

104 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. 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. 論文集請至「研究與模場試驗專案管理系統」下載 (<http://sgw.epa.gov.tw/subsidy/>)，引用請依著作權法相關規定辦理。
3. 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。

二、 用 餐

1. 會議資料袋中附有當日午餐便當餐券，敬請每日確實辦理報到。
2. 請持餐卷領取餐盒，簡報會議室（401 室）內可用餐，請保持清潔。
3. 展場會議室（402 室）內禁止飲食，敬請配合，謝謝。
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. 需要學習時數者，請務必親自全程參與並配合簽到，事後不予以補辦。
2. 「公務人員學習時數」11 月 26 日上、下午各 3 小時；
11 月 27 日上、下午分別為 2 小時及 3 小時。
3. 「環境教育時數」11 月 26 日 6 小時／天；11 月 27 日 5 小時／天。
4. 「土壤污染評估調查人員訓練時數」6 小時／天。
5. 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，恕無法給予時數。
6. 登錄時數須以簽名單上有簽到、簽退為依據。

四、 一般事項

1. 會場停車費用為 40 元／小時，與會人員優惠價 30 元／小時，請向服務台索取證明。
2. 個人財物、貴重物品請隨身攜帶保管。
3. 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、 研究計畫成果評比問卷說明

親愛的與會貴賓，您好，感謝您撥冗參加「104 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 31 案補助計畫共同參展。為推廣補助計畫之經驗及成果，以海報論文及現場解說內容之具體成效、實用性、創新性與技術前瞻性進行票選，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。海報論文依補助計畫研究類別區分成 4 組（調查類、整治類、評估類、底泥類）進行評比，每組取得總分最高前 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认识了呢？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，書面審查分數、現場得票數各佔評分 50 分，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. 書面審查：期末報告審查委員評分結果。(本項評分佔 50 分)
2. 現場投票：於評估類、調查類、整治類及底泥類各投 2 票，超過票數者，取編號前 2 名計算。
 - (1) 學術界及政府機關（本項評分佔 20 分）
 - (2) 產業界（本項評分佔 15 分）
 - (3) 民眾（本項評分佔 10 分）
3. 現場解說（本項評分佔 5 分）每位與會人士皆可針對各計畫現場解說進行投票，每位可投 5 票，超過 5 票者，取編號前 5 名計算。

問卷總分相同時，則依序比較審查委員評分結果，若審查委員評分結果亦相同，則依序比較學術界及政府機關、產業界及民眾票數。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 ※

成果評比優選頒獎典禮將於 104 年 11 月 27 日下午 4：40 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！

成果發表會 議程表

104 年 11 月 26 日 第一天		
時 間	議 程	主持人/演講人
08:30-09:00	報到及領取資料	—
09:00-09:10	長官致詞	環保署長官
09:10-09:20	開幕式	—
09:20-10:00	成果展覽區導覽	—
10:00-12:00 【底泥類】 成果報告		
10:00-10:20	同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發	國立中央大學 環境工程研究所 張木彬
10:20-10:40	現地底泥整治技術研發—磁性活性碳吸附移除、電磁感熱玻璃化與粒徑分離技術研究	國立中興大學 環境工程學系 張書奇
10:40-11:00 【中場休息/茶點/意見交流/成果導覽】		
11:00-11:20	新興無機污染物於河川底泥中之流佈調查與循環機制-以烏溪流域為例	東海大學 環境科學與工程學系 彭彥彬
11:20-11:40	前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法之研究	國立中山大學 新興污染物研究中心 楊金鐘
11:40-12:00	利用全底泥及孔隙水毒性鑑定評估進行二仁溪底泥相關污染物確認	國立屏東科技大學 環境工程與科學系 謝季吟
12:00-13:10 【午餐】		
13:10-13:40 【成果展示專區導覽／解說】		
13:40-17:00 【調查類】 成果報告		
13:40-14:00	重金屬監測離子交換樹脂縮時膠囊之設計研發	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 張尊國
14:00-14:20	建立專一性、廣效性及耐酸性細菌生物感測器快速篩測環境底泥中的污染物	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 廖秀娟
14:20-14:40	應用自然電位法檢測迷失電流之研究	國立中央大學 地球科學系 陳建志
14:40-15:00	好/厭氧環境整治工法於滯水層氣體分布調查技術研發	國立交通大學 防災與水環境研究中心 林志平
15:00-15:20 【中場休息／茶點／意見交流／成果導覽】		
15:20-15:40	開發可用於現場檢測重金屬之低成本紙基快篩檢測平台	國立清華大學 生物醫學工程研究所 萬德輝
15:40-16:00	長途管線偵漏系統開發研究	國立成功大學 資源工程系 郭明錦
16:00-16:20	地下水污染環境法醫：發展高通量微生物偵測技術	國立成功大學 環境工程學系 吳哲宏
16:20-16:40	精進現場即時篩測工具提升土壤及地下水含氯污染物濃度判識之成效	國立高雄師範大學 生物科技系（所） 陳士賢
16:40-17:00	發展三維螢光光譜技術追蹤污染場址污染來源之可行性	國立屏東科技大學 環境工程與科學系 趙浩然
17:00 【賦 歸】		

104 年 11 月 27 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	—
09:00-14:00 【整治類】成果報告		
09:00-09:20	以電容去離子技術移除地下水中砷之研究	國立臺灣大學 環境工程學研究所 侯嘉洪
09:20-09:40	利用滲透灌注技術於地下水生物整治之應用研究	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 范正成
09:40-10:00	植生復育重金屬污染土壤及其生命週期評估	國立臺灣大學 生物能源研究中心 柯淳涵
10:00-10:20	醇類加入受污染地下水增加空氣注入法對有機污染物去除效率之研究	中原大學 生物環境工程系 趙煥平
10:20-10:40 【中場休息／茶點／意見交流／成果導覽】		
10:40-11:00	汞污染土壤之二階段式生物復育技術開發	國立中央大學 生命科學系 陳師慶
11:00-11:20	強化被動式生物通氣系統應用於污染場址之操作參數探討	朝陽科技大學 環境工程與管理系所 劉敏信
11:20-11:40	應用電動力技術整治雲林虎尾含鎘及鉛污染土壤之研究	朝陽科技大學 環境工程與管理系 章日行
11:40-12:00	綠色整治廢機油污染場址之管理與效益評估	大仁科技大學 環境與安全衛生系 李芳胤
12:00-12:50 【午餐】		
12:50-13:20 【成果展示專區導覽／解說】		
13:20-13:40	以添加胺基氮源生物刺激方式開發受三硝基甲苯污染土壤之高效能生物復育-實驗室模場研究	國立高雄師範大學 生物科技系 陳建成
13:40-14:00	以能源作物向日葵整治重金屬鎘污染土壤之研析	國立高雄大學 土木與環境工程學系 葉琮裕
14:00-16:20 【評估類】成果報告		
14:00-14:20	建置碳足跡盤查及評估程序協助綠色整治技術之決策分析研究—以農地重金屬污染場址為例	弘光科技大學 環境與安全衛生工程系 張明琴
14:20-14:40	以地電阻影像探測技術推估地下水流速流向：方法建置及驗證	逢甲大學 環境工程與科學學系 陳建隆
14:40-15:00	整治場址能耗與環境足跡之本土化評估系統建立及應用	國立高雄海洋科技大學 海洋環境工程系 林啟燦
15:00-15:20 【中場休息/茶點/意見交流/成果導覽】		
15:20-15:40	建立污染(潛勢)土地結合再生能源利用評估機制	國立臺灣大學 環境工程學研究所 馬鴻文
15:40-16:00	土壤污染潛勢篩選情境之決策工具研擬	國立臺灣大學 生物環境系統工程學系 林裕彬
16:00-16:20	土壤及地下水污染整治效益之區位評估與結合跨域加值運作機制之研究	中國文化大學 土地資源學系 李家儂
16:20-16:40	增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水	弘光科技大學 環境與安全衛生工程系 王建明
16:40-17:00 【優選之名單頒獎】		
17:00 【賦 歸】		

104 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

重金屬監測離子交換樹脂縮時膠囊之設計研發.....	張尊國	1
Design of Time Lapse Capsule for Heavy Metals Monitoring by Using Ion Exchange Resin.		
建立專一性、廣效性及耐酸性細菌生物感測器快速篩測環境底泥中的污染物.....	廖秀娟	11
Development of specific, non-specific, and acid-resistant bacterial biosensors to rapidly detect the toxic pollutants in the environmental sediments.		
應用自然電位法檢測迷失電流之研究.....	陳建志	17
Detecting stray current by using SP method		
好/厭氧環境整治工法於滯水層氣體分布調查技術研發.....	林志平	23
Development of Air Content Distribution Investigation Technology in Aquitard During Groundwater Remediation		
開發可用於現場檢測重金屬之低成本紙基快篩檢測平台.....	萬德輝	29
Low-cost Paper-Based Analytical Devices for On-site Detection of Mercury(II) Ions		
長途管線偵漏系統開發研究.....	郭明錦	33
A New Leak Detection System for Long-Distance Pipelines Utilizing Soil-Gas Techniques		
地下水污染環境法醫：發展高通量微生物偵測技術.....	吳哲宏	41
Environmental Forensics for Groundwater Pollution Using High-throughput Microbiology Detection as Toolbox		
精進現場即時篩測工具提升土壤及地下水含氯污染物濃度辨識之成效.....	陳士賢	49
Enhancing performance of field-screening device on the concentration identification of chlorinated organic compounds in subsurface environment		
發展三維螢光光譜技術追蹤污染場址污染來源之可行性.....	趙浩然	55
Feasibility of Developing the Three-dimensional Excitation-emission-matrix Fluorescence Technique to Trace the Sources of Environmental Contaminants in the Highly Contaminated Site		

整治類

以電容去離子技術移除地下水中砷之研究.....	侯嘉洪	61
Capacitive Deionization Technology for the Removal of Arsenic from Groundwater		
利用滲透灌注技術於地下水生物整治之應用研究.....	范正成	65
Application of the Permeation Injection Technique to Groundwater Bioremediation		
植生復育重金屬污染土壤及其生命週期評估.....	柯淳涵	73
Vegetation restoration of heavy metal contaminated soil and Life Cycle Assessment		
醇類加入受污染地下水增加空氣注入法對有機污染物去除效率之研究.....	趙煥平	79
Volatilization increase of organic compounds using air sparging through addition of alcohol in the soil-water system		
汞污染土壤之二階段式生物復育技術開發.....	陳師慶	85
Two-stage bioremediation technologies for mercury-contaminated soil		
強化被動式生物通氣系統應用於污染場址之操作參數探討.....	劉敏信	91
A Study on Operation Parameters of Enhanced Passive Bioventing System at Contaminated Sites		
應用電動力技術整治雲林虎尾含鎘及鉛污染土壤之研究.....	章日行	97
The study on electrokinetic technique for remediating the Cd and Pb contaminated soil in Huwei, Yunlin		
綠色整治廢機油污染場址之管理與效益評估.....	李芳胤	103
Management and performance assessment of a green remediation site contaminated by used motor oil		
以添加胺基氮源生物刺激方式開發受三硝基甲苯污染土壤之高效能生物復育-實驗室模場研究.....	陳建成	109
A lab pilot-scale study: Development of an effective bioremediation for decontamination of trinitrotoluene-contaminated soil by biostimulation with amino-nitrogen additives		
以能源作物向日葵整治重金屬鎘污染土壤之研析.....	葉琮裕	115
Remediation of Cadmium contaminated soil using energy plant sunflower-full scale study		

評估類

建置碳足跡盤查及評估程序協助綠色整治技術之決策分析研究-以農地重金屬污染場址為例.....	張明琴	121
The study on green remediation technology of decision analysis by carbon footprint inventory and assessment process established on the heavy metals contaminated farmland remediation case study		
以地電阻影像探測技術推估地下水流速流向：方法建置及驗證.....	陳建隆	129
Determining groundwater velocity and direction with electrical resistivity tomography technique: method development and validation		
整治場址能耗與環境足跡之本土化評估系統建立及應用.....	林啟燦	135
Development and application of a localized system to evaluate energy consumption and environmental footprint for contaminated land remediation projects in Taiwan		
建立污染(潛勢)土地結合再生能源利用評估機制.....	馬鴻文	143
Power potential and environmental benefits map of renewable energy on polluted land		
土壤污染潛勢篩選情境之決策工具研擬.....	林裕彬	149
Development of decision support tools for screening scenarios of potential pollution in soil heavy metals		
土壤及地下水污染整治效益之區位評估與結合跨域加值運作機制之研究.....	李家儂	153
A study on benefit different from location of soil and groundwater pollution remediation and the mechanism of integrating cross-field value-adding planning		
增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水.....	王建明	161
Integrated Solubilization Agent with Electrodialysis Techniques on the Treatment of Metal- and Chlorine-Contaminated Soil and Groundwater		

底泥類

同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發.....	張木彬	165
Integrated Approach for Simultaneous Removal of POPs and Mercury from Contaminated Sediment		
現地底泥整治技術研發-磁性活性碳吸附移除、電磁感熱玻璃化與粒徑分離 技術研究.....	張書奇	171
Technology development of in situ remediation of sediments – magnetic activated carbon, vitrification by induction heating, sediment particle size fractionation		
新興無機汙染物於河川底泥中之流佈調查與循環機制-以烏溪流域為例	彭彥彬	177
Distribution and Cycling Mechanisms of Inorganic Emerging Contaminants in River Sediments-A Case Study for Watershed of the Wu River		
前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及現地加強式生物整治結合電動力法 之研究.....	楊金鐘	183
Investigation on Occurrence of Environmental Hormones in the Cianjhen River Sediment and Its Treatment by in situ Enhanced Bioremediation Coupled with Electrokinetic Process		
利用全底泥及孔隙水毒性鑑定評估進行二仁溪底泥相關汙染物確認.....	謝季吟	191
Identifying the Causes of Sediment-Associated Contamination in the Erren River Using Whole-Sediment and Porewater Toxicity Identification Evaluations		

重金屬監測離子交換樹脂縮時膠囊之設計研發

Design of Time Lapse Capsule for Heavy Metals Monitoring by Using Ion Exchange Resin

國立臺灣大學生物環境系統工程學系 張尊國

一、中文摘要

鑑於偷排廢水事件含有不定時、延時短、污染濃度高且地點廣泛等特性，故偷排行為難以防範。本研究利用樹脂離子交換為基材做成重金屬監測包，大量將其投放於監測之區域，一段時間後收回監測包測定所吸附之重金屬，污染源之分布特性即被有效掌握，輔以環境指紋辨識方法之科學證據，污染行為人無所遁形。本研究之架構分為實驗室與現地試驗兩個方向進行。實驗室試驗結果顯示陽離子交換樹脂與水體接觸的通量越大，其吸附重金屬的效率越好；兩者接觸時間達30分鐘時，陽離子交換樹脂對重金屬的吸附效率可達40%以上。針對現地試驗部分，「樹脂縮時記錄膠囊」投放在彰化縣東西二、三圳灌溉區域，期間共回收404個陽離子樹脂膠囊(回收率89.2%)。根據研究數據顯示，背景元素監測資料特性會隨著時間的累積，水體中因一直存在穩定含量，讓交換形式持續進行，導致背景元素含量有增加的趨勢，以鈣跟鋁為主；另類則是以人為形式(如工廠排放、農業施肥等)加諸於環境水體之中，在特定時間與地點的大量排放，使得「樹脂縮時記錄膠囊」中重金屬元素在特定點位異常增加。本研究透過研發「樹脂縮時記錄膠囊」發展為環境指紋辨識的方法是有效且可行，能夠協助鎖定廢水違法排放之區域，提供政府相關單位能利用有限稽查資源為土壤環境品質監督做最佳把關。

關鍵詞：離子交換樹脂、重金屬、污染監測

Abstract

It is difficult to block wastewater illegal discharge behavior owing to the high cost of continuous monitoring, and therefore illegal situation always difficult to fully control. In this study, the heavy metal monitoring package made of ion-exchange resin as a substrate was developed. It is an effective monitor device with low cost and rapidly analytic surveillance would be a way to suppress illegal emissions under the limited resource. The goals of this project were divided into the laboratory and the field experiment on two trails direction to carry on. The laboratory experiments to show that the cation exchanges a flux of resin and water body contact affect the adsorb efficiency of heavy metals. The

contact time with the heavy metal and cation exchange resin in solution for 30 minutes, cation exchange resin adsorption efficiency of heavy metals can reached 40%. For the field experiment, launch and recovery operations for “Resin Lapse Recording Capsule” had been completed. Each site placed three capsules for monitoring time covering 21 days with interval of 7 days. After the monitoring, cationic resin capsule recovery was 404(89.2%). Finally, “Resin Lapse Recording Capsule” was carried out to be one of the environmental fingerprint recognitions and also provided the official inspector to identify the specific areas of the illegal pollution emissions under the limited resource condition.

Keywords: Ion Exchange Resin, Heavy Metal, Pollution Monitoring

二、緣由與目的

2-1 緣由

台灣地區因事業之廢污水放流系統與農業之灌溉用水系統未完全分離，使得灌溉用水含污染物質，透過河川渠道遭受污染的農地達危害與預警管制系統等級區域約占全國農地2.65%，約1.5萬公頃列入高污染潛勢範圍。台灣之農地污染大部分發生在水田，主要係因水田需要大量灌溉用水，若灌溉水質之管理不善將導致農田暴露污染風險之中，且呈現系統性之問題(張尊國, 2010)。有毒的、不可生物降解的金屬釋放至環境中後，會隨著食物鏈與生物體累積放大效應導致水生生物和人類健康受到危害(Pietro et al., 2013)。農地受污染的事實存在，但是污染源卻追查困難，重金屬在農地又具有累積性，污染行為常伴隨廢污水分佈在田間，呈現農地受多種重金屬污染的現況。受重金屬污染農地係因長期累積多重污染源所致，污染行為人難以追查，使得污染狀態長期以來無法有效改善。

2-2 文獻回顧

吸附法是重金屬離子廢水處理應用中一種重要的物理化學方法，現今的研究重點主要集中在廉價、高效、易處理吸附劑的開發應用上(葉正華, 1988)。其中，以鉻酸、硫酸銅及硫酸鎳等電鍍製程廢水的處理回收應用最為普遍(Juang and Wang,

2003; Kang et al., 2004; Eom et al., 2005; 李俊奎, 2006)。離子交換法對於重金屬離子具有良好的交換特性，目前已被廣泛地用於去除廢水中的重金屬，其優點包括處理容量大，去除效率高與反應快速等(Ansari and Fahim, 2007; Donia et al., 2006)。離子交換樹脂吸附重金屬離子的效率會受到 pH、溫度、初始金屬濃度和接觸時間等因素的影響(Gode and Pehlivan, 2006)。凌永健(2011)利用擴散梯度薄膜為簡單的被動式採樣技術，針對水中的微量重金屬濃度進行分析，在相對較短時間內(從一小時到數星期)，獲得濃度和物種的定量數據。然應用於污染源調查，因環境因子影響操作條件不易控制，目前國內、外尚無成熟的方法或設施作為環境監測的工具。

本研究蒐集之事業廢棄污水偷排事件計有 36 件，涵蓋時間自民國 102 年 10 月至民國 104 年 5 月，北部地區有 15 件，集中在桃園；中部地區有 8 件，集中在彰化；南部地區有 13 件，集中在高雄(張尊國, 2015)。進一步分析發現污染事件的原因大部分都是自然水體顏色產生變化而遭民眾舉發所致，主管機關多以勒令停工或開單告發等行政手段結案，比例達 72%；移送司法機關以刑法 190 條之 1 或水污染防治法起訴只有 3 件，佔比 8%。分別是民國 102 年 12 月高雄日月光 K7 廠違法排放污水至後勁溪；民國 103 年 1 月彰化福馬圳電鍍業違法排放污水至灌溉渠道以及民國 104 年 1 月高雄強冠公司在勒令停工後仍違法排放污水等案。

2-3 研究目的

在政府稽查資源有限的條件下，建立有效監測、成本低廉與分析快速的追蹤污染源的方法實為當務之急。本研究的目的係利用樹脂離子交換為基材做成重金屬監測包(稱之為「樹脂縮時記錄膠囊」)，大量將其投放於監測之區域，一段時間後收回監測包測定所吸附之重金屬，污染源的分布特性即被有效掌握，輔以環境指紋辨識方法之科學證據，污染行為人無所遁形。希冀透過研發「樹脂縮時記錄膠囊」發展為環境指紋辨識方法之一，鎖定廢水違法排放之區域，進一步提供政府相關稽查單位明確目標，期能利用有限稽查資源為土壤環境品質監督做最大化的運用。

三、材料與方法

3-1 研究流程

本研究為完成「樹脂縮時記錄膠囊」之研發設計，將其研究架構分為實驗室與現地試驗兩個方向。實驗室部份著重於「樹脂縮時記錄膠囊」之研發與形狀設計，在開放水體中達到吸附重金屬效率高(吸附實驗設計)與現地可適用性最佳化(取樣方便)之功能，其流程如圖 1 所示；現地試驗

係利用樹脂離子交換為基材做成重金屬監測包(樹脂縮時記錄膠囊)，將其置於預監測之點，一段時間後收回監測包利用 X-射線螢光光譜儀(Itrax 岩芯掃描儀)快速分析測定重金屬的元素含量分布特性，所吸附之重金屬可做為污染來源排放證據之一，其流程如圖 2 所示。

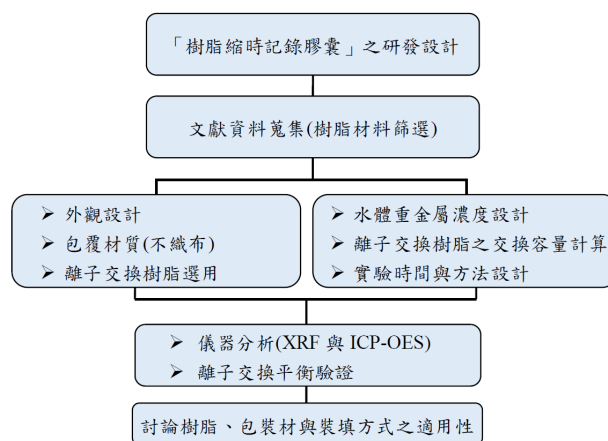


圖 1 實驗室試驗研究流程圖

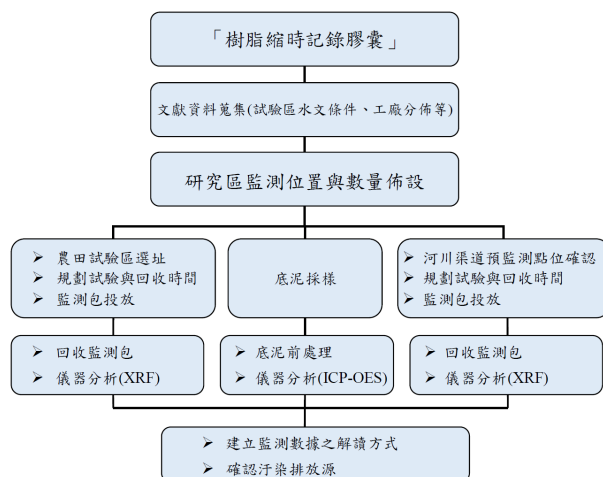


圖 2 現地試驗研究流程圖

3-2 「樹脂縮時記錄膠囊」

本研究探討在非封閉及壓力狀態下樹脂吸附重金屬之效率，試驗設計之填充交換樹脂的裝置，選用需有良好通透性(利於重金屬陽離子交換進行)以及材質本身不能含有重金屬(避免影響實驗結果)之食用級不織布材質做為填充袋。實驗室用「樹脂縮時記錄膠囊」之設計外觀尺寸為 9 cm * 7 cm，內含填充交換樹脂，製作流程如圖 3 所示。

根據離子交換樹脂之特性，對於交換樹脂在溶液中之吸附效率主要受到接觸通量、重金屬濃度與種類、離子交換樹脂重量等因素影響。本研究選用之離子交換樹脂，為一鈉型陽離子交換樹脂(IR-120)，其主要分子結構為聚苯乙烯(Gel polystyrene)，它是非常穩定的巨大網狀結構樹脂，

官能基為磺酸，其基本性質如表 1 所示。

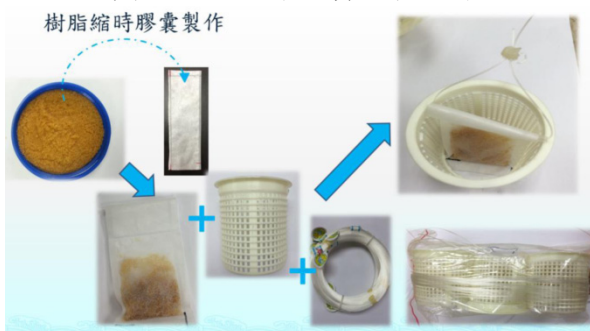


圖 3 「樹脂縮時記錄膠囊」製作流程示意圖

表 1 鈉型陽離子交換樹脂(IR-120)之基本性質

項目	內容說明
名稱	AmberliteIR-120
應用	硬水軟化、水體純化
高分子結構	凝膠交聯聚苯乙烯
官能基	磺酸
離子交換形式	鈉型(Na ⁺)
陽離子交換容量	2.0 eq L ⁻¹
含水率	44-48%
顆粒粒徑範圍	300-1200 μm
顆粒密度	1.29 g cm ⁻³
顆粒耐受溫度	120°C

3-3 實驗室試驗

取約 20g 左右之陽離子交換樹脂封裝於透水性佳的袋中，根據行政院環保署(2014)公告之事業、污水下水道及建築物污水處理設施放流水標準，針對鉻、鉛、鋅、銅、鎳、鈣與鈦等陽離子設計微量、低、中與高 4 種濃度(如表 2)，在初始重金屬濃度固定下進行交換樹脂在開放水體中的吸附實驗。將配好之試劑置於 1 公升容器中，利用 JAR-TEST 攪拌水體，產生流動現象，同時把裝有離子交換樹脂的袋子放入其中，分別於不同時間及不同轉速(時間：0.5 分鐘、1 分鐘、3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、1 小時、2 小時；轉速：50 rpm(V1)、100 rpm(V2)、150 rpm(V3)、200 rpm(V4))下抽取適量水體體積後，透過 ICP-OES(Thermo scientific iCAP 7000 series)分析水樣金屬濃度。最後將離子交換樹脂包取出，曬乾後利用 Itrax 岩芯掃描儀量測其吸附重金屬的峰度值(counts per second, cps)。

實驗完成後依據分析數據得知，離子交換樹脂在水體中依其不同種類重金屬、不同濃度；不同轉速下，其吸附效率也有所差別。本實驗為一封閉系統，可就所測得知水樣濃度換算其吸附率(q)，如公式(1)所示。

$$q(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

q : 樹脂吸附率(%)

C₀ : 水體目標元素初始濃度(mg L⁻¹)

C_t : 水體目標元素採樣濃度(mg L⁻¹)

待吸附實驗完成後，將樹脂以 Itrax 岩芯掃描儀檢測分析，可以得各金屬所對應的峰度值。本試驗為一封閉系統，根據質量守恆原理，水中重金屬濃度減少量值，可轉換為樹脂吸附重金屬之吸附量，換算出陽離子交換樹脂的吸附理論濃度值(C_m)，如公式(2)所示。

$$C_m = \frac{(C_0 - C_t) * L}{w} * 1000 \dots \dots \dots (2)$$

C_m : 交換樹脂吸附金屬的理論濃度值(mg kg⁻¹)

C₀ : 水體目標元素初始濃度(mg L⁻¹)

C_t : 水體目標元素最終濃度(mg L⁻¹)

w : 交換樹脂重量(g)

L : 水體體積(L)

表 2 重金屬配製濃度一覽表

元素	鋅	銅	鉻	鉛	鎳	鈣 [#]	錳 [#]	鈦 [#]
濃度	--- mg L ⁻¹ ---							
D1(微量)	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	2	0.2	0.1
D2*(低)	5.0	3.0	2.0	1.0	1.0	20	2.0	1
D3(中)	50	30	20	10	10	100	20	5
D4(高)	100	60	40	20	20	200	40	10

註：[#]鈣、錳、鈦不為環保署公告之放流水標準

*環保署放流水標準

3-4 現地試驗

本研究選定彰化縣東西二、三圳灌排系統區域做為「樹脂縮時記錄膠囊」現地實驗測試地點，涵蓋面積約 8.8 平方公里。針對區域內灌排渠道規劃 151 個陽離子交換樹脂監測點位(如圖 4)，每一個點位投放 3 個「樹脂縮時記錄膠囊」(計 453 個)，該膠囊放置於預監測點位的規劃停留時間分別為 7、14 與 21 天。回收之「樹脂縮時記錄膠囊」的樹脂在風乾後，將各個監測點位之樹脂個別充分混合均勻後，取適當樣本進行 X-射線螢光光譜儀檢測重金屬含量，掃描分析元素超過 12 種以上，包含鈣、鋁、鐵、鈦、鉀、鎘、鉻、鉛、鋅、銅、砷、錳與鎳等。本計畫於 2015 年 3 月初進行彰化和美鎮進行現勘作業，透過 GPS 手持設備紀錄渠道現況與周圍環境條件，挑選「樹脂縮時記錄膠囊」監測位置參考之依據。監測期間(2015 年 3 月 17 日至 2015 年 4 月 10 日結束)共計收回 404 個陽離子樹脂膠囊，回收率為 89.2%。其中，第一次收樣收回 141 個(回收率 93.4%)；第二次收樣收回 138 個(回收率 91.4%)；最後一次收樣收回 125 個(回收率 82.8%)。

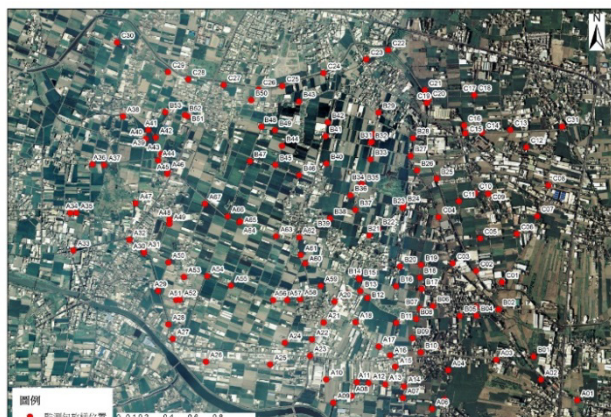


圖 4 陽離子監測膠囊放樣分佈圖(n=151)

四、結果與討論

4-1 吸附試驗

本試驗為一封閉系統，依據質量守恆原理，水體中目標元素濃度值的遞減現象，可轉換為陽離子交換樹脂吸附重金屬的吸附率。試驗結果發現該樹脂的吸附效率隨著時間的累積而增加。以鋅為例，圖 5 的結果顯示針對同一濃度，杯瓶轉速越高，陽離子交換樹脂的吸附效率越好。此一結果說明，在開放水體環境中，只要含重金屬的水體通過離子交換樹脂的通量大，即便只有短暫地接觸(20 分鐘以內)，發生離子交換樹脂吸附重金屬的現象顯著，吸附效率可達 40% 以上。

在比較相同轉速條件下，重金屬濃度的高低對吸附效率的影響並無顯著差異，係因陽離子交換樹脂在吸附過程中並無達到飽和，不會產生彼此競合的效果。在高濃度條件下，雖然陽離子交換樹脂吸附效率不高，但是其吸附重金屬的總量並無減少，表示樹脂內重金屬單位濃度值持續增加。

圖 6 至圖 12 為交換樹脂分別對鉛、銅、鉻、鎳、鈣、錳與鈦等金屬的吸附效率。綜合上述實驗數據結果，顯示陽離子交換樹脂在杯瓶實驗中對重金屬的吸附特性說明如下：

- (1) 交換樹脂在針對水溶液中同一濃度的重金屬，杯瓶轉速越高，陽離子交換樹脂的吸附效率越好。
- (2) 杯瓶在相同轉速的條件下，重金屬濃度的高低對吸附效率的影響並無顯著差異的原因是因為陽離子交換樹脂並無達到飽和，不會發生不同金屬的吸附競合現象。
- (3) 杯瓶在重金屬高濃度的條件下，雖然陽離子交換樹脂吸附效率不高，但是其對應吸附重金屬的總量並無減少的情形，表示樹脂內重金屬單位濃度值持續增加，如表 3 所示。
- (4) 摒除杯瓶在低轉速(50 rpm)的條件下，陽離子交換樹脂對鉛、鉻、鈣、錳與鋅的吸附效

率達 35% 以上時僅需 20 分鐘；而對銅、鎳與鈦的吸附效率達 40% 以上時則需 30 分鐘。說明即便在開放水體環境中，只要含重金屬的水溶液與離子交換樹脂有短暫地接觸，就會發生離子交換樹脂吸附重金屬的現象。

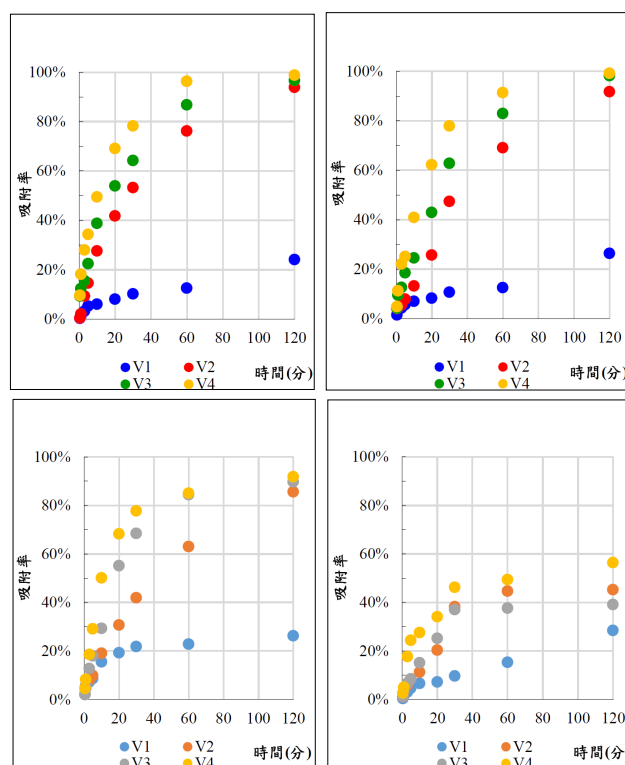


圖 5 交換樹脂對鋅吸附效率圖

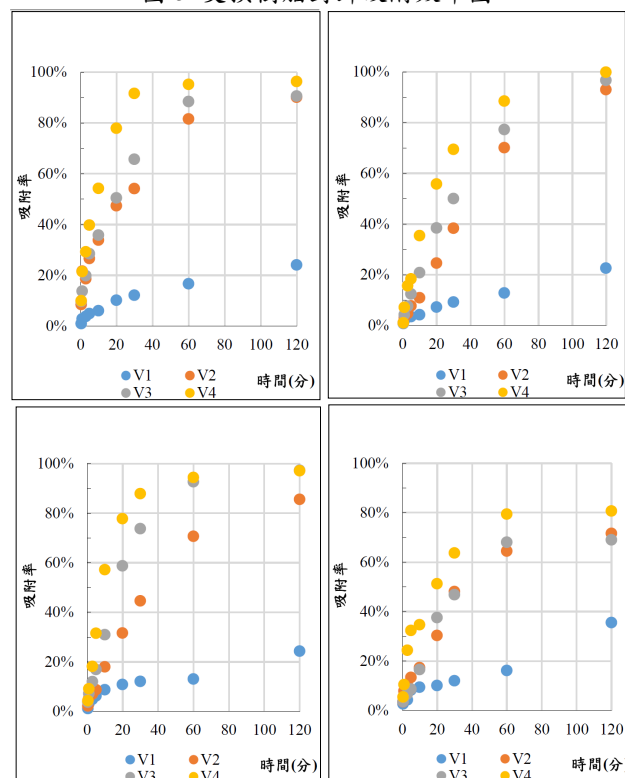


圖 6 交換樹脂對鉛吸附效率圖

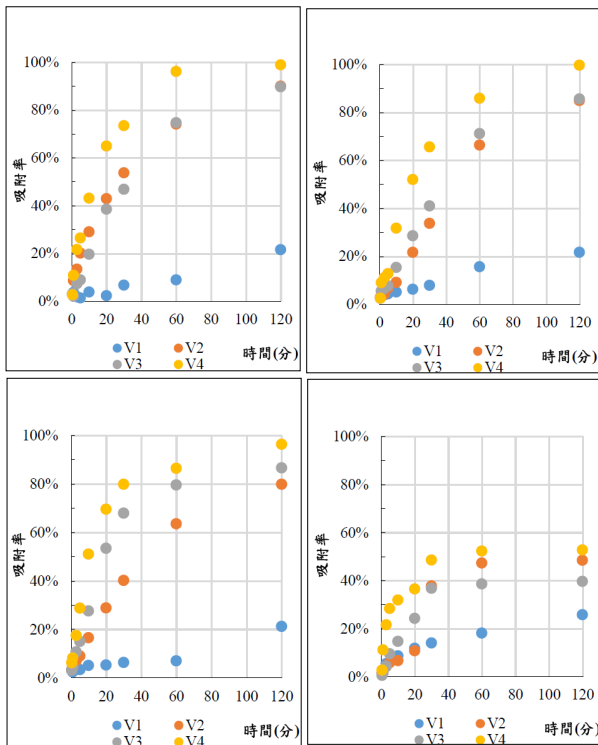


圖 7 交換樹脂對銅吸附效率圖

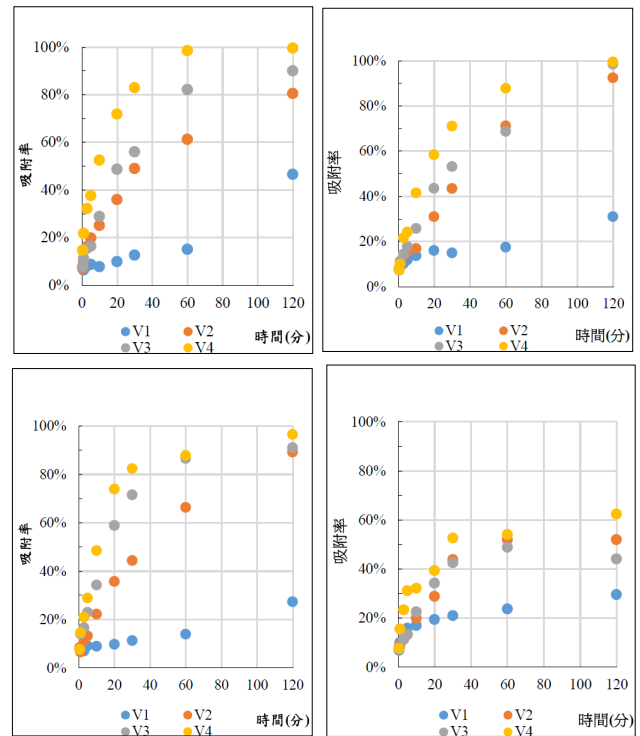


圖 9 交換樹脂對鎳吸附效率圖

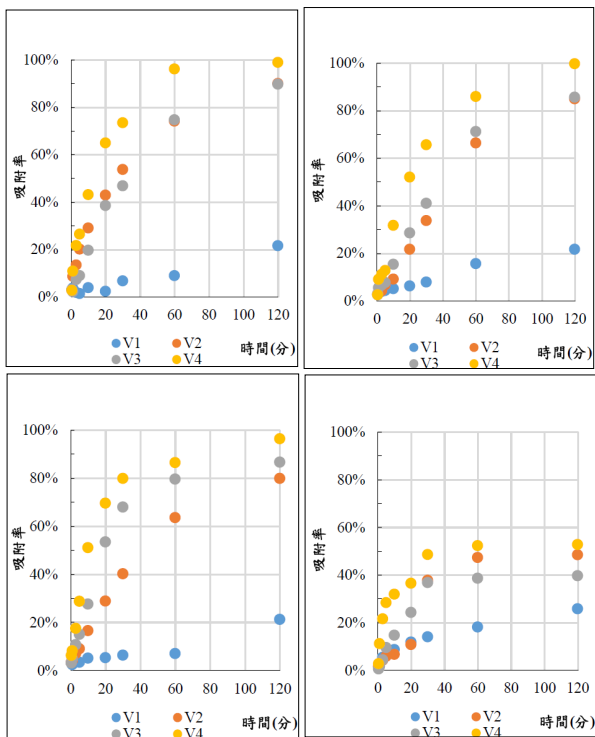


圖 8 交換樹脂對鉻吸附效率圖

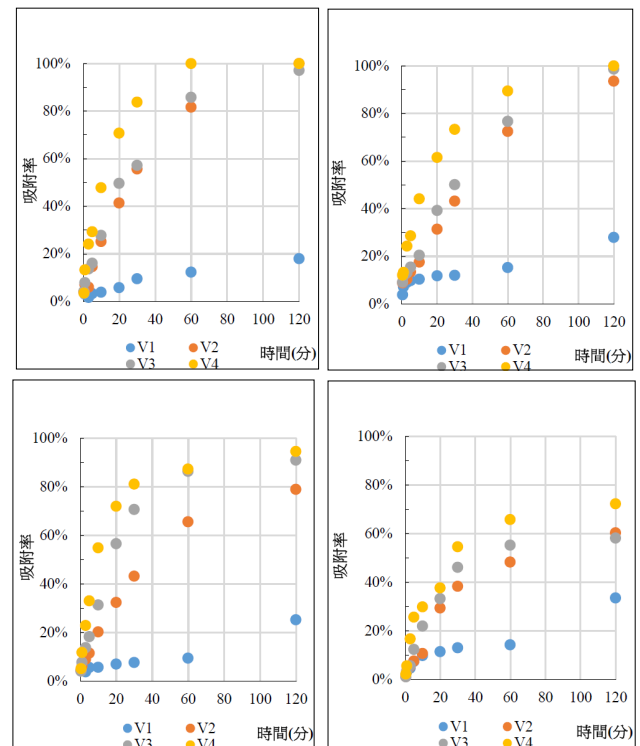


圖 10 交換樹脂對鈣吸附效率圖

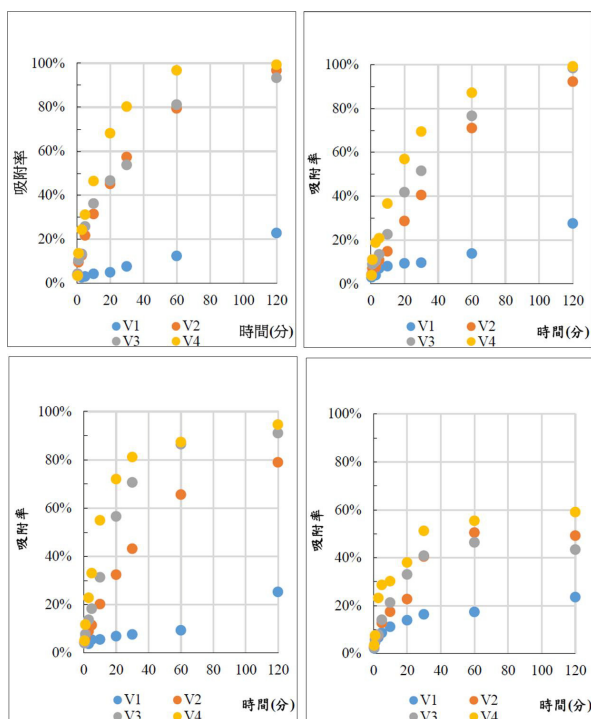


圖 11 交換樹脂對錳吸附效率圖

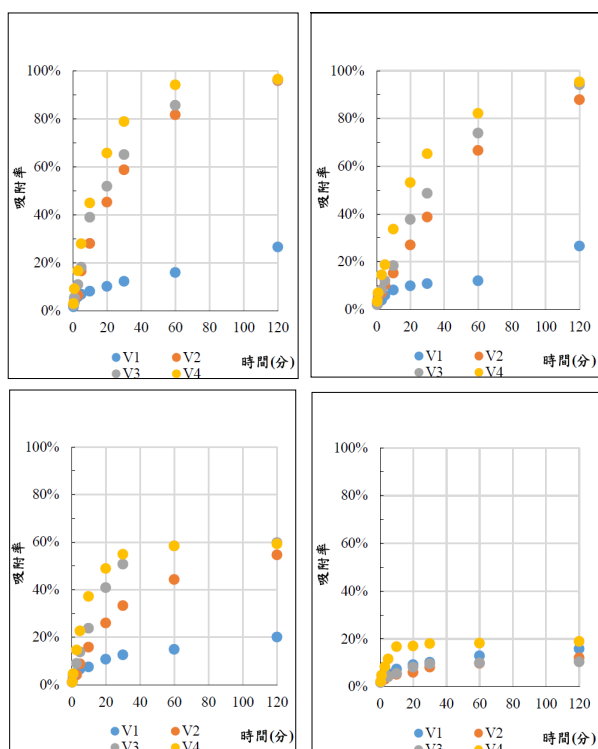


圖 12 交換樹脂對鈦吸附效率圖

陽離子交換樹脂吸附試驗完成後，樹脂以 Itrax 岩芯掃描儀檢測分析，可以得各金屬所對應的峰度值(如表 3)，在不同濃度下，濃度愈高峰度值愈高。依據質量守恆原理，水體中初始與實驗結束後的目標元素濃度差異，亦可轉換為陽離子交換樹脂的理論目標元素濃度值。將上述不同濃度與不同轉速的含重金屬的水溶液，進行樹脂吸附實驗後，利用 Itrax 岩芯掃描儀進行樹脂的元素含量檢測(計 128 個樣本)。將上述所得之峰度值與理論濃度值彙整後，以銅為例可發現(如圖 13)，陽離子交換樹脂的理論濃度值 $9.5 \sim 4453 \text{ mg kg}^{-1}$ ，重金屬峰度值在 $2,211 \sim 267,725 \text{ cps}$ ，其相關係數高達 0.9871。重複上述步驟，分別針對鉛、鈣、鋅、錳、鎳、鉻、鈦做比較後，相關係數都高達 0.95 以上，所有結果如表 4 所示。

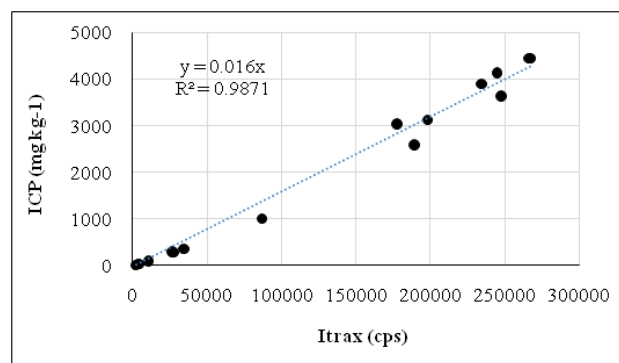


圖 13 陽離子交換樹脂吸附銅濃度值與對應 Itrax 峰度值(cps)之關係圖

4-2 現地監測結果

根據 4.1 節所建立實驗室樹脂吸附重金屬濃度值與其 Itrax 分析峰值的線性關係式，將現地監測之「樹脂縮時記錄膠囊」吸附的重金屬峰度值轉換成為濃度值後，利用統計軟體(SPSS)分別分析 3 次所得之現地監測數據資料，其敘述統計資料如表 5 所示。其中只有鈣所得之濃度值係利用外差公式得知，其餘絕大部分現地監測樹脂所含重金屬的濃度演算過程均在實驗室吸附試驗設計的濃度範圍內。平均值最大的金屬元素為鈣，分別達 $43,392 \text{ mg kg}^{-1}$ (7 天)、 $52,598 \text{ mg kg}^{-1}$ (14 天)以及 $58,472 \text{ mg kg}^{-1}$ (21 天)。該值遠遠大於其他所監測的重金屬濃度，主要原因是自然水體中鈣的濃度比其他金屬要多得多，文獻資料(簡傳彬，2011)指出彰化地區灌溉水中鈣的平均濃度達 74.30 mg L^{-1} ，遠高於其他金屬離子濃度。因此，「陽離子樹脂縮時記錄膠囊」才会有吸附大量的鈣的現象。

表3 實驗室樹脂吸附實驗 Itrax 峰度值(cps)結果一覽表

重金屬 編碼項目		Ca	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
CD1V1*	C01**	273	38	368	358	1,451	2,211	1,700	72
CD2V1*	C02**	1,996	258	1,640	2,205	3,626	10,569	19,622	2,191
CD3V1*	C03**	10,478	1,016	13,540	18,384	24,036	87,022	175,081	22,017
CD4V1*	C04**	37,819	1,705	36,749	39,602	49,631	177,624	372,605	51,573
CD1V2*	C05**	843	52	791	954	1,901	4,249	6,867	414
CD2V2*	C06**	6,182	779	4,186	5,977	8,432	27,370	64,197	6,587
CD3V2*	C07**	34,573	2,549	43,377	55,911	69,994	247,512	517,859	59,466
CD4V2*	C08**	47,116	1,364	71,966	63,526	75,899	266,333	517,036	83,504
CD1V3*	C09**	787	92	840	1,006	1,983	4,133	7,272	344
CD2V3*	C10**	6,132	776	3,911	5,738	7,972	26,597	67,177	6,221
CD3V3*	C11**	27,186	2,168	33,452	44,809	55,771	198,234	414,385	47,079
CD4V3*	C12**	55,145	1,433	94,334	67,556	78,248	267,725	570,240	94,278
CD1V4*	C14**	658	83	718	807	1,947	3,776	6,209	380
CD2V4*	C15**	7,235	924	4,876	6,956	9,929	34,291	67,598	7,649
CD3V4*	C16**	26,963	1,914	39,741	42,238	52,865	189,287	389,376	51,182
CD4V4*	C17**	40,684	1,397	61,046	57,157	70,286	244,658	510,227	73,226

註: 1.單位:cps

2.D1,D2,D3,D4 為實驗室水樣重金屬濃度

3.V1,V2,V3,V4 為實驗室杯瓶轉速

*實驗試編碼

**Itrax 編碼

表4 陽離子樹脂吸附目標元素濃度與Itrax峰度值線性回歸一覽表($y=a*x$)

序號	目標元素	a	R ²	Itrax (cps*10 ³)	ICP(mg kg ⁻¹)
1	鋅	0.0122	0.9856	1.70 – 570	18 – 7,518
2	銅	0.0160	0.9871	2.20 – 266	9.5 – 4,453
3	鉛	0.0253	0.9658	0.07 – 94	3.2 – 2,584
4	鈣	0.4077	0.9856	0.27 – 55	50 – 22,933
5	錳	0.0464	0.9847	0.36 – 68	6.5 – 3,408
6	鎳	0.0212	0.9799	1.50 – 78	6.7 – 1,805
7	鉻	0.0714	0.9763	0.37 – 94	3.2 – 2,584
8	鈦	0.1491	0.9757	0.04 – 2.56	3.4 – 384

表 5 監測點位陽離子樹脂吸附金屬濃度值敘述統計

收樣類別	目標元素	Ca	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	備註
	統計敘述									
	平均	43392	3.03	26.44	91.28	37.62	72.98	110.51	3.37	
I(7天)	中位數	46209	1.58	25.83	70.60	34.16	21.52	7.25	2.43	n=141(樣本數)
	標準偏差	19205	4.80	6.49	139.09	17.95	613.51	1203	7.01	
	平均	52598	6.91	29.88	112.51	33.78	35.48	58.04	1.80	
II(14天)	中位數	57248	4.53	29.15	105.31	26.14	18.34	14.03	1.53	n=138(樣本數)
	標準偏差	15797	8.92	7.87	59.66	63.48	193.78	458.94	2.41	
	平均	58449	8.60	29.89	115.66	35.34	23.02	32.05	0.84	
III(21天)	中位數	61761	5.62	29.25	103.89	28.72	19.13	17.56	0.31	n=127(樣本數)
	標準偏差	11406	8.86	6.74	50.39	62.56	38.37	120.49	1.12	

細究「陽離子樹脂縮時記錄膠囊」吸附其他重金屬濃度平均數與中位數的資料發現，在鋅與銅這兩個重金屬呈現出差異性，兩者的平均值都遠大於自身的中位數。尤其在第1次(7天)的回收監測數據中最為明顯，其中，鋅的平均數為 111 mg kg^{-1} ，中位數僅為 7.25 mg kg^{-1} ；銅的平均數為 73.0 mg kg^{-1} ，中位數僅為 21.5 mg kg^{-1} 。根據統計大數法則的經驗說明，係因在監測過程中有特殊點位吸收大量重金屬導致兩者數據出現差異化的現象，見表 6 的 A34 點位重金屬鋅(1,171,112 cps)與重金屬銅(456,640 cps)的第 I 類別 Itrax 峰度值(cps)。

隨著監測時間的增加，陽離子「樹脂縮時記錄膠囊」部分目標元素(Ca, Sr, Fe, Ti, Zn 與 Mn)Itrax 峰度值的盒形圖(中位數)有增加的趨勢，例如圖 14 的鈣、圖 15 的鋇與圖 16 的鋅等；其他元素(包含銅、鎳、鉛、砷與鉻)的中位數變化情況不明顯。唯有鉀元素的中位數隨著監測時間的增加而有減少的趨勢(圖 17)，係因水體中其他目標元素因競爭吸附特性導致降低。

天然水體中，鈣的濃度值一直都維持相對穩定的狀態，由「陽離子樹脂縮時記錄膠囊」所吸附鈣的 Itrax 峰度值變化情形顯示，該值並無隨監測時間增加而有等比例增加的現象。鈣在(圖 14)連續 14 天監測的峰度值比連續 7 天監測的峰度值只有增加 23%；連續 21 天監測的峰度值也僅比連續 7 天監測的峰度值增加 33%；配合現場回收現況推測可能因素係因膠囊外觀遭懸浮顆粒或藻類滋生導致交換樹脂與水體間的接觸通量減少所致。因此，建議陰、陽離子「樹脂縮時記錄膠囊」連續監測時間以不超過 7 天為限。

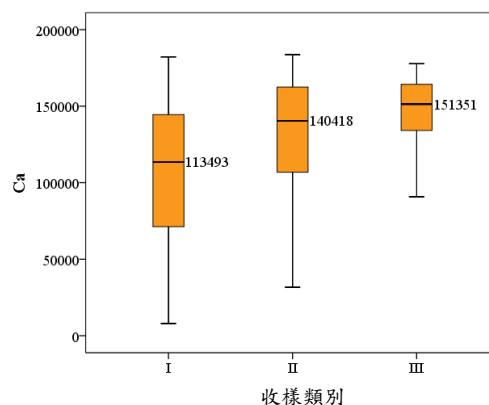


圖 14 不同收樣類別監測包鈣的 Itrax 峰度值(cps)

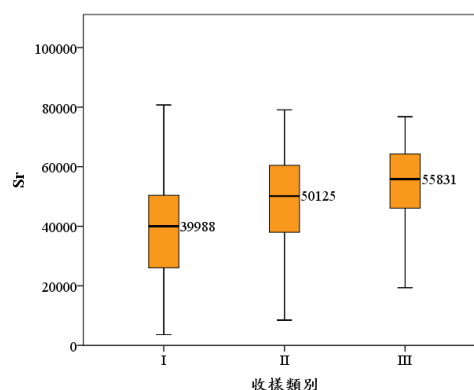


圖 15 不同收樣類別監測包鋇的 Itrax 峰度值(cps)

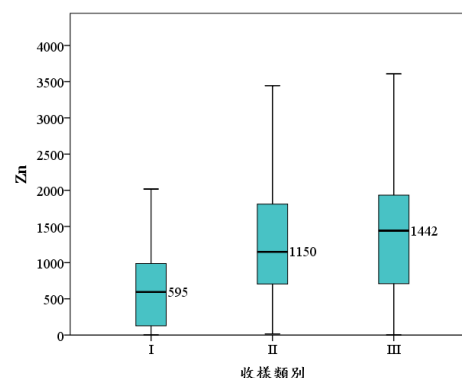


圖 16 不同收樣類別監測包鋅的 Itrax 峰度值(cps)

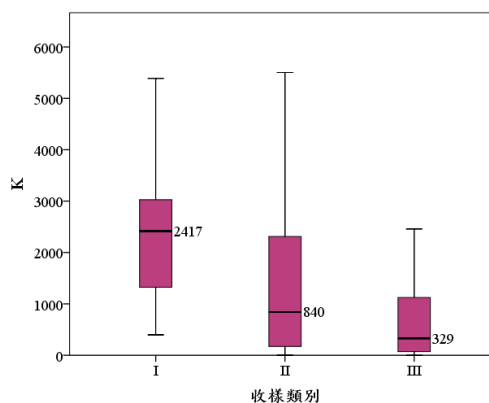


圖 17 不同收樣類別監測包鉀的 Itrax 峰度值(cps)

根據監測膠囊回收數據顯示，目標元素監測資料特性大致可以分成二類。第一類是隨著監測時間的累積，目標元素含量有增加的趨勢，肇因於水體中一直存在穩定含量，透過樹脂與水體接觸，讓交換形式持續進行，以鈣跟鋁最為明顯。第二類則是以人為形式(如工廠排放、農業施肥等)加諸於環境水體之中，會因為在特定時間與地點的大量排放，讓「樹脂縮時記錄膠囊」中特定目標元素突然快速增加，諸如錳、鐵、鎳、銅與鋅。

隨著監測時間的增加，當「陽離子樹脂縮時記錄膠囊」捕捉到環境水體中吸附其他重金屬的當下，如果沒有即時將該監測膠囊取出時，會因水體中其他目標元素(鈣)的競爭吸附導致所捕捉的重金屬濃度急遽下降。A34 監測地點的水體中並無再額外提供大量重金屬鋅讓樹脂吸附，使得第 II 類別(442,295 cps)與第 III 類別(108,430 cps)的監測數據因水體中其他目標元素(鈣)的競爭吸附導致急遽下降的結果；無獨有偶，銅也有相同的現象，見表 6。

表 6 監測點位目標元素 Itrax 峰度值(cps)異常一覽

編號	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Pb	備註
A34	555	37,491	109	1,332	36,166	411,800	8,678	456,640	1,171,112	344	7,281	3,210	II(收樣類別)
	1,753	50,548	44	613	11,305	135,114	7,881	143,441	442,295	5	18,190	1,029	III(收樣類別)
	2,129	77,230	34	433	3,720	29,096	7,083	27,949	108,430	254	28,851	9	III(收樣類別)
A03	1,013	172,534	45	304	3,937	5,949	4,061	1,403	1,418	968	66,840	52	II(收樣類別)
	212	162,491	145	417	3,603	8,702	2,063	1,337	2,604	201	67,906	14	III(收樣類別)
	126	174,365	227	491	2,858	12,056	2,362	1,310	1,768	450	70,446	5	III(收樣類別)
A23	3,219	80,892	10	385	2,377	3,329	1,923	1,461	1,320	664	29,027	170	II(收樣類別)
	2,312	112,830	17	452	3,909	7,047	1,450	1,348	1,426	173	38,000	30	III(收樣類別)
	1,049	141,226	72	449	3,794	15,808	1,580	1,281	1,832	309	46,062	37	III(收樣類別)
A25	3,085	13,945	9	457	741	1,781	7,149	1,360	434	506	8,180	218	II(收樣類別)
	2,968	31,709	70	1,627	2,674	176,732	35,678	2,254	30,841	485	14,315	10	III(收樣類別)
	4,107	34,668	65	1,387	2,374	211,025	33,692	1,969	26,067	480	19,362	26	III(收樣類別)
A45	1,874	133,331	8	331	1,848	1,673	1,818	2,081	3,518	507	48,878	281	II(收樣類別)
	104	156,416	30	426	4,448	6,327	1,206	1,680	4,030	138	59,380	34	III(收樣類別)
	207	171,389	123	542	3,476	9,141	1,313	2,595	6,132	557	65,081	7	III(收樣類別)
C11	2,513	84,105	3	360	1,029	1,306	1,549	1,439	3,685	533	31,112	141	II(收樣類別)
	1,682	118,741	33	414	1,687	2,225	1,109	1,242	8,629	129	43,143	152	III(收樣類別)
	387	146,666	57	376	2,436	3,710	1,126	1,201	7,865	330	48,637	2	III(收樣類別)
D00	151	91	24	420	357	915	1,205	1,456	17	510	1	18	n=3(樣本數)

註：D00 為陽離子空白樹脂

根據現地監測資料顯示，一旦有業者違法將污染環境的廢棄污水偷排至監測區域內，該區的「樹脂縮時記錄膠囊」能夠有效地紀錄水體中重金屬含量異常的情況。其中，「陽離子樹脂縮時記錄膠囊」A34 點位在第 1 週(監測時間為 7 天)就發現渠道水體有大量重金屬(錳、鐵、銅與鋅等，如表 5)存在的現象；A25 點位在第 2 週(監測時間為 14 天)出現渠道水體的重金屬含量(鐵、鎳與鋅等，如表 5.9)發生異常變化。

五、結果與討論

本試驗利用陽離子交換樹脂之良好交換性，藉由不同轉速、不同重金屬濃度下，探討陽離子交換樹脂(IR-120)對重金屬(鋅、銅、鎳、鉛、鎳、鈣、錳與鈦)吸附效率的影響，並與 Itrax 所測之元素峰度值做資料彙整。顯示陽離子交換樹脂的吸附效率隨著時間的累積而增加。該樹脂與水體

接觸的通量越大，其吸附重金屬的效率越好，即便兩者只有短暫地接觸(30 分鐘以內)，發生離子交換樹脂吸附重金屬的現象依舊顯著，吸附效率可達 40%以上(鋅、銅、鉛、鎳、錳與鈦)。比較相同轉速條件與離子交換樹脂之交換容量未達飽和的情況下，重金屬濃度的高低對離子交換樹脂吸附效率的影響並無顯著差異，係因該樹脂在吸附過程中並無達到飽和，因此不會產生彼此競合的效果。進一步與元素峰度值彙整後，其相關性均可達 0.95 以上。本文經由杯瓶試驗探討陽離子交換樹脂(IR-120)對重金屬吸附效率的良窳與其影響因子的關係，可作為應用於監測環境水體重金屬流佈的基礎研究。

本研究計畫以離子交換樹脂為基材已研發出「樹脂縮時記錄膠囊」，利用樹脂離子交換水中重金屬之快速及強大能力，將該膠囊放置於定點即可紀錄自投放至回收這段時間內排放(偷排)至環境水體中之重金屬。依據實驗室樹脂吸附重金屬過程所需得時間顯示，「樹脂縮時記錄膠囊」在開放水體環境接觸到含重金屬的水溶液時，只要包覆交換樹脂的不織布或網狀聚酯纖維能夠維持水分子能自由進出監測包不受阻隔，即便接觸時間短暫，該膠囊一樣能夠紀錄水體環境中重金屬的變化趨勢。「樹脂縮時記錄膠囊」的優點是監測成本低廉、效率高、即時連續監測與分析快速等，再者其紀錄污染源排放的敏感度(重金屬濃度)與位置(固定地點)遠高於對水樣與底泥採樣所能反應的現況，是針對提供夜間、假日或間歇性等偷排行為的科學證據的一大利器。

六、參考文獻

- [1]. 李俊奎，“螯合交換樹脂處理含銅(II)與鎳(II)工業廢水”，碩士論文，私立元智大學化學工程與材料科學研究所 (2006)。
- [2]. 凌永健、陳柏嘉、王振宇、葉明軒、施玉枝，“被動式滲透膜應用於環境水質中重金屬採樣檢測之研究”，行政院環境保護署委託研究，計畫編號：EPA-100-E3S3-02-01(2011)。
- [3]. 張尊國、林聖淇，“重金屬監測離子交換樹脂縮時膠囊之設計研發”，行政院環境保護署 (2015)。
- [4]. 張尊國，彰化農地污染之環境資料蒐集與污染關聯性分析計畫，行政院環境保護署 (2010)。
- [5]. 簡傳彬(2011)，農業回歸水暨餘水再利用可行性研究—以彰化地區為例，行政院經濟建設委員會，委託研究計畫案號：99060403。
- [6]. Ansari, R., & Fahim, N. K., “Application of polypyrrole coated on wood sawdust for removal of Cr(VI) ion from aqueous solutions.” ,Reactive and Functional Polymers,

- 67, 367-374(2007).
- [7]. AyhanDemirbas , ErolPehlivan , FethiyeGode , TurkanAltun , GulsinArslan , “Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 282 ,pp20–25(2005).
- [8]. Davison W. and Zhang H. , “In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels.”, *Nature*, Vol. 367, pp.546-548(1994).
- [9]. Donia, A. M., Atia, A. A., El-Boraey, H., &Mabrouk, A. D. H. “Uptake studies of copper(II) on glycidyl methacrylate chelating resin containing Fe₂O₃ particles. ”, *Separation and Purification Technology*, 49, 64-70(2006).
- [10].Eom T.H., Lee C.H., Kim J.H. and Lee C.H., “Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment.”, *Desalination*, 180, 163-172(2005).
- [11].Gode, F., Pehlivan, E., “Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. ”, *J. Hazard. Mater.* Vol. 136, pp.330-337(2006).
- [12].Juang, R. S.; Wang Y. C., “Ligand-enhanced separation of divalent heavy metals from aqueous solutions using a strong-acid ion-exchange resin.” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1948-1954(2003).
- [13].Kang, S. Y.; Lee, J. U.; Moon, S. H.; Kim, K. W., “Competitive adsorption characteristic of Co²⁺, Ni²⁺ and Cr³⁺ by IRN77 cation exchange resin in synthesized wastewater.”, *Chemosphere*, 56, 141-147(2004).
- [14].Liang F.B., Song Y.L., Huang C.P., Li Y.X. and Chen B.H., “Synthesis of novel lignin-based ion-exchange resin and its utilization in heavy metals removal. ”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 1267–1274(2013).
- [15].Manis Kumar Jha, Nghiem Van Nguyen, Jae-chun Lee*, JinkiJeong, Jae-Min Yoo, “ Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120”, *Journal of Hazardous Materials*, vol164,pp 948–953(2009).
- [16].Manuel, C., Jolanta W., Antonio de L. and Juan F. R. “Ion-exchange equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ ions for H⁺ on amberlite IR-120 resin. ”*Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 1325–1331(2008).
- [17].Pietro Escobar Franco, Marcia TeresinhaVeit, Carlos Eduardo Borba, Gilberto da Cunha Goncalves,Marcia Regina Fagundes-Klen, RosangelaBergamasco, Edson Antonio da Silva and Pedro Yahico Ramos Suzaki, “Nickel(II) and zinc(II) removal using Amberlite IR-120 resin: Ion exchange equilibrium and kinetics”, *Chemical Engineering Journal*, vol 221, pp426–435(2013).
- [18].Stuer-Lauridsen F, “Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment”, *Environmental Pollution*, 136(3), 503-524, 2005.

建立專一性、廣效性及耐酸性細菌生物感測器 快速篩測環境底泥中的污染物

Development of specific, non-specific, and acid-resistant bacterial biosensors to rapidly detect the toxic pollutants in the environmental sediments

國立臺灣大學生物環境系統工程學系 廖秀娟

一、中文摘要

臺灣重點河川底泥常見重金屬污染物，其中以砷、鎘、銅、汞、鉛及鋅等為主。除了重金屬外，底泥中亦存在其他毒性物質，因此，除了檢測底泥中存在的特定重金屬外，檢測底泥中的其他毒性物質的存在亦為重要的課題。再者近年來，環境酸化污染事件日益增加，使得底泥中重金屬與毒性污染物對生態之影響性更加難以正確地評估。因此，發展高靈敏度、低成本、且能反應生物有效性之檢測法，用以偵測底泥中重金屬與其他毒性物質是急需迫切之議題。本研究計畫完成針對銅、鋅專一性生物感測器，以及針對基因毒性(SOS response)與熱休克(heat shock)壓力之廣效性生物感測器之研發，並且完成其靈敏性與穩定性之評估以及環境樣品檢測。此外，本計畫亦成功應用陽明山篩選出之嗜酸性菌種 Y10 完成耐酸性廣效性生物感測器，藉由鐵氧化能力受毒性物質之影響，進而產生呈色差異。由於其可藉由肉眼直接觀測或由光度計定量且可應用於酸性環境，在現地及酸性環境使用上具有非常大的優勢。此外，本研究計畫所建構之生物感測器具有以下優點：不僅培養方便，同時也可以快速篩測鋅、銅與其他毒性，提供生物有效性的資訊，以及檢測成本相較於化學分析法更為便宜。本研究計畫成果將有助於更準確的環境風險評估，提供環保署及相關單位建立更有效的環境監測策略。

關鍵詞：生物感測器，快速篩測，毒性污染物，底泥

Abstract

Heavy metals including As, Cd, Cu, Hg, Pb, and Zn were highly polluted in several major rivers in Taiwan. In addition to heavy metals, other toxic chemicals are present in the sediment. Therefore, in addition to analyze the presence of the specific heavy metal, it is also important to detect the presence of toxic chemicals in the sediment. Recently, acidic pollution events in river were increasingly reported. This makes more difficult to

accurately assess the toxicity and ecological impact of heavy metals and other toxic chemicals in the sediment. Therefore, there is an urgent need to develop highly sensitive, inexpensive, and reflecting bioavailability methods to rapidly detect toxic pollutants in the rivers and sediments. The present study has established a series of specific bacterial biosensors (for Zn and Cu) and non-specific bacterial biosensors (for SOS response and heat shock). In addition, the developed bacterial biosensors were further analyzed for their sensitivity and stability toward toxicants and environmental samples. Moreover, an acidic bacterium Y10 was isolated and characterized from Yangmingshan soil. The acidic bacterium Y10 was evaluated as a non-specific biosensor in acidic environment based on the inhibition of the toxicants to the iron-oxidizing ability of this bacterium, resulting in color change in solution. In addition, this bacterium can be used as a biosensor in acidic environment and measured by eyes or spectrometer, which makes it having potential for on line analysis. Furthermore, results from this study showed that the developed bacterial biosensors providing advantages including : easily cultured, rapid detection for Cu, Zn, and toxicity, providing bioavailability information for pollutants, and less expensive than that of chemical methods. Results from this research thus provide valuable information to Taiwan EPA and other agencies for effective and inexpensive environmental monitoring approaches and strategies.

Keywords: Bacterial biosensors, Rapid detection, Toxic pollutants

二、緣由與目的

台灣過去五十年間在工業活動發展過程中，由於廢水、廢氣、廢棄物或毒性物質不當排放、洩漏或棄置，造成河川、土壤、底泥及地下水污染負荷日益嚴重。日前國內已公告之工廠污染場址，土壤污染項目以重金屬污染最普遍。重金屬具穩定性和環境累積性，且由於存在型態多變、低濃度即可產生毒性效應、移動轉化廣泛、及無

法被微生物分解等特性，其容易經由食物鏈在生態系中循環形成生物累積(bioaccumulation)與生物放大(biomagnification)。此外，重金屬亦容易沉積在底泥，且因底泥具有污染複雜性與長期累積性，因此重金屬可能會隨著灌溉水源影響農作物，或被水中生物攝取導致水域生態系統之累積，進而藉由食物鏈危害人體健康。

近年來台灣半導體、光電等高科技產業逐漸增加，在製作過程中產生之廢水、廢棄及毒性物質不但污染強度大且污染特性極為複雜，更加速導致河川、土壤、底泥與地下水酸化污染日趨嚴重。例如 2013 年日月光廢水污染事件，日月光半導體公司違法排放 pH 3.2 強酸且含鎳之廢水，其可能經由灌溉用水污染當地農地，檢驗結果發現包含砷、汞、鎳、銅及鋅等八種重金屬，其中銅及鋅檢測值已超過環境品質法規標準。再者，許多遭受工業廢水污染之河川，因溪水流動，無法有效判定污染程度與區域，因此，環境監測不僅為採集溪水樣品，也應擴大至河川底泥中重金屬污染分析。綜合而言，無論是河川底泥或地下水污染調查，皆須仰賴快速且正確之篩檢方法，及早確立污染範圍與程度，以作為環境風險管理重要依據。生物感測器(biosensor)因其具有快速篩測、成本低廉、靈敏度高等優點，目前已被認為環境污染物檢測與監測之最適方法之一。

嗜中性(neutrophile)大腸桿菌 DH5 α 為分子生物技術製作基因改造最常使用之菌株，亦被廣泛用於製作生物感測器之宿主菌。然而由於半導體產業、電光廠、電鍍廠等惡意排放具有高酸性之廢液，導致水體、土壤與底泥酸化，使得大腸桿菌無法生長與表現蛋白活性，造成生物感測器無法發揮偵測效用，故若能以嗜酸菌(acidophiles)取代大腸桿菌 DH5 α 當作宿主菌，進而建構耐酸之生物感測器。

嗜酸菌定義為可以在 pH 值低於 3 以下生長且達最大生長速率(Johnson, 1998)。其本身具有獨特之生理構造與功能，使其能夠在極端 pH 環境下存活生長(Baker-Austin and Dopson, 2007)。現階段已有些研究使用嗜酸菌，硫氧化菌(sulfur-oxidizing bacteria, SOB) *Acidithiobacillus caldus* 作為生物感測器(Hassan et al., 2010, 2012, 2013)，其可以在 pH 2.5 酸性環境下檢測水體中多種污染物，包含重金屬、氰根離子(CN $^-$)、有機污染物等。

國外針對重金屬已有諸多研究，然而，截至目前為止，國內相關生物感測器研究主要用於生醫，用於環境污染物檢測為數不多，因此生物感測器於國內環境上運用具有寬廣發展空間。本實驗室之前已成功開發出以 *gfp* 為報告基因之生物感測器檢測砷、鎘/鉛及 BTEX (Liao and Ou, 2005; Liao et al., 2006; Li et al., 2008)；此外，目前已完

成之 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「利用細菌生物感測器快速篩測底泥及地下水現場污染物」亦成功開發可檢測砷、鎘/鉛、汞之不同報告基因生物感測器套組，部分結果並已發表(Huang et al., 2015)。本次專案計畫乃延續 103 年度成果，進一步開發銅與鋅專一性生物感測器，並建構廣效性生物感測器。再者，鑒於酸性環境之生物感測器研究甚少，故本次專案計畫亦增加建立耐酸性之生物感測器。

三、材料與方法

3-1 設計與建構生物感測器

利用分子生物技術將 *E. coli* DH5 α genomic DNA 中鋅、銅阻抗機制之調控基因啟動子(promoter)序列 *zntA*，*copA* 分別與 vector pBROBE-NT'之 *gfp* 基因、vector pUCD615 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* DH5 α 中。

3-2 生物感測器劑量與反應關係

培養生物感測器菌液至 OD $_{600}$ 約為 0.6，將菌液分裝至 96 孔盤後，加入不同濃度之重金屬(Zn $^{2+}$ 、Cu $^{2+}$)在 37 $^{\circ}$ C 下共培養，利用分光光度計及螢光光度計分別測量其 OD $_{600}$ 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/OD $_{600}$ ；specific fluorescence intensity, SLI = RLU/OD $_{600}$)，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 $_i$ /SFI $_0$ = SLI $_i$ /SLI $_0$)，其中 SFI $_i$ /SLI $_i$ 為不同重金屬濃度所對應之 SFI/SLI，SFI $_0$ /SLI $_0$ 為未添加重金屬所對應之 SFI/SLI。

3-3 耐酸性菌種篩選與鑑定

本研究篩菌所使用的樣品為陽明山小油坑之噴氣孔周遭的土壤，取土壤樣品 0.1 g 分別與 3 ml 不同的培養基(MSM、LB、TCM)與不同的硫源(S 0 : 10 g/l; Na $_2$ S $_2$ O $_3$: 2.5 mM; Na $_2$ S $_4$ O $_6$: 2.5 mM)混合均勻後，放入培養箱中培養，分別在第 7 天及第 14 天取樣、連續稀釋後，將 0.1 ml 培養液塗至固體的培養基盤上，再放入相同條件的培養箱中培養至單一菌落生成。挑取不同型態之單一菌落到固體及液體培養基盤中分別純化以及繼代培養。嗜酸菌菌種鑑定所使用的方法是 16S rRNA 之鑑定方法，挑取單一菌落當作模板進行 PCR 反應。PCR 之產物使用 BioMan Kit (SCIENTIFIC CO., LTD, TAIWAN)純化後進行 DNA 定序，定序完成之序列使用 NCBI BLAST 程式比對來鑑定分離出的嗜

酸菌之菌屬。

3-4 嗜酸性鐵氧化菌 Y10 廣效型生物感測器之應用

以 TCM 做為培養基培養菌株 Y10 (37°C, 225 rpm), 5 天後獲得靜止期飽和菌液($OD_{600} = 0.3$), 以 5000 rpm 離心 15 分鐘後, 倒去上清液, 使用 TCM 中的 solution A 回溶, 添加 1 mM 的二價鐵與濃度為 1 倍、10 倍、100 倍、1000 倍環保署放流水標準之三價砷、二價鎘、二價汞、二價鉛, 單一或是同時混入(環保署放流水標準為砷: 500 $\mu\text{g/l}$ 、鎘: 30 $\mu\text{g/l}$ 、汞: 5 $\mu\text{g/l}$ 、鉛: 1000 $\mu\text{g/l}$), 共培養於 37°C 下, 每隔 15 分鐘取樣並與 Ferrozine solution 混合, 再利用分光光度計 (Thermo scientific MULTISKAN EX) 測定 OD_{595} , 定量剩餘二價鐵的含量。

四、結果與討論

4-1 銅、鋅之生物感測器測試

以不同濃度硫酸銅(CuSO_4)共培養 2 小時以測量劑量與反應關係(圖 1)。結果顯示, 隨著銅濃度增加, 生物感測器之螢光或冷光訊號亦隨之增加, 呈現劑量相關性 (dose-dependent)。同時, *luxCDABE* 基因之冷光訊號亦有較高誘導比的特性(圖 1), 和先前比較 *gfp* 與 *luxCDABE* 報告基因差異之研究結果相同(Li *et al.*, 2008)。

以不同濃度氯化鋅(ZnCl_2)共培養 2 小時以測量劑量與反應關係(圖 2)。由圖可知, 鋅濃度與生物感測器冷光或螢光訊號呈現劑量相關性, 較高濃度之鋅離子可誘導較高訊號表達。但整體誘導比較銅之生物感測器來得低。同時, *luxCDABE* 基因之誘導訊號亦高於 *gfp* 基因(圖 2)。

4-2 底泥採樣與化學分析

二仁溪底泥水萃取液中, 重金屬以化學法(感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-AES)、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS))分析結果如表 1 所示。除本計畫預計分析之鋅、銅以外, 同時也測量常見毒性重金屬砷、鎘、汞之濃度, 作為毒性參考。

表 1. 化學分析法檢測二仁溪底泥水萃取液之重金屬含量

Sample site	Heavy metal ($\mu\text{g/l}$)				
	Zn	Cu	As	Hg	Cd
匯流處上游三爺溪西側	290	45	4.46	0.40	21
南苑橋上游北側	24	45	3.87	0.37	20

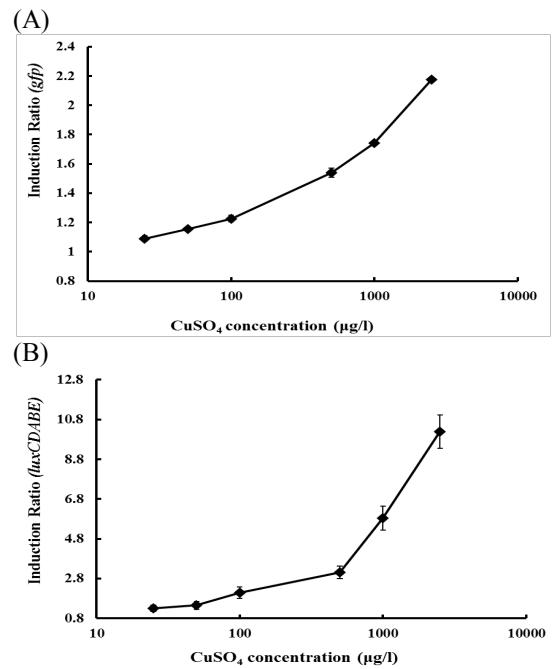


圖 1. 銅之生物感測器劑量與反應關係 (A)*gfp* (B)*luxCDABE*。

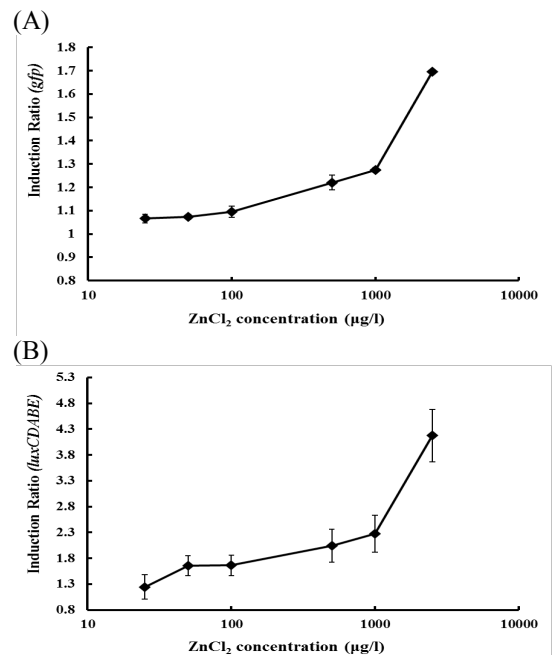


圖 2. 鋅之生物感測器劑量與反應關係 (A)*gfp* (B)*luxCDABE*。

4-3 銅、鋅生物感測器於環境樣品測試與化學分析方法測定之比較

利用銅之 *gfp* 基因生物感測器繪出檢量線為 $y = 0.0002x + 1.0061$ ($R^2 = 0.9402$, $y = \text{Induction Ratio}$, $x = \mu\text{g Cu/l}$), 銅之 *luxCDABE* 基因生物感測器方面, 檢量線為 $y = 0.0041x + 1.2$ ($R^2 = 0.9772$, $y = \text{Induction Ratio}$, $x = \mu\text{g Cu/l}$), 鋅之 *gfp* 基因生物感測器繪出檢量線為 $y = 0.0001x + 1.005$ ($R^2 = 0.9429$, $y = \text{Induction Ratio}$, $x = \mu\text{g Zn/l}$), 鋅

之 *luxCDABE* 基因生物感測器方面，檢量線為 $y = 0.0003x + 1.0066$ ($R^2 = 0.9817$, $y = \text{Induction Ratio}$, $x = \mu\text{g Zn/l}$)，最低偵測極限皆約為 $25 \mu\text{g/l}$ (統計上顯著差異之最低濃度點， $p < 0.05$)。

使用銅之 *gfp* 基因生物感測器檢測底泥水萃取液，發現在二仁溪匯流處上游，生物感測器測值均與化學分析法相近(表 2)。而在二仁溪南楚橋上游，生物感測器無法測出銅含量，可能受到其樣品本身之其他物質之干擾亦或是因為本次試驗方法為環境樣品與菌液混合共培養，故樣品濃度會被稀釋，導致無法檢出之結果。銅之 *luxCDABE* 基因生物感測器方面，可發現其測值高出化學法與 *gfp* 基因許多(表 2)。在前一年度的計畫(103 年)亦有發現相同之狀況，可能原因為底泥萃取液中含部分銀離子，以 ICP-AES 測定約 $40 - 46 \mu\text{g/l}$ ，有研究指出銅之 *luxCDABE* 基因生物感測器對於銀離子非常敏感，易受其誘導(Riether et al., 2001)。

以鋅之 *gfp* 基因生物感測器檢測底泥水萃取液，結果皆為無法測出($< 25 \mu\text{g/l}$)。其中南楚橋上游(二仁溪)，以 ICP-AES 檢測出之鋅濃度較低，且和菌液混合培養稀釋，已低於生物感測器之最低檢測極限，兩者結果相符。而匯流處上游(二仁溪)含有較多重金屬，可能因此干擾生物感測器之反應。而鋅之 *luxCDABE* 基因生物感測器方面，則發現其測值高出化學法與 *gfp* 基因許多(表 2)。於前一年度計畫之發表成果亦有發現相似的情況(Huang et al., 2015)。可能因 *luxCDABE* 基因較為敏感，較容易受到其他離子所誘導。

表 2. 專一性生物感測器檢測二仁溪底泥之水萃取液

Sample site	銅 ^a		鋅 ^a	
	<i>gfp</i>	<i>luxCDABE</i>	<i>gfp</i>	<i>luxCDABE</i>
匯流處上游三爺溪西側	50.76±13.61	278.42±116.85	< 25	1153.02±624.89
南楚橋上游北側	< 25	239.38±120.53	< 25	662.57±119.97

^a 單位為 $\mu\text{g/l}$ 。

4-4 廣效性生物感測器於環境樣品測試與化學分析方法測定之比較

為測試環境樣品中可能含有之基因毒性與熱休克壓力，將二仁溪底泥水萃取液與生物感測器菌液混合共培養，2 小時後測定與推估誘導比。結果發現，基因毒性之誘導比皆 < 1 ，代表樣品中可能造成基因毒性之物質非常少(表 3)。另外，在熱休克壓力方面，*clpB* 基因之誘導比皆接近 1，僅匯流處上游(二仁溪)略大於 1，反映樣品中可能造成熱休克壓力的物質較少，但 *dnaK* 基因則在 2 個點位皆測得 > 1 之測值(表 3)。總體而言，匯流處上游(二仁溪)之熱休克壓力反應較大，代表樣品中含有較多造成熱休克壓力之物質，如重金屬，和其化學分析法之結果相符。

表 3. 廣效性生物感測器檢測二仁溪底泥之水萃取液

Sample site	基因毒性 ^a	熱休克壓力 ^a	
	<i>recA</i>	<i>clpB</i>	<i>dnaK</i>
匯流處上游三爺溪西側	0.96±0.07	1.01±0.01	1.08±0.03
南楚橋上游北側	0.91±0.12	0.98±0.10	1.05±0.02

^a 單位為誘導比(Induction Ratio)

4-5 耐酸性生物感測器測試

本研究利用重金屬干擾菌株 Y10 之二價鐵氧化之原理，建構廣效型生物感測器，用於檢測不同倍率之環保署放流水標準的重金屬濃度。圖 3 顯示，由控制組(0x)可看出二價鐵隨著時間逐漸的被氧化成三價鐵(深紫色變成淺紫色)。在 45 - 60 分鐘後，混入重金屬的操作組(深紫色)可看出剩餘的二價鐵濃度明顯的高於控制組(淺紫色)，由此可證明菌株 Y10 之鐵氧化能力遭受到重金屬抑制，其抑制效果與重金屬之劑量呈現相關性，本研究在後續應用及試驗將選用以肉眼觀察顏色差異最明顯的 45 分鐘來做為觀測時間點。

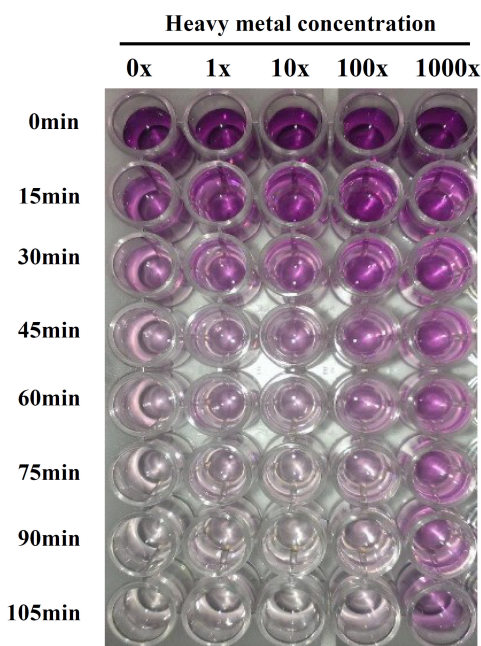


圖 3. 混合重金屬對於菌株 Y10 鐵氧化抑制反應示意圖。

4-6 生物感測器與化學分析方法之成本分析與比較

根據成本分析(表 4)，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 14.6-124.6 元，考慮實驗室中有螢光或冷光光度計等儀器設備的話，還可再降低此成本花費至每一個樣品約新台幣 14.6 元。由此可知，生物感測法比化學分析法便宜非常多。

此外，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，因此在面對大量需要檢測的環境樣品下，可以先利用花

費較低，較快速的生物感測器先進行初步篩選，再利用化學分析法進行準確的定量，如此不僅能快速得知結果，又能省下龐大的經費。

表 4. 生物感測法與化學分析法之成本分析。

生物感測器	元/樣品(估計)	化學分析法	元/樣品 ^d
培養基	0.5		
培養皿	6		
抗生素	0.5		
96 孔盤	4		
玻璃試管	2		
Ferrozine solution	1.6		
螢光光度計設置費 ^a	80		
人力需求 ^b	30		
Total	14.6 ^c ~124.6	Total	1000~1500

生物感測法：

培養基以 LB 培養基為例，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

Ferrozine solution 價格為 8 元/ml，每樣品約使用 0.2 ml。

^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(表 5.5) 及國立臺灣海洋大學水產養殖學系水產品檢驗中心收費標準(表 5.6)

五、結論與建議

本研究計畫延續 103 年度之土壤及地下水污染整治專案計畫，除了上年度所研究之砷、汞、鎘/鉛生物感測器外，本次專案計畫已成功增加銅與鋅專一性生物感測器。另外，亦成功建構廣效性生物感測器用以探討環境中其他毒性物質，包含基因毒性以及熱休克壓力生物感測器。另外，本年度亦成功使用耐酸性菌種研發耐酸性生物感測器，能夠適用於酸性環境，並且可以肉眼直接觀測顏色改變訊號，具有現地應用性。

生物感測器套組未來建議應用方向為作為一初級重金屬污染物篩選之工具，篩選出具有實際污染可能之場址，以輔助化學方法。如此不僅可縮短污染檢測所耗費之時間，亦可提升化學方法之使用效率，有利有關單位進行污染管制。另一方面，專一性生物感測器所提供之生物有效性資訊亦可供相關單位及研究團隊進行環境風險評估。

研究結果顯示，不同報告基因之生物感測器有不同的靈敏度及穩定度，因此應用於環境樣品檢測時，建議同時使用不同報告基因之專一性生物感測器，以增加檢測的準確度。由於 *gfp* 以及 *luxCDABE* 基因之訊號檢測需要特定儀器，於現地應用上限制較大，建議現地採樣後攜帶回實驗室進行萃取與檢測。而本研究後續建構之耐酸性生物感測器，則由於其顏色改變之特性，可用於現場篩選。目前本研究建構之細菌型生物感測器僅能適用於液體之檢測，未來研究方向為可直接應

用於全底泥之固體檢測，其測值較能反映實際全底泥之污染。

六、參考文獻

- [1]. Baker-Austin C, Dopson M. (2007) Life in acid: pH homeostasis in acidophiles. *Trends in Microbiology* 15: 165 – 171.
- [2]. Hassan SH, Van Ginkel SW, Kim SM, Yoon SH, Joo JH, Shin BS, Jeon BH, Bae W, Oh SE. (2010) Isolation and characterization of *Acidithiobacillus caldus* from a sulfur-oxidizing bacterial biosensor and its role in detection of toxic chemicals. *Journal of Microbiological Methods* 82: 151 – 155.
- [3]. Hassan SH, Van Ginkel SW, Oh SE. (2012) Detection of Cr6+ by the sulfur oxidizing bacteria biosensor: effect of different physical factors. *Environmental Science & Technology* 46: 7844 – 7848.
- [4]. Hassan SH, Van Ginkel SW, Oh SE. (2013) Effect of organics and alkalinity on the sulfur oxidizing bacteria (SOB) biosensor. *Chemosphere* 90: 965 – 970.
- [5]. Huang CW, Yang SH, Sun MW, Liao VH. 2015. Development of a set of bacterial biosensors for simultaneously detecting arsenic and mercury in groundwater. *Environmental Science and Pollution Research* 22:10206 - 10213.
- [6]. Johnson DB. 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *Microbiology Ecology* 27: 307 – 317.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. Riether KB, Dollard MA, Billard P. 2001. Assessment of heavy metal bioavailability using *Escherichia coli* *zntAp::lux* and *copAp::lux*-based biosensors. *Applied Microbiology and Biotechnology* 57: 712 – 7

應用自然電位法檢測迷失電流之研究

Detecting stray current by using SP method

國立中央大學地球科學系所 陳建志

一、中文摘要

本研究以數值模擬與砂箱實驗設計出一套以自然電位法偵測地下迷失電流源的分析方法，闡述自然電位法應用在環境監測之可行性及優勢。第一階段的污染擴散砂箱實驗中，同時以地電阻影像法及自然電位法進行量測，成果說明地電阻影像法較適用於單次的調查與 time-lapse 的研究分析；自然電位法則適用於長時間的「觀察監測」。第二階段以自然電位法於人造迷失電流之砂箱進行實驗，資料逆推演算後的成果可使用電位分布的具體影像及電流密度量指出迷失電流源的位置。地電阻影像法是目前最常應用於協助土壤及地下水污染問題的地球物理探勘技術，而自然電位法量測之設備與地電阻影像法相似，因此具有同時收集電阻率及自然電位兩種資料之可行性，本研究結果擴大了地球物理探勘技術中電測法在土壤及地下水污染之應用層面，除了研判污染分布之外，還可偵檢可能潛在的迷失電流問題，亦有助於長期地下水管理之成效落實。

關鍵詞：迷失電流、自然電位法、地電阻影像法

Abstract

This study proposes an innovative idea by applying the self-potential (SP) method to detect stray currents throughout the implement of numerical simulations and sandbox experiments. This research also expounds the feasibility and advantage of SP for monitoring in the field. We have conducted the sandbox design, literature and theory review, preliminary simulations on electrical resistivity imaging / tomography (ERI / ERT), together with laboratory sandbox experiments for various conditions of contaminants. The results of experiments illustrated, while the ERI is good for site investigation and time-lapse comparison, the SP method is preferred in the long-term monitoring. We have applied the SP method for synthetic stray currents in sandbox experiments. The results of inversion showed the position of stray currents can be imaged by the electrical potential distribution and current density. ERI is the most popular approach to survey the issue of soil and ground-water contamination. The instrument of SP method is similar to ERI, therefore it also has feasibility to measure the signals of ERI and SP at the same time.

The results of this study extend applied range of the electrical methods in geophysical exploration for the problem of soil and ground water pollution. It not only determines the pollution distribution but also detects the potential problem of stray currents benefiting the management of potential leakage of petroleum and natural gas.

Keywords: Self-Potential Method; Electrical Resistivity Tomography; Stray Current

二、緣由與目的

2014年7月31日，台灣高雄市發生一起嚴重的地下管線氣爆事件，使多條市區重要道路嚴重損壞之外，更造成32人死亡，321人受傷。歸咎原因為埋設於地下箱涵內的丙烯運輸管線因自外向內的腐蝕使得管壁逐漸變薄，終於無法負荷管內的壓力而破損，引起本次公安意外。國內在管線埋設工程時，經常出現未按設計圖施工的情況，施工完成時亦未對於每一條掩埋管線精確定位，故台灣的地下管線始終缺乏詳實的建檔資料。所以地下管線經常是出現損毀之後才進行汰換或修繕措施，此時，往往已造成或大或小的傷害。

迷失電流，又稱雜散電流(stray currents)，是造成地下管線自外部腐蝕的原因之一。迷失電流是指當電流被導入地層後，若地下環境、人工構造物存有適當的傳導通路時，電流會在材料間形成迴路，像是金屬管線，就是地下環境中易形成電流通路的材料，在電流離開金屬管的位置即是電化學中的「陽極」，也是發生管線腐蝕的位置。迷失電流發生的原因與電力設備的漏電或放電有關，埋設於地面下的電力設施，如電管、捷運、鐵道、避雷針...等，持續、間歇的漏電問題，都可能造成地下管線產生腐蝕作用。針對迷失電流的處理機制，國內最常使用的是陰極防蝕，使被保護的管線陰極化，同時定期檢測是否在被保護的管線中出現迷失電流的訊號，一旦出現可疑訊號，則進行開挖檢視作業。此種作業方式存有兩個疑慮，一是陰極防蝕的外加電流可能是其他未受保護管線的迷失電流來源；二是檢測對象為管線本身，並非主動偵檢迷失電流的源頭，迷失電流的源頭未被截斷，管線修繕後腐蝕問題仍可能持續發生，故欲解決迷失電流所導致管線腐蝕的問題，必須有效找出漏電源並加以改善，方能徹

底解決迷失電流可能造成的損傷與災害。

本研究目的係透過數值模擬與砂箱實驗，評估自然電位方法 (self potential method or spontaneous polarization, SP) 探測迷失電流源之可行性及應用性。同時以地球物理技術 (geophysical technology) 中電探法 (electric method) 為基礎理論，設計出一套可應用在地下環境之主、被動交互並行之「即時監測」概念模型，此概念之構思乃鑑於國內近年來經常發生之環境災害與污染問題，傳統之調查或定期探測方式往往只能提供當下之環境現況，較難以在事件發生前提出預警或提早阻斷發生機制，以電探法進行長期之即時監測，並配合妥善之資料處理及信號分析，期能在異常訊號或事件前兆出現時提出警訊，即時阻斷發生源，降低災害發生之機率。

三、研究方法

3-1 地電阻影像法原理

直流電阻法的理論與應用主要來自歐姆定律 (Ohm's law)：

$$E = \rho J \quad (1.1)$$

其中， E 為電場強度（單位電荷所受的牛頓力）， ρ 為電阻率， J 為電流密度（單位面積所穿過的電荷數）。

歐姆定律描述了電場強度、電阻率與電流密度的關係，也就是材料的電阻率可藉由電場與電流密度的量測得知。由於儀器所能量測得到的是電位差與電流的數值，所以式 (1.1) 必須改寫將使得計算上較為簡便，電位差單位為伏特 (V) 的意義是指一庫倫 (c) 電荷具有一焦耳能量，因次分析之後電場可用單位長度的電位差表示單位為 V/m；電流的單位是安培 (A)，代表每秒流過一庫倫 ($1A=1C/s$)，電流密度的意義是指某個截面積中單位時間流過的電荷數，單位為 A/m^2 ；而電阻 (Resistance, 單位為 ohm 或符號 Ω) 與電位差及電流之間的關係為：

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (1.2)$$

其中 R 為電阻、 ΔV 為電位差、 I 為電流。

電阻率 (Resistivity) 的單位即為 Ohm-m 或 $\Omega\cdot m$ ，在地電測勘時，主動在地層中通入已知的電流量，可以電位計量測出材料的電位差，而這個電位差值必須再考慮材料的形狀，乘上電極幾何排列形狀因子 (Geometric factor, K) 之後才能得到量測電阻率，以電阻率描繪地下材料才有意義。在實際的測勘所量測到的電阻率通常以「視電阻率」(Apparent Resistivity) 稱之，意思是量測電位值在考量幾何形狀因子後所計算出的電阻率，這個電阻率並非材料的真實電阻率（真實電阻率必須經過逆推演算才能得到），而是一個量測值，

故以視電阻率稱之。在野外量測所得之視電阻率可表示為：

$$\rho_a = \frac{K\Delta V}{I} \quad (1.3)$$

其中 ρ_a 為量測之視電阻率， K 為幾何形狀因子， ΔV 為量測電位差， I 為通入地層之電流量。

地電阻影像法的原理與應用係來自直流電阻法中的垂直測深法，此法是在地表配置兩個電流極 A 與 B 及兩個電位極 M 與 N ，主動將直流電通入地層後再以電位極 MN 量測地下材料電位差，乘上幾何形狀因子後可以得到地層的視電阻率，地層的模型是假設地質材料為均質、等向 (Isotropic) 的半無限空間，理論上，無論四個電極如何排列，量測之電位差均能表示成：

$$\Delta V = \frac{\rho I}{2\pi} \left\{ \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right) - \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right) \right\} \quad (1.4)$$

將式 (1.4) 代入式 (1.3)，可以得到幾何形狀因子為：

$$k = 2\pi \left[\left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right) - \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right) \right]^{-1} \quad (1.5)$$

3-2 第一階段地下水污染擴散砂箱實驗設計

第一階段的砂箱實驗設計構想為假設微溶相的含氯污染水溶液擴散至乾淨的地下水層時，兩種方法是否能探測出污染侵入的影像或信號，此實驗成果或可應用在污染前緣的調查。

首先設計實驗用砂箱，矩形砂箱長寬高幾何為 $40 \times 20 \times 6$ cm，有效填充空間為 $38 \times 15 \times 3$ cm，量測方式設定為跨井式量測。參見表一，實驗方式係將填入粗砂假設為地層材料，後持續注入地下水並使其進流量與出水量相同維持飽和狀態，而後自砂箱上方注入不同濃度的 cis-DCE，使其自砂箱上方向下方移動擴散。地電阻影像法分別於單純地下水時與注入污染物後分別收集前後之資料；自然電位則是自填入砂質材料後即連續觀測 4 小時，過程中包含乾砂、飽和含水砂與不同濃度污染物侵入時的資料。地電阻影像法的實驗目的為描繪污染擴散分布；自然電位法的實驗目的則時檢測污染前緣擴散出現的訊號與時間。

表 1 第一階段地下水污染擴散砂箱實驗規劃分類

名稱	方法	背景電阻率	污水電阻率
實驗一	地電阻影像法	300 ohm-m	>1000 ohm-m
實驗二	地電阻影像法	70 ohm-m	~ 100 ohm-m
實驗三	自然電位法	地下水視導	污水視導電
		電率：534 $\mu S/cm$	率：526 ~ 531 $\mu S/cm$

3-3 自然電位法原理

自然電位法係一種被動式電性測勘的地球物

理技術，藉由測量天然電場的變化，研判地下是否存在地下水、天然氣、石油或礦床。其場源分為兩個部分，一個為造成天然電場的電磁波背景場，一個則是電化學反應帶來的電場響應。電化學反應帶來的電場響應主要可以分成下列四個部分：電動電位(electrokinetic potential)，又稱流動電位(streaming potential)，礦物電位(mineral potential)，熱電位(thermoelectric potential)，薄膜電位(membrane potential)，又稱擴散電位(diffusion potential)。

流動電位的核心觀念乃是由壓力差產生電位差的過程，表示如下：

$$\Delta V = C \Delta P \quad (2.1)$$

V：電位，P：壓力，C：流電耦合係數，本研究最重要的出發點就是流動電位的物理機制，流動電位的前提是該區域必須有流體存在，形成固體和流體的交界面，方可產生電性雙層構造。

電性雙層構造是微觀尺度下觀察得到的現象，是一種礦物與流體交界面(固流交界面)的電荷分布狀態，如圖 1 所示，礦物表面通常會附著一層負電荷，該電荷層稱為 Inner Stern Layer，為了使得該區域達到電中性的狀態，礦物表面的負電荷層會開始吸引正電荷靠近。Inner Stern Layer 外面第一層的正電荷，稱為 Outer Stern Layer，這兩層總稱為 Stern Layer，是存在固態表面的電性構造，靜電力非常強，不會輕易地受到外界的力量而分離；往外一層則是 Diffuse Layer，視為固流交界處，此區域的第一層靜電力也同樣偏高的，但總體來說正電荷數量大於負電荷，並且不容易受外力而分離，此層的盡頭與下一層的交界處為 Shear Plane，可以將之體會為『能被剪開的平面』，意味著在該平面之外的電荷，能夠被外力擾動、分離。

關於流動電位在電磁學以及流體動力學的耦合理論由 Pride 於 1994^[2]所提出：

$$J = \sigma(\omega)E + L(\omega)(-\nabla P + i\omega^2 d_f u_s) \quad (2.2)$$

$$-i\omega w = L(\omega)E + \frac{k(\omega)}{\eta}(-\nabla P + i\omega^2 d_f u_s) \quad (2.3)$$

(2.2)式加號的左邊即為歐姆定律，(2.3)式加號右邊則是達西定律， $L(\omega)$ 就是所謂的電動耦合， J ：平均傳導電流密度與流動電流密度的總合， w ：流量， P ：壓力(驅動力)， d_f ：流體密度， u_s ：孔隙介質顆粒的位移量， η ：流體動黏滯係數， σ ：孔隙介質的導電率， k ：孔隙介質的滲透能力。此兩式為流場與電場的耦合，最後，若將 L 除以孔隙介質的導電率時：

$$C_s = -\frac{L_{ss}}{\sigma_r} = \frac{\Delta V}{\Delta P} \quad (2.4)$$

結果將成為流電耦合係數。由此式可發現，只要該區域的壓力發生改變，即可擾動流體的狀

態，進而產生電位差。

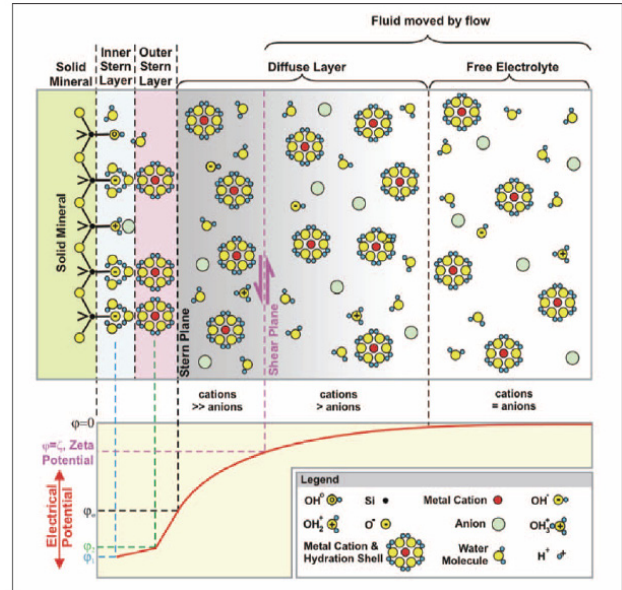


圖 1 電性雙層構造圖(摘自 Glover et al^[1], 2010)

3-4 第二階段自然電位法砂箱實驗設計

第二階段以自然電位法執行六組砂箱實驗(實驗四~實驗九)，目的為探測砂箱中的人造電流源，以模擬環境中存在的迷失電流。實驗用的矩形砂箱長寬高為 20x3x32.5 cm，以紅土填充之，實際填充空間為 15x1x22 cm。

如圖 2 和表 2 所示，將實驗設計分成兩種不同的電極排列方式收集資料進行比對，跨孔等間距排列法(實驗四、五、六)與共負排列法(實驗七、八、九)，跨孔等間距排列係指將四組正負電極對分別配置於砂箱左右四個相同深度的位置(圖 2(a)(b))；共負排列法則係指將四個正極配置於砂箱一側四個不同深度，再將負極配置於砂箱另一側相同深度位置上(圖 2(c)(d))。

兩種電極排列法另各自收集兩種不同位置之迷失電流場源資料，場源一是將人造電流正負極分別置於地下與地表(圖 2(a)(c))，模擬自地表傳入地層中的迷失電流源(例如：避雷針、鐵軌)；場源二則是將人造電流正負極置於地下(圖 2(b)(d))，模擬來自地表下的迷失電流源(例如：捷運、具陰極防蝕的管線)，即砂箱左右兩側相同深度的位置。更再針對場源一增加埋設導線於土層中的實驗(圖 2(e))，模擬地層中存在一金屬地下管線。第二階段六組實驗之設計與步驟分述如表二所示。

針對第二階段實驗，首先以數值模擬評析兩種排列法靈敏度分布，瞭解空間解析能力。如圖三所示，大於 0 的區域表示電位的浮動大於 1mV，為可信賴區間。由模擬結果可發現跨孔等間距排列法在兩側有較佳的解析能力(圖 3(a))；而共負排列法在右側及左上側具有較高的靈敏值，但相對而言，深部環境的解析能則較低(圖 3(b))。

以靈敏值空間分布而言，跨孔等間距排列法分布較為對稱且平均，且高靈敏值(>0.1)的區間較大，表示在逆推影像的呈現上或較能解析出整體異常訊號的分布，較不易產生偏移量。

表 2 第二階段自然電位法砂箱實驗規劃分類

名稱	電極配置	電流場源	埋設導體
實驗四	跨孔等間距	場源一	無
實驗五	跨孔等間距	場源二	無
實驗六	跨孔等間距	場源一	有
實驗七	共負不等間距	場源一	無
實驗八	共負不等間距	場源二	無
實驗九	共負不等間距	場源一	有

※場源一：地下對地表；場源二：地下對地下

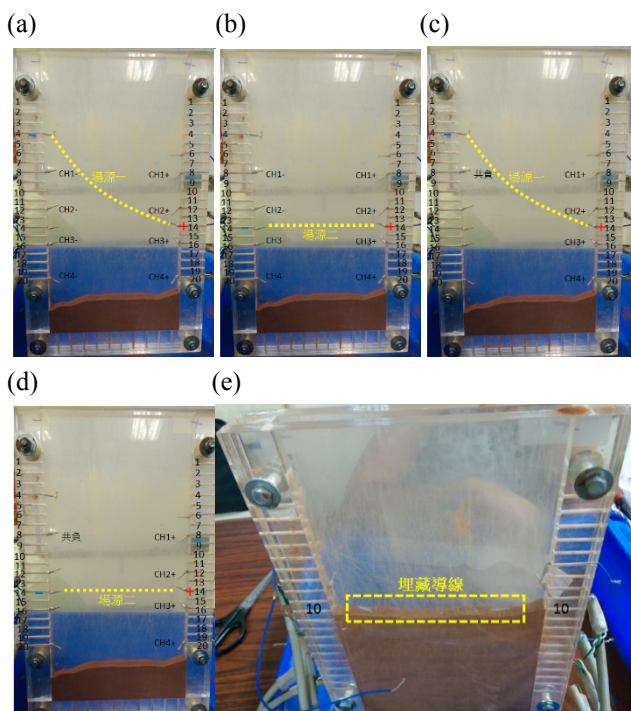


圖 2 第二階段自然電位法砂箱實驗配置圖

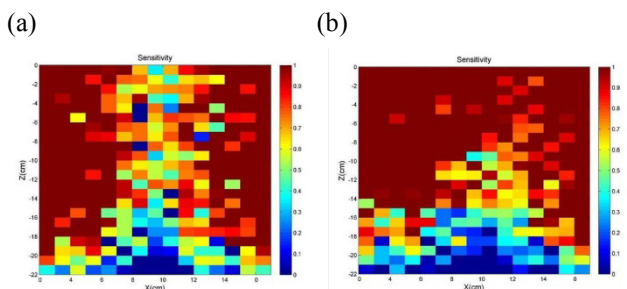


圖 3 跨孔等間距排列法與共負排列法靈敏值分布

四、結果與討論

4-1 第一階段地下水污染擴散砂箱實驗結果

實驗一成果如圖 4(a)(b)所示，顯示灌入污染水溶液前的乾淨飽和含水砂層電阻率約在 300 ohm-m (黃色色調)，當高電阻率的污染水溶液注入一段時間後，材料的電阻率明顯上升，平均而言，已超過 800 ohm-m (橙紅色色調)。實驗二成

果如圖 4(c)(d)所示，顯示灌入污染水溶液前的乾淨飽和含水砂層電阻率約在 70 ohm-m (綠色色調)，當高電阻率的污染水溶液注入一段時間後，材料的電阻率略微上升，平均而言，已超過 100 ohm-m (黃綠色色調)，從電阻率分布仍可研判擴散範圍已超過地電阻影像法有效量測深度的一半以上(> 10 cm 深度)。實驗結果證明，即使污水中的純相物質降低許多，使電阻率下降，但當污染水溶液之電阻率仍與地下水有差異時，在電阻率剖面中仍可界定出污水的擴散移動的分布範圍。

實驗一 time-lapse 成果如圖 6 所示。從電阻率差異率分布圖更清楚地研判出當污水注入砂箱之後約 17 分鐘後，污水已自砂層表面向下移動超過 20 cm，這結果進而可推估此砂箱所使用的砂質材料水力傳導係數約在 0.02~0.025 cm/s 左右。

實驗三自然電位實驗量測數據成果如圖五，顯示當污染前緣擴散至各不同深度時，因電化學反應致使各層的自然電位產生微量的峰值，此峰值出現的時間即能指出污染擴散的行為，當峰值回復至原來穩定的訊號時，表示污染水溶液已完全擴散布滿這個深度。事實上，這些訊號出現的時間非常短，且訊號變化也很微量，但使用長時間且高解析度的自然電位訊號分析與比對，這些「瞬間事件」的訊號仍是可以有效被定出的，這也是本研究將以自然電位法偵檢迷失電流的原因，因為迷失電流的出現不會是一個固定頻率的長時間訊號，必須仰賴長時間的監測，並配合現場環境的觀察，才能有效界定出現的時間與位置。

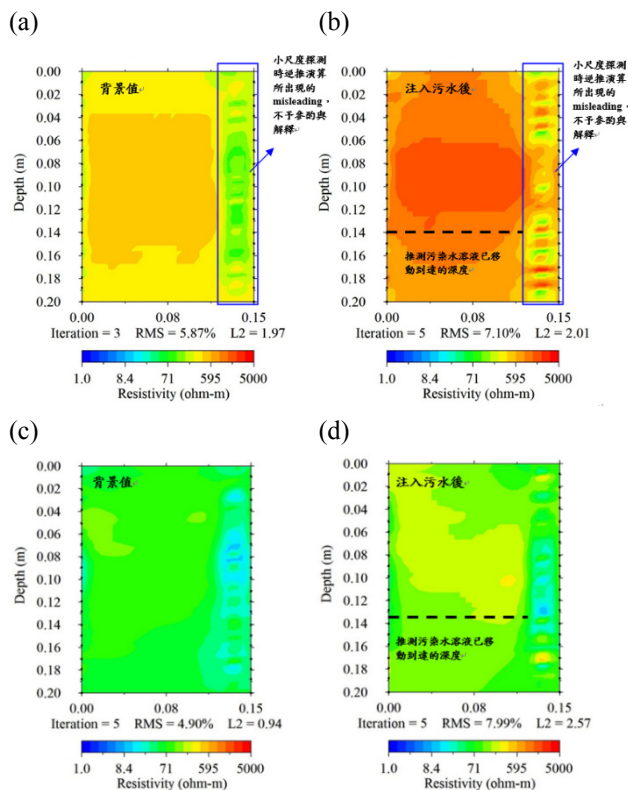


圖 4 跨孔等間距排列法與共負排列法靈敏值分布

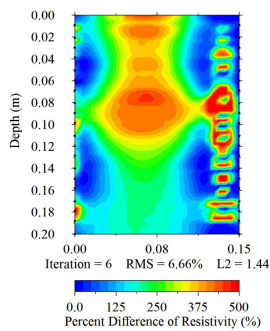


圖 5 跨孔等間距排列法與共負排列法靈敏值分布

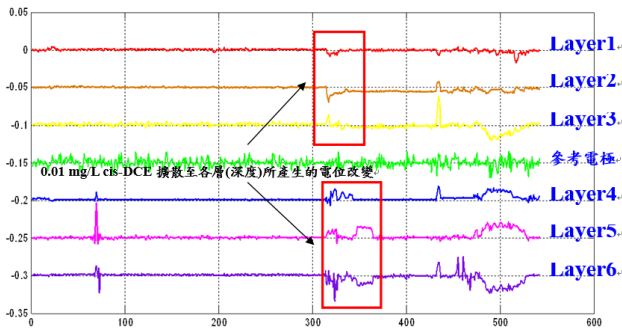


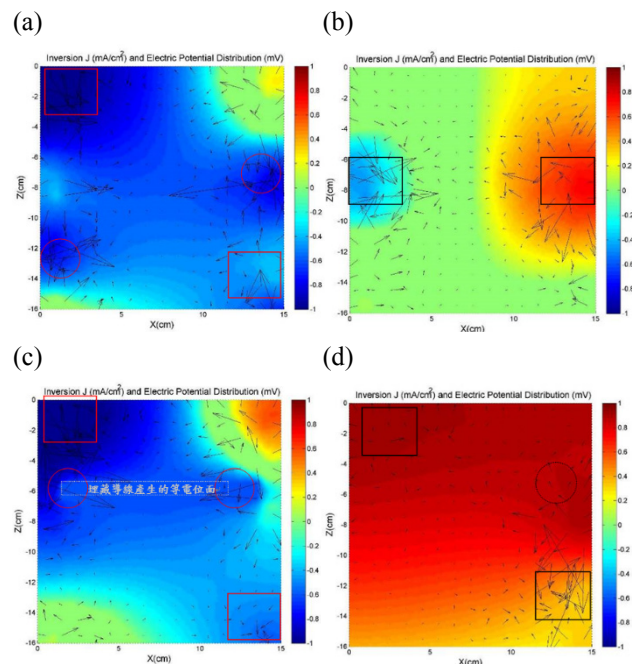
圖 6 實驗三自然電位實驗量測數據成果

4-2 第二階段自然電位法砂箱實驗結果

參見圖為實驗四~九的量測數據經由本研究改良之程式 SP2DINV(Soueid Ahmed et al., 2013)^[3] 進行逆推演算輸出成果，以電位分布剖面呈現之，剖面中以不同色調表示電位分布，以暖色系表示正電位，冷色系表示負電位，單位為 mV；同時將剖面網格化並以箭頭表示各網格之電流方向及相對電流密度大小，單位為 mA/cm²。

實驗四逆推成果(圖 7(a))顯示剖面中出現四個異常的電流分布區，此四個異常區均顯示出電位分布異常(相對高或相對低)，且有較高的電流密度。其中位於右側-14 cm 與左上方的異常區(以方框表示)，為實驗中給予之人造電流源的正位置。另兩處以圓圈指出的異常區則研判在此砂箱與場源設定的條件下，環境中可能出現電流集中的區域，也表示在這兩個異常區若存有能產生電化學反應的材料，可能具有被腐蝕的潛勢。實驗五逆推成果(圖 7(b))顯示剖面中出現兩處異常的電流分布區(以方框表示)，此兩處異常區顯示出電位分布異常(相對高或相對低)，且有較高的電流密度。這兩個異常區恰為實驗中給予之人造電流源的正位置，表示本研究設計之自然電位量測技術確實能有效偵檢出地層中的迷失電流源。實驗六逆推成果(圖 7(c))顯示導線所在的位置呈現出顯著的等電位面，而在導線兩端出現明顯的高電流密度，表示電流容易在此集中，可能對於導線(模擬地下管線)造成腐蝕，此結果同時呼應實驗四的成果，當迷失電流從地表流入地層形成迴路時，地層中的場源未必只會出現兩處，有時可能因環境現況，產生高電流密度的區域，同樣可能造成地下易氧化的材料出現腐蝕現象。

實驗七~九為實驗四~六的對照實驗，目的在測試不同電極排列法(共負排列法)的解析能力。實驗七逆推成果(圖 7(d))與實驗四相較，只顯示出三處異常的電流分布區，方框表示實驗設定的人造電流源位置，在剖面右側依然清楚顯見，而左側地表的人造負極，雖從電流方向與電流密度相對差異量研判為異常區，但相對實驗四的結果則較微弱，而實驗四中在剖面中另出現兩區異常的電流分布，但實驗七中只能明顯指出右側的訊號(圓圈表示)，左側的異常區在本實驗中並不顯著，表示在電極配置密度較高的區域，其解析能力還是較高，但即使設備減少，自然電位法仍具體偵檢出右側的地下迷失電流源，在環境中，只要能截斷迷失電流的其中一個迴路，就能阻止其產生。實驗八逆推成果(圖 7(e))與實驗五相較只顯示出一處異常的電流分布區(以方框表示)，為實驗設計中人造迷失電流場源的正極位置，而左側的負極則難以顯見，推測仍是受到左側設備較少的因素所致，但在右側的異常區，仍表示本研究的設計，在設備減少的假設下，仍可以自然電位法偵檢出地層中電極跨接範圍內的迷失電流源。實驗九逆推成果(圖 7(f))與實驗六相較亦只顯示出右側的兩處迷失電流源。右側的人造電流正極的位置(方框)仍相當明顯，但導線右側的電流集中區明顯較跨孔等間距排列法的結果為弱。事實上電流源的強度原本就高於氧化環原時的電位，特別是真實環境中的迷失電流，可能來自於捷運、鐵道，甚至是避雷針，強度必大於氧化電位，故此法若未來於真實環境應用上，首先應著眼在偶發性或常態性的高差異電位及電流集中區，也就是電流導入的位置；局部區域，特別是已知地下金屬管線通過的範圍中的高電流密度的出現範圍(疑似腐蝕區)，則可為次要監測目的。



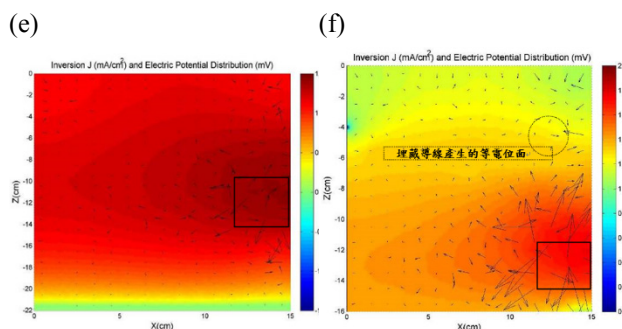


圖 7 第二階段自然電位法砂箱實驗逆推結果

五、結論及建議

本研究經由數值模擬及砂箱實驗所提出之具體結論及建議如后：

1. 地電阻影像法與自然電位法均具備解析地下環境的能力，可應用在協助土壤及地下水污染問題的調查與整治評估。
2. 地電阻影像法較適用於單次的調查與 time-lapse 分析；自然電位法則更適用於長時間的「監測」。
3. 自然電位法具備檢測地下迷失電流源能力，逆推後的電位剖面及電流密度分布能清楚指出地下迷失電流源的位置。
4. 均勻配置的跨孔等間距電極排列其解析能力較共負電極排列為佳，但即使在受限條件下所配置的共負電極排列，依然可界定出迷失電流正負極其中之一，截斷其中一極仍可阻絕迷失電流的發生。
5. 在解析微小事件應用上，自然電位法需具備穩定且能有效放大訊號的設備；資料處理時必須先正確分析出背景值才能界定出事件發生時的異常訊號；在逆推演算過程中必須先經過數值模擬決定出合宜的計算條件。
6. 就成本分析而言，長期監測的自然電位法所需的費用是高於單次量測的地電阻影像法，但自然電位的量測設備與地電阻影像法的部分設備相同，電極與電纜線可共用，因此若於真實場址應用時，除了自然電位資料之外另可收集地電阻影像成果，可增加經濟效益。
7. 由於自然電位法較適合長期監測的方式收集資料與評析，應用上應著眼在值得被監測的場址，例如具有污染潛勢或已發生污染事件的整治場址，像是加油站或工業區，配合地球物理方法進行長期地下環境監測時，同時收集地電阻影像與自然電位資料綜合評析整治成效，研判是否仍存在污染擴散問題，並同時觀測是否發生迷失電流可能造成管線腐蝕，即時阻斷以免發生更嚴重的事件，如此之整體規劃方為經濟有效的設計。

六、參考文獻

- [1]. Glover, P.W.J and M.D Jackson, 2010. Borehole electrokinetics, The Leading Edge.
- [2]. Pride, Steve, 1994. Governing equations for the coupled electromagnetics and acoustics of porous media, Physical Review B volume 50, number21.
- [3]. Soueid Ahmed A., Jardani A., Revil A., Dupont J.P. 2013. SP2DINV: A 2D forward and inverse code for streaming potential problems, Computers & Geosciences 59, 9-16.

好/厭氧環境整治工法於滯水層氣體分布調查技術研發

Development of Air Content Distribution Investigation Technology in Aquitard During Groundwater Remediation

國立交通大學防災與水環境研究中心 林志平

一、中文摘要

生物整治為目前進行污染場址整治的常用技術，其主要採用厭氧菌與好氧菌對污染物進行降解，以破壞、轉化或移動/遲滯污染物，以達到污染整治之目標。然而好/厭氧環境之營造成效檢驗為一具有技術重點之工作，相較於直接調查污染物之降解狀態，調查營造好/厭氧環境過程所產生氣體的範圍，以此作為有效整治區域得界定為一極為有效且快速的方式，並可回饋作為整治中厭氧或充氧環境營造手段的評估與調整之用。介電度之量測為進行氣體含量量測之高潛力技術，有鑑於此，本研究利用具發展性之時域反射技術(TDR)，採用單棒式三叉感測器設計，而訊號分析採用頻率域相位波速分析法進行，建立快速且便捷可量測監測井周邊氣體含量量測技術，並提出採用時序性的跨孔雷達井測進行氣體含量調查之分析方法，透過孔內透地雷達進行飽和土體中2維氣體分布之調查評估，建立有效之滯水層中氣體含量分布調查工具。

關鍵詞：時域反射儀、氣體含量量測、透地雷達

Abstract

On site bioremediation is one the most popular technique applied in treatment of groundwater contamination. Usually, aerobic and anaerobic condition would be created to increase the efficiency of biological treatment. Assessment of the treatment directly from monitoring the concentration of the sources of contamination is not efficiency and it probably may slow down the process to adjust the design of the remediation. Comparing to this, measuring the distribution of air in aquitard would be an alternative method to evaluate the performance of the design. Dielectric constant measurement of the multiphase material has high potential to measure the air concentration. Accordingly, the purpose of the project is to develop an efficient air content distribution investigation technology in aquitard. A system based on time domain reflectometry (TDR) technique was developed to measure the air content around the monitoring well and borehole ground penetrating radar system was applied to investigate the distribution of air content in 2D which is based the a time-lapses model

proposed by the project.

Keywords: TDR, Air Content Measurement, GPR

二、緣由與目的

在進行地下水整治上有幾項重大挑戰，包括污染源區分布複雜或來源未知、複合式（來自多處污染源區）且屬大尺度之污染團、污染物已入滲或擴散至低滲透性地層（如滯水層）、污染已達第二含水層或更深。以滯水層為例，利用主動整治概念：灌入整治藥劑常發生短流現象，而且無法順利將藥劑灌入至污染物的位置，所以目前國內最新發展出被動整治概念，其不但成效較佳且符合綠色整治的精神，根據現地的菌種與條件，利用物理方法增加其化學反應，讓不同的污染物在厭氧或是好氧環境下進行降解，以破壞、轉化或移動/遲滯污染物，進而達到污染整治之目標。

在此類整治方法中，營造厭氧或是充氧之環境為其重要手段。達到厭氧或是充氧環境之方法眾多，大部分採用添加有機營養源的方式於地下水體，亦有透過灌入氣體、電化反應等方式，而不論其採用何種方式進行，其目的皆是使地下水位面以下之飽和土體中產生氮氣、二氧化碳(厭氧環境)或是氧氣(充氧環境)等氣體以增加微生物的處理效率，因此，相較於監測土中污染物的下降情形，利用調查氣體產生的範圍作為有效整治區域得界定為一極為有效且快速的方式，並可回饋作為整治中厭氧或充氧環境營造手段的評估與調整之用。

基於此一概念，本研究嘗試發展滯水層中氣體含量之量測技術。在氣水混和物中進行氣體含量量測之技術眾多，但此中較適用於現地之用者僅有導電度法以及電磁法[1]，此中更以導電度[2]量測為主流，然而，氣水混和物中之導電度除了與其氣體含量有關外，溫度、氣泡大小、氣泡連結狀態等皆會有所影響而造成量化的困難，相較而言，以視介電度為進行量測應用之技術較不受水及氣泡含量以外的因子影響。時域反射技術(TDR)以及孔內透地雷達為視介電度於現場應用的重要技術，本研究基於此兩種技術進行氣泡含量量測技術之研發。

三、研究方法

為透過氣體含量之調查監測，提供好/厭氧環境整治工法快速評估整治範圍及規劃的依據，本研究之研究目的主要有2點：1. 利用 TDR 技術建立現地井內氣體含量量測系統；2. 利用孔內透地雷達層析成像法實現介電度時序分析法於土體中氣體含量監測。

為達成此 2 項目的，本研究主要分為三個部分進行(如圖 1 所示)，其分別是孔內 TDR 氣體含量量測系統研發、氣體含量與介電度關係室內試驗以及現地測試。在孔內 TDR 氣體含量量測系統研發上，除進行 TDR 量測系統建置外，另進行孔內氣體含量量測感測器設計，以及分析方法測試；在氣體含量與介電度關係室內試驗中，分為水氣土顆粒三相混和物狀態之探討(介電度時序分析法之可行性評估)以及氣水二項混和物狀態之探討(TDR 井中氣體含量量測可行性評估)兩部分；而在現場測試中，除進行井內 TDR 氣體含量量測外，亦將利用透地雷達層析成像法進行現地應用。

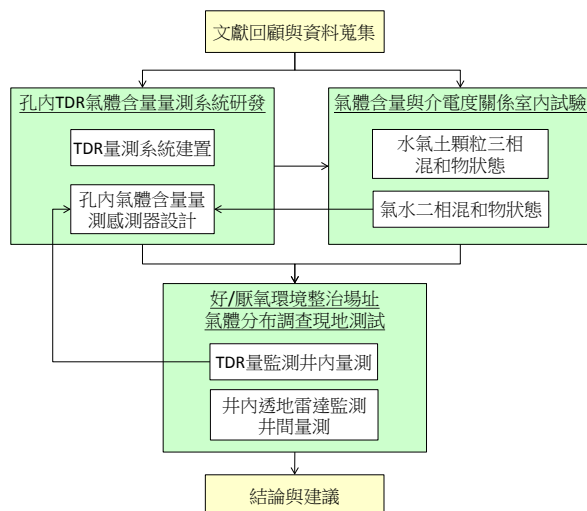


圖 1 研究流程圖

四、孔內 TDR 氣體含量量測系統研發

4-1 TDR 量測系統建置

本研究在孔內 TDR 氣體含量量測系統建置上採用德國 SYMPULS 公司生產的 TDR3000 做為 TDR 量測主機(如圖 2 所示)，並搭配具有嵌入式系統之資料擷取器。該資料擷取器作業系統採用 Microsoft 公司所發展之 Windows Embedded 運作。為使後續現地分析以及整合其它不同物理量量測系統之便利，本研究以 LabVIEW 撰寫含資料擷取與分析程式之圖形化界面之儀控軟體，安裝於資料擷取器。

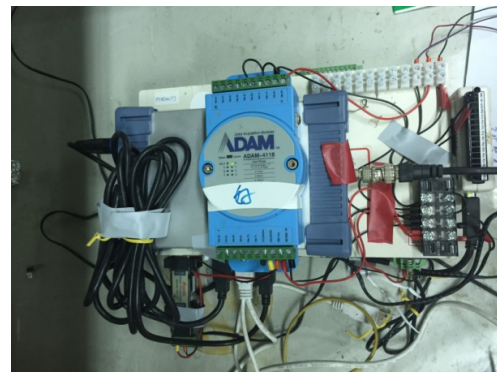


圖 2 TDR 氣體含量量測系統

4-2 孔內氣體含量量測感測器設計與視介電度分析方法建立

常見之感測器形式有同軸式、多棒式、貫入式以及單棒式，經透過多種形式之感測器測試，考量體積、氣泡黏著以及量測穩定度後採用單棒三片式感測器設計(如圖 3 所示)，性能測試後可符合量測應用需求；而在分析方法上，視介電度為量測的最基本物理量，一般採用在時間域上直接進行走時分析，但經測試，其穩定度不佳，採用具頻率內涵的頻率域相位波速分析法[3]可獲得最穩定的成果(如圖 4 所示)。

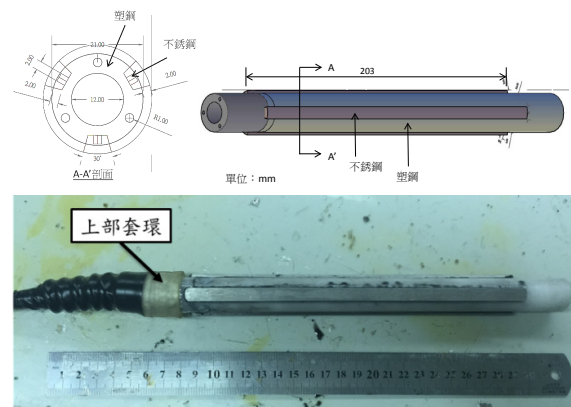


圖 3 孔內 TDR 氣體含量感測器(上) 設計圖 (下)實體照片

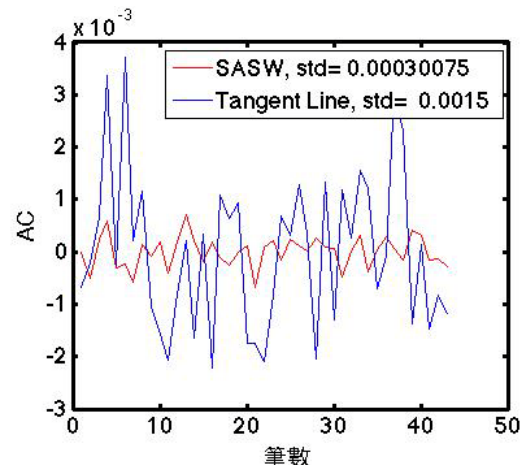


圖 4 視介電度訊號分析方法比較

五、氣體含量與介電度關係室內試驗

5-1 介電度時序分析法之可行性評估

介電度時序分析法之概念(如圖 5 所示)是基於視介電度對於水之存在極為靈敏，對於位於地下水位面以下之土壤，其在氣體未產生前的狀態如施測點 t_0 ，孔隙皆由水所填充，但在進行好/厭氧環境營造一段時間後，氣體的存在將影響孔隙中水體積的含量，因此在施測點 t_1 、 t_2 時，對於同一個施測地點，在土顆粒體積沒有變化的前提下，透過視介電度所獲得的含水量變化相對來說即是氣體的變化情況，利用此一原理，其計算式如(1)式所示，其中不同時間點之視介電度分別為 K_{a1} 及 K_{a2} ， ΔAC 為氣體濃度變化量， b_L 標定係數。由於透地雷達井測層析成像法可獲得土體之視介電度，則利用此時序分析概念將可進行氣體含量變化的監測

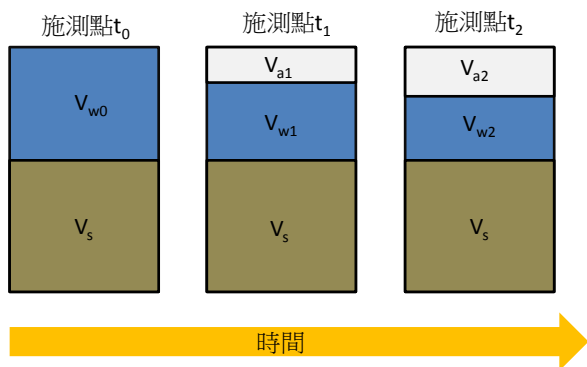


圖 5 時序性介電度量測概念示意圖

$$\sqrt{K_{a2}} - \sqrt{K_{a1}} = -\Delta AC \times b_L \quad (1)$$

在室內使用同軸式感測器進行 4 種不同土壤之測試，測試結果如圖 6 所示，在不考慮土壤種類影響的狀況下，(1)式可良好的對其行為進行描述，而由於其不受土壤種類影響，因此在此獲得之 b_L 標定係數可直接用於現地。此結果顯示，介電度時序分析法具有可行性。

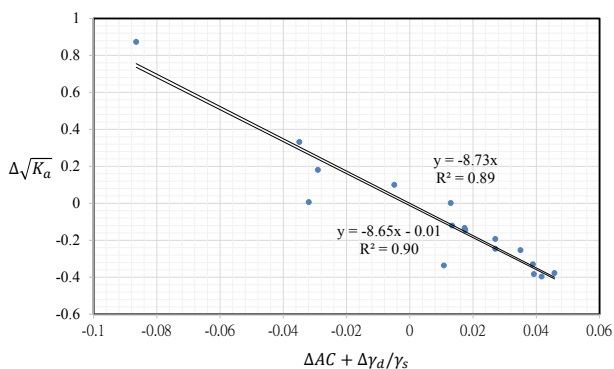


圖 6 時序性介電度量測概念室內試驗驗證

5-2 TDR 井中氣體含量量測可行性評估

利用介電度二相混和模式，本研究提出一可描述在氣水混和物中對其介電行為進行描述的數學式如(2)式所示，其中 AC 為氣體含量， ϵ_a 、 ϵ_s 分別為空氣以及土顆粒之介電度。在此中，由於水及土顆粒的介電度可視為已知，空氣之介電度為 1，土顆粒之介電度可採用 4.4。如此，由 TDR 所量測得之視介電度 K_a 可進行氣體含量 AC 之量測。

$$\sqrt{K_a} = (1 - AC)\sqrt{\epsilon_a} + AC\sqrt{\epsilon_s} \quad (2)$$

為驗證此法，由於精密控制之氣泡產生器較為昂貴，初步先行使用一般氣泡產生器，而後採用排水集氣搭配高速攝影機影像(簡稱影像法，如圖 7 所示)所獲得之氣泡上升速度進行氣體含量估計，作為 TDR 量測所得之參考比較值。此中，氣泡上升速度之計算主要是將由高速攝影所得到之氣泡照(如圖 8 所示)，計算其由某標註位置移至另一標註位置所需的時間進行計算。各氣泡的上升速度略有差異，主要是將單一視窗中的隨機 50 各氣泡上升速度進行平均後採用。

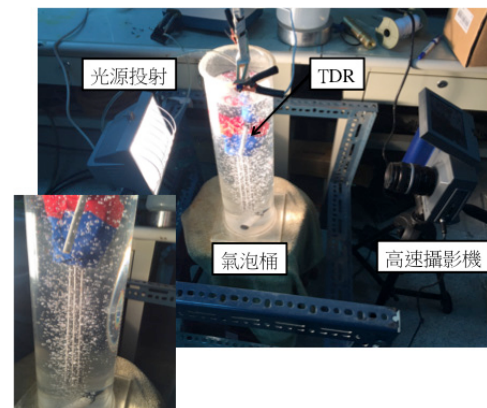


圖 7 氣體含量影像法儀器架設

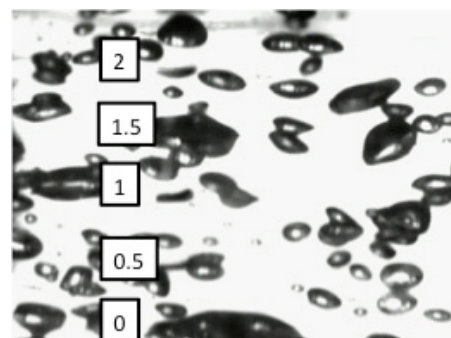


圖 8 高速攝影所得之氣泡照

室內試驗結果(如圖 9 所示)顯示，TDR 與出氣量有良好之正比關係，雖與影像法有所差異，但兩者間行為一致，顯示採用(2)式之模式估計具可行性，雖仍無法證明其定量量測之正確性，但其定性之量測上具可靠度。

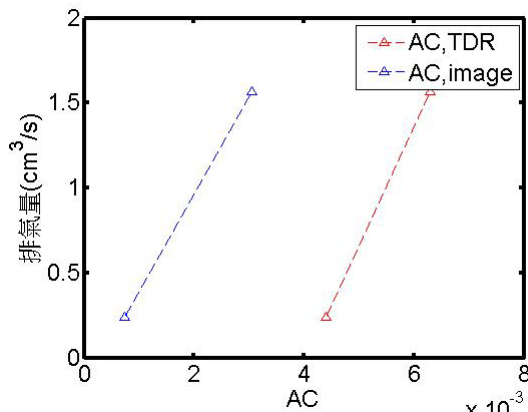


圖 9 氣體含量量測結果

六、現地測試

現地試驗施作場址之位置位於台南市，為含氯有機物之污染場址，如圖 10 所示，現場規劃於 BH346 孔架設電解之正負電極進行好厭氧還原系統之整治。受限於模場之進度，目前僅進行初始值量測。

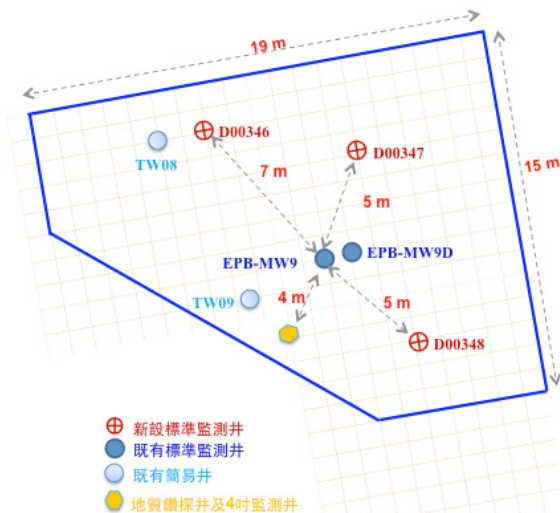


圖 10 現地試驗場址孔位配置圖

MW-09 與 BH-347 剖面(圖 11)及 MW-09 與 BH-348 剖面(圖 12)之結果在地下水位面上下明確顯示透地雷達層析成像法可有效獲得不同之氣體含量狀況，後續整治開始後持續監測之成果將可提供氣體含量變化狀況；而 TDR 井中量測結果顯示，感測器之感應範圍超越井本身進入至回填材料區。此將造成無法對氣體含量量化的問題，但由電解技術之技師經驗顯示，井內並不具有維持土體中氣體分布位置的特性，無法反映實際氣體之分布，反而是回填料區中之氣體較具代表性，因此，本研究研所研發之井中 TDR 氣體量測系統仍可應用，僅無法提供定量結果。

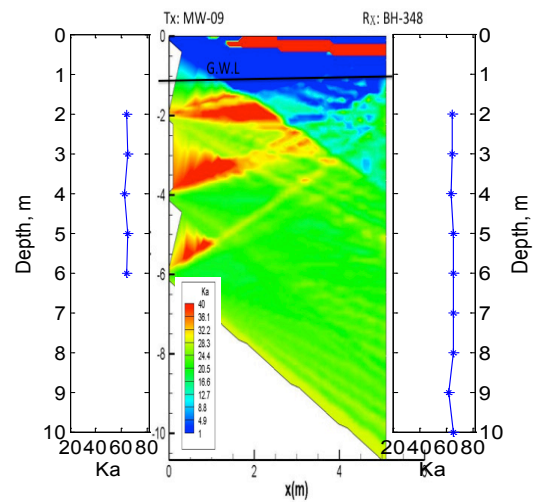


圖 11 MW-09 與 BH-348 剖面視介電度影像圖

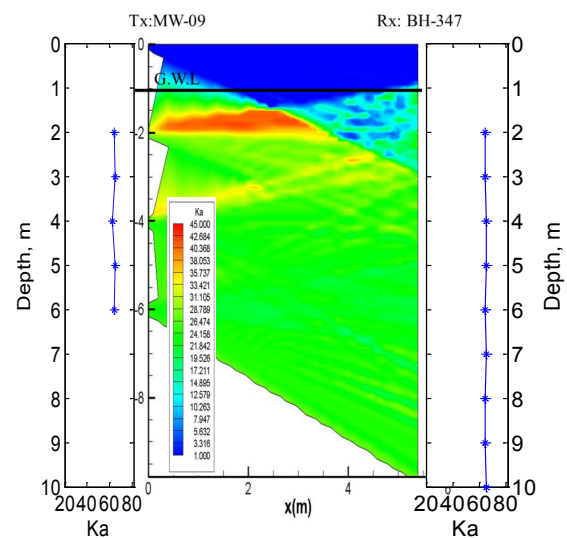


圖 12 MW-09 與 BH-347 剖面視介電度影像圖

七、結論與建議

7-1 結論

基於上述之研究成果，結論分為兩點進行說明：

1. TDR 井內氣體含量量測系統建置：於井內氣體含量量測感測器之設計上，採用單棒式感測器；在介電度分析方法上，以頻率域相位速度分析法可獲得良好穩定性；而現場應用顯示 TDR 量測時其感應範圍超過監測井(2" PVC 管)進入回填材料範圍，此結果雖不利於定量量測，但可更加明確的顯示氣體存在的位置。
2. 時序性介電度監測法：室內試驗之評估顯示氣體含量與視介電度有良好線性關係，且受土壤種類影響不大，具有可行性；而利用透地雷達於現地試驗場址(尚未進行電解法，無氣體產生)所得之初步結果顯示此法可確實反映空氣含量的差異(地下水位面以上與以下的明顯介面存在)，未來整治開始後將可進一步對其氣體含量變化進行觀測。

7-2 建議

基於本研究之結論，提出下列建議：

1. TDR 貫入式空氣含量量測器研發：相較於單純僅在井中監測，未來可將 TDR 更改為貫入式感測器，直接貫入飽和土體內量測，並以時序性視介電度分析即可獲得氣體含量之變化，在毋須有鑽井的情況下進行有效整治範圍的快速調查。相較於現有之監測井內量測更具有經濟性與方便性。
2. 其他領域之氣體含量量測應用：現今海洋工程如離岸風機等蓬勃發展，為了避免工程造成之噪音對海洋生態造成影響，開始有許多研究氣泡幕對噪音之衰減，而氣體的含量攸關著衰減量之多寡。以本研究中 TDR 對於氣體含量定量量測之潛力，在未來可供其現地監測之可行性。

八、參考文獻

- [1]. Vallé, B. L., and G. B. Pasternack (2002), TDR measurements of hydraulic jump aeration in the South Fork of the American River, California, *Geomorphology*, 42, 153–165.
- [2]. Cain, P. (1978). "Measurements within Self-Aerated Flow on a Large Spillway." Research Report No. 78-18, Univ. of Canterbury, New Zealand.
- [3]. 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”，國立交通大學博士論文。

開發可用於現場檢測重金屬之低成本紙基快篩檢測平台

Low-cost Paper-Based Analytical Devices for On-site Detection of Mercury(II) Ions

國立清華大學生物醫學工程研究所 萬德輝

一、中文摘要

在此研究中，我們成功利用奈米轉印技術，將單層奈米金屬粒子陣列轉印到紙質基板上，當含有汞離子的待測液接觸到奈米粒子陣列時，會立即發生置換反應，並隨著汞離子濃度的差異，造成吸收色譜的顯著變化。透過合成不同奈米粒子—包括銀奈米粒子及中空銀金粒子，探討其與汞離子反應之後的色譜變化，我們發現銀奈米粒子具有最佳的靈敏度，最低檢測濃度可達 0.002 mg/L，並對汞離子具有顯著的選擇性。

關鍵詞：奈米轉印技術、現地檢測試片

Abstract

Herein, we successfully fabricated a novel colorimetric paper-based sensor for detection of mercury ions (II) by transferring the metal nanoparticles monolayer from glass molds to inkjet papers via the reversal nanoimprinting method. When mercury ions are reacted with the nanoparticles, they will induced a significant color change.

Keywords: Nanoimprinting ; On-Site Detection Platform

二、緣由與目的

The excessive number of plants constructed in world produces serious discharged toxic heavy metal ions, such as mercury ions, which may ultimately accumulate in human bodies through the food chain. Besides, there is increasing interest in applying the unique physical and chemical properties of metal nanoparticles (NPs) because of their novel applications in environmental monitoring,[1, 2] biomedical diagnosis,[3] and food safety.[4, 5] In particular, metal NPs are attractive for their localized surface plasmon resonance (LSPR) properties. The strong interactions between metallic NPs and incident light originate from excitation of the collective oscillations of conduction electrons within these particles.[6] The LSPR peaks of metal NPs can be tuned through variations in their sizes,[7] shapes,[8] structures,[9, 10] inter-particle distance,[11] and surface chemistry[12] and of the refractive index (RI) of the surrounding medium.[13] Herein, we demonstrate that plasmonic metal NPs

can be employed for an important niche application — heavy metal ion indicator, where the properties of NP are essential for its efficacy and performance.

Paper has recently been rediscovered as a supporting material for low-cost sensing platforms in diagnosis application.[14-16] Because paper substrates provide flexibility, thinness, lightweight, a low volume, and abundant storage capability, in addition to being much cheaper than other substrates. For example, the price of paper is approximately 0.1 cent dm^{-2} , which is 1,000 times less expensive than that of glass.[15] Besides, metal NPs have been employed to improve the sensitivity, stability, and cost-efficiency of paper-based sensors.[15, 17]

Herein, we develop a flexible LSPR-based analytical platform for on-site detection of mercury ions via a reverse nanoimprint technology. The sensors display optical changes upon increasing mercury concentration, which was attributed to that the metal NPs lose their LSPR property, indicating the silver elements in the NPs were able to react with the mercury ions and then formed amalgam. Combining with colorimetric analysis and smartphones, the metal NP arrays are designed for chemical sensors with easy-to-use, portability, low-cost, and excellent sensitivity. Noteworthy, paper is a very suitable sensor substrate, which is not only flexible, but also can be burned after used, and it's available in our daily lives. In this study, we choose the inkjet paper to be our paper substrate.

三、材料與方法

Materials

All chemicals were used as received, without any further purification. Silver nitrate (AgNO_3 , 99.9999%), hydrogen tetrachloroaurate (HAuCl_4 , 99.9%), polyvinylpyrrolidone (PVP; $M_w = \text{ca. } 55,000$), (N1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)diethylene triamine)) (TMS), methanol (MeOH, 99.8%), ethanol (EtOH, 99.8%), 1,4-diaminobutane (putrescine, 99%) and N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane (spermidine, 99%) were obtained from Sigma-Aldrich. Ethylene glycol (EG, 99.8%) was obtained from J. T. Baker. Inkjet-paper having a thickness of 280 μm was obtained from Printerfun Co., Ltd.

Silver nanoparticles (SNPs) preparation

Inkjet-paper having a thickness of 280 μm was obtained from Printerfun Co., Ltd.

Silver nanoparticles (SNPs) preparation

AgNO_3 (0.04 g) and PVP (1 g) were dissolved in EG (20 mL). This mixture was heated at 160 $^\circ\text{C}$ for 1 h under vigorous magnetic stirring and then cooled to room temperature. The resulting Ag colloid prepared using the polyol method formed stable dispersion in water without the need to add additional stabilizers. Finally, the SNPs was stored at 4 $^\circ\text{C}$.

Hollow gold nanoparticles (HGNs) preparation

HGNs were prepared through the reaction of HAuCl_4 with SNPs, according to a method published previously. The solution of the SNPs (10 mL) was diluted in deionized water (250 mL) and then 1 mM aqueous HAuCl_4 (32 mL) was added dropwise. After 1 h of stirring, the particles were purified through gradient centrifugation, washed twice with deionized water, redispersed in 1 mg/mL PVP solution (10 mL), and finally stored at 4 $^\circ\text{C}$.

NPs monolayer

Clean solid substrates (glass) were immersed into a boiling solution of 0.0532% (v/v) TMS in anhydrous EtOH for 45 min. The substrates were then rinsed thoroughly with EtOH to remove any unbound monomer from the surface. At this point, the silanized substrates were stored in MeOH until required. Prior to derivatization with colloidal NPs, the substrates were rinsed with ultrapure water and immersed in vials of SNPs and HGNs. The NP-deposited substrates were then rinsed with ultrapure water to remove any excess NPs. After performing a final ultrapure water rinse, the samples were dried and stored under ambient conditions until required for further use.

Imprinting process

Using reversal nanoimprinting lithography and an imprinter, the monolayer metal NPs were transferred from the molds into inkjet-paper preheated for 2 min under pressures from 20 to 40 Kg/cm^2 and at temperatures from 80 to 120 $^\circ\text{C}$ for 5 min. After cooling to room temperature, the samples were released and stored under ambient conditions until required for further use.

四、結果與討論

First, we transferred the metal NPs monolayer from glass molds to paper substrates (inkjet paper) via the reversal nanoimprinting method. For example, Fig. 1b and 1c show the SEM images of hollow gold nanoparticles (HGNs) on the glass molds and the inkjet paper. The particles can be well-distributed onto both substrates, and form a

dense monolayer nanoparticle array. Two kinds of metal nanoparticles are used in this study, silver nanoparticles (SNPs) and HGNs, which have a characteristic absorbance peak (410 nm for SNP and 790 nm for HGN) due to the surface plasmon resonance (SPR).

Fig. 2 display that the increasing concentration of mercury ions in the tested solutions induced a significant reduction of the peak for both samples, respectively. The spectroscopic changes might be attributed to that the nanoparticles lose their SPR property, because the silver elements in SNP and HGN were able to react with the mercury ions and then formed amalgam.

Then, Fig. 3 show SEM images of the SNPs and HGNs after the addition of 3 μL mercury ion solutions ($[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-5}$ and 10^{-3} M), respectively. For SNPs, a rough surface was found when the mercury concentration was low (Fig. 3a); the surface changed from rough to smooth with little size change as the mercury concentration was increased (Fig. 3c). It may be the reason that amalgam gradually formed on the outer surface of particles, while the pure silver element inside gradually vanished. Thus, we observed the decrease of absorbance peak with a blue shift in Fig. 2a. On the other hand, the reduction of the absorbance peak for the HGNs was less than the SNPs, and the peak had no obvious shift like SNPs, as shown in Fig. 2b. The result might be explained by that the shell of HGNs was composed of gold and silver, where gold ($E = 1.00$ V) might not react with mercury ions ($E = 0.79$ V) due to the higher reduction potential. In this case, gold element in the shell might inhibit the reaction between the silver inside the shell with mercury ions. The SEM images in Figs. 3b and 3d show little change of morphology and size of the HGNs after reacting with mercury ions (10^{-5} and 10^{-3} M). The result also agrees well with the optical measurement data. As a result, we suggested that SNPs should be better for our sensing platform due to the higher sensitivity.

Finally, we monitored the change in the reflectance spectra of the SNPs-modified papers with increasing mercury ion concentration, as shown in Fig. 4a. Noteworthy, the optical images show an apparent color-change from yellow to white with increasing mercury concentration (0 , 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} M), which could be easily observed by naked-eyes due to the increased reflectance at ca. 410 nm. Besides, Fig. 4b displays the SNPs-modified papers have a great specificity to Hg^{2+} , as compared to the other metal ions. Moreover, we believe that the color-changes could be recorded through a smartphone and rapidly analyzed with a free application software (APP).

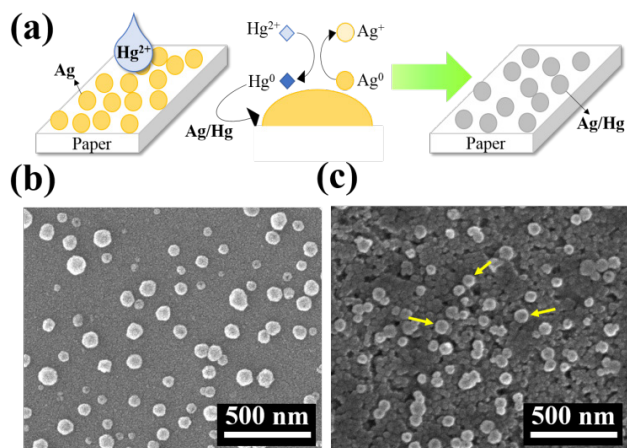


Figure 1 (a) Schematic representation of the sensing process of mercury ions. SEM images of HGNs on (b) the glass substrate (nanoparticle density = 46 particles/ μm^2) and (c) the inkjet paper (nanoparticle density = 39 particles/ μm^2). (Yellow arrows: HGNs)

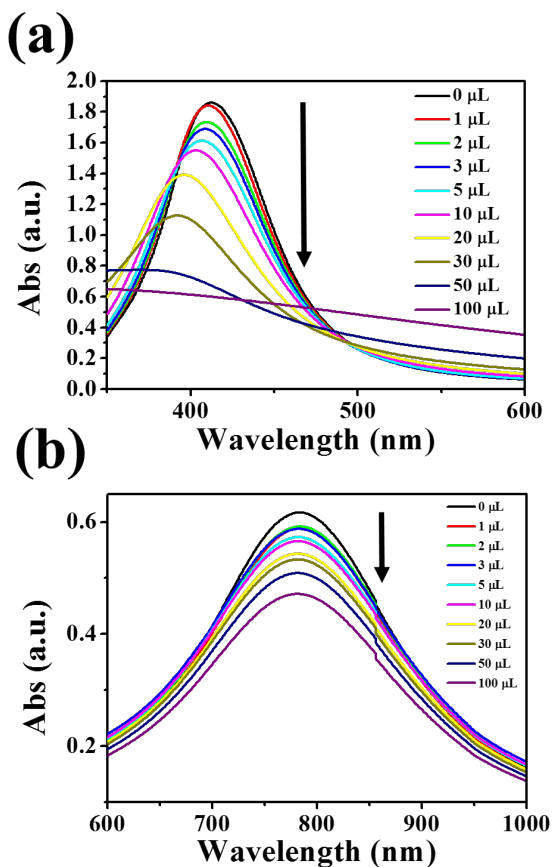


Figure 2 The absorbance spectra of (a) SNPs and (b) HGNs solutions after adding increasing volume of a Hg^{2+} ions solution (10^{-3} M). The reaction time is 10 min.

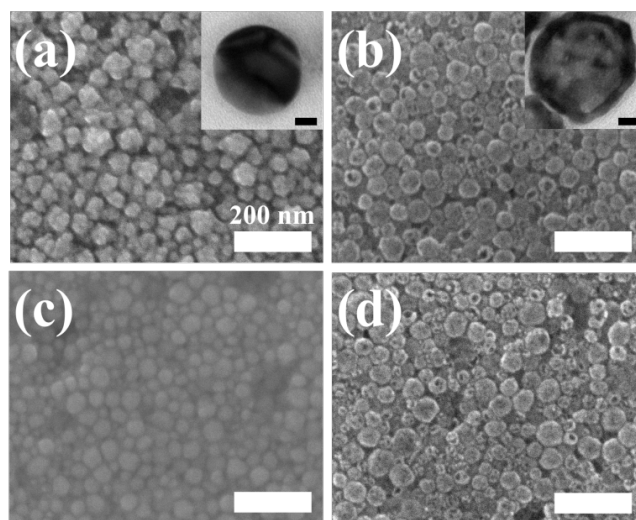


Figure 3 SEM images of (a) SNPs and (b) HGNs solutions after adding a 3 μL Hg^{2+} ions solution (10^{-5} M); (c) SNPs and (d) HGNs solutions after adding a 3 μL Hg^{2+} ions solution (10^{-3} M). The reaction time is 10 min. Insets: TEM images of as-prepared (a) SNPs and (b) HGNs. Scale bar is 10 nm.

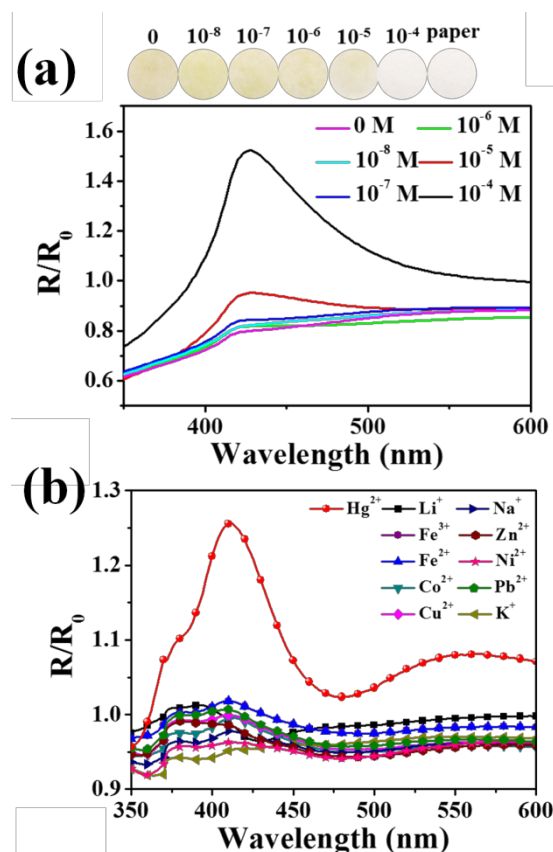


Figure 4 (a) Optical images and reflectance ratios of inkjet paper-based sensors before and after reacting with Hg^{2+} ions (0 to 10^{-4} M). (b) Selectivity of the plasmonic-based sensors toward Hg^{2+} ions. The concentration of Hg^{2+} and other metal ions was 1 μM . The reaction time is 10 min.

五、結論

In summary, we successfully utilized the redox reaction between silver and mercury to prepare the paper-based sensors. The paper-based sensor displayed good sensitivity and selectivity. Noteworthily, the color changes of the paper-based sensors can be detected by naked eyes, being combined with smartphones. As a result, we developed a rapid, cheap and disposal mercury sensor.

六、參考文獻

- [1] Lafleur JP, Senkbeil S, Jensen TG, Kutter JP. (2012) *Lab Chip*, 12:4651-6.
- [2] Wang LB, Ma W, Xu LG, Chen W, Zhu YY, Xu CL, et al. (2010) *Mat Sci Eng R*, 70:265-74.
- [3] Howes PD, Chandrawati R, Stevens MM. (2014) *Science*, 346:53-54.
- [4] Duncan TV. (2011) *J Colloid Interf Sci*, 363:1-24.
- [5] Zhang C, Yin AX, Jiang RB, Rong J, Dong L, Zhao T, et al. (2013) *ACS Nano*, 7:4561-8.
- [6] Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC. (2003) *J Phys Chem B*, 107:668-77.
- [7] Yguerabide J, Yguerabide EE. (1998) *Anal Biochem*, 262:137-56.
- [8] Orendorff CJ, Sau TK, Murphy CJ. (2006) *Small*, 2:636-9.
- [9] Jackson JB, Halas NJ. (2001) *J Phys Chem B*, 105:2743-6.
- [10] Selvakannan PR, Sastry M. (2005) *Chem Commun*, 13:1684-6.
- [11] Jain PK, Huang WY, El-Sayed MA. (2007) *Nano Lett*, 7:2080-8.
- [12] Caruso RA, Antonietti M. (2001) *Chem Mater*, 13:3272-82.
- [13] Kubo S, Diaz A, Tang Y, Mayer TS, Khoo IC, Mallouk TE. (2007) *Nano Lett*, 7:3418-23.
- [14] Liana DD, Raguse B, Gooding JJ, Chow E. (2012) *Sensors-Basel*, 12:11505-26.
- [15] Nery EW, Kubota LT. (2013) *Anal Bioanal Chem*, 405:7573-95.
- [16] Yetisen AK, Akram MS, Lowe CR. (2013) *Lab Chip*, 13:2210-51.
- [17] Parolo C, Merkoci A. (2013) *Chem Soc Rev*, 42:450-7.

長途管線偵漏系統開發研究

A New Leak Detection System for Long-Distance Pipelines Utilizing Soil-Gas Techniques

國立成功大學資源工程學系 郭明錦

一、中文摘要

本研究發展之串聯式水平多孔隙管偵漏系統，可應用在長途輸油管線及油料儲槽土壤氣體之監測，為一新型長途管線洩漏偵測土壤氣體技術。新的洩漏偵測系統可沿著地下管線或油料儲槽進行鋪設，為不滲透聚乙烯管等間距串聯連接橡膠多孔隙管。傳統土壤氣體採樣技術有兩種，分別是：被動式採樣和動態採樣。被動式採樣為使用吸附劑捕捉在土壤氣體中擴散的污染物，通常需要埋在淺層土壤中數天至數周，再取出送至實驗室進行脫附分析。動態採樣為使用探針或是土壤鑽孔方式到地表下方包氣帶，再使用泵浦抽取土壤氣體樣本。動態採樣的方便性是可配合移動式實驗室或攜帶型儀器於現地進行即時分析。然而，常規的土壤氣體採樣方式應用在長途管線偵漏時，通常需要大量的土壤氣體樣本進行分析。

新的洩漏偵測系統可使得在長途輸油管線進行洩漏偵測時，大量減少土壤氣體採樣分析樣本數量及採樣鑽頭消耗數量。本研究開發的新偵測系統的有效檢測距離能達到至少 20 米，而傳統的土壤氣體採樣影響範圍只有 5 米。由串聯式多孔隙管偵漏試驗結果證實在粗砂的環境下，汽油以及柴油的漏源在 20 米內皆可被偵漏出來。而在細砂環境下，只有汽油可以被偵出。本研究也發展出數學模式預測串聯式水平多孔隙管偵漏系統內不同位置及距離之空氣流體的分布。

關鍵詞：長途管線、偵漏、多孔隙管、土壤氣體

Abstract

This project presents a new leak detection system for a long-distance pipeline using soil-gas techniques. The new leak detection system runs underground along the nearby pipeline and consists of intermittent porous tubes connected in series with impermeable polyethylene tubes. Conventional sampling techniques used in soil-gas surveying fall into two categories: passive sampling and dynamic grab sampling. Passive sampling uses an adsorbent to trap contaminants that diffuse through the soil gases. Passive adsorbent samplers are buried in the shallow soil for a period of days to weeks. The adsorbent is then retrieved from the soil and transported to a laboratory where desorption and

chemical analyses are performed. Dynamic grab sampling requires the installation of probe or soil boring in the vadose zone followed by the withdrawal of soil gas with a pump. Applying conventional soil-gas techniques to long-distance pipelines for leak detection usually requires a large number of soil-gas samples and analyses.

Applying the new detection system to long-distance pipelines for leak detection can reduce the large number of soil-gas samples and analyses that are required when conventional soil-gas probes are employed. The effective detection distance of the new system is determined at least 20 m, while the effective detection radius from the conventional soil-gas probes is only ~5 m. Laboratory leak tests confirm that both gasoline and diesel can be detected at a distance of 20 m in the media of coarse sand. In the media of fine sand, only gasoline can be detected at a distance of 20 m. A mathematical model is developed to predict the distribution of airflow in the new leak detection system for each porous tube at various distances from the extraction end. The model is useful in designing the distribution of airflow in a new detection system to monitor fuel leakage from a long-distance pipeline.

Keywords: Long-distance pipeline; leak detection; porous tubes; soil gas

二、緣由與目的

2014 年 7 月 31 日 23 時至 8 月 1 日凌晨，發生在臺灣高雄市前鎮區與苓雅區的多起石化氣爆炸事件，經初步調查，為運送丙烯之管線洩漏導致爆炸所致。目前檢方推測管線破洞造成洩漏，非單一因素造成，包括輸送丙烯造成壓力、管線被埋在箱涵、未定期維修、管線被腐蝕等都是可能原因。而若能事前即能有效偵測出洩漏的發生，儘速找出洩漏源頭，將可避免因洩漏而導致爆炸事件的發生。

本研究發展之串聯式水平多孔隙管偵漏系統，可應用在長途輸油管線及油料儲槽土壤氣體之監測，為一新型長途管線洩漏偵測土壤氣體技術。新的洩漏偵測系統可沿著地下管線或油料儲槽進行鋪設，為不滲透聚乙烯管等間距串聯連接橡膠多孔隙管。創新之洩漏偵測系統可使得在長途輸

油管線進行洩漏偵測時，最大限度地減少土壤氣體採樣及傳統的土壤氣體採樣數量，有效檢測距離將可大於傳統技術。

三、材料與方法

本研究 104 年度進行長途管線偵漏系統開發研究，針對本研究室設計之串聯式多孔隙管進行抽氣試驗，研究氣體在串聯式多孔隙管內部流動行為，減少傳統採樣及分析方法數量與降低成本，並可推廣至國內相關石化業者。第一部分將進行抽氣時壓力與流量之量測，專注在主幹線內氣體流動行為，並運用數學模式推導來擬合現實環境；第二部分將專注在實驗室管柱試驗，評估串聯式多孔隙管在偵漏方面之效率與影響距離，並且使用不同粒徑的砂來模擬地質環境以便於日後實場應用之設計；第三部分將專注在多孔隙管偵漏系統實場應用規劃設計，針對相關石化業者進行多孔隙管偵漏系統技術推廣。

3-1 串聯式多孔隙管組裝及測試

串聯式多孔隙管抽氣試驗裝置主要包含：抽氣機、多孔隙管、PE 管、流量計及壓力量測裝置。抽氣機將使用每分鐘 44.5 公升之小流量抽氣機（圖 1）；黑色橡膠多孔隙管及 PE 管。因為黑色多孔隙管之滲透率（permeability）較低，所以適用小型抽氣機。

而串聯式多孔隙管之配置，主要是將一外徑為 1.6 公分、內徑 1.2 公分及長度為 5 公分之黑色橡膠多孔隙管，與一外徑為 1.2 公分、內徑為 0.9 公分及長度為 100 公分之密閉中空 PE 管以串聯方式連接，形成一單支的多孔隙管組件（圖 2），每段 PE 管中間再以三通接頭銜接。三通接頭為一可拆式活動接頭，前後除可與 PE 管連接外，第三個開口可接上測壓 U 型管量測壓力差。三通接頭拆下後，分節的 PE 管可與流量計相連接，量測該點之流量。圖 3 為串聯式多孔隙管抽氣試驗裝置圖，串聯式多孔隙管之末端為密閉，前端接上抽氣機後，便可進行壓力與流量之量測。當串聯式多孔隙管組裝及測試完畢後，串聯式多孔隙管抽氣試驗研究步驟如下：

- (1) 將串聯式多孔隙管一端與抽氣機連接，並開始進行抽氣。
- (2) 等待穩定後（3-5 分鐘），並逐一由 U 型管量測每段 PE 管中間三通接頭之壓差。
- (3) 壓差量測完畢後，再逐一量測流量。
- (4) 過程需紀錄每段水平多孔隙管之壓差與流量數據。



圖 1 44.5 L/min 流量之小型抽氣機

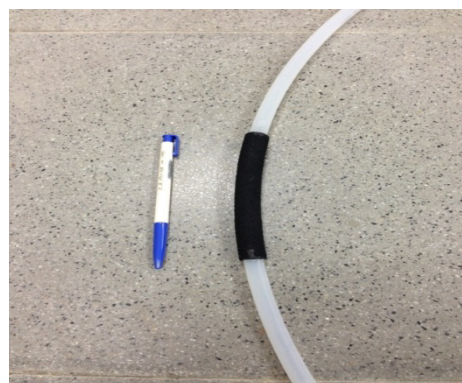


圖 2 黑色橡膠多孔隙管與 PE 管之連接示意圖

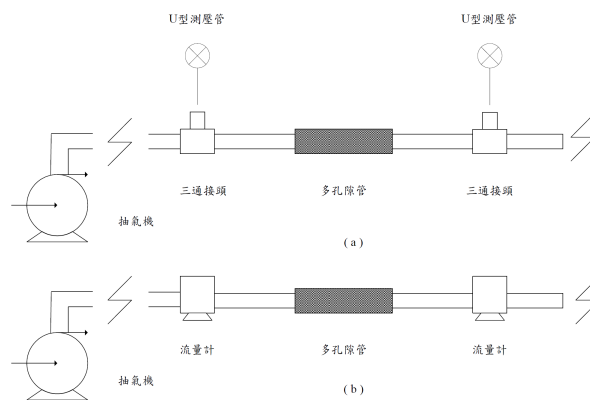


圖 3 串聯式多孔隙管抽氣試驗裝置圖
(a) 壓力測定；(b) 流量測定

3-2 串聯式多孔隙管抽氣試驗

進行 30 組多孔隙管組件之串聯式多孔隙管偵漏試驗，在偵漏試驗進行前，於以進行串聯式多孔隙管抽氣試驗，獲得串聯後的多孔隙管組件抽氣流體行為，做為本次偵漏試驗之比較之用。30 米長串聯式多孔隙管（圖 4）串聯使用之單支多孔隙管組件，為挑選黑色橡膠多孔隙管氣體滲透率量測結果相近似 30 組串聯而成，多孔隙管組件為黑色橡膠多孔隙管及 PE 管的結合，每段 PE 管及每支黑色橡膠多孔隙管皆有進行編號，共編成 30 組號碼，前端靠近抽氣機為 1 號，末端遠離抽

氣機為 30 號。

為了獲得 30 米長串聯式多孔隙管之內部抽氣流體行為，將利用小型抽氣機(44.5 L/min)對 30 米長之串聯式多孔隙管進行抽氣，同時在連續抽氣的狀態下，進行每個多孔隙管組件流量及壓差量測。



圖 4 30 米長串聯式多孔隙管

3-3 串聯式多孔隙管偵漏試驗

本研究在實驗室針對不同油品(汽油及柴油)進行玻璃管柱試驗，探討未來應用至現地，如油料儲槽或長途輸油管線等的監測偵漏之可行性，以發展快速且正確的偵漏方式。

以石英砂作為玻璃管柱的充填材料，因石英砂的性質單純且不易吸附有機物，較少有腐植質和微生物的存在，能符合實驗所需求的土壤性質。玻璃管管壁與填充土壤性質不同，氣體在管壁與土壤接觸面附近傳輸情形，和氣體在土壤顆粒間傳輸不同，所以加大管徑以使位於管柱中心的採樣點受到的管壁效應減少。使用大容積的玻璃管柱，可使氣體佔有較大空間，以避免因抽出樣品後，引起土壤裡揮發性氣體濃度變動，而影響原來的平衡。

本試驗將滲透率較小之黑色多孔隙管與 PE 管結合將多孔隙管埋入玻璃管柱(粗砂及細砂)中，並在不同玻璃管柱洩漏汽油或柴油。在管線的另一端接上抽氣機，再分接至氣相層析儀(如 GC-FID)。開啟抽氣機進行抽氣開始後紀錄時間。試驗紀錄包括抽氣時間、抽氣體積、氣相層析儀背景值及其量測濃度值。串聯式多孔隙管偵漏試驗示意圖見圖 5。

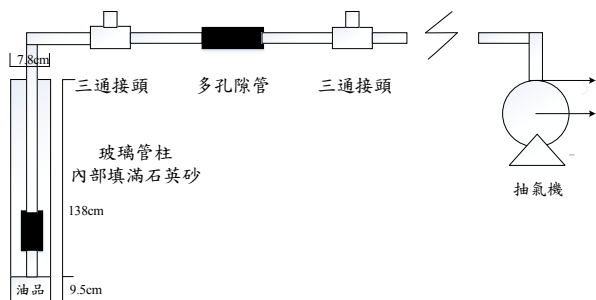


圖 5 串聯式多孔隙管玻璃管柱偵漏試驗示意圖

玻璃管柱內的氣體經由採樣袋採集樣品後，取固定體積注入氣相層析質譜儀，測定樣品中 C_5-C_{10} 氣態有機物濃度。高濃度和低濃度樣品或標準品交互分析時，會發生樣品交互污染，分析二個樣品過程之間應以載流氣體充分吹洗氣相層析質譜儀之樣品注射迴路，並儘可能先從低濃度樣品開始分析。水分存在對採樣袋內非極性氣態有機化合物之衰減效應不大，但為避免吸附，樣品採集後應在 24 小時內完成分析工作，以確保揮發性有機物濃度衰減幅度低於 10 %。氣相層析質譜儀操作條件如下：

- (1) 氣體入口：溫度 250 °C，壓力 16.9 psi，氣體進入總流速 8.7 mL/min，分離比 5:1，分離流速 4.9 mL/min。
- (2) 偵測器：溫度 260 °C，質譜儀。
- (3) 分離管柱：DB-624，長度 60.0 m × 管徑 250 μ m，膜厚 1.4 μ m nominal，壓力 16.91 psi，流速 1.0 mL/min，平均速率 26 cm/sec
- (4) 管柱溫度：低溫起始溫度 45 °C，以每分鐘 5 °C/min 昇溫，昇溫至 220 °C，所需時間共 35 分鐘。

3-4 串聯式多孔隙管抽氣試驗數值模式

本研究在本年度完成利用所收集之文獻，推導氣體在串聯式多孔隙管主幹線中之行為模式，再與試驗結果作比對。

串聯式多孔隙管抽氣模式首先以一節 PE 管及一段多孔隙管為一單位，由抽氣口逆向推導 PE 管中壓差與流量之關係 (Bird et al, 1960)：

$$Q_0 = 7.6 \times 10^{11} \frac{\pi(P_0^2 - P_{d0}^2)R^4}{P_b \mu L} \quad (1)$$

其中 P_{d0} 為管線出氣端壓力 (atm)； P_0 為管線進氣端壓力 (atm)； R 為 PE 管內徑 (m)； P_b 為參考壓力 (1 atm)； L 為 PE 管長度 (m)； μ 為該溫度下之空氣黏滯度 (cp)； Q_0 為在參考壓力 P_b 及溫度 T 下 PE 管內空氣流量 (L/min)。逆流計算長度 L (m) 之 PE 管位置之壓力 P_0 (atm) 為：

$$P_0 = \sqrt{P_{d0}^2 + \frac{Q_0 P_b \mu L}{7.6 \times 10^{11} \pi R^4}} \quad (2)$$

上式適用在層流條件下，即 $N_{Re} < 2100$ ，其中 N_{Re} 為雷諾數

$$N_{Re} = 8.45 \times 10^5 \frac{\rho v d}{\mu} \quad (3)$$

其中 μ 為空氣黏滯度 (cp)； v 為 PE 管內空氣流速 (m/min)； T 為溫度 (°C)； d 為 PE 管直徑 (m)； ρ 為空氣密度 (g/m^3) 由下式計算 (杜鳳棋, 1995)。

$$\rho = \left(\frac{P_0}{1}\right) \left(\frac{15}{T}\right) 1.23 \quad (4)$$

此時，由多孔隙管因壓力差所造成之流量可由下式 (5) 求得 (Amyx et al., 1960)：

$$\Delta Q = 125.845 \frac{kh(P_w^2 - P_0^2)}{\mu P_b \ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right)} \quad (5)$$

其中 h 為多孔隙管長度 (m)； P_w 為多孔隙管外部壓力 (atm)； P_0 為多孔隙管內部壓力 (atm)； μ 為空氣黏滯度 (cp)； r_e 為多孔隙管外徑 (m)； r_w 為多孔隙管內徑 (m)； k 為多孔隙管滲透率 (darcy)； P_b 為參考壓力 (1 atm)； ΔQ 為在多孔隙管之抽氣流量 (L/min)。

多孔隙管兩端壓力 P_0 及 P_1 之壓力差主要是受多孔隙管滲流 ΔQ_0 所影響。滲流量 ΔQ_0 引起之壓力差與多孔隙管內外之壓力差 $(1 - P_0)$ 成比例，其百分比即為滲流量與總流量之百分比。滲流量引起之壓力差可用數學式 $\frac{\Delta Q_0}{Q_0}(1 - P_0)$ 表示。故多孔隙管兩端之壓力增量可由下式計算：

$$P_1 = P_0 + \frac{\Delta Q_0(1 - P_0)}{Q_0} \quad (6)$$

其中 P_1 為下一單位之初始壓力， $Q_0 - \Delta Q_0$ 為下一單位之初始流量 Q_1 ，全式再重頭由 (式 1) 開始。

3-5 串聯式多孔隙管偵漏系統試驗及實場應用規劃設計

串聯式多孔隙管偵漏系統在採樣及樣本分析的工作量都比傳統土壤氣體方法低，未來實場應用具有很大的潛力。

本計畫於實驗室完成串聯式多孔隙管偵漏系統試驗，並評估多孔隙管偵漏系統技術在粗砂及細砂兩種不同的地質條件下應用情況及所需成本，做為未來實場應用之依據。為了便利業者針對本系統應用方法之了解，本計畫研究成果已建立多孔隙管偵漏系統現地應用基礎標準操作步驟 (SOPs)。

四、結果與討論

4-1 串聯式多孔隙管組裝及測試

串聯式多孔隙管可依照需求長度，使用不同數量之單支多孔隙管組件組成。而單支多孔隙管組件包含兩個主要部分，分別為黑色橡膠多孔隙管與 PE 管，以串聯方式組裝成一單支多孔隙管組件。

液體滲透率量測的結果從壓力錶量估算之液體滲透率平均值為 0.085 ± 0.022 darcy 及 U 型水銀管壓力計估算之液體滲透率平均值為 0.083 ± 0.020 darcy。兩者結果相近，在壓力量測部分，U 型水銀管壓力計之穩定度及精細度在判斷時優於一般壓力錶。根據液體滲透率量測結果，顯示每一段黑色橡膠多孔隙管針對液體擠注時之穩定性高。

而在進行氣體滲透率量測試驗時，先行製作 60 組單支多孔隙管組件，在進行單支多孔隙管抽氣試驗，氣體滲透率平均值為 0.727 ± 0.174 darcy，顯示每一段黑色橡膠多孔隙管進行抽氣時之滲透率遠高於液體，同時滲透率之差異性也明顯顯現。

因此，在進一步進行 30 米長串聯式多孔隙管抽氣試驗之前，為了保證串聯式多孔隙管抽氣試驗之可靠性不會受到黑色橡膠多孔隙管之材質及製程影響，我們挑選 60 組單支多孔隙管組件中氣體滲透率相近之 30 組進行串聯，其氣體滲透率平均值為 0.617 ± 0.053 darcy。

4-2 串聯式多孔隙管抽氣試驗

選擇滲透率較低且數值接近的 30 支黑色多孔隙管在搭配 44.5 L/min 之抽氣機下，進行抽氣試驗，得到氣體在串聯式多孔隙管內的壓力及流量分布，流量及壓力會隨著距離抽氣機越遠而逐漸下降。最後 5 支多孔隙管組件內部氣體流量無法被乾式流量計量測準確值，但由 U 型水管壓力計仍可確認氣體依舊有在串聯式多孔隙管內流動。串聯式多孔隙管抽氣試驗結果顯示於圖 6 中，包含單一多孔隙管組件氣體滲透率分布，及 30 米串聯式多孔隙管內不同位置之流量及壓力變化圖。

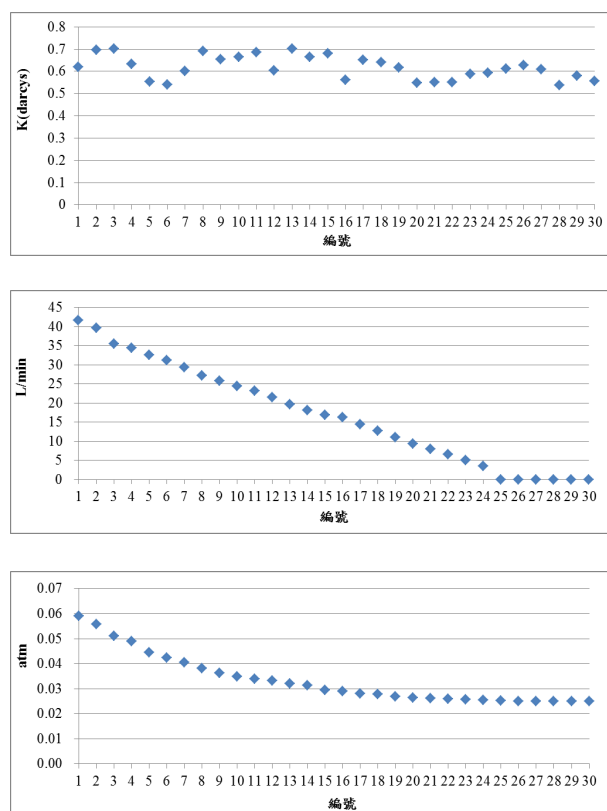


圖 6 30 米長串聯式多孔隙管抽氣試驗紀錄

4-3 串聯式多孔隙管偵漏試驗

表 1 顯示串聯式多孔隙管偵漏試驗結果。偵漏試驗證實在粗砂的環境下，汽油以及柴

油的漏源在 20 米內皆可被偵漏出來。而在細砂環境下，只有汽油可以被偵出。在表格中以✓表示在當時環境條件下有油氣被偵漏到油氣，以×表示在當時環境條件下無法偵漏到油氣。

表 1 各串聯式多孔管偵漏實驗結果

油品		串聯式多孔管偵漏長度	
		20 米	30 米
汽油	粗砂	✓	✓
	細砂	✓	✓
柴油	粗砂	✓	×
	細砂	×	×

4-4 串聯式多孔管抽氣試驗數值模式擬合

利用所收集之文獻，推導氣體在串聯式多孔管主幹線中之行為模式，再與抽氣試驗結果作比對，進行數值模式擬合探討，所得成果如下。

圖 7 顯示串聯式多孔管-抽氣 30 米各多孔管模式壓力及實際壓力擬合。多孔管的內部壓力，在隨每個多孔管與抽氣機距離增加而增加。第一隻多孔管內部壓力為 0.941atm，經過多個 PE 管到達第 30 隻多孔管後，多孔管內部壓力達到 0.975atm。而多孔管內部壓力模式的模擬情況為，第一隻多孔管內部壓力為 0.941atm，經過多個 PE 管到達第 30 隻多孔管，第 30 隻多孔管內部壓力為 0.997atm。圖 8 顯示串聯式多孔管-抽氣 30 米各多孔管模式流量及實際流量擬合。實驗數據與模式預測吻合。

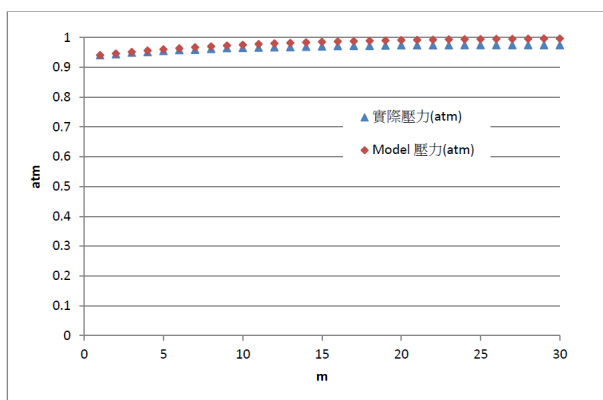


圖 7 串聯式多孔管-抽氣 30 米各多孔管模式壓力及實際壓力擬合圖

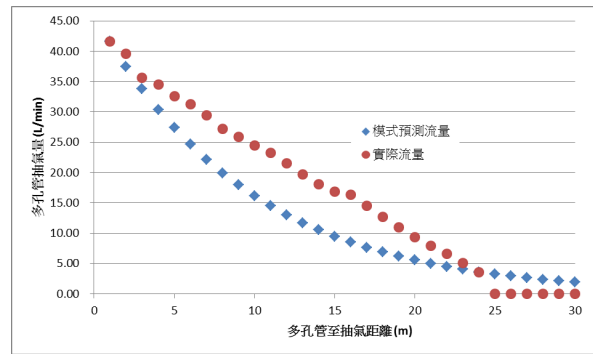


圖 8 串聯式多孔管-抽氣 30 米各多孔管模式流量及實際流量擬合圖

4-5 串聯式多孔管實場應用規劃設計

完成串聯式多孔管偵漏系統技術實場應用規劃設計，做為對業界或相關業者進行推廣之依據，建立串聯式多孔管偵漏系統現場規劃。並且建立標準作業程序(SOP)流程方便日後串聯式多孔管實場應用。

由本次實驗結果統整後，汽油在受環境的地質條件影響較小，有效檢測距離為 20 米時，細砂依舊能偵漏到汽油油氣的存在。但在有效檢測距離為 30 米時，不管是粗砂或是細砂，都明顯可以看出偵漏油氣濃度大幅的下降。而柴油的部分更明顯，在有效檢測距離為 30 米時，不管是細砂或粗砂都無法偵漏到柴油油氣，只有在有效檢測距離為 20 米時的粗砂下才能明顯偵漏到柴油油氣。以上現象可以由柴油的揮發能力比汽油低來解釋。有效檢測距離受地質環境的影響，粗砂的孔隙率及滲透率皆比細砂高，因此油氣較容易通過，也更容易偵漏到油氣。

根據串聯式多孔管偵漏試驗結果，在輸送油品管線可能為汽油或柴油的情況下，建議粗砂為埋管主要介質。且汽油以及柴油的漏源在 20 米內皆可被偵漏出來。建議在實場應用上，有效檢測距離規劃設計為 20 米。圖 9 為串聯式多孔管實場規劃設計示意圖；圖 10 為實場應用的標準作業程序(SOP)流程圖。

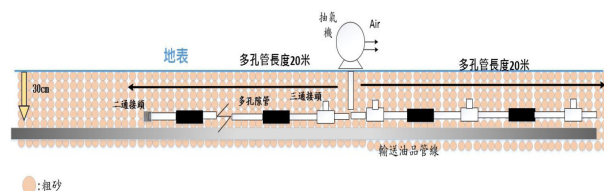


圖 9 串聯式多孔管-實場應用示意圖

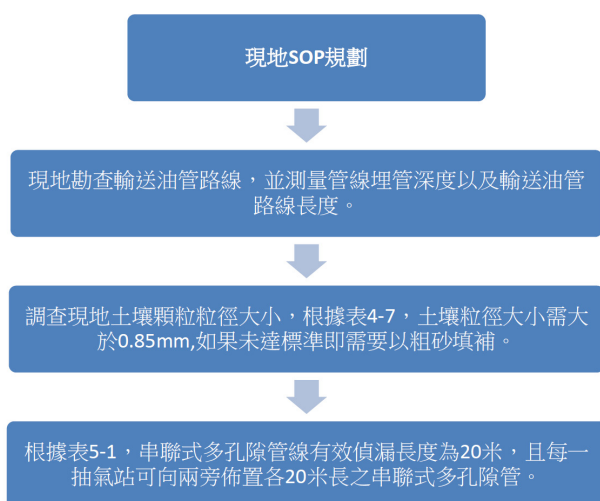


圖 9 串聯式多孔管-實場應用標準程序流程圖

五、結論

- (一)串聯式水平多孔隙管偵漏系統，可使得在長途輸油管線進行洩漏偵測時，大量減少土壤氣體採樣分析樣本數量及採樣鑽頭消耗數量。
- (二)偵漏試驗證實在粗砂的環境下，汽油以及柴油的漏源在 20 米內皆可被偵漏出來。
- (三)偵漏試驗證實在細砂環境下，只有汽油可以被偵出。

六、參考文獻

- [1]. 郭明錦，1999，水平多孔隙管測漏結構，中華民國專利第 144063 號。
- [2]. 郭明錦、梁康阜、范愷軍、韓吟龍、林立婷、朱秀鋒，2008，並聯式土壤氣體採樣方法，中華民國專利發明第 I 294032 號。
- [3]. 梁康阜，2003，水平多孔隙管在管線偵漏及未飽和層生物通氣法之研究與應用，碩士論文，國立成功大學。
- [4]. Cheng, W.C. and M.C.Tom Kuo, 2010. The Effect of Toluene-Substrate Concentration on Biological Clogging and Sloughing in Porous Media, *Ground Water Monit. Rev.*, Vol. 30, no. 4: 73-80.
- [5]. Han Y.L., M.C.Tom Kuo, I.C. Tseng and C.J. Lu, 2007. Semicontinuous microcosm study of aerobic cometabolism of trichloroethylene using toluene, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148: 583-591.
- [6]. Kerfoot, H.B. and C.L. Mayer, 1986. The use of industrial hygiene samplers for soil-gas surveying. *Ground Water Monit. Rev.*, Vol. 6, no. 4: 74-78.
- [7]. Kerfoot, H.B., C.L. Mayer, P.B. Durgin, and J.J. D'Lugosz, 1988. Measurement of carbon dioxide in soil gases for indication of subsurface. *Ground Water Monit. Rev.*, Vol. 8, no. 2: 97-71.
- [8]. Kuo, M.C.Tom, K.F. Liang, Y.L. Han and K.C. Fan, 2004. Pilot Studies for In-Situ Aerobic Cometabolism of Trichloroethylene Using Toluene-Vapor as the Primary Substrate, *Water Research*, Vol. 38: 4125-4134.
- [9]. Liang, K.F. and M.C.Tom Kuo, 2009. A model and experimental study for dissolution efficiency of gaseous substrates through in situ sparging, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164: 204-214.
- [10]. Lin, C.H., M.C.Tom Kuo, K.C. Fan and S.C. Yang, 2009. A pilot study for contact efficiency of gaseous and misty substrates through in-situ sparging, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 84, no. 10:1456-1460.
- [11]. Lin, C.H., M.C.Tom Kuo, C.Y. Su, K.F. Liang and Y.L. Han, 2012. A nutrient injection scheme for in situ bio-remediation, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 47, no. 2: pp. 280-288.
- [12]. Liu, C.S., M.C.Tom Kuo, C.Y. Su, Y.C. Chen, W.C. Cheng, C.Y. Chou, K.F. Liang, Y.L. Han and C.H. Lin, 2013. A bacteria injection scheme for in situ bioaugmentation, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 48, no. 9: 1079-1085.
- [13]. Marrin, D.L. and H.B. Kerfoot, 1988. Soil-gas surveying techniques. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, no. 7: 740- 745.
- [14]. Marrin, D.L., and G..M. Tompson, 1987. Gaseous behavior of TCE overlying a contaminated aquifer. *Ground Water*, Vol. 25, no. 1: 21- 27.
- [15]. Marrin, D.L., 1985. Delineation of gasoline hydrocarbons in groundwater by soil gas analysis. In *Proceedings of the 1985 Hazardous Materials Management West Conference*, Wheaton, Illinois.
- [16]. Marrin, D.L., 1988. Soil-gas sampling and misinterpretation. *Ground Water Monit. Rev.*, Vol. 8, no. 2: 51- 54.
- [17]. Spittler, T.M., L. Fitch, and S. Clifford, 1985. A new method for detection of organic vapors in the vadose zone. In *Proceedings of the Annual Symposium on Characterization and Monitoring of the Vadose Zone*, National Water Well Association, Dublin, Ohio.
- [18]. Swallow, J.A., and P.M. Gschwend, 1983. Volatilization of organic compounds from unconfined aquifers. In *Proceedings of the 3rd National Symposium on Aquifer Restoration and Groundwater Monitoring*, National Water Well Association, Dublin, Ohio.
- [19]. Su, C.Y., M.C.Tom Kuo, K.F. Liang and C.Y. Lin, 2010. Model simulations for in situ aerobic cometabolism of trichloroethylene,

Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Vol. 85: 1604-1615.

- [20]. Thompson, G..M., and D.L. Marrin, 1987. Soil gas contaminant investigations: a dynamic approach. Ground Water Monit. Rev., Vol. 7, no. 3: 88- 93.
- [21]. Voorhees, K.J., J.C. Hickey and R.W. Klusman, 1984. Analysis of groundwater contamination by a new surface static trapping/mass spectrometry technique. Anal. Chem., Vol. 56: 2604- 2607.

地下水污染環境法醫：發展高通量微生物偵測技術

Environmental Forensics for Groundwater Pollution Using High-throughput Microbiology Detection as Toolbox

國立成功大學環境工程學系 吳哲宏

一、中文摘要

國內土水污染的環境法醫學主要以地層水文、化學性證據分析為主，尚缺乏生物性證據分析技術與相關知識。為填補此空白，本研究將導入高通量次世代定序(Next-generation high-throughput sequencing, HTS)與階層寡核糖酸引子延伸(Hierarchical Oligonucleotide Primer Extension, HOPE)等尖端分子生物分析技術，分析多氯乙烯地下水污染場址菌群結構與還原脫氯菌豐富度，以建立多氯乙烯污染的微生物指紋譜與污染指標菌群資料庫，結合多氯乙烯在厭氧還原脫氯過程微生物動態的關聯性，發展微生物追蹤法醫技術，相關研究結果並提供多氯乙烯生物整治所需的微生物學資訊。本計畫新設計偵測四屬脫氯菌的專一性引子，最佳化測試結果顯示 HOPE 分析技術能以低成本高通量的方式快速偵測於污染場址中相對豐富度高於 0.4% 的 *Dehalococcoides*、*Dehalobacter*、*Desulfitobacterium* 和 *Geobacter* 脫氯族群，或改以另一策略分析相對量更低的 *Dehalococcoides* 次族群，如與其他分生技術如分子選殖、定量 PCR 搭配運用，可快速提供場址整治過程脫氯菌群相關資訊。另一方面，本計畫導入土水微生物的高通量定序技術與大數據分析，除了全面性監測脫氯菌群之外，並探討土水微生物族群結構與含氯有機物的關聯性，提供地下水含氯有機物污染微生物分析診斷的基礎。本計劃建立的整合性地下水微生物分析平台、資料庫及相關知識，將有助於提升國內多氯乙烯生物整治技術之水平，增加土水產業之國際競爭力。

關鍵詞：環境法醫、多氯乙烯、高通量次世代定序、階層寡核糖酸引子延伸

Abstract

Currently, environmental forensics for groundwater pollutions is mainly relied on the analysis of hydrology and chemistry evidence. The microbiological evidence analysis is also compulsory but still in its infancy. This study applies the cutting-edge molecular biotechnology such as next-generation high-throughput sequencing and hierarchical oligonucleotide primer extension to analyze the microbial community structure and abundance of the anaerobic dechlorinators in the

polychlorinated ethylene contaminating sites with an attempt to build up the relevant microbial fingerprint and indicator microorganism database. We have developed specific oligonucleotide primers and combined with hierarchical oligonucleotide primer extension (HOPE) to detect the common dechlorinators, including *Dehalococcoides*、*Dehalobacter*、*Desulfitobacterium* and *Geobacter*. With the optimal conditions obtained, the method can detect the targets at the abundance as low as 0.4% with respect to total bacterial population. Also, it can detect the three subgroups of *Dehalococcoides*. On the other hand, high-throughput sequencing (HTS) technology and big data analysis were used to study the microbial community structure in aquifers contaminated with chlorinated compounds. Together with HOPE and HTS, the results obtained with the field samples suggest the efficacy of the methods used in this study to quantitative analysis of the dechlorinating populations, and providing relevant microbial diagnostic information for the improved management of the bioremediation.

Keywords: Environmental forensics, Chloroethene, Next generation sequencing, Hierarchical oligonucleotide primer extension

二、緣由與目的

含氯有機物如多氯乙烯是先進國家地下水污染最常見的污染物之一[1]。根據土基會對於全台土壤地下水的調查，目前受含氯化合物污染的有七十多處，並有逐漸增加的趨勢。這些污染場址多半為塑膠工廠、化學工廠和加油站居多。這些含氯有機化合物皆具毒性，對生物體的生化代謝與細胞作用機制造成嚴重的影響，尤其對人類會造成致癌性、致突變性和降低免疫能力等問題[2]，對整體環境生態系也會造成重大威脅與危害，因此，被列為優先處理的污染物。

根據 2014 年環保署舉辦之咖啡論壇會議結論，屬含氯化合物的多氯乙烯污染整治技術被列為台灣土水工程領域急需發展的技術項目之一。多氯乙烯污染的整治技術可分為物理化學技術與生物復育技術。物理化學技術整治反應快，時程短；生物復育技術則具有成本經濟上的競爭力。世界各國以及台灣工程界對於以生物整治地下水

氯乙烯，通常傾向使用厭氧生物技術。

就台灣多氯乙烯污染的現地生物整治技術發展現況，多半僅調查污染場址水文環境和水質特性，進行生物復育工程時僅(過度)重視目標污染物消長的表觀現象，卻常常忽略地層微生物是成功完成現地整治的關鍵核心，而且對於還原脫氯菌的分析能力與相關軟體知識不足，整體技術水平無法提升，很容易被大陸及東南亞國家後來居上。另一方面，評估地下水環境健康的程度，除了水質參數，是否可發展地下水生物性參數，以彌補水質物化參數之不足？當地層被多氯乙烯污染，是否會造地層/地下水微生物族群的改變？在整治期間，地層中注入大量 TOC 濃度相當於都市污水的藥劑，刺激地下水體中微生物大量生長，但此做法是否衍生病原菌的風險？整治後地下水環境是否恢復至整治前的環境生態，這些問題都尚無相關生物指標可供判斷依循。因此，發展地層地下水微生物分析監測平台，並建立與多氯乙烯污染相關生物指標之知識庫有其需求性與重要性。

本計畫選擇地下水常見的多氯乙烯污染為主要研究對象，建立尖端的高通量次世代環境分生分析平台，並應用於多氯乙烯污染場址地層土壤和地下水中污染相關菌群結構分析，建構國內多氯乙烯分解菌群多樣性資料庫，深入了解多氯乙烯污染在整治(分解)前期、中期和後期生態系統中微生物群種類與數量的變化，研擬健康與污染地層/地下水的指標菌群，除了提供生物整治所需的指標生物資訊外，最終希望發展出微生物追蹤技術，搭配環境法醫領域其他技術以精確地追蹤多氯乙烯污染源。

三、材料與方法

3-1 水樣 DNA 萃取

本研究使用商業化套組 Power water DNA Isolation kit(MOBIO, USA)萃取 DNA。以 0.22 μ m 濾紙進行水樣過濾後，將過濾好的濾紙放入抽取 DNA 用的試管中，依使用手冊進行萃取步驟。萃取後之 DNA 放置-30 °C 保存。

3-2 聚合酶鏈鎖反應

在進行分子生物技術前須將樣本中的目標菌群基因放大以增加偵測極限，需進行聚合酶鏈鎖反應。將萃取之 DNA 以不同的引子以及 DNA 模板進行樣本及引子的測試或 DNA 的增幅。每管試劑配置如下，內含，1x Ex Taq buffer (TAKARA)，200 mM dNTP premix (TAKARA)，200 nM forward 和 reverse 的引子，0.5 U Ex Taq (TAKARA)，以及 5~10 ng 的 DNA，並以 PCR water 補至 20 μ L。本實驗所使用之 PCR 條件依照各引子及樣品條件有所不同，PCR 大致條件為 95 °C Denature 3~5 分鐘，再進行 95 °C Denature 30 秒~1.5 分鐘、52~64

°C Annealing 45 秒~1.5 分鐘、72 °C Extension 1 分鐘~1.5 分鐘，總共進行 25~35 個熱循環，最後以 72 °C Extension 5 分鐘~10 分鐘以完成放大。

3-3 分子選殖

本研究是挑選 TOPO TA cloning[®] kit (Invitrogen Inc., CA, US)進行分子選殖。首先大量複製樣本 DNA 中的特定基因片段，隨後嵌入質體 (pCRII-TOPO[®])中，再轉殖到勝任細胞內，並加入 SOC medium 於 37 °C 下輕微震盪培養培養 1 小時後，塗抹於含有 Kanamycin、IPTG 與 X-gal 的 LB 洋菜膠上，放置於 37 °C 下培養 12-16 小時後可觀察到藍色與白色菌落，再放置 4 °C 下 2 小時使顏色更明顯。接著以無菌牙籤挑選白色菌落，混入滅菌水中，再利用特定引子進行 PCR 測試，經過瓊脂糖膠電泳及照膠分析後，若有產生亮帶且片段長度正確，即送樣 DNA 序列分析。

3-4 DNA 定序分析

本研究委託明欣生物科技有限公司進行基因序列之分析，分析之結果經由 Bioedit 軟體進行處理後，傳送序列至 NCBI(National Center for Biotechnology Information; <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>)網站，應用 BLAST 軟體將定序出的基因片段與 GenBank 資料庫中已發表的序列進行比對分析。

3-5 階層寡核苷酸引子延伸技術

每一管 HOPE 反應含有 2 μ L SNaPshot premix、5.5~44 fmole 的 DNA 模板、20 pmole 的 multiplex 引子混合液及水。SNaPshot premix 中含有 AmpliTaq DNA polymerase, salty buffer 及含有螢光之 ddNTP (ddATP、ddTTP、ddCTP 及 ddGTP)，接著經過 30 個熱循環 (95 °C 10 秒, 60 °C 20 秒, 72 °C 30 秒)，反應後之溶液加入 1 U shrimp alkaline phosphatase (Roche Applied Science, Germany) 於 37 °C 下培養 60 分鐘以去除未反應的螢光 ddNTP，降低後續分析的背景螢光的干擾；再提高至 75 °C 維持 10 分鐘使酵素活性消失以終止反應。

經過單一螢光鹼基引子延伸反應後，取 1 μ L 反應物並分別加入 0.1 μ L Gene Scan 120 Liz size Standard (Applied Biosystem)、9 μ L Hi-Di formamide (Applied Biosystem)，混合後取 10 μ L 的反應液進行毛細管電泳片段分析。毛細管電泳條件為電壓 2.1 kV、時間 40 秒；最後利用 GeneMapper 軟體進行資料分析及收集。為定量目標菌群的豐富度，以單一 clone 的 DNA 建立階層引子螢光強度的校正因子，然後進行樣本螢光強度的校正。HOPE 原理如圖 1。

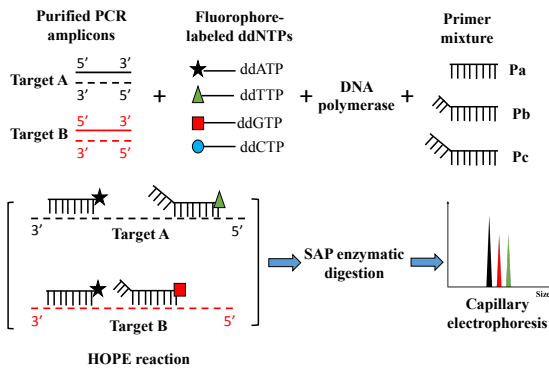


圖 1 HOPE 技術原理示意圖

3-6 高通量定序技術

本計畫參考 Takahashi 等人於 2014 年發表於 PLOS ONE 所修改的引子進行次世代定序實驗[8]。所用引子為 Pro341F 和 Pro805R，屬於廣效性引子，主要複製細菌與古菌 16S rRNA 的 V3-V4 高變異序列區段。此對引子以 RDP 作為資料庫在 in-silico 分析中得到細菌和古菌的涵蓋率分別為 98.0% 和 94.6%。因此，本實驗以 Illumina Miseq 配合引子 Pro341F 和 Pro805R 進行土水為微生物的高通量定序分析，獲得的龐大數據的後續分析則選用 Ribosomal Database Project 的分類系統作序列親緣比對的參考[9]，為進一步分析結果，我們利用

統計分析軟體 STATISTICA V8.0 中的主成分分析 (Principal Components Analysis, PCA) 和集群分析 (Cluster Analysis) 進行大數據的處理以找出關鍵微生物菌群。

四、結果與討論

4-1 HOPE 引子設計與專一性測試

本研究針對污染場址中常見的脫氯菌群開發 HOPE 偵測技術，以 16S rRNA 基因標記，設計不同階層的專一性引子。由於脫氯微生物於地下水中數量稀少，為了增加 HOPE 技術對於脫氯族群偵測的敏感度，本研究以兩種 PCR 策略放大 16S rRNA。Set 1 以總細菌群的 16S rRNA 基因為主來進行放大，選用細菌域專一的引子對 27F-1492R 進行 PCR 複製反應，以增加整體微生物的 16S rRNA 基因複製物的量；Set 2 以 *Dehalococcoides* 的專一性引子 27F-1350R，PCR 複製增加對於特定脫氯菌群的偵測極限。如圖 2 所示，除了偵測所有細菌 16S rRNA 的引子 338F，本計畫新設計 7 組 HOPE 引子，偵測屬 (Genus) 階層 *Dehalobacter*、*Desulfitobacterium*、*Dehalococcoides* 和 *Geobacter*，以及 *Dehalococcoides* 子族群 (Subgroup) Cornell、Victoria 和 Pinellas。

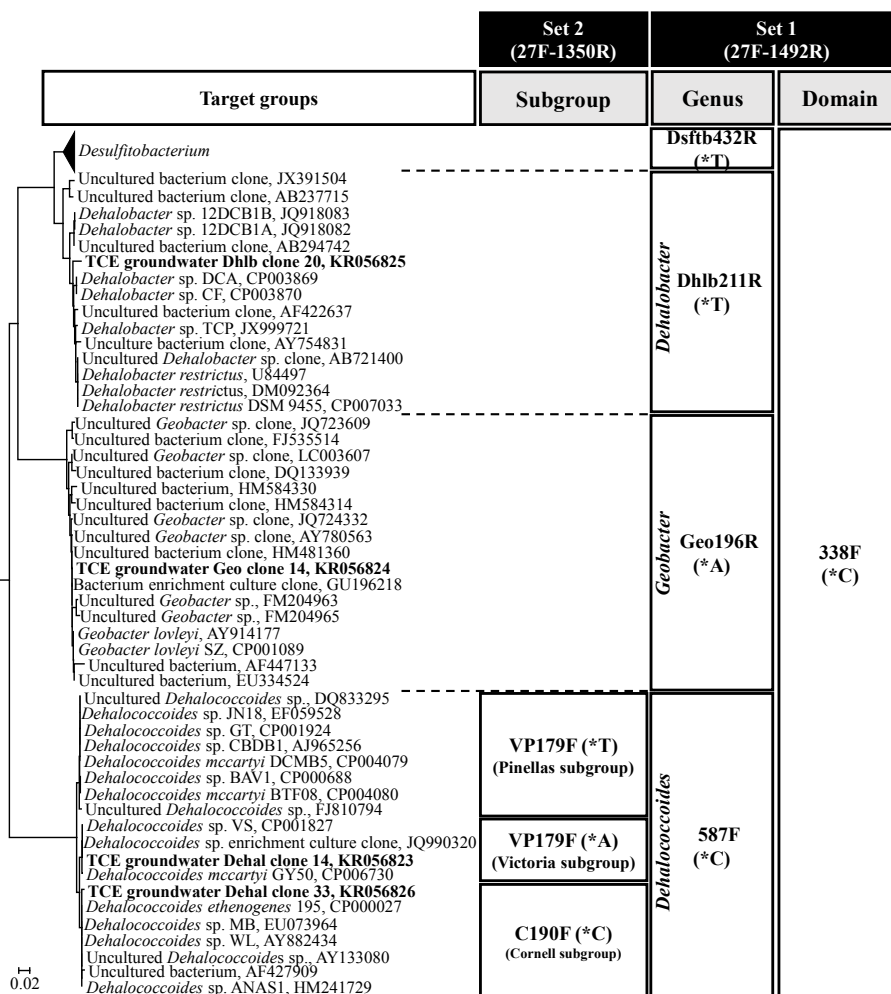


圖 2 以 16S rRNA 為基礎和 Neighbor-joining 法所繪製的 *Desulfitobacterium*、*Dehalobacter*、*Geobacter* 和 *Dehalococcoides* 親源樹圖。圖中粗體字為本研究以分子選殖所篩選到的標準菌株，以及右邊為 HOPE 分析法所設計的引子和階層關係。

Set 1 引子經過 HOPE 反應, *Bacteria* 專一的引子 338F 可以延伸出鹼基 C, 以及四條對於脫氯菌群 *Dehalococcoides*、*Dehalobacter*、*Desulfitobacterium* 和 *Geobacter* 專一的引子 587F、Dh1b211R、Dsftb432R 和 Geo196R, 分別延伸出鹼基 C、T、T 和 A。為偵測 *Dehalococcoides* 與次要族群, Set 2 引子中對於 *Dehalococcoides* 專一的引子 587F 可延伸出鹼基 C, 子族群 Cornell 的 DNA 會使引子 C190F 延伸出鹼基 C。VP179 設計上較為特殊, 能夠同時偵測 *Dehalococcoides* Victoria 和 *Dehalococcoides* Pinellas 族群, 但分別延伸出 A 或 T 不同顏色的波峰, 因此根據顏色的種類, 可清楚地判定 *Dehalococcoides* 族群的身分。

本研究分別針對不同脫氯菌的 DNA 模板進行測試, 分別為 Dehlb clone20、Geo clone14、Dehal clone14 和 Dehal clone33, 但由於仍缺乏部分的脫氯菌 DNA 標準品, 因此我們設計了與引子序列互補的 Oligonucleotide target 作為標準品, 以確認 HOPE 引子在毛細管電泳的實際位置。

4-2 HOPE 偵測極限測試

脫氯菌在污染場址當中數量稀少, 但卻扮演污染物去除的重要角色, 因此如何偵測到少數的微生物族群是相當重要的, 本計畫針對於環境中極少的菌群開發偵測方法, 於是進行偵測極限的測試。本試驗準備 Dehal clone14、Dh1b clone20 和 Geo clone14 經過 PCR 放大的 DNA 產物, 調配相對豐富度範圍在 0.20% 到 3.13%, 而總 DNA 濃度則為 20 ng。準備好以上已知濃度的產物後, 選擇設計好針對脫氯菌的 HOPE 引子 587F、Dh1b211R 和 Geo196R 三組以及能夠偵測總細菌量的 338F, 如此將能進行微生物的相對定量計算。結果如圖 3 所示, 圖 3a 的三組 DNA 標準品在序列稀釋下得到不錯的線性關係, R^2 皆高於 0.98 以上, 由美國 Joint Genome Institute 資料庫查出, *Dehalococcoides*、*Geobacter* 和 *Dehalobacter* 三株菌株的 16S rRNA 套數分別為 1、2 和 3 套, 將可能造成引子黏合效率以外另一個影響訊號強度的原因。當 Dehal clone14 的相對豐富度低於 0.39% 時, 以 HOPE 分析方法較難偵測到, 因此建議脫氯菌相對豐富度最好高於 0.39%。此外, 為了驗證兩種 PCR 策略對於後續 HOPE 方法的偵測極限, 本計畫選擇台南某多氯乙烯污染場址 A 進行調查, 結果如圖 3b 和圖 3c。針對污染場址 A, 我們以先前的策略 Set 1 和 Set 2 進行實驗, Set 1 分析法偵測到場址 A 中含有 *Dehalobacter* 和 *Geobacter*, 其相對豐富度分別為 $0.68\% \pm 0.10\%$ 和 $2.49 \pm 0.81\%$, 但並無偵測到 *Dehalococcoides* 族群; 改以 Set 2 分析法則偵測到 *Dehalococcoides* 中的 Victoria 和 Cornell 族群, 其佔 *Dehalococcoides* 的相對豐富度分別為 $72.23\% \pm 1.10\%$ 和 $12.13\% \pm$

5.20%。由以上數據顯示使用 HOPE 方法偵測脫氯族群結果是正向的, HOPE 方法可以偵測到族群相對豐富度高於 0.4% 的脫氯菌, 當 *Dehalococcoides* 族群相對豐富度低於 0.4% 時, 我們可以選擇較為靈敏的方式偵測到 *Dehalococcoides* 的次要族群。

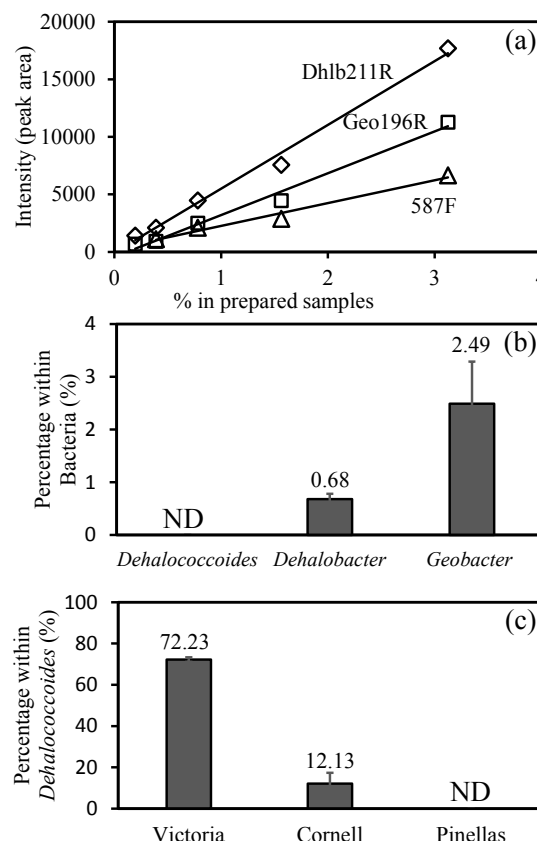


圖 3 HOPE 分析法針對脫氯微生物族群的偵測極限測試。(a)以 PCR 進行放大後的標準菌株 *Dehalococcoides*、*Dehalobacter* 和 *Geobacter* 與引子 338F、587F、Dh1b211R、Geo196R 進行 HOPE 反應後之螢光強度與相對豐富度關係圖;(b)以 HOPE 法 Set 1 條件進行污染場址 A 的分析結果;(c)以 HOPE 法 Set 2 條件進行某污染場址的分析結果。

4-3 批次試驗脫氯菌分析

接下來以建立的 HOPE 技術應用在批次實驗, 探討脫氯菌群與多氯乙烯的動態變化。選擇地下水整治常用的乳化油作為碳源, 植種來源為多氯乙烯污染場址 A 的地下土壤, 由於該場址土壤 pH 值為 6.5, 因此將在此 pH 值下於室溫進行實驗。實驗結果如圖 4 所示, 圖 4a 中 pH 於反應前後無明顯變化, 皆在 6.5 左右;圖 4b 和圖 4c 關係密切, 分別為瓶頂空間的氣體組成和揮發酸的生成量, 乳化油在厭氧消化的過程中會先被水解成脂肪酸, 再經 β -oxidation 產生氫氣和乙酸, 因此可以看到在第 2 天即有少量氫氣生成; 10 天內有乙酸的累積。根據過去文獻得知, 厭氧還原脫氯菌是以氫氣或短鏈揮發酸作為電子提供者; 含氯化合物作

為電子接受者進行鹵素呼吸，因此氫氣和短鏈揮發酸為脫氯反應前的必要物質。當具備電子提供者、電子接受者和碳源後，脫氯反應即可能發生，由圖 4d 可以觀察到三氯乙烯迅速被轉換成二氯乙烯。本研究以 HOPE 技術進行脫氯微生物的偵測與分析，結果如圖 4e 所示。圖中可以發現，當脫氯反應正在進行時，具四氯乙烯脫氯至二氯乙烯能力的 *Dehalobacter* 相對豐富度大幅增加，由原本低於偵測極限到增加到總菌量群的 $1.00 \pm 0.25\%$ ，隨著電子接受者被耗盡，*Dehalobacter* 的豐富度亦隨著時間逐漸遞減。

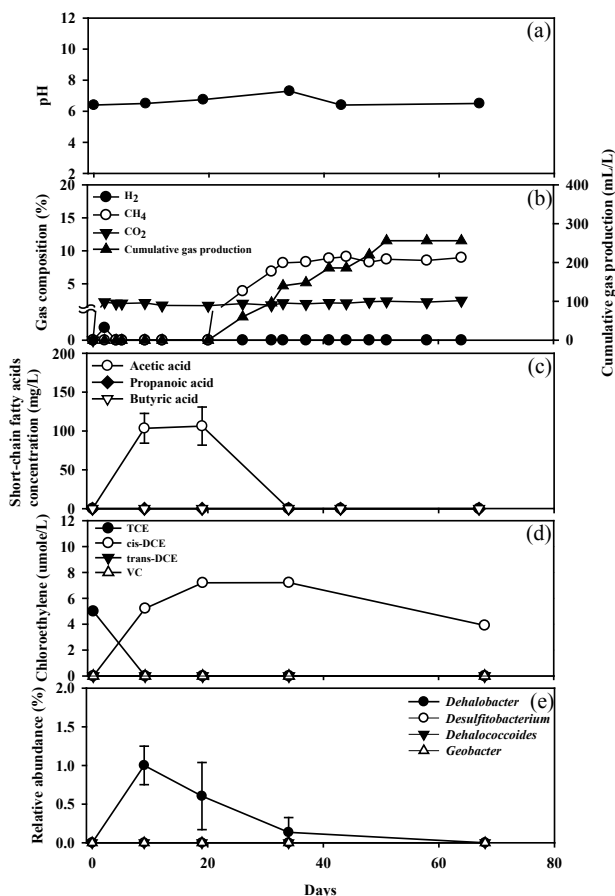


圖 4 以乳化油作為單一碳源進行操作的厭氧脫氯批次試驗。(a)反應槽中 pH 值變化；(b)瓶頂空間的氣體組成與生成量；(c)短鏈揮發酸的濃度變化；(d)多氯乙烯的組成分析；(e)脫氯微生物的組成。

4-4 高通量定序的再現性

為探究高通量定序技術分析地下水微生物樣本的再現性，計劃選用受三氯乙烯污染的 TT 場址其中一口井 TT-3 進行重複性測試。樣本定序後以 FASTX-Toolkit 進行篩選，每個樣本的深度介於 32,081-57,430 reads。分析結果如圖 5 所示，該井是以 Proteobacteria 和 Thermotogae 為主要微生物族群。TT-3 A 超過 1% 的微生物以門(Phylum)分類分別為 Proteobacteria(65.3%)、Thermotogae(13.7%)、Firmicutes(4.6%)、Chloroflexi(3.6%)、Candidatus

Saccharibacteria(3.2%)、Armatimonadetes(2.9%)、Acidobacteria(2.6%)和 Ignavibacteriae(1.2%)；TT-3 B 超過 1% 的微生物以門(Phylum)分類分別為 Proteobacteria(63.6%)、Thermotogae(16.9%)、Firmicutes(4.3%)、Chloroflexi(3.2%)、Candidatus Saccharibacteria(2.9%)、Armatimonadetes(2.6%)、Acidobacteria(2.2%)和 Ignavibacteriae(1.4%)。由以上門下的分類分佈與序列豐富度比例，可觀察出樣本在兩重複的分析下有非常高的數據再現性。

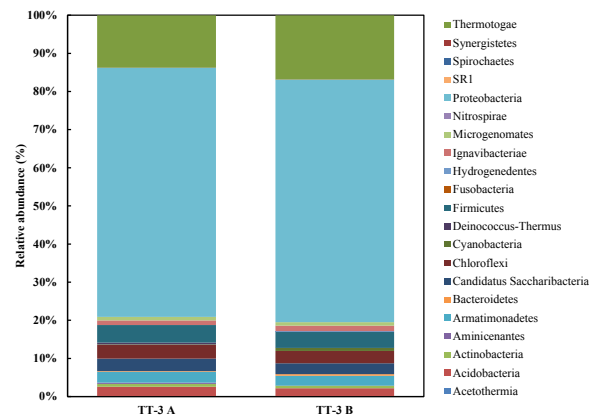


圖 5 TT 場址中樣本二重複的微生物相對豐富度。

4-5 土水樣本微生物分布差異性分析

地下環境中同時存在土壤與孔隙水，為探討微生物於水相和土相的分布，本計畫將採集的地下水樣本利用慢速離心方式(2,000 xg)將較重的土壤顆粒分離後，其他部分再以 0.22μm 的濾膜進行過濾，將樣本分成大顆粒樣本與小顆粒樣本後分別進行 HTS 分析。將同樣來源水樣以材料與方法的步驟進行 DNA 的萃取。以上兩種前處方法得到的樣本將能代表土相與水相(即 free-living)的微生物族群分布。樣本來源為 TT 場址的地下水。樣本定序後以 FASTX-Toolkit 進行篩選，每個樣本的深度介於 25,181-57,430 reads。

圖 6 為門(Phylum)下的分析結果，圖中可以觀察出土相和水相擁有很大的差異。首先先從土相樣本來看，超過 1% 的微生物以門(Phylum)分類分別為 Proteobacteria(63.6%)、Thermotogae(16.9%)、Firmicutes(4.3%)、Chloroflexi(3.2%)、Candidatus Saccharibacteria(2.9%)、Armatimonadetes(2.6%)、Acidobacteria(2.2%)和 Ignavibacteriae(1.4%)；水相樣本超過 1% 的微生物分別為 Proteobacteria(50.6%)、Actinobacteria(16.3%)、Acidobacteria(13.8%)、Firmicutes(7.6%)、Chloroflexi(6.0%)、Candidatus Saccharibacteria(1.4%)和 Deinococcus-Thermus(1.4%)。從以上結果觀察出 Proteobacteria 無論在土相或水相依然是相當龐大的菌群，而 Thermotogae 於土相擁有 16.9% 的豐富度，但於水相僅剩 0.02%，代表此微生物族群主要是附著生長於土壤顆粒中，如將大顆粒土壤去除，所佔的族群豐富度將大幅

度減少。另外，於本次實驗結果發現一特殊現象，即樣本中 Acidobacteria 和 Actinobacteria 在水相的豐富度遠大於土相，分別為 13.8% 和 2.2% 與 16.3% 和 0.7%，可解讀為以上兩個門的微生物主要存在於水相中，當樣本包含土壤後將造成整體微生物 DNA 比例的改變，使得其相對豐富度反而減少。這分析結果顯示土水樣本的前處理方法，或是土壤顆粒的濃度將對 HTS 分析結果造成很顯著的影響。

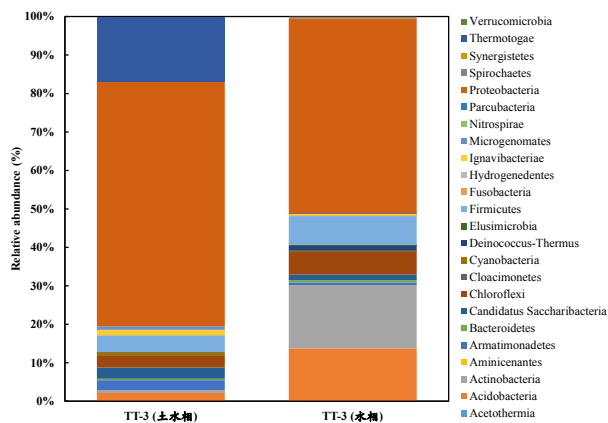


圖 6 TT 場址中土水相與水相的微生物族群分布。

4-6 MJ 場址分析

MJ 場址主要受到三氯乙烯的污染，但與 TT 場址相比，污染期程較短，由表 1 中多氯乙烯的分布即可初步推斷。此場址實驗設計除了探討低(無)、中和高度污染對於微生物族群的影響外，另外加入同口採樣井但不同井深的因子，藉此機會了解井深與族群的相關性。計畫中共採五口井，其中三口還有不同的深度的樣本，分別為低(無)污染的 MJ-C-4m、中低污染的 MJ-1(包含 3.5m 和 8m 兩種井深)、中度污染的 MJ-M-4m 和 MJ-3(包含 3.5m 和 8m 兩種井深)以及高度污染的 MJ-2(包含 3.5m 和 8m 兩種井深)。樣本定序後以 FASTX-Toolkit 進行篩選，每個樣本的深度介於 193,426-321,760 reads。

由圖 7 可以觀察到 MJ 場址的微生物族群相對豐富度。以上微生物族群存在於所有樣本中的分別為 Proteobacteria、Firmicutes、Chloroflexi 和 Acidobacteria。

此場址樣本數多，難以直接從單一樣本看出相關性，因此同樣以統計軟體進行屬(Genus)階層的分析。結果如圖 8 和圖 9 所示，Clustered heatmap analysis 的分析中觀察出 MJ-3-3.5m 與 MJ-2-3.5m 關係緊密，但如果從三氯乙烯濃度的分布來看 MJ-3-3.5m 為 0.563 mg/L; MJ-2-3.5m 為 23.4 mg/L 差異甚大，而以上兩樣本又與 MJ-1-3.5m 關係較近。綜合所有樹狀圖的結果來看，推測微生物族群的分布可能與污染物的濃度沒有直接的關聯性。如改以主成分分析的結果來看，兩個因子相加約

為 69%，代表還有其他因子造成微生物族群與採樣井間的影響。如先不考慮上述影響因子，從圖中可看出不同井深影響著微生物的族群。

表 1 MJ 場址樣本的多氯乙烯組成 單位: mg/L

樣本編號	TCE	cis-DCE	trans-DCE	VC
MJ-C-4m	0.003	0.001	ND	ND
MJ-M-4m	1.700	1.060	ND	ND
MJ-1-3.5m	0.070	ND	ND	ND
MJ-1-8m	0.040	0.001	ND	ND
MJ-2-3.5m	23.4	1.92	0.038	ND
MJ-2-8m	50.1	6.05	0.092	ND
MJ-3-3.5m	0.563	0.336	ND	ND
MJ-3-8m	0.633	0.890	ND	ND

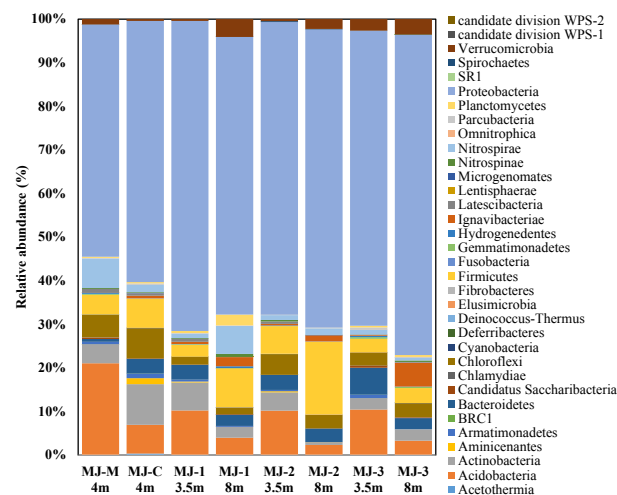


圖 7 MJ 場址中不同污染濃度與不同深度採樣井的微生物族群分布。

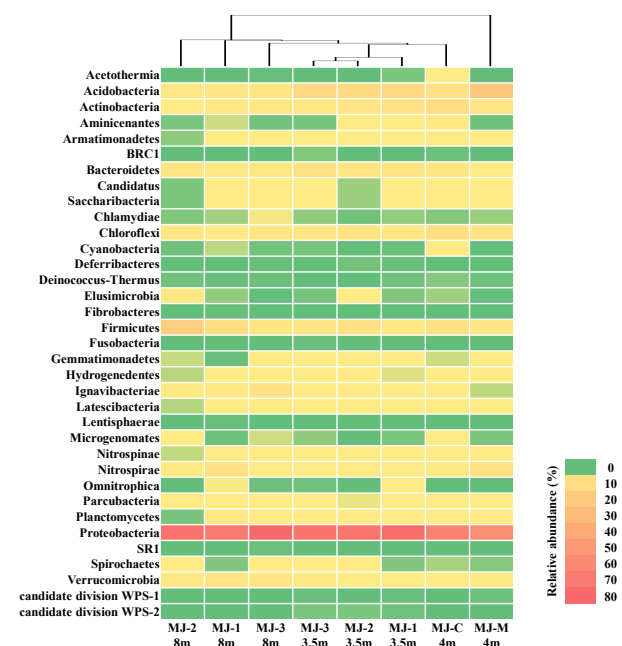


圖 8 以統計軟體中的 Clustered heatmap analysis 進行 MJ 場址中水樣微生物族群豐富度的分析結果。

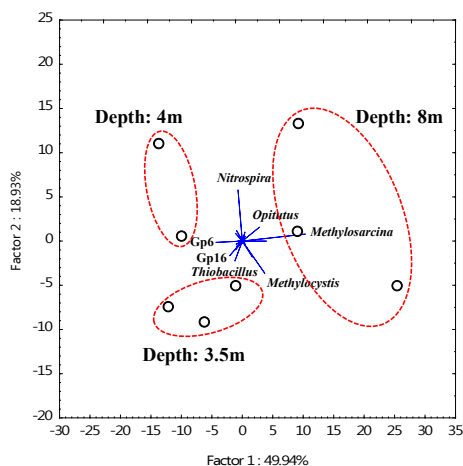


圖 9 以屬(Genus)階層進行 MJ 場址的樣本主成分分析。

五、結論

1. 本計畫成功發展一套快速偵測地下水中厭氧還原脫氯菌 16S rRNA 基因豐富度的多通量方法。此方法是根據階層寡核苷酸引子延伸 (Hierarchical Oligonucleotide Primer Extension, HOPE) 技術，結合新設計或修改的七組專一性引子，同時偵測四屬常見厭氧脫氯菌，*Dehalococcoides*、*Dehalobacter*、*Desulfitobacterium* 和 *Geobacter*。HOPE 反應最佳化後能偵測樣本中相對豐富度高於 0.27-0.39% 的脫氯族群，並能分析 *Dehalococcoides* Pinellas、Victoria 和 Cornell 次族群。此方法適合應用於含氯化合物厭氧微生物復育場址的脫氯菌群監測分析。
2. 以植種場址土壤與乳化油劑進行批次試驗，結果顯示經過九天的培養，乳化油分解產生氫氣與乙酸，使添加的三氯乙烯完全轉換成順-二氯乙烯。HOPE 分析結果發現 *Dehalobacter* 豐富度大幅增至 1%，顯示 *Dehalobacter* 是進行三氯乙烯還原脫氯反應的主角，可做為此場址的三氯乙烯脫氯反應生物性指標。
3. 結果展示本計畫建立的 HOPE 技術分析厭氧脫氯菌群具專一性，且快速、多通量、低成本，可應用於地下水多氯乙炔污染整治過程厭氧脫氯菌群的監測。
4. 本計畫成功建立以次世代定序技術偵測土水微生物的族群結構與豐富度，是以 Illumina Miseq 配合引子 Pro341F 和 Pro805R 進行定序，數據有不錯的重複性，唯土壤顆粒的濃度會影響微生物多樣性分析的結果。
5. 配合統計分析軟體 STATISTICA V8.0 中的主成分分析 (Principal Components Analysis, PCA) 和熱圖集群分析 (Clustered Heatmap Analysis) 進行大數據的處理找出含氯汙染土水樣環境之關鍵微生物菌群。
6. 地下水微生物族群以 Proteobacteria 為優勢，根據目前的數據發現，低於 50 mg/L 的三氯乙烯並不足以影響整體的微生物族群結構，而是以井與地面的深度才會造成族群間較大的變異。

由於地下水環境條件複雜，若要找到關鍵的指標菌群，建議以本計畫建立的分析方法持續進行不同場址樣本的微生物族群分析，以累積台灣土水微生物資料庫。

六、參考文獻

- [1] Alternatives for Managing the Nation's Complex Contaminated Groundwater Sites, The National Academies Press, 2013.
- [2] 行政院環境保護署土壤及地下水污染整治基金管理會，土壤及地下水污染整治網 http://sgw.epa.gov.tw/public/00_SGW.asp.
- [3] J.W.R. M. Hutchinson, Microbiological Aspects of Drinking Water Supplies, Academic Press, London.
- [4] J.M. Simpson, J.W. Santo Domingo, D.J. Reasoner, Microbial source tracking: state of the science, Environmental science & technology, 36 (2002) 5279-5288.
- [5] 張新杰，微生物來源分析法追蹤地表水糞便污染：指標微生物環境耐受性初探，國立成功大學環境工程學系碩士論文，(2012)。
- [6] 林正浩、林佩雲、蔡婉楹、鍾裕仁，應用自然界的氫於地質作用與環境有機污染調查，中興工程, 121 (2013) 43-50.
- [7] 黃德坤、陳大麟、林舜隆、羅文杰，環境法醫技術應用在油污染源之鑑定，工業污染防治, 91 (2004) 23-41.
- [8] S. Takahashi, J. Tomita, K. Nishioka, T. Hisada, M. Nishijima, Development of a prokaryotic universal primer for simultaneous analysis of Bacteria and Archaea using next-generation sequencing, PloS one, 9 (2014) e105592.
- [9] J.R. Cole, B. Chai, R.J. Farris, Q. Wang, S.A. Kulam, D.M. McGarrell, G.M. Garrity, J.M. Tiedje, The Ribosomal Database Project (RDP-II): sequences and tools for high-throughput rRNA analysis, Nucleic acids research, 33 (2005) D294-296.

精進現場即時篩測工具提升土壤及地下水含氯污染物濃度判識之成效

Enhancing performance of field-screening device on the concentration identification of chlorinated organic compounds in subsurface environment

國立高雄師範大學生物科技系 陳士賢

一、中文摘要

薄膜界面探測系統(Membrane Interface Probe, MIP)是一個可用來偵測土壤及地下水中揮發性有機化物的半定量及現場快篩工具。本研究評估 MIP 搭配不同偵測器包含火焰離子偵測器(Flame ionization detector, FID)、電子捕獲偵測器(Electron capture detector, ECD)與飛行式質譜儀(Time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)於現地場址的可應用性與限制性。

七個目標化合物包括氯仿、氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、二氯甲烷、三氯乙烯及四氯乙烯等。實驗設計包含實驗室及實場研究，所得之經驗方程式可作為污染場址評估與調查之參考。研究結果顯示 MIP 系統之性能主要與偵測器的偵測限制、水文地質條件及污染物類型相關。半定量測量結果顯示 MIP 搭配 TOF-MS 較能有效辨別目標化合物，且在低濃度的條件下依舊具有偵測效果。本研究表明 MIP 系統之可應用性與限制性，於未來仍需進一步測試與討論。

關鍵詞：薄膜界面探測系統、現場篩測工具、飛行時間質譜儀

Abstract

Membrane Interface Probe (MIP) is a semi-quantitative and field-screening device that can detect volatile organic compounds in soil and groundwater. The objective of this study was to evaluate applicability and limitation of in-situ analysis of chlorinated organic compounds by MIP coupled with different types of detectors such as electron capture detector (ECD), flame ionization detector (FID) and Time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS).

Seven target compounds including dichloromethane, trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene (PCE), 1,2-dichloroethane, 1,1,2-Trichloroethane, chloroform and chlorobenzene were selected in this study. Experimental design covered laboratory and field study. The empirical equation generated in this study can assist the assessment and investigation of contaminated sites. The results indicted that

performance of MIP system mainly related to the detection limits of detectors, hydrogeological condition, and types of contaminants. For the semi-quantitative measurements, it can be concluded that a better resolution is obtained, and contaminants presented in lower concentration level were detected when using TOF-MS. This study indicates that there is still a need for further measurements and discussion between users.

Keywords: Membrane interface probe, field-screening device, Time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS)

二、緣由與目的

國內使用含氯溶劑工廠遍及各類業別，致癌風險性高，污染洩漏後其移動分佈深受複雜的水文地質變化所影響，其污染流佈與調查及整治技術迥異於重金屬或油品類污染。近十年現地快篩技術所使用之分析技術與儀器設備也逐漸發展及提升其應用性，因此在適合的地質條件下，含氯場址污染調查工作，往往先使用如薄膜界面探測系統(Membrane Interface Probe, MIP)初步探索污染位置與範圍，但僅能以高低總量訊號值判斷污染潛勢，無法進一步辨識污染物種類與地下環境中污染物濃度。

本計畫目的為評估現場快速篩檢工具 MIP 在含氯有機溶劑污染場址之應用性及限制性，研究中分別設計實驗室穩定條件下之操作試驗，及不同水文地質條件下污染場址調查及驗證，期望由現場篩測結果透過所產出之經驗方程式可回推辨別土壤及地下水污染程度，作為調查階段及整治階段重要之判識工具。

三、材料與方法

本計畫選擇 7 種目標污染物，包括氯仿、氯苯、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、二氯甲烷、三氯乙烯及四氯乙烯等。研究主要分為兩個部分，包括實驗室試驗及污染場址污染調查，其中實驗室工作區分為兩階段，第一階段建立含氯有機溶劑在土壤與空氣兩相吸附與脫附之平衡狀態所需時間。第二階段則是使用第一階段求得之平衡時

間參數，建立管柱試驗進行評估，透過現場篩測儀器薄膜界面探測結合電子捕獲偵測器(electron capture detector, ECD)及攜帶型飛行時間質譜儀(time of flight mass spectrometer, TOF-MS)進行含氯有機溶劑污染分析，依據現場篩測儀器進行不同環境介質條件及不同濃度測試，推估 MIP-ECD 及 MIP-TOF-MS 偵測之相容性及差異，並評估極佳化偵測條件及可能之限制因子。

四、結果與討論

4-1 污染物吸附至土壤有機碳平衡時間

平衡時間實驗設計主要探討含氯有機溶劑洩漏至地下環境中於平衡狀態時在水相及土壤之分佈行為。以 1,2-二氯乙烷進行實驗探討含氯有機溶劑吸附至土壤之最佳平衡時間，實驗結果(圖 1)發現土壤最佳吸附時間為 3 小時。在平衡時間實驗設計中以 1,2-二氯乙烷進行實驗探討含氯有機溶劑脫附至水相之最佳平衡時間，結果發現 3 小時也是脫附作用最大濃度產生之時間(圖 1)。從本實驗的結果得知 1,2-二氯乙烷最佳脫附時間與最佳吸附時間為 3 小時，因此選定此最佳平衡時間，作為後續不同含碳量土壤之分佈係數實驗參照。

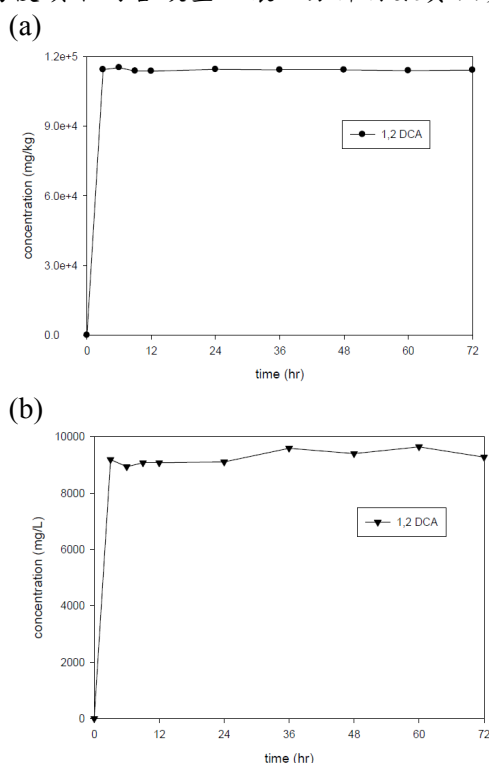


圖 1 1,2-二氯乙烷(a)吸附至土壤及(b)脫附至水相之平衡時間

4-2 分佈行為實驗

由於土壤中含有有機碳部分為疏水性有機污染物的主要吸附位置，不同有機碳含量(f_{oc})可能影響疏水性有機污染物於土壤及地下水的分佈行為。因此針對不同的土壤進行含氯有機溶劑分

佈行為研究，而本實驗選擇以 1,2-二氯乙烷進行，土壤以燕巢土及泥炭土依其不同比例配置為不同含碳量之土壤以供試驗。

1,2-二氯乙烷於土壤(C_s)及水中(C_w)濃度實驗結果，以分佈係數 K_p ($K_p = C_s/C_w$) 方式表示。接著利用 $K_p = K_{oc} \times f_{oc}$ 換算求出 1,2-二氯乙烷的 K_{oc} 值(如表 1)， K_{oc} 值代表污染物在土壤有機碳與水中的污染物濃度的分佈係數，因污染物主要吸附位置在土壤有機碳上，值可以更明確的知道污染物在土壤中的濃度，快速瞭解污染物在 DNAPL 洩漏場址中，推估污染物於地下環境中的分佈情形。

由結果得知，當土壤有機質越多，有機污染物包含 LNAPL 及 DNAPL 等有機污染物就越容易被土壤有機碳吸附，文獻中 1,2-二氯乙烷之 K_{oc} 值為 43.8，也有文獻指出 1,2-二氯乙烷 K_{oc} 為 13.8-19.1。以燕巢土來說，本實驗得到之 K_{oc} 為 11.7，而在本實驗中 K_{oc} 最大值 16.09 出現在含有 25.7%有機碳含量的泥炭土， K_{oc} 實驗測值與前人文獻所得類似(13.8 到 43.8)。

表 1 1,2-二氯乙烷在不同土壤之有機碳吸附係數與土壤吸附係數

土壤	f_{oc}	1,2 DCA K_{oc}	TCE K_{oc}	DCM K_{oc}
燕巢土	0.04	31.67	81.67	20.47
混合土(燕:泥=1:3)	0.189	42.13	72.13	22.29
混合土(燕:泥=1:5)	0.206	42.55	62.55	17.58
混合土(燕:泥=1:7)	0.222	32.93	72.93	18.87
泥炭土	0.257	36.09	66.09	19.14

本研究使用之燕巢土有機碳含量最大為 4%，污染場址土壤有機碳含量歧異甚高，故本實驗以泥炭土與燕巢土去配置不同有機碳含量之土壤，以供依不同有機碳含量推估出土壤與水相中污染物之濃度。

土壤對化合物傳輸交互作用之影響，如吸附，而其遲滯後的速度要依化合物從液相中減少的速度而定。可能會造成化合物傳輸遲滯。而吸附作用是一個非破壞性之作用，不會改變化合物之基本性質，化合物會吸附在土壤的物質上，包含有機碳含量，藉由影響化合物的移動及溶解濃度，吸附有可能會影響到自然衰減，且也會影響其他傳輸及轉換反應的速率。當化合物的傳輸速度小於非反應性化合物的速度時，即稱為遲滯現象(Retardation)，而影響遲滯程度的因子有土壤有機碳含量、含水量及化合物之土壤-水分佈係數(親水或疏水)。遲滯的程度可以以遲滯因子(retardation factor, R)來表示：

$$R=1+\rho K_p/\theta$$

R: retardation factor 遲滯係數

ρ : bulk density of aquifer 土壤總體密度(g/cm³)

K_p : sorption coefficient 土壤吸附係數(cm³/g)

θ : volumetric moisture content 土壤含水量 (cm³/cm³)

而表 2 即為本研究依據實測 K_p 值及土壤總體密度與土壤含水量作計算得出之結果。

本研究在實驗前假設實測值 K_{oc} 值會與文獻相差不大，但經實驗證實小於所有文獻值，本研究實測三種目標污染物—1,2-二氯乙烷、三氯乙烯及二氯甲烷之 K_{oc} 值後，再推算其遲滯係數(Retardation factor)。此推論結果顯示這三種含氯有機溶劑之遲滯係數以三氯乙烯 12.1 為最大，其次是 1,2-二氯乙烷及二氯甲烷差不多，分別為 2.1 及 2.2。此結果說明當土壤與地下水系統中同時存在此三種化合物，三氯乙烯會較容易滯留，不易脫附，而 1,2-二氯乙烷及二氯甲烷反之。過去文獻值三氯乙烯最小為 1，最大為 11.4，1,2-二氯乙烷則小於等於 1.5 或 2.5；二氯甲烷為 1.5，本結果與文獻值對照相差不大。而遲滯係數是反映疏水性有機物在土壤上的吸附，如遲滯係數為 1，則完全沒有遲滯現象。在本研究中之三種目標污染物—1,2-二氯乙烷、三氯乙烯及二氯甲烷之遲滯係數皆大於 1，但遲滯現象不是很大。

表 2 1,2-二氯乙烷、三氯乙烯及二氯甲烷以實測 K_{oc} 值計算遲滯係數之結果

化合物名稱	ρ (g/cm ³)	模擬飽和含水層	K_p	R
		含水率 θ		
1,2-二氯乙烷	1.3	0.395	0.33	2.1
三氯乙烯	1.3	0.395	3.63	12.1
二氯甲烷	1.3	0.395	0.36	2.2

4-3 檢測儀器批次實驗

將 ECD 對水相中七種含氯化合物收集到的數據進行統整，以薄膜界面進入模擬地下水到離開地下水層前這段時間所收集到的響應值與水相中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以四氯乙烯的線性關係較高 (R^2 為 0.988； $y=0.0005x-5.474$)，以氯苯的線性關係較低 (R^2 為 0.751； $y=0.0658x-399.1$)；進一步將 MIP-ECD 得到的響應值與實驗室內 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 3)，結果發現以三氯乙烯的線性關係較高 (R^2 為 0.996； $y=0.0024x-12.29$)，以二氯甲烷的線性關係較低 (R^2 為 0.730； $y=0.0299x-195.2$)，綜合結果發現 MIP-ECD 偵測氯仿、三氯乙烯、四氯乙烯及 1,1,2 三氯乙烷

具較佳線性關係，對氯苯及二氯甲烷之線性關係較差，而對 1,2 二氯乙烷線性反應不良，呈現負相關，可能係 MIP-ECD 對於水相中的 1,2-二氯乙烷的偵測較不穩定，而其確實原因有待後續相關研究，顯示 MIP-ECD 對於地下水體中含氯化合物的測定雖具敏感度與相關性，但其線性關係仍具化合物選擇性。

表 3 薄膜界面探測系統結合 ECD/GC-MS、FID/GC-MS 與 TOF-MS/GC-MS 對水相中七種含氯化合物之線性關係

Detector	Compound	R^2	Linear equations
ECD/ GC-MS	Chloroform	0.951	$y = 0.0180x - 84.77$
	Chlorobenzene	0.795	$y = 0.0714x - 430.5$
	Trichloroethene	0.996	$y = 0.0024x - 12.29$
	Tetrachloroethene	0.953	$y = 0.0007x - 10.20$
	Dichloromethane	0.730	$y = 0.0299x - 195.2$
	1,2-dichloroethane	0.908	$y = -0.0251x + 221.5$
	1,1,2-trichloroethane	0.915	$y = 0.0215x - 113.13$
TOF-MS/ GC-MS	Chloroform	0.981	$y = 13.606x - 13.08$
	Chlorobenzene	0.980	$y = 20.484x + 66.73$
	Trichloroethene	0.971	$y = 4.4870x - 33.36$
	Tetrachloroethene	0.937	$y = 6.5087x + 12.41$
	Dichloromethane	0.959	$y = 0.6160x - 5.558$
	1,2-dichloroethane	0.923	$y = 6.7911x - 29.12$
	1,1,2-trichloroethane	0.987	$y = 2.3354x - 50.56$
FID/ GC-MS	Chloroform	0.971	$y = 0.0062x - 37.14$
	Chlorobenzene	0.976	$y = 0.0040x - 29.37$
	Trichloroethene	0.970	$y = 0.0053x - 45.68$
	Tetrachloroethene	0.952	$y = 0.0020x - 12.72$
	Dichloromethane	0.980	$y = 0.0057x - 42.94$
	1,2-dichloroethane	0.987	$y = 0.0056x - 37.92$
	1,1,2-trichloroethane	0.975	$y = 0.0065x - 49.25$

比較薄膜界面探測系統結合 TOF-MS 針對水相中七種含氯化合物的分析結果與水相中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以二氯甲烷的線性關係較高 (R^2 為 0.996； $y=1.399x+16.33$)，以四氯乙烯的線性關係較低 (R^2 為 0.934； $y=0.0307x-0.639$)；進一步將 TOS-MS 分析結果與 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 3)，結果以 1,1,2-三氯乙烷的線性關係較高 (R^2 為 0.987； $y=2.3354x-50.56$)，以 1,2-二氯乙烷的線性關係較低 (R^2 為 0.923； $y=6.7911x-29.12$)，由此可見 MIP-TOF-MS 對於水相中七種含氯化合物 R^2

皆在 0.92 以上，MIP-TOF-MS 對於這七種含氯化化合物偵測較 ECD 具有較佳線性關係，但 TOF-MS 的分析濃度皆低於預設濃度的 1000 倍，其中推估可能係 MIP 系統須將化合物加熱蒸發成氣相，同時載氣傳輸至 TOF-MS 時也會造成被分析物損失，因此每個濃度中皆呈現低於目標濃度的 1000 倍。因此就目前設計上 MIP-TOF-MS 的分析上無法達成現場即時定量的功效，但對於化合物具甄別性可提供現場調查佈點及整治規畫之判釋。

薄膜界面探測系統結合 FID 對水相中七種含氯化化合物進行分析，將收集到的響應值與水相中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以三氯乙烯與 1,2-二氯乙烷的線性關係最高(三氯乙烯 R^2 為 0.997; $y=0.0067x-50.03$ ，1,2-二氯乙烷 R^2 為 0.997; $y=0.0046x-33.56$)；進一步將 MIP-FID 得到的響應值與實驗室內 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 3)，結果發現以 1,2-二氯乙烷的線性關係較高(R^2 為 0.987; $y=0.0056x-37.92$)，以四氯乙烯的線性關係較低(R^2 為 0.952; $y=0.0020x-12.72$)，顯示 MIP-FID 對水中含氯化化合物亦有可接受的線性關係，但基於偵測含氯化化合物的靈敏度不建議使用 FID。

將 ECD 對不飽和層土壤中七種含氯化化合物收集到的數據進行統整，以薄膜界面進入土壤後與離開土壤前這段時間所收集到的響應值與土壤中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以四氯乙烯的線性關係較高(R^2 為 0.987； $y=0.0407x-207.4$)，以氯仿的線性關係較差(R^2 為 0.629； $y=0.0918x-467.9$)；進一步將 MIP-ECD 得到的響應值與實驗室內 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 4)，結果發現以四氯乙烯的線性關係較高(R^2 為 0.903; $y=0.0377-182.9$)，以氯仿的線性關係較低(R^2 為 0.614; $y=0.0483-237.9$)，綜合結果發現不飽和層土壤結果與地下水偵測結果類似，MIP-ECD 偵測土壤中四氯乙烯具較佳線性關係，對二氯甲烷及氯仿之線性關係較差，而對其餘化合物線性反應不良，呈現負相關，顯示 MIP-ECD 對於不飽和層土壤中含氯化化合物的測定具反應性及敏感度，僅能提供是否有含氯化化合物之資訊。

薄膜界面探測系統結合 TOS-MS 針對不飽和層土壤中七種含氯化化合物的分析結果與不飽和層土壤中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以三氯乙烯的線性關係較高(R^2 為 0.976; $y=0.1177x+6.996$)，以氯仿的線性關係較差(R^2 為 0.641; $y=0.0290x-1.411$)；進一步將 TOS-MS 分析結果與 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 4)，結果以四氯乙烯的線性關係較高(R^2 為 0.964; $y=863.19x-20.56$)，以氯仿的線性關係較低(R^2 為 0.674; $y=165.03x+71.71$)，綜合結果可發現

MIP-TOF-MS 對除氯仿之外的六種含氯化化合物具有較佳線性關係，並且在土壤中偵測含氯化化合物時較 ECD 具有較佳線性關係。

表 4 薄膜界面探測系統結合 ECD/GC-MS、FID/GC-MS 與 TOF-MS/GC-MS 對不飽和層土壤中七種含氯化化合物之線性關係

Detector	Compound	R^2	Linear equations
ECD/ GC-MS	Chloroform	0.614	$y = 0.0483x - 237.9$
	Chlorobenzene	0.973	$y = -0.0299x + 190.3$
	Trichloroethene	0.871	$y = -0.1207x + 699.8$
	Tetrachloroethene	0.903	$y = 0.0377x - 182.9$
	Dichloromethane	0.926	$y = -0.0797x + 492.3$
	1,2-dichloroethane	0.881	$y = 0.0541x - 267.7$
	1,1,2-trichloroethane	0.929	$y = -0.0148x + 154.4$
TOF-MS/ GC-MS	Chloroform	0.674	$y = 165.03x + 71.71$
	Chlorobenzene	0.929	$y = 41.691x - 16.67$
	Trichloroethene	0.943	$y = 7.8521x - 46.74$
	Tetrachloroethene	0.964	$y = 863.19x - 20.56$
	Dichloromethane	0.825	$y = 7.8115x - 36.63$
	1,2-dichloroethane	0.946	$y = 5.4160x + 14.53$
	1,1,2-trichloroethane	0.919	$y = 7.2845x - 174.3$
FID/ GC-MS	Chloroform	0.981	$y = 0.006x - 57.54$
	Chlorobenzene	0.954	$y = 0.0046x - 36.45$
	Trichloroethene	0.890	$y = 0.0106x - 84.89$
	Tetrachloroethene	0.862	$y = 0.0036x - 7.771$
	Dichloromethane	0.947	$y = 0.0038x - 23.75$
	1,2-dichloroethane	0.789	$y = 0.0020x + 16.59$
	1,1,2-trichloroethane	0.920	$y = 0.0084x - 77.38$

薄膜界面探測系統結合 FID 對不飽和層土壤中七種含氯化化合物進行分析，將收集到的響應值與水相中的目標化合物預估濃度進行統計，結果發現以二氯甲烷的線性關係較高(R^2 為 0.999; $y=0.0040x-34.68$)，以四氯乙烯的線性關係較低(R^2 為 0.905; $y=0.0039x-17.34$)；進一步將 MIP-FID 得到的響應值與實驗室內 GC-MS 定性定量結果進行線性關係探討(表 4)，結果發現以氯仿的線性關係較高(R^2 為 0.981; $y=0.006x-57.54$)，以 1,2-二氯乙烷的線性關係較低(R^2 為 0.789; $y=0.0020x+16.59$)，顯示 MIP-FID 對水相含氯化化合物亦有可接受的線性關係。

4-4 污染場址實場驗證

驗證之數據共有 51 筆(MIP-ECD, n=21; MIP-TOF-MS, n=9; MIP-FID, n=21), 依據驗證場址數據之含氯化合物與樣品介質(水樣或土樣), 套用實驗所得之經驗方程式進行比對, 結果如圖 2、圖 3 與圖 4。

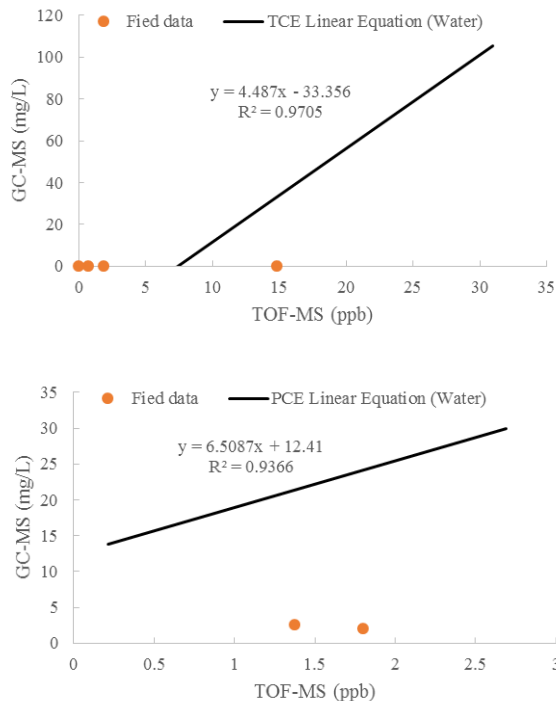


圖 2 以實場所得之 MIP-TOF-MS 與 GC-MS 數據驗證經驗方程式之散佈圖

不同污染場址之數據顯示不論是地下水樣品或土壤樣品的含氯化合物濃度均偏低(地下水樣品:不同化合物濃度範圍介於 0 mg/L-2.59 mg/L; 土壤樣品:不同化合物濃度範圍介於:0 mg/kg-13 mg/kg), 在套用實驗室推演出之經驗方程式後, 發現現場數據皆落於回歸線下, 顯示實場數據較預期值為低, 亦即現場篩測顯示之數據為低估, 其可能原因為本計畫建立經驗程式之濃度範圍較大(地下水 20-100 mg/L 及土壤 20-100 mg/kg), 由於污染場址之偵測數據濃度較低, 因此可能不適用此線性範圍區間, 為提升現場篩測工具所得數據之應用性及有效性, 也許必須審視污染物可能出現之濃度範圍, 面對不同水文地質條件, 及時修正及重新建立經驗程式, 如此方可提供有效即可利用之現場篩測數據, 就目前 MIP-TOF-MS 的技術發展及應用性, 雖然無法達成現場即時定量的功效, 但對於化合物具甄別性, 此特性是傳統 ECD 無法提供的, 同時 MIP-TOF-MS 可提供含氯化合物即時半定量之解析, 這些資訊可提供場址現場調查佈點及整治規畫之判釋。

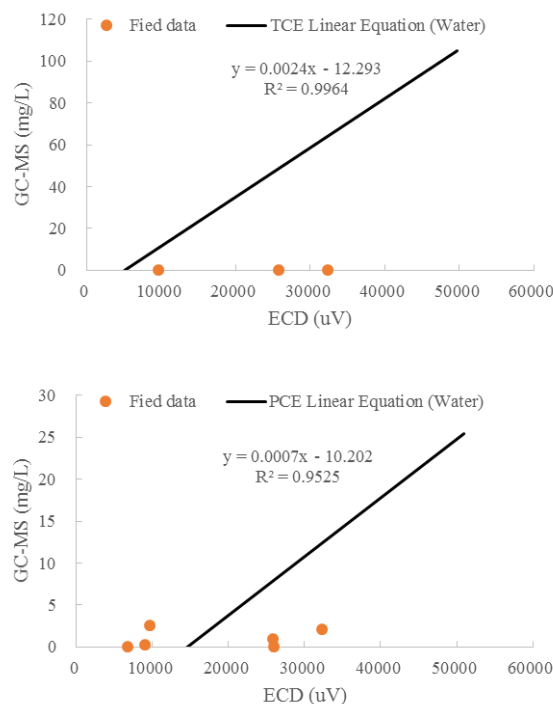


圖 3 以實場所得之 MIP-ECD 與 GC-MS 數據驗證經驗方程式之散佈圖

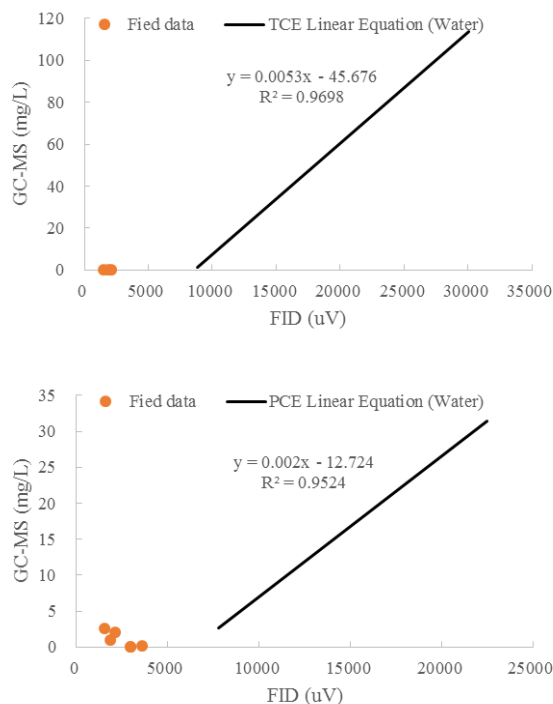


圖 4 以實場所得之 MIP-FID 與 GC-MS 數據驗證經驗方程式之散佈圖

五、結論

地下水與不飽和層土壤中, MIP-ECD 對於含氯化合物的測定雖具敏感度與相關性, 但其線性關係仍具化合物選擇性, 僅能提供是否有含氯化合物之資訊; MIP-FID 對含氯化合物有可接受的線性關係, 但基於偵測含氯化合物的靈敏度不建議使用; MIP-TOF-MS 的分析上無法達成現場即

時定量的功效，但對於化合物具甄別性可提供現場調查佈點及整治規畫之判釋。

驗證場址之數據顯示不論是地下水樣品或地下土壤樣品的含氯化合物濃度均偏低，套用經驗方程式後發現現場數據皆落於回歸線下，顯示實場驗證結果較預期值為低，亦即現場篩測顯示之數據為低估，其可能原因為本計畫建立經驗程式之濃度範圍較大(地下水 20-100 mg/L 及土壤 20-100 mg/kg)，由於污染場址之偵測數據濃度較低，因此可能不適用此線性範圍區間，為提升現場篩測工具所得數據之應用性及有效性，也許必須審視污染物可能出現之濃度範圍，面對不同水文地質條件，及時修正及重新建立經驗程式，如此方可提供有效即可利用之現場篩測數據，就目前 MIP-TOF-MS 的技術發展及應用性，雖然無法達成現場即時定量的功效，但對於化合物具甄別性，此特性是傳統 ECD 無法提供的，同時 MIP-TOF-MS 可提供含氯化合物即時半定量之解析，這些資訊可提供場址現場調查佈點及整治規畫之判釋。

六、參考文獻

- [1]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSTR) (2007) Interaction Profile for: Chloroform, 1,1-Dichloroethylene, Trichloroethylene, and Vinyl chloride. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [2]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSTR) (2013) Draft Toxicological profile for 1,1 dichloroethane, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [3]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSTR) (2014) Draft Toxicological profile for Tetrachloroethylene, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- [4]. Aydin, G.A., Agaoglu, B., Kocasoy, G., Copt, N.K. (2011) Effect of temperature on cosolvent flooding for the enhanced Solubilization and mobilization of NAPLs in porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 186:636-644.
- [5]. ChemSpider (2013) 1,2-dichloroethane, trichloroethylene and dichloromethane database. Royal Society of Chemistry. <http://www.chemspider.com>.
- [6]. Fan, A.M., Alexeeff, G.V. (1999) Public Health Goal for 1,2-Dichloroethane In Drinking Water. Environmental Protection Agency. California Environmental Protection Agency, United States of America. http://www.oehha.org/water/phg/pdf/12DCA_f.pdf.
- [7]. Geoprobe Systems, (2003) GEOPROBE® Membrane Interface Probe (MIP) Standard Operating Procedure, Technical Bulletin No. MK3010.
- [8]. Jang, Y.-M., Oh, J.-S., Park, C.J., Yang, S.S., Jung, K.-W. (2010) Characterization of a Membrane Interface for Analysis of Air Samples Using Time-of-flight Mass Spectrometry, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 31(10):2791-2796.
- [9]. Ross, B., Lu, N. (1999) Dynamics of DNAPL Penetration into Fractured Porous Media. *Ground Water* 37:140-147.
- [10]. Wilson, J.T., Enfield, C.G., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Foster, D.A., Baskin, L.B. (1981) Transport and Fate of Selected Organic Pollutants in a Sandy Soil. *Journal of Environmental Quality*, 10:501-506.

發展三維螢光光譜技術追蹤污染場址污染來源之可行性

Feasibility of Developing the Three-dimensional Excitation-emission-matrix Fluorescence Technique to Trace the Sources of Environmental Contaminants in the Highly Contaminated Site

國立屏東科技大學環境工程與科學系 趙浩然

一、中文摘要

國內目前的環境鑑識技術仍需持續發展，方能釐清未來更多環境污染事件。本次研究所使用之三維螢光光譜為一新穎的鑑識技術，其藉由污染場址之土壤腐植植物(humic soil, HS)與地下水之溶解性有機質(dissolved organic matter, DOM)之光學特徵當作指紋追蹤污染來源之判別與解讀。本次研究價值為結合三種不同之分析方法(三維螢光光譜、ATP 冷光分析、化學分析)，藉由 ATP 冷光分析微生物總量，並比對三維螢光光譜 DOM 與 HS 等有機質特性變化，搭配化學分析法定量污染物的濃度，利用統計分析佐證三維螢光光譜之準確性。本次研究結果顯示，ATP 濃度與 TCE 濃度具有顯著關聯性，意味著微生物數量為一個可能影響三維螢光光譜數據之校正參數，且兩參數(類黃酸與腐植酸螢光強度)在本研究結果中被發現可做為追蹤 TCE 與 c-DCE 之污染來源依據。本研究開發之三維螢光光譜技術極具開發潛力，可解決目前國內面臨不明對象之不明廢棄物或法規未管制項目的污染源鑑別或判定之問題，提供另一種鑑識科學的證據做為法庭訴訟、賠償等依據。

關鍵詞：三維螢光光譜、ATP 冷光分析、環境法醫

Abstract

In the recent year, the importance of developing a new environment forensic technique for inspecting sources of environment pollution and in monitoring the changes of environmental contaminants has been the focus of many studies. Due to high sensitivity, specificity, accuracy, rapidity, and it only requires small volume of sample, the three-dimensional excitation-emission-matrix fluorescence technique for qualitative analysis of aromatic compounds is used to confirm the fingerprint of contamination by complicated mixture of aromatic compounds. Therefore, this method may be suitable in tracing the contaminant sources in groundwater and soil. In this study, we combine the three-dimensional excitation-emission-matrix

fluorescence technique, ATP luciferase analysis, and chemical analysis to evaluate the trichloroethene (TCE) and cis-1,2-dichloroethene (c-DCE) contaminants' distribution in a highly contaminated ground water site. The concentrations of TCE in 54 groundwater samples detected in this study were higher than the groundwater pollution control standard, and the highest concentrations were detected at a depth of 15m and 55m. Levels of DOC, UV-Vis and fluorescence in 216 groundwater samples were detected by three-dimensional excitation-emission-matrix fluorescence technique. Two fluorescence parameters (FLF fluorescence level and humic acid fluorescence level) were found to have a positive correlation with TCE and c-DCE. In the future, these two parameters may be important in evaluating and tracing the contaminant sources in groundwater.

Keywords: three-dimensional excitation-emission-matrix fluorescence, ATP luciferase analysis, environment forensic

二、緣由與目的

地下污染物來源複雜以及判別不易，因此藉由污染場址之土壤腐植植物(humic soil, HS)與地下水之溶解性有機質(dissolved organic matter, DOM)與可能污染源地點之 HS 與 DOM 之光學特徵比對可以當作指紋追蹤污染來源之判別與解讀。由於 DOM 與 HS 之螢光的靈敏與專一性，可以由螢光波峰之位置與強度之關係建立不同地點或來源之特定波峰螢光強度與特定波長 UV/vis 吸光度之相對位置了解 DOM 與 HS 之來源。例如藉由建立不同來源水樣腐植質之螢光波峰(Ex/Em=325/420 nm)強度與 UV/vis 在 250 nm 之吸光度關係圖可以判斷 HS 與 DOM 之腐植質之來源。腐植質是自然環境中由不同有機物分解或衍生而來，其存在於環境中的有機物，如土壤、底泥及水體中均存在。腐植質(HS)佔溶解有機質(DOM)的比例最大，其物理化學特性取決於它的來源和生物地球化學途徑。

土壤有機質(soil organic matter, SOM)是由死亡的植物、根部分解與部分再合成的植物與動物殘體累積形成。其成份主要可以分成兩類：非腐植物質與腐植物質(humin matter)。非腐植物質是指未分解的植物殘體，而腐植物質則包括腐植素(humin)、黃酸(fulvic acid)、腐植酸(humic acid)等。而各組成的區別可利用酸鹼溶解性區分，由於腐植酸具有不溶於酸之性質而形成沉澱，因此可藉以區分黃酸及腐植酸之組成。水環境中存在著許多有機物，而其特性和種類會隨著季節、地域以及人類的活動範圍不同而有所改變。水中有機物可分成顆粒狀及溶解性有機物兩種型態存在，溶解性有機質(DOM)為不同大小、結構、功能與性質之多種有機化合物的異質混合物，DOM不受重力影響的組成，即無法沉澱方式去除，一般被定義成可以通過 $0.45\ \mu\text{m}$ 濾膜的有機物。膠體是小顆粒物質以及球狀的大分子，尺寸介於 $1\ \text{nm} - 1\ \mu\text{m}$ (Buffle et al., 1992; Ren et al., 2010)。自然界 DOM 的主要成份是腐植質，已知的腐植質有黃酸與腐植酸。腐植質對 DOM 的貢獻度，在河水一般為 40-80%，在湖水為 15-80% (Mostofa et al., 2007)。DOM 的腐植質分子量範圍很大，這種性質影響各種有機與無機環境污染物的行為、物種、溶解度、與毒性的關鍵因素。

本次計畫主要目的為評估三維螢光光譜技術追蹤、判定污染來源之可能性，由於水環境中 DOM 會與微生物降解所產生的腐植質有所關聯，相關的文獻也顯示 DOM 可以反應微生物生成 (Shabarova et al., 2014)，微生物也可能會改變 DOM 的光學特徵，故可能為重要的影響因子。微生物數量也能當作確認該區域是否遭受污染或是否適合進行生物復育之之指標。微生物體內皆利用 ATP (Adenosine triphosphate, 腺核甘三磷酸) 作為能量提供的來源，因此只要計算 ATP 的數量即可得到微生物的總數，本研究將採用 ATP 與冷光反應連結的分析系統計算微生物數量，輔助解析三維螢光光譜圖譜數據，並與化學分析方法進行統計分析，利用迴歸分析、因素分析、主成份分析等統計方法，評估三者分析結果是否具有關聯性。

二、材料與方法

本次計畫地下水與土壤樣本採樣參考環保署公告監測井地下水採樣標準方法(NIEA W103.54B)與土壤樣本標準採樣方法(NIEA S102.62B)，地下水樣本為該污染廠址周界地下水標準監測井。本次研究採集了三口地下水監測井中(KHSMW01、ROIMW01、ROIMW02)四種不同深度之地下水進行分析，分別採樣 4 批次，共計 54 件次。另四口地下水監測井(KHSMW02、KHSMW05、KHSMW12、KHSMW13)進行三種不同深度之地

下水進行分析，共採樣 12 件次。樣本採集完畢後進行後續地下水與土壤樣本前處理程序。每一件次地下水與土壤樣本均進行化學分析(三氯乙烯及順-1, 2-二氯乙烯)、三維螢光光譜分析與 ATP 冷光分析。

三、結果與討論

本計畫目前採集 5 次樣本，其中三個場址採樣 4 次(分別為 K1、R1 和 R2)及四個不同深度(分別為 15(A)、21(B)、35(C)、55(D) m)之樣本，第 1 與 2 次取樣為 4 個深度樣品，第 3 與 4 次採 3 個深度樣品(分別為 15(A)、35(C)、55(D) m)。第 5 次採樣，水樣取自另外四個場址(分別為 K2、R5、R12 和 R13)及三個深度(分別為 15(A)、35(C)、55(D) m)之樣本。樣品過濾後利用掃流式濃縮設備分離出三種分子量溶液(大分子量: $10\ \text{kDa} - 0.45\ \mu\text{m}$ 、中分子量: $1 - 10\ \text{kDa}$ 及小分子量: $< 1\ \text{kDa}$)等共計 216 個樣本，各樣品皆分析 DOC 濃度、UV-Vis 光譜分析與螢光光譜分析。

表 1 顯示 4 次採樣三個場址與單次採樣 4 個場址之 DCE 與 TCE 濃度，全樣本 TCE 濃度 ($235.5 \pm 191.0\ \mu\text{g/L}$) 顯著大於 DCE 濃度 ($76.0 \pm 80.1\ \mu\text{g/L}$)。4 次樣品 K1 場址 DCE 與 TCE 濃度分別為 $170 \pm 95\ \mu\text{g/L}$ 與 $417 \pm 132\ \mu\text{g/L}$ ，R1 場址 DCE 與 TCE 濃度分別為 $45 \pm 43\ \mu\text{g/L}$ 與 $168 \pm 195\ \mu\text{g/L}$ ，R2 場址 DCE 與 TCE 濃度分別為 $21 \pm 25\ \mu\text{g/L}$ 與 $84 \pm 93\ \mu\text{g/L}$ 。樣品 TCE 與 DCE 濃度有顯著相關性(圖 1)。第 5 次取樣 4 個場址 DCE 與 TCE 濃度如表 1 所示，平均濃度在前述 3 個場址濃度範圍。

表 1 各場址 DCE 與 TCE 濃度($\mu\text{g/L}$)

項目	K1	R1	R2	K2	K5	K12	K13
DCE	170	45	21	112	83	44	30
TCE	417	168	84	421	362	193	148

4 次採樣 3 場址 DOC 濃度，K1 場址 DOC 原液濃度 ($1.16 \pm 0.72\ \text{mg/L}$) 顯著大於 R2 場址 DOC 濃度 ($0.52 \pm 0.11\ \text{mg/L}$)。DOC 分離為大、中、小分子量溶液後 DOC 回收率，3 場址 K1、R1 及 R2 分別為 $98 \pm 9\%$ 、 $93 \pm 20\%$ 與 $96 \pm 21\%$ ，OC 之平均回收率仍在文獻報導合理範圍內 80-120%。3 種 DOM 分子量之 OC 質量分率，3 場址 K1、R1 及 R2 之大分子量 OC 質量分率分別為 $11.1 \pm 2.5\%$ 、 $15.5 \pm 5.4\%$ 、 $11.4 \pm 2.5\%$ 。中分子量 OC 質量分率分別為 $11.1 \pm 1.9\%$ 、 $8.6 \pm 1.5\%$ 、 $8.7 \pm 1.2\%$ ，以及小分子量 OC 質量分率分別為 $77.7 \pm 2.9\%$ 、 $75.9 \pm 5.3\%$ 與 $80.0 \pm 2.7\%$ 。3 場址 OC 質量分率仍以小分子量為主，而膠體 ($> 1\ \text{kDa}$) OC 質量分率介於 20.1-24.1%。另外中分子量 OC 質量分率 K1 場址較 R1 與 R2 場址有較高的分率，但高分子量之

OC 質量分率 K1 場址較 R1 場址小。表 2b 為第 5 次採樣 4 場址 DOC 濃度，其中 3 個場址(R5、R12 與 R13)DOC 濃度低於偵測極限，然而 K2 場址 DOC 濃度遠大於所有場址濃度，原液 DOC 濃度 12.44 ± 4.55 mg/L，而且大、中、小分子量溶液 OC 質量分率分別為 $11.3 \pm 1.3\%$ ， $29.1 \pm 5.1\%$ ， $56.7 \pm 4.6\%$ ，中分子量溶液 OC 質量分率顯著大於其他場址。圖 2 顯示 DCE 及 TCE 與 DOC 有中度正相關性，DOC 濃度影響水相有機化合物濃度，此與文獻的報導相符，本研究進一步探討 DOM 成份的影響因素。

本研究採用 2 個常用 UV-Vis 指標 $SUVA_{254}$ 及 A_{250} 說明 DOM 之特性， $SUVA_{254}$ 為 DOM 芳香族含量正向指標，原液 $SUVA_{254}$ 值介於 1.65 到 1.76 之間， $SUVA_{254}$ 整體平均值小於 2.0，因此水樣的 DOM 以親水性有機化合物為主要成份。指標 A_{250}

為 DOM 極性官能基含量正向指標，4 次樣品各場址平均值介於 -0.08 到 0.91 之間，屬低官能基含量之 DOM，其中 R2 之吸光度因為低於背景值因此 A_{250} 平均值為負值。三個場址原液 A_{250} 並無顯著差異，平均值 K1 之 A_{250} 值較高，其次為 R1 與 R2 濃度則較小，意謂著 K1 其極性官能基含量程度較高。第 5 次採樣 4 場址 $SUVA_{254}$ 及 A_{250} 數值，其中 2 個場址(R12 與 R13) A_{250} 數值低於偵測極限，4 場址 $SUVA_{254}$ 數值介於 0.29 - 2.78。由 $SUVA_{254}$ 及 A_{250} 數值顯示 7 個水井 DOM 低芳香族與低官能基含量。圖 3 顯示 3 個場址 $SUVA_{254}$ 及 A_{250} 數值有很好的線性相關性，且分別與 DCE 與 TCE 濃度有中度正相關性(圖 4 與圖 5)，代表地下水 DCE 與 TCE 濃度與 DOM 芳香族與官能基含量成正相關。

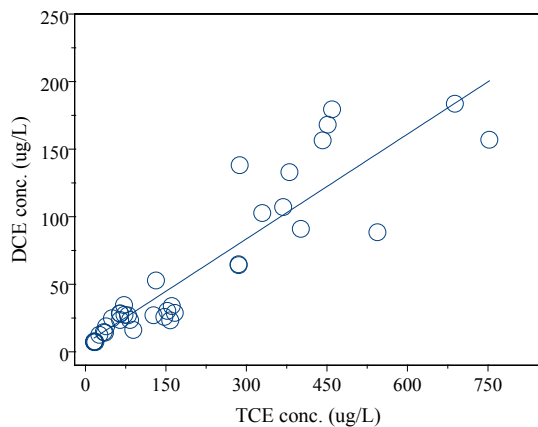


圖 1 TCE 與 DCE 濃度之線性相關圖

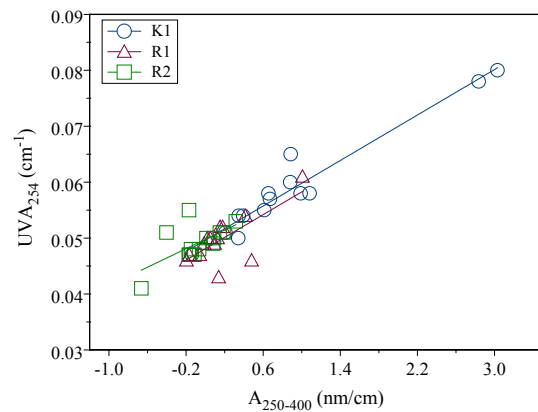


圖 3 UV-Vis 指標之線性相關圖

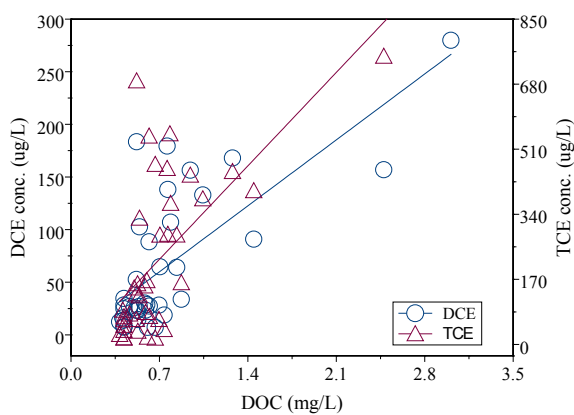


圖 2 DOC 與 DCE 及 TCE 濃度之線性相關圖

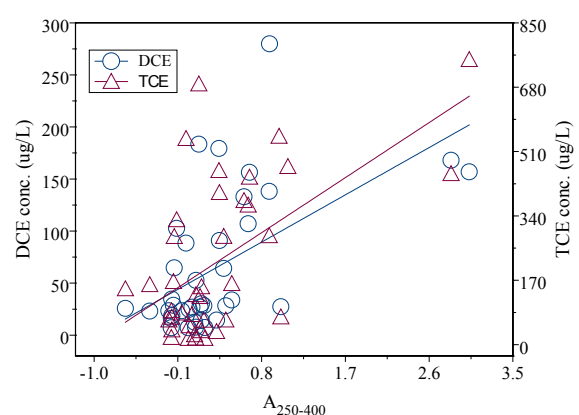


圖 4 UV-Vis 指標與 DCE 及 TCE 濃度之線性相關圖

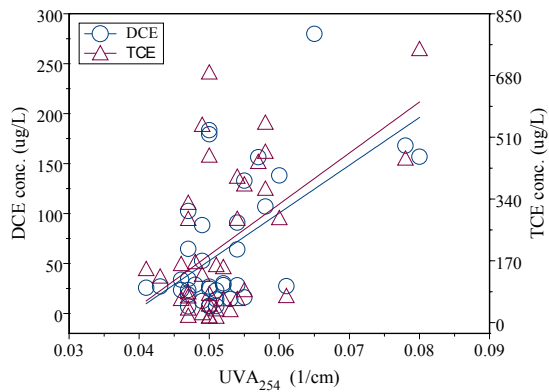


圖 5 UV-Vis 指標與 DCE 及 TCE 濃度之線性相關圖

本研究分析 TCE 與 DCE 濃度與指標相關性，利用線性迴歸探討與 TCE 與 DCE 濃度與各分子量指標之相關性，相關係數顯示大分子量與中分子量指標之相關係數優於原液與小分子量溶液之指標。大、中分子量 DOM 屬於膠體，分子量大、結合位址多，因此有機化合物傾向分配於此濃縮之膠體結構，因此 TCE 與 DCE 濃度與指標之相關性採用大分子量之指標。

TCE 與 DCE 濃度與指標有顯著正相關性之指標包括 HIX 與 HLF，分別顯示於圖 6-圖 7。HIX 為 DOM 腐植化程度指標，HLF 為類腐植酸螢光區域強度。類腐植酸與腐植酸螢光強度與 TCE 與 DCE 濃度顯著正相關性，隱含 TCE 與 DCE 濃度隨著 DOM 的類黃酸與含量(FOC)，但類腐植酸含量的增加而增加。

疏水性化合物(例如 TCE 與 DCE)在環境不同介質之含量與分配係數(KOC)利用分配機制計算。例如疏水性化合物在固-液相(土壤/水)分配時，分配係數計算考慮土壤有機碳是未考慮有機質之組成與特性。本研究監測疏水性化合物 TCE 與 DCE 在污染水井之濃度，以及利用光學方法分析水樣之溶解性有機質(DOM)之性質。水樣 DOM 光學指標顯示腐植化程度以及芳香族、官能基、與腐植酸含量增加時 TCE 與 DCE 濃度也增加。此迴歸結果顯示不僅 TCE 與 DCE 濃度與溶解有機碳(DOC)成正相關，而且與 DOM 之腐植質化程度也成正相關。DOM 是各種不同分子量與化學組成之異質性有機化合物，高腐植化 DOM 通常有較多的結合位址，與 TCE、DCE 之結合程度高，因此 DOM 腐植化程度與 TCE、DCE 濃度正相關。

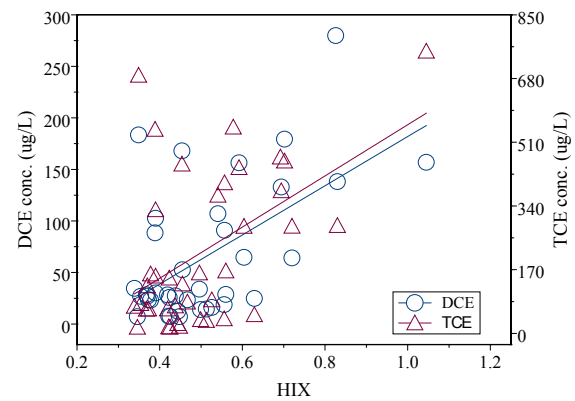


圖 6 HIX 指標與 DCE 及 TCE 濃度之線性相關圖

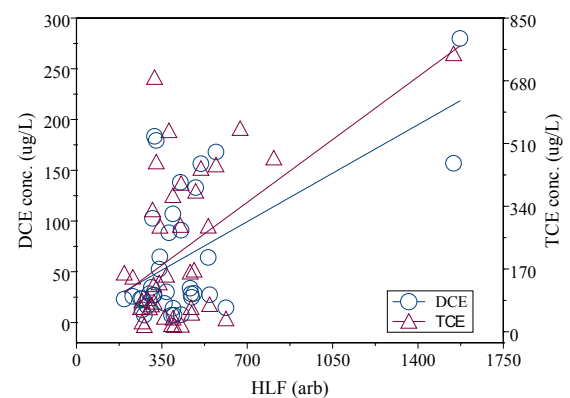


圖 7 HLF 指標與 DCE 及 TCE 濃度之線性相關圖

四、結論

水樣 TCE 濃度顯著大於 DCE 濃度，TCE 與 DCE 濃度有顯著正相關，而且 DCE 濃度及 TCE 與 DOC 濃度有中度正相關性，DOC 濃度影響水相有機化合物濃度。原液各場址平均 SUVA₂₅₄ 值介於 1.65 到 1.76 L/mg-m 之間，指標 A₂₅₀ 介於 -0.08-0.91 (cm/nm) 之間，因此水樣的 DOM 以親水性有機化合物成份為主，屬低官能基含量之 DOM。SUVA₂₅₄ 及 A₂₅₀ 數值有很好的線性相關性，且分別與 DCE 與 TCE 濃度有中度正相關性，代表地下水 DCE 與 TCE 濃度與 DOM 芳香族與官能基含量成正相關。TCE 與 DCE 濃度與螢光指標有顯著正相關性包括 HIX 與 HLF，HIX 為 DOM 腐植化程度指標，HLF 為類腐植酸螢光區域強度，建議 TCE 與 DCE 濃度隨著 DOM 的類腐植酸含量的增加而增加。相關性結果顯示不僅 TCE 與 DCE 濃度與溶解有機碳(DOC)濃度成正相關，而且與 DOM 之腐植質化程度。芳香族與官能基含量也成正相關。

五、參考文獻

- [1]. Buffle J, Perret D, Newman M, 1992. The use of filtration and ultrafiltration for size

- fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. *Environmental Particles* 1, 171-230.
- [2]. Ren H, Liu H, Qu J, Berg M, Qi W, Xu W, 2010. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere* 78(4):360-367.
- [3]. Mostofa KM, Yoshioka T, Konohira E, Tanoue E, 2007. Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in the groundwater, river and lake water. *Water, Air, & Soil Pollution* 184(1-4):157-176.
- [4]. Shabarova T, Villiger J, Morenkov O, Niggemann J, Dittmar T, Pernthaler J, 2014. Bacterial community structure and dissolved organic matter in repeatedly flooded subsurface karst water pools. *FEMS Microbiol Ecol.* 2014 Jul;89(1):111-26.

以電容去離子技術移除地下水中砷之研究

Capacitive Deionization Technology for the Removal of Arsenic from Groundwater

國立臺灣大學環境工程學研究所 侯嘉洪

一、中文摘要

電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)為一種節能、無需使用化學藥劑之新穎電化學處理技術，其原理是利用外加電場的控制與奈米孔洞碳電極的高比表面積，基於電荷分離機制，先以外部供電方式充電，在處理水體中產生電場，利用庫倫作用力將水中離子電吸附於電極表面上而形成電雙層，進而產出乾淨水體。

研究結果顯示，CDI系統對於水中低濃度(0.2 mg/L)的砷具有良好的移除效果，當施加1.2 V電壓於CDI系統中，五價砷(H_2AsO_4^-)可直接被電吸附在活性碳電極上而被去除，三價砷(H_3AsO_3^0)則是會被氧化成五價砷再被電吸附去除。故五價砷之因其帶電特性，故CDI對其有較佳的去除效率。在CDI的連續式實驗中，活性碳電極具有良好的再生性與穩定性，且藉由對連續吸脫附實驗後之電極表面進行分析，證實砷於電容去離子系統中主要是以電吸附機制被去除，電沉積還原機制並不顯著。再者，於競爭性分析中可知含砷溶液中存在氯化鈉或天然有機物質皆會對砷之電吸附效果造成影響。本研究以電容去離子技術模組系統處理實場含砷地下水(含有天然有機物質及多種溶解性離子)時，砷去除率達70.5%，可使砷濃度從0.138 mg/L降至符合飲用水水源標準及農業灌溉用水標準(0.05 mg/L)之下，故以電容去離子技術處理含砷地下水體具有良好之移除效率與穩定性，具有發展潛力。

關鍵詞：電容去離子技術、電吸附、砷、活性碳電極

Abstract

As evidenced by this study, CDI process can be applied to effectively separate arsenic at low concentrations (0.2 mg/L) from aqueous solutions under an external electric field of 1.2 V. The removal capacity of activated carbon electrodes strongly depends on the applied voltage and initial arsenic concentration. Arsenate (As(V)) can be directly removed by electrosorption process at 1.2 V because of its negative charge. The mechanism of arsenite (As(III)) removal in CDI system could be involved with the oxidation of As(III) to As(V) , and thereby

they can be further removed by electrosorption process. The electro-sorption/desorption experiments and electrode surface analysis provided evidence that the arsenic removal can be mainly attributed to electrosorption rather than electrodeposition in this electrochemically assisted process. However, the presence of sodium chloride or natural organic matter causes a significant decrease in arsenic removal. For remediating a natural groundwater, 70.5% removal efficiency of arsenic can be achieved, and the treated groundwater can reach the drinking water resource standard and agricultural irrigation water standard ($< 0.05 \text{ mg/L}$). The results provide a fundamental understanding of the removal mechanisms for arsenic in an electrosorption process, which is beneficial for the practical application of CDI techniques for the remediation of arsenic-contaminated groundwater.

Keywords: Capacitive deionization (CDI), Electrosorption, Arsenic, Activated carbon electrode

二、緣由與目的

砷的毒害是一種全球性的地下水污染問題，在眾多國家，包含孟加拉、阿根廷、義大利、美國與台灣等二十一個國家，其地下水中皆含有高濃度的砷，尤其以孟加拉為砷污染規模最嚴重的區域，有40萬以上的人口飲用含有過高濃度的含砷水體。於國內西南沿海與宜蘭地區，砷的來源主要來自於岩層，亦導致地下水砷的含量超過飲用水水質標準0.01 mg/L的20倍至50倍，造成對民眾健康的潛在危害性[1]。應用於去除水體中砷的技術包含薄膜法[2]、吸附劑吸附法[3]、化學沉澱[4]與電混凝法[5]。但是薄膜法成本高且表面易積垢，吸附劑吸附法無法有效處理低濃度水樣，化學沉澱法與電混凝法須額外添加化學藥劑、耗能且產生大量污泥，故開發創新性的技術，提升砷的處理效能是相當重要的。因此持續發展出低能耗、低成本且能有效去除砷的處理方法是關鍵的因素。

電容去離子技術利用高比表面積之多孔隙活性碳做為電極材料，並藉由外加電壓控制電場將離子自水中移除[6,7]，故假設水中之砷離子會

利用電吸附在孔洞間發展電雙層結構，或是藉由電沉積作用於碳電極表面上。本研究計畫之目的在於評估 CDI 技術於移除地下水中無機砷之可行性，探討五價砷與三價砷之去除機制與移除效率、電場對於砷型態間的轉變之影響、地下水體中不同物質的存在對於砷的選擇性之影響，以及發展實驗室規模 CDI 模組系統，應用於處理地下水體的砷污染，同時探討 CDI 技術應用於實場去除砷之發展潛力。

三、材料與方法

本研究利用活性碳製作 CDI 電極，以批次式之電容去離子單元，分別進行五價砷與三價砷溶液之去除實驗，探討砷的移除機制(包含電吸附或電沉積反應)，並尋找電容去離子單元去除砷之最佳操作條件。再利用連續式之電容去離子單元，進行實際地下水去除實驗，評估電容去離子技術應用於處理實際地下水之可行性。

四、結果與討論

4.1 電壓對 CDI 除砷之影響

圖 1 為 0.2 mg/L 之五價砷溶液與三價砷溶液

不同電壓下進行兩小時電吸附實驗後之碳電極吸附容量。其中當施加電壓為 1.2 V 時，對於五價砷溶液可達到 0.0247 mg/g 的電吸附容量與大於 98.8 % 的去除率；對於三價砷溶液的電吸附容量與去除率最高亦可達到 0.0137 mg/g 與 60.6 %，因此在後續實驗中，將選用 1.2 V 作為最佳的操作電壓。CDI 技術可有效處理低濃度之五價砷溶液與三價砷溶液，其中以五價砷溶液(圖 1(a))之去除效率較佳，此乃五價砷以帶有負電荷之 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 存在溶液中，在電場作用下與電極間具有較強的電吸附力，故具有較佳的電吸附容量。

4.2 砷移除機制之探討

CDI 單元處理水體中的五價砷時，主要是以活性碳電極(陽極)，以電吸附機制去除之，若無法以電吸附去除之殘存五價砷，則可能在陰極進行還原反應，轉變成三價砷(圖 2(a))。由於三價砷在溶液中不具有帶電性，其電吸附效果有限，但藉由 CDI 單元外加電壓，在陽極活性碳電極表面上，可使三價砷轉變成帶電的五價砷而被電吸附去除，因而增加其砷移除效率與吸附容量(圖 2(b))。

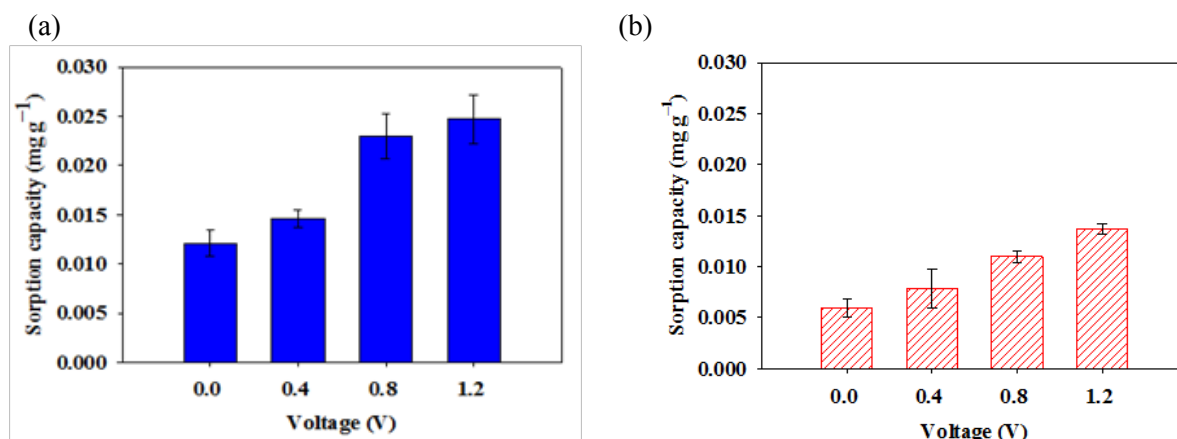


圖 1 電壓對 CDI 除砷之影響(a)五價砷溶液(b)三價砷溶液

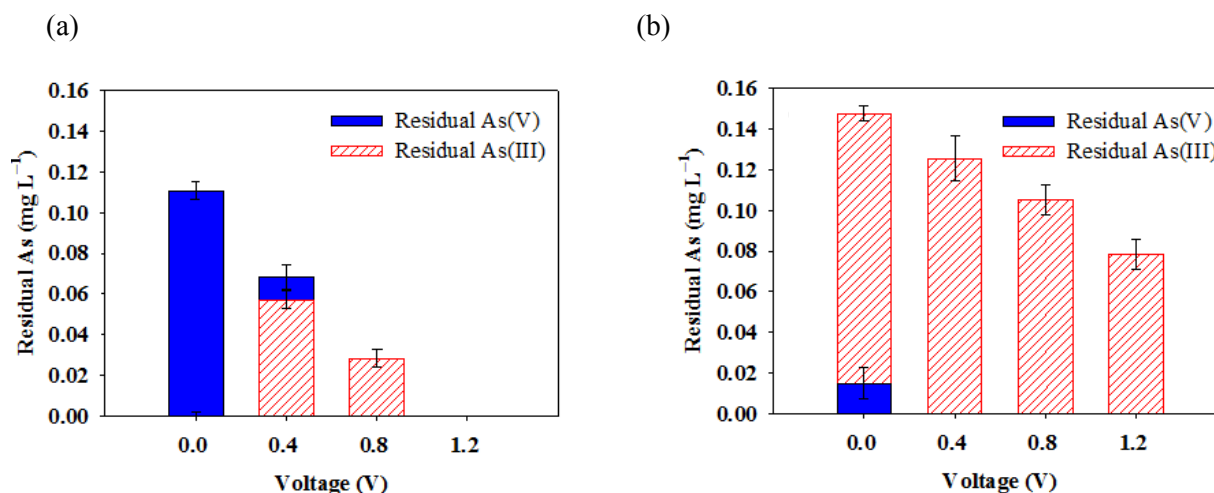


圖 2 不同電壓下進行電吸附後之殘餘物種砷分析

4.3 競爭性吸附研究

以處理五價砷為例(圖 3(a))，溶液中的氯化鈉對於五價砷分子會造成電吸附干擾，另如圖 3(b)所示，當 NOM 存在於水樣時，若 NOM 中含有溶解帶電性之腐質酸，則和氯化鈉一樣會對電吸附去除砷產生干擾，且 NOM 本身還會與碳材表面形成物理性附著，並使活性碳電極疲乏，造成砷分子去除率下降，因此水樣可先經過預處理將氯化鈉、NOM 或其它地下水中可能存在之干擾物質排除，以提升電吸附去除砷分子之效率。

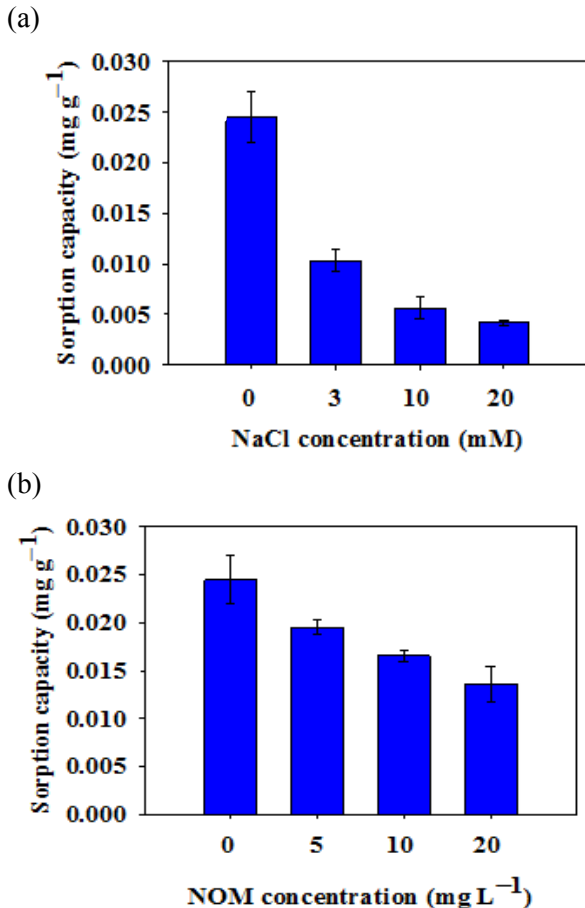


圖 3 對 0.2 mg/L 五價砷之競爭性吸附：(a)NaCl 或 (b)NOM

4.4 連續式實驗與表面分析

連續式試驗如圖 4 所示，砷的濃度與背景導電度變化大致相同，可隨系統充放電而吸附與脫附，且活性碳電極經多次吸脫附後，其吸附容量變化不大，顯示電極具有相當穩定的再生效果。針對連續式實驗後之電極表面進行 SEM 及 XPS 分析(圖 5)，發現電極表面並無砷結晶沉積，由此可知利用電容去離子技術主要是依靠電吸附機制移除水中砷污染，而非電沉積還原機制。

4.5 建立 CDI 模組系統並應用於處理實場地下水

以電容去離子技術模組系統處理實場含砷地下水(導電度 753 μ S/cm，含砷 0.138 mg/L)，在施加電壓 1.2V 達 15 分鐘後，砷濃度可降至 0.05 mg/L 以下，最佳可達成之砷去除率為 70.5%，產出符合飲用水水源標準及農業灌溉標準(0.05 mg/L)之出流水。此外，對地下水中其它溶解性離子之去除率亦皆有 7 成以上，除砷之移除外，同時可去除砷以外之溶解性離子，達到淨化水質之目的，可增加處理過後水體之應用性。

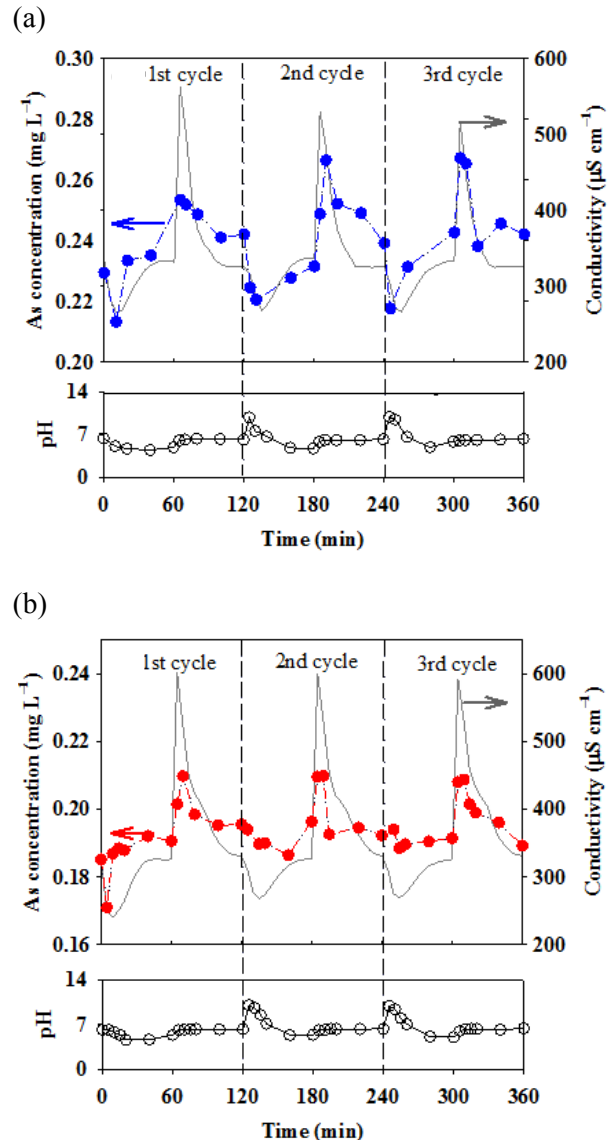


圖 4 砷溶液之連續式實驗導電度與砷濃度趨勢圖：
(a)五價砷、(b)三價砷

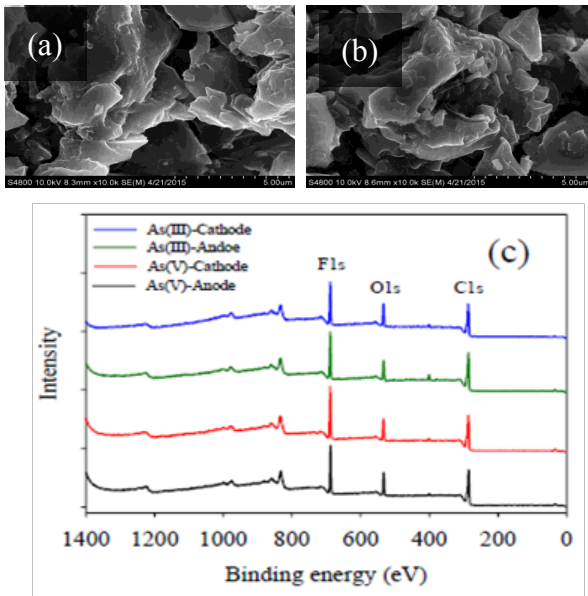


圖 5 連續式試驗後之活性碳電極：(a),(b)五價砷/三價砷之陰極 SEM 圖；(c) XPS 圖

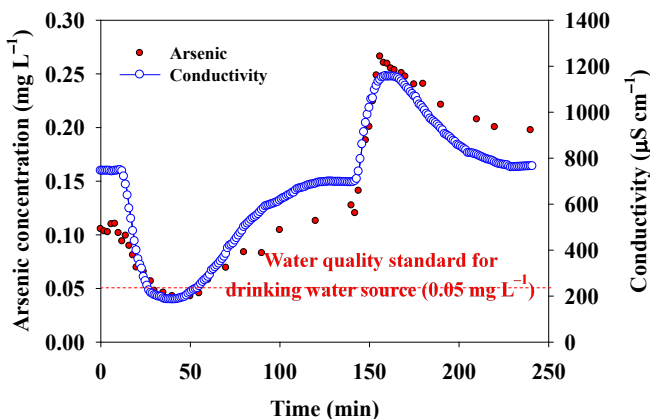


圖 6 電容去離子技術模組系統自實場地下水中移除砷之出流水(a)導電度與砷濃度隨時間變化圖

五、結論

本研究發現電容去離子技術可去除水中五價砷及三價砷，其中五價砷以帶有負電荷之 H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-} 存在溶液中，相較於不帶電荷的三價砷，在電場作用下的去除效率較佳。而五價砷主要是以電吸附機制被陽極吸引去除，而三價砷可在陽極活性碳電極表面上氧化成帶電的五價砷而被電吸附去除。水體中氯化鈉與 NOM 亦被證實會影響 CDI 除砷之效果。於連續式實驗與表面分析則確認電容去離子技術主要是依靠電吸附機制移除水中砷污染，而非電沉積還原機制。最後本研究建立之電容去離子技術模組系統可有效處理含有砷濃度 0.138 mg/L 之實場地下水至符合飲用水水源標準，故以電容去離子技術處理含砷地水體具有良好之移除效率，具有發展潛力。

六、參考文獻

- [1]. 行政院環境保護署，(2014)全國環境水質監測資訊網，<http://wq.epa.gov.tw/WQEPA/Code/?Languages>.
- [2]. Shih M. (2005), Desalination, 172: 85-97.
- [3]. Sun H.W., Wang L., Zhang R.H., Sui J.C., Xu G.N. (2006) J. Hazard. Mater. 129: 297-303.
- [4]. Borho M., Wilderer P. (1996) Water Sci. Technol. 34: 25-31.
- [5]. Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J.L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M. (2005) J. Hazard. Mater. 124:247-254.
- [6]. Oren. Y. (2008) Desalination, 228: 10-29.
- [7]. Anderson M.A., Cudero A.L. and Palma J., (2010) Electrochim acta, 55: 3845-3856.

利用滲透灌注技術於地下水生物整治之應用研究

Application of the Permeation Injection Technique to Groundwater Bioremediation

國立臺灣大學生物環境系統工程學系 范正成

一、中文摘要

現地生物整治法係為現今常被應用於地下水受含氯有機物污染之整治方式。此法常利用重力流方式，將基質或營養鹽注入，使其自然沉降並擴散，來加強微生物生長與降解反應，達到分解污染物之效果。但此種方式不易確認基質是否能有效的滲透且均勻的散佈於欲整治範圍。

爰此，本計畫應用大地工程中常用於土壤改良之滲透灌漿技術，進行基質注入技術之研究試驗，針對基質注入砂柱試體滲透性及持續時間等指標，評估不同土層條件下之各種基質適用性。

本年度計畫為建置一套滲透灌注試驗設備，以低壓滲透的方式，將市售三種基質灌注於四種不同粒徑分佈的砂柱試體，針對其滲透性與持續性等進行探討。

試驗結果發現，中砂(D50=0.51mm)試體中，三種基質皆能達到目標灌注高度；再者，A 砂(D50=0.45mm)、B 砂(D50=0.30mm)及細砂(D50=0.23mm)方面，僅 EcoClean 能達到目標灌注高度。而 HRC 與 EOS 可能由於黏滯性較高、稀釋濃度較濃的影響，致使最終未能達目標高度；持續性試驗結果顯示，HRC 的殘留率最高，EOS 次之，而 EcoClean 較其他二者為差。

綜合而言，HRC 的持續性最佳，但仍有在質地較細的試體中無法達到目標灌注高度的問題。建議未來可針對基質的稀釋比例、灌注體積或灌注壓力的調整等面向，進行更深入之探討，藉以找尋最佳的灌注條件，來達到預期之灌注目標。

關鍵詞：現地生物整治、滲透灌漿、基質、含氯有機物、地下水污染

Abstract

In-situ bioremediation is a method which has been often used to treat the groundwater polluted by the chlorinated organic compounds. To inject the substrates into groundwater, the method by gravity flow is commonly used, so that the substrates or nutrients are injected and they will settle and diffuse freely.

To enhance microorganisms growth and degradation reaction, consequently, the pollutants can be decomposed. However, it is difficult to recognize whether the substrates are distributed

effectively and evenly in the areas to be treated.

Therefore, in this project, a method of permeation grouting which has been frequently used in geotechnical engineering to improve the soil was applied. Using this method, experiments are conducted to evaluate the index of the permeability and persistence of the substrates in the column-shaped specimen, and to estimate the suitability of different substrates in different soil conditions.

In this year, an experimental equipment for permeation grouting was established. Using this equipment, a method of low pressure permeation was applied to injected 3 different kinds of commercial products of substrates (namely, EOS, HRC and EcoClean) into the column-shaped specimens of the soils with different particle size distribution to observe the permeability and persistence of the substrates.

Test results are as follows. For the specimens of medium sand (D50=0.51mm), the targeted heights of permeation grouting was reached for the 3 kinds of substrates. As for the specimens of sand A (D50=0.45mm), sand B (D50=0.30mm) and fine sand (D50=0.23mm), only EcoClean could reach the targeted heights. Because of greater viscosity and higher concentration, HRC and EOS could not reach the targeted heights. The results of persistence showed that the retention rates of the substrates, in decreasing order, were HRC, EOS and EcoClean.

In general, HRC has the best persistence, however, for some specimens with finer soils, it can not reach the targeted heights of permeation grouting. It is suggested dilution ratios of the substrates, volumes and pressures of permeation grouting be studied and adjusted in the future to obtain the optimum permeation grouting condition to achieve the goal of permeation grouting.

Keywords : in-situ bioremediation, permeation grouting, substrate, chlorinated organic compound, groundwater contamination

二、緣由與目的

含氯有機溶劑常被廣泛應用於工業製程中，如工廠未能妥善處理製程產生之廢棄物或是廢水並任意棄置排放，將導致嚴重之土壤或地下水受

到含氯有機物污染。針對含氯有機物的污染問題，逐漸發展成熟的現地生物整治法(in-situ bioremediation)，經由基質及營養鹽添加的方式，促進現地微生物生長、加強生物降解反應並達到分解污染物的效果，進而達成整治的目的（張永宜，2007；簡華逸，2009；黃宇伶，2012）。

現地整治之成效優劣，需視其是否可均勻的分佈在欲進行整治的污染含水層之間而定。在粗顆粒的場址地質條件下，可以選擇基質滴粒徑較大之基質進行添加，即具有不錯的整治效果，但同樣的基質如果在土壤粒徑較小之地層，例如粉土質土壤，則可能就容易導致基質阻塞孔隙，造成傳輸效果不理想而影響整治成效。傳統上整治方法皆使用重力流之方式直接將基質注入水井之中，使其自然沈降並擴散。然而，此種方式較無法確認其基質是否能均勻的散佈於欲整治的範圍內，如此其整治成效可能無法達到預期之結果。

本研究透過大地工程中常使用之滲透灌漿技術進行基質注入成效之相關試驗，此種滲透灌漿技術於大地工程領域中已應用多年，在許多研究及實地案例中，均已證實其可達到使漿體均勻注入欲改善地層的範圍內，使欲改善地層的相關特性有明顯的提升(黃建霖等人,2007;范正成等人,2009)。

因此，本研究進行實驗室之砂柱試驗模擬，建置一套滲透灌注試驗設備，包含高速渦流攪拌機及氣壓式灌注設備，將基質注入於四種不同級配之砂柱試體，探討不同基質在砂柱試體中的灌注情形，接著以穩定水流流入砂柱試體，模擬基質在地下水流影響下在試體中的停留特性，以提出在不同土壤條件下之適用基質之建議。

三、材料與方法

本研究所使用試驗材料之部分，分為基質、試驗砂土，各材料之介紹與其相關試驗分述如下：

3-1 基質之基本特性

(1)EOS

EOS (Emulsified Oil Substrate) 產品的主成份包括：食品級大豆油、乳酸鹽、維他命及微量營養素等。其中乳酸鹽為微生物可立即分解之快速釋出型碳源；大豆油為微生物可長期利用之慢速釋出型碳源；維他命與微量營養素(礦物質等)的添加則是為能提供微生物最佳成長環境所需之物質。

根據 EOS Remediation, LLC 操作之建議，EOS 之稀釋比例皆以重量比 1:10 來配製，灌注量則為 1.5 倍孔隙體積。

(2)HRC

HRC(Hydrogen Release Compound) 為

Regenesis 公司之產品，屬於食品級之基質，主要成分有甘油及乳酸鹽類(Glycerol, Tripolylactate)。注入地下後，由乳酸鹽類物質發酵作用產生氫氣，作為電子提供者而驅動還原脫氯反應，使多氯有機物(如三氯乙烯)依序還原脫氯為低氯有機物(如二氯乙烯或氯乙烯)，最終降解為無害之乙烯等物質。根據 3-D Microemulsion(3DMe)之建議，HRC 以 1:10 比例加水稀釋。

(3)EcoClean

EcoClean 產品為日本 ECOCYCLE 公司所研發之產品，為現地厭氧生物復育之整治藥劑。該產品主要成分包括維生素、氨基酸及礦物質等能促進可分解含氯有機物之微生物快速繁殖、活化，進而去除污染物質。本研究參考業界使用 EcoClean 之經驗，將其以水稀釋成 5%後進行灌注。

表 1 各基質基本特性與稀釋比例

項目	比重	黏滯性 (20℃,centipoise)	稀釋 比例
EOS	0.96~1.00(g/ml)	370~380	1:10
HRC	1.3(g/ml)	190~200	1:10
EcoClean	NA	40~45	1:20

3-2 試驗砂之基本特性

為了探討不同地質條件下基質的適用情形，本研究使用之製作砂柱試體的砂料為渥太華標準砂 250 型(中砂)與 403 型(細砂)，403 型範圍介於中等砂與細砂之間，渥太華標準砂 250 型，粒徑介於粗砂與中等砂之間。本研究將選用此兩種砂土調配成 4 種不同重量比例：細砂、細砂：中砂=2：1(B 砂)、細砂：中砂=1：2(A 砂)、中砂，相關試驗砂物理特性如圖 1 與表 2 所示。

表 2 試驗砂

種類	比重	說明
中砂	2.66	粒徑介於粗砂與中等砂之間 ($D_{50}=0.55\text{mm}$)
細砂	2.65	粒徑介於 0.2 中等砂細砂之間 ($D_{50}=0.2\text{mm}$)
A 砂	2.65	為 250 型與 403 型依重量比例 2：1 均勻混合
B 砂	2.65	為 250 型與 403 型依重量比例 1：2 均勻混合

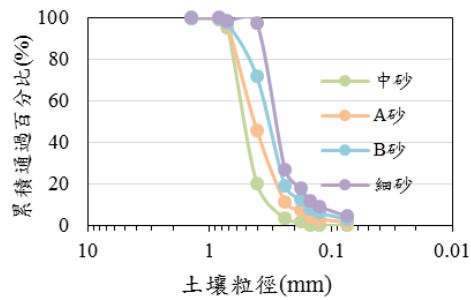


圖 1 土壤粒徑曲線

3-3 滲透灌注設備

本研究所使用之滲透灌注試驗設備參考黃建霖(2007)、范正成(2009)，建立一套適用於基質滲透灌注之試驗設備。此攪拌設備不同於傳統的拌合機(Paddle mixer)，拌合轉速約為 1780 rpm 具有強大剪切作用的渦流力可產生離心分離，使顆粒充分分散，以循環的攪拌路徑方式，使基質達到翻滾的現象。為了降低基質在灌注期間可能產生之稀離現象(Bleeding)，遂在漿料儲存桶中，配置一組轉速約 30r.p.m.的慢速攪拌設備於送漿過程中持續攪拌如圖 2 與表 3 所示，並且在設計上以循環式的攪拌路徑使基質得到充分的濕化與拌合。本研究之滲透灌注模擬試驗設備主要分作高速渦輪攪拌機、灌注系統與即時監測系統三大部分。

3-4 試體模型之製作

本研究所選用的砂柱試體模型為高度 100 cm、外徑 10 cm 之透明 PVC 管，於 PVC 管內放入試驗砂後，在砂土上下放入各 5 cm 之鐵製濾網與二層濾材。砂柱試體之孔隙率設定為 38%，並

參考施國琅(2008)等人之方法，利用乾式實降法製作砂柱試體。

表 3 滲透灌漿試驗設備名稱

設備編號	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
名稱	高速渦流攪拌機	電力控制系統	儲漿桶	慢速攪拌機	空壓機	PVC 模具
設備編號	(7)~(12)	(13)	(14)	(15)	(16)、(17)	
名稱	開關球閥	活動管夾	三角支架	量筒	管線	

3-5 試驗流程與步驟

為達前述本研究之目的，即針對 3 種不同基質於 4 種不同土壤條件下，進行 2 重複試驗，製作共計 24 支砂柱試體。製作完畢後，利用三通管路以 1.5psi 之水壓進行灌水飽和 2 小時。待試體飽和後以 2.5psi 由下方進行灌注，於灌注過程中以目視法觀測並紀錄上升之高度及時間，灌注完預設灌注量(1.5 倍孔隙體積)後即結束灌注動作。

基質溶液全數灌入之後，以低壓水流模擬地下水並從基質灌入口處持續流入。水流之壓力為固定 1.5psi，並於試體出口處收集出流液。各出流液之流量因為試驗砂粒徑而有所不同，中砂出流液之流量約為 11.3(ml/min)、A 砂為 8.9(ml/min)、B 砂為 4(ml/min)而細砂為 3.8(ml/min)，不同流量下出流液之基質濃度也有所不同，故後續須針對出流液進行水質分析，以評估基質之持續現象。

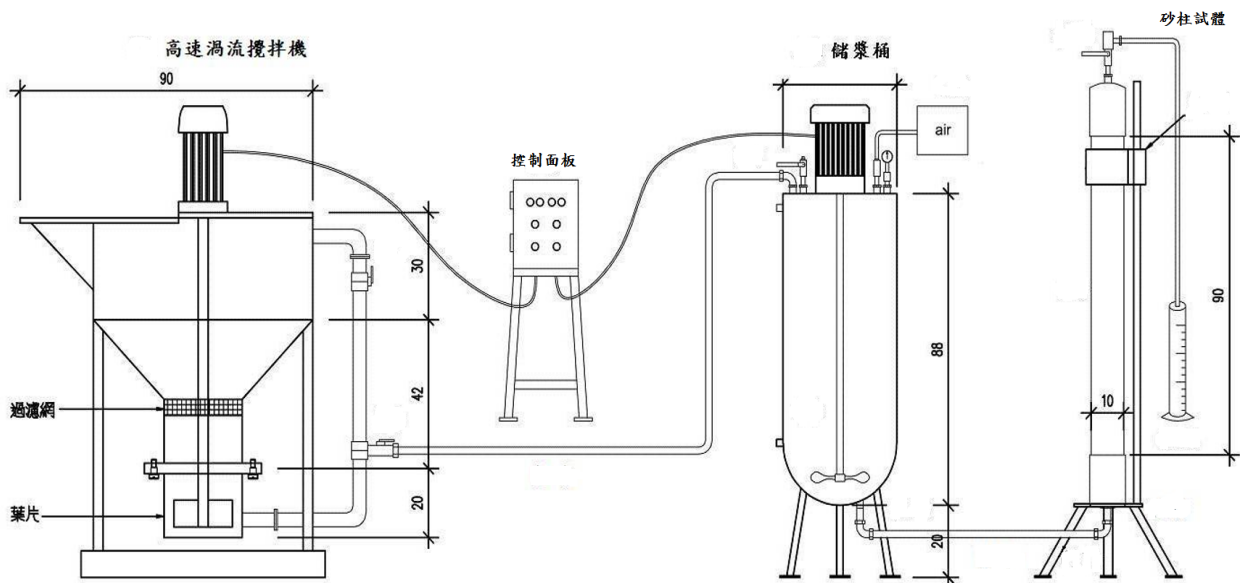


圖 2 試驗設計圖

3-6 效益評估

本研究於基質灌注試驗中，其成效評估包括兩部分，一為基質於砂柱試體中之擴散性；二則為基質於砂柱試體中之殘存濃度，探討其持續性。

在擴散性部分，採用目視法(Zebovitz et al., 1989、Ozgurel et al., 2005、施國琅，2008)，直接於透明 PVC 管外部進行觀測，在打開閥門的時候即按下碼錶開始計時，記錄時間內基質上升之高度與所對應之時間。

在持續性之評估方面，於基質灌注完成後，給予試體一微量之水頭，模擬地下水之流動。其後對各試體之出流液進行分析，並利用出流液之流量推估試體中基質之殘留率。水樣分析的部分，使用重量烘乾法以 105℃、24 小時進行烘烤(林明德，2010；Borden,2006)。

滲透灌注模擬試驗

內容說明

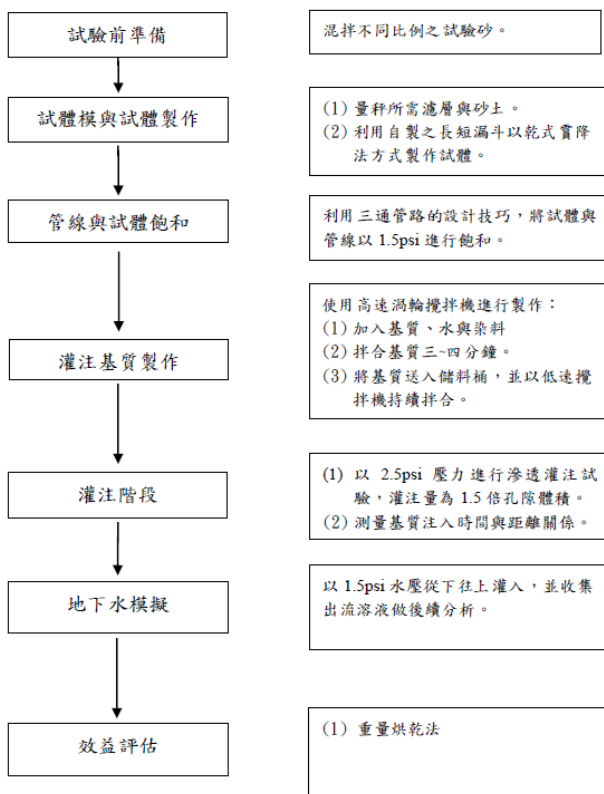


圖 3 試驗規劃流程圖

四、結果與討論

4-1 滲透性之試驗結果

基質於砂柱試體的滲透性試驗中，以固定 2.5psi 壓力將三種基質注入 4 種不同粒徑的砂柱試體中，並以目視法觀察基質上升的情形，紀錄上升的高度及所需的時間關係，並繪製如圖 4 所示。

實驗結果發現，基質會因為其特性的不同，而在各砂柱中有不同的滲透現象。由圖 4 可看出三種基質中，EcoClean 具有較佳的滲透能力，其

次為 HRC，而 EOS 居後。三種基質均能在中砂條件下達到目標灌注高度(90 公分)，EcoClean 約需 750 秒、HRC 則大約需要 800 秒，而 EOS 則需將近 1300 秒才達到灌注高度。

砂柱試體為 A 砂的條件下，僅 EcoClean 達到目標灌注高度，其餘兩種基質在 1.5 倍孔隙體積全數灌注後仍未達目標灌注高度；EcoClean 約需 1000 秒方可達到目標灌注高度，而 HRC 全數體積灌入則約需 1400 秒，其灌注高度為 87 公分，EOS 在灌注後 1600 秒後達到高度 86 公分處。

砂柱試體為 B 砂的試驗中，僅 EcoClean 能達到目標灌注高度，其時間約為 1200 秒，而 HRC 與 EOS 在此類砂柱試體粒徑分佈條件下，其中 HRC 灌入全數體積約需 3000 秒，其灌注高度可上升至 83 公分，而 EOS 則需要 3600 秒才能灌入全數體積且可上升至約 84 公分的高度。

砂柱試體為細砂的試驗中亦僅 EcoClean 能達到目標灌注高度，其灌注時間大約需要 1700 秒；而 HRC 在全數基質灌入後，其灌注高度約為 73 公分，灌注時間約為 3500 秒；EOS 灌注高度僅達到約 60 公分，而基質全數灌入的時間也長達 4800 秒。顯示 EOS 在細砂的砂柱試體中的滲透性差。

4-2 滲透性試驗之綜合討論

由上述結果可觀察到，三種基質於中砂的砂柱試體有較佳的滲透擴散情形，而於細砂的砂柱試體中滲透性相對最差，推測可能原因為中砂試體之粒徑較大其孔隙也相對較大，較容易使基質顆粒滲透而不易受到阻塞；而細砂試體之粒徑較小，相對孔隙也較小，較容易使基質顆粒無法有效滲透而造成阻塞。

此外，從三種基質的灌注結果可以觀察到，EcoClean 於四種砂柱試體皆能達到目標灌注高度，且灌注時間也較另外二種基質快速，顯示其滲透能力最佳，這樣的結果與 EcoClean 的基質原液之黏滯性最低與所採用之稀釋比例較高(EOS:1:10；HRC:1:10；EcoClean:1:20)相符。

然而 HRC 與 EOS 僅能於中砂之砂柱試體效灌注至目標高度，而在 A 砂、B 砂及細砂的情形下，HRC 與 EOS 則未能達到欲灌注目標高度。在 A 砂、B 砂中，可以觀察到灌注速度的趨勢並無下降，推測增加灌注體積應可達到灌注目標。而在細砂情形下，可觀察到在灌注後期基質上升高度幾乎不變，在未來若要改善此一情形，應考慮在劈裂壓力之下增加灌注壓力或是灌注體積。

再者，HRC 與 EOS 基質於灌注過程中均可明顯發現砂柱試體底部的顏色較深，越往砂柱試體頂端其顏色相對較淺，推測此現象可能為基質在砂柱的傳輸過程中，基質顆粒因為過濾的現象(Filtration) 較大部分會在底部被砂土所滯留，遂產生顏色上的差異。而 EcoClean 基質於灌注過程

中並無發現上述顏色差異的現象，推論其原因可能為其基質稀釋比例較高與黏滯性較低，遂無明顯過濾現象產生阻塞狀況。

4-3 持續性試驗之結果

為探求於不同土壤條件下各基質之持續時間，本研究將欲灌注基質(4029 毫升)全數灌注後，利用三向通路將基質灌入閥關閉，緊接著開啟模擬的水流閥件，模擬水流水壓 1.5psi 持續地從基質注入入口處進入，水流進入後會將砂柱試體內基質帶出，收集該溶液並紀錄收集之時間，利用重量烘乾法來評估出流液之基質含量，當基質含量甚低且達到平衡時即結束試驗。評估方法將依據出流液中基質之含量推估試體中殘留量，茲將各試驗結果詳述如下。

本研究採取出流液後，利用烘乾的方法求得不同時間點出流液之基質濃度，並透過流量推估試體中基質之殘留率，如圖 5 所示。

由圖 5 可觀察，整體而言不論是中砂、A 砂、B 砂或是細砂，三種基質殘餘量的順序依序為 HRC、EOS、EcoClean。EcoClean 不論在何種級配的砂柱條件下，在地下水水流流入 2000 分鐘後幾乎被帶走。EOS 方面，在中砂及 A 砂條件長時間的水流影響下，砂柱內基質的殘留率在達到約 40%後幾乎不再變化，而在 B 砂砂柱試體中，殘留率較高為 60%，在細砂級配中殘留率更高達 65%。而 HRC 在中砂試體與 A 砂試體中殘留情形大致相同，殘留率停留在約 56%幾乎不再變化，而在 B 砂試體與細砂試體中殘留率更超過 70%。

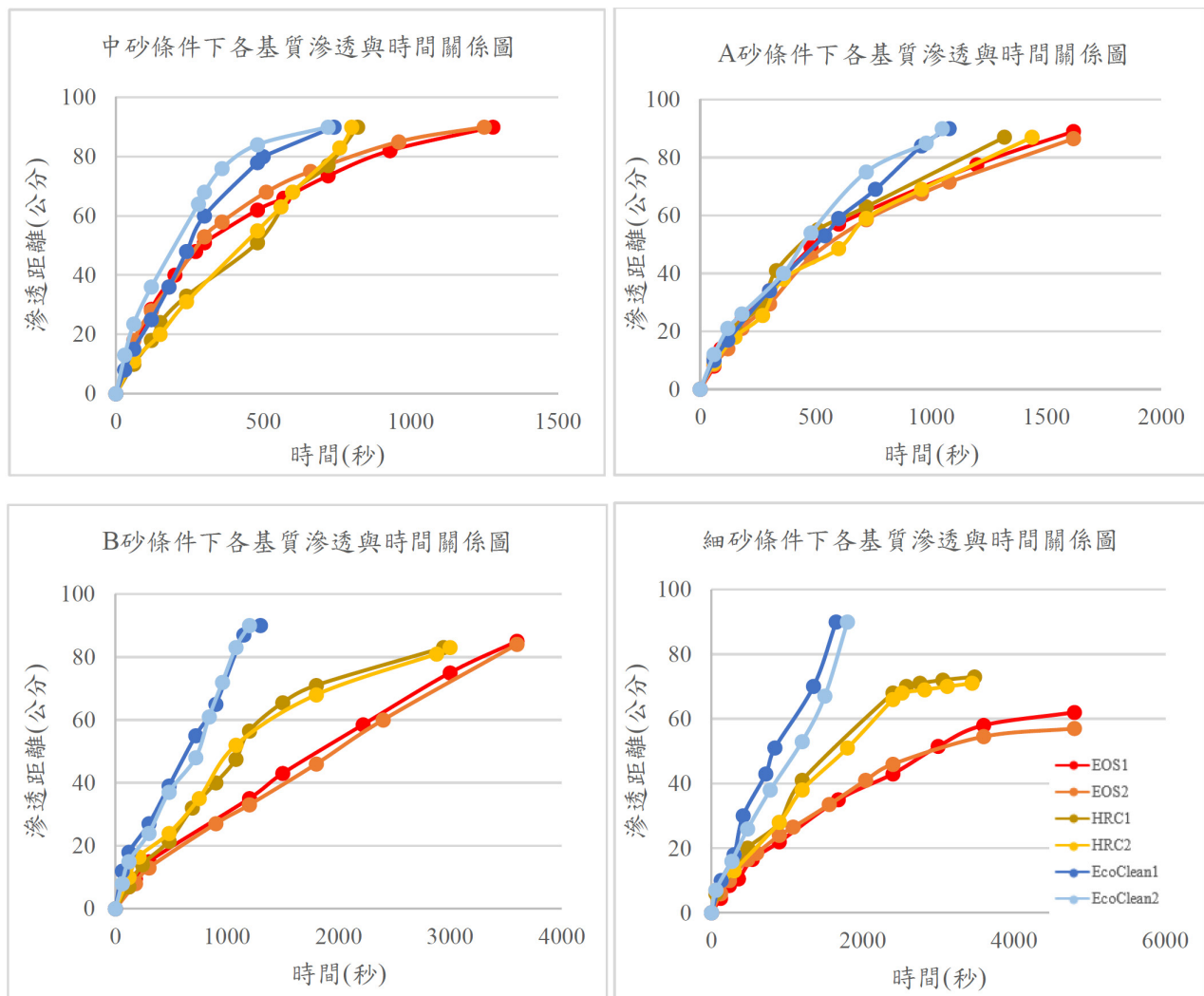


圖 4 滲透距離與時間變化圖

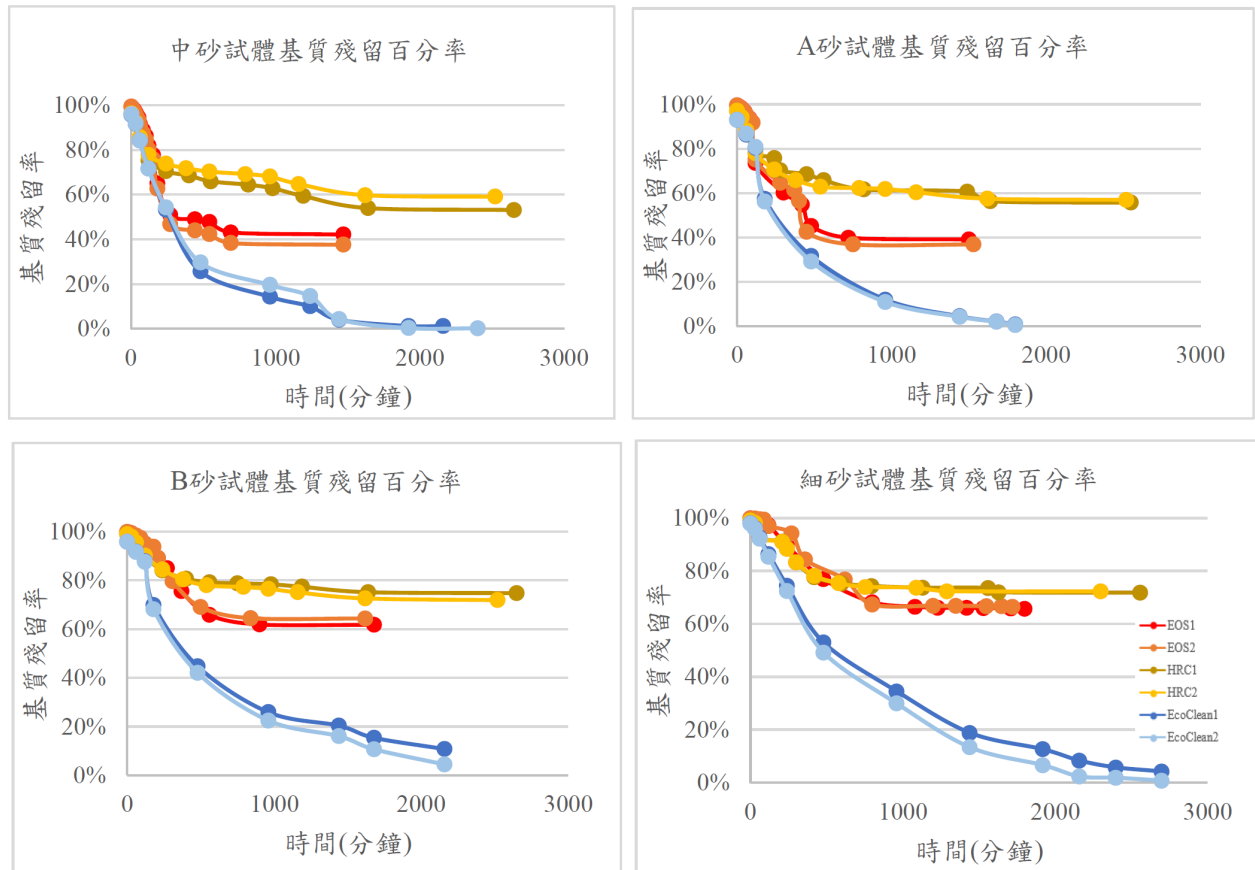


圖 5 各試驗砂柱試體中基質殘留率與時間變化圖

五、結論

5.1 在相同灌注條件下，EcoClean 之擴散性最佳，其次為 HRC，以 EOS 居後

以相同灌注壓力(2.5psi)灌注相同的基質，在中砂條件下三種基質皆可達到預期灌注高度；A 砂、B 砂與細砂試體中，除了 EcoClean 可達到預期灌注高度之外，其餘兩種基質在全數灌注後仍未達到預期高度，尤其在細砂砂柱試體中 HRC 灌注高度約 73 公分，而 EOS 灌注高度也僅有約 60 公分。

5.2 模擬地下水流之情形下，HRC 殘留率最高，其次為 EOS，以 EcoClean 居後

在模擬地下水流之情形下，三種基質中以 HRC 殘留率最高，在細砂中可殘留約 70%，而在中砂、A 砂中也有近 60% 的殘留率。EOS 殘留現象較不如 HRC，在細砂中殘留率為 65% 左右，中砂、A 砂中也有約 40% 的殘留率。EcoClean 相較於其他二種基質殘留現象較差，在試驗的四種砂柱中，其殘留率遠低於其他兩者基質。

六、建議

本研究之試驗結果顯示，HRC 在不同質地的砂柱試體中，其持續性的表現為三種基質中之最佳者。然而，其在質地較細的試體仍有無法達到目標灌注高度的問題。建議未來可持續針對基質的稀釋比例、調整灌注體積，亦或在砂柱試體劈裂壓力之下，進行灌注壓力調整等不同的面向，進行更深入之探討，藉以找尋最佳的灌注條件，來達到預期之灌注目標。

七、參考文獻

- [1]. Akada, Toyama, "Bioremediation Product Series".
- [2]. Anna Willet, Birnstingl and Stephen S, "A COMPREHENSIVE PERFORMANCE ANALYSIS OF HYDROGEN RELEASE COMPOUND".
- [3]. EcoCycle Corporation, Japan, "Field Experience in Bioremediation of Soil and Groundwater Contaminated with Chlorinated solvents and Hexavalent Chromium in Japan".

- [4]. Magg, E. (1938), "Ueber die Verfestigung und Dichtung des Bangrundes (injektionen)", Course on soil mech., Zurich Tech. School.
- [5]. Ozgurel, H. G., and C. Vipulanandan. (2005), "Effect of Grain Size and Distribution on Permeability and Mechanical Behavior of Acrylamide Grouted Sand", Journal of Geotechnical And Geoenvironmental Engineering ASCE, Vol.131, No.12, pp.1457-146
- [6]. R.S Ladd(1978), "Preparing test specimen using undercompaction", Geotechnical Testing Journal, 1(1), pp.16-26.
- [7]. Regenes, "3-D MICROEMULSION FACTORY EMULSIFIED".
- [8]. Regenes, "Hydrogen Release Compound INSTALLATION INSTRUCTIONS"
- [9]. Dynamic properties of soils and gravels from laboratory tests : K. Ishihara, in: "Soil dynamics and geotechnical earthquake"engineering. Proc. seminar, Lisboa, 1992, ed P. Seco e Pinto, (Balkema), 1993, pp 1-17
- [10]. Kapo M. Coulibaly¹; Cameron M. Long²; and Robert C. Borden, P.E.(2006), "Transport of Edible Oil Emulsions in Clayey Sands:One-Dimensional Column Results and Model Development".
- [11]. Robert C. Borden and Kapo M. Coulibaly, "GUIDELINES FOR EFFECTIVE DISTRIBUTION OF EMULSIFIED EDIBLE OILS".
- [12]. 張書奇，江蓬鈺，2014，「以奈米乳化液與奈米氧化鐵作為河川底泥污染整治助劑之研究：由實驗室到模場試驗」。
- [13]. 林靜齡，林明德，2010，「乳化奈米零價鐵於地下水之傳輸性評估」。碩士論文，國立中興大學環境工程研究所。
- [14]. 范正成、黃建霖、施國琅、黃聖修、莊偉成，2008，「超微粒水泥漿體滲透灌與注量之研超微粒水泥漿體滲透灌與注量之研究」，九十七年度農業工程研討會，台北市。
- [15]. 范正成、黃建霖、莊偉成、連琮勛2009，「超微粒水泥漿體滲透灌對砂柱試力傳導度之影響」，九十八年度農業工程研討會，台中市。
- [16]. 張永宜，楊金鐘，2007，「乳化奈米級零價鐵處理水溶液中之三氯乙烯」，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所。
- [17]. 黃建霖、范正成、楊文仁，2007，「超微細水泥灌漿材料於砂性粉土層之應用」，地工技術，第111期 71-82 頁。
- [18]. 黃宇伶，高志明，2012，「以長效型基質處理受三氯乙烯污染之地下水」，碩士論文，國立中山大學環境工程研究所。
- [19]. 簡華逸，高志明，2009，「應用現地生物整治技術處理受三氯乙烯污染之地下水」，博士論文，國立中山大學環境工程研究所。
- [20]. 于洋、劉召安，2011，「一種礦用智能乳化液控制系統」。

植生復育重金屬污染土壤及其生命週期評估

Vegetation restoration of heavy metal contaminated soil and Life Cycle Assessment

國立臺灣大學生物能源研究中心 柯淳涵

一、中文摘要

植生復育(Phytoremediation)是利用植物來移除污染物的技術。植生復育定義為使用高等植物經由吸收、分解、傳輸或累積方式移除環境中的污染物或是使之轉化成無害物質，可以應用存在於固體物質(土壤)、溶液物質(水)及空氣中的有機或無機污染物。然而植生復育所帶來的環境衝擊是否較傳統整治工法帶來的危害較輕，這是值得被探討的。本研究發現植生復育法在實行時對於現地場址的生態破壞程度較低，為一永續性的污染整治方式，但在考慮到場址重金屬污染濃度，較嚴重污染的土壤將影響到植生復育植物的生長及未來的富集量，因此使用傳統排土客土工法將對環境衝擊較低，然而若污染濃度較低，使用植生復育工法所造成的環境衝擊則較低，因此若單純使用植生復育法整治並不一定對環境來的友善，但是若將收穫後之生物量再進一步作為能源使用，植生復育整治技術對於環境造成的衝擊會有所下降，所獲得的環境友善都是正向的，因此，為提升環境品質，維護環境資源，追求永續發展，植生復育法搭配生質物再利用仍是一具有潛力的整治技術。

關鍵詞：植生復育、生命週期、排土客土

Abstract

Phytoremediation technology is the use of plants to remove contaminants. Vegetation Restoration is defined as the use of higher plants via absorption, decomposition, transmission or cumulative way to remove pollutants from the environment, or to convert it into a harmless substance that can be applied in the presence of solids (soil), solution substance (water) and air organic or inorganic contaminants. But whether Vegetation Restoration brought environmental impact than traditional methods remediation work less harm, it is worth to be explored. The study found Vegetation Restoration Act in applying for a lesser degree of ecological damage to the site now for a sustainable way of remediation, but in consideration of the concentration of heavy metal pollution site presence, the more heavily contaminated soil will affect the plant raw Growth and enrichment of future repopulation of plants, the

use of conventional passenger geotextile Dumping Act would lower environmental impact, but if contamination is low, the environmental impact of the use of Vegetation Restoration work method caused the low, so if simply use the Vegetation Restoration Act regulation is not necessarily friendly to the environment, but after the harvest biomass If further as energy use, Vegetation Restoration remediation technology to impact the environment will decline, obtained by environmentally friendly are positive, therefore, to improve environmental quality, safeguard environmental resources, the pursuit of sustainable development, with the Vegetation Restoration Act was re-utilization of biomass is still a potential remediation technologies.

Keywords: Phytoremediation; Life Cycle Assessment; Excavation and off-site disposal

二、緣由與目的

全球工業化的活動，像是採礦、重金屬的熔煉、電鍍、廢氣的排放、能源和石油開採、殺蟲劑及肥料的使用、公共廢棄物的產生，導致大量可能有毒的化合物釋出到生物圈，這些有毒物質包含微量金屬，如：鎘、汞、鉛、砷、鋅及鎳，這些金屬也被稱為重金屬，這些金屬常是造成土壤污染的原因。土壤污染的問題廣泛分布在台灣，台灣本島大約有超過 500 處場址可能因當地的污染源而被污染，有大約 120 公頃的土地需要整治及復育。因為重金屬對人類的致癌性及對動物造成的突變影響，土壤的重金屬污染（如：砷、鎘、鉻、銅、鉛、鋅）是引起輿論關心人類健康及生態系的主要環境問題之一。

台灣地區地狹人稠，由於近年來工商業發達，產業發展快速，且區域規劃未完善，農業與工業用地並無明顯區分，常使工業廢水直接排入灌溉渠道，再經由灌溉取水導致土壤受到濃染，或經由不肖業者任意傾倒不當棄置、掩埋事業廢棄物，使得土壤因外界物質介入而改變原來品質，間接影響生活環境與危害人體健康。重金屬，是被認為環境中污染的主要來源之一，因為重金屬對生態有重要的影響 (Sastre *et al.*, 2002)。工業污染物質經由自然與人為的傳播途徑，以廢水、廢棄物、廢氣（如：酸雨、落塵）等型式進入土壤系統，直

接、間接地影響土壤生態平衡及人體健康。土壤污染物質主要有兩種，一為有機物質，另一為無機物質，前者或可經由微生物、化學作用分解消失，而後者在土壤中則不易分解，呈持續性長久殘留，重金屬污染則是最好的例子，一旦重金屬介入土壤中，將持續維持其污染性。

植生復育 (Phytoremediation) 是利用植物來移除污染物的技術 (Salt *et al.*, 1998)。植生復育定義為使用綠色高等植物經由吸收、分解、傳輸或累積方式移除環境中的污染物或是使之轉化成無害物質，可以應用存在於固體物質 (土壤)、溶液物質 (水) 及空氣中的有機或無機污染物。其實使用植物移除土壤污染物的基本概念是非常舊的且無法追溯其來源，然而隨著一系列結合各學科的研究，有許多引人注意的發現，使得此概念得以發展成新穎的技術 (McGrath, 2002)。

近年來廢棄工廠及營運中工廠相繼爆發土壤污染事件，其中不少化學工廠、電子工廠及塑膠工廠等，因不當使用含重金屬化合物，造成土壤受重金屬污染，導致附近環境品質遭受影響，為此環保署乃積極要求土地所有權人或管理人進行土壤污染改善作業，以期該地下環境回復其原有功能。本研究為瞭解常用於重金屬污染場址之現地整治技術，及植生復育技術，於場址整治期間對環境的衝擊，乃依據案例場址的模場試驗成果及相關文獻，推估各技術所需之物質及能耗，並利用生命週期評估軟體 SimaPro 8.0 版中的 IMPACT 2002+ 衝擊模式，進行整治場址中間點 (Midpoint) 及終點 (Endpoint) 環境衝擊評估，評估的範疇以各技術單獨進行整治期間所需之物質及能耗，功能單位則以去除重金屬濃度至農地污染管制標準以下作為基礎。

三、材料與方法

3-1 案例研究地點

本研究以兩處重金屬污染場址之資料為例，就傳統土壤整治的排土客土處理與植生復育探討其施工過程對環境衝擊之影響。

南海製革廠於 2007 年 9 月 26 日經台北縣環保局公告為土壤污染控制場址，過去在以牛皮加工製成品革時，可能產生之污染物質包括皮革毛皮製品製造業在鞣製過程中排放出高濃度鉻鹽、油脂及色度廢水，製程廢水經廢水處理沉澱濃縮脫水後產出皮革污泥等使得土壤遭鉻、銅及鎳污染，其污染深度約 1.2-3.0 公尺，污染土方約為 2400 立方米，總重金屬污染濃度約為 465.1 mg/kg。

台中市農地於 2011 年 10 月 12 日進行重金屬污染控制場址改善處理，其調查結果發現台中市轄區內共有大里區大突寮段、中興段、詹厝園段、仁美段、烏日區同安厝段、后里區后里段、潭子區大埔厝段大埔厝小段、大埔厝段牛埔子小段、

神岡區三角子段、前寮段等 124 筆地號，其土壤重金屬超過食用作物農地土壤污染管制標準，主要污染物為鋅、鎳、銅及鉻等重金屬，因污染土地筆數多且重金屬濃度差異大故本研究從中挑選適當之地段詹厝園及中興段進行環境衝擊推估。

3-2 系統範圍界定

(1) 現地排土客土

現地排土客土為台灣常見之重金屬處理工程技術法，其作法是將污染土壤移除再覆蓋其他地區的乾淨土壤，是最快速且最節省的處理方法，但仍須考慮污染土壤要運往何處及其產生之另一個二次污染之問題。

本研究調查之污染現地排土客土是採用開挖離場處理方式進行土壤重金屬污染整治，首先，污染地先以挖土機對污染土方進行挖掘，污染土方再以傾卸式卡車外運離場，其中，在南海製革方面，污染土方將送至磚窯廠進行處理，但處理過程並不列入計算，在台中農地方面，其污染土方將送至金碩實業股份有限公司及立勝環工有限公司。客土回填作業方面，其過程包含客土來源地的土方挖掘作業，並透過傾卸式卡車將乾淨的客土運至污染場址，其中，在南海製革方面，客土來源為國際土石方資源有限公司，在台中農地方面，客土來源為麥寮鄉西濱大橋下，最後再以挖土機及鏟土機進行回填作業。

(2) 現地植生復育

植生復育法是透過植物吸收、累積重金屬特性處理受污染場址，植物由根部吸收土壤中重金屬，將污染物傳輸至植體各部位累積，經過一段時間吸收後，再將植體移除處理，可達環境生態資源永續利用，本研究植生復育階段主要是以狼尾草及台灣藜種植之田間工作為主，其中台灣藜為主持人先前之研究具有相當高的重金屬富集作物之一，因此可以狼尾草富集量低做一比較。盤查內容包含種植期間所需之整地、種植、施肥、除草及採收。首先，植栽種植前須用耕耘機進行整地，耕犁一至二次才可進行種植。雙芽苗經培植 3 個月後，在土壤溼潤時種植於土壤，並將土壤壓實，種植行距約 80-120 公分。在植栽生長過程中可施台肥 1 號，利於植栽成長，提高其存活率與生長速度。草苗種植後半個月即可能有其他雜草生長，雜草生長將對作物所需之養分、生存空間造成競爭與排擠，因此需經常巡視農田，一方面可觀察作物生長情形，另一方面則可將田間之雜草拔除。狼尾草為多年生草本植物每年可採收 4 次，而台灣藜為一年生草本植物每年可採收 3 次，目前多以機械收割為主。收割後之生質物將利用運具送至附近的焚化爐進行燃燒發電，其中，南海製革場址之生質物將送往樹林焚化爐，而台

中農地場址將送往台中市垃圾焚化爐進行再利用。

3-3 盤查分析

(1) 現地排土客土階段

現地排土客土法主要是將污染土方移除後再覆蓋乾淨土方，本研究污染場址為南海製革及台中農地，其污染面積、排土量、客土量以及其運輸距離資料如下表 1。

表 1 現地排土客土盤查資料

污染樣區	南海製革	台中農地
污染面積 (m ²)	960	5678
污染濃度 (mg/kg)	1130	536 ^a /448.8 ^b /414.6 ^c
整治後濃度 (mg/kg)	57.32	41.94 ^a /25.42 ^b /53.64 ^c
排土量 (m ³)	2400	1190.83
排土運輸距離 (km)	179	111 ^d /33.3 ^e /32.9 ^f
客土量 (m ³)	3690	1225.1
客土運輸距離 (km)	17.8	73.6 ^g /73 ^h
整治工期 (天)	24	49

a：為 Cr 之重金屬濃度

b：為 Cu 之重金屬濃度

c：為 Ni 之重金屬濃度

d：詹厝園至金碩實業股份有限公司之距離。

e：中興段至金碩實業股份有限公司之距離。

f：詹厝園至立勝環工有限公司之距離。

g：麥寮鄉西濱大橋至污染場址中興段之距離。

h：麥寮鄉西濱大橋至污染場址詹厝園段之距離。

(2) 植生復育種植階段

狼尾草及台灣藜擁有生長快速、生長條件不太挑剔，即使貧瘠土地也種得出來等粗放特性，因此種植方法簡單、管理非常方便。本研究主要以實際田野栽植種植資料與 SimaPro 8.0 內建資料庫之相關盤查資料作為植生復育技術處理污染場址（面積分別為 960 及 5678 m²）之評估使用。植生復育種植階段之盤查分析包含農業機械油耗之能源投入、肥料使用、收穫量的計算及植株重金屬轉換係數，資料統計如表 2 所示。在能源投入方面，台灣藜及狼尾草種植之能源投入主要是來自農業機械的燃油消耗，目前國內鮮少有針對農業機械進行油耗統計，依據謝華偉(2004)針對國內主要汽油農業機械的研究發現，整地所使用之中耕機，其油耗約為 1.565(公升/小時)，以每年每公頃整地時間為 0.92 小時為依據，狼尾草與台灣藜種植區整地一年之汽油消耗為 1.44 公升；農委會針對南榮牌 NR-201 型狼尾草收穫機進行農機性能測定，其油耗為 1,109(公斤牧草/公升柴油)，以每年每公頃狼尾草產量至少為 39824 公斤

計算，每年每公頃之油耗為 35.91 公升，另外，以狼尾草收穫機對台灣藜進行收割作業，依台灣藜每年之產量為 9216 公斤計算，其每年每公頃之油耗為 8.31 公升。在肥料投入方面，狼尾草及台灣藜肥料中主要含有氮、磷、鉀三要素，在種植時須予以均衡且足夠的肥料才能得到良好的生長，經本研究統計，其肥料（氮：磷：鉀）每年每公頃施用量分別為 12：3：6kg。而在收穫量及轉換係數方面，台灣藜及狼尾草單次種植之收穫量分別為 307.2 及 995.59 g/m²，而轉換係數分別為 7.6 及 0.309，上述統計資料如表 2 所示。收割完成之生質物將送往焚化爐作為發電之原料，其中南海製革場址到樹林焚化爐之距離為 8.4 km，台中農地場址中興段及詹厝園段到台中市垃圾焚化爐之距離分別為 16.5 及 16 km。在能源產出部分，依據曹宏儒（2009）針對狼尾草在垃圾焚化廠發展生質電能之研究發現，狼尾草其每公斤料源之發電量為 0.099 度，而台灣藜因蒐集資料不易，故本研究同樣以每公斤料源之發電量為 0.099 度作為計算，另外，因焚化廠具有廠內用電之需求，因此以平均售電率 62.3%來計算排除廠內用電，以得到實際可利用之發電量。

表 2 植生復育所需機具及肥料及生物量盤查

項目	Chenopods	Napier grass
收穫機油耗(L)	8.31	35.91
氮肥 (kg/ha,yr)	12	12
磷肥 (kg/ha,yr)	3	3
鉀肥 (kg/ha,yr)	6	6
生物量 (g/m ²)	307.20	995.59
生物量 (g/m ² , yr)	921.59	3982.36
富集係數 (BCF)	7.6	0.309

(3) 功能單位

在評估污染場址之環境衝擊時，因不同重金屬污染整治技術使用之能源或資源多有所不同，所以須訂定功能單位作為其比較的基準，以利比較不同技術的差異。因此，本研究以污染場址 1 平方公尺為功能單位。

四、結果與討論

4-1 排土客土法一次工期與植生復育法 1 年收穫整治之比較

圖 1 為南海製革污染場址各整治工法之整體環境衝擊指數比較，其結果是將各損害類別標準化後乘上權重，再加總的單一環境衝擊指標。從表可以發現在四個環境衝擊類別下，排土客土法的衝擊指數皆為最高，從圖 1 更可以清楚的看到排土客土法及植生復育法之差異，其主要原因為排土客土法需要大量的運輸土方，而在運輸土方時卡車需要燃燒大量的柴油，大量的石化燃料燃

燒後會排放許多對環境有害之物質，而植生復育工法其施肥及收穫機之使用所造成的環境衝擊並不高，也因此使得兩者具有很大的差異。另外，在植生復育方面，以台灣藜作為植生復育萃取植物時之環境衝擊較使用狼尾草時來的低，其原因主要係台灣藜每單位收穫量較低，因此在使用收穫機時的耗油量較少，故對環境造成的衝擊較低。最後，再將所有環境衝擊指數疊加後可得到圖 1，由圖 1 可以發現排土客土法在人體健康方面具有較大傷害，且總環境衝擊指數也遠高於植生復育法，因此由上述可以得知植生復育在執行一年的整治技術下，其相較於排土客土法而言對環境是較友善的。

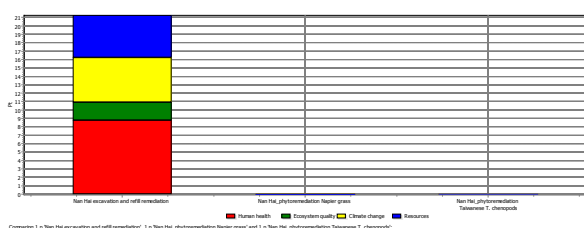


圖 1 南海製革污染場排土客土及植生復育環境衝擊累計指數 (以一次工期與植生復育法 1 年收穫整治估算)

另外，在台中農地污染場址以相同技術進行整治時，其整體環境衝擊指數比較結果如圖 2 所示。從表可以發現，結果與南海製革有相同的趨勢，排土客土法之環境衝擊仍舊是最高的，從圖 2 可以更清楚看到，排土客土法與植生復育法其差異是相當大的，最後，同樣將所有環境衝擊指數疊加後可得到圖 2，從圖可以得知在不同污染實行排土客土法同樣具有較高的總環境衝擊指數，因此植生復育在執行一年的整治技術下，其相較於排土客土法而言對環境是較為友善的。

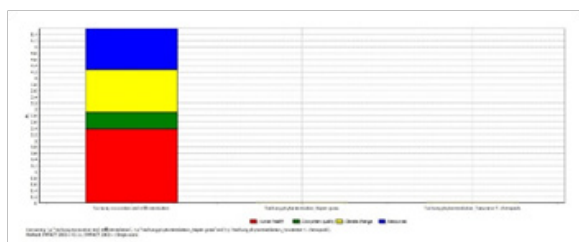


圖 2 台中農地污染場排土客土及植生復育環境衝擊累計指數 (以一次工期與植生復育法 1 年收穫整治估算)

4-2 排土客土法一次工期與植生復育法 1 年收穫整治之比較-以每單位面積 (m^2) 移除 1g 重金屬

圖 3 為南海製革污染場址每單位面積移除 1g 重金屬所造成之整體環境衝擊指數。圖之結果是將每平方公尺之衝擊指數除以實際移除的重金屬總量而得。從圖中可以發現，以狼尾草作為植生

復育萃取植物時之整體環境衝擊指數在各個衝擊類別項目較台灣藜高，其主要原因係狼尾草在重金屬污染濃度 1130 mg/kg 時，轉換係數(TF)為 0.309，儘管狼尾草在每年可得之收穫量 ($3982.36 g/m^2$) 較多，但植株所能移除之重金屬總量偏低，因此雖然於同一場址實行同樣種植方式，但所能移除之重金屬總量並不高，導致每單位面積下為了移除 1g 重金屬時所消耗的資源較多，因而造成其環境衝擊指數偏高。而台灣藜每年收穫量雖然較低 ($921.59 g/m^2$)，但其具有較高之 TF(7.6)，使得重金屬移除總量較多，因此每單位面積移除 1g 重金屬所造成之環境衝擊其他兩者低。

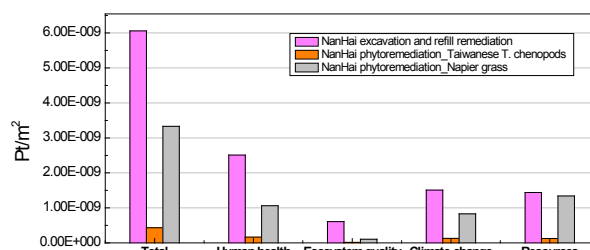


圖 3 南海製革污染場排土客土及植生復育四大環境衝擊指數 (以每單位面積 m^2 移除 1g 重金屬)

但在台中農地污染場址時卻有不同的差異，圖 4 為台中農地污染場址每平方公尺移除 1g 重金屬所造成之整體環境衝擊指數。從圖中可以發現，以狼尾草做植生復育法整治時，在氣候變遷及資源的環境衝擊指數較排土客土法高，經累加後總環境衝擊損害較排土客土法大，其主要原因係狼尾草之重金屬移除能力較差，又上述所提到兩場址單位面積下排土量高低所造成之環境衝擊量大小具有差異，故導致以狼尾草作為植生復育萃取植物時，單位面積移除 1g 重金屬所造成的環境衝擊反而較排土客土法高，使得以狼尾草作為進行植生復育整治時，其環境衝擊反而較排土客土法高，影響了植生復育法在污染場址整治時的適用性，但在以台灣藜作為萃取植物時，由於其具有較高的重金屬移除能力，所造成的環境衝擊並不高。

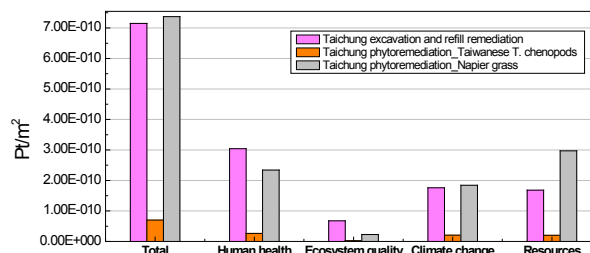


圖 4 台中農地污染場排土客土及植生復育四大環境衝擊指數 (以每單位面積 m^2 移除 1g 重金屬)

4-3 排土客土法與植生復育法之比較-以移除相同重金屬總含量

圖 5 為南海製革污染場址排土客土法與植生復育法移除相同重金屬總量時所造成之整體環境衝擊指數。從圖中可以發現，植生復育法其環境衝擊反而較排土客土法高，其主要原因為為植生復育法為了達到與排土客土法移除相同重金屬總量時，需要較長的整治時間，因此對於環境的衝擊影響會隨時間累積，而以狼尾草作為植生復育萃取植物時，因其重金屬移除能力較低，造成環境衝擊為最高，故植生復育法為達到移除相同的重金屬總量時，反而不利於降低環境衝擊。

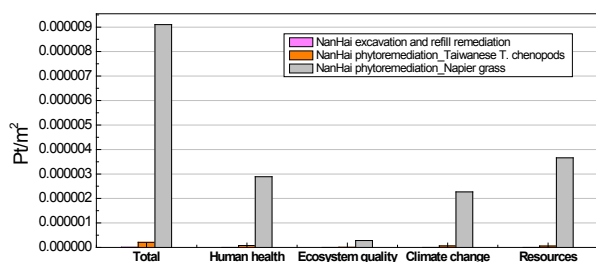


圖 5 南海製革污染場排土客土及植生復育四大環境衝擊指數(以移除相同重金屬總含量計算)

另外，在台中農地污染場址也可以發現相同的結果，圖 6 為台中農地污染場址排土客土法與植生復育法移除相同重金屬總量時所造成之整體環境衝擊指數。由圖中可以發現，植生復育法在總環境衝擊指數皆高於排土客土法，其主要原因如上述所提到植生復育法需要較長的整治時間，因此對於環境的衝擊影響會隨時間累積，故植生復育法若想要能有所替代傳統排土客土法，應需要將所收穫之生物量，做進一步的利用。

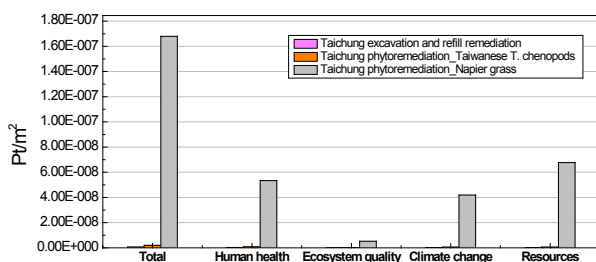


圖 6 台中農地污染場排土客土及植生復育四大環境衝擊指數(以移除相同重金屬總含量計算)

4-4 排土客土法一次工期與植生復育法 1 年收穫整治之比較-以每單位面積 (m^2) 移除 1 g 重金屬 (生物量回收再利用)

圖 7 為收穫量作為發電再利用時，南海製革污染場址每平方公尺移除 1 g 重金屬所造成之整體環境衝擊指數。由圖中可以發現，將收穫之生質物進行再利用時，植生復育法對於環境的衝擊會降低許多，甚至對於環境是有益的，其主要原因係當生質物作為發電利用時，所產生之電力可

以取代部分的化石能源發電，因此降低了化石能源的需求，也減少原本化石能源所造成的高環境衝擊，使得植生復育整治在實行時，其生質物之利用對於環境是具有正面效益的。

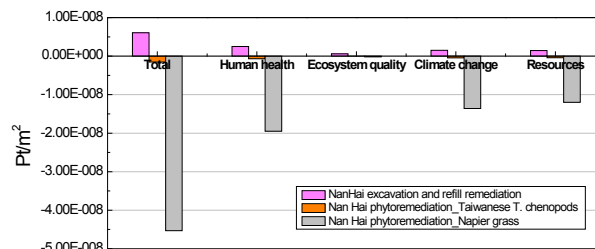


圖 7 南海製革污染場排土客土及植生復育再利用四大環境衝擊指數(以一次工期與植生復育法 1 年收穫整治估算)

圖 8 為收穫量作為發電再利用時，台中農地污染場址每平方公尺移除 1 g 重金屬所造成之整體環境衝擊指數。由圖中可以發現，同樣在台中農地污染場址進行生質物再利用時，植生復育法對於環境衝擊較低，其主要原因如上述提到以生質物發電取代部分的化石能源發電時，對於環境具有正面的效益。另外，狼尾草每年可收穫之生質物為 3982.36 g/m^2 ，其較台灣藜每年之收穫量 (921.59 g/m^2) 高，因此在作為發電利用時，狼尾草具有較多的生質物原料進行發電，因此所生產之發電量較高而取代較多的化石能源發電，故狼尾草在作為利用時，其對於環境的衝擊是較台灣藜低的。

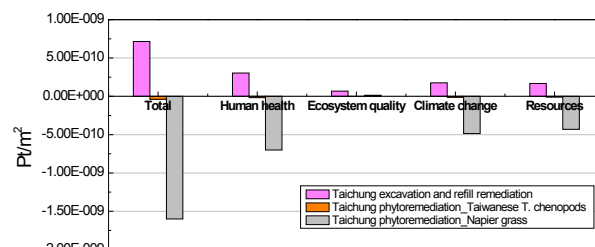


圖 8 台中農地污染場排土客土及植生復育再利用四大環境衝擊指數(以一次工期與植生復育法 1 年收穫整治估算)

4-5 排土客土法與植生復育法之比較-以移除相同重金屬含量 (生物量收穫後再利用)

圖 9 為南海製革污染場址排土客土法與植生復育法移除相同重金屬總量時所造成之整體環境衝擊指數。利用植生復育法整治時為了達到與排土客土法移除相同重金屬總量，需要較長的整治時間，因此其整治期間所造成之環境衝擊會有所累積，而從圖中可以發現，狼尾草在作為植生復育萃取植物時其收穫量較高，在作為利用時具有較佳的环境效益，雖然污染整治時間較長，但對於減低環境衝擊具有較好的能力。

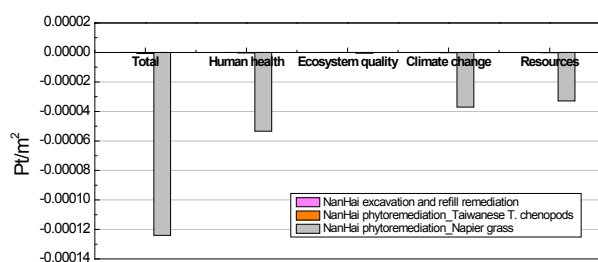


圖 9 南海製革污染場排土客土及植生復育再利用四大環境衝擊指數(以移除相同重金屬總含量計算)

圖 10 為台中農地污染場址排土客土法與植生復育法移除相同重金屬總量時所造成之整體環境衝擊指數。從圖中可以發現，同樣在利用植生復育法整治時為了達到與排土客土法移除相同重金屬總量，需要較長的整治時間，因此其整治期間所造成之環境衝擊會有所累積，而狼尾草具有較高的收穫量也成為其作為發電再利用時之優勢，因此，透過植生復育法整治並將其收穫之生質物加以利用，對於降低環境衝擊具有很大的幫助。

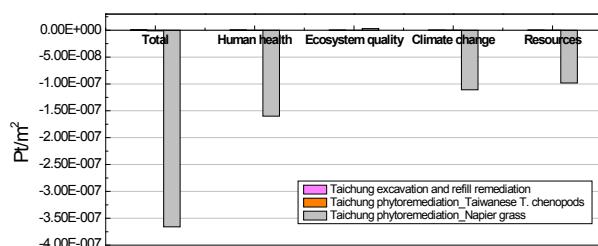


圖 10 南海製革污染場排土客土及植生復育再利用四大環境衝擊指數(以移除相同重金屬總含量計算)

五、結論

植生復育法在實行時對於現地場址的生態破壞程度較低，為一永續性的污染整治方式，但在考慮到場址重金屬污染濃度，較嚴重污染的土壤將影響到植生復育植物的生長及未來的富集量，因此使用傳統排土客土工法將對環境衝擊較低，然而若污染濃度較低，使用植生復育工法所造成的環境衝擊則較低，另外污染土壤之污染深度也是需考量的點，若污染場址的污染情形為深度污染的話，植生復育工法的移除將是有限的，因植物的根系大多不深，因此需要較長時間的移除，使用傳統排土客土工法造成的環境衝擊則較低；使用植生復育將考量植株之轉移係數及收穫量等因素，相較於傳統排土客土工法而言，單純使用植生復育法整治並不一定對環境來的友善，但是若將收穫後之生物量再進一步作為能源使用，植生復育整治技術對於環境造成的衝擊會有所下降，所獲得的環境友善都是正向的，因此，為提升環境品質，維護環境資源，追求永續發展，植生復育法搭配生質物再利用仍是一具有潛力的整治技術。

六、參考文獻

- [1]. Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta* 462, 59-72.
- [2]. Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. *Phytoremediation. Annual Review of Plant Physiology*. 49, 643-68.
- [3]. McGrath, S.P., Zhao, F.J., Lombi, E., 2002. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy* 75, 1-56.

醇類加入受污染地下水增加空氣注入法對有機污染物去除效率之研究

Volatilization increase of organic compounds using air sparging through addition of alcohol in the soil-water system

中原大學環境工程學系 趙煥平

一、中文摘要

空氣注入法與土壤蒸氣萃取法為土壤地下水受到有機物污染時常見的處理方法，但可惜的是受限於有機物的揮發速率，常需要花費許多時間才能達到整治目標，若能有效增加有機物之揮發量，則能提高空氣注入法與土壤蒸氣萃取法之處理效率，本計畫主要研究目標即為添加醇類至地下水中增加有機在空氣注入法配合土壤蒸氣萃取法處理時的揮發量。研究的有機物包括石化產業常見的單環類芳香族化合物(甲苯與乙苯)與直鏈型化合物(正己烷與正庚烷)，同時也研究含氯有機溶劑(1,1,2-三氯乙烷與四氯乙烯)，所使用的醇類則包括正戊醇、正己醇與正庚醇，醇類先以2ppm、6ppm與10ppm三種濃度與指定有機物混合成溶液，在控制溫度25°C與流量50ml/min下將有機物帶出不同有機質含量之土壤，在指定時間下以吸附管吸附揮發出的有機物並分析其揮發量。研究的結果顯示，醇類存在時確實可以增加上述有機物之揮發量，其對揮發量影響大小呈現正庚醇>正己醇>正戊醇，且揮發效率隨醇類濃度增加而增加，高有機質的土壤則會導致有機物傳送效率被抑制，揮發效率愈低的條件下抑制愈明顯，水溶解度愈低的有機物揮發抑制效率也愈明顯。此方法所獲得之結果未來可以考慮應用於實場整治復育。

關鍵詞：醇類、揮發、有機物、空氣注入法

Abstract

Air sparging (AS) and soil vapor extraction (SVE) are frequently used to remediate contaminated soil and groundwater by organic compounds. When the target contaminants are low volatile organic compounds, it will be a very long schedule to finish the remediation. Thus, we intended to find a way that can increase emissions of organic compounds. The objective of this study is to added alcohol to groundwater for the increase in volatilization of organic compounds in the processes of AS and SVE. The target organic compounds include aliphatic compounds (n-hexane and n-heptane), aromatic compounds (toluene and ethylbenzene) and chlorinated organic compounds (1,1,2-trichloroethane and tetrachloroethene). The

n-pentanol, *n*-hexanol and *n*-heptanol with 2, 6, and 10ppm were added the solution mixing with an target organic compound. Air with a given flow rate 50 ml/min was used to purge the solution at 25 °C for 3h. The release of VOCs was adsorbed using a commercial adsorption tube. The adsorptive amounts of VOCs were discussed in various environmental conditions. Moreover, the soils with high or low organic matter were applied to evaluate the transportation of organic compounds in the soil-water system. The results indicated the added alcohols can effectively increase the volatilization of the VOCs. The *n*-heptanol can generate the highest increase in volatilization for the all VOCs. The volatile amounts of VOCs increase with the increasing alcohol concentrations. The soil with the high organic matter might reduce the volatilization of VOC in the soil-water system. The obtained result indicated the method can be applied in the remediation of ground water in the further.

Keywords: Alcohol, volatilization, organic compounds, air sparging

二、緣由與目的

有機污染一直是地下水最主要之污染來源之一，目前常見的污染可以分成兩大類，第一類為石化類碳氫化合物，第二類為含氯有機溶劑。石化類碳氫化合物其污染來源大部分為加油站之地下油槽或是大型儲槽洩漏，洩漏原因主要為管線鬆脫或是由於腐蝕造成管線與儲槽洩漏。含氯有機溶劑在工業上主要作為脫脂劑使用，在過去許多工廠因缺乏環保觀念隨意傾倒或操作不當導致洩漏，因而使地下水與土壤遭受到污染而不自知。

空氣注入法(Air sparging, AS) 配合土壤蒸氣萃取法(Soil vapor extraction, SVE)是目前較常見的有機污染場址整治方法[Rabideau et al., 1999]，特別是針對加油站污染場址中的揮發性有機物，此方法將為十分有效的整治方式，但空氣注入法或土壤蒸氣萃取法之處理效率均受到有機物揮發性影響，若能增加有機物揮發效率，則能增加處理效率。文獻中常見可以增加有機物揮發效率的方法包括：攪拌與風速、增加溫度[Macky and Yeun., 1983; Hsieh et al., 1994; Chao et al., 2000]，但上述

方法僅針對有機物在廢水中或自然水體之情況，若有有機物在地下水與土壤中，增加溫度有執行困難度，攪拌也將會受到限制。因此只能改以增加空氣注入法中注入地下水的曝氣量，或者增加土壤蒸氣萃取法之抽氣量來達成此目的，但受限於氣體在土壤與地下水中傳輸能力，上述曝氣量或抽氣量均可能受到限制(Tsai, 2007)，因此，若能找尋其他可增加有機物揮發量的方法，將可有效減少土壤或地下水受有機污染的復育時程。

由過去 Chao [Chao et al., 2005; Chao et al., 2008; Chao, 2012]對有機物自水中揮發與純有機物揮發研究成果，可以發現有機物在含界面活性劑溶液中揮發，揮發速率會減少，揮發減少的理由被歸因為界面活性劑性質影響，界面活性劑在水中可增加有機物在水中溶解度，相對地，增加有機物與溶液間的親和力導致有機物揮發速率降低，同時界面活性劑在水中也會累積在氣液交界面，聚集在交界面的界面活性劑可以提供疏水環境吸引疏水性有機物聚集，但由於界面活性劑本身揮發性低，因此也同時阻礙有機物揮發。當考慮延伸上述研究結果，發現醇類性質與界面活性劑有許多相似處，均同時具有疏水基與親水基，但醇類揮發性較界面活性劑高，因此當醇類存在於交界面時不一定對有機物揮發造成抑制，曾有研究利用顯示甲醇、丁醇與庚醇加入含有有機物水中探討對有機物揮發之影響，其結果發現碳數較高之醇類(庚醇)會使有機物揮發速率增加，低碳數之醇類反而使揮發速率降低[蕭松旺, 2011]，因碳數較低之醇類可能對有機物產生溶解度增加效應，因此增加有機物對水之親和力，但當碳數大於或等於 4 時可會對有機物產生共同揮發效應，即吸引大量有機物至氣液交界面，醇類揮發時連同這些有機物一同揮發，如此可增加有機物自水中揮發速率，但如果醇類本身揮發性非常低，則反而會抑制有機物的揮發。

由於上述研究成果中發現較高碳數醇類加入水中可能增加有機物揮發速率，此結果若能有效應用 AS 與 SVE 系統中，將可縮短受有機污染場址的復育時程，因此在本研究選擇以碳數介於 5~7 之醇類做為測試對象，以不同濃度加入模擬之受有機污染之地下水中，並以甲苯、乙苯、正己烷、正庚烷、1,1,2-三氯乙烷與四氯乙烯作為揮發性有機物，藉由所設置之模場模擬有機物自地下水中經由土壤揮發至空氣中之途徑，除探討不同醇類加入對有機物之揮發增加效應外，並藉此探討在實際受污染場址復育時，最適合加入醇類與醇類濃度。

上述有機物之揮發行為可以利用表面損失揮發模式(Surface Depletion Rate-limiting, SDRL)加以解釋[趙煥平, 2003]，該模式主要考慮以有機物在氣液交界面的濃度與有機物亨利常數作為評斷有機物自水中揮

發速率大小的依據，其對於揮發量的估算可表示如下

$$N = \alpha \beta \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} HC = K_{OL}C \quad (1)$$

$$\alpha = C^*/C$$

其中 N 為單位面積的質量流率，KOL 為有機物在溶液中的質量傳送係數， β (無因次)為氣相環境因子，在指定的環境條件下對大部分有機物均為常數，在無風靜止的條件下為 1.98×10^{-5} (Lee et al., 2004)，R 為氣體常數，T 為絕對溫度，M 為有機物之分子量，H 為有機物之亨利常數， α (無因次)表示有機物在液相交界面濃度 C^* 與溶液中濃度 C 之比值，對於高亨利常數化合物 α 遠小於 1.0，對於低亨利常數化合物 α 則接近 1.0，但由於高亨利常數有機物與溶液的親和力較低，因此儘管 α 值較低，但揮發速率仍然高於低亨利常數有機物。整體而言 α 值容易受到液相擾動影響， β 值容易受到風速影響，在本研究中並非以擾動增加 α 值，而改用加入醇類增加高亨利常數有機物在氣液交界面的 α 值，使有機物的揮發速率增加，此觀念用於土壤與地下水污染整治則可縮短復育時程。

三、材料與方法

土壤採樣後須先進行前處理程序，包括風乾、敲碎、研磨，再使土壤通過 20 號篩，篩選後將土壤收集，保存於室溫下。由於考慮土壤性質也可能對有機物去除產生影響，因此針將針對土壤中有機質含量、比表面積、陽離子交換能力、質地與 pH 值等基本性質進行分析。

本研究目前選擇測試的對象以高揮發性有機物為主，考慮實際受污染場址(如加油站等場址)六種常見污染物，因此先以此兩種污染物為實驗對象，污染物的主要基本性質如表 1 所示。

表 1 實驗有機物之基本性質

化合物	分子量	水溶解度 (mg/L)	亨利常數 (kPa/mol/m ³)	蒸氣壓 at 20°C (mmHg)
n-Hexane	68.17	13	147	132
n-Heptane	100.2	2.4	230	40
Toluene	92.1	515	0.68	21
Ethylbenzene	106.2	152	0.887	10.0
1,1,2-trichloroethane	165.8	140	2.3	14.0
Tetrachloroethene	165.8	140	2.3	14.0

實驗所選擇的有機物皆為高亨利常數或高蒸氣壓之有機物，但卻具有不同的結構形式兩水溶解度。實驗首先配置測試醇類與測試有機溶物之混和溶液，由於避免後續過程有競爭吸附現象產生，因此有機物皆以單一有機物進行測試，為了能夠比較有機物之揮發量，除了正己烷與正庚烷外其他污染物之濃度皆控制為 10ppm，醇類則改

變加入濃度包括 10、6 與 2ppm 三種濃度，配置成溶液進行比較。完成後之溶液經震盪 24 小時後使有機物完全溶解，再將有機物混合液放入模場中，模場示意圖如圖 1，模場大小為長 23cm、寬 17cm、高 15cm 之壓克力製品，混合液上方有一隔板，隔板上方放置土壤。隔板可使下方氣體通過，但土壤無法通過。

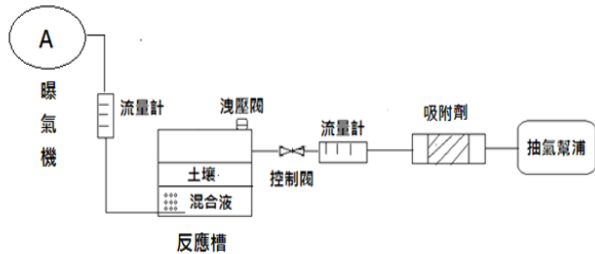


圖 1 揮發試驗設計模場

模場操作過程中使用送氣幫浦對混合液中注入空氣，同時控制流量在 50ml/min 以模擬 AS 系統，此外在液面上方鋪上一層土壤約 2cm 厚，並在土壤空間上方以抽氣幫浦抽氣並控制抽氣量模擬風速流過液面上方，抽出氣體以市售對有機物之吸附劑進行吸附，實驗時間控制在 3 小時，然後以二硫化碳或正己烷萃取，再將萃取液注射至氣象層析儀(GC)進行分析，計算有機物之揮發量。

四、結果與討論

表 2 為測試有機物在無醇類存在與三種醇類以不同濃度的存在時經 3 小時揮發測試所得之結果，由於高有機質土壤可能影響有機物傳輸，在此先以低有機質的蘆竹土作為測試對象。由表中可以發現加入醇類後各種有機物揮發量皆明顯提升，當醇類濃度增加時，有機物的揮發量隨之增加，對加入不同種類之醇類，則呈現正庚醇>正己醇>正戊醇，此結果與先前的預測一致。純粹考慮揮發量其結果將大致呈現直鏈型烷類>芳香族有機物>含氯有機溶劑，依照有機物在水中的揮發特性，高亨利常有有機物分子量較低時有相對較高的揮發速率，在本研究中，直鏈型烷類具有較低的分子量因此具備較高的揮發速率，含氯有機溶劑由於具有較高的分子量，因此揮發速率較低。由先前提及的表面損失揮發模式，醇類會聚集於氣液交界面，聚集在此的醇類會吸引疏水性有機物聚集於此，當醇類濃度愈高，聚集在交界面的量也就愈多，因此能吸引更多的有機物至交界面，有機物的揮發量也因此隨著醇類濃度增加而增加。

表 2 有機物在蘆竹土系統中揮發量($\times 10^5$ g)

醇類(ppm)	甲苯	乙苯	正己烷	正庚烷	三氯乙烷	四氯乙烯
0	7.02	6.13	49.1	20.6	1.47	0.745
戊醇10ppm	59.3	50.8	112	85.3	5.33	4.12
戊醇6ppm	32.0	17.8	78.1	66.9	3.15	2.96
戊醇2ppm	11.2	9.46	52.8	28.0	2.76	1.88
己醇10ppm	83.4	63.3	149	113	5.68	5.16
己醇6ppm	39.6	30.5	87.9	95.5	4.12	3.69
己醇2ppm	13.0	12.0	59.3	33.0	2.93	2.36
庚醇10ppm	132	113	163	141	6.08	5.39
庚醇6ppm	127	93.8	102	120	4.61	4.10
庚醇2ppm	59.3	46.2	67.1	45.2	3.14	2.75

只藉由有機物的揮發量判斷，無法了解有機物在醇類溶液中之揮發特性，因原本有機物的揮發速率快，即可能導致揮發量較高，因此以有機物的揮發增加比例更容易顯示出有機物之揮發特性，圖 2 則顯示出醇類加入後對揮發量增加之比例。

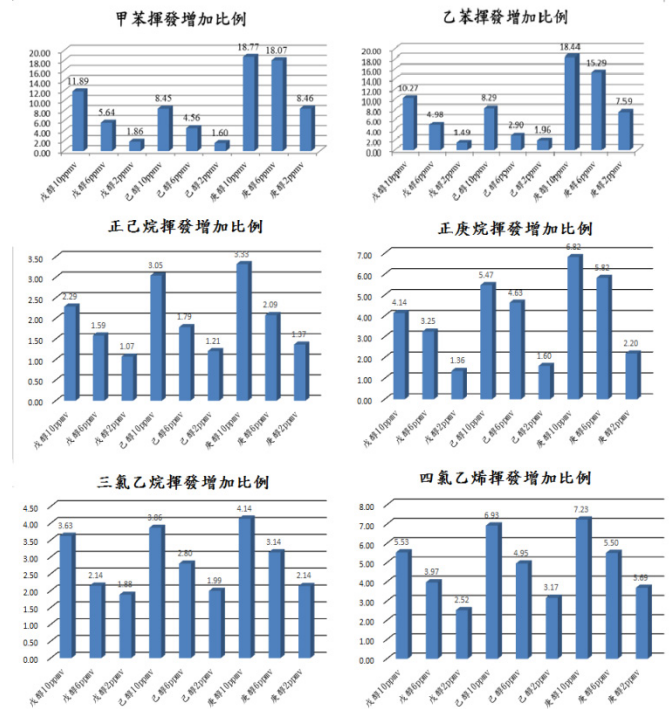


圖 2 有機物揮發增加比例

由圖 2 中的結果顯示甲苯與乙苯皆具有高揮發增加比例，以甲苯而言，最少增加倍數為 1.6 倍，最高可高達 18 倍，儘管當污染物濃度不同時，揮發增加的比例會有所不同，一般預期有機物的濃度愈高，揮發比例增加程度也會愈高，但無論如何，可確認所選擇醇類存在確實可以增加甲苯的揮發量，此結果對於地下水整治復育而言應可提供相當重要的資訊。乙苯的分子結構與甲苯接近，但其水溶解度與揮發性皆比甲苯低，但兩者

仍屬於物理化學性質接近的有機物，所加入的醇類對於乙苯的揮發量增加比例大致與甲苯相同，加入醇類濃度較高即可得到較高之揮發量，對於揮發量的影響也呈現正庚醇 > 正己醇 > 正戊醇，顯示水溶解度較低的醇類確實有較強的能力可以將其他低水溶解度的有機物吸引至氣液交界面。依照表面損失揮發模式，方程式 1 中高亨利常數的 α 值將小於 0.05 甚至小於 0.01，因此若醇類能夠吸引大量有機物至氣液交界面，則揮發速率增加的比例可以超過 20 倍，因此上述數值仍在合理的範圍中。

正己烷在醇類加入後之揮發量，基本上加入醇類仍能夠使正己烷的揮發量增加，但與先前單環芳香族化合物比較有兩項明顯的差異，一為大部分條件下的揮發量皆較芳香族化合物高，另一為揮發量增加的比例明顯較低，這原因當然是正己烷本身具備高揮發量，前已提及高亨利常數的物質其揮發速率主要受到有機物分子量或擴散係數之影響，分子量愈低或擴散係數愈大均可使揮發速率增加，以正己烷而言，其揮發速率要較甲苯與乙苯高，因此大部分測得之揮發量均較甲苯與乙苯高，但由於其揮發速率快，即使增加氣液交界面的濃度，所增加的揮發量也會受到限制。正庚烷的揮發速率比正己烷低，正庚烷的揮發增加比例略高於正己烷，顯然有機物的水溶解度仍可能對其在醇類溶液中的揮發產生些微影響，因為先前內容曾提到水溶解度愈低的有機物在上述醇類在溶液中時愈容易被吸引至氣液交界面，因此可以有效增加揮發量。對於正己烷與正庚烷類的有機物，雖然揮發增加比例較低，但在實際整治復育時，由於其本身的揮發速率較高，因此即使醇類對於其揮發增加效應較低影響亦不大。

1,1,2 三氯乙烷在醇類溶液中其揮發增加比例最大值为 4.14 倍，最低值則增加 1.88 倍，1,1,2 三氯乙烷的揮發速率雖然較低，但卻屬於相對高水溶解的有機物，因此加入醇類受對其揮發量增加的比例受到限制，也可以理解當此方法被用於受含氯有機溶劑污染場址，揮發速率仍然可能受到限制，一些含氯有機溶劑如三氯甲烷或三氯乙烷大部分具有較高的水溶解度，揮發增加效率可能較差，但如四氯乙烯等溶解度較低且揮發性也較低的有機物，加入醇類後或許可以獲得較高的揮發增加比例。另外由圖中的結果可以發現四氯乙烯有機物揮發增加比例要明顯高於 1,1,2 三氯乙烷，雖然四氯乙烯仍具有高於 100mg/L 的水溶解度，但相對於 1,1,2 三氯乙烷等具較高水溶解度有機物仍可顯示出較明顯的揮發增加比例。由前述六種有機物所呈現的狀況，大致上可歸類出性質相近的有機物除非水溶解度差異非常大否則揮發增加比例也會接近，對於高揮發性有機物如果揮

發速率相當快，則加入醇類對其揮發影響較低，對於揮發性稍低且溶解度較低的有機物，此方法可有效增加有機物揮發效率，以此推估所提出的方法應用於石化污染場址可能產生的效用較高，若是原本揮發速率高的有機物，雖然揮發增加速率不明顯，仍可藉有此方法被去除，對於揮發性略低且水溶解度較低的有機物，有此方法確實可以增加其揮發效率，但對於含氯有機溶劑則需視其性質與水溶解度，因為一些含氯有機溶劑具有較高水溶解度，則使用此方法時揮發速率增加有限，但對於類似四氯乙烯等水溶解度較低的有機物，則此方法可以獲得有效的揮發增加效率。

在本研究中選擇兩種有機質含量不同的土壤，主要原因為考慮 VOCs 在土壤中傳送時遇到高有機質土壤，可能將使 VOCs 傳送速率降低，因上述理由在本研究選擇高有機質含量之彰化快官土(SOM:20%)，與低有機質含量的蘆竹土(SOM 2.4%)以下為針對彰化快官土所進行的揮發測試，表 3 為六種有機物加入不同醇類濃度後，其揮發量在蘆竹土系統與彰化快官土系統中揮發量比值，其比值愈高代表土壤有機質對於 VOCs 傳輸或揮發的抑制愈明顯。

表 3 有機物在低有機質土壤與高有機質土壤之揮發重量比

醇類(ppm)	甲苯	乙苯	正己烷	正庚烷	三氯乙烷	四氯乙烯
0	12.16	14.06	2.17	2.84	1.37	2.08
戊醇10ppm	8.99	9.31	1.76	2.01	1.15	1.15
戊醇6ppm	10.54	11.1	1.84	2.15	1.16	1.17
戊醇2ppm	11.52	11.9	1.96	2.21	1.27	1.23
己醇10ppm	6.18	6.76	1.54	1.62	1.07	1.11
己醇6ppm	7.04	7.24	1.61	1.76	1.08	1.11
己醇2ppm	8.06	8.44	1.80	1.88	1.19	1.12
庚醇10ppm	3.04	4.37	1.03	1.20	1.11	1.22
庚醇6ppm	4.15	5.42	1.13	1.34	1.20	1.24
庚醇2ppm	4.88	5.87	1.44	1.64	1.25	1.40

兩種土壤皆屬於砂質黏土，因此在本研究中只針對有機物的物理化學性質討論揮發可能受的抑制。由表中結果可以發現，高有機質的土壤對有機物的傳送將產生明顯的抑制作用，主要原因被認為有機物與有機質接觸後可能以分佈方式進入有機質中，此將導致其傳送速度減慢，由於有機蒸氣在土壤與氣相間的分佈行為容易受到有機物水溶解度影響，雖然無法由六種有機物間得到一致的規律性，但對結構式近似的有機物確實可以發現低水溶解度有機物的抑制效果較明顯。除此之外，還可以發現當有機物揮發效率愈低時，受到揮發抑制作用的影響愈明顯，如庚醇在溶液中揮發抑制的結果要較己醇與戊醇低，加入醇類的濃度愈高，則揮發受到的抑制作用愈低，如乙苯的水溶解度較甲苯低，因此受到的傳送或揮發抑制作用較明顯。

土壤有機質對於揮發性較高的正己烷與正庚

烷所產生的抑制性要明顯低很多，但其狀況大致與前述芳香族有機物接近，即揮發速率愈高時，土壤有機質對於 VOCs 揮發所產生的抑制效果就愈低，相對低水溶解的正庚烷揮發抑制也比正己烷明顯，但由於兩者間的數值差異相當有限，因此也可視為土壤有機質對兩者間的揮發影響接近。

兩種含氯有機溶劑在不同有機質土壤中之揮發比例，其結果與前述碳氫化合物的烷類接近，有機質含量雖然會造成揮發量下降，或者說抑制有機物在土壤中的傳輸效率，但抑制效果有限，其中 1,1,2-三氯乙烷由於水溶解度較高，所以抑制效果相當低，四氯乙烯雖然水溶解度較低，但抑制程度仍遠較芳香族有機物低，部分原因可能與有機物的結構特性有關，不同結構特性物質對土壤的吸附能力不同，因而產生此差異性

由上述結果可以了解有機質含量高的土壤將對整治復育工作產生相當大的負面影響，但如果能夠加速有機物的揮發量，則能夠使土壤有機質對揮發抑制減低。

五、結論與建議

本研究討論醇類存在對於地下水中有機污染物以 AS 程序去除之影響，依照目前研究成果，可以獲得下列結論：

1. 加入醇類確實可以使有機物的揮發量增加，且揮發量隨醇類濃度增加而增加，同時水溶解度愈低的醇類增加效果愈明顯。
2. 當有機物揮發速率較快時，醇類加入對於有機物揮發量增加有限，低水溶解度有機物，揮發速率增加將較明顯。
3. 高有機質土壤對於有機物在土壤中的傳送會產生抑制作用，揮發速率較快的有機物抑制將不明顯，低水溶解度有機物的抑制作用則較明顯。
4. 使用醇類加入地下水增加有機物之揮發速率將受到有機物的特性、醇類的性質與現場環境條件等因子影響，目前在實驗室經過測試為確實可行的方法。

對於本研究中所發展出的方法，目前仍在實驗室進行階段，未來應繼續考慮於實際受污染場址進行模場試驗，驗證在實際操作時可能遭遇的困難點。寄望未來可將此研究成果法展出新的地下水整治復育技術。

六、參考文獻

- [1]. Rabideau AJ, Blayden JM and. Ganguly C (1999) Environ. Sci. Technol. 33: 157-162.
- [2]. Mackay D and. Yeun ATK (1983) Environ. Sci. Technol. 17 : 211-217.
- [3]. Hsieh CC, Babcock RW and. Stenstrom MK

- (1994) Water Environ. Res. 66: 206-210.
- [4]. Chao HP, Lee JF and. Lee CK (2000) Journal of J. Environ. Sci. Heal. A. 35:869-881.
- [5]. Tsai Y J (2007) J. Hazard. Mater. 142:315-323.
- [6]. Chao HP, Lee JF, Lee CK and. Huang HC (2005) Chemosphere 59: 711-720.
- [7]. Chao HP, Lee JF, Lee CK, Huang FC and. Annadueal G (2008) Chem. Eng. J. 142: 161-167.
- [8]. Chao HP (2012) Aerosol Air Qual. Res. 12: 526-535.
- [9]. 蕭松旺(2011)，醇類對水中有機溶質揮發影響之研究 碩士論文，中原大學土木工程學系生物環境工程組，中壢市。
- [10]. 趙煥平(2003)，有機物自水中揮發之研究，博士論文，中央大學環境工程研究所，中壢市。

汞汙染土壤之二階段式生物復育技術開發

Two-stage bioremediation technologies for mercury-contaminated soil

國立中央大學生命科學系 陳師慶

一、中文摘要

土壤和水是地球上最重要的自然資源，然而，在過去數十年中，由於工業化、人口的大量增加和城市化，環境重金屬汙染問題日益嚴重。其中，汞因其具高毒性及生物累積等特性，對生物體及環境可能影響或危害，具有高風險(Clarkson et al., 2003; Canuel et al., 2009)，因此汞污染需優先被進行整治(USEPA, 2007)。利用生物復育程序(Bioremediation)進行環境污染整治是屬於對環境最友善的技術，而且也具有包括經濟效益所需花費少，容易操作且較易受社會大眾接受等優點。

本計畫建立了污染場址耐汞細菌菌株的篩選方法，並建立以 DGGE 結合 16S rDNA 鑑定菌株的菌種方法，篩選出的三株菌株，最高皆可耐受 100 ppm 汞濃度，應可耐受原污染場址 60 ppm 汞濃度環境，篩選出菌株帶有 merA 基因，可將汞離子還原成元素汞，揮發至大氣中稀釋。

利用次世代定序技術分析加汞前後菌種基因變化發現，菌種會改變細胞膜結構並加強能量的攝取以因應重金屬汞壓力，細菌會利用硫的吸收與同化路徑合成 Glutathionein 等抗氧化基因抵抗重金屬汞產生的氧化壓力，並大量表現熱休克蛋白與伴隨蛋白修復汞導致的蛋白質錯誤，最後利用汞操縱組將環境中汞移除。

改良菌株所需要的 pHERD20T 載體已測試完成，可以用此載體系統將本土菌株 A46 改良表現綠螢光蛋白，未來可利用此載體系統改良本土菌株，依照不同需求使菌體表現不同蛋白質。

關鍵詞：土壤及地下水、汞汙染、生物復育、環境分子生物技術

Abstract

Soil and water are the most important natural resources on earth. However, environmental pollution of heavy metal is escalating due to industrialization, huge population and urbanization. Mercury has been reported as highly toxic and need priority treat. Bioremediation is economy and environmental friendly approaches and also acceptable by general public. However, due to very low solubility of mercury compounds. It's not easy to be used by microbes. Therefore, using chelating agent to make mercury compound in soil transferred from solid phase to liquid phase is an effective way

for bioremediation.

We set up filter conditions of mercury-resistant bacteria in contaminated sites, and identification of bacteria strains method by 16S rDNA DGGE combination. In the above experiment results, among the three strains tolerance to limit of 100 ppm mercury wherefore be able to tolerance to 60 ppm mercury concentration in contaminated sites.

In the results of Next Generation Sequencing analyze bacteria genome changes of treatment mercury before and after. Heavy metal stress will change cell membrane structure and strengthen energy intake. Bacterial synthesize of glutathione antioxidant genes in order to resistant to mercury produced oxidative stress via sulfur uptake and assimilation route. Overexpression of heat shock protein and chaperon will recover misfolded protein. At last, bacterium removed mercury in the environment by mercury operon.

The current progress of the experiment, improved strains require pHERD20T vector testing has been completed. Furthermore, the future can be used this vector improved native strain, that is according to different requirement make bacterial expression different protein.

Keywords: Soil and Groundwater; Mercury pollution; bioremediation; Environmental Molecular Biotechnology

二、緣由與目的

由於工業化、人口的大量增加和城市化，環境重金屬汙染問題日益嚴重，其中，汞因其具高毒性及生物累積等特性，對生物體及環境會造成嚴重影響與危害，暴露在汞環境下具有致病高風險(Clarkson et al., 2003; Canuel et al., 2009)，汞中毒會導致神經病變，嚴重者可能死亡，例如日本水俣病，因此汞污染環境修復整治是國內外環保領域的重要研究課題(USEPA, 2007)。

汞汙染環境若使用傳統物理化學整治清除方法常具有破壞性(Patra and Sharma, 2000)且相當昂貴。生物復育被視為一種低成本且對環境友善不容易造成環境二次傷害(Evangelou et al., 2007)整治方法。若自其它地區菌種資料庫引進環境菌株，可能會對當地微生物族群造成破壞，也可能無法適應環境使菌株失效，因此篩選當地具汞汙染處理能力菌株是十分必要的，此外土壤中汞化合物

通常與土壤錯合以固相存在，不易被生物分解處理，利用螯合劑使土壤中汞化合物從固相轉移成液相(Schuster, 1991)，生物淋洗法可增加菌株的吸收處理能力，使受污染土壤能被更有效的處理。

本計畫欲利用二階段式復育步驟，進行汞污染場址整治研究開發。研究不同螯合劑對汞污染之土壤進行第一階段的土壤淋洗效果，藉此收集並找出可被微生物利用之最適化條件，第二階段以南部某一處遭受汞污染之場址土壤樣本篩選並培養數株微生物菌種，應用本土具汞抗性菌株整治土壤中所含的汞，評估實際以台灣本土開發之菌種復育可能性，達成可應用於國內汞污染場址生物整治的規劃，本計畫對於國內土壤與地下水遭受汞污染的整治，兼具其重要性與可行性。

此外 RNA-seq 已被應用在生物醫學之研究如人類肝臟細胞經由致癌物 Benzo[a]pyrene 處理後所產生功能性基因體變化，推測 Benzo[a]pyrene 毒性機制 (Delft et al., 2012) 和皮膚細胞經由 Cr(VI) 處理後所產生毒性機制 (Pabuwal et al., 2013)。RNA-seq 比過去傳統生物晶片方法有如下優點：靈敏度和基因表現定量準確性提高，更重要是，所有基因表現均可在 RNA-seq 偵測，不像生物晶片，只能測定一些已知序列基因。這一特點，可對環境微生物實行生物復育過程中總功能基因變化了解。由於 RNA-seq 技術是依非常新穎和高功能性技術，應用在生物復育研究仍是非常稀少。應用此技術，除菌種內已知 *mer* operon 參與汞移除，是否有其他 novel genes 參與汞移除。如何調控這些基因變化，達到可有效移除汞，可作為發展基因工程菌之重要參考，應用在生物復育研究。

三、材料與方法

3-1 菌株的篩選方法

將 3 g 土壤加入 8 mL NB 培養基置於 15 mL 離心管中，以 30°C, 100 rpm 搖晃培養 16 hr，將菌液繼代培養於含 20 ppm Hg²⁺，8mL NB 培養基培養 16 hr，以相同方法逐步提高汞濃度至 60 ppm，將菌液連續稀釋後塗盤培養 16 hr，挑選可分辨菌落之培養盤，隨機挑選 95 顆單一菌落，進行 DGGE 檢測。

3-2 菌株 DNA 的萃取

將菌株培養於含 60 ppm HgCl₂ NB 培養基至 OD₆₀₀ 大於 0.3，取 1.5 mL 菌液於 eppendorf 中，離心後去除培養基，加入 TE buffer 100 µL 重新懸浮細菌，加入 lysozyme，置於 37°C 水浴槽 30 分鐘，每隔 15 分鐘震盪一次，水浴後加入 350 µL TE buffer、30 µL 10% SDS、5 µL proteinase K (20 mg/ml)，混和後放入 56°C 水浴槽培養 1 hr，1 hr

後加入 100 µL 5M NaCl 混和均勻，加入 600 µL 冰 phenol，倒置搖晃後離心取上清液於新的 eppendorf，加入等體積 (約 600 µL) 的冰 chloroform/IAA (24:1) 混和後離心取上清液，加入 1 mL isopropanol 靜置 overnight 離心去上清液，加入 70% 酒精沖洗 pellet 離心去上清液，以冷凍離心機乾燥後加入 ddH₂O 回溶。

DGGE(Denaturing gradient gel electrophoresis) 使用 Bio-Rad 公司所生產的「The DCode™ Universal Mutation Detection System」。操作方法：將玻璃片擦拭乾淨後，組裝並置於架膠台上壓緊，膠體配方參考表 2.4 (Muyzer et al., 1993; BIO-RAD, 1996)。將底層膠(80%) 1.5 mL 注入兩片玻璃片內並以 isopropanol 壓膠使膠體水平，30 分鐘後將 isopropanol 倒出，以 30 mL 針筒吸取後裝上 Model 475 Gradient Delivery system，下膠(57.5%)裝於 HIGH DENSITY SOLUTION，上膠(37.5%)裝於 LOW DENSITY SOLUTION 後進行推膠，10~15 分鐘完成推膠插上齒梳，2 hr 後將齒梳取下以 ddH₂O 清洗 well 3 次，加入 1X TAE buffer，再將 PCR 擴增完成之 product 混合 loading dye 後 loading 到 well 中。以 65V 60°C 運行 DGGE 14.5 hr。DGGE 膠片使用 SYBR green I 以 50 rpm 震盪染色 1 hr，以 LAS 3000 imaging system (FUJIFILM) 激發成像。

DGGE 分析所需 PCR 產物所使用的 PCR 引子 (N 使用的 GE imaging syst 968 forward :5'-CGC CCG GGG CGC GCC CCG GGC GGG GCG GGG GCA CGG GGG GAA CGC GAA GAA CCT TAC-3' 1401r reverse: 5'-CGG TGT GTACAA GAC CC-3'

3-3 螯合劑對土壤淋洗效率

土壤經 500 µm 篩網過篩後與 0.5 M 淋洗劑以 1 : 5 比例混和淋洗 24 hr，每隔 4 hr 收取水樣經 0.45 µm 濾膜過濾後，分析土樣與水樣之汞濃度。

3-4 土壤淋洗後水樣以菌株處理實驗

取 5g 土壤加入 25 mL 淋洗液，淋洗 24 hr 後，取水樣過濾後加入營養基質與還原菌株處理 24 hr，以汞分析儀分析處理前後水樣汞濃度。

3-5 菌株 RNA 萃取

菌株 RNA 萃取方法使用 P&C Biotech 生產的「Total RNA Mini Purification Kit」。操作方法，將 1mL 菌液離心後去除培養基，以 PBS 清洗三次，加入 200 µL DT buffer 混和均勻，加入 300 µL RNA Lysis buffer 劇烈震盪後置於室溫五分鐘，以 12000 g 離心三分鐘，將上清液移至新的離心管中，加入 300 µL 70% 酒精混和均勻，將混和液移至過濾管柱內，以 12000g 離心 1 分鐘，去除過濾後的液體，加入 400 µL DW buffer 離心 1 分鐘，去除

過濾後的液體，加入 600 μ L Wash buffer 離心 1 分鐘，去除過濾後的液體，將管柱離心 3 分鐘，在過濾膜上加入 50 μ L 去核酸分解酶水回溶。

3-6 次世代定序技術 Library 建構及定序

使用 Ovation Complete Prokaryotic RNA-Seq DR Multiplex Systems 9-16 (NuGEN) 將其反轉錄為 cDNA，以 Covaris S220 先將 cDNA 打斷，繼續後續 library 建構，其後使用兩套系統進行 library 品質的檢測其濃度與品質。一套為 Qubit® 2.0 Fluorometer，搭配其 dsDNA High Sensitivity Kit，另一套為 Agilent 2100 Bioanalyzer，使用其 DNA 1000 assay 進行檢測，確認 library 品質良好後即可使用 HiSeq 2000 Sequencing System 進行 2 x 100bp paired-end Sequencing 定序。

3-7 序列組裝與分析

使用 CLC Genomics Workbench v8.0 進行 de novo assembly 分析，樣本經 de novo assembly 後獲得的 contigs 進行 Open Reading Frame (ORF) 預測，BlastN 是將 de novo assembly 後的 contigs，比對 NCBI 中所有細菌的資料庫，進行基因比對，為瞭解檢體中基因表現變化，將修剪後的序列中 paired reads 經 CLC Genomics Workbench v8.0 進行 RNA-Seq Analysis 分析工具，將 reads 回貼到 de novo assembled contigs，基因表現量越高，所讀序到的 reads 則會越多，故計算其 FPKM 已獲得個基因表現量高低的數值。

四、結果與討論

4-1 可還原汞離子菌株篩選

以含 60 ppm 氯化汞 (HgCl_2) nutrient broth 培養並挑選出單一菌落後，所篩選到的菌株總共有 95 株，編號為 A1~48 及 B1~47。由於是以含有 60 ppm 氯化汞 (HgCl_2) nutrient broth 培養，初步確定所篩選出的菌株至少能耐受 60 ppm 氯化汞 (HgCl_2)。

4-2 以 DGGE 刪除重覆的菌株

使用 DGGE 來刪除菌種相同重覆的菌株，結果顯示編號 B1~2、B4~7、B9~20、B22~25、B27、B35、B37~46 可能為相同的菌種(Figure 1)，因此只挑選其中一菌株為代表做接下來 16S rDNA sequences、merA gene sequences 的定序。經 DGGE 刪除後，確定為不同菌株的編號分別為 A39、A41、A45、A46、B37。其中 A39、A41、A45、A46 的菌株 16S rDNA bands 在的位置很相近 (Figure 1)，但有些微的差距，初步判定可能為不同的菌種。

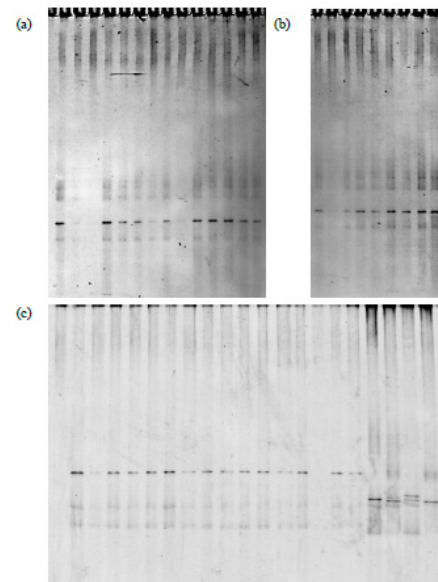


Figure 1. DGGE analysis of bacterial 16S rDNA V6-V8 sequences. (a) Lanes 1-14 (from left to right): B1-14. (B3 PCR failure). (b) Lanes 1-9 (from left to right): B14, B15, B17, B18, B20, B22-25. (B21 PCR failure). (c) Lanes 1-21 (from left to right): B26-28, B35, B37-46, blank, B16, B19, A39, A41, A45, A46. (B26 PCR failure).

4-3 菌株 16S rDNA sequences 定序比對菌種鑑定

16S rDNA 定序結果經由 NCBI 網站比對後的結果，A39 與 A45 之間較為相近，而 A41 與 A46 菌株之間較為相近，B37 菌株與其它四菌株的親緣關係較遠。然而 A39 與 A45 的 16S rDNA 序列相似度為 99%，A41 與 A46 的 16S rDNA 序列相似度也為 99%，因此可以確定 A39 與 A45 為相同菌種，A41 與 A46 為相同菌種(data not show)。實驗以 A46、A45 和 B37 進行特性測試，來評估菌株處理汞離子 (Hg^{2+}) 污染物的能力。

4-4 汞離子移除效率測試

揮發汞效率最佳者為 B37 菌株，其在 12 天處理後可以使汞揮發 88.6%，而其他組別 A45、A46、Mix (三菌混合) 與 Soil (土壤混合菌) 汞揮發率分別為 80.3%、86.2%、82.7%與 69.4% (Figure 2)。

4-5 土壤淋洗效率測試

土壤以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淋洗 24 hr 後，以 0.5 M 濃度可去除土壤中汞 32.99%最高，淋洗後水樣汞濃度均在 1 ppm 以下，淋洗劑濃度超過 0.5 M 效率開始下降 (Table 1)。

土壤以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淋洗 24 hr 後，以 0.5 M 濃度可去除土壤中汞 39.22%最高，淋洗後水樣汞濃度均在 2 ppm 以下，淋洗劑濃度超過 0.5 M 效率開始下降 (Table 2)。

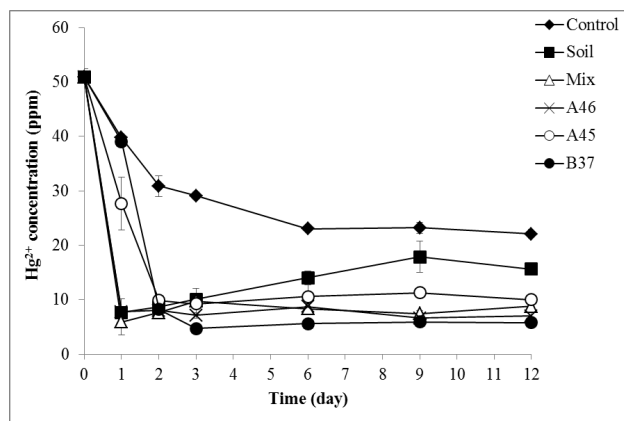


Figure 2 以含汞離子 60 ppm LB broth 測試汞離子移除效率

Table 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淋洗效率測試

淋洗劑	淋洗濃度	重複分析	土壤(原 始) (mg/kg)	土壤(淋 洗後) (mg/L)	平均濃 度 (mg/L)	去除率 (%)	水樣(淋 洗後) (mg/L)	平均濃 度 (mg/L)
Na ₂ S ₂ O ₃	0.1M	1	67.78	44.39	49.61	26.81	0.38	0.34
		2	67.78	52.06			0.28	
		3	67.78	52.38			0.35	
	0.3M	1	67.78	39.93	47.87	29.38	0.69	0.64
		2	67.78	47.96			0.58	
		3	67.78	55.71			0.64	
	0.5M	1	67.78	48.42	45.42	32.99	0.39	0.51
		2	67.78	38.92			0.5	
		3	67.78	48.91			0.64	
	0.7M	1	67.78	45.51	50.18	25.96	0.2	0.18
		2	67.78	50.63			0.17	
		3	67.78	54.41			0.16	

Table 2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淋洗效率測試

淋洗劑	淋洗濃度	重複分析	土壤(原 始) (mg/kg)	土壤(淋 洗後) (mg/L)	平均濃 度 (mg/L)	去除率 (%)	水樣(淋 洗後) (mg/L)	平均濃 度 (mg/L)
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	0.1M	1	67.78	44.86	44.13	34.89	2.01	2.09
		2	67.78	40.66			2.15	
		3	67.78	46.88			2.12	
	0.3M	1	67.78	46.98	42.21	37.72	2.1	1.9
		2	67.78	41.37			1.85	
		3	67.78	38.29			1.74	
	0.5M	1	67.78	40.21	41.19	39.22	1.75	1.89
		2	67.78	41.66			1.91	
		3	67.78	41.71			2.02	
	0.7M	1	67.78	49.51	51.94	23.36	0.52	0.54
		2	67.78	52.35			0.53	
		3	67.78	53.97			0.57	

4-6 土壤淋洗後水樣以菌株處理

土壤以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 淋洗後水樣平均汞濃度分別為 0.54 ppm 與 1.47 ppm，經過還原菌株處理 24 hr 後分別可將水中汞移除 29.63%和 79.18% (Table 3)，由此結果可得知未來結合淋洗劑和還原菌，以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作為淋洗劑處理汞汙染土壤為可行之方式。

Table 3. 土壤淋洗後水樣以菌株處理實驗

淋洗劑	淋洗濃度	重複分析	淋洗(24 hour)				添加還原菌(24 hr)			
			土壤 (原 始) (mg /kg)	土壤 (淋 洗 後) (mg /kg)	平均值 (mg/kg)	去除率 (%)	水樣 (淋 洗 後) (mg/L)	平均值 (mg/L)	水樣 (添加 菌) (mg/L)	去除率 (%)
Na ₂ S ₂ O ₃	0.3M	1	56.77	24.39	26.99	52.46	0.54	0.54	0.41	29.63
		2	56.77	29.58			0.54		0.35	
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	0.3M	1	56.77	21.21	21.29	62.5	1.56	1.47	0.32	79.18
		2	56.77	21.36			1.37		0.29	
d. I. Water	0.3M	1	56.77	27.05	25.94	54.3	0.31	0.3	0.27	6.78
		2	56.77	24.83			0.28		0.28	

4-7 次世代定序表現量差異前 40 名基因

下表(Table 4)為菌種 A46 加汞前後表現量差異兩倍以上前 40 名基因，這些基因中有 6 個基因

在 Clusters of Orthologous Groups (COGs)資料庫分類中與細胞膜/壁/封套的生合成有關，包含 UDP-galactopyranose mutase、copper/silver efflux system outer membrane protein CusC、mechanosensitive ion channel protein MscS、putative membrane fusion protein SilB、lytic transglycosylase 和 glycosyltransferase，上述基因的表現量變化可能與菌種因應重金屬而改變細胞膜結構有關，sugar ABC transporter periplasmic protein、MFS transporter 和 rhizopine-binding protein 則與醣類的運輸有關，值得注意的是，其中一個感測蛋白 probable sensor protein pcoS 已經被證實與重金屬銅的抗性有關(Silver, S., 1994)。

Table 4. 菌種 A46 加汞前後表現量差異兩倍以上前 40 名基因

Gene ID	Log ₂ (Hg/-Hg)	Annotation
gi 16128232	12.59	CP4-6 prophage; predicted DNA repair protein
gi 495380142	12.44	UDP-galactopyranose mutase
gi 525858865	12.42	DNA-binding protein
gi 545153713	12.33	ATPase
gi 490301073	12.31	Type-I restriction enzyme EcoKI specificity protein
gi 493838846	12.29	DNA polymerase subunit V UmuC
gi 152973424	12.28	ATP-dependent helicase
gi 260600056	12.28	Probable sensor protein pcoS
gi 490305698	12.26	Phage exclusion protein
gi 157412124	12.23	Copper/silver efflux system outer membrane protein CusC
gi 545153711	12.23	Mechanosensitive ion channel protein MscS
gi 386706749	12.22	Putative membrane fusion protein SilB
gi 486200968	12.22	Prophage integrase
gi 493366908	12.22	Integrase
gi 383189645	12.19	Sugar ABC transporter periplasmic protein
gi 486159953	12.19	Alkaline phosphatase
gi 485693110	12.19	ATPase
gi 545151495	12.18	Vitamin B12/cobalamin outer membrane transporter
gi 545152877	12.18	F0F1 ATP synthase subunit gamma
gi 16767735	12.17	ATP-dependent Lon protease

4-8 汞重金屬抗性相關基因

下表中 (Table 5)，我們檢測到三個金屬運輸蛋白，文獻指出汞會誘導 *Medicago truncatula* 表現 heavy metal translocating P-type ATPase (Zhou, Z. S. et al., 2013)，表示這些運輸蛋白確實與汞的抗性

有關。而一些含硫基的化合物，例如 Glutathionein 可以與重金屬形成複合物降低其毒性 (Dominguez-Solis. Et al., 2004)，有文獻指出，過量的鋅/鎘會活化與硫相關的合成路徑 (Nocito, F. et al., 2006)，例如硫基運輸和硫同化途徑導致 glutathionein 的合成，因此，硫酸鹽的攝取和吸收被認為是細菌在汞壓力下存活的關鍵途徑。暴露在汞環境下會誘導細菌表現 SOD、catalase 和 thioredoxin，這些基因可以使細菌抵抗重金屬汞誘導的氧化壓力。已有研究證實有毒金屬會誘導熱休克蛋白表現，我們確定了五種熱休克蛋白與伴隨蛋白，這些蛋白可以協助蛋白質折疊，在汞壓力的環境中保護細胞。汞操縱組是汞的解毒機制中最廣泛分佈之基因組 (Walliwagedara, C. et al., 2010)。汞操縱組中有各種基因參與細菌中無基汞及有機汞的解毒反應，merR/merD 作為調節蛋白，merP/merT/merC 作為運輸或移動，merB/merA 作為酵素解毒作用。在這項研究中，汞確實有誘導汞操縱組一些基因 (merA、mer R、merP 和 merT) 的表現 (Mathema, V. et al., 2011)。

Table5. 汞重金屬抗性相關基因

Annotation	Log ₂ (Hg/-Hg)
汞操縱組	
MerA protein	10.01
MerR	11.04
MerP protein	9.36
Mercuric transport protein	9.97
硫吸收與同化	
Glutathione ABC transporter	11.87
permease GsiD	
Glutathione S-transferase	11.72
Glutathione ABC transporter	11.67
ATP-binding protein	
Glutathione synthetase	11.50
Glutathione peroxidase	11.33
抗氧化酵素系統	
Superoxide dismutase	10.99
Catalase	11.85
Thioredoxin	11.80
Thioredoxin reductase	11.77
熱休克蛋白家族	
Heat shock protein Hsp20	11.81
Heat shock protein 90	11.77
Heat shock protein HtpX	11.55
Heat shock protein HspQ	10.66
Heat shock protein GrpE	11.39
伴隨蛋白	
Molecular chaperone DnaK	12.02
Protein disaggregation chaperone	12.01
Molecular chaperone GroEL	11.85
Co-chaperonin GroES	11.60
Molecular chaperone DnaJ	11.48
金屬運輸蛋白	
Heavy metal translocating	11.98

P-type ATPase	
Metal ABC transporter	11.74
substrate-binding protein	
Metal ABC transporter	11.71
permease	
Heavy metal	10.23
transport/detoxification protein	
Cation transporter	10.37
CzcA family heavy metal efflux	10.44
protein	
Heavy metal translocating	10.09
P-type ATPase	

五、結論

本計畫建立了污染場址耐汞細菌菌株的篩選方法，並建立以 DGGE 結合 16S rDNA 鑑定菌株的菌種方法，篩選出的三株菌株，最高皆可耐受 100 ppm 汞濃度，應可耐受原污染場址 60 ppm 汞濃度環境，篩選出菌株帶有 merA 基因，可將汞離子還原成元素汞，揮發至大氣中稀釋。

菌株最適生長條件、耐汞能力和移除汞能力結果顯示菌株具備良好移除汞能力，淋洗劑測試指出未來可使用 Na₂S₂O₃ 或 (NH₄)₂S₂O₃ 做為日後搭配還原菌株之主要淋洗劑，淋洗劑結合還原菌株測試以 (NH₄)₂S₂O₃ 淋洗污染土壤配合菌株處理汞污染表現最為良好。

利用次世代定序技術分析加汞前後菌種基因變化發現，菌種會改變細胞膜結構並加強能量的攝取以因應重金屬汞壓力，細菌會利用硫的吸收與同化路徑合成 Glutathionein 等抗氧化基因抵抗重金屬汞產生的氧化壓力，並大量表現熱休克蛋白與伴隨蛋白修復汞導致的蛋白質錯誤，最後利用汞操縱組將環境中汞移除。

由於菌株汞離子還原成元素汞，揮發至大氣中可能造成二次污染的疑慮，未來將嘗試利用基因工程方式，以生物固定方式將汞固定於生物體內，以改善生物復育的成效。

六、參考文獻

- [1]. Greenwood MR and Clarkson TW. (1970) Storage of mercury at submolar concentrations. Am Znd Hyg Assoc J 31: 250-251
- [2]. Canuel, R., Lucotte, M., Boucher de Grosbois, S., 2009. Mercury cycling and human health concerns in remote ecosystems in the Americas. S.A.P.I.E.N.S. 2.1, 1-13.
- [3]. USEPA (2007) Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water. No. EPA-68-W-02-034. Washington, DC.
- [4]. M.W.H. Evangelou, M. Ebel, A. Schaeffer (2007) Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents Chemosphere, 68, 989-1003
- [5]. J. v. Delft, S. Gai, M. M. Lienhard, M. W.

- Albrecht et al. (2012) RNA-seq provides new insights in the transcriptome responses induced by the carcinogen Benzo [a] pyrene. *Toxicological Sciences* 130, 427-439.
- [6]. V. Pabuwat, M. Boswell, A. Pasquali, S. S. Wise, S. Kumar et al., (2013) Transcriptomic analysis of cultures whale skin cells exposed to hexavalent chromium [Cr(VI)]. *Aquatic Toxicology*, 134-135, 74-81.
- [7]. Silver, S.; Ji, G., Newer systems for bacterial resistances to toxic heavy metals. *Environmental health perspectives* 1994, 102 Suppl 3, 107-113.
- [8]. Nocito, F. F.; Lancilli, C.; Crema, B.; Fourcroy, P.; Davidian, J. C.; Sacchi, G. A., Heavy metal stress and sulfate uptake in maize roots. *Plant Physiol.* 2006, 141 (3), 1138-1148.
- [9]. Dominguez-Solis, J. R.; Lopez-Martin, M. C.; Ager, F. J.; Ynsa, M. D.; Romero, L. C.; Gotor, C., Increased cysteine availability is essential for cadmium tolerance and accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Biotech. J.* 2004, 2 (6), 469-476.
- [10]. Zhou, Z. S.; Yang, S. N.; Li, H.; Zhu, C. C.; Liu, Z. P.; Yang, Z. M., Molecular dissection of mercury-responsive transcriptome and sense/antisense genes in *Medicago truncatula*. *J. Hazard. Mater.* 2013, 252-253, 123-131
- [11]. Walliwalagedara, C.; Atkinson, I.; van Keulen, H.; Cutright, T.; Wei, R., Differential expression of proteins induced by lead in the Dwarf Sunflower *Helianthus annuus*. *Phytochemistry* 2010, 71 (13), 1460-1465.
- [12]. Mathema, V. B.; Thakuri, B. C.; Sillanpaa, M., Bacterial mer operon-mediated detoxification of mercurial compounds: a short review. *Arch. Microbiol.* 2011, 193 (12), 837-844.

強化被動式生物通氣系統應用於污染場址之操作參數探討

A Study on Operation Parameters of Enhanced Passive Bioventing System at Contaminated Sites

朝陽科技大學環境工程與管理系 劉敏信

一、中文摘要

本年度計畫於實驗室建立風力驅動式生物通氣(Wind-driven Bioventing)模場應用於某場址風化超過2年的柴油污染土壤，使用之土壤經質地分析認定為壤質砂土，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103年度成果報告可得知，*Bacillus cereus* 菌(代號 BC)、*Achromobacter xylosoxidans* 菌(代號 F3B)、*Pseudomonas putida* 菌(代號 PS)等3株菌具有柴油降解能力，因此本計畫持續103年度計畫，模場實驗組別為五組，分別為三組添單一菌種組、一組添加混菌組(Mixture 組)及空白(Blank)組，Blank 組為未植菌且未通氣空白試驗組，土壤中營養源比例為碳、氮、磷比 100:10:1，採樣點固定為距中央通氣管 15 cm 處，同時本實驗事先以少量柴油馴化此三種植菌，再搭配強化被動式生物通氣系統，探討降解風化柴油污染土壤之成效。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。呼吸試驗結果顯示，在七週的柴油降解試驗中，五日總累積攝氧量以 BC 組與 PS 組微生物具有良好的攝氧條件，相較於其他 3 個組別，有較平穩的狀態下呈現攝氧情形，結果亦發現添加營養鹽確實有效增加微生物的活性。由批次翻拌好氧反應槽試驗結果顯示，BC 菌組較適合生存於高濃度柴油污染土壤中，提高其事先馴化柴油濃度有助於降解之成效，F3B 和 PS 菌組在試驗 14 天後，柴油馴化組及未馴化組會出現明顯的降解效果差異。PS 菌組在試驗 21 天時皆出現 2 週的降解平緩現象，在試驗 49 天後馴化柴油 8,000 $\mu\text{L/L}$ 組降解率達 79.5% 為最佳。馴化柴油 8,000 $\mu\text{L/L}$ 組中，三種菌組皆有較佳的降解成效。提高 F3B 菌組之馴化濃度有助於降解成效，但過高的馴化濃度則無法提供更好的效果。經強化被動式生物通氣系統試驗結果顯示，針對生物較難分解的 Pristane (Pr) 與 Phytane (Ph)、C17 及 C18 進行分析，各組在

對於較易分解的 C17 及 C18 在試驗 126-133 天後都有良好的降解趨勢。添加菌種 *Bacillus cereus* 的 BC 組柴油殘餘率(C/C_0) 0.07 為最低。

關鍵詞：風力驅動生物通氣法、柴油降解微生物、氣泡式呼吸儀、生物泥漿法

Abstract

Major effort of this year's research is devoted to pilot study on measuring the effectiveness of wind-driven bioventing in remediating the diesel fuel contaminated soil. Tested soil was identified as loamy sand, conducive to bioremediation with wind-driven bioventing. Soil was seeded with each of 3 microorganism species, *Bacillus cereus* (BC), *Achromobacter xylosoxidans* (F3B) and *Pseudomonas putida* (PS); these microorganisms are capable to biodegrade diesel fuel as identified in previous yearly report. One soil was seeded with all three microorganisms' Mixture and another soil was functioning a blank without seeding and ventilation. The soils were nutrient balanced with 100:10:1 CNP ratio. All testing samples were taken from locations 15cm away from the central venting casing. Concomitantly, 24-hr oxygen uptakes were measured with a bubble respirometer collocated with bioslurry method and analyzed graphically to estimate the viability of microorganisms employed. These viability data were then compared with the effectiveness of remediation data with a purpose to uncover the possible relation between the two sets of data. During 7-week bioventing pilot study, BC and PS groups showed better 5-day cumulative oxygen uptake than the rest, both in terms of the amount of accumulation and steadiness. In the study of batch aeration and mixing test, the results showed that the BC group is more active than the rest in high diesel environmental condition. The microorganisms were acclimated with diesel prior to applying to high diesel contaminated soil, the degradation efficiency of F3B and PS groups also showed the difference between with and without acclimation of microorganisms. The degradation curve revealed that PS group became gentle in two weeks, the optimal condition was to use 8,000 $\mu\text{L/L}$ diesel acclimation concentration in 49-day experiment, and the diesel degradation efficiency could approach to 79.5%.

However, the higher acclimation concentration was not suitable for any microorganism. The results also appear to show the biological viability is enhanced by the supplement of nutrients. This yearly study clearly demonstrates that the concentrations of diesel fuel contaminants were trending down steadily, with relative diesel concentrations (C/C_0) of 0.25 by F3B seeding and possible lower with nutrient addition.

Keywords: Wind-driven bioventing, Diesel degrading microorganisms, Bubble respirometer, Bioslurry method

二、緣由與目的

由於生物通氣法是藉由額外提供氧氣及營養鹽，讓原本處於厭氧環境下的油品污染土壤通氣層轉變為通氣好氧環境，促進具有降解油品能力的好氧微生物能大量的增殖，使污染濃度降低，整治期通常需要6個月至2年，且易受土壤性質影響整治成效，由103年度計畫成果報告可得知，由原生微生物篩分的 *Bacillus cereus* 菌(代號 BC)、*Achromobacter xylosoxidans* 菌(代號 F3B)、*Pseudomonas putida* 菌(代號 PS)等3株菌具有柴油降解能力，因此本計畫於實驗室設置厭氧環境的土壤生物通氣模場，模擬柴油類儲油槽洩漏，導致周圍土壤受柴油污染之情形，並馴化三種菌株添加進模場中，強化生物通氣法降解成效。整治過程中分別監測土壤中微生物的攝氧狀況，作為活性之指標，亦嘗試說明以 GC/FID 分析整治初期污染物濃度曲線呈現不穩定下降之原因，作為以微生物為主的污染物降解參考之依據，試驗中同時利用氣泡式呼吸儀搭配泥漿法進行批次式的土壤呼吸試驗，連結柴油污染物降解與微生物活性之關係。在屏除污染物自然揮發的可能之下，獨立以批次生物反應槽試驗推估對柴油污染物的生物降解動力學，探討生物通氣法中微生物面臨柴油污染時，對污染物降解所提供之速率與貢獻，達到善用資源的整治目的。

三、材料與方法

3-1 生物通氣模場建立

本計畫之土壤生物通氣模場是為了模擬加油站柴油類儲油槽因長年埋設於地底中，管線或其本身受到腐蝕與破損等原因造成柴油洩漏，導致周圍土壤受到污染之情形。為此因而設置實驗室規模厭氧環境的土壤模場，進行以生物通氣法灌注氧氣後，其土壤中污染濃度之變化與微生物活性探討。本年度計畫的土壤來源取自台中某場址已經遭受污染並風化2年，採集的土壤質地分析結果可知，砂粒75%、粉粒15%、黏粒10%，屬於壤質砂土，通氣度較佳。本年度進行模場的修正符合實場土壤具孔隙率狀態，孔隙率設置為30%（如圖1）除了提高模場的透氣性外，也能確保含氧氣體在抵達

離管篩較遠處土壤時，不會受到桶型外壁的阻擋而造成擾流。在桶中心置入管篩，免去未來需重新開挖土壤才能置入通氣管時，有破壞厭氧環境之疑慮。土壤管篩周圍鋪設1-2 mm 石英砂，避免土壤阻塞篩縫且仍能保有良好通氣性，最後以無污染土壤覆蓋污染土層並加蓋密封，即完成模場之製作。模場地點設置於朝陽科技大學校區內，模場設計如圖1，完成圖如圖2所示。



圖1 土壤生物通氣模場通氣孔洞



圖2 土壤生物通氣模場實景圖

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3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(NH_2CONH_2)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 CO_2 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日批次試驗，求取累積攝氧量。

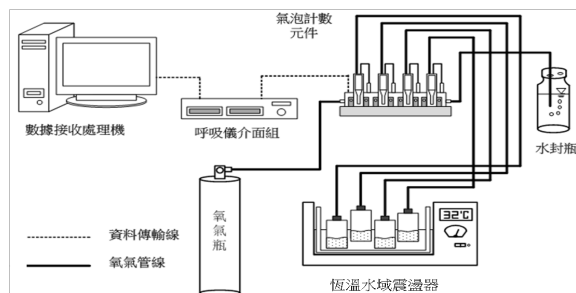


圖 3 氣泡式呼吸儀試驗設備圖

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 間歇性風力驅動試驗

本試驗欲先模擬地下土壤層缺氧環境，因此待污染土壤填通完畢後，於表層覆蓋未污染土壤，示意地下土層遭受油品污染。完成模場配置後以保鮮膜纏繞阻絕空氣進入，使其密閉待氧氣濃度降低，試驗氧氣濃度量測結果如表 1 所示，在完成模場並密封後四天，地下土壤層均呈現缺氧的情形，隨後啟動生物通氣系統，在 45 分鐘後地下土壤層皆恢復到氧氣濃度在 19%以上呈現好氧環境，在執行間歇性風力試驗中微生物活性中，在未通氣情況下，各組累積攝氧量於 48 小時內較通氣中來得少，但在 120 小時後與持續性風力試驗無明顯差異，顯示缺氧環境的微生物在呼吸試驗中由低活性轉成較高的活性。

表 1 間歇性風力驅動式生物通氣模場啟動後土壤中氧氣濃度

試驗組別	啟動前氧氣濃度	啟動後氧氣濃度
BC	11.10%	19.40%
F3B	5.20%	18.90%
PS	7.90%	19.90%
Mixture	7.20%	19.00%
Blank	10.90%	19.60%

4.2 微生物曝氣反應槽降解柴油動力學試驗

本試驗共有 5 組，分別為 3 組不同柴油濃度馴化微生物組、1 組未馴化微生物組與 1 組空白對照組，五組試驗組每日進行翻拌提供氧氣，本次試驗共進行 49 日。Blank 組為未植菌翻拌空白對照組，植菌組反應槽分別加入 10% (w/w)的 *Achromobacter xylosoxidans*、*Bacillus cereus*、

Pseudomonas putidas 微生物菌液。

圖 4 為以兩段降解趨勢分別求取三種菌馴化 4,000 $\mu\text{L/L}$ 後之降解動力學參數，試驗中 BC 及 F3B 菌組未出現明顯二段降解，PS 菌組則在 14 日出現第二段降解，在降解成效上 BC 菌組和 F3B 菌組均有最佳的降解率為 78.8%及 80.1%，但這兩種菌組經 4,000 $\mu\text{L/L}$ 柴油濃度馴化後未出現明顯兩段降解，雖然親和力降低了不過這表示基質利用更多。經柴油馴化後 F3B 菌組與 BC 菌組分別可提昇 11-22%與 8-17%降解成效。

圖 5 為以兩段降解趨勢分別求取三種菌馴化 8,000 $\mu\text{L/L}$ 後之降解動力學參數，PS 菌組經 8,000 $\mu\text{L/L}$ 柴油濃度馴化後大幅提升了降解成效，動力學參數雖然親和力與抑制作用降低，不過表示基質利用更多，最終降解率達 79.5%與馴化 4,000 $\mu\text{L/L}$ 的 BC 和 F3B 菌組為最佳降解成效。*Pseudomonas putidas* 馴化 8,000 $\mu\text{L/L}$ 柴油後可提昇 8-32%降解成效。

4.3 生物通氣系統植菌微生物試驗

本年度研究計畫在生物通氣模場各組別的土壤柴油濃度均約 5,000 mg/kg，在植菌投入前(第 0 週)採集土樣，以生物呼吸儀進行五日攝氧量量測試驗，作為生物通氣模場微生物累積攝氧量的背景初始值。並依序進行 30 週次採樣。由於試驗土壤已經遭受柴油洩漏污染，而且於場址中已經風化至少 2 年，柴油污染濃度約為 5,000 mg/kg，生物呼吸儀實驗結果顯示，於圖 6 中第 0 週為未植菌種的五日累積攝氧量背景值，由此可發現植菌後第 1 週累積攝氧量些微升高；第 7 週在土壤模場土壤加入自製營養鹽後各組累積攝氧量有提升的情形且開始逐漸平穩，第 18 週各組累積攝氧量開始下降至 23 週逐漸平穩，為了瞭解各組別各週次累積攝氧量曲線進行檢視，概估分析微生物活性情形，其結果顯示於圖 6 至圖 9。

由結果能看得以上各組在 30 週內累積攝氧量可以發現，其累積攝氧量不同，第一週各組添加菌種皆有明顯提升情形，觀察至第 6 週時，因各組微生物累積攝氧量皆無法維持，因此第 6 週後添加營養鹽，第 7 週在土壤模場土壤加入自製營養鹽後各組累積攝氧量有提升的情形且開始逐漸平穩，第 18 週各組累積攝氧量開始下降至 23 週逐漸平穩，結果顯示當微生物在缺乏有機質當作消耗能量時，促使微生物活動力降低，導致攝氧量測值有下降的趨勢。

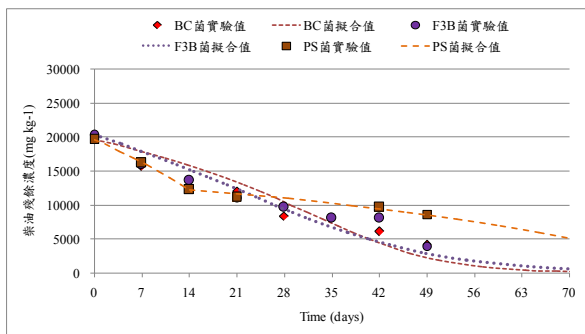


圖 4 柴油 4,000 µL/L 馴化組降解柴油之實驗值與模式預估比較圖

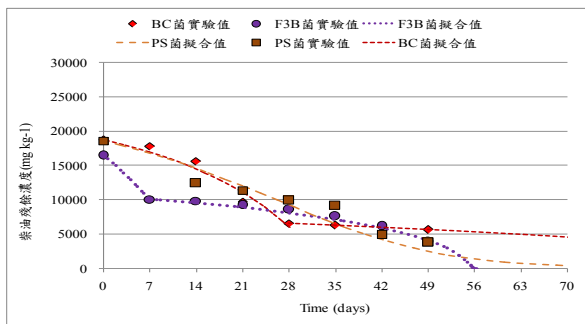


圖 5 柴油 8,000 µL/L 馴化組降解柴油之實驗值與模式預估比較圖

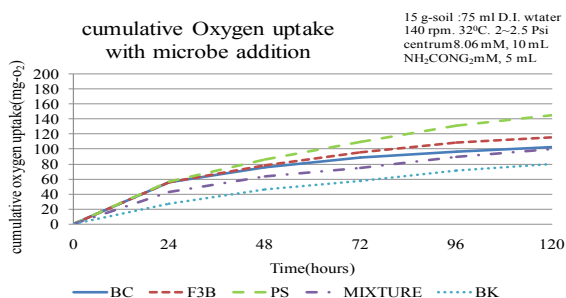


圖 6 植菌種前(第 0 週)微生物累積攝氧量曲線

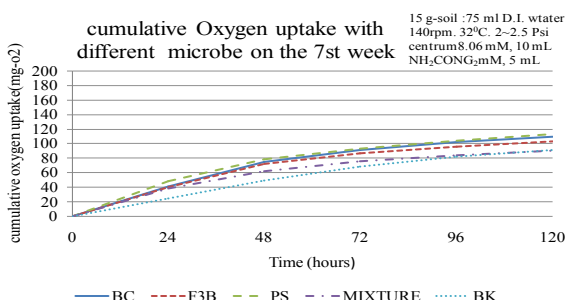


圖 7 植菌種後第 7 週微生物累積攝氧量曲線

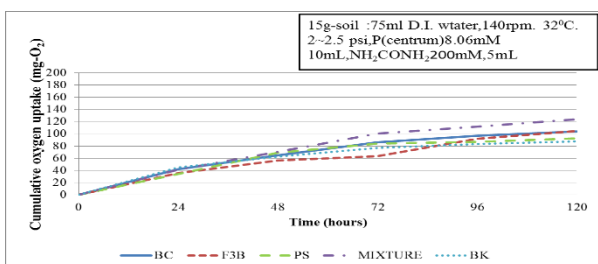


圖 8 植菌種後第 18 週微生物累積攝氧量曲線

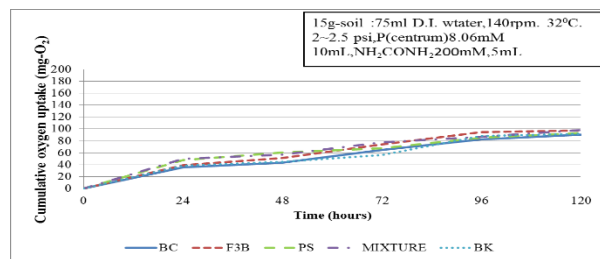


圖 9 植菌種後第 23 週微生物累積攝氧量曲線

4.4 模場土壤微生物降解柴油試驗

本試驗持續 103 年度計畫，模場實驗組別分為 Blank 組、BC 組、F3B 組、PS 組與三種微生物混合菌 (Mixture 組)，Blank 組為未植菌且未通氣空白試驗組，經各組土壤猜樣分析結果，各組初始柴油污染濃度分別為 5,758mg/kg、3,436mg/kg、4,173mg/kg、2,706mg/kg、3,315mg/kg，土壤中營養元素比例分析為碳、氮、磷比 100：10：1，採樣點固定為距中央通氣管 15 cm 處，因本實驗以此三種植菌搭配生物通氣設備，對於實場已經風化 2 年以上的污染土壤降解柴油污染物，試驗期程共 217 日。在 217 日降解試驗中除 PS 組外在試驗第 21 日時污染濃度殘餘率降解至 0.4，試驗 21 日後並未出現明顯降解趨勢。BC 組在試驗初期就有明顯污染物降解反應，污染降解活動持續 21 日後逐漸平緩，本次降解活動中最低污染濃度殘餘率達 0.07，21 日後 C/C_0 則維持在 0.4-0.6 之間一直到試驗 126 日出現第二段降解後持續平緩。F3B 組在試驗初期就有明顯污染物降解反應，明顯的污染降解出現在試驗期程的前 21 日，在 21 日的降解活動中 C/C_0 由原本 1.0 降解至 0.42，21 日後則無明顯降解趨勢 C/C_0 介於 0.3-0.5 之間。PS 組的降解活動較緩慢，明顯的污染降解出現在試驗期程的前 42 日，在 42 日的降解活動中 C/C_0 由原本 1.0 降解至 0.48，42 日後則無明顯降解趨勢 C/C_0 介於 0.4-0.6 之間一直到試驗 126 日出現第二段降解後持續平緩。Mixture 菌組的降解活動較穩定，在試驗中出現 2 段污染物降解趨勢，試驗第 21 日 C/C_0 降至 0.43，第一段污染物降解在 21 日後逐漸平緩，此時 C/C_0 已達 0.54，試驗第 28 日時出現第二波明顯降解趨勢， C/C_0 由原本 0.43 (21 日) 降至 0.17，隨後 C/C_0 維持在 0.15-0.2 之間。在降解試驗最終時各組柴油濃度殘餘率皆在 0.4 以下，Mixture 菌組污染濃度殘餘率最低， C/C_0 可達 0.13。因本試驗使用風化後的土壤，因此針對生物較難分解的 Pristane(Pr)與 Phytane(Ph)、C17 及 C18 進行分析，在圖 10 顯示各組在對於較易分解的 C17 及 C18 在試驗 126-133 天後都有良好的降解趨勢。

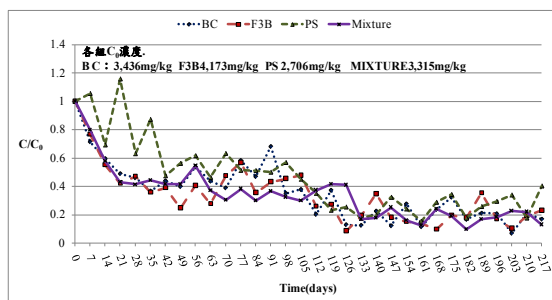


圖 10 生物通氣模場不同植菌之柴油濃度殘餘率變化

五、結論

改良後之通氣設備系統，確實有效輔助好氧微生物，在氧氣缺乏的形況之下，啟動風力驅動生物通氣系統 45 分鐘後即可提高土壤中氧氣濃度至 19% 以上，使好氧微生物能有效的降解土壤中的柴油，促進微生物的活性動力。於氣泡式呼吸試驗，不論是持續性風力還是間歇性風力驅動似乎不影響微生物活性，從累積攝氧量曲線評估土壤中微生物族群活躍狀況，加以判斷微生物活性，且在攝氧量平穩時，適時加入營養鹽是有效促使微生物對柴油降解趨勢重要因素之一。

在 217 日降解試驗中各組最低柴油殘餘率在試驗 126-133 日時即會出現，之後降解趨勢逐漸平緩，BC 菌組最低柴油殘餘率為 0.13，柴油殘餘濃度為 430 mg/kg、F3B 菌組最低柴油殘餘率為 0.08，柴油殘餘濃度為 351 mg/kg、PS 菌組最低柴油殘餘率為 0.18，柴油殘餘濃度為 474 mg/kg、Mixture 菌組最低柴油殘餘率為 0.10，柴油殘餘濃度為 321 mg/kg。因採樣不均質狀況下，在最終柴油殘餘濃度中 BC 菌組柴油殘餘濃度為 578 mg/kg、F3B 菌組柴油殘餘濃度為 960mg/kg、PS 菌組柴油殘餘濃度為 990 mg/kg、Mixture 菌組柴油殘餘濃度為 431 mg/kg，仍皆達法規標準值 1,000 mg/kg 以下，主要殘餘物皆為高碳數及具支鏈的碳氫化合物如 Pristane 與 Phytane 等。

在反應槽試驗中，事先馴化柴油濃度為 4,000 $\mu\text{L/L}$ 狀況下 *Achromobacter xylosoxidans* 與 *Bacillus cereus* 的柴油分解能力較佳，柴油降解效率可達 80.12% 與 78.8%，同時柴油降解趨勢最為明顯且穩定，而 *Pseudomonas putida* 經 8,000 $\mu\text{L/L}$ 柴油馴化後明顯提高其降解能力。在動力學參數推估方面，三種菌經馴化後對柴油的親和力及對柴油的耐受力有明顯受影響，在馴化 4,000 $\mu\text{L/L}$ 後 *Achromobacter xylosoxidans* 與 *Bacillus cereus* 雖然基質親和力降低，但耐受力有明顯提高，表示 *Achromobacter xylosoxidans* 與 *Bacillus cereus* 經馴化 4,000 $\mu\text{L/L}$ 後對於柴油污染適應力有變強，而馴化 8,000 $\mu\text{L/L}$ 試驗中 *Pseudomonas putida* 雖基質親和力降低，但耐受力有明顯提高，且柴油親和力及柴油耐受力皆明顯優於馴化柴油濃度

為 4,000 $\mu\text{L/L}$ 狀況下 *Achromobacter xylosoxidans* 與 *Bacillus cereus*，因此馴化此三種菌皆有助於適應柴油環境並提高降解成效。

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] Yang, R D and Humphrey, A E. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures, Biotechnology and Bioengineering, 1975, 17, pp. 1211 - 1235.
- [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] 曾依雷，「柴油降解菌組合的最佳化」。碩士論文，國立成功大學環境工程系研究所，台南，2005

應用電動力技術整治雲林虎尾含鎘及鉛污染土壤之研究 The study on electrokinetic technique for remediating the Cd and Pb contaminated soil in Huwei, Yunlin

朝陽科技大學環境工程與管理系 章日行

一、中文摘要

循環加強式電動力法(Circulation-Enhanced Electrokinetics, CEEK)對鉛污染物整治已有很好的成效，為了未來能將本技術廣泛應用於各地污染場址，整治並獲得其他重金屬之處理效率有其必要性。透過本研究計畫之執行，若能證實循環加強式電動力法(Circulation-Enhanced Electrokinetics, CEEK)技術可有效去除多種重金屬並達到污染物資源化之目標，則更提高本技術的實用性。本計畫將 CEEK 縮小規模建置於實驗室中，整治同時含鎘及鉛污染農地之現場土壤，進一步探討相關處理效率、問題及成本，並評估本技術對於鎘及鉛現場土壤的處理效益。

本電動力系統 CEEK 經不斷改良下，系統具有簡便、組裝容易、運送輕便及可重複使用性，有利未來推展與實際進行。污染土壤鎘及鉛金屬於電動力系統下，鎘及鉛濃度皆能符合土壤監測標準；鉛濃度更能低於食用作物農地之監測基準。本電動力技術對於鎘及鉛金屬的回收率最高可分別達到 85%和 70%，能有效使金屬電鍍於陰極電極表面上。另外，不織布夾層對於未來現地整治應用提供一個選擇，以達到金屬污染物資源化的目標。

關鍵詞：電動力法、重金屬、鉛污染物、鎘污染物

Abstract

The Circulation-Enhanced Electrokinetics (CEEK) is effectively on the Pb contaminated soil remediation. In order to spread and make this technique be used widely around the contaminated sites, it is necessary to remediate and acquire the removal efficiency of various heavy-metal contaminated. In this study, the CEEK was constructed in the laboratory for remediating the Cd and Pb contaminated soil. The treatment efficiency, problems and operation cost will have been discussed for figuring out the appropriate operational parameters and makes the CEEK technique more cost-effective.

After continuous improvement, the CEEK system became more concise, easy construction, easy transport, and reusable. These features are beneficial to promote in the future. The concentration of Cd and Pb contaminated soil were

conformed with law standards under the CEEK operation, specially, the concentration of Pb less than the standard for monitoring of food crop agricultural land. The recovery efficiency of Cd and Pb in the CEEK was about 85% and 70%, respectively. The metal ions can effective plating on the cathode electrode surface. In order to obtain the element Cd and Pb, the non-woven can offer a good choice for in-site treatment which to enhance the effectiveness of cathode plating.

Keywords: Electrokinetics; heavy metals, Pb contaminated; Pb contaminated

二、緣由與目的

在台灣，許多工業廢水中含有大量的重金屬物質，在未經處理或不符合排放標準下任意排放至地表造成土壤污染。重金屬若進入土壤中會長期殘留於土壤，其常見的重金屬污染種類有鎘、鉻、鉛、鎳及砷等。當土壤中含高濃度重金屬時，會使得動植物和微生物的生長受到抑制，土壤肥力無法有效發揮作用，導致作物受到毒害使產量減少或死亡。重金屬污染之土壤直接影響到台灣農業土地的有效使用，會降低微生物於土壤中之分解能力，也會因滲入地層導致地下水污染，或由作物吸收後再經由食物鏈影響到人體健康，產生中毒及各種病變的現象。因此，快速且有效整治重金屬污染農地的方式具有很高研究及應用價值。在許多整治技術中，現地處理技術在經濟和對場址低破壞性的考量下，受到很多關注及高度期望；其中，具有現地物化處理技術之電動力法(Electrokinetics, EK)是一項有潛力的處理方法。

電動力技術其優點包括設備簡易、操作費用低、適用於各種污染土壤，甚至適用於重金屬、有機污染物、輻射核種及具毒性陰離子等污染物處理，同時具有可與其他整治方法結合之特性，如結合Fenton、零價鐵金屬及生物性方法等[1-3]，成為一複合且多功能性的處理技術。對電動力而言，去除污染物主要機制為電滲透流(Electroosmosis)及離子遷移(Ion migration)。電滲透流是在電場作用下，電解質溶液相對於靜止的帶電固體表面之運動現象稱為電滲透流，意即土壤層中滲透之流動；離子遷移為電動力系統中帶電離子在電場作用下，會依據自己本身所帶的電性，與相反電性之陰陽電極相互吸引，其污染物

於污泥的孔隙中遷移的現象就稱為離子遷移，藉由以上機制去除土壤中的重金屬污染物。國內外也有許多研究團隊將有機螯合劑導入系統中，例如本系統所添加之 EDTA 螯合劑，能與土壤中重金屬產生錯合作用形成穩定的錯合物，再經由電滲透流或離子遷移機制攜出而達到高去除效率[4,5]，其研究成果相當符合預期成效。

過去本研究團隊係針對單一污染物種進行整治處理，有其良好之處理效率與成效，而本計畫之執行重點在於處理不同地區受重金屬污染之土壤，在污染來源不同且含兩種以上重金屬污染物的情況下，其整治效率及關聯性仍有待研究釐清。為了未來能將本技術廣泛應用於各地污染場址，整治並獲得其他重金屬之處理效率有其必要性。因此，本計畫擬將 CEEK 縮小規模建置於實驗室中，用於同時整治含鎘及鉛污染農地之現場土壤，進一步探討相關處理效率、問題及成本。

三、材料與方法

本計畫試驗之污染土壤採自雲林虎尾農地地號為北平段 837，其主要受到重金屬鎘及鉛之污染之土壤。採集回來之土壤樣品先進行前處理，將樣品鋪平並於室溫下風乾至少 24 小時，除去土壤中紙屑、礫石及雜草等雜質後，以陶瓷材質之研磨器具破碎並通過 ASTM 100 號 (0.15 mm) 之標準篩網，以作為後續試驗使用。本研究污染土壤樣品之 pH 值為 6.59、土壤導電度值為 6.33 mS cm^{-1} 、陽離子交換容量為 $2,260 \text{ meq/100g}$ 、有機質含量為 2.63%，重金屬鎘濃度約為 120 mg kg^{-1} 、鉛濃度約為 $1,700 \text{ mg kg}^{-1}$ 。另外，針對土壤粒徑分析結果顯示，其中 33.67% 為砂粒、59.92% 為粉粒及 6.41% 為黏粒，土壤質地為粉質土壤。

圖 1 為本系統電動力法(CEEK)於實驗室規模下，處理含鎘及鉛污染土壤之實驗裝置圖。有一處理污染土壤之實驗模場，模場中以 DSA 電極為陽極板，陰極為不銹鋼電極，中間為污染土壤之電動力處理位置，左右兩邊隔板為 PVC 材質的多孔擋土板，目的為防止土壤儲槽中之土壤流至電解儲槽中，模場左右兩側鑽孔並裝有迴流裝置的水管，以達到循環式電動力的操作過程。

陽極 DSA 電極尺寸為 $10.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$ (長*寬*厚)，而陰極不銹鋼電極與 PVC 多孔夾層尺寸皆為 $10.5 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ (長*寬*厚)，其主要結構顯示於圖 2。電動力技術試驗流程部分，首先，進行土壤的前處理及基本物理化學特性分析，包括土壤的 pH 值、含水率、有機質含量及重金屬濃度之全量分析，將土壤樣品放置於模場之樣品儲槽中 (約 450 g 污泥)，並將含有 0.01 M EDTA 和碳酸鈉電解液注入電解液儲存槽周圍，配合不同操作電壓梯度 ($1 \text{ V cm}^{-1} \sim 4 \text{ V cm}^{-1}$) 進行試驗，目的為尋找出較理想的操作電壓作為系統

之操作參數；選定其操作效果較佳之電壓後，再以不同材質之不透水夾層進行試驗，以獲得污染物陰極電鍍最佳之系統設置。試驗期間每日記錄系統電壓、電流之變化並測量電解液的 pH 值、導電度，每日亦需注入適量的電解液。此外，每日採取土壤樣品一次 (約 3 g)，採集點分別為靠近陽極端、儲槽中央及靠近陰極端三處，採取土壤樣品經烘乾後，得以進行土壤之重金屬含量分析。經由找出電動力技術處理系統之適當參數的程序，對系統中所發生的電化學反應傳輸機制進行更深入之探討。



圖 1. 電動力技術之實驗裝置



圖 2. 電動力系統之電極與多孔夾層
(陽極、陰極與 PVC 夾層)

四、結果與討論

本研究以循環加強式電動力技術(CEEK)為主軸，以不同電壓梯度 (1.0 V cm^{-1} 、 2.0 V cm^{-1} 、 3.0 V cm^{-1} 及 4.0 V cm^{-1}) 進行重金屬土壤去除效率試驗。根據文獻指出，碳酸根鹽類為水體天然存在之緩衝機制，對自然環境較無害且緩衝能力亦十分良好，且碳酸鈉的 pKa 值較接近中性，可維持長時間的穩定性，且其濃度介於 0.01~0.03 M 時，對於其電動力操作系統較穩定[6]。因此，本研究除了選用 EDTA 螯合劑為電解液之外，同時添加 0.01 M 碳酸鈉作為電解液。

圖 3 為操作電壓梯度 3.0 V cm^{-1} 以電動力技術處理之電解液 pH 值變化圖。從圖可以明顯發現，電解液 pH 值維持在 pH 9 至 pH 10.5 之間，pH 值的變化相當穩定。由於污染土壤浸泡於電解液中 ($0.01 \text{ M EDTA} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) 之初始 pH 值約為 9，於鹼性的範圍，在試驗第一天有些微上升外，爾後變化則趨於平緩的狀態，此變化趨勢於其他三

個不同電壓梯度中都有發現。另外，從陽極端或陰極端電解液之 pH 值可以發現，兩者位置的 pH 值變化相當一致。

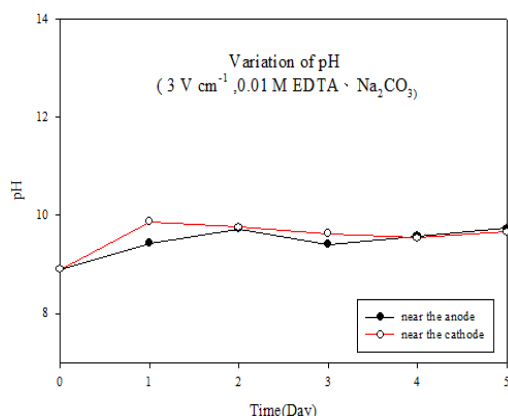


圖 3. 電壓梯度 3 V cm^{-1} 之 pH 值變化趨勢圖

一般來說，電動力系統經通電後，陽極電極板表面會因電解水作用而產生氫離子，陰極則產生氫氧根離子，而氫離子因電滲透流等現象導致其移動速率較氫氧根離子移動速快，形成一股酸峰往陰極方向移動的趨勢，因此在陽極端的 pH 值會偏低，陰極端之 pH 值會先有些許的上升，在逐漸下降於弱酸性，進而使處理系統操作後之 pH 值維持在酸性狀態。然而，本系統 pH 值能保持穩定的主要因為添加之操作液的高 pH 緩衝能力，以及設計的循環系統所貢獻的結果。本系統 CEEK 藉由陽極和陰極儲槽的連通，並透過循環輸送系將其中和，因此，本系統能使 pH 值保持穩定。

圖 4 為操作電壓梯度 4.0 V cm^{-1} 進行電動力試驗其時間與導電度變化圖。由導電度變化圖可以看出，導電度的變化有明顯上升的趨勢，從實驗初始 3 mS cm^{-1} 上升至 16 mS cm^{-1} ，其主要是當操作於 4.0 V cm^{-1} 時，系統電解液溫度顯著提升，推測其導電度上升的主要因為溫度上升所影響。另外，不管於陰極端或陽極端導電度皆有上升趨勢，且變化趨勢十分相似，其主要為本系統電動力技術迴流系統的影響。

圖 5 及圖 6 為電壓梯度 3 及 4 V cm^{-1} 以電動力技術去除土壤中鎘濃度之去除成效變化圖。以整體趨勢而言，鎘濃度於此兩種電壓梯度條件下皆有明顯下降之趨勢。當電壓梯度提升為 3.0 V cm^{-1} 時，不管於陽極端、中間端及陰極端，鎘平均去除效率可達 91%，濃度皆可從約 122 mg kg^{-1} 降至 12 mg kg^{-1} 以下，效果十分顯著；當再提升至電壓梯度 4.0 V cm^{-1} 時，鎘金屬平均去除效率雖可達 93%，但與電壓梯度 3.0 V cm^{-1} 差異不大。根據結果顯示，提升電壓梯度能有效提升鎘污染物的去除，當電壓梯度為 1.0 V cm^{-1} 、 2.0 V cm^{-1} 、 3.0 V cm^{-1} 及 4.0 V cm^{-1} 時，鎘最終濃度分別為 36 mg kg^{-1} 、

17 mg kg^{-1} 、 10 mg kg^{-1} 及 10 mg kg^{-1} ，其平均去除率為 79%、86%、91% 及 93%。從四個不同電壓梯度發現，不同位置的重金屬污染物濃度去除部分，皆是以靠近陰極端去除的重金屬濃度較為顯著，且濃度去除變化最明顯的皆發生於實驗第一天的情況下，爾後則逐漸的去除。根據鎘濃度的下降結果得知，電壓梯度 3.0 V cm^{-1} 及 4.0 V cm^{-1} 能符合監測標準 10 mg kg^{-1} 的要求，顯示電壓梯度能有效將鎘金屬從土壤中移除，並達到法規之要求。

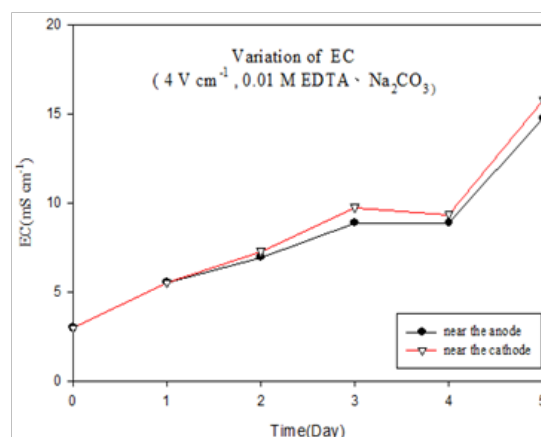


圖 4. 電壓梯度 4 V cm^{-1} 之導電度變化趨勢圖

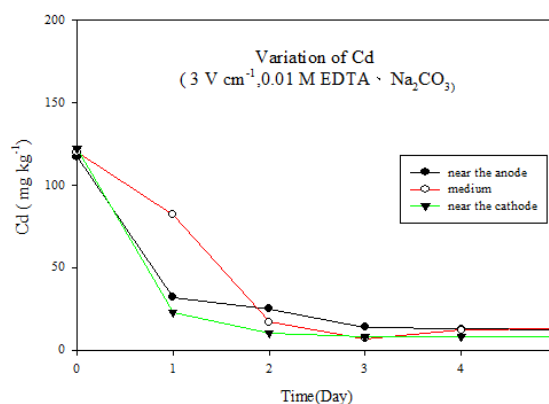


圖 5. 電壓梯度 3 V cm^{-1} 之鎘濃度變化圖

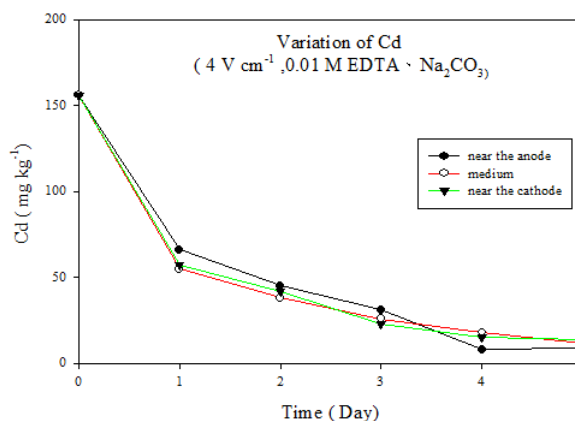


圖 6. 電壓梯度 4 V cm^{-1} 之鎘濃度變化圖

圖 7 及圖 8 為鉛於電壓梯度 3 及 4 V cm⁻¹ 下之濃度變化趨勢圖。當電壓梯度為 3.0 V cm⁻¹ 時，在第一天的試驗下，以靠近陰極端位置的鉛濃度達最佳的去除約 75%，於五天試驗結束後鉛濃度平均去除效率達 83%；當持續提升電壓梯度到 4.0 V cm⁻¹ 時，除了陽極端外，中間端和陰極端位置的濃度去除可達到 75%，平均效率可達到 60% 去除，當試驗於第五天時，鉛濃度平均去除率更可達到 97%。從結果顯示，若電壓梯度操作於 1.0 V cm⁻¹ ~ 3.0 V cm⁻¹ 時，對於鉛濃度的變化沒有明顯提升，但當提升至 4.0 V cm⁻¹ 時，整體的去除效率皆可有效提升，濃度可從約 2,105 mg kg⁻¹ 降至 80 mg kg⁻¹ 以下。根據鉛濃度的變化可得知，當操作為電壓梯度 1.0 V cm⁻¹，第五天之平均濃度為 270 mg kg⁻¹，即可達到食用作物農地之監測基準值 300 mg kg⁻¹；當操作電壓梯度為 4.0 V cm⁻¹，平均濃度為 52 mg kg⁻¹，遠低於食用作物農地之監測基準值，此結果顯示符合本計畫之預期目標。於電動系統操作程序中，施加電壓可使系統產生的電滲透流與離子遷移等作用，其可有效的將重金屬離子鎘與鉛遷移至陰極板上，當電壓梯度為 1.0 V cm⁻¹ 時，不管對於鎘及鉛金屬最後去除可達約 80%。當施加的電壓梯度越高時，金屬鎘離子遷移的速度越迅速，進而可提高其去除效率，因此重金屬鎘去除率與電壓梯度呈正相關性。然而，鉛金屬則需當電壓梯度提升至 4.0 V cm⁻¹ 時才有明顯增加趨勢，其主要推測因土壤中含有兩種金屬污染物，彼此間可能會產生競爭的作用，進而需要較大之電場進行處理。不過，經由五天的處理下，本系統對於土壤中同時含有兩種重金屬(鎘及鉛)污染物具有顯著的去除成效，結果證實本技術能有效移除鎘及鉛金屬之污染土壤。

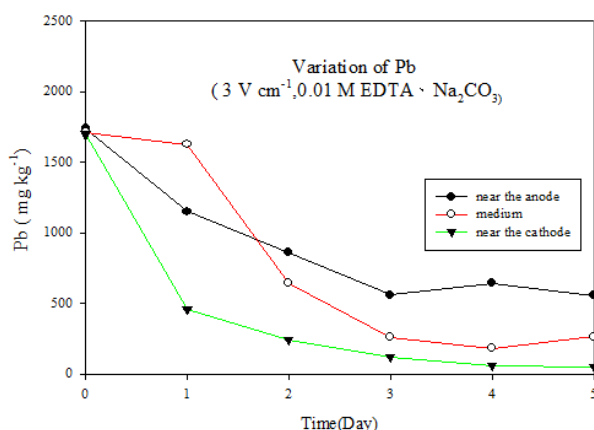


圖 7. 電壓梯度 3 V cm⁻¹ 之鉛濃度變化圖

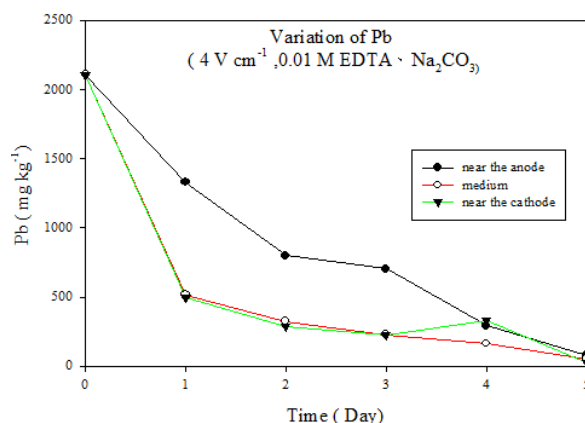


圖 8. 電壓梯度 4 V cm⁻¹ 之鉛濃度變化圖

土壤的含水率是影響處理效果之一，一般而言，土壤在高含水率的情況下，其系統對於污染物的處理效果良好。本試驗於不同電壓梯度下之系統含水率約介於 30%~40% 之間，且隨著操作時間變化不顯著。其主要原因為當系統操作下，電解液會因電場驅動的關係而有溢散的狀況，須適時補充土壤的含水率以達到穩定去除的狀態，更能因此有效達到電滲透流及離子遷移的效果。經由本系統添加電解液的情況下，使含水率趨近於穩定的狀態，因此對於鎘及鉛金屬的去除了有很好的成效。

為有效得知重金屬污染物是否有效電鍍於陰極板上，故將針對電解液中重金屬和陰極電極上之重金屬進行分析，瞭解重金屬陰極電鍍之成效並估算及金屬回收率。陰極電鍍金屬分析方法是將試驗五天後之陰極電極浸泡於 0.01 M 硝酸 10 分鐘後，將水樣過濾並定量，隨後進行火焰式原子吸收光譜儀 (AA) 分析樣品之重金屬濃度。根據電解液中重金屬之濃度變化發現，試驗第一天電解液中之鉛濃度較約 122 mg L⁻¹，之後持續下降，到試驗於第五天後電解液中濃度降為 17 mg L⁻¹，顯示電解液中殘留之重金屬隨著處理時間而下降。另外，陰極電極上所電鍍之重金屬濃度部分則顯示於表 1，鎘金屬初始濃度為 156 mg kg⁻¹，處理五天後陰極板電鍍金屬濃度為 132 mg kg⁻¹，顯示於五天的操作時間下，能將土壤中重金屬有效電鍍於陰極板的比例達到 85%，鉛金屬於五天的操作時間下能達到 70% 的電鍍成效。顯示於本系統電壓梯度 3 V cm⁻¹ 操作下，於五天的試驗時間下，能有效將大部分之金屬電鍍於陰極電極上。

表 1. 陰極電鍍金屬之回收率

項目	鎘	鉛
土壤重金屬(mg kg ⁻¹)	156	2105
陰極板電鍍金屬(mg kg ⁻¹)	132	1483
回收率(%)	85	70

從過去實場試驗成果顯示，操作液的損失和污染土壤重金屬的垂直移動造成回收率較低，使得電滲透流無法完全將重金屬移除至陰極槽，部分重金屬移動至深層土壤。因此，本計畫於實驗室規模下以系統槽體進行測試，透過測試不同不透水材料，以獲得最佳的污染水平移動的操作條件。本試驗不透水層材料除了原本之PVC材質之外，另選定以黏土夾層(高密度海綿+黏土+高密度海綿)以及不織布材質包覆PVC板進行測試，以評估不同不透水材質之實用性。

圖9及圖10為不同夾層以電動力技術去除土壤中鎘濃度之去除成效變化圖。觀察黏土夾層變化趨勢，鎘濃度於第一天的試驗下，平均去除效率達到約68%，從原始約 155 mg kg^{-1} 降至約 66 mg kg^{-1} 以下，第五天結束後以靠近陰極端的去除率最佳，去除效率可達到93%，鎘濃度總平均去除率為87%；另外，從不織布夾層整體鎘濃度變化趨勢發現，鎘濃度於同樣於第一天去除較為顯著，第五天結束後同樣以靠近陰極端的去除率最佳，去除效率可達到89%，鎘濃度總平均去除率為82%。觀察兩種不透水材質之鎘濃度變化發現，其去除效率以黏土夾層較高於不織布夾層。相同情況於鉛濃度的變化趨勢也有發現，黏土夾層於五天試驗結束後鉛濃度平均去除效率達79%，不織布夾層鉛濃度總平均去除率為73%。此兩種不透水材質之鉛濃度變化發現，其去除效率仍以黏土夾層高於不織布夾層。

另外，使用不同夾層其陰極電極上所電鍍之重金屬濃度部分，以黏土夾層時，鎘金屬初始濃度為 156 mg kg^{-1} ，處理五天後陰極板電鍍鎘金屬濃度為 93 mg kg^{-1} ，電鍍於陰極板的比例約60%，鉛金屬則達到67%的電鍍成效；另外，以不織布夾層材質時，鎘金屬處理五天後陰極板電鍍金屬濃度為 75 mg kg^{-1} ，電鍍於陰極板的比例約48%，鉛金屬於五天的操作時間下能達到60%的電鍍成效。其結果顯示，黏土夾層金屬回收率皆高於不織布夾層。不織布夾層的回收效果相較於黏土夾層較差，其可顯示以不織布夾層時，其電滲透流相對較慢，其導致金屬離子往陰極電鍍的成效因而降低；然而，未來實際應用於現地整治的污染土壤時，不織布夾層的應用將更有利於金屬離子的平行移動，其主要能使金屬離子因較緩慢的電滲透流，降低直接往深層土壤滲透之可能性，提高電鍍於陰極板上之效率。

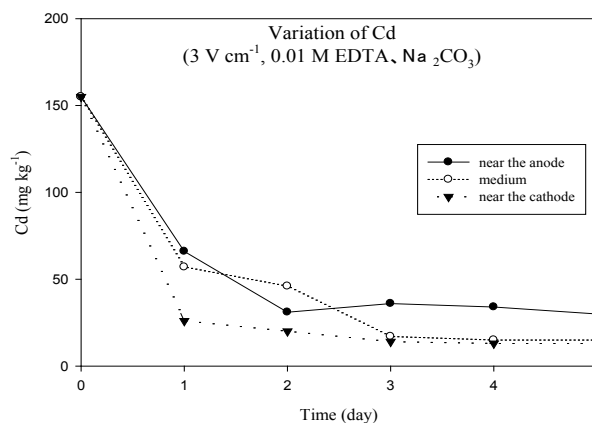


圖 9. 黏土夾層之鎘濃度變化圖

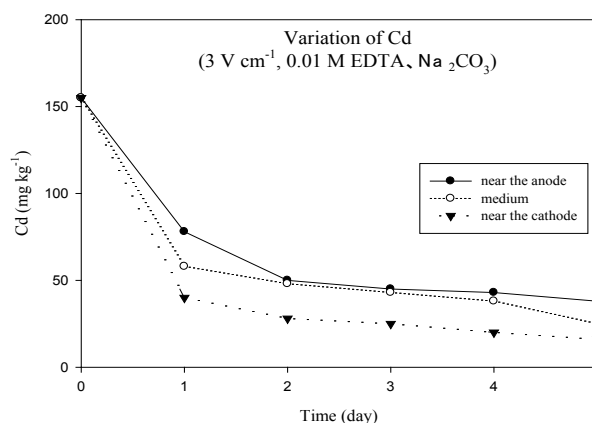


圖 10. 不織布夾層之鎘濃度變化圖

圖11及圖12為陰極板使用後之表面形貌及元素成份分析。從表面形貌發現，原本較平滑且無任何物質存在之結構，於試驗五天後表面呈現明顯層層堆疊之結構，而分析表面元素成份發現，其原本不銹鋼基材之元素Ni、Cr及Fe之外，另出現其Cd及Pb元素，雖然因鍍膜厚度較薄，導致訊號較弱，但仍可證實其陰極電鍍鎘及鉛之成效。

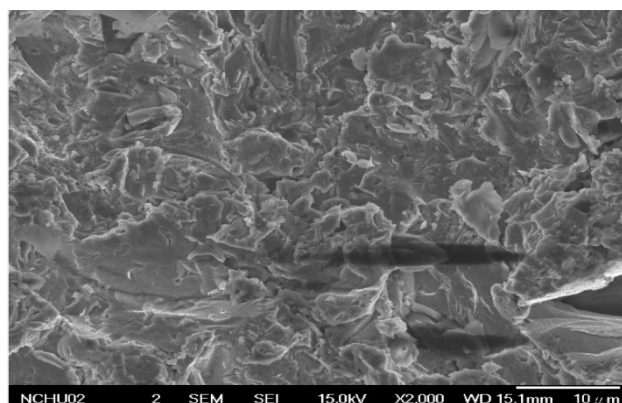


圖 11. 陰極板使用後之表面形貌圖

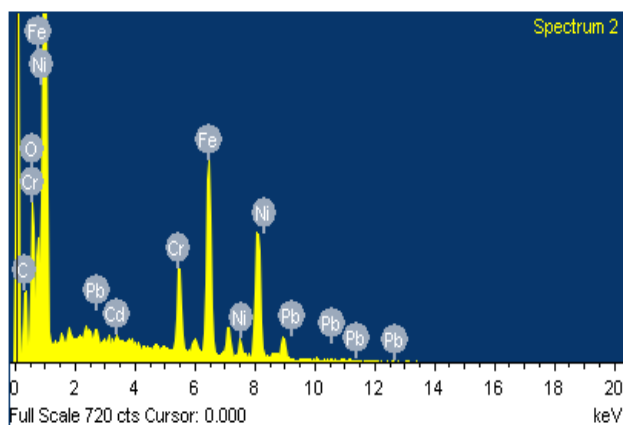


圖 12. 陰極板使用後之表面元素分析圖

技術處理整合性含銅廢水”，中華民國環境工程學會2005廢水處理技術研討會，台南。

五、結論

本電動力系統 CEEK 經不斷改良下，系統具有簡便、組裝容易、運送輕便及可重複使用性，有利未來推展與實際進行。本試驗對於雲林虎尾污染土壤鎘及鉛金屬於電動力系統下，鎘及鉛濃度皆能符合土壤監測標準；鉛濃度更能低於食用作物農地之監測基準值。本電動力技術對於鎘及鉛金屬的回收率最高可分別達到 85% 和 70%，能有效使金屬電鍍於陰極電極表面上。不織布夾層對於未來現地整治應用提供一個選擇，以達到金屬污染物質資源化的目標。

六、參考文獻

- [1]. Pazos, M., Iglesias, O., Gomez, J., Rosales, E., and Sanroman, M. A., “Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, pp. 932-937 (2013).
- [2]. Chang, J. H., and Cheng, S. F., “The remediation performance of a specific electrokinetics integrated with zero-valent metals for perchloroethylene contaminated soils,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B131, pp. 153-162 (2006).
- [3]. Peng, G., Tian, G., Liu, J., Bao, Q., and Zang, L., “Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology,” *Desalination*, Vol. 271, pp. 100-104 (2011).
- [4]. Ottosen, L. M., Hansen, H. K., Ribeiro, A. B., and Villumsen, A., “Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils,” *Journal of hazardous materials*, B85, pp. 291-299 (2001).
- [5]. Reedy, B. E., Carriere, P. C., and Moore, R., “Flushing of a PbII contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂,” *J. Environ. Eng.*, Vol. 122, pp. 48-50 (1996).
- [6]. 章日行，周志豪，2005，“利用超音波及電鍍

綠色整治廢機油污染場址之管理與效益評估

Management and performance assessment of a green remediation site contaminated by used motor oil

大仁科技大學環境與職業安全衛生系 李芳胤

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、構樹、血桐、太陽麻與牛筋草）改善污染。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為植生復育區。在三年餘的試驗後發現，各復育區之 TPH 濃度多呈現降低趨勢，三個生物復育區土壤中之 TPH 濃度減量百分比介於 33%~97%，植生復育區則為 19%~81%；而重金屬之測值指出，各復育區同一土層之濃度呈現無規則變化，不過，多數土層中之污染物濃度仍高於土壤污染管制標準。其次，生理試驗結果顯示，除白楊因正值落葉期以致光合潛力較差外，其餘植物已能適應污染環境。此外，本年度進行之木本及草本植體重金屬測值顯示，所有復育植物都具吸收累積效果，其吸收量依序為 $Zn > Cu > Cr > Ni$ 。最後以所有復育植物修剪或收成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，結果發現總移除量為 $Zn (618.1 g) > Cu (12.07 g) > Cr (11.39 g) > Ni (10.07 g)$ ，至於復育植物對重金屬之單株移除量，木本植物依序為白楊 $2.62 g > 血桐 0.48 g > 構樹 0.37 g$ ，而草本植物則為牛筋草 $1871 \mu g > 太陽麻 224 \mu g$ 。

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, with an area of $1,800 m^2$. 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. Selective native plants, namely Macaranga (*Macaranga tanarius*) and Papermulberry (*Broussonetia papyrifera*) have also been planted to evaluate their remedial capabilities in 2014, while a dominant weed *Eleusine indica* was chosen for the same evaluation this year. The results of soil analysis showed a trend of decreasing TPH concentrations in most treatment plots, and the removal rate of TPH within the three bio-phytoremediation plots ranged from 33%~97% and from 19%~81% 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 Poplars, Papermulberry and Macaranga were adaptable to the pollutants. For the purpose of further explorations, 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 $Zn (618.1 g) > Cu (12.07 g) > Cr (11.39 g) > Ni (10.07 g)$. The heavy-metal removal ability of the woody plants was found to be $Poplars > Macaranga > Papermulberry$ and $Eleusine indica > Sun Hemp$ for the herbaceous plants.

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

木本植物白楊、血桐與構樹與草本植物太陽麻、牛筋草以植生萃取作用(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。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，每區至少 3 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 50 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 10 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 3~4 顆植株，每株測定 2~3 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：

4-1 復育生物之適應性

(一)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

白楊因已栽植三年餘，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 130~360%與構樹之 678~1941%，且由外觀可知其生長狀況尚屬正常。而就成長率而言，構樹之對照區顯著高於處理區，血桐則僅在 BP1、BP3 與 PR1 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。

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
八	327	226	359	255	291	281
成長率%	280 ^{b*}	130 ^d	360 ^a	200 ^c	268 ^b	295 ^b

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)
成長率=[(第八次測值-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
八	245	155	322	193	148	201
成長率%	1941 ^{a*}	1007 ^d	1794 ^{bc}	1654 ^b	678 ^d	1575 ^b

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)
成長率=[(第八次測值-第一次測值)/第一次測值]×100

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，無論是株高或乾重都以 CK 區之值最大，顯示污染物對太陽麻之生長皆有程度不一的影響。而本年度第二次之株高與乾重平均值皆大於第一次，此差異可能是第一次之栽種期為 2~4 月，適逢冬季之低溫、短日照及乾旱氣候，第二次之栽種期為 4~7 月，氣溫較高且日照較長所致。

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	75 ^{a#}	153 ^{a#}	1.5	3.5
BP1	59 ^{cd}	138 ^b	1.1	2.6
BP2	56 ^d	109 ^{cd}	1.4	1.5
BP3	62 ^{bc}	105 ^d	1.0	1.8
PR1	65 ^b	113 ^c	1.0	2.4
PR2	54 ^d	135 ^b	0.9	2.6
mean±SE	62±7	126±19	1.2±0.2	2.4±0.7

註:1.表中各值為 10 顆植株之平均值

2.#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二次生理試驗，對象為白楊、構樹與血桐。茲將二次之測定結果分述如下：

(1)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 PR1 的光合潛力最高，且除 BP3 外，其餘各區之平均測值皆與對照區無顯著差異。第二次則以 PR2 及 PR1 兩區的光合潛力最高，且亦僅 BP3 區之平均測值與對照區有顯著差異，顯示多數血桐已逐漸適應此污染環境。而由構樹之光合潛力發現，第一、二次之平均測值皆以 CK 區顯著較高，各試驗區第一次測值皆呈現偏低現象，尤其以 BP3 為最，而第二次測值則都呈現大幅提升，顯示構樹逐漸適應本場之污染環境。白楊淨光合潛力測定結果則指出，第一次測值以 CK、PR2 及 BP2 等 3 區顯著最高，BP1 則有顯著較低之現象。而第二次測值顯示以 CK、BP1、PR2 區為顯著最高，BP2、BP3、PR1 則出現顯著較低現象。由於白楊栽種已三年，植株已趨成熟，故去年(103 年)之生理試驗顯示各區之淨光合潛力並無顯著差異，本年測值出現較大差異可能導因於第一次測值正逢新葉初長且全株未長齊，而第二次測值則逢入秋，白楊已接近 11 月之落葉期，生理狀態逐漸遲緩之故。

(2)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 值除第一次之 PR2 平均測值低於 0.725 外，其餘平均測值皆高於 0.75，且五個復育區與對照區間皆無顯著差異，顯示血桐適應良好，均屬健康範圍。而構樹之情況也類似，僅第一次之 PR1 與 PR2 兩區有遭受逆境之現象，其餘測值均在 0.77 以上，顯示構樹也逐漸適應土壤環境。至於白楊之測定結果也發現，第一次 PR2 之測值有較低之現象，但在第二次測值中已不復見。由以上試驗結果可知，各類復育植物皆已逐漸適應污染環境。

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	18.2±0.3 ^{ab}	17.7±0.9 ^{ab}	15.8±1.3 ^{ab}	15.1±1.0 ^b	18.4±1.2 ^a	17.3±0.2 ^{ab}
2	20.9±0.9 ^{a1}	18.6±0.4 ^a	20.5±0.8 ^{ab}	18.4±0.7 ^b	21.3±0.6 ^a	21.4±0.8 ^a
構樹						
1	10.6±0.5 ^a	9.5±0.3 ^{ab}	9.6±1.4 ^{ab}	6.7±1.9 ^b	11.5±0.8 ^a	10.1±0.8 ^{ab}
2	23.8±0.6 ^{a1)}	19.2±0.6 ^c	20.2±0.9 ^{bc}	18.4±0.7 ^c	22.1±0.9 ^{ab}	18.2±0.4 ^c
白楊						
1	17.8±1.1 ^a	12.1±1.0 ^b	17.2±1.0 ^a	14.1±1.1 ^{ab}	14.8±2.0 ^{ab}	17.6±1.5 ^a
2	12.6±0.3 ^{a1)}	12.2±0.6 ^a	10.0±0.5 ^b	10.3±0.2 ^b	10.5±0.6 ^a	12.2±0.3 ^a

*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	0.82±0.00 ^a	0.80±0.01 ^a	0.77±0.04 ^a	0.78±0.02 ^a	0.77±0.03 ^a	0.68±0.02 ^b
2	0.81±0.00 ^a	0.80±0.01 ^{ab}	0.79±0.01 ^{ab}	0.78±0.01 ^b	0.80±0.01 ^{ab}	0.78±0.01 ^b
構樹						
1	0.78±0.01 ^a	0.75±0.02 ^a	0.79±0.01 ^a	0.78±0.01 ^a	0.66±0.03 ^b	0.67±0.03 ^b
2	0.82±0.00 ^{a1}	0.74±0.01 ^{ab}	0.78±0.01 ^b	0.79±0.01 ^b	0.78±0.01 ^b	0.79±0.01 ^b
白楊						
1	0.80±0.01 ^a	0.76±0.01 ^{ab}	0.79±0.01 ^{ab}	0.80±0.01 ^a	0.74±0.02 ^{bc}	0.71±0.01 ^c
2	0.82±0.00 ^{a1}	0.80±0.01 ^{ab}	0.78±0.01 ^{bc}	0.77±0.01 ^c	0.78±0.01 ^{bc}	0.78±0.01 ^{bc}

*不同處理有不同英文字母者，具顯著差異($p < 0.05$)

(二)復育生物之適應性

為了解蚯蚓與石化分解菌之生長與分布情形，本計畫進行兩者計量調查。蚯蚓之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 61 隻，顯示施放之蚯蚓生長狀況良好。而為了解植入之石化分解菌生長情形，遂同時採集蚯蚓調查坑之土壤進行菌種鑑定。分類結果顯示，在本場址之土壤樣品中總計鑑別出 20 門，358 屬菌種，而植入之分解菌佔全部菌種數之 1.7%，由此結果可知，分解菌確能耐受本場之污染環境，進而發揮降解效果。

4-2 TPH 之降解與復育效果

本計畫執行生物或植生復育試驗的目的之一為改善 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 (BP1-30)減至 21,869 mg/kg (BP1-100)，BP2 由 14,878 mg/kg (BP2-100)降至 13,900 mg/kg (BP2-30)，BP3 由 169,375 mg/kg (BP3-100)降至 75,832 mg/kg (BP3-60)，PR1 由 28,260 mg/kg (PR1-30)減至 20,800 mg/kg (PR1-30)，PR2 由 73,661 mg/kg (PR2-100)減至 56,299 mg/kg (PR2-100)。

表 6 試驗區土壤 TPH 檢測結果

採樣時間	5/22/101	12/12/101	2/4/102	8/1/102	12/27/102	7/16/103	7/4/104	減量百分比
分析方法	NIEA S703.61B							
濃度單位	mg/kg							%
BP1-30	69074	1510	974	18361	8473	5847	1765	97
BP1-60	60939	2618	3171	19936	3660	10213	2240	96
BP1-100	42009	30280	730	11493	25600	44551	21869	48
BP1-120	---	---	26539	23685	20804	27773	10240	61
BP2-30	10380	315	351	442	8501	10608	13900	+34
BP2-60	764	ND	543	384	9961	5494	905	+18
BP2-100	14878	3579	1658	101	5220	9861	5119	66
BP2-120	---	---	25992	180	2846	2458	5866	77
BP3-30	76524	82542	69831	73560	8920	15143	12582	84
BP3-60	151021	118805	33683	7109	14412	44363	75832	50
BP3-100	169375	88566	31083	2337	10958	12187	20832	88
BP3-120	---	---	11819	274	11856	24196	7921	33
PR1-30	28260	7183	20712	7192	18073	13310	20800	26
PR1-60	9756	11904	---	161739	4556	24083	7871	19
PR2-30	65827	45699	24809	6816	5069	11192	12178	81
PR2-60	23476	11602	73247	8482	3052	525	6008	74
PR2-100	73661	3921	14	205	3186	15045	56299	24
PR2-120	---	---	3500	656	3637	5010	1440	56
CK-30	---	ND	ND	ND	ND	ND	ND	*
CK-60	---	ND	ND	ND	ND	ND	ND	*
CK-100	---	ND	ND	ND	ND	ND	ND	*
CK-120	---	ND	ND	ND	ND	ND	ND	*
偵測極限	15							
土污管制標準	1000							

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

再就各復育區之同一深度土層觀之，三個生物復育區 (BP1~BP3) 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，除部分土層可能因為土壤之非均質性 (heterogeneous)而出現濃度不減反增之現象外，其餘土層之減量百分比介於 33%~97%，各區之改善效果相當。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 19%~81%。惟因本場址之污染甚嚴重，且又為較難分解之高碳數碳氫化合物，故雖經三年餘之復育，大多數土層之 TPH 濃度仍高於土壤污染管制標準。

綜上所述，在三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，且菌種鑑定結果也顯示，土壤中除植入之石化分解菌外，其他種類亦多，故本計畫植生與生物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仍相當明顯，甚或出現濃度不減反增之現象，如 BP2-30 及 BP2-60 之增量百分比分別為 34% 及 18%，說明非均質性對改善效果之評估有其盲點，未來仍須長期且持續之試驗以驗證其改善效果。

4-3 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、牛筋草與木本植物之植體重金屬檢測結果分別列於表 7~表 9。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，太陽麻與牛筋草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 $Cu > Ni > Cr$ 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 $Cd > Zn > Hg > Cu > Pb > As > Ni > Cr$ 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 $Mn > Zn > Cd > Cu > Pb$ 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，故其吸收累積量低於白楊，未來是否會漸趨一致，有待持續試驗與觀察。至於草本植物則為牛筋草遠高於太陽麻。

其次，以各類復育植物移除植體之乾重(表 10)與其重金屬分析值計算其移除量。表 11 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之移除量，亦即本年度對重金屬之植生復育效益，依序為 $Zn(618.1\text{ g}) > Cu(12.07\text{ g}) > Cr(11.39\text{ g}) > Ni(10.07\text{ g})$ 。

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	12.8	24.6	11.5	595
BP2	6.61	13.6	5.48	244
BP3	11.1	21.7	9.51	503
PR1	13.9	20.8	4.95	542

PR2	26.4	61.4	10.7	713
CK	9.09	7.16	N.D	8.71
地上部				
BP1	4.61	6.98	4.61	519
BP2	5.88	9.24	3.02	273
BP3	5.43	9.25	3.11	445
PR1	5.18	9.29	1.99	225
PR2	4.94	15.6	5.48	349
CK	3.77	9.42	N.D	72.2

表 8 牛筋草植體之重金屬含量

重金屬	Cr	Cu	Ni	Zn
單位	mg/kg			
		根		
BP	304	128	171	3143
PR	122	332	178	5478
CK	40.8	36.0	19.7	685
		地上部		
BP	15.3	12.5	10.1	881
PR	10.9	18.2	15.3	1516
CK	25.4	11.2	5.14	513

表 9 木本植物之重金屬含量

重金屬	Cr	Cu	Ni	Zn
單位	mg/kg			
白楊				
BP1	6.55	10.5	12.2	2041
BP2	9.19	7.54	13.1	1273
BP3	8.53	11.7	7.74	2107
PR1	10.2	4.80	15.4	1772
PR2	6.16	5.25	9.41	1235
構樹				
BP1	6.71	3.70	8.35	196.
BP2	5.17	4.49	11.3	608
BP3	6.25	5.00	5.82	168
PR1	7.30	1.21	5.60	67.8
PR2	9.54	2.84	7.17	96.1
血桐				
BP1	5.46	2.04	6.43	64.5
BP2	8.60	3.17	10.1	134
BP3	8.46	7.30	8.01	142
PR1	8.73	2.82	8.77	124
PR2	13.0	2.86	6.90	92.3

表 10 各類復育植物之乾重

試驗區	太陽麻	牛筋草	白楊	血桐	構樹
BP1	3.12	16.3	16.0	9.0	6.0
BP2	1.52	17.6	15.2	14.2	14.0
BP3	1.60	26.0	18.7	13.1	5.0
PR1	3.14	19.6	24.0	11.6	20.0
PR2	1.66	47.1	21.1	19.7	18.1
合計	11.1	126.6	95.0	67.6	63.1

表 11 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	3.96	3.10	3.50	362.4
草本植物	7.43	8.97	6.57	255.7
104 年移除量	11.39	12.07	10.07	618.1
103 年移除量	1.22	2.03	1.78	283.0

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 103 年，以污染最嚴重之鋅為例，增加約 2.2 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。

最後，進一步計算木本及草本之單顆(株)移除效益，其方法亦以污染最嚴重的 Zn 為對象，將所有復育植物對 Zn 之移除量分別除以其栽植棵(株)數，即可得到單顆植物之移除量(表 12)。

首先就草本植物觀之，本年度共收成二期太陽麻，Zn 總移除量為 4176.3 mg，平均一期移除量為 2088.2 mg，五個復育區之總面積為 186.67 m²，每 m²之播植數量約為 50 株，依此計算而得的太陽麻單株移除量為 224 µg。此結果與 Russell et al. (2013)在鋅濃度為 100 ppm 土壤中栽植太陽麻所得的每株吸收累積量 204±39 µg 相近，但因本場址的鋅濃度較高，相較之下本案之吸收累積量並不突出。其次，本年度也拔除二次牛筋草，Zn 總移除量為 251454 mg，平均一期移除量為 125727 mg，經實地調查發現每 1 m²約有 30 叢牛筋草，而每叢牛筋草約有 12 株，依此計算而得的單株移除量為 1871 µg。相較之下牛筋草對鋅之吸收移除效益高於太陽麻。

表 12 復育植物之重金屬單顆(株)移除量

植物種類	栽(播) 植數量	一期 移除量	單顆(株) 移除量
草本植物			
單位	株	mg	µg
太陽麻	9334	4176.3	224
牛筋草	67201	125727	1871
木本植物			
單位	顆	g	g
白楊	61	160	2.62
血桐	16	7.61	0.48
構樹	37	13.6	0.37

再就木本植物觀之，本年度修剪一次所計算而得的白楊、血桐及構樹的 Zn 總移除量分別為 160 g、7.61 g 及 13.6 g，而五個復育區的栽植數量分別為 61 顆、16 顆及 37 顆，依此計算而得的單株移除量分別為白楊 2.62 g、血桐 0.48 g 及構樹 0.37 g。相較之下木本植物對鋅之吸收移除效益依序為白楊>血桐>構樹。而 Luca et al. (2004)以白楊整治工業區重金屬污染土壤的結果指出，單株

移除量為 0.66~0.97 g，顯然本計畫之移除量較大，其可能原因為本場址之土壤鋅濃度高於該研究之污染濃度 10300 mg/kg。

五、結論

綜合上述之計畫行成果可知，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，而草本植物則為牛筋草遠高於太陽麻。

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]. Luca S, Francesca S, Roberto T (2004) *Environmental and Experimental Botany*, 52:79-88.
- [8]. Mengel K, Kirby EA (1986) *Principles of Plant Nutrition*, Taipei: Maw-Chang Book Company.
- [9]. Parrish ZD, White JC, Isleyen M, Gent MP, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Kelsey JW and Mattina MI (2006) *Chemosphere*, 64(4):609 -618.
- [10]. Russell S, Saifone C, Enzo AP, Francois M, Mrinal B. (2013) *APCBEE Procedia*, 5:502-507.
- [11]. Sebastiani L, Scebbba F, Tognetti R (2004) *Environmental and Experimental Botany*, 52: 79-88.
- [12]. Pulford ID and Watson, C (2003) *Environ Int*, 29:529-540

以添加胺基氮源生物刺激方式開發受三硝基甲苯污染土壤之高效能 生物復育-實驗室模場研究

A lab pilot-scale study: Development of an effective bioremediation for decontamination of trinitrotoluene-contaminated soil by biostimulation with amino-nitrogen additives

國立高雄師範大學生物科技系 陳建成

一、中文摘要

大量使用之 2,4,6-三硝基甲苯已造成土壤與地下水污染。本研究從受 TNT 污染土壤中分離出具有降解 TNT 的細菌，根據不同的菌落型態和它們的 16S rDNA 序列這些分離出具有 TNT 降解能力的菌，其中一株菌 *C. youngae* strain E4 在沒有外源的胺基氮源和碳源添加時並無法降解 TNT。但若同時添加胺基氮源和碳源則能有效提升其降解 TNT 的能力，且 TNT 降解能力會隨添加量增加呈正向關係。因此 *C. youngae* strain E4，降解 TNT 的能力可以確認為因共代謝現象所造成。同時我們發現外源性胺基氮源的添加除了增加細菌生長以外，也會提高降解 TNT 相關酵素例如 Nema、NfsA 和 NfsB 的表現量，所以胺基氮源應該與誘導氮代謝的相關酵素有關。值得注意的是若用銨基取代胺基，TNT 降解的生物刺激效用並不明顯，而且細菌生長可能會受有毒 TNT 代謝物的累積而被受抑制，故銨基氮源並非合適生物刺激營養添加物。此外 *C. youngae* strain E4 應用到土壤泥漿降解 TNT 污染土，雖然 TNT 污染土的濃度比較高但只要氮或碳源存在，則 TNT 降解的效率就會明顯的提高，故胺基氮源添加成為有效生物復育 TNT 污染的方法。雖然添加外源性胺基氮源和碳源可有效提升 TNT 被 *C. youngae* strain E4 降解，但其間的 TNT 代謝物對生物毒性的分析，發現經三天有氧培養條件所產生的 TNT 代謝物混合對日虎斑猛水蚤的毒性較為降解的 TNT 為高，顯示普遍使用的生物復育 TNT 仍有生物毒性累積的風險。本研究結果顯示當土壤受到 TNT 污染可藉生物刺激的方式並協同生物強化去除土壤中的污染，但仍須注意 TNT 代謝物所造成的生物毒性。

關鍵詞：TNT、nitroreductases、biodegradation

Abstract

Massively used 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) caused soil and groundwater contaminations. Bioremediation is a currently important method to remove TNT contamination. In the present study, we isolated TNT-degradable bacteria strains from

TNT-contaminated site through repeated enrichment process. As a consequence, bacterial clones of highly TNT-degradable capability were identified by distinct visualized colony morphology and categorized into different genera: *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Serratia*, *Klebsiella* and *Citrobacter*, based on 16S rDNA sequences. Subsequently, these bacterial strains were inoculated into a TNT-NFG medium containing TNT with/without amino-nitrogen amendment composed of yeast extract and peptone hydrolysate as biostimulation. These collected TNT-degradable bacterial strains subjected to amino-nitrogen amendment exhibited a significantly higher TNT degradation capability than that of culture in a defined medium composed of TNT as sole nitrogen source. In particular, a most responsive isolate *Citrobacter* sp., which was further verified as *C. youngae* and named strain E4 with biochemical test kit API 20E, was used to assess the capacity of microbial degradation of TNT more detail in culture medium with/without exogenous nitrogen and carbon sources. As a consequence, *C. youngae* strain E4 was incapable of transforming TNT without exogenous nutrient amendment; however, the addition of amino-nitrogen and carbon amendments dramatically enhanced the efficacy of TNT degradation in a dose-dependent manner. Thus, metabolizing exogenous nutrient sources with simultaneous TNT degradation was verified as a process of cometabolism. The biostimulation, in terms of nutrient amendment on TNT degradation, was mediated by not only an increase in the cell number but also the up-regulation of TNT nitroreductases, including Nema, NfsA and NfsB. The nitrogen amendment might be responsible for the induction of these enzymes relevant to nitrogen metabolism. It is noted that when ammonia instead of amino-nitrogen was used as nitrogen source, TNT degradation was only slightly increased, and surprisingly bacterial growth was inhibited probably due to toxic TNT metabolite accumulation. Thus, it seems only amino-nitrogen but not ammonia as effective exogenous nitrogen amendment for

biostimulation. Moreover, when *C. youngae* strain E4 was applied to a TNT-contaminated soil slurry in the presence of nitrogen and carbon amendments, TNT degradation was effectively enhanced, albeit with a higher concentration of TNT in the contaminated soil. However, it is noted that the mixture of *C. youngae* mediated TNT metabolites was more toxic compared to TNT to *Tigriopus japonicas*. Taken together, our results indicate that consortia isolated from TNT-contaminated soil were able to degrade TNT through exogenous amino-nitrogen biostimulation. Still, the toxicity of TNT metabolite mixture needs to be further investigated.

Keywords: TNT、nitroreductases、biodegradation

二、緣由與目的

本研究將持續之前的經驗，最終目的在於發展以富含胺基酸胺基氮源的生物刺激方式，配合篩選出的高效能本土 TNT 降解細菌，在一系列的先期實驗室規模之試驗，達到實際應用於 TNT 污染廠址之生物復育。

三、材料與方法

先從 TNT 污染土中篩選菌種，並對菌種基本的特性加以分析，包括使用革蘭氏染色法和 16S rDNA 序列鑑定得到菌的屬名與種名。將所得菌株對 TNT 做降解試驗，分析其降解能力，並測量細菌在 TNT 存在下的生長數量。接著探討在有或無提供外源性胺基氮源情況下對 TNT 降解能力的影響。同時抽取有或無添加胺基氮源下之菌體 RNA，以 RT-PCR 分析與 TNT 代謝相關的硝基還原酶基因的表現量。最後將含有 TNT 中間代謝物與虎斑猛水蚤(*Tigriopus japonicas*)共同培養，分析 TNT 代謝物之生物毒性。

四、結果與討論

4-1 富集培養分離污染土壤中的 TNT 降解菌

當確定胺基酸胺基氮源可以生物刺激已知的本土 TNT 降解菌活性後，我們設計了新的 TNT 降解菌篩選方法 (圖 1)，希望能篩選到在胺基氮源生物刺激後，能更高效降解 TNT 的本土菌株。此篩選的概念在於先在基本培養基 LB 裡面讓所有細菌都能被培養，接著轉換到 TNT 為唯一氮源但又添加胺基氮源做生物刺激的環境裡，同時兼具容易被生物刺激又能高效降解 TNT 的菌株族群數目將會存活，下一個循環就又短暫回到基本培養基，讓在前一個環境中的能生存的所有細菌再次培養，這時經過前一個培養環境選汰過，同時兼具容易被生物刺激又能高效降解 TNT 的菌株族群數目將會擴增，如此往復數個循環，最大的細

菌族群就可能是兼具會被胺基酸胺基氮源生物刺激又有效降解 TNT 的最優勢菌種。

實驗結果很順利，有許多菌株被選出，經過測試過幾株菌後發現其中有一株的 TNT 降解效率在沒有添加胺基氮源時跟以前所發表過的菌株沒有差別，一旦添加 2% 胺基氮源的生物刺激後，其 TNT 降解效率是前所未有的快速，只花了不到十小時就可以降解 80% 以上 TNT，甚至只需要一天就能達到 90% 以上的降解效果，這種有效提升 TNT 降解的方法是目前尚未有文獻報告過的。



圖 1 篩選易被胺基氮源生物刺激並能高效分解 TNT 之菌株。

經過 TNT-NFG 培養基的初步培養三天後塗盤接種於 LB plate 上，挑選菌落型態不同的未知菌轉盤繼代培養。經革蘭氏染色發現均呈粉紅色棒狀桿菌，屬於革蘭氏陰性桿菌。

將菌株分別投入 TNT 達飽和濃度的 TNT-NFG 培養基中培養。於投菌後依時間點取樣，進行菌量計數及 TNT 濃度變化的監控。並設置一組未投菌的 TNT-NFG 培養基同步培養及取樣，做為對照組。實驗結束時各組外觀如 (圖 2)，對照組因瓶內不含菌且 TNT 未降解故呈澄清透明無色。其餘各組因 TNT 代謝產物與菌量生長速率的影響呈現不同混濁的橙色。



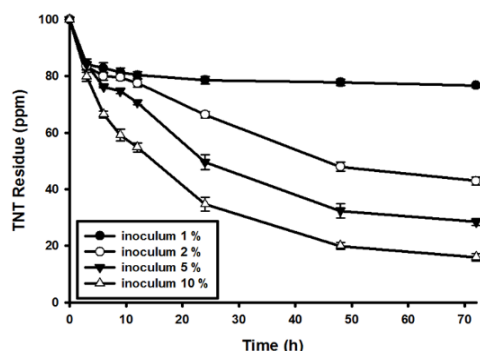
圖 2 篩選易被胺基氮源生物刺激並能高效分解 TNT 之菌株。(左起依序為 Blank、T1、T2、N1、N2)

4-2 TNT 降解效率 (TNT degradation)

測定各組 (Blank、T1、T2、N1 與 N2) 於第 0 小時取樣檢體，TNT 成分在滯留時間 (Retention time) 19 分鐘出現唯一訊號，計算各組實驗初期培養基內所含的 TNT 濃度分別為 130.8 ppm、100.4

(一) 分離高效降解 TNT 的 *C. youngae* strain E4[illegible]

要確定 *C. youngae* strain E4 的 TNT 降解能力，此細菌先培養在 M9 基本培養液中。隨後，將分別為 1、2、5 和 10 毫升培養液的細胞 ($OD_{600}=0.5$) 的收集，並加入到 100ml 的 TNT-NFG defined medium。當加入 1 毫升培養液的細胞，在 12 小間隔收集的培養液進行 HPLC 分析殘餘的 TNT，結果顯示 17 % 的 TNT 被降解，之後，TNT 量保持不變，若增加細菌接種量，則可提升 TNT 的降解量。特別是，同一過程，接種 10 毫升細菌的培養液，TNT 降解量於 72 小時可達到約 85 % (圖 4)。這結果說明，*C. youngae* strain E4 降解 TNT 的能效取決於細菌的接種量。



在微生物降解 TNT 的研究中，外源性氮源的添加對微生物降解 TNT 的效果較少探討，於是將 *C. youngae* strain E4 加入含 0.8 % 葡萄糖 (w/v) 和不同量的胺基氮源或是無機的氯化銨 (NH_4Cl)

Time (h)	control (●)	0.005% P & 0.025% Y (○)	0.01% P & 0.005% Y (▲)	0.02% P & 0.01% Y (△)
0	100	100	100	100
5	100	80	75	70
10	100	65	55	40
15	100	55	45	25
25	100	45	35	15
48	100	18	12	8
70	100	15	10	5

Figure 1 is a line graph showing bacterial growth (log CFU/ml) over time (h) for four conditions. The y-axis represents Bacterial Growth (log CFU/ml) from 0 to 10, with a break between 0 and 6. The x-axis represents Time (h) from 0 to 70. The legend indicates four conditions: control (solid line with circles), 0.005% P and 0.025% Y (solid line with open circles), 0.01% P and 0.005% Y (solid line with open triangles), and 0.02% P and 0.01% Y (solid line with open squares). The control condition shows the highest growth, reaching approximately 8.7 log CFU/ml at 70 hours. The 0.005% P and 0.025% Y condition shows the second highest growth, reaching approximately 8.4 log CFU/ml at 70 hours. The 0.01% P and 0.005% Y condition shows the third highest growth, reaching approximately 8.3 log CFU/ml at 70 hours. The 0.02% P and 0.01% Y condition shows the lowest growth, reaching approximately 6.8 log CFU/ml at 70 hours.

Time (h)	control	0.005% P and 0.025% Y	0.01% P and 0.005% Y	0.02% P and 0.01% Y
0	7.0	7.0	7.0	7.0
10	7.2	7.2	7.2	7.2
20	7.8	7.8	7.8	7.8
30	8.2	8.2	8.2	8.2
40	8.4	8.4	8.4	8.4
50	8.6	8.6	8.6	8.6
60	8.7	8.7	8.7	8.7
70	8.7	8.4	8.3	6.8

若以含等量氮源的無機氯化銨 (NH_4Cl) 取代胺基氮源加入 TNT-NFG medium 中，測試無機氯化銨是否可刺激 TNT 的生物降解。結果顯示雖然較多的銨機氮源添加可稍微提升 *C. youngae* strain E4 的 TNT 降解速率，但添加量與 TNT 的降解量已不呈現明顯的正向關係（圖 7）。而且值得注意的是細菌的生長於 24 小時後就逐漸減少，至 48 或 72 小時，甚至低於未添加銨基氮源的控制組，此結果顯示無機的銨基氮源的添加無法有效生物刺激 *C. youngae* strain E4 的 TNT 降解能力。相反地，銨基氮源的添加可能使某些有毒的 TNT 代謝物累積，而使 *C. youngae* strain E4 減少（圖 8）。

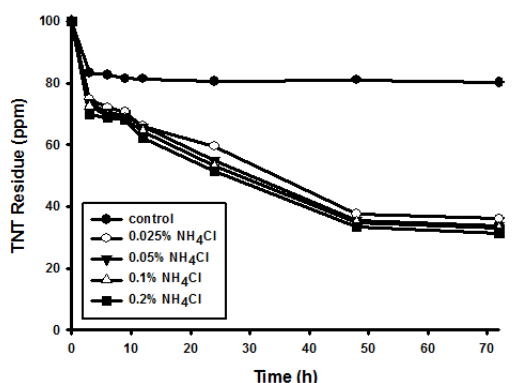


圖 7 添加不同量銨基氮源對 *C. youngae* strain E4 的 TNT 降速度之影響

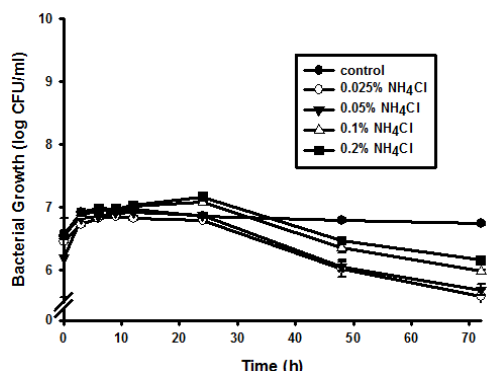


圖 8 添加不同量銨基氮源對 *C. youngae* strain E4 在 TNT-NFG 液體中的生長速度之影響

先前的研究指出添加碳營養源可促進微生物降解 TNT，因此測試改變葡萄糖的量 (0.2%、0.4%、0.8% 或不添加)，觀察微生物 TNT 降解能力。結果顯示不添加葡萄糖情況下在 12 小時內僅有 15% 的 TNT 被降解之後 TNT 就不再被降解。但是若添加葡萄糖則可快速提升 TNT 的降解量，且添加量愈多則 TNT 降解愈快，然而添加 0.4 % 的葡萄糖和 0.8 % 葡萄糖，TNT 降解速度差不多 (圖 9)。此結果指出 0.4 % 葡萄糖大概已達到全部的生物刺激作用。相似於胺基酸氮源的情形，葡萄糖添加亦可增加細菌的數目而達到促進 TNT 降低的效果 (圖 10)。因此，要達到有效的生物刺激 TNT 降解需同時添加胺基氮源和碳源，缺一不可。

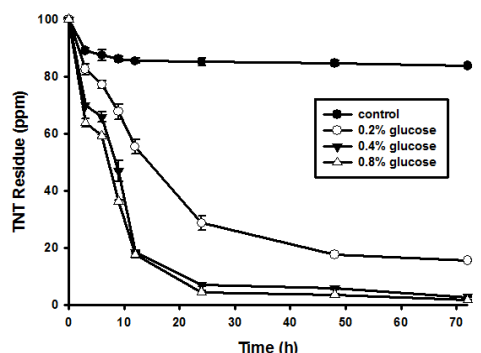


圖 9 添加不同量碳源對 *Citrobacter* E4 的 TNT 降速度之影響中

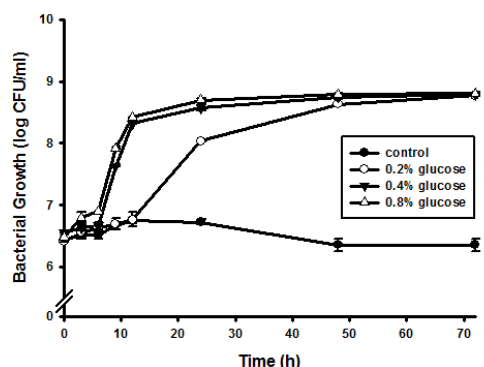


圖 10 添加不同量碳源對 *Citrobacter* E4 在 TNT-NFG 液體中的生長速度之影響

我們設計了 RT-PCR 專一的 primer，這些 primer 組合可分別放大出 *NemA*、*NfsA*、*NfsB* 各基因中的一個 160-bp 的 amplicon。將 *C. youngae* strain E4 的 TNT 培養在含 0.8 % 葡萄糖 TNT-NFG 的培養液中，分別在未含有與含有酵母萃取物和蛋白陳的外源胺基氮源情形下，以 RT-PCR 去測試 *NemA*、*NfsA*、*NfsB* 三個基因在 24、48 和 72 小時的表現量。結果發現不添加胺基氮源的情形下，三個基因的表現量在 24 小時還可以偵測到，但到 48 和 72 小時就幾乎測不到了。但是若有添加外源性胺基氮源，則三個基因表現量皆增加，且持續到 72 小時仍明顯可偵測到，並呼應菌數增加。胺基氮源和碳源的添加不只使菌數增加，也直接提高 nitroreductase 表現量，這可解釋 TNT 快速降解的原因 (圖 11)。

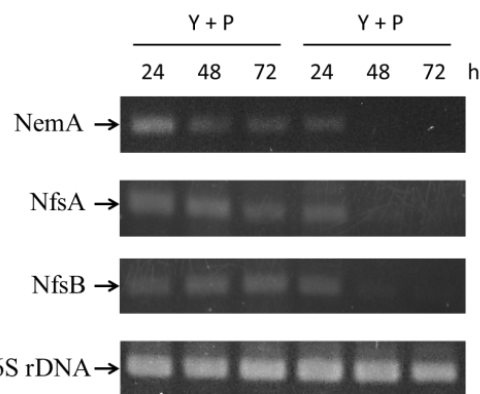


圖 11 添加胺基氮源對 *C. youngae* strain E4 的 nitroreductase 表現量的影響

研究顯示 *Citrobacter* sp. 在沒有胺基氮源營養存在的狀況下，很難降解 TNT；然而，在加入的胺基氮源，卻可顯著增強的 TNT 降解的效力，且呈現對胺基氮源營養劑量依賴的方式，表示 *Citrobacter* sp. 的 TNT 降解是共代謝的現象。而胺基氮源營養提升 TNT 降解能力，不僅通過增加了細胞數，但也提高 TNT nitroreductases，包括 *NemA*，*NfsA* 和 *NfsB* 的表現量。因此，易被胺基氮源刺激的 *Citrobacter* sp. 是合適於生物刺激而降解 TNT 的生物物種。

4-3 以生物刺激和生物強化方式共同進行降解 TNT 污染土

使用胺基氮源和碳源並接種 *C. youngae* strain E4 到 TNT 污染的土壤，測試是否對生物復育有明顯的增強效果。實驗以土壤泥漿的方式培養，將 TNT 污染的土壤滅菌再添加酵母萃取物、蛋白胨水解物和葡萄糖並接種 *C. youngae* strain E4 到 NFG 的培養基。在土壤泥漿的實驗，TNT 污染土壤確定的範圍在 300~500 mg/kg。TNT 的殘留量用 HPLC 分析以及細菌的生長情形用總菌落數計數用以監測不同時間點的變化。結果顯示，添加胺基氮源和碳源和 *C. youngae* strain E4 非常有效的能刺激微生物降解 TNT，將沒有添加胺基氮源的控制組兩組共同比較，最終經過 72 小時 TNT 污染土壤大約降解 90 % (圖 12)。

本研究也注意到，在接種細菌後細胞的數目開始增加，並且在有氮源的情況下，72 小時的細胞數目達到最多。結果證實在胺基氮源和碳源以適當比例添加量能影響 *C. youngae* strain E4 降解 TNT 的效率並且有利於 TNT 污染土壤進行生物復育。在污染土壤沒有添加胺基氮源的控制組，從時間點可以明顯發現 TNT 的濃度非常地不同，推測可能是土壤樣本不均勻 (圖 12)。同時比較滯留時間點已知的 TNT 代謝化合物，添加氮源和碳源使 TNT 轉換而產生代謝物。

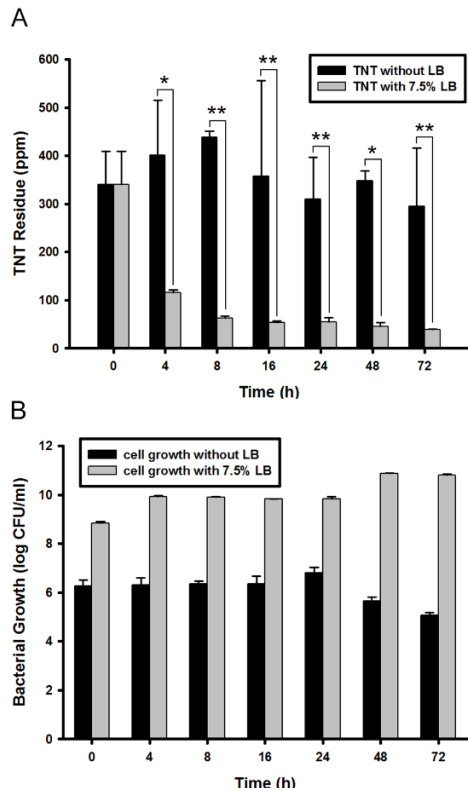


圖 12 泥漿相生物降解 TNT 污染土以補充有機胺基氮源和 *C. youngae* strain E4 不同時間點的變化
(A) TNT 污染土降解時 *C. youngae* strain E4 的生長情形
(B) 偵測不同時間點 TNT 污染土的降解量。

最終，利用 HPLC 偵測到 3 個可能性的代謝產物，其中相符合的有 3-NT (3-nitrotoluene)、2,4-DNT (2,4-dinitrotoluene) 和 4-A-2,6-DNT (4-amino-2,6-dinitrotoluene) (圖 13)。在含有胺基氮源的情況下，會偵測到一些不同於 TNT 的代謝產物，另外，在沒有添加胺基氮源 72 小時的圖譜，發現 TNT 的濃度偏高並且沒有明顯的代謝物，由此說明實驗期間當 TNT 有最大的降解時會產生 TNT 代謝產物 (圖 13)。

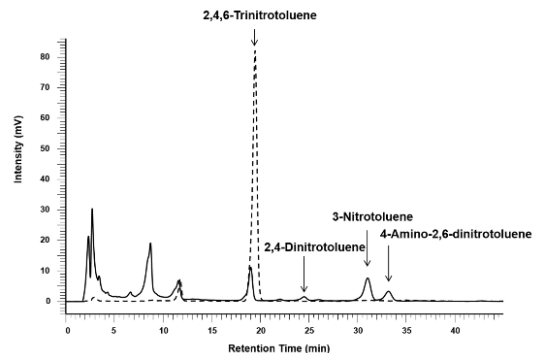


圖 13 偵測 TNT 的中間代謝產物

4-4 藉由 *C. youngae* strain E4 降解 TNT 並測試代謝物的生物急性毒性試驗

為瞭解 *C. youngae* strain E4 降解 TNT 後對生物毒性的變化，利用虎斑猛水蚤進行四種不同降解的方式之毒性變化 (圖 14)。試驗後，以原液稀釋倍率與死亡率計算出 96hr-LC₅₀，並將其轉換為 TUa 進行後續毒性討論，TUa 越高代表毒性越大。試驗結果顯示顯示代謝後的 TNT 的毒性介於 24.3~26.5；菌加 NFG 培養液的毒性為 23.2；未代謝後的 TNT 的毒性為 16；TNT-NFG 培養液的毒性為 10.4，研究發現經細菌處理好氧培養的毒性皆有上升的趨勢 (圖 14)。

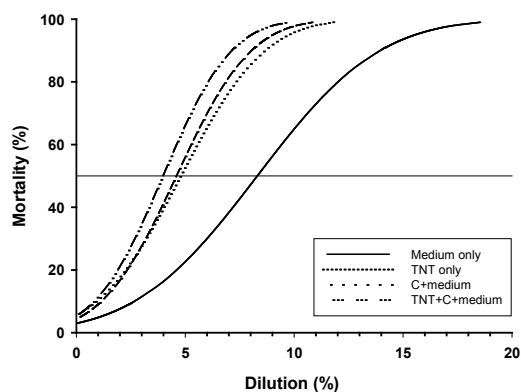


圖 14 TNT 與其代謝物毒性試驗圖

五、結論

本計畫的執行有達到工作進度預設的目標：
(1) 在 TNT 含量測量的工作上，我們已經建立了使用 HPLC 檢測土壤中 TNT 含量的標準流程。使

用之標準品也讓我們可以同時測量許多 TNT 經分解後的可能中間產物，此成果將利後續評估 TNT 污染土壤生物復育之可行性。(2) 在對所篩選獲得之 TNT 降解菌株的探討與對 TNT 降解效率的評估研究上，目前為止，我們利用數次富集培養已篩出數種不同可對 TNT 進行生物轉換 (biotransformation) 的菌株，這些菌株可適用污染土壤生物復育。利用純化培養的 TNT 原生菌株生物開發生物復育技術整治受三硝基甲苯污染之土壤即為生物復育常使用的方法生物強化法 (bioaugmentation) 的概念。(3) 在提升微生物的 TNT 降解效能上，我們以所分離到的 *C. youngae* strain E4 為生物強化的物種，並依生物刺激的概念於 TNT 培養液中加入胺基氮源和葡萄糖碳源，結果發現胺基氮源和碳源的添加能非常有效地提升 TNT 降解速度。根據本計畫研究的初步成果分析，將來如果要進行應用於 TNT 污染土壤之原址復育 (in situ remediation)，生物復育法所需之條件與使用菌株，建議仍可使用該場址之本土原生菌株即可。以實驗室醱酵槽使用 batch culture 方式，相較於使用搖瓶培養，我們初步證實可大幅提升 TNT 降解本土菌株之培養量與降解 TNT 之速率，將來若需要且如有大型醱酵槽之生化程序工廠可利用，應可增加 TNT 污染生物復育之進行。然而如果能從污染土壤中分離出具分解或轉換 (biodegradation or biotransformation) TNT 能力之菌株，則可配合添加這些菌株進行生物復育，但是除了生物強化法外，最主要的還是一定要搭檢討與建議事項配生物刺激法 (biostimulation)，才可能有效率的進行 TNT 的生物復育。

本團隊依目前所測試 *Citrobacter* sp. 菌株在胺基氮源刺激下的高效能 TNT 降解特性，從 TNT 污染土分離出 *C. youngae* strain E4，在補充胺基氮和葡萄糖的情況下，強化微生物的生長而有效的降解 TNT。藉由補充胺基氮源增加細胞數目誘導 nitroreductases 的表現量，所以 *C. youngae* strain E4 為了利用胺基氮源，同時 TNT 因著共代謝作用而被降解。另外，研究中發現一個現象補充胺基氮源，確實幫助 *C. youngae* strain E4 有效的降解 TNT，當細胞數目增加但 TNT 降解量兩者並沒有正相關，在於 nitroreductases 的表現量並沒有很高，相對的降解量也就偏低，所以 nitroreductases 表現的多寡是影響 *C. youngae* strain E4 TNT 極重要的因素。在含有胺基氮源的培養基能進行生物刺激以及生物強化加強 *C. youngae* strain E4 的生長，在泥漿相生物降解的研究能有效的處理 TNT 污染土，此方法可行性高且具有前瞻性，期望應用在原場址以生物復育的方式處理土壤中的污染物。

後續研究將以 TNT 污染土壤進行泥漿相生

物反應模槽之設計進行模場預先實驗。泥漿相生物反應模槽 (soil-slurry) 之設計，槽中將添加 *Citrobacter* sp.，以及胺基氮源營養曝氣等，可促使反應槽分解 TNT 之菌達到較佳之分解效率。整治工程的角度而言，由於土壤與菌株反應需要充分攪拌，因此以多因子實驗設計 (Multi-factorial design) 方法，分別針對連續反應、間隔反應、空氣加壓與氧氣供給、混合攪拌、pH 值、溫度、含水率土壤過篩處理、泥漿相生物反應槽之材質等皆須加以探討，以達到最佳實地整治效果。在進行原址復育時，使用生物刺激法便需將成本考量納入評估的條件，因此蔗糖未必是符合需求的，糖蜜或許會是另一個選擇的可能性已提供復育時維持的能量來源以及足量的還原劑。另外本研究結果初步顯示添加胺基氮源能有效提升微生物的硝基還原酶的表現量，我們也發現此二種營養源的添加，可使微生物數量多且硝基還原酶的表現量多，故可快速降解 TNT。

另外，本研究雖然發現以營養刺激，尤其是添加外源性胺基氮源，可快速提升 TNT 代謝速率，但 TNT 經微生物代謝後的產物、累積量和生物毒性其實並不是非常清楚。我們的數據顯示 TNT 經 *C. youngae* strain E4 的代謝混合物對水生無脊椎動物日本虎斑猛水蚤的毒性比 TNT 本身還高；因此生物復育 TNT 污染所產生的生物毒性是值得注意的，如何以複合式的方法接續降低 TNT 代謝物的毒性將是下一個關注的議題。

六、參考文獻

- [1]. Atlas, R.M. (1981) Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiological reviews* 45: 180.
- [2]. Ayoub, K., van Hullebusch, E.D., Cassir, M., and Bermond, A. (2010) Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *J Hazard Mater* 178: 10-28.
- [3]. Campos, V., Merino, I., Casado, R., and Gómez, L. (2008) Phytoremediation of organic pollutants: a review. *Spanish Journal of Agricultural Research* 6: 38-47.
- [4]. Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., and Larroche, C. (2008) Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water research* 42: 1325-1341.
- [5]. Jeng, M.-S., Jeng, W.-L., Hung, T.-C., Yeh, C.-Y., Tseng, R.-J., Meng, P.-J., and Han, B.-C. (2000) Mussel watch: a review of Cu and other metals in various marine organisms in Taiwan, 1991-98. *Environ Pollut* 110: 207-215.

以能源作物向日葵整治重金屬鎘污染土壤之研析

Remediation of Cadmium contaminated soil using energy plant sunflower-full scale study

國立高雄大學土木與環境工程學系 葉琮裕

一、中文摘要

本計畫將對能源作物向日葵進行土壤重金屬鎘之改善研析，探討整合植物生長激素與螯合劑植生復育受重金屬污染土壤，並進一步評估能源作物向日葵復育受重金屬污染土壤操作方式暨相關環境因子擬定。並藉由實驗探討植物生長激素與重金屬鎘對植體生長情形（植體形態分析）。實驗結果證明，GA₃ 可以提升植物的生長速率：單純添加重金屬組的平均生長高度為18.9公分；Cd+GA₃組的平均生長高度為19.5公分；Cd+EDD_S組的平均生長高度為19.0公分；Cd+GA₃+EDD_S組的平均生長高度為20.4公分。實驗結果證明，EDD_S能增加重金屬在土壤中的流動性且增加整體植生復育的效果：單純添加重金屬組的植體累積濃度為7.635±0.14 mg/kg；Cd+GA₃組的植體累積濃度為10.522±0.212 mg/kg；Cd+EDD_S組的植體累積濃度為17.037±0.637 mg/kg；Cd+GA₃+EDD_S組的植體累積濃度為16.216±1.503 mg/kg。相較於傳統植生復育，整合型植生復育能有效地促進植物生長。

關鍵詞：鎘、植生復育、植物生長激素、螯合劑

Abstract

This project will be carried out to improve energy crops Sunflower Research and Analysis of heavy metals in the soil. Explore the integration of plant growth hormones and chelating vegetation restoration soils contaminated with heavy metals and further assessment of energy crops Sunflower heavy-metal contamination of soil remediation operation -cum- related environmental factors intended. By experiment and explore plant growth hormones and heavy metals on the growth scenario explants (explants morphological analysis). The experiment's results indicate that GA₃ can increase the growth rate of the plant: The average increment of the heavy-metal-added-only group is 18.89 cm; the average increment of the GA₃-added group is 19.5 cm; the average increment of the EDD_S-added group is 19.0 cm; the average increment of the GA₃+EDD_S-added group is 20.4 cm. The experiment's results indicate that EDD_S can increase the solubility of heavy metals in soil and enhance phytoextraction: the plant accumulates a

concentration of the heavy-metal-added-only group is 7.635±0.14 mg/kg; the plant accumulates a concentration of the GA₃-added group is 10.522±0.212 mg/kg; the plant accumulates a concentration of the EDD_S-added group is 17.037±0.637 mg/kg; the plant accumulates a concentration of the GA₃+EDD_S-added group is 16.216±1.503 mg/kg. Compared with the conventional methods of phytoremediation, these integrated measures can actually spur the growth of plants.

Keywords: Cadmium; Phytoremediation; Plant growth regulators; Chelating agents

二、緣由與目的

台灣因早年工商業發達，加上部分不肖業者將未經處理之廢水隨意排放，流入河川或灌溉溝渠，經由農民引水灌溉，導致農地遭受重金屬污染。根據行政院環境保護署102年整治年報統計，公告列管控制場址面積共420.8公頃，其中農地占了234.3公頃，約55.68%。由於作物對重金屬之需求不一，有些重金屬量多時將造成植物毒害，且土壤中過多的重金屬將被作物吸收累積於植物體內，而含重金屬之作物經由食物鏈將影響人類食用之安全。另外不同於有機物重金屬基本上為非生物降解的，無法被土壤中的微生物分解，因此容易累積於環境中。

植生復育法屬環境友善之綠色復育技術（Green remediation）可達環境生態資源永續利用，其係利用植物吸收、累積重金屬特性處理受污染場址，由植物根部吸收土壤中重金屬，將污染物傳輸至植體各部位累積，經過一段時間吸收後，將植體移除處理，一般以焚化或掩埋為主要之處理措施，期間需評估植物生長速率及收割時間，避免植體死亡，造成重金屬再釋出環境。一般可將植物萃取法分為兩種：天然或化學輔助型，天然植物萃取法係利用植體的超量累積特性攝取污染物，化學輔助植物萃取法係利用添加螯合劑等方式改變土壤污染物存在型態，使植體大量吸收累積污染物（Saifullah et al., 2010）。藉由螯合劑強化植生復育法有兩項主要機制，一為增強土壤重金屬之移動性及傳輸性，二為植物植體對金屬一螯合劑錯合物之吸收與轉移。添加螯合劑改善

植體萃取之效率，提升植物吸收重金屬效率及植體根莖部位傳輸性。藉由螯合劑溶出及錯合重金屬之能力，可達到增加重金屬移動性以及提升重金屬於根部與地上收割部位之傳輸，被錯合之重金屬，可被根部累積且有效傳輸至植物之地上部位 (Nowack et al., 2006)。

本研究係化學輔助型植生復育，藉由螯合劑 (EDDS) 及植物生長激素 (GA₃) 之添加，瞭解其對植生復育技術之促進成效，並進一步評估植體累積傳輸機制以及植生復育法未來於實場上應用之可行性。EDDS 為 EDTA 之同分異構物且具生物可分解特性，EDDS 於土中易被分解且產生較少有害副產物 (Evangelou et al., 2007)。Luo et al. (2005) 指出 EDDS 於土壤中半衰期為 2.5 天，這表示殘存在土壤中的 EDDS 將隨時間而迅速減少，這可減少重金屬污染土壤地下水之機會。但由於螯合劑所造成之毒害，常降低植體生物質量的增生，因此於實驗中添加植物生長激素緩解螯合劑對植體所造成之毒害。GA₃ 增加根部的吸收面積，並且增加植物對水分及養分的吸收促進植

物的生長 (Glinka, 1980)。且 GA₃ 能刺激細胞分裂與植物地上部的生長，提升植物對金屬的耐受力 (Tassi et al., 2008)。透過螯合劑及植物生長激素之添加，能提升重金屬土壤介質傳輸性及生物有效性，且配合有效植種之運用，探討植生復育重金屬污染場址操作可行性研究。

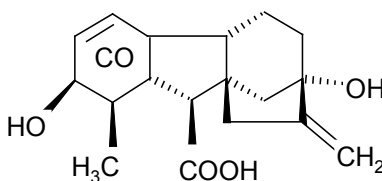
三、材料與方法

3-1 盆栽試驗

試驗開始至結束共觀察 30 天，並進行植體重金屬及土壤重金屬分析，瞭解螯合劑 (EDDS) 及植物生長激素 (GA₃) 添加對於重金屬於土壤移動性之改變，及向日葵植體重金屬吸附與植物生長之影響。

本研究所使用之向日葵係來自於普遍市售之向日葵幼株，品種為太陽向日葵，先利用市售培養土進行培養，培養過程光照採用 16 h/8 h day/night cycle，溫度約控制於 25 °C，預期可使植物之生長年齡相當。

表 1. GA₃ 相關物化特性暨其應用表

GA ₃ ^b	
結構式	
全名	Gibberellic acid
CAS No.	77-06-5
中文名稱	勃激素 A3
分子式	C ₁₉ H ₂₂ O ₆
分子量 (g/mol)	346.4
溶解度 (H ₂ O)	5 g/L (20 °C)
logKow	0.24
農業用途	為一植物生長激素，能促進莖、葉的生長，提早抽苔生花，促進種子、塊根、塊莖發芽，刺激果實生長，增加結果率或形成無籽果實等。

^a 資料來源：

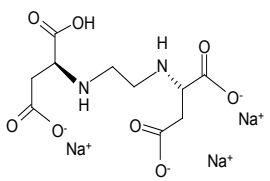
http://en.wikipedia.org/wiki/Indole-3-acetic_acid

^b 資料來源：¹http://en.wikipedia.org/wiki/Gibberellic_acid; ² 行政

院農委會動植物防疫檢疫局提供之物質安全資料表

(<http://pesticide.baphiq.gov.tw/ghs/link.aspx>)

表 2. 本研究所探討之 EDDS 之相關資料

EDDS	
結構式	
全名	ethylenediaminedisuccinic acid
中文名稱	二乙胺琥珀酸
分子式	C ₁₀ H ₁₃ N ₂ Na ₃ O ₈
分子量 (g/mol)	292.24
pka	2.4*, 3.9, 6.8, 9.8
logk (with Pb ²⁺)	12.88
Biodegradation	t _{1/2} = 4.1-8.5 day ^a

^a 資料來源：<http://en.wikipedia.org/wiki/EDDS> ;

^{**} 資料來源：

http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylenediaminetetraacetic_acid

^a 資料來源：Wang et al. (2007)

^b 資料來源：Oviedo and Rodríguez (2003)

3-2 土壤背景參數

表 3. 實驗土壤背景參數表

土壤參數	低有機質土壤
pH (H ₂ O)	6.58 ± 0.44
有機物 (%)	4.16 ± 0.27 %
粘粒 (%) < 2μm	15.19 %
粉粒 (%) 2-50μm	78.69 %
砂粒 (%) 50-2000μm	6.12 %

3-3 分析方法

(一) 土壤重金屬分析

將土壤以烘箱 104℃ 烘乾，經 20 號篩過篩後，取過篩後之土壤 0.5 g 以濃硝酸及濃鹽酸體積分別為 3.0 mL 及 9.0 mL 混合利用微波消化儀 (MarsX microwave) 進行微波消化，再以 AA 分析。

(二) 植體重金屬分析

區分為根、莖、葉、花之向日葵植體以烘箱 104℃ 烘乾 24 小時，再將其研磨細碎，取 0.5 g 植體添加濃硝酸及濃鹽酸體積分別為 5.5 mL 及 0.5 mL，以微波消化儀進行萃取後，再以 AA 分析。微波輔助消化之參數設定如表 4 所示。

表 4. 微波消化儀參數設定

	Power (W)	Ramp (min)	Temperature (°C)	Hold time (min)
土壤全量萃取	1600 (75%)	15	200	15
植體萃取	1600 (75%)	15	200	15

* () 內數值表示微波消化儀之實際輸出功率；此外，當其升溫至 200℃，維持 15 min，便開始降溫。

3-4 數據分析

以土壤重金屬濃度及植體累積濃度，評估植體傳輸係數 (Translocation factor, 簡稱 TF, $TF = C_{shoot}/C_{roots}$)、生物濃縮係數 (Bioaccumulation factor, 簡稱 BCF, $BCF = C_{roots}/C_{soil}$) 及植生復育有效係數 (Phytoremediation efficiency factor, 簡稱 PEF, $PEF = TF \times BCF$)。

四、結果與討論

4-1 盆栽實驗不同操作條件下之差異

藉由之前研究所得到的整合型植生復育最佳操作參數，植物生長激素 GA₃ 及螯合劑 EDDs，分別在濃度為 10⁻⁸ mol/kg 及 500 μmol/kg 下，能有效提升植株生長高度與重金屬從植物根部轉移至地上部的累積量，因此本實驗採用此最佳參數進行探討。

模擬受重金屬鎘污染之盆栽實驗，共分為四組，分別為添加重金屬 Cd 組、添加 Cd + GA₃ 組、添加 Cd + EDDs 組、添加 Cd + GA₃ + EDDs 組，分別觀察其第 1 天、第 15 天、第 30 天之生長情形，並於收割後評估其植體重金屬累積量及吸收量。

4-2 不同操作條件下向日葵生長情形之探討

圖 1 為 30 天後向日葵生長高度之箱型圖，先由植株高度來看如下表 5，單純添加重金屬組平均增加 18.9 cm、Cd+GA₃ 組平均增加 19.5cm、Cd+EDD_s 組平均增加 19cm、Cd+GA₃+EDD_s 組平均增加 20.5cm。

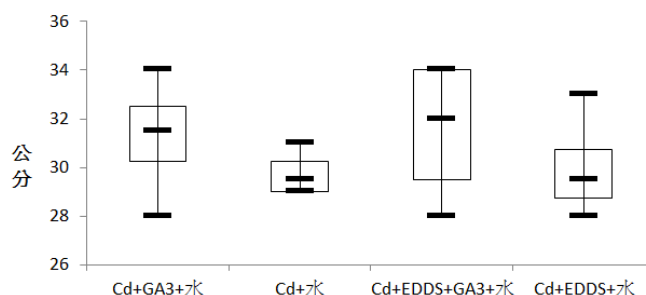


圖 1. 盆栽實驗第 30 天各組向日葵生長情形之箱型圖

表 5. 盆栽實驗各組平均生長高度

實驗組別	平均生長高度
Cd	18.9cm
Cd+GA ₃	19.5 cm
Cd+EDD _s	19.0cm
Cd+GA ₃ + EDD _s	20.5cm

可看出 30 天後添加 Cd + GA₃ 組及添加 Cd + GA₃ + EDDs 組之生長高度較高，添加 Cd + EDDs 組生長高度則較矮，證明生長激素 GA₃ 的添加，可以改善 EDDs 對於向日葵生長情形之影響；雖然添加重金屬 Cd 組之生長高度最矮，但其中位數與添加 Cd + EDDs 組相同，且其生長高度較為一致，不像添加 Cd + EDDs 組參差不齊，由此可看出添加螯合劑 EDDs 對於向日葵生長高度是有影響的。

4-3 不同條件下對於重金屬在向日葵體內吸收量與累積量差異之探討

由下圖 2 為盆栽試驗在添加整合劑及植物生長激素下，各組根部重金屬累積濃度，單純添加重金屬 Cd 組根部重金屬累積濃度為 2.298 ± 0.147 mg/kg、Cd + GA₃ 組根部重金屬累積濃度為 1.987 ± 0.163 mg/kg、Cd+GA₃+EDDS 組根部重金屬累積濃度為 3.072 ± 0.915 mg/kg、Cd+EDDS 組根部重金屬累積濃度為 4.551 ± 0.425 mg/kg，由實驗結果可看出有添加 EDD_s 之組別根部重金屬累積濃度較高，由此可知整合劑確實有助於提高重金屬於土壤中的流動性，增加植物根部對於重金屬的累積量。

由圖 3~6 所得之結果，與 Yoon et al. (2006) 文獻中所提植物生長激素有助於提升植體生長速率，增加植物根部對於土壤樣分的吸收，並經由木質部傳送至植體地上部累積，刺激植體地上部的生長。觀察有添加植物生長激素組及無添加植物生長激素組，發現有添加植物生長激素組植體地上部重金屬累積濃度，明顯較其他兩組高很多，由此可知整合劑雖能增加土壤中重金屬的流動性，及提升整體植生復育之效果，但對於重金屬向上傳輸能力卻無明顯增加，而添加植物生長激素卻能有效提升重金屬向上傳送至地上部（莖、葉、花、種子），且能減緩整合劑對植體產生的毒害，增加整體植生復育之效果。

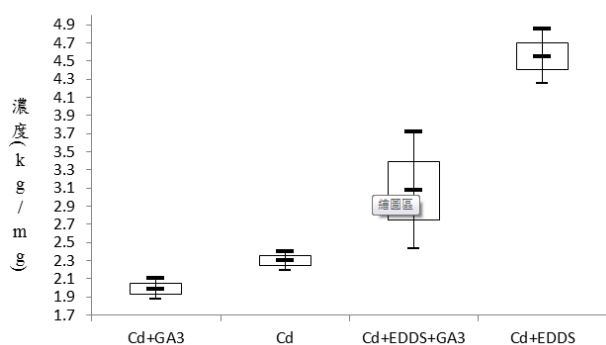


圖 2. 盆栽試驗各組植物根部重金屬累積濃度

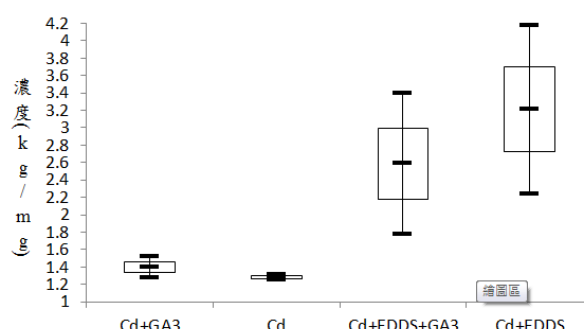


圖 3. 盆栽試驗各組植物莖部重金屬累積濃度

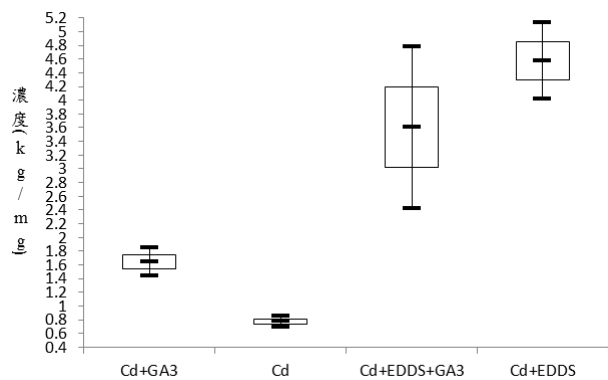


圖 4. 盆栽試驗各組植物葉部重金屬累積濃度

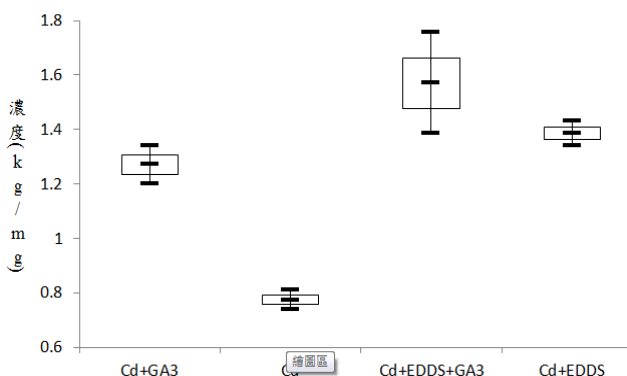


圖 5. 盆栽試驗各組植物花部重金屬累積濃度

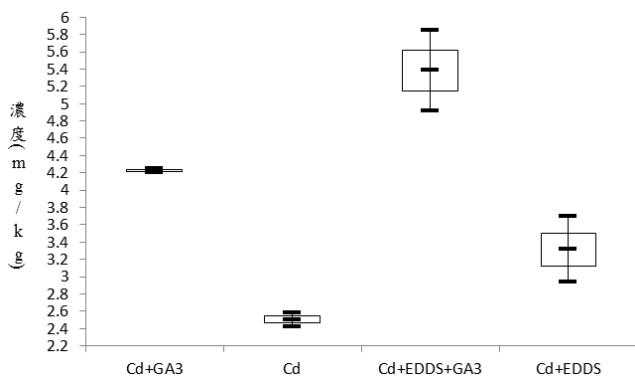


圖 6. 盆栽試驗各組植物花部重金屬累積濃度

4-4 不同操作參數對於向日葵植生復育效率之探討

為了評估植生復育技術應用於受重金屬污染土壤之整治效益，除從植體總重金屬累積濃度來看，還需證明螯合劑 (EDDS) 與添加植物生長激素 (GA₃) 對於整體植生復育的幫助，則利用植物生物濃縮係數 (Bioconcentration factor, BCF)、植物傳輸係數 (Translocation factor, TF) 及植生復育有效係數 (phytoremediation efficiency factor, PEF) 來評估。

首先是 BCF 值，如下表 6，主要是比較植體根部重金屬累積量及土壤重金屬含量，BCF 值越高表示植物對於土壤重金屬吸收效益越佳，故我們從單純添加重金屬的組別與添加螯合劑 (EDDS) 組別之 BCF 值進行比較。其結果在重金屬鎘下，單純添加重金屬組 BCF 值為 0.186 低於添加螯合劑 (EDDS) 組 0.819 與添加。說明了添加螯合劑 (EDDS) 增加土壤重金屬流動性，進而提升植物對重金屬的吸收量與根部重金屬累積量。

接著 TF 值也就是將植體莖葉部份及根系部分重金屬含量做比較，探討其植體重金屬由根至地上部 (莖、葉、花、種子) 表面可收割部分之傳輸性，TF 值越大表示植物對於重金屬由根至莖、葉、花到種子傳輸能力越佳，由於植物生長激素功用為促進植物地上部的生長，代表植體會將許多養份從根部傳送至植物地上部進行累積，故我們為了確認植物生長激素使用下過程中是否也會使重金屬隨著養份一同傳送至地上部累積。由下表 6 分別為添加螯合劑 (EDDS) 組與添加植物生長激素 (GA₃) + 螯合劑 (EDDS) 組進行比較。在重金屬鎘下，其添加螯合劑 (EDDS) 組 TF 值為 2.746 低於添加植物生長激素 (GA₃) + 螯合劑 (EDDS) 組之 4.279。代表添加植物生長激素，不僅可以增加植物的生長，其重金屬也能隨著養份經由木質部向地上部累積，提升整體植物對於重金屬的累積量。

王等人 (2009) 探討重金屬對波斯菊累積濃度之影響，發現波斯菊對鎘之 BCF 範圍為 1.0~2.1，而本研究盆栽實驗所得之各組 BCF 值則為 0.8~1.6，比較二者可得，波斯菊對於土壤中鎘吸收效益較向日葵佳，接著比較二者 TF 值，波斯菊 TF 值範圍為 0.6~0.8，向日葵之 TF 則介於 4.2~2.3 之間，故由此可知波斯菊雖然對於土壤中鎘之吸收能力較強，但對於重金屬至根部向上傳輸能力則較差。

最後則是 PEF 值，也就是整體植生復育效果的比較，如下表 6，在重金屬鎘污染下，添加螯合劑之 (EDDS) 組別 PEF 值為 4.218 是高於其他組別的，故選擇螯合劑 (EDDS) 使用於重金屬鎘污染下進行植生復育較為合適。

表 6. 各組 BCF、TF 及 PEF 值

實驗組別	BCF	TF	PEF
Cd + GA ₃	0.210	4.295	0.902
Cd	0.186	2.322	0.432
Cd+GA ₃ +EDDS	0.819	4.279	3.505
Cd+EDDS	1.536	2.746	4.218

五、結論

經由盆栽實驗，得知螯合劑的添加有助於提升重金屬在土壤中的流動性，增加植體對重金屬的吸收，但會減緩植體的生長，故添加植物生長激素以緩解螯合劑對植體產生之毒害，且植物生長激素可提升重金屬至根部向上傳輸之能力，經由盆栽實驗之操作亦證明，整合型植生復育之效果較傳統植生復育佳。

比較國內之文獻發現，向日葵對於土壤中鎘金屬之吸收能力較波斯菊差，但波斯菊之各組 TF 值皆小於 1，說明其所吸收之重金屬大部分累積於根部，並無向上傳輸，而本實驗向日葵鎘植生復育中，所得之 BCF 值皆大於 1，說明向日葵對於鎘金屬之向上傳輸能力較波斯菊佳。

六、參考文獻

- [1]. 王筱嫻, 邱翔楠, 劉妍君, 賴鴻裕 (2009) 以人工配製之污染土壤探討波斯菊對重金屬之累積及傳輸能力, 科技學刊, 第 18 卷, 科技類, 第 1 期, 51-57
- [2]. Evangelou, M.W.H., Bauer, U., Ebel, M., and Schaeffer, A. (2007) The influence of EDDS and EDTA on the uptake of heavy metals of Cd and Cu from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. *Chemosphere* 68(2), 345-353.
- [3]. Glinka, Z., (1980) Abscissic acid promotes both volume flow and ion release to the xylem in sunflower roots. *Plant Physiol.* 65, 537-540.
- [4]. Luo, C.L., Shen, Z.G., Li, X.D. (2005) Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere* 59(1), 1-11.
- [5]. Nowack, B., Schulin, B and Robinson, H (2006) Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 17 pp. 5,225-5,232.
- [6]. Saifullah, M. H., Zia, E., Meers, A., Ghafoor, G., Murtaza, M., Sabir, M., Zia-ur-Rehman, F. M., and Tack, G. (2010) Chemically enhanced phytoextraction of Pb by wheat in texturally different soils, *Chemosphere*, Vol. 79, No. 6 pp.652-658.
- [7]. Tassi, E., Pouget, J., Petruzzelli, G., Barbaferi, M. (2008) The effects of exogenous plant

- growth regulators in the phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere* 71, 66–73.
- [8]. Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q., Ma, L.Q. (2006) Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Sci. Total Environ.* 368, 456–464.

建置碳足跡盤查及評估程序協助綠色整治技術之決策分析研究 -以農地重金屬污染場址為例

The study on green remediation technology of decision analysis by carbon footprint inventory and assessment process established on the heavy metals contaminated farmland remediation case study

弘光科技大學環境與安全衛生工程系 張明琴

一、中文摘要

綠色整治(green remediation)依據場址特徵進行環境調查且選擇整治技術前，進行減碳為目標之碳足跡盤查與計算，以了解排碳熱點，做為整體減少碳排放之決策分析。台灣地區農地污染大部分因臨近工廠/場之廢水不當排放，或非法棄置/掩埋。如桃園、彰化及台中皆產生過錫米，為保護國人健康需銷毀農作物且進行農地整治復育以恢復地力。至 102 年底止，累積公告農地控制場址共 2437 筆(面積 315 公頃)，已解除列管 1965 筆(面積 430 公頃)。目前已列管農地污染改善方式如 (1)含鉻、銅、鎳、鋅且濃度較低採「翻土混合稀釋法」；(2)含錫、鉛、汞及濃度較高農地採「酸洗法」或部分污染土壤採「熱處理法」、「排土法」、「客土法」。故本研究擬進行過去完成及現在正進行之污染重金屬農地復育技術之碳足跡盤查，以提供政府及業者綠色整治之管理決策參考。共收集並盤查計算 11 個案例，結果顯示不同工法差異大，如單純使用翻轉混合稀釋法 5 場址，碳足跡計算結果 $0.28-2.18 \text{ kgCO}_2/\text{m}^2$; $0.92-7.26 \text{ kgCO}_2/\text{m}^3$; $0.57-4.54 \text{ kgCO}_2/\text{ton}$ 。當翻轉混合稀釋搭配排客土法 6 場址之計算結果較高 $0.57-11.48 \text{ KgCO}_2/\text{m}^2$; $1.91-38.27 \text{ KgCO}_2/\text{m}^3$; $1.20-23.92 \text{ KgCO}_2/\text{ton}$ 。差異來自於排客土的車輛運送土方量較多故消耗油量較多，故碳排放量較高。在整治中消耗油量最多為挖土機進行翻土，貢獻較高的碳排放，故可在機具選擇如使用碳排放係數較低燃料或省油之機械等。此外，本研究完成一個簡易計算器以提供未來政府及業者應用於農地重金屬污染場址之碳足跡盤查計算。同時整合綠色整治 6 個核心元素以工法管理概念與執行，避免整治污染場址而產生二次污染，造成環境品質惡化。例如：(1)能源需求：儘量減少自場址外輸送進來電力的依賴、提昇省電設備的能源使用效率到最高點、對於高耗能設備定期檢討提昇其能源使用效率；(2)廢氣排放：應有效率使用重型設備並妥善保養、使用柴油的重型設備應改良其引擎以使用潔淨能源(低含硫量柴油)、作業流程應妥善規劃以減少設備運轉及怠轉時間；(3)水資源需求及保護：整治過程中儘可

能減少使用淡水(fresh water)並儘可能重複使用、回收再利用處理過的水、避免因過度使用肥料或農藥而影響表面水或地下水的水質；(4)土地及生態系統：儘量減少使用具破壞性的現地整治技術、儘量減少對土壤或動植物生長環境干擾、採用生態復育技術；(5)材料消耗與廢棄物產量：使用低廢棄物產量的技術、回收及再利用材料(包括建築物拆解後的廢棄物)、儘量減少使用或移除未受污染土壤、減少廢棄物產量；(6)長期的環境保護與復育：減少二氧化碳、甲烷及其他溫室氣體排放、採用利於長期整治及未來經濟發展的可再生能源系統、設計可重複使用的整治設備。此外，建議：(1)未來整治過程中，可依據碳排放熱點做為改善依據，思考更好的替代方案。(2)因應目前我國現行整治技術選擇以使用翻轉稀釋法及排客土法兩種工法為主，未來可評估其他整治工法以達到既能解決農地重金屬污染問題，亦可有效進行低碳排放。(3)本研究之數據取得來源整治廠商提供歷史資料，可能在機具耗油上填報之資料較不精確，影響計算之數據品質。但由於歷史資料無法改善，建議未來整治工程進行時，當日直接填寫機具耗油紀錄於工作日誌上，以獲得即時正確的資料，又可避免事過境遷發生遺忘或疏漏問題。(4)本研究建置碳足跡盤查計算之系統邊界為各農地坵塊之邊界，且以整治施工期間之機具耗油、XRF 篩測及肥力恢復等項列入計算。其他如人員差勤、整治設備運送、採樣/樣品運送/分析及處理機構之碳排放皆未納入計算。故建議為更充分反應場址整治實況，未來可規劃示範計畫，除可驗證修正本研究提供之簡易計算器外，且評估擴充各項碳排放因子。

關鍵詞：綠色整治、碳足跡、盤查、農地、重金屬

Abstract

Green remediation is the trend of cleanup actions that calculates the carbon "footprint" of investigation and remediation prior making technology decisions for obtaining the hot spot of

carbon emission which may avoid the potential environmental damage of further remediation. In Taiwan, the farmlands contaminated with heavy metals from industrial wastewaters and illegal hazardous wastes disposal have produced cadmium rices such as in Taoyuan, Changhua and Taichung area which were destroyed by incineration for protecting the public health. Afterwards, the farmlands have remediated to recover the ability of planting. By the end of year 2013, there were accumulated 2437 control contaminated sites (area 315 acre) and 1965 control contaminated sites (area 430 acre) were released. The remediation technologies applied in contaminated farmlands were (1) turnover and mixing for lower concentrations of Cr, Cu, Ni and Zn; (2) acid washing for Cd, Pb, Hg and higher concentration; or parts of the remediations of farmlands by incineration, excavation, clean soil of higher concentrations. Therefore, the objective of this study is to collect and compare with the remediation technologies of Taiwan area as well as develop innovative green remediation strategy and the process establishment of carbon footprints inventory for the heavy metal farmland contaminated sites. There were 11 cases collected and obtained the inventory including the turnover and mixing of 5 sites : 0.28-2.18 KgCO₂/m²; 0.92-7.26 KgCO₂/m³; 0.57-4.54 KgCO₂/ton。The higher results were obtained while the turnover and mixing integration of excavation and foreign soil of 6 sites: 0.57-11.48 KgCO₂/m²; 1.91-38.27 KgCO₂/m³; 1.20-23.92 KgCO₂/ton. The results of two remediation technologies were differed because of the transportation of contaminated and clean soil from excavation and foreigner soil. The diggers were the most contribution by diesel consuming for carbon emission. Therefore, choice of the lower carbon emission factor or lower diesel consuming type machine will be suggested for future that a carbon calculator was developed for quick check by government and the application of consulting organizations. Meanwhile, integration of 6 core elements of the green remediation and engineering management and implement avoid the second pollution during remediation to damage the environmental quality such as (1)Energy demand: reduction the electricity from outside sites, the highest energy efficiencies, maintenance of high energy-consuming equipment. (2)Air pollution: clean energy (low sulfur content of diesel) of heavy duty equipment engines, reduction time of operation and idle time. (3)water resources: reduction of fresh water, recycling and reuse of the treated wastewater, avoiding overdose of fertilizers or pesticide to impact the quality of surface water or groundwater. (4)Land and ecological system: reduction of the

damage in-situ remediation technology and growth interference of soil or animals and plants, bioremediation. (5)Waste minimization: recycling and reuse materials, reduction use and removal of uncontaminated soil, waste reduction. (6)The long term environmental conservation and remediation: reduction of carbon dioxide, methane and greenhouse gases emission, renewable energies, design of reuse remediation equipment. The suggests: (1)The better alternatives for improvement of carbon emission hot spot. (2)The low carbon remediation technology. (3)The historical data was possible incorrect that it's better to record the site data on site daily. (4)The fuel consumption, XRF screen and fertilizer quantities were calculated in the carbon calculator. The demonstration project is suggested to verify the carbon calculator and add the carbon emission factors such as employee transportation and travelling, haul of the remediation equipment, sampling/ship/analysis and the treatment plants of contaminated soil.

Keywords: green remediation; carbon footprint; inventory; farmlands; heavy metals

二、緣由與目的

本研究目的以重金屬污染農地復育技術進行評估與其綠色整治管理策略之研擬，以蒐集彙整先進國家相關技術與管理資料，且利用我國過去完成及現在執行中之整治技術工法評估分析其污染或廢棄物排放造成之碳足跡，依此結果結合國內外資料以研擬符合我國綠色整治之決策分析以提供政府及業者建議，作為未來規劃及執行場址整治技術時納入整合綠色整治工法之管理概念與執行，以避免整治污染場址而產生二次污染，造成環境品質惡化。

因工商業發展快速導致相關產業產生之廢棄物、廢水，或石化業及廢五金燃燒產生之排煙及落塵等均可能造成土壤的重金屬污染，主要為砷、鎘、鉻、汞、鎳、鉛、鋅及銅等八種。作物對重金屬之需求不同，有些重金屬量多時將造成植物毒害，且土壤中過多的重金屬將被作物吸收累積於植物體內，經由食物鏈傳遞及累積將影響人類食用安全。故國內外農作物遭重金屬污染事件層出不窮，主要為鎘、汞污染造成糙米中鎘、汞含量超過公告限值，且90年於潮州嵩頂段附近亦發生土壤含銅量偏高事件，顯示台灣地區農地重金屬污染已威脅到民眾健康。前行政院衛生署環境保護局自72年起即著手進行土壤污染調查工作，以種植食用農作物之農田土壤列為優先防治重點，展開全國土壤重金屬含量調查。89年土污法施行後，環保署首先針對歷年調查高污染潛勢農地進行查證，並對遭污染土地辦理改善及復育工作(環保署土基會，2015)。各縣市累計至102年底止已

完成 1,965 筆(面積約 430.3 公頃)農地污染改善工作，並依法解除公告列管；目前公告列管之農地污染控制場址為 2,437 筆(約 315.3 公頃)。(環保署土基會，2015)。

常見用於受重金屬污染土壤之復育技術包括(1)化學處理法(萃取法、安定化/固化法、還原法)；(2)工程技術法(現地排土客土法、現地覆土法、土壤淋洗、現地電熔、現地混合稀釋)；(3)生物處理法(現地植生攝取、現地植生綠化美化等三大類如下表所示，雖然許多土壤復育改善技術可用於重金屬污染區，但並不一定可確實降低至可繼續作為原農地使用目標(陳尊賢，2003)。環保署對目前已公告列管之農地污染改善方式主要包括(1)銻、銅、鎳、鋅污染且污染濃度較低採「土壤翻土混合稀釋法」；(2)鎘、鉛、汞污染及污染濃度較高地區採「土壤酸洗法」或部分污染土壤採「熱處理法」、「排土法」、「客土法」等(環保署土基會，2015)。

碳足跡之定義指量化各項排放溫室氣體之計算結果，可應用於綠色、低碳之整治觀念，可藉以決策減少整治材料消耗、能源需求與廢棄物產量等。土地及生態系統於長期的環境保護與復育則之管理策略與執行之決定，全生命週期期間的低碳排放，可成為中華民國土壤整治決策之重要

因子。本研究以碳足跡(Carbon footprint)之計算為主體，藉由碳足跡計算程序涵蓋原料、製造(施工)過程、運輸(材料、機具、廢棄物)、維護(maintain)等在土壤整治及維護之生命週期中產生的二氧化碳排放量計算，評估各類土壤整治技術之決策輔助工具。依據行政院環保署公告的計算產品碳足跡指南中制定五個基本步驟為研究指引，包括(環保署台灣產品碳足跡資訊網，2015)：(1)構建產品生命週期的過程地圖從原料材料處理，包括所有材料，能源和廢物流動。(2)確認邊界和執行高級別以足跡優先次序來幫助計算。(3)收集的材料數量各個生命週期的階段活動和排放因素。(4)計算產品碳足跡。(5)評估精度的足跡分析。

三、研究方法

本研究蒐集台灣地區污染重金屬農地之整治技術整理得整治流程如圖 1 所示。且擬定計算碳足跡之方法，及發放給執行單位填寫如表 1，再配合訪問並確認相關資料及數據，且研擬符合我國綠色整治之管理策略以提供政府及業者參考。系統邊界如圖 2 所示，工法地圖如圖 3 所示。

碳足跡計算公式：

碳足跡(kg-CO₂e)=Σ(活動數據× 碳排放係數)。

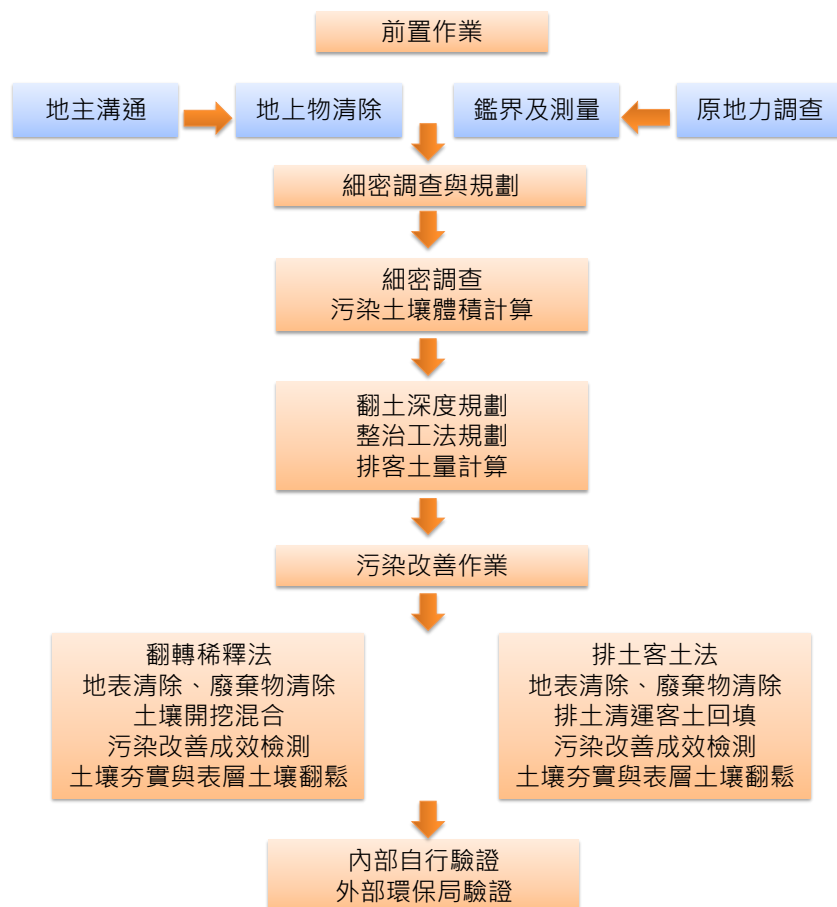


圖 1 整治流程圖

表 1 問卷表格(1)

整治計畫名稱:									
鄉鎮名稱:									
地段名稱:									
土地地號:									
開挖深度:									
土方量:									
土地面積:									
地質條件:									
計畫經費:									
污染物質料 單位:mg/kg		鎘	鉻	銅	鎳	鋅	鉛	汞	砷
環保局公告數值									
自行檢測數值(整治前)									
自行檢測數值(整治後)									
整治後數值									
使用何種整治技術									
☐ 翻轉稀釋法									
☐ 排土客土法									
☐ 酸洗淋洗法									
☐ 固化穩定化法									
☐ 植生復育									
☐ 其他									

表 1 問卷表格(2)

整治花費時間:	年	月	日	至	年	月	日
地作日期	作業項目					使用機具	整治區域大小
使用機具能耗 (ex 挖土機 耕犁機)							
設備名稱	使用日期時間	型號	使用能源	用量		單位	
排土客土狀況	土方量	載運車輛型號	載運次數	能源用量		運輸距離、來源去處	
客土							
排土							
其他消耗							
消耗類型	消耗量	材料類型、來源	用量		單位		
肥料添加							
太空包							
其他							

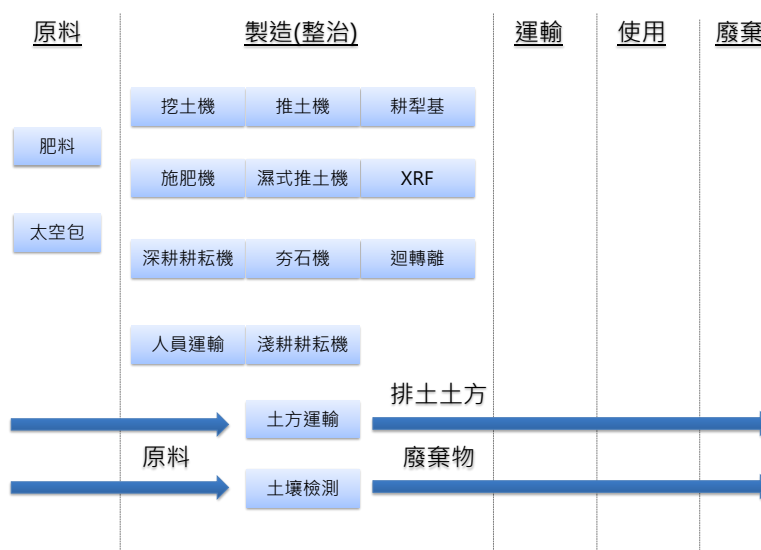


圖 2 系統邊界圖

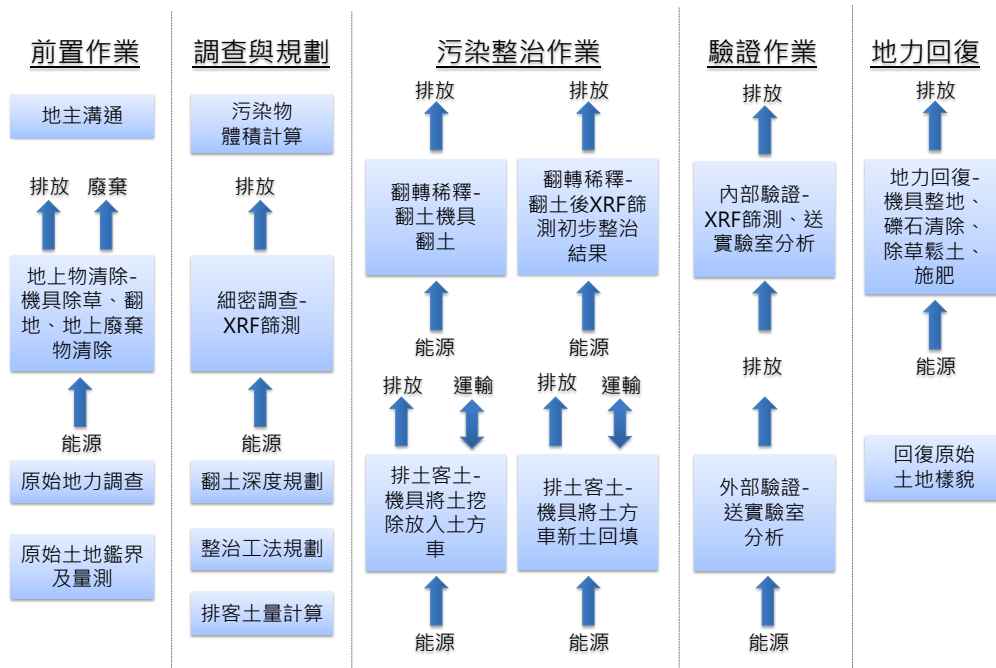


圖 3 工法地圖

整治活動中主要為能源耗用。依據環保署碳足跡查證指引所要求之盤查規範，引用環保署碳足跡計算平台 103 年公告資料如表 2 所示，選用之係數的生命週期包含其原料、運送、製造、使用，而不僅於使用階段(資料來源:碳足跡計算服務平台揭露資訊)。

表 2 碳足跡係數表

名稱	單位	單位碳排放係數 (kgCO ₂ e)	資料來源
柴油	L	3.4	環保署碳足跡計算服務平台
汽油	L	3.1	環保署碳足跡計算服務平台
電力	度	0.69	環保署碳足跡計算服務平台
二行程機油	L	4.840912	DO IT Pro 資料庫
肥料	kg	2.75	Sitewise

四、結果與討論

各場址排放狀況如圖 4 所示，各場址面積大小不一，盤查總量具有差異，以排放總量無法比較。(註:X 翻轉稀釋法，Y 翻轉稀釋法+排土客土法)

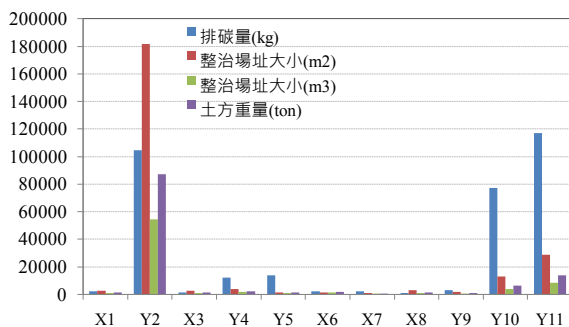


圖 4 各場址碳排放量

故碳排放量之功能單位以單位面積、單位體積及單位重量分別計算如圖 5 所示，由圖中可看出碳排放量以工法 X 比工法 Y 較少。少數例外場址如場址 2 翻土較為容易，及該場址無排土僅客土且土方量不多，故造成碳排放量較少之例外。

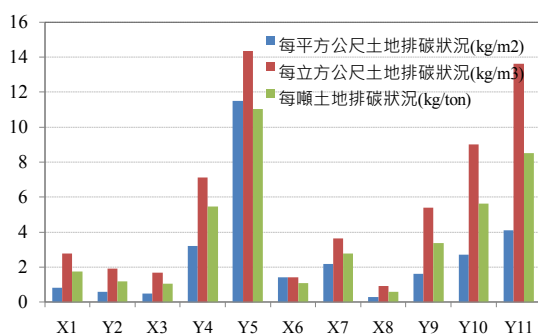


圖 5 單位碳排放量

翻轉稀釋法案例場址 5 個如圖 6 所示，各場

址差異不大。但場址 6 及 7 之礫石較多，需要分兩段(先翻轉土壤再翻轉礫石部分)進行，故排放量較其他場址多。

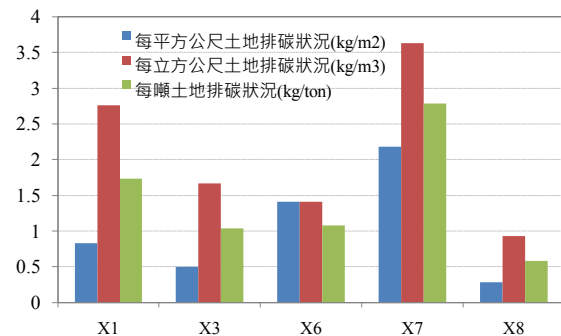


圖 6 翻轉稀釋法之單位碳排放量

排客土法結果如圖 7 所示，除上述的場址 2 外，各場址單位排放量均較翻轉稀釋來的高，其中場址 5 由於場址面積小重金屬污染濃度又高造成該場址排土客土量較大，導致其排放量比其他場址高出許多。

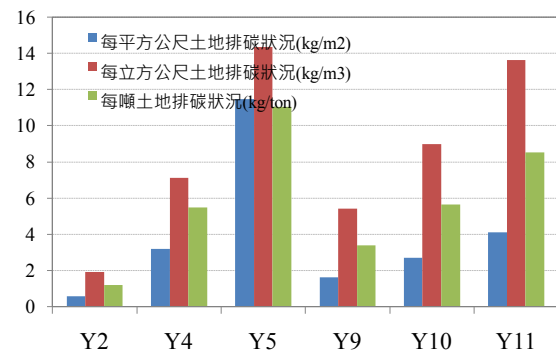


圖 7 翻轉稀釋+排客土法之單位碳排放量

五、結論與建議

5.1 結論

- 由本研究盤查 11 個不同場址獲得的數據顯示，不同工法差異大，如單純使用翻轉混合稀釋法 5 場址，碳足跡計算結果 0.28-2.18 kgCO₂/m²; 0.92-7.26 kgCO₂/m³; 0.57-4.54 kgCO₂/ton。依不同功能單位表示包括 KgCO₂/m² ; KgCO₂/m³; KgCO₂/ton 依序為場址(#1) 0.83; 2.76; 1.73, (#3) 0.5; 1.67; 1.04, (#6) 1.42; 4.73; 2.96, (#7) 2.18; 7.26; 4.54, (#8) 0.28; 0.92; 0.57。當翻轉混合稀釋法搭配排客土法 6 場址之計算所得碳排放較高 0.57-11.48 KgCO₂/m²; 1.91-38.27 KgCO₂/m³; 1.20-23.92 KgCO₂/ton。依不同功能單位表示 KgCO₂/m² ; KgCO₂/m³; KgCO₂/ton 依序為場址(#2) 0.57; 1.91; 1.20, (#4) 3.2; 10.69; 6.68, (#5) 11.48; 38.27; 23.92, (#9) 1.63; 5.43; 3.39, (#10) 5.09; 19.96; 112.48, (#11) 4.09; 13.64; 8.53。
- 由盤查 11 個場址結果顯示，因場址面積、重金屬種類及濃度等因素，亦不易相互比較其碳

排放量，即使是相鄰的兩個坵塊其碳排放量也可能具有差異。

3. 兩種工法之差異主要來自於排客土法中的土方車運送土方所消耗的油量較多，運送距離愈遠其耗油量愈大，且通常農地污染較嚴重時採用排客土法，故需要處理之土方量相對較多，導致碳排放量比單純翻轉混合稀釋法較高。
4. 在整治過程當中消耗最多的為整治過程中進行挖土機翻土，因此挖土機的耗油量狀況將會影響整治過程中大部分的碳排放，故可評估機具選擇之改善，例如選擇使用碳排放係數較低燃料或省油型之挖土機。
5. 翻轉稀釋法的碳排放量差異不大，主要因為單純使用翻轉稀釋法之場址，通常為重金屬污染濃度不高，整治時之翻土深度不深(30公分以內)，故碳排放狀況較為相近。排客土法的差異則來自於土方量多寡及土方運送距離，故其差異可能較大。
6. 本研究完成一個簡易計算器以提供未來業者應用於農地重金屬污染場址之碳足跡盤查計算。
7. 由於目前國內對於農地重金屬污染場址之整治工法以翻轉混合稀釋法及翻轉混合稀釋搭配排客土法為主，故數據取得及詳細整治工法亦以此二工法為主，以建置工法地圖及碳盤查計算方法。其他工法之工法地圖及碳盤查計算方法建置亦同，故如可取得其資料即可完成。
8. 本研究建置碳足跡之盤查計算，利用簡易計算器即可快速方便計算。此外，依現行規範採用翻轉混合稀釋法或翻轉混合稀釋搭配排客土法。同時整合綠色整治6個核心元素以工法管理概念與執行，避免整治污染場址而產生二次污染，造成環境品質惡化。例如：(1)能源需求：儘量減少自場址外輸送進來電力的依賴、提昇省電設備的能源使用效率到最高點、對於高耗能設備定期檢討提昇其能源使用效率；(2)廢氣排放：應有效率使用重型設備並妥善保養、使用柴油的重型設備應改良其引擎以使用潔淨能源(低含硫量柴油)、作業流程應妥善規劃以減少設備運轉及怠轉時間、儘量減少含污染物粉塵排放；(3)水資源需求及保護：整治過程中儘可能減少使用淡水(fresh water)並儘可能重複使用、回收再利用處理過的水、避免因過度使用肥料或農藥而影響表面水或地下水的水質；(4)土地及生態系統：儘量減少使用具破壞性的現地整治技術、使用被動式能源技術於主要整治工作或結束階段、儘量減少對土壤或動植物生長環境干擾、採用生態復育技術；(5)材料消耗與廢棄物產量：使用低廢棄物產量的技術、回收及再利用材料(包括建築物拆解後

的廢棄物)、儘量減少使用或移除未受污染土壤、減少廢棄物產量；(6)長期的環境保護與復育：減少二氧化碳、甲烷及其他溫室氣體排放、採用利於長期整治及未來經濟發展的可再生能源系統、設計可重複使用的整治設備。

5.2 建議

1. 未來整治過程中，可依碳排放熱點做為改善依據，思考更好的替代方案。
2. 因應目前我國現行整治技術選擇以使用翻轉稀釋法及排客土法兩種工法為主，未來可評估其他整治工法以達到既能解決農地重金屬污染問題，亦可有效進行低碳排放。
3. 本研究之數據取得來源整治廠商提供歷史資料，可能在機具耗油上填報之資料較不精確，影響計算之數據品質。但由於歷史資料無法改善，建議未來整治工程進行時，當日直接填寫機具耗油紀錄於工作日誌上，以獲得即時正確的資料，又可避免事過境遷發生遺忘或疏漏問題。
4. 本研究建置碳足跡盤查計算之系統邊界為各農地坵塊之邊界，且以整治施工期間之機具耗油、XRF 篩測及肥力恢復等項列入計算。其他如人員差勤、整治設備運送、採樣/樣品運送/分析及處理機構之碳排放皆未納入計算。故建議為更充分反應場址整治實況，未來可規劃示範計畫，除可驗證修正本研究提供之簡易計算器外，且評估擴充各項碳排放因子。

六、參考文獻

- [1]. Benjamin, K. S., Marilyn, A. B. (2010). Twelve metropolitan carbon footprints: A preliminary comparative global assessment, *Energy Policy*, 38, 4856-4869.
- [2]. BSI (2012). <http://www.bsigroup.com>.
- [3]. BSI (2008a) British Standards, 2008, <http://www.bsigroup.com>.
- [4]. BSI (2008b). Guide to PAS 2050-How to assess the carbon footprint of goods and services.
- [5]. Eric, J. (2008). Disagreement over carbon footprints: A comparison of electric and LPG forklifts. *Energy Policy*, 36, 1569-1573.
- [6]. Kenny, T., Gray, N. F. (2009). Comparative performance of six carbon footprint models for use in Ireland. *Environmental Impact Assessment Review*, 29, 1-6.
- [7]. Lynas, M. (2007). Carbon Counter (eBook): Calculate Your Carbon Footprint.
- [8]. Maja, I. P., Alan, C. M. (2010). Forecasting the carbon footprint of road freight transport in 2020. *Int. J. Production Economics*, 128(1), 31-42.

- [9]. USEPA (2012), Methodology for Understanding and Reducing a Project's Environmental Footprint. February 2012. EPA 542-R-12-002.
- [10]. USEPA (2011), Green Remediation Best Management Practices: Integrating Renewable Energy into Site Cleanup. April 2011. EPA 542-F-11-006.
- [11]. USEPA (2008), Green Remediation: Incorporating Sustainable Environmental Practices into Remediation of Contaminated Sites. April 2008. EPA 542-R-08-002.
- [12]. Wiedmann, T.、Minx J, A. (2007). Definition of 'Carbon Footprint'. ISAUK Research Report.
- [13]. 王彬墀、李育明、陳秋楊 (2009). PAS 2050 產品與服務生命週期溫室氣體排放評估規範之探討。永續性產品與產業管理研討會論文集。
- [14]. 中興工程股份有限公司(2012a).台九線蘇花公路蘇澳東澳段工程碳排放量評估報告。
- [15]. 中興工程股份有限公司(2012b).台九線蘇花公路和中大清水段工程碳排放量評估報告。
- [16]. 台南市政府全球資訊網 (2012)。土壤及地下水污染導入綠色整治 降低環境耗損負荷。網址: <http://www.tainan.gov.tw>。查詢日期: 2015 年 5 月 20 日。
- [17]. 申永順 (2007)。ISO 14064 溫室氣體管理系列標準之發展與標準條文釋義--第一部份: 組織盤查。網址: <http://proj.moeaidb.gov.tw/ghg/train/files/13-13ISO14064.pdf>。
- [18]. 陳尊賢 (2003)。受重金屬污染農地土壤之整治技術與相關問題分析。台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊, 9, 2-9。
- [19]. 農委會水土保持局 (2014a).牛欄山上游野溪整治工程碳排放量估算及盤查成果報告。
- [20]. 農委會水土保持局 (2014b) 萬得野溪整治工程碳排放量估算及盤查成果報告。
- [21]. 農委會水土保持局 (2014c) 龍蛟溪野溪整治六期工程碳排放量估算及盤查成果報告。
- [22]. 環保署土基會 (2015), 網頁 <http://sgw.epa.gov.tw/public/>。查詢日期: 2015 年 5 月 20 日。
- [23]. 環保署台灣產品碳足跡資訊網 (2015), 網頁 <http://cfp.epa.gov.tw/carbon/>。查詢日期: 2015 年 5 月 20 日。
- [24]. 環保署土基會 (2014), 污染場址綠色及永續整治導向型整治之評估 (評價) 作業示範及措施規劃 (改進) 輔導計畫, EPA-101-GA103-02-A163, 業興環境科技股份有限公司。
- [25]. 環保署土基會 (2013), 污染場址綠色及永續整治策略研擬計畫, 業興環境科技股份有限公司, EPA-101-GA103-02-A163。
- [26]. 環保署土基會 (2011), 綠色整治決策支援系統之建立, EPA-99-GA103-03-A236-4

以地電阻影像探測技術推估地下水流速流向：方法建置及驗證

Determining groundwater velocity and direction with electrical resistivity tomography technique: method development and validation

逢甲大學環境工程與科學學系 陳建隆

一、中文摘要

本研究在於建置以地電阻探測方法量測地下水流速流向之方法與驗證，評估其敏感度及準確度。此方法主要目的為在只有一口地下水監測井的限制下，發展一套可靠且有效率之地下水流速流向測定技術。由於污染物在含水層傳輸主要藉由地下水流之對流 (advection) 及延散而使污染團向下游移動擴大。因此地下水流速流向的掌握對描繪及建構污染場址污染物在含水層傳輸的概念模式有關鍵性影響。而此概念模式正確與否，對於污染團之圍堵攔阻或污染復育對策擬定及執行具有決定成敗之重要性，本研究將藉由在實驗槽中進行示蹤劑試驗，並探討地電阻對於示蹤劑隨時間推移之傳輸情形，進一步推估其流速。

關鍵詞：ERT、示蹤劑、地下水流速流向、沙箱模擬

Abstract

The main goal of this research is to exploit a technique for directly measuring groundwater velocity and direction use for electrical resistivity tomography (ERT). The motivation is to be able to accurately and effectively identify the Information of groundwater with only one monitoring well. The Convection is the main ways for contaminant transport. And therefore, accurate knowledge of groundwater Information is Important for constructing a model for groundwater water transport in a contaminated site.

The research will establish a Innovation technique with only one monitoring well surveying to groundwater velocity and direction, its advantages are accurately and cost-effectively. Therefore can future applied to set up site model, pollution survey and site remediation.

Keywords: Electrical resistivity tomography, Tracer, Groundwater velocity, Groundwater flow, Sandbox

二、前言

地電阻影像剖面法 (electrical resistivity tomography, ERT)，由 Schlumberger 首先於 1912

年應用此法進行電阻率量測，為非破壞性之地球物理探測技術，已廣泛應用於地質調查 (Chambers et al., 2015; 洪彥豪, 2004; 洪瑛鈞, 2006)、資源探測、污染調查及整治 (Clément et al., 2010; Samsudin, Rahim, Yaacob, & Hamzah, 2006; 蔡艾迪, 2007)，並應用於國內多個場址調查中。

ERT 之原理為利用直流電藉由一對電流極通入地層之電流強度 (I)，使產生人工電場，再藉由一對電位極量測其電位差 (ΔV)，以及電流極與電位極間的相對位置，依歐姆定律推導，即可得到 ΔV 、I、電極間相對位置與地層參數 (K) 之間的關係式。關係式經正演算後可得到此地層之視電阻率，以反映出地層中水平或垂直方向上的電阻率變化。利用不同的電極排列方式，即可得到地層電阻率的二維剖面或三維空間分佈。

三、研究方法

本研究主要於填滿細砂之實驗槽體中建立流場進行示蹤劑試驗，過程中利用地電阻儀進行二維地電阻之探測，以捕獲示蹤劑隨時間傳輸擴散之情形。實驗所得訊息經由軟體演算可得二維視電阻率，並以視電阻率隨時間之變化，了解示蹤劑於槽體內傳輸擴散之情形，藉此推估流場之流速與流向。

本實驗之流程，首先為建置實驗槽體、並進行填充實驗槽、設置電極、建立流場並進行 ERT 量測分析，研究流程說明如下：

準確性實驗於一小型實驗槽。尺寸為長 9.3 cm，寬 9 cm，高 16 cm，槽體兩側為石墨板，槽體均勻填充石英砂以及鹽水，在兩側石墨板通入定電流，以三用電表測量槽內等距離兩點的電壓，進一步計算含鹽水石英砂的電阻率。

流速流向推估實驗於一大型實驗槽中進行。尺寸為長 150 cm，寬 50 cm，高 100 cm。為維持實驗定水頭之邊界條件，實驗槽之長邊兩端各設置一寬 5 cm 之槽體的溢流堰。實驗槽填充粒徑範圍為 0.60~1.18 mm 之石英砂。施測用電極為 T 字型不鏽鋼電極，其直徑 0.6 cm、長 61 cm，僅以底端金屬輸出電流。流速流向推估實驗以兩種電極測線配置進行實驗，測線配置詳述如下：

三測線：槽體中心線為 $y=25\text{ cm}$ 測線，於中心測線兩旁以 5 cm 為間隔各設置一條測線 ($y=20、30\text{ cm}$)，每條測線電極數量為 10 根，共設置 30 根電極。電極間距為 5 cm ，測線總長度為 45 cm ，電極配置示意圖顯示於圖 1。注入井設置於槽體中心 $y=25\text{ cm}$ ，水平位置 $x=0\text{ cm}$ 處。

五測線：槽體中心線為 $y=25\text{ cm}$ 測線，以 5 cm 為間隔分別於 $y=20、30、35、40\text{ cm}$ 設置其它四條測線，每條測線電極數量為 6 根，共設置 30 根電極。電極間距為 5 cm ，測線總長度為 25 cm 。

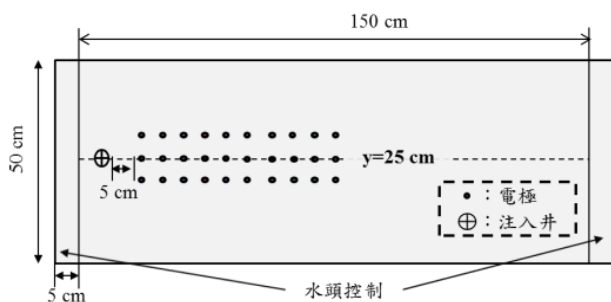


圖 1 三測線實驗槽配置俯視圖

建立穩定流場由上游定水頭控制並於下游水位變化 1 分鐘內小於 0.5 cm 時，判定流場為穩態，待流場達穩態後才進行示蹤劑試驗。當流場達穩態後，開始進行示蹤劑試驗。為模擬點源 (point source) 在地下水中之傳輸，以導電度 $5,000\text{ }\mu\text{S/cm}$ 之氯化鈉 (NaCl) 水溶液作為示蹤劑，點源的導入方式分為脈衝式 (instantaneous) 以及連續式，兩種注入方式。

流場控制流速以固定出水流量 (Q) 計算，以槽體橫斷面作為截面積 ($A=3290\text{ cm}^2$)，計算 $Q/A=q$ ， q 為視流速 (apparent velocity)，為單位孔隙介質之面積在單位時間之流量。而孔隙流速 (pore velocity, v) 比較接近實際於孔隙中之流速，故視流速須除上孔隙率 (θ)，計算 $v=q/\theta$ 作為槽體中流體之控制流速，而計算所得之流速為推估值。槽體中填砂之孔隙率依浸沒法實驗計算 $\theta=V_T-V_a/V_T$ (V_T ：盛放樣品之容器的體積， V_a ：樣品體積)，得孔隙率為 0.44。

實驗過程須測量導電度和電阻率兩種數值，本實驗以 SUNTEX 公司所製造之微電腦電導度計 (型號：SC-2300) 測量導電度；以日本 OYO 公司製造之 McOHM Profiler 4XP 32 波道地電阻探測儀 (型號：2140F-XPE) 測量電阻率。

四、結果與討論

本研究以脈衝式及連續式兩種注入示蹤劑方式進行試驗，利用三測線及五測線電極配置進行二維地電阻之探測，探討地電阻捕獲流場中電阻率變化的訊息，以評估地下水流場之流速及流

向。實驗前以均勻導電度鹽水充滿實驗槽，進行重複性試驗，以 ERT 測量三次結果顯示測得含鹽水之石英砂的視電阻率 (以 ρ_a 表示) 穩定，其 RMSE 低於 $4.82\text{ }(\Omega\text{-m})$ ，表示 ERT 重複性良好。

4-1 敏感性及準確性

敏感性試驗以大型實驗槽在充滿均勻導電度 ($600、800、1000$ 及 $1200\text{ }\mu\text{S/cm}$) 鹽水中，量測 ρ_a ，藉此比較 ERT 對於鹽水導電度變化之敏感性。而準確性試驗以小型實驗槽建立不同導電度鹽水與 ρ_a 之關係，並與大型槽體施測結果作驗證，以瞭解 ERT 的準確性。

試驗結果呈現於圖 2，大型實驗槽的 ρ_a 在測深第一層 ($n=1$ ，共 24 測值) 及測深第二層 ($n=2$ ，共 23 測值) 以 boxplot 繪製 (從高至低分別為最大值；第 3 四分位數；中位數；第 1 四分位數；最小值)；小槽體量測得 ρ_a 值以符號 $\times$ 表示。圖 2 結果顯示大型實驗槽之 ERT 導電度的變化與小型實驗槽的結果有相同的趨勢， ρ_a 隨鹽水導電度的增加而降低，可辨別出鹽水導電度之變化，表示 ERT 具有良好敏感性。其不同導電度之鹽水測得 ρ_a 的中位數數值與小型實驗槽測值相近，表示 ERT 測得結果具有準確性。

以 Archie's law 計算得測深第一層或與第二層不同位置的 F 值約介於 2 至 8 之間，相較於小槽試驗變化較大，顯示大型實驗槽內填砂的非均質程度較高，且於砂箱內的電流並非一維流動，因此 F 值亦會不同。

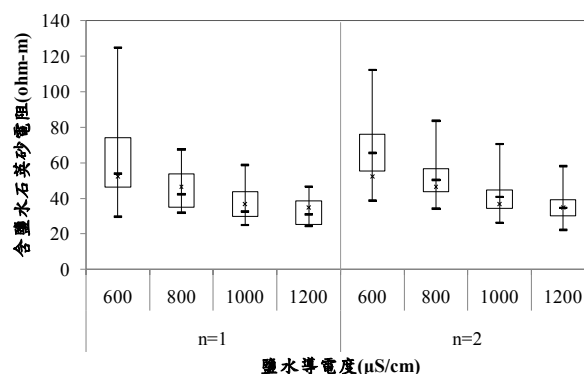


圖 2 鹽水導電度 vs. ERT 視電阻率

4-2 脈衝式

脈衝式試驗共進行兩組不同電極配置實驗，以出流流量推估流場流速做為控制流速 (孔隙流速)，地下水背景導電度為 $600\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。於 $x=0\text{ cm}$ 、 $y=25\text{ cm}$ 位置處設置注入井，注入導電度為 $5000\text{ }\mu\text{S/cm}$ 示蹤劑 1 L。結果呈現以電阻率與背景值之變化量 (ΔR) 表示，以 $y=25\text{ cm}$ 測線測得結果作為實際流速之推估。

(一)三測線

控制流速(孔隙流速)為 0.20 cm/min，地下水背景導電度為 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。於 $y=25\text{ cm}$ ， $x=0\text{ cm}$ 位置設置注入井，注入導電度為 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 示蹤劑 1 L。實驗共進行 176 分鐘，共有 15 組結果。結果以電阻率與背景值之變化量(ΔR)表示，三條測線於深度第一層之 ΔR 隨時間在不同 x 位置的變化情形呈現於圖 4.2。圖 3 為 $y=25\text{ cm}$ 測線之結果，由 ΔR 曲線可發現，示蹤劑隨時間推移往下游處移動，並有逐漸擴散的現象，於 16 分鐘時測得 ΔR_{MAX} 位於 12.5 cm，於 39、64、79、103 及 103 分鐘時測得 ΔR_{MAX} 分別位於 17.5、22.5、32.5 及 37.5 cm。圖 4 表示 ΔR_{MAX} 出現位置與時間之關係圖，其線性關係計算得流場流速約為 0.25cm/min，顯示實際流速為控制流速的 125%，實際流速高於控制流速，判斷原因為三測線配置區段之流通面積小於控制流速之截面積。而以實際流速推算實際截面積，實際截面積為控制流速截面積的 76%。

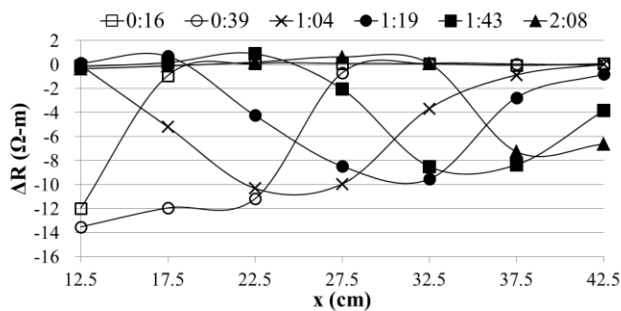


圖 3 三測線於 $y=25\text{ cm}$ 之電阻率變化(脈衝式)

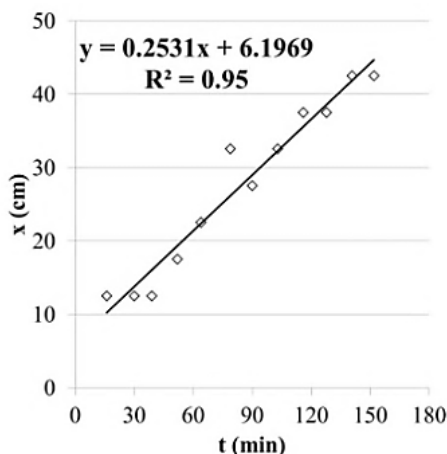


圖 4 三測線於 $y=25\text{ cm}$ 之流速圖(脈衝式)

三測線解析 y 方向的電阻率變化呈現於圖 5。圖 5 表示不同 x 位置下測得 ΔR_{MAX} 之時間，以 ΔR_{MAX} 出現之測線可視為示蹤劑主要流向。在 $x=12.5\text{ cm}$ ，於 30 分鐘時 ΔR_{MAX} 位於 $y=25\text{ cm}$ 測線上，在 $x=17.5\text{ cm}$ ，於 39 分鐘時 ΔR_{MAX} 位於 $y=30\text{ cm}$ 測線上，而 $x=22.5$ 、27.5、32.5、37.5 cm 位

置，在 52、64、79、103 分鐘測得之 ΔR_{MAX} 均於 $y=25\text{ cm}$ 測線上，顯示示蹤劑於流場中主要流動路徑為 $y=25\text{ cm}$ 及 $y=30\text{ cm}$ 之間。為增加流向解析度，故進行五測線實驗，設置 $y=20$ 、25、30、35 與 40 cm 水平測線，以增加 ERT 捕捉 y 方向上的電阻率變化訊息。

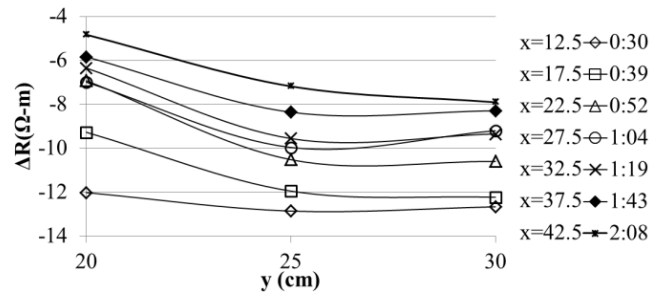


圖 5 三測線 y 方向之視電阻率變化圖(脈衝式)

(二)五測線

控制流速(孔隙流速)為 0.19 cm/min，地下水背景導電度為 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。於五測線中 $y=25\text{ cm}$ 測線上，且 $x=0\text{ cm}$ 位置設置注入井，注入導電度為 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 示蹤劑 1 L。實驗共進行 162 分鐘，共有 26 組結果。圖 6 為 $y=25\text{ cm}$ 測線，於 32 分鐘時 $x=12.5\text{ cm}$ 位置有電阻率的最大變化量($\Delta R_{\text{MAX}}=-8.89\text{ }\Omega\cdot\text{m}$)，而在 46、66 分鐘分別有 ΔR_{MAX} 位於 17.5 與 22.5 cm 位置。圖 7 表示 ΔR_{MAX} 出現時間與位置之關係圖，由時間與 ΔR_{MAX} 的線性關係，計算得流場流速為 0.21 cm/min，顯示實際流速為控制流速的 109%，實際流速略高於控制流速。

以五條測線在相同水平位置中 ΔR_{MAX} 之測線，視為示蹤劑主要流經方向，五測線解析 y 方向電阻率變化呈現於圖 8。圖 8 顯示，26、46 及 66 分鐘，分別在 $x=12.5$ 、17.5 及 22.5 位置， ΔR_{MAX} 均出現在 $y=25\text{ cm}$ 及 30 cm 測線上，說明示蹤劑於流場中主要流動路徑為 $y=25$ 、30 cm，此結果與脈衝式三測線試驗相符。而在 $y=20\text{ cm}$ 及 $y=40\text{ cm}$ 測線上， ΔR 變化較小，顯示此測線之 ΔR 係受示蹤劑擴散影響，並非主要流動路徑。由五測線實驗結果證實，測線數目增加可提升示蹤劑流向解析能力，提高流向判斷之準確性。

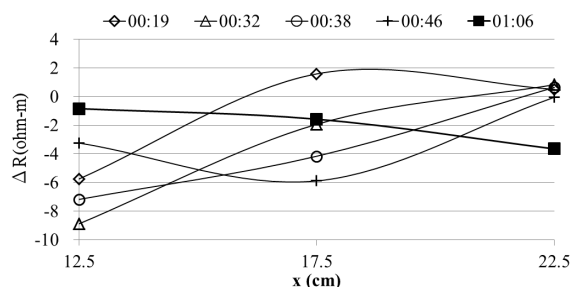


圖 6 五測線於 $y=25\text{ cm}$ 之電阻率變化(脈衝式)

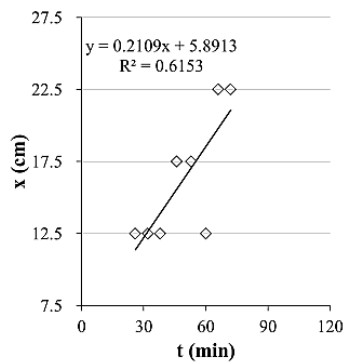


圖 7 五測線於 y=25cm 之流速圖(脈衝式)

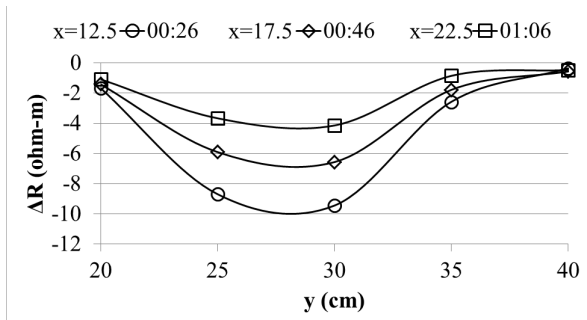


圖 8 五測線 y 方向之視電阻率變化圖(脈衝式)

4-3 連續式點源試驗

於實場地下水流場中以脈衝點源方式進行示蹤劑試驗，可能因為注入的示蹤劑質量不足而導致濃度變化太小，使得地電阻探測無法得到有效資料而使此方法失效。本研究為因應此問題，將在脈衝點源試驗後，進行連續點源試驗。

(一)三測線

控制流場流速(孔隙流速)為 0.19 cm/min，地下水背景導電度為 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。分別沿著 x 方向在 y=20、25、30 cm 設置三條測線，於 y=25 cm，x=0 cm 位置設置注入井，以流量 30 ml/min 注入導電度為 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 示蹤劑。實驗共進行 270 分鐘，共有 18 組結果。結果以電阻率與背景值之變化量(ΔR)呈現，三測線於深度第四層之 ΔR 隨時間在不同 x 位置的變化情形呈現於圖 4.8。由圖 9 可見 ERT 明顯捕捉示蹤劑於地下水流場中傳輸現象反映於視電阻率的變化， ΔR 變化可以得知示蹤劑隨時間逐漸往下游移動，且 t=120min 之後 ΔR 逐漸穩態。圖 10 顯示 ERT 捕獲示蹤劑之位置與時間之關係，以濃度隨時間之變化推估流場之流速為 0.18 cm/min。由結果顯示實際流速約為控制流速的 94.7%，實際流速略低於控制流速。

欲推估流場之流向，故以 y 方向上出現 ΔR_{MAX} 之測線為主要流向。圖 11 表示，三測線探測所得在深度第四層之 x 位置分別為 x=15、25、25 及 30cm，於不同時間(t=30、60、90、150、210 分鐘) 觀察 y 方向(y=25、30、35cm)上電阻率變

化。於圖 11 中顯示，於 30 分鐘時均無 ΔR ，而隨時間連續注入示蹤劑在 x=15、20、25 及 30cm 分別於 60、90、150 及 150 分鐘後逐漸穩態(ΔR 穩定)。 ΔR_{MAX} 均在 y=25cm 路徑，顯示該流場之流向與排放點為一直線。欲增加流向之解析度，故進行五測線實驗，提升流向推估之準確性。

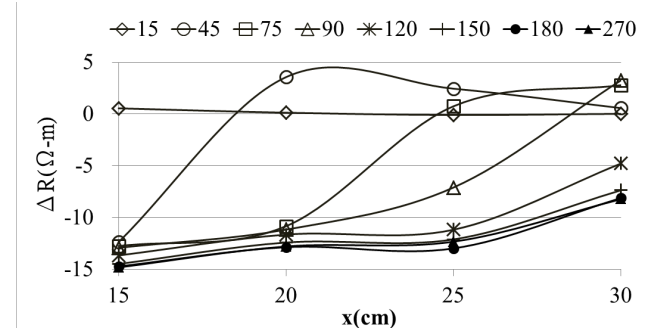


圖 9 三測線於 y=25cm 之電阻率變化(連續式)

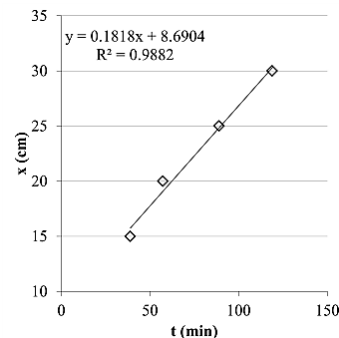


圖 10 三測線於 y=25cm 之流速圖(連續式)

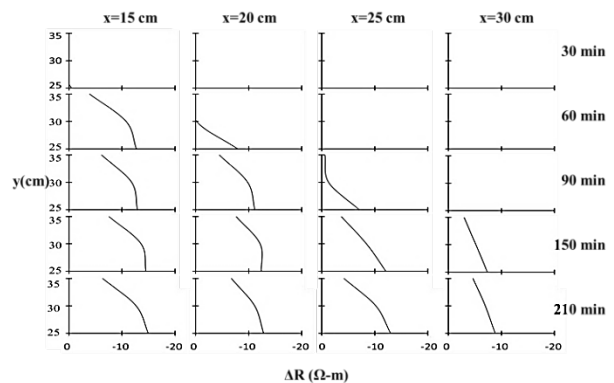


圖 11 三測線 y 方向之視電阻率變化圖(連續式)

(二)五測線

控制流場流速為 0.21 cm/min，地下水背景導電度為 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。分別沿著 x 方向在 y=15、20、25、30、35 cm 設置五條測線，於 y=25 cm，x=0 cm 位置設置注入井，連續注入導電度為 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 示蹤劑。實驗共進行 192 分鐘，共有 14 組結果。結果以電阻率與背景值之變化量(ΔR)呈現，五條測線於深度第一層之 ΔR 隨時間於 x 方向之變化情形呈現於圖 11。圖 12 可見 ERT 可明顯捕捉到示蹤劑於地下水流場中傳輸現象反映

於視電阻率的變化。圖 13 顯示 ERT 捕獲示蹤劑之位置與時間之關係，依濃度隨時間之變化推估流場之流速為 0.22 cm/min，由結果顯示實際流速約為控制流速的 107.6%，實際流速略高於控制流速。

五測線之連續注入示蹤劑推估流向，其結果如圖 13 所示。圖 14 表示，x 位置分別在 x=12.5、17.5 及 22.5cm，於不同時間(t=15、30、60、90 分鐘) 觀察 y 方向(y=15、20、25、30、35cm)上電阻率變化。於圖 14 中顯示，於 15 分鐘僅在 x=15cm 發現 ΔR ，而隨時間連續注入示蹤劑在 x=12.5、17.5 及 22.5cm 分別於 60、90 及 90 分鐘後逐漸穩態(ΔR 穩定)。而於不同時間及 x 位置 ΔR_{MAX} 均出現於 y=25cm 路徑，顯示該流場主要流向為 y=25cm 路徑，且與排放點為一直線，證實增加測線數目可提升流向推估之準確性。

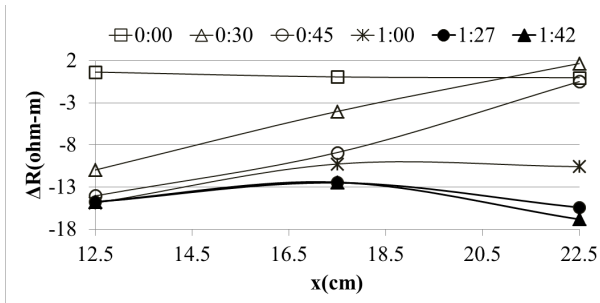


圖 12 五測線於 y=25cm 之電阻率變化(連續式)

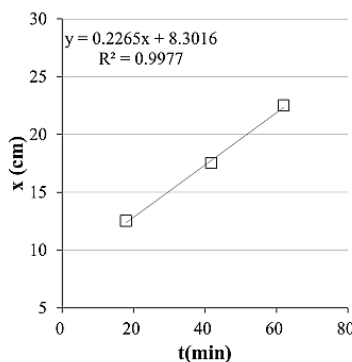


圖 13 五測線於 y=25cm 之流速圖(連續式)

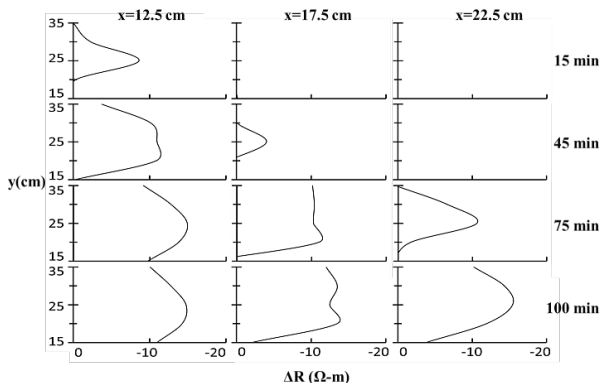


圖 14 五測線 y 方向之視電阻率變化圖(連續式)

(三)流場驗證

於五測線連續點源試驗中，以電導度計直接量測地下水導電度。為比較地下水的電阻率變化量($\Delta\rho_w$)與 ERT 測得視電阻率的變化量($\Delta\rho_b$)之間的關係，是否符合 Archie's law(式 1)，可透過各測點 F_i 修正的 ERT 視電阻率變化量($\Delta\rho_{bi}/F_i$)與地下水電阻率變化量($\Delta\rho_{wi}$)比較，如(式 2)所示。

$$\rho_b = F\rho_w \quad (1)$$

(ρ_b : 表現電阻率, ρ_w : 地下水電阻率, F : 地層參數)

$$\rho_{wt,i} - \rho_{w0,i} = \frac{1}{F_i}(\rho_{bt,i} - \rho_{b0,i}) \quad (2)$$

(ρ_{w0} : 背景地下水電阻率, ρ_{b0} : 背景視電阻率,

F_i : 修正後地層參數, i : 不同位置, t : 不同時間)

實驗開始時，於槽體上游以連續點源注入導電度 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ NaCl 示蹤劑 30 mL/min，開始以 ERT 監測視電阻率測值，並於注入點中心線下游 12.5 cm 處左右兩側距 2.5 cm 處設置的兩口監測井，持續量測地下水導電度。

不同時間量測得監測井中地下水的 $\Delta\rho_{wi}$ 與周圍 ERT 測點之 $\Delta\rho_{bi}/F_i$ ，呈現於圖 15，示蹤劑注入初期(00:05)測得地下水中電阻率與背景的變化量很小，接近 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。經過 35 分鐘，於監測井分別測得 $\Delta\rho_{wi}$ 為 -12.87 及 -14.31 ($\Omega\text{-m}$)，其周圍 ERT 測點之 ($\Delta\rho_{bi}/F_i$) 分別介於 -9.06 至 -12.01 以及 -7.69 至 -12.24 ($\Omega\text{-m}$)。顯示 ERT 視電阻率反映出地下水電阻率受示蹤劑影響的變化，並表示結果符合 Archie's law。

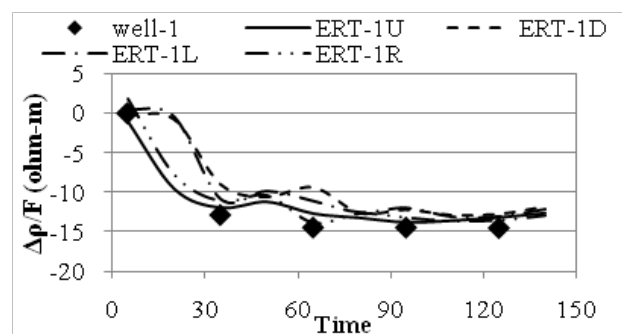


圖 15 F_i 修正視電阻率 vs. 地下水電阻率

五、結論

以 ERT 測量三次結果顯示測得含鹽水之石英砂的視電阻率(以 ρ_a 表示)穩定，其 RMSE 低於 4.82 ($\Omega\text{-m}$)，表示 ERT 重複性良好。

大型實驗槽之與小型實驗槽的結果有相同的趨勢， ρ_a 隨鹽水導電度的增加而降低，可辨別出鹽水導電度之變化，表示 ERT 具有良好敏感性。

其不同導電度之鹽水測得 ρ_a 與小型實驗槽測值相近，表示 ERT 測得結果具有準確性。

以兩種注入示蹤劑方式及兩種電極配置進行示蹤劑實驗，分別為脈衝式、連續式以及三測線與五測線，探討兩種注入方式以及兩種電極配置下所能捕獲之電阻率變化訊息，藉此評估地下水流場之流速及流向。

脈衝式三測線及五測線試驗，流場控制流速分別為 0.25、0.19 cm/min，與注入點相同水平位置之 $y=25\text{cm}$ 測線，計算得實際流速分別為 0.22、0.21 cm/min，均快於控制流速，為控制流速的 125%及 109%。而示蹤劑於槽體中 y 方向上的電阻率變化，兩種電極配置均顯示在 $y=25\text{ cm}$ 及 $y=30\text{ cm}$ 測得之 ΔR 較其他條測線大，表示此路徑為示蹤劑主要流經之方向。由五測線實驗結果證實，增加測線數目，可提高流場流向判斷的準確性。

連續式三測線，流場控制流速分別為 0.19、0.21 cm/min，均由 $y=25\text{cm}$ 測線計算得實際流速分別為 0.18、0.22 cm/min，流速計算結果顯示三測線計算得實際流速略低於控制流速，為控制流速的 94.7%，而五測線則略高於控制流速，其為控制流速的 107.6%。以 y 方向上的電阻率變化判斷流向，三測線結果顯示示蹤劑主要方向位於 $y=25\text{cm}$ 上，其 ΔR 與 $y=30\text{cm}$ 相近故進行五測線以提高流向之解析度。而五測線在 y 方向上的電阻率變化顯示，示蹤劑主要流向為 $y=25\text{cm}$ 路徑上，而隨著注入時間增加， ΔR 呈現穩定。

於五測線連續點源試驗中，地下水電阻率變化量($\Delta\rho_w$)與經過 Fi 修正之 ERT 視電阻率變化量($\Delta\rho_b$)其關係符合 Archie's law。

層調查之應用。岩盤工程研討會論文集。

- [6]. 蔡艾迪. (2007). 應用地電阻影像法偵檢 DNAPL 污染. 清雲科技大學土木與防災科技研究所。

六、參考文獻

- [1]. Chambers, J., Meldrum, P., Wilkinson, P., Ward, W., Jackson, C., Matthews, B., Uhlemann, S. (2015). Spatial monitoring of groundwater drawdown and rebound associated with quarry dewatering using automated time-lapse electrical resistivity tomography and distribution guided clustering. *Engineering Geology*.
- [2]. Clément, R., Descloitres, M., Günther, T., Oxarango, L., Morra, C., Laurent, J.-P., & Gourc, J.-P. (2010). Improvement of electrical resistivity tomography for leachate injection monitoring. *Waste Management*, 30(3), 452-464.
- [3]. Samsudin, A. R., Rahim, B.-e. E. A., Yaacob, W. Z. W., & Hamzah, U. (2006). Mapping of contamination plumes at municipal solid waste disposal sites using geoelectric imaging technique: Case studies in Malaysia. *Journal of Spatial Hydrology*, 6(2).
- [4]. 洪彥豪. (2004). 應用地電阻影像剖面法於湖口斷層之研究. 國立中央大學應用地質研究所。
- [5]. 洪瑛鈞. (2006). 地電阻剖面影像探測在新竹斷

整治場址能耗與環境足跡之本土化評估系統建立及應用

Development and application of a localized system to evaluate energy consumption and environmental footprint for contaminated land remediation projects in Taiwan

國立高雄海洋科技大學海洋環境工程系 林啟燦

一、中文摘要

本研究參考我國土壤及地下水污染整治法，結合歐美環保先進國家風行之綠色可持續性整治、美國試驗及材料協會準則以及國內案場實務，為國內污染土地案場，建構綠色可持續性整治之整體架構，以及系統性可查驗三方評核機制與流程。亦建置全文化之綠色可持續性整治（半）定量評量軟體，據以評量能源、空氣、水體、原料與廢棄物、與土地及生態等五大範疇之能耗與環境足跡。本研究亦以某供油中心生物復育場之油品污染土壤作為研究案例，評估導入（半）定量綠色可持續性整治之可行性。研究結果發現，如欲導入並落實綠色可持續性整治，能源管理與現行各類相關環境申報機制若納入整治計畫／控制計畫，並予審查、稽核追蹤與要求落實，不僅可使國內案場落實綠色可持續性整治，亦可活絡甚至衍生其他相關綠色經濟，有助污染土地社會經濟環保各面向更均衡之永續發展。

關鍵詞：綠色整治、環境足跡、整治場址、控制場址、能耗評估模式

Abstract

In order to construct the mainframe of green and sustainable remediation policy, a systematic evaluation mechanism was developed. Such evaluation tool was established according to the requirement of Taiwan Soil and Groundwater Remediation Act, and was referring from sustainable remediation case examples of USEPA and other US governmental agencies, and the American Society of Testing Materials (ASTM). The established Chinese version of Green and Sustainable Remediation Evaluation Tool has considered energy consumptions and environmental footprints in five aspects include: energy, air, water, materials and solid wastes, as well as land and ecological aspects. To test the comprehensiveness of the GSR Evaluation Tool, a field scale of TPH contaminated soils bio-remediation case was applied and found successful. To the administrative concerns, it is suggested that energy consumptions and the related environmental footprint data should be estimated and reported in the site remediation plan or the site

control plan. Then the administrators should follow up the implementation plan via auditing program to enforce the completeness of the plan. Enforcing green and sustainable remediation policy, not only can cultivate green remediation business opportunities, but also can harmonize and balance society, economic, and environment groups; thus, a sustainable future can be expected.

Keywords: Green Remediation; Environmental Footprint; Remediation Site; Control Site; Energy Consumption Evaluation Tool

二、緣由與目的

因工業發展與經濟並濟興盛後，工業發展殘留在土地上的污染日趨趨長，隨著經濟的富裕，逐漸重視生活與環境，如台灣，目前受列管與整治場址農地為 2295 處、加油站 79 處、工廠 143 間，在這樣狹小的台灣面對身旁的污染早已採取各種行動，近年各國的調查行動、風險控管、監控污染案場技術相當成熟，但在整治污染案場上，對於能耗未有所定量評估，更甚導致產生影響環境其他介質足跡，沒有正視，造成更多的環境問題與成本。為解決此問題，本計畫建立本土化方法學以及定量評估，使對環境更為友善。

如美國環保署(2012)、ASTM(2013)制定可持續性綠色整治(GSR)方法，綠整治之五大要項，包含：能源、空氣、水資源、原料耗材與廢棄物、土地與生態系等五大範疇要素，如圖 1，目的為在整治過程中能夠減少與監控五大核心要素用以降低環境危害與衝擊，此外，無論整治受污染土地（簡稱髒地）或荒蕪延宕懸而未決之褐（棕）地（Brownfields），綠整治全程若能盡量落實本整治場址能耗與環境足跡之本土化評估系統以及最佳控管實務作業（best management practices, BMPs），除有助污染整治與淨化環境，對土地活化再甦永續發展亦產生極大的實質效益。以下小項為解釋各項目。



圖 1 綠整治最佳控管實務要素圖

1. 能源：增加使用可替代性再生能源/清淨能源以及減少能源使用總量。
2. 空氣：自整治源頭即應減少空氣污染，並需抑制溫室氣體排放量。
3. 水資源：減少耗用水量且需降低對水資源負面影響。
4. 耗材與廢棄物：加強原料物料耗材管理和致力減少廢棄物質量。
5. 土地生態系：加強土地管理和對生態系統環境保護。

此方法用以來定量材料，廢棄物，水，能源，以及代表活動的環境足跡涉及污染場地淨化空氣指標。該指標的目的是：反映整治辦法專案團隊有一個比較直接的能力改變及促進做法，將導致有利變化的度量值參數。促進這些淨化指標的定量：該方法是一個總體框架。

幫助現場團隊瞭解，整治辦法組件對專案的環境足跡影響最大。定量指標可以作為降低整治辦法足跡的初始步驟。整個過程從另一個角度看可以涉及整治過程分析的整治辦法，並可能產生不確定性的其他方式，可進行並具成效的改善。

提供有關技術方法的建議，以減少（但不能優先引導該足跡減量的結果）整治辦法的足跡更可以擴大利害關係人之間的技術轉移，由美國環保署、ASTM 經驗傳達許多多變的現場整治進行足跡分析及根據任何其他各方提交的淨化程序，進行足跡分析的過程，採用此兩系統評估足跡分析結果，用以達成符合超級綠色整治策略行動“開發一個機制方法論，用於評估一個淨化的環境足跡”。

本研究為環境足跡之評估系統研析，冀能藉由本研究嘗試提出一套評估系統並可應用至國內案場，並在推動整治的過程中能盡速推動土地活化再甦，使國土日益嚴重的污染問題，能夠透過污染土地再開發的經濟效益化危急為轉機，不僅落實對環境生態更友善之可持續性綠色整治淨化方案之推展亦能促進國土資源永續發展之目標，以下列所示：

1. 資料蒐集以及分析彙整。
2. 整合國內外方法與指引。
3. 分析既有規範軟體工具。
4. 建立本土化之系統架構。
5. 建立本土化評估方法學。
6. 嘗試建立可評估能耗與環境足跡之定量評估試算軟體工具。

三、材料與方法

3-1 法規

可持續性綠色整治觀念的傳播與推廣，還需有賴政府與民間共同合作發展，而本研究認為，唯有透過土污法，法規修訂、行政規則修正，從法規面上幫助環保局及利害相關者。故本文將再結論與建議部分，提出幾項淺見，從法規研修的角度以利中央及地方主管機關推行，供各界參考或討論。然而，可持續性綠色整治之推動不單只著重於土污法，亦同時涉及水污、空污、廢棄物、毒性化學物質等等法規，不僅要與現有的法規連結，還必須識別法規草案並且相互整合連結，因此，污染土地所涉及之範圍極廣、資訊豐富、目的不少、項目更多、目標且更多元，所以不是一個平常普通專案（project），更可能是一連串的專案開始，搞不好更會是組合多重專案群組的計畫（program），甚至更是多重計畫群組的極超大型計畫組合（Portfolio），因此，本文整理國內相關法規，如表 1 所示。

表 1 國內環境相關法規

Act/Regulation	法規名稱
Drinking Water Management Act	飲用水管理條例
Water Pollution Control Act	水污染防治法
Waste Disposal Act	廢棄物清理法
Air Pollution Control Act	空氣污染防治法
Noise Control Act	噪音管制法
Toxic Chemical Substances Control Act	毒性化學物質管理法
Public Nuisance Dispute Mediation Act	公害糾紛處理法
Environmental Impact Assessment Act	環境影響評估法
Environmental Agents Control Act	環境用藥管理法
Soil and Groundwater Pollution Remediation Act	土壤及地下水污染整治法
Marine Pollution Control Act	海洋污染防治法
Resource Recycling Act	資源回收再利用法
Basic Environment Act / Constitution Level	環境基本法
The Environmental Education Act	環境教育法
Indoor Air Quality Act	室內空氣品質法
Sustainable Development Basic Act (Draft)	「永續發展基本法」草案
Clean Environment Greening Promote & Landscape Aesthetics Act (Draft)	「環境整潔綠美化促進法」草案
Resource Recycling Reuse Act (Draft)	「資源循環利用法」草案
Greenhouse Gas Reduction Act (Draft)	「溫室氣體減量法」(草案)

3-2 環境足跡評估方法

環境足跡的方法適用於國際間各環保先進國家之政府單位、管理機關、學術研究機構、工業（技術顧問）界與污染行為人、場址所有權人，其逐漸意識到污染土地整治過程，兼顧環保、社會、經濟之「永續發展」觀點，進而衍生參考「環境足跡方法」概念，亦即過程必須全面性地考量且在環境、社會及經濟三個面向，並須盡量獲得

共識取得平衡。

在整治復育或土地活化再甦開發等過程，全程採取可節能或降低影響環境介質的一切行動項目，以“減少耗用能源以及干擾環境相關因素之足跡”。綠色整治之最佳管理實務作業，是在符合案場污染整治目標之前提下，在調查污染、評估污染潛勢、整治、復育等階段，全程皆極為密切且務實地評估綠色整治五類核心要項，如圖 2 所示，以盡量落實節能減碳尋求對環境較友善方案。

亦即在舊有廠房設施設備除役、設備拆解、場地清理和資源回收再利用、整治案場污染等開始規劃過程，綠色整治概念以及最佳管理實務即須列入規劃、採購、發包要項，加以落實推動。

利害相關者之間的信任及共識，在早期計畫，可採用一些簡單的工具、指標及定量方法，並配合計畫的複雜度進行發展及深入分析。利害相關者越早開始參考環境足跡的方法，就有越多的機會可以得到永續發展的結果。



圖 2 綠色整治五類核心要項

表 2，這種方法是一個七步驟的過程，開始於設定目標和範圍界定的分析，然後收集和整理關於足跡的整治辦法資料。這個資料隨後被用於定量現場材料和廢棄物指標和現場水指標。這些材料，廢物和水，再加上其他整治辦法的資料，用於定量的能源和空氣指標，該指標被計算出來後，在實施整治辦法過程中受影響的生態系統服務功能進行了定性描述。經過該結果表示，可以確定大貢獻的指標和評估足跡減量的機會結果分析。在一般情況下，該方法論利用可公開獲得資訊，並且可以使用標準的電子表格軟件來實現。

表 2 足跡方法論的概述

步驟	說明
步驟 1	設定目標和分析範圍
步驟 2	收集整治辦法資料
步驟 3	定量現場耗材和廢棄物指標
步驟 4	定量現場水資源指標
步驟 5	定量能源和空氣指標
步驟 6	定性地描述受影響的生態系統服務
步驟 7	目前結果

3-3 規範軟體工具

目前國際上正在開發專為整治活動設計之環境足跡分析工具。基本上各組織間並無統一之評估工具，因此由於各工具評估範疇與邊界不同，不同工具間評估結果並不適合互相比較。

Spreadsheets for Environmental Footprint Analysis (SEFA) 是依據美國環保署 2012 年公告之 Methodology for Understanding and Reducing a Project's Environmental Footprint 內容研擬，以類生命週期評估的方式計算整治過程能源、水資源、原物料及廢棄物產生量及回收量等相關參數，另外土地及生態系統則定性描述方式進行。

3-4 研究案場

目前國際間推動污染場址可持續性綠色整治概念的過程中，均將案例發表視為發展的重點，期望透過成功案例宣導，更進一步推廣可持續性綠色整治的概念。目前美國空軍亦已於 Travis AFB, CA、Altus AFB, OK、Massachusetts Military Reservation (MMR)、162nd Fighter Wing, Tucson, AZ 等 4 個空軍基地場址進行綠色及可持續整治工作，做為示範及推廣之用。藉由示範場址成功的經驗，使得污染行為人、政府機關、顧問單位更有意願採行可持續性綠色整治，因此國內政府機關理應由污染行為人不明場址抑或是污染行為人認定仍有爭議，然具有健康危害須政府公權力介入執行整治場址為示範案場優先納入選擇。基於此理念，本研究將以某供油中心大型生物復育場作為研究案場。

此區域為早期加油站污染案例為了盡速解除污染管制，採取開挖污染土壤離場處理之整治方法後，油污染土壤的最終去處，其優點為可於短時間內移除高濃度區，以儘速降低污染物濃度，並可連帶更換儲油設備。而將污染土壤送至高雄橋頭油庫再搭配相關整治方法，現行在油污染場址，污染土壤開挖後，技術可行之處理技術包括有：(1)焚化法；(2)低溫熱脫附法；(3)土壤洗滌法；(4)化學氧化法；(5)生物復育法。

但此油庫主要用於儲存高雄煉油廠之油品來源，因此該區域為嚴禁煙火管制區域，因此在整治工法上焚化法、低溫熱脫附法在此場址上較不適用。而土壤洗滌法則是衍生廢水處理之問題，因此該區油污染土壤多數以生物復育法進行整治。而基於土地永續性及綠色整治之考量下，整治後之土壤利用價值為環境可否永續發展之一關鍵，因此將導入本計畫之評估系統，並討論其評估系統之可行性探討。

四、結果與討論

大眾普遍認為污染案場問題相當複雜棘手且花錢，污染土地再開發不僅涉及土污法，亦同時涉及水污、空污、廢棄物、毒性化學物質等二次污染管控問題，因此，污染業者往往不願與環保單位配合，不僅環保單位因污染整治問題感到痛苦，對於產業界而言，實是深感恐懼更感無奈甚至痛苦之事，環境顧問業也因此承擔高風險，相關社群因污染土地復育與活化再甦遙遙無期，痛苦不堪，連帶致使社會動盪混亂、人民無安全感且經濟活動無法推展等社會問題。綜觀上述問題，整治思維應考量以經濟發展帶動環境保護及環境保護促進經濟發展。意即，挑出最佳的整治工法，使得場址整治可滿足環境、經濟及社會指標，並使得整治的效益比整治帶來的衝擊更高。在整個

案場整治清理過程，透過全面性的綜合考量不利因素，並指出如何選擇與決定最佳控管實務與可持續性發展的指標。

4-1 建立本土化之系統架構

本研究提出之整治控管策略系統，係以廣義之可持續性綠色整治（Green and Sustainable Remediation）為基礎架構，來因應污染案場之活化再甦，如圖 3 所示，在兼顧環境、經濟、社會之下發展，強調多元利害關係者（multi-stakeholders）之間的對話（dialog），降低日後整治後整治產稱的紛爭，將整治決策過程區分為案場評估（Assessment Stage）及公證評鑑（Notary evaluation）兩階段。

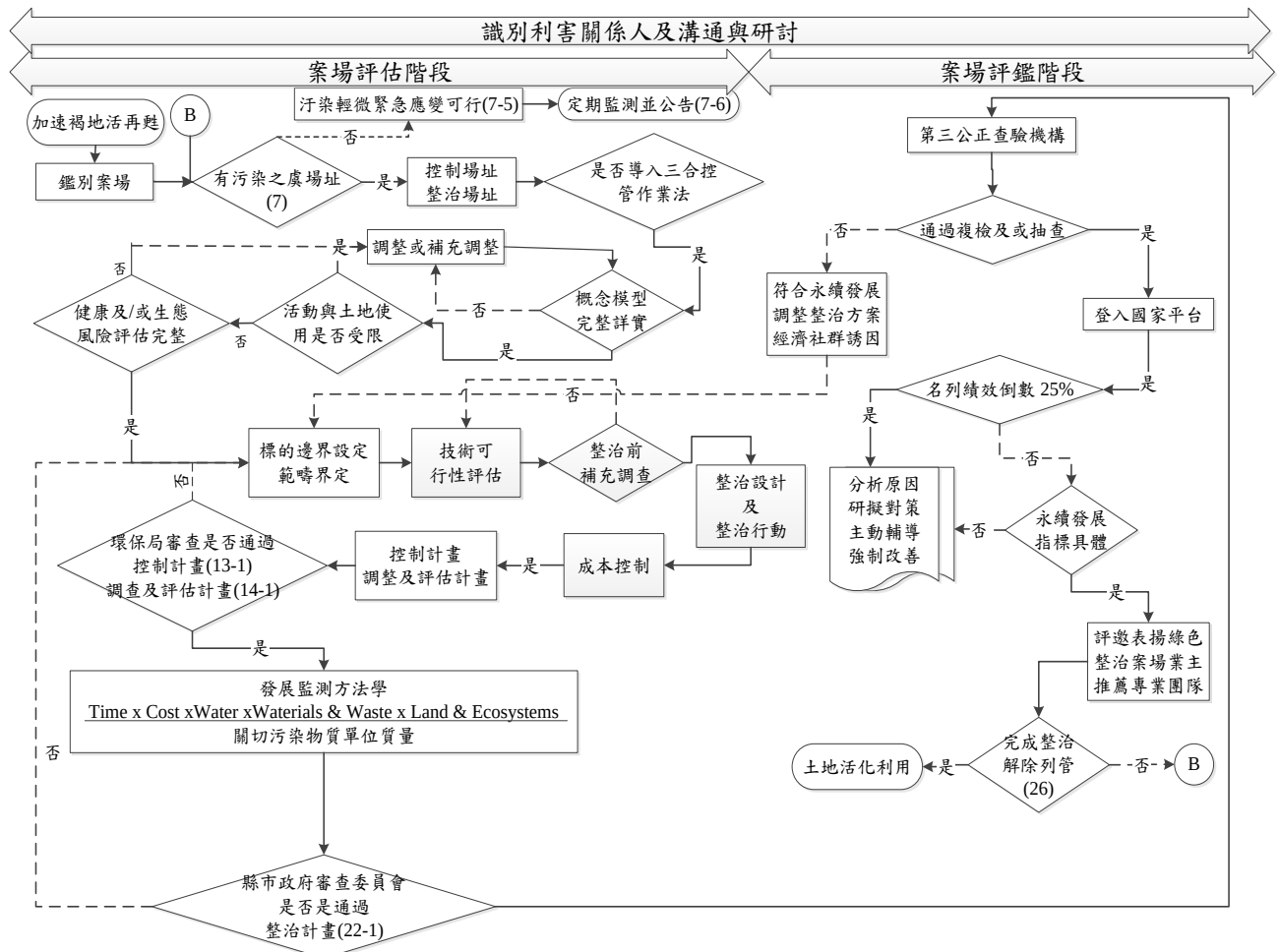


圖 3 可持續性綠色整治架構

案場評估階段(Assessment Stage)只要是針對場址(Site)本身的需求及其對環境的影響，一旦發現污染場址，立即進行案場鑑別與登錄(Identification sites Platform login manager)，完整的場址概念模型(Conceptual Site Model)，包含污染源頭、污染物種類、污染介質、污染範圍、傳輸途徑、場址現況、受體以及受體接觸途徑等資訊。幫助場址利害相關人瞭解場址情況，此階段所蒐集之資料相當關鍵，後續之方案設計皆仰賴完整的概念場址模型，仔細嚴謹之調查可降低日後整治之不確定性，減少額外之成本投入，並將人體健康風險(Health Risk Index)及生態風險(Ecology Risk Index)納入評估，以界定範疇(the definition of the subject)。透過前述的調查選定事宜該場址特性的整治工法進行污染整治，並且對於成本提出控制或評估計畫送當地環保局審查，通過後將評估 GSR 指標用以計算此計畫是否符合永續性發展。本研究基於前述考量原則，提出可持續性綠色整治指標 (Green and Sustainable Remediation Index, GSRI)。

為達到可持續性綠色整治之目的，需進行永續發展指標的盤查作業，藉由本研究發展之整治控管策略方法，確認可行的整治範疇。公證評鑑階段則經由第三公證查驗機構，再次覆核擬訂之整治策略是否符合永續發展宗旨，同時藉由經濟及社群誘因，配合公部門輔導改善，提出永續發展之具體對策。建立獎勵評選機制，透過舉辦綠色整治成果展提升企業形象，並協助輔導績效差之企業。

案場評估如圖 4 所示，與國內土污法連結，欲推動一項新的概念，第一個步驟應依本土特性及我國法規現況，提出一清楚簡易使用的系統流程，可避免誤解與誤用，並可獲得各界的信任及提高接受，為使台灣盡速與國際接軌，整治流程將 ASTM 指引納入，ASTM 環境場址評估已經行之有年，且最被廣泛應用。案場評估階段聚焦於場址本身的需求及其對環境的影響並鑑別場址污染情形，提出污染控制計畫或污染整治計畫，以進行場址污染的改善工作，並審慎控制成本。

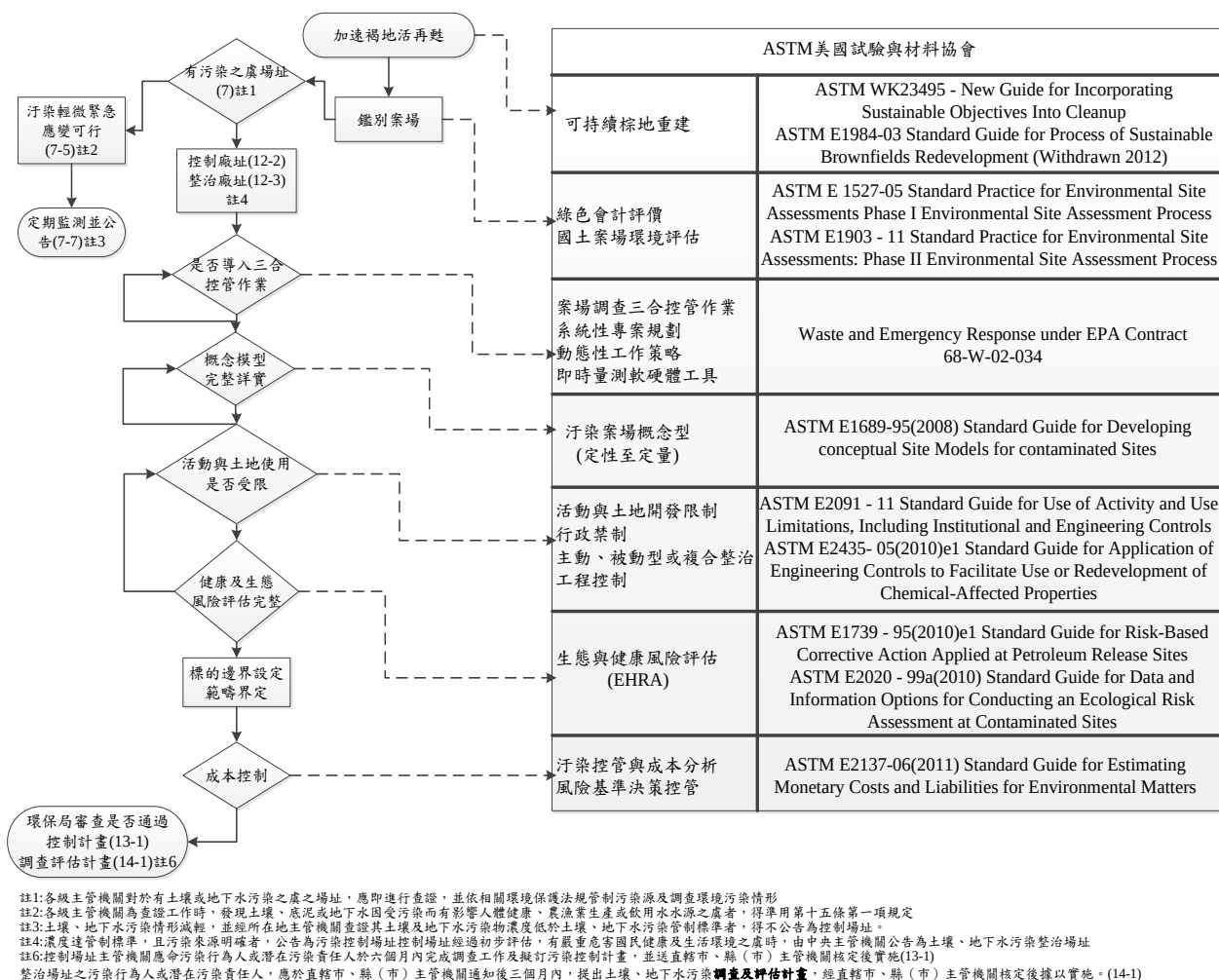


圖 4 案場評估流程

4-2 發展監測方法學

此系統架構分為 5 個模組，分別為能源、空氣、水資源、原料物料與廢棄物、土地(肥力)與生態等參數，如圖 5 所示。

4-3 研究案場油污染土壤整治

本計畫將受油污染之案場導入評估軟體，共分為能源、空氣、水資源、原料耗材與廢棄物、土地與生態系等五大範疇要素。其中土地及生態部分目前以定性方式呈現，但本計畫嘗試將此範疇定量，因此針對油污染土壤健康整治進行土壤及生態指標，其評估項目依序有以下幾項(1) 土壤肥力指標 (2) 成長狀況 (3) 收成狀況 (4) 蔬果成品品質狀況。

(1) 土壤肥力指標

污染土地整治後之土壤可能因整治造成破壞土壤構造、降低土壤團粒穩定度、微生物活性降低、有機質減少與微量元素含量偏低等現象，因此土壤污染整治完成後必須正視其土壤肥力，俾利後續農地種植作物之需求。土壤基本性質分析包含土壤特性與肥力分析，其項目包括：pH 值、EC 值、灰分、碳、氮、磷、種子發芽率、保水力、有機質等。從碳、氮、磷的比值中可發現廚餘堆肥化整治後之土壤有較佳的數據呈現，且在玉米種植發芽率試驗為 95%，如表 3 所示。

另可從土壤生物觀察土壤狀況，一般來說，土壤中除了有微生物存活外，還有各種動物在其中活動，這些小動物生於斯、長於斯，因此它們的活動相對地也就會影響到土壤的性質。例如蚯蚓就是最常見的一種，當有較多蚯蚓生存的土壤，代表土壤的物理、化學、生物性都適宜動植物生長，所以土壤活性相對較高。

表 3 土壤肥力

項目	廚餘堆肥 化整治	理想土壤 肥力	參考文獻
pH 值	7.4	5.5~7.5	農委會台中區 農業改良場
EC 值	0.8	0.5~1.2 mS/m	農委會台中區 農業改良場
灰分(%)	79	-	-
碳	4.5	0.6~5 %	雜項堆肥標準
氮	0.4	0.3~6 %	雜項堆肥標準
磷	1.1	0.3~4 %	雜項堆肥標準
種子發芽率	95	80%以上	雜項堆肥標準
保水力	62	50%以上	-
有機質	6.32	3.0~5.0 %	雜項堆肥標準

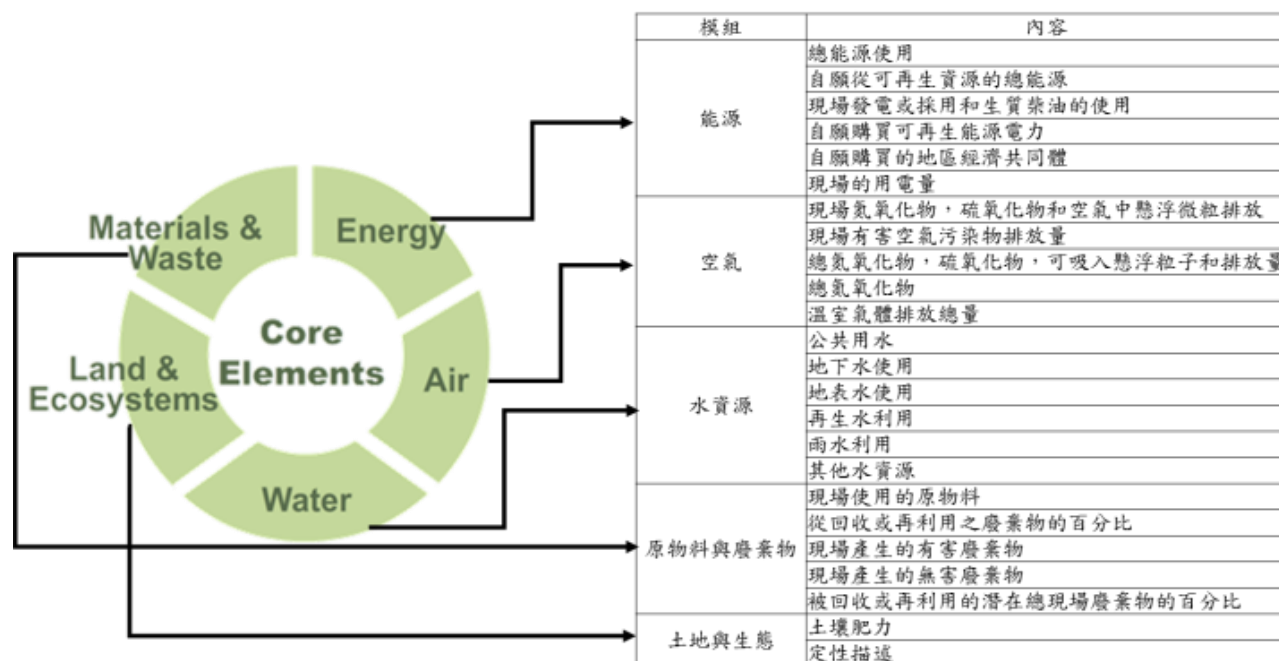


圖 5 系統架構分之五大模組

(2)成長狀況

玉米種植成長狀況由圖 6 中趨勢得知，玉米種於廚餘堆肥化之土壤成長至第 3 週平均為 36 公分；試驗直至第 9 週廚餘堆肥化土壤之玉米生長高度平均 191 公分，藉由此成長狀況之量測可看出廚餘堆肥化之土壤不但有助於玉米生長，亦證明透過友善技術處理油污染土壤較不影響土壤肥力。

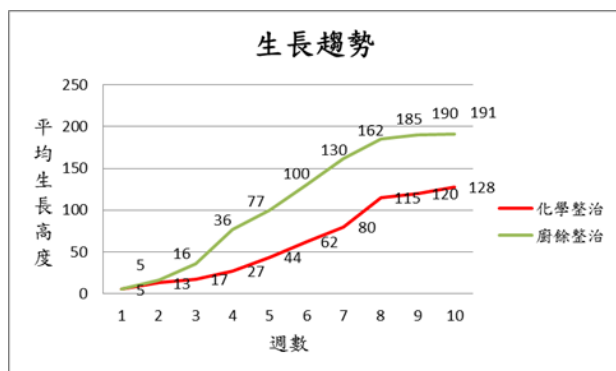


圖 6 玉米生長趨勢圖

(3)收成狀況

玉米成熟後採收 30 穗成熟玉米帶回實驗室進行長度、寬度、重量測量，由圖 7 可看出於廚餘堆肥化整治區採收之玉米未進行處理所測之平均長度(23.4 公分)、寬度(5.4 公分)、重量(222.7 公克)。由表 5.1.4-2 亦可看出經處理後之玉米內部再平均長度、寬度、重量仍是如此情況，此結果證明利用廚餘堆肥化整治土壤種植蔬果可提升其收穫產能。

數量	30	
平均長度(cm)	23.4	16.0
平均寬度(cm)	5.4	4.9
平均重量(g)	222.7	189.5

圖 7 根系生長情形

(4)蔬果成品品質狀況

為了確認玉米成果品質是否有因使用淨化後之油污染土壤的種植產生有毒物質的殘留，因此；將玉米送至認證實驗室 SGS 進行蔬果檢測。

檢測重金屬 (Heavy Metal) (Cu、Zn、As、Cd、Pb、Ni、Cr、Hg) 及農藥殘留 202 項 (pesticide residue 202 items)，其中包含有機氯農藥、有機磷農藥、LC 87 項農藥定量分析。蔬果合格標準則

參照農業署食品法 (食字第 1001301183 號令) 之規定。分析結果雖有部分微量元素，但微量的重金屬元素是有助植物生長。依據我國食品法有機蔬果規範玉米屬蔬果植物類重金屬限量標準鎘：0.05 ppm 以下，鉛：0.1 ppm 以下，檢測後玉米中之鎘、鉛含量皆為 ND，完全符合我國食品法規之標準。另一檢測之農藥殘留 202 項化合物皆呈現出均未檢出之結果，因此：經由數據佐證可確性廚餘堆肥處理後之土壤用於蔬果種植，並不會使蔬果有重金屬累積之影響，甚至有助於蔬果生長、提升蔬果產值。

五、結論

因應國土污染整治復育，可持續性綠色整治是當前國際時勢所趨。本研究研提系統化架構流程，使可持續性綠色整治可朝 (半) 定量發展，並結合我國土壤及地下水污染整治法及國內整治場址實務。本研究分析美國環保署提出之環境足跡分析試算表，其評估工具是用以計算整治過程之環境足跡等相關參數，有許多參數國內尚無相關法規制度，以至於在整治案場中有許多參數未定量，使得評估案場時無法順利進行，故建議將能源、空氣污染、溫室氣體、水污染、原料耗材與廢棄物、土地與生態系等環境申報機制若納入整治計畫/控制計畫，並予審查、稽核追蹤與要求落實，不僅可促使國內案場落實可持續性綠色整治，亦可活絡甚至衍生其他相關綠色經濟，有助整治場址能耗與環境足跡之本土化評估系統實務應用。

六、參考文獻

- [1]. 林啟燦、黃文彥，2011，綠色整治技術之創新性與未來性，社團法人台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊
- [2]. 詹弘毅、黃文彥、劉文堯、董上銘、林啟燦、高志明，2011，國土污染整治復育暨地產活化再興契機，工業污染防治季刊，第 119 期，21-51 頁。
- [3]. 黃文彥，2011，工業污染防治期刊，淺論地產案場健康綠整治之永續發展實務—以安順案場為例
- [4]. 王炳南 潘時正，2013，工程科技資訊，土壤及地下水污染綠色及永續性整治新思維
- [5]. 行政院環境保護署 (2012) 污染土地再利用制度研議、整合及評析暨土污法修法後子法研訂計畫，民國 101 年
- [6]. 行政院環境保護署 (2013) 101 年度污染土地再利用政策規劃、執行架構驗證與資訊平台建置計畫，民國 102 年
- [7]. 行政院環境保護署 (2013) 污染場址綠色及永續整治策略研擬計畫，民國 102 年

- [8]. 政院環境保護署 (2013) 污染場址綠色及永續導向型整治之評估(評價)作業示範及措施規劃(改進)輔導計畫，民國 103 年
- [9]. 行政院環境保護署 (2014) 102 年度污染土地再利用制度推動及系統建置計畫，民國 103 年
- [10]. American Society for Testing and Materials(ASTM),E1984-03 Standard Guide for Process of Sustainable Brownfields Redevelopment, West Conshohocken, PA:ASTM International; 2003
- [11]. ASTM WK23495 - New Guide for Incorporating Sustainable Objectives Into Cleanup
- [12]. ASTM 2013, E2893-13 Standard Guide for Greener Cleanups
- [13]. US.EPA 2012, Methodology for Understanding and Reducing a Project's Environmental Footprint
- [14]. US.EPA, Green and Sustainable Site Assessment and Cleanup Standard Draft Outline Recommendations 2010
- [15]. U.S. EPA, Green Remediation: Incorporation sustainable environmental practices into remediation of contamination sites. 2008
- [16]. U.S. EPA, Superfund Green Remediation Strategy 2010

建立污染(潛勢)土地結合再生能源利用評估機制

Power potential and environmental benefits map of renewable energy on polluted land

國立臺灣大學環境工程學研究所 馬鴻文

一、中文摘要

再生能源因涉及糧食供給與土地利用效率等問題。本研究導入美國環保署在近年來進行對褐地、超級基金場址、掩埋場、廢棄礦場等結合發展再生能源的研究，建置國內污染農地結合再生能源評估資料集，此資料集可提供決策者進行再生能源地區選定時參考之用。

目前台灣列管中的場址總面積約1375公頃，其中，環保署土基會報告(2010)指出，至98年底，共補助各縣市農地污染改善經費約3億5千餘萬元，完成1,477筆(面積約350公頃)農地土壤污染改善工作，平均每公頃農地污染約花費100萬元整治(包含復育與地力回復)。然而，利用污染農地以發展再生能源(如太陽能、生質能)，除了可節省整治經費，亦可作為未來再生能源政策參考。本研究已建立農地場址之再生能源潛力地理資訊地圖，並建置經濟與環境成本效益計算之方法論。估算全台污染農地場址總面積(共347公頃)，以發展太陽能發電潛力為最高。此外，以縣市來估算污染農地發展再生能源環境效益，前五大潛力縣市為彰化縣、桃園市、台中市、台南市、及雲林縣。彰化縣不僅發電潛力居第二，其再生能源發電總環境效益亦是最高，代表該縣市發展再生能源對於環境助益也是較大的。

關鍵詞：農地污染、生質能、太陽能、環境效益、地理資訊

Abstract

Recently, the USEPA and National Renewable Energy Laboratory (NREL) launched RE-Powering America's Land program to promote the re-power contaminated lands with renewable energy and evaluated the feasibility of technologies and installations, energy potential and economic performance. EPA developed national level site screening criteria in partnership with the National Renewable Energy Laboratory (NREL), U.S. Department of Energy (DOE) for wind, solar, biomass, and geothermal facilities. By 2014, there has been 709.8MW installed capacity on the contaminated lands in the U.S., including contaminated lands, landfills, and mine sites

Currently the total area of listed contaminated

sites in Taiwan is about 1375 hectares. As a part of the national sustainable development plan, the combination of contaminated lands and renewable energy (solar, biomass) could not only save the cost of remediation but could contribute to the goals of the national green energy plan. In addition, the EPA could collect money flow back from this approach to clean up more contaminated lands. We already calculated the potential of the selected green energy on the farm land sites and developed the GIS map. The method was also developed to calculate the monetary benefit from the green energy.

This study draft on the experience of the U.S. and set up the criteria of solar, and biomass for the contaminated lands based on the environmental limitation of Taiwan. The solar power potential was the highest on polluted agricultural land, total area of was about 347 ha in Taiwan. In addition, the high contribution of renewable power and environmental benefits for five cities were Changhua County, Taoyuan City, Taichung, Tainan and Yunlin counties. Changhua County was not only second on power potential, but also was highest on environmental benefit of renewable energy on polluted land.

Based on the collected information, we also developed the GIS map and calculated the economic and environmental cost and benefit under various scenarios to provide the reference for the policy makers.

Keywords: Polluted Agricultural Land; Biomass Energy; Solar Energy; Environmental Benefit; GIS

二、緣由與目的

由於，台灣污染農地多已清查並建立資料庫，並以不開發或土地變更為工業、商業及住宅等用途下，以整治為優先。然而，環保署於99年辦理「全國重金屬高污染潛勢農地之管制及調查計畫」，建立「農地重金屬污染潛勢評量與預警管制系統」及「農地土壤重金屬高污染潛勢篩選機制」，評估結果達危害等級及污染等級區域約占全國農地2.65%，若將大量污染整治經費投入，一方面造成政府財政負擔，另一方面短期亦讓污染農地無法活絡，造成社會成本加重。按行政院

農業委員會農業試驗所估計，台灣地區生質能之應用潛力可達 33 億公升(3.3 百萬公秉)油當量(行政院環保署，2009)，佔國內再生能源總潛力的 45-52%。若能探討國內污染農地活絡議題，結合再生能源與污染土地空間分析，進一步推動污染農地再利用朝向永續規劃方式進行。

美國環保署(The U.S. Environmental Protection Agency, USEPA)的固體廢棄物緊急應變辦公室(Office of Solid Waste and Emergency Response, OSWER)與政策分析中心(Center for Program Analysis, CPA)，啟動了美國污染土地與再生能源發電初始計畫，以論證污染土地、掩埋場、廢棄礦場所具備的巨大再生能源發展潛力，直至 2014 年統計，美國已完成 709.8 MW 之再生能源裝置容量於污染土地。

欲使用污染土地結合再生能源利用，必須先對各場址的再生能源發電潛力作一評估，建立場址篩選分類機制，美國篩選污染土地發展太陽能的程序可分為三大步驟：初步條件篩選、場址條件篩選、財務條件篩選。初步條件篩選又分為三階段：(a)場址一般特性、(b)可用面積、(c)再開發考量。場址條件篩選可分為五個階段：(a)場址所有權與太陽能裝置種類判定、(b)掩埋場條件篩選、(c)潛在污染疑慮、(d)初步評估與整治、(e)裝置容量評估。財務篩選可分為：(a)再生能源政策、(b)政府提供財政誘因、(c)環保許可申請等。

有鑑於此，本研究評析污染農地不再開發為前提，結合太陽能與生質能發展可行性。強化探討污染農地活化議題，例如結合太陽能種電與生質能發電等規劃，提供污染農地再生能源潛力地圖資料庫，作為環保署與相關管理單位參考之用。

本計畫研究目的如下：

1. 建立污染農地結合再生能源使用的關鍵篩選因子。
2. 評估污染農地發展太陽能與生質能情境之發電潛力。
3. 評估污染農地發展不同再生能源/能源裝置情境環境效益。
4. 結合污染農地場址地圖，建立污染農地再生能源潛力 GIS 地圖。
5. 整合目前再生能源政策，釐清與現行相關再生能源政策的競合關係。

三、研究方法

本研究首先將收集污染(潛勢)農地之地理與氣候資訊，評估這些土地發展太陽能、生質能之潛力。並根據氣候、地理環境等，建立篩選基準表，再根據上述資訊，建立再生能源潛力 GIS 地圖，整合為再生能源潛力資料集。

3-1 太陽能潛力分析

我國在設置太陽能系統除上述場址的選擇上，其太陽光電系統發電潛力的評估，尚會因為各地區不同的日照量、地形遮蔽、障礙物、法規或土地使用限制等等所影響，尤其我國在日照量與發電效率條件上，具備有日照時間長、日光偏斜角度小等天然條件。為此，本計畫考量現場地形、土地開發限制等因素(包含敏感區位圖)，推估出可實際用來安裝太陽光電系統的裝置容量，並評估各縣市太陽能年發電量資訊，估算污染場址太陽能發電量的潛力，其計算公式如下：

場址每年太陽光電系統發電量(kWh/year) = 場址可用面積(m²) ÷ 每瓦裝置平均設置面積(m²/kWp) × 太陽光電系統年發電量(kWh/kWp/year) (公式 1)

3-2 生質能潛力分析

由於，台灣污染農地多為被重金屬污染，如果我國在未來結合植生復育與生質能發電，除了能提供一種較乾淨，且能自給的電力來源。因此，本研究選取的三種生質作物甘藷、甘蔗與培地茅，作為生質能研究標的。為簡化篩選場址的複雜度，本研究對於甘藷與甘蔗之產量，將以農委會單位面積產量為計算基礎，作為初步篩選場址的依據。篩選原則包含場址發展生質作物能源潛力，以及與大型焚化廠距離。其計算公式如下：

場址生質作物發電潛力 = 場址面積 × 單位面積作物能源產量(公式 2)

3-3 再生能源經濟分析

再生能源發電需考量安裝成本、維護成本、發電效益、躉購費率、與相關費用補貼。本研究分別以太陽能與生質能建立經濟分析方法。計算公式分別為公式 3~公式 5。

1. 太陽能發電經濟效益

太陽光電發電系統的經濟效益(元)
= 太陽光電系統發電量(度) × 躉購費率(元/度) - 場址面積(m²) ÷ 10(m²) × 每 KwP 裝置成本(元) (公式 3)

2. 培地茅發電經濟效益

生質發電的經濟效益(元/公頃) = 每公頃培地茅發電量(度/公頃) × 台電躉購焚化廠發電費率(2.2276 元/度) - 取得培地茅成本(設定為零) - 每公頃培地茅灰渣產量(公噸/公頃) × 灰渣處理成本(元/公噸)(公式 4)

3. 生質酒精發電經濟效益

生質酒精的經濟效益(元/公頃) = 每公頃生質酒精產量(公升/公頃) × 酒精出廠價(元/公升) + 每公頃生質酒精產量(公升/公頃) × 能源安全效

益(元/公升) - 煉製每公升酒精成本(元/公升)(含收購料源) × 每公頃生質酒精產量(公升/公頃) (公式 5)

3-4 再生能源環境效益分析

太陽能及生質能開發於整體生命週期過程中可能會排放 CO₂、CH₄、NO_x、NMVOC、SO_x 和 PM(particle material)等污染物，直接或間接的造成人體健康和氣候變遷等衝擊。由於再生能源對於減少環境衝擊亦帶來相當程度助益。本研究環境效益分析考量碳排放與水資源消耗兩個面向，因此，比對再生能源與傳統發電所造成環境衝擊差異值，以及可耕地水稻田水資源消耗差異值，以作為本研究再生能源環境效益評估。

以燃煤電廠（台中火力電廠）作為傳統發電之外部成本參考，ExternE 提出之評估方法，考量環境衝擊類別涵蓋健康成本、水污染成本、莊稼損失成本、氣候暖化成本以及儲煤與廢棄物成本。計算方法如公式 6~公式 8。

1. 太陽能環境效益

太陽能之環境效益(元/公頃)= 每公頃太陽能發電量(度/公頃)×每度現有發電結構外部成本(元/度)- 每公頃太陽能發電量(度/公頃)× 太陽能發電每度外部成本(元/度)+ 與水稻田耕種相比省水量(噸/公頃) × 自來水之碳足跡(公斤 CO₂/噸)× 2 元/公斤 CO₂ (公式 6)

2. 生質發電環境效益

生質發電環境效益 (元/公頃)= 每公頃培地茅燃燒發電量(度/公頃)×現有發電結構每度外部成本(元/度)- 每公頃培地茅每公頃生命週期碳排(CO₂e-kg/公頃)×減碳外部成本(元/ CO₂e-kg) + 與水稻田耕種相比省水量(噸/公頃) × 自來水碳足跡(公斤 CO₂/噸)× 2 元/公斤 CO₂ (公式 7)

3. 生質酒精環境效益

生質酒精環境效益(元/公頃) = 每公頃生質酒精產量(公升/公頃) × 熱值× 車用汽油碳排係數(CO₂e-kg /公升) × 2(元/公斤 CO₂) - 每公頃生質酒精能源含量(MJ/公頃) × 生質酒精生命週期碳排 (gCO₂e/MJ) × 減碳外部成本(元/公克) + 每公頃省水量(噸/公頃) × 自來水碳足跡(公斤 CO₂/噸)× 2 元/公斤 CO₂ (公式 8)

3-5 地理資訊系統與資料庫

本研究運用地理資訊系統 ArcGIS，透過圖層套疊方式以關鍵因子篩選我國具太陽能及生質能潛力之地區，確立再生能源能開發潛力量化因子後篩選出場址，萃取關鍵因子資料，以地理特性資料庫方式(GIS-SQL)，計算每一場址環境效益，建置 GIS 資料集方式儲存台灣污染農地再生能源

開發潛勢資訊，提供決策者進行再生能源地區選定時參考之用。

四、結果與討論

4-1 結果

(一)污染農地結合再生能源發電潛力

本研究係以環保署土基會公告污染農地，分析對於太陽能、甘藷、甘蔗、培地茅之發電潛力，並針對不同再生能源類型分出5種能源潛力級距，以進一步分析各級距所占污染農地數量與面積。以全台污染農地場址總面積(共347公頃)來計算，生質能所需場址數與污染農地面積高過太陽能需求，尤其培地茅發電類型，所需場址面積約151.69公頃；然而，發電潛力卻又以培地茅發電效益最低。由此可知，培地茅發電經濟效益為此四種再生能源類別為最低。太陽能都是為四種再生能源最具有潛力，不僅發電潛力高，所需污染農地面積亦是最少的。因此，本研究建議若需污染農地發展再生能源方案，仍以太陽能發電為較佳的政策規劃。本研究估算四種再生能源每年潛力分別為：甘藷酒精：23740099MJ，甘蔗酒精：25917727MJ，培地茅發電：4156934MJ (1154704 度電)，多晶硅太陽能：1442833441MJ(400787067 度電)。如表 1 所示分析結果。

表 1 全台污染農地場址再生能源發電潛力

能源潛力(MJ)					
場址面積 (公頃)	場址 數	太陽能	甘藷酒精	甘蔗酒精	培地茅 發電
0.1 以下	1111	239309154	3836039	3490762	716118
0.1-0.5	1451	1137604259	18841961	21464369	3242117
0.5 以上	18	68195281	1101775	1019774	204693
總潛力		1445108694	23779775	25974905	4162928

以縣市來估算污染農地發展再生能源潛力，前五大潛力縣市為桃園市、彰化縣、台中市、台南市、及雲林縣，已超過 95%以上全國農地場址。分別以紅、橘、黃、淺綠、深綠來表達(圖 1)，其中紅色代表全台縣市再生能源發電潛力最高者，太陽能與培地茅發電以桃園市與彰化市為最佳，甘藷酒精與甘蔗酒精發電則僅以彰化市為最佳，進一步分析有可能太陽能與培地茅影響再生能源潛力關鍵因子是以廠址面積為主，而甘藷酒精與甘蔗酒精則是因為生質作物產量為最重要影響關鍵。

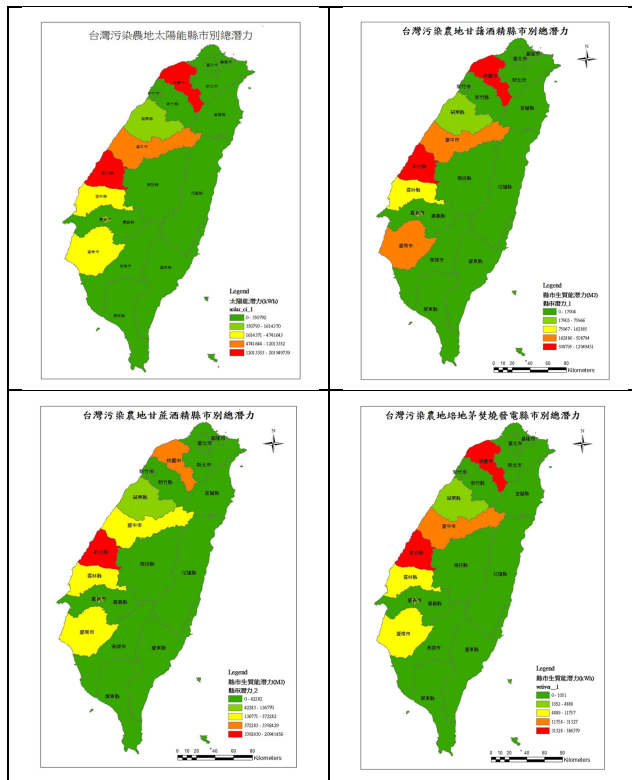


圖 1 全台污染農地場址再生能源發電潛力圖

(二)污染農地結合再生能源環境效益

本研究分析每個污農地若發展太陽能與生質能，所延伸碳排放與水資源消耗數據，進一步太陽能發電與傳統燃煤發電相比，以及生質能與種植稻米的可耕農地相比，分析其環境效益結果。對於環境貢獻僅有堆地茅較低，本研究團隊研析應是堆地茅燃燒仍有空氣污染與溫室氣體效應影響，導致環境效益較其他三種低。依據國內公告 1451 污染農地顯示，總環境效益結果以太陽能>甘蔗酒精>甘藷酒精>堆地茅。如表 2 所示分析結果。

表 2 全台污染農地場址再生能源環境效益

場址面積 (公頃)	場址 數	環境效益(元)			
		太陽能	甘藷酒精	甘蔗酒精	堆地茅
0.1 以下	1111	62,899,407	3,817,651	6,257,447	1,655,558
0.1~0.5	1451	298,722,975	18,947,512	39,119,796	7,558,563
0.5 以上	18	18,151,522	1,107,927	1,858,475	477,213
環境效益		379,773,904	23,873,089	47,235,718	9,691,335

以縣市來估算污染農地發展再生能源環境效益，前五大潛力縣市為彰化縣、桃園市、台中市、台南市、及雲林縣，相較於發電潛力而言，彰化縣不僅發電潛力居第二，其再生能源發電總環境效益亦是最高。四種再生能源情境皆以彰化市與桃園市為最佳，代表不僅對於發電效益較高，這兩個縣市發展再生能源對於環境助益也是較大的。各縣市污染農地再生能源發電環境效益，如表 3

與圖 2 所示。

表 3 各縣市污染農地場址環境效益

縣市	總環境效益(元)			
	太陽能	甘蔗酒精	甘藷酒精	堆地茅發電
彰化縣	185,728,515	38,169,698	13,021,992	4,237,369
桃園市	172,440,115	6,179,371	9,722,328	4,921,435
臺中市	10,490,045	1,042,953	511,645	262,924
臺南市	4,197,857	662,272	281,979	98,676
雲林縣	3,031,142	649,911	163,797	72,148
嘉義市	1,460,620	220,867	65,477	35,837
苗栗縣	1,642,158	181,049	63,070	41,023
南投縣	290,323	77,067	13,882	7,677
嘉義縣	221,046	28,409	10,914	5,424
宜蘭縣	272,086	24,122	18,004	8,822
總計	379,773,904	47,235,718	23,873,089	9,691,335

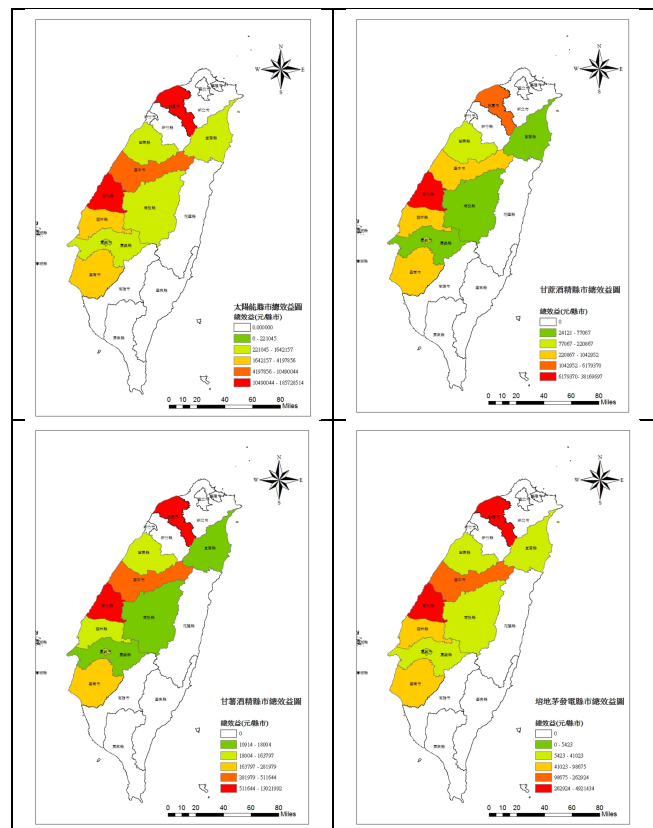


圖 2 全台污染農地場址再生能源環境效益圖

4-2 討論

污染場址結合再生能源政策可行性分析：污染農地結合再生能源規劃，可分為政策推動、技術可行性、經濟誘因等議題配套。本研究已彙整我國現行對於太陽能、生質能的再生能源政策與分析，並結合 103 年度本團隊研擬之污染土地再

利用管理平台，評估褐地再利用永續可行性。以下簡述本研究彙整污染農地推動再生能源方案可行性評估：

1. 再生能源政策推動：基於今年度溫減法通過，台灣政府亦訂定溫室氣體減量目標，希冀 2050 年將溫室氣體降低至 2005 之 50%，此項目標除搭配目前再生能源措施外(如太陽能與風力發電)，國內亦積極尋找其他替代能源可行方案。生質能除可再生能源於電力上供應外，亦可達到固碳效果。經濟部能源局亦為鼓勵綠能產業推動，將再生能源目標提高 2030 年達 17,250 MW，訂定目標仍以太陽能與離岸風力為主；因此，電能躉購費率仍以太陽能發電與風力發電為最高，分別最高可達 6.86 與 8.4071 元；雖然，再生能源政策仍持續鼓勵其他再生能源推展，但對於如生質能等再生能源的躉購費率仍僅於 2.63~4.93 元間。以農地而言，諸多農民寧選擇高補貼太陽能再生能源方案，導致[種電]政策排擠優良可耕地。此外，因影響糧食安全問題，再生能源政策對生質能政策誘因較少。基於本研究發現，若以污染農地結合太陽能發電，並無種電排擠可耕地問題，且主要影響太陽能發電評估因子仍以場址面積與規模為主，若以目前推動太陽能百萬屋頂與污染農地太陽能發電政策而言，單一場址之污染農地結合太陽能發電潛力應較高，若能綜整考量環保問題，將污染場址結合再生能源政策納入考量，除再生能源市場考量外應亦可考量環境效益等資訊，並規劃優先補貼污染農地而非一般農田，修正躉購費率規劃。
2. 污染農地整治政策推動：污染農地管理應與褐地議題脫鉤，亦不應將未污染農地與再生能源政策一併討論。本研究分析目前已公告污染農地場址多以公告為[污染控制場址]，對於污染農地整治則依據土水法第 13 條提出污染控制計畫書；然而，目前整治經費大多以土污基金支付，若能於污染農地朝向綠色整治方案，甚至透過再生能源方案(如生質能推動)，降低溫室氣體影響增加環境效益，將可減低土污基金支付農地整治期程過長花費過高等問題，目前依據本研究分析結果，基於在不排擠優良農田狀況下，以及進一步分析生質能供需位址篩選，如污染農田與生質能發電場址距離，污染農地生質能推動仍以中部彰化縣較佳。若能鼓勵污染農地提供生質能作物固碳等示範推動，並結合環保署推動溫減法與碳權交易等誘因，污染農地整治計畫若能結合再生能源減碳策略所衍伸環境效益，將其環境效益資訊揭露，則可達到污染農地再利用與溫室氣體減緩等雙贏效果。

五、參考文獻

- [1]. Alkorta, I., J. Hernandez-Allica, J. Becerril, I. Amezcaga, I. Albizu, and C. Garbisu. (2004) *Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium.*
- [2]. CASES : Cost Assessment for Sustainable Energy Systems , http://www.feem-project.net/cases/links_databases.php
- [3]. Environmental Protection Agency (2014) Solar Decision Tree , http://www.epa.gov/renewableenergyland/docs/solar_decision_tree.pdf
- [4]. International Renewable Energy Agency (2014) *The Socio-economic Benefits of Solar and Wind Energy.*
- [5]. International Renewable Energy Agency (2012) *Renewable Energy Technologies: cost analysis series.*
- [6]. National Research Council (2010) *Hidden Costs of Energy: Unpriced Consequences of Energy Production and Use*; The National Academies Press: Washington, DC.
- [7]. Kaltschmitt, M., Wiese, A. (1994) *Technical Energy Potential, Replaceable End and Primary Energy Equivalents and Costs of Renewable Energy Sources in Germany*, Zeitschrift fur Energiewirtschaft, 1/94, pp. 41-64.
- [8]. Rodriguez, M. and Ridaob, A. Ramos (2008) *Environmental decision-support systems for evaluating the carrying capacity of land areas: Optimal site selection for grid-connected photovoltaic power plants*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12: 2358-2380.
- [9]. Mei-Hui Su, Chia-Hui Huang, Wen-Yang Li Chun-To Tso, Huu-Sheng Lur. (2015) *Water footprint analysis of bioethanol energy crops in Taiwan. 2015*. Journal of Cleaner Production 88:132-138.
- [10]. USEPA (2013) *Data Documentation for Mapping and Screening Criteria for Renewable.*
- [11]. Energy Potential on EPA and State Tracked Sites RE-Powering America's Land Initiative.
- [12]. 工業技術研究院，2014a，我國再生能源發展與土地承载力、社會經濟、環境之影響分析。
- [13]. 工業技術研究院，2014b，台灣能源系統環境外部成本分析。
- [14]. 行政院環保署，2014，全國重金屬高污染潛勢農地之管制及調查計畫（第 2 期）。
- [15]. 行政院環保署焚化廠營運管理資訊系統，2015。網址 http://swims.epa.gov.tw/swims/swims_net/index

- x.aspx
- [16]. 台灣電力公司，2014，我國再生能源發展概況。網址：
http://www.taipower.com.tw/content/new_info/new_info-b31.aspx?LinkID=8
- [17]. 經濟部能源局，2014，103 年度各類別再生能源電能躉購費率，網址：
http://web3.moeaboe.gov.tw/ECW/populace/news/wHandNews_File.ashx?news_id=3205&serial_no=1
- [18]. 左峻德、蘇美惠，2008，我國農業生質能之經濟性與產業政策研析。
- [19]. 李雅婷，2012，本土生質酒精料源生命週期之能源與環境效益分析。臺灣經濟研究月刊。35(12):14-19。
- [20]. 陳尊賢，2003，受重金屬污染農地土壤之整治技術與相關問題分析。台灣土壤及地下水環境保護協會簡訊。9:2-9。
- [21]. 郭家文、崔雄維、張躍彬、劉少春，2010，重金屬銅在甘蔗體內的吸收及對甘蔗產量和品質的影響。土壤。42(4):606-610。
- [22]. 梁啟源、鄭睿合，2010，我國推動生質酒精發展之長期政策及策略。臺灣銀行季刊。61(1):68-107。
- [23]. 莫良玉、阮利、陳軍、范稚蓮、蘇祖祥。2012。複合重金屬污染土壤對甘蔗產量及質量的影響。廣州農業科學。6:33-37。
- [24]. 華淑芹、謝建治、劉樹慶、賀曉敏，2006，土壤重金屬污染對植物產量及品質的影響研究。河北農業科學。10(2):107-110。
- [25]. 蘇美惠，2009，從能源與經濟效益探討國產生質酒精之發展潛力。台灣經濟研究月刊。32(2):108-120。

土壤污染潛勢篩選情境之決策工具研擬

Development of decision support tools for screening scenarios of potential pollution in soil heavy metals

國立臺灣大學生物環境系統工程學系 林裕彬

一、中文摘要

土壤重金屬污染可經由多種途徑影響人體健康，為保護國家社會經濟安全，必須掌握土壤重金屬分布情形，研擬具科學性及可靠性(Reliable)潛勢推估工具，以提供穩健(Robust)污染潛勢範圍篩選之決策工具，為多年來土壤重金屬污染研究與實務之重要工作。

本計畫以全臺地區為研究範圍，以農試所調查資料為基礎，結合地理統計模擬方法—高斯連續模擬與 U-WEDGE 法，模擬研究區域內的各種土壤重金屬空間分布之可能情境(Scenarios or Realizations)，並將模擬之土壤重金屬空間分布間的空間相關性將與原始量測調資料進行比較，以確定模擬之土壤重金屬空間分布間的空間相關性與原始量測資料空間是否特性一致。依據模擬結果及情境，進行空間未確定分析(Uncertainty analysis)，且依據不確定性分析及模擬情境，應用系統性的分析工具—Information-Gap Decision Theory (IGDT)進行污染潛勢區篩選不確定性之決策分析。

關鍵詞：土壤污染潛勢、重金屬、情境模擬、篩選決策

Abstract

Potential pollution maps of heavy metals in soil play important role in screening and making specific decisions on polluted area. Finding out scientific and reliable tools for estimating pollution potential area and providing the robust decision-making tools for screening pollution are potential area are important works in heavy metals in soil. The geostatistical approaches, such as sequential Gaussian simulation and Uniformly Weighted Exhaustive Diagonalisation with Gauss iterations (U-WEDGE), are applied in this project to simulate the possible scenarios or realizations of distributions of heavy metals in soil over entire Taiwan based on the survey data provided by the Taiwan Agricultural Research Institute, Council of Agriculture, Executive Yuan. Additionally, the estimating spatial distributions of soil heavy metals must be consistent with the spatial characteristic of original survey data. The spatial uncertainty

analysis will be made according to the simulation results and scenarios. In accordance with the uncertainty analysis and the resultant simulation, a structured tool, Information-Gap Decision Theory (IGDT), is applied to make decisions on pollution potential area screening.

Keywords: soil contamination, heavy metal, IGDT

二、緣由與目的

順應全球性工業化發展，於 1960 年代臺灣產業類型重心由農業轉型為工業，促使經濟快速起飛。工廠林立雖帶來經濟蓬勃發展，但環境保護意識並未隨之抬頭，相關的環境法規尚未制定完備，工業活動排放之各式廢棄物即未經適當處理便直接進入環境，造成空氣、水源與土壤污染。其中以土壤重金屬污染易對環境與公眾健康造成嚴重之負面影響，因其特性具有毒性高(Buerger et al., 1986; Kim et al., 2009)、持續時間長及污染物不易分解等特性，且擴散能力強。

由於土壤重金屬污染的傳輸過程並非線性，故其空間分布情況通常相當複雜，且資料同時具有高偏度、非均值與存在極端值等特性(Shi et al., 2007)；加上現實執行得考量成本限制，測量資料無法完整涵蓋整個研究區域，因而導致規劃進行污染潛勢篩選的困難。農試所使用網格法針對全國農地進行調查，每間隔 250 公尺即採取土壤樣本；至今已完備涵蓋 78 萬公頃、資料總筆數為 130,772 筆鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等 6 項土壤重金屬量測資料(環保署, 2014)。

根據過去相關污染改善整治研究經驗，當研究區域受到大規模的環境污染且處理預算有限的情況下，優先清理污染來源為最適宜的首要採取行為；但時而有區域內污染情形或污染來源不明確的狀況，此時則需要使用統計分析方法，以利管理者可有效率地得知污染可能發生的位置，並評估預測可能污染的範圍之不確定性，進而篩選污染潛勢較高的地區，由此結果決定進行採樣的優先順序(Zhang, 2006; Zhang et al., 2008)。

三、方法與過程

本計畫以灌溉小組為單位，根據農試所之 6 項土壤重金屬調查資料以各別進行土壤重金屬分布之地理統計模擬；研究中先使用 U-WEDGE 移除土壤重金屬之間的空間相關性，再以高斯連續模擬法模擬 1000 組可能之土壤重金屬空間分布，並將行政院環保署所制定的「臺灣地區土壤重金屬含量及等級區分表」代入模擬結果。接著分別根據環保署所制定的第四級標準推估污染潛勢地區與內梅羅指標法綜合推估污染潛勢地區，使用 IGD T 分析兩種方法所制定出的污染潛勢之局部與空間分布之不確定性，提供決策者在不同的污染潛勢標準下所推得的全臺土壤重金屬污染潛勢之分布區域，此結果可作為需進行進一步採樣以確定污染現況之範圍選取的參考。

3-1 土壤重金屬濃度與分布模擬

在土壤重金屬污染相關研究中(Lin et al., 2010)發現農地重金屬污染是長期累積於土壤所造成，且呈現多種重金屬混合之特徵，若使用單一變數分別針對污染物質進行模擬，可能無法顯示污染物之間原本具有的相關性(Tajvidi et al. 2013)，因此本計畫應用 U-WEDGE 消除污染變數之間的空間相關性，產生彼此之間無空間相關性的因子 FU-WEDGE，再使用逐步高斯模擬法對這些因子各別模擬，最後將其轉換回彼此之間具有空間相關性的污染物變數。U-WEDGE 因子 $F_{U-WEDGE}$ 可以(3.1)式表示：

$$F_{U-WEDGE} = V \times Z \quad (3.1)$$

上式中的 Z 代表欲探討之重金屬的濃度，以 $Z=[Z_1, Z_2, \dots, Z_K]^T$ 表示， K 為重金屬數目， V 為分裂(demixing)矩陣。由於 U-WEDGE 方法利用迭代的方式決定矩陣 V ，使 $VM_j V^T$ 近似於對角化矩陣(其中 $j=1, 2, \dots, J$)，因此共有 J 個 $K \times K$ 的對稱矩陣， V 可由(3.2)式(Mueller & Jacqueline, 2012)決定：

$$\text{Min } C_{LS}(V, A) = \sum_{j=1}^J \|VM_j V^T - AD_{j,V} A^T\|_F^2 \quad (3.2)$$

$\|\cdot\|_F$ 為弗羅貝尼烏斯範數(Frobenius norm)， $D_{j,V}$ 為從矩陣 $VM_j V^T$ 擷取出的對角化矩陣，可表示為 $\{diag(VM_j V^T)\}_{j=1,2,\dots,J}$ ， A 為混合矩陣。

將目標矩陣 $\{M_1, M_2, \dots, M_J\}$ 設為 6 種重金屬在 J 組不同相對距離之交叉相關(cross-correlogram)矩陣，利用定點迭代法(fixed point iteration)找出使目標函數最小化的 V ，代回(3.1)式即可求得 $F_{U-WEDGE}$ 。

產生 $F_{U-WEDGE}$ 因子後，計畫中透過逐步高斯模擬法對這些因子各別模擬，由已知的觀測資料與未觀測點的模擬值，結合條件機率對未知的位置進行簡單克利金法或一般克利金法模擬，直至研究區域內所有位置點皆模擬完成。由於逐步指標模擬假設資料為常態分布，模擬資料須先經過常態數值轉換，才能進行後續模擬工作。連續型資料 $Z(x_\alpha)$ 進行常態數值轉換如(3.3)式所示：

$$Y(x_\alpha) = G^{-1} \left[F^* (Z(x_\alpha)) \right], \quad \alpha = 1, \dots, m \quad (3.3)$$

上式之 $Y(x_\alpha)$ 為位置 $Z(x_\alpha)$ 之土壤重金屬濃度 $G^{-1}(\cdot)$ 經轉換後之值。 F^* 為高斯累積分布函數的反函數，為土壤重金屬濃度樣本的累積分布函數。

將研究區域內之重金屬濃度樣本轉換完成，並將範圍內之各未觀測點模擬完成後，再使用逆轉換(back transformation)將資料轉為全省土壤重金屬濃度資料。

3-2 內梅羅指標

土壤重金屬污染常有混合存在的情況，為掌握整體污染情況，需同時檢視多種重金屬含量，故使用內梅羅指標法作為評析土壤重金屬污染的依據，內梅羅指標法計算公式如下所示：

$$P_N = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{C_{si}} \right)^2 + \left(\frac{C_m}{C_s} \right)^2 \right]} \quad (3.4)$$

$$\frac{C_m}{C_s} = \max \left(\frac{C_1}{C_{s1}}, \frac{C_2}{C_{s2}}, \dots, \frac{C_n}{C_{sn}} \right) \quad (3.5)$$

式中， P_N 為內梅羅綜合指標法評析指標， C_i 為 i 污染物的實測濃度值，即重金屬之濃度， C_{si} 為 i 污染物的評析基準值，即土壤重金屬管制標準，若土壤重金屬濃度若高於標準，代表出現非自然環境造成之重金屬污染， n 為受評估污染物的數量， C_m 為污染程度最大之污染物濃度值， C_s 為污染程度最大之污染物的評析基準值。

3-3 局部空間不確定性

為界定研究範圍內的土壤污染潛勢範圍，使用空間不確定性分析以評估區域劃定的可靠度，利用機率模式描述土壤重金屬濃度((3.6)式)與熱點模擬結果之局部不確定性((3.7)式)。

$$\text{Pro } [bZ(x') > Z_r] = n(x') / L \quad (3.6)$$

$$\text{Pro } \left[\mathbf{I}(x') = 1 \right] = \nu(x') / L, \quad (3.7)$$

$$\begin{cases} \mathbf{I}(x') = 1, x' = \text{熱點} \\ \mathbf{I}(x') = 0, x' \neq \text{熱點} \end{cases}$$

式中， $Z(x')$ 為未採樣點 x' 之模擬值， Z_r 為管制門檻值， $n(x')$ 為在 L 次模擬中 $Z(x')$ 值大於管制門檻值次數， $\mathbf{I}(x')$ 為熱點模擬結果， $\nu(x')$ 為在 L 次模擬中未採樣點為熱點次數。藉由大於管制門檻值的機率與熱點模擬結果準確度，表示土壤重金屬與熱點模擬結果局部不確定性，所求得機率分布圖將可用於模擬土壤重金屬污染範圍之界定。

3-4 決策分析方法

計畫中選用 Information-gap decision theory (IGDT) 做為決策分析方法，其優點在於可提供一個全面性架構，在滿足給定的目標值的情況下，找出最能承受不確定性的決策 (Ben-Haim, 2001)。在面臨不確定性的衝擊下，定義網格受到污染但卻未被歸類為污染區的個數與受污染的總網格個數之比例，為同時最小化污染潛勢區域之偽陰性率 P_{sFN} ，定義未受到污染但卻被歸類為污染區的網格個數與未受到污染的網格個數之比例為偽陽性率 P_{sFP} 。計畫中考慮不同的污染潛勢篩選決策 s 下，利用多變量地理統計模式模擬所得到的 1000 組不同土壤重金屬污染情境之偽陰性率 P_{sFN} 及偽陽性率 P_{sFP} 進行分析，但地理統計模式本身有其不確定性，故實際偽陰性率與偽陽性率與模式預測 P_{sFN} 與 P_{sFP} 關係可以式(3.8)及式(3.9)表示 (Moilanen et al., 2006)：

$$\max \left\{ 0, \tilde{P}_{sFN} - \alpha_{FN} E_{sFN} \right\} < P_{sFN} < \min \left\{ 1, \tilde{P}_{sFN} + \alpha_{FN} E_{sFN} \right\} \quad (3.8)$$

$$\max \left\{ 0, \tilde{P}_{sFP} - \alpha_{FP} E_{sFP} \right\} < P_{sFP} < \min \left\{ 1, \tilde{P}_{sFP} + \alpha_{FP} E_{sFP} \right\} \quad (3.9)$$

α_{FN} 與 α_{FP} 分別代表偽陰性率及偽陽性率不確定性影響程度，值愈大表示不確定性愈高； E_{sFN} 與 E_{sFP} 為偽陰性率及偽陽性率之誤差權重，值越大表示不確定性越高。給定之不確定性污染潛勢篩選決策 s 在可滿足目標的情況下，所能容許發生的不確定性 (α_{FN} 與 α_{FP}) 愈大，表該決策之穩健性愈高，但 α_{FN} 增加時， α_{FP} 值則會減少，故兩者須同時考量。本計畫定義穩健性 α 為模擬的 1000 組土壤重金屬情境中滿足給定表現準則情境比例， α 值愈高模式愈穩健。

四、結果討論

本計畫以全台灣為研究區域，利用農試所自民國 81 年至 97 年間，與各地區之農業改良場等單位合作進行土壤品質及生產力調查之土壤中

鎘、鉻、銅、鎳、鉛、鋅等 6 種重金屬含量資料 (環保署，2014) 進行分析。

4-1 土壤重金屬基本統計量

表 1 呈現土壤重金屬的基本統計量，根據此結果可得知 6 種重金屬的最大觀測濃度皆遠大於其平均濃度與中位數，且其標準差與 C.V. 值皆非常大，而偏度 (skewness) 明顯大於零，可推論土壤重金屬濃度的分布為高度右偏的分布，且根據 6 種重金屬其偏高的峰度值可得知大部分的調查濃度主要集中在濃度較小分布中。

表 1 6 種重金屬基本統計量

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
mean	0.17	0.39	6.74	1.58	5.87	15.61
sd	0.58	1.87	41.97	6.77	48.99	823.18
median	0.12	0.25	4	1.12	4.47	5.77
min	0	0	0	0	0	0
max	159	363	6411	1905	13286	188591
skew	192	111	84	193	201	175
C.V.	3.5	4.8	6.23	4.29	8.34	52.72

4-2 土壤重金屬濃度及污染潛勢區模擬與驗證

圖 1(a) 顯示當兩點距離小於 2000 公尺時，6 種土壤重金屬彼此之空間相關性高，而藉由 U-WEDGE 去除 6 種土壤重金屬之間的相關性後 (圖 1(b)) 則可發現，6 個 U-WEDGE 因子已無空間相關性。

利用逐步高斯法模擬 1000 組 6 個獨立因子的空間分布，再轉換回 6 種土壤重金屬模擬的污染濃度，以全研究區域 250m×250m 及灌溉小組為單位，將土壤污染情境轉換為出現頻率 (圖 2(a) 及 (圖 3(a))，並應用內梅羅指標量化污染分布情形 (圖 2(b) 及 (圖 3(b))，結果顯示被分類為危害區與污染區地區主要集中在彰化與桃園地區，零星的點位出現在高雄地區，及少數警戒區出現在西南部及北部地區。圖 4 顯示 1000 組模擬結果中，高於警戒區、污染區與危害區標準出現的比例，此結果與行政院環保署 (2012) 所執行之全國重金屬高污染潛勢農地之管制及調查計畫的結果一致，此外，彰化北部地區為未採樣之地區，且周圍地區採樣的濃度高低起伏較大，導致模擬之內梅羅指標標準差較高。

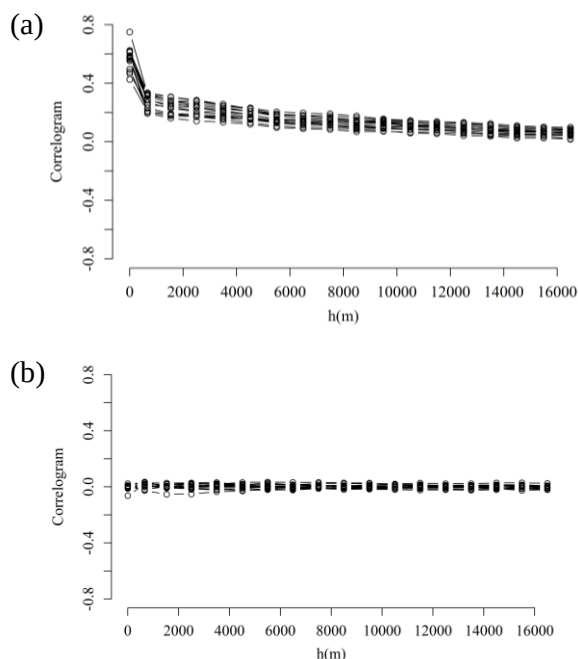


圖 1 (a)6 種土壤重金屬與(b)U-WEDGE 所產生因子空間相關性

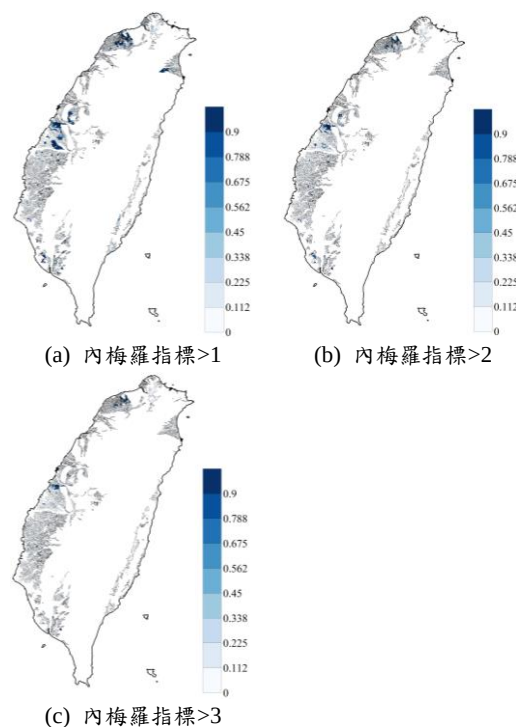


圖 4 內梅羅指標在污染地區之出現頻率

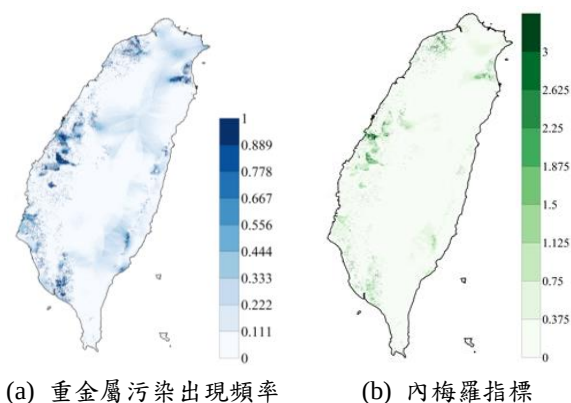


圖 2 250m × 250m 為單位之污染分布及內梅羅指標

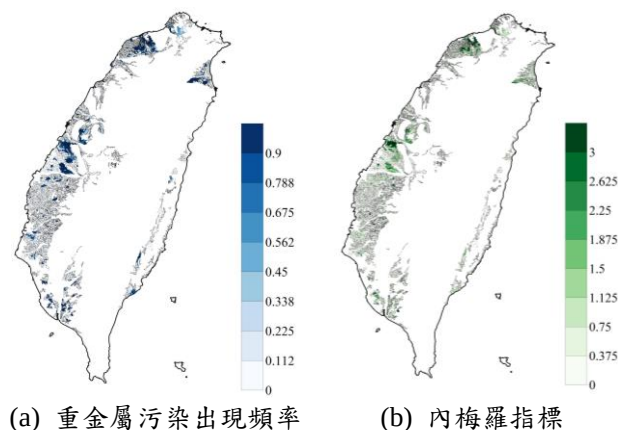


圖 3 以灌溉小組為單位之污染分布及內梅羅指標

4-3 決策分析

本計畫以灌溉小組為單位，以兩種方法判斷灌溉小組是否屬於污染區，第一種方法根據行政院環保局所制定的土壤重金屬污染之背景濃度值，判斷各灌溉小組的土壤重金屬濃度是否超過背景濃度值，若某灌溉小組中任意一種土壤重金屬之濃度超過背景濃度，則將其視為污染地區，第二種方法則將內梅羅指標超過 1 的區域視為污染地區，確認污染區域後，分別進行土壤重金屬污染整治的決策分析。兩種不同土壤污染判定標準之土壤重金屬污染潛勢區偽陰性與偽陽性率與臨界值(cut-off)關係繪於圖 5 及圖 6，結果顯示隨著臨界值的上升，污染潛勢區域逐漸縮小，所對應的偽陰性率上升且偽陽性率下降，證明偽陰性與偽陽性率兩者之間存在著競合關係(Piegat and Tomaszewska, 2013; Regan et al., 2005)，且受到污染卻沒有進行整治的區域會增加，未受污染卻進行整治的區域的數量會減少。

隨著強健度的需求上升，當偽陰性率以及偽陽性率固定的情況下，滿足條件的臨界值的範圍會逐漸縮小，然而在本計畫中，臨界值的範圍縮小的程度不明顯，主要是因為 realization 間模擬的結果差異不大，導致當偽陰性率、偽陽性率及臨界值固定的情況下，1000 個模擬的 realization 中，大部分的 realization 同時滿足或不滿足偽陰性率以及偽陽性率的條件，使得 robustness 較不連續。整體而言，當偽陰性率逐漸上升時，此時

比較上述兩種不同污染地區判斷之方法所產生之決策分析結果，兩者的分布情形非常一致，因此，可推論此兩種污染地區判定之方法所產生之決策分析結果的差異很微小。決策分析者在利用 IGDT 決策分析方法，藉由污染頻率之臨界值，決定進行環境污染監測或整治的地區前，需要事先決定可接受的偽陰性率與強健性。

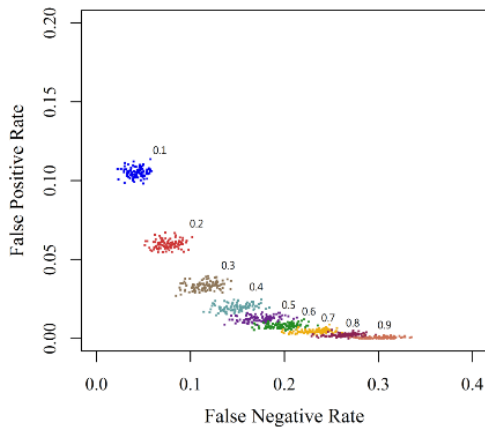


圖 5 以重金屬濃度超過背景濃度比例判斷污染區之不同 cut-off 值下偽陰性率與偽陽性率對應關係

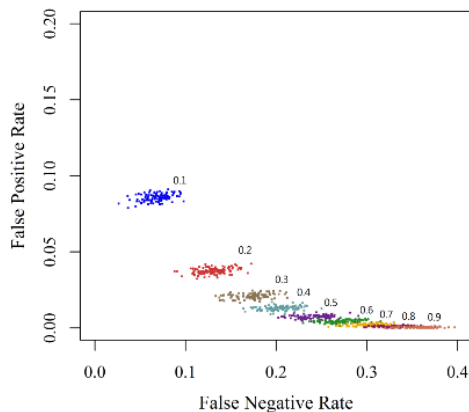


圖 6 以內梅羅指標判斷污染區之不同 cut-off 值下偽陰性率與偽陽性率所對應之關係

五、結論

1. 本計畫利用土壤重金屬濃度資料進行基本統計量分析，結果顯示 6 種重金屬濃度分布為高度右偏的分布，且大部分的調查的濃度主要集中在濃度較小的分布中。
2. 6 種土壤重金屬分布彼此之間存在著一定的(空間)相關性，必需先藉由 U-WEDGE 去除土壤重金屬之間的空間相關性，降低空間相關性對分析結果的影響，分析結果顯示 U-WEDGE 方法去除空間相關特性的效率高，且幾乎完全保有 6 種土壤重金屬原始調查資料彼此間相關性。
3. 本計畫結合 U-WEDGE 與逐步高斯模擬法模擬全台 6 種土壤重金屬濃度分布，污染地區少數

標準差較高的點位集中在未採樣且周圍地區採樣的濃度差異較大的彰化北部地區，建議可針對此區域進行土壤重金屬採樣，以確定該區域土壤重金屬污染情形。

4. 本計畫利用重金屬濃度超過背景濃度的比例及內梅羅指標，判斷其是否屬於污染地區，並進行土壤重金屬污染整治的決策分析，結果顯示當臨界值上升，受到污染但卻沒有進行整治的區域的數量會增加，而隨著強健性的需求上升，滿足條件的臨界值的範圍會逐漸縮小。
5. 兩種污染區域判定方式之特性不相同，但所決定之污染整治區域的結果卻相當一致。因此未來決策分析者能夠根據各種重金屬的毒性以及污染程度來決定採用哪種污染區域判定方法，根據決策者能夠接受的偽陰性率(污染地區卻未整治的比例)以及偽陽性率(未受污染地區卻整治的比例)，來規劃整治區域，優先進行整治有較高比例被歸類為污染地區的區域。

六、參考文獻

- [1]. Ben-Haim, Y. (2001). Information-gap decision theory: decisions under severe uncertainty. *Academic Pr.*
- [2]. Buerger, T. T., Mirarchi, R. E., & Lisano, M. E. (1986). Effects of lead shot ingestion on captive mourning dove survivability and reproduction. *The Journal of wildlife management*, 1-8.
- [3]. Kim, J., Shin, J. R., & Koo, T. H. (2009). Heavy metal distribution in some wild birds from Korea. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 56(2), 317-324.
- [4]. Shi, J., Wang, H., Xu, J., Wu, J., Liu, X., Zhu, H., & Yu, C. (2007). Spatial distribution of heavy metals in soils: a case study of Changxing, China. *Environmental Geology*, 52(1), 1-10.
- [5]. Tajvidi, E., Monjezi, M., Asghari, O., Emery, X., & Foroughi, S. (2013). Application of joint conditional simulation to uncertainty quantification and resource classification. *Arabian Journal of Geosciences*, 1-9.
- [6]. Lin, Y. P., Cheng, B. Y., Shyu, G. S., & Chang, T. K. (2010). Combining a finite mixture distribution model with indicator kriging to delineate and map the spatial patterns of soil heavy metal pollution in Chunghua County, central Taiwan. *Environmental Pollution*, 158(1), 235-244.
- [7]. Moilanen, A., & Wintle, B. A. (2006). Uncertainty analysis favours selection of spatially aggregated reserve networks. *Biological Conservation*, 129(3), 427-434.
- [8]. Mueller, U. A., & Ferreira, J. (2012). The

- U-WEDGE transformation method for multivariate geostatistical simulation. *Mathematical Geosciences*, 44(4), 427-448.
- [9]. Zhang, C. (2006). Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. *Environmental pollution*, 142(3), 501-511.
- [10]. Zhang, C., Luo, L., Xu, W., & Ledwith, V. (2008). Use of local Moran's I and GIS to identify pollution hotspots of Pb in urban soils of Galway, Ireland. *Science of the total environment*, 398(1), 212-221.
- [11]. 行政院環保署，2014，全國重金屬高污染潛勢農地之管制及調查計畫（第2期）。

土壤及地下水污染整治效益之區位評估 與結合跨域加值運作機制之研究

A study on benefit different from location of pollution remediation and integrating cross-field value-adding planning

中國文化大學土地資源學系 李家儂

一、中文摘要

污染整治推動目前多僅針對污染調查結果作分級，而缺乏具體之推動優先性評判標準。尤其，當污染場址眾多，而整治工作受限於資源有限，無法一次到位時，究竟那些場址應優先推動整治工作，以發揮其整治效益，目前尚缺乏相關文獻具體探討。有鑑於污染受到控制或進行整治後，該效益應不僅止於該污染土地本身，效益將顯現於周邊健康、環境、農作、水質與不動產價值的變化。換言之，污染或污染整治考量的因素不應只有基地本身條件，也應同時納入周邊發展現況與環境條件，方能更明確掌握整治後產生之效益。因此，本計畫透過模糊德爾菲與網絡層級分析法，建構土壤及地下水污染整治區位優先性指標，此外，亦進一步將該指標轉換為圖層資訊，納入地理資訊系統進行應用與分析，以及結合周邊相關資源與計畫，提出跨域加值操作方法，進而有助於未來污染場址規劃、決策及相關土地利用評估之參據。

關鍵詞：污染整治、模糊德爾菲、網絡層級分析、地理資訊系統

Abstract

Pollution Remediation classified the site by result of land contamination survey now. However, we are still lack of priority criteria. Besides, external benefits of remediation and redevelopment can be internalized and used as sources of fund. Besides, pollution remediation becomes a local development opportunity as well, but the benefits will differ from location. Therefore, this study will discuss the difference of location and classify all of contaminated sites. Then, we will discuss that how to integrate "Cross-Field Value-Adding" into the work of pollution remediation.

Keywords: Pollution Remediation; Fuzzy Delphi Method; Analytic Network Process, ANP

二、緣由與目的

污染場址眾多時，如何決定何者優先，目前實務上似缺乏判斷標準。台灣目前仍存在有 2 千

多個污染場址，分散於各地，有些位於都市內部商業中心，有的則位於郊區農地，所處區位環境具有相當大之差異。尤其，當這些場址的整治工作受限於資源有限，而無法一次全部進行整治工作，並完成清理。因此，究竟那些場址應優先推動整治工作，以發揮其整治效益，目前尚缺乏相關文獻具體探討。

當污染受到控制或進行整治後，基本上應可回復至原本無污染之情形。污染整治後的效益應不止於該污染土地本身，甚而擴張至周邊地區污名的解除，效益將顯現於健康、環境、農作、水質與不動產價值的變化。換言之，污染或污染整治考量的因素不應只有基地本身條件，也應同時納入周邊發展現況與環境條件，方能更明確掌握污染帶來的損害，或是整治後產生之效益。因此，本計畫進一步將污染場址周邊相關區位資訊，納入地理資訊系統進行應用與分析，而將有助於未來污染場址規劃、決策及相關土地利用評估之參據。

此外，進一步探討污染場址結合周邊區域推動跨域加值之可行方案，例如增額容積、土地使用變更、租稅增額財源、異業結合、使用者或受益者付費機制等。而外部效益內部化後的資金運用則似可考慮利用既有土壤及地下水污染整治基金予以運作。爰此，本計畫即試圖將土壤及地下水污染整治結合目前跨域加值政策概念，探討其適用的可行性，並期望透過兩者之結合，建立一套運作制度及提出相關配套建議，以期有助於節省基金支出，甚或是增加相關財源，而提升未來基金運用之效率。

三、文獻回顧

污染不僅影響基地本身土地使用，也將影響鄰近土地之利用與價值。污染整治之主要目的是降低對人類及環境負面之影響。就整治成本與效益的關係，可將污染土地分為自行整治土地、邊際可行土地與放棄整治土地等三種類型(邱建穎，2012)，顯見污染場址因應區位周邊條件於整治上有所差異。有關於污染整治相關影響因素，邱建穎(2012)針對國內污染行為人進行問卷調查，

調查結果將影響污染土地整治的因素分為個別因素與總體因素，前者如整治經費、土地價值、未來使用方式與整治期間營業損失；後者則包含顧問市場、環保法令、整治標準等。徐鈺婷(2012)指出由於污染整治最主要的目的是為了降低污染物對人體及環境的危害，並使土壤品質回復到原來的正常用途，故亦需一併考量該場址未來使用型態，決定整治程度。另者，整治再開發可能面臨的限制尚包含如下(Adams et al., 2010)。繼而將影響污染整治之相關因子進行彙整(邱建穎, 2012; 郭鵬、梁燕華、朱煜明, 2010; 朱煜明等人, 2011)，予以納入問卷設計中，作為各項污染整治結合跨域加值之評估指標。目前尚缺乏兼具公平與社會面向的污染整治區位優先性的決策指標系統。顯示探討污染選擇區位及評估優先性的相關文獻較少，且多以現況為分析基礎，而較少建立一套指標系統以供評選。

四、污染整治推動跨域加值評估指標之建構

4-1 研究設計

為瞭解與確認污染整治之效益，並探討污染整治推動跨域加值的可能性，進而作為後續區位選擇與空間分析之參考，本研究設計兩階段評估之問卷，分別以評分表(FDM法)及成對比較(ANP法)等兩種不同方法進行問卷調查，以彙整產、官、學界相關領域之專家學者之意見，並就問卷調查所得之成果，建構污染整治推動跨域加值之評估指標體系，並作為後續代表性案例區位分析與相關跨域加值方案規劃，以及相關制度修正建議之依據。

為討論污染整治推動跨域加值之影響指標，本次問卷調查的受訪對象為都市計畫、土地資源、土地經濟、不動產估價等相關領域的專家學者共計 10 位。在接受本研究問卷調查的 10 位專家學者中，從都市規劃、土地經濟、不動產層面考量污染場址影響，至污染場址與周邊區域的土地利用、環境保護，以及所涉及的地價等皆具有相關的經驗，故對污染整治之效益影響有一定程度之瞭解。透過問卷將各位專家學者獨立的看法與意見進行整合，歸納彙整後形成一個更具共通性、整體性的觀點，將能建立更完整與合理的指標架構。

4-2 指標架構建立

由於本計畫後續將就所建立之指標架構轉換為圖層資訊，以納入目前的污染場址區位資訊當中，作為後續實務推動上之區位優先性決策參考，以提升資源運用之效率性。因此，再請專家學者就上述指標於能具體量化與具操作性的考量下，重新就指標進行評選與命名。

以污染場址周邊半徑 500 至 800 公尺為影響範圍考量，並以可量化項目篩選，所建立之土壤及地下水污染整治效益區位優先性指標系統，最終精簡為 4 大構面、10 項指標，如表 1 所示，說明如下。

表 1 土壤及地下水污染整治區位優先性指標

構面	指標	評估意義(量化指標)
C1 經濟	C1-1 土地價值	周邊平均公告土地現值
	C1-2 土地利用	周邊都市住宅區、商業區或非都市鄉村區面積
	C1-3 交通能力	周邊主要與次要道路服務等級
C2 社會	C2-1 居住人口	周邊居住人口數
	C2-2 家庭所得	周邊平均家庭所得
C3 環境	C3-1 開放空間	周邊綠地、公園、廣場等開放空間面積
	C3-2 自然資源	周邊河川、湖泊、樹林等自然資源所佔面積
C4 潛力	C4-1 地理區位	污染場址與市中心或發展聚落之距離
	C4-2 場址面積	污染場址面積
	C4-3 污染程度	污染場址屬於整治場址(較嚴重)或控制場址(較輕微)

4-3 實證結果與分析

在依 ANP 法推導出極限超級矩陣後，可從超級矩陣中，整理出各個評估指標之優先權重，如表 2 所示。

(一)各構面之重要性排序

由權重分析結果得知，針對土壤及地下水污染整治區位效益優先性指標之四大構面重要性進行排序，從最重要之權重，依序為經濟(31.80%)、社會(24.12%)、環境(22.36%)、潛力(21.72%)。從評估結果可看出，各面向之重要性大致相當，亦即本研究所建構之 4 大面向確實皆具有重要性。

(二)各準則之重要性排序

另外，將各評估指標佔整體權重予以區分及排序(如圖 1)，重要性前三位依序為居住人口(13.64%)、土地價值(13.23%)、自然資源(12.10%)，而重要性相對不重要的後三名則為場址面積(6.31%)、污染程度(7.14%)、交通能力(8.25%)。分析結果顯示未來在污染整治工作區位選擇上，基於效益最大化之考量，應優先就污染場址周邊半英里之居住人口、土地價值與自然資源進行調查與評估，當這三項量化指標值越高時，則建議優先推動污染整治，以創造最佳效益。此外，過去相關文獻提及區位優先性應重視社會公平面因素，而本文實證結果亦符合其建議，以社會面的周邊居住人口為最重要之指標。

(三)各構面下準則之重要性排序

在「經濟」構面下，土地價值是最重要的，而在總體優先權中則排名第3；在「社會」構面下，居住人口是最重要的，且在總體優先權中排名第1；於「環境」構面下，自然資源是最重要的，且在總體優先權中排名第3；於「潛力」構面下，地理區位是最重要的，但於總體優先權中僅排名第7。由上述實證結果，顯示以經濟、環境及社會面下的指標之重要性相對較高，而污染土地本身之潛力指標，於區位評選上相對較不重要。申言之，污染整治在區位決策上，以效益面為考量時，場址周邊環境條件將較場址基地本身條件更為重要，故未來整治推動工作應納入周邊區位因素，並應含括社會、經濟與環境面，將整治效率納入決策考量當中。

表2 土壤及地下水污染整治區位優先性指標重要性

構面	權重	排序	指標	權重	排序
C1 經濟	31.80%	1	C1-1 土地價值	13.23%	2
			C1-2 土地利用	10.32%	5
			C1-3 交通能力	8.25%	8
C2 社會	24.12%	2	C2-1 居住人口	13.64%	1
			C2-2 家庭所得	10.48%	4
C3 環境	22.36%	3	C3-1 開放空間	10.26%	6
			C3-2 自然資源	12.10%	3
C4 潛力	21.72%	4	C4-1 地理區位	8.28%	7
			C4-2 場址面積	6.31%	10
			C4-3 污染程度	7.14%	9

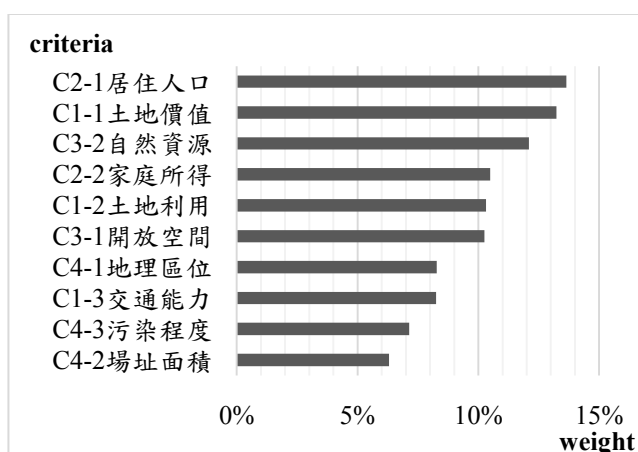


圖1 區位優先性指標相對重要性排序圖

五、污染整治場址之區位差異性評估

應用本研究所建構出之指標系統，將其套用至污染場址之區位選址決策上。依據該指標體性，進行場址個案選取，透過 GIS 建立該案例場址周邊空間資訊，結合圖層分析，以進行區位空間效益關聯性分析。研究成果將可與現有場址管理資訊系統結合應用，擴充場址周邊區位資訊，有助於未來污染整治決策之參據。

5-1 指標系統轉換為圖層分析

依目前土壤及地下水污染整治網所公告列管之場址區位資訊，顯示目前僅有場址本身相關資訊，包含地址、種類、地號、面積、污染物、列管狀況、整治進度等，但卻缺乏周邊區位資訊，如土地使用分區、自然資源分布、居住人口、交通狀況等，故無法判斷該污染場址對周邊環境之影響，亦難以作為該場址是否應特別優先處理之區位決策參考。因此，本研究建議將區位優先性指標擴充整治至該資料庫當中，以作為未來整治工作推動之參考，而更能最大化整治之效益。

5-2 GIS 圖層分析步驟

步驟一：將污染場址相關資訊帶入 ArcGIS。

步驟二：劃定污染場址周邊 500 公尺。

步驟三：整合其他相關地理資訊圖層。

步驟四：場址分類分析。

針對單一場址周邊地理資訊與圖層套疊進行分析與比較，並選取加油站類為例，說明指標套入系統之相關分析結果。實證結果如表3所示，並可按其地理區位條件，劃分為市區、市郊與郊區型。

表3 各污染場址個案比較分析結果

指標	權重	全國加油站 (市區)	昇易加油站 (市郊)	東寶加油站 (郊區)
C2-1 居住人口	13.64%	91,280	25,574	13,524
C1-1 土地價值	13.23%	142,000	38,200	15,026
C3-2 自然資源	12.10%	29,443	571,439	175,076
C2-2 家庭所得	10.48%	931,239	931,239	902,604
C1-2 土地利用	10.32%	665,377	128,271	136,271
C3-1 開放空間	10.26%	239,398	56,426	168,336
C4-1 地理區位	8.28%	0	560	100
C1-3 交通能力	8.25%	372,402	85,435	915,734
C4-3 污染程度	7.14%	控制場址	控制場址	控制場址
C4-2 場址面積	6.31%	322.71	693.98	373

由於各圖層資訊之單位不同，故需要將資料標準化(normalization)，將數據轉換成平均數為0，標準差為1的新數據，而後再乘以權重進行各場址優先性之評估比較。本研究因選該三個案進行比較，故僅以該三個案之數據進行標準化。標準化結果如下表4所示。

表4 各污染場址個案圖層資訊標準化結果

指標	權重	全國 加油站	昇易 加油站	東寶 加油站
C2-1 居住人口	13.64%	1.14267	-0.42737	-0.71530
C1-1 土地價值	13.23%	1.13762	-0.39745	-0.74017
C3-2 自然資源	12.10%	-0.81715	1.11511	-0.29796
C2-2 家庭所得	10.48%	0.57735	0.57735	-1.15470
C1-2 土地利用	10.32%	1.15460	-0.59030	-0.56431
C3-1 開放空間	10.26%	0.91799	-1.06560	0.14761
C4-1 地理區位	8.28%	-0.73661	1.13840	-0.40179
C1-3 交通能力	8.25%	-0.20265	-0.88316	1.08580
C4-3 污染程度	7.14%	1.00000	1.00000	1.00000
C4-2 場址面積	6.31%	-0.69768	1.14567	-0.44799

將標準化數據與各指標權重相乘，可得各污染場址區位優先性評分，如表5所示。實證結果顯示，以效益最大化之指標考量下，以新莊全國加油站為相對優先，而昇易加油站次之，東寶加油站相對排序較後。

表5 各污染場址個案指標加權後比較表

指標	全國 加油站	昇易 加油站	東寶 加油站
C2-1 居住人口	0.15586	-0.05829	-0.09757
C1-1 土地價值	0.15051	-0.05258	-0.09792
C3-2 自然資源	-0.09888	0.13493	-0.03605
C2-2 家庭所得	0.06051	0.06051	-0.12101
C1-2 土地利用	0.11915	-0.06092	-0.05824
C3-1 開放空間	0.09419	-0.10933	0.01514
C4-1 地理區位	-0.06099	0.09426	-0.03327
C1-3 交通能力	-0.01672	-0.07286	0.08958
C4-3 污染程度	0.07140	0.07140	0.07140
C4-2 場址面積	-0.04402	0.07229	-0.02827
總計	0.43101	0.07940	-0.29621

六、污染整治跨域加值與結合土污基金運作之探討

建構區位優先性指標並建議納入既有場址現況資料庫已進行相關區位分析後，參照行政院101年核定之「跨域加值公共建設財務規劃方案」之跨域加值概念，以整體、永續概念，結合周邊相關計畫與土地利用檢討，從財務及效益之角度，探討污染整治工作推動之作法，以及相關財源處理方式與建議。

土壤及地下水污染整治引用跨域加值概念之操作步驟，茲說明與建議如下：

6-1 劃設整治影響範圍

跨域加值係整合周邊相關資源與計畫，包含過去已推動計畫、現今正在執行計畫及未來計畫構想等，應相互整合，與目前棕地再發展之概念相似，但其整合規劃與期程更為廣泛，且具體呈現於財務上，對於實務推動有具體之幫助。因此，首先應先界定土壤及地下水污染整治與周邊跨域整合之範圍，亦即將原污染場址範圍擴大至周邊外部效益影響範圍，予以劃設為跨域加值評估範圍。目前圖層分析係以周邊500公尺作地理資訊分析基礎，該範圍可因地制宜做調整。

6-2 跨域整合

於跨域加值影響範圍確認後，則建議透過跨空間、跨時間與跨領域的將各單位(含私部門)之相關資源與計畫進行調查與盤點。首先，跨空間規劃，係以主辦計畫單位擬定影響範圍，而後確認主計畫相關邀請之參與單位，含括中央、地方政府各相關行政單位、私部門開發業者、在地居民等。第二，跨領域規劃，係各專業領域之參與對象的釐清與協商。第三，跨時間規劃，即決定參與對象與資源投入的先後順序，並盡可能將相關計畫整合至污染整治時程同步進行，以使各自效益能相互加值並具體落實。第四，衝突協商，應確認各參與對象都可配合參與及執行綱要。第五，資源的分配與共享，計畫內外部成本的分擔與資源、效益的共享，各參與者應積極配合，共創計畫最大效益，形成多贏。

又其中許多資源與效益之權責機關為地方政府，含括污染場址周邊相關公共設施之提供，財務工具之應用等事項，是故地方政府於跨域整合時之意願具有關鍵性地位，在溝通協調的配合，如由上位層級單位協助進行協商與協調，則運作上方較具效率性。

6-3 研擬跨域加值方案

待相關資源與計畫整合完畢，則據以研擬土壤及地下水污染整治跨域加值方案，其方案考量面向如下：

(一)場址及周邊土地再開發與增額容積分析

參考內政部訂定之《以增額容積籌措重大公共建設財源運作要點》，評估因應未來污染整治結合再開發構想，可能將吸引更多居住或活動人口，增加周邊樓地板面積需求，因而可配套結合增額容積概念，帶動污染場址周邊之再發展，成為地方政府都市更新之契機。因此，可將相關未來預期性之收益，提前有效運用、投資污染整治工作或周邊相關公共設施修建，創造主動進行污染整治之財務誘因，達成地方環境品質提升之目標。

(二)租稅增額財源分析

由於污染整治有助於降低周邊健康風險或污名之價值減損，故有助於回復或提升周邊不動產價值，因而導致地方土地相關稅收增加。因此，建議可參考財政部以租稅增額財源之作業流程及相關配套，評估將污染整治計畫將來可能產生的租稅增額，有效運用至現今周邊相關公共設施興修上，或協助推動污染場址整治工作，有助於提升地方生活環境品質。

(三)推動異業結合加值

藉由收益較高之相關異業結合，提升整體計畫之自償性。例如污染場址整治後再開發，相關產業發展之結合，如文創產業、綠能產業等。

(四)其他

透過其他財務工具，提高污染整治財務誘因。如國外就棕地再發展之財務工具運用廣泛，如稅費運用、發債融資等，亦可供作我國後續推動跨域加值之參考。

6-4 跨域加值結合土污基金運作機制之探討

未來透過跨域加值整合，將有更廣泛與永續之財源協助推動污染整治工作，如圖 2 所示，可解決僅靠整治費單一財源之風險。

有鑑於許多跨域加值收益係於污染整治工作或相關再開發計畫執行後，逐年開始實現，是故需要透過納入土污基金運作方式，逐年予以流入基金當中，再進行分配。建議初期先行進行相關土污調查、研究或相關作業，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，形成財務自償循環，而有助於持續推動整治作業。

又為利於未來作業，建議修訂《土壤及地下水污染整治基金收支保管及運用辦法》，將跨域加值相關收益之來源及用途規範於基金當中，授與相關制度操作之法源。由於部分跨域加值相關收

益項或許可納入既有規定第八款「其他有關收入」當中，但似不甚明確，因而建議未來可配合修訂該辦法，將土壤及地下水污染整治之相關跨域加值收益列為基金收入項下，進行相關資金運用。

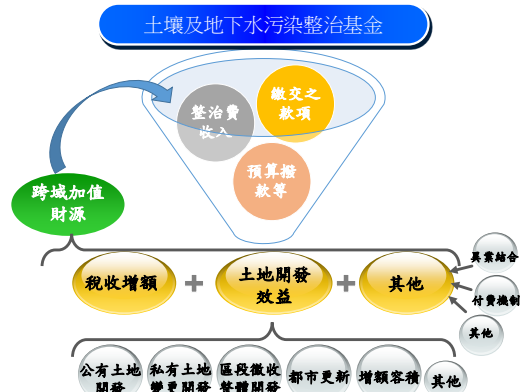


圖 2 土壤及地下水污染整治基金財源結構圖

七、結論與建議

污染整治工作需持續進行，但政府資源始終有限，於眾多污染場址中，如何挑選具最大效益之區塊優先進行整治是為本文之目的。因此，本文透過文獻彙整，探討污染整治影響因素之相關研究，而後利用問卷調查，結合 FDM 與 ANP 研究方法，藉以建立一套土壤及地下水污染整治區位優先性指標架構，並分別求算出相關權重，以探討區位優先性決策時的重要關鍵考量因素。實證結果為指標重要性依序前三名為居住人口(13.64%)、土地價值(13.23%)、自然資源(12.10%)。由實證結果得知，污染整治在區位決策上，以效益面為考量時，場址周邊環境條件將較場址基地本身條件反而更加重要，故未來整治推動於評估上不應侷限於基地本身調查，而應擴展至周邊環境條件之評估，將整治效率納入決策考量當中。

應用本研究所建構出之指標系統，將其套用至污染場址之區位選址決策上。依據該指標體性，進行場址個案選取，透過 GIS 建立該案例場址周邊空間資訊，結合圖層分析，以進行區位空間效益關聯性分析。以加油站污染類型為例，本研究分別選擇新北市新莊、五股與宜蘭五結三處，分別代表市區、市郊與郊區之區位發展型態之污染場址，作為區位地理資訊整合及區位優先性指標評比之分析。分析步驟係先套繪污染場址資訊，而後建立區位優先性指標圖層及整合相關資訊，繼而就個案分別評估，進而將相關不同單位之區位資金予以標準化，並乘上各指標之相對權重，即可獲得各污染場址在效益最大化之指標考量下之推動優先性排序。評估結果以新北市新莊區全國加油站為相對優先，而五股區昇易加油站次之，宜蘭縣五結東寶加油站相對排序較後。研究成果將可與現有場址管理資訊系統結合應用，擴充場址周邊區位資訊，有助於未來污染整治決策之參

據。

跨域加值係整合周邊相關資源與計畫，包含過去已推動計畫、現今正在執行計畫及未來計畫構想等，應相互整合，與目前棕地再發展之概念相似，但其整合規劃與期程更為廣泛，且具體呈現於財務上，對於實務推動有具體之幫助。其推動跨域加值方案之程序，首先，係先劃設整治影響範圍，本研究建議以 500 公尺為分析基礎，並因地制宜做調整。而後，就周邊相關計畫與資源做盤點與整合，包含過去、現在與未來之相關計畫，可透過整合達成計畫同步實現並相互加值之效果，而該加值效益則可作為推動污染整治工作之財源。相關跨域加值方案包含場址及周邊土地再開發與增額容積、租稅增額財源、異業結合或其他方式等，基於污染整治提升周邊環境品質之效益加值下，透過各種整合與財務工具應用，使污染整治更具財務永續性與地方發展之關聯性。

八、參考文獻

- [1]. 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。
- [2]. 徐鈺婷 (2012)，以污染整治觀點探討受污染土地價值評定之研究，逢甲大學土地管理學系碩士論文：台中。
- [3]. 蕭代基 (2011)『建立環境政策與開發計畫的社會效益與成本之評估模式』，台北：行政院環境保護署編印。
- [4]. Saaty, T. L. (1996). Decision making with dependence and feedback: The analytic network process. Pittsburgh, PA: RWS Publication.
- [5]. Simons, R. A. When bad things happen to good property; Environmental Law Institute: Washington DC, USA, 2005, pp. 63-112.
- [6]. 8. Daley, D., & Layton, D. (2004). Policy implementation and the environmental protection agency: What factors influence remediation at superfund sites? Policy Studies Journal, 32(3), 375-392.

增溶劑結合電透析技術處理含重金屬及氯污染之土壤及地下水

Integrated Solubilization Agent with Electrodialysis Techniques on the Treatment of Metal- and Chlorine-Contaminated Soil and Groundwater

弘光科技大學環境與安全衛生工程系 王建明

一、中文摘要

由於氯化有機溶劑在地下水中的溶解度低，不但容易在含水層中形成重質污染團，而且容易被土壤所吸附。因此，一旦污染地下含水層，極不易被徹底去除。以陰離子形式存在的重金屬，亦有被土壤吸附之可能，而限制了其在地下水中的移動性。目前，國內某些場址出現這些含氯有機溶劑伴隨重金屬污染的情況出現。這更增加整治的困難度。環糊精和界面活性劑具有脫附和增溶的功效。本研究的主要目的：(一)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對氯化有機污染物在水中的增溶效果；(二)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對吸附在土壤中的氯化有機污染物和鉻化物之脫附效果；(三)測試不同比例的環糊精對脫附氯化有機污染物和鉻化物之效果；(四)以界面活性劑接續在環糊精施用之後，測試此種兩段式處理方式對TCE去除效果的提升效果；(五)測試系統先以界面活性劑沖洗，再施以CMCD沖洗的兩段式處理方式，對目標污染物的去除效果。目前，測試的目標污染物為三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)和鉻化物；所採用的增溶劑為carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD)、HPCD和三種界面活性劑。研究結果顯示，HPCD脫附TCE的效果優於CMCD。兩者混合對脫附TCE的效果優於單獨的HPCD或CMCD水溶液，尤其是HPCD：CMCD為8：2的這一組。在HPCD和CMCD脫附被吸附於土壤中的鉻酸(CrO_3)效果方面，在反應一天後，CMCD可脫附51%的鉻酸，HPCD僅可脫附29%的鉻酸。

關鍵字：糊精、界面活性劑、三氯乙烯、四氯乙烯、鉻化物

Abstract

Due to the low solubility of chlorinated organic solvents, they will form dense non-aqueous phase liquids (dNAPLs) in the aquifer and adsorb to the soil easily. Once it contaminates the aquifer, it is hard to remove completely. Heavy metals in the form of anions are also possibly sorbed to the soil. The mobility of those heavy metals is limited in the aquifer. So far, there are some sites which are

contaminated by heavy metals and chlorinated organic solvents in Taiwan. Those sites are very difficultly to remediate. Cyclodextrins and surfactants have the ability to enhance desorption and solubilization. The main purposes of this study are: (1) to test the solubilization effect of solubilization agents (including cyclodextrins and surfactants) to the chlorinated organic contaminants; (2) to test the desorption effect of solubilization agents (including cyclodextrins and surfactants) to sorbed chlorinated organic contaminants and chromium compounds; (3) to use different ratios of HPCD and CMCD testing the desorption effect of chlorinated organic contaminants and chromium compounds; (4) to examine the enhancement effect of a sequence application of CMCD and surfactant approach on the removal of TCE; (5) to examine the enhancement effect of a sequence application of surfactant and CMCD approach on the removal of TCE. In this study, the target contaminants are TCE, PCE, and CrO_3 ; the solubilization agents include carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD), HPCD, and three different surfactants. The results showed that HPCD is better than the CMCD on the desorption effect of TCE. Compared with the desorption effect of HPCD, CMCD, and a mixture of HPCD and CMCD on the sorbed TCE, a mixture of HPCD and CMCD is better. Especially, the ratio of HPCD and CMCD is 80 to 20. For the sorbed CrO_3 , CMCD can desorb 51% and HPCD can desorb 29%, after one day

Keywords: cyclodextrin, surfactant, trichloroethylene, tetrachloroethylene, chromic acid.

二、緣由與目的

土壤中重金屬污染的來源包括天然礦石(例如：砷)、農業活動(例如：不當的施肥或噴灑農藥)和工業生產活動衍生出的不當排放。在工業活動方面，可能的污染源包括火力發電廠、煉鋼廠、電鍍廠、表面清洗廠、晶圓廠、光電廠等。前兩者之所以會造成污染，主要是因燃燒會產生熱值的物質，再透過大氣的沉降作用而污染土壤。後面四種產業，則是工業廢水的排放、固體廢棄物

的土地處置及農業生產過程中進入土壤的有害物質均日益增加，使得土壤污染問題亦日趨嚴重。在環境中，土壤並不像水或空氣可藉由自然稀釋的方式使其受害程度減低，反而通常是承受污染質的最終處所，因此土壤一旦遭受到污染即難以回復在製造程序中，污染物隨廢水或廢氣而排出。

國內目前已有許多遭受重金屬污染的區域，例如廣為人知的彰化農地。至於台中市，土壤遭受重金屬污染的區域包括后里區、神岡區、潭子區、大里區、烏日區等。表 1 羅列這些區域在土壤中所測得超標之重金屬種類。根據環保署之法規，對於一般土地銻含量之監測值(全量)為 175 mg/kg soil。而當含量超過 250 mg/kg soil 時，則視為受銻污染之土壤。

表 1 台中市土壤遭受重金屬污染的主要區域和重金屬種類

區域	測得超標之重金屬
后里區	銻、銅、銻、鉛、鎘
神岡區	銻、鎳、銻、銅、汞
潭子區	鎳、銅、銻
大里區	銻、鎳、銅、銻
烏日區	鉛、銻、銅

氯化有機溶劑種類繁多且對人體健康的危害嚴重，例如四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)、二氯乙烯(DCE)、氯乙烯(VC)、二氯甲烷(DCM)、1,2-二氯乙烷等。其中，1,2-二氯乙烷、DCM 和 TCE 為在美國 Superfund Sites 中，最常見的地下水污染物。美國環保署將 1,2-二氯乙烷、DCM、TCE 等含氯有機溶劑列入優先污染物(priority pollutants)及疑似致癌物名單中(US EPA, 2012)。我國環境保護署也已將包括 TCE 在內的多種含氯有機溶劑納入列管的毒性化學物質中。

這些氯化有機溶劑在工業製程中，常被用來作為清洗、表面處理、溶解等之用。從 2010 年起，行政院環保署接續推動「運作中工廠土壤及地下水含氯有機溶劑污染潛勢調查及查證計畫」及「高污染潛勢工業區污染源調查及管制計畫」。國內一些被氯化有機溶劑污染土壤和地下水的場址，陸續被發現。以中部地區而言，遭受 TCE 污染的區域包括台中市潭子地區的地下水、彰化和美裕源紡織廠的土壤和地下水、台中市漢翔航空公司、興農公司王田廠等。在美國，猶他州 Hill Superfund Site 為一空軍基地，該場址長期以來遭受廢溶劑的污染。根據土壤與地下水調查結果顯示，該場址主要的污染物包括三氯乙烯(約 70%)、四氯乙烯(約 10%)、三氯乙烷(約 5%)；其它的污染物包括

二氯乙烯及重金屬等。其中，三氯乙烯最高濃度超過 1,100mg/L，污染深度達地面下 15 公尺。換言之，Hill Air Force Base 就是混合了氯化有機溶劑和重金屬污染的一個場址。

由於氯化有機溶劑在地下水中的溶解度低，不但容易在含水層中形成 dNAPL (dense non-aqueous phase liquid)，而且容易被土壤所吸附。因此，一旦污染地下含水層，極不易被徹底去除。以陰離子形式存在的重金屬，亦有被土壤吸附之可能，而限制了其在地下水中的移動性。目前，國內某些場址出現這些含氯有機溶劑伴隨重金屬污染的情況出現。這更增加整治的困難度。研究目的

本研究的主要目的為：(一)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對氯化有機污染物在水中的增溶效果；(二)測試增溶劑(包括環糊精和界面活性劑)對吸附在土壤中的氯化有機污染物和銻化物之脫附效果；(三)測試不同比例的環糊精對脫附氯化有機污染物和銻化物之效果；(四)以界面活性劑接續在環糊精施用之後，測試此種兩段式處理方式對 TCE 去除效果的提升效果；(五)測試系統先以界面活性劑沖洗，再施以 CMCD 沖洗的兩段式處理方式，對目標污染物的去除效果。本研究的目標污染物包括四氯乙烯(PCE)、三氯乙烯(TCE)和銻化物；測試的增溶劑包括兩種環糊精(hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD)、carboxymethyl- β -cyclodextrin (CMCD))和三種不同類型的界面活性劑(陽離子型界面活性劑：cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)、陰離子型界面活性劑：sodium dodecyl Benzenesulfonate (SDBS)和非離子型界面活性劑：polyoxyethylene 10 oleyl ether (Brij 97))。

三、結果與討論

3-1 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果

此部分的實驗係測試 HPCD 和 CMCD 對吸附於土壤中的三氯乙烯(TCE)是否具脫附的效果。在本實驗中，CMCD 的濃度調配在 10000(mg/L)，HPCD 的濃度調配在 10000(mg/L) 和 100000(mg/L)。脫附實驗反應前三天的結果如圖 1 所示。結果顯示，第三天的效果優於第一天、第二天。HPCD 脫附 TCE 的效果優於 CMCD。圖 2 為 10%之 HPCD 對 TCE 的脫附率及在土壤中之殘餘率對照圖。HPCD 10%於第三天時之脫附率達到 87%。

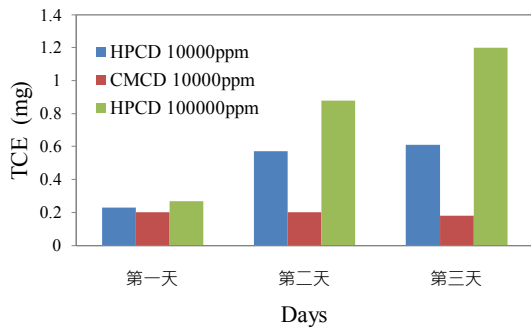


圖 1 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中 TCE 之效果

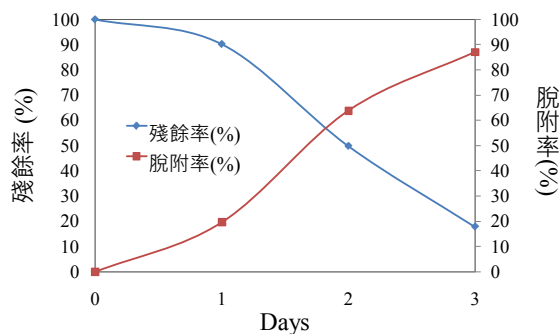


圖 2 HPCD 105 之脫附率、殘留率

3-2 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中三氧化鉻(CrO_3)之效果

此部分的實驗係測試 HPCD 和 CMCD 對吸附於土壤中的鉻酸(CrO_3)是否具有脫附的效果。分別採用三種不同濃度的糊精來進行脫附測試，其中 CMCD 濃度濃度調配在 10,000(mg/L)、HPCD 濃度調配在 10,000(mg/L)和 100,000(mg/L)。鉻酸(CrO_3)吸附平衡一天後，再添加糊精於系統，並在平衡反應一天、二天、三天後，採樣分析之。

結果顯示，在反應一天後，CMCD104ppm 相較於 HPCD105ppm 與 HPCD104ppm (吸附平衡後)，CMCD 為之中效果最佳。如圖 3 所示，可脫附 78.16%的鉻酸，HPCD 分別僅可脫附 51.16%及 69%的鉻酸。如圖 4 所示，HPCD 對於鉻酸的脫附較無良好的成效，濃度較高的 HPCD105ppm 與較低的 HPCD104ppm 相較之下，脫附效果並無有較優異的成效。隨著時間拉長，脫附率皆會隨之提升。

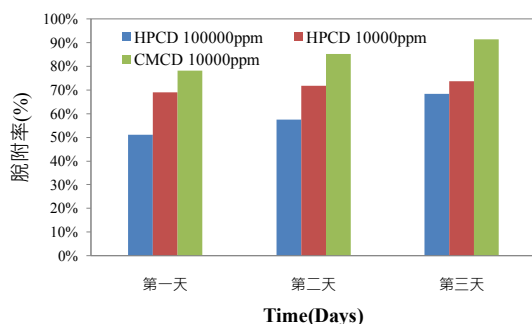


圖 3 CrO_3 之脫附土壤時間與脫附率變化情形

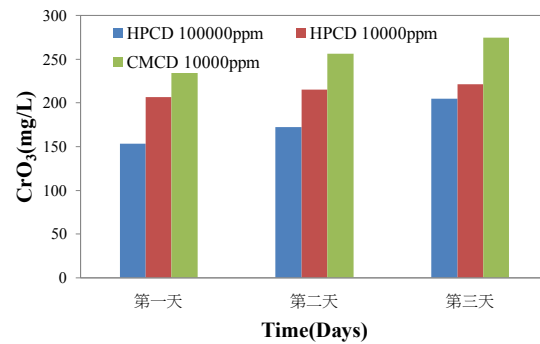


圖 4 HPCD 和 CMCD 脫附土壤中鉻酸之效果

3-3 鉻化物水溶液之電透析實驗

本次批次實驗係以鉻化物藥品配置的水溶液分別置於濃水槽與淡水槽，並使用配製 0.051 M 的氯化鈉作為電極液，置於電極液槽體，進行批次實驗。並於固定電壓下，紀錄操作時間至 720 分鐘期間，導電度及脫鹽率與電流之間的變化情形，並取樣分析水中金屬離子的變化情形。實驗前，秤取適量的氯化鈉，製備 10 L 的電極液；並分別於淡水槽、濃水槽添加鉻化物藥品 10 g，水量則各為 20 L。

實驗結果如表 所示。電極液導電度固定為 5470 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 時，設定流速 7 L/min、固定電壓 20V，淡水槽脫鹽率達 47.2%時，所需的操作時間為 420 分鐘。此時，所對應到淡水槽中，如圖所示，鉻的濃度可從 276 mg/L 降低至 40mg/L。換算後，去除率可達 85.5%。但脫鹽率於此點開始，上升幅度較無明顯變化、淡水槽導電度下降方面也呈現小幅度降低。於最終操作時間 720 分鐘時，淡水槽脫鹽率達到 48.4%、圖 5 所示，鉻的濃度可從 276 mg/L 降低至 29 mg/L。換算後，去除率可達 89.4%。

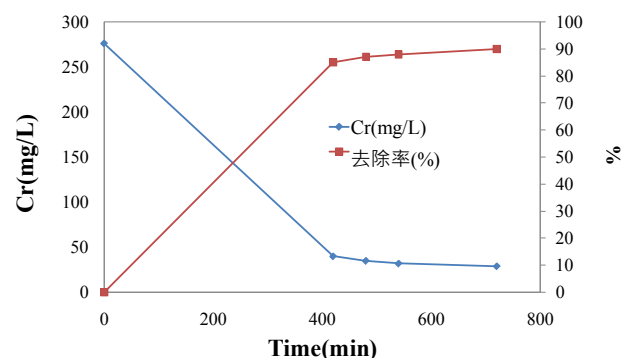


圖 5 固定電壓 20V 之 Cr 去除率

四、結論

1. HPCD 和 CMCD 在污染場址的整治和復育上，具有相當高的可行性與應用價值。
2. HPCD 對吸附於土壤中之含氯有機溶劑的脫附效果優於 CMCD；但 CMCD 對土壤中鉻

離子的脫附效果優於 HPCD。

3. 未來在選用 HPCD 或界面活性劑作為含氯有機溶劑的脫附劑時，土壤中有機質含量的多寡，將是一個重要的決定因子。
4. 電透析技術可有效處理含鉻離子的廢水。

五、參考文獻

- [1]. Zeng, Q.R., Tang, H.X., Liao, B.H., Zhong, T. and Tang, C., 2006, "Solubilization and desorption of methyl-parathion from porous media : A comparison of hydroxypropyl- β -cyclodextrin and two nonionic surfactants," Water Research, Vol.40, pp.1351-1358.
- [2]. Bardi, L., Mattei, A., Steffan S. and Marzona, M., 2000, "Hydrocarbon degradation by a soil microbial population with β -cyclodextrin as surfactant to enhance bioavailability , "Enzyme and Microbial, Vol. 27, pp. 709-713.
- [3]. Borden, R.C. and Kao, C.M., 1992, "Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum-contaminated aquifers," Water Environment Research, pp.28-36.
- [4]. Boving, T.B. and Brusseau, M.L., 2000, "Solubilization and removal of residual trichloroethene from porous media : comparison of several solubilization agents, "Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 42, pp. 51-67.
- [5]. Brusseau, M.L., Wang, X. and Hu, Q., 1994, "Enhanced Transport of Low-Polarity Organic Compounds through Soil by Cyclodextrin," Environmental Science and Technology, Vol. 28, No.5, pp.952-956.
- [6]. Kuo, T., Liang, K., Han, Y., and Fan, K., 2004, Pilot studies for in-situ aerobic cometabolism of trichloroethylene using toluene-vapor as the primary substrate. Water Research, Vol. 38, No. 19, pp. 4125-4134.
- [7]. Wang, J.M., Marlowe, E.M., Miller, M.R.M. and Brusseau, M.L., 1998, "Cyclodextrin-Enhanced Biodegradation of Phenanthrene" Environmental Science & Technology, Vol.32 , pp.1907-1912.
- [8]. 李冠勳，2010，「三氯乙烯污染場址之微生物整治與監測」，國立中山大學，碩士論文，高雄。
- [9]. 陳百合，1997，「不同土壤組成對界面活性劑吸附機制之研究」，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所，桃園。

同時處理底泥中持久性有機污染物及汞之整合性技術開發

Integrated Approach for Simultaneous Removal of POPs and Mercury from Contaminated Sediment

國立中央大學環境工程研究所 張木彬

一、中文摘要

本計畫分別以受中石化安順場址污染之海水池底泥及河川底泥為探討對象。結果指出處理海水池底泥時若操作溫度 600°C 且停留時間在 46 分鐘，可確保處理後底泥中戴奧辛及汞濃度可低於我國「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg）。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則熱裂解模組操作溫度在 600°C 條件下停留時間必需達 62 分鐘。

排氣控制方面，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保持在 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；流動床式活性炭吸附塔質床更新率為 0.5 cm/day 時，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 1 cm/day 為最佳之活性炭置換率。經過高效袋式集塵器、驟冷塔、流動床式活性炭吸附塔及濕式洗滌塔處理後，排氣中各項污染物皆可低於我國最嚴格之排放標準（戴奧辛：0.1 ng-TEQ/Nm³；汞：50 µg/Nm³；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的。

關鍵詞：戴奧辛、汞、五氯酚、底泥、裂解、整治技術

Abstract

In this stage of the project, contaminated sediments collected from sea-water ponds or channels of An-shun site are remediated with self-developed continuous pyrolysis system (CPS). Regarding the sediment in sea-water ponds, PCDD/F and mercury in the sediment is efficiently removed

with the operating temperature of 600°C and the retention time of 46 min., and the concentrations are lower than the limits of sediment quality index (PCDD/Fs: 68.2 ng-TEQ/kg; mercury: 0.87 mg/kg). As for the sediment in the river, the operating parameters with 600°C and 62 min. are needed to meet the limits set for sediment because PCDD/F concentration in the sediment of river is two times of that in the sediment of sea-water pond.

Moreover, air pollution control devices (APCDs) including bag filter, quench tower, multi-layer adsorption system and Wet Scrubber are tested simultaneously. Bag filter can effectively remove particulate matter (PM) and keep the PM concentration lower than 3 mg/Nm³ at bag filter outlet. Furthermore, removal efficiencies of PCDD/Fs and mercury achieved with the quench tower increase with decreasing operating temperature and multi-layer adsorption system (MAS) highly efficient to ensure that emission concentrations of PCDD/Fs and mercury are lower than the emission standards with AC replacing rate of 1 cm/day. However, SO₂ is significantly found in the exhaust of CPS with the remediation of sediment. Wet Scrubber with NaOH as absorbent can efficiently remove more than 90% SO₂ in the exhaust of the MAS.

For continuous operation of MAS, a system for BACs' regeneration is built with moving bed system. At oxygen-free condition (N₂ as carrier gas), increasing retention time is beneficial 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 the quench tower and gaseous mercury can be efficiently recovered. Finally, the CPS applied in this study is demonstrated to efficiently remove PCDD/Fs, PCP and mercury from contaminated soil and APCDs applied can also effectively reduce the pollutant emission to meet the Standards. Furthermore, secondary pollutants including waste BACs 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, Sediment, Pyrolysis, Recovery

二、緣由與目的

本計畫針對受中石化安順場址污染之底泥為探討對象，進一步驗證自主研發之連續熱裂解模組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，研究成果對於國內受污染土壤/底泥整治工作將有顯著的貢獻。本計畫目的與範疇包括：

1. 本計畫採用的底泥分為兩類，分別為海水底泥及河川底泥，分述如下。

(1) 管制區內海水貯水池底泥：目前中石化安順場進行海水貯水池高污染底泥整治。由於海水底泥含有較高的氯鹽，熱處理過程中必須避免戴奧辛在後段廢氣中的生成。

(2) 竹筏港溪水域底泥：為早期舊台碱安順廠排放之廢水及廢污泥所致，由於河川底泥中含有高濃度的有機質及硫化物，在熱處理過程中應注意焦油及硫氧化物產生。

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底泥中各項污染物之去除特性。

3. 驟冷塔模組試驗方面，中石化安順場址受污染底泥含有高濃度的汞，為能有效捕集熱解系統尾氣出口的氣相汞，本系統採用驟冷塔，透過冷凝機制，收集煙氣中的水份及氣相汞。

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質床置換率。

5. 濕式洗滌塔模組方面，一般底泥中含有較高濃度的硫化物，本計畫採用濕式洗滌塔設備，探討不同吸收劑及操作條件下對廢氣中硫氧化物(SO_x)及氯化氫(HCl)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底泥整治技術、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、流動床式活性炭吸附/熱解/再生系統及濕式洗滌塔，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。

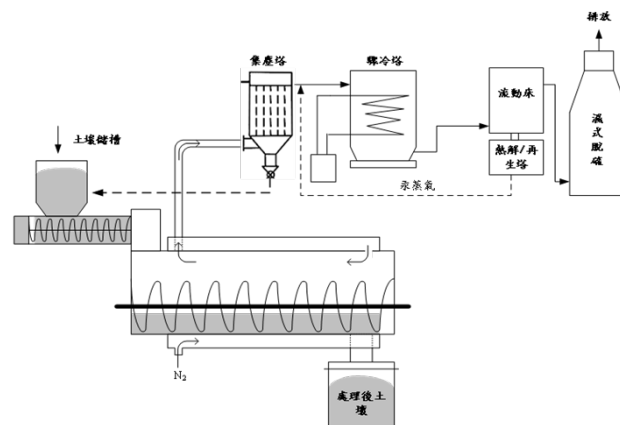


圖1 連續熱裂解模組系統流程示意圖

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 A808.75B 排放管道中戴奧辛及呋喃檢驗方法。
3. NIEA A302.73C 排放管道中重金屬檢測方法
4. NIEA M801.13B 戴奧辛及呋喃檢測方法—同位素標幟稀釋氣相層析/高解析質譜法。本研究群採用德國 Thermo DFS HRMS。
5. NIEA M317.03B 土壤、底泥及廢棄物中總汞檢測方法—冷蒸氣原子吸收光譜法
6. 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

4-1 熱裂解模組效能測試

(一) 海水池底泥之熱裂解模組效能測試

海水池底泥中的戴奧辛濃度為 8,723 ng-TEQ/kg，進料速率為 2 kg/hr，連續熱裂解模組排氣出口的 O₂ 濃度小於 3%。連續熱裂解模組操作溫度在 550、600 及 650°C 的操作條件下，圖2顯示戴奧辛、五氯酚及總汞去除效率隨熱裂解模組操作溫度及停留時間的提升而呈現上升趨勢，除了 550°C 溫度條件外，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別可達 95% 及 98% 以上，而總汞的去除效率亦達 98% 以上，總汞回收率落於 67~102% 之間。底泥停留時間為 46 min 及 62 min 時，旋轉窯溫度必須分別操作在 600°C 及 550°C 條件下，處理後的底泥濃度方可低於「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg）。

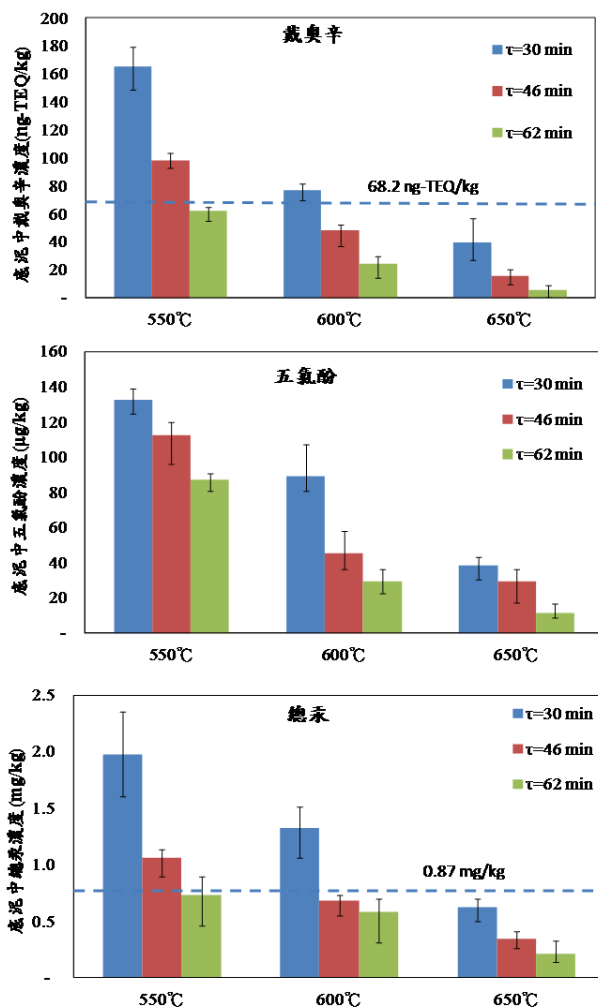


圖 2 熱裂解模組在不同溫度及停留時間條件下海水池底泥中各項污染物之殘餘濃度

(二)河川底泥之熱裂解模組效能測試

河川底泥中的戴奧辛濃度為 15,345 ng-TEQ/kg，進料速率為 2 kg/hr，連續熱裂解模組排氣出口的 O₂ 濃度小於 3%。圖 3 顯示底泥中戴奧辛去除效率隨著底泥在熱裂解模組操作溫度及停留時間的增加而上升，戴奧辛與五氯酚的破壞效率分別可達 96%及 98%以上，而總汞的去除效率亦達 98%以上，總汞回收率落於 82~98%之間。由於河川底泥之戴奧辛濃度約為海水池底泥的兩倍，處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作溫度在 600°C 條件下停留時間必需達 62 min。

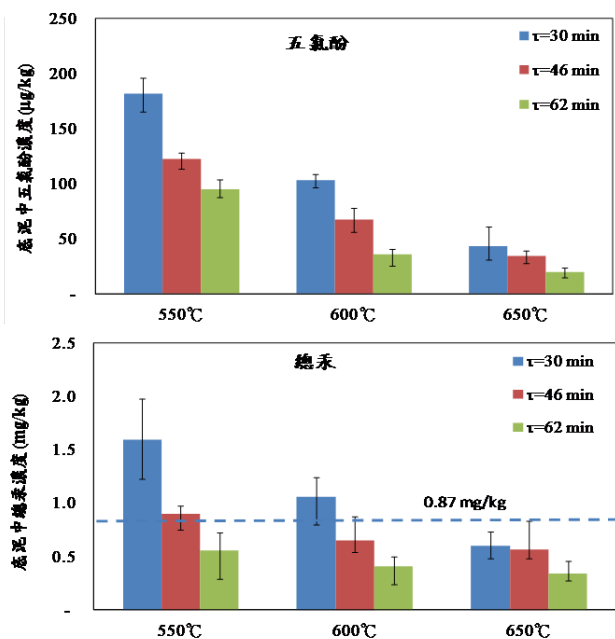
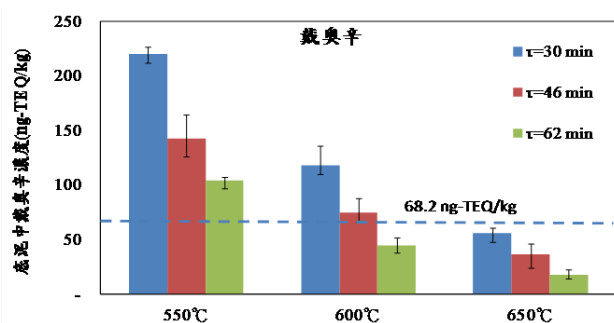


圖 3 熱裂解模組在不同溫度及停留時間條件下河川底泥中各項污染物之殘餘濃度

(三)熱裂解模組出口排氣污染物之氣固相分布

本計畫採用的螺旋推桿式的旋轉窯熱裂解處理系統，系統抽引流量小，底泥/土壤在旋轉窯處理過程中可減少粉塵的產生，旋轉窯排氣出口粒狀物濃度僅介於 14.2~22.5 mg/Nm³ 之間。海水池底泥及河川底泥之旋轉窯出口排氣中固相戴奧辛佔總毒性濃度約 75~77%，固相中五氯酚則佔約 66~69%，而 4~5 氯戴奧辛蒸汽壓較高容易脫附於顆粒表面，導致固相戴奧辛中以 6~8 氯數戴奧辛為主要物種。本系統採用的袋濾式集塵器操作溫度為 150°C，粒狀物去除效率可達 99.5%以上，集塵器出口的粒狀物均小於 3 mg/Nm³，能有效將粒狀物及固相戴奧辛與五氯酚加以捕集。排氣中汞的分布方面，由於汞的蒸汽壓較高，在一大氣壓下的沸點為 356°C，連續熱裂解模組操作溫度在 550、600 及 650°C 的操作條件下，袋濾式集塵器出口仍有 93~94%的汞以氣態型式存在。

(四)熱裂解反應後戴奧辛物種分布趨勢

圖 4 顯示經熱裂解處理後殘餘戴奧辛物種相較於原底泥而言，7 氯及 8 氯數戴奧辛物種所佔 I-TEQ 比率明顯降低，反之於 4~6 氯數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 分鐘之後高氯數戴奧辛下降，而低氯數戴奧辛卻明顯增加，即使在 120°C、20 小時的條件下，仍可破壞 93%的 OCDD。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。由此證明反應過程中確實有脫氯反應的進行。

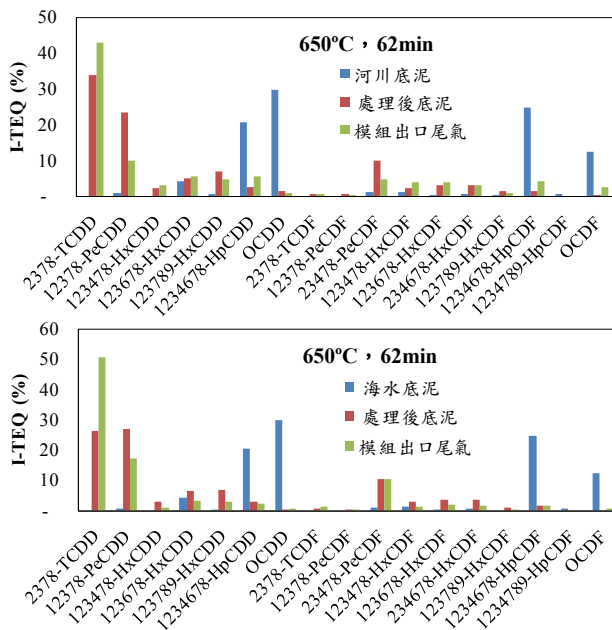


圖 4 海水池及河川底泥經熱裂解處理後戴奧辛物種分布趨勢

4-2 驟冷塔效能試驗

驟冷塔入口端溫度介於 82~85°C，廢氣在驟冷塔的停留時間約 10 秒，冷凝溫度分別控制在 0°C、-5°C 及 -8°C 時，出口端溫度分別為 5~3°C、3~1°C 及 0.3~0.2°C 之間。圖 5 顯示冷凝溫度愈低對戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率則隨之增加。海水池底泥的總汞濃度高達 112.4 mg/kg，元素汞在常溫常壓下即是液態金屬且內聚力強、比重大，在相對較低的冷凝溫度下，氣流中的元素汞易在驟冷塔中冷凝並凝聚形成汞珠，進而因重力累積於驟冷塔冷凝液中，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 76~94% 之間。然而，河川底泥的總汞濃度僅 56.3 mg/kg，含汞廢氣在驟冷塔內均未達飽和狀態（冷凝液中無汞珠的形成），導致元素態汞的捕集效率僅介於 41~58% 之間。

圖 5 顯示驟冷塔對於河川底泥中的戴奧辛、五氯酚及焦油具有較高的去除效率，主要是河川底泥含有較高的有機質（形成焦油）、戴奧辛及五氯酚所致，冷凝方式對於高濃度污染物具有較佳的去除效率。此外，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呈現較高的相關性。五氯酚的蒸汽壓明顯高於戴奧辛，導致驟冷塔對戴奧辛的去除效率明顯高於五氯酚。驟冷塔對戴奧辛各物種的去除效率方面，驟冷塔對高氯數戴奧辛物種（6 氯至 8 氯 PCDD/Fs）的去除效率明顯高於低氯數戴奧辛物種（4 氯及 5 氯 PCDD/Fs），戴奧辛的蒸汽壓隨者物種所含氯數增加而減少。因此，高氯數戴

奧辛物種（6~8 氯）更容易在驟冷塔中被捕集。

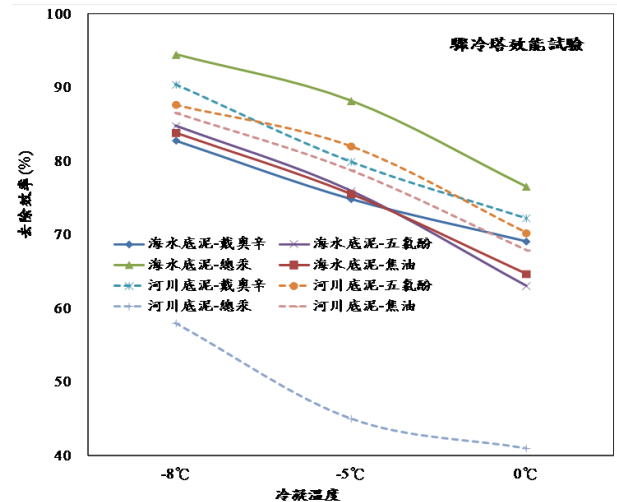


圖 5 驟冷塔對各項污染物之去除效率

4-3 流動床式活性碳吸附塔效能試驗

廢氣通過集塵器及驟冷塔後進入活性碳吸附塔，活性碳吸附塔空間流速設定為 3,918 hr⁻¹，採用球狀活性碳（BAC），表 1 顯示海水池底泥及河川底泥實驗組在質床更新速率分為 0.5、1 及 2 cm/day 條件下，熱裂解模組出口尾氣中戴奧辛及總汞濃度皆可控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 μg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。活性碳床各層對 3 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及汞。戴奧辛溶點/沸點較高，最易被活性碳吸附。廢氣中汞金屬主要以元素態汞形態存在，但因元素汞的蒸汽壓較高，且汞的分子大小約為 4.5 Å，當廢氣中含有焦油時，易阻塞活性碳表面，使元素汞無法進入較小的孔隙區域，進而導致活性碳床對總汞的去除效率降低。

4-4 濕式洗滌塔效能試驗

表 2 顯示當液氣比愈大對廢氣中 SO₂ 及 HCl 的去除效率隨之增加。高液氣比可提供較佳之液氣混合及接觸面積，使得 SO₂ 及 HCl 較易被吸收液吸收，亦即提高了質量傳送之反應效果，故增加液氣比可有效提高去除效率。濕式洗滌塔採用 NaOH 吸收液對於氣流中 SO₂ 及 HCl 均可達到 85% 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；HCl < 80 ppm）。

表 1 流動床式活性碳吸附塔效能試驗

質床更新率	污染物	去除效率(%)	
		海水池底泥	河川底泥
0.5 cm/day	戴奧辛	98.21	99.61
	五氯酚	96.68	95.57
	總汞	93.18	94.17
1 cm/day	戴奧辛	>99.9	>99.9
	五氯酚	99.72	99.84
	總汞	99.11	99.58
2 cm/day	戴奧辛	>99.9	>99.9
	五氯酚	>99.9	>99.9
	總汞	99.57	99.57

表 2 濕式洗滌塔對 SO₂ 及 HCl 之去除效率

L/G ratio	去除效率(%)			
	海水池底泥		河川底泥	
	SO ₂	HCl	SO ₂	HCl
15	84.5	93.4	90.0	91.6
20	93.2	95.7	93.9	93.5
25	96.1	96.4	96.5	95.3

4-5 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 N₂ 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，再將活性碳返送吸附塔循環使用。圖 6 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，在 450°C、3 小時條件下，破壞效率明顯高於 400°C、5 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。此結果與國外相關文獻呈現相同趨勢(Taniguchi et al., 1996; Ishida et al., 1998; Misaka et al., 2006)。再生前之活性碳汞濃度高達 2,046 mg/kg，各參數條件對吸附於活性碳之總汞均可達到 99% 以上的去除效率，由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

4-6 含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗

本計畫藉由鈦觸媒加氫脫氯技術進行含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗。加氫脫氯處理過程中冷凝液持續通入氫氣，實驗操作條件為廢水 50 mL (批次處理)，5% Pd/Al₂O₃ 添加量為 300 mg，攪拌速度為 250 rpm、溫度(T)= 26~29°C，反應時間共 9 小時。圖 7 顯示 3、5、7 及 9 小時後，戴奧辛的破壞效率分別高達 92.8、97.6、99.3 及 99.8%。

五氯酚的破壞效率則分別為 95.8、97.8、99.7 及 99.9%，破壞效率隨處理時間增加呈顯著的上升趨勢，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。經 9 小時處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.13 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度<0.03 pg-TEQ/g，證明鈦觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。

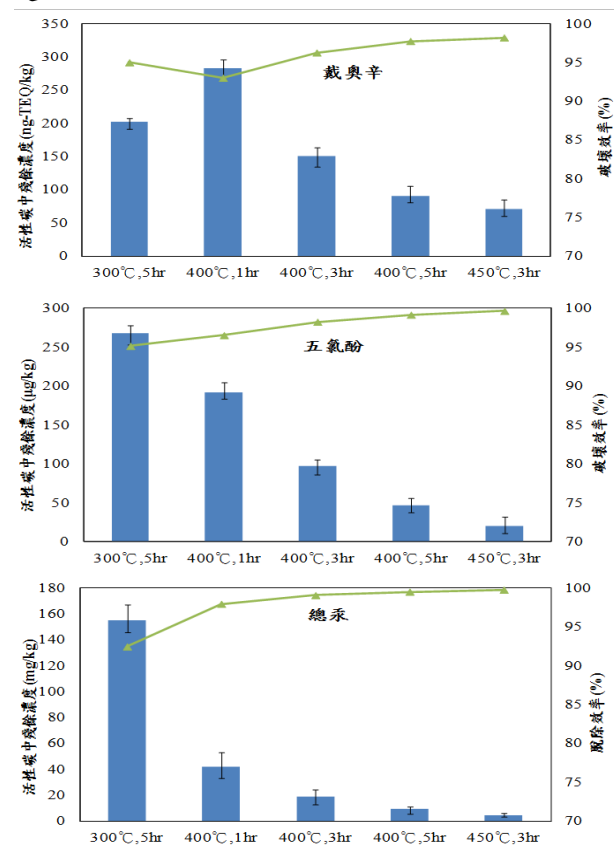


圖 6 活性碳再生系統之操作條件對污染物之去除效率

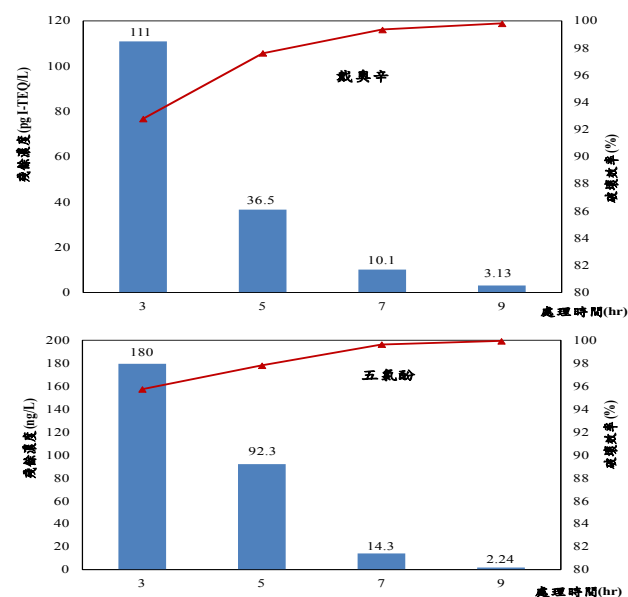


圖 7 鈦觸媒加氫脫氯程序對各項污染物之破壞效率

五、結論

1. 連續熱裂解模組處理海水及河川底泥效能試驗方面，土壤中戴奧辛去除效率隨著土壤在熱裂解模組停留時間及操作溫度的增加而上升，戴奧辛的破壞效率可達 95% 以上，五氯酚的破壞效率均可達 98% 以上，而總汞的脫除效率可達 98% 以上。
2. 就我國戴奧辛及汞之「底泥品質指標」之上限值（戴奧辛：68.2 ng-TEQ/kg；汞：0.87 mg/kg）而言，在海水池底泥停留時間為 46 min 條件下，旋轉窯操作溫度必須控制在 600°C 以上，方能低於底泥品質指標之上限值。處理後的河川底泥戴奧辛濃度若要低於「底泥品質指標」之上限值，則操作溫度在 600°C 之條件下停留時間必需達 62 分鐘。
3. 熱裂解反應後殘餘戴奧辛物種相較於原底泥而言，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，證實系統之脫氯反應明顯。
4. 驟冷塔操作效能試驗方面：結果顯示隨冷凝溫度降低，戴奧辛、五氯酚、焦油及總汞的去除效率則隨之增加。海水池底泥的總汞濃度高達 112.4 mg/kg，對於煙氣中元素態汞的捕集效率介於 76~94% 之間。河川底泥的總汞濃度僅 56.3 mg/kg，含汞廢氣在驟冷塔內均未達飽和狀態（冷凝液中無汞珠的形成），導致元素態汞的捕集效率較低，介於 41~58% 之間。
5. 流動床式活性炭吸附塔效能試驗方面：活性炭吸附塔空間流速設定為 3,918 hr⁻¹，本測試結果顯示在質床更新速率分為 0.5、1 及 2 cm/day 條件下，海水池底泥及河川底泥實驗組之戴奧辛及總汞濃度皆控制在 0.1 ng-TEQ/Nm³ 及 50 μg/Nm³ 以下，符合國內最嚴格的法規管制標準。活性炭床各層對 3 種污染物的去除效率由高到低依序為戴奧辛、五氯酚及總汞，熔點/沸點愈高，凝結愈為容易，吸附勢能也越大。
6. 濕式洗滌塔效能試驗方面：高液氣比可提供較佳之液氣混合及接觸面積，使得 SO₂ 及 HCl 較易被吸收液吸收，亦即提高了質量傳送之反應效果，故提高液氣比可以提高去除效率。濕式洗滌塔採用 NaOH 吸收液對於氣流中 SO₂ 及 HCl 均可達到 85% 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；HCl <80 ppm）。
7. 活性炭再生系統處理效率方面：在無氧條件下隨反應時間增加，對戴奧辛及五氯酚的破壞效率愈高，在 450°C、3 小時條件下，破壞效率明顯高於 400°C、5 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。由於再生系統出口端含有高濃度的汞蒸氣，可

將廢氣導回驟冷塔之入口端，藉由汞珠的回收將其去除，整個熱裂解系統中並無汞廢棄物或汞污泥的產生，更能達到污染減量之目的。

8. 含高濃度戴奧辛廢水之減量評估試驗：本計畫採用 5% Pd/Al₂O₃ 進行加氫脫氯處理程序，結果顯示 3、5、7 及 9 小時後，戴奧辛的破壞效率分別高達 92.8、97.6、99.3 及 99.8%。五氯酚的破壞效率則分別為 95.8、97.8、99.7 及 99.9%，破壞效率隨處理時間增加有顯著的上升，Pd/Al₂O₃ 對於五氯酚之破壞效率明顯高於戴奧辛。經 9 小時處理後冷凝液中戴奧辛可降至 3.13 pg-TEQ/L，符合法規管制標準。處理後 Pd/Al₂O₃ 上的殘餘戴奧辛濃度為 <0.03 pg-TEQ/g，證明鈀觸媒加氫脫氯技術確實可應用於含高濃度戴奧辛廢水處理。

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]. 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).
- [4]. 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).
- [5]. Taniguchi, S., Hoami, M., Murakami, A., Iimura, S., Usukura, K. and Ozawa, S., "Chemical decomposition of toxic organic chlorine compounds", *Chemosphere*, Vol. 32, pp. 199-202 (1996).

現地底泥整治技術研發－ 磁性活性碳吸附移除、電磁感熱玻璃化與粒徑分離技術研究

Technology development of in situ remediation of sediments – magnetic activated carbon, vitrification by induction heating, sediment particle size fractionation

國立中興大學環境工程學系 張書奇

一、中文摘要

台灣地區之底泥污染情況相當嚴重，多項有機污染物與重金屬污染濃度在全世界之監測濃度均名列前茅。針對污染物分布之差異性，本計畫將針對底泥中之重金屬與有機污染物進行磁性活性碳吸附與回收、針對局部高污染成分底泥進行現地玻璃化、針對容易懸浮之微小顆粒底泥則以改良式凝膠過濾法進行去除。現行活性碳添加法因活性碳本身具有漂浮性而可輕易遷移到較低污染或是無污染之底泥區域而釋放出污染物導致污染範圍擴大，故研發磁性活性碳複合材 (magnetic activated carbon composite) 於完成污染物吸附平衡後立即回收；局部高污染區塊之現地玻璃化 (in situ vitrification) 技術係針對表層底泥污染物安定化提出一快速現地電磁感應加熱底泥玻璃化技術研發；浚渫法 (dredging) 往往將具高污染濃度之微小底泥顆粒再懸浮於水中導致完工後表層底泥仍有高濃度污染，本計畫利用改良式凝膠過濾法針對現地底泥表面之微小顆粒進行現地分選技術研發 (in situ fractionation)。磁性活性碳經證實對砷及汞重金屬具有良好吸附效果且具擬二階反應動力學特性，同時此法也證實可快速去除多氯聯苯污染，針對模擬底泥中之多氯聯苯，可在 4 小時內去除 80% 以上。經電磁感應加熱玻璃化之重金屬可固定 97.0-100.0% 之重金屬、改良之凝膠已可初步分離粒徑不同之底泥顆粒。

關鍵詞：底泥整治、磁性活性碳、玻璃化、電磁感應加熱、凝膠過濾

Keywords: Sediment remediation; Magnetic activated carbon; Vitrification; Induction heating; Heavy metals; Gel filtration.

二、緣由與目的

河川底泥在地球生態系中扮演重要功能，如促進河川自淨功能、提供浮游生物與底棲生物棲地、作為魚類覓食與繁衍場所以及涉水禽類覓食地等。一旦遭受持久性有機污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 與重金屬之污染，污染

物將可循食物鏈進入動植物體及人體內，造成生態系損害與人體健康危害。

台灣地區之底泥污染情況相當嚴重，多項有機污染物與重金屬污染濃度在全世界之監測濃度均名列前茅。為有效解決底泥污染問題，本研究有三大主軸，即(1)改善目前活性碳添加整治底泥污染之缺失、(2)針對底泥局部高污染區塊進行快速現地玻璃化之可行性研究以及(3)因應浚渫法造成高污染程度細顆粒底泥再懸浮難以去除之困境，進行現地改良式凝膠過濾去除之技術研發。

底泥中添加活性碳之整治方式乃是在底泥表面平鋪一層活性碳，低棲生物在運動與吞食過程中不斷攪拌底泥而將活性碳與底泥混合達到污染物吸附平衡，其成功之前提在於活性碳之遷移量是可以忽略的 (較適用於靜止之河水、港灣、小型湖泊或埤塘)，但在河川流速較快且底泥遷移量較大之河川則可行性相對降低，甚至可造成二次污染；因此如何有效混合迅速達到吸附平衡並立即回收應屬較適合台灣污染河川底泥整治方式，故提出以磁性活性碳進行疏水性污染物回收去除之技術研發。

目前底泥現地固化技術侷限於使用化學藥劑或是以水泥與污染底泥直接混合固化之方式，其成敗往往受限於現地攪拌是否均勻以及固化步驟之工程控制能力，但目前國際間因此種工程方式對於環境衝擊較大，漸漸朝向於現地添加化學藥劑 (in situ chemical remediation) 與現地生物處理 (in situ bioremediation) 方式發展；本計畫應用具有高效率之電磁感應加熱 (induction heating) 方法進行水下底泥直接加熱玻璃固化。

浚渫法為目前底泥整治中大量使用之方法，但是約有 50% 之專案執行結果是無結論或是無效的 (inconclusive)，主要原因是因為浚渫法之機械性施作過程造成大量底泥細顆粒揚起，高污染濃度之細顆粒底泥懸浮於水中，等到浚渫工程擾動情況降低時再緩緩沉降於上層底泥。因此造成完工後之長期監測屢有超標之情形發生，此時如果再次進行浚渫，其效果將相當有限。本研究針對此工程難題提出以自行改良大型凝膠進行現地

凝膠過濾以去除上層細顆粒，預期可有效去除此一薄層之高污染濃度之細顆粒底泥。

三、材料與方法

本研究之方法分為底泥採樣、實驗室分析方法、磁性活性碳製作、玻璃化方法、改良式凝膠製作與過濾，茲簡述如下。

(一). 底泥採樣：依據行政院環境保護署底泥採樣方法 (NIEA S104.30C) 進行底泥表面下 0-15 公分之採樣，此研究所使用底泥均為表層底泥。

(二). 實驗室分析方法：多氯聯苯 (PCBs) 檢測方法：分為萃取、淨化與上機分析。使用加壓快速萃取裝置 (SpeedExtractor E-916, BÜCHI Labortechnik AG, Switzerland)，萃取步驟如下：先行組裝不銹鋼萃取槽，裝入下部濾紙及 5.0 mL 之 230 mesh 矽膠粉末，填入無水硫酸鈉及 5.0 g 乾燥底泥之混合物。加入擬似標準品後再放入上部濾紙進行萃取 (條件詳見期末報告)。淨化步驟依據環檢所之硫酸/高錳酸鉀淨化法 (NIEA M187.00C) 進行。為避免硫化物對電子捕捉偵測器 (ECD) 干擾，以公告之去硫淨化法 (NIEA M186.01C) 處理已酸洗之萃取液。將酸洗後的上層液加入 2.0 g 200 mesh 活化銅粉，搖晃均勻並靜置，再取其液相至中性矽膠淨化管柱。使用矽膠淨化法 (NIEA M183.01C) 處理萃取液，取 3.0 g 活化中性矽膠填入管柱中，再加入少量無水硫酸鈉。以 10.0 mL 正己烷預洗淨化管柱，再移入已去硫萃取液，加入 80.0 mL 正己烷沖提並收集出流液，再加入 50 mL 正己烷沖提。收集所有出流液以減壓濃縮機濃縮定容為 1.0 mL。儀器分析條件如下：使用儀器為氣相層析儀 (Agilent 7890 GC-ECD)，管柱為 DB-5 (長 15 m，口徑 0.25 mm，膜厚 0.10 μ m)，流量為 4 psi。注射口溫度為 250 $^{\circ}$ C，不分流；偵測器 (ECD) 溫度則為 300 $^{\circ}$ C。烘箱初溫為 150 $^{\circ}$ C 維持 1.0 min，以 2.5 $^{\circ}$ C/min 升溫至 280 $^{\circ}$ C，並維持 2.0 min。重金屬依據行政院環境保護署公告之「廢棄物及底泥中金屬檢測方法—酸消化法」(NIEA M353.01C)，簡述如下。將水樣送入 ICP-OES 前，須先消化。消化處理是先吸取 1.0-2.0 g 之底泥樣品，陰乾後進行研磨，研磨後之顆粒應完全通過 100 號篩；消化處理是將固定量乾燥樣品 0.5 g 乾底泥放入乾淨的石墨消化瓶中，再加入 2.0 ml 之 1:1 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) 的硝酸水及 5.0 ml 之 1:1 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$) 鹽酸水，並蓋上蒸氣回收蓋於 95 $^{\circ}$ C 下消化 30 分鐘，取出冷卻 20 分鐘後加入 2.0 ml 之 H_2O_2 (30%) 反應 10 分鐘，

再放入石墨消化爐中，持續消化 30 分鐘，並依據樣品消化情況再重複添加 H_2O_2 (30%) 之步驟，以確保有機物能被 H_2O_2 初步氧化、去除。在消化完成後，取出密閉的消化瓶並以去離子水稀釋清洗消化瓶，最後將消化液以去離子水定量至 50.0 ml。而淋溶後水樣分析的部分，則是取 2.0 ml 水樣加入 1.0 ml 之 1:1 ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) 的硝酸水及 1.0 ml 之 1:1 ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$) 鹽酸水，於 95 $^{\circ}$ C 下消化 2.5 小時，待降溫後以去離子水定容至 50.0 ml，即完成底泥、水樣之消化前處理步驟。再以感應耦合電漿原子發射光譜 (Optima 8000, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, U.S.A) 進行 8 種重金屬之量測，分析方法依照環檢所標準方法之 NIEA W31152C 「水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿原子發射光譜法」進行分析。

(三). 磁性活性碳製作：以 50 mg 之奈米氧化鐵 (magnetite nanoparticle, MNP) 置入 50 ml 之 10% 之 aminopropyltri-ethoxysilane (APTES, #A3648, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, USA) 之無水甲苯中充分混合後，在 45 $^{\circ}$ C 下加溫 10 小時，再以無水甲苯、無水甲苯與甲醇混合液、甲醇、去離子水依次洗淨，即可在表面形成帶有胺基之 MNP，在與活性碳進行反應前，須以 glutaraldehyde 進行活化之後再進行反應，即可與原本表面即帶有羧酸官能基之活性碳形成醯胺鍵，經洗淨後至於厭氧槽中遮光待用。製備完成之磁性活性碳將以穿透式電子顯微鏡 (Transmission electronic microscope, TEM) 進行顆粒大小量測，並且以 X 光繞射儀 (X-ray diffractometer) 進行表面 MNP 晶型鑑定等。

(四). 玻璃化方法：：電磁感應加熱裝置將以目前在實驗室中已經測試成功之電路繼續進行，主要即是以市面上已經普遍使用之高頻電磁感應機進行玻璃化測試。將洗淨之石英砂 (添加 14.2% 蘇打、10.0% 生石灰、2.5% 氧化鎂及 0.6% 氧化鋁) 所需之玻璃化所需時間測試，先行了解現行電路在 1.0 分鐘內完成玻璃化之可行性及應該掌握之重要參數，並將各項添加成分加減 50% 進行玻璃化敏感度分析。此部分之結果測試將以簡易之消化與 ICP-OES 檢測進行效果評定。

(五). 改良式凝膠製作與過濾：聚乙烯醇凝膠在未經過任何改質與修飾前即先進行特徵鑑定、模擬底泥分選之測試以建立基線數據，可供以後改良後凝膠之效率之比較。特徵鑑定將進行掃描式電子顯微鏡與表面元素測定 (SEM-EDS)，比表面積與界達電位測定。

四、結果與討論

4-1 磁性活性碳合成及測試結果

本計畫所合成之奈米氧化鐵顆粒平均直徑約 9.2 ± 1.5 nm (平均值 $\pm$ 標準差)。依文獻顯示，磁鐵礦 (magnetite) 結晶之奈米顆粒粒徑在約 16 nm 以下具有超順磁性 (superparamagnetism)¹，可見本研究所合成之磁鐵礦 (magnetite) 結晶奈米顆粒具有超順磁性，亦即在常溫下因熱擾動影響而無明顯磁矩 (如同無磁性物質一般)，但在磁場感應下可立即磁化，且磁化速率遠大於一般順磁性 (paramagnetic) 物質。在本研究之工程應用上，在一般室溫下，將不致因固有磁矩而將所有活性碳均吸疊在一起，可提供活性碳與底泥中污染物較佳之接觸機率，但在吸附完成後可因外加磁場而迅速磁化而互相吸引並且提高回收效率。磁鐵礦 (magnetite) 結晶奈米顆粒與活性碳結合後進行 SEM 觀察照相

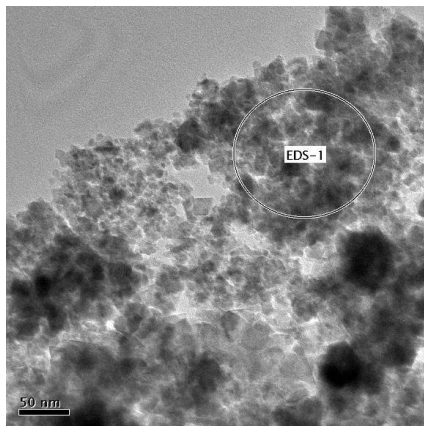


圖 1 掃描式顯微鏡下之磁性活性碳之影像

如圖 2 所示，其中有一圓圈範圍為選取進行能量逸散譜儀 (energy dissipation spectrometry, EDS)，其結果如圖 14 所示，由此結果可見，依照文獻進行之磁鐵礦 (magnetite) 結晶奈米顆粒與活性碳結合已經完成結合。

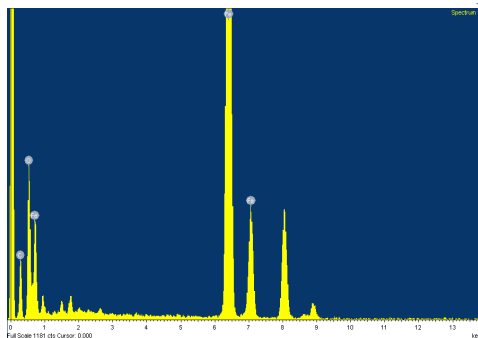


圖 2 磁性活性碳進行 EDS 元素測定之結果

4-2 磁性活性碳吸附實驗

以磁性活性碳進行 8 種重金屬在三種不同濃

度下之吸附實驗之結果。如圖 3 所示 (因篇幅有限，僅呈現 0.1 mg/L)。其中 MAC 汞與砷具有較佳之吸附效果，且符合擬二階吸附動力方程式，部分濃度試驗其 R^2 可達 0.999 以上，見圖 4。

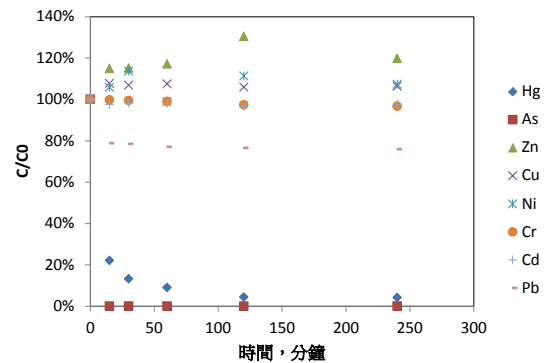
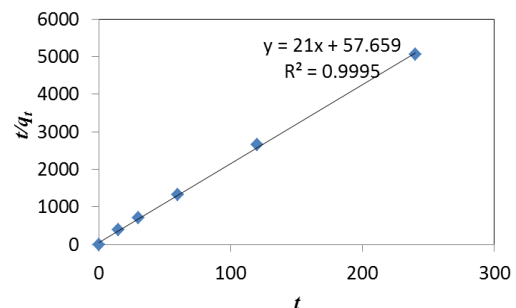


圖 3 磁性活性碳對 0.1 mg/L 之重金屬吸附效果

(a)



(b)

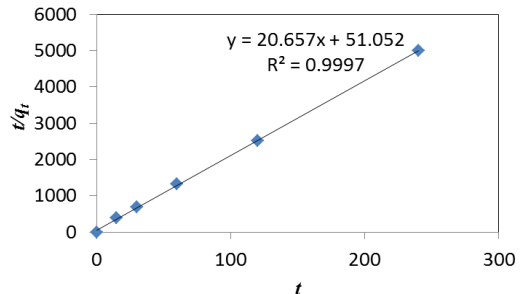


圖 4 砷與汞之擬二階動力方程式模擬圖，(a)為 0.1 mg/L 之砷，(b)為 0.1 mg/L 汞

4-3 磁性活性碳之回收及去除效率

因此選定初始濃度 5.0 mg/kg 並分別於 0、1、2、4、8 及 12 小時進行犧牲式樣品取樣。磁性活性碳用量為 1.0 g/L、碳泥比取 1.0 %，(即磁性活性碳用量：模擬底泥)。實驗結果如圖 5 所示，此圖為磁性活性碳對於 Aroclor 1254 之去除率。在第 1 至 2 小時去除率有明顯上升的趨勢，第 2 個小時其去除率達到最大值 81.9 %。在第 4 小時之去除率逐漸下降，推斷其可能原因為 MNP 暴露於溶氧環境下而氧化為 maghemite 或是 hematite 而磁性下降，導致稀土強磁鐵無法順利將其自底泥中分離出來，即使 Aroclor 1254 已經吸附於活性碳，卻因無法分離而與樣品一同進行萃取步驟與檢測分析，導致殘餘濃度有增加之趨勢，移除率

也就相對下降。整體來看，第 4 小時與前兩個小時時間點去除率並無明顯差異，建議如果使用此材料去除 Aroclor 1254，應選擇 1-4 小時以內即進行回收去除較為合適。

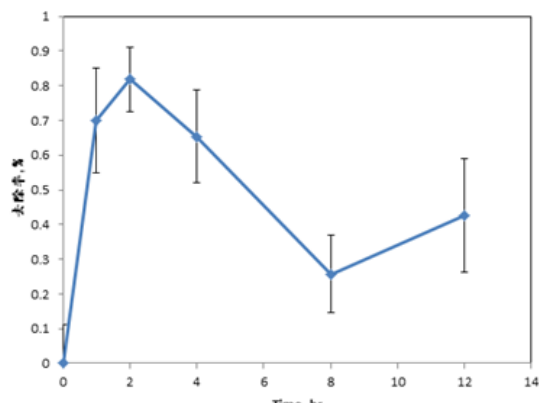


圖 5 磁性活性碳對 Aroclor 1254 之去除率

4-4 底泥玻璃化之高溫爐加熱測試

為有效進行底泥玻璃化測試，先在實驗室中進行高溫爐加熱之預先測試，分別加熱至 500°C 與 1,100°C 維持 1.0 小時，其結果僅有 1,100°C 上有形成固結物之可能，500°C 則仍有底泥顆粒無法與加入之玻璃化之粉末狀化學物質結合。圖 6 為在高溫 1,100°C 下底泥玻璃化之成品，由左至右分別為加入鐵砂底泥重量百分率 0%、1%、2%、5%、20% (底泥乾重做為總重) 之情形。

通後在線圈內會產生強磁場，此時可見已經混合在底泥樣品中之鐵砂均豎立起來，但在溫度超過



圖 6 在高溫 1100°C 下底泥玻璃化之成品

4-5 電磁感應加熱之玻璃化情況

電磁感應加熱主要是靠磁滯效應 (magnetic hysteresis) 與渦電流 (eddy current) 磁滯效應必須感應磁場內之物質具有明顯磁矩方可，一般氧化鐵之 Curie Temperature 約在 600-700°C 左右，所以當電流接 600-700°C 以上時，此現象即消失；在 Curie Temperature 以上，鐵磁性物質之磁滯現象將消失，必須靠感應渦電流繼續加熱 (以及部分石墨坩堝之電磁感應) 加熱，但由圖 7 可見，在 700°C 溫度爬升非常快，也顯示的確在加入鐵砂之情況下藉由磁滯效應 (magnetic hysteresis) 效應加熱之效率的確較高，若以對數模式進行模擬可得到 R^2 為 0.9903 之曲線方程式如下：

$$T = 360.27 \times \ln(t+1) + 7.1218 \text{-----} (1)$$

其中 T 為溫度， t 為時間。依此曲線方程式推估，達到 400°C 與 1,000°C 之時間分別需 1.76 與 12.72 秒，而加熱到 1,400°C 則需要 47.60 秒，可相差 3.7 與 27.1 倍。由於使用之電流與電壓均維持固定，若能夠在 1,000°C 以下即達成玻璃化，其電力成本將可降低相當多。進一步以電磁感應進行玻璃化後之底泥進行溶出試驗之重金屬檢測結果如表 1 所示，所有不同之鐵砂添加量下均可達到安定化之目的，安定化百分比介於 97.0% 至 100.0% 之間。

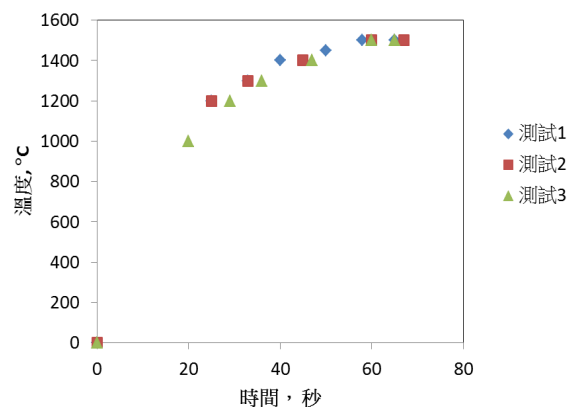


圖 7 加熱時間與溫度關係

表 1 經玻璃化之底泥毒性溶出實驗結果 (單位: mg/kg)

重金屬	鐵砂比例							平均	安定率	符合法規
	0%	5%	10%	20%	25%	33%	60%			
砷 (As)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	100.0%	是
鎘 (Cd)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	是
鉻 (Cr)	0.41	0.43	0.47	0.36	0.34	0.44	0.34	0.4	99.9%	是
銅 (Cu)	5.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.76	99.8%	是
汞 (Hg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NA	是
鎳 (Ni)	9.46	6.43	6.55	3.65	3.65	2.49	1.5	4.82	97.0%	是
鉛 (Pb)	1.80	1.98	2.01	2.00	2.12	1.96	1.98	1.98	98.1%	是
鋅 (Zn)	28.34	28.98	21.9	25.22	19.46	20.57	19.38	23.41	97.4%	是

註: NA 是因為鎘與汞在原始樣品中濃度即為 ND，無法計算安定率。

4-6 底泥真空乾燥與烘箱乾燥之差異

為證實本研究中先前假設在密閉空間內進行真空乾燥之結果可以達到與目前之烘箱乾燥類似之乾燥程度，特別進行真空乾燥與烘箱乾燥之比較。就本計畫中所採樣三處地點之底泥進行測試，其測試結果如圖 8 所示。誤差範圍以 95% 信心區間表示，僅有五空橋底泥之乾燥程度有顯著差異，但平均差值僅 3.6%。另為證實即使未完全乾燥之底泥也可以進行有效之玻璃化，本研究也針對 0%、20% 及 40% 含水率之底泥進行玻璃化試驗，試驗結果彙整如表 2 所示。其中鎳與鉛超過底泥品質標準，但此部分與原始底泥中之鉛濃度比較，可發現已經超出甚多，研判是因為此部分實驗是在摻配低溫玻璃砂之後所進行，因低溫玻璃砂中本來即含有相當高之鉛與鎳，故測定時可能受到高濃度樣品之污染影響。

4-7 空氣污染物收集測試

為確定此處理方法是否會造成排氣中含有部分有機污染物，鑒於 PCBs 多附著於粒狀物質，故進行玻璃化過程中空氣 PM1.0 之收集及 PCBs 檢測，採樣是利用如圖 9 所示之裝置。檢測之結果顯示，所有鐵氟龍濾紙上固體物經過加速溶劑萃取(accelerated solvent extraction)與管柱清理(clean-up)後以 GC-ECD 進行檢測，結果均為 ND。依據本實驗室 GC-ECD 之偵測極限以及底泥中之初始濃度，空氣污染物中多氯聯苯至少需小於原始濃度之 2% 以下，才會無法偵測，而固體物中也已經測不到濃度，故此結果顯示 PCB 去除率必須達到 96% 以上才可能無法檢測。文獻中也有以大型電漿加熱玻璃化裝置進行底泥玻璃化之前例，在測試溫度為 1250°C 至 1450°C 下，其中 PCB 之摧毀百分比可達 99.976%，該試驗也進行 121 種有機污染物，平均摧毀百分比為 99.9999%³。本實驗之最佳溫度為 1400°C -1450°C，故 PCB 之摧毀百分比估算應尚屬合理。

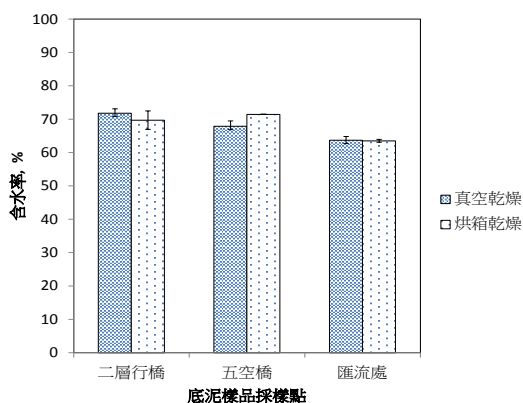


圖 8 不同乾燥方法之比較

表 2 不同含水率底泥經玻璃化毒性溶出實驗結果

重金屬	20%含水率	40%含水率	符合度
As	8.12±1.31	7.14±1.49	Y
Cd	0.78±0.08	0.53±0.09	Y
Cr	2.33±0.61	3.3±1.33	Y
Cu	2.89±0.82	0.57±0.04	Y
Hg	ND	ND	Y
Ni	28.35±4.03	19.44±7.49	N
Pb	909.75±605.64	139.88±52.01	N
Zn	48.08±10.5	43.21±6.92	Y



圖 9 玻璃化實驗採集空氣污染物裝置圖

4-8 相對低溫玻璃化毒性溶出試驗

以添加玻璃砂進行相對低溫之電磁感應加熱玻璃化可行性試驗，如前所述，若能在更低溫度下完成玻璃化，則可大幅降低成本。為達到此目的，則必須另外添加中溫玻璃砂進行玻璃化進行試驗，為求有效進行試驗，採用田口方法三因子三水準之 L9 直交表進行實驗設計，其因子搭配情況如表 3 所示。實驗結果如表 4 所示(Y 代表符合法規規範)。在 800-1,000°C 下，所有均通過法規之下限值，表示此方法在不同底泥與不同鐵砂添加量下均可達到有效之固定化。由實驗因子可知，添加中溫玻璃砂之比例可能以 1:4 較佳，溫度以 1,000°C 較佳，採樣點差異比較似乎以匯流處之底泥之殘餘濃度較容易偏高，鐵砂含量可能以 20% 較佳。此結果顯示，在 1,000°C 下進行底泥玻璃化是可行的。

表 3 在中溫玻璃砂添加之田口方法試驗條件

實驗組別	添加比例	溫度	採樣點	鐵砂含量 (%)
1	1:2	800	匯流處	0
2	1:2	900	五空橋	20
3	1:2	100	二層行橋	60
4	1:4	800	五空橋	60
5	1:4	900	二層行橋	0
6	1:4	100	匯流處	20
7	1:8	800	二層行橋	20
8	1:8	900	匯流處	60
9	1:8	100	五空橋	0

表 4 添加中溫玻璃砂下進行底泥玻璃化與法規下限
值比較結果

組別	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
1	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
2	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
3	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
4	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
5	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
6	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
7	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
8	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
9	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

4-9 底泥凝膠過濾測試

此部分僅模擬上方之底泥向下方透過凝膠之情況，底泥測試樣品是以模擬底泥進行測試。底泥注入後由於沉降速度大致遵行史托克定律，即沉降速度與顆粒直徑平方成正比，可以見到較大顆粒迅速穿透凝膠濾層沉澱至底部，部分小顆粒可能因注入時之向下流之速度較快而穿透濾床達下方收集之燒杯中並再次呈現懸浮狀態。因需要收集足夠之底部顆粒並進行乾燥方能呈現進行凝膠過濾前後之粒徑分布差異，故總共進行了 15 個批次之過濾，在 105-110°C 下乾燥約 24 小時，比較凝膠過濾前後之粒徑分不如圖 10 所示。由此圖可知發現目前之凝膠已經具備初步分離不同粒徑之能力，但對絕大部分極細小顆粒(如 2.0 μm 以下)之去除率約僅 56.4%，尚未達理想程度。

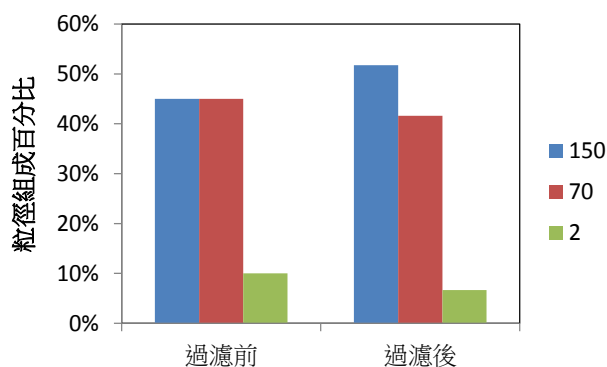


圖 10 底泥凝膠過濾測試結果

五、結論

本研究證實三項技術應用於現場之底泥整治是可行的，其中尤以底泥玻璃化可能是最為快速有效之方法，因可在極短時間內立即升溫至可摧毀 1000°C 以上，可有效摧毀有機污染物並且將有害重金屬安定化，磁性活性碳也具有相當好之整治效果，可能是所有方法中對疏水性有機物相當有效之方法，可在 1-4 小時去除相當多的 Aroclor 1242，凝膠過濾之材料製作較為困難，囿於材料問題，整體分離效率目前尚未達理想情況。

六、參考文獻

- [1]. 1. Yavuz, C. T.; Mayo, J. T.; Yu, W. W.; Prakash, A.; Falkner, J. C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H. J.; Kan, A.; Tomson, M.; Natelson, D.; Colvin, V. L., Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. Science 2006, 314 (5801), 964-967.
- [2]. 2. Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon 2002, 40 (12), 2177-2183.
- [3]. 3. McLaughlin, D. F.; Dighe, S. V.; Keairns, D. L.; Ulerich, N. H. In Decontamination and beneficial reuse of dredged estuarine sediment: the Westinghouse plasma vitrification process, Proceedings of the Western Dredging Association 19th Technical Conference and 31st Texas A&M Dredging Seminar, Louisville, Kentucky, 16-18 May, 1999; Randall, R. E., Ed. Louisville, Kentucky, 1999.

新興無機污染物於河川底泥中之流佈調查與循環機制- 以烏溪流域為例

Distribution and Cycling Mechanisms of Inorganic Emerging Contaminants in River Sediments - A Case Study for Watershed of the Wu River

東海大學環境科學與工程學系 彭彥彬

一、中文摘要

工業與半導體光電產業的製程廣泛的應用許多微量金屬元素包含常見的六大重金屬與硒(Se)、鎘(Ga)、銦(In)與鉬(Mo)等。而同時這幾個元素亦為植物與動物的必須元素，然而其介於生物必須及產生生物毒性的濃度範圍極窄。即便這些微量金屬在環境中的具有相對較低的濃度，但因這些微量金屬在生態系統中是可累積的，由這些產業所釋放至環境中的量可能會導致顯著的生物放大效應，對生態系統造成重大風險。本計畫及針對工業區與科學園區廢水排放口相關區域：筏子溪、烏溪的底泥重金屬與微量金屬進行調查。

根據位於筏子溪流域與烏溪流域中 12 個監測點所獲得的結果，其水體樣品中的重金屬與微量金屬含量均符合灌溉用水之標準，但在烏溪流域中科放流口下游接近出海口的監測點的水體樣品中 Se 與 Mo 含量均高於其監測點。部分筏子溪流域底泥樣品中均有 Cu、Zn 與 Ni 超過底泥品質標準上限之問題，可能會對於敏感底棲生物與小型生物造成影響。而烏溪流域具有較大水流量，僅有少部分底泥樣品的重金屬濃度超過底泥品質標準上限。根據 Pearson 相關分析矩陣(Pearson correlation matrix)與主成分分析(principal component analysis, PCA)之結果結果發現水體樣品中的重金屬與微量金屬元素，可能受到其排放源所影響可以被歸類成三個不同的群組。但底泥的分析結果並未發現與水體有相同的趨勢，統計結果顯示底泥中的重金屬與微量金屬元素均與有機質與無定型鐵鋁氧化物三個環境因子有緊密關係，其可能是控制重金屬與微量金屬元素在環境中累積的主要因子。

Se 等元素對於水中生物會以食物鏈方式對於水中生物產生超累積效應，對於水中生物造成毒害或者生態上的破壞，因此建議針對筏子溪與烏溪流域在未來繼續進行底泥與水體進行中長期的調查，持續監測其濃度變化，評估放流水中重金屬與微量金屬排放造成的潛在風險。

關鍵詞：河川底泥、新興無機污染物

Abstract

Heavy metals and trace elements such as selenium (Se), gallium (Ga), indium (In), and molybdenum (Mo) have been widely applied in the industrial product process. These elements are essential for the metabolism of plants and animals. Contents of such elements is of environmental interest because of a narrow range between nutritionally required and toxic effect concentrations in many organisms. Even if environmental levels of the trace elements are relatively low, the effect of biomagnification may result in an essential accumulation of trace elements in ecosystems. In this project, our objective was to develop the distribution of not only heavy metals but trace elements in the basin of the Fazih and the Wu River, which has been received the wastewater effluent from hospitals, the Taichung Industrial Park, and the Central Taiwan Science Park.

According to our results, contents of heavy metals in the river water of the Fazih and the Wu River were lower than the criteria for the agriculture irrigation water. Regarding the trace elements, however, we observed an increase in Se and Mo contents for the river water sampled from the downstream Wu River. The sampling site was near the effluent location of wastewater generated from the Central Taiwan Science Park. In terms of sediment samples, those collected from the Fazih River contained higher amounts of Cu, Zn, and Ni. Levels of such metals exceeded the top limits of sediment quality criteria, suggesting that the benthic and small aquatic organisms in the associated watershed have been subjected to permanent damage. Due to the relatively higher flow rate in the Wu River, the heavy metal contents in sediment samples collected from the Wu River were generally lower than the top limits of sediment quality criteria. We found that the sediment sampled from the Fazih River watershed contained relatively higher amounts of Se, Ga, In, and Mo than that in the Wu River, although we observed an increasing Se and Mo concentrations in the Wu river water. Results of Pearson correlation and principal component

analysis (PCA) show metals in river water could be classified into three groups, implying the discharged metals might come from three different sources. However, the PCA results for sediment samples didn't show the same trend. All the metals are correlated to total organic carbon (TOC) and amorphous Fe/Al, suggesting that TOC and amorphous might be the major environmental factors controlling the accumulation of metals. In addition, the linear combination fitting (LCF) for the Se-XANES spectra indicated that the Se species in the sediment and suspension particles could generally be described as FeSe, elemental Se and trimethyl Se. Selenate, which is more toxicity than other Se species, was also found at sediment sample of downstream Wu River.

Such results indicated that sampling sites with higher TOC contents pose a high risk for ecosystems due to the accumulation for heavy metals and trace elements. Hence, we suggest a continuous monitoring for the levels of metal accumulation in sediment samples. Such information could eventually serve as scientific results for authority to develop the related regulations.

Keywords: River Sediments; Inorganic Emerging Contaminants

二、緣由與目的

硒、鎂、鈾與鉬在目前除了在部分國家有飲用以及放流水標準外，其在環境中的移動性以及對環境生態的毒性研究都尚未有詳盡的研究。對於環境中的含量與分佈的背景調查資料與資料亦相當有限。在我們的前期試驗中發現，在筏子溪與烏溪流域中有重金屬累積的現象，這些存在環境中的新興有害物質導致人們曝露於健康風險中，評估並建立該類有害物質之整體性風險即為本研究之首要工作。硒、鎂、鈾與鉬為重要晶體材料，極具有未來新世代半導體元件的製作潛力，然而其殘留化學物質極具毒性，隨先進製程不斷發展，其應用領域越形廣泛，使用含量亦急遽增加，然國內對於生態系統中隱含在工業廢棄水中的硒、鎂、鈾與鉬對人體的毒性以及對應的環境循環機制與回收技術的發展付之闕如。透過底泥的污染物分析所獲得的資料，可反應出對過去工業活動對河流環境的影響，進而推估可能的污染源與污染累積趨勢[1-4]。微量金屬在底泥中的濃度，隨著與污染源的距離的增加而逐漸減少，或許可透過底泥微量金屬的空間分布來推估可能的污染源[5-7]。

因此本計劃的主要目的為瞭解中部科學園區流域底泥中硒、鎂、鈾與鉬的污染分布狀態，並以分子觀點建立生態系統中硒、鎂、鈾與鉬物種的轉換模型，從而了解現地植體、土壤、動物體

中的硒轉移機制。本研究將以耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)分析、鑑定底泥與水樣中的硒、鎂、鈾與鉬濃度，進而瞭解流域中硒、鎂、鈾與鉬的分布，並以此建立微量金屬隨水域或地域差異改變的指標模型，以掌握風險現況。

三、材料與方法

在本計畫中預定在筏子溪流域與烏溪流域上下游進行底泥周遭土壤的相關調查。因為此一區域除了中科台中基地外，亦包含了工業區與台中精密機械園區，為了能夠在此一區域得到足夠的相關數據，本計畫的採樣點除了中科烏溪放流水排放口、台中工業區放流口及台中精密機械園區放流口等外，亦包含了涵蓋了筏子溪流域與烏溪流域上下游（採樣點詳列於圖1之中）。

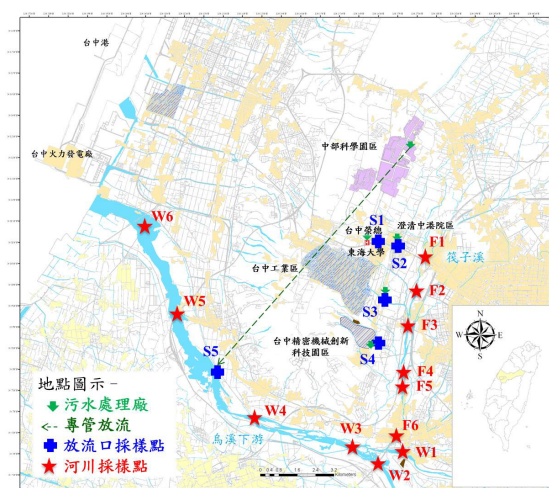


圖1 中部科學園區周圍流域與生態系採樣點示意圖

樣品經風乾磨碎過篩（2 mm）後，將已預處理的土壤底泥樣品和硝酸混合，在室溫下靜置萃取 16 小時，再加熱至 85°C 並迴流 6 小時。萃出消化液經定量，以 Perkin Elmer Sciex Elan 6000 耦合電漿質譜儀(Inductively coupled plasma mass spectroscopy, ICP-MS)測定金屬元素之濃度 [8]。

四、結果與討論

不同重金屬濃度於筏子溪與烏溪流域中的濃度可以提供一直觀方式來瞭解重金屬在這兩個流域中蓄集的情形，但因個別重金屬並難以提供全面性的評估整體重金屬蓄集對於生態及環境的影響。因此使用 Hakanson 所提出的生態風險指數(Ecological risk index, RI) [9]，以此做為評估重金屬在底泥中所可能帶來的潛在危害。

生態風險指數之結果顯示於圖2中，RI之平均值皆未超過600，但在箱型圖中25~50%區間中超過600的則有F6與W3。而平均值在300~600之間的則有F3、F5、F6，在150~300之間的則有W3。若以平均值計算僅有5個樣點的RI值

超過 150，進入到中度至高度風險，其餘則為低度風險。但因每月份之間重金屬濃度具有很顯著的濃度差異，因此導致 RI 值也隨之有很大的變異量。若改採箱型圖 25~50%區間來看的話則有半數的樣點 RI 超過 150，當中有 3 個介於 300~600 之間，2 個高於 600 的界線。以生態風險指數來說，在筏子溪大多已經達到中高度風險。而烏溪流域與筏子溪流域匯流口也因受到筏子溪之影響具 RI 值偏高，其餘 RI 大多低於 150 屬於低度風險的區域。但值得注意的是在中科放流口(S5)前後的 W4 與 W5 之間做比較，W5 之 RI 值較 W4 有一顯著之提升趨勢。

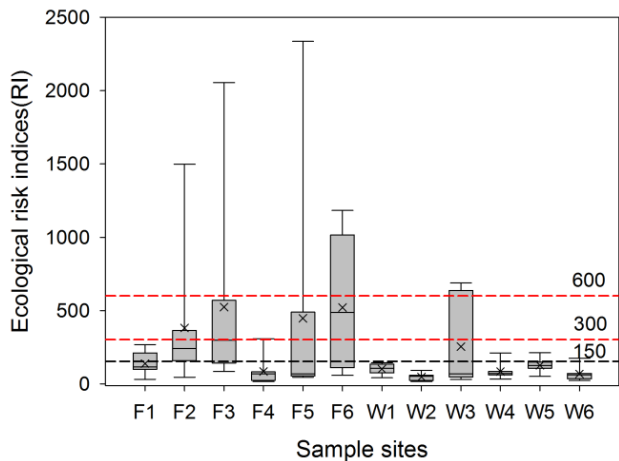


圖 2 生態風險指數(Ecological risk index, RI)

為了能進一步分析水體與底泥樣品中六大重金屬與微量金屬元素間的關係，本研究中以 Pearson 相關分析以及主元素分析(Principle component analysis, PCA)對水體進行數據分析。其結果顯示各重金屬與微量金屬元素之間彼此的相關性，Cd 與 Cu、Zn、Ga、In、Mo、Se 具有顯著相關，其中以 Cu、Zn、In、Mo、Se 具有較高的相關性(0.599~0.964)。Pb 則與 Zn、Ga 具有顯著相關，但其相關性較低(0.268~0.308)，而 Cr 則與其他金屬間並無顯著相關(表 1)。

底泥的 Pearson 相關分析結果中亦發現重金屬與微量金屬元素間均具有顯著相關，其相關性最低為 0.450，最高為 0.939。TOC 與所有的金屬元素間亦具有顯著相關，其相關性介於 0.607~0.875 之間。無定型 Fe/Al 氧化物與重金屬、微量金屬元素間也有著顯著相關，其範圍介於 0.277~0.698，相關性整體上較 TOC 為低。無定型 Fe/Al 氧化物主要具有較高相關性的有 Cu、Pb、Zn、Ga、Mo 與 Se，這幾個元素之相關性均大於 0.6。而其餘的環境因子 pH、ORP 與 EC 值與重金屬間並未呈現顯著相關，相關性也都低於 0.2 以下。由上述的 Pearson 相關分析結果可以得知主要控制重金屬與微量金屬元素的环境因子主要為有機

質與無定型 Fe/Al 氧化物，而 pH、ORP 與 EC 值則對底泥重金屬濃度間無明顯關係(表 2)。

而由主成分分析圖 3 中可以見到其根據主成分分析可以分成三個群組，分別為群組 1：Cd、Cu、Zn、In、Mo 與 Se，群組 2：Ni、Pb 與 Ga 以及群組 3：Cr。分析可以得知水體樣品中可能因產業類別或者是排放源不同，因此在分析的過程中具有不同的相關性。而在 Pearson 相關與 PCA 的分析中都指向在調查的區域中水體中所含有的重金屬以及微量金屬可能具有 3 個不同的潛在來源。

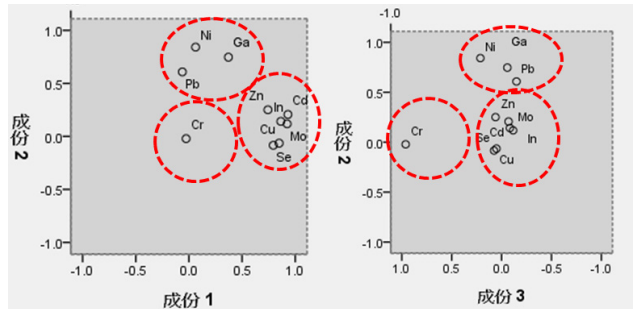


圖 3 水體中六大重金屬與微量金屬元素之主元素分析成分圖

在水體樣品 PCA 分析結果顯示出在此一區域中可能有三種不同類型的重金屬與微量金屬元素的來源，為了釐清底泥是否會受到這三種不同類型的排放源造成不同的蓄積，亦針對底泥樣品進行 PCA 之分析。而圖 4 則為底泥 PCA 分析主元素分析成分圖，與水體樣品不同的是因其主元件構成的差異在底泥的 PCA 分析中並未能將重金屬分成不同的群組。但從主元件圖中可以見到 TOC 與重金屬與微量金屬元素間可以形成一個群組，而其他的環境因子 pH、ORP 與 EC 值則形成另外一個群組。Pearson 相關與 PCA 分析皆指出在 TOC 與底泥中重金屬、微量金屬元素具有緊密的關係，可能是主要控制底泥中重金屬濃度的主要環境因子。

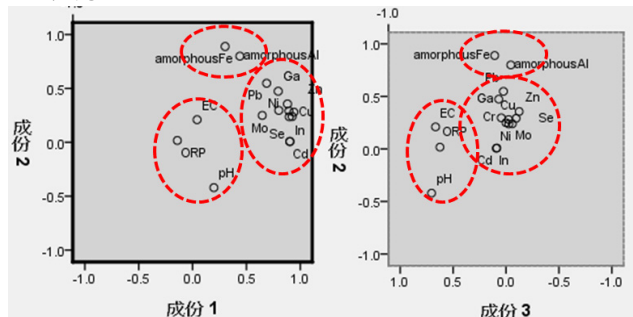


圖 4 底泥中六大重金屬與微量金屬元素之主元素分析成分圖

本研究計畫的結果顯示出目前所監測到筏子溪流域與烏溪流域中的 5 個放流口與 12 個底泥與水體監測點所獲得的結果來說，放流水大致上都

符合相關的放流水標準。除了中科的放流水中 Hg 濃度可能有偏高的趨勢。而筏子溪與烏溪流域之水體樣品中的重金屬與微量金屬含量均符合灌溉用水之標準，但在烏溪流域中 W6 的 Se 與 Mo 含量均高於其他水體樣品，應為受到中科放流口之影響而具有較高的測值。筏子溪流域若以底泥品質標準來看，Cu、Zn 與 Ni 均有超過其品質標準上限之問題，其重金屬濃度可能會對於敏感底棲生物與小型生物造成影響。而烏溪流域應受其具有較大流量的幫助，在整體的重金屬濃度而言僅

有少部分底泥樣品超過底泥品質標準。而根據生態風險指 (RI) 數筏子溪之 RI 已達到高度風險，烏溪流域與筏子溪流域匯流口也因具 RI 值偏高，其餘 RI 大多低於 150 屬於低度風險的區域。此外統計分析的結果透露出主要控制重金屬與微量金屬元素的環境因子可能主要為有機質與無定型 Fe/Al 氧化物，使得底泥與水體間金屬濃度有不同的變化趨勢。而重金屬與微量金屬元素在底泥中蓄積的過程以及路徑仍須一較長期的觀察，方能獲得更完整的資訊以及全面的評估。

表 1. 水體中重金屬與微量元素之 Pearson 相關分析矩陣(Pearson correlation matrix)分析。

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ga	In	Mo	Se
Cd	1	-.053	.688**	.180	.067	.696**	.504**	.904**	.964**	.599**
Cr		1	-.032	.066	-.048	-.022	-.063	-.034	-.072	-.026
Cu			1	.080	.002	.600**	.217*	.559**	.664**	.828**
Ni				1	.268**	.304**	.571**	.093	.060	.078
Pb					1	.127	.207*	.000	.035	-.013
Zn						1	.308**	.574**	.629**	.556**
Ga							1	.466**	.466**	.197*
In								1	.915**	.494**
Mo									1	.580**
Se										1

** Correlation is significant at the 0.01 level.

* Correlation is significant at the 0.05 level.

表 2. 底泥中重金屬與微量元素之 Pearson 相關分析矩陣(Pearson correlation matrix)分析。

	Cd	Pb	In	Mo	Ni	Cu	Ga	Se	Zn	Cr
TOC	.794**	.712**	.742**	.834**	.607**	.875**	.806**	.850**	.851**	.845**
Fe	.394**	.698**	.277**	.498**	.426**	.545**	.684**	.517**	.567**	.529**
Al	.487**	.652**	.436**	.608**	.442**	.668**	.697**	.615**	.702**	.525**
pH	.174	-.034	.193	.035	-.007	.000	.052	.009	-.110	.068
ORP	-.049	-.134	-.047	-.143	-.106	-.105	-.054	-.147	-.153	-.082
EC	.098	.158	.108	.053	.136	.100	.127	.003	.069	.134

** Correlation is significant at the 0.01 level.

* Correlation is significant at the 0.05 level.

五、參考文獻

- [1]. S.O. Helgen, A. Davis, Quantifying Metal Contributions From Multiple Sources to the Clark Fork River, Montana, Usa, *Environmental Forensics*, 1 (2000) 55-62.
- [2]. K. Loska, D. Wiechula, Application of Principal Component Analysis for the Estimation of Source of Heavy Metal Contamination in Surface Sediments From the Rybnik Reservoir, *Chemosphere*, 51 (2003) 723-733.
- [3]. D.E. Walling, P.N. Owens, J. Carter, G.J.L. Leeks, S. Lewis, A.A. Meharg, J. Wright, Storage of Sediment-Associated Nutrients and Contaminants in River Channel and Floodplain Systems, *Applied Geochemistry*, 18 (2003) 195-220.
- [4]. T. Baumann, S. Muller, R. Niessner, Migration of Dissolved Heavy Metal Compounds and Pcp in the Presence of Colloids Through a Heterogeneous Calcareous Gravel and a Homogeneous Quartz Sand-Pilot Scale Experiments, *Water Research*, 36 (2002) 1213-1223.
- [5]. L.E. Apodaca, N.E. Driver, J.B. Bails, Occurrence, Transport, and Fate of Trace Elements, Blue River Basin, Summit County, Colorado: an Integrated Approach, *Environmental Geology*, 39 (2000) 901-913.
- [6]. C.F. Conrad, C.J. Chisholm-Brause, Spatial Survey of Trace Metal Contaminants in the Sediments of the Elizabeth River, Virginia, *Marine Pollution Bulletin*, 49 (2004) 319-324.
- [7]. J. Stummeyer, V. Marchig, W. Knabe, The Composition of Suspended Matter From Ganges-Brahmaputra Sediment Dispersal System During Low Sediment Transport Season, *Chemical Geology*, 185 (2002) 125-147.
- [8]. USEPA, Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, soils, sludges, soils, and oils, U.S. Environmental Protection Agency, 2007.
- [9]. L. Hakanson, An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water research*, 14 (1980) 975-1001.

前鎮河底泥中之環境荷爾蒙流布調查及 現地加強式生物整治結合電動力法之研究

Investigation on Occurrence of Environmental Hormones in the Cianjhen River Sediment and Its Treatment by *in situ* Enhanced Bioremediation Coupled with Electrokinetic Process

國立中山大學新興污染物研究中心 楊金鐘

一、中文摘要

本研究計畫旨在調查前鎮河（含鳳山溪）底泥中之環境荷爾蒙（包括：8種鄰苯二甲酸酯類、11種鄰苯二甲酸酯類代謝物、壬基酚及雙酚A）之殘留濃度，並利用加強式生物整治程序結合電動力法整治環境荷爾蒙污染底泥。調查結果顯示，於底泥中可檢出雙酚A、5種鄰苯二甲酸酯類及7種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物。其中，於紅毛港路橋處檢出 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 (2,944 $\mu\text{g/kg}$) 為「底泥品質指標之分類管理及用途限制辦法」管理下限值之 1.49 倍。而屬於鳳山溪流域的各採樣點位之鄰苯二甲酸二異壬酯 (DiNP) 殘留濃度有相近之趨勢（甚至高於 DEHP）。現地加強式生物-電動力整治技術試驗結果顯示：(1) 單純施加電場 (1.5 V/cm) 結合現地微生物，有助於鄰苯二甲酸酯類之去除；(2) 釋氧劑於底泥反應室注入不僅能減緩底泥 pH 值受電動力之酸鋒與鹼鋒之影響（平均 pH = 7.50），並降低釋氧劑於傳輸過程中之損失，使其更直接被生物利用為生長碳源及氧氣來源，藉此提高降解標的污染物之效果；(3) 將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用，但於傳輸過程中之損失，將降低促進微生物生長之效果；(4) PCR-DGGE 結果顯示，添加釋氧劑及施加電場皆可促進現地微生物之生長，使菌相較為豐富；及 (5) 定序結果得知，電動力輔助生物降解系統中，*Flavobacterium sp.*、*Bacillus sp.*、*Pseudomonas sp.* 及 *Rhodococcus sp.* 為可降解鄰苯二甲酸酯類 (PAEs) 之菌株。此外，本研究專案之組合整治技術其操作成本粗估約為 1,298 元/噸，具經濟可行性。

關鍵詞：前鎮河、底泥、環境荷爾蒙、流布、加強式生物整治、電動力法、分子生物技術

Abstract

The objectives of this study are two-fold: (1) to investigate the residual concentrations of environmental hormones including eight phthalate

esters (PAEs), 11 phthalate esters metabolites (PAEMs), nonylphenol (NP), and bisphenol A (BPA) in sediment samples collected from the Cianjhen River; and (2) to develop an *in situ* enhanced bioremediation coupled with electrokinetic process (in short, “the *in situ* enhanced bio-EK remediation technology”) for the removal of environmental hormones of concern in sediments of the Cianjhen River. To meet the first objective, four batches of sediment have been sampled at five sampling sites along the Cianjhen River. Total of BPA, five PAEs and seven PAEM were detected in the sediment samples. On the other hand, NP were below their method detection limits (i.e., < 100 ng/L). However, the level of parts per million (mg/kg) of residual di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was detected for sediment samples collected at Hungmaokang-Road Bridge. The relevant highest concentration (2,944 $\mu\text{g/kg}$) is 1.49 times greater than the lower management 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, the test results are given as follows: (1) enhanced removal of PAEs was obtained by simply coupling EK and intrinsic microbial because the electroosmotic flow would render the desorption of organic pollutants from sediment particles resulting in an increased bioavailability; (2) injection of oxidant into the sediment compartment not only would alleviate the pH variation due to acid front and base front (maintaining at neutral pH), but would be directly utilized as the carbon source and oxygen source for microbial growth resulting in an enhanced degradation of organic pollutants; (3) as compared with the case of injecting oxidant into the sediment compartment, injection of oxidant into the anode compartment would yield a lower degree of microbial growth due to a loss of oxidant during the transport by EK; (4) through the analysis of molecular biotechnology (specifically, PCR-DGGE) it was found that both addition of oxidant and application of external electric field would be beneficial to the growth of intrinsic microbial and

abundance of microflora; (5) the sequencing result showed that PAEs could be degraded by the following four strains: *Flavobacterium* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., and *Rhodococcus* sp. It was also determined that “*in situ* enhanced bio-EK remediation technology” is economically feasible because of its low operating cost of no greater than 40 USD/ton. Based on the preliminary test results obtained, the *in situ* enhanced bio-EK remediation technology appears to be promising.

Keywords: Cianjhen River, Sediment, Environmental hormone, Occurrence, Enhanced bioremediation, Electrokinetic process, Molecular biotechnology

二、緣由與目的

新興污染物 (Emerging Contaminants) 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，甚至包括微生物，其所涵蓋的範圍非常廣泛。其中，鄰苯二甲酸酯類 (Phthalate Esters, PAEs)、雙酚 A (Bisphenol A, BPA) 及壬基酚 (Nonylphenol, NP) 與人類之日常生活密切相關，此類物質大量使用於塑膠製品 (含食物容器)，因以往未受法規管制，故其濫用之結果已造成此類物質充斥在各種環境介質中。

眾所皆知，利用生物整治有機污染物具有良好之成效，但生物整治法在應用上的限制包括：(1) 電子接受者與進行生物降解的特定微生物所需營養鹽之間的質量傳輸 (Simoni et al., 2001)；(2) 污染物的生物有效性 (Lohner and Tiehm., 2009)；及(3) 現地微生物對特定污染物質適應及降解能力 (Mrozik and Piotrowska-Seget., 2010)。

為克服生物整治之某些限制，本研究乃利用電動力促進生物整治的降解效果，主要作用方式包括：(1) 提高污染物的生物有效性，增加營養鹽、電子供給者及電子接受者的生物可利用性，進而衍生活性微生物促進生物降解 (Wick, 2009)；(2) 促使吸附在黏土顆粒、土壤及底泥上的有機污染物釋出 (Maini et al., 2000; Luo et al., 2005)；及(3) 電動力的施加會使靠近電極兩端的區域形成氧化區與還原區，此氧化/還原環境因素皆有利於生物降解的進行 (Kim et al., 2010; Lohner et al., 2011)。

本研究先以批次試驗評估不同過氧化氫濃度及營養鹽之添加，對現地微生物降解河川底泥中 PAEs 之影響，並找出適當濃度之過氧化氫，以便後續將其與營養鹽混合成電動力試驗所用之釋氧劑；再藉由實驗室規模之現地加強式微生物整治結合電動力法傳輸氧氣 (注入釋氧劑所產生)，同時刺激現地微生物生長之組合技術進行河川底泥中 PAEs 污染整治，並運用分子生物技術監測整治

過程之菌相變化。

三、材料與方法

本研究選定前鎮河為調查對象，並選定 5 個適當的採樣點位 (圖 1) 進行採樣，利用艾克曼採泥器 (Ekman Dredge) 進行表層 (0-15 cm) 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 前鎮河 (含鳳山溪) 之底泥採樣位置圖

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、25% 甲醇水溶液及 25% 乙腈水溶液回溶且定量，樣品分析儀器 LC-MS/MS 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)。儀器檢測項目包括壬基酚、雙酚 A、8 種鄰苯二甲酸酯類及 11 種鄰苯二甲酸酯類代謝物。

電動力輔助加強式現地微生物整治系統為實驗室規模，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。

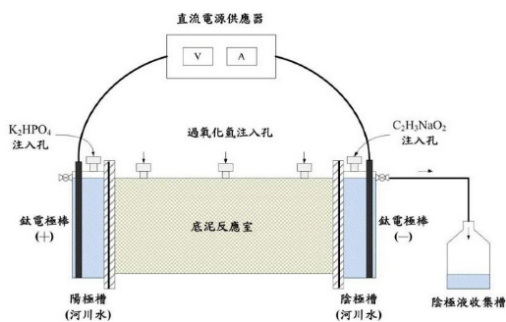


圖 2 實驗室規模新穎組合技術整治系統示意圖

四、結果與討論

4-1 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥污染調查

經 4 批次底泥樣品採集及分析結果顯示，前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中可檢出雙酚 A、5 種鄰苯二甲酸酯類及 7 種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物。其中，第 1 次調查結果發現，鳳山溪流域的紅毛港路底泥樣品，其 DEHP 殘留濃度 (2,944 mg/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 1.49 倍，但未達到管理上限值 (19.7 mg/kg)，且 4 批次採樣之 DEHP 平均濃度 (756 µg/kg) 亦趨近 mg/kg 濃度 (ppm 濃度) 等級。

比較豐水期及枯水期之結果顯示 (見表 2)，枯水期所檢出之化合物種類明顯較豐水期多，其

中，鳳山溪流域於豐水期之 DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP 之檢出濃度約為枯水期之 8.86-33 倍，該豐水期之平均濃度主要來自於第一次調查結果所貢獻，因此，不排除為一偶發現象。於前鎮河流域之檢出化合物濃度，其枯水期及豐水期無顯著差異，該結果與 4 次調查結果之平均濃度相似，係因前鎮河流域全長較短且鄰近出海口，較易受感潮河段之影響，且於前鎮河流域上游與鳳山溪流域之交界處有一高公截流站，有效地阻攔廢污水之排入，使前鎮河流域之殘留濃度於各時期之檢出濃度較為平均。

表 2 前鎮河 (含鳳山溪) 底泥中環境荷爾蒙殘留濃度於豐水期及枯水期之比較

檢驗項目	方法定量極限 (µg/kg)	底泥平均濃度 (µg/kg)			
		鳳山溪流域		前鎮河流域	
		豐水期 (n=6)	枯水期 (n=6)	豐水期 (n=4)	枯水期 (n=4)
酚類、酯類、胺類及界面活性劑類					
Bisphenol A (BPA)	1	ND	1 (34)	ND	1 (25)
鄰苯二甲酸酯類					
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	1	11 (51)	17 (100)	ND	2 (25)
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	1	62 (100)	7 (100)	48 (100)	38 (100)
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	1043 (100)	32 (100)	104 (100)	32 (50)
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	1	1198 (100)	437 (100)	193 (100)	206 (100)
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	1	99 (100)	24 (85)	25 (100)	7 (50)
鄰苯二甲酸酯代謝物類					
Mono-n-butyl phthalate (MnBP)	1	ND	98 (51)	ND	40 (25)
Monobenzyol phthalate (MBZP)	1	ND	4 (68)	ND	1 (25)
Mono(2-ethylhexyl) phthalate (MEHP)	1	ND	11 (68)	ND	ND
Monooctyl phthalate (MEP)	1	ND	9 (85)	ND	7 (75)
Monomethyl phthalate (MMP)	2	1 (17)	41 (85)	2 (25)	14 (75)
Mono-iso-nonyl phthalate (MiNP)	1	ND	47 (85)	ND	12 (50)
Monooctyl phthalate (MOP)	1	ND	7 (100)	ND	4 (100)

註：(1) 底泥樣品採集時間為：2015年1月8日、4月27日、7月3日及9月16日，"n"為樣品採集次數。

(2) 括號內數值表示為檢出率(%)。

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

表 1 電動力試驗參數及條件

組別	反應時間 (d)	極性轉換	陽極槽液	底泥反應室注入孔	陰極槽液
1	14	無	前鎮河水		前鎮河水
2	14	無	1. 前鎮河水 2. 每日添加 10 mL 0.03 M K ₂ HPO ₄	每日添加 2 mL 釋氧劑	1. 前鎮河水 2. 每日添加 10 mL 0.1 M C ₂ H ₃ NaO ₂ 緩衝溶液
3	14	無	1. 前鎮河水 2. 每日添加 2 mL 釋氧劑		前鎮河水
4	28	有 (第 15 日)	1. 前鎮河水 2. 每日添加 2 mL 釋氧劑		前鎮河水
5	28	有 (第 15 日)	1. 前鎮河水 2. 每日添加 10 mL 0.03 M K ₂ HPO ₄	每日添加 2 mL 釋氧劑	1. 前鎮河水 2. 每日添加 10 mL 0.1 M C ₂ H ₃ NaO ₂ 緩衝溶液

註：(1)純加電場係採用定電壓模式，電位梯度為 1.5V/cm

(2)陽極及陰極材質皆為鈦

(3)電源供應器輸出功率為 720 Watts

(4)2 MI 釋氧劑為以去營養鹽為基質之 0.1 M H₂O₂

(5)營養鹽為含有 K₂HPO₄、KH₂PO₄、Na₂HPO₄·12H₂O、NH₄Cl、CaCl₂、MgSO₄·7H₂O 及 FeCl₃·6H₂O 之混合憶體

4-2 加強式生物整治程序結合電動力法整治環境荷爾蒙污染底泥之試驗

(一) 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 2015 年 2 月 3 日採集自前鎮河 (含鳳山溪) 紅毛港路橋處 (根據第 1 次調查結果, 紅毛港路橋之底泥中 DEHP 含量最高), 採集後混合均勻, 取部分底泥樣品進行 DnBP、DiDP、DnOP、壬基酚及雙酚 A (濃度皆為 500 $\mu\text{g/kg}$) 的添加 (因 2 次調查結果, 皆未檢出壬基酚及雙酚 A 且 DnBP、DiDP 及 DnOP 殘留濃度較低), 再進行基本性質分析, 其分析結果如表 3 所示。

表 3 前鎮河底泥基本性質分析結果

Item	Value	
	Original ^a	Spiked ^b
pH	7.50	6.84
Moisture content (%)	26.4	26.4
Porosity (%)	37	37
Sp. gravity	1.23	1.23
Particle size distribution (%)		
<0.002 mm (clay)	0.23	0.23
0.002-0.05 mm (silt)	0.03	0.03
0.05-2 mm (sand)	99.74	99.74
Texture	Sand	Sand
Organic content %	2.18%	2.18%
Contaminants concentration ($\mu\text{g/kg}$)		
Butyl benzyl phthalate (BBP)	< 1	< 1
Di-n-butyl phthalate (DnBP)	2	508
Di-iso-decyl phthalate (DiDP)	45	501
Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	523	521
Di-iso-nonyl phthalate (DiNP)	496	494
Diethyl phthalate (DEP)	< 1	< 1
Dimethyl phthalate (DMP)	< 1	< 1
Di-n-octyl phthalate (DnOP)	43	506

^a The river sediment samples were collected under Hongmukang-Road Bridge of the Cianjhen River, which included Fengshan River, Taiwan on February 3, 2015.

^b After collection, DnBP, DiDP, and DnOP (500 $\mu\text{g/kg}$ each) were added to the river sediment, which has been sterilized beforehand (i.e., absence of microorganisms).

(二) 批次試驗

以批次試驗評估過氧化氫濃度對現地微生物降解鄰苯二甲酸酯類污染物效果之影響, 其結果如圖 3 (a)-(d) 所示, 由圖 3 (a) (A 組) 及圖 3 (b) (B 組) 可以發現, 標的污染物之加強式生物降解效果, 隨過氧化氫濃度提高而增加, 反應 14 天後, 其去除效率分別為 70-100 % 及 83-100%。比較 B 組與 C 組 (圖 3 (c)) 可以得知, 添加營養鹽能更進一步促進生物降解標的污染物, 反應 14 天之去除效率為 89-100%。由 D 組 (圖 3 (d)) (不含微生物之對照組) 可以得知添加營養鹽 (含 0.01 M 過氧化氫) 於反應 14 天後之標的污染物降解效率為 20-94%, 又 DnBP 屬較易去除之標的污染物, 其去除效率皆可達 90%。

批次試驗過程亦監測總菌落數之變化 (圖 3 (a)-(d)), 結果顯示, 初期過氧化氫的添加會使現地環境改變而抑制微生物的生長, 因此, 總菌落數呈現減少的現象, 反應 1 天後逐漸恢復生長。

反應第 0.5 天, 總菌落數隨過氧化氫濃度之提高及營養鹽之添加而有增加 (減緩微生物死亡) 的情形, 此時 A、B、C 三組試驗之總菌落數分別為 2.87×10^3 CFU/g、 7.43×10^3 CFU/g 及 2.24×10^4 CFU/g, 於反應第 4 天, 添加 0.01 M 過氧化氫組別 (B 組) 及營養鹽 (含 0.01 M 過氧化氫) 組別 (C 組), 其總菌落數相似且大於添加 0.001 M 過氧化氫之組別 (A 組)。各組別於反應第 6 天達最大總菌落數, 反應後期則總菌落數隨過氧化氫濃度提高而增加, 且添加營養鹽 (含 0.01 M 過氧化氫) 更有助於微生物之生長。

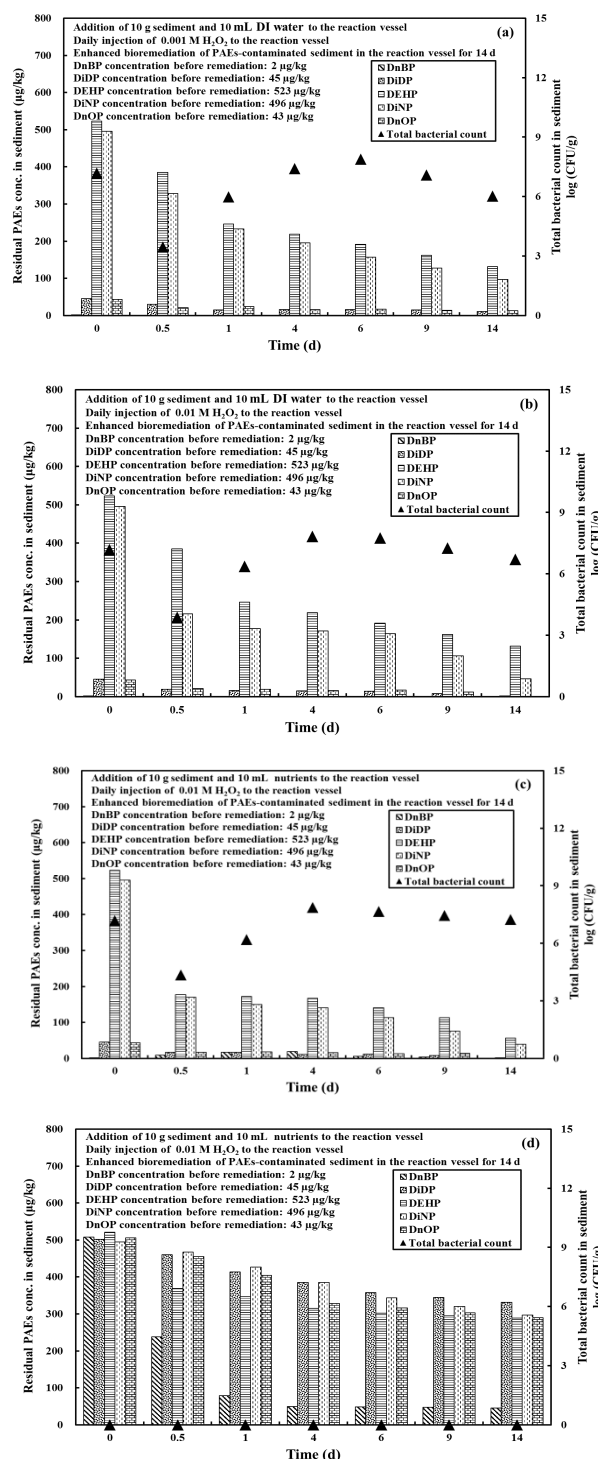


圖 3 過氧化氫濃度及營養鹽添加對現地微生物降解標的污染物效果之影響，(a) 每日添加 0.001 M H₂O₂; (b) 每日添加 0.01 M H₂O₂; (c) 添加營養鹽並每日添加 0.01 M H₂O₂; (d) 添加營養鹽並每日添加 0.01 M H₂O₂ (滅菌控制組)。

(三)電動力試驗

綜合 5 組電動力試驗結果顯示 (見表 4): (1) 由第 1 組試驗結果發現,單純施加電場 (1.5 V/cm) 結合現地微生物,有助於 PAEs 之去除,因施加電場所產生之電滲透流破壞了污染物與底泥顆粒之表面電荷 (Shi et al., 2008),可促進吸附於底泥之有機污染物釋出 (Maini et al., 2000; Luo et al., 2005),提高污染物之生物可利用度;(2) 由第 2 組試驗結果發現,釋氧劑 (過氧化氫及營養鹽之混合溶液) 於底泥反應室注入不僅能減緩底泥 pH 值受電動力之酸鋒與鹼鋒之影響 (平均 pH = 7.50),並降低釋氧劑於傳輸過程中之損失,使其更直接被生物利用為生長碳源及氧氣來源,藉此提高降解標的污染物之效果;(3) 由第 2 及第 3 組試驗結果發現,將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用 (Thevanayagam and Rishindran, 1998),但於傳輸過程中之損失,

將降低促進微生物生長之效果,因此,標的污染物之去除效果略差於第 2 組;(4) 比較第 3 組與第 4 組之試驗結果得知,電極極性轉換可減緩底泥因酸鋒及鹼鋒所造成的酸化及鹼化現象,將釋氧劑注入於初始陽極槽液 (轉換後之陰極槽液) 可促進極性轉換過程之槽液 pH 值變化。此外,極性轉換亦使標的污染物於底泥反應室各區塊之去除效率平均分布;(5) 比較第 2 組與第 5 組試驗結果得知,緩衝溶液於極性轉換過程中可減緩電動力整治試驗及電極極性轉換過程之槽液 pH 變化,使底泥 pH 值變化較為溫和,藉此維持適合現地微生物生長之環境,提高標的污染物之去除效率。及(6) 比較第 4 組及第 5 組之試驗結果得知,將釋氧劑於底泥反應室注入孔注入可提高被現地微生物使用之效率,再配合緩衝溶液之作用,有效地減緩槽液 pH 值變化所造成的底泥 pH 值改變,使各區塊之標的污染物去除率分布較為平均,第 4 組亦具有極性轉換及延長反應時間所帶來的優勢,惟將釋氧劑注入於陽極槽液雖可藉由電動力傳輸供微生物利用,但於傳輸過程中之損失,會降低促進微生物生長之效果,因此,標的污染物之去除效果略差於第 5 組。

表 4 電動力試驗 5 組試驗結果比較

組別	底泥平均 pH 值	標的污染物	底泥中污染物由陽極端至陰極端之濃度分布情形 (μg/kg)			污染物平均濃度		整體去除效率 (%)
			0.33	0.66	1	底泥 ^a (μg/kg)	陰、陽極槽液 ^b (μg/L)	
1	7.97	DnBP	2	<1	<1	1	0.02	68
		DiDP	24	41	14	26	<0.01	42
		DEHP	489	407	439	445	0.01	15
		DiNP	437	408	350	398	0.01	20
		DnOP	36	30	34	33	<0.01	22
2	7.56	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.02	100
		DiDP	11	13	8	10	<0.01	77
		DEHP	297	374	314	328	0.01	37
		DiNP	320	348	324	330	0.01	33
		DnOP	22	29	24	25	<0.01	41
3	7.99	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.04	100
		DiDP	9	14	9	11	<0.01	76
		DEHP	379	412	400	397	<0.01	24
		DiNP	335	403	344	361	0.01	27
		DnOP	29	33	32	32	<0.01	27
4	7.83	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.01	100
		DiDP	9	8	12	10	<0.01	79
		DEHP	201	194	255	217	0.01	59
		DiNP	241	214	207	212	0.01	57
		DnOP	14	14	20	16	<0.01	63
5	7.87	DnBP	<1	<1	<1	<1	0.01	100
		DiDP	7	7	6	6	<0.01	86
		DEHP	232	247	216	231	<0.01	56
		DiNP	186	192	189	189	0.01	62
		DnOP	17	17	16	17	<0.01	61

^a DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP 於槽液之初始濃度,分別為 0.02 μg/L、<0.01 μg/L、<0.01 μg/L、<0.01 μg/L 及 <0.01 μg/L。

^b DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP 於底泥之初始濃度,分別為 2 μg/kg、45 μg/kg、523 μg/kg、496 μg/kg 及 43 μg/kg。

(四)電動力整治試驗前後菌相分析

將整治試驗前及整治試驗後之底泥樣品，藉由分子生物技術分析底泥中之菌相變化，其樣品順序如表 5 及分析結果如圖 4 所示。由試驗結果得知，添加釋氧劑及施加電場皆可促進現地微生物之生長。第 1 組試驗之分析結果可以發現鄰近陰、陽極端區域分別呈還原與氧化狀態，皆有助於微生物生長並促進污染物降解，因此，菌相較為豐富。第 2 組試驗則因釋氧劑注入於底泥反應室，不僅提供現地微生物生長碳源及氧氣，且減緩 pH 值因施加電場所造成之酸化及鹼化現象，營造出適合微生物生長的環境，故該試驗組別之菌相較第 1 組試驗及第 3 組試驗豐富。第 3 組試驗係因釋氧劑注入於陽極槽，並藉由電滲透流傳輸至底泥反應室中央區域時，受酸鋒及鹼鋒交會之影響，因此，鄰近陰、陽極端之菌相與第 1 組試驗相似，惟底泥反應室中央區域較第 1 組試驗之菌相豐富。第 4 組試驗及第 5 組試驗之操作參數與第 2 組試驗及第 3 組試驗相似，但額外進行電極極性轉換及延長反應時間，在電極極性轉換初期之 pH 值劇烈變化，將導致鄰近陰、陽極端之微生物死亡，因此，鄰近陰、陽極端之菌種較第 2 組試驗及第 3 組試驗少，但底泥反應室中央區域則因底泥基質對於 pH 變化之緩衝能力，使現地微生物受 pH 值影響較小，則菌相無顯著差異。

表 6 為根據 DGGE 分析結果，選定第 5 組試驗之底泥反應室中央區域樣品 (Lane 14) 的十個亮帶 (Band) 進行 DNA 序列比對，由比對結果得知，所選定的十個亮帶，包含下列菌株：*Flavobacterium sp.*、*Bacillus sp.*、*Pseudomonas sp.*、*Rhodococcus sp.*、*Herminiimonas sp.*、*Zoogloea sp.*、*Naxibacter sp.*、*Massilia sp.*、*Actinobacterium*、*Burkholderiales* 及 *Duganella sp.*。其中，*Flavobacterium sp.*、*Bacillus sp.*、*Pseudomonas sp.*、及 *Rhodococcus sp.* 已有相關文獻證實此 4 種菌株具有降解 PAEs 之能力 (Patil et al., 2006; Chao et al., 2006; Kido et al., 2007; Lu et al., 2009)。此外，*Herminiimonas sp.*、*Zoogloea sp.*、*Naxibacter sp.*、*Massilia sp.*、*Actinobacterium*、*Burkholderiales*、及 *Duganella sp.*，亦有相關文獻證實可降解其他有機污染物 (Li et al., 2005; Kim et al., 2010; Bajaj et al., 2012; Kim et al., 2014; Liu et al., 2014; Tong et al., 2015)，但此 6 菌株長期存在於受 PAEs 污染之環境中，可能因環境之馴化而具有可降解其他環境污染物之能力 (Wang et al., 2010)。

綜合菌種鑑定及 DGGE 分析結果得知，菌株 4 (*Flavobacterium sp.*)、菌株 6 (*Burkholderiales*)、菌株 7 (*Massilia sp.*) 及菌株 9 (*Rhodococcus sp.*) 存在於各電動力整治試驗組別中，顯示其具有克服環境壓力之能力，因此，這些菌種應可接種應用於電動力輔助生物降解系統。

表 5 DGGE 樣品順序表

Test No.	OS ^a	1			2			3			4			5		
Normalized distance from anode reservoir	—	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1	0.33	0.66	1
DGGE Lane No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

^a Original sediment.

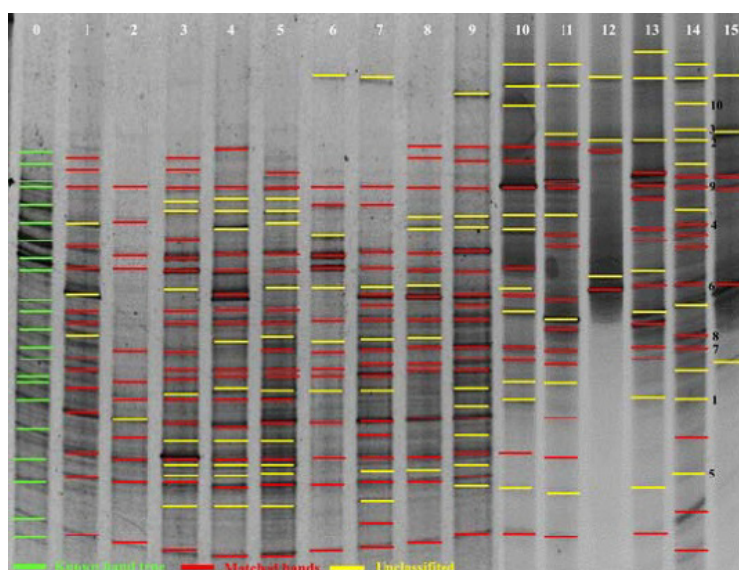


圖 4 電動力試驗前後菌相分析圖

表 6 DNA 定序結果及菌種功能性比對 (編號 14 號樣品)

菌株	本研究之同源菌	種類	DNA 序列相似度	環境介質	污染物濃度	參考文獻
可降解鄰苯二甲酸酯類之菌種						
4	<i>Flavobacterium sp. SIF5</i>	<i>Flavobacterium sp.</i>	92%	水	DMP: 1000 mg/L	Kido et al., 2007
5	<i>Bacillus sp. A1148</i>	<i>Bacillus sp.</i>	85%	水	DMP and DnBP: 20 mM	Patil et al., 2006
8	<i>Pseudomonas sp. HUK21 gene</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>	99%	土壤	DBP :100 mg/kg	Chao et al., 2006
9	<i>Rhodococcus sp. VITSNK6</i>	<i>Rhodococcus sp.</i>	99%	廢水	DMP: 200 mg/L DEP: 200 mg/L DBP: 200 mg/L	Lu et al., 2009
可降解其他有機化合物之菌種						
1	<i>Herbaspirillum sp. UKPF17 gene</i>	<i>Herminiimonas sp.</i>	97%	水	Toluene: 0.96 mM	Kim et al., 2014
2	<i>Zoogloea sp. PW-7</i>	<i>Zoogloea sp.</i>	99%	土壤	Phenanthrene and pyrene: 100 mg/kg	Li et al., 2005
3	<i>Naxibacter sp. X16-7</i>	<i>Naxibacter sp.</i>	99%	土壤	Chlorpyrifos: 100 mg/kg	Kim et al., 2010
6	<i>Burkholderiales bacterium enrichment culture clone AP-FeEnrich10</i>	<i>Burkholderiales</i>	99%	土壤	Pentachlorophenol: 200 mg/kg	Tong et al., 2015
7	<i>Massilia sp. YMA4</i>	<i>Massilia sp.</i>	99%	土壤	Phenanthrene: 8.62 mg/kg	Liu et al., 2014
10	<i>Duganella sp. BD-a14</i>	<i>Duganella sp.</i>	99%	土壤	Selenium: 11.6 mg/kg	Bajaj et al., 2012

表 7 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)
土壤氣體抽除法 (Soil Vapor Extraction)	PCE, TCE, DCE	> 80	19,582	Uhl III(2005)
高溫分解(Pyrolysis)	PCCDs, PCDFs	> 99	11,846	Wijesjara et al. (2007)
熱脫附(Thermal Desorption)	TPH	70	2,898	Ha and Choi (2010)
生物復育(Bioremediation)	Toxaphene, DDT	86-93	4,205-8,765	USEPA (2010)
電動力輔助 Nano-Fe ₃ O ₄ /S ₂ O ₈ ²⁻	3 PAEs	65-100	11,846	楊金鐘等人(2013)
電動力輔助 Nano-SHM/H ₂ O ₂	6 PAEs, 1 Antibiotic, 4 Non Antibiotics	70-100	5,681	楊金鐘等人(2014)
電動力輔助 加強式現地微生物整治	5PAEs	56-100	1,298	本研究(2015)

4-3 操作成本估算

本研究選定底泥中鄰苯二甲酸酯類去除效率較為優異之第 5 組電動力試驗組別進行操作成本的估算。以裝設之瓦時計測得電動力試驗過程所消耗之電力為 0.10 kWh，依台灣電力公司之電價表（2014 年 10 月 1 日實施）中“非時間”電價之營業用（330 度以下計算）的夏月及非夏月平均電費 2.58 元/kWh 計算，電費約為 0.3 元，若以工業級藥劑費用估算，其釋氧劑及緩衝溶液費用分別為 7.972×10^{-5} 元/kg 及 1.298 元/kg，則操作成本為 1,298 元/噸，其費用相較於其他現地整治技術費用為低廉（見表 7），且利用現地微生物降解標的污染物較符合綠色整治之概念。

五、結論

前鎮河（含鳳山溪）底泥中可檢出雙酚 A（BPA）、5 種鄰苯二甲酸酯類（DnBP、DiDP、DEHP、DiNP 及 DnOP）及 7 種鄰苯二甲酸酯類代謝物化合物（MnBP、MBZP、MEHP、MEP、MMP、MiNP 及 MOP）。其中，紅毛港路橋底泥樣品，其 DEHP 殘留濃度（2,944 mg/kg）達「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 1.49 倍，值得關注。由加強式現地微生物結合電動力法之試驗結果得知，（1）釋氧劑注入於底泥反應室或陽極槽，皆可提高電動力輔助生物降解河川底泥中 PAEs 之效能，其中，前者具有較佳效果；（2）極性轉換及延長反應時間不僅可提高現地微生物之生長，亦可提高 PAEs 之降解效率；（3）PCR-DGGE 分析結果顯示添加釋氧劑及額外施加電場可促進現地微生物生長及菌群的增加；及（4）本研究專案之現地整治技術其操作成本粗估約為 1,298 元/噸，具經濟可行性。

六、參考文獻

- [1]. Simoni SF, Schäfer A, Harms H and Zehnder AJ (2001) *J Contam Hydrol*, 50: 99-120.
- [2]. Lohner ST and Tiehm A (2009) *Environ Sci Technol*, 43: 7098-7104.
- [3]. Mrozik A and Piotrowska-Seget Z (2010) *Microbiol Res*, 165: 363-375.
- [4]. Wick LY (2009) in *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater* (eds KR Reddy and C Cameselle), New Jersey: John Wiley & Sons, 369-387.
- [5]. Maini G, Sharman AK, Knowles CJ, Sunderland G and Jackman SA (2000) *J Chem Technol Biotechnol*, 75: 657-664.
- [6]. Luo Q, Wang H, Zhang X and Qian Y (2005) *Appl Environ Microbiol*, 71: 423-427.
- [7]. Kim SH, Han HY, Lee YJ, Kim CW and Yang JW (2010) *Sci Total Environ*, 408: 3162-3168.
- [8]. Lohner ST, Becker D, Mangold KM and Tiehm A (2011) *Environ Sci Technol*, 45: 6491-6497.
- [9]. Shi L, Harms H and Wick LY (2008) *Environ Sci Technol*, 42: 2105-2110.
- [10]. Thevanayagam S and Rishindran T (1998) *J Geotech Geoenviron Eng*, 124: 330-338.
- [11]. Patil NK, Veeranagouda Y, Vijaykumar MH, Nayak SA and Karegoudar TB (2006) *Int Biodeterior Biodegrad*, 57: 82-87.
- [12]. Chao WL, Lin CM, Shiung II and Kuo YL (2006) *Chemosphere*, 63:1377-1383.
- [13]. Kido Y, Tanaka T, Yamada K, Hachiyanagi H, Baba H, Iriguchi T and Uyeda M (2007) *J Health Sci*, 53: 740-744.
- [14]. Lu Y, Tang F, Wang Y, Zhao J, Zeng X, Luo Q and Wang L (2009) *J Hazard Mater*, 168: 938-943.
- [15]. Li P, Wang X, Stagnitti F, Li L, Gong Z, Zhang H, Xiong X and Austin C (2005) *Environ Eng Sci*, 22: 390-399.
- [16]. Bajaj M, Schmidt S and Winter J (2012) *Microb Cell Fact*, 11: 64-78.
- [17]. Kim SJ, Park SJ, Jung MY, Kim JG, Madsen EL and Rhee SK (2014) *Appl Environ Microbiol*, 80: 3233-3243.
- [18]. Liu J, Liu S, Sun K, Sheng Y, Gu Y and Gao Y (2014) *PLoS One*, 9: e108249.
- [19]. Tong H, Hu M, Li F, Chen M and Lv Y (2015) *Environ Sci: Processes Impacts*, 17: 1282-1289.
- [20]. Wang I, Wang TL, Cheng JH, Fan CK and Ju KW (2010) *The 9th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2010)*, Kaohsiung, Taiwan, July 27-30.

利用全底泥及孔隙水毒性鑑定評估進行二仁溪底泥相關污染物確認

Identifying the Causes of Sediment-Associated Contamination in the Erren River Using Whole- Sediment and Porewater Toxicity Identification Evaluations

國立屏東科技大學環境工程與科學系 謝季吟

一、中文摘要

本研究主要目的為利用端足目動物(*Hyaella azteca*)做為底泥生物毒性試驗物種，篩選二仁溪(ER1~ER10)及三爺溪(SY1~SY5)污染底泥進行毒性試驗，運用全底泥(whole sediment)和孔隙水(porewater)毒性鑑定評估(Toxicity Identification Evaluation, TIE)技術描述和鑑定溪流底泥的主要毒性來源。本研究 TIEs 主要探討氨、重金屬和多環芳香烴三類化合物。兩階段 TIE 處理程序係運用添加沸石、EDTA、陽離子交換樹脂和粉狀椰子炭/固相萃取來鑑定全底泥和孔隙水中造成毒性之污染物。生物毒性部份則為使用 *Hyaella azteca* 進行全底泥 10 天/ 孔隙水 48h 之毒性試驗。三爺溪檢出重金屬(鉻、鎳、鋅、鉛及銅)和多環芳香烴(CHR, BbF, BaA, Ant, and BaP)，且檢出濃度均超過底泥品質指標之下限值。全底泥結果顯示 TIE 樣站 ER8 及 SY5，主要毒性來源為氨氮，添加沸石會顯著降低毒性；而樣站 ER4、ER9 是由氨氮及重金屬(Zn、Cd、Cr、As)所引起的毒性；樣站 ER6 為 Cr 金屬導致其毒性。本研究結果顯示孔隙水 TIE 樣站 ER8，主要毒性是氨氮，添加沸石會顯著降低毒性；樣站 ER2，主要毒性是氨氮及 ΣPAHs，添加沸石及固相萃取後會顯著降低毒性；而樣站 ER3、SY1 及 SY3 是由於重金屬(Zn、Ni、Pb、Cd、Cr、As)所引起的毒性，添加 EDTA 會顯著降低其毒性。TIE 是用於毒性測試，再配合特定化學品分析之綜合方法，這種方法可以更容易地追蹤毒物的來源，以降低毒性。總體而言，環境底泥及孔隙水樣品中不同類別的化合物(有機和無機)和毒性之間存在顯著相關性，但這些相關性並不代表兩者間存在著直接的因果關係，包括可能存在於底泥中有機碳或孔隙水萃取流程中會改變底泥動態平衡都可能是影響毒性的因子。由於全底泥和孔隙水 TIE 研究的底泥毒性不同，使用兩種 TIE 方法分別進行風險評估，未來也將探討其相關性，可提供底泥毒性更準確的風險評估。

關鍵詞：底泥毒性、底棲生物、*Hyaella azteca*、全底泥、孔隙水、生物可利用性

Abstract

This study utilized freshwater amphipods (*Hyaella azteca*) as the sediment toxicity test species for assessing sediment-associated contaminants in order to screen for risk levels in the Erren River (ER1-ER10) and San-ye River (SY1-SY5). Two-phase toxicity identification evaluations (TIEs) using zeolite, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) chelation, cation exchange (CE), powdered charcoal/solid phase extraction, and various other analytical techniques on whole-sediment and pore water samples were conducted to determine the causative contaminants. Untreated (baseline) and TIE-treated sediment and pore water samples were evaluated for toxicity using *H. azteca* 48-h and 10-day survival tests. Heavy metals (Cr, Ni, Zn, Pb, and Cu) and polycyclic aromatic hydrocarbons (CHR, BbF, BaA, Ant, and BaP) were detected in the San-ye River and exceeded the lower limits of sediment quality guidelines. The TIE focused on three classes of contaminants: ammonia, metals, and PAHs. Whole-sediment TIE indicated that the major toxicant at sampling sites ER8 and SY5 was ammonia and that its toxicity was significantly reduced by the addition of zeolite. Toxicity at sampling sites ER4 and ER9 was induced by ammonia and heavy metals (Zn, Cd, Cr, As), whereas metallic Cr was at toxic levels at ER6. Pore water TIE indicated that the major toxicant at sampling site ER8 was ammonia, but zeolite significantly reduced its levels. Toxicity at sampling site ER2 was induced by ammonia and ΣPAHs at sampling sites ER3, SY1, and SY3, and was caused by heavy metals (Zn, Ni, Pb, Cd, Cr, and As) that were identified by adding a chelating agent (EDTA). TIE can be used to confirm that a causative toxicant has been correctly identified and quantitatively correlate its measured toxicity to its concentration. This study revealed that different compounds (organic or inorganic) in whole sediment and porewater are highly characteristic of specific toxicants; however, other factors, chemicals, or organic carbon defy identification and are still cryptic. Due to the different toxicities of whole sediment and porewaters, TIE studies conducted to

assess risks and correlations are discussed in order to reveal the causes of toxicity.

Keywords: Toxicity Identification, Evaluation, Sediment-dwelling organism, *Hyaella azteca*, Whole sediment, Porewater, Bioavailability

二、緣由與目的

底泥為沉積於水體底層的物質，由砂、黏土、粉土、有機物及其它土壤礦物所組成，也是水體中污染物的儲存處，亦是可能危害水體及水生生物污染物的來源之一。目前底泥污染對水域生態環境及棲息生物的直接或間接影響已成為世界性的問題[1-3]。底泥中常被發現累積大量的化學物質，會對棲息生物及水域生態造成毒性效應[4]。判斷造成生物毒性的主要種類(包括重金屬、氨氮和非極性有機物)對於污染控制具有重要的意義[5]。因此為了解污染底泥對水生生物之毒性效應，可藉由一連串毒性測試(controlled toxicity test)或生物累積試驗(bioaccumulation test)達成。全底泥(whole sediment)常被用來評估底泥污染之生物相關性(biological significance)外，亦可經由懸浮固體(suspended solid)、溶出液(elutriate)及孔隙水(porewater)直接或間接來評估污染物之綜合效應。

毒性鑑定評估(TIE)係由美國環保署提出的一種評估底泥毒性的方法[6]，係以生物毒性試驗為基礎，再運用各種物理化學方法，及統計分析和相關性分析，以鑑定各種底泥樣品的致毒因素，既能找出造成污染底泥的有毒物質和其濃度值，又能闡述有毒物質濃度和生物之間的關係，是一種理想評估底泥毒性的方法。從底泥 TIE 方法中可看出，毒性評估不再是單以化學分析為主，也可從底泥評估中探討人類健康和水生生物的生存。目前 TIE 程序已用於美國、加拿大和澳大利亞等國家的環境風險評估。此外，學者也提出 TIE 以孔隙水試驗為主，它比全底泥操作更簡單化[7-9]。

本研究係利用 *Hyaella azteca* 做為生物試驗物種，篩選南部地區高風險溪流底泥，進行 10 天全底泥(whole sediment)及 48hr 孔隙水(porewater)的急毒性試驗，嘗試鑑定導致底泥與孔隙水毒性污染物種類。

三、材料與方法

本研究於擬定針對南部地區高風險溪流二仁溪及其支流三爺溪進行 15 個樣站之底泥採集，採集底泥樣品置於 4°C 的冰箱保存，而孔隙水樣品則保存於 -20°C，以供後續生物試驗及化學分析使用。採樣點位置如圖 1 所示。

生物毒性試驗係篩選 7-8 天大小之 *Hyaella azteca* 幼體當作毒性試驗的生物體進行全底泥 10

天/孔隙水 48h 之毒性試驗。並於實驗過程中監測溶氧、導電度、溫度和 pH 值。初始毒性試驗後計算其存活率，再針對結果進行底泥毒性鑑定評估。

全底泥 TIE 中，首先進行處理前各樣品的背景生物毒性和物化特性(pH, 含水量, 有機碳, 粒徑分析)測量，再以粉狀椰子炭、陽離子交換樹脂和沸石，分別用於去除非極性有機物、重金屬和氨，靜置後再加入試驗生物體，進行毒性試驗。

孔隙水的樣品製備為透過底泥離心得到孔隙水，並保存在 4°C。孔隙水 TIE 分成三個部分，以 RP18 固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)吸附非極性有機物，以降低其毒性。先以適當的溶劑淋洗吸附劑，將樣品進行濃縮萃取(以不超過 1mL/min 的速度進行洗脫)，使得孔隙水中的污染物被吸附於固相管中，之後收集萃液，進行生物試驗；添加 EDTA 係用於去除重金屬，相互混合 2 小時以上，以去除殘留的二價陽離子型金屬的毒性，樣品過濾以去除可能導致毒性微粒物質(PM)；另外沸石去除氨後，需探討因氨而存在的毒性是否降低。並於毒性測試期間，監測溶氧、導電度、溫度和 pH 值。



圖 1 二仁河流域採樣點位置圖

四、結果與討論

4-1 溪流底泥基本物化性質

本研究於台南二仁溪及其支流三爺溪採集 15 個底泥樣站，檢測底泥 pH 值、總有機碳含量(TOC)、含水率(%)、粒徑分析、重金屬(鉻、鎳、鋅、鉛、銅、鎘及砷)以及 16 種多環芳香烴(Fluoranthene、Fluorene、Anthracene、Dibenzo(a,h)anthracene、Indeno(1,2,3-cd)pyrene、Naphthalene、Phenanthrene、Pyrene、Acenaphthene、Acenaphthylene、Chrysene、Benzo(a)anthracene、Benzo(a)pyrene、Benzo(b)fluoranthene、Benzo(g,h,i)perylene 及 Benzo(k)fluoranthene)等七合物；二仁溪及其支流三爺溪底泥基本物化性質分析結果顯示二仁溪及其支流三爺溪底泥樣站之 pH 值為 7.0±0.7；總有機碳含量介於 0.91~1.62%之間，以三爺溪 SY5 採樣點之 1.62%為最高，二仁溪 ER4 採樣點之 0.91%為最低；含水率數據顯示介於 32.3~55.37%之間；粒徑分析結果顯示，

採樣點 SY4 及 SY5 之含砂量較高，約為 75~80%，其餘樣品則大多以細粒(粉粒及粘粒)為主。

4-2 孔隙水毒性鑑定評估

(一)第 I 階段毒性特性試驗 (Toxicant Characterization Tests)

在第 I 階段測試中，15 個孔隙水樣站 *H. azteca* 之存活率介於 5~90%，以樣站 ER10 之 90% 為最高，樣站 ER8 之 5% 為最低。其中有 6 個樣站存活率小於 40%，對於 *H. azteca* 之毒性與控制組比較具顯著性差異，以樣站 ER8 之生物毒性效應最明顯，如圖 2 所示。後續將針對其中 6 個樣站進行孔隙水 TIE，以評估可能引起毒性效應之污染物種類。

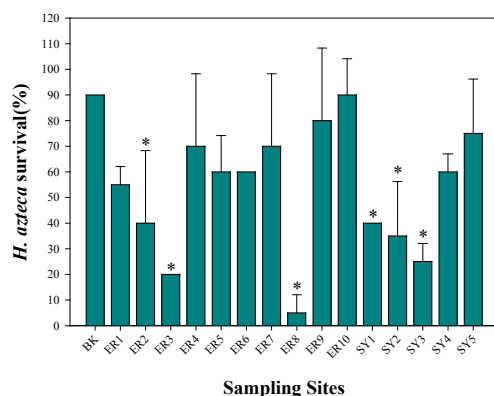


圖 2 二仁溪各測站樣品對 *H.azteca* 的存活率

在孔隙水 TIE 中，6 個測站底泥添加沸石對 *H. azteca* 之存活率可提高 50~85%，以樣站 ER2 之 85% 為最高，樣站 ER3 之 50% 為最低；對於添加沸石前後 *H. azteca* 之存活率，進行統計分析其中只有 4 個樣站(ER2、ER8、SY1 及 SY3)具有顯著差異，如圖 3 所示。

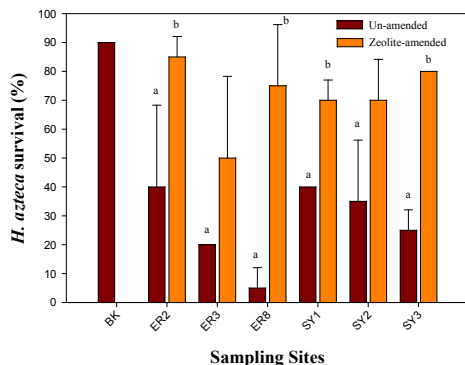


圖 3 孔隙水樣品添加沸石前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$)
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)。

另外，6 個樣站底泥添加 EDTA 對 *H. azteca* 之存活率可提高至 60~75%，以樣站 SY2 之 75% 為最高，樣站 ER3 之 60% 為最低；對於添加 EDTA

前後 *H. azteca* 之存活率進行統計分析後發現只有 4 個樣站(ER3、ER8、SY1 及 SY3) 處理前後具有顯著差異，如圖 4 所示。

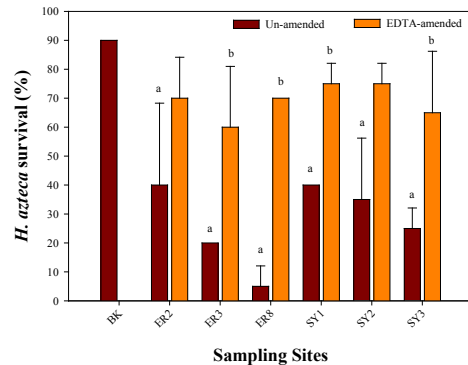


圖 4 孔隙水樣品添加 EDTA 前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$)
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)。

在孔隙水 TIE 中，利用固相萃取進行 6 個樣站底泥生物毒性去除之影響結果顯示，*H. azteca* 之存活率可提高為 30~90%，以樣站 ER2 之 90% 為最高，樣站 ER3 及 ER8 之 30% 為最低；進行統計分析樣站 ER2 及 SY3 底泥處理前後具有顯著差異，而 *H. azteca* 的存活率亦顯著提高，如圖 5 所示。

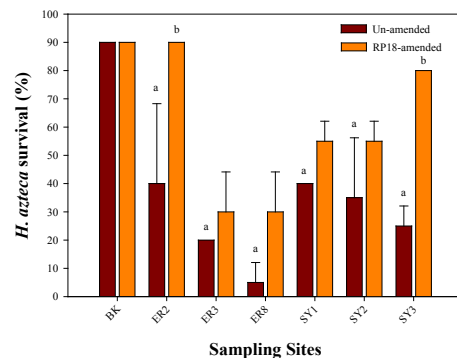


圖 5 孔隙水樣品利用固相萃取前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$)
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)。

(二)第 II 階段毒性鑑定程序(Toxicity Identification Procedures)

第 II 階段測試中，為了鑑定造成底泥毒性之污染物種類，針對 4 個具有顯著性差異之樣站進行污染物濃度測定，樣站 ER2、ER8、SY1 及 SY3 之氨氮濃度分別為 2.15mg/L、2.24mg/L、2.36mg/L 及 1.76mg/L，以樣站 SY1 為最高，樣站 SY3 為最低；而添加沸石後，樣站底泥覆水中氨氮濃度分別為 0.33mg/L、0.44mg/L、2.18mg/L、0.76mg/L，結果顯示添加沸石可顯著降低上覆水之氨氮濃度

($p < 0.05$)，進行統計分析後其中 3 個樣站(ER2、ER8 及 SY3)處理前後具有顯著性差異，可初步推論氮為 3 個樣站底泥主要之毒性來源。

第 II 階段測試中，為了鑑定造成重金屬孔隙水毒性之污染物種類，針對 4 個 (ER3、ER8、SY1 及 SY3)添加 EDTA 處理前後具有顯著性差異之底泥樣品進行重金屬含量測定。底泥經 EDTA 處理後，各測站底泥中 7 種重金屬濃度會因添加 EDTA 而降低。對於添加 EDTA 前後 4 個樣站有明顯下降之重金屬濃度進行統計分析後，樣站 ER3 之 7 個重金屬添加 EDTA 後金屬濃度均下降，但進行統計分析後只有 As、Zn、Ni 具有顯著性差異，推測其為引起之主要毒性來源；另外，樣站 SY1 之 7 個重金屬添加 EDTA 後，Zn、Pb 等金屬之下降具有顯著性差異，為引起之主要毒性來源；樣站 SY3 之 7 個重金屬添加 EDTA 可降低其重金屬濃度，進行統計分析後 SY3 之重金屬(Cd、As、Zn、Ni、Cr)具有顯著性差異，推測為引起毒性來源之種類。

第 II 階段測試中，為了鑑定多環芳香烴化合物造成底泥毒性之污染物種類，針對 2 個樣站(ER2 及 SY3)利用固相萃取處理前後具有顯著性差異之底泥進行 PAHs 含量測定。樣站 ER2 之處理前 Σ PAHs 濃度為 127.59 ($\mu\text{g/g oc}$)，處理後 Σ PAHs 濃度為 5.71 ($\mu\text{g/g oc}$)；處理前 TUs 為 1.2，代表對 *H. azteca* 微毒性，處理後 TUs 為 0.009，代表毒性已降低；而處理前 Σ ESBTU 為 0.19，處理後 Σ ESBTU 為 0.09，皆 < 1 則對生物不具毒性效應。樣站 SY3 之處理前 Σ PAHs 濃度為 118.55 ($\mu\text{g/g oc}$)，處理後 Σ PAHs 濃度為 65.73 ($\mu\text{g/g oc}$)；處理前 TUs 為 1.5，即對 *H. azteca* 有毒性，處理後 TUs 為 0.22，代表無毒性；處理前 Σ ESBTU 為 0.20，處理後 Σ ESBTU 為 0.01，皆 < 1 則對生物不具毒性效應。結果顯示樣站 ER2 及 SY3 之 Σ PAHs 濃度會因固相萃取吸附有機物而毒性降低，毒性單位亦為較具代表性之評估方式。

(三)第 III 階段毒性確認(Confirmation of Identification, Phase III)

本研究結果顯示孔隙水 TIE 樣站 ER8，主要毒性是氮，添加沸石會顯著降低污染物濃度及提高試驗生物存活率；導致樣站 ER2 底泥毒性主要汙染物是氮及 Σ PAHs，添加沸石及固相萃取後顯著降低污染物濃度及提高試驗生物存活率；而樣站 ER3、SY1 及 SY3 是由於重金屬(Zn、Ni、Pb、Cd、Cr、As)所引起的毒性，添加 EDTA 顯著降低污染物濃度及提高試驗生物存活率。

4-3 全底泥毒性鑑定評估

(一)第 I 階段毒性特性試驗(Toxicant Characterization Tests)

全底泥初始(Initial)毒性試驗中，控制組(配方底泥)存活率為 90%，符合 U.S. EPA 規範值 (80%)，而 15 個樣站全底泥 *H. azteca* 之存活率介於 25~75%之間，以樣站 SY4 之 75%為最高，樣站 ER6 及 SY5 之 25%為最低。

根據美國環保署底泥毒性等級分類，本研究採集之 15 個測站均屬於 Tier 1 及 Tier 2，皆為具有潛在對水體生物或人體健有害之風險，其中有 10 個樣站(ER1、ER3、ER7、ER8、ER10、SY1、SY2、SY3、SY4 及 SY5) *H. azteca* 存活率控制組具顯著性差異，如圖 6 所示。後續將進行全底泥 TIE 以確認可能引起底泥毒性效應之污染物種類。

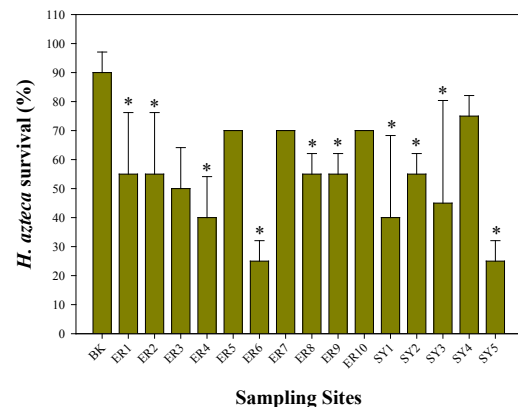


圖 6 二仁溪各測站底泥樣品對 *H. azteca* 的存活率
*表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$)。

在全底泥 TIE 中，以不同處理方式進行 10 個樣站樣品毒性去除之影響結果顯示，底泥添加沸石對 *H. azteca* 之存活率可提高為 55~100%，以樣站 ER1 及 ER4 達 100%為最高，樣站 SY2 之 55%為最低；對於添加沸石前後 *H. azteca* 之存活率，進行統計分析其中只有 5 個樣站(ER4、ER8、ER9、SY3 及 SY5)處理前後具有顯著性差異，亦可顯著提高 *H. azteca* 之存活率，如圖 7 所示。

在全底泥 TIE 中，以不同處理方式進行 10 個樣站樣品毒物去除之影響結果顯示，ER2、ER4、ER6 及 ER9 樣站底泥添加樹脂對於 *H. azteca* 之存活率有提高，以 ER9 之 85%為最高；對於添加樹脂前後 *H. azteca* 之存活率，進行統計分析只有 4 個樣站(ER2、ER4、ER6 及 ER9)與控制組具有顯著差異，如圖 8 所示。

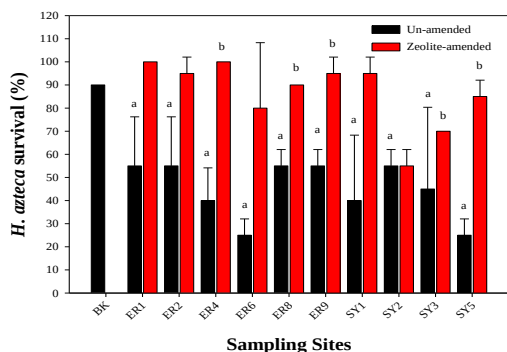


圖 7 溪流底泥添加沸石前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$) ;
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)

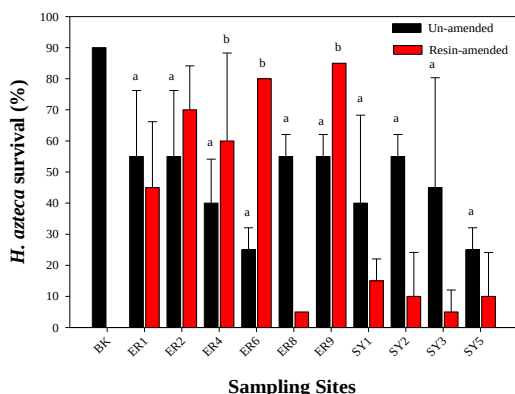


圖 8 溪流底泥添加樹脂前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$) ;
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)

在全底泥 TIE 中，以不同處理方式進行 10 個樣站樣品毒物去除之影響結果顯示，底泥添加椰子炭對 *H. azteca* 之存活率可提高為 40~75%之間，以樣站 SY1 之 75%為最高；對於添加椰子炭前後 *H. azteca* 之存活率，進行統計分析後只有樣站 ER6 及 SY5 處理前後具有顯著差異，即顯著提高 *H. azteca* 之存活率，如圖 9 所示。

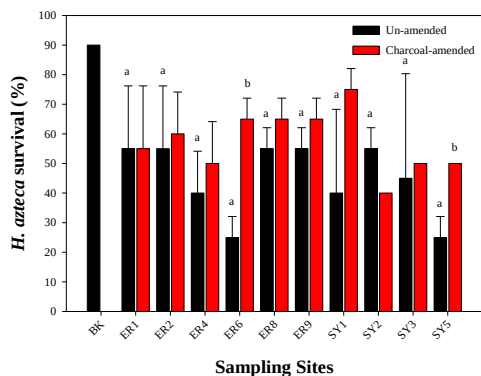


圖 9 溪流底泥添加椰子炭前後對毒性試驗物種 *H.azteca* 存活率之影響結果

^a 表示各樣站底泥毒性與控制組相比具有顯著性差異 ($p < 0.05$) ;
^b 表示對於處理前後底泥毒性具有顯著性差異 ($p < 0.05$)

(二)第Ⅱ階段毒性鑑定程序(Toxicity Identification Procedures)

第Ⅱ階段測試中，為了鑑定造成底泥毒性之污染物種類，針對 5 個具有顯著性差異之樣站進行污染物濃度測定，樣站 ER4、ER8、ER9、SY3 及 SY5 之氨氮濃度分別為 0.59mg/L、0.86mg/L、0.82mg/L、0.53 及 0.90mg/L，以樣站 SY5 為最高，樣站 ER4 為最低；而添加沸石後，樣站底泥覆水中氨氮濃度分別為 0.32mg/L、0.3mg/L、0.25mg/L、0.17mg/L 及 0.16mg/L，結果顯示添加沸石可顯著降低上覆水之氨氮濃度 ($p < 0.05$)，可初步推論氨氮為主要之毒性來源。

第Ⅱ階段測試中，為了鑑定造成底泥毒性之污染物種類，針對 3 個樣站(ER4、ER6 及 ER9) 添加樹脂處理前後具有顯著性差異之底泥樣品進行重金屬含量測定。添加樹脂前後 3 個樣站有明顯下降之重金屬濃度進行統計分析後，結果顯示樣站 ER4 之重金屬(Zn、Ni、Pb、Cr、Cd 及 As)添加樹脂可降低其重金屬濃度，進行統計分析後 ER4 只有 Zn、Cd 具有顯著性差異，推測其為引起之毒性來源；結果顯示樣站 ER6 之重金屬(Ni、Pb、Cr 及 As)添加樹脂後可降低其重金屬濃度，其中 Cr 金屬具有顯著性差異，為引起之毒性來源；樣站 ER9 之重金屬(Zn、Ni、Pb、Cu、Cr 及 As)添加樹脂可降低其重金屬濃度，進行統計分析後 ER9 之重金屬(Cr、As)具有顯著性差異，推測為引起毒性來源之種類。

第Ⅱ階段測試中，為了鑑定造成底泥毒性之污染物種類，針對 2 個樣站(ER6 及 SY5)添加椰子炭處理前後具有顯著性差異之底泥樣站進行 PAHs 含量測定。樣站 ER6 之處理前 Σ PAHs 濃度為 270.39 ($\mu\text{g/g oc}$)，處理後 Σ PAHs 濃度為 201.17($\mu\text{g/g oc}$)；處理前 TUs 為 1.5，代表對 *H.azteca* 有毒性，處理後 TUs 為 0.52(<1)代表毒性已降低；而處理前 Σ ESBTU 為 0.36，處理後 Σ ESBTU 為 0.31，皆<1 則對生物不具毒性效應。結果顯示樣站 ER6 之 Σ PAHs 濃度會因添加椰子炭而降低，以毒性單位來比較底泥處理前後之生物毒性效應較具代表性。樣站 SY5 之處理前 Σ PAHs 濃度為 290.80 ($\mu\text{g/g oc}$)，處理後 Σ PAHs 濃度為 148.70 ($\mu\text{g/g oc}$)；處理前 TUs 為 1.5，即對 *H.azteca* 有毒性，處理後 TUs 為 0.51 (<1)代表毒性因椰子炭處理而降低；處理前 Σ ESBTU 為 0.37，處理後 Σ ESBTU 為 0.22，皆<1 則對生物不具毒性效應。結果顯示樣站 SY5 之 Σ PAHs 濃度會因添加椰子炭而降低，毒性單位亦為較具代表性之評估方式。

(三)第Ⅲ階段毒性確認(Confirmation of Identification, Phase III)

主要毒性來源為氨氮，添加沸石會顯著降低毒性；而樣站 ER4、ER9 是由氨氮及重金屬(Zn、Cd、Cr、As)所引起的毒性；樣站 ER6 為 Cr 金屬導致其毒性。

五、結論

本研究利用 TIE 技術，針對溪流底泥及孔隙水可能存在之污染物包括氨氮、重金屬及非極性有機物於處理前後之測試生物存活率及濃度變化進行探討，嘗試比較經各種處理方法後之濃度變化與毒性影響。由重金屬及總多環芳烴(Σ PAHs)分析結果可得之三爺溪流域污染情形較為顯著，重金屬 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 及部分 PAHs 濃度皆超過影響濃度下限值，而超過上限值採樣點比例亦較二仁溪主流域高。根據美國環保署底泥毒性等級分類，本研究採集之 15 個測站均屬於 Tier 1 及 Tier 2 之毒性等級，為具有潛在對水體生物或人體健康有害之風險。

孔隙水 TIE 樣站 ER8，主要毒性是氨氮，添加沸石會顯著降低毒性；樣站 ER2，主要毒性是氨氮及 Σ PAHs，添加沸石及固相萃取後會顯著降低毒性；而樣站 ER3、SY1 及 SY3 是由於重金屬(Zn、Ni、Pb、Cd、Cr、As)所引起的毒性，添加 EDTA 會顯著降低其毒性；全底泥 TIE 顯示樣站 ER8 及 SY5，主要毒性來源為氨氮，添加沸石會顯著降低毒性；而樣站 ER4、ER9 是由氨氮及重金屬(Zn、Cd、Cr、As)所引起的毒性；樣站 ER6 為 Cr 金屬導致其毒性。

全底泥和孔隙水 TIE 研究的底泥毒性不同，使用兩種 TIE 方法分別進行風險評估及探討其相關性，可提供底泥毒性更準確的風險評估，亦可提供底泥整治之參考。

六、參考文獻

- [1] Canfield T J, Brunson EL, Dwyer FJ, Ingersoll CG, and Kemble NE (1998). *Arch Environ Contam Toxicol*, 35:202-212.
- [2] Ankley G T, Schubauer-Berigan MK, and Hoke RA (1992) *Environ Manage*, 16:1-6.
- [3] Ferreira, J. G. (2000). Development of an estuarine quality index based on key physical and biogeochemical features. *Ocean Coast Manag*, 43:99-122.
- [4] Doyle, C. J., Pablo, F., Lim, R. P., & Hyne, R. V. (2003). Assessment of metal toxicity in sediment pore water from Lake Macquarie, Australia. *Arch Environ Contam Toxicol*, 44:43-350.
- [5] Chapman, P. M., & Mann, G. S. (1999) *Mar Pollut Bull*, 38:339-344.
- [6] USEPA, 2007, *Sediment Toxicity Identification Evaluation (TIE) Phases I, II, and III Guidance Document*, EPA/600/R-07/080, Office of

Research and Development, Washington, DC 20460.

- [7] Stronkhorst J, Schot ME, Dubbeldam MC and Ho KT (2003) *Mar pollut bull*, 46: 56-64.
- [8] Macken A, Giltrap M, Foley B, McGovern E, McHugh B and Davoren M (2009) *Environ int*, 35:98-106.
- [9] Montero N, Belzunce-Segarra MJ, Gonzalez JL, Menchaca I, Garmendia J M, Etxebarria N and Franco J (2013) *Mar pollut bull*, 71: 259-268.