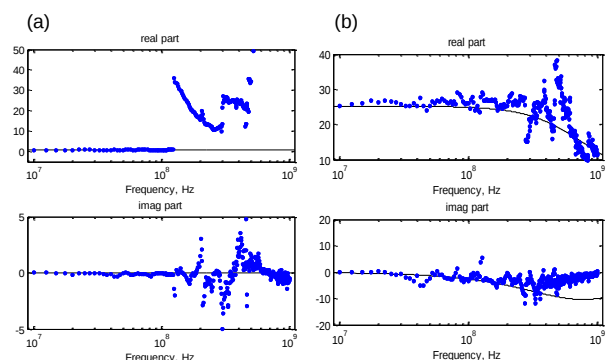


圖 14 室內試驗介電頻譜量測結果：Known 自來水，量測材料(a)空氣，(b)乙醇

根據室內試驗之測試結果，透過恰當的標定材料選用(例如鹽水)，其可有效量測 10-300MHz 間之介電頻譜(包含虛部與實部)，且若設計更為良好之感測器應可再次提高其有效量測頻率。

七、結論

1. 在 TDR 現場底泥電學性質感測貫入器系統之研發與建置上，考量潛在問題，透過使用 TDR 能量指數法改良既有視介電度分析方法，並配合貫入式感測器，可達到具高空間解析度並可在高導電度環境量測之目標。
2. 根據現場驗證的經驗，本研究研發之 TDR 現場底泥電學性質感測貫入器具有高空間解析、可於高導電度環境施作以及現場簡單操作等優點，但根據目前之設計其仍有四點使用限制，

其一，在底床為較堅硬之材料時以致無法貫入時，會有約 5 公分的量測盲區，其二，由於其具高空間解析因此其感應量測之空間較小，易受不恰當之貫入影響，其三，對於低視介電度(<35)的量測靈敏度較差，其四，目前不建議在延長桿無側向支撐時使其超過 2 公尺進行貫入，以避免感測器受損。

3. 而在 TDR 現地寬頻複介電度量測技術研發上，本研究提出改良式 ABCD 矩陣分析法概念，簡化 TDR 量測系統在寬頻複介電度量測上之標定過程，使其具備現地應用性。此概念在理論以及數值模擬與室內試驗之驗證下皆顯示具可行性。

八、參考文獻

- [1]. Degnan, J. R., Teeple, A. P., Johnston, C. M., Marvin-DiPasquale, M. C., and Luce, D. (2009), Geophysical Bed Sediment Characterization of the Androscoggin River from the Former Chlor-Alkali Facility Superfund Site, Berlin, New Hampshire, to the State Border with Maine, U.S. Geological Survey.
- [2]. Bates, D. T. (2011), Characterizing River and Lake Sediments Using Geophysical Methods in Urban Impacted Areas within Summit County Ohio, Thesis of The University of Akron.
- [3]. Vaz, C. M. P. and Hopmans, J. W. (2001), "Simultaneous measurements of soil penetration resistance and water content with a combined penetrometer-TDR moisture probe," Soil Sc. Soc. Am. J., 65 (1), 4-12. Burchfield RW (1996) *The New Fowler's Modern English Usage*, 3rd edition, Oxford: Clarendon Press.
- [4]. Persson, M. and Wraith, J. M., 2002, "Shaft-mounted time domain reflectometry probe for water content and electrical conductivity measurements", *Vadose Zone J.*, V. 1, pp. 316-319.
- [5]. 刘豪睿、能昌信、王聪、董路、刘玉强(2010)，基于介电特性获取污染土壤中污染物含量的研究，*地球物理学进展*，25(6): 2184~2192。
- [6]. Lin, C.-P., Chung, C.-C., and Tang, S.-H. (2007), "Accurate TDR measurement of electrical conductivity accounting for cable resistance and recording time," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71(4), 1278-1287.
- [7]. Lin, C.-P., Chung, C.-C., Huisman, J. A., and Tang, S.-H., (2008) "Clarification and calibration of reflection coefficient for electrical conductivity measurement by time

domain reflectometry,” Soil Sci. Soc. Am. J., 72, 1033-1040.

- [8]. 林俊宏(2013)，應用時域反射法於碾壓土壤檢測之電學性質量測技術改良，國立交通大學土木工程學系博士論文。

建立生物畜養系統評估水生生物對底泥毒性物質 之生物累積及濃縮潛能

¹柯廷華, ²林蔚任, ³張瓊文, ³朱啟宏, ²林幸助, ^{1,3}柯風溪*

¹ 國立海洋生物博物館 National Museum of Marine Biology and Aquarium

² 國立中興大學 National Chung Hsing University

³ 國立東華大學 National Dong Hwa University

*Email: ko@nmmba.gov.tw

一、摘要

本研究利用畜養方式建立中型生態圈 (mesocosm) 之水生生物毒性研究系統, 先藉由量化此中型生態圈主要生物類群生產量、生物量與食性組成資料, 建構簡單的基礎 ECOPATH 生態系食物網模式, 以利進一步評估提供底泥污染物生物累積及食物鏈累積模場試驗之可行性。本計畫研究規劃基本架構為將食物鏈中不同階層之水生生物包括海水青鱗魚(水中)、蝦虎魚(底棲)、豐年蝦、以及植物浮游生物飼養於同一生態系統, 暴露於由野外現場採回之相同底泥污染源之水域中, 以相同環境因子並控制其食性及食量, 避免由於人工餌料餵飼而干擾底泥污染造成之生物累積, 設計控制野外環境因子變異, 進行觀察分析持久性有機污染物 (多環芳香烴; PAHs) 之生物累積現象, 進一步評估食用污染水產品其對人體健康風險之污染濃縮潛能。此計畫建立中型生態圈 (mesocosm), 並完成三十天暴露實驗, 分析整理食物鏈不同階層之水生生物逐日的生物量、攝食量、代謝量、及存活狀況, 建構 ECOPATH 水域生態系食物網模式, 同時分析暴露第七天及第三十天後之各種生物體內 PAHs 濃度, 評估底泥中 PAHs 對於海水青鱗魚之生物累積與毒性濃縮潛能, 藉由此研究畜養系統和生態毒物累積模式應用及其他毒性污染物質和其他水生生物種。

關鍵詞：底泥、豐年蝦、青鱗魚、蝦虎魚、多環芳香烴、中型生態圈、ECOPATH

Abstract

The study strategy of this proposed study is to design and build a medium-sized ecosystem (mesocosm) providing aquaculture with the entire food chain in the aquatic ecosystem, in which to assess the bioaccumulation of toxic persistent organic contaminants (POPs) from sediments. The basic framework of the research program is to put different trophic levels of the aquatic food chain in

the same tank. Each trophic level of the experimented species will be exposed to the same sediment pollution levels (polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs), environmental factors, and diet that they would have been exposed to in the wild, in order to minimize variations in the analysis of accumulation and biomagnification of the PAHs. Also, we initially establish the ECOPATH model of the food web in this mesocosm system for further development of ECOTRACER model to assess the bioaccumulation and biomagnification of many other toxic persistent contaminants.

Keywords: sediment, *Artemia salina*, *Oryzias latipes*, *Istigobius ornatus*, PAHs, mesocosm, ECOPATH.

二、緣由與目的

來自各種不同污染來源包括: 空氣、工廠、農田、牧場、養殖場及民生廢水排放, 經河流冲刷之化學污染物進入任何水域, 長期或長距離傳遞, 最終沉降於底泥, 而隨水中環境變動污染物經常再懸浮回到水體中, 使污染底泥成為水域生態之污染源, 諸多物理、化學及生物環境特性和底泥本身性質如: 粒徑分布或有機碳含量等, 影響底泥中污染物之活性、傳輸及分布, 而且不同污染物具有不同的毒性、降解性, 具急毒性與難降解性之污染物在底泥中有較大的風險。此外, 污染物具有生物累積作用, 甚至經由食物鏈形成生物放大作用, 影響水產品品質, 進而對人體健康造成危害^[1,2,3,4,5], 因而對於底泥污染之研究探討與底泥污染整治評估工作更是刻不容緩。

本研究規劃為模場試驗之先導型研究, 以畜養方式探討持久性有機污染物質之生物累積作用, 引用為模場試驗結果之比對印證。台灣南部墾丁地區發展觀光與人口活動遽增, 生物多樣性豐富, 具環境保育價值; 海生館位於後灣, 館內水生生物的用水來自後灣海域, 而此海域在北方有保力溪和四重溪兩條溪流注入, 此兩條溪流均通過人口密集區, 尤其保力溪更是恆春地區廢水

排放的主要管道，此二河流直接將人為污染物排放至後灣海域中，河口為河川流入大海之最終處，河口底泥即為河川底泥之總匯，使得河口底泥污染物生物累積及對生態影響之調查評估更顯重要。加諸 2013 年保力溪下游保力橋完工，隨即進行堤防及底泥疏竣工程，本團隊多年進行研究調查恆春半島陸源及沿岸水域底泥持久性有機污染物分布與含量^[6,7,8,9]，資料顯示保力溪出海口底泥中 PAH 含量最高（達 $\mu\text{g/g}$ 污染程度），本研究遂規劃就近取材，以取樣保力溪河口區近出海口處之底泥為研究材料，參考國內外過去研究經驗，建立 mesocosm 水生生物毒性研究系統，包括食物鏈低階的浮游生物、水中上層游動的海水青鱈魚及近底棲型的蝦虎魚，模擬模場進行污染底泥化學、物理及生物特性，分析探討底泥中持久性污染物之生物累積及生物放大現象^[10,11]。

三、研究方法與過程

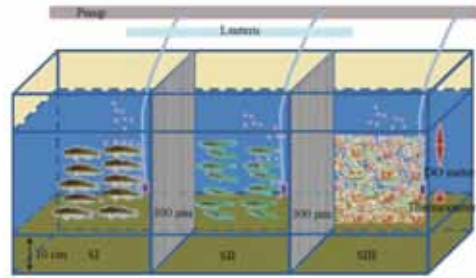
(一) 本研究選擇實驗生物物種

「海水青鱈魚」，學名 *Oryzias melastigma* (or *O. dancena*)、「飾街蝦虎」，學名 *Istigobius ornatus*、「豐年蝦」，學名 *Artemia sinica*、「等鞭金黃藻」，學名 *Isochrysis galbana*。

(二) 中型水生生態系統設計

建立中型水生生態系統基礎生態食物鏈：底泥→水→金黃藻→豐年蝦→魚類（圖一），將受污染底泥均質化後取底泥鋪設於水族缸底，底泥高 10 cm，設計網徑 330 μm 的分隔網板將水域系統分成三個空間（SI, SII, and SIII），SIII 為浮游生物區畜養豐年蝦及等鞭金黃藻，SII 區畜養海水青鱈魚，SI 區畜養飾街蝦虎；於 SII 區放置溫度計及 DO 偵測器，以收集生態缸每日的背景資料。另設植物浮游生物區同設計缸鋪設 10 cm 同批底泥，畜養等鞭金黃藻，以控制穩定藻類數量。每日孵出一批豐年蝦放置在 SI 區，同時放入暴露在污染底泥，培養穩定 ($>10^6$ cells/ml) 之 *Isochrysis galbana* 藻水 (20 L) 餵養之。每日固定時間讓豐年蝦攝食等鞭金黃藻一天後，等量分配豐年蝦進入 SII 區及 SI 區餵食海水青鱈魚及飾街蝦虎，實驗設計概念為所有水生生物共存於同一水域，直接受底泥污染程度相同，完全模擬模場實驗樣品，按實驗設計時段取樣，掌握污染物在生物體內之吸附與累積動態 (kinetic dynamics) 變異，可以進行生物累積及生物放大實驗分析。受限於生態空間，避免海水青鱈魚及飾街蝦虎於短時間內快速攝食，破壞生態及生物累積研究，使得食物鏈低階之植物性及動物性浮游生物數量不足以分

析其體內污染累積，因而設計此按時餵飼同生態區內之污染食物，可兼顧維持水生環境自然狀態及不因額外添加食物而干擾生物累積之虞。樣品分析包括：萃取、純化、濃縮以及儀器分析，皆採用筆者^[12]所開發出之持久性有機化學物質分析方法，再經多次修正後^[13,14]，遂成高效率微量分析方法。

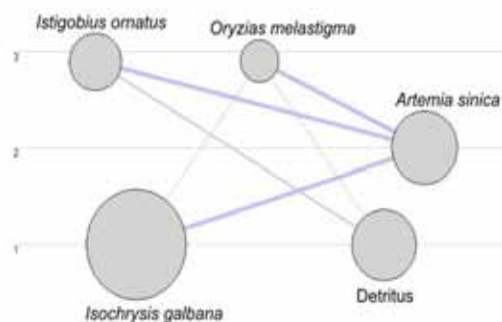


圖一 中型生態缸。其中之飼養生物包括基礎生態食物鏈，共存於同一污染底泥環境中析樣品。

採樣時間：

生物量監測：每日定時於 SIII 區加入黃金藻及已孵出兩天的豐年蝦，加入前及加入後皆取樣計數金黃藻及豐年蝦之數量，以測得初級生產者及初級消費者在系統中的生物量，經過一天攝食與吸附作用，隔天等量撈取 SIII 區之豐年蝦餵食 SI 區及 SII 區之蝦虎與海水青鱈魚，同樣地，餵食前及餵食後皆隨機取樣 (>10 次) 計數水中豐年蝦個數，以記錄蝦虎與海水青鱈魚每日對豐年蝦之攝食量；同時每日觀察檢視記錄海水青鱈魚及蝦虎之活動及健康狀況。

有機污染物分析：0 (initial)、七及三十天；每採樣時間點取樣包括海水青鱈魚、蝦虎、底泥及海水(含豐年蝦及金黃藻)；由 SIII 區所收集的水樣品 (1 L) 立即處理，以設計之過濾系統 (圖二) 進行過濾，分別篩出豐年蝦、金黃藻及過濾海水，隨即於 SIII 區補充 1 L 備用之同一批底泥污染海水；水中溶解相有機污染物 (PAHs) 由過濾後之海水中測得，底泥及生物則快速以玻璃罐保存，置於 -20°C 冷凍保存直至分析為止。各 matrix 分別經由萃取、純化及濃縮實驗步驟進行分析持久性有機污染物 (PAHs) 之濃度。



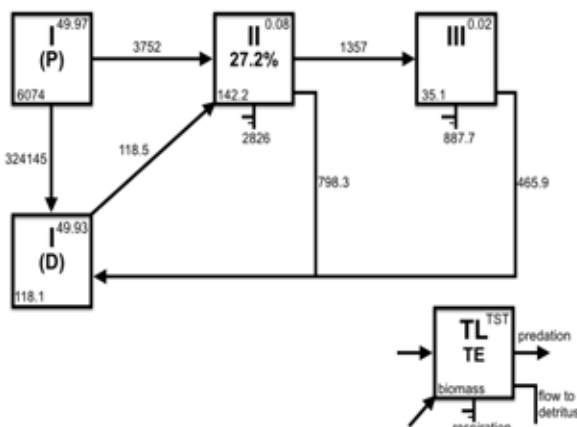
圖二 中觀生態池的食物網能流圖

四、結果與討論

本研究計畫建立水生生物蓄養系統之中型生態圈，包括植物性浮游生物(等鞭金黃藻)，動物性浮游生物(豐年蝦)，底棲性魚類(飾銜蝦虎)及中上層游動魚類(海水青鱈魚)。其生物量轉換結果如圖二；縱軸為營養階層；每個圓圈為功能群，圓圈大小代表功能群相對生物量；線條代表功能群間的食性關係，線條粗細代表功能群間的強弱程度。

模式經推導估算後，此食物網包含三個營養階層，分別為有效營養階層為 1 的等鞭金黃藻(生產者)及碎屑，有效營養階層為 2 的豐年蝦(初級消費者)及有效營養階層為 2.9 的飾銜蝦虎、海水青鱈魚(次級消費者)。

跨營養階層的能量流動可以由林德曼食物鏈傳輸模式(Lindeman spine)^[15](圖三)的結果得知，林德曼食物鏈模式簡化複雜的食物網為線狀的食物鏈，描述各階層能量固定、儲存及流動的情形，並可由各階層流入和流出的能量流計算營養傳輸效率(trophic transfer efficiency, TE)及總系統流量(total system throughput, TST)。營養傳輸效率定義營養為各階層被捕食與輸出的能量總和與攝食能量的比值，即流入每一階層的能量可繼續留到下一階層的比例。



圖二 中觀生態池的食物網能流圖

在持久性有機污染物分析中，本實驗所使用之底棲魚類(benthic fish) 飾銜蝦虎不適使用於生物累積試驗，由於其活存情形不穩定，無法支撐維持全程暴露實驗(三十天)之觀測值，生態缸中開始進行實驗後七天內即告全數死亡。且圖四顯示 benthic fish 於七天實驗中，大多數 PAHs 呈現減少現象，體內未有污染物累積現象，其存活可能與標的污染物 (PAHs) 無關；因此本研究採用海水青鱈魚(pelagic fish)進行資料分析討論。

蓄養系統中三十天累積實驗，各種 PAHs 在豐年蝦 (zooplankton) 和青鱈魚之濃度變化趨勢，顯示第 0 天時，豐年蝦體內所含 PAH 濃度高於青鱈魚體內之 PAH 濃度，每天餵食累積到第七天，大部分 PAHs (包括 Acenaphthylene, Phenanthrene, Anthracene, Chrysene, Benz[a]-anthracene, Benzo[k]fluoranthene, Dibenzo[a,h]anthracene)在青鱈魚體內之實測濃度高於豐年蝦所含 PAHs 濃度(圖四)，暴露實驗至第三十天在青鱈魚體內之其餘 PAHs 濃度皆高於豐年蝦所含 PAHs 濃度，顯示青鱈魚對於 PAHs 具有明顯生物累積現象。而各 PAH 化合物累積程度則依其物理化學特性及青鱈魚體內不同降解、排泄與累積機制而呈現差異，值得進一步探討。本實驗中顯示餌料生物(豐年蝦)體內無累積 Fluorene、Fluoranthene 及 Dibenzo[a,h]anthracene(圖五)，故推論在青鱈魚體內之這三種 PAHs 來源為經由魚體表面或由鰓部，由水中吸附累積而來。

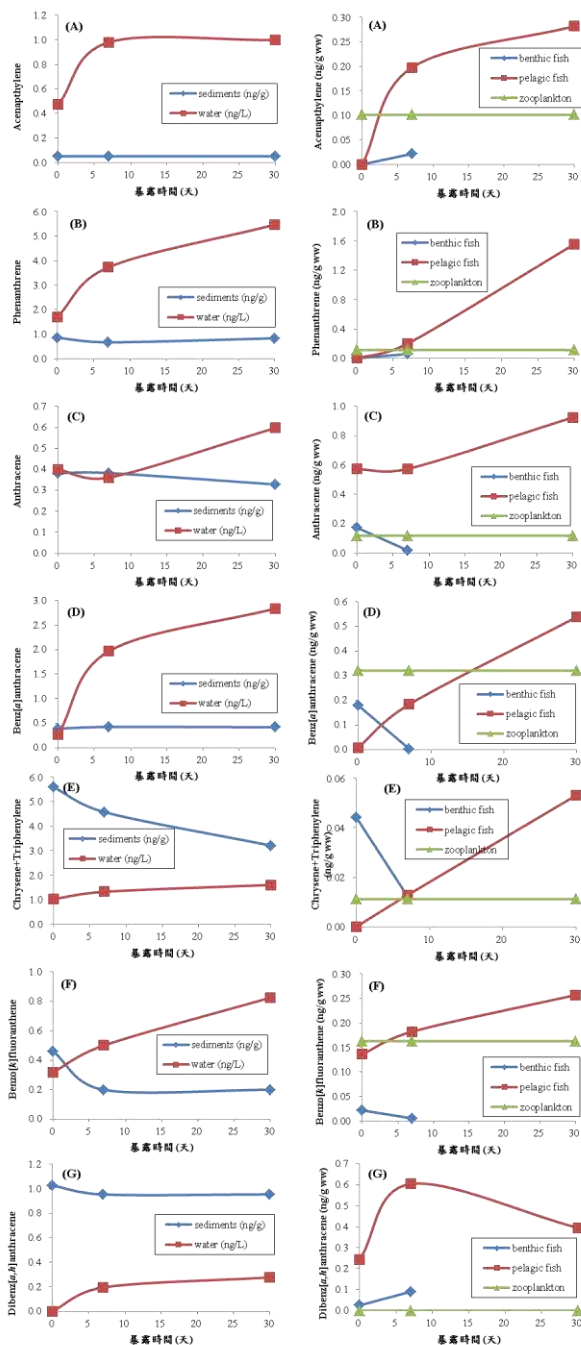
五、結論

1. 中觀生態池的林德曼食物鏈顯示生產者和碎屑在食物網中扮演重要的角色；食物網中系統流量集中在營養階層 1(99.9%)，並且有大量生產量未被利用即流入碎屑庫中。
2. 營養階層 2 的營養傳輸效率為 27.2%，應是因為營養階層 2 的豐年蝦為次級消費者的主要且唯一的食物來源，造成有高的能量傳輸效率。
3. 中觀生態缸水生生物蓄養系統應用於全底泥污染暴露試驗 (whole sediment exposure)，證實其適用於針對不同污染物依實驗目的設計不同暴露時間，分析污染物於蓄養生物體內之生物累積。
4. 由各暴露時段所收集樣品中 PAH 含量，整合其在此蓄養型生態系統中之生物累積及生物放大作用，可用於評估建立本土代表性的底泥污染物暴露劑量變化對「敏感/指標生物」及「生態風險評估指標」的潛在影響，分析底泥污染物由底泥或經表層水傳輸至食物鏈的生物累積傳遞途

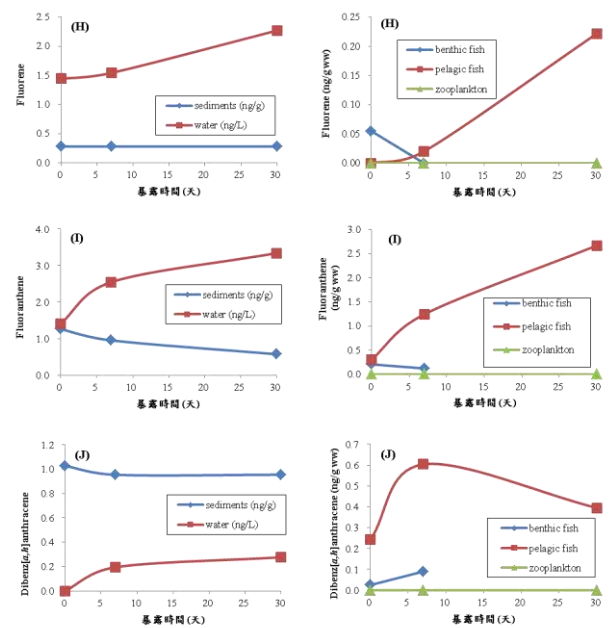
徑、理論生物累積潛勢 (TBP) 及生物放大效應。

5. 污染源設定為底泥，各污染物質在底泥與水之間的交換率受水流、水溫及生物活動干擾等環境因子影響，建議應列入於未來研究探討方向。

6. 本研究已建立畜養系統，以自然污染生物餌料取代人造飼料，更代表自然生態系統評估生物累積污染之初步模式，唯生物物種限於小型生物，建議未來規劃增加實驗生物物種(以本土生物為優先考慮)，並以多種物(增長食物鏈)並以同性質污染多物實驗，確立中觀系統可行性與精確性。



圖四 水、底泥、豐年蝦及青鱗魚於 30 天內的 PAHs 濃度及變化(一)



圖五 水、底泥、豐年蝦及青鱗魚於 30 天內的 PAHs 濃度及變化(二)

六、參考文獻

- [1]. Barron, M.G. (1990) Bioconcentration. Will water-borne organic chemicals accumulate in aquatic animals? Environmental Science & Technology. 24, 1612-1618.
- [2]. Munoz, M.J., Ramos, C., Tarazona, J. (1996) Bioaccumulation and toxicity of hexachlorobenzene in *Chlorella vulgaris* and *Daphnia magna*. Aquatic Toxicology. 35, 211-220.
- [3]. Kelly, B.C., Gobas, F.A.P.C. (2001) Bioaccumulation of persistent organic pollutants in lichen-caribou-wolf food chains of Canada's central and western Arctic. Environmental Science & Technology. 35, 325-334.
- [4]. Blais, J.M., Wilhelm, F., Kidd, K.A., Muir, D.C.G., Donald, D.B., Schindler, D.W. (2003) Concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in amphipods (*Gammarus lacustris*) along an elevation gradient in mountain lakes of western Canada. Environmental Toxicology and Chemistry. 22, 2605-2613.
- [5]. Fernandes, M.B., Sicre, M.A., Boireau, A., Tronczynski J. (1997) Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. Marine Pollution Bulletin. 34, 857-867.
- [6]. Ko, F.C. (2012) Fate, Distribution, Transport and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants in Marine Environment. 第四屆海峽兩岸海洋環境監測及預報技術研討會,

November 10-11, 2012 金門大學

- [7]. Ko, F.C. (2014) Use of PAH composition to trace the distribution and transport of terrestrial organic matters in the estuarine and coastal sediments. 2014 年國科會海洋學門/海洋科學成果發表會/台北
- [8]. Tszeng, P.H. and Ko, F.C. (2012) Concentrations and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hou-Wan coast and its tributaries. 2012 Society of Environmental Toxicology and Chemistry Asia Pacific Annual Meeting, September 24-27, 2012, in Kumamoto, Japan.
- [9]. 曾柏軒、柯風溪(2012) 持久性有機污染物 (POPs) 在保力溪四重溪及後灣海域時空分布. 2012 年國科會海洋學門/海洋科學成果發表會/高雄
- [10]. Mackay, D. and Fraser, A.(2000) Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models Environmental Pollution, Volume 110, Issue 3, Pages 375-391.
- [11]. 華仲偉、鄭金娥、陳德豪、柯風溪(2008) 以斑馬魚(*Danio rerio*)探討多溴聯苯醚在魚體之累積與代謝效應. 2008年環境荷爾蒙健康效應國際學術研討會/台北
- [12]. Ko, F.C. & Baker, J.E. (1995) Partitioning of hydrophobic organic contaminants to resuspended sediment and plankton in the Chesapeake Bay. Marine Chemistry. 49, 171-188.
- [13]. Ko, F.C., Sanford, L.P., & Baker, J.E. (2003) Internal recycling of particle reactive organic chemicals in the Chesapeake Bay water column. Marine Chemistry. 81, 163-176.
- [14]. Ko, F.C. and Baker, J.E. (2004) Loading of hydrophobic organic contaminants from Susquehanna River to Chesapeake Bay. Marine Pollution Bulletin 48, 840-851.
- [15]. Christensen, V., Pauly, D. (1992) ECOPATH II – a software for balancing steady-state ecosystem models and calculating network characteristics. Ecological Modelling 61:169-185.

質地、有機質與污染齡對底泥中菲之生物有效性影響 EFFECTS OF TEXTURE, ORGANIC CONTENT AND AGING ON PHENANTHRENE BIOAVAILABILITY IN SEDIMENT

胡慶祥* (Ching-Shyung Hwu) 黃霆晏 (Tin-Yan Huang) 賈佳蓉 (Chia-Rung Chia)

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

本研究利用固相微萃取技術(solid phase microextraction, SPME)預測菲(PA)在不同真實底泥特性下的生物有效性,探討不同底泥質地、有機質含量(SOC)以及不同污染齡(aging period)對生物有效性的影響。底泥質地方面,原生菌組生物降解速率由 $0.23 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (砂質壤土)增為 $0.52 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (粉質壤土)而添加菌組則由 $0.25 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (砂質壤土)增為 $0.66 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (粉質壤土)。SOC方面,原生菌組生物降解速率由 $0.23 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (1.3% SOC)減為 $0.08 \mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (7.6% SOC)而添加菌組則無甚差異;原生菌組生物降解量減為 35%而添加菌組則減為 41%,顯見降解終點時 PA 在底泥中的分布受到 SOC 的影響。超音波萃取實驗證實 PA 於 4 個月內在底泥中發生貯滯作用(sequestration)。無論底泥特性為何,SPME 萃取量都和生物降解量呈現高度正相關性,原生菌組的相關係數 $R^2 = 0.98$ 而添加菌組 $R^2 = 0.95$ 。

關鍵詞: 土壤及地下水、論文撰寫格式

Abstract

In this study phenanthrene (PA) was used as the model compound representing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment. Effects of various sediment textures, sediment organic contents (SOC) and aging periods of contamination on PA bioavailability were investigated. Solid phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography was employed to estimate the PA bioavailability in sediments. Results of biodegradation tests indicated that biodegradation rates increased from 0.23 (sandy loam) to 0.52 (silty loam) $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ for the indigenous and 0.25 (sandy loam) to 0.66 (silty loam) $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ for the seeded. In contrast, biodegradation rates decreased from 0.23 (1.3% SOC) to 0.08 (7.6% SOC) $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ for the indigenous while that remained similarly for the seeded. The amounts of biodegraded PA also

decreased to 35% (the indigenous) and 41% (the seeded), indicating that distributions of PA in sediments at biodegradation end points were affected by the SOC. Sequestration of PA as measured by sonication extraction was evidently occurred within 4 months in aged sediment samples. The SPME measurements correlated very well with the amount of PA degraded by indigenous (correlation coefficient, $R^2 = 0.98$) and seeded ($R^2 = 0.95$) microorganisms, respectively, in the tested sediments with the various properties.

Keywords: Solid Phase Microextraction; Bioavailability; Phenanthrene; aging

二、Introduction

Phenanthrene (PA) belongs to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) that are ubiquitous environmental contaminants arising from a variety of sources including fossil fuel combustion, oil spills and some industrial processes. PA and other high molecular mass PAHs are suggested to be either probable or possible human carcinogens (Mahadevan et al., 2005) and have been identified as priority pollutants by the US, the EC as well as Taiwan.

Subsurface PAH contamination occurs because of their adsorption to sediments and soils (Cuypers, 2001). Bioremediation has been employed to reduce the concentrations of PAHs in the contaminated sediments and soils. Bioremediation can be defined as the biotransformation by microorganisms that changes forms of or degrades contaminants, resulting in the formation of less or non-toxic components. Most microorganisms require high water activity for active metabolism (Maier et al., 2000). Thus, bioremediation would be effective when contaminants are available in water-soluble forms and are susceptible to biodegradation. The contaminants that rapidly disappear during bioremediation are characterized with good bioavailability and biodegradability. Several definitions of bioavailability have been used in

different scientific fields. We follow the definition given by Cuypers (2001), “*bioavailability is the ability of a contaminant to desorb to the aqueous phase, with the time frame of an experiment, under infinite dilution conditions.*”

In practice, many chemical methods have been developed to assess bioavailability of organic contaminants in sediments and soils. Exhaustive extractions of contaminants by strong acids, chelating agents, and solvents are commonly used. Basically, these extraction methods are not time-consuming, but still limitations may exist owing to their adverse effects of destruction/alteration/swelling on sediment/soil structure. Therefore, very often, contaminant bioavailability is overestimated because the exhaustively extracted amounts are considerably higher than that can be biodegraded by microorganisms, i.e., the bioavailable fraction.

Recently many alternative non-exhaustive (mild) extraction techniques have emerged (Kelsey et al., 1997; Mayer et al., 2000; Parkerton et al., 2000; Reid et al., 2000; Cornelissen et al., 2001; Cuypers et al., 2002; Hendriks, 2003). These non-exhaustive techniques seek to establish the partitioning of contaminants with respect to their availability. Thus, non-exhaustive extraction techniques would allow more appropriate assessment for contaminant transfer along a biodegradation pathway. Among these non-exhaustive techniques is solid phase microextraction (SPME). SPME was introduced by Arthur and Pawliszyn (1990) and has become attractive in the analysis of volatile and semi-volatile contaminants. SPME fibers are made of a fine silica fiber backbone that is coated with a thin film of organic polymer (e.g., polydimethylsiloxane (PDMS), polyacrylate (PA)) to adsorb target compounds from aqueous solutions or the headspace over condensed phases. Recently, complex hydrocarbon mixtures of toluene, o-xylene, and 4 polycyclic aromatics were tested using SPME to predict toxicity to rainbow trout (Parkerton et al., 2000). Their result indicated that the fractions extracted from aqueous samples by SPME correlated to the amounts triggered acute toxicity. In addition, the optimal conditions of SPME for extracting commercial diesel fuel from soil has been reported (Cam and Gagni, 2001), where the use of 100- μ m PDMS was recommended.

While the use of non-exhaustive techniques may be more appropriate than exhaustive extraction for contaminated sediments/soils, they may still insufficiently mimic the processes inherent to

bioavailability. A proper method to mimic bioavailability must be shown to correlate with uptake or degradation by microorganisms. It has been proposed that contaminant mass transfer, from solid phase to pore water, governs microbial bioavailability (Reid et al., 2000), in particular, the size of the rapidly desorbable fraction (Cornelissen et al., 1998). Hence, the objectives of the present study were to further validate SPME for its ability to correlate with bioavailability to microorganisms capable of degrading PA in sediment pore water. Different sediment textures, sediment organic contents (SOC) and aging periods were investigated for their effects on the PA bioremediation/bioavailability.

三、Materials and Methods

Several sediments with different properties in textures, SOC and aging were evaluated with respect to total PA, extracted PA from pore water by SPME and residual PA remaining following bioremediation assays. The amounts extracted by SPME were eventually correlated with the amounts degraded by indigenous and seeded microorganisms, respectively. Theoretical considerations as well as mathematical calculations have been described in the thesis written by Hendriks (2003). Both SPME and bioremediation experiments were conducted at 20 °C.

The original sediment was collected from an irrigation ditch in Chang Hua County, Taiwan. This sediment was air-dried for 3 d (water content < 3%, w/w) and passed through a 0.42-mm mesh sieve to remove vascular materials. The sieved sediment, hereafter referred to as the “original sediment,” was characterized as sandy loam with an organic carbon content (SOC) of 1.3% (w/w) and pH=7.7.

To investigate the effects of the sediment properties on PA bioremediation /bioavailability, the sediment texture and the SOC were amended by adding designed amounts of a silt/clay mixture and bagasse compost to the original sediment, respectively. The silt/clay mixture was made by sieving the original sediment with a 0.075-mm mesh sieve. A loam sediment was then obtained by adding the silt/clay mixture to the original with a ratio of 1 to 4 based on dry weight, and a silty loam sediment 2 to 3. The bagasse compost was sieved with a 0.42-mm mesh sieve and added to the original sediment, resulting in the sediments having SOC of 5.2 and 7.6%. All differently prepared sediments were then sterilized by 25 kGy γ -irradiation for 30 min. using a ^{60}Co source (China Biotech, Taichung, Taiwan) and stored in dark at 4 °C before use. The sterilization was done to isolate and quantify the

effects of sediment properties and aging on PA bioavailability in the absence of microbial degradation. For aging experiments, some of the sterile, original sediment was spiked with PA (described below) and air-tight sealed and stored for 4, 8, 12, and 16 months.

A stock solution of PA (Aldrich, purity > 98), 5,000 mg L⁻¹, was made by dissolving 0.2 g PA in 40-mL acetone. The sterilized sediments were spiked aseptically with the PA stock solution to a final concentration of 100 µg PA g⁻¹ sediment. The PA-spiked sediments were agitated on an end-over-end shaker for 24 h to ensure thorough mixing, then they were vacuumed to let PA transfer into the sediments, and placed in a fume hood, and acetone was allowed to evaporate. Duplicate or triplicate samples of the sediments were measured for SPME and biodegradation by seeded and indigenous microorganisms.

The “direct SPME” method was adapted from that described by Hendriks (2003). Portable field samplers with SPME fibers of 10 mm length with a 100-µm PDMS coating were purchased from Supelco (cat. no. 504823; Bellefonte, CA). The volume of the fiber coating was 0.612 µL (Supelco). After 36 h of the sediment spiking, the fiber was inserted into the sediment bottle through a syringe needle that pierced the septum. The needle was immediately withdrawn and the fiber remained in the serum bottle for a 0.5 h period in contact with the aqueous phase. The extraction was terminated by retracting the fiber through the septum.

Within 5 seconds after completion of the sampling the fibers were introduced into an injector of a gas chromatography (GC, Agilent 6890N) for thermal desorption. The fibers entered the injector through a needle that pierced the injector septum and stayed in the injector for 3-min. desorption. The GC was equipped with a flame ionization detector (FID) and a capillary column (DB-5, 30 m×0.32 mm ID×1.0 µm film thickness, J&W Scientific) was used with pure nitrogen as carrier gas at 50 psi. The temperatures of the injector and the detector were 270 and 300 °C, respectively. The oven temperature program started at 120 °C, and increased to 300 °C at a rate of 20 °C/min, and held for 4 min. Retention times of 1-methyl-Nap (as internal standard) and PA were 2.56 and 8.89 min., respectively, and the method detection limit (MDL) was 1 µg L⁻¹ (S/N>3).

The bioavailable fractions of PA in all aged, fresh, and texture-/SOC-amended and unamended sediment samples were determined by biodegradation tests using batch-wise assays conducted over a period of approx. 350 h. Either

indigenous or seeded (PA-acclimated) microorganisms adjusted to 3×10⁶ CFU g⁻¹ sediment were added to all the sediment samples. The indigenous were obtained from the original sediment following the method reported elsewhere (Nikiema et al., 2005), whilst the seeded were taken from a chemostat fed with PA. The latter were identified, consisting *Pseudomonas rhodesiae*, *Rhodococcus ruber*, and *Serratia marcescens* that are known degraders of aromatic compounds (unpublished data). The non-added served as the control. Extraction of PA residues in bioassay samples was done by sonication (sonicator 3000, Misonix) following the method NIEA 167.00C provided by Taiwan EPA (2002).

四、Results & Discussion

1. Effects of Sediment Properties on PA Degradation

The sediments differed in textures, SOC and aging time were compared for their effects on PA degradation by the indigenous or the seeded (PA-acclimated) cultures. Fig. 1 and 2 respectively represent the PA degradation in the sediments with different textures and SOC. Without significant lag periods, PA was more rapidly degraded in the seeded sediment, indicating the importance of acclimation. This was also the case for the sediments with more silt/clay (Fig. 1). Overall biodegradation rates of PA increased from 0.23 (sandy loam) to 0.52 (silty loam) µg g⁻¹ h⁻¹ for the indigenous and 0.25 (sandy loam) to 0.66 (silty loam) µg g⁻¹ h⁻¹ for the seeded. Zhang and Young (1997) reported that PA degradation was faster in sediments containing more fines. Since the initial concentrations of microorganisms were the same, the faster degradation rate observed in this study can only be attributed to the higher specific surface area of the finer particulate (Mott, 1990) instead of the higher microbial concentration prevailed in it (Hall et al., 2005).

For the indigenous sediment, PA degradation was slower when the SOC was higher (Fig. 2), the biodegradation rate decreased from 0.23 (1.3% SOC) to 0.08 (7.6% SOC) µg g⁻¹ h⁻¹. This finding suggests that more PA could have partitioned into the sediment with higher SOC. In contrast, the biodegradation rates remained similarly for the seeded, possibly due to microbial effects like bio-surfactant excretion (Jordan et al., 1999) that lessened the partition by increasing PA solubility and thus enhancing bioavailability.

The total amounts of the biodegraded PA were not significantly different in the sediments with

different textures for both the indigenous and the seeded (Fig. 1). With respect to SOC effects, however, the total amounts of the biodegraded PA in the sediment with SOC of 7.6% decreased to 35% (the indigenous) and 41% (the seeded) of the original (SOC 1.3%), indicating that distributions of PA in the sediments at biodegradation end points were strongly affected by the SOC. The big differences in the initial concentrations (Fig. 2) further suggested that PA could have portioned into bagasse compost.

Fig. 3 illustrates the final distributions of PA in the seeded sediments with different textures and SOC. Again, we can clearly see that the SOC, rather than the sediment texture, had more adverse effects on the bioavailability to microbial degradation. The huge portion (59.3%) of the non-extractable PA in the sediment with an SOC of 7.6% indicates that PA was stably retained in the sediment. In line with this, although higher SOC results in lower bioavailability, leading to poor bioremediation efficacy, addition of natural organic sorbent like bagasse compost to contaminated soils may be advantageous in reducing risks of soil contamination (Tang et al., 2007, 2008).

Regarding the aging effects, Fig. 4 shows that the sequestration of PA as measured by sonication extraction was evidently occurred within 4 months in aged sediment samples. However, the amounts extracted by sonication at 4, 8, 12 and 16 months of aging were not statistically different. It has to be noted that the SOC in the aging experiment was merely 1.3%. It is therefore reasonable to anticipate that severe sequestration could occur in the sediments with higher SOC (Cornelissen et al., 1998a; Nam et al., 1998; Chung and Alexander, 2002).

2. Estimation of PA Bioavailability by SPME

We have mentioned above that bioavailability of PA decreased with increasing of SOC and aging. No matter if the decrease of bioavailability would be beneficial to risk reduction or disadvantageous to bioremediation, it is worthwhile to estimate the bioavailability prior to commencing remedial activities or not.

Fig. 5 shows that the SPME measurements correlated very well with the amount of PA degraded by indigenous (correlation coefficient, $R^2 = 0.98$) and seeded ($R^2=0.95$) microorganisms, respectively, in sediments with the different properties. Lei et al., (2004) employed XAD-2 for the estimation of PAH bioavailability to benthic organisms and found an R^2 of 0.87. In an earlier research (Reid et al., 2000), HPCD was applied for the similar purposes where

an R^2 of 0.96 was achieved. To the best of our knowledge, however, SPME is a more convenient method with lower cost compared to XAD-2 and HPCD, respectively. The excellent results obtained in the present study demonstrate that the rapid method, SPME, can replace traditional, time-consuming biodegradation tests for predicting bioremediation efficacy and evaluating risks.

五、Conclusions

Variations of biodegradation and bioavailability were observed for the different sediments with seeded and indigenous microorganisms, respectively. Results of biodegradation tests indicated that biodegradation rate increased by the higher specific surface area of the finer sediment. Besides, the total amounts of the biodegraded PA was decreased when increasing the SOC and aging period. This finding suggests that more PA could have portioned into the SOC. The present article demonstrates that not only can SPME-measured bioavailability be used to predict the efficacy of bioremediation, but also as a good parameter in risk assessment of PA-contaminated sites.

References

- [1]. Arthur, C.L., Pawliszyn, J., 1990. Solid phase micro extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 62, 2145-2148.
- [2]. Cam, D., Gagni, S., 2001. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* 39, 481-486.
- [3]. Chung, N., Alexander, M., 2002. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere* 48, 109-115.
- [4]. Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M.M.A., van Noort, P.C.M., 1998. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 32, 966-970.
- [5]. Cornelissen, G., Rigterink, H., Hulscher, D.E.M., Vrind, B.A., van Noort, P.C.M., 2001. A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment sorbed organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 706-711.
- [6]. Cuypers, C., 2001. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. Ph.D. Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- [7]. Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W., 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46, 1235-1245.

- [8]. Hall, J.A., Mailloux, B.J., Onstott, T.C., Scheibe, T.D., Fuller, M.E., Dong, H., Deflaun, M.F., 2005. Physical versus chemical effects on bacterial and bromide transport as determined from on site sediment column pulse experiments. *J. Contam. Hydrol.* 76, 295-314.
- [9]. Hendriks, J., 2003. Possible application of solid phase micro extraction for determination of pesticide availability in sediment. Master Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- [10]. Jordan, R.N., Nichols, E.P., Cunningham, A.B., 1999. The role of surfactant sorption in promoting the bioavailability of nutrients localized at the solid-water interface. *Water Sci. Technol.* 39, 91-98.
- [11]. Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31, 214-217.
- [12]. Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Tabak, H.H., 2004. Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1786-1793.
- [13]. Mahadevan, B., Marston, C.P., Dashwood, W.M., Li, Y., Pereira, C., Baird, W.M., 2005. Effect of a standardized complex mixture derived from coal tar on the metabolic activation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in human cells in culture. *Chem. Res. Toxicol.* 18, 224-231.
- [14]. Maier, R.M., Pepper, I.L., Gerba, C.P., 2000. *Environmental Microbiology*. Academic Press, New York.
- [15]. Mayer, P., Vaes, W.H.J., Wijnker, F., Legierse, K.C.H.M., Kraaij, R.H., Tolls, J., Hermens, J.L.M., 2000. Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5177-5183.
- [16]. Mott, S.C., Groenevelt, P.H., Voroney, R.P., 1990. Biodegradation of a gas oil applied to aggregates of different sizes. *J. Environ. Qual.* 19, 257-260.
- [17]. Nam, K., Alexander, M., 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environ. Sci. Technol.* 32, 71-74.
- [18]. Nikiema, J., Bibeau, L., Lavoie, J., Brzezinski, R., Vigneux, J., Heitz, M., 2005. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chem. Eng. J.* 113, 111-117.
- [19]. Parkerton, T.F., Stone, M.A., Letinski, D.J., 2000. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction. *Toxicol. Lett.* 112, 273-282.
- [20]. Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3174-3179.
- [21]. Tang, J., Petersen, E.J., Weber, W., 2008. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications: 4. Effects on biodegradation and distribution of pyrene in soils. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1283-1289.
- [22]. Tang, J., Petersen, E.J., Huang, Q., Weber, W., 2007. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications: 3. Reducing PAH mobility and bioavailability in contaminated soil and sediment systems. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2901-2907.
- [23]. Zhang, X., Young, L.Y., 1997. Carboxylation as an initial reaction in anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by Sulfidogenic consortia. *Appl. Environ. Microb.* 63, 4759-4764.

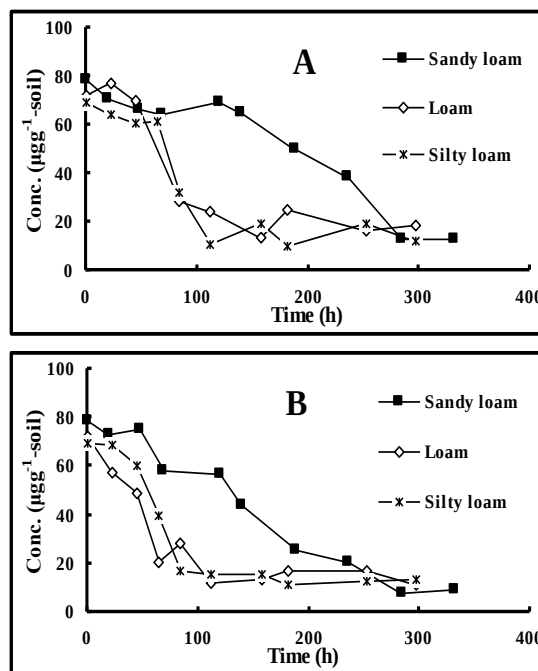


Fig. 1 Effects of sediment textures on the biodegradation of PA by (A) the indigenous and (B) the seeded microorganisms. (Sandy loam = the original).

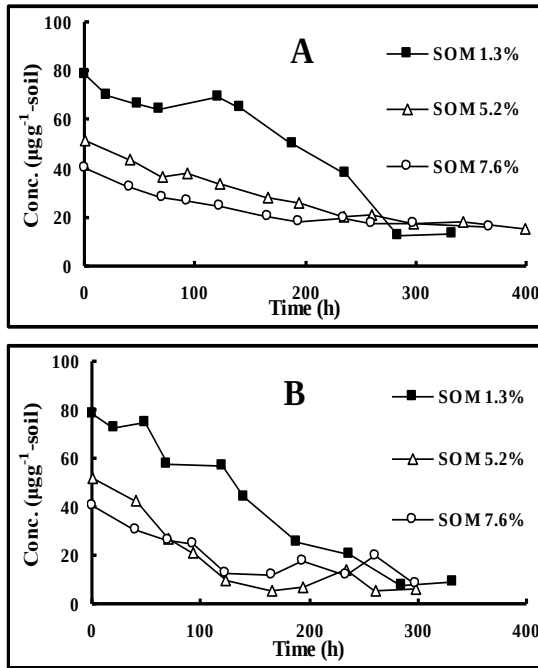


Fig. 2 Effects of SOC on the biodegradation of PA by (A) the indigenous and (B) the seeded microorganisms. (SOC 1.3% = the original).

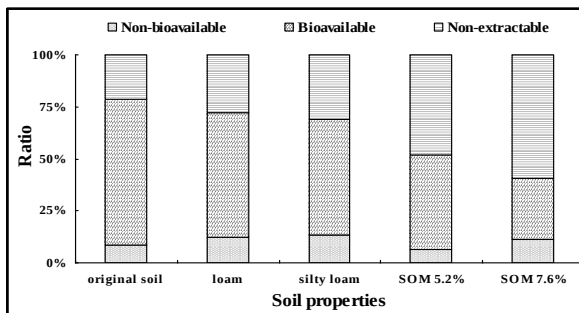


Fig. 3 Effects of sediment textures and SOC on the distribution of PA in the seeded sediments. The original sediment was characterized as a sandy loam sediment with an SOC of 1.3%. Non-bioavailable: not biodegradable but extractable by sonication; bioavailable: biodegraded; non-extractable: not extracted by sonication plus other loss.

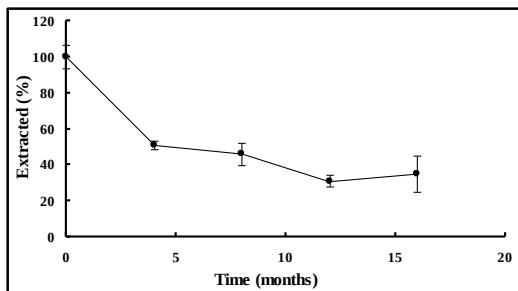


Fig. 4 Effects of aging on amounts extracted PA by sonication.

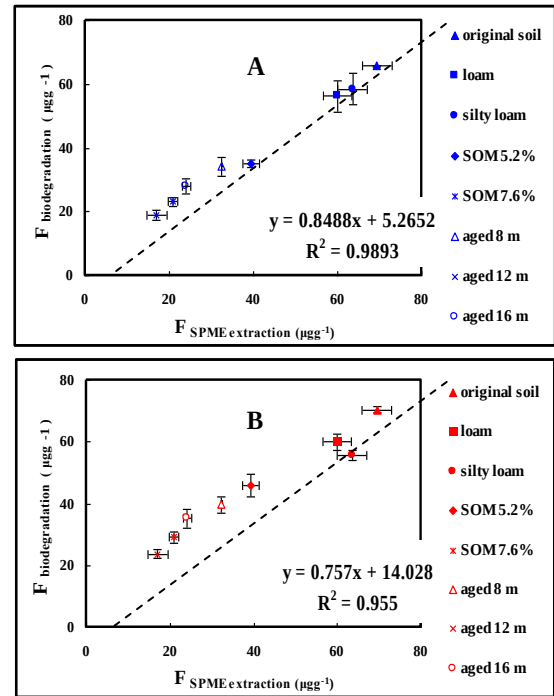


Fig. 5 Correlation between the degraded PA by (A) the indigenous and (B) the seeded microorganisms and the aqueous PA estimated by SPME. The dotted line represents a 1:1 slope. Error bars represent one standard deviation (SPME extraction, $n=3$; biodegradation, $n = 2-6$).

建置漁港底泥油品污染物生物指標篩選機制之研究 Developing a Biomarker Screening Technology to Identify the Possible Sources of Oily Pollutants in Harbor Sediments

范烝榕¹(Jheng-Rong Fan)¹ 嚴之君¹(Chih-Chun Yen) 蘇銘千¹(Ming-chien Su) 高年信^{2*}(Nien-Hsin Kao)

¹國立東華大學(National Dong Hua University)

^{2*}崑山科技大學(Kun Shan University)

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

一、中文摘要

過去十年間如美國及加拿大等相關單位提出“底泥品質準則”(SQGs, Sediment Quality Guidelines)以瞭解並保護水生生物免於化學性之污染。然我國直至100年才有正式相關之底泥標準法規,但此種法規對目前台灣污染狀況之規範仍明顯不足,所以必須再依研究結果作為類似法規之研擬基礎。然而不論國、內外相關底泥監測污染物均以常見之PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 多環芳香族碳氫化合物)與重金屬為主,對於能鑑定污染物種之生物指標(Biomarker)而且追溯至確切污染源之環境法醫鑑定程序方式並未建制並列入相關底泥法規,所以未來我國應該著重於此類研究。基於我國區域特性與東部海岸特有而且僅存、寶貴之環境品質,在整個環境改變之前必須儘速建置相關之環境基本資料庫以規劃未來趨勢。因此,本研究目的為建構相關污染物之篩選機制,延續過往之長年監測研究,於東部二個最大且為代表性之二港口亦即花蓮縣花蓮漁港與台東縣成功漁港進行現況調查,結果顯示在二個港口底泥中均發現到生物指標化合物BSs、Terpanes、Steranes,而Terpanes、Steranes因化學結構穩定,不易受風化作用影響,在油品的化學指紋鑑定上,是最為廣泛使用的生物指標之一。本研究生物指標研究結果期能提供國內其它漁港進行污染源鑑識上及提供未來我國底泥於政策規劃品質項目或進行風險評估之參考。

關鍵詞: 港口底泥、多環芳香族碳氫化合物、生物指標化合物、環境法醫

Abstract

In the past decades, several Sediment Quality Guidelines (SQGs) were popular adopted in the US and Canada to protect aquatic organisms. Basic concepts of “SQGs” are applying certain kinds of toxicology tests to evaluate the adverse effects to

certain kinds of aquatic organisms. Before year 2011, Taiwan did not have the related sediment regulations. However, a more comprehensive laws and regulations are certainly needed for those high polluted area of Taiwan. Thus, basic researches are necessary to investigate and improve the polluted situations and being adopted into new regulations in the near future. Unlike the western coast of Taiwan, harbors that are located in the eastern part are normally less polluted environment. Thus, establishing of biomarkers' environmental forensics technology is necessary for the future generation. Therefore, our research objectives are focus on the investigating the biomarkers and establish a proper environmental forensics technology for the two major harbors in this area. Two fishing harbors in the eastern coast were investigated and environmental forensics technologies were applied. The biomarker compounds in the related oil products and in the sediments were studied. The studied biomarker compounds are bicyclic sesquiterpanes (BSs), terpanes, steranes and the listed major 16 PAHs by the USEPA. A series of environmental forensics procedures were conducted and the possible biomarkers in the samples were identified and quantified. The results of normalization and application of diagnostic ratios show that there are close statistic relations among studied lubricant oils and sediment samples and confirm the sources of pollution.

Keywords: Sediment, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Biomarkers, environmental forensics

二、緣由與目的

本研究目的為依現場污染源與底泥中生物指標分析結果建構相關污染物之篩選機制,本計畫擬延續過往之長年監測研究,擬於東部二個最大且為代表性之二港口,亦即花蓮縣花蓮漁港與台東縣成功漁港(或稱新港)進行港口底泥採樣並建構環境法醫程序鑑定相關污染物之三類主要

生物指標化合物類(BSs, bicyclic sesquiterpanes, C_{14} 到 C_{16} 雙環倍半萜; terpanes, C_{18} 到 C_{36} 萜烷; steranes, C_{28} 到 C_{30} 甾烷)與美國環保署公告之 16 種代表性 PAHs 污染現況以利爾後相關港口底泥之污染物鑑定應用。目前台灣在探討石油產品的洩漏問題時，多是利用總石油碳氫化合物(Total Petroleum Hydrocarbon, TPH)、支鏈碳氫化合物，以及多環芳香烴 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)來做為關切化合物，但是洩漏至環境中的油品，將隨著時間而逐漸開始揮發、溶解，和生物降解的現象，改變其原本的成份與特性，造成污染來源辨識的困難。然而油品中的生物指標化合物(biomarker)，並不容易受到環境因素的影響，且風化前後化合物彼此間的濃度比值仍會保持一定比率，因此可以有效的鑑定出各種油品之間的差異性與關聯性。由於我國東部港口並無類似西部之眾多污染源，故瞭解當地港口底泥內之有機污染物質與其生物指標對整體生態評估有其必要，且因污染源單純化更能得到確切之成果。

三、材料與方法

在眾多的石油產品中，輕質蒸餾油為分餾塔中上端分離出來的油品，主要為汽油、航空汽油、煤油等，其碳數小於 $n-C_{15}$ 者，其中會含有少量的低分子量生物指標化合物；中質蒸餾油則為餾塔中部分離出來的油品，例如柴油，碳數是介於 $n-C_{10}$ 到 $n-C_{25}$ 之間，此範圍的生物指標包括金剛烷類(diamondoids)、雙環倍半萜(bicyclic sesquiterpanes)等；而蒸餘油是從分餾塔底部流出的油品，像是石蠟、潤滑油、瀝青、重燃料油等，碳數大於 $n-C_{20}$ 以上，蒸餘油主要存在如類萜烷(terpanes)與類固烷(steranes)等高分子量生物指標為主。各種油品的分類與溫度範圍，及生物指標整理如表 1 所示。

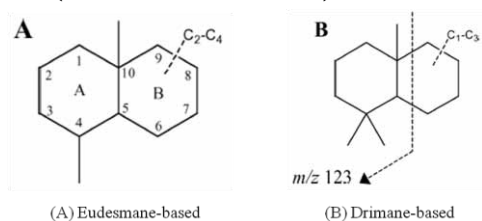
表 1 各種油品類型的基本特性與生物指標

油品類型	石油產品	碳數範圍	分餾溫度(°C)	生物指標
輕質蒸餾油	汽油、航空汽油、煤油 (Kerosene)	$< C_{15}$	$< 271^{\circ}C$	Adamantanes
中質蒸餾油	柴油、爐用燃油	$C_{10} \sim C_{25}$	$174^{\circ}C \sim 406^{\circ}C$	Adamantanes Bicyclic Sesquiterpanes
蒸餘油	石蠟、潤滑油、瀝青、重燃料油 (Bunker C Fuel)	$> C_{20}$	$> 343^{\circ}C$	Tricyclic Terpanes Pentacyclic Terpanes Steranes

資料來源：本研究自行整理

生物指標(Biomarkers)，又可稱之為生物標記，石油產品化學指紋鑑定中非常重要的碳氫化合物，其普遍存在於石油中，含量大約會是幾百

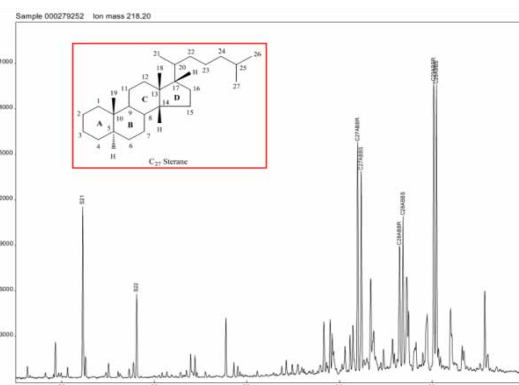
個 ppm，或是更低至 ppb 的範圍。生物指標化合物種類眾多，且化學結構也相當複雜，其主要是源自於動植物、微生物體內中的生物分子化合物所演變而成。雙環倍半萜 (Bicyclic Sesquiterpanes，以下簡稱為 BSs)像是由兩個環己烷合併，呈現出十氫化萘(decalin)之碳架構，並接有多樣的甲烷基、乙烷基，其碳數多在 $C_{14} \sim C_{16}$ 之間。目前在石油中可以發現到 eudesmane 與 drimane 兩種架構，其化學結構如圖 1 所示，其中普遍存在於石油之中的 drimane 其架構已被證實是由高分子量的生物指標(如藿烷)所演變成，也有部分是來自於微生物；而 eudesmane 架構則只會存在於特定的油品中，主要源自於一些陸域植物(Alexander et al., 1984)。



資料來源：Stout et al., 2005

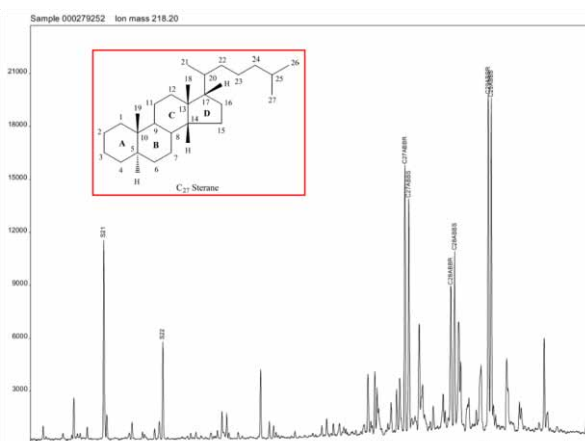
圖 1 兩種常見的 BSs 之化學結構

而在各種類型的生物指標化合物中，類萜烷(Terpanes)和類固烷(Steranes)在油品的化學指紋鑑定應用上，是最為廣泛使用的生物指標之一在各種類型的生物指標化合物中，類萜烷(Terpanes)和類固烷(Steranes)在油品的化學指紋鑑定應用上，是最為廣泛使用的生物指標之一，其化合物的碳數範圍在 C_{20} 以上，化學結構相當穩定，能夠抵抗嚴重的風化程度，而在波峰的分佈趨勢也不易受到改變。兩者生物指標主要存在於成熟的地質環境中，石油、高沸點之蒸餘油中有較高的含量，其濃度可達到數百至數千個 ppm，形成的來源包括動植物、藻類、浮游生物，以及其他微生物當中(Stout et al., 2001; Daling et al., 2002)。圖 2 為石油中類萜烷及圖 3 為石油中類固烷的層析圖譜以及其波峰的化學結構圖。



資料來源：修改自 Wang et al., 2006

圖 2 石油中類萜烷層析圖譜與化學結構



資料來源：修改自 Wang et al., 2006

圖 3 石油中類固醇層析圖譜與化學結構

依據現場調查，本計畫進行採集足以代表漁港船隻實際使用之油品進行污染源分析，包括甲種漁船用柴油 (Fishing boat fuel A, 113-F52002) 與三種潤滑油脂(圖 10:起重 CF 車用機油超優、CG4 車用機油、特級循環機油 R68)等四種，採集之油品基本資料如表 2 及表 3 所示。本研究底泥 PAHs 萃取方法是參考環境檢驗所中的底泥採樣方法(NIEA S104.31B)、自動索氏萃取法(NIEA M193.00C)、矽膠淨化法(NIEA M183.01C)、半揮發性有機物檢測方法-毛細管柱氣相層析質譜儀法(NIEA M731.01C)。

表 2 甲種漁船用燃料油品質

項目	甲種(Fuel A)
密度：Density at 15°C, g/ml	Max. Report
外觀：Appearance	Max. Dark
閃點：Flash point PM, °C	Max. 60
水分及沉澱物：Water and sediment, % (v/v)	Max. 0.1
蒸餾溫度：Distillation temperature, °C, 90% (v/v) recovered temp.	Max. 385
動力黏度：Kinematic viscosity, at 40°C, cSt	Max. 6.0
灰分：Ash, % (m/m)	Max. 0.02
含硫量：Sulfur content, % (m/m)	Max. 1.0
腐蝕性：Copper strip Corrosion, 3hr at 50°C	Max. No.1
十六烷指數：Cetane index	Max. 40
流動點：Pour point, °C	Max. 3
殘炭量：Ramsbottom carbon residue on 10% distillation residue, % (m/m)	Max. 0.4

表 3 潤滑油比較表

廠牌	國光牌		
油料名稱	超重 CF 車用機油	超優 CG4 車用機油	特級循環機油 R68
用途	供高度嚴重作業及一般作業下之柴油引擎潤滑用	用於各種車輛，工程機械之四行程柴油引擎，及渦輪增壓及機械式增壓之柴油引擎	R68 用於循環給油系統之齒輪式蒸汽透平機及單缸立式或臥式之空氣壓縮機
SAE 級數	40	15W/40	-
比重	0.8972	0.8870	0.8838
黏度	114.7	119.2	67.83
流動點	-24	-27	-12
閃火點	244	234	264
顏色	3.5	L3.0	L1.0
總酸價	2.7	-	0.19
總鹼價	11.3	9.3	-
產品編號	LB54295	LB51940	LA60343

資料來源：台灣中油股份有限公司

本實驗所使用 GCMS 為 Thermo 的 TRACE GC Ultra Gas Chromatograph 及 DSQ II Mass Spectrometer。甲種船用柴油使用 column 型號為 SUPELCO 的 SPB-1701 與 HP-5MS 來分別來測定 PAHs、BSs、Terpanes 及 Steranes 之生物指標化合物，表 4 列出各種 GCMS 的操作參數。而 MS 所使用之掃描方法為選擇性離子檢測法 (Selective Ion Monitoring, SIM)，根據要偵測的化合物不同，選用的質荷比也不相同，表 5 分別列出生物指標以及 PAHs 的 SIM 掃描方法。

表 4 GCMS 設定參數

分析項目	船用柴油 (SPB-1701)	潤滑油	底泥
Column 型號	BSs	Terpanes, Steranes	PAHs, BSs, Terpanes, Steranes
游離方法	HP-5MS, SPB-1701		
游離能量	電子撞擊游離法 (electron impact ionization, EI)		
注入口溫度	70eV		
分流/不分流	250°C		
Carrier gas	Splitless/Split (PAHs)		
Carrier gas mode	He (純度 99.999%)		
Carrier gas flow	Constant flow		
MS Transfer Line 溫度	1.0 mL/min		
Ion Source 溫度	280°C		
Sample 注入量	250°C		
	1.0 µL		

表 5 SIM 掃描方法

類別	化合物	m/z
正烷烴 (Normal-alkane)	BS1, BS2	85
	BS3, BS4, BS5	123, 179
	BS6, BS7	123, 193
	BS8, BS9	123
	BS10	123, 193
	BS10	123, 207
類萜烷 (Terpanes)		191
類固醇 (Steranes)		218
內標準品 (IS)	2-fluoro-1,1'-Biphenyl	172
	Naphthalene-d8	136
	Acenaphthene-d10	164
	Cis-Decalin	138
	17β(H), 21β(H)-Hopane	191

港口採樣計劃：

依據常年現場基線調查，本計畫採樣點位於兩港口漁船之停泊區，一般漁船之正常維修、補給、加油等整備程序均在停泊區內進行，所以這些區域為首要污染物傳佈處，故其底泥中含有之污染物極具代表性與累積性。另者停泊區內底泥疏浚不易，故於區域內邊、角落處為常年底泥累積之處。在一般航道上各港口均會定期疏浚，故一般泥量極少也無累積性污泥，故難以重力方式採泥。花蓮港與及成功港採樣位置分別如圖 5、圖 6 所示。



圖 5 花蓮港採樣點位



圖 6 成功港採樣點位

四、結果與討論

本研究各港口各個採樣點分析結果成功港、花蓮港底泥 PAHs 濃度與苯環之分析結果如圖 7 及圖 8 所示。結果顯示花蓮港底泥 PAHs 總濃度平均介於 417~656 (µg/kg)，而 HL-05 及 HL-06 兩樣點濃度高達 7,000 (µg/kg)，相較於其他樣點明顯高出 16 倍，此兩處樣點因位於港灣船舶停泊區角落處，可能因長久沒有疏濬或為疏濬無法到達之處，且漁船停泊區整備地區旁之人為活動較多，另外在採樣時有明顯的厭氣味道飄散，所以此兩處樣點底泥中的污染物極具有長久累積性及持續性特徵，因此檢測分析結果之 PAHs 濃度明顯高於其他樣點。

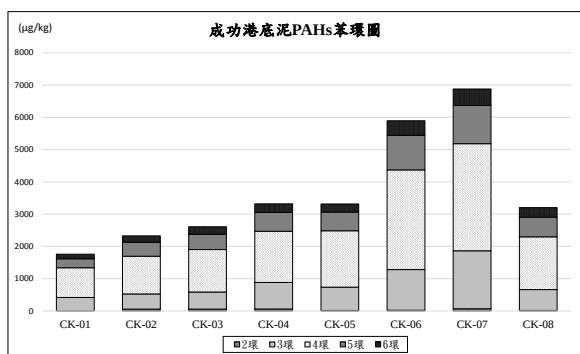
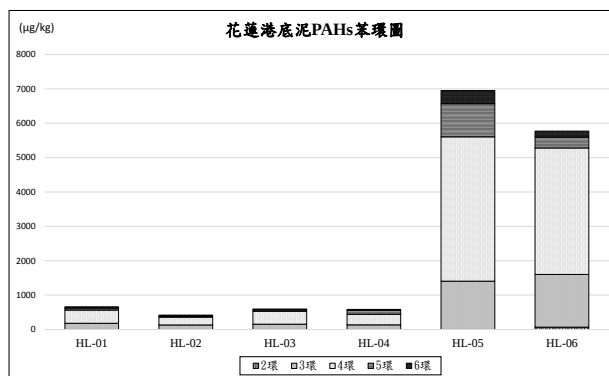


圖 7 成功港底泥中 PAHs 濃度及苯環圖



資料來源：本研究自行建立

圖 8 花蓮港底泥中 PAHs 濃度及苯環圖

應用標準品建立 Kovats retention index：

GCMS 在相同升溫模式與一樣層析管柱的條件下，每一種化合物在圖譜上層析出來的順序不會有所改變，但停留時間(RT)會因為管柱長度、載流氣體及保養前後會有些微許的變化，因此必須應用內標或正烷類做標定，與文獻做比較後也可鑑別出關切化合物之波峰。在不同類型之生物指標，會出現在特定的 n-alkane 碳數範圍中，先施打正烷類標準品後可以預先瞭解生物指標會出現的時間，之後利用鄰近正烷類的 RT 來計算未知波峰的 Kovats index，計算如公式 1 所示，做為該化合物的定性數值資料。

$$I=100 \times [n + (N-n) \times (t_{BC} - t_n) / (t_N - t_n)] \quad \text{公式 1}$$

其中：

I 表示 Kovats index；

n 表示較小正烷類之碳數；

N 表示較大正烷類之碳數；

tBC 表示生物指標之停留時間；

tn 表示較小正烷類之停留時間；

tN 表示較大正烷類之停留時間。

軟體 library search 搜尋：

GCMS 為將化合物破碎成小塊碎片，可藉由各種碎片的大小與百分比來推測是何種化合物，針對一些不明確的波峰，可以利用軟體之 library search 來尋找可能的化合物。本研生物指標定性結果辨識碳數原則為應用 Normal-alkane 之目的，並藉由計算 Kovats index 及 library search 進一步確認目標化合物質表，以提供作為本化合物之鑑識基礎，依據上述本研究鑑識底泥樣本中生物指標化合物 BSs 層析圖譜如圖 9；Terpanes 層析圖譜如圖 10 及 Steranes 層析圖譜如圖 11 所示。

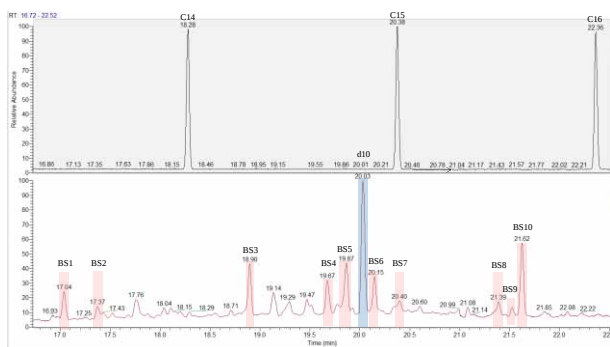


圖 9 生物指標 BSs 鑑定圖

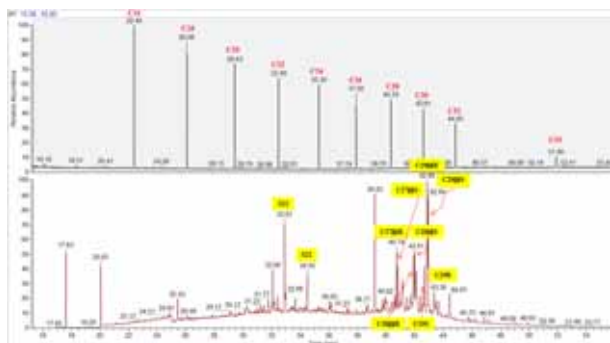
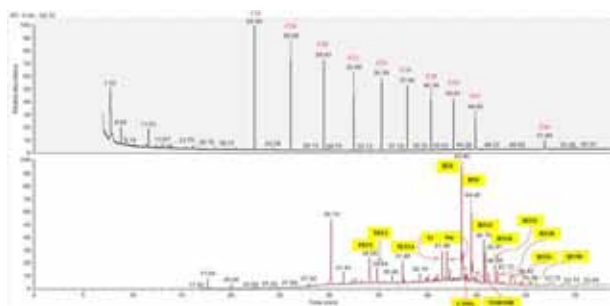


圖 10 生物指標 Terpanes 鑑定圖



資料來源：本研究自行繪製

圖 11 生物指標 Steranes 鑑定圖

本研究生物指標定量步驟

本研究採用環檢所「環境檢驗檢量線製備及查核指引(NIEA-PA103)」中所提供之感應因子校正法，先利用內標標準品來求得相對響應因子(Relative Response Factor, RRF)後，再計算出各別化合物的濃度，其計算公式如下所示

$$RRF_{BC/IS} = \frac{RF_{BC}}{RF_{IS}} = \frac{A_{BC}/C_{BC}}{A_{IS}/C_{IS}} = \frac{A_{BC} \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_{BC}} \quad \text{公式 2}$$

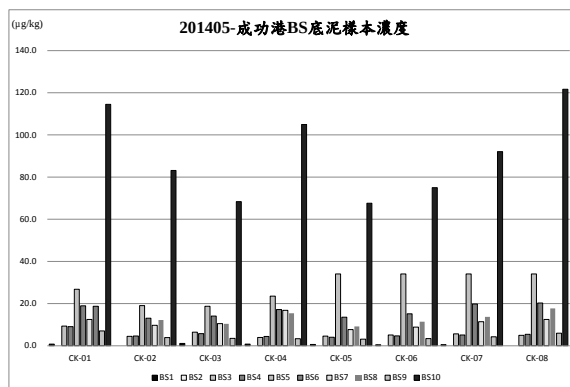
$$C_{BC} = \frac{A_{BC}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS}}{RRF_{BC/IS}} \quad \text{公式 3}$$

其中：

ABC 表示生物指標之面積；
AIS 表示內標標準品之面積；
CBC 表示生物指標之濃度；

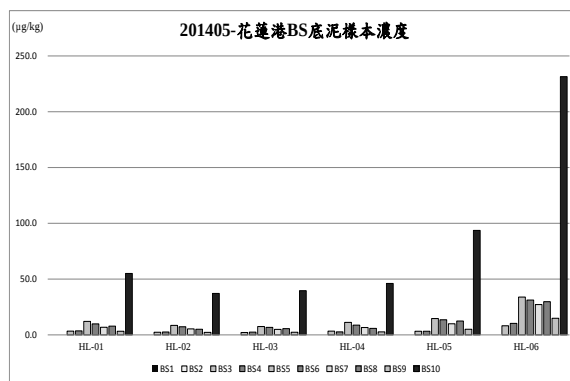
CIS 表示內標標準品之濃度；
RFBC 表示生物指標之響應因子；
RFIS 表示內標標準品之響應因子；
RRFBC/IS 表示生物指標對內標標準品之相對響應因子。

依據上述定量公式，計算甲種船用柴油與五月份成功港及花蓮港底泥 BSs 濃度分析結果如圖 12 及圖 13 所示，可看出二個港口底泥中的 BS1 與 BS2 濃度相當稀少甚至是低於檢測值，所以此兩種化合物易受風化作用影響。本研究分析五月份成功港及花蓮港 Terpanes 濃度其分析結果如圖 14 及圖 15 所示，二個港口 Terpanes 濃度中均以 H29 濃度最高、TR24 次之，Terpanes 化合物其化學結構穩定，不易受到海洋風化作用的影響，每個樣點均可以檢測出 15 個 Terpanes 化合物，而成功港其 Terpanes 濃度也高於花蓮港 Terpanes 濃度，其結果以 BSs 濃度呈現一致。本研究分析五月份成功港及花蓮港 Steranes 濃度其分析結果如圖 16 及圖 17 所示，二個港口 Steranes 濃度中均以 C29ββR 濃度最高、C29ββS 次之，Steranes 化學結構穩定，不易受到海洋風化作用的影響，每個樣點均可以檢測出 10 個 Steranes 化合物，而成功港其 Steranes 濃度也高於花蓮港 Steranes 濃度，其結果與 BSs、Terpanes 濃度均呈現一致。



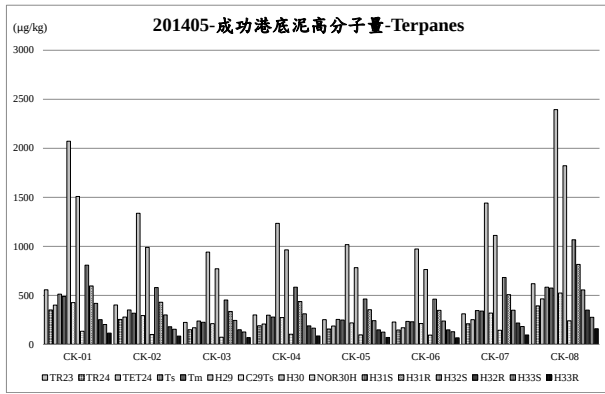
資料來源：本研究自行繪製

圖 12 成功港底泥中之 BSs 濃度



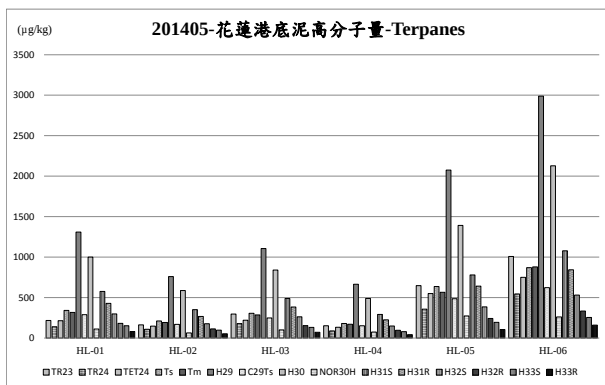
資料來源：本研究自行繪製

圖 13 花蓮港底泥中之 BSs 濃度



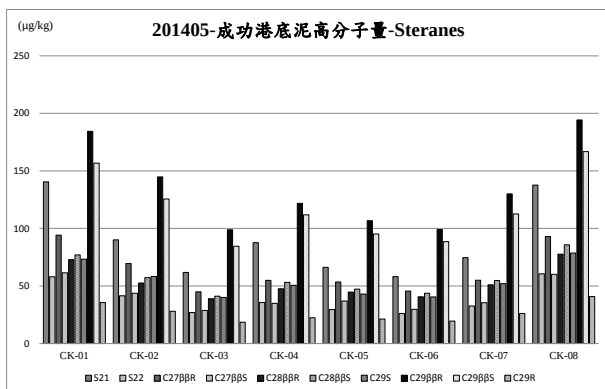
資料來源：本研究自行繪製

圖 14 成功港底泥中之 Terpanes 濃度



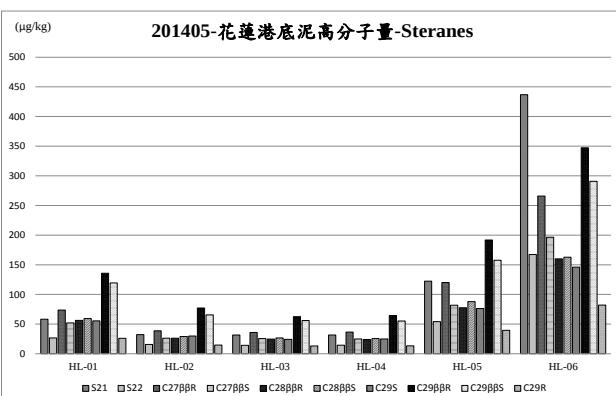
資料來源：本研究自行繪製

圖 15 花蓮港底泥中之 Terpanes 濃度



資料來源：本研究自行繪製

圖 16 成功港底泥中之 Steranes 濃度



資料來源：本研究自行繪製

圖 17 花蓮港底泥中之 Steranes 濃度

五、結論

港口底泥環境中污染物相當複雜，無法分離出各個特定污染源，本研究應用標準化 (Normalization) 原則，以建置 16 種特徵比值來進一步探討原生污染油品與底泥環境中檢測到生物指標化合物之關聯性。再與三種潤滑油 CF、CG4、R68 標準化做比較，其結果顯示，港口底泥高分子量生物指標化合物其濃度百分率與原生潤滑油 CF、CG4、R68 濃度百分率其分佈趨勢相似。另外潤滑油 CF、CG4、R6 生物指標濃度因有不同標準化的區別，潤滑油比例由高至低排序為 CF>R68>CG4，可利用潤滑油不同分佈百分率區別彼此間的差異性，可更容易辨識不同的污染來源。綜合以上結果與討論，因港口底泥環境中污染物相當複雜，利用標準化原則及特徵比值來辨染源鑑識研究工作之基礎，及提供我國底泥相關法規規劃品質項目或進行風險評估之參考。

六、參考文獻(例)

- [1]. Alexander, R., et al. (1984). "Identification of some bicyclic alkanes in petroleum." *Organic geochemistry* 6: 63-72.
- [2]. Alimi, H., et al. (2003). "Fingerprinting of hydrocarbon fuel contaminants: Literature review." *Environmental Forensics* 4(1): 25-38.
- [3]. Bjørgesæter, A. and J. S. Gray (2008). "Setting sediment quality guidelines: a simple yet effective method." *Marine pollution bulletin* 57(6): 221-235.
- [4]. Burton Jr, G. A. (2002). "Sediment quality criteria in use around the world." *Limnology* 3(2): 65-76.
- [5]. Chandru, K., et al. (2008). "Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar-balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia." *Marine pollution bulletin* 56(5): 950-962.
- [6]. Daling, P. S., et al. (2002). "Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting." *Environmental Forensics* 3(3-4): 263-278.
- [7]. 宋明一、劉文堯、范康登，環境法醫技術應用於土壤及地下水污染源鑑定及案例初探，台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊，第二十六期。
- [8]. 吳素瑩，2009。海域油污染生物指標檢測技術建立，行政院環境保護署委託研究。
- [9]. 阮國棟、顏春蘭、蘇國澤等人，2010。環境鑑識科學及其應用：回顧與展望，環境檢驗所第 3 次技術路徑規劃論壇。
- [10]. 高年信、蘇銘千，2013。「北埔油庫污染場

址風險評估準則之規劃期末報告」，台灣中油公司東區營業處。

- [11]. 莊宏仁，2008。「花蓮港與成功港水體及底泥油品有機物污染分佈之研究」，碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所。
- [12]. 張書榮，2012。「港區底泥內多環芳香烴(PAHs)生態風險評估探討」碩士論文，崑山科技大學環境工程研究所。
- [13]. 黃德坤、陳大麟、林舜隆等人，2004。環境法醫技術應用在油污染源之鑑定，工業污染防治，第 91 期。
- [14]. 陸瑩，2002。永續發展與國際環保合作-環境法醫技術應用研究分析計畫，行政院環境保護署委託研究。
- [15]. 蘇銘千、吳海音及高年信，2008 - 2010。「和平工業區專用港陸域及海域生態環境監測與管理計畫期末報告」。

鄰苯二甲酸酯塑化劑污染底泥之快速檢測與模場試驗 Rapid detection and remediation of phthalate ester-contaminated river sediments

張書奇 Shu-Chi Chang^{1*} 陳鴻偉 Hong-Wei Chen¹ 羅雲松 Yun-Sung Luo¹ 江蓬鈺 Peng-Yu Chiang¹
陳姿文 Tzu-Wen Chen¹ 余光昌 Kuang-Chung Yu² 蔡利局 Li-Chu Tsai² 張譽鐘 Yu-Chung Chang³

¹ 國立中興大學環境工程學系 Department of Environmental Engineering, National Chung Hsing University, Taichung 40227, Taiwan

² 嘉南藥理大學環境工程與科學系 Department of Environmental Engineering and Science, Chia Nan University of Pharmacy & 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，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，一旦遭受難分解之有機物污染，污染物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。其中，塑化劑鄰苯二甲酸酯 (phthalate esters, PAs) 為近年來底泥中常見之有機污染物，PAs 通常用途為塑化劑，可增加塑膠製品之撓曲程度與黏性等，但具有相當之毒性，因添加方式為物理性加入，並未形成化學鍵結，於使用時可陸續釋放至空氣、土壤與水體中。我國目前毒性化學物質管理法所管制 PAs 即達到 26 種之多，其中使用量最大的當屬 di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)，目前台灣居家空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高，土壤、底泥與魚體中 DEHP 濃度與世界各國比較均偏高。以我國二仁溪為例，底泥中 DEHP 濃度在 2005 年之最高測值為 26.2 mg/kg (乾重) 為當年所有檢測河川底泥中之最高者，已經超過法規之上限值 19.7 mg/kg (乾重)，有進行整治技術研發之必要。並且鑒於底泥中 PAs 之檢測分析標準方法曠日廢時，並且面臨整治效果驗證之困難性。先期之二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析結果顯示，4 種受法規規範之 PAs 有 2 種平均濃度已經超過底泥品質指標上限值。第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案，但在 DEHP 為主要污染物且為風化型態時應謹慎使用；未進行積極整治

與源頭管理，PAs 塑化劑在二仁溪底泥中濃度可能會繼續升高。表面增強拉曼光譜用奈米金銀薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之方法偵測極限。

關鍵詞：底泥、模場試驗、鄰苯二甲酸酯、拉曼散射、奈米金、奈米銀

Abstract

River sediments play an imperative role in ecosystems, such as self-cleaning capacity, planktonic habitat, and benthic organismal habitat. Once contaminated by recalcitrant organic pollutants, the contaminant may enter human body or other organisms through food chains resulting adverse health effects and detriment of ecosystems. Taking Er-Ren River as an example, according to the literatures, its sediment is heavily polluted phthalates (PAs). Among them, the concentration of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is above the regulated standard. However, a cost-effective in-situ remediation technology does not exist yet. In the lab, the half-lives of the four regulated PAs under aerobic conditions are less than 1 month but much longer under anaerobic conditions, which is the prevailing condition in river sediments. For example, the half-life of DEHP in sediment is as long as 347 days. Since sediment is the ultimate accumulation environmental media of PAs, successful remediation of PAs in sediments will substantially cut down the mass of PAs in our surroundings and contribute greatly to the health of human. This study is aimed to remove PAs in river sediment by implementing a pilot study at the Er-Ren River in the southern Taiwan. To meet the demand of rapid detection and

quantification of DEHP in river sediment, surface-enhanced Raman scattering (SERS) is employed. The results indicate that the current PA concentrations in Er-Ren River sediment exceeds the historical values indicating the river may be polluted more heavily in recent years. Result on pilot study showed that engineering intervention may be better than natural recovery and emulsion-recovery operation yielded the best result. If DEHP is the predominant contaminant and weathered, engineering intervention should be assessed before implementation. Method of detection limit of SERS can reach down to 6.67 mg/L in solvent extract of DEHP which could be interpreted as 0.67 mg/kg in sediment. This result indicated that SERS is probably feasible on rapid detection of DEHP in river sediments. It is recommended that PA concentrations in Er-Ren river sediment should be monitored and the health risk should be assessed in the near future.

Keywords: Sediment; Pilot study; Phthalates; Raman scattering; Nanogold; Nanosilver

二、緣由與目的

河川底泥在生態系中扮演重要功能，一旦遭受難分解有機物污染，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。鄰苯二甲酸酯類塑化劑 (phthalate esters, PAs) 近年來也在底泥中屢屢檢出，且濃度偏高(田倩蓉 et al., 2009)。PAs 之種類至少有 20 種以上 (Staples et al., 1998)，我國目前毒性化學物質所管制 PAs 即達到 26 種之多。其中使用量最大的當屬 di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)，且因台灣地窄人稠、使用塑化製品程度高以及不肖商人將塑化劑違法替代食品用起雲劑等原因(Lu, 2011; Yen et al., 2011; Yang et al., 2013)，使國人暴露於高濃度之塑化劑環境中，導致居家空氣中塵粒之塑化劑濃度為全球最高(李俊璋, 2010)，土壤、底泥與魚體中 DEHP 濃度與世界各國比較均偏高 1，依據目前全球相關研究顯示，PAs 在環境中之持久性以 DEHP 最高(Cousins et al., 2003)，在人體中之累積則似乎以較為短鏈之以 di-n-butyl phthalate (DBP) 較高(Cahill et al., 2003)。我國早在 1999 年即已經將 DEHP 列入毒性化學物質公告清單中，並於 2012 年 1 月將 DEHP、dibutyl phthalate (DBP)、benzyl butyl phthalate (BBP) 及 diethyl phthalate (DEP) 共 4 種 PAs 列入「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管制物質。以我國二仁溪為例，底泥中 DEHP 濃度於 2005 年之測值為 26.2 mg/kg (乾重) 為當年所有檢測河川底泥中之最高；2009 年測值為 20.6 mg/kg (乾

重)，為當年所有檢測河川底泥中測值之次高，顯示二仁溪底泥中 DEHP 含量於全國底泥中均屬名列前茅(田倩蓉 et al., 2009)，同時其平均測值有逐年升高之趨勢，本實驗室 2013 年於二仁溪採樣之底泥測值則介於 10.9 至 249.3 mg/kg (乾重) 之間，均已經超過「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之上限值 19.7 mg/kg (乾重)，實有進行進一步生態健康風險評估或整治之必要。

整治底泥污染有數種工法，目前國際間最盛行之方法不外乎浚漂法、挖出掩埋、挖出處理後掩埋、水中封閉掩埋、深海棄置、自然回復 (natural recovery)、現址加蓋 (capping)、活性碳吸附與生物復育 (bioremediation) (Adriaens et al., 2006)。浚漂法與挖出法耗費鉅資且容易造成污染底泥再懸浮而擴大污染面積；復以我國河川之坡陡流急、河道狹小且有疏洪要求以及近海漁場重要性，水中封閉掩埋、深海棄置、加蓋處理與活性碳吸附均不適合，只有自然回復與生物復育較為可行。生物復育又可分為植生復育 (phytoremediation) 與現址生物整治 (in-situ bioremediation)。因植生復育僅能以河岸及淺灘地為限，無法有效降低河道中底泥之污染，現址生物整治為較全面性之整治工法。其他常應用於土壤與地下水之物理化學方法較未被應用，其可能之原因為一般所使用之藥劑或是吸附材均需在水相中進行，針對固著於固相之污染物不易進行且極容易河水所稀釋而無法達到預期效果，除非有一項技術可以有效地藉由污染物本身之物理化學特性加以應用先大量減少其質量，再將剩餘少數污染濃度由現地微生物進行生物分解而降低。

底泥整治之結果驗證必須倚賴最終之採樣分結果決定，但因為底泥之非均質性與污染物特性，可導致採樣分析結果無法定論、曠日廢時且不確定性增高。因此，本計畫將引入目前針對環境介質中低濃度污染物之快速檢測技術-表面增強拉曼光譜 (surface-enhanced Raman scattering, SERS)) 技術進行底泥中 PAs 之快速檢測。

因此，本研究提出以本計畫提出藉由 PAs 塑化劑具有較高之 Kow 之特性，提供一乳化液之油相與相對較高之比表面積，在單位油質量之碰撞接觸下，將底泥中之 PAs 重新分布於所提供之油相中，再將此油相與水相分離回收去除之。但因應 PAs 均無法作為有效之墊子接受者，故也針對乳化液回收後以間歇式曝氣方式進行生物降解之可行性，以及將厭氧與好氧結合之可行性進行探討。此外，本研究也針對 PAs 進行 SERS 之可行性進行探討。

三、材料與方法

3.1 場址說明

二仁溪全長約 65.18 公里，流域面積達 350.4 平方公里，由於河道迂迴，故在台灣主要河川中是屬於緩降河川，坡度較為平緩。二仁溪之上游為著名之月世界，流域上游集水區以第三紀上新世之古亭坑泥岩為主。每逢大雨，大量砂粒與沙礫被沖蝕帶入河川並沖刷至下游，其沖蝕程度為全國河川之冠。二仁溪底泥中尚有許多污染物未經有效鑑定。二仁溪支流三爺溪流域工廠及人口密集，流域所經之地有八個污染區塊，亦即大灣工業區、太子工業區、乙甲工業區、太乙工業區、仁德區工廠聚落、新田工業區、保安工業區、嘉南藥理科技大學旁工廠聚落。主要污染源為電鍍業與金屬表面處理業之廢水，次要污染源為皮革業、印染業、水洗業、酸洗業之工業廢水；另外生活污水部分粗估約有十萬人口之生活污水也排入三爺溪。其重金屬污染據稱是全台最嚴重者。其中三爺溪之河水長年都處在微氧或是無氧狀態下，二仁溪河水則多半在 3.0 mg/L 以下，pH 值以三爺溪較低，約在 7.5-7.8 之間，二層行橋位於匯流處之二仁溪上游，其 pH 約在 7.5-8.5 之間，較三爺溪河水稍高；河水導電度因處於感潮河段均相當高，換算鹽度約在 30-50% 左右之海水濃度。三爺溪永寧橋下游至匯流處之底泥較少砂土顆粒與黏土顆粒者，其中黏土顆粒最高者為南茆橋一帶，其次為三爺溪與二仁溪匯流處（如圖 1 所示），南茆橋上游北側接近岸旁，該處為明顯之砂土與黏土質之土壤。

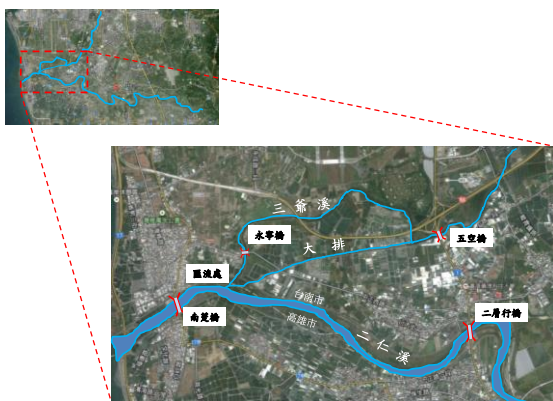


圖 1 二仁溪與三爺溪主要流域圖(摘錄自 Google.com 並加以標示)

3.2 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、南茆橋上游與南茆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 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。

3.3 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試驗已經完成絕大部分，本研究僅針對必須擴增與維護部分進行補強。

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 (NR)、單純厭氧 (ANA)、單純好氧 (AE) 以及厭氧好氧循環 (ANA-AE) 方式進行。此外，本研究之模場試驗分為 2 次進行，由於分析時之干擾過大，故進行第 2 次試驗。為釐清是否外加污染物較易分解而現地污染物未必能如新加入之污染物之情況，故也在現場設置三種背景進行試驗，即背景自然回復、背景厭氧 (即背景 ANA)、背景好氧 (即背景 AE) 三組，其差異就在於背景三組均無外加之 PAs，僅針對目前底泥中已經存在之 PA 進行與類似之操作(即自然回復、厭氧以及好氧等三方式)自然回復組將不進行任何干預，僅監測其各項環境參數與污染物濃度；其他三組屬於生物刺激試驗組則是加入奈米乳化液或曝氣及加入必要之氮、磷及其他營養份，以刺激現地之微生物進行生物分解反應。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，僅進行間歇式曝氣。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，注入後並進行緩慢攪

拌，充分混合後靜置 1 天以上才開始進流河水以避免流失。第一次試驗 G2 與 G3 均只有 1 槽，地 2 次試驗則改為 2 槽，以增加統計上之意義。

表 1 本計畫模場試驗組別

代號	組別	W/F*	槽	PAAs	乳化液	曝氣
G1	背景	W	1			
	NR	W	2			
G2	背景	W	3		X	
	ANA	W	(4)		X	
G3	背景	W	4(5)			X
	AE	W	(6)			X
G4	NR	F	5(7)	X		
		F	6(8)	X		
G5	ANA	F	7(9)	X	X	
		F	8(10)	X	X	
G6	AE	F	9(11)	X		X
		F	10(12)	X		X
G7	ANA-AE	F	11(13)	X	X	
		F	12(14)	X	X	

*：W=weathered，只有原本存在於底泥中之 PAAs。F=fresh，除原本存在於底泥中之 PAAs 外，再添加 PAAs 至目標濃度。
()中數字係指第二次模場試驗之槽編號。

3.4 採樣與檢測分析

因為 PAAs 在底泥中降解率相當快，故於試驗剛開始前與開始後每日進行一次採樣，至第三日一後改為每周採樣，三周後改為每月採樣。樣品進行 DEHP、BBP、DEP 與 DBP 檢測分析。平日固定量測試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、DEHP、BBP、DEP 與 DBP 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，定期針對七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 PAAs 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，樣品萃取溶劑為正己烷：丙酮混合溶劑（80:20, v/v），萃取溫度為 100°C，靜態萃取 10 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。經過濃硫酸、中性氧化鋁與矽酸美矽膠管柱化後，再次進行減壓濃縮定量後注入 GC-ECD（PerkinElmer Clarus580）分析 PAAs 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-5(15 m×0.15 mm I.D. with film thickness of 0.1 µm)，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 250°C，烘箱升溫程序為初始溫度 100°C 維持 0.5 分鐘，接著以每分鐘 5°C 之升溫速率升溫至末溫 275°C 維持 5 分鐘，氣體流速為每分鐘 3.0 mL。

3.5 SERS 技術建立

此部分之實驗將分為三部分，一為微流體晶片製造、一為奈米金銀薄膜製作、一為 SERS 訊號擷取。

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基矽氧烷（Polydimethylsiloxane, PDMS）作為製作晶片之材料，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)。

3.5.2 奈米金薄膜基板製作：使用之化學物質除乙醇(C₂H₅OH, #9229-03, J.T.Baker, Center Valley, PA, U.S.A.)外，其餘均購自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)，四氯金酸(HAuCl₄·4H₂O, CAT#16903-35-8)；3-氨基丙基三甲氧基矽烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTMS, CAT#919-30-2)；硝酸銀(AgNO₃, CAT#209139)。SERS 基材的製備簡述如下。首先須準備乾淨矽基板，以鑽石刀切割約略 1 cm² 大小，順晶格向 (1,1,1) 切面斷裂，然後以去離子水沖洗後浸泡並超音波震洗 20 min，重複五次。再依序以乙醇，丙酮，乙

醇分別清洗後，再以去離子水清洗，用氮氣吹乾後，以烘箱烘乾。然後將基板泡入雙氧水 30%與硫酸混合液中加熱 1 小時，再以超純水清洗後，用氮氣吹乾基，以氧氣電漿機進行改質壓力為 0.5 Torr 下處理，以 10% APTMS/乙醇溶液浸泡 8 小時，然後取出以氮氣吹乾並與膠體溶液接觸後馬上離心使用。奈米金膠體制被製備方法簡述如下：取 3%四氯金酸溶於 1.35mL，加入 450 mL 將 0.5 g 檸檬酸鈉溶解於 22.5 mL，將磁石攪拌加熱至膠體由黃色轉為紅色。將 0.5 mM MUA/乙醇溶液進行修飾兩天，再以離心機進行濃縮，使用前調整 pH 值至 4.5 混和 1:1 (v/v)。成膜法是將事先準備表面吸附有 APTMS 的矽基板放入高速離心管內，金膠體放入高速離心 12000 rpm 20 min 後以氮氣槍吹乾，完成後基板固定存於培養皿內阻絕污染備用。

3.5.3 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)。奈米金銀薄膜則採用完成之奈米銀與奈米金薄膜以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 進行觀察與攝影，三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統 (3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer, Tokyo Instruments, Inc., Tokyo, Japan)，使用雷射激發光源為 633 nm，雷射強度為 0.004 mW 之能量，積分時間 30 秒。

四、結果與討論

初期現地底泥採樣分析結果：由於整體二仁溪底泥中之 PAs 塑化劑濃度並不高，二層行橋卻有最高之 DBP 與 DEP 濃度，且其濃度高出 1 至 2 個數量級，頗令人意外。最上游崇德橋也已經有塑化劑之污染且超出下限值，六種塑化劑中僅 DMP 未檢出，可見二仁溪上游底泥中並非完全未受污染。三爺溪之底泥則以五空橋較永寧橋高出甚多，除 DBP 外，其他均高出約 10 倍以上。由於塑化劑中除 DEHP 之半生期較長之外，其餘之降解速率均相當快，所以從底泥污染程度可部分反映其上游相對污染程度。因此，二仁溪中可能以石安橋至二層行橋間之塑化劑污染程度較高；

三爺溪則以五空橋以上之上游塑化劑污染程度較為嚴重。五空橋 DEHP 之測值為 118.2 mg/kg，已經達下限值之 60 倍與上限值之 6 倍，顯示在未有有效控制源頭之情況下，有必要進行環境生態影響與人體健康風險評估。

第一次模場試驗結果：其中以進行乳化液添加之第 3、7、8、11 與 12 槽降解較為明顯，其原因為這些槽池在第 0 天與第 3 天採樣期間有進行乳化液回收所致。綜觀所有 PAs 去除情形，可發現以乳化液回收後進行厭氧分解之第 7 與 8 槽最為穩定且在所有之 PAs 均有明顯降低濃度之情形。較令人意外的是以背景濃度直接進行乳化液回收之第 3 槽，似乎原本已經存在於底泥中之 PAs 較難進行有效回收，僅有濃度原本即偏高之 DBP 才有較佳之去除結果。由圖 2 可見到有進行回收之組別之去除率普遍優於後來之生物降解部分，DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之回收去除率對降解去除率之比率分別為 3.08、2.19、1.76 與 1.54 倍，此趨勢也顯示 DEHP 對於乳化液回收之相對可行性高於其他三組，此與原計畫預期結果相符，即 DEHP 之 Kow 值相對較高，故預期以乳化液回收之效果也相對較佳。針對不同之處理條件

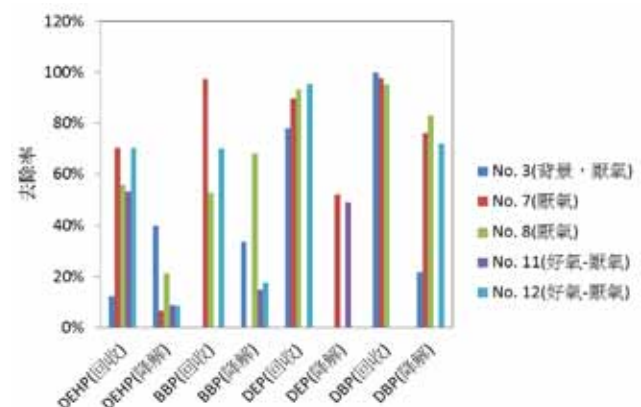


圖 2 第 1 次模場試驗 PAs 於不同條件下之去除率

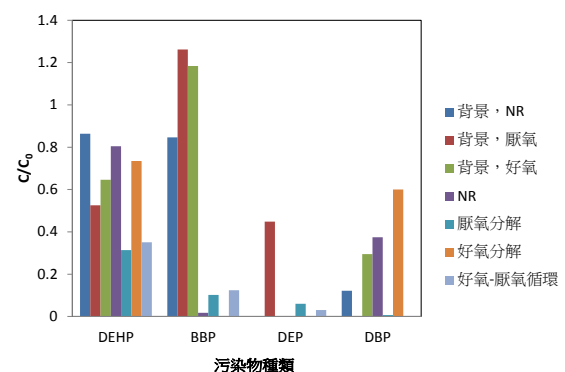


圖 3 第 1 次模場試驗 PAs 於不同條件下降解情形比較

下之濃度降低效果比較，可將數據整理如圖 3 所示，由此圖可見 DEHP 在有進行乳化液回收之組別（厭氧分解組與耗氧-厭氧循環組）有較佳之效果；對 BBP 而言，也是同樣是背景 BBP 較能移除，外加 BBP 均可在短時間內有效移除；對 DEP 而言，則似乎因為非常容易分解或是回收而濃度急遽下降；對 DBP 而言，則是工程干預似乎並無太大助益，但厭氧分解似乎較好氧分解明顯較佳。整體而言，工程干預仍是較佳選擇，且有進行乳化液回收者尤佳。

第二次模場試驗結果：比較 DEHP、BBP、DEP、DBP 之對照組乳化液回收可發現除了 BBP 之乳化液回收率顯著較另兩組添加後回收者高之外（由於添加厭氧分解與添加厭氧-好氧在回收階段並無區別，故可併入一組進行統計分析），其他三種 PAs 均顯著較差，尤其是 DBP 之背景厭氧僅有 3% 回收率，此與第一階段試驗結果（100%）有非常顯著之差別，唯一較可能之解釋為第一階段之 DBP 平均濃度高達 50 mg/kg 以上，故相對較容易回收；而在第二階段之 DBP 在底泥中之背景濃度僅有 0.330 ± 0.093 mg/kg。由於第二階段之所有 PAs 之外加濃度均在背景濃度約 10 倍以上，故背景之回收與添加污染物之回收差異相對較容易觀察，由圖 4 除可比較背景較難回收之外，針對不同 PAs 濃度大約 DEHP:BBP:DEP:DBP = 67.1:1.0:1.2:4.0 之比例下，回收難易度為 BBP >> DEP $\approx$ DEHP > DBP；而就添加後 DEHP:BBP:DEP:DBP = 5:1:1:1 之情況下，其回收率除了 DEHP 顯著優於 DBP 之外，其餘均無顯著差異。

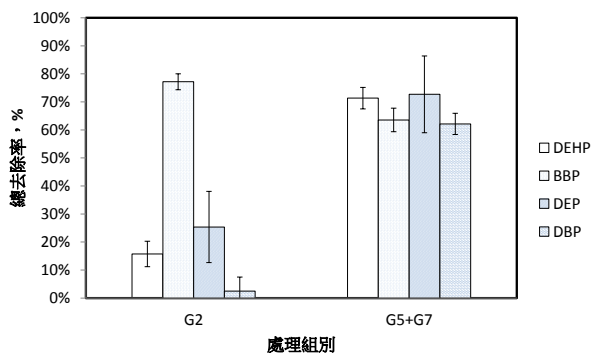


圖 4 第二階段模場試驗 PAs 經乳化液回收之去除率比較，誤差線 (Error Bars) 為信賴區間 95% (Confidence interval 95%)

若將總去除率作圖則得圖 5 所示，其中 DEP 與 DBP 有部分組別無資料顯示是因為最終濃度有高於初始濃度之情況，故無法定義其總去除率，由此圖可輕易得知，添加污染物組別之總去除率

大都高於背景污染物之組別，而就有添加污染物之組別而言，總去除率由優至劣之排列為 DEP $\approx$ BBP > DBP > DEHP；而就背景污染物而言，BBP 可能優於 DEHP，但 DBP 與 DEP 則無定論，因為此兩者有部分背景組別之最終濃度均高出初始濃度，應是因為由河水流入試驗槽池中的 DBP 與 DEP 進入底泥中之總質量超出底泥中微生物與相關程序所能移除之質量，所亦即使其半生期並不長，仍有在底泥中累積之情形，推論 DBP 在二仁溪底泥中之累積情況可能是四者之中最嚴重者，其次是 DEP。將所有資料嘗試以一階動力方程式進行其嘗試推估與半生期。所有背景對照組之 R^2 均相當小，顯示其主要降解行為並非一階動力方程式所能描述，即生物降解可能不是主要降解機制。所有添加污染物之組別除了 BBP 之外，大致均符合一階動力方程式，其中尤以 DEHP 之相關係數最高。由於部分相關係數並不高，也曾嘗試以零階或是二階動力方程式模擬，除了 DBP 之添加厭氧、添加好氧與添加厭氧-好氧的三個組別（共 6 槽）在二階動力方程式有明顯較佳之 R^2 之外，其餘並無明顯較佳，推論就 DBP 之添加污染物之槽池而言，可能生物降解或其他一階反應並非其速率決定步驟。

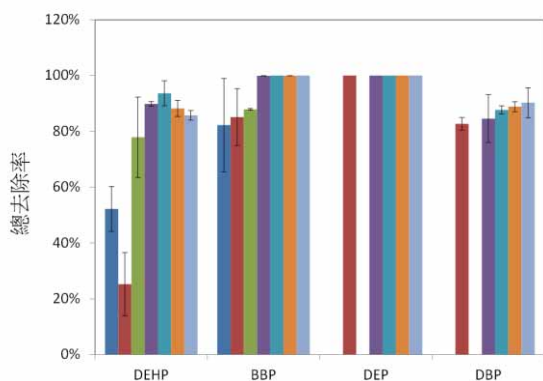


圖 5 第二次模場試驗 PAs 總去除率比較，DEP 與 DBP 有部分組別無資料顯示是因為最終濃度有高於初始濃度之情況

以添加自然復育組之結果與其比較，即 DEHP、BBP、DEP 與 DBP 之半生期分別為 16.6 ± 0.7 、 5.37 ± 0.15 、 2.65 ± 0.20 與 19.5 ± 2.7 天，本研究之結果顯示並不遜色。如果與文獻中其他於污泥中所做之研究，可發現 DEHP 之半生期介於 1.0-198 天之間，而本研究在開放系統情況下進行，半生期介於 16.6-50.3 天之間；污泥中 BBP 半生期約為 2.1 天，本研究底泥中為 1.87-5.37 天；污泥中 DEP 半生期約為 2.7-8.6，本研究底泥中為 0.79-2.65 天；污泥中 DBP 半生期約為 1.2-7.1 天，本研究底泥中為 16.4-19.5 天。依據文獻中有關 PAs 生物降解路徑報導，DBP 降解產物為

DEP(Liang et al., 2008)，所以本研究中之 DEP 半生期大致均較 DBP 為短是合理的；而本研究中之 DEP 之半生期與文獻比較相對較短，顯示二仁溪底泥中有相當好之 DEP 降解菌群存在。

表 2 半生期比較

PAs	k(d ⁻¹)	t _{1/2} (d)	Reference
DEHP	0.002±0.0008	347	Kickham et al., 2012
BBP	0.24±0.07	2.9	Kickham et al., 2012
DEP	0.15±0.05	4.6	Kickham et al., 2012
DBP	0.015±0.009	46	Kickham et al., 2012
DEHP	0.025	27.7	Chang et al., 2005
DEP	0.042	16.5	Chang et al., 2005
DBP	0.062	11.2	Chang et al., 2005
DEHP	0.042±0.002	16.6±0.7	This study
BBP	0.130±0.004	5.4±0.2	This study
DEP	0.265±0.020	2.6±0.2	This study
DBP	0.036±0.005	19.5±2.7	This study

SERS 檢測結果：本研究在微流體通道中進行之銀鏡反應在表面上看來似乎相當均勻，但在顯微鏡下可發現有部分區域並未完全為奈米銀粒子所覆蓋，造成檢測時之訊號再現性無法提升。故改為於矽基板上製作奈米金薄膜之方式進行，最終將其合成至均勻度相當高之程度，在掃描式電子顯微鏡下之觀察如圖 6 所示，經隨機取樣量測其平均粒徑為 28.6±2.4 nm（平均值±標準差）。

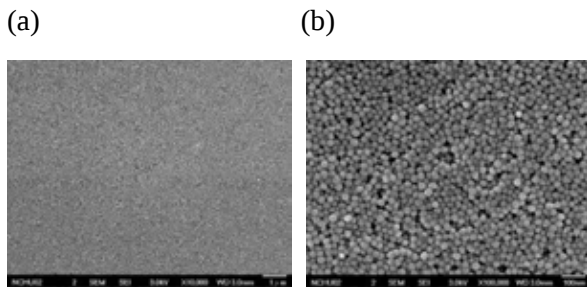


圖 6 以 SEM 觀察奈米金顆粒自組裝於矽基板放大 10,000 倍(a)以及 100,000 倍(b)之影像

高重現性 DEHP 之 SERS 檢測技術成果：要克服再現性，首先必須要有能夠增強待測物之拉曼光譜之均勻也完整排列之奈米金屬薄膜最為吸附待測物之用，此部分因已經能夠在實驗室自行製作奈米金薄膜而順利解決，但下一步則是在量測方法與資料分析上突破。因為在以往量測時發現，一次偵測之面積為 5.0×5.0 μm，如果量測時掃描面積不足，可導致局部熱點資料扭曲最終資料之情形，可造成定性上的誤判與定量上之靈敏性不佳。所以，此次製作之 20 個陽性樣品與 20 個陰性樣品。在陽性樣品之每一個完成 PAs 吸附之晶片上均進行 500 個 5.0×5.0 μm 面積之拉曼光

譜激發與收集，每一個點所收集之資料擷取筆數為 1025 個波數值，亦即一個樣品可獲得 500 個文字檔（text file），20 個樣品經過檢測後即獲得 10,000 個檔案，經過整理之後針對每個樣品進行相對應波數之平均，即可獲得 20 個平均後之拉曼光譜之波數曲線，如圖 7 所示。由此圖可以看出，在奈米金薄膜有效增強其訊號之情況下，每一波數 500 個值經過平均也不至於鈍化其特徵波峰，所以其再現性已經大幅提升。

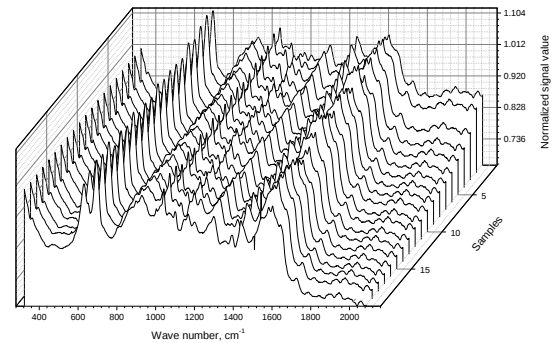


圖 7 所有 20 個陽性獨立樣品進行表面增強拉曼光譜檢測之結果

將陽性樣品之特徵曲線與陰性樣品比較（如圖 8 所示），可再度確認其特徵波峰處在陰性樣品之波峰中相對未出現或是波峰未重疊，在此 7 個特徵波峰兩旁界定峰底位置，將波峰面積加以計算與峰底面積比較，有波峰者其比值較大，以 7 個特徵波峰必須有 4 波峰通過此比例值測試方鑑定為陽性樣品，否則即為陰性樣品。目前以比例值 1.5 測試之結果為 TP=20、TN=20、FP=0 與 FN=0，經計算得其靈敏性（Sensitivity）為 100%，專一性（specificity）為 100%。計算方式如下。

$$\text{Sensitivity} = \frac{TP}{TP + FN} \quad (1)$$

$$\text{Specificity} = \frac{TN}{FP + TN} \quad (2)$$

其中，TP= true positive，陽性樣品驗出為陽性；TN= true negative，陰性樣品驗出為陰性；FP= false positive，陰性樣品驗出為陽性；FN= false negative，陽性樣品驗出為陰性。

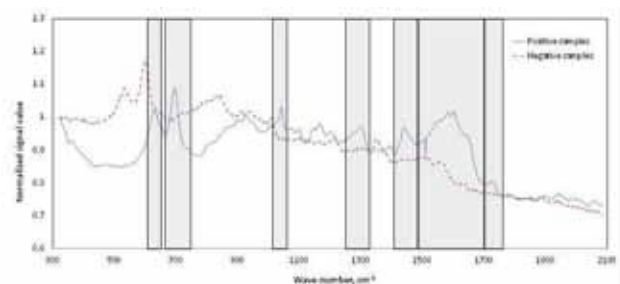


圖 8 陽性與陰性樣品之表面增強拉曼光譜檢測平均值比較圖，實線為陽性樣品，虛線為陰性樣品

依據行政院環境保護署「環境檢驗方法偵測極限測定指引」(NIEA-PA107)：在進行前須先建立檢量線，再另外準備 7 個獨立樣品，均經單一 SERS 基板進行吸附後進行 SERS 檢測，此次採取 4 個波數進行檢量線建立：654、1041、1450 與 1727 cm^{-1} 。完成檢測之 7 個樣品在上述 4 個特徵波峰位置之訊號強度如圖 9 所示。經過算得其在 4 個的波峰位置之方法偵測極限分別為 5.22、5.90、5.71 與 6.67 mg/L 。若較保守以 6.67 mg/L 作為偵測極限，以目前本實驗室之底泥採樣進行萃取之方式來進行，應可輕易將樣品濃度濃縮 10-100 倍於萃取液中，亦即將 5.0 乾燥土壤樣品轉換 0.5 ml 之萃取液，所以若以目前之裝置用於萃取液中，當可達到 0.67 mg/kg 之底泥中 DEHP 偵測極限，目前本人實驗室中以氣相層析儀進行 DEHP 之偵測極限為 0.2 mg/kg ，相距不遠。目前以三維拉曼光譜儀進行樣品量測，單一樣品取 500 點全光譜之時間約為 5 分鐘，因此在技術之取代上應有相當之潛力。

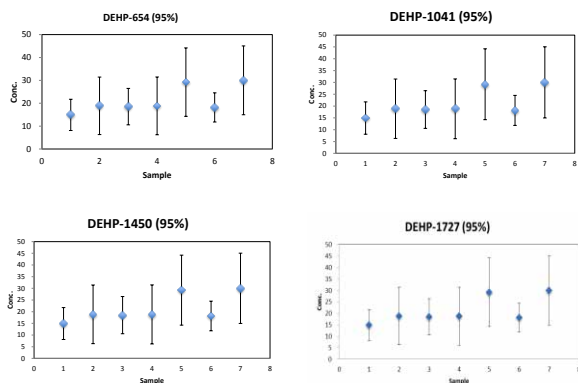


圖 9 方法偵測極限檢測之 7 個獨立樣品結果

五、結論

本研究先期之二仁溪與三爺溪沿岸底泥採樣分析結果顯示，4 種受法規規範之 PAs 有 2 種平均濃度已經超過底泥品質指標上限值，針對 PAs 總量而言，其順序為二層行橋>五空橋>匯流處；與現行法規規範之濃度下限值之比值而言，其順序為五空橋>二層行橋>匯流處。第一階段模場試驗結果顯示二仁溪底泥中微生物對 DEHP 之降解能力的確比國際間之試驗結果為佳，其半生期為國際文獻數值之 1/20 至 1/30 之間；此階段模場試驗顯示工程干預是較佳選擇，且有進行乳化液回收者尤佳；第二階段模場試驗則顯示現場風化之 PAs 以 BBP 最容易回收，以總去除率而言，乳化液與釋氧劑添加之工程干預仍是較佳之方案，但在 DEHP 為主要污染物且為風化型態時應謹慎使用；添加污染物組別與背景濃度組別在污染物移除速率有相當大之差異，與文獻中所載之半生期

比較顯示，二仁溪底泥中微生物降解能力相對較高；但若未進行積極整治與源頭管理，PAs 塑化劑在二仁溪底泥中濃度可能會繼續升高。表面增強拉曼光譜之氧化鐵奈米顆粒已改質完成，微流體生物晶片也已經完成初步之晶片組裝與微通道內直接合成奈米銀顆粒，針對 DEHP 之偵測初步已經可以偵測到 1.0 mg/L 之濃度，但再現性不高。經改用奈米金薄膜之方式進行 SERS 檢測後，靈敏性與專一性經過 40 樣品測試後均可達 100%，方法偵測極限為 6.67 mg/L ，若以萃取液進行檢測，應可達到 0.67 mg/kg 之法偵測極限。

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之計畫書與報告，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。

參考文獻

- Adriaens, P., Li, M.Y., Michalak, A.M., 2006. Scaling Methods of Sediment Bioremediation Processes and Applications. *Engineering in Life Sciences* 6, 217-227.
- Cahill, T.M., Cousins, I., Mackay, D., 2003. Development and application of a generalized physiologically based pharmacokinetic model for multiple environmental contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 26-34.
- Cousins, I., Mackay, D., Parkerton, T., 2003. Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters. in: Staples, C. (Ed.). *Series Anthropogenic Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 57-84.
- Liang, D.-W., Zhang, T., Fang, H.P., He, J., 2008. Phthalates biodegradation in the environment. *Applied Microbiology and Biotechnology* 80, 183-198.
- Lu, J.-Y., 2011. Plasticizer event in Taiwan. *Journal of the Formosan Medical Association* 110, 553-554.
- Staples, C.A., Dome, P.B., Klecka, G.M., Oblock, S.T., Harris, L.R., 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere* 36, 2149-2173.
- Whitesides, G.M., 2006. The origins and the future of microfluidics. *Nature* 442, 368-373.
- Yang, J., Hauser, R., Goldman, R.H., 2013. Taiwan food scandal: The illegal use of phthalates as a clouding agent and their contribution to

- maternal exposure. Food and Chemical Toxicology 58, 362-368.
- Yen, T.-H., Lin-Tan, D.-T., Lin, J.-L., 2011. Food safety involving ingestion of foods and beverages prepared with phthalate-plasticizer-containing clouding agents. Journal of the Formosan Medical Association 110, 671-684.
- 田倩蓉, 李俊璋, 孫逸民, 2009. 98—99 年毒性化學物質環境流布背景調查計畫期末報告. 國立成功大學, p. 250.
- 李俊璋, 2010. 環境健康風險評估、管理及溝通計畫. 國立成功大學, 台北市, 台灣.
- 張書奇, 陳姿文, 游雨涵, 林耀東, 2009. 植物油奈米乳化液在地下水層中傳輸現象探討. 中華民國環境工程學會第 21 屆年會. 中華民國環境工程學會, 雲林科技大學, 雲林, 台灣, p. 490.

北投溫泉磺港溪不同粒徑底泥砷的分佈型態之研究

Study the characteristics of As in sediments with different size fraction from hot spring area of Huang Gang Creek, Beitou

張尊國^{1*}(Tsun-Kuo, Chang) 林聖淇¹(Sheng-Chi, Lin) 徐偉展¹(Wei-Jhan Shyu)
徐貴新²(Guey-Shin, Shyu) 陳威智¹(Wei-Chin Chen)

¹ 國立台灣大學生物環境系統工程學系(Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University)

² 私立東南科技大學觀光與生態旅遊學系(Department of Travel and Ecotourism, Tungnan University)

*Email: tknchang@ntu.edu.tw

一、中文摘要

北投地熱谷溫泉形成於 18 萬年前，至今每年仍然有超過 44 萬噸含高礦物成分之溫泉水排出，導致在磺港溪河道底泥中因結晶、吸附等形成許多富含砷的沉積物。逐級萃取程序(SEP)有助於理解受污染底泥中重金屬的型態分佈、移動狀況及釋出機制，進而評估底泥中砷污染程度與對周遭環境的影響。本研究係針對磺港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序的定量方法說明砷在環境中的移動狀況與釋出機制，輔以掃描式電子顯微鏡(SEM)與 X-光繞射(XRD)等方法進一步解釋其型態分布與鍵結狀況結果。研究結果顯示磺港溪之底泥型態以強結晶鐵、鋁氧化物態(31%)、弱結晶鐵、鋁氧化物態(32%)與特定吸附態(26%)所佔比例較高；同時底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷平均濃度也越高。磺港溪底泥的 X-光繞射圖譜中，因砷的分佈型態多為吸附的無定性狀態，並無顯著砷鉛鐵礦物波峰存在的現象，顯示底泥中大部分的砷並不是以較穩定的型態存在。此現象與連續逐級萃取實驗的結果相符合。說明磺港溪底泥的砷在環境中型態會隨著移動而發生變遷。

關鍵詞：底泥、砷、逐級萃取、X-光繞射分析

Abstract

The hot spring at Geothermal Valley was took place 180,000 years ago and the discharge of more than 0.44 million tons hot spring per year containing highly mineral substance has led to the rich lead and arsenic sediments via crystallizing and adsorbing in Huang Gang Creek up to present. Performing a sequential extraction procedure (SEP) can target all potential primary chemical forms of arsenic in the sediment solid phase, provide the useful information to explain the distribution

patterns, mobile status and release mechanism in the polluted sediments by arsenic. The objective of this study is to indicate the characteristics of arsenic by using the SEP and further investigate the arsenic mobile status and release mechanism via scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) in the different particles-size sediments of Huang Gang Creek (HGC). The results show that the well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phase (31 %), the amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phase (32 %), and the specifically-sorbed phase (26 %) were in the ascendant; the residual phase was in the minority. In the meanwhile, finer grained sediment samples tend to have higher concentrations of As. According to the spectrums of XRD from HGC sediments, the phenomenon of the mineral spectrums of beudantite didn't obviously exist to indicate the unstable patterns presence due to the non-specifically sorbed in the most of contained-arsenic sediments. This phenomenon was also in accordance with the results of SEP in the sediments. In other words, the arsenic distribution patterns could release or change along with the movement in the sediments of HGC.

Keywords: Sediment; Arsenic; Sequential Extraction; X-ray diffraction

二、緣由與目的

自然界的砷含量主要來自於含砷岩石的風化、土壤以及火山噴發形成的含砷礦岩，經水解後由水體傳輸進入河流或地下水中，其過程被認為是環境中砷主要的釋放來源(Tamaki and Frankenberger, 1992)。火山活動會導致環境中砷廣泛地分布，在世界各地已有報導指出砷與溫泉水的相關性，包括美國、日本、紐西蘭、智利、法國等地的溫泉中都有發現(Welch et al., 1988; Criaud and Fouillac, 1989)。在美國加州由於地熱的關係，溫泉水提供了顯著的溶解性的砷(高達

20 mg L⁻¹)到 Mono Lake(Maest et al., 1992)，根據研究從地熱區域流出的河水中的砷濃度可達 10~70 µg L⁻¹ (McLaren and Kim, 1995; Robinson et al., 1995; Nimick et al., 1998)。Nimick et al.(1998)發現從黃石公園地熱區流出來 Madison River 的水中砷濃度甚至高達 370 µg L⁻¹。地熱谷溫泉形成於 18 萬年前，至今每年仍然有超過 44 萬噸含高礦物成分之溫泉水排出，其中平均砷與鉛濃度分別為 4.8 mg L⁻¹與 0.4 mg L⁻¹，累積 18 萬年之排放總量驚人，導致在磺港溪河道中因結晶、吸附等形成許多富含砷、鉛高濃度的底泥。

河川中沉澱物與土壤中砷的自然背景平均濃度約 5-8 mg kg⁻¹(Smedley and Kinniburgh,2002)，相關研究結果顯示，在不同粒徑底泥顆粒中的重金屬濃度變化與粒徑有高度的相關性，當顆粒粒徑越小所含的重金屬濃度越高(Nair., 1990; Karin, L., 2006; 劉仁煜, 2007; 蘇群仁, 2000; 陳威智, 2007)。Förstner (1980)認為細緻的顆粒中含有較高的重金屬濃度，是因為其含有較大的表面積以及含有較多的黏土礦物、有機質、鐵錳氧化物與硫化物。工廠所排放的廢水中主要是溶解態的砷，然而研究區域的底泥卻有高比例殘餘態砷，有研究指出砷在黏土礦物表面經過長時間的吸附，可能會擴散到黏土團粒的內部的晶格(Lin and Puls, 2000)。

本研究團隊於民國 95 年發現關渡平原的水田土壤因早期(自清朝道光年間 1830 年起至 1980 年)引用含砷溫泉水灌溉而導致土壤受到砷污染，超過土壤砷含量管制標準(60 mg kg⁻¹)的農地面積達 128 公頃。之後持續針對關渡平原及其周遭環境投入相當精力之研究調查，成果豐碩包括農地土壤砷之型態分布(逐級萃取程序)、利用鉛同位素鑑識該農地土壤砷污染來源、磺港溪不同粒徑底泥砷、鉛濃度分布等。本研究的目的係針對磺港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序(SEP)的定量方法說明砷的移動狀況及釋出機制；並利用 X-光繞射分析儀(XRD)與掃描式電子顯微鏡(SEM)等非破壞性檢測方法，進一步解釋不同粒徑底泥中砷的型態分布與鍵結狀況，以評估底泥中砷污染程度與對周遭環境的影響。

三、研究材料與方法

本研究以北投磺港溪與淡水河交匯處為研究範圍，採集溪流中不同河段位置的底泥樣本，經由不同篩目之篩網分篩後，分析其基本性質，透過重金屬逐級萃取與 X-光繞射等分析方法，瞭解重金屬砷在研究區域中存在的型態與分佈情

形。磺港溪底泥樣本(n=8，如圖 1)經採集、分類及編號，自然狀態下常溫風乾並送入烘箱以 60 °C 烘乾至底泥重量達恆重狀態後，將通過五種不同尺寸篩號(分別是 16 號(1.19 mm)、20 號(0.84 mm)、100 號(0.15 mm)、200 號(0.075 mm)以及 300 號(0.05 mm))的底泥(n=40)進行砷含量的連續逐級萃取實驗(Wenzel et al., 2001)。藉由代表不同化學性質的萃取條件，研析底泥砷型態分佈之吸附過程，依序為非特定吸附態、特定吸附態、弱結晶鐵、鋁氧化物態、強結晶鐵、鋁氧化物態與殘餘態(如表 1)。砷的檢測為經由碘化鉀還原為 As(III)，再經硼氫化鈉還原為砷化氫，利用自動化連續流動式氫化物產生裝置(Automatic Hydride Formation System, HFS-3)，由載流氣體送至原子吸收光譜儀於波長 193.7 nm 定量後測定。



圖 1 研究場址底泥採樣位置圖

表 1 砷的連續逐級萃取型態名稱一覽表

型態	中文名稱	英文名稱
F1	非特定吸附態	Non-specifically sorbed
F2	特定吸附態	Specifically-sorbed
F3	弱結晶鐵、鋁氧化態	Amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al
F4	強結晶鐵、鋁氧化態	Well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al
F5	殘餘態	Residual

文獻顯示單一萃取結果對於土壤污染，能夠提供地下水和生物利用的潛在流動性風險，並預測沉積物溶液的污染情形；逐級萃取程序有助於預測及觀察土壤中，重金屬的固相型態因修復或

變動所顯現的變化及波動。砷的連續逐級萃取程序(SEP, 如圖 2)有助於理解受污染底泥中的型態分佈、移動狀況及釋出機制,進而評估污染程度與對周遭環境的影響。本研究係針對磺港溪之沉積物中不同粒徑底泥透過連續逐級萃取程序的定量方法說明砷在環境中的移動狀況與釋出機制,輔以掃描式電子顯微鏡(SEM)與 X-光繞射(XRD)等方法進一步解釋其型態分布與鍵結狀況。

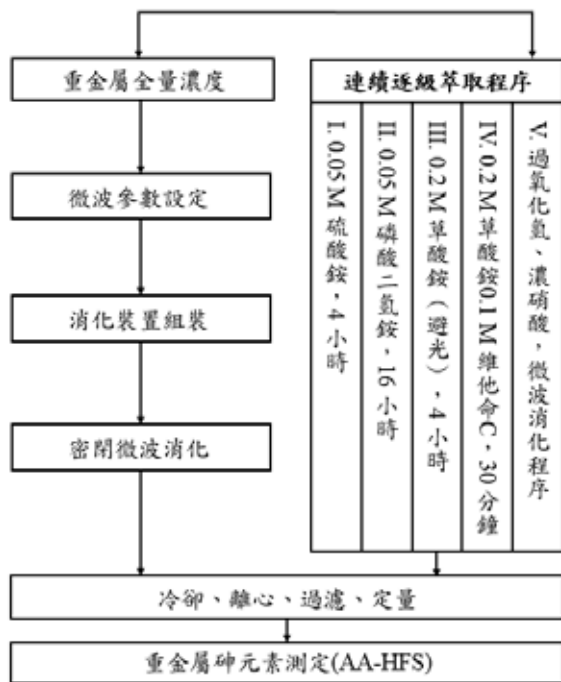


圖 2 底泥中重金屬含量連續萃取流程圖

四、結果與討論

針對磺港溪河道採樣底泥進行基本物理、化學性質分析後,得知 pH 平均值為 3.91(中間值為 3.42);飽和導電度平均值為 0.43 dS m⁻¹(中間值為 0.41 dS m⁻¹);有機質(Organic matter)平均值為 1.71%(中間值為 1.67%);黏粒百分比(Clay)平均值為 2.80%(中間值為 2.77%);溶解性鐵離子濃度平均值為 6,601 mg kg⁻¹(中間值為 6,635 mg kg⁻¹)以及溶解性錳離子濃度平均值為 540 mg kg⁻¹(中間值為 557 mg kg⁻¹)(如表 2)。研究顯示磺港溪底泥屬於酸性,肇因於上游流磺谷與地熱谷溫泉皆為硫化物泉。

本研究在討論底泥含砷濃度變化時,係將逐級萃取各階段濃度加總後得到總砷濃度,其平均值為 316 mg kg⁻¹(中間值為 221 mg kg⁻¹)。磺港溪河道底泥總砷平均濃度以粒徑小於 0.05 mm 為最高,其值高達 742.5 mg kg⁻¹;粒徑為 0.84-0.15 mm 的總砷平均濃度最低,其值為 98.5 mg kg⁻¹(n=8,

如表 3)。

表 2 磺港溪河道底泥樣本基本性質敘述統計資料

檢測項目	pH	導電度 (dS m ⁻¹)	有機質 (%)	黏粒 (%)	溶解性鐵 (mg kg ⁻¹)	溶解性錳 (mg kg ⁻¹)
敘述統計						
平均值	3.91	0.43	1.71	2.80	6,601	540
中間值	3.42	0.41	1.67	2.77	6,635	557
標準差	0.96	0.17	0.96	0.95	4,277	226
最大值	5.89	0.81	4.63	5.23	22,000	1,080
最小值	3.09	0.15	0.43	1.43	1,050	167
樣本數(n)	40	40	40	40	40	40

進一步考量粒徑大小的影響可以發現在粒徑介於 1.19-0.05 mm 間(計有 4 種粒徑分佈),殘餘態砷含量所佔百分比約為總砷濃度的 3%;當粒徑小於 0.05 mm 時,殘餘態砷含量所佔百分比幾乎可以忽略不計。顯示本研究場址的溫泉源頭溶解性的砷在河道移動過程中產生沉降作用,以非特定吸附態、特定吸附態、弱結晶鐵、鋁氧化態與強結晶鐵、鋁氧化態等前 4 階段為最主要存在型態。有別於國內、外文獻中針對含砷礦區所做逐級萃取結果多以弱結晶鐵、鋁氧化態、強結晶鐵、鋁氧化態與殘餘態等後 3 階段為最主要存在型態(Wenzel et al., 2001; 徐偉展, 2009)。導致此一差異的原因可能是因為砷來源的差異(溶解態與固態)、環境中發生不同物理化學反應(沉降與溶出作用)亦或者砷在黏土礦物表面經過長時間的吸附,擴散到黏土團粒的內部的晶格等因素。

表 3 研究場址底泥不同粒徑之逐級萃取砷平均濃度表

型態	F1	F2	F3	F4	F5	總砷
粒徑(mm)	(mg kg ⁻¹)					
1.19-0.84	11.7	40.5	45.3	51.2	5.5	154.1
0.84-0.15	6.7	25.5	29.2	35.5	1.7	98.5
0.15-0.075	18.2	56.1	62.4	62.4	6.1	205.2
0.075-0.050	83.6	158.5	160.5	137.3	38.2	578.1
<0.050	61.7	152.6	312.3	215.3	0.5	742.5

本研究將總砷濃度與所對應的粒徑繪製關係圖可以清楚得知,河川底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷濃度也越高(如圖 3),此上升趨勢與前人研究的結果一致(Brook and Johnnie, 1988; Guo and Liu, 1988; Christophe et al., 2000)。單就以磺港溪底泥逐級萃取各階段砷濃度的數據顯示在特定吸附態(F2)、弱結晶鐵、鋁氧化態(F3)與強結晶鐵、鋁氧化態(F4)之粒徑越小所含的砷濃度也越高,但是在特定吸附態(F1)與殘餘態(F5)此一現象並不明顯。

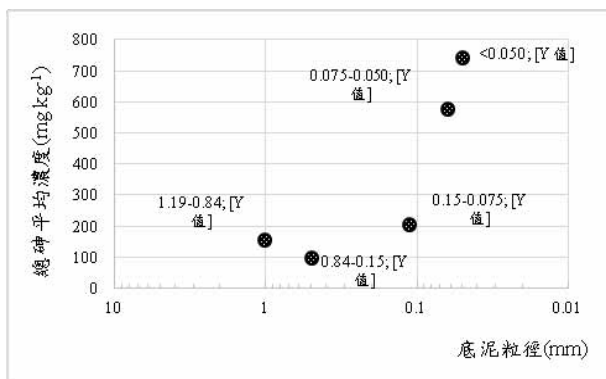


圖 3 研究場址底泥不同粒徑之總砷平均濃度圖

非特定吸附態(F1)與水溶態、交換態性質相近，吸附能量低、發生速率快(Beckett, 1989)。特定吸附態(F2)與碳酸鹽型態相近，主要受到 pH 影響。鐵、鋁氧化物存在於土壤結核、根瘤、凝固物及微粒間，在土壤環境中為優秀之淨化劑(Tessier et al., 1979)。必須需經由化學或微生物作用，在低 pH 及低 Eh 條件下，弱結晶或無定型礦物才能釋放金屬成為可溶性型態，而強結晶的鐵、鋁氧化物也需要在較高溫環境下才能加以解離釋放出來。磺港溪底泥粒徑介於 1.19-0.05 mm 間的砷濃度在弱結晶鐵、鋁氧化物態達 122 mg kg^{-1} (約 32 %)為最大；後續依次為強結晶鐵、鋁氧化物態達 100 mg kg^{-1} (約 31 %)；特定吸附態為 84 mg kg^{-1} (約 26 %)；非特定吸附態為 36 mg kg^{-1} (約 9%)；最後為殘餘態僅有 10 mg kg^{-1} (約 3 %)，如圖 4。

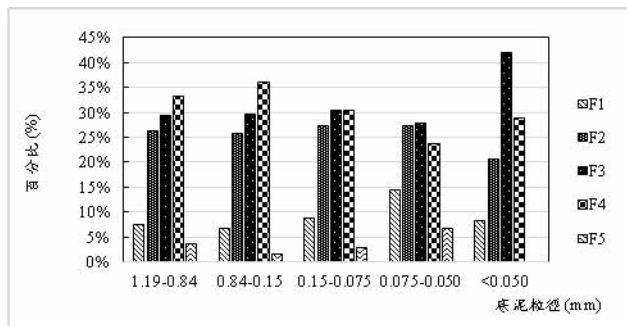


圖 4 不同粒徑底泥中連續逐級萃取砷含量百分比圖

本研究針對研究區域底泥樣本 X 光繞射圖譜之比對，由砷鉛鐵礬 JCPD 卡所列出其礦物 X 光繞射之 D 值，將繞射圖譜中較明顯的波峰計算出其 D 值，將波峰標示來自何種礦物與其 D 值，如圖 5。因磺港溪底泥砷的分佈型態多為吸附的無定性狀態，並無顯著砷鉛鐵礬礦物波峰存在的現象，顯示底泥中大部分的砷並不是以較穩定的礦物型態存在。另針對底泥含砷量為高、中、低濃度進行掃描式電子顯微鏡(SEM)檢測，其結果如圖 6。

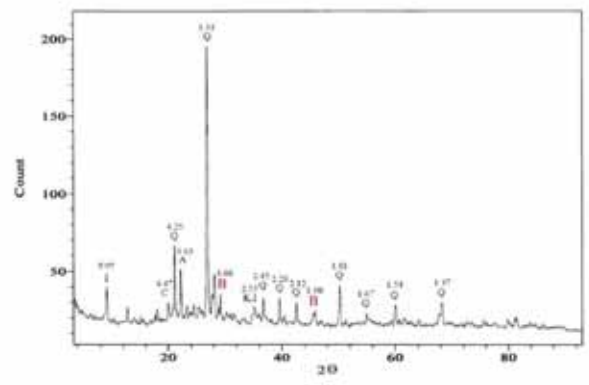
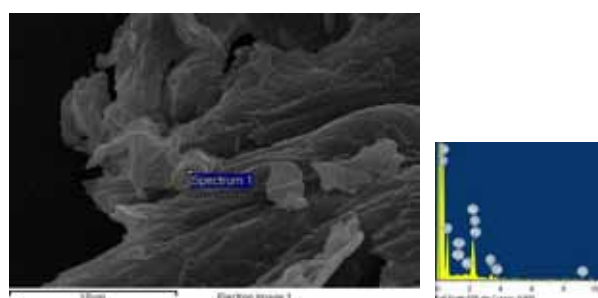
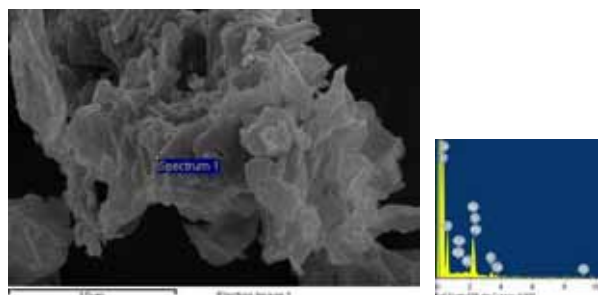


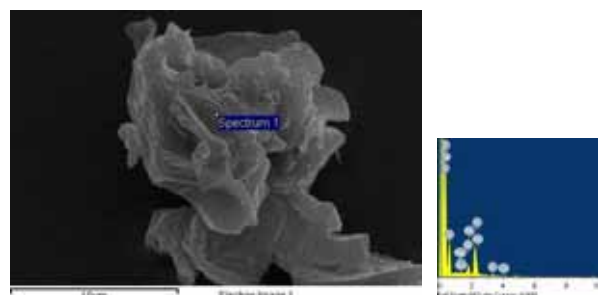
圖 5 底泥中礦物組成 X 光繞射圖



(a)高濃度砷的 SEM 及元素分析圖



(b)中濃度砷的 SEM 及元素分析圖



(c)低濃度砷的 SEM 及元素分析圖

圖 6 磺港溪底泥 SEM 及探針元素分析圖

五、結論

本研究結果顯示，砷在該地區底泥存在型態係以強結晶鐵、鋁氧化物態(31 %)、弱結晶鐵、鋁氧化物態(32 %)與特定吸附態(26 %)為主；殘餘態只佔 3%。數據亦說明研究區域底泥砷的非特定吸附態雖然只佔 9%，但因總砷濃度相對於

自然背景濃度高出許多，表示磺港溪沉積物中的砷在環境中型態會隨著移動而發生變遷，因此砷釋出至周遭水體對環境造成的影響不可輕忽。再者，磺港溪底泥中粒徑越小的顆粒所含的總砷平均濃度也越高，以粒徑小於 0.05 mm 為最高，其值高達 742.5 mg kg^{-1} 。研究發現磺港溪底泥的繞射圖譜中，因其他礦物與雜質的遮蔽與干擾，很難有明顯的砷鉛鐵羰波峰出現，顯示底泥中大部分的砷並不是以較穩定的型態存在。此一現象亦與連續逐級萃取實驗的結果相符合。

六、參考文獻

- [1]. 徐偉展 (2009) 利用逐級萃取程序分析關渡平原土壤砷之型態分佈，國立台灣大學生物環境系統工程學系碩士論文。
- [2]. 陳威智 (2007) 北投溫泉地區磺港溪底泥中重金屬砷鉛濃度分佈之探討，國立台灣大學生物環境系統工程學系碩士論文。
- [3]. 劉仁煜 (2007) 土壤粒徑篩分對污染土壤重金屬移除效率之影響，朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文。
- [4]. 蘇群仁 (2000) 不同粒徑底泥顆粒中重金屬分佈特性之研究，國立交通大學環境工程所碩士論文。
- [5]. Beckett PHT (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludge, and sludge treated soils. *Soil Science*, 9:143-176.
- [6]. Brook EJ and Johnnie NM (1988) Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana(USA). *The Science of the Total Environment*, 76:247-266.
- [7]. Christophe R, Catherine N and Hubert B (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, 263:209-219.
- [8]. Criaud A and Fouillac C (1989) The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, USA, and southwest Bulgaria. *Chemical Geology*, 76:259-269.
- [9]. Förstner U (1980) Trace metal analysis of polluted sediments, part 1 assessment of source and intensities. *Environ Technol*, 1:494-505.
- [10]. Guo CC and Liu ZU (1988) Chemical speciation and distribution of arsenic in water, suspended solid and sediment of Xiang Jiang River, China. *Science of the Total Environment*, 77:69-82.
- [11]. Karin L, Olle S and Erasmus O (2006) Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geo-chemistry*, 21:1613-1624.
- [12]. Lin Z and Puls RW (2000) Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ-mental Geology*, 39:753-759.
- [13]. Maest AS, Pasilis SP, Miller LG and Nordstrom, DK (1992) Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA. *Water-Rock Interaction AA*:507-511.
- [14]. McLaren SJ and Kim ND (1995) Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's Longest River and the effect of treatment on concentrations in drinking water. *Environ Pollut*, 90:67-73.
- [15]. Nair CK, Balchand AN and Nambisan PNK (1990) Heavy metal speciation in sediments of cochin estuary determined using chemical extraction techniques. *The Science of the Total Environment*, 102:113-128.
- [16]. Nimick DA, Moore JN, Dalby CE, Savka MW (1998) The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri River, Montana and Wyoming. *Water Resour Res*, 34:3051-3067.
- [17]. Robinson B, Outred H, Brooks R and Kirkman J (1995) The distribution and fate of arsenic in the Waikato River System, North Island, New Zealand. *Chem Spec Bioavail*, 7:89-96.
- [18]. Smedley PL and Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geo-chemistry*, 17:517-568.
- [19]. Tamaki S and Frankenberger WT, (1992) Environmental biochemistry of arsenic. *Rev Environ Contam Toxicol*, 124:79-110.
- [20]. Tessier A, Campbell PGC and Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- [21]. Welch AH, Lico MS and Hughes JL (1988) Arsenic in ground water of the Western United States. *Ground Water*, 26(3):333-347.
- [22]. Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E and Adriano DC (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436(2):309-323.

運用地層剖面儀進行河口底泥物理性質之空間變異研究 APPLICATION OF SUBBOTTOM PROFILER ON PROBING HORIZONTAL VARIATIONS OF SEDIMENT PHYSICAL PROPERTIES IN RIVER MOUTH AREA

黃千芬 Chen-Fen Huang¹ 宋國士 Gwo-Shyh Song¹ 陳彥翔 Yen-Hsiang Chen¹
劉金源 Jin-Yuan Liu²

¹ 國立臺灣大學海洋研究所 Institute of Oceanography, National Taiwan University

² 國立臺東大學 National Taitung University

*Email: chenfen@ntu.edu.tw

一、中文摘要

為了能快速且大範圍的探測河川底泥性質，本研究引進地球物理遙測技術－變頻聲納地層剖面儀 (Chirp sonar sub-bottom profiler) 輔以雙頻側掃聲納 (dual-frequency side-scan sonar)。首先，藉由側掃聲納來初勘調查區域河床表面沉積物面狀的物性分佈，再以變頻聲納海底地層剖面儀進行細勘調查，提供高解析度底床淺層沉積物垂直面，包括底泥厚度與聲波正向反射係數值等資訊，利用底泥聲學與物理性質間的經驗公式，與側掃聲納相驗證，以估算底泥性質形態，從而建構該區域底泥二維空間的分佈。聲學遙測結果與密集現場底泥採樣相比較，精進底泥聲學性質與物理性質間的經驗公式，並評估聲學遙測方法於該區域進行底泥辨識之可行性，建立適用於臺灣河床聲學遙測分析方法，以供未來河川底泥整治位置的優先順序之參考。

關鍵詞：變頻聲納、側掃聲納、底泥粒徑、底泥屬性

Abstract

The project investigates the acoustic surveying tools, including the chirp subbottom profiling system and the dual-frequency side-scan sonar, to map the distribution of river sedimentary environments. First the side-scan sonar measures the acoustic backscattering strength and can provide the distribution of bottom roughness and surficial sediment compaction for the study area. Then the subbottom profiling system records the acoustic echoes reflected from the different depths of sediment. The data provide the sediment thickness and infer the various physical properties of sediment (mean grain size, porosity, permeability, density) from the empirical formula. Integrating the

interpretations of both acoustic measurements gives more robust estimate of the horizontal variations of mean grain size and yield better sediment classification. To validate the results from acoustic data sets, intense grab samples were conducted in the study area. From the measurement conducted in the river mouth of Keelung and Tamsui Rivers, acoustic and physical property relationships in the river sediments are established using those intense acoustic and sample data sets.

Keywords: chirp sonar; reflection coefficient; sediment grain size; sediment type

二、目的

本研究為發展聲學技術進行河川底泥物理性質之遙測，以瞭解河川底泥的分佈情形。由於底泥顆粒吸附重金屬的多寡與底泥顆粒粒徑大小有密切關係，一般而言粒徑小的底泥容易吸附較多的重金屬；此資訊也可提供給水動力模式的參數建立，在受水動力影響下，模擬河川底泥的分佈情形，找出底泥聚集處，或是該處底泥會被自然冲刷走，無需進行整治；或是因吸附在底泥顆粒上的污染物，與孔隙水發生交換後，或底泥顆粒再懸浮於水體中，向河流釋放污染物，形成二次污染；底泥厚度將可用來評估底泥整治工程進行需移除的底泥量。

為能夠快速地了解底泥物理性質或屬性，本研究以聲學遙測方法，進行大範圍海床底泥調查，以快速篩選出重金屬污染的高危險區域，並根據聲學方法所得結果，配合其他領域進行分析，以決定各河川的整治優先順序，並由底泥的分佈情形，選用適當的底泥挖泥疏浚工具進行整治。本研究以淡水河與基隆河交接處的關渡河口進行先行性的試驗場址，將聲學遙測結果與現場採樣結果進行比較，以評估聲學遙測方法於臺灣河川底泥識別之可行性，並建立聲學調查方法之

作業流程，以應用於未來模場試驗場址。

一般海床底泥的調查方法可分為水下攝像、樣本採樣、聲學分析三種。其中，水下攝像和底泥樣本採樣所花費的時間、金錢和人力都較多，因為海上作業的關係，不但調查速率緩慢且不穩定，並且僅能定點式進行調查，不利於大範圍的海域調查；其優點是能依照所得到的採樣樣本或攝像影像所顯示的資訊，準確地辨識出底泥種類。聲學分析方法可以用拖行的方式隨著航線作業，不斷地採集資料，且探測範圍較廣，能進行線狀或面狀的全面性探測，在短時間內完成大範圍海域調查。與水下攝像和底泥樣本採樣相較下，聲學遙測方法有較高之探勘效率，可於較短時間內提供河川底泥空間分佈，以提供底泥整治位置的優先順序之參考。

三、研究方法

(一) 地層剖面儀探測原理

本研究主要是使用變頻聲納地層剖面儀進行調查，由來自地層之聲學回訊估算底泥厚度與海床反射係數以獲得底泥物理性質。地層剖面儀的顯像原理（圖 1）是利用高能量聲波，透過水層入射至海/河床下岩層中傳遞(a)，因介質不同，其聲阻抗（聲速與密度之乘積）有明顯差異時，部分聲能在此地層不連續面發生正向反射返回接收器，另一部分聲能繼續向深層傳播，來自不同深度之回訊因傳播距離不同而依序紀錄於接收器上(b)。雖然儀器只能收集正下方一定範圍的地層訊號，藉由適當安排施測航線，即可遙測整個探測區域內海床下地層的連續分佈情況(c)。

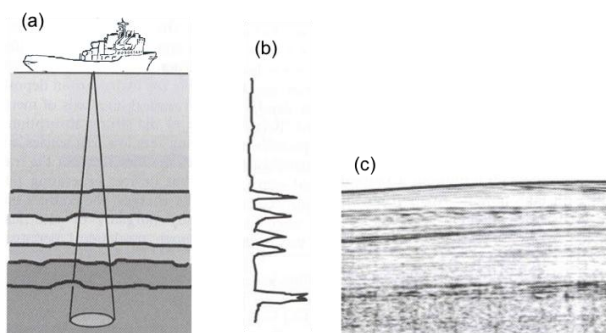


圖 1 地層剖面儀之探測原理，以船載式地層剖面儀為例。圖片來源為文獻[7]

藉由河床垂直反射的回波強度，將訊號經球面擴散修正後，其來自河床一次射回波的頻譜可表示為

$$A_1(f) = \frac{1}{2r_1} X(f) H_s(f) X^*(f) R(f) \quad (1)$$

其中 h_1 是聲源（地層剖面儀）與河床間的距離， $X(f)$ 是發射訊號的頻譜， $H_s(f)$ 是系統傳遞函數（或稱之為格林函數）， $R(f)$ 即河床與水界面的反射係數，定義為

$$R(f) = \frac{P_r(f)}{P_i(f)} \quad (2)$$

P_r 與 P_i 分別代表在河床與水界面的反射聲波與入射聲波的頻譜。若假設水面平滑如鏡，則河水與空氣界面的反射係數為 -1，此時聲波經由多重反射（傳播路徑為聲源-河床-水面-河床-聲源）的頻譜可表示為

$$A_2(f) = -\frac{1}{2r_2} X(f) H_s(f) X^*(f) R^2(f) \quad (3)$$

其中 r_2 為聲源與河床距離再加上水深。將式(3)與式(1)相除，即可得河床與河水界面的反射係數，如下

$$R(f) = -\frac{r_2 A_2(f)}{r_1 A_1(f)} \quad (4)$$

經由地層剖面儀所得到的正向反射回訊計算出反射係數後，由已知的海水聲阻抗值 Z_w ，透過底泥的正向反射係數大小與聲學阻抗的關係式[154]：

$$R = \frac{Z_b - Z_w}{Z_b + Z_w} \quad (5)$$

即可獲得底泥的聲阻抗 Z_b 。即可藉由經驗公式找出底泥物理性質與聲學性質之關係。

(二) 沉積物分類

本研究根據 Shepard 沉積物分類方法進行現場土樣分類，該方法是由 Francis P. Shepard 於 1954 年通過對比當時存在的若干分類方法後提出的[8]。該學者認為研究沉積物需要用沉積物的各種特徵來描述，而任何沉積物樣品中砂-粉砂-黏土含量都是固定不變的，因此可以依據沉積物中砂、粉砂和黏土的比值來對沉積物進行分類。

砂、粉砂和黏土是根據沉積物的中值粒徑劃分的，其界線分別是 1/16 mm 和 1/256 mm。利用砂、粉砂和黏土作為三角形的 3 個頂點來反映之間的比例關係，以決定沉積物類型，其分類圖解如圖 2 所示。圖 2 三角形中央區域定義為“砂-粉砂-黏土”來概括三者含量均高於 20 % 而低於 60 % 的沉積物，其他沉積物類型則分佈均勻、對稱分佈，構成規則的沉積物的分類邊界，如此可以在圖解中劃分任何具體的沉積物類型。Shepard 分類將沉

積物劃分為 10 種類型。這種沉積物分類方法由於較好的簡潔性及易記性而被廣泛應用。有關底泥顆粒大小 d (mm)，一般取對數尺度度量底泥的大小：

$$F = -\log_2 d \quad (6)$$

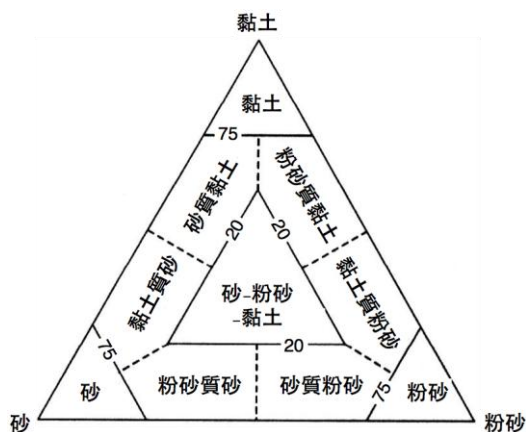


圖 2 Shepard 沉積物三角形質地 (Sediment type) 分類圖。分析土樣的砂、粉砂和黏土所占百分比值愈接近左下角，屬性為砂土 (sand)，紅點愈接近右下角為粉砂土 (silt)，紅點愈接近上端，為黏土 (clay)。修改自文獻 [8]

表 1 陸棚區上不同沉積物的平均粒度 Φ 、聲阻抗與其正向反射係數與反射損失。整理自文獻[4][7]

Sediment Type	Φ	ρc		R		BL (dB)	
		mean	std	mean	std	mean	std
Sand							
Coarse	1	3.7347	-	0.4098	-	7.8	-
Fine	2	3.4433	0.04	0.3749	0.005	8.6	0.12
Very fine	3	3.2645	-	0.3517	-	9.1	-
Silty sand	4	3.0633	0.05	0.3228	0.008	9.9	0.2
Sandy silt	5	2.4201	-	0.2136	-	13.5	-
Sand-silt-clay	6	2.4939	0.059	0.2504	0.01	12.1	0.36
Clayey silt	7	2.1989	0.026	0.1767	0.012	15.2	0.66
Silty clay	8	2.1571	0.024	0.1586	0.005	16.1	0.29

ρc = 沉積物聲阻抗, $g \cdot m/cm^3 \cdot sec \times 10^3$

R = 正向反射係數值

BL = 正向反射係數損失, dB

mean = 平均值; std = 標準差

(三) 反射係數與沉積物物理性質之關係

Hamilton 在 1970 至 1971 年的研究利用大量的太平洋底泥樣本，分析所得底泥物理性質如表 1 所示，並建立底泥物理性質與聲學性質的關係式。根據 Hamilton 於 1970 年的報告利用聲波正向反射回訊資料，見表 1，聲學遙測方法雖有其誤差（小於 1Φ 的誤差），但可辨識不同底質種類。

由於 Hamilton 的經驗公式是以海洋沉積物資料所建立，與河川沉積物有所不同，本研究參考其經驗公式模型，找出現場底泥採樣的分析與聲學遙測結果的關係，以建立適用臺灣河川環境的經驗公式。根據前人整理的經驗公式，我們可由

地層剖面儀取得反射係數資料後，透過經驗公式快速的計算出底泥的孔隙度，接著根據孔隙度與底泥平均粒度大小關係式得到底泥粒徑資訊。由於文獻建立之經驗公式乃適用於大洋的環境，本計劃將採集臺灣河川的底泥樣本，需修正經驗公式的係數，以找出適用於臺灣水文環境下的經驗公式。

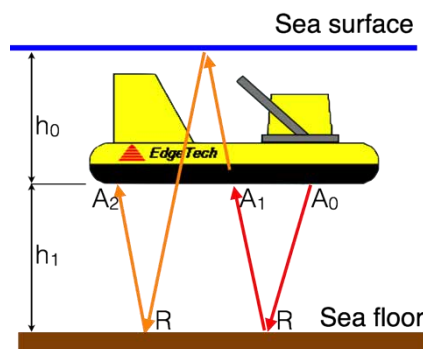


圖 3 聲波在水中傳播路徑示意圖。 A_0 為地層剖面儀聲源輻射之聲波強度， A_1 為聲波第一次從河床反射的回波強度， A_2 為聲波經一次河床反射、再經海面反射、最後自河床反射之回波訊號強度（即所謂的複反射訊號強度）；音鼓在觸發時離水面 h_0 的深度，離河床為 h_1 的距離

(三) 反射係數資料處理方法

在地層剖面儀探測過程中，所獲得的反射係數值有兩種：其一為 3100P 型變頻聲納系統內部所計算的值[1]，其程序必須經過聲波的振幅校正後，於現場作業時，其數值就會直接記錄於資料檔案內；其二為以每一筆訊號的回訊時間序列，通常是將收到自海床回訊的最大振幅和波源最大振幅的比，再扣掉聲波行進時的能量損失，以可推算的反射係數值。

本研究于第二種方法中以接收到的與河床一次反射振幅值 A_1 和複反射波振幅值 A_2 來推算反射係數 R 。而且，對複反射振幅值 A_2 需考慮聲波因行進距離的增加所造成的傳播損失 (TL)，以補償其能量。在此，假設聲波歷經球面擴散損失 $TL = 20 \log x$ ，其中 x 為聲波行進的距離。由圖 3 可知，一次反射聲波振幅 A_1 於水體中行進 $2h_1$ 距離後抵達接收器，而複反射聲波（聲源-河床-水面-河床-聲源），多行進了 $2h_0 + h_1$ 的距離，其訊號強度為 A_2 。

本現場探測作業，音鼓發射時間長 20 毫秒、頻率 2~12 kHz 的聲波（其空間解析度為 7.5 公分），其音束寬度（定義為一半能量處）約為 20 度。所以我們將音損縮小比例要將它發射時的聲音集中的面積和球型面積相比，以圓周長度對角度作積分（半徑長為 $r \sin \theta$ ，而 r 為聲波行進距離， θ 為聲波的半音束寬），能量損失會比球面傳遞減小 66 倍，反射係數的修正如下：定義 $H = 2h_0 + h_1$ 和 $A = A_2/A_1$

若 h_1 和 $H \geq \sqrt{66}$ 公尺

$$R = A \times H \times h_1 / 66 \quad (7)$$

若 $h_1 < \sqrt{66}$ 公尺，即當音鼓相當靠近海床時

$$R = A \times H / \sqrt{66} \quad (8)$$

若 $H < \sqrt{66}$ 公尺，則不進行修正

$$R = A \quad (9)$$

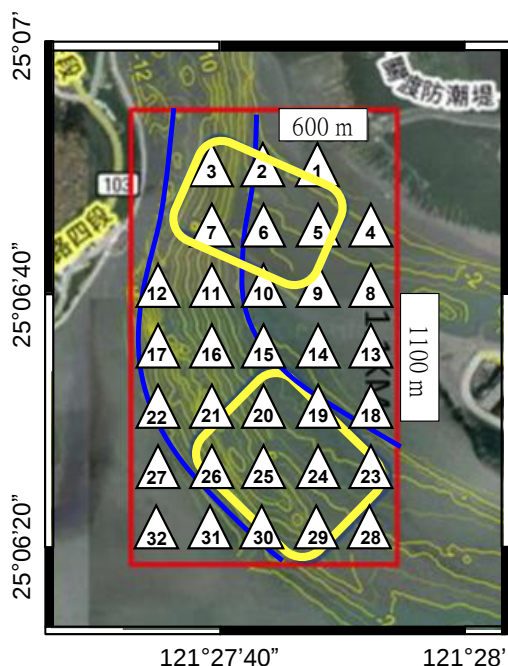


圖 4 本計劃測量範圍與水深分佈圖。藍線內為地層剖面儀作業區域；黃框表示側掃聲納調查區域；紅框表示底泥採樣的範圍，三角形符號表示土樣點位，內部數字表示土樣標號

四、結果與討論

本計劃所研究區域為關渡河域，淡水河與基隆河交接處，地層剖面儀與側掃聲納調查規劃測量的範圍與水深資料如圖 4 所示。為了驗證聲學遙測的方法，本計劃共採取 24 個底泥樣本進行粒徑分析。由這些土樣的平均粒度和淘選度分析結

果（表 2 中的第 2, 3 欄），發現大部分土樣的淘選度非常差（除 15 站為 poorly sorted 外，其他站均為 very poorly sorted），表示很多在此區域的沉積物顆粒大小分佈不集中，由圖 5 可知，除了土樣 1、2、21、29、30 外，都以砂粒為主，使得這 5 站土樣的平均粒度最細， Φ 均大於 5（其中 21 站為 6.55），屬於中度粉砂顆粒。此外，這些細顆粒沉積物都落在調查區域的最東北和西南角落，除 21 號為泥質粉砂，細者都稱為砂質粉砂；次細的沉積物稱為粉砂質砂粒沉積物，主要分佈於作業區域的北部（4~7 站），即基隆河出口或淡水河過關渡橋往南河道變寬的地方，以及東南側靠河的東岸區域，這些沉積物的平均粒度 Φ 值為 4~5，屬於非常細的砂或粗粉砂。至於其他位於測區的中央部分，都稱為砂，平均粒度 Φ 值介於 1~3 間，兩河匯流處顆粒最粗不到 2，以粒徑值稱之為中砂。

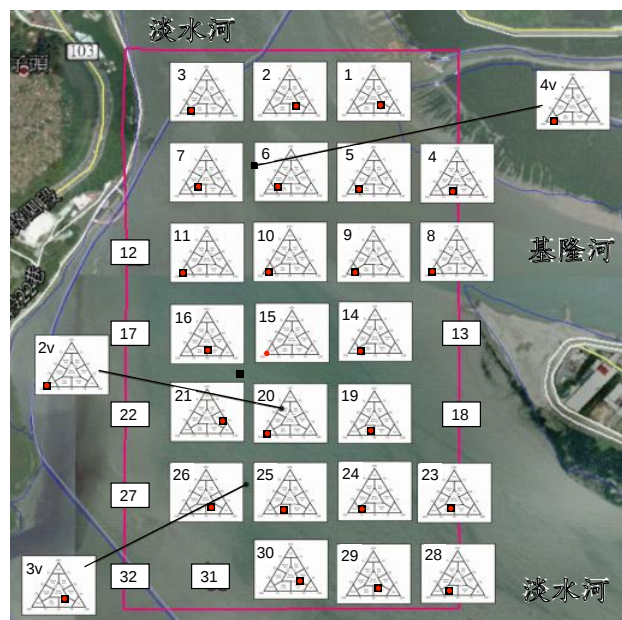


圖 5 根據 Shepard 沉積物三角形圖進行調查區域內土樣的顆粒質地分類。三角座標土壤質地圖中紅點表示該點位土樣屬性

（二）反射係數與土樣分析結果之比較

圖 6 顯示由地層剖面儀直接輸出的反射係數 R 值之空間分佈。由於 R 在線性單位為小於 1 的值，取 $20 \log_{10} R$ dB 後為負值，以下分析皆使用 dB 單位來表示反射係數值。圖中顯示沿河道軸線（水深較深）區域， R 值最大（或 dB 值越接近零），表示在該區聲波反射所得到的能量最強， R 值都在 -3 dB 到 -6 dB 之間，相同的 R 值變化亦出現在測區的東北角。除此之外， R 值皆降至 -10 dB 到 -20 dB 之間，其間夾雜了零星小塊區域，如在西岸有比較強的反射能量（-6 dB 到 -10 dB）；在

東岸有最弱的反射能量 (< -20 dB)。

與現場土樣分析相比較 (表 2 與圖 5)，發現兩者間相關性低，主要因為大部分河床上沉積物的淘選度為差或非常差，平均粒徑 Φ 值較不具代表性。在幾處細砂沉積的地方 (測區的南北兩端)，聲波反射能量強的區域 (介於 -3 dB 到 -6 dB 之間)，平均粒徑 Φ 值都大於 4，推估與聲學探測區域內的有限個土樣數目有關。

由土樣分析結果可知，聲學調查區域內只有靠西側的土壤樣本在區內，由北向南，編號分別為 3 (砂)，7 (粉砂質砂)，11 (砂)，16 (砂質粉砂/粉砂質砂)，21 (黏土質粉砂)，25 (粉砂質砂)，和最南側的三站【28 (粉砂質砂) 和 29、30 (兩者都為砂質粉砂)】。但在相互比對後，結論是在比較細質的南部粉砂區，聲波反射能量強；在比較粗質的北部砂區，聲波反射能量反而弱 (參照表 1)，與理論相悖。因此，以下就 W21 測線的結果進行討論。

表 2 土樣顆粒分析的結果

Sample No.	mean (Φ)	sorting coef.	Clay, %	Silt, %	Sand, %
1	5.72	2.91	18.20	57.20	24.60
2	5.62	3.10	17.80	52.30	29.90
3	3.03	3.59	5.19	18.41	76.40
4	4.59	2.78	7.61	39.69	52.70
5	3.99	3.08	8.15	18.55	73.30
6	3.82	3.97	14.10	17.20	68.70
7	4.26	4.04	17.70	26.10	56.20
8	1.54	2.84	1.88	6.60	91.52
9	2.90	3.66	6.24	13.26	80.50
10	1.92	3.21	2.92	9.48	87.60
11	1.63	2.62	1.78	5.60	92.62
14	3.17	3.45	4.89	19.51	75.60
15	1.23	1.59	1.01	3.40	95.59
16	4.81	3.42	11.70	43.80	44.50
19	4.57	3.07	8.71	41.39	49.90
20	1.91	2.95	2.53	7.57	89.90
21	6.55	2.78	24.60	65.90	9.50
23	4.23	4.00	10.70	38.80	50.50
24	3.30	3.63	6.75	21.85	71.40
25	4.38	2.94	7.83	32.27	59.90
26	5.22	3.21	11.90	55.00	33.10
28	4.09	3.29	7.02	33.48	59.50
29	5.30	2.91	13.00	52.10	34.90
30	5.92	3.04	19.60	58.50	21.90

圖 7 為測線 W21 的地層剖面儀探測結果，由 (a) 可知，沿河道軸水深較深處 (藍箭頭)，河床質地的物性一致，且河床平滑。聲波在此區域穿透力低 (反射係數大於 -3 dB)，可能為礁岩床，可能因該處長年受河流冲刷，露出硬質的岩盤所致。東側紅箭頭處含有泥砂值沉積物，厚度至少有 3~4 公尺；圖 7(b) 為自行發展的反射係數值 (藍方柱值) 結果與 3100P 即時估算數值 (紅鋸齒線)

呈正向的關係，吻合度高。自行發展的反射係數值在藍箭頭處偏大 (> -3 dB)。推估其原因可能是由於我們的計算複反射能量時，因水面反射之聲波能量受散射影響而衰減，導致入射波能量的高估，致使反射係數值低於實際值。

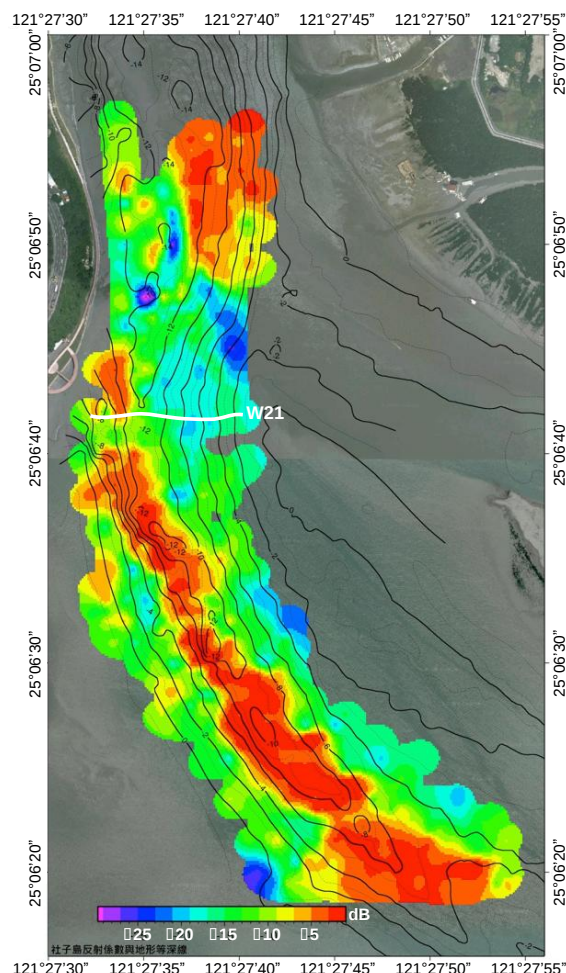


圖 6 3100P 記錄系統的反射係數 R 值的水平分佈圖。黑色等值線表示區域內的水深值。關渡水域之 R 值變化在 $-3 \sim -25$ dB 之間

而在河道的兩側，河床部分區域被泥沙所覆蓋在地形平坦處，兩種計算方法所得之反射係數值趨一致，數值大多在 -20 dB $\sim$ -10 dB 之間，由 Hamilton [4] 的結論，反射係數值較大者屬於粉砂值、砂或砂質粉砂值，較小者 (通常 < -15 dB) 屬於泥質粉砂沉積，這個結論與土壤顆粒屬性的分析結果 (表 1) 吻合。

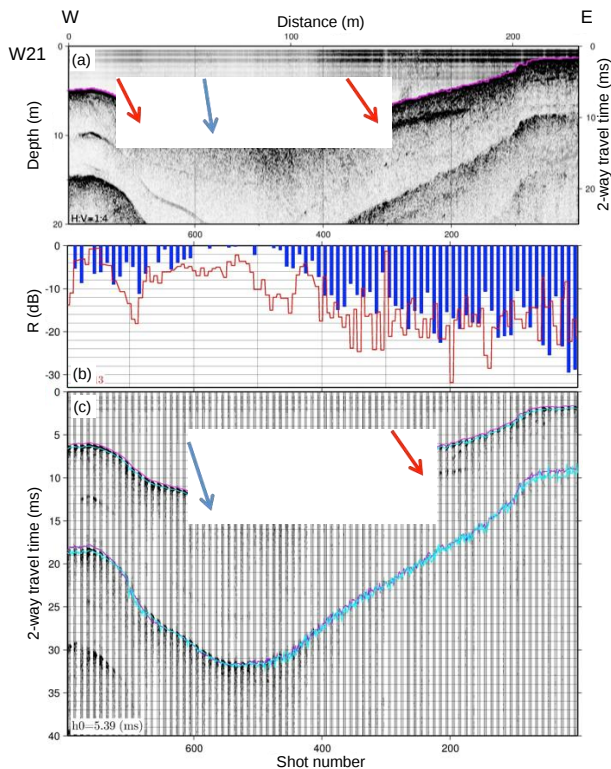


圖 7 測線 W21 的(a)地層剖面圖、(b)反射係數沿剖面的變化與(c)聲波展示圖。所有圖的橫軸為炸點編號。上圖地層剖面圖其右邊縱軸為聲波雙程走時(毫秒)，以 $c=1500$ m/s 計算的深度值參考左邊縱軸(公尺)；(b)紅鋸齒線表示由 3100P 測量的 R 值變化趨勢，用與自行計算的反射係數值(方柱值)作比較；(c)紅線位置為河床線，緊鄰的下方藍線為位在河床的聲波最強位置線，最下方的藍線為聲波複反射處訊號振幅最強的位置；橫軸為炸點編號(炸點位置參照圖 6 白色粗線)

五、結論

根據本研究結果，可整理出以下結論：

1. 沉積物的物理性質(如平均粒度、孔隙率等)與聲學性質(正向反射係數)之間的相關複雜。本研究發現當沉積物的淘選度佳時，即沉積物顆粒分佈較集中的情況下，平均粒度 Φ 值較具代表性，該值與反射係數(R , dB)值間呈正比關係。
2. 有關沉積物屬性的估算，本研究依沉積物之砂、粉砂、黏土的比值來對沉積物進行分類，結果顯示聲學遙測所獲得之河床沉積物屬性與現場土樣採樣分析結果一致。
3. 若表層底泥的厚度與使用波形所提供的空間解析度一致，則測得的反射係數值反映了表層底泥的總體聲學性質(聲阻抗)。若表層底泥厚度較聲波解析度小時，則反射係數值主要受次底層底泥的聲阻抗影響，其值反映次底層底

泥的性質。

六、參考文獻

- [1]. EdgeTech, *Discover X-STAR Sub-bottom Profiler Processor Software: Technical & User's Manual*, 2003.
- [2]. Ha, H.K., Maa, J.P.Y., and Holland, C.W., 2010, Acoustic density measurements of consolidating cohesive sediment beds by means of a non-intrusive "Micro-Chirp" acoustic system: *Geo-Marine Letters*, v. 30, 585–593.
- [3]. Hamilton, E.L., Shumway, G., Menard, H.W., and Shippek, C.J., 1956. Acoustic and other physical properties of shallow water sediments off San Diego. *J. Acoust. Soc. Am.*, 28, 1–15.
- [4]. Hamilton, E.L., 1970. Reflection coefficients and bottom losses at normal incidence computed from Pacific sediment properties. *Geophysics*. 35 (6), 995–1004.
- [5]. Hamilton, E.L., 1972. Compressional-wave attenuation in marine sediment. *Geophysics*. 37, 620–646.
- [6]. Hamilton, E.L., and Bachman, R.T., 1982. Sound velocity and related properties of marine sediments *J. Acoust. Soc. Am.*, 72(6), 1891–1904.
- [7]. Lurton, X. *An introduction to underwater acoustics: principles and applications*. Springer, New York, 2010.
- [8]. Shepard, F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios, *Journal of Sedimentary Petrology* 24 (3): 151–158.
- [9]. 任國治，1994，由 3.5 仟赫聲納數位化訊號探討聲波在海床表層沉積物中的衰減性質。國立臺灣大學海洋研究所碩士論文。
- [10]. 劉金源，2002，海洋聲學導論—海洋聲波傳波與粗糙面散射之基本原理。國立中山大學：共 321 頁。
- [11]. 劉家瑄，邱瑞焜，2005，連續變頻聲納在海洋環境調查上之應用，*海洋及水下科技季刊*，第十五卷，第二期。

典寶溪底泥中之新興污染物流布調查及新穎現地整治技術開發 Investigation on Occurrence of Emerging Contaminants in Sediment of Dianbao River and Development of a Novel *in situ* Remediation Technology Thereof

楊金鐘^{1,2,*} 王智龍¹ 黃聖智¹ 任于昇¹

1 國立中山大學環境工程研究所

2 國立中山大學新興污染物研究中心

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

一、中文摘要

本研究計畫旨在調查典寶溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類之殘留濃度，並嘗試利用奈米級施威特曼石/過氧化氫氧化程序結合電動力法（簡稱“新穎現地整治技術”）整治鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染底泥。於典寶溪綜合調查結果發現，於河川底泥中可檢出 3 種鄰苯二甲酸酯類、6 種鄰苯二甲酸酯類代謝物及 2 種藥物類化合物，於角宿支流角宿橋處檢出 mg/kg 濃度（ppm 濃度）等級之鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）殘留量，其最高濃度（2,458 $\mu\text{g/kg}$ ）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 1.25 倍。由新穎現地整治技術試驗結果得知：(1) 於陽極槽液中注入奈米級施威特曼石及過氧化氫（簡稱“新穎氧化劑”），並分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，同時藉由反應產生之 $\text{OH}\cdot$ 強氧化劑，可將底泥中標的污染物（鄰苯二甲酸酯類及藥物類）予以降解；(2) 電動力空白試驗結果發現，單純施加電場（1.5 V/cm）有助於標的污染物的去除；(3) 電極極性轉換有助於鄰近陰極端底泥中標的污染物之去除；(4) 新穎氧化劑以 5 等分平均注入陽極槽液及 4 個底泥室注入孔中可提高標的污染物之去除效率；(5) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除；(6) 氧化劑會造成整治試驗底泥之結構尺寸變小，利用電動力法可有效輔助 nano-SHM/ H_2O_2 氧化劑傳輸於底泥顆粒間隙，增加標的污染物之去除效率；及 (7) 本研究採用之工法對於整治過程，其標的污染物在電極槽液之殘留濃度極低（ppt 濃度等級）。另外，本新穎現地整治技術之操作成本粗估約低於 5,681 元/噸，具經濟可行性。

關鍵詞：底泥、鄰苯二甲酸酯類、藥物類、施威特曼石、電動力法

Abstract

The objectives of this study are two-fold: (1) to investigate the residual concentrations of eight phthalate esters (PAEs), 11 phthalate esters metabolites (PAEMs), 18 antibiotics, and 10 non-antibiotics in sediment samples collected from the Dianbao River; and (2) to develop and establish a localized, feasible *in situ* remediation technology coupling nano-schwertmannite/ H_2O_2 process and electrokinetic process (in short, “the novel *in situ* remediation technology”) for the removal of PAEs and pharmaceuticals in sediments of the Dianbao River. To meet the first objective, three PAEs, six PAEMs, and two pharmaceuticals were detected in sediments collected. The level of parts per million (ppm) of residual di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was detected for sediment samples collected at Jiaosu Bridge. The relevant highest concentration (2,458 $\mu\text{g/kg}$) is 1.25 times greater than the regulatory level of the “Regulations for Systematic Management of Quality Indices of Sediments and Their Use Restrictions” promulgated by Taiwan EPA. To meet the second objective, test results are given as follows: (1) injection of nano-schwertmannite slurry and H_2O_2 (collectively, “novel oxidants”) into the anode reservoir would yield $\text{OH}\cdot$ that then would be diffused into the sediment compartment and further transported by the electroosmotic flow from the anode end toward the cathode to degrade PAEs and pharmaceuticals in the sediment if any; (2) an electric potential gradient of 1.5 V/cm would help the removal of PAEs and pharmaceuticals in the blank test, which no “novel oxidants” was added to the remediation system; (3) the use of electrode polarity reversal would enhance the removal of PAEs and pharmaceuticals in sediment near the cathode for the test having the addition of “novel oxidants” to the remediation system; (4) injection of equally divided dose of 10 mL “novel oxidants” into the anode reservoir and four injection ports on the top of sediment chamber would further enhance the

removal efficiency; (5) an extension of treatment time from 14 days to 28 days is beneficial to the removal efficiency as expected; (6) an employment of electrokinetics would cure the problem of decreased pore water flow in the course of remediation due to the size of sediment particles decreased; and (7) the residual concentrations of target contaminants in the anode reservoir remained at ng/L level throughout the remediation period. It was also determined that “the novel *in situ* remediation technology” is economically feasible because of its low operating cost of no greater than 195.4 USD/ton. Thus, “the novel *in situ* remediation technology” is a viable technology for the removal of phthalate esters and pharmaceuticals from river sediments in large scale operation.

Keywords: Sediment, Phthalate Esters, Pharmaceuticals, Schwertmannite, Electrokinetic Process

二、緣由與目的

新興污染物主要之定義為「新認定或之前未確認」、「未完全受法規規範」及「對人體健康及生態環境具有風險性」的化學污染物，其所涵蓋的範圍非常廣泛，其中，「鄰苯二甲酸酯 (Phthalate Esters, PAEs)」及「藥物和個人保健用品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)」與人類之日常生活密切相關，此二類物質不僅使用於工業及醫療方面，亦大量應用於農業、畜牧業、食品工業及生物科技等方面，因過去這些有機化合物未完全受到法規之管制，故其濫用之結果已造成此類物質充斥在各種環境介質中。

研究指出，利用類 Fenton 法 (Fenton-Like Process) 處理有機污染物具有良好之成效 (Song et al., 2012)。而類 Fenton 法係由 Watts 等人 (1990) 於 1990 年所提出，此法係利用矽砂中所含有的鐵氧化物 (例如：針鐵礦) 於酸性條件下 ($\text{pH} = 2-3$) 催化 H_2O_2 並產生 $\text{OH}\cdot$ ，以進行五氯酚的氧化，此原理有別於 Fenton 法直接添加 Fe^{2+} 。本研究所用之施威特曼石 (Schwertmannite, SHM) 存在於富含鐵硫酸根及氧化反應的酸性礦場廢排水 (Acid Mine Drainage) 中的一種羥基硫酸高鐵礦物，其化學式為 $[\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y]$ ，其中 $x = 8 - 2y$ 及 $1 < y < 1.75$ (Bigham et al., 1990)，其適合生成 pH 值為 2.5-4 (Wang et al., 2013)。此礦物於 1994 年獲得“國際礦物學協會新礦物及礦物命名委員會”同意認定為新礦物且將其命名為“Schwertmannite” (Bigham et al., 1994)，後來，由黃蘊慧等人 (1999) 將該礦物中文名稱譯為“施

威特曼石”。Nyer 等人 (1996) 曾指出電動技術在現地整治技術上具有下列優點：(1) 適用於各種污染土壤，對於底泥、黏土等低滲透性的土壤介質效果亦十分顯著，且可同時應用於飽和層及未飽和層土壤；(2) 在電動處理過程中會誘發化學反應，故無化學藥品的耗費，整治所需的經費亦較傳統技術為低；(3) 除可整治一般重金屬之外，尚可針對輻射核種、有機污染物及毒性陰離子進行整治等。

本研究之目的有二：(1) 增加國內河川底泥調查資料—於研究期間，調查高雄市轄區內的典寶溪底泥中 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類殘留量，藉此瞭解底泥受鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染情形，以及進一步瞭解鄰苯二甲酸酯類遭受大自然微生物代謝/降解之狀況；及 (2) 研發新穎現地整治技術—藉由實驗室規模之新穎組合技術整治系統，利用奈米級施威特曼石懸浮液及過氧化氫注入結合電動技術進行典寶溪底泥中之鄰苯二甲酸酯類及藥物類污染現地整治模擬試驗，探討其相關之反應機制，並評估其技術可行性，以作為未來模場整治試驗及/或實場大規模整治之參考。

三、材料與方法

本研究選定典寶溪為調查對象，利用艾克曼採泥器 (Ekman Dredge) 於選定之燕鳳橋、嘉誠橋、聖興橋、角宿橋、五里林橋及鹽埔橋等 6 個採樣點位 (見圖 1) 進行表層底泥樣品採集，預計於豐水期 (5-10 月份) 及枯水期 (11 月份至隔年 4 月份) 分別採集 2 次，合計為 24 個底泥樣品。採集時，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。

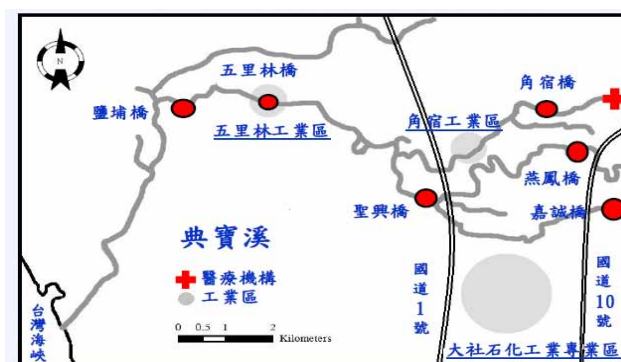


圖 1 典寶溪底泥採樣位置圖

採集之底泥樣品添加適量甲醇溶劑 (1 g : 10 mL)，並使用超音波 (Sonics, VCX 750, 750 watts,

20 kHz) 萃取、矽膠淨化及吹氮濃縮 (Eyela, MGS-2200) 等樣品前處理程序, 再使用甲醇溶劑及 25% 甲醇水溶液回溶且定量, 樣品分析儀器主要使用美國 Agilent 公司 1290 型號之超高效能液相層析儀及 6430 型號之三重串聯四極桿質譜儀 (搭配電噴灑離子源), 而層析儀分離管柱則使用美國 Agilent 公司分離管柱 (Eclipse-plus-C18, 2.1 mm ID × 100 mm, 1.8 μm) 及 Phenomenex 公司分離管柱 (Gemini-C18, 2.00 mm ID × 100 mm, 3 μm)。儀器檢測項目包括 8 種鄰苯二甲酸酯類、11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物、18 種抗生素藥物類及 10 種非抗生素藥物類。

新穎現地整治技術整治系統建置為實驗室規模先期研究, 使用的電動力反應系統主要由直流電源供應器及管柱型底泥反應器組合而成的 EK 反應系統。底泥反應器之主體材質將使用不含鄰苯二甲酸酯類之 Pyrex 玻璃, 其構造將區分為陽極槽、陰極槽及底泥反應室三部分, 其示意圖如圖 2 所示。建置之底泥反應器總長為 33 公分, 其底泥反應室尺寸為長 21 公分、直徑 6.5 公分的管柱 (容積約為 697 立方公分), 底泥反應室管柱兩端與陰、陽極槽所相接處皆以玻璃纖維濾紙 (0.6 μm 孔徑) 作為阻隔, 其兩端電極位置相距 32 公分, 選用之電極材質為長 15 公分及直徑 0.6 公分之鈦金屬棒。電動力試驗參數及條件如表 1 所示。

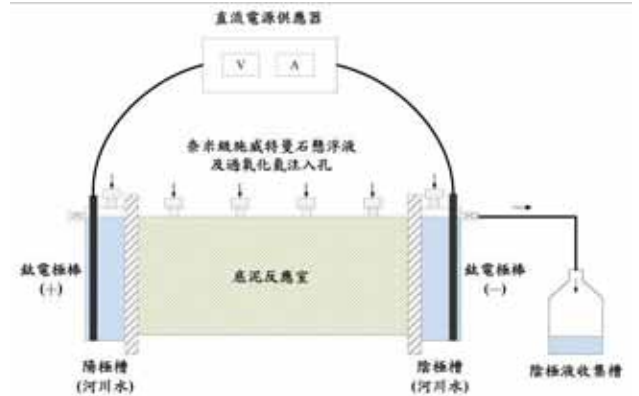


圖 2 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖

四、結果與討論

4.1 典寶溪污染底泥調查

經 4 批次底泥採集及分析結果顯示 (見表 2), 典寶溪底泥中可檢出 3 種鄰苯二甲酸酯類、6 種鄰苯二甲酸酯類代謝物及 2 種藥物類化合物。其中, 第 1 次調查結果發現, 角宿支流的角宿橋所採集底泥樣品, 其 DEHP 殘留濃度 (2,458 μg/kg) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」下限值 (1.97 mg/kg) 之 1.25 倍, 但未達到管理上限值 (19.7 mg/kg), 而 4 批次採樣之 DEHP 平均濃度 (1,098 μg/kg) 為 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級, 且 DiNP 之平均濃度亦接近 mg/kg 濃度等級 (平均濃度 944 μg/kg)。因角宿橋鄰近某大型醫療機構且其河道狹窄及流速緩慢, 此特性使污染物有足夠時間吸附累積於底泥中, 使角宿橋之污染物檢出濃度高於其餘 5 個採樣點位。高博緒 (2003) 曾於典寶溪底泥中檢出 DEHP 濃度為 71.87 mg/kg, 為本研究最高檢出濃度 (第 1 次調查角宿橋) 之 29.24 倍, 由此可知近幾年高雄市政府於河川整治具有良好之成效。其餘 5 個採樣點位檢出之鄰苯二甲酸酯類殘餘濃度皆低於上述底泥品質指標管制下限值。

表 2 典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類殘留濃度之調查結果

檢出項目	平均濃度 (μg/kg)	底泥中檢出濃度 (μg/kg)					
		角尾橋	高橋	高橋	高橋	高橋	高橋
鄰苯二甲酸酯類							
Di-n-butyl phthalate (DBP)	1	543 (198)	377 (138)	377 (138)	377 (138)	377 (138)	377 (138)
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	1	244 (138)	109 (138)	477 (138)	1099 (138)	209 (138)	377 (138)
Di-iso-nonyl phthalate (DINP)	1	244 (138)	377 (138)	377 (138)	377 (138)	377 (138)	377 (138)
鄰苯二甲酸酯類代謝物							
Monon-butyl phthalate (MBP)	1	494 (137)	777 (137)	899 (137)	819 (137)	541 (137)	497 (137)
Monon-2-ethyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MHHP)	1	11 (137)	17 (137)	89 (137)	99 (137)	99 (137)	99 (137)
Monon-2-ethyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MHHP)	1	109 (137)	362 (137)	819 (137)	449 (137)	109 (137)	109 (137)
Monon-2-ethyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MHHP)	1	3 (137)	8 (137)	11 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)
Monon-2-ethyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MHHP)	1	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)
Monon-2-ethyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MHHP)	1	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)	9 (137)
其他藥物類							
Caffeine	40	503	503	503	503	503	503
Acetaminophen (APAP)	1	503	503	503	503	503	503

註：(1) 施加電場時間定為 2 小時，(2) 陽極及陰極材質皆為鈦，(3) 電場強度為 1.5 V/cm，(4) 10 mL 新製過氧化氫以去離子水為基質之 0.9493 M 過氧化氫，0.0475 M 過氧化氫及 0.6650 M 六偏磷酸鈉。

於枯水期及豐水期之比較結果顯示 (見表 3), 枯水期所檢出之化合物種類明顯較豐水期

表 1 電動力法輔助 nano-SHM/H₂O₂ 氧化程序 6 組整治試驗操作條件一覽表

組別	反應時間 (d)	底泥來源	底泥反應室注入孔	底泥反應室	底泥反應室
1	14	無	無	無	無
2	14	無	無	無	無
3	14	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)
4	14	無	無	無	無
5	14	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)	有 (第 8 日)
6	28	有 (第 15 日)	有 (第 15 日)	有 (第 15 日)	有 (第 15 日)

註：(1) 施加電場時間定為 2 小時，(2) 陽極及陰極材質皆為鈦，(3) 電場強度為 1.5 V/cm，(4) 10 mL 新製過氧化氫以去離子水為基質之 0.9493 M 過氧化氫，0.0475 M 過氧化氫及 0.6650 M 六偏磷酸鈉。

多，其中，枯水期之典寶溪底泥中 DnBP、DEHP 及 DiNP 殘留濃度有顯著高於豐水期所檢出之濃度（約為 4.69-8.63 倍），其主要原因為豐水期間颱風帶來之充沛雨量，造成典寶溪表層底泥遭受大量冲刷之結果。

表 3 典寶溪底泥中鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸酯類代謝物及藥物類殘留濃度之調查結果

檢驗項目	中文化學名稱 (unit)	底泥平均濃度 (µg/kg)	
		枯水期 (n = 32)	豐水期 (n = 32)
鄰苯二甲酸酯類			
Dibutyl phthalate (DBP)	1	481 (100)	37 (100)
Dicyclohexyl phthalate (DCHP)	1	779 (100)	168 (100)
Dio-nonyl phthalate (DNTP)	1	642 (100)	146 (100)
鄰苯二甲酸酯類代謝物			
Monononyl phthalate (MONP)	1	344 (50)	303
Monocyclohexyl-5-hydroxyhexyl phthalate (MCHHP)	1	23 (50)	303
Monocyclohexyl phthalate (MCHP)	1	223 (50)	303
Monocyclohexyl-5-oxohexyl phthalate (MOCHP)	1	3 (50)	303
Monononyl phthalate (MONP)	2	0 (6)	0 (6)
Monononyl phthalate (MONP)	1	34 (23)	303
抗生素藥物類			
Cefixime	40	303	3 (6)
消炎止痛藥物類			
Acetaminophen (ACE)	1	0 (16)	303

註：(1) 檢驗結果未超過 100 µg/kg 以下者，以 0 表示。(2) 檢驗結果超過 100 µg/kg 者，以 100 表示。
 (3) 檢驗結果以 0 表示者，表示未檢出，或檢驗結果低於最低檢出濃度。
 (4) 檢驗結果未超過 50 µg/kg 者，以 50 表示。
 (5) ND 係 "not detected"，表示該項目未於此次調查中檢出，即"未檢出"。

4.2 利用電動力法輔助奈米級施威特曼石催化過氧化氫去除鄰苯二甲酸酯類及藥物污染底泥之試驗

4.2.1 整治試驗底泥來源及其基本性質分析

本研究電動力試驗用之底泥樣品係 2014 年 3 月 6 日採集自典寶溪聖興橋處（根據第 1 次調查結果，角宿橋之底泥中 DEHP 含量最高，但因現地無法採集足量的試驗底泥樣品，故採集自 DEHP 含量次高之聖興橋），採集後，先針對該底泥樣品進行藥物類-乙醯胺酚（濃度為 500 µg/kg）的添加（根據第 1 次調查結果，於角宿橋可檢出 2 µg/kg 乙醯胺酚 (ACE) 殘留濃度，但於其餘 5 個採樣點位皆未檢出），再進行基本性質分析，其分析結果如表 4 所示。

表 4 電動力試驗用之底泥樣品基本性質分析結果

項目	檢測值
pH 值	7.53
水分含量	22.8%
比重	1.70
孔隙率	37.5%
粒徑分布	
<0.002 mm	0.85%
0.002-0.05 mm	0.35%
0.05-2 mm	98.80%
質地	砂土 (Sand)
有機質含量	2.18%
有機物殘留濃度	
DnBP 含量	275 µg/kg
DEHP 含量	629 µg/kg
DiNP 含量	403 µg/kg
ACE 含量	487 µg/kg

註：(1) 於 2014 年 3 月 6 日採集自典寶溪聖興橋底泥樣品
(2) 添加 ACE 濃度為 500 µg/kg

4.2.2 奈米級施威特曼石基本性質分析

本研究所自行合成之奈米級施威特曼石，以環境掃描式電子顯微鏡 (ESEM; Quanta 200, FEI, USA) (見圖 3)、穿透式電子顯微鏡 (TEM; Cm-200 Twin, Philips, Netherlands) (見圖 4)、X 光能量散佈分析儀 (EDS; Genesis xm 4i, Edax, USA) (未顯示) 及多功能 X 光繞射儀 (XRD; D8, Bruker, USA) (未顯示) 進行粉末尺寸、成分分析及元素分析，其分析結果顯示，本研究合成之奈米級施威特曼石，其團聚球體的直徑約為 100-200 nm，且團聚球體外鬚狀物之長約為 200-500 nm 及寬約為 20 nm，且成分確認為施威特曼石。另外，因施威特曼石化學式為 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ($x = 8 - 2y$ 及 $1 < y < 1.75$)，本研究為進一步確認化學合成之奈米級施威特曼石的化學式，乃參照 Wang et al. (2013) 以 Fe 及 S 莫耳數比的推測方法，及藉由 X 光能量散佈分析儀圖譜來得知 Fe 及 S 之莫耳數比為 82.29:17.71，進而推測化學合成施威特曼石化學式為 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.56}(\text{SO}_4)_{1.72}$ 。

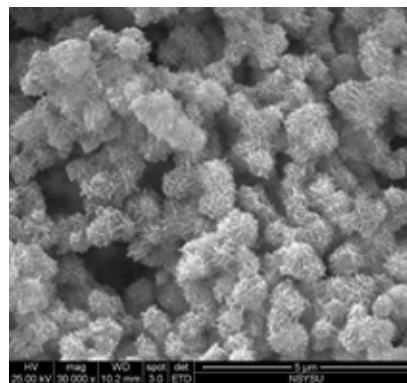


圖 3 化學合成奈米級施威特曼石之 ESEM 影像圖

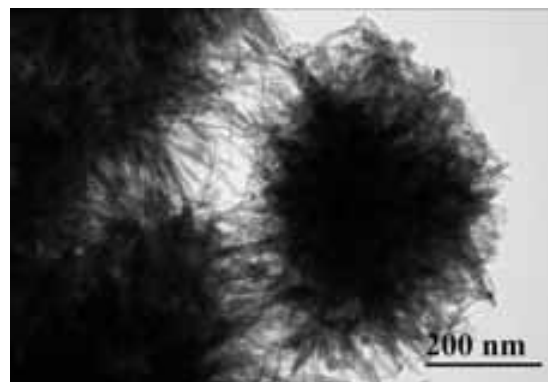


圖 4 化學合成奈米級施威特曼石之 TEM 影像圖

4.2.3 電動力整治相關試驗

本研究電動力整治相關試驗結果如表 5 所示，其中，第 1 組試驗（空白試驗）結果顯示，單純施加電場 (1.5 V/cm) 有助於鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除；第 2-6 組試驗則為利用奈米級施

威特曼石/過氧化氫氧化程序結合電動力法 (簡稱“新穎現地整治技術”)。第2組試驗結果發現,於陽極槽液中注入的“新穎氧化劑”,其中,nano-SHM 及 H_2O_2 可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端,且同時產生 $OH\cdot$ 強氧化劑有助於標的污染物之去除。

表 5 電動力法輔助 nano-SHM/ H_2O_2 氧化程序 6 組整治試驗結果比較

試驗組別	電位梯度 (V/cm)	反應時間 (d)	底泥平均 pH 值	陰、陽極槽液中 PAEs 及 ACE 平均殘留濃度 ($\mu g/L$)	底泥中 PAEs 及 ACE 殘留濃度 ($\mu g/kg$)	底泥中 PAEs 及 ACE 平均去除率 (%)
1	1.5	14	9.64	DnBP: 0.05 DEHP: 0.06 DnBP: 0.06 ACE: <0.01	DnBP: 244 DEHP: 587 DnBP: 355 ACE: 258	DnBP: 11.36 DEHP: 6.64 DnBP: 12.03 ACE: 47.07
2	1.5	14	8.26	DnBP: 0.01 DEHP: 0.04 DnBP: 0.04 ACE: <0.01	DnBP: 34 DEHP: 397 DnBP: 290 ACE: <10	DnBP: 87.82 DEHP: 36.96 DnBP: 28.04 ACE: 100.00
3	1.5	14	7.36	DnBP: 0.02 DEHP: 0.04 DnBP: 0.05 ACE: <0.01	DnBP: 35 DEHP: 425 DnBP: 368 ACE: <10	DnBP: 87.36 DEHP: 32.43 DnBP: 8.75 ACE: 100.00
4	1.5	14	7.53	DnBP: 0.02 DEHP: 0.04 DnBP: 0.04 ACE: <0.01	DnBP: 16 DEHP: 306 DnBP: 209 ACE: <10	DnBP: 94.36 DEHP: 51.43 DnBP: 48.20 ACE: 100.00
5	1.5	14	7.3	DnBP: 0.02 DEHP: 0.04 DnBP: 0.04 ACE: <0.01	DnBP: 16 DEHP: 323 DnBP: 276 ACE: <10	DnBP: 94.18 DEHP: 48.65 DnBP: 31.51 ACE: 100.00
6	1.5	28	6.79	DnBP: <0.01 DEHP: <0.01 DnBP: <0.01 ACE: <0.01	DnBP: <10 DEHP: 168 DnBP: 185 ACE: <10	DnBP: 96.64 DEHP: 73.29 DnBP: 54.09 ACE: 100.00

註: (1) 施加電場採用定電壓模式, 電位梯度為 $1.5 V/cm$ 。
(2) 陽極及陰極材料皆為鈎。
(3) 電源供應器輸出功率為 $720 Watts$ 。
(4) $10 mL$ 新穎氧化劑為以去離子水為基質之 $0.3229 g$ 威特曼石及 $4.0653 g$ 六偏磷酸鈉。
(5) 電極槽液中與實驗水之 PAEs 及 ACE 殘留濃度—DnBP: $0.01 \mu g/L$; DEHP: $0.09 \mu g/L$; DnBP: $1.3 \mu g/L$; 及 ACE: $<0.01 \mu g/L$ 。
(6) 底泥中 PAEs 及 ACE 初始殘留濃度—DnBP: $275 \mu g/kg$; DEHP: $629 \mu g/kg$; DnBP: $403 \mu g/kg$; 及 ACE: $487 \mu g/kg$ 。

由第2 & 3組及第4 & 5組試驗結果比較發現,電極極性轉換有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象之優勢,但極性轉換初期,陰極槽液(轉換後之陽極槽液)之 pH 值須待 3-4 日反應時間方可下降至中性,此時期注入之過氧化氫易於鹼性介質中分解,反而不利於產生 $OH\cdot$ 強氧化劑;另外,第3及第5組試驗轉換後陽極槽液中之氧化還原電位亦分別隨之由 $-256 mV$ 轉成 $387 mV$ (較低於轉換前陽極槽液之 $445 mV$) 及由 $-296 mV$ 轉成 $276 mV$ (與轉換前陽極槽液之 $272 mV$ 相似)。由第2 & 4組及第3 & 5組試驗結果比較發現,新穎氧化劑以 5 等分平均注入陽極槽及底泥反應室 4 個注入孔中,可提高標的污染物之去除效率,並使整治試驗後之底泥 pH 值分布較為平均。

由第5 & 6組試驗結果比較發現,電極極性轉換有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的底泥 pH 值呈現的梯度現象,但極性轉換初期,陰極槽液(轉換後之陽極槽液)之 pH 值須待 5-6 日反應時間方可下降至中性,此時期注入之過氧化氫易於鹼性介質中分解,反而不利於產生 $OH\cdot$ 強氧化劑;另外,轉換後陽極槽液中之氧化還原電位亦分別隨之由 $-209 mV$ 轉成 $217 mV$ (與轉換前陽極槽液之 $227 mV$ 相似),此現象與第2 & 3組及第4 & 5組試驗比較結果相呼應。由上述試驗結果亦可發現,由於極性轉換所造成陰極槽液(轉換後之陽極槽液)之 pH 值下降至中性的所需時間,會隨著電動力試驗反應時間延長(由 14 日延長至 28 日)而增加(由 3-4 日增長為 5-6 日)。由第6組試驗結果發現,“新穎氧化劑”以 5 等分平均注入陽極槽及底泥反應室 4 個注入孔中,於第 15 天進行電極及性轉換,並將電動力試驗反應時間延長至 28 日,其 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之平均去除率為本研究 6 組電動力試驗組別之最大值(DnBP: 96.64%; DEHP: 73.29%; DiNP: 54.09%; 及 ACE: 100%),因此,以第6組之未來應用可行性為最佳。

本研究意外發現,新穎氧化劑會造成整治試驗底泥顆粒變小,乃於電動力試驗結束後,以 SEM 觀察試驗後底泥之結構尺寸,其結果分別顯示於圖 5 及圖 6。然而上述困境卻可利用電動力法有效將新穎氧化劑傳輸於底泥孔隙間,增加標的污染物之去除效率。圖 5 顯示電動力試驗反應後之底泥顆粒放大 50 倍率之 ESEM 影像,第 1 組至第 5 組試驗組別之顆粒尺寸並無顯著之改變,仍以砂粒 ($50-2000 \mu m$) 為主,但第 6 組試驗組別之顆粒尺寸有明顯變小之趨勢,砂粒尺寸 ($50-2000 \mu m$) 開始變小且轉變為粉粒尺寸 ($2-50 \mu m$),其中,最大粒徑尺寸亦由 $545 \mu m$ 下降至 $513 \mu m$ 。另外,於放大 5000 倍率之 ESEM 影像(見圖 6)顯示,於反應期間,可顯著觀察到整治試驗底泥表層結構,會受到新穎氧化劑破壞且以片狀式剝離,使得底泥粒徑會愈來愈小。

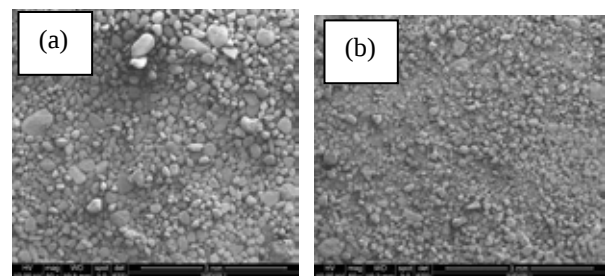


圖 5 Nano-SHM/ H_2O_2 氧化程序結合電動力法試驗後之底泥 ESEM 影像圖 (50 X): (a) 試驗前; (b) 第 6 組

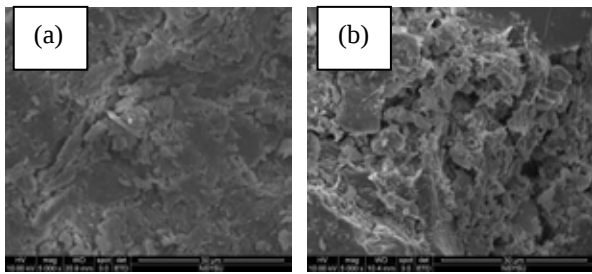


圖 6 Nano-SHM/H₂O₂ 氧化程序結合電動力法試驗後之底泥 ESEM 影像圖 (5,000 X)：(a)試驗前；(b)第 6 組

4.2.3 操作成本估算

本研究選定底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類去除效率較為優異之第 6 組電動力試驗組別進行操作成本的估算。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 0.12 kWh，依台灣電力公司之電價表 (2013 年 10 月 1 日實施) 中“非時間”電價之營業用 (330 度以下計算) 得夏月及非夏月平均電費 3.39 元/kWh 計算，電費約為 0.4 元；試驗過程添加過氧化氫 (日本試藥壹級 35%) 劑量為 9.04 g，以 200 元/kg 計算，其投入過氧化氫費用約為 1.81 元，自行合成之奈米級施威特曼石劑量為 10.86 g，合成過程所需之材料硫酸鐵、六偏磷酸鈉及合成過程所需電費，分別 682 元/kg、1372 元/kg 及 3.39 元/kWh 計算，其投入奈米級施威特曼石費用約為 340.89 元，其費用合計為 342.97 元。若以底泥反應器中填充之底泥重量 1.18 kg 計算，平均處理費用約為 289,667 元/噸。因上述估算成本中，添加藥劑費用佔 99.5% 以上，若以工業級藥劑費用估算，其過氧化氫、硫酸鐵及六偏磷酸鈉費用分別為 4.98 元/kg、53.9 元/kg 及 49 元/kg 則操作成本可降低至 5,681 元/噸，其費用相較於其他現地整治技術費用為低廉 (見表 6)，若未來可直接現地應用時，尚可節省龐大之開挖工程費用。

表 6 有機污染物土壤及底泥整治費用之比較

整治技術類別	污染物質	去除效率 (%)	整治費用 (NTD/ton)	參考文獻
超臨界流體萃取 (Supercritical Fluid Extraction)	PCBs	>99	3,713-4,687	Zhou et al. (2004)
熱脫附 (Thermal Desorption)	PAHs, PCP, Dioxin	95-99	14,869	USEPA (2005)
生物整治 (Bioremediation)	Teraphene, DDT, DDE, DDD	97	1619	USEPA (2005)
土壤蒸餾法 (Soil Vapor Extraction)	PCE, TCE, DCE	>80	19,582	USEPA (2005)
熱裂解 (Pyrolysis)	PCDDs, PCDFs	>99	9,000	Wojcik et al. (2007)
電動力輔助 nano-Fe ₂ O ₃ /H ₂ O ₂	3 PAEs	65-100	11,846	楊金鐘等人 (2013)
電動力輔助 nano-SHM/H ₂ O ₂	4 PAEs, ACE	70-100	5,681	本研究 (2014)

註：1 美金 = 28.432 新台幣 = 0.007 人民幣 (2014)

五、結論

典寶溪底泥中共可檢出 3 種鄰苯二甲酸酯類、6 種鄰苯二甲酸酯類代謝物及 2 種藥物類化合物，其中，於典寶溪角宿支流的角宿橋處檢出

mg/kg 等級 (ppm 濃度) 之 DEHP 殘留量，其最高濃度 (2,458 µg/kg) 達到「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」之管理下限值之 1.25 倍，應加以留意。

利用奈米級施威特曼石/過氧化氫氧化程序結合電動力法試驗結果發現：(1) 單純施加電場 (1.5 V/cm) 有助於底泥中的鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除。(2) 新穎氧化劑於陽極槽液中，可分別藉由電泳及電滲透流移向陰極端，且同時產生 OH[•] 強氧化劑有助於標的污染物之去除。(3) 電極極性轉換有助於鄰近初始陰極端底泥中鄰苯二甲酸酯類及藥物類之去除，且具有防止底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象之優勢。(4) 新穎氧化劑以 5 等分平均注入陽極槽液及底泥反應室 4 個注入孔中可提高標的污染物之去除效率，並使整治試驗後之底泥 pH 值分布較為平均。(5) 延長電動力反應時間，有助於標的污染物的去除。(6) 新穎氧化劑會造成整治試驗底泥顆粒變小，利用電動力法可有效輔助新穎氧化劑在底泥顆粒間隙傳輸，增加標的污染物之去除效率。另外，本技術於最適合的操作條件下，對於典寶溪底泥中 DnBP、DEHP、DiNP 及 ACE 之平均去除率分別可達 96.64%、73.29%、54.09% 及 100%，且其每噸底泥的處理費用粗估為 5,681 元/噸，較其他現地整治工法低廉，因此，具經濟可行性及現地整治應用之潛能。

誌謝

本研究承蒙行政院環境保護署「103 年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案」經費補助，特此致上謝忱

參考文獻

- [1]. Bigham JM, Carlson L and Murad E (1994) *Mineral Mga*, 58:641-648.
- [2]. Bigham JM, Schwertmann U, Carlson L and Murad E (1990) *Geochim Cosmochim Acta*, 54: 2743-2758.
- [3]. Nyer EK, Fam S, Kidd DF, Palmcr PL, Bocttcheer G, Crossman TL and Suthersan SS (1996) in *In-situ Treatment*, Florida: CRC Press, 310-314.
- [4]. Song Z, Wang N, Zhu L, Huang A, Zhao X and Tang H (2012) *Chem Eng J*, 198-199: 379-387.
- [5]. US EPA (2005) EPA-542-R-05-006, Washington DC.

- [6]. Uhl III NJ (2005), *MS Thesis*, Department of Civil and Engineering, University of Louisville, KY, USA.
- [7]. Wang WM, Song J and Han X (2013) *J Hazard Mater*, 262: 412-419.
- [8]. Watts RJ, Udell MD, Rauch PA and Leung SW (1990) *Hazard Waste Hazard Mater*, 7:335-345.
- [9]. Wijesekara S, Navarro RR, Zhan-Bo H and Matsumura M (2007) *Soil Sediment Contam*,16:569-584.
- [10]. Zhou W, Anitescu G, Rice PA and Tavlarides LL (2004) *Environ Prog*, 23:222-231.
- [11]. 黃蘊慧、蔡劍輝及曹亞文 (1999) 岩石礦物學雜誌，第 18 卷，第 1 期，第 50-64 頁。
- [12]. 高博緒 (2003)，碩士學位論文，國立屏東科技大學環境工程與科學系，屏東縣。

利用細菌生物感測器快速篩測底泥及地下水現場污染物 Using bacterial biosensors to rapidly detect pollutants in the sediment and groundwater

Chi-Wei Huang (黃紀惟) Shih-Hung Yang (楊士弘) Vivian Hsiu-Chuan Liao (廖秀娟)*

Department of Bioenvironmental Systems Engineering, National Taiwan University
(國立臺灣大學 生物環境系統工程學系)

*vivianliao@ntu.edu.tw

一、中文摘要

國內部份河川污染嚴重，然而底泥中毒性物質之污染程度與其對生態之影響，尚無法正確的評估。因此，開發靈敏且降低成本之快速篩測方法是急需迫切之議題。鑑於此，本研究目的為建構一系列專一性細菌生物感測器(biosensors)，用以快速篩測環境中之重金屬。

本研究成功建構攜帶不同報告基因(report gene)之重金屬專一性細菌生物感測器，用以偵測特定重金屬砷、汞與鎘之含量，其中使用之報告基因，包含綠色螢光蛋白(green fluorescent protein, *gfp*)、*lacZ*、及 *luxCDABE*。此外，本研究開發之生物感測器，亦可在地下水樣品混合多重重金屬之情況下，成功辨識特定重金屬。本研究計畫所建構之細菌生物感測器不僅培養方便並且可以快速篩測重金屬。再者，成本分析結果顯示細菌生物感測器之檢測成本相較於化學分析法較為便宜。

本研究結果顯示，建構之細菌生物感測器可以適用於偵測受污染底泥與地下水樣品中重金屬之生物有效性(bioavailability)，此資訊將有助於更準確的風險評估，提供環保署及相關單位建立更有效的環境監測策略；雖然利用細菌生物感測器對於環境相關污染物檢測的實際應用性，仍須後續更深入的研究，本研究計畫研發之細菌生物感測器對於環境相關污染物樣品檢測具有運用的潛力。本研究計畫希冀所建構之細菌生物感測器，有助於建立管理政策與預警系統，以維護環境品質。

關鍵詞：細菌生物感測器、快速篩測、底泥、地下水、污染物

Abstract

Certain rivers in Taiwan are heavily polluted. However, the toxicity and ecological impact of

pollutants in the sediment are difficult to accurately assess. Therefore, there is an urgent need to develop sensitive and inexpensive methods for rapidly detecting pollutants in the environments. The purpose of this study was to develop a set of specific bacterial biosensors to rapidly detect heavy metals in the environment.

Heavy metal-specific bacterial biosensors carrying different reporter gene (*gfp*, *lacZ*, and *luxCDABE*) have been successfully developed to measure concentrations of specific As, Hg and Cd. Moreover, The bacterial biosensors developed in this study could detect specific heavy metals in an environment with multiple contaminants. The developed bacterial biosensors not only culture easily but also can rapidly detect heavy metals. Moreover, results of cost analysis showed that the cost was lower in bacterial biosensors than chemistry-based analytical technique. Results from this project showed that *luxCDABE*-based and *gfp*-based biosensors were more-sensitive and stable to detect As, Hg, and Cd. In addition, the bacterial biosensors could be cultured easily and rapidly providing an cost-effective approach.

In summary, our results demonstrated that the bacterial biosensors are useful and applicable in determining the bioavailability of heavy metals in contaminated sediment and groundwater samples. This information is important for more accurate risk assessment in which the EPA and related agencies can employ effective and inexpensive environmental monitoring approaches to assess heavy metals contamination levels as well as serve as warning system against future heavy metals pollution.

Keywords: Bacterial biosensors, Rapid detection, Sediments, Groundwater, Pollutants

二、緣由與目的

台灣自七十年代工業發展迅速，工廠廢水排放、廢棄物處理不當，造成河川、土壤及地下水

不同程度的污染。國內目前已公告之污染項目中，土壤以重金屬污染最為普遍，重金屬污染物由於存在型態多變、低濃度即可產生毒性效益、移動轉化廣泛、無法完全分解、及生物累積等特性，其對環境的持續危害和衝擊相較而言更為嚴重且更具潛在危機。以往因重金屬所造成公害事件如，台塑汞污染事件、二仁溪綠牡蠣事件(銅)、桃園縣基立化工痛痛病(鎘)等。因此，無論是地下水污染或是河川底泥污染的調查，皆須仰賴快速且正確的篩檢方法，及早確立污染的範圍與程度，作為環境風險管理的重要依據。

目前環境污染物的檢測方法分為理化性與生物性檢測。理化性的方法，如液相層析(LC)、氣相層析(GC)、感應耦合電漿原子發射光譜(ICP-AES)等，這些方法靈敏度與準確度都相當高，但設備昂貴、前處理費時且無法獲取生物毒性之相關訊息。而生物性檢測，以藻類、魚類、哺乳類等評估污染物的毒性，雖可獲得環境污染物對生物之綜合影響，然其具有成本高、耗時且方法複雜、無法立即監測、無法得知何種污染物等缺點。這兩種方法對於大規模即時檢測有其時、地與成本的限制。因此，開發快速篩測並降低檢測成本的方法便成為環境污染物檢測的重點方向。

近來，相關研究已成功於實驗室開發生物感測器用以偵測環境污染物，包含偵測氧化壓力、基因毒性等之廣泛性(non-specific)生物感測器、偵測重金屬及酚類等之專一性(specific)生物感測器等(Daunert et al., 2000; Hansen and Sørensen, 2001)。本實驗室目前已成功開發出可檢測砷、鎘及BTEX以*gfp*為報告基因之生物感測器(Liao and Ou, 2005; Liao et al., 2006; Li et al., 2008)以及以*luxCDABE*為報告基因之BTEX生物感測器(Li et al., 2008)。然而，相關研究多為實驗階段，實際應用於環境樣品之成果較為不足，並且，環境中存在多種重金屬離子之干擾，更進一步有系統的組織與規劃使用生物感測器套組是有其必要的。因此，本研究預期建構出一套完整的專一性生物感測器系統，可用於快速篩測環境中的重金屬，作為傳統化學方法之輔助工具，提升環境污染管理之效率。

三、材料與方法

設計與建構生物感測器

利用分子生物技術將 *Staphylococcus aureus* 菌株之質體 pI258 中砷、鎘、汞之調控基因組(*arsR*, *cadC*, *merR*)分別與 vector pBROBE-NT' 之 *gfp* 基

因、vector pUCD645 之 *luxCDABE* 基因結合，建構針對不同重金屬，並且不同報告基因之重組質體(recombinant plasmid)，再將重組後之質體轉型(transformation)至 *E. coli* DH5α 中。

生物感測器劑量與反應關係

培養生物感測器菌液至 OD₆₀₀ 約為 0.6，將菌液分裝至 96 孔盤後，加入不同濃度之重金屬(As³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺)，在 37°C 下共培養，利用分光光度計及螢光光度計分別測量其 OD₆₀₀ 與 RFU (relative fluorescence units) 或 RLU (relative luminescence units)，以推求單位菌數下不同重金屬濃度所對應之單位強度(specific fluorescence intensity, SFI = RFU/OD₆₀₀; specific fluorescence intensity, SLI = RLU/OD₆₀₀)，再與控制組(未添加重金屬)所對應之 SFI/SLI 做比較，計算出誘導比(induction ratio, IR = SFI_i/SFI₀ = SLI_i/SLI₀)，其中 SFI_i/SLI_i 為不同重金屬濃度所對應之 SFI/SLI，SFI₀/SLI₀ 為未添加重金屬所對應之 SFI/SLI。

生物感測器應用於多種重金屬污染檢測

採樣回來的地下水樣品，經測量後發現重金屬(砷、鎘、汞)含量都非常低。為進行生物感測器測量多種重金屬之試驗，在地下水樣品中額外添加 As³⁺ 500 µg/L (6.67 µM)、Hg²⁺ 20 µg/L (0.1 µM) 以及 Cd²⁺ 50 µg/L (0.45 µM)。培養生物感測器菌液至 OD₆₀₀ 約為 0.6 後，依照環境樣品與菌液比 1:1 方式加入 96 孔盤中，在 37°C 下共培養。利用分光光度計及冷光光度計分別測量其 OD₆₀₀ 與 RLU，以推求所對應之誘導比，最後帶入用已知濃度重金屬所畫出誘導比與濃度關係之檢量線方程式，推估出添加的重金屬濃度，並與實際值做比較。

四、結果與討論

生物感測器劑量與反應關係

以不同濃度三價砷(NaAsO₂)測量劑量與反應關係。Liao and Ou (2005)指出以 *gfp* 作為報告基因之生物感測器，最大誘導比約在 10 µM，和本計畫期中階段所完成之 *luxCDABE* 基因部分相同。同時，*luxCDABE* 基因部分之生物感測器亦有誘導比較高的特性，和先前比較不同報告基因差異(*gfp* 與 *luxCDABE*)之研究結果相同(Li et al., 2008)(圖 1)。而在 *lacZ* 基因部分，本計畫在期中報告時發現最大呈色差異點在 6.67 µM，接近 *gfp* 與 *luxCDABE* 基因之結果。同時，6.67 µM 亦為環保署所定砷之放流水標準(500 µg/L)(圖 2)。

以不同濃度鎘(CdCl₂)測量劑量與反應關係。

和先前之研究結果(Liao et al., 2006)比較，以 *gfp* 作為報告基因的生物感測器，和本計畫期中階段所完成之 *luxCDABE* 基因部分，其劑量反應關係大致類似(圖 3)。同時，*luxCDABE* 基因部分之生物感測器具有誘導比較高的特性，和先前比較不同報告基因差異(*gfp* 與 *luxCDABE*)之研究結果相同(Li et al., 2008)。

以不同濃度汞(HgCl_2)測量劑量與反應關係。約 $0.025 \mu\text{M}$ 有統計上的顯著上升($p < 0.05$)，而 $0.025 \mu\text{M}$ 為環保署所定總汞之放流水標準($5 \mu\text{g/L}$)。 $2.5 \mu\text{M}$ 為最大誘導比，而 $5 \mu\text{M}$ 之二價汞即造成螢光誘導比大幅下降，推測是由於細胞毒性所導致。整體趨勢在 $0.025 \mu\text{M}$ 至 $2.5 \mu\text{M}$ 間呈現螢光強度誘導比隨二價汞劑量而上升(圖 4)。

生物感測器應用於多種重金屬污染檢測

利用砷、汞之 *luxCDABE*、*gfp* 基因生物感測器測量混合砷、鎘、汞之地下水樣品(地下水採樣點位：R00533、R00535)，砷之 *luxCDABE* 基因生物感測器繪出檢量線為 $y = 0.2816x - 5.0455$ ($r^2 = 0.9721$)，且在砷 $0.67 \mu\text{M}$ 以上之濃度下能達到統計上顯著差異($p < 0.05$)。汞之 *luxCDABE* 基因生物感測器繪出檢量線為 $y = 0.5445x + 0.9326$ ($r^2 = 0.9892$)，且在汞 $0.01 \mu\text{M}$ 以上之濃度下能達到統計上顯著差異($p < 0.05$)。汞之 *gfp* 基因生物感測器所繪之檢量線為 $y = 0.0095x + 1.0316$ ，其在 $10 - 500 \mu\text{g/L}$ ($0.13 - 6.67 \mu\text{M}$)之間有良好的線性關係($r^2 = 0.9987$)， $10 \mu\text{g/L}$ ($0.13 \mu\text{M}$)為統計上顯著差異($p < 0.05$)之最低濃度點，即最低偵測濃度。汞之 *gfp* 基因生物感測器所繪之檢量線為 $y = 0.0005x + 1.098$ ($r^2 = 0.950$)，在 $5 - 500 \mu\text{g/L}$ ($0.025 - 2.5 \mu\text{M}$)之間有良好線性關係， $5 \mu\text{g/L}$ ($0.025 \mu\text{M}$)為統計上顯著差異($p < 0.05$)之最低濃度點，即最低偵測濃度。

結果顯示，砷之生物感測器不論是 *luxCDABE* 或是 *gfp* 都可以在環境樣品背景值與多重重金屬離子干擾下有效辨識三價砷，未來應用於多重污染環境十分具有潛力。在汞之 *luxCDABE* 基因生物感測器方面，亦與本計畫外加汞濃度相近；而在汞之 *gfp* 基因生物感測器，皆無法檢測出樣品中汞濃度，因此，表示汞之生物感測器在 *luxCDABE* 基因方面具有較佳的辨識能力，可以在環境樣品背景值與多重重金屬離子干擾下有效辨識二價汞；而在 *gfp* 基因方面，無法檢測出二價汞，可能受到其他重金屬離子之毒性影響(表 1)。綜合而言，本計畫所建構之生物感測器具有快速篩選現地樣品是否有污染之潛力。

化學法與生物感測器法之成本比較

本研究分析化學法與生物感測器法之成本比較，根據成本分析(表 2)可知委託外面化學分析法利用 ICP-AES 或 ICP-MS 一個樣品約需花費新台幣 $1000 - 1500$ 元，然而生物感測法一個樣品只約需新台幣 $13 - 123$ 元，其中考慮實驗室中有螢光或冷光光度計等儀器設備的話，還可以再降低此成本花費至每一個樣品約新台幣 13 元，若是再算上人力成本因素，假設政府機構欲委託本單位利用生物感測器來大量進行環境樣品之檢測，將可大量降低花費。由此可知，生物感測法比化學分析法便宜非常多，此外，除了儀器使用與維修費外，化學分析法還需要花額外樣品前處理的費用與時間，而生物感測法則不需要，因此化學分析法不僅耗時又需花費大量的金錢，然而在面對大量需要檢測的環境樣品下，政府單位若必須盡快得知結果，化學分析法則無法有效率的提供結果，因此，可以先利用花費較低，較快速的生物感測器來輔助化學分析法的不足，先進行初步篩選，挑出有疑慮的樣品，再利用化學分析法進行準確的定量，如此一來，不僅能快速的得知結果，又能省下龐大的經費。

五、結論

本研究計畫成功建構專一性生物感測器套組，可以有效偵測重金屬，在放流水標準、地下水污染管制標準第二類之濃度下皆可有效作用，在多重金屬干擾下亦可有優良的辨識度。並且價錢便宜、培養方便，且偵測時間短(約 $2 - 3$ 小時)，作為快速篩測環境重金屬之工具十分具有潛力。未來應用方向將可輔助化學方法，先篩選出具有潛在污染可能的樣點，如此可縮短污染檢測所耗費之時間與增加化學方法之效率，有利管理機關進行污染管制，亦可大幅降低成本。而其檢測結果亦具有生物有效性資訊，可供相關單位進行環境風險評估。在臺灣之環境污染檢測上，本研究計畫所成功研發之專一性生物感測器套組將可收事半功倍之效。

六、參考文獻

- [1]. Daunert S, Barrett G, Feliciano JS, Shetty RS, Shrestha S, Smith-Spencer W. (2000) Genetically engineered whole-cell sensing systems: coupling biological recognition with reporter genes. *Chemical Reviews* 100: 2705 - 2738.
- [2]. Hansen LH, Sørensen SJ. (2001) The use of whole-cell biosensors to detect and quantify

compounds or conditions affecting biological systems. Microbial Ecology 42: 483 – 494.

- [3]. Liao VH, Ou KL. (2005) Development and testing of a green fluorescent protein-based bacterial biosensor for measuring bioavailable arsenic in contaminated groundwater samples. Environmental Toxicology and Chemistry 24: 1624 – 1631.
- [4]. Liao VH, Chien, MT, Tseng YY, Ou KL. (2006) Assessment of heavy metal bioavailability in contaminated sediments and soils using green fluorescent protein-based bacterial biosensors. Environmental Pollution 142: 17 – 23.
- [5]. Li YF, Li FY, Ho CL, Liao VH. (2008) Construction and comparison of fluorescence and bioluminescence bacterial biosensors for the detection of bioavailable toluene and related compounds. Environmental Pollution 152 : 123 – 129.
- [6]. Wackwitz A, Harms H, Chatzinotas A, Breuer U, Vogne C, Van Der Meer JR. (2008) Internal arsenite bioassay calibration using multiple bioreporter cell lines. Microbial Biotechnology 1: 149 – 157.

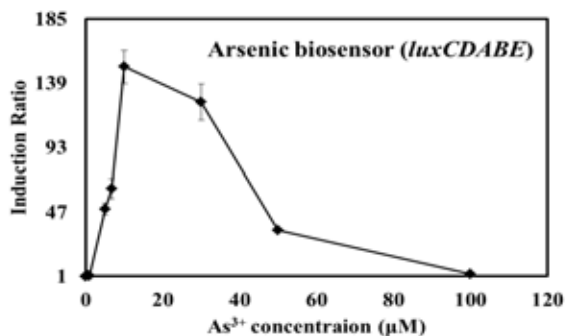


圖 1 針對砷 *luxCDABE* 基因生物感測器之劑量與反應關係

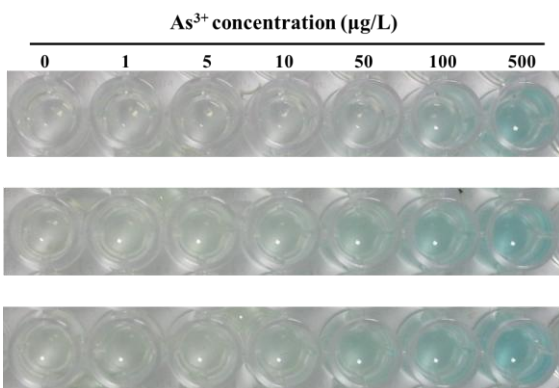


圖 2 針對砷 *lacZ* 基因生物感測器之劑量與反應關係

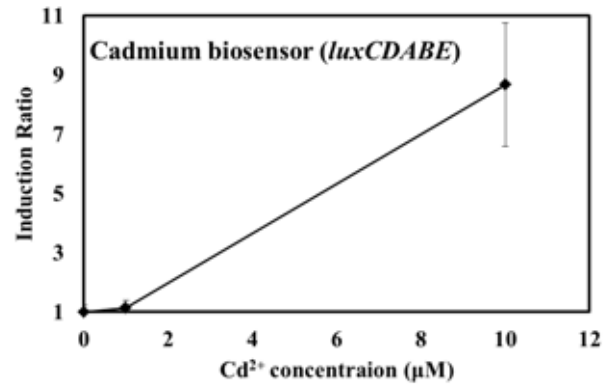


圖 3 針對鎘 *luxCDABE* 基因生物感測器之劑量與反應關係

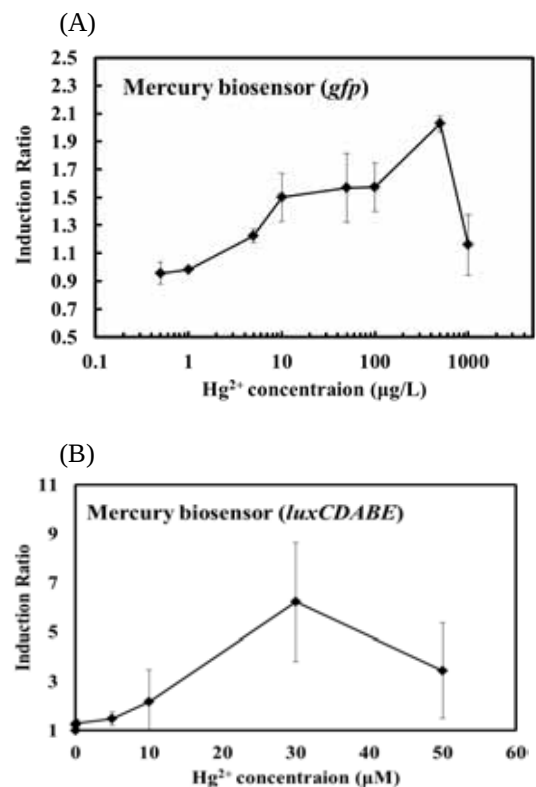


圖 4 針對汞(A) *gfp* 與(B) *luxCDABE* 基因生物感測器之劑量與反應關係

表 1 使用砷與汞之生物感測器檢測環境樣品混合多種金屬

Reporter Gene	R00533 ^a	R00535 ^a	H ₂ O ^a
As			
<i>luxCDABE</i>	424 ± 179	525 ± 157	467 ± 171
<i>gfp</i>	426 ± 98	418 ± 93	529 ± 22
Hg			
<i>luxCDABE</i>	18 ± 11	6 ± 3	8 ± 1
<i>gfp</i>	N.D. ^b	N.D.	N.D.

^a Spiking 500 μg/L As³⁺, 50 μg/L Cd²⁺, 20 μg/L Hg²⁺

^b N.D.: not detectable

表 2 生物感測法與化學分析法之成本分析

生物感測法	元/樣品(估計)	化學分析法	元/樣品 ^d
LB 培養基	0.5		
培養皿	6		
抗生素	0.5		
96 孔盤	4		
玻璃試管	2		
螢光光度計設置費 ^a	80		
人力需求 ^b	30		
Total	13 ^c ~ 123	Total	1000 ~ 1500

生物感測法:

LB 培養基價格為 5000 元/仟克

培養皿價格為 6 元/個

抗生素價格為 460 元/克

96 孔盤價格為 200 元/個

玻璃試管價格為 70 元/支

^a 螢光光度計購置一台約 800,000 元，以一天檢測 100 個樣品，共檢測 400 天估算

^b 依國科會學士級專任助理薪資與實驗經驗估算

^c 下限值不含螢光光度計設置費與人力需求

化學分析法:

^d ICP-MS 檢測費用參考：國立臺灣大學生物資源暨農學院收費標準

及國立台灣海洋大學 水產養殖學系水產品檢驗中心收費標準

This image shows a blank sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

[illegible]

[illegible]

厚植學研 碩果產業



主辦機關 |  行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會 

承辦單位 | 中興工程顧問股份有限公司